



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΑ**

**ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ &  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

Μ.Π.Σ. ΣΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΟΙΚΗΣΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ  
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

**“Ανάλυση Επικινδυνότητας στην Χρήση  
Βιοντίζελ-Προβλήματα Προτυποποίησης κι  
Ελέγχου Ποιότητας”**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Εκπόνηση: Πουλής Χαράλαμπος, Μηχ/γος & Αεροναυπηγός Μηχανικός**

**Επίβλεψη: Σιοντόρου Χριστίνα, Επικ. Καθηγήτρια**

**Ιούνιος 2016**

# ΔΗΛΩΣΗ ΑΥΘΕΝΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

Δηλώνω υπεύθυνα ότι, η παρούσα διπλωματική εργασία δεν έχει υποβληθεί για την απόκτηση άλλου μεταπτυχιακού τίτλου ειδίκευσης ή άλλου πτυχίου, πέραν αυτού, ολικά ή μερικά, στο Πανεπιστήμιο Πειραιά ή σε άλλο Πανεπιστήμιο του εσωτερικού ή του εξωτερικού.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πανεπιστημίου Πειραιώς.

Ο Δηλών

Πουλής Χαράλαμπος

**“Copyright © Χαράλαμπος Πουλής, 2016.**

**Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος”**

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ’ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

# ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αυξανόμενη ανυσηχία αφενός για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που απορρέουν από την χρήση των ορυκτών καυσίμων και αφετέρου για την εξάρτηση της Βιομηχανίας και γενικότερα της ζωής μας από αποθέματα ορυκτών καυσίμων, έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη εναλλακτικών καυσίμων, και ειδικότερα των βιοκαυσίμων. Το βιοντίζελ ή αλλιώς οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (FAME) συνιστούν στις μέρες μας το περισσότερο διαδεδομένο βιοκαύσιμο σε παγκόσμια κλίμακα το οποίο χρησιμοποιείται είτε αυτούσιο ή σε ανάμειξη με το συμβατικό ορυκτό ντίζελ για την κάλυψη των αναγκών του τομέα των μεταφορών και της παραγωγής ενέργειας. Για την περαιτέρω προώθηση του βιοντίζελ ωστόσο και για την εγκαθίδρυσή του στην αγορά ως προϊόν υποκατάστατο του συμβατικού ορυκτού ντίζελ απαιτείται η καθιέρωση ποιοτικών προτύπων και συστημάτων διασφάλισης της ποιότητας αυτού, τα οποία θα συμβάλλουν προς την κατεύθυνση της αύξησης της εμπιστοσύνης των τελικών χρηστών, προδιαγράφοντας συγκεκριμένα όρια όσον αφορά στην τελική ποιότητα και απόδοσή του.

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στην ανάδειξη της αδυναμίας και της ακαταλληλότητας των σημερινών ποιοτικών προτύπων, τα οποία στην πλειοψηφία τους αναπτύχθηκαν πρωταρχικά για το συμβατικό ντίζελ, για εφαρμογή στο βιοντίζελ. Συνοπτικά η εργασία καλύπτει τις παρακάτω θεματικές ενότητες: στο Κεφάλαιο 1 παρατίθενται ορισμένα σημαντικά εισαγωγικά και ιστορικά στοιχεία σχετικά με τα βιοκαύσιμα και το βιοντίζελ, συμπεριλαμβανομένης της κείμενης νομοθεσίας, των φάσεων εξέλιξης των βιοκαυσίμων και των διάφορων τύπων ενεργειακών καλλιεργειών. Στο Κεφάλαιο 2, το οποίο αποτελεί προϊόν εκτενούς βιβλιογραφικής έρευνας παρατίθενται πληροφορίες σχετικά με την ισχυρή εξάρτηση της ποιότητας και των ιδιοτήτων του τελικού καύσιμου βιοντίζελ από την

ετερογένεια των φυτικών πρώτων υλών (ενεργειακές καλλιέργειες) που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή του. Το Κεφάλαιο 3 αφιερώνεται στην καταγραφή και στην ανάλυση των δύο ευρύτερα διαδεδομένων ποιοτικών προτύπων του βιοντίζελ, τα οποία ονομαστικά είναι το ευρωπαϊκό EN 14214 και το αμερικανικό ASTM D6751, ενώ η επιχειρηματολογία ενάντια στην καταλληλότητα των εν λόγω συστημάτων προτυποποίησης αναπτύσσεται στο Κεφάλαιο 4. Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται οι σύγχρονες τάσεις – κατευθυντήριες γραμμές για την ανάπτυξη νέων κατάλληλων ποιοτικών προτύπων, μεθοδολογιών και μετρητικών πρακτικών για τον έλεγχο του βιοντίζελ, ενώ τέλος στο Κεφάλαιο 6 καταγράφονται τα συμπεράσματα που εξάγονται από την παρούσα εργασία.

# ABSTRACT

The growing concern about both the environmental consequences arising from the extensive use of fossil fuels and the total dependency of the industry sector and the modern lifestyle on fossil fuel reserves, has led towards the development of alternative fuels, and especially biofuels. Biodiesel, or as it is else known the methylesters of fatty acids (FAME) constitutes nowadays the most widely used biofuel on a global scale, and it may be used in it's pure form or mixed with conventional diesel to serve the needs of the transport and energy production sector. To further promote biodiesel however, and for it's establishment on the market as a product-subtitude of conventional fossil diesel, the realization of appropriate quality standards and assurance systems is additionally required. By prescribing specific thresholds regarding the quality and performance of the fuel, these mechanisms will definitely contribute on an increasing consumer confidence and will enhance the product's market acceptance.

This MSc thesis focuses on highlighting both the weakness and inadequacy of current biodiesel quality standards, which in their majority were originally developed for conventional diesel, for implementation to biodiesel. In summary, this work covers the following topics: Chapter 1 lists some important introductory and historical data on biofuels and on biodiesel in particular, including the existing legislative framework, the development phases of biofuels and the different types of energy crops. In Chapter 2, which is the product of an extensive literature research, the reader is provided with information related with the strong dependence between biodiesel's quality and properties and the heterogeneity of the feedstock which is used for the production of the biofuel (energy crops). In Chapter 3, the two most widely used biodiesel quality standards, which are namely the European EN 14214 and the American ASTM D6751, are meticulously recorded and analyzed, while the argumentation against their relevance and

fitness is gradually deployed in the following Chapter 4. Chapter 5 briefly presents the current trends – guidelines for the development of advanced appropriate quality standards, methodologies and measuring practices for biodiesel characterization, while finally in Chapter 6, the conclusions drawn from this work are summarized.

# ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ο συγγραφέας θα ήθελε σε αυτό το σημείο να ευχαριστήσει όλους όσους συνέδραμαν στην εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτριά μου κα. Χριστίνα Σιοντόρου, Επικ. Καθηγήτρια του Τμήματος για την αμέριστη στήριξη που μου παρείχε σε όλη την διαδικασία σχεδιασμού κι εκπόνησης της παρούσας.

Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές του Π.Μ.Σ. τόσο για τις γνώσεις που αποκόμισα από αυτούς και για την αγαστή μας συνεργασία κατά την διάρκεια του Προγράμματος, όσο και για την ανάπτυξη της κριτικής μου σκέψης, στοιχεία που ήταν απαραίτητα για την εκπόνηση της παρούσας.

Μέσα από την καρδιά μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου που όλα αυτά τα χρόνια βρίσκεται δίπλα μου και με στηρίζει στις επιλογές μου καθώς και σε όλες τις δυσκολίες μου και να της αφιερώσω την παραπάνω εργασία.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την Μαρία, που είναι το κομμάτι εκείνο της ζωής μου που με κάνει να αισθάνομαι ότι τίποτα δεν είναι αδύνατο να επιτευχθεί και πάντα μου δίνει δύναμη να συνεχίζω.

# ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

**AGQM** (Association for the Quality Management of Biodiesel): Γερμανικό Πρότυπο Διαχείρισης Ποιότητας του Βιοντίζελ.

**A.P.E.**: Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

**AOCS** (American Oil Chemists' Society): Αμερικάνικη Ένωση Χημικών.

**ASTM** (Association for Testing and Materials): Διεθνής οργανισμός τυποποίησης ο οποίος αναπτύσσει και δημοσιεύει τεχνικά πρότυπα για μια ευρεία γκάμα υλικών και υπηρεσιών.

**CDM** (Clean Development Mechanism): Μηχανισμός Καθαρής Ανάπτυξης.

**CIFOR** (Centre of International Forestry Research): Διεθνές Κέντρο Δασικών Ερευνών.

**DIN** (Deutsches Institut für Normung): Γερμανικός Εθνικός Οργανισμός Τυποποίησης.

**EUREPGAP** (Euro-Retailer Produce and Good Agricultural Practice): Ομάδα εργασίας βέλτιστων καλλιεργητικών πρακτικών.

**FAME** (fatty acid methyl esters): Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων.

**FAO** (Food and Agriculture Organization of the United Nations): Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών.

**FSC** (Forest Stewardship Council): Συμβούλιο Διαχείρισης Δασών.

**G.C.** (gas chromatography): Μέθοδος αέριας χρωματογραφίας.

**IEA** (International Energy Association): Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας.

**IFC** (International Finance Corporation): Διεθνές Συμβούλιο Χρηματοοικονομικής.

**IPCC** (Intergovernmental Panel on Climate Change): Διακυβερνητική Επιτροπή για την Αλλαγή του Κλίματος του ΟΗΕ.

**ISO** (International Organization for Standardization): Διεθνής Οργανισμός Τυποποίησης.



**ΚΑΠ:** Κοινή Αγροτική Πολιτική.

**ΚΑΠΕ:** Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας.

**Mtoe** (mega tones of oil equivalent): megάτονοι ισοδύναμου πετρελαίου.

**OSI** (oil Stability Index): δείκτης σταθερότητας πετρελαίου.

**p.p.m.** (parts per million): μέρη ανά εκατομμύριο - μονάδα μέτρησης της συγκέντρωσης.

**SME** (soya methyl ester): μεθυλεστέρες φυτικού ελαίου σόγιας.

**Σ.Ο.Ε.:** συντελεστής ορυκτής ενέργειας - ο λόγος της ενέργειας που περιέχεται στο παραγόμενο καύσιμο (εκροή) προς την ενέργεια που προέρχεται από ορυκτά καύσιμα και χρησιμοποιείται για την παραγωγή του καυσίμου (εισροή).

**SVO's** (straight vegetable oils): απ' ευθείας φυτικά έλαια.

**ΥΠ.Ε.ΚΑ.:** Ελληνικό Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας.

**ULSD** (ultra-low sulfur diesel): ντίζελ εξαιρετικά χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο.

# Πίνακας Περιεχομένων

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - Εισαγωγικά Στοιχεία Βιοκαυσίμων</b> .....	1
1.1. Η παγκόσμια ενεργειακή κατάσταση και οι περιβαλλοντικές ανησυχίες .....	1
1.1.1 Η ενεργειακή κατάσταση στην Ε.Ε. και η Οδηγία 2009/28/ΕΚ .....	3
1.2 Εισαγωγή στα βιοκαύσιμα.....	5
1.2.1 Ιστορικά στοιχεία.....	6
1.2.2 Βιοκαύσιμα 1 <sup>ης</sup> γενιάς (συμβατικά βιοκαύσιμα).....	9
1.2.3 Βιοκαύσιμα 2 <sup>ης</sup> γενιάς.....	16
1.2.4 Βιοκαύσιμα 3 <sup>ης</sup> γενιάς.....	19
1.3 Οφέλη από την χρήση βιοκαυσίμων .....	20
1.3.1 Ελάττωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης.....	21
1.3.2 Περιστολή των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα .....	21
1.3.3 Μείωση των τοξικών εκπομπών από τον κλάδο των μεταφορών .....	22
1.3.4 Μείωση της ενεργειακής εξάρτησης.....	23
1.3.5 Ανάπτυξη της γεωργίας .....	24
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - Η Προέλευση και οι Ιδιότητες του Βιοντίζελ</b> .....	26
2.1 Η Χημική σύσταση του βιοντίζελ.....	26
2.2 Πρώτες ύλες παραγωγής βιοντίζελ .....	28
2.3 Η επίδραση της χημικής σύστασης του βιοντίζελ επάνω στις ιδιότητές του ως καύσιμο θερμοκινητήρων.....	32
2.3.1 Οξειδωτική σταθερότητα.....	32
2.3.2 Κινηματικό ιξώδες.....	40
2.3.3 Αριθμός Κετανίου .....	42
2.3.4 Εκλυόμενες εκπομπές.....	43
2.3.5 Θερμογόνος δύναμη.....	44
2.3.6 Λιπαντική ικανότητα.....	45
2.3.7 Προσμίξεις .....	48
2.3.8 Εν ψυχρώ ιδιότητες του καυσίμου .....	49
2.4 Απόδοση καύσης και φθορά του θερμοκινητήρα.....	50
2.4.1 Βιοντίζελ από έλαιο του φυτού Paradise .....	52

2.4.2	Βιοντίζελ από έλαιο του φυτού Jatropha .....	52
2.4.3	Βιοντίζελ από το έλαιο του φυτού Pongamia.....	53
2.4.4	Βιοντίζελ από έλαιο του φυτού Algae .....	53
2.4.5	Βιοντίζελ από το έλαιο του φυτού Croton Megalocarpus.....	54
2.4.6	Βιοντίζελ από το έλαιο του φυτού Karanja .....	55
2.4.7	Βιοντίζελ από έλαιο του φυτού Neem .....	55
2.4.8	Βιοντίζελ από έλαιο το φυτού Koroch.....	56
2.4.9	Βιοντίζελ από φοινικέλαιο.....	56
2.4.10	Βιοντίζελ από σογιέλαιο .....	57
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - Η Προτυποποίηση της Ποιότητας του Βιοντίζελ .....</b>		<b>58</b>
3.1	Σύντομη ιστορική ανασκόπηση της Βιομηχανίας του βιοντίζελ .....	58
3.2	Τύποι και δομική οργάνωση των συστημάτων προτυποποίησης .....	60
3.2.1	Τεχνικά πρότυπα (technical standards).....	62
3.2.2	Πρότυπα μεθοδολογίας (methodology standards).....	62
3.2.3	Πρότυπα βέλτιστων πρακτικών (best practices standards) .....	63
3.2.4	Πρότυπα βιωσιμότητας (sustainability standards).....	63
3.3	Τα πρότυπα ποιότητας του βιοντίζελ.....	64
3.3.1	Προσπάθειες προτυποποίησης του βιοντίζελ ανά τον κόσμο .....	65
3.3.2	Το ποιοτικό πρότυπο EN 14214.....	67
3.3.3	Το ποιοτικό πρότυπο ASTM D6751 .....	69
3.3.4	Προδιαγραφές και μέθοδοι ελέγχου.....	71
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - Προβλήματα στον Έλεγχο του Βιοντίζελ.....</b>		<b>80</b>
4.1	Η καταλληλότητα των υφιστάμενων ποιοτικών προτύπων.....	80
4.2	Η ύπαρξη πληθώρας προτύπων ως επιπρόσθετη πηγή προβλημάτων στον έλεγχο του βιοντίζελ.....	82
4.3	Οξειδωτική σταθερότητα και προβλήματα προτυποποίησης .....	82
4.3.1	Μηχανισμοί δημιουργίας οξείδωσης.....	82
4.3.2	Συνέπειες της οξείδωσης στην συμπεριφορά του καυσίμου .....	85
4.3.3	Χρήση αντιοξειδωτικών.....	86
4.3.4	Μέθοδοι προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας.....	88
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - Συζήτηση .....</b>		<b>95</b>
5.1	Τρέχουσες ανάγκες στον έλεγχο του βιοντίζελ .....	95

5.2	Αναπτύσσοντας νέες κατάλληλες μεθοδολογίες .....	96
5.2.1	Η διασφάλιση της αειφορίας του βιοντίζελ .....	98
5.2.2	Προδιαγραφές που λαμβάνουν υπόψη την ετερογένεια των πρώτων υλών .....	99
5.2.3	Η συμβολή της αυτοκινητοβιομηχανίας .....	99
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - Συμπεράσματα.....</b>		<b>101</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι - Ενεργειακές Καλλιέργειες .....</b>		<b>103</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ - Η Οξειδωτική Σταθερότητα του Βιοντίζελ .....</b>		<b>110</b>

# Κατάλογος Σχημάτων

<b>Σχήμα 1:</b> Οι εκπομπές CO <sub>2</sub> σε παγκόσμιο επίπεδο που οφείλονται στην καύση ορυκτών καυσίμων κατά την περίοδο 1971-2011 σε μεγατόνους (Mt). (IEA, 2013) .....	2
<b>Σχήμα 2:</b> Η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας για την περίοδο 1971-2011 σε εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (Mtoe). [IEA, 2013a] .....	2
<b>Σχήμα 3:</b> Συνολική κατανάλωση ενέργειας (ΣΚΕ), συνολική κατανάλωση προϊόντων πετρελαίου και κατανάλωση ενέργειας στον τομέα των μεταφορών (ΚΕΤΜ) για την χρονική περίοδο 2007-2011 στην Ε.Ε. των 27 κρατών-μελών σε Mtoe. [Eurostat, 2013] .....	4
<b>Σχήμα 4:</b> Συνολική κατανάλωση ενέργειας (ΣΚΕ), συνολική κατανάλωση προϊόντων πετρελαίου (ΣΚΕΠ) και κατανάλωση ενέργειας στον τομέα των μεταφορών (ΚΕΤΜ) στην Ελλάδα για την χρονική περίοδο 2007-2011 σε Mtoe. [Eurostat, 2013].....	4
<b>Σχήμα 5:</b> Πλήθος δημοσιευμένων εργασιών-μελετών σχετικά με τα βιοκαύσιμα με την πάροδο του χρόνου. Η αύξηση του επιστημονικού ενδιαφέροντος γύρω από τα βιοκαύσιμα είναι εμφανής. [Scopus, 2014].....	7
<b>Σχήμα 6:</b> Παγκόσμια παραγωγή βιοκαυσίμων για την χρονική περίοδο 2000-2010 σε εκατομμύρια τόνους (Mt). Σημειώνεται πως ο ένας τόνος βιοντίζελ έχει ίσο ενεργειακό περιεχόμενο με 0.86 τόνους συμβατικού πετρελαίου ενώ αντίστοιχα ο ένας τόνος βιοαιθανόλης έχει ίσο ενεργειακό περιεχόμενο με 0.64 τόνους συμβατικού πετρελαίου. [IEA, 2011a].....	8
<b>Σχήμα 7:</b> Σύγκριση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου των ορυκτών καυσίμων με αυτές των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς (συμβατικών βιοκαυσίμων). [IEA, 2011a] .....	8
<b>Σχήμα 8:</b> Η διαδικασία παραγωγής του βιοντίζελ FAME περιλαμβάνει τόσο βιοχημικές όσο και θερμοχημικές ομάδες διεργασιών για την μετατροπή της πρώτης ύλης (φυτικά έλαια, αγροτικά κατάλοιπα κτλ.) σε βιοντίζελ. Το βιοντίζελ I <sup>ns</sup> γενιάς παράγεται από ζαχαροκάλαμο, ζαχαρόχορτο (σόργο), ζαχαρότευτλο, αραβόσιτο και σιτάρι.. [C.G. Siontorou, 2012].....	12
<b>Σχήμα 9:</b> Η παγκόσμια παραγωγή βιοντίζελ για την χρονική περίοδο 2007-2011 σε εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (Mtoe) και η παραγωγή στην Ε.Ε. και στις Η.Π.Α. [IEA, 2013] .....	13
<b>Σχήμα 10:</b> Η διαδικασία παραγωγής της βιοαιθανόλης πρώτης γενιάς περιλαμβάνει τόσο βιοχημικές όσο και θερμοχημικές ομάδες διεργασιών για την μετατροπή της πρώτης ύλης (φυτικά έλαια, αγροτικά κατάλοιπα κτλ.) σε βιοαιθανόλη. Η βιοαιθανόλη I <sup>ns</sup> γενιάς παράγεται από ζαχαροκάλαμο, ζαχαρότευτλο, σιτάρι, ρύζι, καλαμπόκι, σόργο, πατάτες κτλ. [C.G. Siontorou, 2012] .....	14
<b>Σχήμα 11:</b> Η παγκόσμια παραγωγή βιοαιθανόλης για την χρονική περίοδο 2007-2011 σε εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (Mtoe) και η παραγωγή στην Ε.Ε., στις Η.Π.Α και στην Βραζιλία. ....	15
<b>Σχήμα 12:</b> Η συμβολή των ανθρωπογενών ρύπων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.....	21

<b><u>Σχήμα 13:</u></b> Η περιεκτικότητα (%) του βιοντίζελ ποικίλης προελεύσεως στα διάφορα στελέχη λιπαρών οξέων. [M.I. Jahirul et al., 2013].....	<b>27</b>
<b><u>Σχήμα 14:</u></b> Σχηματική αναπαράσταση της μετρητικής διάταξης του τεστ Rancimat που διεξήγαγαν οι J.Pullen και K.Saeed για την εκτίμηση της περιόδου διέγερσης της οξειδωσης των δειγμάτων βιοντίζελ ποικίλης προελεύσεως .....	<b>35</b>
<b><u>Σχήμα 15:</u></b> Τέσσερις διαφορετικές εκτιμήσεις της αγωγιμότητας (μS/cm) του αποσταγμένου διαλύματος που ανακτήθηκαν από το λογισμικό της συσκευής Rancimat και αφορούν το δείγμα βιοντίζελ που έχει παρασκευαστεί από σησαμέλαιο (SES). Η περίοδος διέγερσης του δείγματος υπολογίζεται σαν τον αριθμητικό μέσο όρο των τεσσάρων εκτιμήσεων. ....	<b>36</b>
<b><u>Σχήμα 16:</u></b> Η περιεκτικότητα (% μάζα προς μάζα) των εξεταζόμενων από τους J. Pullen και K. Saeed δειγμάτων βιοντίζελ ποικίλης προελεύσεως στα κορεσμένα στελέχη λιπαρών οξέων. ....	<b>38</b>
<b><u>Σχήμα 17:</u></b> Η περίοδος διέγερσης (ώρες) της οξειδωσης για τα 18 δείγματα βιοντίζελ ποικίλης προελεύσεως της εργασίας των J.Pullen και K. Saeed όπως αυτή προέκυψε από την διεξαγωγή του τεστ Rancimat. ....	<b>39</b>
<b><u>Σχήμα 18:</u></b> Συσκευή μέτρησης του κινηματικού ιξώδους και της πυκνότητας.....	<b>41</b>
<b><u>Σχήμα 19:</u></b> Περιγραφή της διάταξης μέτρησης της λιπαντικής ικανότητας του βιοντίζελ HFRR .....	<b>46</b>
<b><u>Σχήμα 20:</u></b> Τυπικό διάγραμμα της εξέλιξης του συντελεστή τριβής (μπλε γραμμή) και του λιπαντικού φίλμ (κόκκινη γραμμή) κατά τη διάρκεια της μέτρησης λιπαντικής ικανότητας στη συσκευή HFRR.....	<b>47</b>
<b><u>Σχήμα 21:</u></b> Τα εμπλεκόμενα μέρη και η δομή των συστημάτων προτυποποίησης .....	<b>61</b>
<b><u>Σχήμα 22:</u></b> Εμπορικές σημάσεις των προτύπων AGQM (αριστερά) και EN 14214 (δεξιά). ....	<b>67</b>
<b><u>Σχήμα 23:</u></b> Εμπορικές σημάσεις του προτύπου ASTM D6751 (αριστερά) και του συστήματος ποιοτικού ελέγχου BQ-9000 (δεξιά). [D.Rutz et al., 2005] .....	<b>69</b>
<b><u>Σχήμα 24:</u></b> (δεξιά) η μετρητική συσκευή 892 Professional Rancimat η οποία χρησιμοποιείται για την διεξαγωγή του ποιοτικού ελέγχου αναφορικά με την οξειδωτική σταθερότητα του βιοντίζελ από τις πρότυπες μεθοδολογίες EN 14112 και ASTM D6751, (αριστερά) η διαχείριση, η επεξεργασία και η ανάλυση των δεδομένων και των αποτελεσμάτων του τεστ γίνονται με την χρήση του λογισμικού πακέτου StabNet το οποίο συνοδεύει την μετρητική συσκευή. ....	<b>72</b>
<b><u>Σχήμα 25:</u></b> Αντιπροσωπευτικά στάδια της οξειδωσης του βιοντίζελ .....	<b>83</b>
<b><u>Σχήμα 26:</u></b> Συνοπτική αναπαράσταση των σταδίων της οξειδωσης και τα προϊόντα αποδόμησης του λινολενικού μεθυλεστέρα. ....	<b>84</b>
<b><u>Σχήμα 27:</u></b> Τα συνηθέστερα φαινορικά αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιούνται σαν πρόσθετα στο βιοντίζελ. ....	<b>87</b>
<b><u>Σχήμα 28:</u></b> Γραμμική σχέση εξάρτησης μεταξύ του λογαρίθμου της περιόδου διέγερσης και της θερμοκρασίας διεξαγωγής του τεστ Rancimat για διάφορα δείγματα φυτικού ελαίου από ελαιοκράμβη [Pullen et al., 2012]. Η γραμμικότητα αυτή δίνει δυνατότητα εκτίμησης της περιόδου διέγερσης σε θερμοκρασίες όπου το τεστ δεν	

έχει διεξαχθεί πραγματοποιώντας γραμμική παρεμβολή. Στους 20 °C η περίοδος διέγερσης που αντιστοιχεί είναι περίπου 4000 ώρες, ήτοι περίπου έξι μήνες, πράγμα που σημαίνει πως στο εξεταζόμενο δείγμα φυτικού ελαίου ελαιοκράμβης, υπό κανονικές συνθήκες αποθήκευσης (20 °C) η εκκίνηση της χημικής αντίδρασης της οξείδωσης θα γινόταν περίπου στους έξι μήνες από την αποθήκευσή του. Με περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας αποθήκευσης του βιοντίζελ στους 10 °C η περίοδος διέγερσης της οξείδωσης σχεδόν διπλασιάζεται, πράγμα που συνεπάγεται πως η μέθοδος της ψυχρής αποθήκευσης δύναται να καθυστερήσει την οξείδωση του δείγματος του βιοντίζελ κατά σημαντικό χρονικό διάστημα. .... 90

**Σχήμα 29:** Συσκευή προσδιορισμού PetroOxy της σταθερότητας οξείδωσης: 1. Μηχανισμός κλειδώματος κάμας, 2. Κάλυμμα προστασίας, 3. Στεγάνωση θαλάμου πίεσης, 4. Έξοδος οξυγόνου 5. Παροχή οξυγόνου 6. Παρέμβυσμα 7. Βάση τοποθέτησης δείγματος, 8. Κλείδωμα ασφαλείας, 9. Οθόνη και πλήκτρα λειτουργίας ..... 93

**Σχήμα 30:** Τυπικό διάγραμμα υπολογισμού της περιόδου διέγερσης από το τεστ PetroOxy..... 94

**Σχήμα 31:** Εκτιμώμενες παγκόσμιες απαιτήσεις σε καλλιεργήσιμη γη για την παραγωγή ενεργειακών φυτών κατά τα έτη 2010 έως το 2050 σε εκατομμύρια εκτάρια (Mha). [IEA, 2011a] ..... 107

**Σχήμα 32:** Ετήσιες ενεργειακές καλλιέργειες. (αριστερά) γλυκός σόργο, (δεξιά επάνω) ελαιοκράμβη, (δεξιά κάτω) κενάφ. [ΚΑΠΕ]..... 109

**Σχήμα 33:** Πολυετείς ενεργειακές καλλιέργειες. (αριστερά) αγριαγκινάρα, (δεξιά) switchgrass. [ΚΑΠΕ]..... 109

# ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

<b>Πίνακας 1:</b> Τα συνηθέστερα βιοκαύσιμα πρώτης και δεύτερη γενιάς, η πρώτη ύλη από την οποία παράγονται και οι μέθοδοι παραγωγής του. [Μάντζος, 2015] .....	<b>17</b>
<b>Πίνακας 2:</b> Η συστηματική ονομασία και η χημική σύσταση των λιπαρών οξέων που απαντώνται συνηθέστερα στο βιοντίζελ ποικίλης προελεύσεως.....	<b>27</b>
<b>Πίνακας 3:</b> Οι περιεκτικότητες (%) του ποικίλης προελεύσεως βιοντίζελ στα διάφορα στελέχη λιπαρών οξέων. Οι συστηματικές ονομασίες των λιπαρών οξέων που καταγράφονται είναι οι εξής: δωδεκανοϊκό (12:0), δεκατετρανοϊκό (14:0), δεκαεξανοϊκό (16:0), εξαδεκ-9-ενοϊκό.....	<b>30</b>
<b>Πίνακας 4:</b> Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των ποικίλων (δυνητικών) πρώτων υλών παραγωγής βιοντίζελ.....	<b>31</b>
<b>Πίνακας 5:</b> Περιεκτικότητες (%) μάζα προς μάζα των δεκαοκτώ δειγμάτων βιοντίζελ ποικίλης προελεύσεως στα διάφορα στελέχη λιπαρών οξέων. [J. Pullen και K. Saeed].....	<b>34</b>
<b>Πίνακας 6:</b> Η εξάρτηση του κινηματικού ιξώδους ( $\nu$ ) από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των λιπαρών οξέων κι από τον βαθμό ακορεστότητάς τους. [Knothe και Steidley, 2005a].....	<b>42</b>
<b>Πίνακας 7:</b> Η εξάρτηση του αριθμού κετανίου (CN) από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των λιπαρών οξέων κι από τον βαθμό ακορεστότητάς τους. (Knothe και Steidley, 2005b).....	<b>43</b>
<b>Πίνακας 8:</b> Η εξάρτηση του ενεργειακού περιεχομένου ( $\Delta eH_0$ ) από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των λιπαρών οξέων κι από τον βαθμό ακορεστότητάς τους. [Knothe και Steidley, 2005a].....	<b>44</b>
<b>Πίνακας 9:</b> Η εξάρτηση της ικανότητας λίπανσης (Lub) από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των λιπαρών οξέων κι από τον βαθμό ακορεστότητάς τους. [Knothe και Steidley, 2005a] .....	<b>48</b>
<b>Πίνακας 10:</b> Η εξάρτηση σημείου τήξης (MP) από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των λιπαρών οξέων κι από τον βαθμό ακορεστότητάς τους. [Knothe, 2008] .....	<b>50</b>
<b>Πίνακας 11:</b> Η ποιότητα και τα χαρακτηριστικά της καύσης για βιοντίζελ ποικίλης προελεύσεως. Οι συντομογραφίες που αναγράφονται εξηγούνται ως εξής: CP: πίεση στον θάλαμο καύσης, HRR: ρυθμός απελευθέρωσης θερμότητας, TDC: άνω νεκρό σημείο, NA: φυσικής αναρρόφησης (ατμοσφαιρικός). .....	<b>51</b>
<b>Πίνακας 12:</b> Τα σημαντικότερα ορόσημα της ανάπτυξης της βιομηχανίας του βιοντίζελ. [I.Lin et al., 2011].....	<b>59</b>
<b>Πίνακας 13:</b> Σύγκριση των ποιοτικών προτύπων του βιοντίζελ που έχουν θεσπιστεί ανά τον κόσμο. [M.Y.Koh et al., 2011] .....	<b>66</b>
<b>Πίνακας 14:</b> Παράμετροι, προδιαγραφές και μέθοδοι ελέγχου του ποιοτικού προτύπου EN 14214. [CEN, 2003a].	<b>68</b>
<b>Πίνακας 15:</b> Παράμετροι, προδιαγραφές και μέθοδοι ελέγχου του ποιοτικού προτύπου ASTM D6751. ....	<b>70</b>



**Πίνακας 16:** Φυτικά είδη που καλλιεργούνται για ενεργειακούς σκοπούς, το παραγόμενο από αυτά βιοκαύσιμο και η απόδοση της καλλιέργειας σε λίτρα βιοκαυσίμου ανά εκτάριο (lt/ha). ..... **105**

*Αυτή η σελίδα έχει αφεθεί σκοπίμως κενή*  
*This page has been left intentionally blank*

---

*Αυτή η σελίδα έχει αφεθεί σκοπίμως κενή*  
*This page has been left intentionally blank*

---

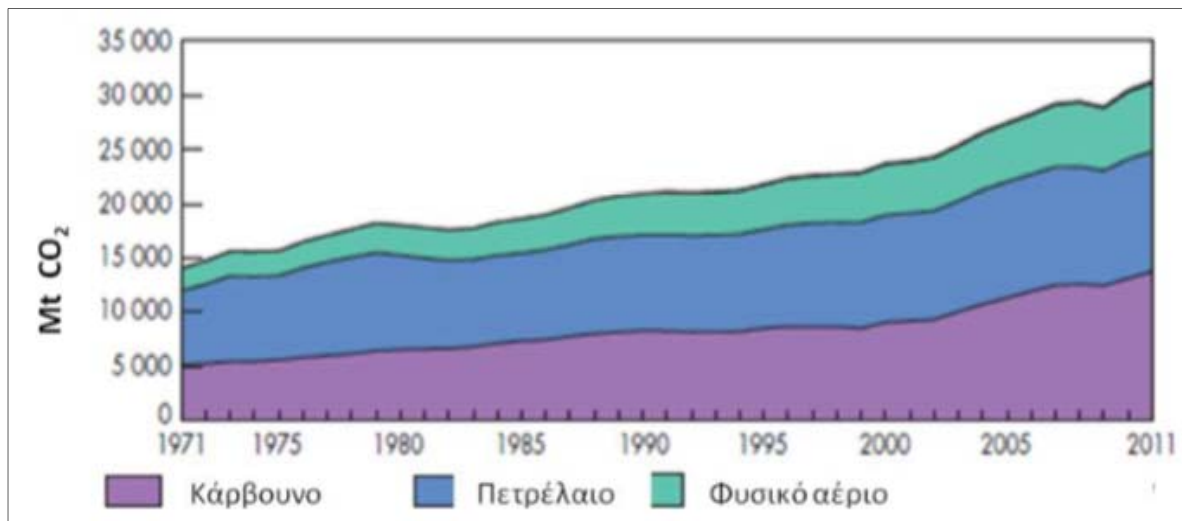
# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## Εισαγωγικά Στοιχεία Βιοκαυσίμων

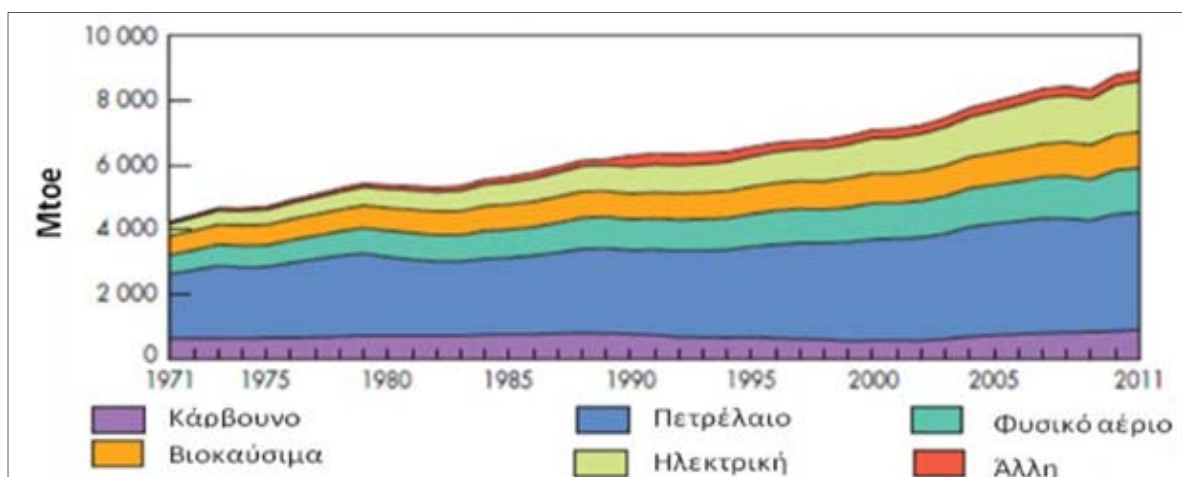
### 1.1. Η παγκόσμια ενεργειακή κατάσταση και οι περιβαλλοντικές ανησυχίες

Σύμφωνα με τα στοιχεία της Διακυβερνητικής Επιτροπής για την Αλλαγή του Κλίματος του ΟΗΕ (IPCC) τα τελευταία εκατό έτη η μέση θερμοκρασία του πλανήτη έχει αυξηθεί κατά  $0,6 \pm 0,2$  °C, ενώ για τα επόμενα εκατό έτη εκτιμάται περαιτέρω αύξηση της τάξεως των 1,4–5,8 °C. Οι δραματικές αλλαγές που θα προκληθούν από μια τέτοιου μεγέθους αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη θα επηρεάσουν αρνητικά την παγκόσμια περιβαλλοντική ισορροπία και κατ' επέκταση ολόκληρη την ανθρωπότητα. Τα εκλούμενα από τις ανθρώπινες δραστηριότητες αέρια του θερμοκηπίου, κυρίως τα CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub> και HFC, θεωρείται ότι προκαλούν την παγκόσμια υπερθέρμανση, ενώ σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας (IEA) οι εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου έχουν διπλασιαστεί τις τελευταίες τέσσερις δεκαετίες, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1 που παρατίθεται παρακάτω. Τα αέρια του θερμοκηπίου εκτός από την καύση ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας, προέρχονται και από την εκχέρσωση των δασών, καθώς και διάφορες βιομηχανικές διεργασίες και γεωργικές πρακτικές.

Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2 παρακάτω, περισσότερο από το 80% των παγκόσμιων αναγκών σε ενέργεια καλύπτονται από τα ορυκτά καύσιμα, ενώ πιστεύεται ότι η ετήσια αύξηση της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας είναι 2.3%, σύμφωνα πάλι με τον ίδιο οργανισμό. Το πετρέλαιο ειδικότερα αποτελεί το σημαντικότερο καύσιμο στον τομέα των μεταφορών καταλαμβάνοντας περίπου το 94% της συνολικής κατανάλωσης καυσίμων το έτος 2011. Η ευρεία αυτή χρήση του πετρελαίου συμβάλλει σημαντικά στις συνολικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, καταλαμβάνοντας περίπου το 20% επί του συνολικού [Menten et al., 2013]. Τα παραπάνω δεδομένα έχουν εγείρει διεθνείς ανησυχίες ως προς την επάρκεια των ορυκτών καυσίμων για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών σε μακροπρόθεσμα ορίζοντα.



**Σχήμα 1:** Οι εκπομπές CO<sub>2</sub> σε παγκόσμιο επίπεδο που οφείλονται στην καύση ορυκτών καυσίμων κατά την περίοδο 1971-2011 σε μεγατόνους (Mt). (IEA, 2013)



**Σχήμα 2:** Η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας για την περίοδο 1971-2011 σε εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (Mtoe). [IEA, 2013a]

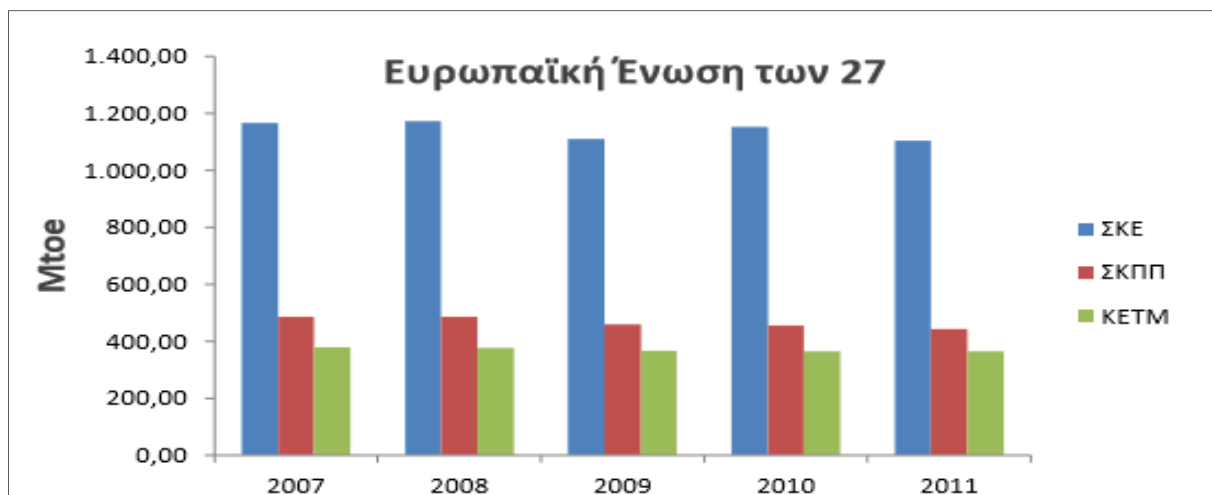
Με βάση τα παραπάνω έχει ξεκινήσει, σε παγκόσμια κλίμακα, μια προσπάθεια περιορισμού της κατανάλωσης των ορυκτών καυσίμων και αντικατάστασή αυτών από εναλλακτικές μορφές-πηγές ενέργειας, οι οποίες είναι φιλικότερες προς το περιβάλλον με τελικό σκοπό τη μείωση της έκλυσης στην ατμόσφαιρα των αερίων του θερμοκηπίου. Η στιγμιαία ορόσημο στην διεθνή αυτή προσπάθεια για την προστασία του περιβάλλοντος είναι η υπογραφή

του Πρωτοκόλλου του Κιότο η οποία έλαβε χώρα ομώνυμη πόλη της Ιαπωνίας και τέθηκε σε εφαρμογή τον Φεβρουάριο του έτους 2005. Το Πρωτόκολλο του Κιότο διαδέχτηκε τη σύμβαση-πλαίσιο των Ηνωμένων Εθνών για τις κλιματικές μεταβολές (Ρίο ντε Τζανέιρο, 1992) και περιλαμβάνει τις δεσμεύσεις που έχουν αναλάβει οι περισσότεροι εκβιομηχανισμένες χώρες του κόσμου για τον περιορισμό των εκπομπών ορισμένων αερίων που συμβάλλουν έντονα στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η πρώτη φάση (2008 έως 2012) της συμφωνίας του Ρίο ντε Τζανέιρο υπαγόρευσε στα κράτη τα οποία την υπέγραψαν την δέσμευση ελάττωσης των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου κατά ένα συγκεκριμένο στόχο, λαμβάνοντας ως έτος αναφοράς το έτος 1990. Το Δεκέμβριο του 2012 στο Κατάρ, οι εκβιομηχανισμένες χώρες συμφώνησαν σε μία δεύτερη περίοδο μείωσης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου από την 1/1/2013 έως την 31/12/2020.

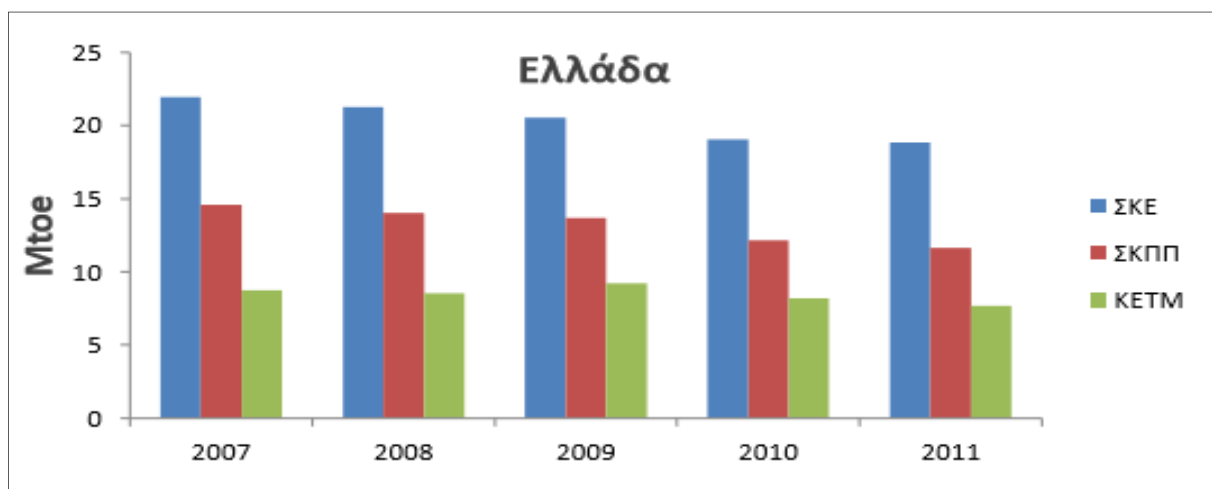
#### **1.1.1 Η ενεργειακή κατάσταση στην Ε.Ε. και η Οδηγία 2009/28/ΕΚ**

Όσον αφορά στην Ε.Ε. η συνολική κατανάλωση ενέργειας στις ημέρες μας ανέρχεται στους 1.200 εκατομμύρια Μtoe εκ των οποίων περίπου οι 500 αφορούν στην κατανάλωση προϊόντων πετρελαίου, ενώ το 30% περίπου αφορά στον τομέα των μεταφορών [Eurostat, 2013]. Στα πλαίσια του Πρωτοκόλλου του Κιότο επομένως αλλά και γενικότερα της ευρύτερης στρατηγικής της Ε.Ε. για τον περιορισμό των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου, αποφασίστηκε (Οδηγία 2009/28/ΕΚ) ότι έως το έτος 2020 το 20% τουλάχιστον της τελικής αθροιστικής κατανάλωσης ενέργειας στην Κοινότητα θα προέρχεται από Α.Π.Ε. Με αυτόν τον τρόπο η Ε.Ε. στοχεύει στην μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά 80 έως 95 %, θεωρώντας σαν έτος αναφοράς το 1990, μέχρι το έτος 2050. Ειδικότερα δε για τον κλάδο των μεταφορών που αποδεικνύεται ο περισσότερο ενεργοβόρος και περιβαλλοντικά επιβλαβής, η ίδια Οδηγία αναφέρει: «κάθε κράτος μέλος μεριμνά ώστε το μερίδιο της ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές σε όλες τις μορφές μεταφορών να αντιπροσωπεύει, το έτος 2020, ποσοστό τουλάχιστον 10% της τελικής κατανάλωσης ενέργειας στις μεταφορές στο εν λόγω κράτος μέλος». Σαν ΑΠΕ γενικά θεωρούνται εκείνες οι μορφές ενέργειας που προέρχονται από ανανεώσιμες, μη ορυκτές πηγές όπως η αιολική, η ηλιακή, η αεροθερμική, η γεωθερμική, η υδροθερμική, η υδροηλεκτρική, η ενέργεια των ωκεανών, των κυμάτων και της παλίρροιας

καθώς επίσης και η ενέργεια από την καύση των λυμάτων που προέρχονται από χώρους υγειονομικής ταφής και μονάδες επεξεργασίας. Στον τομέα των μεταφορών ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές ουσιαστικά θεωρούνται τα βιοκαύσιμα που παράγονται από βιομάζα.



**Σχήμα 3:** Συνολική κατανάλωση ενέργειας (ΣΚΕ), συνολική κατανάλωση προϊόντων πετρελαίου και κατανάλωση ενέργειας στον τομέα των μεταφορών (ΚΕΤΜ) για την χρονική περίοδο 2007-2011 στην Ε.Ε. των 27 κρατών-μελών σε Mtoe. [Eurostat, 2013]



**Σχήμα 4:** Συνολική κατανάλωση ενέργειας (ΣΚΕ), συνολική κατανάλωση προϊόντων πετρελαίου (ΣΚΠΠ) και κατανάλωση ενέργειας στον τομέα των μεταφορών (ΚΕΤΜ) στην Ελλάδα για την χρονική περίοδο 2007-2011 σε Mtoe. [Eurostat, 2013]

Η συνολική τελική κατανάλωση ενέργειας στην Ελλάδα το έτος 2007 ανήλθε στους 22 Mtoe, ενώ τα επόμενα έτη σημείωσε σημαντική πτώση ως αποτέλεσμα της παρατεταμένης

οικονομικής κρίσης που πλήττει την χώρα. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4 που παρατίθεται παρακάτω το 60% της συνολικής εγχώριας κατανάλωσης ενέργειας αφορά στο πετρέλαιο και στα προϊόντα αυτού, ενώ το εναπομένειαν 40% στον τομέα των μεταφορών [Eurostat, 2013]. Σαν κράτος μέλος της Ε.Ε. η Ελλάδα έχει αναλάβει την υποχρέωση να εισάγει στο ενεργειακό της μίγμα ενέργεια προερχόμενη από Α.Π.Ε. σε ποσοστό 20% έως το έτος 2020 και σε ποσοστό 10% στον τομέα των μεταφορών με την χρήση βιοκαυσίμων.

## 1.2 Εισαγωγή στα βιοκαύσιμα

Σύμφωνα με την Οδηγία 2009/29/ΕΚ ως «βιοκαύσιμο» νοείται κάθε καύσιμο είτε υγρό ή αέριο, το οποίο προέρχεται από την κατάλληλη επεξεργασία βιομάζας. Ως «βιομάζα» δε νοείται το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων βιολογικής προέλευσης από τη γεωργία (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών ουσιών), τη δασοκομία και τους συναφείς κλάδους, συμπεριλαμβανομένης της αλιείας και της υδατοκαλλιέργειας, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών αποβλήτων και των οικιακών απορριμμάτων. Στην Ε.Ε. τα δύο τρίτα περίπου της ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές παράγονται από βιομάζα [Bunzel et al, 2014].

Τα βιοκαύσιμα σε αντίθεση με τα υπόλοιπα συμβατικά καύσιμα όπως το πετρέλαιο, τα διάφορα είδη άνθρακα και τα πυρηνικά καύσιμα χαρακτηρίζονται σαν ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Το στοιχείο του άνθρακα που εμπεριέχεται στα βιοκαύσιμα έχει πρόσφατα εξαχθεί από το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα μέσω της φυσικής ανάπτυξης της ενεργειακής καλλιέργειας και επομένως η καύση του βιοκαυσίμου δεν έχει ως αποτέλεσμα μια “καθαρή” αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα του πλανήτη. Ως εκ τούτου, η χρήση βιοκαυσίμων και η αντικατάσταση των μη-ανανεώσιμων πηγών ενέργειας από τα βιοκαύσιμα θεωρείται σαν ένας πιθανός τρόπος για την μείωση της συνολικής ποσότητας διοξειδίου του άνθρακα που εκλύεται στην ατμόσφαιρα.

Γενικά μιλώντας, τα βιοκαύσιμα κατηγοριοποιούνται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Ως πρωτογενή χαρακτηρίζονται εκείνα τα βιοκαύσιμα τα οποία δύναται να χρησιμοποιηθούν χωρίς να έχουν υποστεί ιδιαίτερη επεξεργασία, κυρίως για θέρμανση και μαγείρεμα και περιλαμβάνουν τα κομμένα ξύλα, τα τεμαχίδια ξύλου, τα pellets κ.α. Ως δευτερογενή



χαρακτηρίζονται εκείνα τα βιοκαύσιμα τα οποία παράγονται μετά από επεξεργασία της πρώτης ύλης (βιομάζας) και περιλαμβάνουν καύσιμα όπως η βιοαιθανόλη και το βιοντίζελ και χρησιμοποιούνται κυρίως σε μηχανές εσωτερικής καύσης. Συναρτήσει της πρώτης ύλης από την οποία παράγονται, αλλά και των μεθόδων παραγωγής, τα δευτερογενή βιοκαύσιμα κατατάσσονται περαιτέρω σε βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς ή συμβατικά βιοκαύσιμα και σε βιοκαύσιμα δεύτερης και τρίτης γενιάς [Singh et al, 2011]. Στη συνέχεια ο όρος «βιοκαύσιμα» θα αναφέρεται πάντα στα δευτερογενή βιοκαύσιμα.

### **1.2.1 Ιστορικά στοιχεία**

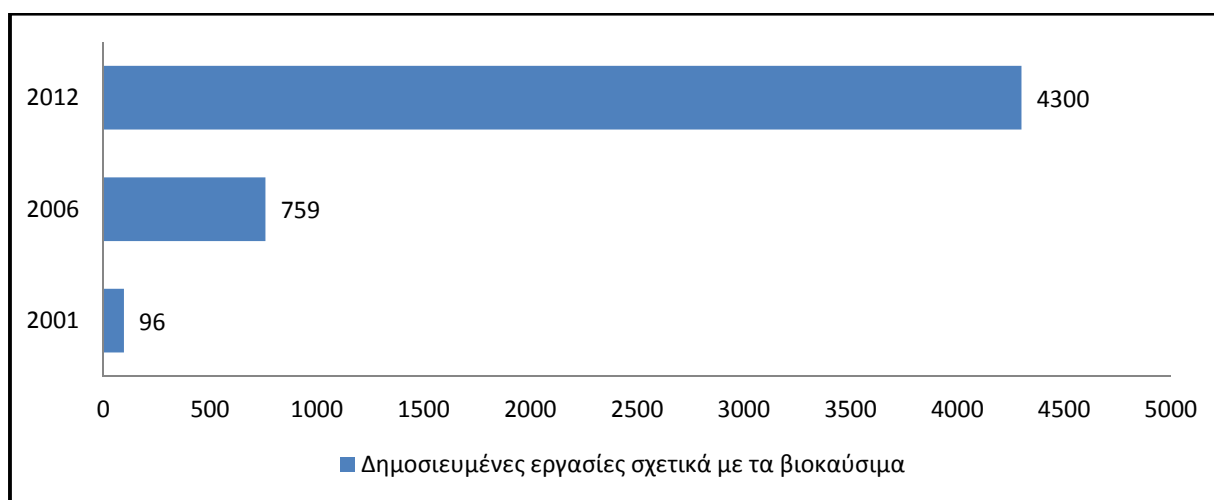
Ιστορικά τα πρώτα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο ανήκαν στην κατηγορία των βιοκαυσίμων. Έτσι το ξύλο, το λίπος, τα φυτικά λάδια αλλά και τα αποστάγματα όντας οργανικής προέλευσης εμπίπτουν στην κατηγορία των βιοκαυσίμων. Αν και μόλις τις τελευταίες δύο δεκαετίες γίνεται πολύς λόγος για τα βιοκαύσιμα, η ιστορία τους ξεκίνησε σχεδόν ταυτόχρονα με την ιστορία των κινητήρων εσωτερικής καύσης, όταν ο Rudolf Diesel εξέλιξε τον ομώνυμο κινητήρα το 1892. Στην αρχική του μορφή ο κινητήρας αυτός είχε κατασκευαστεί για να λειτουργεί με μη ραφινρισμένο βιοντίζελ και η επίδειξη λειτουργίας του στην Παγκόσμια Έκθεση του Παρισιού το 1900 έγινε με καύσιμο το αραχιδέλαιο [Hassan and Kalam, 2013].

Με την ανακάλυψη κοιτασμάτων πετρελαίου στις Η.Π.Α., τη μείωση της τιμής αυτού και τη δημιουργία των διαφόρων παραγώγων του για διαφορετικές χρήσεις, το ενδιαφέρον για τα βιοκαύσιμα μειώθηκε και μόνο στις δεκαετίες του 1930 και 1940, και ιδιαίτερα στη Γερμανία τον καιρό του πολέμου, διάφορα φυτικά έλαια χρησιμοποιήθηκαν σαν καύσιμα. Μετά τον πόλεμο το ενδιαφέρον και η έρευνα για τα βιοκαύσιμα αναζωπυρώθηκε και κορυφώθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1970 με την πρώτη πετρελαϊκή κρίση [Ma and Hanna, 1999].

Πρόσφατα, με την αλλαγή του αιώνα, λόγω της αύξησης της τιμής του αργού πετρελαίου, τον περιορισμό των κοιτασμάτων και κυρίως λόγω των περιβαλλοντικών ανησυχιών για την παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας, το παγκόσμιο ενδιαφέρον για τα βιοκαύσιμα, άρχισε να εντείνεται, για να κορυφωθεί τα τελευταία χρόνια. Είναι χαρακτηριστικό ότι το 2001 δημοσιεύτηκαν, παγκοσμίως, 96 εργασίες που αφορούσαν στα βιοκαύσιμα, το 2006 έφτασαν

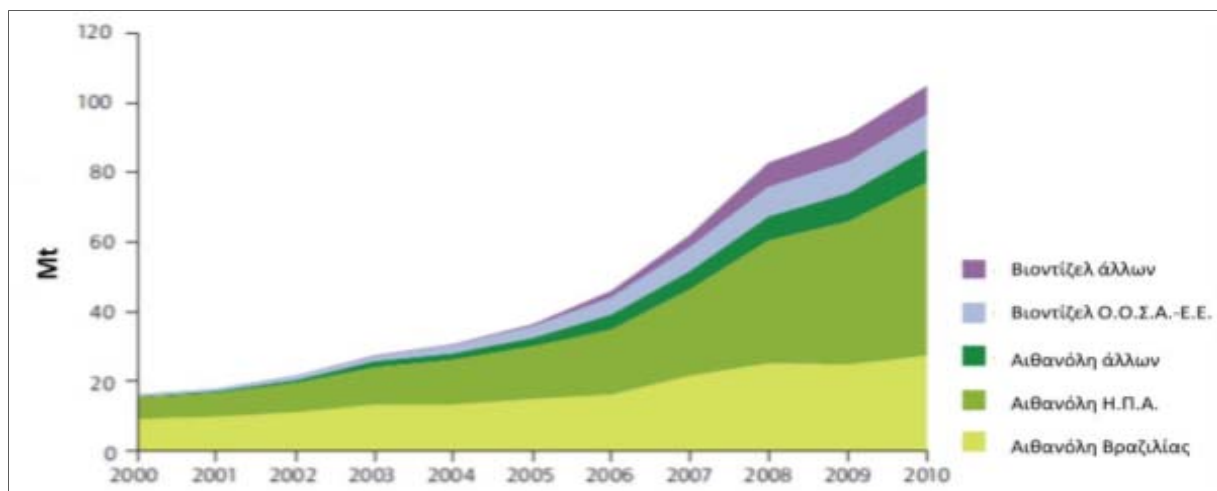
στις 759, ενώ έχουν ξεπεράσει τις 4.300 το 2012. Στο ίδιο χρονικό διάστημα η παγκόσμια παραγωγή βιοκαυσίμων σχεδόν εξαπλασιάστηκε, όπως αποδεικνύεται κι από το Σχήμα 6 που παρατίθεται παρακάτω [IEA, 2011a].

Οι κύριες αιτίες εξαιτίας των οποίων έχει αναπτυχθεί το ιδιαίτερο αυτό ενδιαφέρον σχετικά με τα βιοκαύσιμα είναι ότι θεωρούνται ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, καθώς παράγονται από βιομάζα, και ως προς το CO<sub>2</sub> είναι ουδέτερα (carbon neutral), αφού κατά την καύση τους απελευθερώνουν στην ατμόσφαιρα τόσο CO<sub>2</sub> όσο αυτό που απορροφήθηκε από τα φυτά κατά τη διάρκεια της ανάπτυξής τους.

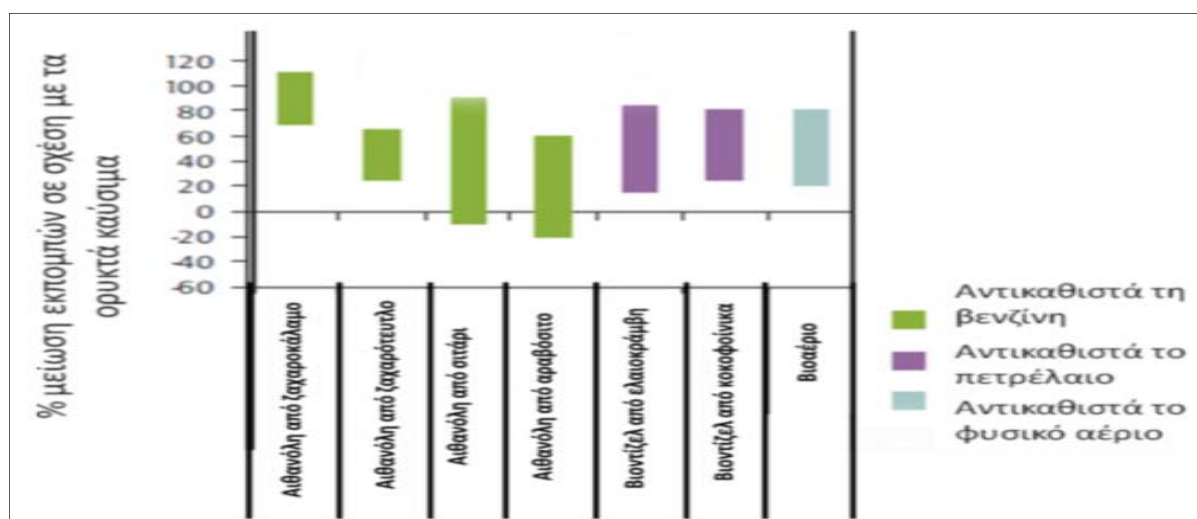


**Σχήμα 5:** Πλήθος δημοσιευμένων εργασιών-μελετών σχετικά με τα βιοκαύσιμα με την πάροδο του χρόνου. Η αύξηση του επιστημονικού ενδιαφέροντος γύρω από τα βιοκαύσιμα είναι εμφανής. [Scopus, 2014]

Η μείωση της εκπομπής CO<sub>2</sub> από τη χρήση βιοκαυσίμων, σε σχέση με την καύση παραγώγων του πετρελαίου, εξαρτάται τόσο από το είδος όσο και από τον τρόπο παραγωγής του κάθε βιοκαυσίμου. Έτσι σε κάποιες περιπτώσεις, όπως παραδείγματος χάριν της αιθανόλης παραγόμενης από ζαχαροκάλαμο, μπορεί να επιτευχθεί μείωση της εκπομπής CO<sub>2</sub>, σε σχέση με τη βενζίνη, έως και 100% (υπολογίζεται και η χρήση των παραπροϊόντων της παραγωγής), ενώ αντίθετα σε άλλες περιπτώσεις (π.χ. αιθανόλη από καλαμπόκι) οι εκπομπές CO<sub>2</sub>, σε σχέση με τη βενζίνη μπορεί ακόμη και να αυξηθούν έως και 20 % όπως παριστάνεται και στο Σχήμα 7 παρακάτω [IEA, 2011a].



**Σχήμα 6:** Παγκόσμια παραγωγή βιοκαυσίμων για την χρονική περίοδο 2000-2010 σε εκατομμύρια τόνους (Mt). Σημειώνεται πως ο ένας τόνος βιοντίζελ έχει ίσο ενεργειακό περιεχόμενο με 0.86 τόνους συμβατικού πετρελαίου ενώ αντίστοιχα ο ένας τόνος βιοαιθανόλης έχει ίσο ενεργειακό περιεχόμενο με 0.64 τόνους συμβατικού πετρελαίου. [IEA, 2011a]



**Σχήμα 7:** Σύγκριση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου των ορυκτών καυσίμων με αυτές των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς (συμβατικών βιοκαυσίμων). [IEA, 2011a]

Επιπλέον, η παραγωγή των βιοκαυσίμων μπορεί να γίνεται σε τοπικό επίπεδο από εγχώριες πρώτες ύλες, γεγονός που συνεπάγεται τη μείωση της εξάρτησης από εισαγωγές καυσίμων από τρίτες χώρες, που πολλές φορές είναι πολιτικά ασταθείς, καθώς και την τόνωση της τοπικής οικονομίας (ενίσχυση της αγροτικής οικονομίας, δημιουργία νέων θέσεων εργασίας,

κλπ.) [Naik et al., 2010]. Τέλος καθώς τα βιοκαύσιμα περιέχουν θείο σε πολύ χαμηλά επίπεδα, οι εκπομπές SO<sub>x</sub> κατά την καύση τους είναι μηδαμινές, ενώ η υψηλή περιεκτικότητά τους σε οξυγόνο (της τάξης του 10 έως 45%) συντελεί στην πλήρη οξειδωση του καυσίμου κατά την καύση του με συνέπεια πιο καθαρή καύση στον κινητήρα και τελικά μειωμένες εκπομπές CO<sub>2</sub> και μικροσωματιδίων στη ατμόσφαιρα [Russo et al., 2012].

Με βάση τα παραπάνω και τις εκτιμήσεις του IEA, αναμένεται ότι τις προσεχείς δεκαετίες οι απαιτήσεις για βιοκαύσιμα θα αυξηθούν. Ο συνδυασμός της αύξησης της κατανάλωσης βιοκαυσίμων με τη χρήση άλλων εναλλακτικών καυσίμων, όπως παραδείγματος χάριν του υδρογόνου, και τη βελτίωση των μηχανών εσωτερικής καύσης εκτιμάται ότι θα μπορούσαν ακόμη και να μειώσουν, κατά ένα μικρό ποσοστό της τάξης του 5% , τις παγκόσμιες εκπομπές CO<sub>2</sub> στον τομέα των μεταφορών μέχρι το έτος 2050, σε σχέση με το 2005 [IEA, 2011a].

### **1.2.2 Βιοκαύσιμα 1<sup>ης</sup> γενιάς (συμβατικά βιοκαύσιμα)**

Ως βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς θεωρούνται αυτά τα βιοκαύσιμα που η παραγωγή τους βασίζεται σε φυτικά έλαια που προέρχονται από φυτά, τα οποία παραδοσιακά καλλιεργούνταν για την παραγωγή εδώδιμων προϊόντων ή για την παραγωγή ζωοτροφών. Οι φυσικές πρώτες ύλες από τις οποίες παράγονται τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς αποτελούν στην μεγάλη τους πλειοψηφία βρώσιμα υλικά, γεγονός το οποίο έχει προκαλέσει έντονη ανησυχία, εφόσον βρώσιμη βιομάζα που παλαιότερα προοριζόταν για ανθρώπινη κατανάλωση πλέον χρησιμοποιείται για την παραγωγή καυσίμων. Η περίπτωση της βιοαιθανόλης για παράδειγμα (η οποία μαζί με το βιοντίζελ) αποτελεί το επικρατέστερο υποκατάστατο του πετρελαίου για χρήση σε θερμοκινητήρες εσωτερικής καύσης είναι χαρακτηριστική, καθώς παράγεται κυρίως από καλλιέργειες ειδών διατροφής όπως ζαχαροκάλαμα, ζαχαρότευτλα, αραβόσιτος (καλαμπόκι), ζαχαρόχορτο (σόργο) και σιτάρι. Επιπλέον μπορούν να παραχθούν από σπόρους φυτών που καλλιεργούνται για την παραγωγή υφαντικών ινών (π.χ. βαμβάκι, λινάρι), καθώς επίσης κι από χρησιμοποιημένα έλαια (τηγανέλαια) και ζωικά λίπη. Συμβατικά βιοκαύσιμα σε αέρια μορφή παράγονται από απόβλητα κτηνοτροφικών μονάδων, λάσπη βιολογικού καθαρισμού και άλλες μορφές βιομάζας [Russo et al., 2012].

Τα βιοκαύσιμα αυτού του τύπου αποτελούν το 3% περίπου της παγκόσμιας κατανάλωσης καυσίμων στον τομέα των μεταφορών ενώ χρησιμοποιούνται σε μίγματα με τα ορυκτά καύσιμα και διανέμονται από τα υπάρχοντα δίκτυα διακίνησης καυσίμων. Παράγονται σε βιομηχανικό επίπεδο και η τεχνολογία που απαιτείται για την παραγωγή τους θεωρείται «ώριμη» [IEA, 2011a].

Παρ' όλα αυτά, τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς τα τελευταία χρόνια δέχονται αρκετή κριτική για λόγους που έχουν να κάνουν με την επάρκεια της καλλιεργήσιμης γης, τις τιμές των αγροτικών προϊόντων, αλλά και την ίδια τη συμβολή τους στη μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> [Menten et al., 2013]. Η αναμενόμενη αύξηση της ζήτησης βιοκαυσίμων, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η παραγωγή των συμβατικών βιοκαυσίμων βασίζεται κυρίως σε φυτά τα οποία είναι βρώσιμα από τους ανθρώπους, οδηγεί στην απαίτηση για εξεύρεση επιπλέον καλλιεργήσιμης γης, απαίτηση που μπορεί να οδηγήσει στην αποψίλωση μέρους των εναπομεινάντων δασών ή στην αλλαγή χρήσης της ήδη καλλιεργούμενης γης. Η τελευταία μπορεί, με τη σειρά της, να οδηγήσει στη μείωση της παραγωγής των εδώδιμων αγροτικών προϊόντων και στην αύξηση της τιμής τους διεθνώς. Ως προς τη δυνατότητά τους να μειώσουν τις εκπομπές CO<sub>2</sub> οι κριτικές αναφέρονται κυρίως σε συγκεκριμένα βιοκαύσιμα και στον τρόπο παραγωγής τους. Οι παραπάνω απειλές οδήγησαν την Ευρωπαϊκή Επιτροπή να προτείνει ότι «το μερίδιο των βιοκαυσίμων που προέρχεται από δημητριακά και άλλες καλλιέργειες πλούσιες σε σάκχαρα, άμυλο και φυτικά έλαια δεν πρέπει να ξεπερνά το 5% της τελικής καταναλισκόμενης ενέργειας στον τομέα των μεταφορών το 2020» [EC, 2012].

Η περισσότερο σημαντική ωστόσο ένσταση σχετικά με τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς σχετίζεται με την χαμηλή τους αποδοτικότητα. Οι διεργασίες για την παραγωγή βιοαιθανόλης πρώτης γενιάς παραδείγματος χάριν, για την περίπτωση που η φυσική πρώτη ύλη είναι το σιτάρι ή το καλαμπόκι, αξιοποιούν αποκλειστικά το άμυλο που βρίσκεται στον πυρήνα του φυτού, ενώ στην περίπτωση που ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται το ζαχαρότευτλο ή το ζαχαροκάλαμο αποσπάται αποκλειστικά η σακχαρόζη. Και στις δύο περιπτώσεις πρώτης ύλης για την παραγωγή της βιοαιθανόλης το υπόλοιπο τμήμα του φυτού είναι όσον αφορά στην παρασκευή του καυσίμου άχρηστο. Παρόμοια αναποτελεσματικότητα παρουσιάζεται και στις διεργασίες παραγωγής βιοντίζελ πρώτης γενιάς όπου το μοναδικό τμήμα της καλλιέργειας που αξιοποιείται είναι τα φυτικά έλαια που εξάγονται από τους σπόρους. Είναι επομένως ξεκάθαρο ότι ένα μικρό μόνο κλάσμα των μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας που δαπανώνται για την καλλιέργεια,

συγκομιδή και επεξεργασία της βιομάζας επανακτάται από την παραγωγή των τελικών βιοκαυσίμων, καθιστώντας την όλη διαδικασία παραγωγής βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς αναποτελεσματική.

Επιπροσθέτως, τα είδη των καλλιεργειών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς αποδίδουν βιοκαύσιμα χαμηλότερου ενεργειακού περιεχομένου σε σύγκριση με τα συμβατικά καύσιμα, πράγμα το οποίο συνεπάγεται την απαίτηση για παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων τέτοιων βιοκαυσίμων. Μια ακόμα αιτία για την χαμηλή απόδοση των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς είναι η χρήση συμβατικών καυσίμων που απαιτείται να πραγματοποιηθεί προκειμένου αυτά να παραχθούν.

Συνοψίζοντας, σημειώνεται ότι οι έρευνες στο πεδίο της βιοτεχνολογίας αναμένεται πιθανώς να μετριάσουν τα μειονεκτήματα της παραγωγής και της χρήσης των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς στο εγγύς μέλλον. Παραδείγματος χάριν, καινοτομίες στον τομέα της βιοτεχνολογίας που έλαβαν χώρα στις Η.Π.Α. είχαν σαν αποτέλεσμα την βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης των βιοκαυσίμων προερχόμενων από άμυλο αραβόσιτου κατά το διπλάσιο κάνοντας χρήση τεχνικών γενετικής τροποποίησης. Εάν στο μέλλον γίνει εφικτή η γενετική τροποποίηση περισσότερων γονιδίων στα φυτά των ενεργειακών καλλιεργειών, η απόκτηση ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών όπως π.χ. περισσότερο ζυμωτικό άμυλο, λιγότερες ποσότητες υπολειμμάτων ινών, βελτιωμένη αναλογία αμυλόζης κοκ. ενδέχεται να συνεισφέρουν περαιτέρω προς την παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς υψηλότερης αποδοτικότητας.

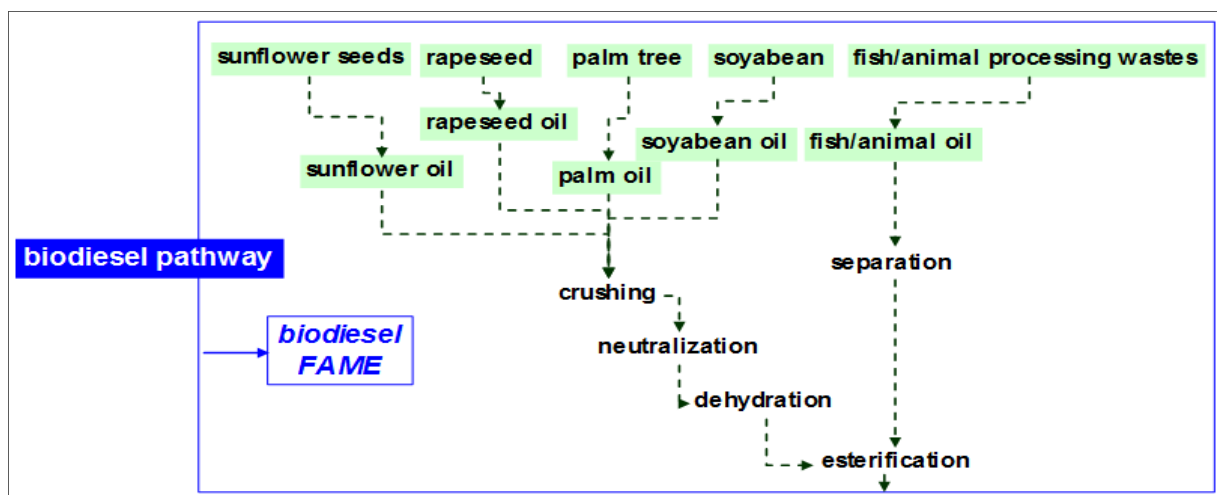
Τα περισσότερο αντιπροσωπευτικά βιοκαύσιμα αυτού του τύπου είναι το βιοντίζελ, η βιοαιθανόλη και το βιοαέριο στα οποία κι αφιερώνονται οι παράγραφοι που ακολουθούν.

#### **1.2.2.1 Βιοντίζελ πρώτης γενιάς (FAME)**

Το βιοντίζελ είναι οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME) που παράγονται από φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη μέσω της εστεροποίησης των μακρομοριακών τριγλυκεριδίων των ελαίων ή των λιπών. Η αντίδραση που καλείται μετεστεροποίηση, είναι αντιστρέψιμη και λαμβάνει χώρα με την μίξη των τριγλυκεριδίων των φυτικών ελαίων ή των ζωικών λιπών με μία αλκοόλη, συνήθως μεθανόλη, παρουσία καταλύτη. Τις αντιδράσεις αυτές στις περισσότερες των περιπτώσεων καταλύουν είτε ισχυρά οξέα, όπως παραδείγματος χάριν το θεικό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ή

βάσεις, όπως το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) [Gerpen, 2005].

Αν και οι τεχνικές παραγωγής του βιοντίζελ θεωρούνται «ώριμες» από τεχνολογικής σκοπιάς, το κόστος παραγωγής του εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το κόστος των φυσικών πρώτων υλών και είναι σαφώς υψηλότερο από το αντίστοιχο κόστος παραγωγής του συμβατικού πετρελαίου. Τα διάφορα εμπορεύσιμα παραπροϊόντα της παραγωγής του βιοντίζελ, όπως παραδείγματος χάριν η συμπυκνωμένη πρωτεΐνη η οποία είναι ένα παραπροϊόν της εξαγωγής των ελαίων που χρησιμοποιείται ως ζωοτροφή και η γλυκερίνη η οποία χρησιμοποιείται από την χημική βιομηχανία, βελτιώνουν σαφώς την οικονομική βιωσιμότητα της όλης διαδικασίας παραγωγής του βιοντίζελ [IEA, 2011a]. Ωστόσο, μια επένδυση για την παραγωγή βιοντίζελ FAME καθίσταται οικονομικά βιώσιμη εξαιτίας κυρίως των οικονομικών ενισχύσεων που δίδονται σε πολλά κράτη είτε με την μορφή επιδοτήσεων ή με την μορφή φορολογικών ελαφρύνσεων. Στην Ε.Ε. μετά από το έτος 2006 έχει παρατηρηθεί μια αύξηση των εγκατεστημένων μονάδων παραγωγής βιοντίζελ πρώτης γενιάς παρά το γεγονός πως η Γερμανία σημειώθηκε μια αλλαγή της πολιτικής με κατάργηση των φορολογικών ελαφρύνσεων η οποία επέφερε σαν αποτέλεσμα την μείωση της συνολικής παραγωγής. Την ίδια περίοδο παρατηρήθηκε επίσης αύξηση των μονάδων παραγωγής βιοντίζελ και σε άλλα κράτη εκτός Ε.Ε. όπως στην Ινδία, την Μαλαισία, την Βραζιλία, την Νότιο Αφρική κ.α. [IEA, 2008].



**Σχήμα 8:** Η διαδικασία παραγωγής του βιοντίζελ FAME περιλαμβάνει τόσο βιοχημικές όσο και θερμοχημικές ομάδες διεργασιών για την μετατροπή της πρώτης ύλης (φυτικά έλαια, αγροτικά κατάλοιπα κτλ.) σε βιοντίζελ. Το βιοντίζελ 1<sup>ης</sup> γενιάς παράγεται από ζαχαροκάλαμο, ζαχαρόχορτο (σόργο), ζαχαρότευτλο, αραβόσιτο και σιτάρι.. [C.G. Siontorou, 2012]

Σημειώνεται επίσης ότι περίπου το 94% του συνολικού βιοντίζελ που παράγεται παγκοσμίως είναι του τύπου αυτού ενώ οι περισσότερο διαδεδομένες φυσικές πρώτες ύλες για την παραγωγή αυτού είναι η ελαιοκράμβη, ο ηλιάνθος (Ε.Ε.), η σόγια (Η.Π.Α.) και το φοινικέλαιο (ΝΑ Ασία). Το βιοντίζελ πρώτης γενιάς χρησιμοποιείται συνήθως σε μίγματα με συμβατικό ντίζελ, έως και 20% περιεκτικότητα κατά όγκο, ενώ οι μεγαλύτεροι παραγωγοί παγκοσμίως είναι οι Η.Π.Α. και η Ε.Ε, όπως παριστάνεται και στο Σχήμα 9 που παρατίθεται παρακάτω [IEA, 2013].



**Σχήμα 9:** Η παγκόσμια παραγωγή βιοντίζελ για την χρονική περίοδο 2007-2011 σε εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (Μtoe) και η παραγωγή στην Ε.Ε. και στις Η.Π.Α. [IEA, 2013]

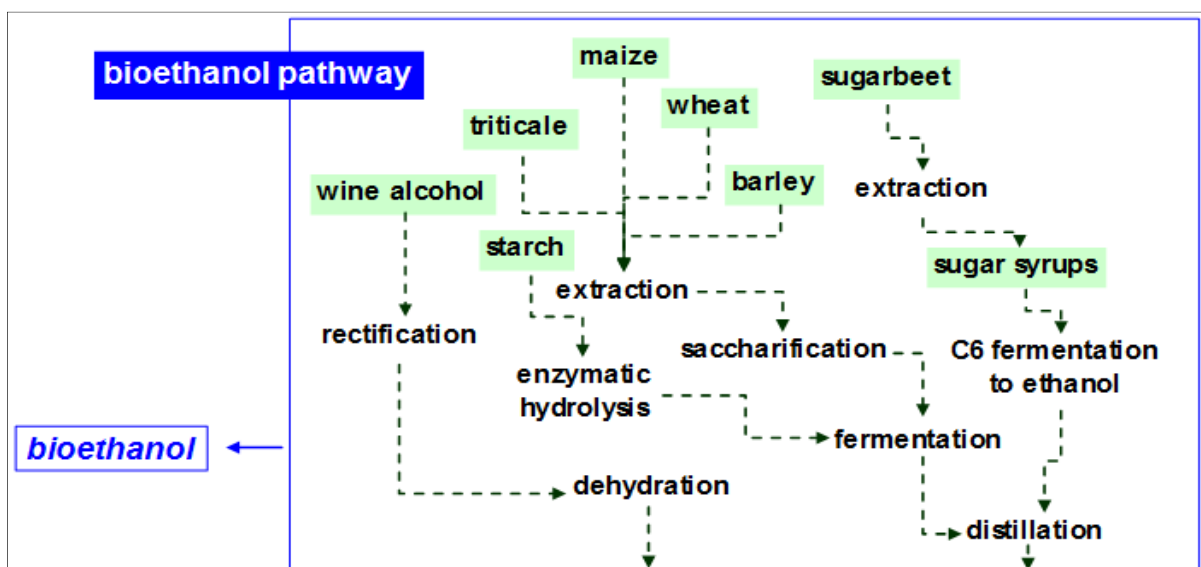
### 1.2.2.2 Βιοαιθανόλη πρώτης γενιάς

Η βιοαιθανόλη πρώτης γενιάς παράγεται είτε από φυτά με υψηλές συγκεντρώσεις σακχάρων, όπως παραδείγματος χάριν το ζαχαροκάλαμο και το ζαχαρότευτλο, είτε από φυτά με υψηλές συγκεντρώσεις αμύλου, όπως παραδείγματος χάριν το σιτάρι, το ρύζι, το καλαμπόκι, το γλυκό σόργο και οι πατάτες. Στην πρώτη περίπτωση η φυτική μάζα θερμαίνεται και αλέθεται ενώ στην συνέχεια ακολουθεί η ζύμωση της περιεχόμενης στη βιομάζα σουκρόζης κάτω από αναερόβιες συνθήκες με τη δράση ζυμομυκήτων του γένους *Sacharomyces*. Στη δεύτερη περίπτωση παραγωγής βιοαιθανόλης, η βιομάζα αλέθεται και το άμυλο υδρολύεται παρουσία



ενζύμων (αμυλασών) σε γλυκόζη, ενώ ακολουθεί η ζύμωση. Τελικά η παραγόμενη αιθανόλη διαχωρίζεται μέσω κλασματικής απόσταξης [McKendry, 2002].

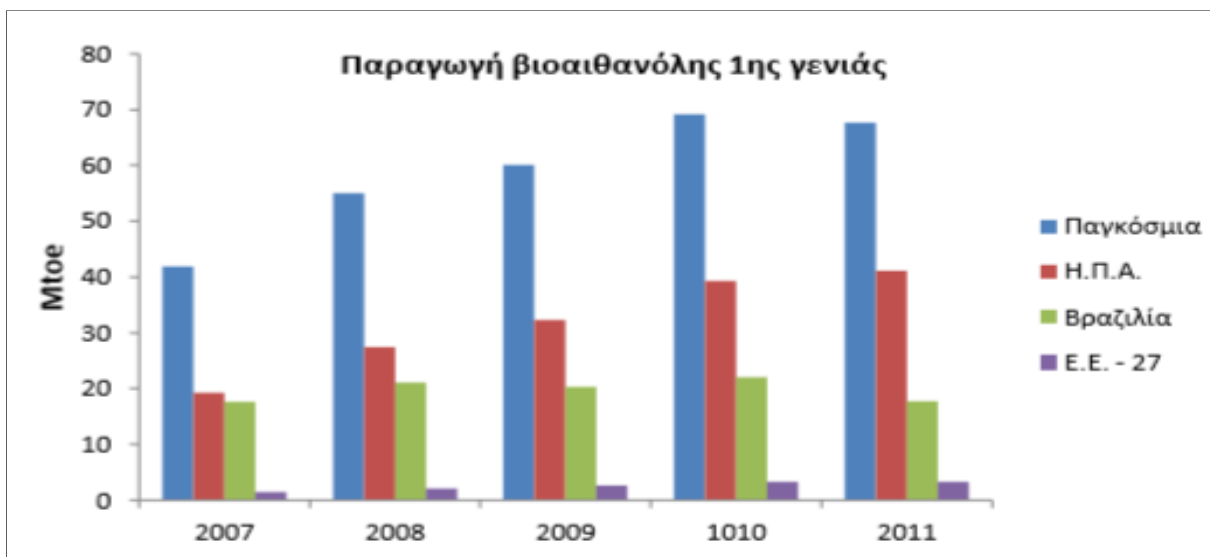
Συγκρινόμενη με την βενζίνη η βιοαιθανόλη διαθέτει υψηλότερο αριθμό κετανίων, αποδίδει ωστόσο κατά 70% λιγότερη ενέργεια από την βενζίνη. Η αμιγής καθαρή βιοαιθανόλη δύναται να χρησιμοποιηθεί σε τροποποιημένες μηχανές εσωτερικής καύσης. Αντίθετα, η βιοαιθανόλη αναμεμιγμένη με βενζίνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί κανονικά σε συμβατικές μηχανές εσωτερικής καύσης [Timilsina and Shrestha, 2011]. Για την ευκολότερη ανάμιξή της με τη βενζίνη μπορεί να μετατραπεί σε αίθυλο-τριτοταγήβουτυλαιθέρα (ETBE) [Naik et al, 2010].



**Σχήμα 10:** Η διαδικασία παραγωγής της βιοαιθανόλης πρώτης γενιάς περιλαμβάνει τόσο βιοχημικές όσο και θερμοχημικές ομάδες διεργασιών για την μετατροπή της πρώτης ύλης (φυτικά έλαια, αγροτικά κατάλοιπα κτλ.) σε βιοαιθανόλη. Η βιοαιθανόλη 1<sup>ης</sup> γενιάς παράγεται από ζαχαροκάλαμο, ζαχαρότευτλο, σιτάρι, ρύζι, καλαμπόκι, σόργο, πατάτες κτλ. [C.G. Siontorou, 2012]

Η βιοαιθανόλη πρώτης γενιάς είναι με μεγάλη διαφορά το πρώτο σε παραγωγή βιοκαύσιμο παγκοσμίως ενώ η φυτική πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή της ποικίλει ανάλογα με την περιοχή όπου παράγεται. Παραδείγματος χάριν η παραγωγή της γίνεται κυρίως από ζαχαροκάλαμο στην Βραζιλία, από αραβόσιτο στις Η.Π.Α. κι από ζαχαρότευτλα ή σιτηρά στην Ε.Ε. Παρόμοια με το βιοντίζελ, η οικονομική βιωσιμότητα της παραγωγής της βιοαιθανόλης εξαρτάται πρωτίστως από το κόστος παραγωγής το οποίο με την σειρά του εξαρτάται από τις τιμές αγοράς των πρώτων υλών [Kocar and Civas, 2013]. Με εξαίρεση τη

Βραζιλία η οποία, ακολουθώντας μια πολιτική προώθησης της βιοαιθανόλης από τη δεκαετία του 1970, έχει καταφέρει να παράγει βιοαιθανόλη σε τιμές μικρότερες από αυτές της βενζίνης, στις υπόλοιπες χώρες το κόστος παραγωγής είναι σαφώς υψηλότερο και η παραγωγή γίνεται οικονομικά συμφέρουσα μόνο χάρη σε διάφορες πολιτικές ενίσχυσης [IEA, 2008, Timilsina and Shrestha, 2011]. Οι μεγαλύτεροι παραγωγοί βιοαιθανόλης παγκοσμίως είναι οι Η.Π.Α., η Ε.Ε. και η Βραζιλία, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 11 το οποίο παρατίθεται παρακάτω.



**Σχήμα 11:** Η παγκόσμια παραγωγή βιοαιθανόλης για την χρονική περίοδο 2007-2011 σε εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (Mtoe) και η παραγωγή στην Ε.Ε., στις Η.Π.Α και στην Βραζιλία.

### 1.2.2.3 Βιοαέριο

Το βιοαέριο παράγεται με αναερόβια χώνευση (anaerobic digestion) οργανικών υπολειμμάτων μεγάλης περιεκτικότητας νερού, περίπου 80 έως 90%. Τέτοιου είδους οργανικά υπολείμματα είναι τα ζωικά απόβλητα (κοπριές), τα οικιακά απορρίμματα, καθώς επίσης και η λάσπη από μονάδες βιολογικού καθαρισμού [IEA, 2011a]. Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης είναι η μετατροπή των οργανικών υλικών σε αέριο με τη δράση βακτηρίων και απουσία οξυγόνου. Το αέριο που προκύπτει με αυτόν τον τρόπο είναι κυρίως ένα μίγμα μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα, περιέχει όμως ωστόσο μικρότερες ποσότητες άλλων αερίων, όπως παραδείγματος χάριν το υδρόθειο [McKendry, 2002]. Το βιοαέριο βρίσκει εφαρμογή πρωτίστως όσον αφορά

στην παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας, μπορεί ωστόσο με την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα και του υδρόθειου να μετατραπεί σε βιομεθάνιο και το οποίο δύναται να χρησιμοποιηθεί σαν αέριο καύσιμο κίνησης. Η μέθοδος παραγωγής του θεωρείται τεχνολογικά ώριμη και οικονομικά βιώσιμη τόσο σε μικρής κλίμακας παραγωγικές μονάδες (Κίνα, Ινδία), όσο και σε μονάδες βιομηχανικής παραγωγής (Δανία, Γερμανία) [IEA, 2008].

### 1.2.3 Βιοκαύσιμα 2<sup>ης</sup> γενιάς

Τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς παράγονται από παραδοσιακά μη-βρώσιμες πρώτες ύλες, ήτοι λιγνοκυτταρινικά υλικά και ως εκ τούτου έχουν προκαλέσει πολύ λιγότερη ανησυχία όσον αφορά στον κίνδυνο εμφάνισης λιμού στις αναπτυσσόμενες χώρες εξαιτίας της δέσμευσης της πρώτης ύλης για παραγωγή βιοκαυσίμων και επηρεασμού των τιμών αγοράς των καταναλωτικών ειδών διατροφής στον ανεπτυγμένο κόσμο.

Ο όρος «λιγνοκυτταρινικά υλικά» αναφέρεται σε βιομάζα που προέρχεται από ξυλώδη ή ινώδη φυτικά υλικά και συντίθεται από ένα μίγμα των πολυμερών όπως λόγου χάριν, του λιγνίτη, της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης [IEA, 2008]. Η βιομάζα αυτού του τύπου μπορεί να προέρχεται είτε από αγροτικά και δασικά υπολείμματα ή ακόμη και από καλλιεργούμενα για αυτό το σκοπό φυτά (πολυετή ποώδη ή δέντρα). Τα τελευταία μπορούν να αναπτυχθούν και σε υποβαθμισμένα ή άγονα σχετικά εδάφη τα οποία δεν χρησιμοποιούνται για την καλλιέργεια εδώδιμων ή κτηνοτροφικών φυτών. Τα φυτικά είδη που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή λιγνοκυτταρινικής βιομάζας είναι ο μίσχανθος, η αγριαγκινάρα, το καλάμι κ.ά., καθώς και δασικά είδη όπως η λεύκη, ο ευκάλυπτος κ.ά. [Naik et al.,2010].

Η λιγνοκυτταρινική βιομάζα είναι μια πραγματικά ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Εκτιμάται ότι κάθε χρόνο παράγονται, παγκοσμίως, από 10 έως 50 δισεκατομμύρια τόνοι ξηρής βιομάζας. Σε αυτή περιλαμβάνονται το άχυρο των δημητριακών, η ήρα του σιταριού, οι φλοιοί του ρυζιού, τα στελέχη και οι σπάδικες του καλαμποκιού, τα υπολείμματα του ζαχαροκάλαμου, τα κελύφη διάφορων καρπών, τα υπολείμματα της υλοτομίας και της επεξεργασίας του ξύλου κ.ά. [IEA, 2008]. Συνεπώς, για την παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς, δεν υφίσταται ο ανταγωνισμός για καλλιεργήσιμη γη με τα παραγόμενα για διατροφικούς σκοπούς φυτά και δεν αναμένεται να υπάρξουν επιπτώσεις στις τιμές των αγροτικών προϊόντων. Εύλογα, λοιπόν, η παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς θεωρείται, μακροπρόθεσμα, περισσότερο βιώσιμη σε

σχέση με την παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς [Naik et al.,2010].

Πέραν της αποφυγής του ανωτέρω κινδύνου ωστόσο, τα οφέλη από την χρήση των βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς είναι πολλαπλά. Τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς θεωρούνται περισσότερο φιλικά προς το περιβάλλον ενώ εκλύουν κατά την καύση τους λιγότερες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα σε σύγκριση με τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς. Επιπροσθέτως, στο εγγύς μέλλον αναμένεται η ανάπτυξη κατάλληλων μεθόδων οι οποίες και θα μειώσουν το κόστος παραγωγής των βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς, καθιστώντας τα με αυτόν τον τρόπο περισσότερο ανταγωνιστικά. Επιπλέον πλεονέκτημα των βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς αποτελεί το γεγονός ότι αυτά δύναται να παραχθούν από μια μεγάλη ποικιλία σκληρών χλοών (π.χ. *panicum virgatum*).

**Πίνακας 1:** Τα συνηθέστερα βιοκαύσιμα πρώτης και δεύτερη γενιάς, η πρώτη ύλη από την οποία παράγονται και οι μέθοδοι παραγωγής του. [Μάντζος, 2015]

Είδος βιοκαυσίμου	Ονομασία βιοκαυσίμου	Πρώτη ύλη	Διαδικασία παραγωγής
Βιοαιθανόλη	Κυτταρινική αιθανόλη Biomass-to-liquids (BTL) Fischer-Tropsch diesel (FT)	Λιγνοκυτταρινικά υλικά	Προηγμένη ενζυματική υδρόλυση και ζύμωση
Συνθετικά βιοκαύσιμα	Συνθετικό ντίζελ Βιομεθανόλη Βουτανόλη Διμεθυλεθέρες (DME)	Λιγνοκυτταρινικά υλικά	Αεριοποίηση και σύνθεση
Υβριδικό βιοντίζελ 1 <sup>ης</sup> και 2 <sup>ης</sup> γενιάς	NExBTL H-Bio Βιοντίζελ πυρόλυσης	Φυτικά έλαια και ζωικά λίπη Λιγνοκυτταρινικά υλικά	Πυρόλυση υδρογόνωση και διύλιση
Μεθάνιο	Συνθετικό φυσικό αέριο (SNG)	Λιγνοκυτταρινικά υλικά	Αεριοποίηση και σύνθεση
Βιο-υδρογόνο	Υδρογόνο	Λιγνοκυτταρινικά υλικά	Αεριοποίηση και σύνθεση

Μέχρι τώρα έχουν αναπτυχθεί δύο κύριες μέθοδοι για την παραγωγή υγρών και αερίων βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς που, γενικά, χαρακτηρίζονται ως βιοχημικές ή θερμοχημικές, όπως παρουσιάζεται και στον Πίνακα 1 που παρατίθεται παρακάτω. Οι βιοχημικές αναφέρονται στην παραγωγή βιοαιθανόλης από λιγνοκυτταρινικά υλικά μέσω ενζυματικής υδρόλυσης και ζύμωσης, με τον ίδιο ουσιαστικά τρόπο που παράγεται και η συμβατική βιοαιθανόλη

(βιοαιθανόλη 1<sup>ης</sup> γενιάς) [Sims et al., 2010]. Στην περίπτωση των λιγνοκυτταρινικών υλικών όμως, οι ισχυροί χημικοί δεσμοί μεταξύ των μορίων των βιοπολυμερών που συνθέτουν την πρώτη ύλη (λιγνίτης, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη) απαιτούν μια σειρά διεργασιών ώστε να καταστεί δυνατή η υδρόλυσή τους. Οι διεργασίες αυτές, που ανεβάζουν ιδιαίτερα το κόστος της όλης διαδικασίας, μπορεί να είναι βιολογικές, με τη χρήση μυκήτων που αποδομούν το ξύλο, φυσικές (σύνθλιψη και άλεση), χημικές (με τη χρήση ισχυρών οξέων και βάσεων) ή συνηθέστερα συνδυασμοί των παραπάνω [Chiaramonti et al., 2012].

Σε αντίθεση με το άμυλο, η κυτταρίνη δεν υδρολύεται από τα συμβατικά ένζυμα. Επομένως απαιτείται η χρησιμοποίηση ειδικών, εξειδικευμένων ενζύμων κυτταράσης τα οποία έχουν και ιδιαίτερα υψηλό κόστος. Τα ένζυμα αυτά αποδομούν τα λιγνοκυτταρινικά πολυμερή σε απλούστερα και τελικά σε απλά σάκχαρα όπως η γλυκόζη και η ξυλόζη. Επιπροσθέτως, η εισαγωγή νέων μικροοργανισμών για την επίτευξη της ζύμωσης των σακχάρων ξυλόζης είναι απαραίτητη μιας και οι συνηθισμένοι μικροοργανισμοί ζύμωσης δεν φέρουν αποτέλεσμα [IEA, 2008, Naik et al., 2010].

Ανάλογα με την χρησιμοποιούμενη θερμοχημική μέθοδο που εφαρμόζεται παράγονται διαφορετικοί τύποι συνθετικών βιοκαυσίμων, τα οποία και φέρουν διαφορετική ονομασία: Biomass-to-liquids (BTL), Fischer-Tropsch diesel (FT), Συνθετικό ντίζελ, Βιομεθανόλη, Βουτανόλη, Διμεθυλεθέρες (DME), Υβριδικό βιοντίζελ (με μεθόδους 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> γενιάς), Μεθάνιο και Βιοϋδρογόνο (Πίνακας 1). Οι διάφορες μέθοδοι παραγωγής βιοκαυσίμου βασίζονται είτε στην αεριοποίηση της βιομάζας ή στην πυρόλυση. Η πυρόλυση, ήτοι η θέρμανση της βιομάζας σε υψηλές θερμοκρασίες, πάνω από 500 °C, χωρίς την παρουσία οξυγόνου δίδει ως προϊόντα το βιοελαιοανθράκωμα, τα βιοέλαια και διάφορα άλλα συμπυκνωμένα αέρια. Με την μέθοδο της αεριοποίησης αντιθέτως, ήτοι της θέρμανσης της βιομάζας σε θερμοκρασίες άνω των 900 °C παρουσία οξυγόνου και στις περισσότερες των περιπτώσεων καταλύτη, αποδίδεται ένα μίγμα αερίων, το οποίο κατά κύριο λόγο συντίθεται από μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και υδρογόνο (H<sub>2</sub>) αλλά περιέχει επίσης και μικρές ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), αμμωνίας (NH<sub>4</sub>) και αζώτου (N<sub>2</sub>). Εν συνεχεία, το μίγμα αερίων με την χρήση διάφορων μεθόδων χρησιμοποιείται για την παραγωγή υγρών ή αερίων καυσίμων [Sims et al., 2010, Cheng and Timilsima, 2011]. Παράδειγμα υγρού καυσίμου που αποδίδεται με αυτή την μέθοδο είναι η μεθανόλη, το FT και το DME, ενώ παράδειγμα αερίου καυσίμου είναι το μεθάνιο και το υδρογόνο.

Παρά το γεγονός πως αρκετές είναι οι παραγωγικές μέθοδοι οι οποίες έχουν αναπτυχθεί για την παραγωγή βιοκαυσίμων από λιγνοκυτταρινικά υλικά, καμία εξ' αυτών δεν έχει καταστεί ακόμα τεχνολογικά «ώριμη» και επομένως οικονομικά βιώσιμη, έτσι ώστε η εφαρμογή της να είναι εφικτή σε βιομηχανική κλίμακα [Naik et al.,2010]. Εκτιμάται πως οι τεχνολογίες αυτές δεν αναμένεται να ωριμάσουν πριν από το πέρας της τρέχουσας δεκαετίας παρόλο που υπάρχει πληθώρα πιλοτικών εγκαταστάσεων και ερευνών επάνω στο θέμα αυτό. Το 2012 λιγότερο του 10% της παγκόσμιας παραγωγής βιοκαυσίμων (μόλις το 0,1% της βιοϊθανόλης) θεωρούνταν βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς [Menten et al., 2013].

Μια πρόσφατη καινοτομία που έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια των παγκόσμιων προσπαθειών για την επίτευξη μιας οικονομικά βιώσιμης παραγωγής βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς αποτελεί αυτή του βιο-διυλιστηρίου. Σε μία τέτοια βιομηχανική μονάδα, με την ταυτόχρονη χρήση περισσότερων της μιας πρώτης ύλης και με την εφαρμογή διαφόρων θερμοχημικών και βιοχημικών μεθόδων, παράγονται μεν βιοκαύσιμα αλλά ταυτόχρονα παράγονται και παραπροϊόντα υψηλής εμπορικής αξίας καθώς επίσης και θερμική ή και ηλεκτρική ενέργεια. Από οικονομικής άποψης, είναι ξεκάθαρο πως η οικονομική αποδοτικότητα της παραπάνω διεργασίας είναι ιδιαίτερος βελτιωμένη συγκριτικά με την διαδικασία παραγωγής βιοκαυσίμων αποκλειστικά [IEA, 2008].

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η χρήση βρώσιμων φυτικών πρώτων υλών δεν είναι απαραίτητη για την παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς. Στην πραγματικότητα οποιαδήποτε φυτική πρώτη ύλη (χλόες, ξυλεία, γεωργικά απόβλητα, αναξιοποίητα υλικά από άλλες παραγωγικές διεργασίες) δύναται να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς με την χρήση της πρώτης εκ των δύο προαναφερθέντων μεθόδων. Τέλος, αναφορικά με την μέθοδο παραγωγής βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς με πυρόλυση, οποιαδήποτε είδους οργανικά απορρίμματα δύναται να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη συμβάλλοντας έτσι θετικά στην διαχείριση των απορριμμάτων

#### **1.2.4 Βιοκαύσιμα 3ης γενιάς**

Όπως αναφέρθηκε στις προηγούμενες παραγράφους, τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς παράγονται από φυτικά έλαια, ενώ αυτά της δεύτερης γενιάς από λιγνοκυτταρινικά υλικά. Τα

βιοκαύσιμα τρίτης γενιάς είναι ο πιο πρόσφατος τύπος βιοκαυσίμων και η παραγωγή τους γίνεται από βιομάζα που προέρχεται από μικροοργανισμούς και ειδικότερα μικροπλαγκτονικούς οργανισμούς (άλγη) [Goh and Lee, 2010, Singh et al., 2011, Menten et al., 2013].

Τα μικροάλλα είναι μονοκύτταροι, υδρόβιοι οργανισμοί που έχουν περιγραφεί στην διεθνή βιβλιογραφία σαν «φωτοσυνθετικά κυτταρικά εργοστάσια που, δυνητικά, μετατρέπουν το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) σε βιοκαύσιμα, διατροφικά προϊόντα, ζωοτροφή και υψηλής αξίας βιοαντιδραστήρια» [Chisti, 2007]. Μεγάλο είναι το ενδιαφέρον το οποίο πρόσφατα αναπτύχθηκε σχετικά με την παραγωγή βιοκαυσίμων από μικροάλλα τα οποία μπορεί να περιέχουν φυτικό έλαιο σε ποσοστό έως και 80% επί του συνόλου της ξηρής βιομάζας. Ωστόσο τα συνήθη επίπεδα του φυτικού ελαίου κυμαίνονται από 20 έως 50% [Spolaroe et al., 2006]. Η ανάπτυξη των μικροαλγών, όταν ευδοκιμήσουν οι κατάλληλες συνθήκες, γίνεται με μεγάλη ταχύτητα με τον πληθυσμό τους να διπλασιάζεται κάθε είκοσι τέσσερις ώρες. Οι δυνατότητές τους για παραγωγή βιοκαυσίμων κυμαίνονται από 1200 έως 13500 λίτρα ανά στρέμμα, πράγμα που καθορίζεται από το είδος και τον τρόπο της καλλιέργειας. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι αντίστοιχες ποσότητες βιοκαυσίμου που παράγονται από ενεργειακές καλλιέργειες ελαιοκράμβης και ηλιάνθου αποδίδουν περίπου στα 100 λίτρα βιοκαυσίμου ανά στρέμμα [Chisti, 2007]. Τρία είναι τα βιοκαύσιμα τα οποία δύνανται να παραχθούν από τα μικροάλλα: (i) το μεθάνιο, το οποίο παράγεται με αναερόβια χώνευση της βιομάζας), (ii) το βιοντίζελ, το οποίο παράγεται με μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων της βιομάζας και τέλος (iii) το καθαρό καύσιμο υδρογόνο [Gavrilescu and Chisti, 2005, Kapdan and Kargi, 2006]. Ωστόσο και παρόλο τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα μικροάλλα, η παραγωγή βιοκαυσίμων με βάση αυτά δεν είναι προς το παρόν οικονομικά βιώσιμη [Davis et al., 2011].

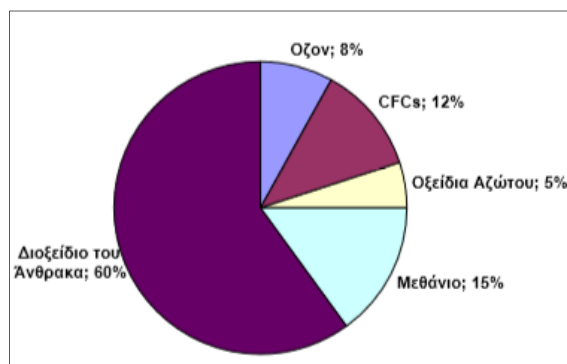
### **1.3 Οφέλη από την χρήση βιοκαυσίμων**

Η χρήση των βιοκαυσίμων συνεπάγεται αριθμό πλεονεκτημάτων, με το πιο σημαντικό εκ των οποίων να είναι η συμβολή τους στη μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος, ελαττώνοντας κυρίως τις συνολικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα που εκλύονται στην ατμόσφαιρα. Χρησιμοποιώντας βιοκαύσιμα η εξάρτηση από τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα μειώνεται, συμβάλλοντας έτσι στην αύξηση της ασφάλειας του ενεργειακού εφοδιασμού και

ταυτόχρονα παρέχουν και εναλλακτικές πηγές εισοδήματος στους αγρότες. Τα παραπάνω πλεονεκτήματα αναλύονται διεξοδικά στις επόμενες παραγράφους.

### 1.3.1 Ελάττωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης

Πριν από τον ερχομό της βιομηχανικής επανάστασης, η τιμή της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) στην ατμόσφαιρα του πλανήτη ανερχόταν στα 280 ppm. Ο ανθρώπινος πολιτισμός θέλοντας να αναπτυχθεί βιομηχανικά, άντλησε από την γη κοιτάσματα πετρελαίου και άνθρακα και τα χρησιμοποίησε ως καύσιμα για την κίνηση του βιομηχανικού πολιτισμού. Η καύση των εν λόγω ορυκτών κοιτασμάτων προσθέτει επιπλέον ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα από αυτή που φυσιολογικά εκλύεται χάρις στο φαινόμενο της αναπνοής των ζώων και των φυτών. Η υπερφόρτωση της ατμόσφαιρας με το διοξείδιο του άνθρακα, καθώς και με άλλα βιομηχανικά αέρια, προκαλεί υπερθέρμανση του πλανήτη. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου αν και είναι φυσικό, ωστόσο ενισχύεται από την ανθρώπινη δραστηριότητα, η οποία συμβάλλει στην αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου (Σχήμα 12).



**Σχήμα 12:** Η συμβολή των ανθρωπογενών ρύπων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου

### 1.3.2 Περιστολή των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα

Σε θεωρητικό επίπεδο τα βιοκαύσιμα κατά την καύση τους ανακυκλώνουν το διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα με τη φωτοσύνθεση κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του φυτού. Αντίθετα, η καύση των πετρελαιοειδών εκλύει στην ατμόσφαιρα επιπλέον ποσότητες του



αερίου, οι οποίες βρίσκονταν αδρανοποιημένες υπογείως για εκατομμύρια χρόνια. Στην πράξη όμως, η μείωση των εκπομπών από τα βιοκαύσιμα που προέρχονται από ενεργειακές καλλιέργειες είναι μικρότερη, γιατί η ανάπτυξη και η καλλιέργεια των ενεργειακών φυτών απαιτεί τη χρήση εκτός των άλλων και συμβατικών καυσίμων. Έτσι, για την αποτελεσματική περιβαλλοντική αξιολόγηση της παραγωγής βιοκαυσίμων από μια συγκεκριμένη πρώτη ύλη πρέπει να υπολογίσει κάποιος και τον Συντελεστή Ορυκτής Ενέργειας (ΣΟΕ) που ορίζεται ως ο λόγος της ενέργειας που περιέχεται στο παραγόμενο καύσιμο (εκροή) προς την ενέργεια που προέρχεται από ορυκτά καύσιμα και χρησιμοποιείται για την παραγωγή του καυσίμου (εισροή). Όσο μεγαλύτερος υπολογίζεται ο ΣΟΕ για την παραγωγή κάποιου καυσίμου, τόσο πιο δραστική θα είναι και η μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα που θα επιτευχθούν με την χρησιμοποίησή του. Ο ΣΟΕ στην περίπτωση της βενζίνης και του συμβατικού ντίζελ ανέρχεται σε 0.8, για την βιοαιθανόλη που παράγεται από καλαμπόκι είναι 1.36, για την βιοαιθανόλη που παράγεται από σιτάρι και σακχαρότευτλα είναι 2, για την βιοαιθανόλη που παράγεται από γλυκό σόργο είναι 2.2, για βιοντίζελ που παράγεται από ελαιοκράμβη είναι 2.5, για βιοντίζελ που παράγεται από σόγια είναι 3, για την βιοαιθανόλη που παράγεται από σακχαροκάλαμο είναι 8, για βιοντίζελ που παράγεται από φοινικέλαιο είναι 9. Ενδεικτικά η χρησιμοποίηση του βιοντίζελ από φυτικά έλαια ως καύσιμο μεταφοράς, μειώνει τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου κατά περίπου 68%.

### **1.3.3 Μείωση των τοξικών εκπομπών από τον κλάδο των μεταφορών**

Το συμβατικό ορυκτό ντίζελ και η βενζίνη αποτελούν μίγματα εκατοντάδων διαφορετικών υδρογονανθράκων, πολλοί από τους οποίους, όπως το βενζόλιο, το λουόλιο και το ξυλένιο, είναι τοξικοί και πτητικοί και απελευθερώνονται κατά την διάρκεια της καύσης τους. Άλλες τοξικές ενώσεις που απελευθερώνονται είναι το μονοξειδίο του άνθρακα, τα οξείδια του αζώτου, τα οξείδια του θείου και αιωρούμενα σωματίδια.

Η προσθήκη βιοντίζελ εντός του συμβατικού ορυκτού ντίζελ δε, μειώνει τις εκπομπές άκαυστων υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα. Σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις περιεκτικότητας βιοντίζελ εντός του μίγματος μειώνονται οι εκπομπές καπνού και σωματιδίων. Αύξηση παρατηρείται, κυρίως σε χαμηλά φορτία και στροφές του κινητήρα. Η εκπομπή των

οξειδίων του αζώτου έχει απασχολήσει πολλούς μελετητές με πληθώρα αναφορών σχετικά με την αύξηση των εκπομπών αυτών. Η μείωση ή αύξηση των οξειδίων του αζώτου εξαρτάται από τον κύκλο οδήγησης, τον κινητήρα, και την παρουσία ή όχι καταλύτη. Η χρήση του βιοντίζελ μειώνει τις εκπομπές πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, και αυξάνει τις εκπομπές ακρολεΐνης. Η θεματική ενότητα της εν λόγω παραγράφου εξετάζεται διεξοδικότερα και σε επόμενο κεφάλαιο.

#### **1.3.4 Μείωση της ενεργειακής εξάρτησης**

Κατά τη σύνοδο κορυφής της Λισσαβόνας το Μάρτιο του 2000, οι ηγέτες των κυβερνήσεων της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Ε.) συμφώνησαν σ' ένα νέο στρατηγικό στόχο για την Ε.Ε.: να την αναδείξουν στην ανταγωνιστικότερη οικονομία του κόσμου έως το 2010. Επίκεντρο της νέας ευρωπαϊκής ενεργειακής πολιτικής είναι ο κύριος στρατηγικός ενεργειακός στόχος ότι η Ε.Ε. θα πρέπει να μειώσει τις εκπομπές των αερίων θερμοκηπίου κατά 20% μέχρι το 2020, σε σύγκριση με τα επίπεδα του 1990. Για την επίτευξη του κεντρικού στρατηγικού στόχου, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή προτείνει παράλληλα, την επίτευξη τριών σχετιζόμενων στόχων, με ορίζοντα το 2020: βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης κατά 20%, αύξηση του ποσοστού διείσδυσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο ενεργειακό μίγμα στο επίπεδο του 20% και αύξηση του ποσοστού των βιοκαυσίμων στις μεταφορές στο 10% επί του συνολικού. Σύμφωνα με μελέτες για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος χρησιμοποιώντας εγχώρια βιομάζα θα χρειαζόταν το 15% της καλλιεργήσιμης γης της ευρωπαϊκής ένωσης το οποίο δεν αποτελεί αποτρεπτικό παράγοντα.

Στην Ελλάδα, με νόμο που ψηφίστηκε το Νοέμβριο του 2005 (ν.3423/2005) εναρμονίζεται η Εθνική Νομοθεσία προς την Κοινοτική Οδηγία. Τα βασικότερα σημεία του νόμου αυτού είναι: Ο καθορισμός της συμμετοχής των βιοκαυσίμων και των άλλων ανανεώσιμων καυσίμων στην ελληνική αγορά σε ποσοστό 5,75% του συνόλου της βενζίνης και του πετρελαίου που καταναλώνονται στον τομέα μεταφορών έως την 31η Δεκεμβρίου του 2010.

Η πολιτική της Ευρωπαϊκής Ένωσης σχετικά με τη προώθηση των βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών αντικατοπτρίζεται στις Οδηγίες 2009/28 και 2009/30 σύμφωνα με τις οποίες οι στόχοι για το έτος 2020 είναι αφενός μεν το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών να ανέλθει στο 10% (σε ενεργειακή βάση), και αφετέρου δε να μειωθούν κατά 6% τα αέρια του

θερμοκηπίου από καύσιμα που χρησιμοποιούνται στον τομέα των μεταφορών. Τα παραπάνω εμπλουτίζονται πλέον και με τις προτάσεις που έχει υποβάλλει πρόσφατα η ευρωπαϊκή επιτροπή αναφορικά με τον περιορισμό στο 5% ως το 2020 του ποσοστού των βασιζόμενων σε διατροφικές καλλιέργειες βιοκαυσίμων, καθώς και της αξιολόγησης αυτών με κριτήρια αειφορίας και επιπτώσεων από την έμμεση αλλαγή της χρήσης γης (ILUC). Σκοπός των τελευταίων είναι να προωθηθεί η ανάπτυξη των βιοκαυσίμων δεύτερης και μακροπρόθεσμα αυτών της τρίτης γενιάς, τα οποία δεν ανταγωνίζονται άμεσα προϊόντα προοριζόμενα για τη διατροφή και, ταυτόχρονα, είναι περισσότερο αειφόρα. Η ζήτηση του καυσίμου ντίζελ στην Ευρώπη εκτιμάται ότι θα αυξάνεται τουλάχιστον μέχρι το 2020, ενώ σε παγκόσμιο επίπεδο αναμένεται αύξηση της ζήτησης του συμβατικού ορυκτού ντίζελ κατά 85% μέχρι το 2040. Ταυτόχρονα όμως η Ε.Ε. συνεχίζει να είναι ελλειμματική στην παραγωγή συμβατικού ντίζελ πράγμα που συνεπάγεται ένα αρνητικό ισοζύγιο. Με βάση τα παραπάνω γίνεται κατανοητή η πολιτική που έχει ακολουθήσει η ευρωπαϊκή επιτροπή δίνοντας έμφαση κυρίως στην προώθηση του βιοντίζελ και γενικά των ανανεώσιμων υποκατάστατων του συμβατικού ντίζελ συγκριτικά με τα υπόλοιπα βιοκαύσιμα. Παρά το γεγονός της εισαγωγής των κριτηρίων αειφορίας ILUC και της σταδιακής ανάδυσσης των βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς, το βιοντίζελ είναι και θα συνεχίσει να αποτελεί για καιρό το κυριότερο βιοκαύσιμο για τις επίγειες μεταφορές. Η μέγιστη συνιστώμενη περιεκτικότητα σε βιοντίζελ στο καύσιμο ντίζελ ανέρχεται στο 7% κ.ο, (ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN590:2009) ενώ υπό το πρίσμα της περαιτέρω μείωσης των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα το ποσοστό υποκατάστασης έχει προταθεί να ανέλθει στο 10% κ.ο.

### **1.3.5 Ανάπτυξη της γεωργίας**

Με την εμφάνιση των βιοκαυσίμων στο προσκήνιο, η απειλούμενη με εγκατάλειψη των αγρών (μετά τη δραστική μείωση των επιδοτήσεων της νέας ΚΑΠ) ελληνική γεωργία (σιτηρά, καλαμπόκια, τεύτλα, ηλίανθος, καπνά, κ.ά.), απέκτησε ένα παράθυρο στην προοπτική διάσωσης της. Με αφορμή τη σχετική Οδηγία της Ε.Ε. για προώθηση των βιοκαυσίμων στον κλάδο των μεταφορών, ανοίγεται ένα μεγάλο πεδίο επιχειρηματικής δράσης που μπορεί να προσφέρει μεγάλη προστιθέμενη αξία στη γη και την εργασία του Έλληνα αγρότη. Στην παραγωγή βιοκαυσίμων από ειδικές καλλιέργειες φυτών μπορεί να βασιστεί το μέλλον της ελληνικής γεωργίας. Η νέα τάση που «καθοδηγεί» την ελληνική γεωργία είναι οι ενεργειακές καλλιέργειες

που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Κατά συνέπεια, οι παραδοσιακές καλλιέργειες μπορούν να μετατραπούν σε ενεργειακές. Το βιοντίζελ παράγεται από αγροτικά προϊόντα, όπως το ηλιέλαιο, το βαμβακέλαιο, ενώ το καπνέλαιο και το ντοματέλαιο αποτελούν πολλά υποσχόμενες εναλλακτικές πρώτες ύλες. Ο νόμος για τα βιοκαύσιμα είναι σαφής: προτεραιότητα για την κατανομή βιοκαυσίμων έχουν οι εταιρείες, οι οποίες χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη ελληνικά ενεργειακά φυτά. Για παράδειγμα, όσον αφορά στην κατανομή του 2007, ορίστηκε ότι στο τελευταίο τρίμηνο το 30% των βιοκαυσίμων που θα παραδώσουν οι εταιρείες αυτές, θα πρέπει να προέρχεται από ελληνικά ενεργειακά φυτά. Για την παρασκευή βιοαιθανόλης, σημαντικό ρόλο αναμένεται να παίζει ο γλυκός σόργος, που έχει υψηλότερη στρεμματική απόδοση σε βιοαιθανόλη από το ζαχαρότευτλο, ενώ μετά από δοκιμαστικές καλλιέργειες δείχνει να ευδοκιμεί και στην Ελλάδα.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

## Η Προέλευση και οι Ιδιότητες του Βιοντίζελ

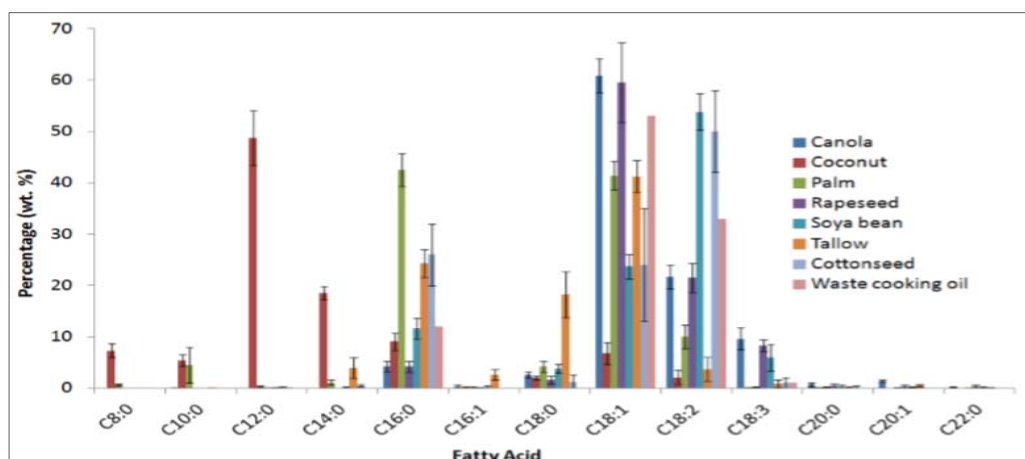
### 2.1 Η Χημική σύσταση του βιοντίζελ

Το συμβατικό ορυκτό ντίζελ αποτελείται από κεκορεσμένες αλυσίδες υδρογονανθράκων, μήκους 12 έως 18 ατόμων άνθρακα. Η πρώτη ύλη παραγωγής του βιοντίζελ από την άλλη, ήτοι τα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη ή εν γένει τα χρησιμοποιημένα ανακυκλωμένα τηγανέλαια, αποτελούνται κυρίως από τριγλυκερίδια, η περιεκτικότητα των οποίων κυμαίνεται από 90 έως 98%, μικρές ποσότητες μονογλυκεριδίων και διγλυκεριδίων καθώς επίσης και από ελεύθερα λιπαρά οξέα. Η ακριβής χημική σύσταση διαφέρει για τις διάφορες πρώτες ύλες παραγωγής του βιοντίζελ και είναι συνάρτηση του μήκους των αλυσίδων των τριγλυκεριδίων, του βαθμού ακορεστότητάς τους, καθώς επίσης και της παρουσίας λοιπών, χημικά ενεργών ενώσεων. Επιπροσθέτως, η χημική σύσταση των ελεύθερων λιπαρών οξέων αποκλίνει επίσης για διαφορετικές πρώτες ύλες παραγωγής βιοντίζελ και εξαρτάται από παράγοντες όπως οι κλιματικές συνθήκες, ο τύπος του εδάφους που λαμβάνει χώρα η καλλιέργεια των πρώτων υλών (ενεργειακά φυτά), η γενικότερη υγεία του ενεργειακού φυτού καθώς επίσης και το στάδιο της ανάπτυξης του ενεργειακού φυτού κατά το οποίο πραγματοποιείται η συγκομιδή. Για την περιγραφή και κατηγοριοποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων χρησιμοποιούνται δύο αριθμητικοί δείκτες: ο πρώτος εξ' αυτών δηλώνει τον συνολικό αριθμό των ατόμων άνθρακα που συμμετέχουν στην δημιουργία της αλυσίδας του λιπαρού οξέως ενώ ο δεύτερος αντιπροσωπεύει το πλήθος των διπλών δεσμών και αποτελεί έως εκ τούτου ένα μέτρο της ακορεστότητας του λιπαρού οξέως. Παραδείγματος χάριν, το ολεϊκό λιπαρό οξύ συμβολίζεται με 18:1 μιας και η αλυσίδα του αποτελείται από 18 άτομα άνθρακα κι εμπεριέχει έναν διπλό δεσμό μεταξύ ατόμων άνθρακα (C=C). Τα λιπαρά οξέα που απαντώνται συνηθέστερα στα διάφορα δείγματα βιοντίζελ ποικίλης προέλευσης καταγράφονται στον Πίνακα 2 που παρατίθεται παρακάτω. Η χημική σύσταση του βιοντίζελ που παράγεται από διαφορετικές

πρώτες ύλες διαφοροποιείται έντονα, τόσο όσον αφορά στο είδος των λιπαρών οξέων που εμπεριέχει όσο και στις αντίστοιχες περιεκτικότητες αυτών (Σχήμα 13).

**Πίνακας 2:** Η συστηματική ονομασία και η χημική σύσταση των λιπαρών οξέων που απαντώνται συνηθέστερα στο βιοντίζελ ποικίλης προελεύσεως.

Είδος λιπαρού οξέως	Χημική σύσταση
Καρυλικό [8:0]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Καπρικό [10:0]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Λαουρικό [12:0]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Μυριστικό [14:0]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Μυριστολεϊκό [14:1]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \text{CH}=\text{CH} (\text{CH}_2)_5 \text{COOH}$
Πενταδεκανοϊκό [15:0]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$
Παλμιτικό [16:0]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Παλμιτολεϊκό [16:1]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6 \text{CH}=\text{CH} (\text{CH}_2)_6 \text{COOH}$
Επταδεκανοϊκό [17:0]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$
Στεατικό [18:0]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Ολεϊκό [18:1]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{CH}=\text{CH} (\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$
Λινελαϊκό [18:2]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$
Λινολενικό [18:3]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$
Αραχιδικό [20:0]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Βεχενικό [22:0]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Ερουσικό [22:1]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9 \text{CH}=\text{CH} (\text{CH}_2)_9 \text{COOH}$
Λιγνοκερικό [24:0]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$



**Σχήμα 13:** Η περιεκτικότητα (%) του βιοντίζελ ποικίλης προελεύσεως στα διάφορα στελέχη λιπαρών οξέων. [M.I. Jahirul et al., 2013]

## 2.2 Πρώτες ύλες παραγωγής βιοντίζελ

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του βιοντίζελ κατηγοριοποιούνται σε τέσσερις ευρύτερες ομάδες:

- I. Φυτικά έλαια προερχόμενα από βρώσιμες καλλιέργειες. Τυπικά παραδείγματα του είδους αυτού της πρώτης ύλης παραγωγής βιοντίζελ περιλαμβάνουν την ελαιοκράμβη, την σόγια, τον ηλίανθο, τον κοκοφοίνικα, την ινδική καρύδα κτλ.
- II. Φυτικά έλαια προερχόμενα από μη βρώσιμες καλλιέργειες. Τυπικά παραδείγματα του είδους αυτού της πρώτης ύλης παραγωγής βιοντίζελ περιλαμβάνουν το φυτό *Calophyllum inophyllum*, το φυτό *Moringa oleifera*, το φυτό *Sterculia foetida* κτλ.
- III. Απορρίμματα ελαίων, χρησιμοποιημένα τηγανέλαια καθώς επίσης και ανακυκλωμένα έλαια.
- IV. Ζωικά λίπη όπως το λαρδί, το βόειο λίπος, το λίπος πουλερικών και το ιχθυέλαιο.

Είναι γνωστά περισσότερα από 350 είδη καλλιεργειών, βρώσιμων και μη, που αποδίδουν φυτά των οποίων τα έλαια είναι κατάλληλα για την παραγωγή βιοντίζελ. Κάποια από τα βρώσιμα ενεργειακά φυτά είναι η ελαιοκράμβη, η σόγια, ο κοκοφοίνικας, ο ηλίανθος, το κάρδαμο, το φιστίκι, το φυτό *Jatropha* κτλ. Κάποια από τα μη βρώσιμα φυτικά είδη από τα οποία δύναται να παραχθεί βιοντίζελ είναι τα φυτά *Calophyllum inophyllum*, *Moringa oleifera*, *Sterculia foetida*, το βαμβάκι κτλ. Ωστόσο, οι φυσικές και οι χημικές ιδιότητες του παραγόμενου βιοντίζελ διαφοροποιούνται έντονα συναρτήσει του είδους της χρησιμοποιούμενης πρώτης ύλης, της γεωγραφίας του τόπου καλλιέργειας αυτής και των καλλιεργητικών μεθόδων και πρακτικών που χρησιμοποιούνται για την καλλιέργεια των ενεργειακών φυτών. Η διαφοροποίηση των φυσικών και των χημικών ιδιοτήτων του διαφορετικής προέλευσης βιοντίζελ οφείλεται στην διαφορετική χημική σύσταση των παραγομένων από τα ενεργειακά φυτά ελαίων, τα οποία αποτελούν ουσιαστικά την πρώτη ύλη από την οποία το βιοντίζελ παρασκευάζεται. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των πρώτων υλών είναι με άλλα λόγια καθοριστικής σημασίας παράγοντες για τις ιδιότητες που θα διαθέτει εν τέλει το παρασκευαζόμενο βιοντίζελ. Η χημική σύσταση των φυτικών ελαίων δε, ήτοι το είδος των περιεχόμενων λιπαρών οξέων καθώς επίσης και οι αντίστοιχες περιεκτικότητές τους, εξαρτάται άμεσα από το είδος της φυτικής καλλιέργειας και

τον τρόπο που η τελευταία υλοποιείται.

Στον Πίνακα 3 που παρατίθεται στην συνέχεια καταγράφονται οι περιεκτικότητες στα διάφορα στελέχη λιπαρών οξέων για βιοντίζελ που η παραγωγή του έχει γίνει από ποικίλες πρώτες ύλες.

Ο Πίνακας 4 καταγράφει τις αποκλίσεις στις ιδιότητες που παρατηρούνται στις διάφορες πρώτες ύλες παραγωγής βιοντίζελ, τόσο βρώσιμες όσο και μη, συμπεριλαμβανομένων των: *Calophyllum inophyllum* (CCIO), *Jatropha curcas* (CJCO), *Sterculia foetida* (CSFO), *Croton megalocarpus* (CCMO), *Moringa oleifera* (CMOO), ινδική καρύδα (CCO), φοινικέλαιο (CPaO), Canola (CCaO) και σόγια (CSO).



**Πίνακας 3:** Οι περιεκτικότητες (%) του ποικίλης προελεύσεως βιοντίζελ στα διάφορα στελέχη μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων FAMES.

Στέλεχος λιπαρού οξέως	Μοριακό βάρος	Φοίνικας	Ηλίανθος	Ινδ. Καρύδα	Σόγια	Ελαιοκράμβη	Φιστίκι	Jatropha	Βαμβάκι	Pongamia	Βόειο λίπος	Λαρδί
[12:0]	200	–	0.5	46.5	–	–	–	0.1	–	–	–	0.4
[14:0]	228	1	0.2	19.2	0.1	–	0.3	0.1	–	–	–	2.3
[16:0]	256	42.8	4.8	9.8	11	3.49	12.3	14.6	28.7	9.8	23.3	29.6
[16:1]	254	–	0.8	–	0.1	–	–	0.6	–	–	0.1	20
[18:0]	284	4.5	5.7	3	4	0.85	4.6	7.6	0.9	6.2	19.3	20
[18:1]	282	40.5	20.6	6.9	23.4	64.4	53.6	44.6	13	72.2	42.4	33.2
[18:2]	280	10.1	66.2	2.2	53.2	22.3	29	31.9	57.4	11.8	2.9	13.1
[18:3]	278	0.2	0.8	–	7.8	8.23	0.1	0.3	–	–	0.9	1.5
[20:0]	312	–	0.4	–	0.3	–	–	0.3	–	–	–	–
[22:0]	340	–	–	–	0.1	–	–	–	–	–	–	–
[22:1]	338	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
[24:0]	368	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

**Πίνακας 4:** Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των ποικίλων (δυνητικών) πρώτων υλών παραγωγής βιοντίζελ.

<b>Ιδιότητα</b>	<b>CCIO</b>	<b>CJCO</b>	<b>CSFO</b>	<b>CMOO</b>	<b>CCMO</b>	<b>CCO</b>	<b>CPaO</b>	<b>CSO</b>	<b>CCaO</b>
<b>Κινηματικό ιξώδες στους 40°C</b>	55.677	48.091	75.913	43.468	29.844	27.640	41.932	31.739	35.706
<b>Κινηματικό ιξώδες στους 100°C</b>	9.5608	9.1039	13.608	9.0256	7.2891	5.9404	8.496	7.6295	8.518
<b>Δυναμικό ιξώδες στους 40 °C</b>	51.311	43.543	69.408	38.997	27.157	25.123	37.731	28.796	32.286
<b>Δείκτης ιξώδους (VI)</b>	165.4	174.1	184.8	195.2	224.2	168.5	185.0	223.2	213.5
<b>Σημείο ανάφλεξης (°C)</b>	236.5	258.5	246.5	263.0	235.0	264.5	254.5	280.5	290.5
<b>Σημείο CFPP (°C)</b>	26	21	29	18	10	22	23	13	15
<b>Πυκνότητα στους 15 °C (gr/cm)</b>	0.951	0.915	0.937	0.8971	0.910	0.9089	0.8998	0.9073	0.9042
<b>Ειδικό βάρος στους 15 °C</b>	0.952	0.9157	0.938	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
<b>Τιμή οξέως (mg KOH/g ελαίου)</b>	41.74	17.63	9.49	8.62	12.07	N/D	N/D	N/D	N/D
<b>Θερμιδικό περιεχόμενο (KJ/Kg)</b>	38,511	38,961	39,793	N/D	N/D	37,806	39,867	39,579	39,751
<b>Διάβρωση ταινίας χαλκού (3 ώρες στους 50 °C)</b>	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a
<b>Δείκτης διάθλασης</b>	1.4784	1.4652	1.4651	1.4661	1.4741	1.4545	1.4642	1.4725	1.4710
<b>Απορροφητικότητα (abs)</b>	0.460	0.209	0.574	0.160	0.058	0.04	0.199	0.186	0.202
<b>Περίοδος διέγερσης σε ώρες στους 110 °C</b>	0.23	0.32	0.15	41.75	0.14	6.93	0.08	6.09	5.64

## **2.3 Η επίδραση της χημικής σύστασης του βιοντίζελ επάνω στις ιδιότητες του ως καύσιμο θερμοκινητήρων**

Οι ιδιότητες του βιοντίζελ σαν καύσιμο θερμοκινητήρων εξαρτώνται άμεσα από την σύνθεσή του σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων FAMES, καθώς επίσης κι από την ύπαρξη προσμίξεων δευτερευόντων συστατικών εντός αυτού. Καθώς οι διάφορες πρώτες ύλες παραγωγής βιοντίζελ διαθέτουν διαφορετική χημική σύσταση και διαφορετικές ποσότητες προσμίξεων, το βιοντίζελ που παράγεται από αυτές θα έχει έως εκ τούτου και διαφορετικές ιδιότητες, όσον αφορά στην συμπεριφορά του σαν καύσιμο θερμοκινητήρων. Κάποιες από τις σημαντικές ιδιότητες του βιοντίζελ που επηρεάζονται από την διακύμανση της χημικής σύστασης των ποικίλων πρώτων υλών παραγωγής του περιλαμβάνουν την σταθερότητα οξείδωσης, την συμπεριφορά του σε χαμηλές θερμοκρασίες, το κινηματικό ιξώδες, τις εκπομπές καυσαερίων, τον αριθμό κετανίου και το ενεργειακό περιεχόμενο. Τα δευτερεύοντα δε συστατικά απαντώνται με φυσικό τρόπο μέσα στα φυτικά έλαια και στα ζωικά λίπη και περιλαμβάνουν τοκοφερόλες, φωσφολιπίδια, στερυλογλυκοζίτες, χλωροφύλλη, λιποδιαλυτές βιταμίνες και υδρογονάνθρακες (π.χ. αλκάνια, σκουαλένια, καροτένια και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες) [Gunstone et al., 2004]. Στο Παράρτημα παρατίθενται οι χημικοί τύποι των ενώσεων αυτών.

Στις παραγράφους που ακολουθούν παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίον η προέλευση του βιοντίζελ, δηλαδή η πρώτη ύλη από την οποία αυτό έχει προέλθει, επηρεάζει τα φυσικοχημικά του χαρακτηριστικά και τις ιδιότητές του σαν καύσιμο θερμοκινητήρων.

### **2.3.1 Οξειδωτική σταθερότητα**

Η σταθερότητα έναντι της οξείδωσης είναι μια από τις περισσότερο σημαντικές ιδιότητες ενός καυσίμου εξαιτίας του εξαιρετικά αρνητικού αντίκτυπου του εν λόγω φαινομένου στην συμπεριφορά του σαν καύσιμο θερμοκινητήρων. Η οξειδωτική σταθερότητα του βιοντίζελ είναι σε γενικές γραμμές υποδεέστερη συγκρητικά με αυτήν του συμβατικού ορυκτού ντίζελ, και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την προέλευση του βιοντίζελ, ήτοι από το ενεργειακό φυτό του οποίου το έλαιο έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή του. Καθώς η χημική σύσταση του

βιοντίζελ διαφοροποιείται ανάλογα με την πρώτη ύλη παραγωγής του, τα ποικίλης προελεύσεως βιοντίζελ παρουσιάζουν αποκλίσεις όσον αφορά στην σταθερότητά τους έναντι της οξείδωσης.

Στην δημοσιευμένη πειραματική εργασία των J.Pullen και K.Saeed εξετάστηκε ο τρόπος με τον οποίον η προέλευση του βιοντίζελ επηρεάζει την οξειδωτική σταθερότητά του. Οι ερευνητές αρχικά παρασκεύασαν δώδεκα συνολικά διαφορετικά δείγματα βιοντίζελ από τα έλαια διαφόρων φυτικών πρώτων υλών: ηλιέλαιο (SN), ελαιοκράμβη (R), κραμβέλαιο ψυχρής έκθλιψης (CPR), φοινικέλαιο (P#2), αραχιδέλαιο (G), σησαμέλαιο (SES), κουκούτσια σταφυλιού (GR), αραβοσιτέλαιο (CN), σογιέλαιο (S#2), έλαιο από τους καρπούς του θάμνου *Jatropha* (J#2), ελαιόλαδο (O), και χρησιμοποιημένο τηγανέλαιο (UCO). Επιπλέον παρασκευάστηκαν δύο επιπλέον δείγματα βιοντίζελ από ζωικές πρώτες ύλες: λαρδί (LME) και βόειο λίπος (TME). Στο πείραμα τέλος χρησιμοποιήθηκαν και τέσσερα εμπορικά είδη βιοντίζελ για λόγους σύγκρισης: έλαιο ινδικής καρύδας (C), φοινικέλαιο (P#1), σογιέλαιο (S#1), έλαιο από τους καρπούς του θάμνου *Jatropha* (J#1).

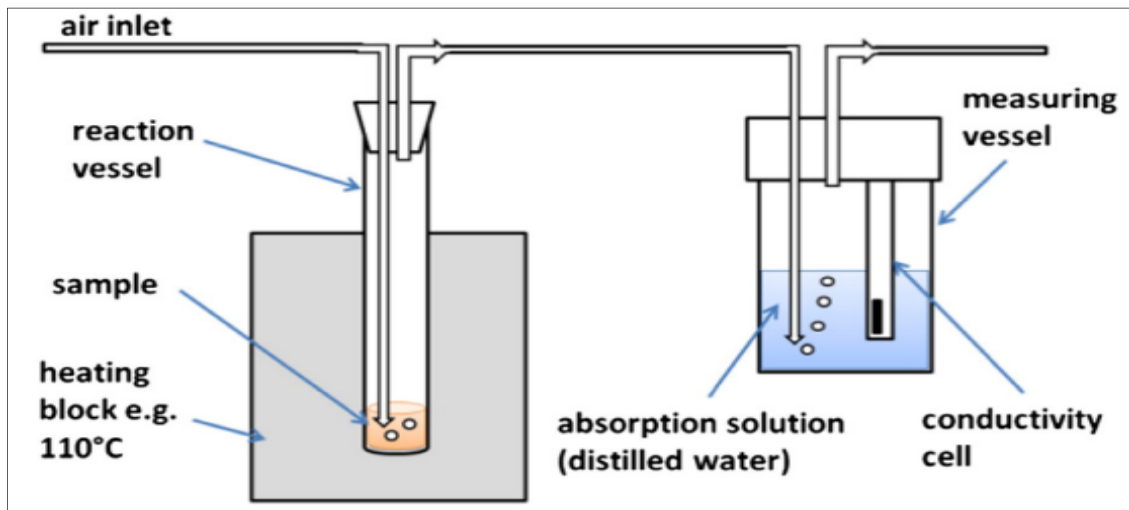
Προκειμένου να διασφαλιστεί ότι το υγρασιακό περιεχόμενο των παρασκευαζόμενων δειγμάτων δεν υπερβαίνει τα 500 ppm, τα δείγματα υποβλήθηκαν σε ογκομετρική ανάλυση με την χρήση ενός κουλομετρητή Karl-Fischer και σύμφωνα με την αντίστοιχη πρότυπη μεθοδολογία EN ISO 12937. Στην συνέχεια τα δείγματα εξαναγκάστηκαν να διέλθουν διαμέσου ενός χάρτινου φίλτρου προκειμένου να απομακρυνθούν οι διάφορες προσμίξεις σωματιδίων ενώ τέλος τα δείγματα τοποθετήθηκαν μέσα σε αεροστεγή δοχεία χωρίς την παρουσία φωτός. Η ακριβής χημική σύσταση των δειγμάτων βιοντίζελ, ήτοι τα στελέχη των λιπαρών οξέων που εμπεριέχονται και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους, προσδιορίστηκαν με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας (GC). Η χημική σύσταση των συνολικά δεκαοκτώ δειγμάτων βιοντίζελ της εν λόγω εργασίας παρατίθεται στον Πίνακα 5 που έπεται στην συνέχεια.

Η σταθερότητα έναντι της οξείδωσης των δειγμάτων του βιοντίζελ εκτιμήθηκε με την διεξαγωγή ενός τεστ Rancimat σύμφωνα με την πρότυπη μεθοδολογία EN 14112, με την χρήση της μετρητικής συσκευής 873 Biodiesel Rancimat και με την περίοδο διέγερσης των δειγμάτων να προσδιορίζεται σε ώρες. Η σχηματική αναπαράσταση της μετρητικής διάταξης παρατίθεται στο Σχήμα 14 που ακολουθεί. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε από τους συγγραφείς για την διεξαγωγή του τεστ Rancimat ήταν η εξής: αρχικά, το μάζας τριών γραμμαρίων δείγμα του βιοντίζελ θερμαίνεται στους 110 °C και δέχεται ρεύμα διερχόμενου αέρα σταθερής ογκομετρικής παροχής δέκα λίτρων ανά ώρα.

**Πίνακας 5:** Περιεκτικότητες (%) μάζα προς μάζα των δεκαοκτώ δειγμάτων βιοντίζελ ποικίλης προελεύσεως στα διάφορα στελέχη λιπαρών οξέων. [J. Pullen και K. Saeed]

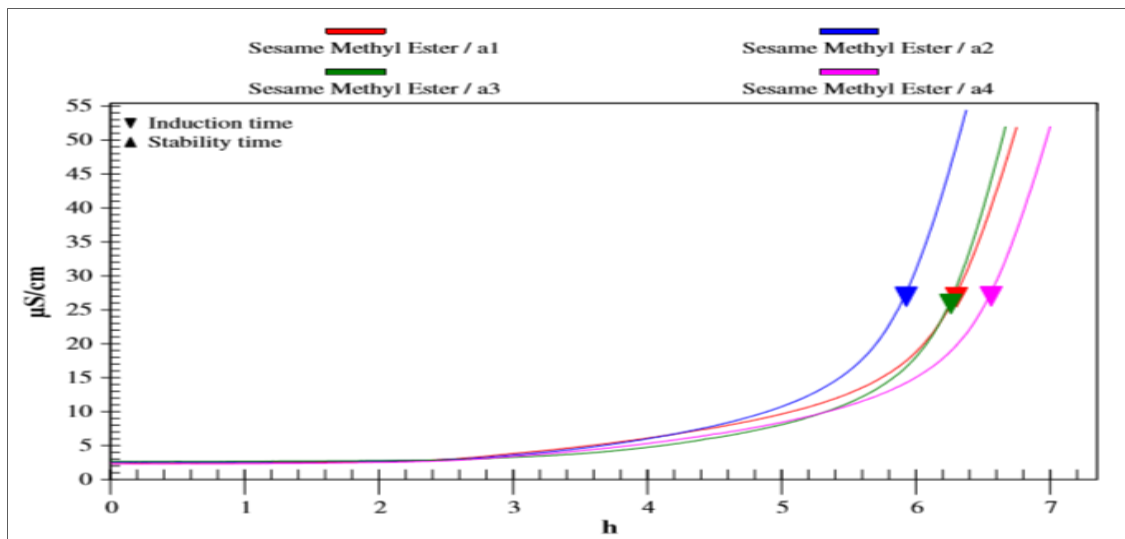
Στέλεχος λιπαρού οξέως	P#1	P#2	S#2	S#1	C	R	CPR	SN	CN	O	G	GR	SES	J#1	J#2	UCO	LME	TM
[8:0]					6.6													
[10:0]					5.1													
[12:0]					42.2													
[14:0]	1.0	1.0	0.1	0.1	15.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	1.1	2.6
[16:0]	32.7	42.5	10.5	10.0	9.0	6.6	4.6	6.1	10.9	10.6	7.7	7.4	10.1	13.5	13.5	11.2	21.2	19.8
[18:0]	3.6	4.4	4.0	3.9	2.8	2.2	1.6	4.2	3.8	3.2	2.0	3.8	4.0	5.6	5.6	3.1	13.2	17.0
[18:1]	47.4	39.5	23.8	26.4	10.4	49.1	59.2	24.6	26.2	75.3	57.2	24.7	37.8	38.4	38.4	45.0	34.0	34.4
[18:2]	13.3	10.7	52.4	53.8	6.9	30.1	18.5	62.6	50.1	7.4	24.1	61.8	45.1	40.7	40.7	31.2	8.7	1.6
[18:3]	0.5	0.3	7.1	3.9	0.6	7.4	10.5	0.3	5.5	0.7	0.3	0.4	0.7	0.3	0.3	4.9	2.0	0.2
[20:0]	0.4	0.4	0.4	0.3	0.1	0.5	0.6	0.3	0.4	0.4	1.0	0.3	0.5	0.2	0.2	0.4	0.2	0.1
[22:0]			0.4	0.5	0.6	0.4	0.3	0.7	0.5	0.2	2.8	0.5	0.2			0.4		
[22:1]					0.3	1.5	0.0	0.0	0.4	0.3	0.0				0.4			
[24:0]			0.2		0.2	0.3	0.3	0.3		1.9	0.3	0.2			0.3			
[άλλο]	1.1	1.2	1.1	1.1	0.4	3.1	2.8	0.8	2.2	1.7	2.6	0.7	1.3	1.2	1.2	2.8	19.6	24.4

Εντός του ρεύματος του διερχόμενου αέρα εμπεριέχονται πτητικά υδροδιαλυτά καρβοξυλικά οξέα βραχείας αλυσίδας (τα οποία αποτελούν και τα δευτερογενή προϊόντα της οξείδωσης) τα οποία κι αρχικά εμπεριέχονται σε ένα διάλυμα αποσταγμένου νερού, εντός μιας μικρής δεξαμενής. Η αγωγιμότητα του διαλύματος αποσταγμένου νερού μετρήθηκε συνεχώς, σε πραγματικό χρόνο, σε  $\mu\text{S}/\text{cm}$  μέσω ενός κατάλληλα εγκατεστημένου ηλεκτροδίου, όπως σχηματικά παριστάνεται και στο Σχήμα 15 παρακάτω. Μια αύξηση στην αγωγιμότητα του διαλύματος αποσταγμένου νερού συνεπάγεται πως η οξείδωση του δείγματος έχει ξεκινήσει.



**Σχήμα 14:** Σχηματική αναπαράσταση της μετρητικής διάταξης του τεστ Rancimat που διεξήγαγαν οι J.Pullen και K.Saeed για την εκτίμηση της περιόδου διέγερσης της οξείδωσης των δειγμάτων βιοντίζελ ποικίλης προελεύσεως.

Η περίοδος διέγερσης της οξείδωσης του δείγματος, η οποία είναι το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί έως ότου η αγωγιμότητα του διαλύματος να φτάσει στην μέγιστη τιμή της, υπολογίστηκε αυτόματα από το λογισμικό που συνοδεύει την συσκευή Rancimat από την δεύτερη παράγωγο της αγωγιμότητας ως προς τον χρόνο (Σχήμα 15).

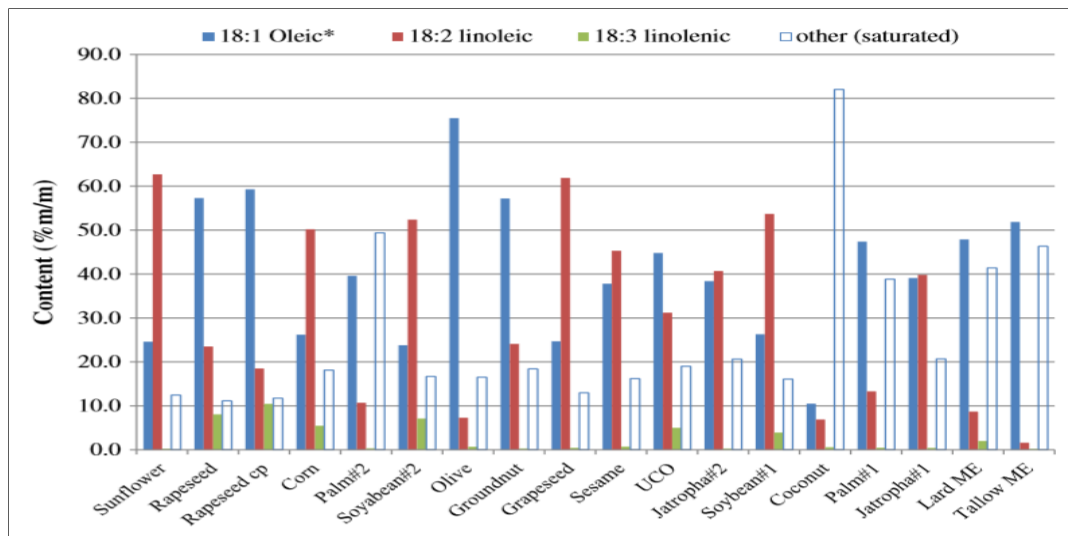


**Σχήμα 15:** Τέσσερις διαφορετικές εκτιμήσεις της αγωγιμότητας ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) του αποσταγμένου διαλύματος που ανακτήθηκαν από το λογισμικό της συσκευής Rancimat και αφορούν το δείγμα βιοντίζελ που έχει παρασκευαστεί από σησαμέλαιο (SES). Η περίοδος διέγερσης του δείγματος υπολογίζεται σαν τον αριθμητικό μέσο όρο των τεσσάρων εκτιμήσεων.

Από τον Πίνακα 6 είναι ξεκάθαρη η αποκλίνουσα χημική σύσταση των διαφόρων δειγμάτων βιοντίζελ ποικίλης προελεύσεως. Σε όλα τα δείγματα βιοντίζελ που εξετάστηκαν, πλην αυτού από κοκοφοίνικα, τα κύρια λιπαρά οξέα που εμπεριέχονται είναι: παλμιτικό [16:0] του οποίου η περιεκτικότητα κυμαίνεται από 6.1% στο βιοντίζελ που έχει παραχθεί από ελαιοκράμβη (R), έως 42% στο βιοντίζελ που έχει παραχθεί από φοινικέλαιο (P#2), στεατικό [18:0] του οποίου η περιεκτικότητα κυμαίνεται από 1.6% στο βιοντίζελ που έχει παραχθεί από κραμβέλαιο ψυχρής έκθλιψης (CPR), έως 17% στο βιοντίζελ που έχει παραχθεί από ζωικό λίπος (TM), ολεϊκό [18:1] του οποίου η περιεκτικότητα κυμαίνεται από 10.4% στο βιοντίζελ που έχει παραχθεί από ινδική καρύδα (C), έως 75.3% στο βιοντίζελ που έχει παραχθεί από ελαιόλαδο (O), λινελαϊκό [18:2] του οποίου η περιεκτικότητα κυμαίνεται από 1.6% στο βιοντίζελ που έχει παραχθεί από ζωικό λίπος (TM), έως 62.6% στο βιοντίζελ που έχει παραχθεί από ηλιέλαιο (SN) και λινολενικό [18:3] του οποίου η περιεκτικότητα κυμαίνεται από 0.3% στο βιοντίζελ που έχει παραχθεί από φοινικέλαιο (P#2), έως 10.5% στο βιοντίζελ που έχει παραχθεί από κραμβέλαιο ψυχρής έκθλιψης (CPR). Τα υπόλοιπα σελέχη λιπαρών οξέων εμπεριέχονται σε γενικές γραμμές σε μικρότερες ποσότητες, όχι περισσότερο από μερικές μονάδες ανά μάζα επί τοις εκατό. Εξαιρέση αποτελεί το βιοντίζελ που έχει παρασκευαστεί από κοκοφοίνικα (C) όπου σε αντίθεση

με τα υπόλοιπα 17 δείγματα βιοντίζελ παρουσιάζει σημαντικά διαφορετική απ' αυτά χημική σύσταση εξαιτίας της παρουσίας σημαντικών ποσοτήτων λιπαρών οξέων βραχείας αλυσίδας (μυριστικό [14:0], λαουρικό [12:0], καπρικό [10:0] και καπρυλικό [8:0]). Τα δε δείγματα βιοντίζελ που παρασκευάστηκαν από ζωικά λίπη, ήτοι το λαρδί (LME) και το βόειο λίπος (TM) βρέθηκαν να εμπεριέχουν μεγαλύτερες ποσότητες στεαρικού [18:0], ελαϊδικού [18:1] και παλμιτελαϊκού [16:1] λιπαρού οξέως. Τα δείγματα βιοντίζελ παρασκευασμένα από τα φυτικά έλαια κοκοφοίνικα (#P1), ελαιοκράμβης (R), ελαιόλαδου (O), αραχιδέλαιου (G), UCO, λαρδί (LME) και βόειο λίπος (TM) βρέθηκαν να εμπεριέχουν σε μεγάλη πλειοψηφία ολεϊκό λιπαρό οξύ [18:1], ενώ αντίθετα στα δείγματα βιοντίζελ που παρασκευάστηκαν από σογιέλαιο (S#2), ηλιέλαιο (SN), αραβοσιτέλαιο (CN) και κουκούτσια σταφυλιού (GR) κυριαρχεί σε περιεκτικότητα το λινελαϊκό λιπαρό οξύ [18:2]. Τα δείγματα βιοντίζελ που παρασκευάστηκαν από σουσάμι (SES) και από τους καρπούς του θάμνου *Jatropha* (J#2) βρέθηκαν να εμπεριέχουν παρόμοιες ποσότητες τόσο σε ολεϊκό λιπαρό οξύ [18:1] όσο και σε λινελαϊκό λιπαρό οξύ [18:2]. Επιπλέον, όλα τα δείγματα βιοντίζελ ποικίλης προέλευσης που εξετάστηκαν βρέθηκαν να συμμορφώνονται με την αντίστοιχη προδιαγραφή του ποιοτικού προτύπου EN 14214 αφού η περιεκτικότητά τους σε λινολενικό λιπαρό οξύ [18:3] δεν ξεπέρασε το 12% μάζα προς μάζα. Την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε λινολενικό λιπαρό οξύ (ίση με 10.5% μάζα προς μάζα) κατείχε το βιοντίζελ από κραμβέλαιο ψυχρής έκθλιψης (CPR), ακολουθούμενο από το βιοντίζελ από ελαιοκράμβη (R) με 8.1%, το βιοντίζελ από σογιέλαιο (S#2) με 7.1%, βιοντίζελ από αραβοσιτέλαιο (CN) με 5.5%, το βιοντίζελ από χρησιμοποιημένο τηγανέλαιο (UCO) με 5% και το βιοντίζελ που έχει παραχθεί από εμπορικό σογιέλαιο (S#1) με 3.9%. Η περιεκτικότητα σε λινολενικό λιπαρό οξύ [18:3] όλων των υπολοίπων δειγμάτων βιοντίζελ που εξετάστηκαν ανήλθε σε επίπεδα κάτω του 1% μάζα προς μάζα. Τέλος, η περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρα κανενός από τα εξεταζόμενα δείγματα βιοντίζελ δεν ξεπέρασε το 4% και έως εκ τούτου όλα τα δείγματα βρέθηκαν να συμμορφώνονται με την αντίστοιχη προδιαγραφή του ποιοτικού προτύπου EN 14214. Άλλωστε, η συγκεκριμένη προδιαγραφή λειτουργεί σαν μέσον αποκλεισμού των υπερευαίσθητων στην οξειδωση λιπαρών οξέων όπως είναι παραδείγματος χάριν τα ιχθυέλαια.





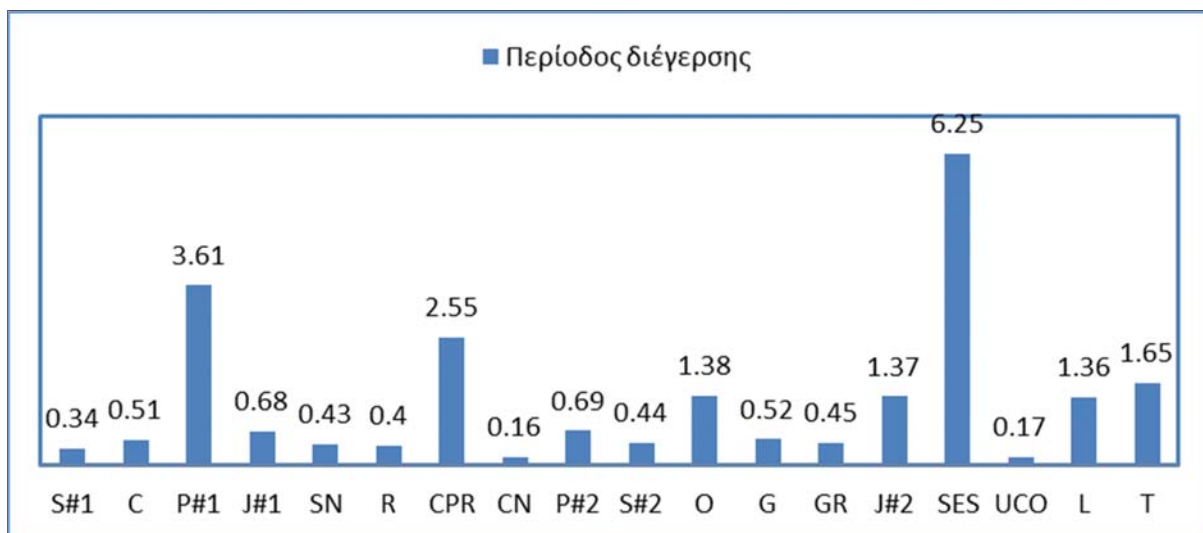
**Σχήμα 16:** Η περιεκτικότητα (% μάζα προς μάζα) των εξεταζόμενων από τους J. Pullen και K. Saeed δειγμάτων βιοντίζελ ποικίλης προελεύσεως στα κορεσμένα στελέχη λιπαρών οξέων.

Στο Σχήμα 16 παριστάνονται οι περιεκτικότητες των ακόρεστων λιπαρών οξέων (ολεϊκό, λινελαϊκό, λινολενικό) που εμπεριέχονται στα δεκαοκτώ εξεταζόμενα δείγματα βιοντίζελ ποικίλης προελεύσεως της εργασίας των J.Pullen και K.Saeed. Είναι εμφανές ότι το βιοντίζελ από ινδική καρύδα (C), το βιοντίζελ από φοινικέλαιο (P#2), το βιοντίζελ από λαρδί (LME) και το βιοντίζελ από ζωικό λίπος (TM) εμπεριέχουν τις μεγαλύτερες ποσότητες σε κορεσμένα λιπαρά οξέα. Αντιθέτως την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ακόρεστα λιπαρά οξέα παρουσίασαν το βιοντίζελ από ηλιέλαιο (SN), το βιοντίζελ από ελαιοκράμβη (R) και το βιοντίζελ από σταφύλι (GR).

Τα αποτελέσματα της εν λόγω εργασίας όσον αφορά στην οξειδωτική σταθερότητα αποδεικνύουν την μεγάλη εξάρτηση της περιόδου διέγερσης από την πρώτη ύλη, προϊόν της οποίας είναι το εκάστοτε δείγμα βιοντίζελ. Όλα τα δείγματα βιοντίζελ, πλην αυτό από σησαμέλαιο (SES) του οποίου η περίοδος διέγερσης ανήλθε στις 6.25 ώρες, απέτυχαν να εκπληρώσουν την αντίστοιχη προδιαγραφή που θέτει το ποιοτικό πρότυπο EN 14214, ήτοι μια ελάχιστη περίοδο διέγερσης τουλάχιστον έξι ωρών. Η πλειοψηφία των δειγμάτων βιοντίζελ για την ακρίβεια παρουσίασε πολύ μικρή περίοδο διέγερσης, μικρότερης της μιας ώρας. Την δεύτερη υψηλότερη περίοδο διέγερσης παρουσίασε το βιοντίζελ που παρασκευάστηκε από εμπορικό φοινικέλαιο (P#1) με 3.61 ώρες, σε αντίθεση με το από τους συγγραφείς παρασκευασμένο βιοντίζελ από φοινικέλαιο (P#2) που η περίοδος διέγερσής του ανήλθε στις

0.69 ώρες. Παρόμοια, η περίοδος διέγερσης του βιοντίζελ από ελαίου ελαιοκράμβης ψυχρής έκθλιψης (CPR) ανήλθε στις 2.55 ώρες ενώ αυτή του βιοντίζελ από κραμβέλαιο (R) ήταν 0.4 ώρες. Τέλος η περίοδος διέγερσης του εμπορικού δείγματος βιοντίζελ από καρπούς του θάμνου Jatropha (J#2) μετρήθηκε σε 1.37 ώρες σε αντίθεση με το αντίστοιχο παρασκευασμένο από τους συγγραφείς δείγμα (J#1) που μετρήθηκε στις 0.68 ώρες. Τέλος η περίοδος διέγερσης του εμπορικού δείγματος βιοντίζελ από τους καρπούς του θάμνου Jatropha (J#2) μετρήθηκε σε 1.37 ώρες σε αντίθεση με το αντίστοιχο παρασκευασμένο από τους συγγραφείς δείγμα (J#1) που μετρήθηκε στις 0.68 ώρες.

Η μεγάλη διαφορά όσον αφορά στην περίοδο διέγερσης οξείδωσης των παρασκευασμένων από τους συγγραφείς δειγμάτων βιοντίζελ σε σύγκριση με τα αντίστοιχα εμπορικά οφείλεται στην προσθήκη αντιοξειδωτικών που έχει λάβει χώρα στα τελευταία. Επιπλέον για τα δύο δείγματα βιοντίζελ από κραμβέλαιο, το κραμβέλαιο ψυχρής έκθλιψης (CPR), εξαιτίας της διαδικασίας παραγωγής του, διατηρεί σε περισσότερη ποσότητα και σε καλύτερη ποιότητα τα φυσικά αντιοξειδωτικά που εμπεριέχει η πρώτη ύλη σε σύγκριση με το ραφινρισμένο κραμβέλαιο. Επίσης, το γεγονός πως το δείγμα βιοντίζελ από σησαμέλαιο (SES) είναι πλούσιο στο φυσικό αντιοξειδωτικό τοκοφερόλη (βιταμίνη E) καθιστά το εν λόγω δείγμα βιοντίζελ περισσότερο σταθερό στην οξείδωση σε σύγκριση με τα υπόλοιπα.



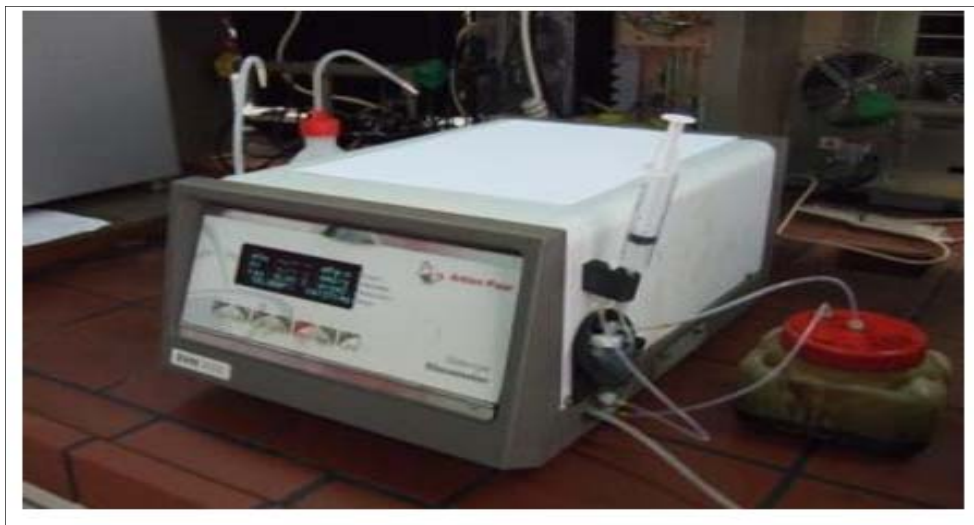
**Σχήμα 17:** Η περίοδος διέγερσης (ώρες) της οξείδωσης για τα 18 δείγματα βιοντίζελ ποικιλής προελεύσεως της εργασίας των J.Pullen και K. Saeed όπως αυτή προέκυψε από την διεξαγωγή του τεστ Rancimat.

Σε μια περισσότερο πρόσφατη εργασία, η G.C. Siontorou επιχείρησε την επέκταση του ποιοτικού προτύπου EN 14214 αφενός έτσι ώστε αυτό να δύναται να απολογηθεί για την ιδιαίτερη χημεία του βιοντίζελ, η οποία όπως αναφέρθηκε και πρωτύτερα διαφέρει σημαντικά από την αντίστοιχη των υδρογονανθράκων, και αφετέρου να είναι ικανό να καλύψει μια ευρεία γκάμα ειδικών θεμάτων ανάλυσης του βιοντίζελ όπως είναι παραδείγματος χάριν η σταθερότητα οξείδωσης. Σύμφωνα με την ερευνήτρια, η επιλογή της πρώτης ύλης παραγωγής του βιοντίζελ επηρεάζει σημαντικά την σταθερότητα οξείδωσής με δύο τρόπους: (α) μέσω των στελεχών των λιπαρών οξέων που περιέχει και της αντίστοιχης περιεκτικότητάς τους, και (β) μέσω της ποσότητας των φυσικών αντιοξειδωτικών ενώσεων που εμπεριέχονται στην πρώτη ύλη. Η σταθερότητα έναντι της οξείδωσης του βιοντίζελ επηρεάζεται κατά πολύ περισσότερο τόσο από την ποσότητα όσο και από την θέση των δι-αλλυλικών ομάδων μεθυλενίου (-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH-) που ευρίσκονται παραπλεύρως του διπλού δεσμού, από ότι από τον συνολικό αριθμό των διπλών δεσμών, όπως αυτός υπολογίζεται από τον βαθμό ιωδίου (iodine value). Τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, όπως παραδείγματος χάριν είναι το λινολενικό [18:3] και το λινελαϊκό [18:2] είναι έως εκ τούτου κατά πολύ περισσότερο επιρρεπή στο να υποστούν οξείδωση σε σχέση με τα λοιπά στελέχη λιπαρών οξέων. Βιοντίζελ το οποίο έχει παραχθεί από πρώτη ύλη υψηλής περιεκτικότητας στα εν λόγω ακόρεστα λιπαρά οξέα είναι κι αυτό με την σειρά του ασταθές όσον αφορά το φαινόμενο της οξείδωσης. Η κατάταξη των ακόρεστων λιπαρών οξέων ως προς την ευαισθησία τους σχετικά με την οξείδωση έχει ως εξής: περισσότερο ευαίσθητο είναι το λινολενικό λιπαρό οξύ [18:3], ακολουθεί το λινελαϊκό [18:2] και τέλος το ολεϊκό [18:0]. Η αιτία εξαιτίας της οποίας τα ακόρεστα αυτά λιπαρά οξέα είναι τόσο ευαίσθητα στο να υποστούν οξείδωση είναι η χημική τους σύσταση και πιο συγκεκριμένα οι εξαιρετικά ευαίσθητες στην επίθεση των ελεύθερων ριζών περιοχές της χημικής αλυσίδας τους.

### 2.3.2 Κινηματικό ιξώδες

Οι υψηλές τιμές του κινηματικού ιξώδους ( $\nu$ ) σε ένα καύσιμο γενικά επιφέρουν σοβαρά προβλήματα στους θερμοκινητήρες, που το χρησιμοποιούν, κυρίως εξαιτίας του σχηματισμού εναποθέσεων [Knothe και Steidley, 2005a]. Τα φυτικά έλαια, ήτοι οι πρώτες ύλες από τις οποίες

παράγεται το βιοντίζελ, διαθέτουν πολύ υψηλό κινηματικό ιξώδες κι ως εκ τούτου δεν είναι κατάλληλα για χρήση σαν καύσιμα θερμοκινητήρων. Ωστόσο, μέσω των κατάλληλων χημικών διεργασιών τα φυτικά αυτά έλαια μετατρέπονται σε βιοντίζελ το οποίο διαθέτει χαμηλότερο κινηματικό ιξώδες περίπου κατά μια τάξη μεγέθους, όντας ελαφρώς υψηλότερο από αυτό του συμβατικού ορυκτού ντίζελ. Παραδείγματος χάριν, το κινηματικό ιξώδες του σογιέλαιου στους 40 °C είναι 23.30 mm<sup>2</sup>/s, ενώ το αντίστοιχο του παραγόμενου από σογιέλαιο βιοντίζελ είναι 4.13 mm<sup>2</sup>/s [Moser et al.,2008].



**Σχήμα 18:** Συσκευή μέτρησης του κινηματικού ιξώδους και της πυκνότητας

Το κινηματικό ιξώδες του βιοντίζελ επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από την πρώτη ύλη που έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή του εξαιτίας της διαφορετικής χημικής σύστασης των πρώτων υλών, ήτοι των στελεχών λιπαρών οξέων που περιέχουν και των αντίστοιχων περιεκτικότητων τους. Τα δομικά χαρακτηριστικά που επηρεάζουν το κινηματικό ιξώδες των φυτικών ελαίων και εν γένει του παραγόμενου βιοντίζελ είναι το μήκος της αλυσίδας των λιπαρών οξέων, ήτοι ο αριθμός των ατόμων άνθρακα, ο βαθμός ακορεστότητας και ο προσανατολισμός των διπλών δεσμών (C=C). Όπως φαίνεται κι από τον Πίνακα 7 που παρατίθεται παρακάτω, το κινηματικό ιξώδες αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα που εμπεριέχονται στα λιπαρά οξέα: το κινηματικό ιξώδες του λαουρικού λιπαρού οξέως [12:0] παραδείγματος χάριν ισούται με 2.43 mm<sup>2</sup>/s, το κινηματικό ιξώδες του μυριστικού

λιπαρού οξέως [14:0] ισούται με 3.30 mm<sup>2</sup>/s, το κινηματικό ιξώδες του παλμιτικού λιπαρού οξέως [16:0] ισούται με 4.38 mm<sup>2</sup>/s και το κινηματικό ιξώδες του στεατικού λιπαρού οξέως [18:0] ισούται με 5.85 mm<sup>2</sup>/s. Επιπλέον όσον αφορά στην επίδραση του βαθμού ακορεστότητας των λιπαρών οξέων, το κινηματικό ιξώδες ελαττώνεται με την αύξηση της ακορεστότητας. Το περισσότερο ακόρεστο λινολενικό λιπαρό [18:3] οξύ έχει ιξώδες ίσο προς 3.14 mm<sup>2</sup>/s, ενώ το ιξώδες των λιγότερο ακόρεστων λιπαρών οξέων [18:2] (λινελαϊκό) και [18:1] (ολεικό) ισούται με 3.65 και 4.51 mm<sup>2</sup>/s αντίστοιχα.

**Πίνακας 6:** Η εξάρτηση του κινηματικού ιξώδους ( $\nu$ ) από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των λιπαρών οξέων κι από τον βαθμό ακορεστότητάς τους. [Knothe και Steidley, 2005a]

Στέλεχος FAME	[12:0]	[14:0]	[16:0]	[18:0]	[18:1]	[18:2]	[18:3]
Κινηματικό ιξώδες (mm <sup>2</sup> /s)	2.43	3.30	4.38	5.85	4.51	3.65	3.14

### 2.3.3 Αριθμός Κετανίου

Ο αδιάστατος αριθμός κετανίου (CN) είναι ένας εκ των σημαντικότερων ποιοτικών δεικτών του βιοντίζελ αλλά και γενικότερα των καυσίμων, ο οποίος σχετίζεται με την καθυστέρηση ανάφλεξης του καυσίμου όταν αυτό ψεκάζεται εντός του θαλάμου καύσης του θερμοκινητήρα. Σε γενικές γραμμές, υψηλός αριθμός κετανίου συνεπάγεται μικρότερη καθυστέρηση ανάφλεξης του μίγματος του καυσίμου και το αντίστροφο. Ο αριθμός κετανίου του βιοντίζελ επηρεάζεται σημαντικά από την πρώτη ύλη που έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή του εξαιτίας της διαφορετικής χημικής σύστασης των πρώτων υλών. Τα λιπαρά οξέα που απαρτίζονται από μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα παρουσιάζουν υψηλότερο αριθμό κετανίου σε σύγκριση με αυτά που απαρτίζονται από λιγότερα άτομα άνθρακα και επομένως το βιοντίζελ που έχει παραχθεί από πρώτη ύλη υψηλής περιεκτικότητας σε τέτοιου είδους στελέχη λιπαρών οξέων διαθέτει με την σειρά του υψηλό αριθμό κετανίου.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 8, ο αριθμός κετανίου του λαουρικού λιπαρού οξέως [12:0], του μυριστικού [14:0], του παλμιτικού [16:0] και του στεατικού [18:0] είναι αντίστοιχα 67, 73, 86 και 101. Αντιθέτως τα περισσότερο ακόρεστα λιπαρά οξέα παρουσιάζουν χαμηλότερο αριθμό κετανίου σε σχέση με τα λιγότερο ακόρεστα. Παραδείγματος χάριν, το περισσότερο ακόρεστο λινολενικό λιπαρό οξύ [18:3] διαθέτει αριθμό κετανίου ίσο προς 23 ενώ το λιγότερο ακόρεστο

λινελαϊκό λιπαρό οξύ διαθέτει αριθμό κετανίου ίσο προς 38. Τα ακόμα λιγότερο ακόρεστα, ολεϊκό [18:1] και στεατικό [18:0], λιπαρά οξέα διαθέτουν αριθμό κετανίου ίσο προς 59 και 101 αντίστοιχα.

**Πίνακας 7:** Η εξάρτηση του αριθμού κετανίου (CN) από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των λιπαρών οξέων κι από τον βαθμού ακορεστότητάς τους. (Knothe και Steidley, 2005b)

Στέλεχος λιπαρού οξέως	[12:0]	[14:0]	[16:0]	[18:0]	[18:1]	[18:2]	[18:3]
Αριθμός κετανίου (αδιάστατος)	67	73	86	101	59	38	23

### 2.3.4 Εκλυόμενες εκπομπές

Οι εκπομπές στην ατμόσφαιρα από την καύση του βιοντίζελ σε θερμοκινητήρες περιλαμβάνουν κυρίως διάφορα οξειδία του αζώτου (NO<sub>x</sub>), αιωρούμενα σωματίδια (PM), υδρογονάνθρακες (THC) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Παρά το γεγονός πως οι εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων, υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα από την καύση του αυτούσιου βιοντίζελ είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες από την καύση του συμβατικού ντίζελ κατά 48, 77 και 48% αντίστοιχα, οι εκπομπές των διάφορων οξειδίων του αζώτου είναι περισσότερες περίπου κατά 12% [Graboski και McCormick, 1998].

Η χημική σύνθεση των λιπαρών οξέων που εμπεριέχονται στο βιοντίζελ, η οποία όπως συζητήθηκε σε προηγούμενη παράγραφο είναι άμεση συνάρτηση της φυτικής πρώτης ύλης παραγωγής του βιοντίζελ, επηρεάζει τις εκπομπές του NO<sub>x</sub> που θα απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα από την καύση του. Τα διάφορα δείγματα βιοντίζελ που έχουν παραχθεί από ποικίλες πρώτες ύλες έχουν σημαντικές αποκλίσεις ως προς την χημική τους σύσταση και εκλύουν διαφορετικές ποσότητες NO<sub>x</sub> κατά την καύση τους. Παραδείγματος χάριν, το βιοντίζελ που έχει παραχθεί από βόειο λίπος έχει βρεθεί ότι εκλύει τις ίδιες ποσότητες NO<sub>x</sub> με αυτές του συμβατικού ντίζελ, το βιοντίζελ που έχει παραχθεί από χοιρινό λίπος εκλύει 3% περισσότερες εκπομπές ενώ το βιοντίζελ που έχει παραχθεί από λίπος πουλερικών εκλύει 2.4% περισσότερο NO<sub>x</sub>. Ειδικότερα μπορεί να ειπωθεί ότι οι εκπομπές των NO<sub>x</sub> αφενός αυξάνονται με την αύξηση των διπλών δεσμών (C=C) και αφετέρου με την ελάττωση του αριθμού των ατόμων άνθρακα που απαρτίζουν την χημική αλυσίδα του λιπαρού οξέως [Szybist et al., 2005]. Μια σειρά από εργασίες που έχουν δημοσιευτεί επικυρώνουν την επίδραση της διαφορετικής χημικής σύστασης

του βιοντίζελ που είναι το αποτέλεσμα της παραγωγής αυτού από διαφορετικές πρώτες ύλες, επάνω στις εκπομπές NO<sub>x</sub> που απελευθερώνονται κατά την καύση του.

### 2.3.5 Θερμογόνος δύναμη

Σαν θερμογόνος δύναμη ( $\Delta_e H^0$ ) νοείται η θερμική ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την καύση του καυσίμου εντός του θαλάμου καύσης του θερμοκινητήρα και συχνά αναφέρεται κι ως ενεργειακό περιεχόμενο του καυσίμου. Το βιοντίζελ γενικά, από οποιαδήποτε πρώτη ύλη κι αν έχει γίνει η παραγωγή του, διαθέτει ελαφρώς χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη συγκριτικά με το συμβατικό ορυκτό ντίζελ. Ενδεικτικά αναφέρεται πως η θερμογόνος δύναμη του αυτούσιου (100%) βιοντίζελ που έχει παραχθεί από σογιέλαιο (SME), του μίγματος περιεκτικότητας 20% του εν λόγω βιοντίζελ με συμβατικό ντίζελ και του αυτούσιου συμβατικού ντίζελ είναι αντίστοιχα 38.1, 43.8 και 46.7 MJ/Kg.

**Πίνακας 8:** Η εξάρτηση του ενεργειακού περιεχομένου ( $\Delta_e H^0$ ) από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των λιπαρών οξέων κι από τον βαθμού ακορεστότητάς τους. [Knothe και Steidley, 2005a]

Στέλεχος λιπαρού οξέως	[12:0]	[14:0]	[16:0]	[18:0]	[18:1]	[18:2]	[18:3]
Θερμογόνος δύναμη (MJ/Kg)	37.97	39.45	39.45	41.07	40.09	39.70	39.34

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την θερμογόνο δύναμη του βιοντίζελ είναι αφενός το περιεχόμενο των λιπαρών οξέων που το απαρτίζουν σε οξυγόνο και αφετέρου η αναλογία των ατόμων άνθρακα προς τα άτομα υδρογόνου που συνιστούν τα λιπαρά οξέα. Σε γενικές γραμμές, η ύπαρξη μεγάλης ποσότητας οξυγόνου εντός του βιοντίζελ επηρεάζει αρνητικά την θερμογόνο δύναμή του. Σύμφωνα με τον Πίνακα 8 παραπάνω, το λαουρικό λιπαρό οξύ [12:0] έχει θερμογόνο δύναμη ίση προς 37.97 MJ/Kg, ενώ το στεατικό λιπαρό οξύ [18:0], του οποίου απαρτίζεται από έξι περισσότερα άτομα άνθρακα έχει θερμογόνο δύναμη ίση προς 41.07 MJ/Kg, πράγμα που υποδηλώνει μια ευθεία σχέση αναλογίας του ενεργειακού περιεχομένου του λιπαρού οξέως με το μήκος της ανθρακικής του αλυσίδας, εφόσον η παρουσία των ατόμων οξυγόνου επηρεάζεται μόνον αμυδρά από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας [Knothe et al., 2008; Moser et al., 2009b].

Για τα στελέχη FAMES που απαρτίζονται από ίσο αριθμό ατόμων άνθρακα, μεγαλύτερη

θερμογόνο δύναμη διαθέτει εκείνο το λιπαρό οξύ με την μικρότερη αναλογία ατόμων άνθρακα προς άτομα υδρογόνου, ήτοι τα λιπαρά εκείνα οξέα με τα περισσότερα άτομα υδρογόνου στην δομή τους. Τα λιπαρά οξέα στεατικό [18:0], ολεϊκό [18:1], λινελαϊκό [18:2] και λινολενικό [18:3] αν και απαρτίζονται από ίσο αριθμό ατόμων άνθρακα, ήτοι 18, διαθέτουν διαφορετικό ενεργειακό περιεχόμενο εξαιτίας του ότι απαρτίζονται από διαφορετικό αριθμό ατόμων υδρογόνου. Το στεατικό λιπαρό οξύ [18:0] απαρτίζεται από περισσότερα άτομα υδρογόνου καθώς δεν εμπεριέχει διπλούς δεσμούς (C=C) κι έως εκ τούτου κατέχει μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο από τα υπόλοιπα. Ακολουθεί το ολεϊκό λιπαρό οξύ [18:1], το λινελαϊκό [18:2] και το λινολενικό [18:3]. Συμπερασματικά μπορεί να ειπωθεί πως η πρώτη ύλη παραγωγής του βιοντίζελ επηρεάζει το ενεργειακό περιεχόμενό του μέσω της χημικής σύστασης των λιπαρών οξέων που εμπεριέχονται στην πρώτη ύλη. Μικρός αριθμός ακορεστότητας των λιπαρών οξέων της πρώτης ύλης συνεπάγεται υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο του παραγόμενου βιοντίζελ. Η συμμετοχή περισσότερων ατόμων άνθρακα στον σχηματισμό της χημικής αλυσίδας του λιπαρού οξέως συμβάλλει επίσης προς την κατεύθυνση της αύξησης του ενεργειακού περιεχομένου του τελικού βιοντίζελ [DeOliveira et al., 2006].

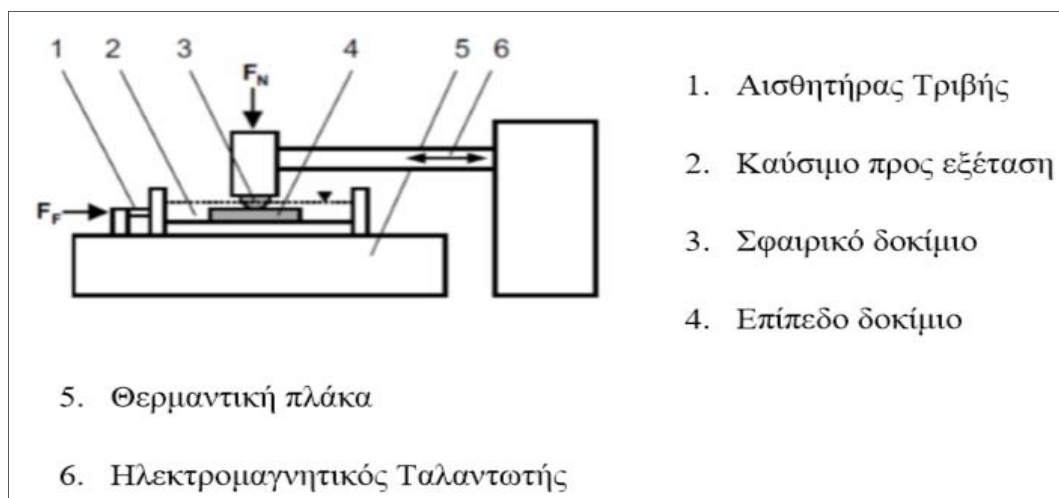
### 2.3.6 Λιπαντική ικανότητα

Για την αξιολόγηση της λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου ντίζελ εφαρμόζεται κατά κόρον η εργαστηριακή συσκευή υψηλών συχνοτήτων παλινδρόμησης HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ISO 121561, CEC-F-06-A και ASTM 6079. Η λιπαντική ικανότητα προσδιορίζεται μέσω της μέτρησης των χαρακτηριστικών πρόληψης φθοράς στη διάταξη του οργάνου όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 19. Για την ολοκλήρωση του τεστ μετράται το μήκος της ουλώδους φθοράς το οποίο αντιπροσωπεύει την ικανότητα του εξεταζόμενου καυσίμου να δράσει σαν λιπαντικό. Μικρό μήκος ουλώδους φθοράς σημαίνει πως το εξεταζόμενο καύσιμο διαθέτει αποτελεσματικές ικανότητες λίπανσης και το αντίστροφο.

Ένα μεταλικό σφαιρικό δοκίμιο διαμέτρου 6mm υπόκειται σε παλινδρομική κίνηση με συχνότητα 50Hz και πλάτος ταλάντωσης 1 mm με την βοήθεια ενός ηλεκτρομαγνητικού ταλαντωτή. Το σφαιρικό δοκίμιο εφάπτεται σε επίπεδο δοκίμιο υπό την εφαρμογή βάρους 200 g,



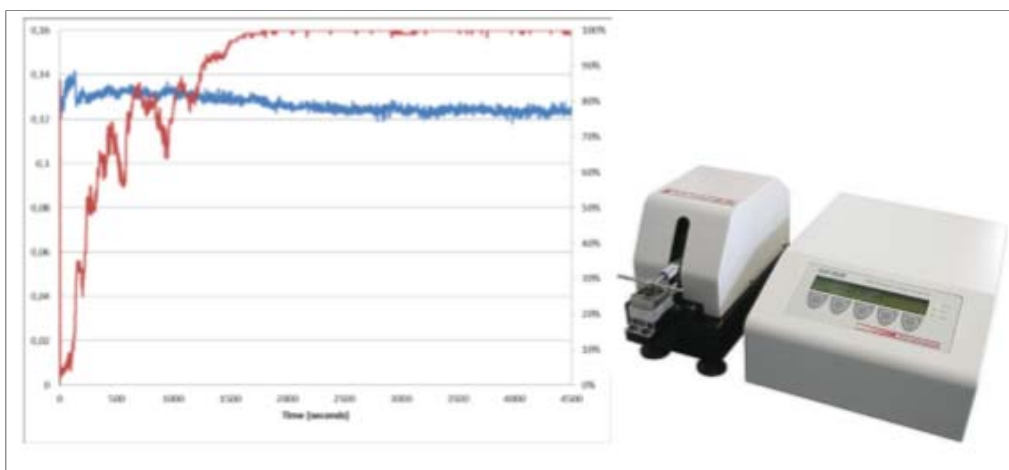
ενώ το σημείο επαφής είναι καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής εμβαπτισμένο σε ποσότητα 2 ml του υπό εξέταση καυσίμου. Το καύσιμο προθερμαίνεται σε θερμοκρασία 60 °C και η δοκιμή διαρκεί 75 λεπτά. Μετά το πέρας της δοκιμής μετράται σε στερεοσκόπιο η μέση φθορά (MWSD) που έχει προκληθεί στο σφαιρικό δοκίμιο και με βάση αυτή υπολογίζεται η διορθωμένη ως προς την πρότυπη τάση ατμών του νερού σε 1.4kPa - διάμετρος φθοράς (WS 1.4). Η τελευταία αυτή τιμή εκφρασμένη σε μικρόμετρα ( $\mu\text{m}$ ) συνιστά τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου. Η συσκευή έχει επίσης τη δυνατότητα να υπολογίζει την δύναμη τριβής που αναπτύσσεται ανάμεσα στα μεταλλικά δείγματα καθώς και το ηλεκτρικό δυναμικό επαφής (ECP). Από τα παραπάνω μεγέθη υπολογίζεται ο μέσος συντελεστής τριβής και το επί τοις εκατό πάχος της οριακής λιπαντικής στοιβάδας (λιπαντικό φιλμ) αντίστοιχα. Στο Σχήμα 20 που παρατίθεται παρακάτω δίνεται ένα τυπικό διάγραμμα της εξέλιξης της τιμής του συντελεστή τριβής και του λιπαντικού φιλμ κατά τη διάρκεια μιας μέτρησης. Η καταμέτρηση της μέσης διαμέτρου φθοράς πραγματοποιούνταν σε στερεοσκόπιο (Leica M165C) και σε μεγέθυνση 120 x.



**Σχήμα 19:** Περιγραφή της διάταξης μέτρησης της λιπαντικής ικανότητας του βιοντίζελ HFRR

Αν και τα ποιοτικά πρότυπα που αφορούν το βιοντίζελ δεν προδιαγράφουν κανενός είδους διαδικασία προσδιορισμού της ικανότητας λίπανσης, είναι ευρέως γνωστό πως η ικανότητα λίπανσης του βιοντίζελ είναι σαφέστατα ανώτερη από αυτήν του συμβατικού ορυκτού ντίζελ [Drown et al., 2001]. Ενδεικτικά αναφέρεται πως η ικανότητα λίπανσης του ντίζελ ULSD ανέρχεται στα 551  $\mu\text{m}$  ενώ η αντίστοιχη του παραγόμενου από σογιέλαιο βιοντίζελ

είναι σημαντικά χαμηλότερη στα 162  $\mu\text{m}$  [Moser et al., 2008b]. Σύμφωνα με μια άλλη εργασία, η διαφορά μεταξύ του συμβατικού ντίζελ και του βιοντίζελ όσον αφορά στην ικανότητα λίπανσης είναι μεγαλύτερη με τιμές που υπολογίστηκαν σε 651 και 129  $\mu\text{m}$  αντίστοιχα [Knothe και Steidley, 2005b]. Η αδυναμία του συμβατικού ντίζελ να ανταποκριθεί στις αντίστοιχες ποιοτικές προδιαγραφές (π.χ. EN 590), σε συνδυασμό με την ανώτερη λιπαντική ικανότητα του βιοντίζελ είναι ένας από τους λόγους παρασκευής μιγμάτων βιοντίζελ και συμβατικού ντίζελ.



**Σχήμα 20:** Τυπικό διάγραμμα της εξέλιξης του συντελεστή τριβής (μπλε γραμμή) και του λιπαντικού φίλμ (κόκκινη γραμμή) κατά τη διάρκεια της μέτρησης λιπαντικής ικανότητας στη συσκευή HFRR.

Διάφορα είναι εκείνα τα δομικά χαρακτηριστικά των λιπαρών οξέων που επηρεάζουν την ικανότητα λίπανσης του καυσίμου βιοντίζελ με τα κυριότερα να είναι η ύπαρξη ετεροατόμων, το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και ο βαθμός της ακορεστότητας. Υπενθυμίζεται πως οι ιδιότητες του βιοντίζελ είναι συνάρτηση του τύπου και της ποσότητας των λιπαρών οξέων που αυτό περιέχει, πράγμα το οποίο είναι σε άμεση εξάρτηση από την φυτική πρώτη ύλη που έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή του. Η παρουσία ατόμων οξυγόνου παραδείγματος χάριν εντός της δομής των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων του βιοντίζελ είναι μια παράμετρος η οποία δικαιολογεί εν πολλοίς τις υπέρτερες λιπαντικές ικανότητες του βιοντίζελ έναντι του συμβατικού ντίζελ [Knothe και Steidley, 2005b]. Επιπλέον κι όσον αφορά στο μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των λιπαρών οξέων, από την παρατήρηση του Πίνακα 9 προκύπτει ότι οι λιπαντικές ιδιότητες των λιπαρών οξέων βελτιώνονται, ήτοι το μήκος της ουλώδους φθοράς μειώνεται, με την αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα. Το λαουρικό λιπαρό οξύ [12:0] λόγω χάριν διαθέτει υποδεέστερες λιπαντικές ιδιότητες από το μακρύτερο μυριστικό [14:0] κοκ. Μεταξύ

των βιοντίζελ που παράγονται από ποικίλες πρώτες ύλες, μπορεί να ειπωθεί πως οι ικανότητες λίπανσής τους κυμαίνονται στην περιοχή από 120 έως 200  $\mu\text{m}$ , και είναι σαφώς υπέρτερες από τις ιδιότητες λίπανσης του συμβατικού ορυκτού ντίζελ.

**Πίνακας 9:** Η εξάρτηση της ικανότητας λίπανσης (Lub) από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των λιπαρών οξέων κι από τον βαθμό ακορεστότητάς τους. [Knothe και Steidley, 2005a]

Στέλεχος λιπαρού οξέως	[12:0]	[14:0]	[16:0]	[18:0]	[18:1]	[18:2]	[18:3]
Ικανότητα λίπανσης ( $\mu\text{m}$ )	416	353	357	322	290	236	183

### 2.3.7 Προσμίξεις

Οι διάφορες προσμίξεις που συναντώνται στο βιοντίζελ συμπεριλαμβάνουν ενώσεις όπως οι τοκοφερόλες, τα φωσφολιπίδια, τα στερυλογλυκοζίδια, την χλωροφύλλη, τις διάφορες λιποδιαλυτές βιταμίνες και τους διάφορους υδρογονάνθρακες. Οι περιεκτικότητες των ενώσεων αυτών στο βιοντίζελ εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από την πρώτη ύλη που έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή του και δευτερευόντως από την μέθοδο κατεργασίας της πρώτης ύλης και προεπεξεργασίας αυτής (διύλιση, λεύκανση, απόσμησης, αποκομμίωση κτλ. ), η οποία λαμβάνει χώρα πριν από την μετεστεροποίηση [Mittelbach και Schober, 2003]. Οι τοκοφερόλες έχει διαπιστωθεί ότι δύνανται να δράσουν ωφέλιμα ως προς την ποιότητα του βιοντίζελ σαν αντιοξειδωτικά [Dunn et al., 2005]. Η χλωροφύλλη αντίθετα επιδρά αρνητικά στην ποιότητα του βιοντίζελ κάνοντάς το περισσότερο επιρρεπές στην φωτο-οξειδωση [Gunstone et al., 2004]. Όσον αφορά στα στερυλογλυκοζίδια, η παρουσία τους στο βιοντίζελ δημιουργεί σημαντικά προβλήματα στην λειτουργία του καυσίμου σε χαμηλές θερμοκρασίες και ενδέχεται εξαιτίας τους να προκληθούν βλάβες στον θερμοκινητήρα από την έμφραξη των διάφορων φίλτρων [Bondioli et al., 2008]. Επιπλέον, πολλά από αυτά τα στερυλογλυκοζίδια δεν διαλύονται στο βιοντίζελ με αποτέλεσμα τον σχηματισμό στερεών ενώσεων καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται πέραν του CP του βιοντίζελ. Το παραπάνω φαινόμενο είναι ιδιαίτερα έντονο στην περίπτωση του βιοντίζελ που έχει παραχθεί από σογιέλαιο ή φοινικέλαιο, καθώς οι πρώτες ύλες αυτές είναι πλούσιες σε τέτοιου είδους στερυλογλυκοζίδια [Hoed et al., 2008]. Συμπερασματικά μπορεί να ειπωθεί πως η προέλευση του βιοντίζελ, ήτοι η πρώτη ύλη που έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή του είναι κρίσιμης σημασίας ως προς το είδος και την ποσότητα των προσμίξεων αυτού.

### 2.3.8 Εν ψυχρώ ιδιότητες του καυσίμου

Η λειτουργία των καυσίμων γενικά υπό συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας περιγράφεται από τρεις παραμέτρους-δείκτες: το σημείο νέφωσης (CP), το σημείο ροής (PP) και το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP). Το σημείο CP ορίζεται σαν εκείνη η θερμοκρασία στην οποία ο σχηματισμός κρυστάλλων εντός του βιοντίζελ γίνεται αρκετά μεγάλος έτσι ώστε να είναι ορατός με γυμνό μάτι, ήτοι η διάμετρός του να ξεπεράσει τα 0.5  $\mu\text{m}$ . Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου θόλωσης, οι μεγαλύτεροι κρύσταλλοι ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν συσσωματώματα τα οποία κι εμποδίζουν την ομαλή ροή του καυσίμου. Ως σημείο PP ορίζεται η ελάχιστη θερμοκρασία που μπορεί να έχει το καύσιμο δίχως να παρεμποδίζεται η ροή του. Σαν σημείο CFPP τέλος ορίζεται η ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία ένας δεδομένος όγκος καυσίμου υπό κενό ρέει πλήρως διαμέσου ενός φίλτρου πλέγματος οθόνης εντός εξήντα δευτερολέπτων. Το σημείο CFPP θεωρείται από πολλούς ως ο περισσότερο αξιόπιστος δείκτης της συμπεριφοράς του καυσίμου εν ψυχρώ διότι στην θερμοκρασία αυτή σχηματίζονται στερεές ενώσεις οι οποίες είναι ικανές να βλάψουν την λειτουργία των θερμοκινητήρων (Dunn και Bagby, 1995). Ο προσδιορισμός των τριών αυτών παραμέτρων για τα διάφορα στελέχη των λιπαρών οξέων που απαρτίζουν το βιοντίζελ δεν έχει νόημα μιας και πρόκειται για καθαρές ενώσεις κι έτσι για την εκτίμηση των εν ψυχρώ ιδιοτήτων τους χρησιμοποιείται το σημείο τήξης (MP). Αντιθέτως, ο προσδιορισμός των σημείων CP, PP και CFPP για την εκτίμηση των εν ψυχρώ ιδιοτήτων, αποκτά ιδιαίτερη σημασία στην περίπτωση σύνθετων μιγμάτων των οποίων τα συστατικά διαθέτουν διαφορετικά σημεία τήξης, όπως είναι και το βιοντίζελ.

Η εν ψυχρώ συμπεριφορά του βιοντίζελ καθορίζεται από την μοριακή δομή των λιπαρών οξέων που το απαρτίζουν και πιο συγκεκριμένα από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, τον βαθμό ακορεστότητας και τον προσανατολισμό των διπλών δεσμών (C=C). Όπως φαίνεται και στον Πίνακα, για τα κορεσμένα λιπαρά οξέα ισχύει ότι καθώς το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας αυξάνεται από το λαουρικό [12:0] στο στεατικό [18:0], το σημείο τήξης αυξάνεται από τους 5 στους 39 °C αντίστοιχα. Όσον δε αφορά στην επίδραση του βαθμού ακορεστότητας, τα λιπαρά οξέα ίσου αριθμού ατόμων άνθρακα έχουν τόσο μεγαλύτερο σημείο τήξης όσο περισσότερο κορεσμένα είναι. Από τα παραπάνω είναι προφανής η επίδραση της χρησιμοποιούμενης πρώτης ύλης για την παραγωγή το βιοντίζελ ως προς την εν ψυχρώ συμπεριφορά που αυτό κατέχει.

**Πίνακας 10:** Η εξάρτηση σημείου τήξης (MP) από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των λιπαρών οξέων κι από τον βαθμό ακορεστότητάς τους. [Knothe, 2008]

Στέλεχος λιπαρού οξέως	[12:0]	[14:0]	[16:0]	[18:0]	[18:1]	[18:2]	[18:3]
Σημείο τήξης (°C)	5	19	31	39	-20	-35	-52

## 2.4 Απόδοση καύσης και φθορά του θερμοκινητήρα

Η βιβλιογραφία σχετικά με την επίδραση της καύσης του βιοντίζελ ποικίλης προελεύσεως στον θερμοκινητήρα και στην ποιότητα της αποδιδόμενης καύσης είναι περιορισμένη. Αντιθέτως, οι έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί επικεντρώνονται στην αξιολόγηση των εκπομπών, της οικονομίας καυσίμου και της αποδιδόμενης από τον κινητήρα ισχύος, εξαιτίας κυρίως του γεγονότος πως οι έρευνες για την απόδοση και τα χαρακτηριστικά της καύσης και για την φθορά που προκαλεί το βιοντίζελ στον κινητήρα έχουν υψηλό κόστος. Στον Πίνακα 11 που παρατίθεται παρακάτω καταγράφονται συνοπτικά οι σημαντικότερες εργασίες που έχουν δημοσιευτεί αναφορικά με τα χαρακτηριστικά της καύσης και με την φθορά που προκαλείται στους θερμοκινητήρες από την καύση ποικίλης προελεύσεως βιοντίζελ. Τα χαρακτηριστικά της καύσης και η έκταση της προκληθείσης στον θερμοκινητήρα φθοράς εξαρτώνται από τις φυσικές και οι χημικές ιδιότητες του βιοντίζελ, οι οποίες με την σειρά τους καθορίζονται με βάση την πρώτη ύλη που έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή του βιοντίζελ.

**Πίνακας 11:** Η ποιότητα και τα χαρακτηριστικά της καύσης για βιοντίζελ ποικίλης προελεύσεως. Οι συντομογραφίες που αναγράφονται εξηγούνται ως εξής: CP: πίεση στον θάλαμο καύσης, HRR: ρυθμός απελευθέρωσης θερμότητας, TDC: άνω νεκρό σημείο, NA: φυσικής αναρρόφησης (ατμοσφαιρικός).

Βιοντίζελ ποικίλης πρώτης ύλης	Καύσιμο αναφοράς	Κινητήρας	Λειτουργικές συνθήκες	Αξιολόγηση καύσης	Έρευνα
Έλαιο Paradise	ντίζελ	Μονοκύλινδρος, 4-χρόνοι, DI, AC	Πλήρες φορτίο, 1500 σ.α.λ.	↑ CP, ↑ HRR	[P.K. Devan et al., 2009]
Έλαιο Jatropha	ντίζελ	Μονοκύλινδρος, AC,DI	Ποικίλα φορτία, 1500 σ.α.λ.	↓ CP ↓ HRR	[B.S. Chauhan et al., 2012]
Έλαιο Pongamia	ντίζελ	Μονοκύλινδρος κατακόρυφου άξονα, 4-χρόνοι, WC, DI	Πλήρες φορτίο, 1500 σ.α.λ.	↓ CP ↓ HRR	[S. Jaichandar et al., 2012]
Έλαιο Algae	ντίζελ	Μονοκύλινδρος, IDI, NA	Ποικίλες ταχύτητες και χρονισμοί έγχυσης καυσίμου	↑ CP	[M.S. Haik et al., 2003]
Έλαιο Croton megalocarpus	ντίζελ	Τετρακύλινδρος, υπερτροφοδοτούμενος, DI	Ποικίλα φορτία, 3000 σ.α.λ.	↑ CP ↑ HRR	[T.T. Kivevele et al., 2011]
Έλαιο Karanja	Καθαρό βιοντίζελ	Τετρακύλινδρος εξαναγκασμένης ψύξης, υπερτροφοδοτούμενος, DI	Ποικίλα φορτία, συχνότητα 16.67 s <sup>-1</sup>	↓ CP ↓ HRR	[K. Anand et al., 2011]
Έλαιο Neem	ντίζελ	Μονοκύλινδρος κατακόρυφου άξονα, 4-χρόνοι, DI, WC	1500 σ.α.λ., IP: 200-205 bar	↑ CP, ≅ HRR	[A.K. Agarwal et al., 2012]
Έλαιο Koroch	ντίζελ	Μονοκύλινδρος, 4-χρόνοι, NA, DI, WC	Ποικίλα φορτία	≅ CP ↑ HRR	[T.K. Gogoi et al., 2011]
Φοινικέλαιο	ντίζελ	Μονοκύλινδρος, 4-χρόνοι, DI, NA, WC	Πλήρες φορτίο	↑ CP ↓ HRR	[H. Sharon et al., 2012]
Σογιέλαιο	ντίζελ	Μονοκύλινδρος, 4-χρόνοι, NA, WC, DI	Πλήρες φορτίο, 1500 σ.α.λ., 1500 σ.α.λ.,	↑ CP ↓ HRR ↑ CP	[D.H. Qi et al., 2009]
Έλαιο λιναρόσπορου	ντίζελ	Μονοκύλινδρος, 4-χρόνοι, AC	IP: 200, 220 και 240 bar	↑ CP	[S. Puhan et al., 2009]
Έλαιο Canola	ντίζελ	Μονοκύλινδρος, 4-χρόνοι, NA, AC, DI	Σταθερή ταχύτητα, ποικίλα IP, ποικίλα φορτία	↓ CP ↓ HRR	[C. Sayin et al., 2012]
Κραμβέλαιο	ντίζελ	Εξακύλινδρος, υπερτροφοδοτούμενος, 4-χρόνοι, DI	Ποικίλη ταχύτητα, Πλήρες φορτίο	↓ CP ↓ HRR	[B. Ekrem et al., 2010]
Τηγανέλαιο	ντίζελ	Μονοκύλινδρος, 4-χρόνοι, WC	1500 σ.α.λ., 50% πλήρους φορτίου	↑ CP ↓ HRR	[K. Muralidharam et al., 2011]

#### **2.4.1 Βιοντίζελ από έλαιο του φυτού Paradise**

Η μελέτη των Devan et al., επιχείρησε την αξιολόγηση των χαρακτηριστικών της καύσης ενός συμβατικού μονοκύλινδρου τετράχρονου ατμοσφαιρικού πετρελαιοκινητήρα ο οποίος τροφοδοτήθηκε με μίγματα βιοντίζελ διαφόρων αναλογιών του ελαίου Paradise με έλαιο ευκαλύπτου. Το κύριο πόρισμα της εργασίας αναφέρει πως η καύση των μιγμάτων βιοντίζελ υψηλής περιεκτικότητας σε έλαιο ευκαλύπτου έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία υψηλότερης πίεσης εντός του θαλάμου σε σχέση ακόμα και με την καύση συμβατικού ορυκτού ντίζελ. Η αύξηση δε της περιεκτικότητας του ελαίου Paradise εις βάρος αυτής του ελαίου ευκαλύπτου έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της πίεσης του θαλάμου και την αύξηση της καθυστέρηση ανάφλεξης του μίγματος βιοντίζελ. Όσον αφορά στον ρυθμό απελευθέρωσης θερμότητας από την καύση του μίγματος, για όλες τις περιεκτικότητες ελαίου Paradise και ευκαλύπτου που εξετάστηκαν από τους συγγραφείς αυτός παρέμενε σταθερά υψηλότερος από τον αντίστοιχο ρυθμό του ορυκτού ντίζελ. Η αύξηση της συγκέντρωσης του ελαίου ευκαλύπτου εντός των παρασκευαζόμενων μιγμάτων βιοντίζελ έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του εν λόγω ρυθμού, πράγμα που αποδίδεται κυρίως στον χαμηλότερο αριθμό κετανίου του ελαίου ευκαλύπτου. Από όλα τα μίγματα βιοντίζελ που υποβλήθηκαν στα τεστ, η εργασία κατέληξε στο συμπέρασμα πως το μίγμα ίσης περιεκτικότητας τόσο σε έλαιο Paradise όσο και σε έλαιο ευκαλύπτου είναι αυτό του οποίου η καύση φέρει τις περισσότερες ομοιότητες με την καύση ορυκτού ντίζελ.

#### **2.4.2 Βιοντίζελ από έλαιο του φυτού Jatropha**

Τα χαρακτηριστικά της καύσης του παραγόμενου από το έλαιο του θάμνου Jatropha βιοντίζελ μελετήθηκαν από τους Chauhan et al., με την χρήση ενός συμβατικού πετρελαιοκινητήρα. Η εργασία κατέληξε στο συμπέρασμα πως κατά την καύση του εν λόγω είδους βιοντίζελ τόσο η πίεση του θαλάμου καύσης όσο κι ο ρυθμός απελευθέρωσης θερμότητας είναι χαμηλότερα σε σχέση με τα αντίστοιχα μεγέθη που παρατηρούνται κατά την καύση ορυκτού ντίζελ. Το παραπάνω γεγονός αποδίδεται στον υψηλότερο αριθμό κετανίου που διαθέτει το βιοντίζελ από Jatropha πράγμα που οδηγεί σε μικρότερη καθυστέρηση ανάφλεξης

και στην καύση περισσότερου καυσίμου κατά την διάχυση του τελευταίου εντός του θαλάμου καύσης.

#### **2.4.3 Βιοντίζελ από το έλαιο του φυτού Pongamia**

Οι Jaichandar et al., επιχείρησαν να βελτιστοποιήσουν συνδυαστικά τον χρονισμό ψεκασμού του καυσίμου και την γεωμετρία του θαλάμου καύσης ενός τροποποιημένου πετρελαιοκινητήρα χρησιμοποιώντας σαν καύσιμο ένα μίγμα (B<sub>20</sub>) ελαίου Pongamia (περιεκτικότητας 20%) με συμβατικό ντίζελ. Σύμφωνα με τα ευρήματα της συγκεκριμένης εργασίας, η καύση του μίγματος βιοντίζελ B<sub>20</sub> επιφέρει ελαφρώς χαμηλότερη πίεση θαλάμου συγκριτικά με την καύση αμιγούς ορυκτού ντίζελ, πράγμα που σύμφωνα με τους συγγραφείς, εκτός των άλλων, οφείλεται τόσο στην εισχώρηση ατμοσφαιρικού αέρα εντός του θαλάμου καύσης εξαιτίας του υψηλότερου ιξώδους του B<sub>20</sub>, όσο και στο χαμηλότερο θερμικό περιεχόμενο του B<sub>20</sub> σε σχέση με το συμβατικό ντίζελ. Επιπλέον σημειώθηκε πως η καθυστέρηση ανάφλεξης του μίγματος βιοντίζελ B<sub>20</sub> ήταν σημαντικά χαμηλότερη από την αντίστοιχη του συμβατικού ντίζελ πράγμα που αποδίδεται στον υψηλότερο αριθμό κετανίου του βιοντίζελ B<sub>20</sub>. Όσον δε αφορά στον ρυθμό απελευθέρωσης θερμότητας αυτός είναι χαμηλότερος για το βιοντίζελ B<sub>20</sub> εξαιτίας της μικρότερης καθυστέρησης ανάφλεξης που διαθέτει.

#### **2.4.4 Βιοντίζελ από έλαιο του φυτού Algae**

Η εργασία των Haik et al., καταπιάστηκε με την μελέτη των χαρακτηριστικών της καύσης του βιοντίζελ προερχόμενου από μίξη ελαίου Algae με συμβατικό ντίζελ σε περιεκτικότητες 10 και 20%. Για τους σκοπούς της εργασίας χρησιμοποιήθηκε ένας συμβατικός πετρελαιοκινητήρας έμμεσου ψεκασμού κλάσης Ricardo E6. Οι συγγραφείς προκειμένου να αποκτήσουν μια εμπειριστατωμένη εικόνα για την συμπεριφορά του συγκεκριμένου μίγματος βιοντίζελ κατά την καύση του, ήτοι της πίεσης του θαλάμου και του ρυθμού απελευθέρωσης ενέργειας, εκτέλεσαν μια σειρά από δοκιμές μεταβάλλοντας κάθε φορά τις κρίσιμες παραμέτρους της καύσης, όπως λόγω χάριν την γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του κινητήρα,



το φορτίο, τον χρονισμό ψεκασμού και τον λόγο συμπίεσης. Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν πως το συγκεκριμένο βιοντίζελ παρουσιάζει τόσο υψηλότερη πίεση θαλάμου όσο και μεγαλύτερο ρυθμό απελευθέρωσης θερμότητας σε σύγκριση και με το αμιγές βιοντίζελ από Algae και με το αμιγές ορυκτό ντίζελ. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε τόσο στην αργή καύση που χαρακτηρίζει το έλαιο του φυτού Algae όσο και στην υψηλή καθυστέρηση ανάφλεξης του μίγματος. Αν και κατά τα πειράματα διαπιστώθηκε μια αύξηση στην στάθμη εκπεμπόμενου θορύβου από τον κινητήρα και μια μικρή ελάττωση της αποδιδόμενης ροπής στροφαλοφόρου, τα δύο παραπάνω προβλήματα αντισταθμίστηκαν με την επιβράδυνση του χρονισμού ψεκασμού.

#### **2.4.5 Βιοντίζελ από το έλαιο του φυτού *Croton Megalocarpus***

Οι Kivevele et al., μελέτησαν την επίδραση των αντιοξειδωτικών στα χαρακτηριστικά της καύσης ενός τετρακύλινδρου αυτοτροφοδοτούμενου κινητήρα άμεσου ψεκασμού (TDI) με την καύση τεσσάρων διαφορετικής περιεκτικότητας μιγμάτων βιοντίζελ από το φυτό *Croton Megalocarpus* με ορυκτό ντίζελ. Σε γενικές γραμμές παρατηρήθηκε ότι η πίεση του θαλάμου καύσης αυξάνεται με την αύξηση του φορτίου που επιβάλλεται στον κινητήρα. Υπό μηδενικό φορτίο οι μετρούμενες πιέσεις θαλάμου για τα τέσσερα εξεταζόμενα μίγματα ανήλθαν περίπου στα ίδια επίπεδα. Σε συνθήκες πλήρους φορτίου αντίθετα το αμιγές βιοντίζελ (B<sub>100</sub>), με ή χωρίς την προσθήκη αντιοξειδωτικού, ανέπτυξε μεγαλύτερη πίεση θαλάμου σε σύγκριση τόσο με τα υπόλοιπα μίγματα όσο και με το συμβατικό ντίζελ. Όσον δε αφορά στον ρυθμό απελευθέρωσης θερμότητας, όλα τα εξεταζόμενα μίγματα παρουσίασαν υψηλότερη τιμή σε σύγκριση με το συμβατικό ντίζελ σε όλες τις συνθήκες φορτίου εκτός από αυτήν του πλήρους φορτίου. Ο ρυθμός απελευθέρωσης θερμότητας του αμιγούς βιοντίζελ με ή χωρίς την προσθήκη αντιοξειδωτικού υπό πλήρες φορτίο σημειώθηκε παραπλήσιος με αυτόν του ορυκτού ντίζελ. Σαν βασικό συμπέρασμα της εν λόγω εργασίας σημειώνεται πως η προσθήκη αντιοξειδωτικών ενώσεων στο δείγμα αμιγούς βιοντίζελ δεν επηρεάζει τα χαρακτηριστικά της καύσης του.

#### **2.4.6 Βιοντίζελ από το έλαιο του φυτού Karanja**

Σε μια άλλη δημοσιευμένη εργασία επιχειρήθηκε η μελέτη των χαρακτηριστικών της καύσης του βιοντίζελ που έχει παραχθεί από το έλαιο του φυτού Karanja [K. Anand et al., 2011]. Για τους σκοπούς της μελέτης χρησιμοποιήθηκε ένας τετρακύλινδρος υπερτροφοδοτούμενος κινητήρας άμεσου ψεκασμού, ενώ σαν καύσιμο χρησιμοποιήθηκαν διαφόρων περιεκτικότητας μίγματα βιοντίζελ από Karanja και μεθανόλης. Οι μετρήσεις για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών της καύσης επανελήφθησαν υπό διάφορες συνθήκες φορτίου δίχως ωστόσο να μεταβάλλεται ο χρονισμός ψεκασμού του μίγματος στον κινητήρα. Διαπιστώθηκε με αυτόν τον τρόπο πως η καθυστέρηση ανάφλεξης, η πίεση θαλάμου και ο ρυθμός απελευθέρωσης θερμότητας αυξάνονται με την αύξηση του φορτίου του θερμοκινητήρα. Υπό μηδενικό φορτίο, η πίεση στον θάλαμο καύσης από την καύση τόσο του μίγματος βιοντίζελ-μεθανόλη όσο και του αμιγούς βιοντίζελ ήταν παραπλήσια. Υπό πλήρες φορτίο αντιθέτως, η πίεση θαλάμου στην περίπτωση του μίγματος βιοντίζελ-μεθανόλης ήταν σημαντικά χαμηλότερη, πράγμα που αποδίδεται αφενός στην υψηλότερη λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης του μίγματος και αφετέρου στην υψηλότερη θερμοχωρητικότητα του. Όσον αφορά στον ρυθμό απελευθέρωσης θερμότητας, υπό μηδενικό φορτίο τα δύο δείγματα δεν παρουσίασαν διαφορές, ενώ υπό πλήρες φορτίο το μίγμα βιοντίζελ-μεθανόλης παρουσίασε ελαφρώς χαμηλότερο ρυθμό.

#### **2.4.7 Βιοντίζελ από έλαιο του φυτού Neem**

Με τα χαρακτηριστικά της καύσης του βιοντίζελ που έχει παραχθεί από το έλαιο του φυτού Neem ασχολήθηκε η εργασία των Dhar et al., οι οποίοι πραγματοποίησαν μια σειρά πειραμάτων σε έναν συμβατικό πετρελαιοκινητήρα άμεσου ψεκασμού υπό διάφορες συνθήκες φόρτισης. Οι συγγραφείς πέρα από το αμιγές βιοντίζελ πειραματίστηκαν και με μίγματα αυτού με ορυκτό ντίζελ, και συγκεκριμένα με τα μίγματα B<sub>5</sub>, B<sub>10</sub>, B<sub>20</sub> και B<sub>50</sub>. Η πίεση του θαλάμου καύσης για το μίγμα B<sub>20</sub> βρέθηκε υψηλότερη από όλα τα υπόλοιπα μίγματα κι από την αντίστοιχη του ορυκτού ντίζελ, πράγμα που αποδίδεται αφενός στην μικρότερη καθυστέρηση ανάφλεξης που αυτό παρουσιάζει και αφετέρου στο χαμηλότερο ιξώδες του. Αντιθέτως, η πίεση θαλάμου που ανέπτυξαν τα μίγματα B<sub>5</sub> και B<sub>10</sub> ήταν σημαντικά χαμηλότερη από αυτήν του

ορυκτού ντίζελ. Ο ρυθμός απελευθέρωσης θερμότητας δε τόσο του αμιγούς βιοντίζελ όσο και των εξεταζόμενων μιγμάτων βρέθηκε παραπλήσιος με αυτόν του συμβατικού ντίζελ.

#### **2.4.8 Βιοντίζελ από έλαιο το φυτού Koroch**

Τα χαρακτηριστικά της καύσης του παραγόμενου από τα έλαια του φυτού Koroch βιοντίζελ μελετήθηκαν από τους Gogoi et al., οι οποίοι με την χρήση ενός μικρού συμβατικού πετρελαιοκινητήρα, και υπό ποικίλα φορτία, εξέτασαν την συμπεριφορά κατά την καύση των μιγμάτων B<sub>10</sub> και B<sub>40</sub>. Το κύριο πόρισμα που εξάχθηκε αναφέρει πως τα χαρακτηριστικά και οι παράμετροι της καύσης, συμπεριλαμβανομένης της πίεσης του θαλάμου και του ρυθμού απελευθέρωσης θερμότητας των μιγμάτων που εξετάστηκαν δεν αποκλίνουν σημαντικά από τα αντίστοιχα του συμβατικού ντίζελ.

#### **2.4.9 Βιοντίζελ από φοινικέλαιο**

Οι Sharon et al. μελέτησαν τα χαρακτηριστικά της καύσης μιγμάτων περιεκτικότητας 100%, 25%, 50% και 75% του βιοντίζελ προερχόμενου από φοινικέλαιο με συμβατικό ντίζελ, χρησιμοποιώντας έναν συμβατικό πετρελαιοκινητήρα άμεσου ψεκασμού σε σταθερή ταχύτητα και σε διαφορετικές συνθήκες φορτίου. Η πίεση του θαλάμου για τα τρία μίγματα B<sub>25</sub>, B<sub>50</sub> και B<sub>75</sub> βρέθηκε αντίστοιχα ίση προς 1.08 bar, 8.124 bar και 7.347 bar, ενώ η καθυστέρηση ανάφλεξης υπολογίστηκε παράλληλα σε 2.1<sup>o</sup>, 1.9<sup>o</sup>, 1.7<sup>o</sup> και 1<sup>o</sup> για τα μίγματα B<sub>100</sub>, B<sub>75</sub>, B<sub>50</sub> και B<sub>25</sub> αντίστοιχα. Τα παραπάνω αποτελέσματα οφείλονται στον υψηλότερο αριθμό κετανίου του εν λόγω βιοντίζελ σε σύγκριση με το συμβατικό ντίζελ καθώς επίσης και στην παρουσία συγκεκριμένων στελεχών λιπαρών οξέων τα οποία επιταχύνουν την εξάτμισή του. Ο μέγιστος ρυθμός απελευθέρωσης θερμότητας μετρήθηκε για τα εξεταζόμενα μίγματα ως 1.343 KJ/m<sup>3</sup> για το μίγμα B<sub>25</sub>, 2.192 KJ/m<sup>3</sup> για το μίγμα B<sub>50</sub>, 13.884 KJ/m<sup>3</sup> για το μίγμα B<sub>75</sub> και 21.149 KJ/m<sup>3</sup> για το αμιγές βιοντίζελ από φοινικέλαιο. Οι βαθμοί απελευθέρωσης θερμότητας όλων των εξεταζόμενων μιγμάτων είναι χαμηλότεροι από τον αντίστοιχο του συμβατικού ορυκτού ντίζελ εξαιτίας της μεγαλύτερης καθυστέρησης ανάφλεξης που τα μίγματα διαθέτουν.

#### **2.4.10 Βιοντίζελ από σογιέλαιο**

Τα χαρακτηριστικά της καύσης του βιοντίζελ που παράγεται από σογιέλαιο μελετήθηκαν από τους Qi et al. οι οποίοι χρησιμοποίησαν έναν μονοκύλινδρο ατμοσφαιρικό, υδρόψυκτο πετρελαιοκινητήρα άμεσου ψεκασμού, σε διαφορετικές συνθήκες φορτίου. Βρέθηκε πως τα χαρακτηριστικά της καύσης του εν λόγω βιοντίζελ διαφέρουν από τα αντίστοιχα του συμβατικού ντίζελ σε όλες τις συνθήκες φόρτισης. Στα χαμηλότερα φορτία, η πίεση του θαλάμου καύσης για το βιοντίζελ είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη του συμβατικού ντίζελ, ενώ στα υψηλότερα φορτία οι δύο πιέσεις είναι σχεδόν πανομοιότυπες. Επιπλέον, όσον αφορά στον ρυθμό απελευθέρωσης θερμότητας υπό χαμηλό φορτίο κινητήρα το βιοντίζελ παρουσίασε μεγαλύτερο ρυθμό με την κατάσταση αυτή να αντιστρέφεται για υψηλότερα φορτία κινητήρα.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

## Η Προτυποποίηση της Ποιότητας του Βιοντίζελ

### 3.1 Σύντομη ιστορική ανασκόπηση της Βιομηχανίας του βιοντίζελ

Το βιοντίζελ χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά σαν καύσιμο θερμοκινητήρων από τον Rudolph Diesel στις 10 Αυγούστου του 1893, ο οποίος τροφοδότησε μια πετρελαιομηχανή με αυτούσιο φυτικό έλαιο (αραχιδέλαιο) [M.H.Jayed et al., 2011]. Παρ' όλα αυτά, η διεργασία της μετατροπής των φυτικών ελαίων σε μεθυλεστέρες, ήτοι η διαδικασία της μετεστεροποίησης, είχε ήδη αναπτυχθεί από τους E.Duffy και J.Patrick από το 1853. Το 1937 κατοχυρώθηκε η “Διεργασία μετατροπής των φυτικών ελαίων σε καύσιμο” από τον Βέλγο G.Chavanne, και ήταν τότε που η έννοια του βιοντίζελ πήρε για πρώτη φορά σάρκα κι οστά [G.Knothe et al., 2001]. Το 1977 ο Βραζιλιάνος επιστήμονας E.Parente κατοχύρωσε τις “Βιομηχανικές διεργασίες του βιοντίζελ”, ενώ το 1979 στην Ν. Αφρική πραγματοποιήθηκαν εργασίες σχετικές με την σε βιομηχανική κλίμακα παραγωγή βιοντίζελ από ηλιέλαιο. Την ίδια περίοδο ξεκίνησε να δοκιμάζεται σε διάφορες περιοχές του πλανήτη η συμπεριφορά καύσης του βιοντίζελ σε θερμοκινητήρες και τα αποτελέσματα δημοσιεύτηκαν το 1983. Η πρώτη πιλοτική μονάδα παρασκευής βιοντίζελ κατασκευάστηκε και λειτούργησε το 1987, ενώ η πρώτη βιομηχανικής κλίμακας μονάδα παραγωγής κατασκευάστηκε το 1989 από την αυστριακή εταιρεία Gaskoks. Στα τέλη της δεκαετίας του 1990, η αυξανόμενη ανησυχία σχετικά με την προστασία του περιβάλλοντος, την βιώσιμη ανάπτυξη και την μείωση του διαφορικού κόστους τυροδότησαν την ανάπτυξη της παραγωγής του βιοντίζελ για εμπορικούς πλέον σκοπούς, με μια πληθώρα μονάδων παραγωγής να κατασκευάζονται κυρίως επί ευρωπαϊκού εδάφους. Στον Πίνακα καταγράφονται συγκεντρωτικά τα σημαντικότερα ορόσημα της βιομηχανικής ανάπτυξης του βιοντίζελ.

**Πίνακας 12:** Τα σημαντικότερα ορόσημα της ανάπτυξης της βιομηχανίας του βιοντίζελ. [I.Lin et al., 2011]

<b>Ημερομηνία</b>	<b>Σημαντικό γεγονός</b>
<b>10 Αυγούστου, 1893</b>	Ο τροφοδοτούμενος με αραχιδέλαιο κινητήρας του R.Diesel τίθεται σε λειτουργία για πρώτη φορά στο Augsburg της Γερμανίας .
<b>1900</b>	Παρουσίαση του κινητήρα Diesel ο οποίος τροφοδοτείται με αμιγές αραχιδέλαιο στην διεθνή έκθεση του Παρισιού .
<b>31 Αυγούστου, 1937</b>	Ο Βέλγος επιστήμονας G. Chavanne κατοχυρώνει την πατέντα περί “διεργασιών μετατροπής των φυτικών ελαίων σε καύσιμο .
<b>1977</b>	Ο Βραζιλιάνος επιστήμονας E. Parente κατοχυρώνει την πρώτη πατέντα περί “διεργασιών βιομηχανικής παραγωγής βιοντίζελ”.
<b>1979</b>	Πραγματοποίηση μελετών σχετικά με την παραγωγή βιοντίζελ από ηλιέλαιο σε βιομηχανική κλίμακα..
<b>1983</b>	Δημοσίευση των αποτελεσμάτων των ερευνών περί παραγωγής βιοντίζελ σε βιομηχανική κλίμακα και περί χρήσης του βιοντίζελ σαν καύσιμο θερμοκινητήρων.
<b>Νοέμβριος, 1987</b>	Η Αυστριακή εταιρεία Gaskoks κατασκευάζει και θέτει σε λειτουργία την πρώτη πιλοτική μονάδα παραγωγής βιοντίζελ.
<b>Απρίλιος, 1989</b>	Η ίδια εταιρεία κατασκευάζει και θέτει σε λειτουργία την πρώτη μονάδα παραγωγής βιοντίζελ βιομηχανικής κλίμακας
<b>1991</b>	Καταρτίζεται το πρώτο χρονικά ποιοτικό πρότυπο του βιοντίζελ στην Αυστρία
<b>1997</b>	Καταρτίζεται το ποιοτικό πρότυπο DIN 51606 στην Γερμανία
<b>2002</b>	Καταρτίζεται το ποιοτικό πρότυπο ASTM D6751 στις Η.Π.Α.
<b>Οκτώβριος, 2003</b>	Καταρτίζεται το ποιοτικό πρότυπο EN 14214 του οποίου η ισχύς εκτείνεται σε πανευρωπαϊκό επίπεδο
<b>Σεπτέμβριος, 2005</b>	Η Μινεσότα γίνεται η πρώτη Πολιτεία των Η.Π.Α. που θεσπίζει νόμο επιβολής της υποχρέωσης συμμετοχής κλάσματος βιοντίζελ περιεκτικότητας τουλάχιστον 2% σε όλα τα καύσιμα κίνησης που διακινούνται εντός αυτής.
<b>Οκτώβριος, 2008</b>	Το πρότυπο ASTM επεκτείνεται συμπεριλαμβάνοντας προδιαγραφές για τα μίγματα του βιοντίζελ με συμβατικό ντίζελ
<b>Νοέμβριος, 2008</b>	Εκδίδεται η παρούσα εκδοχή του προτύπου EN 14214 η οποία κι αντικαθιστά την προκάτοχό της. EN 14214:2003

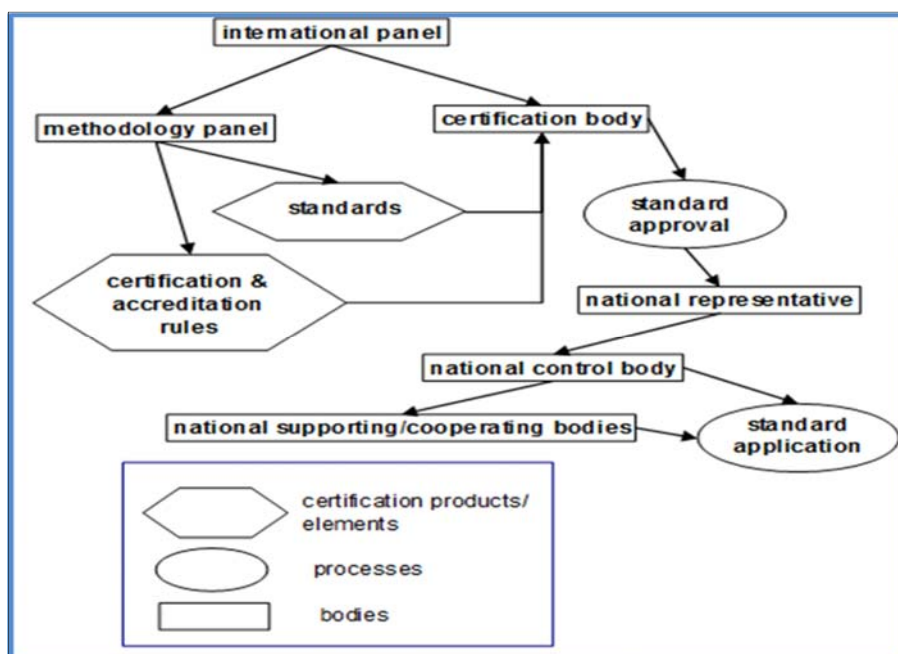
### 3.2 Τύποι και δομική οργάνωση των συστημάτων προτυποποίησης

Στην δημιουργία και στην λειτουργία των διεθνών συστημάτων προτυποποίησης σε γενικές γραμμές εμπλέκεται ένας μεγάλος αριθμός από διαφορετικούς φορείς, όπως φαίνεται και στο Σχήμα παρακάτω. Η διεθνής επιτροπή (international panel) η οποία προεδρεύει του όλου συστήματος είναι αρμόδια για τον διορισμό και τον έλεγχο των υπόλοιπων ομάδων που δρουν εντός του συστήματος και οι οποίοι ονομαστικά είναι η επιτροπή μεθοδολογίας (methodology panel), οι εθνικοί αντιπρόσωποι (national representatives) και ο φορέας πιστοποίησης (certification body). Η επιτροπή μεθοδολογίας αναπτύσσει τα περιεχόμενα του συστήματος, ενώ οι εθνικοί αντιπρόσωποι και ο φορέας πιστοποίησης επωμίζονται τον σχεδιασμό και την αποπεράτωση της διαδικασίας πιστοποίησης.

Οι φορείς πιστοποίησης είναι στην πλειοψηφία τους διαπιστευμένοι είτε από εγκεκριμένους οργανισμούς, οι οποίοι με την σειρά τους δύνανται να είναι ιδιωτικές εταιρείες, όπως στην περίπτωση της ομάδας εργασίας EUREPGAP η οποία καταγράφει και πιστοποιεί γεωργικά προϊόντα και κατάλοιπα καλλιεργειών ή οργανισμοί οι οποίοι δρουν συνεργατικά με το σύστημα προτυποποίησης και πιστοποίησης, όπως παραδείγματος χάριν το συμβούλιο FSC, το οποίο δραστηριοποιείται στον τομέα της παραγωγής βιομάζας από δασικά υπολείμματα. Δύο είναι οι λόγοι εξαιτίας των οποίων οι εθνικοί αντιπρόσωποι ή οι φορείς πιστοποίησης διορίζουν επιμέρους οργανισμούς σε εθνικό πλέον επίπεδο: (α) είτε για να παρέχουν υποστήριξη προς τον φορέα πιστοποίησης σχετικά με τον έλεγχο για την τήρηση των απαιτήσεων των κριτηρίων της πιστοποίησης ή (β) για να παρέχουν υποστήριξη προς τον εκάστοτε αιτών σχετικά με την προετοιμασία όλων των απαραίτητων εγγράφων και δικαιολογητικών.

Εν γένει, η διαδικασία της πιστοποίησης ξεκινάει με την προσέγγιση των εθνικών αντιπροσώπων ή και του φορέα πιστοποίησης η οποία λαμβάνει χώρα εκ μέρους της ομάδας εργασίας του αιτούντος. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, τα διεθνή συστήματα τυποποίησης και πιστοποίησης διαθέτουν δύο κεντρικά στοιχεία: (α) κανόνες οι οποίοι περιγράφουν τις απαιτήσεις που πρέπει να εκπληρωθούν, τόσο σε επίπεδο ιδιοτήτων όσο και σε επίπεδο απόδοσης, προκειμένου να πιστοποιηθεί ένα προϊόν βιομάζας ή βιοκαυσίμων, και (β) τα πρότυπα και τις διαδικασίες που πρέπει να ακολουθηθούν προκειμένου να πιστοποιηθεί το εν λόγω προϊόν. Οι δύο παραπάνω κανόνες είναι κοινοί για την πλειοψηφία των συστημάτων προτυποποίησης και πιστοποίησης ανά τον κόσμο και προδιαγράφονται από τις οδηγίες των

οργανισμών ISO και IEC. Τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των κατευθυντήριων αυτών οδηγιών που παρέχονται από τους οργανισμούς ISO και IEC είναι: (α) παροχή κανόνων ως προς την εξακρίβωση της ικανότητας και καταλληλότητας των αιτούντων και του προσωπικού που αυτοί απασχολούν (β) λεπτομερής περιγραφή της πολιτικής εξασφάλισης της εμπιστευτικότητας η οποία οφείλει να διέπει την διαδικασία εξακρίβωσης των προσόντων του αιτούντος (γ) κανόνες διασφάλισης της ανεξαρτησίας και της διαφάνειας της διαδικασίας αξιολόγησης των προσόντων του αιτούντος (δ) κανόνες για τον τρόπο ανακοίνωσης και παρουσίασης των αποτελεσμάτων της αξιολόγησης των προσόντων του αιτούντος.



**Σχήμα 21:** Τα εμπλεκόμενα μέρη και η δομή των συστημάτων προτυποποίησης

Τα πρότυπα καθορίζουν τον σκοπό της εκάστοτε πιστοποίησης και περιγράφουν λεπτομερώς τις ειδικές απαιτήσεις τις οποίες πρέπει να ικανοποιεί ένα προϊόν ή μια παραγωγική διαδικασία προκειμένου να δύναται να πιστοποιηθεί. Τα πρότυπα από την άλλη είτε καταρτίζονται από το υψηλότερο διοικητικά κλιμάκιο του συστήματος πιστοποίησης, ήτοι την διεθνή επιτροπή, ή εναλλακτικά από μια επιτροπή εμπειρογνομόνων στην οποία το έργο αυτό ανατίθεται από την διεθνή επιτροπή. Ο καθορισμός των περισσότερων γενικής φύσεως προτύπων ξεκινάει συνήθως σε εθνικό επίπεδο, με την υποστήριξη των εκάστοτε εθνικών αντιπροσώπων, και λαμβάνοντας υπόψη τις επιμέρους (εθνικές) ειδικές συνθήκες.



Σε γενικές γραμμές διακρίνονται τεσσάρων ειδών πρότυπα, τα οποία ονομαστικά είναι τα τεχνικά πρότυπα, τα πρότυπα μεθοδολογίας, τα πρότυπα βέλτιστων πρακτικών και τα πρότυπα βιωσιμότητας.

### **3.2.1 Τεχνικά πρότυπα (technical standards)**

Περιγράφουν τις απαιτήσεις που πρέπει να έχει ένα προϊόν βιομάζας ή βιοκαυσίμων όσον αφορά στις φυσικές και χημικές του ιδιότητες. Πέραν των προϊόντων βιομάζας, το είδος αυτό του προτύπου χρησιμοποιείται εκτενώς από οργανισμούς όπως οι ISO, CEN, DIN και ASTM για την προτυποποίηση προϊόντων και άλλης φύσεως. Όσον αφορά στα προϊόντα βιομάζας, ένα παράδειγμα τεχνικού προτύπου αποτελεί το πρότυπο EN 14214 που αφορά τους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων, ήτοι το βιοντίζελ, το οποίο και προδιαγράφει τις ανώτατες και κατώτατες τιμές για το περιεχόμενο σε θείο, νερό, ελεύθερη γλυκερίνη και ρύπους και κατώτατες τιμές για την σταθερότητα οξείδωσης και την θερμοκρασία ανάφλεξης.

### **3.2.2 Πρότυπα μεθοδολογίας (methodology standards)**

Περιγράφουν τις μεθοδολογικές προδιαγραφές και τις παραγωγικές διεργασίες που πρέπει να ακολουθηθούν για την παραγωγή μιας αυστηρά καθορισμένης εξόδου, ήτοι ενός συγκεκριμένου προϊόντος βιομάζας ή βιοκαυσίμων. Το πρότυπο CDM παραδείγματος χάριν παρέχει μια λεπτομερή περιγραφή της μεθοδολογίας που πρέπει να ακολουθηθεί για τον ακριβή υπολογισμό της μείωσης των εκπομπών αερίου του θερμοκηπίου από την υλοποίηση ενός έργου ή την παραγωγή ενός προϊόντος. Τέτοιου είδους πρότυπα μεθοδολογίας προδιαγράφονται επίσης από διεθνείς οργανισμούς όπως οι ISO και CEN.

### **3.2.3 Πρότυπα βέλτιστων πρακτικών (best practices standards)**

Καθορίζουν και περιγράφουν την απαιτούμενη απόδοση των παραγωγικών διεργασιών για την παραγωγή ενός προϊόντος. Τα πρότυπα βέλτιστων καλλιεργητικών πρακτικών παραδείγματος χάριν περιγράφουν τον επιθυμητό χειρισμό και την χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων. Τα πρότυπα βέλτιστων δασοκομικών πρακτικών προσδίδουν περισσότερη έμφαση στις επιθυμητές συνθήκες των συστημάτων και των μεθόδων συγκομιδής. Τέλος, οι οδηγίες IFC για το περιβάλλον, την δημόσια υγεία και την ασφάλεια παραδείγματος χάριν παρέχουν συμβουλές βέλτιστων πρακτικών για την διαχείριση των φυτειών και των καλλιεργειών.

### **3.2.4 Πρότυπα βιωσιμότητας (sustainability standards)**

Αποτελούν ομάδες κριτηρίων και ποσοτικών δεικτών που περιγράφουν τις απαιτήσεις που πρέπει να εκπληρώνει ένα προϊόν βιομάζας ή βιοκαυσίμων έτσι ώστε αυτό να θεωρηθεί βιώσιμο. Παράδειγμα ενός τέτοιου είδους προτύπου βιωσιμότητας αποτελεί το πρότυπο βιομάζας προερχόμενη από μπανάνα, καφέ και κίτρο του διεθνούς οργανισμού SAN.

Σε γενικές γραμμές τα τεχνικά πρότυπα, τα πρότυπα μεθοδολογίας και τα πρότυπα βέλτιστων πρακτικών καταρτίζονται από ειδικές επιτροπές εμπειρογνομόνων οι οποίες έχουν διοριστεί για τον σκοπό αυτό. Η προσέγγιση αυτή για την κατάρτιση και ανάπτυξη ενός οποιουδήποτε προτύπου προβλέπεται άλλωστε κι από τον οργανισμό ISO. Η ανάπτυξη και κατάρτιση προτύπων βιωσιμότητας ωστόσο απαιτεί, πέραν της γνώσης και της εξειδίκευσης μιας επιτροπής εμπειρογνομόνων, την συμμετοχή στην διαδικασία και των διάφορων ενδιαφερόμενων μερών. Τα περισσότερα πρότυπα βιωσιμότητας που υπάρχουν στις μέρες μας έχουν αναπτυχθεί με την εμπλοκή των εκάστοτε ενδιαφερόμενων μερών είτε υπό μορφή συνεντεύξεων, ημερίδων ή εκπαιδευτικών εργαστηρίων.

### 3.3 Τα πρότυπα ποιότητας του βιοντίζελ

Τα διάφορα ποιοτικά πρότυπα του βιοντίζελ που έχουν θεσπιστεί ανά τον κόσμο συνεισφέρουν στην προσπάθεια που καταβάλλεται για την διασφάλιση μιας υψηλής ποιότητας τελικών καταναλωτικών προϊόντων. Παρέχουν επίσης τις κατευθυντήριες γραμμές για τις παραγωγικές μεθόδους που πρέπει να ακολουθηθούν, καθώς επίσης και εγκεκριμένα εργαλεία στις αρμόδιες ελεγκτικές αρχές για την επίτευξη μιας κοινής προσέγγισης όσον αφορά στην μεταφορά, την αποθήκευση και στον χειρισμό του καυσίμου. Οι σημερινοί πετρελαιοκινητήρες, δεδομένων των συστημάτων ψεκασμού που χρησιμοποιούν, είναι ιδιαίτερος ευαίσθητοι στην ποιότητα του καυσίμου που καταναλώνουν κι ως εκ τούτου τόσο οι αυτοκινητοβιομηχανίες όσο και οι κατασκευαστές κινητήρων κι άλλων μηχανικών μερών βασίζονται εν πολλοίς στην ύπαρξη ποιοτικών προτύπων προκειμένου να καθορίσουν το ύψος και τον τύπο των εγγυήσεων που δύνανται να παρέχουν στους καταναλωτές. Οι προδιαγραφές των δύο σημαντικότερων αυτή την στιγμή ποιοτικών προτύπων βιοντίζελ, ήτοι του αμερικανικού ASTM D6751 (Πίνακας 15) και του ευρωπαϊκού EN 14214 (Πίνακας 14) καταγράφονται στην συνέχεια. Τα εν λόγω πρότυπα προκειμένου να αποφανθούν για την ποιότητα του βιοντίζελ και να διασφαλίσουν την καταλληλότητά του για χρήση σαν καύσιμο αυτοκίνησης προδιαγράφουν: (α) επιθυμητές ή και απαραίτητες τιμές για κάποιες από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες (β) μεθόδους προσδιορισμού ή και ελέγχου των ιδιοτήτων αυτών, και (γ) ανώτατες επιτρεπόμενες τιμές για συγκεκριμένες ιδιότητες ή και παραμέτρους του βιοντίζελ. Ωστόσο, εξαιτίας των μεγάλων διαφορών που παρατηρούνται αναφορικά με την χημική σύσταση του βιοντίζελ και του συμβατικού ντίζελ, οι φυσικές και οι χημικές ιδιότητές τους διαφοροποιούνται επίσης έντονα. Προκειμένου λοιπόν να διασφαλιστεί η βιωσιμότητα του βιοντίζελ και η δυνατότητα που αυτό παρέχει για αντικατάσταση του συμβατικού ορυκτού ντίζελ σαν πλήρως εμπορικό καύσιμο, οι ιδιότητες του βιοντίζελ πρέπει να αντανακλούν τις αντίστοιχες του συμβατικού ντίζελ, ήτοι να είναι λειτουργικά ισοδύναμες.

### **3.3.1 Προσπάθειες προτυποποίησης του βιοντίζελ ανά τον κόσμο**

Ένα πλήθος από ποιοτικά πρότυπα που αφορούν σε όλα τα στάδια του κύκλου ζωής του βιοντίζελ, ήτοι στην παραγωγή, στην αποθήκευση, στην διακίνηση, στην μεταφορά και στην εμπορία του βιοντίζελ έχουν αναπτυχθεί και εφαρμοστεί σε παγκόσμια κλίμακα προκειμένου να διασφαλιστεί τόσο η ποιότητα του τελικού προϊόντος όσο και η εμπιστοσύνη των καταναλωτών. Το πρώτο τέτοιου είδους ποιοτικό πρότυπο εφαρμόστηκε στην Αυστρία και αφορούσε βιοντίζελ παραγόμενο από το έλαιο του φυτού της ελαιοκράμβης. Στις ημέρες μας τα ευρωπαϊκά και τα αμερικανικά ποιοτικά πρότυπα είναι τα περισσότερα διαδεδομένα με μια πληθώρα λοιπών παραγωγών κρατών να τα ενστερνίζονται και να τα εφαρμόζουν [I.M.Atadashi et al., 2012]. Στον Πίνακα 13 παρατίθεται μια σύγκριση των προδιαγραφών των ανά τον κόσμο ποιοτικών προτύπων αναφορικά με το βιοντίζελ [M.Y.Koh et al., 2011].

**Πίνακας 13:** Σύγκριση των ποιοτικών προτύπων του βιοντίζελ που έχουν θεσπιστεί ανά τον κόσμο. [M.Y.Koh et al., 2011]

Προδιαγραφή	Αυστρία (ON)	Γαλλία (general official)	Γερμανία (DIN)	Ιταλία (UNI)	Η.Π.Α. (ASTM)	Μαλαισία	Κορέα	Ινδονησία
Πυκνότητα @ 15 °C	085-0.89	0.87-0.89	0.875-0.89	0.86-0.90	–	0.8783	0.86-0.89	–
Ιξώδες @ 40 °C (cSt)	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	1.9-6.0	4.415	1.9-5.5	2.3-6.0
Σημείο Ανάφλεξης (°C)	100	100	110	100	130	182	Max. 120	100
Σημείο ροής (°C)	–	-10	–	0/-5	–	15	–	–
Αριθμός κετανίου	Min. 49	Min. 49	Min. 49	–	Min. 47	56	–	51
Κατάλοιπα άνθρακα (%)	0.05	–	0.05	–	0.05	–	–	–
Βαθμός ιωδίου	Max. 120	Max. 115	Max. 115	–	–	58.3	–	–
Μεθανόλη/αιθανόλη (μάζα %)	Max 0.2	Max 0.1	Max 0.3	Max 0.2	–	Max 0.2	Max 0.2	–
Εστέρας (μάζα %)	–	Min. 96.5	–	Min. 98	–	98.5	96.5	–
Μονογλυκερίδιο (μάζα %)	–	Max. 0.8	Max. 0.8	Max. 0.8	–	Max. 0.4	Max 0.8	–
Διγλυκερίδια (μάζα %)	–	Max. 0.2	Max. 0.4	Max. 0.2	–	Max. 0.2	Max 0.2	–
Τριγλυκερίδια (μάζα %)	–	Max. 0.2	Max. 0.4	Max. 0.1	–	Max. 0.1	Max 0.2	–
Ελ. γλυκερίδια (μάζα %)	Max. 0.02	Max. 0.02	Max. 0.02	Max. 0.05	Max. 0.02	Max. 0.01	Max 0.02	0.02
Συνολ. γλυκερόλη (μάζα %)	Max. 0.24	Max. 0.25	Max. 0.25	–	Max. 0.24	Max. 0.01	Max 0.25	0.24

### 3.3.2 Το ποιοτικό πρότυπο EN 14214

Το ευρωπαϊκό ποιοτικό πρότυπο EN 14214 – “Καύσιμα αυτοκίνησης – Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων για πετρελαιοκινητήρες – Ελάχιστες απαιτήσεις και μέθοδοι έλεγχου” αντικατέστησε μια σειρά από ποιοτικά πρότυπα εθνικής εμβέλειες, όπως π.χ. το ÖNORM C1191 της Αυστρίας, το CSN 65 6507 της Τσέχικης Δημοκρατίας, το Journal Officiel της Γαλλίας, το DIN E 51606 της Γερμανίας, το UNI 10635 της Ιταλίας και το SS 155436 της Σουηδίας. Το EN 14214 είναι το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο σύστημα προτυποποίησης στην Ε.Ε., παρά το γεγονός πως σε ορισμένες χώρες υπάρχουν επιπρόσθετα ποιοτικά πρότυπα των οποίων η λειτουργία περιορίζεται σε εθνικό επίπεδο, όπως π.χ. αποτελεί το AGQM το οποίο εφαρμόζεται παράλληλα με το EN 14214 στην Γερμανία (Σχήμα 22).

Το εν λόγω πρότυπο καθιερώθηκε από τον οργανισμό UFOP εξαιτίας της αναγκαιότητας των παραγωγών, εμπόρων και τελικών χρηστών του βιοντίζελ για οργανωμένη ποιοτική προστασία. Τα μέλη του οργανισμού UFOP συμπεριλαμβάνουν κατασκευαστές κινητήρων, παραγωγούς και διακινητές βιοντίζελ, σταθμούς ανεφοδιασμού καυσίμων και τελικούς καταναλωτές. Τρεις είναι οι στόχοι του ποιοτικού προτύπου AGQM: (α) η εξασφάλιση των ελάχιστων ποιοτικών προδιαγραφών έτσι όπως αυτές τίθενται από το πρότυπο EN 14214, (β) η εξασφάλιση του ανεφοδιασμού τόσο των καταναλωτών χονδρικής όσο και των σταθμών ανεφοδιασμού καυσίμου με υψηλής ποιότητας βιοντίζελ, και (γ) η προώθηση του βιοντίζελ σαν προϊόν υψηλής ποιότητας στα μάτια των τελικών καταναλωτών αλλά και των αυτοκινητοβιομηχανιών προκειμένου αυτοί να αποκτήσουν εμπιστοσύνη.



**Σχήμα 22:** Εμπορικές σημάσεις των προτύπων AGQM (αριστερά) και EN 14214 (δεξιά).

Το EN 14214, του οποίου οι προδιαγραφές καταγράφονται στον Πίνακα 14, εφαρμόζει τις αναλυτικές διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση των συμβατικών καυσίμων στο βιοντίζελ υπό το σκεπτικό ότι και τα δύο προορίζονται για την ίδια τελική χρήση ως καύσιμα αυτοκίνησης. Τα μίγματα συμβατικού ντίζελ και βιοντίζελ περιεκτικότητας ως και 5% προδιαγράφονται από το EN 14214, ενώ οι προδιαγραφές των μιγμάτων περιεκτικότητας από 5 ως 20% παρέχονται από το πρότυπο EN 590 - “Καύσιμα αυτοκίνησης – Ντίζελ - Ελάχιστες απαιτήσεις και μέθοδοι έλεγχου ” [CEN, 2004]. Τέλος, το πρότυπο EN 14213 ορίζει τις ελάχιστες απαιτήσεις που πρέπει να έχει το βιοντίζελ έτσι ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε καυστήρες σαν καύσιμο θέρμανσης.

**Πίνακας 14:** Παράμετροι, προδιαγραφές και μέθοδοι ελέγχου του ποιοτικού προτύπου EN 14214. [CEN, 2003a]

Ιδιότητα - Παράμετρος	Μέθοδος Ελέγχου	Όρια	Μονάδες
Περιεκτικότητα σε εστέρες	EN 14103	96.5 min	% (mol/mol)
Πυκνότητα, 15 °C	EN ISO 3675, EN ISO 12185	860 - 900	kg/m <sup>3</sup>
Κινηματικό ιξώδες, 40 °C	EN ISO 3104, ISO 3105	3.5 – 5.0	mm <sup>2</sup> /s
Σημείο ανάφλεξης	EN ISO 3679	120 min	°C
Περιεκτικότητα σε θείο	EN ISO 20846, EN ISO 20884	10.0 max	mg/kg
Κατάλοιπα άνθρακα	EN ISO 10370	0.30 max	% (mol/mol)
Αριθμός κετανίου	EN ISO 5165	51 min	αδιάστατος
Περιεκτικότητα σε Θειική τέφρα	ISO 3987	0.02 max	mg/kg
Περιεκτικότητα σε νερό	EN ISO 12937	500 max	mg/kg
Συνολικές προσμίξεις	EN 12662	24 max	δείκτης διάβρωσης
Διάβρωση ταινίας χαλκού (3 ώρες, 50 °C)	EN ISO 2160	1	Ωρες
Οξειδωτική σταθερότητα, 110 °C	EN 14112	6.0 min	mg KOH/g
Δείκτης οξέως	EN 14104	0.50 max	g I <sub>2</sub> /100 g
Δείκτης ιωδίου	EN 14111	120 max	% (mol/mol)
Περιεκτικότητα λινολενικού οξέως	EN 14103	12.0 max	% (mol/mol)
Πολυακόρεστοι μεθυλεστέρες (≥ 4% δ.δ.)	EN 14103	1 max	% (mol/mol)
Περιεκτικότητα σε μεθανόλη	EN 14110	0.20 max	% (mol/mol)
Περιεκτικότητα σε MAG	EN 14105	0.80 max	% (mol/mol)
Περιεκτικότητα σε DAG	EN 14105	0.20 max	% (mol/mol)
Περιεκτικότητα σε TAG	EN 14105	0.20 max	% (mol/mol)
Ελεύθερη γλυκερόλη	EN 14105 EN 14106	0.020 max	% (mol/mol)
Συνολική γλυκερόλη	EN 14105	0.25 max	% (mol/mol)
Μέταλλα ομάδας I (Na, K)	EN 14108 EN 14109	5.0 max	mg/kg
Μέταλλα ομάδας II (Ca, Mg)	EN 14538	5.0 max	mg/kg
Περιεκτικότητα σε φώσφορο	EN 14107	10.0 max	mg/kg

Εντός της Ε.Ε., το πρότυπο EN 14214 επίσημα κυκλοφορεί σε τρεις διαφορετικές μεταφράσεις, την Αγγλική, την Γαλλική και την Γερμανική, ενώ η περισσότερο πρόσφατη αναθεωρημένη εκδοχή του είναι αυτή που εκδόθηκε τον Νοέμβριο του 2008, η οποία και αντικατέστησε την προγενέστερη εκδοχή EN 14214:2003.

### 3.3.3 Το ποιοτικό πρότυπο ASTM D6751

Το ποιοτικό πρότυπο ASTM D6751 είναι το περισσότερο συνηθισμένο πρότυπο για τον χαρακτηρισμό της ποιότητας και των παραμέτρων του αυτούσιου βιοντίζελ στις Η.Π.Α. και στον Καναδά. Σε αντιστοιχία με τον παράλληλο μηχανισμό ποιοτικού ελέγχου AGQM που λειτουργεί στην παράλληλα με το EN 14214 στην Γερμανία, στις Η.Π.Α. έχει εγκαθιδρυθεί το σύστημα εξασφάλισης της ποιότητας του βιοντίζελ BQ-9000 το οποίο θεσπίστηκε από την Εθνική Επιτροπή για την Διαπίστευση του Βιοντίζελ. Το BQ-9000, το οποίο είναι ένα πρόγραμμα εθελοντικού χαρακτήρα, ενθαρρύνει την πιστοποίηση των παραγωγών και εμπόρων του βιοντίζελ, και έχει προκύψει από τον συνδυασμό του προτύπου ASTM D974 για το συμβατικό ορυκτό ντίζελ, του προτύπου ASTM D6751 για το βιοντίζελ, καθώς επίσης κι ενός συστήματος διασφάλισης της ποιότητας που περιλαμβάνει προτεινόμενες βέλτιστες πρακτικές όσον αφορά στην αποθήκευση, την δειγματοληψία, τον έλεγχο, την ανάμιξη, την μεταφορά, την διανομή και την διαχείριση του καυσίμου.



**Σχήμα 23:** Εμπορικές σημάσεις του προτύπου ASTM D6751 (αριστερά) και του συστήματος ποιοτικού ελέγχου BQ-9000 (δεξιά). [D.Rutz et al., 2005]



Το πρότυπο ASTM D6751 φέρει σημαντικές ομοιότητες με το πρότυπο EN 14214, παρουσιάζοντας μερικές μόνο διαφοροποιήσεις όσον αφορά σε κάποιες παραμέτρους [S.K. Hoekman et al., 2012]. Τα μίγματα συμβατικού ορυκτού ντίζελ και βιοντίζελ περιεκτικότητας έως και 6% σε βιοντίζελ προδιαγράφονται από το πρότυπο ASTM D974 που αφορά το συμβατικό ντίζελ, ενώ τα μίγματα περιεκτικότητας από 6 έως 20% προδιαγράφονται από το ASTM D7467. Οι προδιαγραφές του ποιοτικού προτύπου ASTM D6751 καταγράφονται στον Πίνακα 15, ο οποίος παρατίθεται στην συνέχεια.

**Πίνακας 15:** Παράμετροι, προδιαγραφές και μέθοδοι ελέγχου του ποιοτικού προτύπου ASTM D6751.

<b>Ιδιότητα - Παράμετρος</b>	<b>Μέθοδος Ελέγχου</b>	<b>Όρια</b>	<b>Μονάδες</b>
<b>Σημείο ανάφλεξης (closed cup)</b>	ASTM D93	93 min	°C
<b>Περιεκτικότητα σε μεθανόλη</b>	EN 14110	0.2 max	% όγκος
<b>Περιεκτικότητα σε νερό και ιζήματα</b>	ASTM D2709	0.050 max	% όγκος
<b>Κινηματικό ιξώδες, 40 °C</b>	ASTM D445	1.9 – 6.0	mm <sup>2</sup> /s
<b>Περιεκτικότητα σε θειική τέφρα</b>	ASTM D874	0.020 max	% μάζα
<b>Περιεκτικότητα σε θείο</b>	ASTM D5453	0.0015 max	% μάζα (ppm)
<b>Διάβρωση ταινίας χαλκού (3 ώρες, 50 °C)</b>	ASTM D130	No. 3 max	
<b>Αριθμός κετανίου</b>	ASTM D613	47 min	αδιάστατος
<b>Σημείο νέφωσης</b>	ASTM D2500	–	°C
<b>Σημείο έμφραξης ψυχρού φίλτρου</b>	ASTM D61322	360 max	s
<b>Κατάλοιπα άνθρακα</b>	ASTM D4530	0.050 max	% μάζα
<b>Δείκτης οξέως</b>	ASTM D664	0.50 max	mg KOH/g
<b>Ελεύθερη γλυκερίνη</b>	ASTM D6584	0.020 max	% μάζα
<b>Συνολική γλυκερίνη</b>	ASTM D6584	0.240 max	% μάζα
<b>Οξειδωτική σταθερότητα</b>	EN 14112	3 min	Ωρες
<b>Περιεκτικότητα σε φώσφορο</b>	ASTM D4951	0.001 max	% μάζα
<b>Μέταλλα ομάδας I (Na, K)</b>	EN 14538	5 max	ppm
<b>Μέταλλα ομάδας II (Ca, Mg)</b>	EN 14538	5 max	ppm
<b>Θερμοκρασία απόσταξης</b>	ASTM D1160	360 max	°C

### 3.3.4 Προδιαγραφές και μέθοδοι ελέγχου

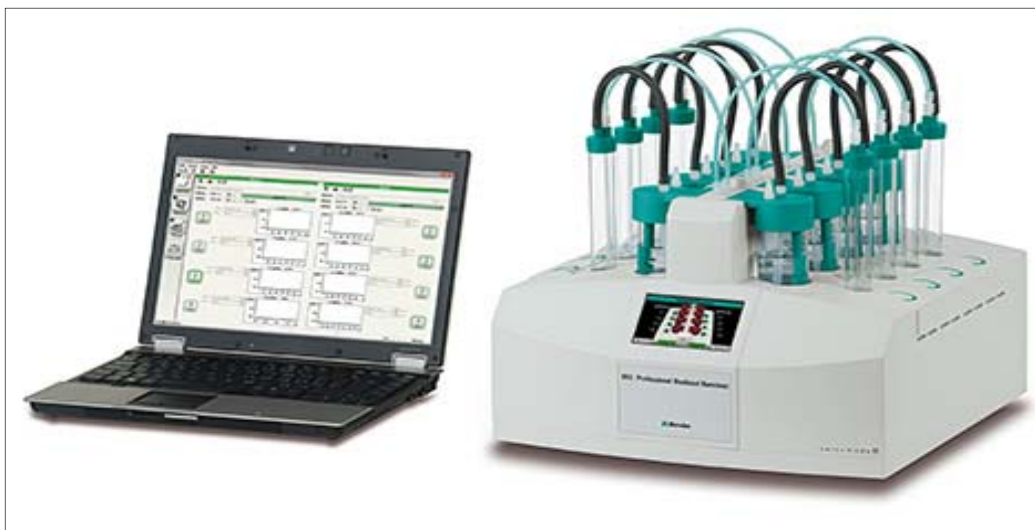
Σε γενικές γραμμές, τα δύο ευρύτερα χρησιμοποιούμενα ποιοτικά πρότυπα του βιοντίζελ EN 14214 και ASTM D6751 παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες μεταξύ τους ως προς τις παραμέτρους (φυσικοχημικές ιδιότητες) που εξετάζουν, τις επιτρεπτές τους τιμές και τις μεθόδους ελέγχου που προδιαγράφουν. Μικρές διαφοροποιήσεις συναντώνται μόνο σε έναν περιορισμένο αριθμό παραμέτρων.

#### Οξειδωτική σταθερότητα

Ο όρος “σταθερότητα καυσίμου” γενικά αναφέρεται στην αντίσταση που παρουσιάζει ένα καύσιμο στην υποβάθμισή του, η οποία λαμβάνει χώρα με τον σχηματισμό ανεπιθύμητων χημικών ενώσεων εντός αυτού κι έχει αρνητικό αντίκτυπο στις ιδιότητές του. Ένα καύσιμο έως εκ τούτου θεωρείται σταθερό εάν ο σχηματισμός των ανεπιθύμητων αυτών χημικών ενώσεων συμβαίνει με αργό ρυθμό, ενώ ασταθές χαρακτηρίζεται ένα καύσιμο στο οποίο η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα σε μικρό χρονικό διάστημα. Ο όρος δε “οξειδωτική σταθερότητα” αναφέρεται στην τάση που παρουσιάζουν τα καύσιμα να αντιδρούν χημικά με το οξυγόνο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και αποτελεί ιδιότητα η οποία περιγράφει το πόσο εύκολα ή δύσκολα ένα καύσιμο υποβαθμίζεται εξαιτίας του φαινομένου της οξείδωσης. Η ταχύτητα με την οποία πραγματοποιούνται οι εν λόγω χημικές αντιδράσεις οξείδωσης εξαρτάται από την θερμοκρασία, με υψηλότερες θερμοκρασίες να έχουν ως αποτέλεσμα υψηλότερη ταχύτητα οξείδωσης και το αντίστροφο. Η σταθερότητα οξείδωσης είναι μια από τις περισσότερο σημαντικές ιδιότητες του βιοντίζελ όσον αφορά σε πιθανές τεχνικές βλάβες που μπορεί να προκληθούν σε εξαρτήματα των θερμοκινητήρων. Κατά κύριο λόγο, η ιδιότητα αυτή περιγράφει την σταθερότητα και την υποβάθμιση της ποιότητας του βιοντίζελ κατά την διάρκεια της μακροχρόνιας αποθήκευσής του. Η υποβάθμιση του βιοντίζελ που λαμβάνει χώρα εξαιτίας της οξείδωσής του, αποδίδει προϊόντα τα οποία επηρεάζουν αρνητικά τις ιδιότητες του καυσίμου, υποδαυλίζουν την τελική του ποιότητα και δημιουργούν κινδύνους φθοράς στα διάφορα μηχανικά μέρη των θερμοκινητήρων. Συγκριτικά με το συμβατικό ορυκτό ντίζελ, το βιοντίζελ παρουσιάζει χειρότερες επιδόσεις, όσον αφορά στην σταθερότητα οξείδωσης πράγμα που δυσχεραίνει την μακροχρόνια αποθήκευσή του [R.O. Dunn, 2005].

Η πρότυπη μέθοδος ελέγχου της σταθερότητας έναντι της οξείδωσης του βιοντίζελ που

χρησιμοποιείται τόσο από το πρότυπο ASTM D6751 όσο κι από το EN 14214 είναι η EN 14112 η οποία προδιαγράφει την διεξαγωγή ενός επιταχυνόμενου τεστ Rancimat. Κατά την διεξαγωγή του τεστ Rancimat χρησιμοποιείται το μετρητικό όργανο 873 Biodiesel Rancimat το οποίο κατασκευάζεται από την εταιρεία Metrohm και συνοδεύεται με το απαραίτητο για την ανάλυση του δείγματος βιοντίζελ λογισμικό, όπως φαίνεται και στο Σχήμα παρακάτω.



**Σχήμα 24:** (δεξιά) η μετρητική συσκευή 892 Professional Rancimat η οποία χρησιμοποιείται για την διεξαγωγή του ποιοτικού ελέγχου αναφορικά με την οξειδωτική σταθερότητα του βιοντίζελ από τις πρότυπες μεθοδολογίες EN 14112 και ASTM D6751, (αριστερά) η διαχείριση, η επεξεργασία και η ανάλυση των δεδομένων και των αποτελεσμάτων του τεστ γίνονται με την χρήση του λογισμικού πακέτου StabNet το οποίο συνοδεύει την μετρητική συσκευή.

### Κινηματικό ιξώδες

Το κινηματικό ιξώδες ( $\nu$ ), ήτοι η αντίσταση που παρουσιάζει ένα υγρό στην ροή, εξαρτάται από την θερμοκρασία του βιοντίζελ και περιγράφει την συμπεριφορά του όταν αυτό κινείται πλησίον μιας στερεής επιφάνειας όπως π.χ. είναι τα τοιχώματα ενός αγωγού. Η ύπαρξη ασθενών ή ισχυρών αλληλεπιδράσεων σε μοριακό επίπεδο επηρεάζει τον τρόπο με τον οποίον τα μόρια αλληλεπιδρούν μεταξύ τους κι επομένως την αντίσταση του υγρού στην ροή. Το κινηματικό ιξώδες είναι μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους ενός καυσίμου γενικότερα αφού η τιμή του παίζει σημαντικό ρόλο στην διαδικασία ψεκασμού του καυσίμου, στον σχηματισμό του μίγματος καυσίμου-αέρα και στην ίδια την διαδικασία της καύσης.

Κατά τα ποιοτικά πρότυπα ASTM D6751 και EN 14214, το κινηματικό ιξώδες ενός δείγματος βιοντίζελ μετράται με τις μεθόδους ASTM D445 και EN ISO 3104 αντίστοιχα, οι οποίες είναι πανομοιότυπες και θεωρούνται ισοδύναμες. Οι δύο αυτές μέθοδοι ελέγχου καθορίζουν μια διαδικασία υπολογισμού του κινηματικού ιξώδους διάφανων και μη, υγρών προϊόντων πετρελαίου, μετρώντας τον χρόνο που απαιτείται έτσι ώστε ένας ορισμένος όγκος από το εξεταζόμενο υγρό να διέλθει διαμέσου ενός βαθμονομημένου γυάλινου τριχοειδούς ιξωδομέτρου υπό την επίδραση της βαρύτητας. Σημειώνεται πως η παραπάνω διαδικασία ελέγχου (μέτρησης) της τιμής του κινηματικού ιξώδους προορίζεται για εφαρμογή σε υγρά καύσιμα τα οποία θεωρούνται νευτώνεια ρευστά, ήτοι η διατμητικές τάσεις να συνδέονται με τις διατμητικές παραμορφώσεις με σχέση αναλογίας. Ωστόσο, οι μέθοδοι ASTM D445 και EN ISO 3104 παρέχουν επιπλέον και οδηγίες για τον υπολογισμό του κινηματικού ιξώδους των μη νευτώνειων καυσίμων. Το εύρος των τιμών του κινηματικού ιξώδους που καλύπτεται από τις δύο αυτές μεθόδους κυμαίνεται από 0.2 έως 300000 mm<sup>2</sup>/s, ενώ τα επιτρεπτά όρια για ένα βιοντίζελ είναι από 1.9 ως 6.0 mm<sup>2</sup>/s για την μέθοδο ASTM D445 και από 3.5 ως 5.0 για την μέθοδο EN ISO 3104. Η μονάδα μέτρησης που χρησιμοποιείται είναι αυτή του SI, ήτοι το 1 mm<sup>2</sup>/s.

### Αριθμός κετανίου

Ο αριθμός κετανίου (CN) είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος για την ποιότητα του καυσίμου ντίζελ, και πιο συγκεκριμένα αποτελεί έναν δείκτη της ποιότητας της καύσης κατά την διάρκεια της ανάφλεξης με συμπίεση του μίγματος καυσίμου-αέρα. Ο αριθμός κετανίου σχετίζεται με τον χρόνο καθυστέρησης ανάφλεξης (ID), ο οποίος είναι ο χρόνος που απαιτείται από την στιγμή που το μίγμα ψεκάζεται εντός του θαλάμου έως ότου αυτό να αναφλεγεί εξαιτίας της συμπίεσης. Υψηλός αριθμός κετανίου συνεπάγεται μικρότερο χρόνο καθυστέρησης ανάφλεξης πράγμα που παρέχει καλύτερη συμπεριφορά καύσης και δημιουργία μικρότερων ποσοτήτων λευκού καπνού. Αντιθέτως, χαμηλός αριθμός κετανίου φέρει σαν αποτέλεσμα το λεγόμενο “κτύπημα της μηχανής” και την έκλυση περισσότερων καυσαερίων στην ατμόσφαιρα.

Πολλές είναι οι ανά τον κόσμο πρότυπες μεθοδολογίες που έχουν προταθεί για τον υπολογισμό του αριθμού κετανίου. Όλες ωστόσο οι κλίμακες ταξινόμησης του αριθμού κετανίου βασίζονται στον υδρογονάνθρακα δεκαεξάνιο (C<sub>12</sub>H<sub>34</sub>) του οποίου η κοινή ονομασία είναι

“κετάνιο” και το οποίο στην εν λόγω κλίμακα βαθμολογείται με 100. Κατά τα ποιοτικά πρότυπα ASTM D6751 και EN 14214 ο αριθμός κετανίου ενός δείγματος βιοντίζελ μετράται με τις μεθόδους ASTM D613 και EN ISO 5165 αντίστοιχα, οι οποίες είναι πανομοιότυπες και θεωρούνται ισοδύναμες. Η μεθοδολογία που προτείνεται από τα δύο παραπάνω πρότυπα χρησιμοποιείται κατά κόρον από κατασκευαστές, διυλιστήρια και εμπόρους βιοντίζελ και περιλαμβάνει την καύση του δείγματος του βιοντίζελ σε έναν προθάλαμο καύσης ενός κινητήρα συμπίεσης (πετρελαιοκινητήρα). Επισημαίνεται ωστόσο πως η προσέγγιση του συγκεκριμένου τεστ δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως στο κατά πόσον προσομοιώνει τις πραγματικές συνθήκες χρήσης του καυσίμου σε έναν πετρελαιοκινητήρα, ήτοι το μεταβλητό φορτίο του κινητήρα, την μεταβλητή γωνιακή ταχύτητα και τον μεταβλητό λόγο συμπίεσης. Το εύρος των τιμών του αριθμού κετανίου που καλύπτεται από την προτεινομένη μέθοδο των προτύπων ASTM D6751 και EN 14214 κυμαίνεται από 0 έως 100, στην πράξη ωστόσο ένα αντιπροσωπευτικό αποτέλεσμα για τον αριθμό κετανίου είναι μεταξύ των τιμών 30 και 65. Οι μονάδες των παραμέτρων του τεστ δίδονται κατά SI, ενώ ο αριθμός κετανίου είναι αδιάστατος.

### Σημείο ανάφλεξης

Η θερμοκρασία του σημείου ανάφλεξης είναι ένα μέτρο της τάσης του εξεταζόμενου δείγματος βιοντίζελ για σχηματισμό εύφλεκτων μιγμάτων με τον συμπιεσμένο αέρα που παρέχεται εντός του θαλάμου καύσης του πετρελαιοκινητήρα. Το σημείο ανάφλεξης πρέπει να συνεκτιμάται σε συνδυασμό με έναν αριθμό από άλλες παραμέτρους προκειμένου να διεξαχθεί ένα ασφαλές συμπέρασμα του συνολικού κινδύνου ευφλεκτότητας του βιοντίζελ, παράγοντας πολύ σημαντικός όσον αφορά στην ασφαλή μεταφορά και αποθήκευσή του.

Η μέθοδος ASTM D93 του προτύπου ASTM D6751 δύναται να εξετάσει δείγματα βιοντίζελ των οποίων το σημείο ανάφλεξης κυμαίνεται από 40 έως 370 °C (ελάχιστη απαίτηση του προτύπου όσον αφορά στο σημείο ανάφλεξης είναι οι 93 °C), κάνοντας χρήση μιας χειροκίνητης συσκευής Pensky-Martens κλειστού κυπέλλου (closed cup). Η αξιοπιστία της εν λόγω συσκευής σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 250 °C είναι ωστόσο χαμηλή κι ως εκ τούτου τα αποτελέσματά της σε αυτήν την περιοχή αμφισβητούνται.

Αντίθετα, η μέθοδος EN ISO 3679 του προτύπου EN 14214 είναι γενικότερου χαρακτήρα κι αφορά στον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης βαφών, βερνικιών, συνθετικών

βαφής, κολλητικών ουσιών, διαλυτικών μέσων, πετρελαίου και παραγώγων αυτού. Για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης κάνει χρήση της ίδιας συσκευής με την προαναφερθείσα μέθοδο, τα όρια που εξετάζει ωστόσο διαφέρουν και κυμαίνονται από -30 έως 300 °C. Όταν χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με ανιχνευτή ανάφλεξης, η μεθοδολογία EN ISO 3679 είναι επίσης κατάλληλη για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης των διάφορων εξεταζόμενων δειγμάτων.

#### Περιεκτικότητα σε νερό

Αξιόλογες ποσότητες νερού εντός του βιοντίζελ δύνανται να προκαλέσουν προβληματική λειτουργία των συστημάτων διαχείρισης καυσίμου αυξάνοντας έτσι την πιθανότητα βλάβης στον εκάστοτε καυστήρα ή θερμοκινητήρα. Η ύπαρξη νερού εντός του βιοντίζελ μπορεί επίσης να επιφέρει διάβρωση των δεξαμενών αποθήκευσης, ενώ στην περίπτωση που σαπωνοειδείς ουσίες είναι επίσης παρούσες ο συνδυασμός τους δύνανται να προκαλέσει γαλακτώματα. Η παρουσία του νερού είναι απαραίτητη επίσης προϋπόθεση για την ανάπτυξη μικροβιακού φόρτου στις διεπιφάνειες στερεού-υγρού, κι ως εκ τούτου η περιεκτικότητα του νερού μέσα στο βιοντίζελ θα πρέπει να ελέγχεται.

Η μέθοδος ASTM D2709 του προτύπου ASTM D6751 προσδιορίζει τον συνολικό όγκο του νερού που εμπεριέχεται εντός του δείγματος του εξεταζόμενου βιοντίζελ μέσω μιας διεργασίας φυγοκέντρισης, ενώ η μέγιστη επιτρεπτή τιμή της περιεκτικότητας του νερού που προδιαγράφει ανέρχεται στα 0.050 % κατ' όγκο.

Η μέθοδος EN ISO 12937 του προτύπου EN 14214 αφορά στον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε νερό εκείνων των δειγμάτων βιοντίζελ των οποίων το σημείο βρασμού βρίσκεται κάτω από τους 300 °C. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε νερό γίνεται με την χρήση της κουλομετρικής μεθόδου ογκομέτρησης Karl-Fischer. Το εύρος συγκεντρώσεων που δύνανται η εν λόγω μέθοδος να προσδιορίσει κυμαίνεται από 0.003 έως 0.100%, μάζα προς μάζα, ενώ η μέγιστη τιμή της περιεκτικότητας σε νερό που το δείγμα βιοντίζελ επιτρέπεται να κατέχει είναι επίσης 0.050 % μάζα προς μάζα.

### Κατάλοιπα άνθρακα

Ο προσδιορισμός της ποσότητας των ανθρακικών καταλοίπων αποτελεί μια καλή προσέγγιση για την εκτίμηση της τάσης των πετρελαιοειδών και του βιοντίζελ για σχηματισμό εναποθέσεων ανθρακικών ενώσεων υπό συνθήκες υποβάθμισης. Η μέθοδος ASTM D4530 του προτύπου ASTM D6751 αποτελεί τον διάδοχο της προγενέστερης μεθοδολογίας D189 για τον προσδιορισμό των καταλοίπων άνθρακα στα πετρελαιοειδή και στο βιοντίζελ. Η εξελιγμένη μέθοδος προσφέρει μια σειρά από πλεονεκτήματα όπως ο καλύτερος έλεγχος των συνθηκών του τεστ, η απαίτηση για μικρότερα δείγματα, η μειωμένη εμπλοκή του χρήστη για την πραγματοποίηση του τεστ και η δυνατότητα ταυτόχρονης διεξαγωγής του τεστ για έως και δώδεκα δείγματα. Με την διεξαγωγή του εν λόγω τεστ προσδιορίζεται η ποσότητα των ανθρακικών καταλοίπων που σχηματίζεται κατά την εξάτμιση και την πυρόλυση των πετρελαιοειδών, ενώ τα αποτελέσματά του αποτελούν μια ένδειξη για την τάση του εκάστοτε δείγματος για σχηματισμό κοκ υπό τις προαναφερθείσες συνθήκες. Σύμφωνα με την προδιαγραφή, η ανώτερη τιμή που μπορεί να έχει ένα δείγμα βιοντίζελ προκειμένου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο αυτοκίνησης είναι τα 0.050% μάζα προς μάζα.

Η μέθοδος EN ISO 10370 του προτύπου EN 14214 είναι ισοδύναμη με την αντίστοιχη του προτύπου ASTM D4530. Το δείγμα του σταθμισμένου βιοντίζελ τοποθετείται σε μια γυάλινη φιάλη στους 500 °C υπό την παρουσία ενός αδρανούς αερίου (άζωτο) και υπό την εφαρμογή ενός ρεύματος διερχόμενου αέρα, ελεγχόμενης παροχής, χάρις το οποίο γίνεται απομάκρυνση των πτητικών ενώσεων μέσω της χημικής αντίδρασης αυτών με το αδρανές αέριο. Στο τέλος της παραπάνω διαδικασίας ζυγίζονται τα ανθρακικά κατάλοιπα στον πάτο της φιάλης. Η μέθοδος δύναται να χρησιμοποιείται σε ένα εύρος ανθρακικών καταλοίπων από 0.010 έως 0.3%, μάζα προς μάζα, και η μέγιστη επιτρεπτή τιμή της εν λόγω προδιαγραφής ανέρχεται στα 500 mg καταλοίπων ανά Kg βιοντίζελ.

### Διάβρωση

Τόσο το συμβατικό ντίζελ όσο και το βιοντίζελ εμπεριέχουν θεικές ενώσεις οι περισσότερες εκ' των οποίων αφαιρούνται κατά την διάρκεια της διύλισης. Ωστόσο, εκείνες οι θεικές ενώσεις που δεν δύνανται να αφαιρεθούν μπορεί να διαβρώσουν τα διάφορα μέταλλα με

τον βαθμό της διάβρωσης να μην εξαρτάται τόσο από την ποσότητα των διαβρωτικών θεικών ενώσεων όσο από το είδος τους. Η έκταση της προκαλούμενης διάβρωσης ως εκ τούτου ποικίλει συναρτήσει του τύπου των θεικών ενώσεων που εμπεριέχονται στο εκάστοτε δείγμα (συμβατικό ντίτζελ ή βιοντίτζελ).

Τόσο το πρότυπο ASTM D6751 όσο και το EN 14214 εξετάζουν την τάση του βιοντίτζελ να προκαλέσει διαβρωτικά φαινόμενα μέσω της διεξαγωγής ενός τεστ διάβρωσης ταινίας χαλκού από τα αποτελέσματα του οποίου αξιολογείται η διαβρωτική δράση του εκάστοτε εξεταζόμενου δείγματος. Οι αντίστοιχες προδιαγραφόμενες μέθοδοι ελέγχου είναι οι ASTM D130 και EN ISO 2160 αντίστοιχα. Πέρα από την εκτίμηση της διαβρωτικής δράσης των πετρελαιοειδών και του βιοντίτζελ, τα εν λόγω τεστ χρησιμοποιείται επίσης και για τον έλεγχο των αεροπορικών καυσίμων, της κηροζίνης, των διαφόρων καθαριστικών προϊόντων, των λιπαντικών, των διαλυτικών μέσων και άλλων υδρογονανθράκων (των οποίων η πίεση εξάτμισης στους 37.8 °C δεν υπερβαίνει τα 124 kPa). Όλες οι παράμετροι του τεστ δίδονται σύμφωνα με το SI, ενώ η μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή που μπορεί να λάβει ένα δείγμα ντίτζελ ή βιοντίτζελ είναι η τιμή 3.

### Δείκτης οξέως

Τόσο το συμβατικό ντίτζελ όσο και το βιοντίτζελ δύνανται να εμπεριέχουν όξινα συστατικά είτε ως πρόσθετα εντός αυτών, ή σαν προϊόντα της υποβάθμισής τους κατά την διάρκεια της αποθήκευσης, όπως αποτελούν παραδείγματος χάριν τα προϊόντα της οξειδωσης. Η περιεκτικότητα των όξινων αυτών συστατικών μπορεί να προσδιοριστεί με ογκομέτρηση με χρήση του βασικού διαλύματος υδροξειδίου του καλίου (KOH). Ο δείκτης οξέως (AN) είναι ένα μέτρο της ποσότητας όξινων συστατικών που εμπεριέχεται στο υπό εξέταση δείγμα.

Τόσο το πρότυπο ASTM D6751 όσο και το EN 14214 προσδιορίζουν τον δείκτη οξέως μέσω ενός τεστ ποτενσιομετρικής ογκομέτρησης. Οι προδιαγραφόμενες μέθοδοι είναι η ASTM D664 και η EN 14104 αντίστοιχα. Η ανώτερη επιτρεπτή τιμή της εν λόγω προδιαγραφής είναι και για τα δύο πρότυπα τα 0.50 mg KOH ανά γραμμάριο δείγματος βιοντίτζελ.



### Περιεκτικότητα σε θειική τέφρα

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε θειική τέφρα εντός του βιοντίτζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υποδείξει την συγκέντρωση των διάφορων μεταλλικών πρόσθετων. Απουσία φωσφόρου, μέταλλα όπως το βάριο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο, το νάτριο και το κάλιο μετατρέπονται στα θειικά άλατά τους, ενώ μέταλλα όπως ο κασσίτερος κι ο ψευδάργυρος μετατρέπονται στα οξειδιά τους. Αντίθετα, παρουσία φωσφόρου τα παραπάνω μέταλλα μετατρέπονται σε μεταλλικά φωσφορικά άλατα, ήτοι σε θειική τέφρα.

Οι μέθοδοι προσδιορισμού της θειικής τέφρας ταυτίζονται για τα δύο ποιοτικά πρότυπα ASTM D6751 και EN 14214, με τις προδιαγραφές να φέρουν τις ονομασίες ASTM D984 και ISO 3987 αντίστοιχα. Οι δύο παραπάνω προδιαγραφές δύνανται να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας θειικής τέφρας των πετρελαιοειδών, του βιοντίτζελ και των λιπαντικών αλλά όχι των χρησιμοποιημένων ελαίων ή καυσίμων κινητήρων εξαιτίας της περιεκτικότητας των τελευταίων σε μόλυβδο. Επιπροσθέτως, τα αποτελέσματα του τεστ για δείγματα υψηλής περιεκτικότητας σε μαγνήσιο είναι αναξιόπιστα και πρέπει να αντιμετωπίζονται με σχετική καχυποψία. Η ανώτερη επιτρεπτή τιμή της περιεκτικότητας θειικής τέφρας για το βιοντίτζελ είναι σύμφωνα και με τις δύο προδιαγραφές τα 0.02% μάζα προς μάζα, ενώ όλες οι παράμετροι για την διεξαγωγή του τεστ δίδονται κατά το σύστημα SI.

### Περιεκτικότητα σε θείο

Η παρουσία ιχνοποσοτήτων θείου στα πετρελαιοειδή και στο βιοντίτζελ σαν αποτέλεσμα της παρουσίας του θείου στην πρώτη ύλη παραγωγής αυτών, μπορεί να προκαλέσει την μόλυνση των καταλυτών που χρησιμοποιούνται στις διάφορες διεργασίες.

Η προδιαγραφή ASTM D5453 του προτύπου ASTM D6751 σχετικά με τον έλεγχο της περιεκτικότητας σε θείο αρχικά αναπτύχθηκε για χρήση σε υδρογονάνθρακες των οποίων το σημείο βρασμού κυμαίνεται από 25 έως 400 °C ενώ το κινηματικό τους ιξώδες από 0.2 έως 20 mm<sup>2</sup>/s. Με διαδοχικές αναθεωρήσεις το τεστ ελέγχου κρίνεται πλέον κατάλληλο για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του θείου διαφόρων προϊόντων συμπεριλαμβανομένων των διάφορων ειδών νάφθας, των αρωματικών αποσταγμάτων, των λιπαντικών, της αιθανόλης, των αεροπορικών καυσίμων, του βιοντίτζελ και των μιγμάτων αυτού με συμβατικό ντίτζελ. Όσον

αφορά στο βιοντίζελ, η ανώτερη επιτρεπόμενη τιμή της περιεκτικότητας σε θείο ανέρχεται σε 0.0015% μάζα προς μάζα, κι όλες οι παράμετροι για την διεξαγωγή του τεστ εκφράζονται κατά το σύστημα SI.

Η προδιαγραφή EN ISO12185 του προτύπου EN 14214 σχετικά με τον έλεγχο της περιεκτικότητας σε θείο είναι ισοδύναμη με την προδιαγραφή ASTM D5453 του προτύπου ASTM D6751, είναι ωστόσο αυστηρότερη αναφορικά με την μέγιστη επιτρεπτή τιμή, η οποία ανέρχεται στα 10 mg/Kg, ήτοι 0.0010% μάζα προς μάζα.

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

## **Προβλήματα στον Έλεγχο του Βιοντίζελ**

Στις μέρες μας ο τομέας των βιοκαυσίμων, και ειδικότερα του βιοντίζελ εξελίσσεται ραγδαία, με την ανάπτυξη βιοντίζελ τρίτης και τέταρτης γεννεάς να έχει ήδη λάβει χώρα. Μια βιώσιμη μετάβαση στο βιοντίζελ ωστόσο, ήτοι μια πιθανή αντικατάσταση του συμβατικού ορυκτού ντίζελ από το βιοντίζελ, τουλάχιστον όσον αφορά στην κάλυψη των αναγκών του κλάδου των μεταφορών αλλά και στην κάλυψη των αναγκών παραγωγής θερμικής ενέργειας, δεν αποτελεί σε καμμία περίπτωση ένα εύκολο εγχείρημα. Πέραν των προκλήσεων σε τεχνικό αλλά και σε κοινωνικο-οικονομικό επίπεδο που πρέπει να υπερκεραστούν, υπάρχουν βασικά ζητήματα σχετικά με την έλλειψη των κατάλληλων προτύπων για τον χαρακτηρισμό, τον προσδιορισμό και τον έλεγχο της ποιότητας και της αξιοπιστίας των τελικών προϊόντων βιοντίζελ, τα οποία πιθανώς και να έχουν παραχθεί από διαφορετικές φυτικές πρώτες ύλες, ή και με την χρήση ποικίλων παραγωγικών διεργασιών και μεθόδων. Το παρόν κεφάλαιο επιχειρεί να ρίξει φως επάνω στα προβλήματα που ανακύπτουν από την χρήση των σύγχρονων προτύπων και συστημάτων διασφάλισης της ποιότητας του βιοντίζελ.

### **4.1 Η καταλληλότητα των υφιστάμενων ποιοτικών προτύπων**

Η πλειοψηφία των προτύπων, των συστημάτων διασφάλισης της ποιότητας, καθώς επίσης και των πρωτοκόλλων που εφαρμόζονται σε παγκόσμια κλίμακα για τον χαρακτηρισμό, την κατηγοριοποίηση και τον έλεγχο του βιοντίζελ, έχουν είτε συνταχθεί βασιζόμενα στα αντίστοιχα πρότυπα και πρωτόκολλα που αφορούν τα συμβατικά καύσιμα (π.χ. EN 14214 και ASTM D6751), ή εξετάζουν ένα μικρό μόνο φάσμα των υπάρχοντων προϊόντων και ειδών βιοντίζελ. Η αποτελεσματικότητά τους είναι έως εκ τούτου περιορισμένη ενώ σε αρκετές περιπτώσεις είναι παντελώς ακατάλληλα για την εξέταση ορισμένων τύπων βιοκαυσίμων [J. Xuea et al., 2011]. Αν και η εφαρμογή των βασιζόμενων στα συμβατικά καύσιμα συστημάτων προτυποποίησης για το

βιοντίζελ είναι απλή και τετριμμένη εξαιτίας της συσσωρευμένης εμπειρίας που έχει αποκτηθεί, σε πολλές περιπτώσεις είναι ασυνεπής, αφού το εξεταζόμενο βιοκαύσιμο μπορεί μεν να πληροί τις προϋποθέσεις εφαρμογής του προτύπου από αναλυτική σκοπιά, όμως στην πράξη, κατά την διάρκεια των εργαστηριακών δοκιμών ή εν γένει της τελικής του χρήσης, υπολείπεται σημαντικά των απαιτήσεων απόδοσης που ορίζει το πρότυπο. Αναφορές από τις βιομηχανίες που δραστηριοποιούνται στον τομέα παραγωγής, επεξεργασίας και εμπορίας του βιοντίζελ επισημαίνουν την ανεπάρκεια των υπάρχοντων ποιοτικών προτύπων, με τα πρωτόκολλά τους είτε να εφαρμόζονται με άνισο τρόπο ή να είναι παντελώς ακατάλληλα σε άλλες περιπτώσεις.

Τα παγκόσμιας εμβέλειας ποιοτικά πρότυπα του βιοντίζελ EN 14214 και ASTM D6751 εφαρμόζουν τις αναλυτικές διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση, την κατηγοριοποίηση και τον έλεγχο του συμβατικού ορυκτού ντίζελ στο βιοντίζελ, υπό το σκεπτικό πως τόσο το πρώτο όσο και το τελευταίο προορίζονται για την ίδια τελική χρήση ως καύσιμα κίνησης ή και θέρμανσης. Υπό την προσέγγιση αυτή επομένως απαιτείται μια κοινή βάση σύγκρισης των διαφόρων κριτηρίων απόδοσης. Το βιοντίζελ ωστόσο είναι από χημικής άποψης εντελώς διαφορετική σε σχέση με το ορυκτό ντίζελ ένωση, αφού προέρχεται από οξυγονωμένες ενώσεις βιομάζας σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα τα οποία είναι υδρογονάνθρακες ή μίγματα αυτών. Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2, η πολύπλοκη χημική σύσταση του βιοντίζελ και η περιεκτικότητά του στα διάφορα είδη προσμίξεων (π.χ. ιχνοστοιχεία) διαφοροποιείται έντονα για τις ποικίλες πρώτες ύλες παραγωγής του και για τις διάφορες συνθήκες ανάπτυξης της πρώτης ύλης [D.M. Pimentel et al., 2005]. Γίνεται επομένως κατανοητό πως τα υπάρχοντα πρότυπα ποιότητας του βιοντίζελ, όπως το EN 14214 και το ASTM D6751, δεν είναι κατάλληλα μιας και δεν μπορούν να λάβουν υπόψη τους αφενός την πολύπλοκη χημική σύσταση του βιοντίζελ και αφετέρου την επίδραση των διαφόρων παραμέτρων ανάπτυξης της πρώτης ύλης στις ιδιότητες, στην απόδοση και στην ποιότητα του τελικού βιοκαυσίμου.

Επιπλέον τα ποιοτικά εκείνα πρότυπα τα οποία σε αντίθεση με τα EN 14214 και ASTM D6751 έχουν κατασκευαστεί εξ' αρχής για το βιοντίζελ, λαμβάνοντας υπόψη την διαφορετική χημική του σύσταση, έχουν επικυρωθεί σε περιορισμένο μονάχα αριθμό ειδών βιοντίζελ (βιοντίζελ παραγόμενο από πρώτες ύλες ποικίλης προελεύσεως) κυρίως σόγια, ελαιοκράμβη και ηλιάνθο. Σαν άμεση συνέπεια αυτού η ακρίβεια και η αποτελεσματικότητά τους είναι περιορισμένη όταν τα εν λόγω πρότυπα εφαρμόζονται για τον χαρακτηρισμό βιοντίζελ που έχει παραχθεί από μη επικυρωμένες πρώτες ύλες (π.χ. κοκοφοίνικα, ινδική καρύσα κοκ.).

## **4.2 Η ύπαρξη πληθώρας προτύπων ως επιπρόσθετη πηγή προβλημάτων στον έλεγχο του βιοντίζελ**

Η ύπαρξη μεγάλου αριθμού ποιοτικών προτύπων και συστημάτων διασφάλισης της ποιότητας για τον χαρακτηρισμό και τον έλεγχο του βιοντίζελ που έχει σημειωθεί στις μέρες μας έχει προκαλέσει μια αύξηση της πολυπλοκότητας της εφαρμογής τους. Ακόμα πιο σημαντικό είναι το γεγονός πως η πληθώρα αυτή των προτύπων του βιοντίζελ, τα οποία στις περισσότερες περιπτώσεις διαθέτουν διαφορετικές δυνατότητες εφαρμογής, δυσχεραίνει τα διάφορα ενδιαφερόμενα μέρη (πολίτες, βιομηχανία βιοντίζελ, ρυθμιστικούς φορείς, ελεγκτικές αρχές κοκ.) από την ενεργό συμμετοχή κι από την παρακολούθηση των εξελίξεων στον τομέα του βιοντίζελ. Η αλληλοεπικάλυψη που παρατηρείται μεταξύ των διαφορετικών προτύπων και η χρήση διαφορετικών ορισμών, μεθόδων, επιτρεπτών τιμών για συγκεκριμένες ιδιότητες και ορολογίας δημιουργούν επιπλέον σύγχυση, πράγμα που έχει σαν αποτέλεσμα την μη αποτελεσματική εφαρμογή των προτύπων και το “χάσιμο ευκαιριών” αναφορικά με δυνητικές επενδύσεις στον τομέα των βιοκαυσίμων [SAN, 2004].

## **4.3 Οξειδωτική σταθερότητα και προβλήματα προτυποποίησης**

Η μεγαλύτερη επιδεκτικότητα που διαθέτει το βιοντίζελ σε οξειδωτική υποβάθμιση είναι ένα από τα κυριότερα τεχνικά ζητήματα που προκύπτουν κατά τη χρήση του ως καύσιμο θερμοκινητήρων. Η οξείδωση του βιοντίζελ είναι μια σύνθετη και σε μεγάλο βαθμό ακόμα ανεξερεύνητη διαδικασία που περιλαμβάνει διάφορους μηχανισμούς και παράγει μια σειρά οργανικών χημικών ενώσεων όπως οξέα, αλδεύδες, κετόνες καθώς και ολιγομερή τα οποία προκαλούν με τη σειρά τους μεταβολές στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και την ποιότητα του καυσίμου.

### **4.3.1 Μηχανισμοί δημιουργίας οξείδωσης**

Η οξείδωση μπορεί να λάβει χώρα κατά το στάδιο της αποθήκευσης του καυσίμου, μέσα στο σύστημα ψεκασμού καυσίμου ενός θερμοκινητήρα, ή έπειτα από την ανάμειξή του με το

λιπαντικό του θερμοκινητήρα μέσω της διεργασίας της διαλυτοποίησης. Σε γενικές γραμμές η οξείδωση του βιοντίζελ προάγεται σύμφωνα με το μηχανισμό αυτο-οξείδωσης των λιπιδίων. Ο μηχανισμός βασίζεται στην αρχή ότι το οξυγόνο έχει τη δυνατότητα να αντιδρά με τα οργανικά υποστρώματα (RH) προς παραγωγή υδροϋπεροξειδίων και άλλων οξυγονούχων ενώσεων. Ουσιαστικά συνιστά μια σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων ελευθέρων ριζών που περιλαμβάνει τα στάδια της έναρξης, της διάδοσης και του τερματισμού [Frankel et al., 1980] όπως φαίνεται χαρακτηριστικά και στο Σχήμα 25 που παρατίθεται παρακάτω.

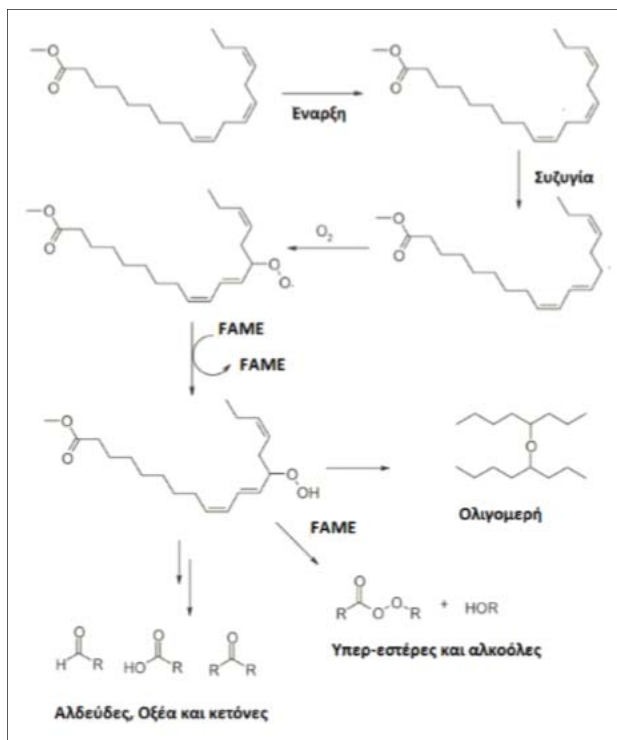
<b>Έναρξη</b>		$R_nH \rightarrow R_n^*$	
<b>Διάδοση</b>	Πρώτη φάση	$R_n^* + O_2 \leftrightarrow R_nOO^*$	
	Δεύτερη Φάση	$R_nOO^* + R_{n+1}H \rightarrow R_{n+1}^* + R_nOOH$	
<b>Τερματισμός</b>	Συνδυασμός	$R_nOO^* + R_nO^*$	} Ολιγομερή, ΚΕΤΟΝΕΣ, αιθέρες, αλκάνια, αλδεύδες
		$R_nOO^* + R_nOO^*$	
		$R_nO^* + R_nO^*$	
	Διάσπαση	$R_nOO^*$	} Αλδεύδες, ΚΕΤΟΝΕΣ, αλκοόλες, αλκάνια,
	$R_nOO^*$		

**Σχήμα 25:** Αντιπροσωπευτικά στάδια της οξείδωσης του βιοντίζελ

Η αυτο-οξείδωση χαρακτηρίζεται από την περίοδο διέγερσης (Induction Period- IP) κατά την οποία η συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών αυξάνεται μέχρι το αυτοκαταλυόμενο στάδιο της διάδοσης να γίνει κυρίαρχο. Η συσχέτιση της τάσης που διαθέτει το βιοντίζελ στο να οξειδωθεί, με την εξέλιξη του παραπάνω μηχανισμού, μπορεί να γίνει λαμβάνοντας υπόψη τις θέσεις από τις οποίες πραγματοποιείται η απόσπαση του ατόμου του υδρογόνου από τις ελεύθερες ρίζες. Αυτή γίνεται κατά προτίμηση στις θέσεις όπου η ενέργεια του δεσμού μεταξύ των ατόμων του υδρογόνου και του άνθρακα είναι η χαμηλότερη. Τέτοιες είναι οι θέσεις γειτονικά σε έναν διπλό δεσμό (αλλυλική,) ενώ η ενέργεια του δεσμού είναι ακόμα χαμηλότερη στις θέσεις μεταξύ δύο διπλών δεσμών (δισ-αλλυλική). Επομένως τα δισ-αλλυλικά άτομα υδρογόνου αποσπώνται ευκολότερα από το αλλυλικό και αυτό στην περίπτωση των λιπαρών

οξέων μεταφράζεται σε σειρά αυξανόμενης οξειδωτικής σταθερότητας ελαϊκό > λινελαϊκό >> λινολενικό [Knothe et al, 2007]. Συνεπώς το βιοντίζελ με αυξημένη περιεκτικότητα σε μονο-ακόρεστα λιπαρά οξέα, σε σχέση με το βιοντίζελ με υψηλότερη συγκέντρωση πολυακόρεστων και δη λινολενικού οξέος παρουσιάζει αυξημένη οξειδωτική σταθερότητα.

Κατά τη φάση του σταδίου του τερματισμού της οξείδωσης λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις οι οποίες καταστρέφουν τις σχηματιζόμενες στα προηγούμενα στάδια ελεύθερες ρίζες. Κατά κύριο λόγο συμβαίνουν αντιδράσεις αναδιάταξης μεταξύ των ριζών προς σχηματισμό μονομερών και πολυμερών και αντιδράσεις αποδόμησης των υδροϋπεροξειδίων. Τα υδροϋπεροξειδία του λινελαϊκού οξέος είναι και τα περισσότερο δραστικά και διασπώνται εύκολα σε σύνθετα μίγματα δευτερευόντων οξειδωτικών προϊόντων, όπως φαίνεται και στο απλοποιημένο Σχήμα 26 που παρατίθεται παρακάτω. Τα κυριότερα δευτερεύοντα οξειδωτικά προϊόντα που παράγονται είναι αλδεύδες, κετόνες, λακτόνες, αιθέρες, αλκάνια μικρο-μοριακά οξέα (μυρμηκικό και οξικό οξύ) καθώς και ολιγομερή (αλδολική συμπύκνωση, πολυμερισμός βινυλίου, αντίδραση Diels-Alder).



**Σχήμα 26:** Συνοπτική αναπαράσταση των σταδίων της οξείδωσης και τα προϊόντα αποδόμησης του λινολενικού μεθυλεστέρα.

#### 4.3.2 Συνέπειες της οξειδωσης στην συμπεριφορά του καυσίμου

Καθώς το φαινόμενο της οξειδωσης εξελίσσεται, πραγματοποιείται και μια σειρά μετοβολών στις φυσικές και χημικές ιδιότητες του βιοντίζελ και συνεπακόλουθα στις ποιοτικές του παραμέτρους. Συνοπτικά, ιδιότητες όπως ο βαθμός οξύτητας, ο βαθμός υπεροξειδίου και το ιξώδες αυξάνονται ενώ αντίστοιχα ο βαθμός ιωδίου και η περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες μειώνονται [Bondioli et al., 2002]. Οι εν λόγω μεταβολές των παραπάνω κρίσιμων ιδιοτήτων εγείρουν έντονη ανησυχία αναφορικά με τις δραματικές επιπτώσεις που δύναται να επιφέρουν στη λειτουργία και τη κατάσταση του θερμοκινητήρα. Η αύξηση του ιξώδους, της αντίστασης δηλαδή που παρουσιάζει το καύσιμο βιοντίζελ στην ροή, και της πυκνότητας συνδυαζόμενες με χαμηλότερη πτητικότητα ενδέχεται να προκαλέσουν την αύξηση του μέσου μεγέθους των σταγονιδίων του καυσίμου κατά τον ψεκασμό του στον θάλαμο καύσης του θερμοκινητήρα. Ως επακόλουθο, ποσότητα του εκνεφώματος ψεκάζεται στα τοιχώματα του κυλίνδρου και ειδικά στις περιπτώσεις των θερμοκινητήρων με φίλτρο σωματιδίων (Diesel Particulate Filters - DPF) αυξημένες ποσότητες του βιοντίζελ καταλήγουν να αναμιγνύονται με το λιπαντικό. Το συσσωρευμένο βιοντίζελ στην ελαιολεκάνη του θερμοκινητήρα οξειδώνεται τότε σταδιακά, προκαλώντας αύξηση του ιξώδους του λιπαντικού που στην βέλτιστη περίπτωση μειώνει τα διαστήματα αλλαγών, ενώ στη δυσμενέστερη ενδέχεται να προκαλέσει αυξημένη φθορά στα διάφορα μηχανικά μέρη. Από την άλλη μεριά, η αύξηση του βαθμού οξύτητας και του βαθμού υπεροξειδίων δημιουργεί διαβρωτικό περιβάλλον που δύναται να οδηγήσει σε αστοχία και φθορά πολλών εξαρτημάτων του συστήματος ψεκασμού. Επίσης η αύξηση της συγκέντρωσης των υδροϋπεροξειδίων αυξάνει τον αριθμό κετανίου του βιοντίζελ προκαλώντας μείωση του χρόνου ανάφλεξης καθώς οι ενώσεις αυτές είναι πιο δραστικές και επιταχύνουν την καύση του μίγματος. Επιπροσθέτως, ο σχηματισμός αδιάλυτων ολιγομερών και πολυμερών οδηγεί σε απόφραξη των φίλτρων και των εγχυτήρων (μπεκ) του καυσίμου. Τέλος δεν θα πρέπει να παραβλέπονται και οι πιθανές επιπτώσεις της χρήσης οξειδωμένου βιοντίζελ, όσον αφορά στις εκπομπές προς την ατμόσφαιρα [Bannister et al., 2010].

Όσον αφορά στην επίδραση της προσθήκης βιοντίζελ στο συμβατικό ντίζελ, οι έως τώρα μελέτες έχουν δείξει ότι η οξειδωτική σταθερότητα του μίγματος ελαττώνεται με την αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης [McCormick et al., 2006]. Σύμφωνα με μελέτη των Park et al., 2008, η οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων σχετίζεται με το άθροισμα της



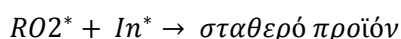
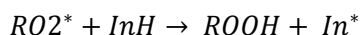
περιεκτικότητας σε λινελαϊκό και λινολενικό οξύ. Οι συνθήκες αποθήκευσης και το χρονικό διάστημα που αυτή διαρκεί, επηρεάζουν τη διαδικασία γήρανσης και μπορούν να οδηγήσουν σε μείωση της περιόδου διέγερσης της οξειδωσης κάτω από το αποδεκτό όριο του ποιοτικού προτύπου EN590 (< 20h) ακόμα και σε διάστημα 4-6 εβδομάδων. Παρ' όλα αυτά ρόλο φαίνεται να διαδραματίζει επίσης και ο τύπος και η σύσταση του συμβατικού ορυκτού ντίζελ του μίγματος. Υποστηρίζεται ότι η ελαχιστοποίηση του θείου εντός των μιγμάτων βιοντίζελ-συμβατικού ντίζελ επιδρά και αυτή αρνητικά, καθώς θεωρείται ότι οι θειούχες ενώσεις λειτουργούν ως φυσικά αντιοξειδωτικά εμποδίζοντας το σχηματισμό όξινων ενώσεων και εναποθέσεων [Karavalakis et al., 2009]. Πάντως σε αυτό το πεδίο τα δεδομένα είναι περιορισμένα και αυτό κυρίως οφείλεται στην μέχρι τώρα έλλειψη μιας μεθόδου η οποία υπό τις ίδιες συνθήκες να μπορεί να προσδιορίζει την οξειδωτική σταθερότητα τόσο του βιοντίζελ όσο και του συμβατικού ορυκτού ντίζελ.

#### **4.3.3 Χρήση αντιοξειδωτικών**

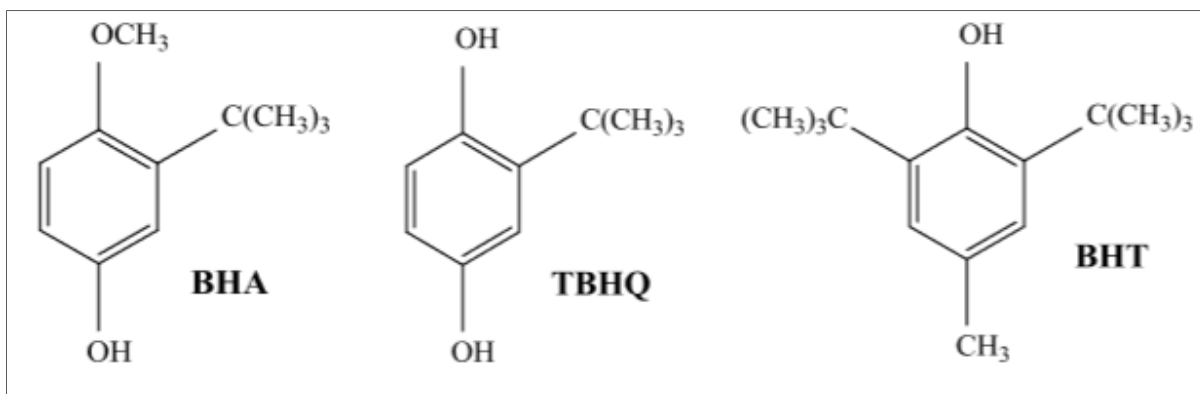
Στην πράξη ελάχιστα είναι τα είδη του βιοντίζελ που δύνανται να ικανοποιήσουν την ελάχιστη απαίτηση των οκτώ ωρών που απαιτεί το πρότυπο EN14214. Όπως ειπώθηκε και νωρίτερα ωστόσο, η αυξημένη ευαισθησία του βιοντίζελ ως προς την οξειδωσή του δημιουργεί έντονη ανησυχία όσον αφορά στην απρόσκοπτη λειτουργία των θερμοκινητήρων που το χρησιμοποιούν σαν καύσιμο, καθώς επίσης και των περιφερειακών εξαρτημάτων αυτών και των βοηθητικών συστημάτων. Τα φυτικά έλαια, ήτοι οι πρώτες ύλες παραγωγής βιοντίζελ, συνήθως περιέχουν βιταμίνη E (α-, β-, γ- τοκοφερόλη), μόνο που οι ποσότητές τους ελαττώνονται σταδιακά με την επεξεργασία της πρώτης ύλης για την παραγωγή του βιοντίζελ. Επομένως, δεδομένης της ελάττωσης των φυσικών αντιοξειδωτικών, η καταστολή των οξειδωτικών τάσεων είναι υψίστης σημασίας και επιτυγχάνεται συνήθως με την προσθήκη συνθετικών, τεχνητών αντιοξειδωτικών ουσιών. Τα συνθετικά τεχνητά αντιοξειδωτικά συνήθως κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες: η πρώτη κλάση περιλαμβάνει τα λεγόμενα πρωτογενή αντιοξειδωτικά (primary antioxidants) όπως είναι οι φαινόλες, τα οποία για να δράσουν θα πρέπει να ανταγωνιστούν το ακόρεστο υπόστρωμα των λιπιδίων το οποίο βρίσκεται σε μεγάλη συγκέντρωση εντός του βιοντίζελ. Η δεύτερη κλάση των αντιοξειδωτικών περιλαμβάνει ουσίες όπως είναι οι κινόνες, οι

οποίες ανταγωνίζονται το O<sub>2</sub> μέσω ταχέων αντιδράσεων. Η παρεμποδιστική δράση των αντιοξειδωτικών έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτέλεσμα της συμβολής αυτών για τον τερματισμό των αλυσιδωτών αντιδράσεων με την εισδοχή των υπεροξειδικών ριζών.

Ο γενικός μηχανισμός σύμφωνα με τον οποίον λειτουργούν τα αντιοξειδωτικά περιγράφεται από τις δύο παρακάτω χημικές αντιδράσεις:



Κατά κύριο λόγο οι αντιοξειδωτικές ουσίες που προστίθενται στο βιοντίζελ είναι φαινολικού τύπου με πιο συνήθεις τις ουσίες BHA (butylated hydroxyanisole), BHT (butylated hydroxytoluene) και TBHQ (tert-butyl hydroquinone) [Mittelbach et al., 2003]. Στο Σχήμα 27 που παρατίθεται παρακάτω φαίνονται οι συντακτικοί τύποι των εν λόγω αντιοξειδωτικών ενώσεων.



**Σχήμα 27:** Τα συνηθέστερα φαινολικά αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιούνται σαν πρόσθετα στο βιοντίζελ.

Οι αντιοξειδωτικές αυτές ενώσεις συνήθως προστίθενται σε συγκεντρώσεις μέχρι το πολύ 1000 ppm. Γενικά η προστιθέμενη ποσότητα εξαρτάται από την ποιότητα του βιοντίζελ. Διαφορετικά συνθετικά αντιοξειδωτικά έχουν διαφορετική επίδραση ανάλογα με την πρώτη ύλη του βιοντίζελ, χωρίς όμως να επηρεάζονται ιδιότητες όπως το ιζώδες, το CFPP, η πυκνότητα, το ανθρακούχο υπόλειμμα και η περιεκτικότητα τέφρας. Μόνο σε κάποιες περιπτώσεις φαίνεται η προσθήκη αντιοξειδωτικών να επηρεάζει σε μικρό βαθμό τον βαθμό οξύτητας [Knothe et al., 2007].

#### **4.3.4 Μέθοδοι προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας**

Όπως επισημάνθηκε και πρωτίτερα, το βιοντίζελ είναι υποδιέστερο έναντι του συμβατικού ορυκτού ντίζελ όσον αφορά στην οξειδωτική και θερμική του σταθερότητα. Ο προσδιορισμός της συμπεριφοράς του υπό οξειδωτικές συνθήκες είναι επομένως εξέχουσας σημασίας ώστε να διασφαλίζεται η επαρκής αντίστασή του στη γήρανση τόσο κατά την αποθήκευση όσο και κατά τη χρήση του. Για αυτόν τον λόγο, ο προσδιορισμός της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντίζελ έχει συμπεριληφθεί στις απαιτήσεις τόσο του ευρωπαϊκού προτύπου EN 14214 όσο και του αμερικανικού ASTM D 6751, όπως ειπώθηκε και στο Κεφάλαιο 3. Παρακάτω, περιγράφονται οι επικρατέστεροι μέθοδοι προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντίζελ που χρησιμοποιούνται στις ημέρες μας. Ίδιαίτερη έμφαση δίδεται στην μέθοδο Rancimat η οποία αποτελεί την πρότυπη μέθοδο προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας κατά τα πρότυπα EN 14214 και ASTM D6751.

##### **4.3.4.1 Το τεστ Rancimat**

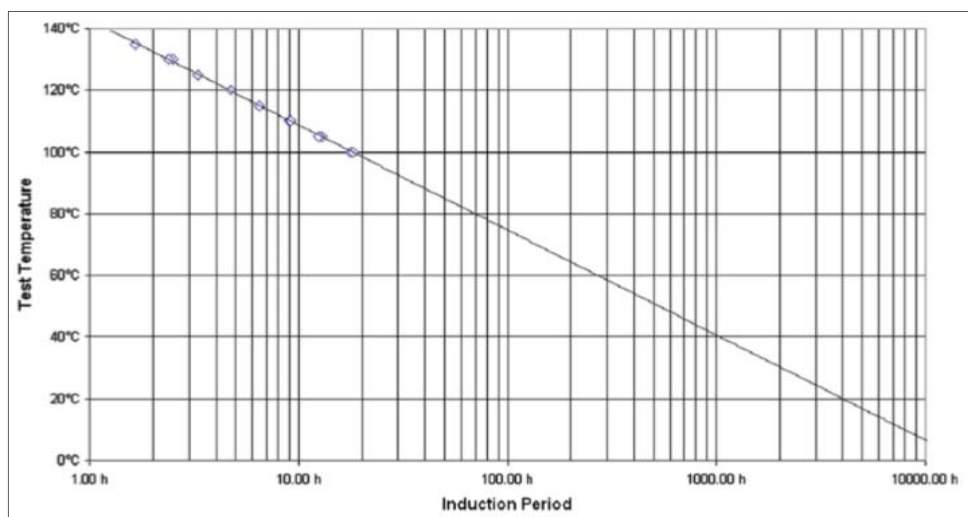
Μέχρι πρόσφατα η μοναδική προτυποποιημένη μέθοδος που υφίστατο για τον καθορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας στο αμιγές βιοντίζελ ήταν η EN 14112, η οποία κάνει χρήση της συσκευής Rancimat για τον προσδιορισμό της περιόδου διέγερσης. Η μέθοδος προκρίθηκε για τη μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντίζελ καθώς αποτελεί μια καταξιωμένη μέθοδο στο ευρύτερο πεδίο των λιπιδίων, εντούτοις η εφαρμογή της στο πεδίο των βιοκαυσίμων, παρά τα αξιόπιστα αποτελέσματα που δίνει, έφερε στο προσκήνιο μια από τις βασικότερες αδυναμίες της. Καθώς ο προσδιορισμός της περιόδου διέγερσης πραγματοποιείται με έμμεσο τρόπο, ήτοι με την παρακολούθηση των οξειδωτικών προϊόντων που παράγονται από τις αντιδράσεις οξείδωσης και συγκεκριμένα του μυρμηκικού και οξικού οξέως, το συμβατικό ορυκτό ντίζελ (και γενικότερα τα πετρελαιοειδή) αυτομάτως αποκλείεται από το πεδίο εφαρμογής της συγκεκριμένης μεθόδου εξαιτίας των διαφορετικών μηχανισμών οξείδωσης που κατέχει άρα και επομένως των διαφορετικών οξειδωτικών προϊόντων. Επομένως γίνεται κατανοητό ότι στο παρελθόν δεν υπήρχε η δυνατότητα άμεσης συγκριτικής αξιολόγησης της οξειδωτικής συμπεριφοράς του βιοντίζελ (και των μιγμάτων του με συμβατικό ορυκτό ντίζελ), με αυτής του

καθαρού συμβατικού ντίζελ. Παρόλα αυτά η μέθοδος Rancimat συνεχίζει να αποτελεί την βασικότερη μέθοδο που εφαρμόζεται για την αξιολόγηση των οξειδωτικών χαρακτηριστικών του βιοντίζελ (και των μιγμάτων του με συμβατικό ντίζελ) με το κατώτερο επιτρεπτό όριο να είναι στις έξι ώρες, όσον αφορά στην περίοδο διέγερσης. Αν και όπως ειπώθηκε σε προηγούμενη παράγραφο του κεφαλαίου η περίοδος διέγερσης δύναται να αυξηθεί με την προσθήκη αντιοξειδωτικών ενώσεων στο βιοντίζελ [Ramos et al., 2009], είναι μεγάλος ο αριθμός των δειγμάτων βιοντίζελ των οποίων η τελική χρήση αποφεύγεται εξαιτίας της αποτυχίας τους να ξεπεράσουν το εν λόγω χρονικό όριο του τεστ Rancimat. Σαν συνέπεια του γεγονότος αυτού έχει προταθεί η ελάττωση του ελάχιστου ορίου της περιόδου [Karavalakis et al., 2010].

Το επιχείρημα περί “χαλάρωσης” του αυστηρού χρονικού ορίου όσον αφορά στην περίοδο διέγερσης του δείγματος έρχεται να ενισχυθεί από μια σειρά επιστημονικών μελετών που έχουν λάβει χώρα. Παραδείγματος χάριν αναφέρεται η μελέτη των Tang et al., η οποία πραγματοποιήθηκε σε είκοσι τέσσερα πρατήρια υγρών καυσίμων και βιοντίζελ στις Η.Π.Α. Παρά το γεγονός πως όλα τα δείγματα βιοντίζελ που εξέτασε πληρούσαν μεν άλλες ποιοτικές προδιαγραφές, ένα μεγάλο τμήμα των δειγμάτων αυτών ωστόσο δεν κατάφερε να επιτύχει στο τεστ Rancimat για τον χαρακτηρισμό της σταθερότητας οξείδωσης που έγινε ακολουθώντας τις προδιαγραφές του ποιοτικού προτύπου EN 14214. Πιο συγκεκριμένα το 45% των δειγμάτων βιοντίζελ που εξετάστηκαν από την εν λόγω έρευνα δεν κατάφερε να πετύχει περίοδο διέγερσης τουλάχιστον έξι ωρών και απορρίφθηκε έως εκ τούτου για τελική χρήση. Μια διαφορετική μελέτη που εκπονήθηκε ασχολήθηκε με τον χαρακτηρισμό της σταθερότητας οξείδωσης κατά το πρότυπο EN 14214 μιας σειράς δειγμάτων βιοντίζελ τα οποία είχαν παραχθεί από διαφορετικές πρώτες ύλες συμπεριλαμβανομένης της ελιάς, της ρέβας, της σόγιας, του ηλιοτρόπιου, του σταφυλιού, της αμυγδαλιάς και του αραβόσιτου. Κανένα από τα δείγματα της έρευνας δεν κατάφερε να περάσει με επιτυχία το τεστ Rancimat κατέχοντας περίοδο διέγερσης τουλάχιστον έξι ωρών [Ramos et al., 2007].

Μια ακόμα αβεβαιότητα που προκύπτει από την εφαρμογή της μεθόδου Rancimat για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντίζελ σχετίζεται με αυτήν καθ’ ευατήν την επιταχυνόμενη φύση της. Σύμφωνα με μια πληθώρα δημοσιευμένων επιστημονικών μελετών οι οποίες επανέλαβαν το τεστ Rancimat σε ένα θερμοκρασιακό εύρος από 50 έως 220 °C, με τις υπόλοιπες παραμέτρους του τεστ να διατηρούνται σταθερές (είδος δείγματος βιοντίζελ, μάζα

δείγματος, ογκομετρική παροχή διερχόμενου ρεύματος αέρα κτλ.), υπάρχει σχέση γραμμικότητας μεταξύ της θερμοκρασίας διεξαγωγής του τεστ και του λογαρίθμου της περιόδου διέγερσης [Waynick et al., 2005]. Η παραπάνω αυτή παρατήρηση της οποίας ένα παράδειγμα παριστάνεται στο Σχήμα 28 που παρατίθεται παρακάτω, έρχεται σε συμφωνία με τον νόμο του Arrhenius σύμφωνα με τον οποίον ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σύμφωνα με την ίδια αρχή, επάγεται πως για κάθε δέκα βαθμούς μείωσης της θερμοκρασίας διεξαγωγής του τεστ Rancimat αναμένεται διπλασιασμός της περιόδου διέγερσης του δείγματος. Υποστηρίζεται πως είναι έως εκ τούτου εφικτή η εκτίμηση της περιόδου διέγερσης για ποικίλες συνθήκες μακροχρόνιας αποθήκευσης του βιοντίζελ (θερμοκρασία περιβάλλοντος) πραγματοποιώντας γραμμική παρεμβολή [Metrohm et al., 2008].



**Σχήμα 28:** Γραμμική σχέση εξάρτησης μεταξύ του λογαρίθμου της περιόδου διέγερσης και της θερμοκρασίας διεξαγωγής του τεστ Rancimat για διάφορα δείγματα φυτικού ελαίου από ελαιοκράμβη [Pullen et al., 2012]. Η γραμμικότητα αυτή δίνει δυνατότητα εκτίμησης της περιόδου διέγερσης σε θερμοκρασίες όπου το τεστ δεν έχει διεξαχθεί πραγματοποιώντας γραμμική παρεμβολή. Στους 20 °C η περίοδος διέγερσης που αντιστοιχεί είναι περίπου 4000 ώρες, ήτοι περίπου έξι μήνες, πράγμα που σημαίνει πως στο εξεταζόμενο δείγμα φυτικού ελαίου ελαιοκράμβης, υπό κανονικές συνθήκες αποθήκευσης (20 °C) η εκκίνηση της χημικής αντίδρασης της οξείδωσης θα γινόταν περίπου στους έξι μήνες από την αποθήκευσή του. Με περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας αποθήκευσης του βιοντίζελ στους 10 °C η περίοδος διέγερσης της οξείδωσης σχεδόν διπλασιάζεται, πράγμα που συνεπάγεται πως η μέθοδος της ψυχρής αποθήκευσης δύναται να καθυστερήσει την οξείδωση του δείγματος του βιοντίζελ κατά σημαντικό χρονικό διάστημα.

Υπάρχουν ωστόσο σημαντικές ενστάσεις ως προς την αξιοπιστία των εκτιμήσεων της περιόδου διέγερσης της οξείδωσης με την χρήση της γραμμικής παρεμβολής εφόσον δεν

λαμβάνονται με αυτόν τον τρόπο καθόλου υπόψη οι ενδεχόμενες αλλαγές στον μηχανισμό της οξειδωσης οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η προσπάθεια της επιτάχυνσης της αντίδρασης οξειδωσης που πραγματοποιείται από το τεστ Rancimat με την διεξαγωγή του σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (110 °C) δεν είναι σε θέση να εκτιμήσει με ικανοποιητική ακρίβεια την περίοδο διέγερσης σε πραγματικές συνθήκες αποθήκευσης του βιοντίζελ, παρά μονάχα να παρέχει ορισμένες ενδείξεις για το πόσο επιρρεπές είναι το εκάστοτε δείγμα στο φαινόμενο της οξειδωσης. Παράγοντες όπως η ενέργεια ενεργοποίησης και η διαλυτότητα των αερίων επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την πραγματοποίηση της αντίδρασης της οξειδωσης στην πολύ υψηλή θερμοκρασία του τεστ Rancimat. Επομένως οι ιδιότητες των δειγμάτων του βιοντίζελ που παλαιώνονται μέσω μιας μεθόδου επιτάχυνσης της οξειδωσης, όπως είναι και το τεστ Rancimat, αποκλίνουν σε δραματικό βαθμό από της αντίστοιχες ιδιότητες δειγμάτων τα οποία έχουν παλαιωθεί με φυσικό τρόπο σε πραγματικές συνθήκες και θερμοκρασίες αποθήκευσης. Η παραπάνω παρατήρηση της έλλειψης αξιοπιστίας για την εκτίμηση της περιόδου διέγερσης δειγμάτων που εξετάζονται με τεστ επιταχυνόμενης οξειδωσης τύπου Rancimat επισημαίνεται στην διεθνή βιβλιογραφία καθώς επίσης και η προτροπή περί μη αντικατάστασης των τεστ πραγματικού χρόνου και συνθηκών (θερμοκρασίας) αποθήκευσης από επιταχυνόμενα τεστ, τα οποία αν και είναι πολύ περισσότερο πολύπλοκα και χρονοβόρα δίνουν μια επαρκέστερη εικόνα για την σταθερότητα οξειδωσης των διαφόρων δειγμάτων βιοντίζελ.

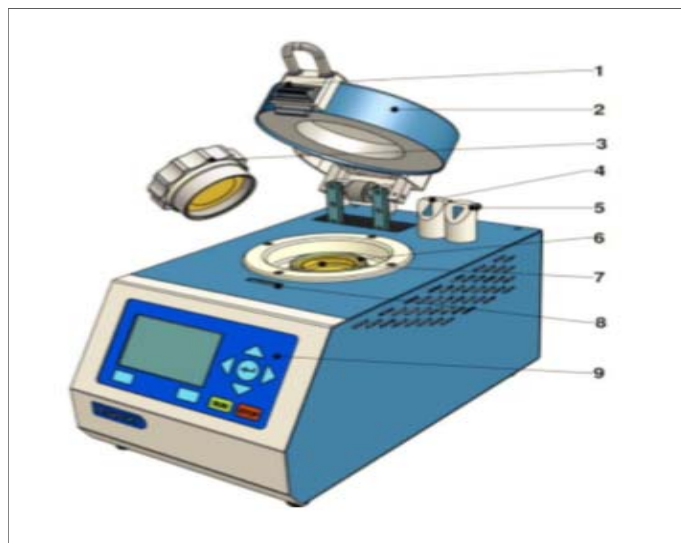
Ένας ακόμα περιορισμός του τεστ αφορά στην αδυναμία του να εξετάσει την τάση που έχει το βιοντίζελ να σχηματίζει και να συσσωρεύει μη διαλυτές (ολιγομερείς) χημικές ενώσεις κατά την οξειδωσή του. Η συγκέντρωση τέτοιου είδους χημικών ενώσεων εγκυμονεί μια πληθώρα κινδύνων για την λειτουργική ακεραιότητα των θερμοκινητήρων που χρησιμοποιούν σαν καύσιμο το βιοντίζελ. Δυστυχώς, το τεστ Rancimat το οποίο έχει καθιερωθεί από το ποιοτικό πρότυπο EN 14214 για την ποιοτική διασφάλιση των καυσίμων κίνησης και θέρμανσης, αδυνατεί να λάβει υπόψη του την τάση του βιοντίζελ για σχηματισμό τέτοιου είδους ολιγομερών ενώσεων. Αν και ορισμένες επιστημονικές μελέτες επιχειρούν την συσχέτιση της περιόδου διέγερσης με την ποσότητα των σχηματιζόμενων αδιάλυτων πολυμερών ενώσεων εντός του βιοντίζελ, περισσότερη έρευνα απαιτείται προς την κατεύθυνση αυτή [McCormick et al., 2007].

#### **4.3.4.2 Το τροποποιημένο τεστ Rancimat**

Η αδυναμία εφαρμογής της επιταχυνόμενης μεθόδου Rancimat στο συμβατικό ορυκτό ντίζελ γίνεται επίσης εμφανής και στην περίπτωση της μέτρησης της οξειδωτικής σταθερότητας μιγμάτων συμβατικού ντίζελ και βιοντίζελ με περιεκτικότητες σε βιοντίζελ < 2% κ.ο., η οποία πραγματοποιείται σύμφωνα με την τροποποιημένη μέθοδο Rancimat EN 15751, όπου τα αποτελέσματα που αποδίδει είναι συγκεχυμένα και μη επαναλήψιμα. Για τα μίγματα με συγκέντρωση βιοντίζελ μεταξύ 2% και 7% υφίσταται μια μεταβατική απαίτηση για ελάχιστη επίδοση 20 ωρών, όσον αφορά στην περίοδο διέγερσής τους.

#### **4.3.4.3 Το τεστ PetroOxy**

Η αναγκαιότητα για την ανάπτυξη μιας μεθόδου η οποία θα έχει τη δυνατότητα να μετράει άμεσα την οξειδωτική σταθερότητα των βιοκαυσίμων και ταυτόχρονα να έχει εφαρμογή και στα πετρελαιοειδή οδήγησε στην ανάπτυξη μιας Ταχείας Δοκιμής Οξείδωσης Μικρής Κλίμακας (Rapid Small Scale Oxidation Test - RSSOT) η οποία προτυποποιήθηκε αρχικά από τον αμερικανικό οργανισμό ASTM (ASTM D 7545 και ASTM D 7525) ενώ υιοθετήθηκε προσφάτως και από τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Τυποποίησης (CEN), και φέρει τον αριθμό EN 16091 (PetroOxy test). Στη δοκιμαστική αυτή μέθοδο η προσδιορισμός της σταθερότητας οξείδωσης πραγματοποιείται άμεσα καταμετρώντας την παρατηρούμενη πτώση της πίεσης του συστήματος, η οποία λαμβάνει χώρα λόγω κατανάλωσης του οξυγόνου κατά την εξέλιξη των οξειδωτικών αντιδράσεων. Η εν λόγω μέθοδος βρίσκει εφαρμογή τόσο σε βιοκαύσιμα (κυρίως βιοντίζελ) όσο και στα πετρελαιοειδή διότι η παρατηρούμενη κατανάλωση του οξυγόνου είναι ανεξάρτητη από τον εκάστοτε μηχανισμό του φαινομένου της οξείδωσης, πράγμα που αποτελεί και το μεγάλο πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου. Εξαιτίας των έντονων συνθηκών υπό τις οποίες διεξάγεται η μέτρηση, τα αποτελέσματά της λαμβάνονται σε πολύ μικρότερο χρονικό διάστημα σε σχέση με την μέθοδο Rancimat. Η μέθοδος PetroOxy βρίσκεται ακόμα σε εμβρυακό στάδιο επομένως, η συσχέτισή της με τη μέθοδο Rancimat είναι ακόμα υπό διερεύνηση, ενώ σε κάθε περίπτωση κάποιο κατώτατο επιτρεπτό όριο για την οξειδωτική σταθερότητα δεν έχει ακόμα θεσμοθετηθεί. Η συσκευή PetroOxy αναπαριστάται στο Σχήμα 29 που παρατίθεται παρακάτω.



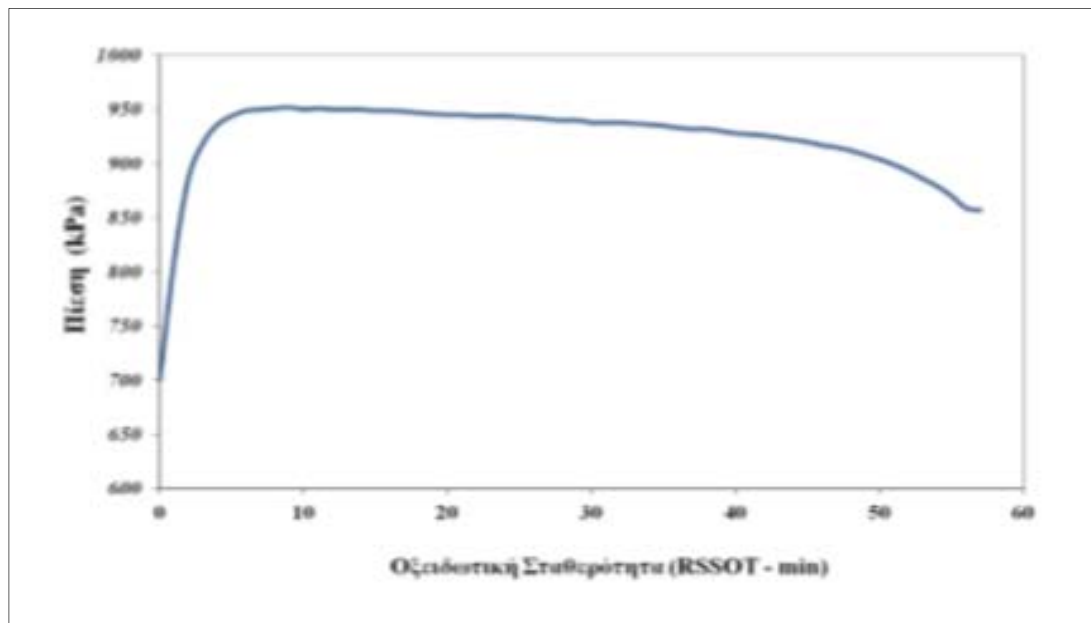
**Σχήμα 29:** Συσκευή προσδιορισμού PetroOxy της σταθερότητας οξείδωσης: 1. Μηχανισμός κλειδώματος κάμας, 2. Κάλυμμα προστασίας, 3. Στεγάνωση θαλάμου πίεσης, 4. Έξοδος οξυγόνου 5. Παροχή οξυγόνου 6. Παρέμβυσμα 7. Βάση τοποθέτησης δείγματος, 8. Κλείδωμα ασφαλείας, 9. Οθόνη και πλήκτρα λειτουργίας

Η λειτουργία της συγκεκριμένης μεθόδου βασίζεται στην αρχή ότι οποιαδήποτε ένωση οξειδώνεται καταναλώνει οξυγόνο, ανεξάρτητα από το μηχανισμό που ακολουθείται και τα προϊόντα που παράγονται. Ένα δείγμα 5ml εισάγεται στο θάλαμο πίεσης της συσκευής και η οποία εν συνεχεία πληρώνεται με οξυγόνο σε πίεση 700kPa. Ο θάλαμος θερμαίνεται στους 140°C και η πίεση καταγράφεται συνεχώς. Μόλις η πτώση πίεσης ξεπεράσει το 10% της μέγιστης τιμής τότε η δοκιμή τερματίζεται και το χρονικό διάστημα που έχει παρέλθει συνιστά ουσιαστικά την οξειδωτική σταθερότητα του δείγματος και καταγράφεται ως περίοδος διέγερσης σε λεπτά.

Η συγκεκριμένη προσέγγιση ως προς τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας δίνει στη μέθοδο RSSOT συγκριτικό πλεονέκτημα σε σχέση με τη μέθοδο Rancimat, καθώς η πρώτη μπορεί να προσδιορίσει την οξειδωτική σταθερότητα όχι μόνο σε αμιγή βιοντήζελ και μίγματα με συμβατικό ορυκτό ντίζελ αλλά και σε καθαρά πετρελαιοειδή. Επομένως δίνει τη δυνατότητα για άμεση συγκριτική αξιολόγηση της επίδρασης των βιοκαυσίμων σε αυτά τα μίγματα. Επιπλέον λόγω των πιο έντονων συνθηκών στις οποίες υποβάλλεται το προς εξέταση δείγμα η δοκιμή είναι σημαντικά ταχύτερη. Περαιτέρω γίνεται κατανοητό ότι η εφαρμογή της μπορεί να επεκταθεί και σε άλλες ουσίες όπως σε βιολιπαντικά, σε συμβατικά υγρά λιπαντικά, σε βαλβολίνες και σε γράσσα. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγεται η μη ύπαρξη



θεσμοθετημένου ορίου από την πλευρά των συστημάτων προτυποποίησης όσον αφορά στην οξειδωτική σταθερότητα. Στο Σχήμα που παρατίθεται παρακάτω δίνεται ένα τυπικό δίνεται ένα τυπικό διάγραμμα που προκύπτει από τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας με τη μέθοδο RSSOT.



**Σχήμα 30:** Τυπικό διάγραμμα υπολογισμού της περιόδου διέγερσης από το τεστ PetroOxy

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

## Συζήτηση

### 5.1 Τρέχουσες ανάγκες στον έλεγχο του βιοντίζελ

Το βιοντίζελ προέρχεται από οξυγονομένες ενώσεις φυτικής προέλευσης (π.χ. σάκχαρα, άμυλο, φυτικά έλαια) και αποτελεί επομένως από χημική σκοπιά ένα διαφορετικό σύστημα από ότι το συμβατικό ορυκτό ντίζελ. Η χημική σύσταση του βιοντίζελ είναι πολύπλοκη, με την πολυπλοκότητα να αυξάνεται εξαιτίας των διαφόρων προσμίξεων και ιχνοστοιχείων που εμπεριέχει. Το είδος και η περιεκτικότητα των προσμίξεων αυτών εξαρτάται από την εκάστοτε φυτική πρώτη ύλη προέλευσης, όπως συζητήθηκε και στο Κεφάλαιο 2, ενώ εκτιμάται η ύπαρξη ενός ποσοστού 3-5% των προσμίξεων αυτών το οποίο παραμένει ακόμα σε μεγάλο βαθμό απροσδιόριστο. Για την ανάλυση της πολύπλοκης χημικής σύστασης του βιοντίζελ και για τον προσδιορισμό της επίδρασης της ετερογένειας της πρώτης ύλης προελεύσεως στις ιδιότητες και στην απόδοση του τελικού βιοκαυσίμου απαιτείται η ανάπτυξη νέων κατάλληλων μετρητικών μεθόδων, ποιοτικών προτύπων και αναλυτικών πρωτοκόλλων.

Η επιστημονική κοινότητα χρειάζεται να αποκτήσει μια θεμελιώδη κατανόηση του τρόπου με τον οποίον τα μόρια του βιοντίζελ, συμπεριλαμβανομένων των μορίων των διαφόρων προσμίξεων, εξελίσσονται στα διάφορα στάδια του κύκλου ζωής του βιοκαυσίμου. Η καταλληλότητα των σύγχρονων τεστ για τον προσδιορισμό της σύστασης σε λιπαρά οξέα και μεθυλεστέρες (EN 14214 και ASTM D6751) αποτελεί στις μέρες μας αντικείμενο συζήτησης στους κόλπους της βιομηχανίας του βιοντίζελ, καθώς τα εν λόγω τεστ σχεδιάστηκαν και αναπτύχθηκαν εξ αρχής για την ανάλυση βιοντίζελ στενού εύρους προελεύσεως, κυρίως για βιοντίζελ που έχει παραχθεί από το φυτό ελαιοκράμβη. Το επιστημονικό ενδιαφέρον θα πρέπει να επικεντρωθεί προς την κατεύθυνση της πλήρους κατανόησης των παραπάνω μηχανισμών και προς την ανάπτυξη νέων προγνωστικών μεθόδων ικανών να εφαρμοστούν σε ένα ευρύτερο φάσμα βιοντίζελ ποικίλης προελεύσεως.

Ο προσδιορισμός της οξειδωτικής σταθερότητας αποτελεί στις μέρες μας μια από τις

περισσότερο πειστικές προκλήσεις σε όλον τον τομέα των βιοκαυσίμων και η ανάπτυξη νέων κατάλληλων μεθόδων προσδιορισμού είναι επιτακτική. Παρά την ύπαρξη αριθμού μεθόδων προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας (Κεφάλαιο 4), καμμία από αυτές δεν απολαμβάνει καθολική αποδοχή, πράγμα που οφείλεται σε διάφορες σημαντικές αιτίες: (α) αμφιβολίες σχετικά με την καταλληλότητα της εφαρμογής τέτοιου είδους μεθόδων στα καύσιμα, (β) έλλειψη συσχέτισης μεταξύ των συνθηκών των τεστ προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας και των πραγματικών συνθηκών αποθήκευσης και χρήσης του βιοντίζελ και (γ) έλλειψη συμφωνίας σχετικά με τα αποδεκτά επίπεδα της οξειδωτικής σταθερότητας.

Η απορρόφηση υγρασίας αποτελεί έναν ακόμα σοβαρό κίνδυνο που μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την ποιότητα του βιοντίζελ, μέσω της πρόκλησης χημικών αντιδράσεων μεταξύ των λιπαρών οξέων, των μεθυλεστέρων και του νερού. Τα προϊόντα των αντιδράσεων αυτών συμπεριλαμβάνουν γαλακτώματα, τα οποία αυξάνουν το ιξώδες του βιοκαυσίμου και προκαλούν το φράξιμο των φίλτρων και των βαλβίδων του θερμοκινητήρα. Η παρουσία υγρασίας μπορεί περαιτέρω να επηρεάσει την διαλυτότητα των προσμίξεων που εμπεριέχονται στο βιοντίζελ και να προκαλέσει αύξηση της οξύτητάς τους, πράγμα που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της διαβρωτικής τους ικανότητας. Η ανάπτυξη μεθόδων για την μέτρηση του pH σε μη-υδατικά συστήματα και η ενσωμάτωσή τους στα ποιοτικά ρότυπα του βιοντίζελ είναι επομένως αναγκαία.

Συνοψίζοντας, περαιτέρω έρευνα απαιτείται για την κατανόηση των βασικών αρχών και της χημείας του βιοντίζελ. Ιδιαίτερη έμφαση πρέπει να δοθεί στην κατανόηση του ρόλου της οξειδωτικής σταθερότητας, του υγρασιακού περιεχομένου, της αύξησης της οξύτητας, της μικροβιακής ανάπτυξης, του ιξώδους και της εξάρτησης της ποιότητας και των ιδιοτήτων από την ετερογένεια της πρώτης ύλης παραγωγής βιοντίζελ.

## **5.2 Αναπτύσσοντας νέες κατάλληλες μεθοδολογίες**

Για την εξέλιξη της βιομηχανίας του βιοντίζελ προς την σωστή κατεύθυνση απαιτείται η επίτευξη καλύτερης κατανόησης των σχέσεων μεταξύ των ιδιοτήτων του και της απόδοσής του, σε όλα τα στάδια του κύκλου ζωής, λαμβάνοντας υπόψη τις επιπτώσεις της ετερογένειας των πρώτων υλών της προέλευσής του. Η αποσαφήνιση της εξάρτησης των φυσικοχημικών

ιδιοτήτων του βιοκαυσίμου από την σε μοριακό επίπεδο σύσταση του βιοντίζελ, συμπεριλαμβανομένων των όποιων προσμίξεων που εμπεριέχει θα διαθέτει θεμελειώδη σημασία.

Η περαιτέρω βελτίωση της μετρητικής τεχνολογίας και πρακτικής για την παρακολούθηση και τον έλεγχο των διαδικασιών παραγωγής, διαχείρισης και διανομής του βιοντίζελ είναι επίσης εξέχουσας σημασίας. Τέτοιου είδους τεχνολογίες θα δύνανται να εφαρμοστούν επί τόπου στα διυληστήρια παραγωγής βιοντίζελ παρέχοντας αξιόπιστες ενδείξεις και μετρήσεις αναφορικά με την ποιότητα του βιοκαυσίμου και με τα εκάστοτε στοχευόμενα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Προς το παρόν, οι σύγχρονες μετρητικές τεχνικές και συσκευές δύνανται να χρησιμοποιηθούν μονάχα σε μικρή κλίμακα, στις περισσότερες περιπτώσεις αποκλειστικά σε επίπεδο παρτίδων. Επιπλέον δεν παρέχουν την δυνατότητα σύνδεσής τους σε ένα ευρύτερο δίκτυο πράγμα το οποίο θα ήταν εξαιρετικά χρήσιμο και θα παρείχε επιπλέον δυνατότητες (γρήγορη επικοινωνία, απομακρυσμένος έλεγχος κοκ.). Καθώς ωστόσο ο τομέας των βιοκαυσίμων αναπτύσσεται, τέτοιου είδους αναλύσεις θα πρέπει να πραγματοποιούνται σε πραγματικό χρόνο και σε μεγάλη κλίμακα προκειμένου να καλύπτονται οι αυξημένες ανάγκες. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας και των τεχνικών που σχετίζονται με την εξασφάλιση της ποιότητας και της απόδοσης του βιοντίζελ και η δυνατότητα ενσωμάτωσης και επεξεργασίας διαφορετικής φύσεως πληροφοριών προερχόμενων από διάφορες μετρητικές συσκευές θα διαδραματίσει καθοριστικό ρόλο στην κατανόηση των σχέσεων μεταξύ τελικής ποιότητας, φυσικοχημικών ιδιοτήτων και ετερογένειας της πρώτης ύλης παραγωγής.

Η εμπειρία που έχει μέχρι σήμερα αποκτηθεί καταδुकνύει την έντονη ανάγκη υιοθέτησης μιας περισσότερο συστηματικής προσέγγισης όσον αφορά στην κατάρτιση των προδιαγραφών του βιοντίζελ. Η επιστημονική έρευνα πρέπει να επικεντρωθεί στον εντοπισμό εκείνων των παραμέτρων που μπορούν να λειτουργήσουν σαν ασφαλή κριτήρια της ποιότητας και της απόδοσης του βιοντίζελ και των οποίων ο προσδιορισμός είναι σχετικά απλός από τεχνική σκοπιά. Ο εντοπισμός τέτοιου είδους παραμέτρων-κριτηρίων σε όλα τα στάδια του κύκλου ζωής, ήτοι στην παραγωγή, στην αποθήκευση, στην μεταφορά, στην διανομή και στην καύση του τελικού βιοκαυσίμου στον θερμοκινητήρα ή στον σταθμό παραγωγής ηλεκτρικής ή θερμικής ενέργειας, είναι ξεκάθαρο πως θα απλουστεύσει περαιτέρω τις διεξαγόμενες εργαστηριακές αναλύσεις. Σε αυτού του είδους τις ιδιότητες-δείκτες κατά πάσα πιθανότητα συμπεριλαμβάνονται η ικανότητα διάβρωσης του βιοκαυσίμου, το κινηματικό ιξώδες, οι

ιδιότητες ψυχρής ροής, η οξειδωτική σταθερότητα (για ένα ευρύ φάσμα περιβαλλοντικών συνθηκών) και η απόδοση της καύσης (φθορά θερμοκινητήρα, εκπομπές καυσαερίων κοκ.). Σημειώνεται πως αν και για τα πετροχημικής προελεύσεως καύσιμα (συμβατικό ντίζελ) η εξακρίβωση των ιδιοτήτων-κλειδιά έχει από καιρό πραγματοποιηθεί από ευρέως καθιερωμένες μεθοδολογίες, η εφαρμογή τους για την ανάλυση των βιοκαυσίμων δεν είναι κατάλληλη εξαιτίας της διαφορετικής χημικής τους σύστασης.

### **5.2.1 Η διασφάλιση της αειφορίας του βιοντίζελ**

Η διασφάλιση της αειφορίας της χρήσης του βιοντίζελ σαν υποκατάστατο του συμβατικού ορυκτού ντίζελ δημιουργεί επιπλέον απαιτήσεις ως προς την κάλυψη συγκεκριμένων κριτηρίων βιωσιμότητας. Το όλο σκεπτικό πίσω από την προώθηση του βιοντίζελ σαν υποκατάστατο του συμβατικού ντίζελ βασίζεται σε δύο κεντρικούς πυλώνες: αφενός στην προκύπτουσα μείωση του ανθρακικού αποτυπώματος των ανθρώπινων δραστηριοτήτων και αφετέρου στην αύξηση της ασφάλειας του ενεργειακού εφοδιασμού δεδομένων των εξαντλούμενων κοιτασμάτων υδρογονανθράκων. Για την αντιμετώπιση των παραπάνω προκλήσεων το βιοντίζελ πρέπει να προέρχεται από πραγματικά ανανεώσιμες πηγές και να μειώνει έμπρακτα τις καθαρές εκπομπές καυσαερίων στην ατμόσφαιρα σε σύγκριση με το συμβατικό ντίζελ. Για την διασφάλιση της αειφορίας είναι επιβεβλημένη η θέσπιση των κατάλληλων κριτηρίων, πράγμα που δεν απαιτεί αποκλειστικά την εξέταση του βιοντίζελ από αναλυτική σκοπιά, αλλά χρήζει επίσης εξέτασης στο πλαίσιο των μεθόδων και των πρωτοκόλλων της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής.

Στις μέρες μας έχει ληφθεί περιορισμένος μονάχα αριθμός πρωτοβουλιών για την διασφάλιση και την προτυποποίηση της αειφορίας των βιοκαυσίμων γενικότερα, από διάφορους φορείς, μεταξύ των οποίων η Roundtable on Sustainable Biofuels (RSB), η Better Sugarcane Initiative (BSI), και η Roundtable of Sustainable Palm Oil (RSPO).

### **5.2.2 Προδιαγραφές που λαμβάνουν υπόψη τους την ετερογένεια των πρώτων υλών**

Είναι ξεκάθαρο πως κάθε προσπάθεια ανάπτυξης και καθιέρωσης ενός νέου ενιαίου ποιοτικού προτύπου για το βιοντίζελ θα έρθει αντιμέτωπη με το κεντρικό ζήτημα της εξάρτησης των ιδιοτήτων και της ποιότητας του παραγόμενου βιοντίζελ από την προέλευσή του, ήτοι από τις φυτικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του. Για την αντιμετώπιση της δυσκολίας αυτής απαιτείται η διάθεση περισσότερων πόρων προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης αναλυτικής τεχνολογίας και εγκαταστάσεων που θα δύνανται να εξετάσουν την διακριτή χημική σύσταση του βιοντίζελ και να παρέχουν πληροφορίες και γνώση για το πως αυτή σχετίζεται με τις εκάστοτε χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες.

Η εξεύρεση πόρων και κεφαλαίων στους κόλπους της βιομηχανίας παραγωγής και επεξεργασίας βιοντίζελ για την μελέτη και την ανάπτυξη των μετρητικών κι άλλων αναλυτικών τεχνικών αποτελεί ωστόσο ένα δύσκολο εγχείρημα. Τέτοιου είδους δαπάνες για την αγορά του απαραίτητου εργαστηριακού εξοπλισμού και για την διεξαγωγή μετρήσεων και δοκιμών συχνά θεωρούνται από την Βιομηχανία ως περιττά έξοδα τα οποία δεν προσδίδουν στο τελικό προϊόν βιοκαυσίμου καμμία προστιθέμενη αξία. Ο τομέας των βιοκαυσίμων και ειδικότερα του βιοντίζελ βιώνει μια ιδιαίτερος αντιφατική κατάσταση. Παρά το γεγονός πως η ζήτηση από τους καταναλωτές διαρκώς αυξάνεται και η κυβερνητική πολιτική για την προώθησή τους εξελίσσεται, η διάθεση για την απόκτηση νέας γνώσης και εξειδικευμένης τεχνολογίας εκ μέρους της βιομηχανίας παραγωγής και επεξεργασίας βιοντίζελ κινείται σε χαμηλά επίπεδα. Η στενή συνεργασία της βιομηχανίας του βιοντίζελ με άλλους παραγωγικούς κλάδους που κάνουν χρήση των διαφόρων τεχνολογιών ανίχνευσης και ελέγχου διεργασιών πιστεύεται πως θα δύνανται να συμβάλλει προς της κατεύθυνση της γεφύρωσης των ανωτέρω περιγραφόμενων αυτών διαφορών.

### **5.2.3 Η συμβολή της αυτοκινητοβιομηχανίας**

Στην διαδικασία ανάπτυξης νέων κατάλληλων ποιοτικών προτύπων για το βιοντίζελ κρίσιμο ρόλο αναμένεται να διαδραματίσει η εμπλοκή της αυτοκινητοβιομηχανίας, των κατασκευαστών θερμοκινητήρων καθώς επίσης και των κατασκευαστών συστημάτων

διαχείρισης καυσίμου, ψεκασμού καυσίμου κι άλλων συναφών βοηθητικών συστημάτων, εξαιτίας τόσο της εμπειρίας και της εξειδικευμένης τεχνογνωσίας που κατέχουν, όσο και του αυξημένου ενδιαφέροντός τους σχετικά με μια πιθανή σταδιακή αντικατάσταση του συμβατικού ντίζελ από το βιοντίζελ. Το σημερινό υψηλό επίπεδο ανάπτυξης των βενζινοκινητήρων και πετρελαιοκινητήρων έχει ούτως ή άλλως επιτευχθεί εκτός των άλλων και μέσω των σημαντικών επενδύσεων που πραγματοποιήθηκαν για έρευνα και ανάπτυξη. Στην ιδανική περίπτωση, με δεδομένες τις τεράστιες επενδύσεις σε κεφαλαιουχικό εξοπλισμό και εγκαταστάσεις που έχουν πραγματοποιηθεί από την μεριά της Αυτοκινητοβιομηχανίας, ο εν λόγω κλάδος θα επιθυμούσε την πλήρη ταύτιση των χαρακτηριστικών καύσης και των λοιπών φυσικοχημικών παραμέτρων του βιοντίζελ και του συμβατικού ορυκτού ντίζελ, εφόσον το πρώτο προσορίζεται να αντικαταστήσει σταδιακά το τελευταίο. Κάτι τέτοιο αποτελεί ωστόσο ένα μη ρεαλιστικό σενάριο εφόσον η υιοθέτηση του βιοντίζελ από ένα ευρύ φάσμα μεταφορικών εφαρμογών θα επιφέρει την ανάγκη για τροποποιήσεις και μετατροπές. Η συνεργασία και η ανάπτυξη μακροχρόνιων εταιρικών σχέσεων μεταξύ των παραγωγών βιοκαυσίμων από την μια μεριά και των τμημάτων σχεδιασμού κι ανάπτυξης των αυτοκινητοβιομηχανιών από την άλλη θεωρείται πως θα δράσει καταλυτικά στην ανάπτυξη νέων αποτελεσματικών ποιοτικών προτύπων και συστημάτων διασφάλισης της ποιότητας για το βιοντίζελ.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

## Συμπεράσματα

- Περαιτέρω μελέτη απαιτείται για την καλύτερη κατανόηση της θεμελειώδους χημείας του βιοντίζελ, ιδίως όσον αφορά στην σταθερότητα έναντι της οξείδωσης, στους μηχανισμούς απορρόφησης υγρασίας και στην εξακρίβωση της φύσεως και της περιεκτικότητας των προσμίξεών του. Εκτιμάται πως η ανάπτυξη στον τομέα της πληροφορικής και της μετρητικής τεχνολογίας και τεχνικής θα διαδραματίσει κεντρικό ρόλο στην έγκαιρη εξακρίβωση και την αντιμετώπιση των ανωτέρω τεχνικών ζητημάτων.
- Οι φορείς χάραξης πολιτικής και οι διεθνείς οργανισμοί πιστοποίησης και προτυποποίησης απαιτείται να αποκτήσουν πλήρη επίγνωση των δυσκολιών που αντιμετωπίζει στις μέρες μας ο τομέας των βιοκαυσίμων, αναφορικά με την πραγματοποίηση συνεπών και αξιόπιστων μετρήσεων, εξαιτίας της χρήσης μετρητικών τεχνικών και προτύπων που έχουν αρχικά αναπτυχθεί για τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα. Η αιτία της ανεπαρκούς λειτουργίας των μετρητικών τεχνικών και των συστημάτων προτυποποίησης είναι η αποκλίνουσα χημική σύσταση των βιοκαυσίμων και των συμβατικών ορυκτών καυσίμων.
- Ο καθορισμός ρεαλιστικών χρονοδιαγραμμάτων για την ανάπτυξη νέων μετρητικών τεχνικών, τεχνολογιών και συστημάτων προτυποποίησης που λαμβάνουν υπόψη την διαφορετικότητα του βιοντίζελ από χημική σκοπιά είναι επιτακτικός. Η συλλογική προσπάθεια των σχετικών φορέων προτυποποίησης είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την επιτυχή ανάπτυξη διεθνών προτύπων και την επαγόμενη υποβοήθηση της παγκόσμιας εμπορίας του βιοντίζελ και των προϊόντων αυτού.
- Η άμεση εμπλοκή της αυτοκινητοβιομηχανίας στην προσπάθεια ανάπτυξης νέων μετρητικών τεχνικών, μεθόδων και συστημάτων προτυποποίησης θα επιφέρει σοβαρά πλεονεκτήματα αναφορικά με τον πληρέστερο ορισμό των προδιαγραφών, έτσι ώστε το βιοντίζελ και τα προϊόντα αυτού να δύνανται να συμβαδίσουν με τις εξελισσόμενες τάσεις σχεδιασμού και κατασκευής των θερμοκινητήρων αυτοκινήτων.



- Επιτακτική είναι επίσης η ανάγκη για την ανάπτυξη μεθοδολογιών αξιολόγησης των επιπτώσεων που φέρει η επιλογή της πρώτης ύλης παραγωγής του βιοντίζελ επάνω στην απόδοση και στα χαρακτηριστικά του τελικού βιοκαυσίμου. Η πλήρης κατανόηση της επίδρασης της πρώτης ύλης παραγωγής βιοντίζελ θα έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη ακριβέστερων και περισσότερο συνεπών προδιαγραφών για το τελικό βιοκαύσιμο.

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

## Ενεργειακές Καλλιέργειες

Ως ενεργειακές καλλιέργειες, σύμφωνα με το ΚΑΠΕ ορίζονται είτε τα καλλιεργούμενα ή τα αυτοφυή είδη που παράγουν σαν κύριο προϊόν τους την βιομάζα. Η βιομάζα που παράγεται από τις ενεργειακές καλλιέργειες δύναται να αξιοποιηθεί σε διάφορες ενεργειακές εφαρμογές όπως η παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας ή η παραγωγή βιοκαυσίμων.

### Είδη ενεργειακών καλλιεργειών

Με βάση τον τύπο της βιομάζας που παράγεται από τις ενεργειακές καλλιέργειες, οι τελευταίες κατηγοριοποιούνται σε τέσσερα είδη: σε ελαιοδοτικές ενεργειακές καλλιέργειες, σε ενεργειακές καλλιέργειες παραγωγής αμύλου και σακχάρων, σε ενεργειακές καλλιέργειες παραγωγής λιγνοκυτταρινικών υλικών και σε ενεργειακές καλλιέργειες παραγωγής στερεών βιοκαυσίμων. Πέραν της έως άνω κατηγοριοποίησης ωστόσο σημειώνεται ότι η πλειοψηφία των καλλιεργούμενων για ενεργειακούς σκοπούς φυτών δύναται να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή περισσότερων από ενός είδους βιοκαυσίμων [Sims et al., 2006]. Ωστόσο, στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ο όρος “ενεργειακές καλλιέργειες” θα αναφέρεται εφεξής στις καλλιέργειες αυτές που παράγουν φυτά τα οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων.

### Ελαιοδοτικές ενεργειακές καλλιέργειες

Σε γενικές γραμμές οι ελαιοδοτικές καλλιέργειες αποδίδουν εδώδιμα έλαια τα οποία αξιοποιούνται είτε από την χημική βιομηχανία ή από την βιομηχανία τροφίμων και ζωοτροφών. Τα καλλιεργούμενα φυτικά είδη του συγκεκριμένου τύπου καλλιέργειας περιλαμβάνουν: ηλιάνθος, φοινικόδεντρο, ελαιοκράμβη, κοκοφοίνικας, σόγια, ελιά, αραβόσιτο, ρετσίνολαδιά, ατρακτυλίδα κ.α. (Εικόνα 1, Παράρτημα). Όσον αφορά στην χρήση των ελαιοδοτικών καλλιεργειών σαν ενεργειακές καλλιέργειες τα προϊόντα τους χρησιμοποιούνται κατά κύριο

λόγο στην παραγωγή βιοντίζελ. Στην συνέχεια καταγράφονται κάποια από τα περισσότερο διαδεδομένα καλλιεργούμενα φυτά για την παραγωγή βιοντίζελ (Πίνακας 2).

#### Ενεργειακές καλλιέργειες παραγωγής σακχάρων και αμύλου

Καλλιεργούνται ευρέως σε παγκόσμια κλίμακα με τα προϊόντα τους να περιλαμβάνουν βασικά είδη διατροφής και πρώτες ύλες για την παραγωγή ζωοτροφών. Τα καλλιεργούμενα φυτικά είδη του συγκεκριμένου τύπου καλλιέργειας περιλαμβάνουν: τα σιτηρά, τον αραβόσιτο, το ρύζι, το ζαχαροκάλαμο, το ζαχαρότευτλο κ.α. Όσον αφορά στην χρήση του συγκεκριμένου είδους καλλιέργειας σαν ενεργειακή καλλιέργεια, τα εν λόγω φυτά αξιοποιούνται κατά κύριο λόγο στην παραγωγή βιοαιθανόλης [Naik et al, 2010]. Στην συνέχεια καταγράφονται κάποια από τα περισσότερο διαδεδομένα καλλιεργούμενα φυτά για την παραγωγή βιοαιθανόλης (Πίνακας 2).

#### Ενεργειακές καλλιέργειες παραγωγής λιγνοκυτταρινικών υλικών

Παλαιότερα, το είδος αυτό καλλιέργειας καλλιεργούνταν σε πολύ μικρή κλίμακα με τα προϊόντα του να χρησιμοποιούνται κατά βάση για την παραγωγή στερεών καυσίμων (π.χ. Pellets) και ζωοτροφών. Τα καλλιεργούμενα φυτικά είδη του συγκεκριμένου τύπου καλλιέργειας περιλαμβάνουν: τον μίσχανθο, το καλάμι, την αγκινάρα, το switchgrass, το κυτταρινούχο σόργο κ.α. Επιπλέον σε αυτόν τον τύπο καλλιέργειας ανήκουν και οι δασικές καλλιέργειες υψηλής πυκνότητας και χρόνου συγκομιδής μικρότερου των δώδεκα ετών, όπως παραδείγματος χάριν η ψευδακακία, ο ευκάλυπτος και η λεύκη.

Τα εν λόγω φυτικά είδη χαρακτηρίζονται από υψηλή απόδοση και χαμηλές απαιτήσεις όσον αφορά το νερό, τα λιπάσματα και τα παρασιτοκτόνα, συγκριτικά με τα καλλιεργούμενα σε ετήσια βάση φυτικά είδη [Heaton et al, 2004]. Όσον αφορά στην χρήση του συγκεκριμένου είδους καλλιέργειας σαν ενεργειακή καλλιέργεια, η πρώτη ύλη που προέρχεται από τα φυτικά αυτά είδη δύναται να αξιοποιηθεί για παραγωγή τόσο βιοαιθανόλης και βιοντίζελ όσο και στερεών βιοκαυσίμων. Σημειώνεται τέλος πως καθώς καινούριες τεχνολογίες και καινοτομίες κάνουν την εμφάνισή τους στον τομέα της παραγωγής βιοκαυσίμων αναμένεται εξάπλωση του εν λόγω είδους ενεργειακών καλλιεργειών και εγκαθίδρυση τους ως η κυριότερη πηγή πρώτων

υλών για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Στην συνέχεια καταγράφονται κάποια από τα περισσότερο διαδεδομένα καλλιεργούμενα φυτά αυτού του είδους ενεργειακής καλλιέργειας (Πίνακας 2).

**Πίνακας 16:** Φυτικά είδη που καλλιεργούνται για ενεργειακούς σκοπούς, το παραγόμενο από αυτά βιοκαύσιμο και η απόδοση της καλλιέργειας σε λίτρα βιοκαυσίμου ανά εκτάριο (lt/ha).

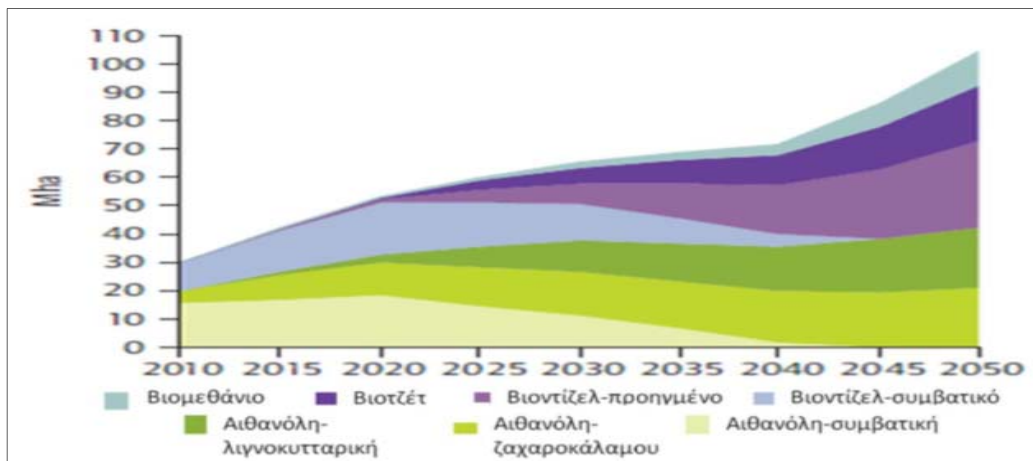
Κοινή ονομασία	Βοτανική ονομασία	Παραγόμενο βιοκαύσιμο	Απόδοση καλλιέργειας (lt/ha)
		<i>Ελαιοδοτικές καλλιέργειες</i>	
Αραβόσιτος	Zea mays		172
Κενάφ	Hibiscus cannabinus		273
Βαμβάκι	Gossypium spp.		325
Σόγια	Glycine max		446
Λινάρι	Linum usitatissimum		478
Mustard seed	Brassica nigra		572
Σουσάμι	Sesamum indicum	Βιοντίζελ	696
Ατρακτυλίδα	Carthamus tinctorius		779
Ηλιάνθος	Helianthus annuus		952
Ελαιοκράμβη	Brassica napus		1190
Ρετινολαδιά	Ricinus communis		1413
Jatropha	Jatropha curcas		1892
Κοκοφοίνικας	Cocos nucifera		2689
Φοινικόδεντρο	Elaeis guineensis		5950
		<i>Ενεργειακές καλλιέργειες παραγωγής σακχάρων και αμύλου</i>	
Σόργο γλυκό	Sorghum bicolor		494
Σιτάρι	Triticum spp.		952
Ρύζι	Oryza sativa		1806
Αραβόσιτος	Zea mays	Βιοαιθανόλη	3000
Ζαχαροκάλαμο	Saccharum afficinorum		4550
Ζαχαρότευτλο	Beta vulgaris		5060
		<i>Ενεργειακές καλλιέργειες παραγωγής λιγνοκυτταρινικών υλικών</i>	
Αραβόσιτος (στελέχη)	Zea mays		1544
Switchgrass	Panicum virgatum	Βιοαιθανόλη 2 <sup>ης</sup> γενιάς	2009
Μίσχανθος	Miscanthus sinensis		6945

### Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των ενεργειακών καλλιεργειών

Τα τελευταία έτη έχει παρατηρηθεί σημαντική αύξηση της ζήτησης των υγρών βιοκαυσίμων ενώ οι εκτιμήσεις που γίνονται από διεθνείς φορείς και οργανισμούς καταδεικνύουν την συνέχιση αυτής της τάσης και την αναμενόμενη κορύφωσή της μέσα στις προσεχείς δεκαετίες. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται την ταυτόχρονη αύξηση των ενεργειακών καλλιεργειών οι οποίες και αναμένεται να εξαπλωθούν για την κάλυψη της αυξημένης ζήτησης. Ανησυχίες έχουν προκληθεί επομένως αφενός ως προς την χρήση της καλλιεργήσιμης γης και την συνεπακόλουθη αύξηση των τιμών των ειδών διατροφής, και αφετέρου ως προς τις πιθανές δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις εξαιτίας της μείωσης της βιοποικιλότητας και της μόλυνσης των εδαφών και των υπογείων υδροφόρων οριζώντων από την χρήση αγροχημικών [IEA 2007, Fernando et al., 2010, Bunzel et al., 2014].

#### *Επιπτώσεις των ενεργειακών καλλιεργειών στις αρόσιμες γαίες*

Σύμφωνα με πρόσφατα στοιχεία του Παγκόσμιου Οργανισμού Τροφίμων [FAO, 2013] και της IEA [IEA, 2011a] το ποσοστό των συνολικών αρόσιμων γαιών σε παγκόσμιο επίπεδο το οποίο διατίθεται για την εγκαθίδρυση ενεργειακών καλλιεργειών ανέρχεται περίπου στο 2 τοις εκατό, ήτοι 30 Mha σε σύνολο αρόσιμων γαιών 1.383 bha. Οι ίδιοι οργανισμοί ωστόσο αναμένουν τον τετραπλασιασμό των εκτάσεων αυτών για την καλλιέργεια ενεργειακών φυτών έως το έτος 2050 εξαιτίας της αύξησης της ζήτησης τόσο των βιοκαυσίμων όσο και των προϊόντων βιομάζας γενικότερα. Η αύξηση αυτή παριστάνεται στο Σχήμα παρακάτω. Η στροφή όμως, προς τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς που μπορούν να παραχθούν από πολυετή φυτά που αναπτύσσονται και σε μη αρόσιμες γαίες δεν αναμένεται να μεταβάλει σημαντικά τις απαιτήσεις για αρόσιμα εδάφη. Παρόλα αυτά, η εξάπλωση των ενεργειακών καλλιεργειών σε φυσικά οικοσυστήματα και καλλιεργήσιμες εκτάσεις οριακής απόδοσης ενδέχεται να έχει σαν συνέπεια την υποβάθμιση των οικοσυστημάτων αυτών, την μείωση της βιοποικιλότητάς τους και την διάβρωση του εδάφους [Landis et al., 2008].



**Σχήμα 31:** Εκτιμώμενες παγκόσμιες απαιτήσεις σε καλλιεργήσιμη γη για την παραγωγή ενεργειακών φυτών κατά τα έτη 2010 έως το 2050 σε εκατομμύρια εκτάρια (Mha). [IEA, 2011a]

#### *Επιπτώσεις των ενεργειακών καλλιεργειών από την χρήση αγροχημικών*

Οι γεωργικές δραστηριότητες στο σύνολό τους είναι γνωστό ότι προκαλούν ρύπανση στα διάφορα περιβαλλοντικά συστήματα εξαιτίας της χρήσης είναι το φαινόμενο αυτό της ρύπανσης στις περιπτώσεις ενεργειακών αγροχημικών. Εντονότερο καλλιεργειών για την παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς με την καλλιέργεια των παραδοσιακών ετήσιων ενεργειακών φυτών όπως ο αραβόσιτος, η σόγια, η ελαιοκράμβη, ο ηλίανθος κτλ. να είναι ιδιαίτερος απαιτητική τόσο ως προς την χρήση θρεπτικών ουσιών και λιπασμάτων, όσο και ως προς την χρήση παρασιτοκτόνων. Η απειλή της ρύπανσης των εδαφών και των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων είναι επομένως εντονότερη στην περίπτωση των ενεργειακών καλλιεργειών.

Γενικά μιλώντας, η απειλή και η έκταση της ρύπανσης εξαρτώνται τόσο στις συμβατικές καλλιέργειες όσο και στις ενεργειακές από τους εξής παράγοντες: (i) από τα μεμονωμένα χαρακτηριστικά της καλλιέργειας (ανάγκες σε θρεπτικά συστατικά, ανθεκτικότητα στα παράσιτα, βάθος ριζικού συστήματος κτλ.), (ii) από τα χαρακτηριστικά του εδάφους πάνω στο οποίο γίνεται η καλλιέργεια (κλίση, μηχανική σύσταση, περιεκτικότητα σε οργανικές χημικές ενώσεις, ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων κτλ.), (iii) από τις χρησιμοποιούμενες καλλιεργητικές πρακτικές (χρήση βαρέων οχημάτων, περίοδος σποράς και συγκομιδής, καλλιεργητικό σύστημα, μέθοδος άρδευσης, είδος χρησιμοποιούμενων αγροχημικών) και (iv) από τις επικρατούσες κλιματολογικές συνθήκες (θερμοκρασίες εδάφους και αέρα, ύψος και ένταση βροχοπτώσεων

κτλ.).

Όσον αφορά στην χρήση παρασιτοκτόνων ειδικότερα, η ένταση και η έκταση της χρήσεώς τους ποικίλει μεταξύ καλλιεργειών που χρησιμοποιούν μεν το ίδιο φυτικό είδος αλλά η καλλιέργειά του προορίζεται για διαφορετικούς σκοπούς: παραγωγή βιοκαυσίμων ή κάλυψη διατροφικών αναγκών [Fitt, 2011]. Στην περίπτωση καλλιέργειας φυτικών ειδών για την παραγωγή βιοκαυσίμων, η εμφάνιση παρασίτων ή συμπτωμάτων ασθενειών στα καλλιεργούμενα φυτά δεν επηρεάζει δραστικά την αξία του τελικού παραγόμενου είδους. Ως εκ τούτου οι ανάγκες για φυτοπροστατευτικές παρεμβάσεις είναι λιγότερες. Από την άλλη πλευρά ωστόσο, η αδιαφορία για την παρουσία υπολειμμάτων παρασιτοκτόνων στα τελικά αυτά προϊόντα σε συνδυασμό με την προσπάθεια μεγιστοποίησης της απόδοσης της καλλιέργειας μπορεί να φέρει το αντίθετο αποτέλεσμα και την υπέρμετρη χρήση παρασιτοκτόνων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα του παραπάνω φαινομένου αποτελεί η αλόγιστη χρήση παρασιτοκτόνων σε βιομηχανικά φυτικά είδη που καλλιεργούνται στην χώρα μας, όπως παραδείγματος χάριν είναι το βαμβάκι, με συνέπεια την πρόκληση σημαντικής ρύπανσης στο έδαφος και στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα [Konstantinou et al., 2006].

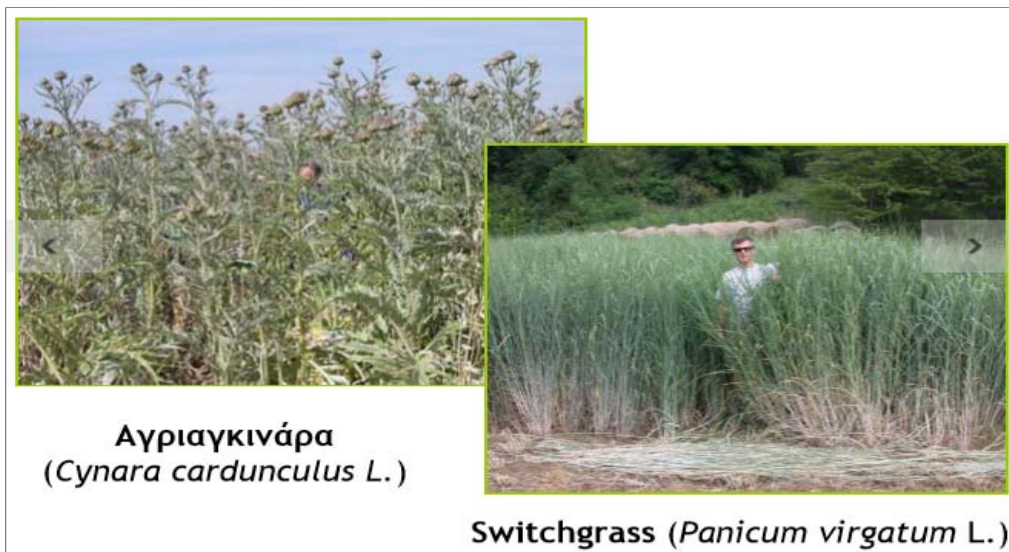
Όπως ειπώθηκε προηγουμένως, τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς προέρχονται από διαφορετικού τύπου ενεργειακές καλλιέργειες από ότι τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς. Οι πολυετείς αυτές καλλιέργειες οι οποίες αποδίδουν λιγνοκυτταρικά υλικά θεωρείται ότι οι απαιτήσεις τους σε αγροχημικά είναι μικρότερες συγκριτικά με τις ενεργειακές καλλιέργειες πρώτης γενιάς για δύο κυρίως λόγους: (i) εξαιτίας του περισσότερο εκτεταμένου ριζικού τους συστήματος το οποίο εκμεταλλεύεται μεγαλύτερο όγκο εδάφους, και (ii) της μεγαλύτερης ανθεκτικότητας που παρουσιάζουν σε προσβολές παρασίτων [IEA, 2007]. Υπάρχουν ωστόσο φορείς και επιστήμονες που διαφωνούν με την άποψη που υποστηρίζει ότι οι ενεργειακές καλλιέργειες για την παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερη γενιάς είναι περισσότερο περιβαλλοντικά φιλικές.

Οι οι ανάγκες των πολυετών ενεργειακών καλλιεργειών για την παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς (π.χ. μίσχανθος, καλάμι) σε άζωτο είναι περίπου οι ίδιες με τις αντίστοιχες ανάγκες ετήσιων ενεργειακών καλλιεργειών (π.χ. ηλίανθος, λινάρι). Αντιθέτως, συγκρινόμενες με τις ανάγκες ετήσιων φυτών όπως η ελαιοκράμβη και το ζαχαρότευτλο, οι ανάγκες των πολυετών ενεργειακών καλλιεργειών είναι κατά πολύ μεγάλο βαθμό χαμηλότερες. Μια άλλη μελέτη [Jorgensen, 2011] αναφέρει πως αν και στην Ευρώπη δεν έχουν παρατηρηθεί σημαντικές

επικίνδυνες ασθένειες, στις Η.Π.Α. έχουν σημειωθεί εκτεταμένες προσβολές στις ενεργειακές καλλιέργειες από ένα είδος αφίδας (*Sipha flava*). Τέλος μια ακόμα έρευνα [Thomson και Hoffmann, 2011] επισημαίνει ότι τα πιθανά προβλήματα που μπορούν να δημιουργήσουν τα διάφορα παράσιτα, σε τέτοιου τύπου φυτά στο μέλλον, όταν η καλλιέργεια τους επεκταθεί σημαντικά, δεν μπορούν να προβλεφτούν και ότι τα προβλήματα αυτά μπορεί να διαφέρουν από τα αντίστοιχα που παρατηρούνται στις συμβατικές καλλιέργειες.



**Σχήμα 32:** Ετήσιες ενεργειακές καλλιέργειες. (αριστερά) γλυκός σόργο, (δεξιά επάνω) ελαιοκράμβη, (δεξιά κάτω) κενάφ. [ΚΑΠΕ]



**Σχήμα 33:** Πολυετείς ενεργειακές καλλιέργειες. (αριστερά) αγριαγκινάρα, (δεξιά) switchgrass. [ΚΑΠΕ]



# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

## Η Οξειδωτική Σταθερότητα του Βιοντίζελ

### Σημασία του φαινομένου

Όπως ειπώθηκε και προηγουμένως, συγκριτικά με το συμβατικό ντίζελ το βιοντίζελ παρουσιάζει χειρότερες επιδόσεις, όσον αφορά στην οξειδωτική σταθερότητα, πράγμα που δυσχεραίνει την μακροχρόνια αποθήκευσή του. Η υποβάθμιση του βιοντίζελ που είναι αποτέλεσμα της οξείδωσης αποδίδει προϊόντα τα οποία επηρεάζουν αρνητικά τις ιδιότητες του καυσίμου, υποδαυλίζουν την τελική του ποιότητα και δημιουργούν κινδύνους φθοράς στα διάφορα μηχανικά μέρη των θερμοκινητήρων. Εξαιτίας του φαινομένου της οξείδωσης του βιοντίζελ δημιουργούνται προβλήματα σε όλη την διάρκεια του κύκλου ζωής του, από την παραγωγή, την διανομή, την μεταφορά έως και την τελική του χρήση. Ενδεικτικά αναφέρονται οι εταιρείες μεταφοράς και διανομής του βιοντίζελ οι οποίες λόγω του φαινομένου της οξείδωσης διατυπώνουν ανησυχίες σχετικά με την καθίζηση και τον σχηματισμό ιζημάτων κατά την διάρκεια της μακροχρόνιας αποθήκευσης του καυσίμου [McCormick et al., 2007]. Επιπλέον είναι σημαντικό για τις αυτοκινητοβιομηχανίες και τις εταιρείες συντήρησης οχημάτων να βεβαιωθούν πως δεν θα σχηματισθούν ιζήματα και “γόμα” εξαιτίας της χρήσης βιοντίζελ στα οχήματα που αυτές παράγουν ή συντηρούν. Οι κατασκευαστές συστημάτων ψεκασμού καυσίμου από την άλλη υπερτονίζουν την σημασία της αντίστασης κατά της οξείδωσης του βιοντίζελ προκειμένου να εξασφαλιστεί η εύρυθμη λειτουργία των συστημάτων που παράγουν. Πεπαλαιωμένο βιοντίζελ ή βιοντίζελ κακής ποιότητας είναι πιθανόν να μειώσει δραστικά την απόδοση και την διάρκεια ζωής των συγκεκριμένων εξαρτημάτων. Ως εκ τούτου είναι απαραίτητο οι επιστημονικές έρευνες να επικεντρώνονται στο θέμα της σταθερότητας οξείδωσης του βιοντίζελ για την εξεύρεση τρόπων και μεθόδων κατανόησης και αντιμετώπισής του [FAME diesel fuel injection equipment manufacturers common position statement, 2007].

Τα επίπεδα παραγωγής του εμπορικού βιοντίζελ έχουν αυξηθεί σημαντικά εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης τα τελευταία χρόνια. Η προτυποποίηση και η διασφάλιση ποιότητας των βιοκαυσίμων είναι επομένως κρίσιμης σημασίας παράγοντες προκειμένου τα νέα αυτά καύσιμα

να γίνουν αποδεκτά από την αγορά. Η σταθερότητα οξειδωσης και ο συνεπαγόμενος χρόνος μακροχρόνιας αποθήκευσης είναι από τα σημαντικότερα ποιοτικά κριτήρια [A. Bouaid et al., 2009, BLT Wieselburg, 2003]. Καύσιμα τα οποία δεν ανταποκρίνονται στα ίδια κριτήρια ποιότητας έχουν σαν αποτέλεσμα υψηλό βαθμό ποικιλομορφίας μεταξύ των ιδιοτήτων τους πράγμα που συνεπάγεται μη σταθερές αποδόσεις των θερμοκινητήρων στα οποία αυτά χρησιμοποιούνται. Έτσι λοιπόν προκειμένου οι κατασκευαστές των κινητήρων να διατίθενται να παρέχουν εγγυήσεις έναντι της χρήσης του βιοντίζελ είναι απαραίτητη η διεξοδική μελέτη του φαινομένου της οξειδωσης και η προτυποποίησή του. Προδιαγραφές για την σταθερότητα οξειδωσης του βιοντίζελ περιλαμβάνονται τόσο στο Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214, όσο και στο Αμερικανικό ASTM D6751 εφόσον το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδειχθεί επιζήμιο για την απόδοση των θερμοκινητήρων και ειδικότερα για τα συστήματα ψεκασμού καυσίμου. Η οξειδωτική υποβάθμιση του βιοντίζελ μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό διαφόρων οξέων και αδιάλυτων χημικών ενώσεων που ηζιματοποιούνται επηρεάζοντας σε μεγάλο βαθμό αρνητικά τις ιδιότητές του. Οι αδιάλυτες χημικές ενώσεις κατακάθονται στις διάφορες σωληνώσεις και στα φίλτρα των θερμοκινητήρων, πράγμα που έχει ως αποτέλεσμα το φράξιμό τους, ενώ τα διαβρωτικά προϊόντα της οξειδωσης καταστρέφουν τα διάφορα μηχανικά μέρη του θερμοκινητήρα οδηγώντας έτσι σε βλάβες και δυσλειτουργίες. Σημειώνεται ωστόσο ότι παρά το γεγονός πως η υποβάθμιση του βιοντίζελ λόγω χαμηλής σταθερότητας οξειδωσης αποτελεί ξεκάθαρα σοβαρό μειονέκτημα όσον αφορά στις εφαρμογές αυτού, μπορεί να αποδειχθεί επίσης ωφέλιμο από περιβαλλοντική σκοπιά, μιας και χαμηλή σταθερότητα οξειδωσης συνεπάγεται ταχύτερη κι ευκολότερη βιοδιάσπασή του, συγκριτικά με το συμβατικό ορυκτό ντίζελ.

### **Συνέπειες του φαινομένου**

#### **Εναποθέσεις και διάβρωση**

Όταν το βιοντίζελ οξειδώνεται τα ιζήματα που προκύπτουν δύναται να έχουν αρνητικές επιδράσεις στην απόδοση του συστήματος καυσίμου [H. Tang et al., 2008]. Το σημαντικότερο δυναμικό πρόβλημα είναι η καθίζηση των χημικών αυτών ενώσεων επάνω σε κρίσιμα για την λειτουργία του θερμοκινητήρα μηχανικά μέρη όπως είναι το σύστημα ψεκασμού καυσίμου και η αντλία [J. Waynick et al., 2005]. Σε κάποιες περιπτώσεις τα προϊόντα της οξειδωσης του βιοντίζελ υποβαθμίζονται περαιτέρω σχηματίζοντας χημικές ενώσεις βραχύτερη αλυσίδας, όπως παραδείγματος χάριν οξέα και αλδεύδες. Υπό αυτές τις συνθήκες η οξειδωση μετατρέπει το

βιοντίζελ σε όξινο και με αυτόν τον τρόπο προκαλείται χημική διάβρωση του συστήματος έγχυσης καυσίμου [A. Monyem et al., 2001]. Τα διαβρωτικά αυτά οξέα και ιζήματα ενδέχεται να επιταχύνουν την φθορά των διαφόρων εξαρτημάτων της αντλίας καυσίμου και των συστημάτων ψεκασμού [S. Westbrook et al., 2008]. Η παρουσία δε νερού εντός του καυσίμου ενδέχεται να προκαλέσει τον σχηματισμό σκουριάς και περαιτέρω διάβρωσης, η οποία και επιταχύνεται εξαιτίας των προαναφερθέντων οξέων και υπεροξειδίων που σχηματίζονται κατά την διάρκεια της οξειδωσης του βιοκαυσίμου.

#### Αδιάλυτα πολυμερή

Τα διάφορα είδη προϊόντων της οξειδωσης του βιοντίζελ ενδέχεται επίσης να προκαλέσουν χημικές αντιδράσεις πολυμερισμού οι οποίες αποδίδουν προϊόντα υψηλού μοριακού βάρους και ιζώδους, ήτοι αντίσταση ροής, τα οποία και ηζιματοποιούνται. Η πιθανότερη συνέπεια μιας τέτοιας εξέλιξης είναι το φράξιμο των φίλτρων καυσίμου εξαιτίας της εναπόθεσης των ιζημάτων καθώς επίσης και η εναπόθεσή τους επάνω σε εξαρτήματα του συστήματος έγχυσης καυσίμου [A. Monyem et al., 2001]. Σε πολλές περιπτώσεις οι ανωτέρω χημικές ενώσεις είναι διαλυτές στο αυτούσιο βιοντίζελ, όμως παύουν να είναι διαλυτές όταν σαν καύσιμο χρησιμοποιηθεί μίγμα βιοντίζελ με συμβατικό ντίζελ, πράγμα που όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη παράγραφο αποτελεί την συνηθέστερη περίπτωση [G. Knothe et al., 2007]. Σε πολύ προχωρημένα στάδια της οξειδωσης ενός μίγματος βιοντίζελ και συμβατικού ντίζελ έως εκ τούτου, το μίγμα διαχωρίζεται σε δύο διακριτές μεταξύ τους φάσεις πράγμα το οποίο προκαλεί σημαντικές δυσλειτουργίες τόσο στην αντλία καυσίμου όσο και στο σύστημα ψεκασμού.

#### Υποβάθμιση των ελαστομερών του κινητήρα

Τα ασταθή προϊόντα της οξειδωσης του βιοντίζελ παρουσιάζουν την τάση να “επιτίθενται” στα ελαστομερή εξαρτήματα του θερμοκινητήρα [A. Monyem et al., 2001]. Η οξειδωση του βιοντίζελ οδηγεί στον σχηματισμό υδροϋπεροξειδίων τα οποία είτε επηρεάζουν την ελαστικότητα των ελαστικών μερών πλαστικοποιώντας τα ή πολυμερίζονται περαιτέρω και σχηματίζουν αδιάλυτες χημικές ενώσεις γόμες [M. Graboski et al., 1998].

#### Ιδιότητες του καυσίμου

Εξαιτίας του φαινομένου της οξειδωσης του βιοντίζελ είναι δυνατόν να επηρεαστούν κι άλλες ιδιότητές του, όπως παραδείγματος χάριν το σημείο ανάφλεξης, το ιξώδες του καυσίμου και ο αριθμός κετανίων [M. Groboski et al., 1998]. Μεταβολές σε τέτοιου είδους ιδιότητες του καυσίμου εξαιτίας του φαινομένου της οξειδωσης είναι πιθανόν να επηρεάσουν αρνητικά κι άλλα τμήματα του θερμοκινητήρα πέραν του συστήματος καυσίμου. Οι μεταβολές στην χημεία του καυσίμου εξαιτίας της οξειδωσής του μειώνουν κατά κανόνα την απόδοση του θερμοκινητήρα σε σημαντικό βαθμό, ενώ παράλληλα προκαλούν αύξηση των εκπομπών του προς την ατμόσφαιρα. Τέτοιου είδους αλλαγές των ιδιοτήτων του καυσίμου καθιστούν σε πολλές περιπτώσεις τους θερμοκινητήρες που χρησιμοποιούν βιοντίζελ είτε μη εναρμονιζόμενους με τα κριτήρια και τους στόχους απόδοσης των κατασκευαστών, ή σε άλλες περιπτώσεις εκτός των κανονισμών περί επιτρεπόμενων εκπομπών που τίθενται από τις Αρμόδιες αρχές του κράτους [A. Monyem et al., 2001], εφόσον οι εκπομπές που εκλύονται από έναν κινητήρα ντίζελ ο οποίος τροφοδοτείται με βιοντίζελ επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τα επίπεδα οξειδωσης του βιοντίζελ [Knothe et al., 2003]. Επιπροσθέτως, διαρροές βιοντίζελ που έχει υποστεί οξειδωση προς τον χώρο αποθήκευσης του λιπαντικού προκαλούν χημικές αντιδράσεις πολυμερισμού, των οποίων τα λασπώδη προϊόντα επικάθονται και επιταχύνουν την φθορά διαφόρων εξαρτημάτων του θερμοκινητήρα, όπως παραδείγματος χάριν εδράνων, μονώσεων, σωληνώσεων, ακροφυσίων και φίλτρων [Leung DYC, 2005].

Επιστημονικές έρευνες για την απόδοση και την ανθεκτικότητα των θερμοκινητήρων που έχουν διεξαχθεί στο παρελθόν [Knothe et al., 2007] δείχνουν πως τόσο η χρήση αυτούσιου βιοντίζελ όσο και η χρήση μιγμάτων βιοντίζελ με συμβατικό ορυκτό ντίζελ οδηγούν σε ατελή καύση, εναποθέσεις ιζημάτων εντός του θερμοκινητήρα, προβληματική λειτουργία του μπέκ ψεκασμού, αποκόλληση του προστατευτικού δακτυλίου του πιστονιού και διαρροή βιοντίζελ στον χώρο αποθήκευσης το λιπαντικού. Η τελευταία αυτή συνέπεια, η διαρροή δηλαδή του βιοντίζελ και η επαφή του με τις λιπαντικές ουσίες οδηγεί σε χημικές αντιδράσεις πολυμερισμού οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους του λιπαντικού, καταρτώντας την λειτουργία του αναποτελεσματική.

Μια άλλη δημοσιευμένη επιστημονική μελέτη [M. Bannister et al., 2006] σημειώνει πως η οξειδωση του βιοντίζελ έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του χρώματός του από κίτρινο σε σκούρο καφέ, αλλά και της οσμής του με ταυτόχρονη ελάττωση της θερμικής ικανότητάς του και αύξηση του ιξώδους, του αριθμού κετανίων, της τιμής του Ph καθώς επίσης και τον

σχηματισμό πολυμερών χημικών ενώσεων οι οποίες δύνανται να φράξουν τα φίλτρα καυσίμου και τα συστήματα ψεκασμού.

### **Μηχανισμοί Οξειδωσης**

Το φαινόμενο της οξειδωσης ενδέχεται να επηρεάσει αρνητικά και σε μεγάλο βαθμό τόσο τις ιδιότητες του βιοντίζελ, όσο και την απόδοση και την διάρκεια ζωής του θερμοκινητήρα που χρησιμοποιεί σαν καύσιμο το βιοντίζελ. Η χαμηλή σταθερότητα οξειδωσης του βιοντίζελ προέρχεται κατά κύριο λόγο από την ακορεστότητα που κατέχουν οι αλυσίδες των λιπαρών οξέων, οι οποίες συνίστανται από διπλούς δεσμούς άνθρακα (C=C). Το πόσο θερμικά ή οξειδωτικά ασταθές είναι το βιοντίζελ καθορίζεται από την ποσότητα και την σύνθεση των αλυσίδων λιπαρού οξέως που εμπεριέχονται εντός αυτού [Waynick et al., 2005]. Ειδικότερα, οι δύο παραπάνω τύποι αστάθειας οξύνονται με την παρουσία δύο ή περισσότερων διπλών δεσμών άνθρακα εντός της αλυσίδας λιπαρού οξέως. Συνεπώς επάγεται πως όσο περισσότερη ποσότητα ακόρεστων λιπαρών οξέων περιέχει το βιοντίζελ, τόσο εντονότερη οξειδωτική αστάθεια θα παρουσιάζει [Graboski et al., 1998]. Κατά την διάρκεια της διαδικασίας της οξειδωσης του βιοντίζελ, τα ακόρεστα τμήματα των αλυσίδων λιπαρού οξέως δέχονται επίθεση από ελεύθερες ρίζες, πράγμα που έχει ως αποτέλεσμα την αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου από την αλυσίδα λιπαρού οξέως. Σαν συνέπεια της αφαίρεσης του ατόμου του υδρογόνου, το ατμοσφαιρικό οξυγόνο που είναι παρόν αντιδρά άμεσα κι επί τόπου, σχηματίζοντας υπεροξειδία και υδροϋπεροξειδία, των οποίων η χημική σύσταση παρουσιάζεται στο Σχήμα παρακάτω. Η όλη διαδικασία της οξειδωσης του βιοντίζελ έχει αυτοτροφοδοτούμενο χαρακτήρα, με την εκκίνησή της να γίνεται αργά, αλλά μετά το πέρας ενός χρονικού διαστήματος διέγερσης, να αυξάνεται εντόνως. Τα υπεροξειδία και τα υδροϋπεροξειδία, αφού σχηματιστούν από την παραπάνω διαδικασία, συσσωρεύονται και στην συνέχεια αποσυντίθενται αποδίδοντας μια σειρά άλλων χημικών ενώσεων συμπεριλαμβανομένων αλδευδών, αλκοολών, καρβοξυλικών οξέων βραχείας αλυσίδας και ολιγομερών μεγαλύτερου μοριακού βάρους, των οποίων η χημική σύσταση παρουσιάζεται επίσης στο Σχήμα που παρατίθεται παρακάτω. Τα προϊόντα της αποσύνθεσης των υδροϋπεροξειδίων και οι παραγόμενες από αυτά χημικές ενώσεις είναι υπεύθυνες για την αύξηση της ποσότητας των αδιάλυτων ιζημάτων του βιοντίζελ, καθώς επίσης και του ιξώδους του και την οξυτητάς του [McCormick et al., 2007].

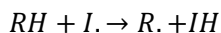
Όσον αφορά στον μηχανισμό δημιουργίας της θερμικής αστάθειας, αυτός είναι ο εξής: δεδομένου ότι η θερμοκρασία είναι επαρκώς υψηλή, τα ακόρεστα τμήματα των αλυσίδων λιπαρού οξέως αντιδρούν με τις αντίστοιχες περιοχές άλλων λιπαρών οξέων σχηματίζοντας πολυμερείς χημικές ενώσεις (συνηθέστερα διμερή και τριμερή). Η παραπάνω αντίδραση πολυμερισμού ωστόσο αρχίζει να καταλαμβάνει μεγάλες διαστάσεις και να γίνεται υπολογίσιμη όταν η θερμοκρασία ανέλθει πάνω από τους 250 – 300 °C [Waynick et al., 2005]. Το βιοντίζελ είναι ικανοποιητικά σταθερό όσον αφορά στην θερμική αστάθεια, ωστόσο η σταθερότητά του κατά της οξειδωσης είναι χαμηλότερη από αυτήν του συμβατικού ορυκτού ντίζελ [Westbrook et al., 2006]. Η χημική αντίδραση πολυμερισμού εξαιτίας της θερμικής αστάθειας του βιοντίζελ περιγράφεται από τον νόμο του Diels Alder, σύμφωνα με τον οποίον οι δύο αλυσίδες λιπαρού οξέως που αντιδρούν, συνδέονται με την βοήθεια ενός δακτυλίου κυκλοεξανίου. Σημειώνεται πως πέρα από την δημιουργία διμερών και τριμερών πολυμερών χημικών ενώσεων, έχουν καταγραφεί και περιπτώσεις σχηματισμού υψηλότερης τάξεως πολυμερών ενώσεων, με τον μηχανισμό σχηματισμού τους ωστόσο να μην έχει διερευνηθεί επαρκώς προς το παρόν [Waynick et al., 2005].

Το επιστημονικό ενδιαφέρον σχετικά με τους μηχανισμούς οξειδωσης των ακόρεστων λιπαρών οξέων, τα οποία απαντώνται τόσο στα φυτικά έλαια όσο και στους παραγόμενους από αυτά εστέρες, είναι έντονο τις τελευταίες δεκαετίες, πράγμα το οποίο έχει φέρει σαν αποτέλεσμα την απόκτηση εμπειριστατωμένης γνώσης γύρω από τους μηχανισμούς που επιφέρουν το φαινόμενο της οξειδωσης [Frankel et al., 2005].

### Πρωταρχική οξείδωση

Ο μηχανισμός με τον οποίον λαμβάνει χώρα η οξείδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων του βιοντίζελ αποτελεί μια τυπική περίπτωση αλυσιδωτής - βηματικής αντίδρασης ελευθέρων ριζών. Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, αρχικά σχηματίζονται τα υπεροξειδία και τα υδροϋπεροξειδία τα οποία στην συνέχεια αποσυντίθενται και σχηματίζονται τα δευτερογενή προϊόντα της οξείδωσης, ήτοι οι αλδεΐδες, τα οξέα και οι διμερείς και τριμερείς πολυμερείς χημικές ενώσεις [McCormick et al., 2007]. Η αλυσιδωτή αντίδραση της οξείδωσης περιλαμβάνει τα εξής τρία στάδια: (α) εκκίνηση, (β) διάδοση και (γ) τερματισμός. Οι χημικές αντιδράσεις των τριών παραπάνω σταδίων δύναται να πραγματοποιούνται ταυτοχρόνως και να

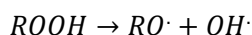
αλληλεπικαλύπτονται, ενώ ένα τυπικό παράδειγμα μιας τέτοιου είδους αλυσιδωτής αντίδρασης είναι το εξής:



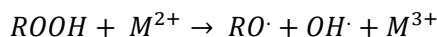
### Εκκίνηση της οξείδωσης

Κατά την διάρκεια του πρώτου εκ των τριών σταδίων της αλυσιδωτής αντίδρασης οξείδωσης, οι ελεύθερες ρίζες (I.) αντιδρούν με το ακόρεστο τμήμα μιας αλυσίδας λιπαρού οξέως (RH), πράγμα που επιφέρει σαν αποτέλεσμα την απόσπαση ενός ατόμου υδρογόνου από το μέχρι πρότινος άτομο του άνθρακα με το οποίο ήταν συνδεδεμένο και τον συνεπακόλουθο σχηματισμό μιας νέας ελεύθερης ρίζας λιπαρού οξέως (R.) στην οποία εμπεριέχεται το άτομο άνθρακα από το οποίο αφαιρέθηκε το άτομο του υδρογόνου. Τέτοιου είδους ελεύθερες ρίζες (I.) σχηματίζονται εξαιτίας μιας πληθώρας μηχανισμών συμπεριλαμβανομένων [Frankel et al., 2005]:

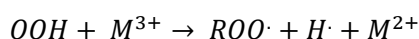
- I. Θερμική διάσπαση των υπεροξειδίων και των υδροϋπεροξειδίων (ROOH), τα οποία και συμπεριλαμβάνονται μεταξύ άλλων στις ακαθαρσίες που περιέχονται στο βιοντίζελ. Η χημική αντίδραση διάσπασης είναι η εξής:



- II. Διάσπαση των υπεροξειδίων και των υδροϋπεροξειδίων (ROOH) εξαιτίας της παρουσίας μετάλλου το οποίο λειτουργεί σαν καταλύτης. Οι χημικές αντιδράσεις διάσπασης είναι οι εξής:



και

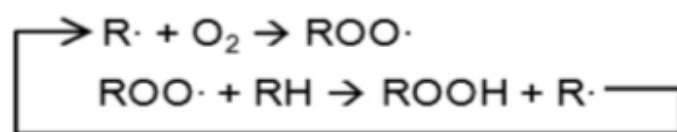


- III. Η εκκίνηση της διαδικασίας οξείδωσης δύναται επίσης να προκληθεί από την έκθεση του βιοντίζελ σε φυσικό φως, μια διαδικασία που ονομάζεται “φωτο-οξείδωση”.

Ο συνηθέστερος μηχανισμός εκκίνησης της αλυσιδωτής αντίδρασης οξείδωσης είναι αυτός όπου λαμβάνει χώρα η διάσπαση των υπεροξειδίων και των υδροϋπεροξειδίων (ROOH) υπό την επίδραση μεταλλικών στοιχείων τα οποία λειτουργούν σαν καταλύτες. Τα μεταλλικά αυτά στοιχεία περιέχονται μέσα στο βιοντίζελ υπό την μορφή ιχνοστοιχείων και η απομάκρυνσή τους απαιτεί πολύπλοκες και δαπανηρές διαδικασίες [Frankel et al., 2005]. Η “φωτο-οξείδωση” απεναντίας προκαλείται όταν το βιοντίζελ εκτίθεται σε υπεριώδη ακτινοβολία και υπό κάποιες συνθήκες δύναται να επιφέρει πολύ αρνητικές επιπτώσεις όσον αφορά στην ποιότητα και στις ιδιότητες του βιοντίζελ. Ως εκ τούτου η αποθήκευση του βιοντίζελ πρέπει να γίνεται μέσα σε αδιαφανείς δεξαμενές προκειμένου να αποφευχθεί το φαινόμενο της φωτο-οξείδωσης.

#### Διάδοση της οξείδωσης

Μετά από τον σχηματισμό της ελεύθερης ρίζας λιπαρού οξέως ακολουθεί η αντίδρασή τους με μόρια οξυγόνου, τα οποία παρευρίσκονται, και η δημιουργία ριζικών υπεροξειδίων λιπαρού οξέως ( $ROO\cdot$ ), τα οποία όντας εξαιρετικά ασταθή αντιδρούν περαιτέρω με τις αλυσίδες λιπαρού οξέως (RH), απορροφώντας άτομα υδρογόνου και αποδίδοντας υδροϋπεροξειδία λιπαρού οξέως (ROOH) καθώς επίσης και νέες ελεύθερες ρίζες λιπαρού οξέως (R·). Η παραπάνω χημική αντίδραση είναι αυτοτροφοδοτούμενη αφού οι νέες αυτές ελεύθερες ρίζες λιπαρού οξέως (R·) αντιδρούν εκ νέου με οξυγόνο, πράγμα που σταδιακά επιφέρει σαν συνέπεια την αύξηση της συγκέντρωσης των υδροϋπεροξειδίων λιπαρού οξέως εντός του βιοντίζελ (ROOH).



Η παραπάνω αντίδραση είναι η συνηθέστερη περίπτωση χημικής αντίδρασης οξείδωσης του βιοντίζελ. Η ταχύτητα της αντίδρασης οξείδωσης εξαρτάται από την ταχύτητα σχηματισμού των υπεροξειδίων λιπαρού οξέως ( $ROO\cdot$ ), ο οποίος λαμβάνει χώρα κατά το πρώτο σκέλος της αλυσιδωτής αντίδρασης. Επιπλέον τα επίπεδα της διαθεσιμότητας των αλλυλικών ατόμων υδρογόνου και η ισχύς με την οποία αυτά συνδέονται με τις αλυσίδες λιπαρού οξέως καθορίζουν το πόσο ευαίσθητο είναι το βιοντίζελ σε αυτοοξείδωση. Οι ελεύθερες ρίζες υπεροξειδίου ( $ROO\cdot$ ) αντιδρούν με τα αλλυλικά άτομα υδρογόνου, όπως φαίνεται και στην χημική αντίδραση που





Κατά τα πρωταρχικά στάδια της αντίδρασης οξείδωσης η συγκέντρωση των υδροϋπεροξειδίων λιπαρού οξέως παραμένει σε εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα έως ότου να παρέλθει ένα χρονικό διάστημα, ήτοι η περίοδος διέγερσης (induction period), η οποία καθορίζεται από τις ιδιαίτερες συνθήκες του οξειδωτικού περιβάλλοντος (θερμοκρασία, παρουσία οξυγόνου). Με το πέρας της περιόδου διέγερσης η συγκέντρωση των υδροϋπεροξειδίων λιπαρού οξέως αυξάνεται με γοργούς ρυθμούς πράγμα το οποίο αποτελεί έναυσμα για την εκκίνηση μιας ταχείας αλυσιδωτής αντίδρασης οξείδωσης [Waynick et al., 2005].

#### Εξέλιξη του φαινομένου

Καθώς η αντίδραση της οξείδωσης εξελίσσεται, τα επίπεδα του υδροϋπεροξειδίου (ROOH) είτε αυξάνονται έως ένα σημείο και έπειτα σταθεροποιούνται σε μια τιμή μόνιμης κατάστασης, ή αυξάνονται έως μια μέγιστη τιμή και στην συνέχεια μειώνονται [Waynick et al., 2005]. Οι λόγοι για την ύπαρξη των δύο αυτών διαφορετικών συμπεριφορών του υδροϋπεροξειδίου δεν έχουν κατανοηθεί επαρκώς έως τώρα, παρ' ότι είναι γνωστό πως παράγοντες όπως η διαθεσιμότητα οξυγόνου, η θερμοκρασία, το εύρος της οξείδωσης που έχει συντελεστεί και η παρουσία μεταλλικών καταλυτών πιθανότατα εμπλέκονται [Waynick et al., 2005]. Είναι σαφές παραδείγματος χάριν πως εάν το οξυγόνο δεν παρευρίσκεται σε ικανοποιητικά μεγάλες ποσότητες, ο ρυθμός σχηματισμού των υδροϋπεροξειδίων (ROOH) επιβραδύνεται ενώ ενδέχεται να σταματήσει εντελώς. Ομοίως, παράγοντες όπως η υψηλότερη θερμοκρασία και η παρουσία μεταλλικών καταλυτών, όπως ο σίδηρος ή ο χαλκός στον χώρο όπου λαμβάνει χώρα η οξείδωση τείνουν να αυξάνουν την ταχύτητα σχηματισμού των υδροϋπεροξειδίων και επομένως την συγκέντρωσή του. Ανεξάρτητα της εκάστοτε συμπεριφοράς της συγκέντρωσης του υδροϋπεροξειδίου ωστόσο, τα μέγιστα επίπεδα συγκέντρωσής του ανέρχονται περίπου στα 300 – 400 meq O<sub>2</sub>/kg, παρόλο που έχουν αναφερθεί και υψηλότερες τιμές [Waynick et al., 2005].

#### Δευτερογενή οξειδωτικά προϊόντα

Μετά από τον σχηματισμό τους, τα υδροϋπεροξειδία (ROOH) αποσυντίθενται εκ νέου και αντιδρούν σχηματίζοντας τα δευτερογενή οξειδωτικά προϊόντα τα οποία περιλαμβάνουν αλδεϋδες, αλκοόλες, βραχείας αλυσίδας καρβοξυλικά οξέα και ολιγομερή υψηλού μοριακού

βάρους. Η συμπεριφορά αυτή του υδροϋπεροξειδίου δεν απαιτεί κατ' ανάγκη υψηλές θερμοκρασίες περιβάλλοντος [McCormick et al., 2007]. Ειδικότερα, τα δευτερογενή προϊόντα της οξειδωσης εν γένει περιλαμβάνουν:

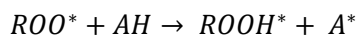
- ◇ Αλδεΐδες (συνηθέστερα εξάνιο, επτάνιο, προπάνιο, πεντάνιο και 2,4-επταδιενάλη). Επιστημονική έρευνα κατά την διεξαγωγή πειραμάτων οξειδωσης φυτικού ελαίου σημείωσε την δημιουργία πάνω από 25 διαφορετικών αλδευδών.
- ◇ Αλιφατικές αλκοόλες.
- ◇ Μυρμηκικούς εστέρες
- ◇ Λιπαρά οξέα βραχύτερης αλυσίδας όπως παραδείγματος χάριν το φορμικό οξύ. Ο μηχανισμός κατά τον οποίον τα υδροϋπεροξείδια διασπώνται και αντιδρούν σχηματίζοντας φορμικό οξύ έχει μελετηθεί κι εξηγηθεί επαρκώς από επιστημονικές μελέτες (24).
- ◇ Διάφορα είδη πολυμερών ενώσεων τα οποία σχηματίζονται από την ένωση δύο ή περισσότερων λιπαρών οξέων. Οι ενώσεις αυτές είναι σπάνιο να είναι μεγαλύτερης τάξεως από τριμερή ή τετραμερή, ωστόσο οι μηχανισμοί δημιουργίας τους δεν είναι ακόμα σαφείς στην διεθνή βιβλιογραφία (Waynick et al., 2005). Η δημιουργία πολυμερών ενώσεων ωστόσο είναι γνωστό ότι αυξάνει το ιξώδες, ήτοι την αντίσταση στην ροή του βιοντίζελ.

Ο μηχανισμός του “πολυμερισμού βινυλίου” έχει επίσης προταθεί να είναι υπεύθυνος έως έναν βαθμό για τον σχηματισμό πολυμερών ενώσεων κατά την διάρκεια της οξειδωσης του βιοντίζελ, παρ' όλο που υπάρχουν οι ενδείξεις πως η έκταση στην οποία αυτός θα λάμβανε χώρα δεν θα ήταν σημαντική, ακόμα και υπό την παρουσία άφθονου οξυγόνου.

### **Αντιοξειδωτικά**

Η σταθερότητα έναντι της οξειδωσης του βιοντίζελ δύναται να βελτιωθεί με την προσθήκη αντιοξειδωτικών πρόσθετων χημικών ουσιών, των οποίων η λειτουργία είναι η παρεμπόδιση της διαδικασίας της οξειδωσης ή και ο έλεγχος αυτής. Ονομαστικά, υπάρχουν δύο τύποι αντιοξειδωτικών: (α) αντιοξειδωτικές ουσίες που δρουν σπάζοντας τις χημικές αλυσίδες και (β) αντιοξειδωτικές ουσίες οι οποίες έχουν την ικανότητα να αποσυνθέτουν τα υδροϋπεροξείδια. Παρά την ύπαρξη των δύο παραπάνω τύπων αντιοξειδωτικών ωστόσο, η επιστημονική έρευνα έχει εστιαστεί σχεδόν κατά αποκλειστικότητα στον πρώτο τύπο αντιοξειδωτικών και σαν συνέπεια αυτός είναι που χρησιμοποιείται ευρύτερα για τον έλεγχο της

σταθερότητας έναντι της οξείδωσης για το βιοντίζελ [Waynick et al., 2005]. Ο γενικός μηχανισμός σύμφωνα με τον οποίον λειτουργούν τα αντιοξειδωτικά διάσπασης των χημικών αλυσίδων (A) φαίνεται στην χημική αντίδραση που παρατίθεται παρακάτω:



όπου το προϊόν  $A^*$  της αντίδρασης είναι σταθερό

Η αντιοξειδωτική ουσία (AH) ανακόπτει την ελεύθερη ρίζα υπεροξειδίου ( $ROO^*$ ), εμποδίζοντάς την από την δημιουργία μιας επιπλέον ελεύθερης ρίζας μέσω του μηχανισμού της αυτοοξείδωσης, όπως έχει ειπωθεί και σε προηγούμενη παράγραφο. Η παρεμπόδιση αυτή οφείλεται στο υδρογόνο που περιέχει η αντιοξειδωτική ουσία, το οποίο είναι ευκολότερο να αφαιρεθεί σε σύγκριση με το υδρογόνο που εμπεριέχεται στην αλυσίδα του λιπαρού οξέως, ήτοι στο φυτικό έλαιο ή στον εστέρα. Η αντιοξειδωτική ελεύθερη ρίζα που προκύπτει από την παραπάνω αντίδραση είναι είτε σταθερή ήδη, ή εάν δεν είναι αντιδρά περαιτέρω με τον ίδιο ακριβώς τρόπο έως ότου να σχηματιστούν σταθερά προϊόντα, με την όλη αυτή διαδικασία να μην συνεισφέρει αρνητικά στην διαδικασία οξείδωσης του βιοντίζελ. Με τον τρόπο αυτό η αλυσιδωτή χημική αντίδραση της οξείδωσης του βιοντίζελ ανακόπτεται με την ταυτόχρονη κατανάλωση του αντιοξειδωτικού πρόσθετου το οποίο έχει προστεθεί στο βιοντίζελ. Ο δεύτερος τύπος αντιοξειδωτικών χημικών ενώσεων από την άλλη λειτουργεί αντιδρώντας με τα υδροϋπεροξειδία και μετασχηματίζοντάς τα σε αλκοόλες, με την ταυτόχρονη μετατροπή του αντιοξειδωτικού σε μια αδρανή και ακίνδυνη για την ποιότητα του βιοντίζελ ουσία.

Στους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME) οι αντιοξειδωτικές χημικές ενώσεις είναι δυνατόν να εμπεριέχονται είτε φυσικά ή να προστίθενται σκοπίμως τεχνητά κατά την διάρκεια της διαδικασίας παραγωγής του βιοντίζελ. Όσον αφορά στην δεύτερη περίπτωση, οι αντιοξειδωτικές χημικές ενώσεις που προστίθενται για την βελτίωση της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντίζελ δύναται να είναι είτε φυσικής ή συνθετικής προέλευσης. Ένα παράδειγμα φυσικής αντιοξειδωτικής χημικής ουσίας αποτελούν οι τοκοφερόλες. Η αποτελεσματικότητα των διαφόρων αντιοξειδωτικών ουσιών αξιολογείται σύμφωνα με διάφορες μεθόδους, οι οποίες συγκρίνουν την σχετική βελτίωση της σταθερότητας οξείδωσης που οφείλεται στην προσθήκη της εκάστοτε αντιοξειδωτικής ουσίας.

### Τοκοφερόλες

Οι τοκοφερόλες, οι οποίες είναι περισσότερο γνωστές με την ονομασία βιταμίνη E, αποτελούν ευρύτατα διαδεδομένες αντιοξειδωτικές ουσίες. Οι τοκοφερόλες εμπεριέχονται σε κυμαινόμενα επίπεδα στα φυτικά έλαια με την συγκέντρωσή τους να είναι συνάρτηση των εκάστοτε μεθόδων διύλισης. Ακόμα κι ύστερα από την διύλιση του φυτικού ελαίου οι τοκοφερόλες ενδέχεται να εμπεριέχονται σε συγκεντρώσεις από 500 έως 1000 ppm [Waynick et al., 2005]. Έτσι, οι τοκοφερόλες που εμπεριέχονται στο φυτικό έλαιο, δηλαδή στην πρώτη ύλη του βιοντίτζελ, δύναται να εμπεριέχονται επίσης και στο βιοντίτζελ, πράγμα το οποίο κι αυτό εξαρτάται από την εκάστοτε διαδικασία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του βιοντίτζελ. Σαν παράδειγμα αναφέρεται το βιοντίτζελ που έχει παραχθεί από φυτικό έλαιο ελαιοκράμβης το οποίο είναι εξαιρετικά σταθερό έναντι της οξείδωσης εξαιτίας των φυσικών τοκοφερολών που εμπεριέχονται στο πρωταρχικό φυτικό έλαιο. Επιπλέον, το βιοντίτζελ που παράγεται από σόγια έχει αναφερθεί ότι εμπεριέχει συγκέντρωση από 500 έως 3000 ppm σε τοκοφερόλες και άλλα φυσικά αντιοξειδωτικά όπως παραδείγματος χάριν στερόλες και τοκοτριενόλες.

Οι τοκοφερόλες είναι φαινολικές αντιοξειδωτικές χημικές ενώσεις οι οποίες έχουν τέσσερα ισομερή: τοκοφερόλη άλφα, βήτα, γάμμα και δέλτα, με τους δύο τελευταίους τύπους ωστόσο να είναι οι περισσότερο αποτελεσματικοί όσον αφορά στην αύξηση της σταθερότητας έναντι της οξείδωσης στο βιοντίτζελ. Όλα ωστόσο τα ισομερή της τοκοφερόλης έχουν την ίδια βασική χημική δομή: μια αρωματική δομή φαινόλης η οποία συνδέεται σε μια μακροαλυσίδα φυτυλίου. Τα διάφορα φυτικά έλαια που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του βιοντίτζελ εμπεριέχουν διαφορετικές ποσότητες αλλά και κατανομές από τα τέσσερα ισομερή τοκοφερόλης που αναφέρθηκαν παραπάνω, πράγμα το οποίο δικαιολογεί την διαφορετική σταθερότητα οξείδωσης που παρουσιάζουν οι διάφοροι τύποι βιοντίτζελ. Επιστημονικές δημοσιευμένες μελέτες υποστηρίζουν ότι τα επίπεδα αντιοξειδωτικής τοκοφερόλης που εμπεριέχονται στα φυτικά έλαια που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοντίτζελ είναι ιδανικά από την άποψη της βελτίωσης της σταθερότητας οξείδωσης του βιοντίτζελ, ενώ περαιτέρω προσθήκη τους δεν συνεπάγεται επιπλέον βελτίωση της σταθερότητας και σε μερικές περιπτώσεις ακόμα και χειροτέρευση αυτής. Σημειώνεται ωστόσο ότι οι τοκοφερόλες είναι κατά πολύ λιγότερο αποτελεσματικές όσον αφορά στην βελτίωση της σταθερότητας οξείδωσης του βιοντίτζελ συγκριτικά με τα συνθετικά αντιοξειδωτικά [Waynick et al., 2005], η περιγραφή των οποίων έπεται στην επόμενη παράγραφο.

### Συνθετικά αντιοξειδωτικά

Τα τρία συνηθέστερα συνθετικά αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση της σταθερότητας οξείδωσης του βιοντίζελ είναι η τεταρτοβάθμια βουτυλυδροκινόνη (TBHQ), η πυρογαλλόλη (PY) και ο γαλλικός προπυλεστέρας (PG). Προκειμένου οι χημικές αυτές αντιοξειδωτικές ουσίες να φέρουν τα επιθυμητά αποτελέσματα πρέπει να εμπεριέχονται σε συγκέντρωση από 200 έως 1000 ppm, πράγμα που εξαρτάται αφενός από το εκάστοτε αντιοξειδωτικό κι αφετέρου από την χρησιμοποιούμενη μέθοδο για την αξιολόγηση της σταθερότητας έναντι της οξείδωσης του βιοντίζελ. Διαφορετικά είδη συνθετικών αντιοξειδωτικών χρησιμοποιούνται για την βελτίωση της σταθερότητας οξείδωσης στα συμβατικά ορυκτά καύσιμα και στα βιοκαύσιμα. Παραδείγματος χάριν, η 2,6-δυ-τ-βούτηλ-4-μεθυφενόλη (BHT) αποτελεί ένα από τα περισσότερο αποτελεσματικά αντιοξειδωτικά για προσθήκη σε συμβατικά ορυκτά καύσιμα, ενώ με την προσθήκη της στα βιοκαύσιμα τα αποτελέσματα είναι άκρως απογοητευτικά [Waynick et al., 2005]. Παρομοίως η τοκοφερόλη είναι ένα πολύ αποτελεσματικό αντιοξειδωτικό για συμβατικά ορυκτά καύσιμα αλλά όχι για βιοκαύσιμα. Τα φυσικά αντιοξειδωτικά τοκοφερόλης υπολείπονται κατά πολύ σε απόδοση έναντι των συνθετικών αντιοξειδωτικών, σύμφωνα με δημοσιευμένες επιστημονικές μελέτες (Waynick et al., 2005). Σε κάποιες περιπτώσεις η προσθήκη τοκοφερολών αντί να ενισχύσει την σταθερότητα οξείδωσης του βιοντίζελ επέφερε τα ακριβώς αντίθετα αποτελέσματα. Το συνθετικό αντιοξειδωτικό που θεωρείται το περισσότερο αποτελεσματικό για την προσθήκη του σε βιοντίζελ είναι το TBHQ, του οποίου η εμπορική ονομασία είναι Baynox®.

