



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:
«ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΜΙΞΗΣ
NTIZEΛ ΜΕ ΒIONTIZEΛ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ
ΤΕΛΙΚΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ»



ΤΟΥΡΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

A.M: 2002020014

Μάρτιος 2012

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Ν. Πασαδάκης Αν. Καθηγητής (Επιβλέπων)

Θ. Τσούτσος Αν. Καθηγητής

Δ. Καρώνης Επικ. Καθηγητής

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη	7
Εισαγωγή	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Ντίζελ	11
1.1: Εισαγωγή	11
1.2: Μηχανές Ντίζελ	13
1.2.1: Εισαγωγή	13
1.2.2: Αρχή λειτουργίας μηχανών ντίζελ	14
1.2.3: Πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα ντιζελοκινητήρων	19
1.3: Παραγωγή ντίζελ στο διωλιστήριο	20
1.3.1: Εισαγωγή	20
1.3.2: Βασικές αρχές και ορισμοί	21
1.3.2.1: Γενικά για την απόσταξη	21
1.3.2.2: Ισορροπία φάσεων	22
1.3.2.3: Κλασματική απόσταξη	26
1.3.3: Μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης	27
1.3.3.1: Περιγραφή διεργασιών διαχωρισμού	28
1.3.3.1.1: Αφαλάτωση	28
1.3.3.1.2: Πύργος απόσταξης	29
1.4: Ιδιότητες, σύσταση και προδιαγραφές ντίζελ	32
1.4.1: Ιδιότητες ντίζελ	32
1.4.2: Σύσταση ντίζελ	37
1.4.3: Προδιαγραφές ντίζελ	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Βιοντίζελ	41
2.1: Εισαγωγή	41
2.2: Τι είναι το βιοντίζελ	41
2.3: Σύσταση λιπών και ελαιών-τριγλυκερίδια	42
2.4: Πηγές πρώτων υλών	44

3.2.1: Πρόβλεψη του ειδικού βάρους-πυκνότητας σε σχέση με την θερμοκρασία	71
3.2.2: Πρόβλεψη του ειδικού βάρους σε σχέση με το κλάσμα της μάζας	72
3.2.3: Πρόβλεψη της πυκνότητας σε σχέση με το κλάσμα του βιοντίζελ	72
3.3: Ιξώδες	73
3.3.1: Πρόβλεψη του ιξώδους σε σχέση με το κλάσμα των mole και σε σχέση με το κλάσμα του βιοντίζελ	73
3.3.2: Πρόβλεψη της πυκνότητας σε σχέση με το δείκτη διάθλασης	74
3.3.3: Πρόβλεψη ιξώδους σε σχέση με την θερμοκρασία	74
3.3.4: Πρόβλεψη ιξώδους σε σχέση με τον αριθμό του άνθρακα	75
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Φυσικοχημικές ιδιότητες ντίζελ-βιοντίζελ	76
4.1: Εισαγωγή	76
4.2: Πυκνότητα	76
4.3: Ιξώδες	77
4.4: Πτητικότητα, καμπύλες απόσταξης	80
4.5: Σημείο φραγής ψυχρού φίλτρου	83
4.6: Υπολογιζόμενος δείκτης κετανίου	84
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Εργαστηριακές μετρήσεις και ανάλυση	
πειραματικών αποτελεσμάτων	88
5.1: Εισαγωγή	88
5.2: Προετοιμασία μειγμάτων	89
5.3: Πειραματικές μετρήσεις, ανάλυση και επεξεργασία αποτελεσμάτων	89
5.3.1: Επίδραση της περιεκτικότητας σε βιοντίζελ στην πυκνότητα των δειγμάτων	93
5.3.2: Επίδραση της περιεκτικότητας σε βιοντίζελ στην ιδιότητα του κινηματικού ιξώδους των δειγμάτων	97
5.3.3: Επίδραση της περιεκτικότητας σε βιοντίζελ στην πτητικότητα των δειγμάτων	102
5.3.3.1: Εισαγωγή	102

5.3.3.2: Διερεύνηση της επίδρασης της μίξης στην καμπύλη απόσταξης	102
5.3.3.3: Διερεύνηση συγκεκριμένων σημείων της καμπύλης απόσταξης	105
5.3.4: Επίδραση της περιεκτικότητας σε βιοντίζελ στο σημείο φραγής ψυχρού φίλτρου	115
5.3.5: Επίδραση της περιεκτικότητας σε βιοντίζελ στην ιδιότητα του υπολογιζόμενου δείκτη κετανίου	116
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier	117
6.1: Εισαγωγή	117
6.2: Θεωρητικό υπόβαθρο	117
6.2.1: Φυσικές αρχές	117
6.2.2: Συχνότητες υπερύθρων (IR) και παρουσίαση φάσματος	120
6.2.3: Θεωρία της υπέρυθρης απορρόφησης	121
6.3: Παλαιότερες μέθοδοι φασματοσκοπίας	122
6.4: Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier	122
6.4.1: Ερμηνεία της μεθόδου	122
6.4.1.1: Το φασματοφωτόμετρο	126
6.4.1.2: Διαδικασία μέτρησης φασματοφωτόμετρου	127
6.4.2: Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα της μεθόδου	134
6.5: Ερμηνεία φασμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας	135
6.6: Τεχνική εσωτερικής ανακλαστικότητας-Περιγραφή κυψελίδας ATR	136
6.7: Πειραματικά αποτελέσματα-Συμπεράσματα	142
6.7.1: Εισαγωγή	142
6.7.2: Διερεύνηση Φασμάτων	142
6.7.3: Διερεύνηση των κορυφών των φασμάτων σε σχέση με τις ιδιότητες των μειγμάτων	145
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Συμπεράσματα	173
Βιβλιογραφία	176

Περίληψη:

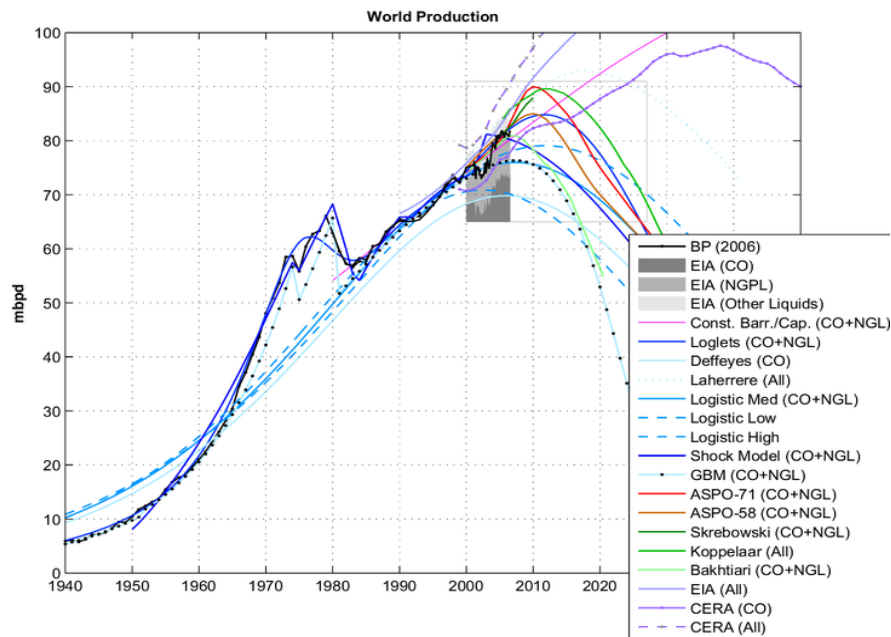
Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η διερεύνηση της επίδρασης της μίξης πετρελαϊκών ντίζελ και βιοντίζελ στις ιδιότητες του τελικού μείγματος-καυσίμου. Η διερεύνηση πραγματοποιήθηκε σε 50 μείγματα τα οποία παρασκευάστηκαν από ένα ντίζελ της εταιρείας 'Ελληνικά Πετρέλαια' και πέντε βιοντίζελ διαφορετικής προέλευσης σε αναλογίες 2%-20% κ.ο. Στην εργασία παρουσιάζονται αναλυτικά οι τεχνολογίες παραγωγής ντίζελ και βιοντίζελ, οι ιδιότητές τους και οι εργαστηριακές μεθοδολογίες μέτρησής τους. Οι ιδιότητες που μετρήθηκαν ήταν η πυκνότητα, το ιξώδες, η πτητικότητα (καμπύλη απόσταξης), ο δείκτης κετανίου και το σημείο φραγής ψυχρού φίλτρου. Οι πειραματικές μετρήσεις συγκρίθηκαν με τις 'θεωρητικά' υπολογιζόμενες τιμές με βάση τις περιεκτικότητες κ.ο. των συστατικών των μειγμάτων. Από την σύγκρισή τους προέκυψε ότι υπάρχει απόκλιση, η οποία είναι στις περισσότερες περιπτώσεις ανάλογη της περιεκτικότητας του μείγματος σε βιοντίζελ, αλλά εξαρτάται και από την σύσταση του τελευταίου. Από τις εργαστηριακές μετρήσεις επίσης προέκυψε ότι τα μείγματα με περιεκτικότητες έως 20% σε διαφορετικά βιοντίζελ, ικανοποιούν τις προδιαγραφές ποιότητας των εμπορικών καυσίμων για τις ιδιότητες της πυκνότητας, του ιξώδους και του δείκτη κετανίου. Εν μέρει ικανοποιούν τις προδιαγραφές η πτητικότητα και το σημείο φραγής ψυχρού φίλτρου. Επιπλέον διερευνήθηκε η δυνατότητα πρόβλεψης των τιμών των ιδιοτήτων των μειγμάτων, χρησιμοποιώντας σαν βάση τα υπέρυθρα φάσματά τους, μέσω του εντοπισμού συγκεκριμένων περιοχών απορρόφησης με ισχυρή γραμμή συσχέτισης με τις τιμές των ιδιοτήτων.

Εισαγωγή:

Τα καύσιμα πετρελαϊκής προέλευσης όπως το ντίζελ και η βενζίνη είναι ήδη πολύ ακριβά και θα γίνουν ακριβότερα, με αποτέλεσμα ο πληθυσμός του πλανήτη να μην μπορεί να ανταπεξέλθει σε αυτή την οικονομική επιβάρυνση. Αυτό συμβαίνει λόγω των οικονομικών πολιτικών των κυβερνήσεων και των εταιρειών του πλανήτη, αλλά ο κύριος λόγος είναι ότι τα αποθέματα του πετρελαίου εξαντλούνται λόγω την ανεξέλεγκτης χρήσης τους. Το 1920 παγκοσμίως η ετήσια παραγωγή πετρελαίου άρχισε να αυξάνεται διαρκώς, μέχρι την κορύφωσή της το 2006 σύμφωνα με την θεωρία της κορύφωσης παράγωγης πετρελαίου (Peak Oil) [1]. Όπως υποστηρίζουν διάφοροι ερευνητικοί οργανισμοί, η παραγωγή του πετρελαίου από το 2010 μειώνεται με μεγάλο ρυθμό μέχρι την εξάντλησή του το 2200 (Εικόνα 0.1).

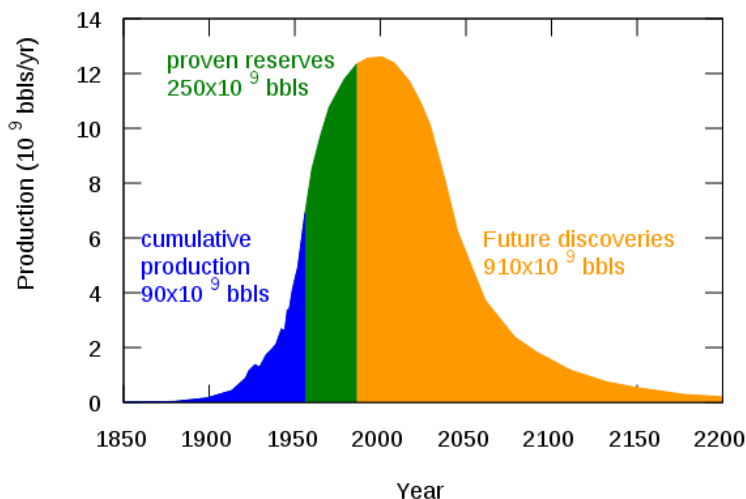
Εικόνα 0.1: Παγκοσμία παραγωγή πετρελαίου

α:



Πηγή: http://en.wikipedia.org/wiki/Peak_oil [1]

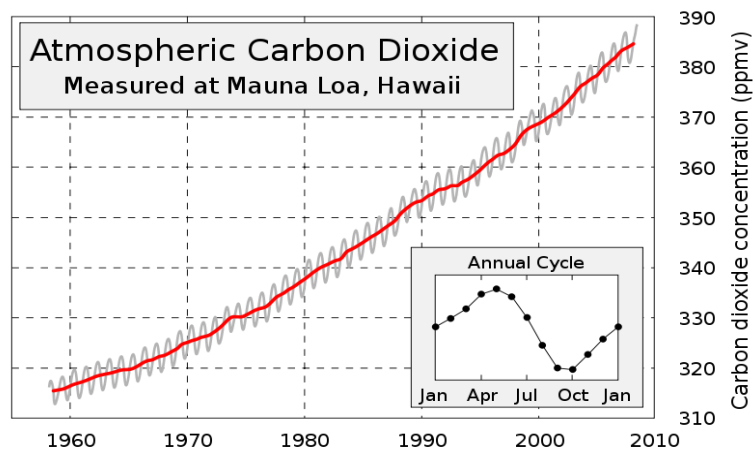
β :



Πηγή: http://en.wikipedia.org/wiki/Peak_oil [1]

Από την καύση των καυσίμων προκαλείται αύξηση κατά τα 50% [2] του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα την υπερθέρμανση του πλανήτη και την ανισορροπία στον κύκλο του άνθρακα (Εικόνα 0.2).

Εικόνα 0.2: Διάγραμμα συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα



Πηγή: http://en.wikipedia.org/wiki/Mauna_Loa [2]

Για να σταματήσει η αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα και τα κοινωνικά-οικονομικά προβλήματα του πλανήτη, πρέπει να σταματήσει η καύση των ορυκτών καυσίμων και να ξεκινήσει η καύση των ανανεώσιμων καυσίμων ή μειγμάτων αυτών των δύο.

Ανανεώσιμα καύσιμα είναι τα καύσιμα που ανανεώνονται. Μπορούν να παραχθούν σε οποιοδήποτε κλίμα, χρησιμοποιώντας αναπτυγμένες γεωργικές τεχνικές ή να παραχθούν από χρησιμοποιημένα ζωικά λίπη. Δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον διότι δεν επηρεάζουν την ισορροπία του σημερινού κύκλου του άνθρακα (Εικόνα 0.3).

Εικόνα 0.3: Κύκλος του Άνθρακα



Τα ανανεώσιμα καύσιμα είναι ανεξάντλητη πηγή ενέργειας και βοηθούν την οικονομία και την κοινωνία των κρατών του πλανήτη.

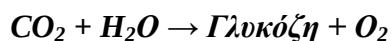
Για όλους αυτούς το λογούς εκπονήθηκε η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, ώστε να διερευνηθεί κατά πόσο τα ανανεώσιμα καύσιμα και ειδικότερα το βιοντίζελ, επηρεάζουν τις ιδιότητες των ορυκτών καυσίμων όταν αναμιχτούν μεταξύ τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Ντίζελ

1.1 Εισαγωγή:

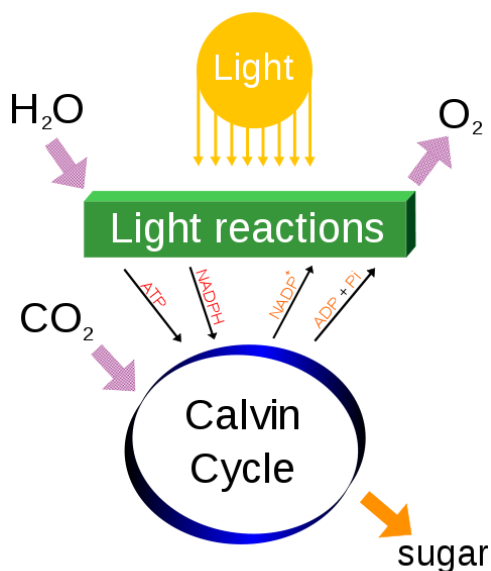
Το πετρέλαιο καθώς και άλλα ορυκτά καύσιμα αποτελούνται κυρίως από υδρογονάνθρακες, διότι δημιουργούνται από άνθρακα και υδρογόνο.

Με την διαδικασία της φωτοσύνθεσης τα φυτά δεσμεύουν διοξείδιο του άνθρακα και παράγουν γλυκόζη σύμφωνα με την χημική αντίδραση:



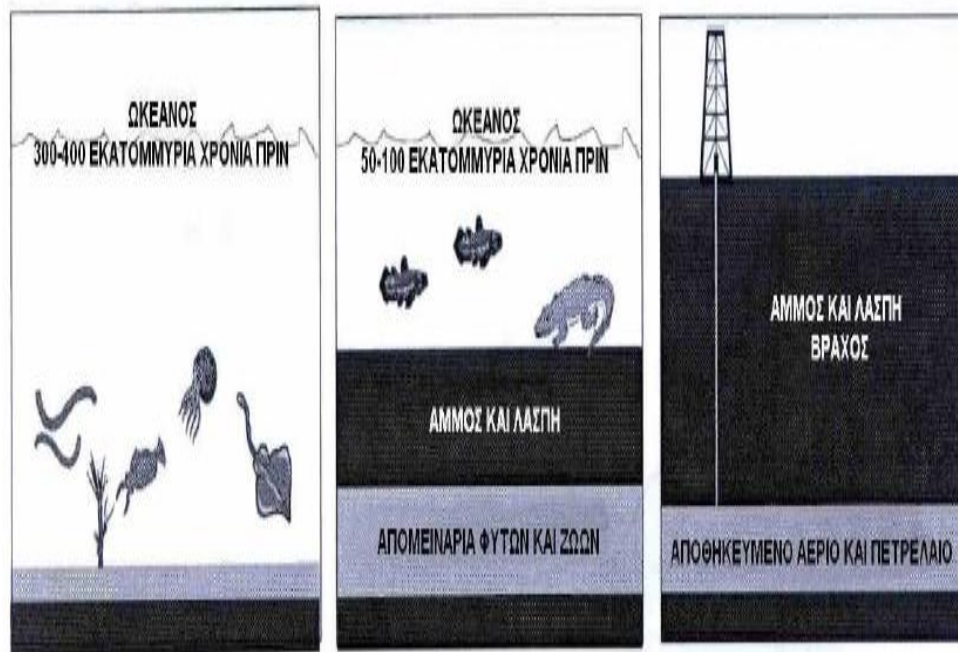
Συνεπώς η γλυκόζη αποτελεί τη πρωταρχική μητρική οργανική ένωση όλων των οργανικών ενώσεων, αφού είναι προϊόν της φωτοσύνθεσης, όπου και πραγματοποιείται η μοναδική βιολογική διεργασία της μετατροπής του ανόργανου άνθρακα σε οργανικό.

Εικόνα 1.1: Διαδικασία φωτοσύνθεσης

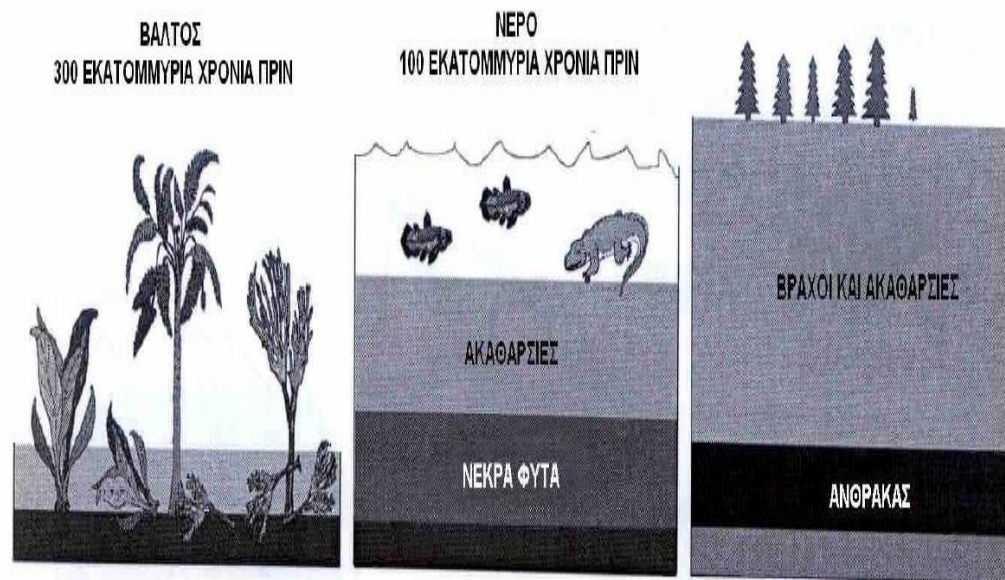


Οπότε με τη βοήθεια της φωτοσύνθεσης και της αναερόβιας αποικοδόμησης λιπών, πρωτεϊνών και υδατανθράκων θαλάσσιας και χερσαίας φυτικής και ζωικής ύλης, καθώς και από πλαγκτόν και άλγες, δημιουργούνται οι υδρογονάνθρακες.

Εικόνα 1.2: Διαδικασία γένεσης πετρελαίου



Εικόνα 1.3: Διαδικασία γένεσης άνθρακα



ΠΡΙΝ ΤΟΥΣ ΔΕΙΝΟΣΑΥΡΟΥΣ ΠΟΛΛΑ
ΙΓΑΝΤΙΑΙΑ ΦΥΤΑ ΝΕΚΡΩΘΗΚΑΝ ΣΤΟΥΣ ΒΑΛΤΟΥΣ

ΓΙΑ ΕΚΑΤΟΜΜΥΡΙΑ ΧΡΟΝΙΑ ΕΜΕΙΝΑΝ ΘΑΜΜΕΝΑ
ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΑΚΑΘΑΡΣΙΕΣ

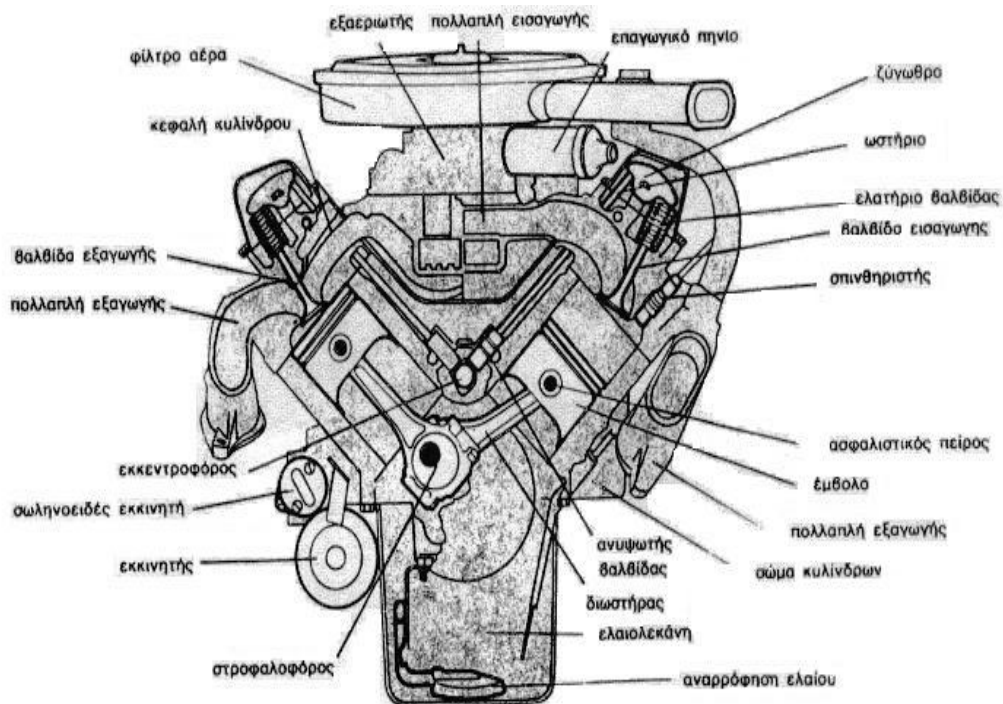
Η ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΚΑΙ Η ΠΙΕΣΗ ΤΑ
ΜΕΤΕΤΡΕΨΕ ΣΕ ΑΝΘΡΑΚΑ

1.2: Μηχανές Ντίζελ

1.2.1: Εισαγωγή

Ο δόκτωρ Rudolf Diesel ανακάλυψε πρώτος την μηχανή Ντίζελ το 1895, έχοντας πρόθεση να χρησιμοποιήσει ποικιλία καυσίμων σε αυτή την μηχανή, μεταξύ των οποίων και τα φυτικά έλαια. Η μηχανή Diesel παρουσιάστηκε στην παγκόσμια έκθεση του Παρισιού το 1900 χρησιμοποιώντας φυσικέλαιο ως καύσιμο, αποδεικνύοντας τη χρησιμότητα των φυτικών ελαίων. Το 1970 ανακαλύφθηκε ότι το ιζώδες των φυτικών ελαίων μπορεί να μειωθεί από μια απλή χημική διαδικασία, την οστεοποίηση. Η οστεοποίηση αποδίδει ένα βασικό καύσιμο από φυτικά έλαια, που έχει παρόμοιες ιδιότητες με το ντίζελ. Τα καύσιμο αυτό ονομάστηκε Βιοντίζελ, το οποίο θα παρουσιαστεί περαιτέρω στο κεφάλαιο 2.

Εικόνα 1.4: Μηχανή Ντίζελ

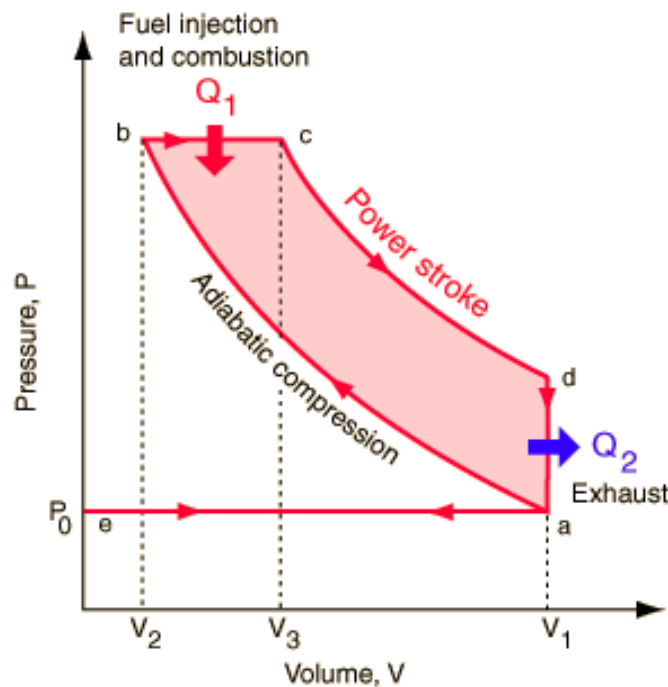


1.2.2: Αρχή λειτουργίας μηχανών Diesel

Η μηχανή Diesel είναι μια μηχανή εσωτερικής καύσης, που μετατρέπει τη θερμική ενέργεια από την καύση του πετρελαίου σε κινητική. Κατά την λειτουργία της ακολουθεί τον θερμικό κύκλο του Diesel, σε δύο ή τέσσερις χρόνους, με σκοπό την παραγωγή έργου από την εναλλαγή των μεταβολών πίεσης-όγκου των αέριων καύσης μέσα στον κύλινδρο.

Η αρχή λειτουργίας της ονομάζεται *αρχή της ανάφλεξης με συμπίεση* (σχέση συμπίεσης μεγαλύτερη από 15:1). Κατά την ανάφλεξη γίνεται εισαγωγή ενός εκνεφώματος υγρού καυσίμου υπό υψηλή πίεση. Το καύσιμο αυτοαναφλέγεται ερχόμενο σε επαφή με το θερμό και συμπιεσμένο αέρα και μετακινεί το έμβολο του κινητήρα, με αποτέλεσμα την παράγωγή έργου.

Εικόνα 1.5: Κύκλος Diesel



Υπάρχουν δυο τύποι κινητήρων ντίζελ, ο τετράχρονος και ο δίχρονος. Ο κύκλος λειτουργίας ενός δίχρονου κινητήρα απεικονίζεται στην Εικόνα 1.6 και περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

Α. Συμπίεση: Ο στροφαλοφόρος άξονας περιστρέφεται δεξιόστροφα και το έμβολο κινείται ανοδικά εντός κυλίνδρου, συμπιέζοντας την ποσότητα αέρα που εισέρχεται από τις θυρίδες αέρα εισαγωγής. Λόγω του γεγονότος αυτού αυξάνεται η πίεση και η θερμοκρασία του αέρα εισαγωγής. Όταν πλησιάζει το έμβολο στην κορυφή του κυλίνδρου, στο λεγόμενο Άνω Νεκρό Σημείο (ή ΑΝΣ), η πίεση έχει αυξηθεί αρκετά, ενώ η θερμοκρασία υπερβαίνει συνήθως τη θερμοκρασία αυτανάφλεξης του καυσίμου.

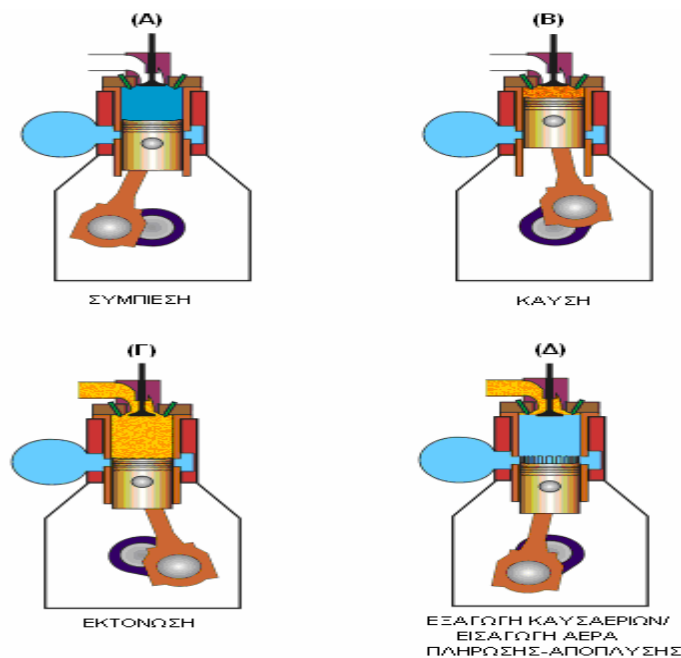
Β. Έγχυση καυσίμου και καύση: Λίγο πριν από το Άνω Νεκρό Σημείο το καύσιμο εγχύεται στον κύλινδρο από τον εγχυτήρα. Το καύσιμο «ψεκάζεται» υπό μορφή μικροσκοπικών σταγονιδίων, πράγμα το οποίο βοηθά στο διασκορπισμό του καυσίμου σε όλο τον θάλαμο καύσης και διευκολύνεται έτσι η ατμοποίηση και ανάμειξή του με τον θερμό αέρα, από τον οποίο θερμαίνεται δια συναγωγής. Όταν δημιουργηθούν οι απαιτούμενες θερμοδυναμικές συνθήκες, ώστε να αρχίσει η έναυση του μίγματος, αρχίζει το φαινόμενο της καύσης. Λόγω της καύσης αυξάνεται η πίεση και αποδίδεται στο έμβολο ως έργο στη φάση της εκτόνωσης.

Γ. Εκτόνωση (Φάση παραγωγής έργου από τον κινητήρα): Σε ορισμένη θέση μετά από το ΑΝΣ (110° περίπου) οι θυρίδες καυσαερίων ανοίγουν και αρχίζει η διαφυγή των καυσαερίων (αποτελούμενα κυρίως από άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμούς και άκαυστο οξυγόνο) από τον κύλινδρο προς την εξαγωγή.

Δ. Εξαγωγή καυσαερίων/Εισαγωγή αέρα καθαρισμού: Στη συνέχεια, μετά από τη πάροδο ορισμένων μοιρών (140° από το ΑΝΣ περίπου), ανοίγουν οι θυρίδες του αέρα εισαγωγής. Οι θυρίδες αυτές ανοίγουν μετά από τη βαλβίδα εξαγωγής καυσαερίων (ή των θυρίδων εξαγωγής) όταν η πίεση εντός του κυλίνδρου μειωθεί στα επίπεδα της πίεσης αέρα στην εισαγωγή, ώστε να είναι δυνατή η διαφυγή των καυσαερίων προς την εξαγωγή. Η διαδικασία αυτή λέγεται «απόπλυση» και αναλύεται εκτενώς παρακάτω. Μέσω των θυρίδων του αέρα εισαγωγής εισάγεται στον κύλινδρο ο απαραίτητος αέρας για την καύση, ενώ μέρος του αέρα αυτού χρησιμοποιείται ώστε να οδηγηθούν τα εναπομείναντα καυσαέρια στην εξαγωγή (αέρας καθαρισμού), ολοκληρώνοντας έτσι τη διαδικασία της «απόπλυσης».

Το έμβολο συνεχίζει τη καθοδική του πορεία εντός του κυλίνδρου μέχρι το Κάτω Νεκρό Σημείο (ή ΚΝΣ), όπου έχει περιστραφεί ο στροφαλοφόρος άξονας από τη θέση του ΑΝΣ μέχρι το ΚΝΣ του εμβόλου κατά 180°. Στη συνέχεια το έμβολο αρχίζει και πάλι, υπό την επίδραση του στροφαλοφόρου άξονα, την ανοδική του πορεία κλείνοντας σταδιακά τις θυρίδες αέρα εισαγωγής. Ακολούθως, κλείνει η βαλβίδα (ή θυρίδα) εξαγωγής καυσαερίου, ολοκληρώνοντας έτσι ένα κύκλο λειτουργίας και ξεκινώντας τη νέα συμπίεση (Εικόνα 1.6).

Εικόνα 1.6: Κύκλος λειτουργίας δίχρονου κινητήρα



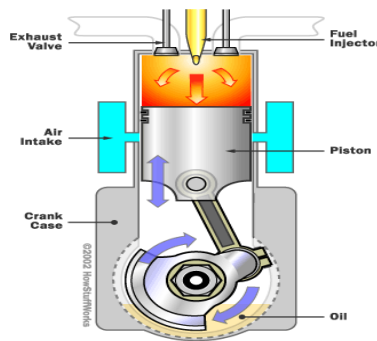
Η μηχανή ντίζελ είναι διαφορετική από την μηχανή ανάφλεξης με σπινθήρα, που χρησιμοποιεί μπουζί για την ανάφλεξη της βενζίνης. Δεν διαθέτει μπουζί, πηνίο ανάφλεξης (πολλαπλασιαστή, ignition coil), διανομέα και καρμπυρατέρ, αλλά διαθέτει αναφλεκτήρες. Οι αναφλεκτήρες είναι μικροί ηλεκτρικοί θερμαντήρες, που βοηθούν την ανάφλεξη του καύσιμου ώστε να λειτουργήσει ο κινητήρας. Επίσης είναι πιο αξιόπιστοι από τους βενζινοκινητήρες, διότι δεν έχουν ηλεκτρικά εξαρτήματα ανάφλεξης.

Το σύστημα καυσίμων:

Τα βασικά εξαρτήματα του συστήματος καυσίμων της μηχανής ντίζελ είναι το ντεπόζιτο, η αντλία έγχυσης και το σύστημα έγχυσης καυσίμου στον κινητήρα. Η αντλία έγχυσης αντλεί καύσιμο από το ντεπόζιτο και το ωθεί μέσω του συστήματος έγχυσης (injector) μέσα στον θάλαμο καύσης.

Υπάρχουν δυο μέθοδοι έγχυσης του καυσίμου στον κινητήρα. Η πρώτη μέθοδος ονομάζεται *άμεσου ψεκασμού*, όπου το καύσιμο εισάγεται απευθείας στον θάλαμο καύσης και έχει τυπική σχέση συμπίεσης 18:1.

Εικόνα 1.7: Τομή κυλίνδρου κινητήρα ντίζελ



Η δεύτερη μέθοδος ονομάζεται *έμμεσου ψεκασμού*, όπου ένας προθάλαμος είναι συνδεδεμένος με τον κύλινδρο με μία στενή οπή. Το ακροφύσιο ψεκασμού, συνήθως μιας οπής, ψεκάζει το καύσιμο στον προθάλαμο, όπου αναμιγνύεται με το θερμό συμπιεσμένο αέρα και αναφλέγεται. Η τυπική σχέση συμπίεσης είναι 22:1. Συγκρινόμενοι με τους κινητήρες άμεσου ψεκασμού επιτρέπουν την λειτουργία σε υψηλότερες στροφές και τη χρήση απλούστερου και φθηνότερου εξοπλισμού ψεκασμού.

Οι ντιζελοκινητήρες είναι οι πιο οικονομικές μηχανές εσωτερικής καύσης, επειδή μεταξύ άλλων, η μετατροπή ενεργείας λαμβάνει χώρα κάτω από υψηλή πίεση σε συνεχώς αυξανόμενη θερμοκρασία. Η αναγκαία προϋπόθεση για αυτό είναι η υψηλή συμπίεση και είναι γνωστό από την πράξη, ότι αυτός ο όρος μπορεί να εκπληρωθεί, μόνο όταν έχουμε *συμπίεση καθαρού αέρα* αντί για *μείγμα καυσίμου-αέρα*, όπως έχουμε στους βενζινοκινητήρες.

Ο χρόνος καθυστέρησης (ignition delay) είναι σημαντικός για την συνολική απόδοση του κινητήρα και συνδέεται με τα φυσικά χαρακτηριστικά της μηχανής και την ποιότητα του καυσίμου (δείκτης κετανίου, αριθμός κετανίου). Υψηλότερες τιμές δείκτη κετανίου ή αριθμού κετανίου εξασφαλίζουν μικρότερο χρόνο καθυστέρησης.

1.2.3: Πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα ντιζελοκινητήρων

Τα *πλεονεκτήματα* του πετρελαιοκινητήρα είναι η μεγαλύτερη αποδοτικότητα, η πιο μεγάλη διάρκεια ζωής (για λεωφορεία και φορτηγά φτάνει τα 1.000.000 Km) και τα μικρότερα κόστη συντήρησής του, σε σχέση με τον βενζινοκινητήρα. Γενικά οι μηχανές ντίζελ θεωρούνται κατά πολύ ασφαλέστερες σε περίπτωση ατυχημάτων, για πρόκληση φωτιάς ή εκρήξεων καθώς το ντίζελ δεν είναι ιδιαίτερα εύφλεκτο.

Το *μειονέκτημα* του κινητήρα ντίζελ είναι ότι λειτουργεί με περίσσεια αέρα (που στα χαμηλά φορτία είναι εξαιρετικά μεγάλη) σε αντίθεση με τον βενζινοκινητήρα, όπου εισάγεται κάθε φορά η αναγκαία για την καύση του μίγματος ποσότητα αέρα. Η περίσσεια αέρα είναι απαραίτητη για την όσο γίνεται πιο τέλεια καύση του ετερογενούς καύσιμου μίγματος. Στην περίπτωση που δεν υπήρχε μέσα στον κύλινδρο περίσσεια αέρα, η καύση του μίγματος θα ήταν ατελής, με συνέπεια την εκπομπή μεγάλων ποσοτήτων καπνού. Ο κινητήρας ντίζελ εκπέμπει πάντα κάποια ποσότητα καπνού, σ' αντίθεση με το βενζινοκινητήρα που δεν εκπέμπει πρακτικά καθόλου, αφού όση κι αν είναι η περίσσεια αέρα, πάντα υπάρχουν κάποια σημεία ατελούς καύσης. Άλλα μειονεκτήματά του είναι το υψηλό κόστος κατασκευής, το μεγάλο βάρος της μηχανής, το υψηλό επίπεδο θορύβου και η πιο αργή επιτάχυνσή του.

1.3: Παραγωγή Ντίζελ στο διωλιστήριο

1.3.1: Εισαγωγή

Σκοπός ενός διωλιστηρίου πετρελαίου είναι να διαχωρίσει το αργό πετρέλαιο, αρχικά σε κλάσματα με βάση τις περιοχές των σημείων βρασμού των συστατικών του, παίρνοντας ενδιάμεσα ακατέργαστα προϊόντα και στη συνέχεια να επεξεργαστεί περαιτέρω τα ενδιάμεσα αυτά προϊόντα, κάνοντας τις κατάλληλες μεταξύ τους αναμίξεις για την παράγωγή τελικών προϊόντων με τις επιθυμητές ιδιότητες.

Οι λειτουργικές διεργασίες ενός διωλιστηρίου μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες:

1. Διεργασίες διαχωρισμού:
 - Αφαλάτωση αργού
 - Απόσταξη
2. Διεργασίες Χημικής μετατροπής
3. Διεργασίες φινιρίσματος και ανάμιξης προϊόντων
 - Αναμίξεις
 - Επεξεργασία με οξέα-αλκάλια
 - Επεξεργασία με απορροφητικές γαίες
 - Επεξεργασία με διαλυτές- Εκχύλιση

Το αργό πετρέλαιο διαχωρίζεται με κλασματική απόσταξη σε ατμοσφαιρική πίεση σε διάφορα κλάσματα από τα οποία, με περαιτέρω επεξεργασία, παράγονται τα τελικά προϊόντα. Το πρώτο κλάσμα ονομάζεται ακατέργαστη νάφθα και λαμβάνεται στην περιοχή βρασμού του αργού πετρελαίου από το αρχικό σημείο βρασμού μέχρι θερμοκρασία 150-200°C, ανάλογα με την επιθυμητή ποιότητα της νάφθας. Τα επόμενα κλάσματα είναι τα μεσαία κλάσματα, δηλαδή κηροζίνη και αεριέλαιο (Gasoil) και λαμβάνονται στην περιοχή βρασμού μέχρι περίπου 370°C. Από το *αεριέλαιο μετά από επεξεργασία παράγεται το Ντίζελ*. Το υπόλοιπο από το αργό πετρέλαιο είναι το υπόλειμμα, το οποίο δεν αποστάζει σε ατμοσφαιρική πίεση και οδηγείται σε απόσταξη υπό κενό.

Οι διεργασίες είναι φυσικές διεργασίες διαχωρισμού, δηλαδή χωρίς χημικές αντιδράσεις και επομένως σε αυτές δεν αλλάζει ο χαρακτήρας των μορίων των υδρογονανθράκων και των άλλων ενώσεων που περιέχονται στα κλάσματα του αργού πετρελαίου, ούτε κατά συνέπεια και οι ιδιότητες τους.

Κάθε διωλιστήριο έχει συγκεκριμένο σχέδιο παράγωγης ντίζελ και ένα από αυτά περιγράφεται παρακάτω.

1.3.2: Βασικές αρχές και ορισμοί

1.3.2.1: Γενικά για την απόσταξη

Απόσταξη είναι μία διεργασία διαχωρισμού υγρών μειγμάτων στα συστατικά τους, που βασίζεται στη διαφορά πτητικότητας αυτών. Το μείγμα εξατμίζεται και οι ατμοί συμπυκνώνονται σε διαφορετικό σημείο της στήλης απόσταξης. Το συμπύκνωμα αυτό είναι πλουσιότερο σε πτητικά συστατικά και λέγεται απόσταγμα. Το υγρό, που δεν έχει εξατμιστεί, είναι πλουσιότερο σε μη πτητικά συστατικά και λέγεται υπόλειμμα.

Κατά την διεργασία της απόσταξης διαχωρίζονται δυαδικά μείγματα (δύο συστατικών), μείγματα πολλών συστατικών με γνωστή σύσταση ή ακόμη και σύνθετα μείγματα με πληθώρα συστατικών και άγνωστη ή μεταβαλλόμενη σύσταση (π.χ. αργό πετρέλαιο).

Η απόσταξη μπορεί να είναι συνεχούς ή ασυνεχούς λειτουργίας.

Είδη απόσταξης:

- **Απλή απόσταξη:** όπου έχουμε *μία* βαθμίδα διαχωρισμού και δεν υπάρχει *αναρροή* (δηλαδή δεν ανακυκλώνεται μέρος του προϊόντος). Τα δύο ρεύματα της υγρής και αέριας φάσης έρχονται σε επαφή, καθώς κινούνται προς την ίδια κατεύθυνση διαμέσου της συσκευής διαχωρισμού.
- **Κλασματική απόσταξη:** όπου έχουμε *πολλές* διαδοχικές βαθμίδες και *αναρροή* αποστάγματος. Ένα μέρος του αποστάγματος που εξέρχεται από την κορυφή της στήλης ως ατμός, επανυγροποιείται (συμπυκνώνεται) και στέλνεται πίσω στη στήλη. Πρόκειται για διεργασία *αντιρροής*, επειδή τα ρεύματα της υγρής και της αέριας φάσης έρχονται σε επαφή κινούμενα αντίθετα το ένα προς το άλλο (ο ατμός όπως είναι φυσικό κινείται ανοδικά και το υγρό καθοδικά).

Η πιο σημαντική από τις παραπάνω διεργασίες είναι η κλασματική απόσταξη, λόγω της χρήσης της στην πετρελαϊκή βιομηχανία, αλλά όχι μόνο.

Οι διατάξεις απλής απόσταξης είναι εύκολες στο σχεδιασμό και την κατασκευή τους, αλλά περιορισμένων δυνατοτήτων ως προς τη διαχωριστική τους ικανότητα. Αυτό συνεπάγεται την ανάγκη για διαδοχικές *βαθμίδες*, δηλαδή το προϊόν μιας συσκευής τροφοδοτεί μία δεύτερη συσκευή κ.ο.κ., μέχρι να επιτευχθεί ο επιθυμητός βαθμός διαχωρισμού. Μελετώντας τις απλές αποστάξεις και τους περιορισμούς τους κατανοούμε και την αναγκαιότητα των κλασματικών αποστάξεων. Πράγματι, οι τελευταίες ενσωματώνουν πολλές διαδοχικές βαθμίδες σε μία συσκευή. Βέβαια, ακόμη και εδώ μπορεί να υπάρξει ανάγκη συνδυασμού περισσότερων αποστακτικών στηλών σε σειρά, γιατί ο διαχωρισμός πολύπλοκων συστατικών με συστατικά παραπλήσιας πτητικότητας είναι ιδιαίτερα δύσκολος. Τότε, από οικονομοτεχνική άποψη συμφέρει ο συνδυασμός περισσότερων στηλών, γιατί ο διαχωρισμός με μία συσκευή απαιτεί την κατασκευή μίας τεράστιας, δύσχρηστης στη λειτουργία και συντήρηση της στήλης.

Τόσο οι μέθοδοι της απλής όσο και της κλασματικής απόσταξη μελετώνται θεωρητικά με βάση την ισορροπία μεταξύ ατμών - υγρού.

1.3.2.2: Ισορροπία Φάσεων

Γενικά περί ισορροπίας

Λέγοντας “ισορροπία” εννοούμε, ότι έχουμε δύο φάσεις, μία υγρή και μία αέρια, σε επαφή μεταξύ τους και σε κατάσταση τέτοια όπου ο ρυθμός μεταφοράς μάζας από την υγρή στην αέρια είναι ίσος με αυτόν από την αέρια στην υγρή. Όσα μόρια εξατμίζονται στη μονάδα του χρόνου, άλλα τόσα κατά μέσο όρο επανέρχονται στην υγρή φάση.

Έστω ένα απλό δυαδικό διάλυμα (π.χ. νερό και αμμωνία) ευρισκόμενο σε ισορροπία. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί αν περιορίσουμε το διάλυμα σε ένα κλειστό δοχείο. Τότε οι ατμοί θα πληρώσουν το χώρο πάνω από την υγρή φάση, μέχρι να επέλθει ισορροπία. Αυτό συμβαίνει, επειδή όσο πιο πολλά είναι τα αέρια μόρια τόσο πιο πολλά θα επανέρχονται στο υγρό (ένα ποσοστό αυτών που βρίσκονται στην αέρια φάση). Στο τέλος έχουμε τόση αέρια ποσότητα, ώστε τα μόρια που επανέρχονται στην υγρή φάση στη μονάδα του χρόνου να είναι ίσα με αυτά που εξατμίζονται.

Συστάσεις των φάσεων στην ισορροπία

Γενικά, τη σύσταση των υγρών την παριστάνουμε με x και τη σύσταση των αερίων με y , όπου αυτά παριστάνουν συνήθως γραμμομοριακά κλάσματα μεταξύ 0 και 1 (ή 0 και 100%). Για δυαδικό μίγμα, αν δεν υπάρχει δείκτης στο σύμβολο, συνήθως δεχόμαστε, ότι παριστάνουν το μοριακό κλάσμα του πιο πτητικού συστατικού.

Γενικά ισχύει:

$$\sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i = 1$$

όπου n ο αριθμός των συστατικών και για δυαδικά προφανώς

$$x_1 + x_2 = y_1 + y_2 = 1$$

Στην κατάσταση ισορροπίας που περιγράψαμε, η ποσότητα (μάζα, μόρια) του ατμού έχει σταθεροποιηθεί, άρα και του υγρού. Αν ένα συστατικό είναι πιο πτητικό από το άλλο, τότε έχει και πιο γρήγορη ισορροπία, δηλαδή μεγαλύτερο ποσοστό μορίων φεύγει στην αέρια φάση προς την ισορροπία και ο ίδιος αριθμός επανέρχεται. Αυτή η κατάσταση έχει δύο συνέπειες:

- α) Στη γενική περίπτωση η σύσταση του ατμού είναι διαφορετική από τη σύσταση του υγρού, στην ισορροπία.
- β) Στην ισορροπία, οι συστάσεις ατμού και υγρού δε μεταβάλλονται.

Αυτό συνεπάγεται μία σταθερή σχέση μεταξύ των δύο συστάσεων της μορφής

$$y=f(x)$$

Επιπλέον, οι ρυθμοί μεταφοράς από τη μία φάση στην άλλη εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Η πίεση εξαρτάται από την ποσότητα ατμού στην οποία επήλθε ισορροπία και τον όγκο που κατέλαβε αυτός.

Π.χ. για ιδανικά αέρια, θα είχαμε τη γνωστή σχέση

$$P = n R T / V$$

Όπου: P = η πίεση του αερίου, n = τα mol αυτού, R = η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T = η θερμοκρασία και V = ο όγκος που καταλαμβάνεται από το αέριο.

Αυτό σημαίνει ότι για δεδομένη θερμοκρασία T ισχύει η σταθερή σχέση μεταξύ των συστάσεων την οποία μπορούμε να γράψουμε και ως εξής:

$$y=f(x; T)$$

όπου χρησιμοποιούμε το σύμβολο (;) για να δείξουμε την παραμετρική εξάρτηση από τη θερμοκρασία.

Η κατανομή των συγκεντρώσεων ή συστάσεων σύμφωνα με την παραπάνω σχέση είναι η **γραμμή ισορροπίας** του συστήματος. Η γραφική παράσταση των γραμμών ισορροπίας είναι το **διάγραμμα ισορροπίας**. Άρα, για δεδομένη θερμοκρασία, μία συγκεκριμένη σύσταση x του υγρού (υγρό κλάσμα πτητικού συστατικού), παίρνουμε αναγκαστικά μία συγκεκριμένη σύσταση y του ατμού (αέριο κλάσμα πτητικού συστατικού).

Αυτό είναι ειδική περίπτωση του κανόνα των φάσεων του Gibbs για τον καθορισμό των βαθμών ελευθερίας ενός συστήματος:

$$f + p = c + 2$$

όπου p είναι ο αριθμός των φάσεων (στερεές, υγρές, αέριες) στο σύστημα, c είναι ο αριθμός των συστατικών και f είναι ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας, δηλαδή των μεταβλητών που πρέπει να ορίσουμε για να προσδιοριστεί πλήρως το σύστημά μας.

Για δυαδικό σύστημα υγρού-ατμού έχουμε δύο βαθμούς ελευθερίας που μπορεί να είναι η θερμοκρασία και η σύσταση του υγρού.

Γενικότερα, η σχέση της γραμμής ισορροπίας για το συστατικό i ενός πολυσυστατικού μίγματος γράφεται ως

$$y_i = f(x_i; \pi)$$

όπου με π παριστάνουμε το σύνολο των υπολοίπων βαθμών ελευθερίας (συνθηκών ή άλλων συστάσεων) που καθορίζουν το σύστημα.

Ιδανικά συστήματα

Η πιο απλή περίπτωση είναι αυτή, όπου έχουμε αμελητέες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων τόσο του ίδιου συστατικού όσο και από διαφορετικά συστατικά. Για παράδειγμα, δεν έχουμε δεσμούς υδρογόνου, δεν έχουμε πολικά μόρια και επομένως δεν έχουμε έλξεις και απώσεις, που οφείλονται στις ηλεκτροδιπολικές ή τετραπολικές ροπές των μορίων κλπ.

Τότε, όσο περισσότερα μόρια του ενός συστατικού υπάρχουν στην υγρή φάση, τόσο περισσότερα περιμένουμε να υπάρχουν και στην αέρια, σύμφωνα με μια σχέση της μορφής:

$$y = mx \text{ ή } \chi = y / m$$

όπου το m είναι ο συντελεστής κατανομής

Με βάση αυτή τη σχέση προκύπτει και ότι:

- Για ιδανικό διάλυμα ισχύει ο νόμος Raoult (αναλογία μερικής πίεσης ατμού με τη σύσταση του υγρού)
- Για ιδανικό αέριο μίγμα ισχύει ο νόμος Dalton (αναλογία μερικής πίεσης αερίου με τη σύστασή του) και από το συνδυασμό τους προκύπτει γραμμική σχέση ισορροπίας. Το αποτέλεσμα της διαίρεσης της μερικής με την ολική πίεση, είναι ο συντελεστής κατανομής.

Αν έχουμε σταθερή θερμοκρασία, τότε η ολική πίεση είναι και αυτή συνάρτηση της σύστασης, άρα ο συντελεστής κατανομής δεν είναι γενικά σταθερός, δηλαδή

$$y = m(x) \chi$$

Η καμπύλη, που αποτελεί το διάγραμμα ισορροπίας σύμφωνα με την παραπάνω σχέση έχει τέτοιο σχήμα, ώστε να είναι πάντα πάνω από την ευθεία $y = \chi$, εκφράζοντας το γεγονός ότι ο ατμός είναι πιο πλούσιος σε πτητικά συστατικά. Τα παραπάνω ισχύουν και για μίγματα πολλαπλών συστατικών.

Το διάγραμμα ισορροπίας δυαδικού μίγματος έχει ως τετμημένη τη σύσταση του υγρού και ως τεταγμένη τη σύσταση του ατμού, εκφρασμένες σε όρους πτητικού συστατικού.

Απόκλιση από την ιδανικότητα: τότε ο νόμος του Raoult αντικαθίσταται από τον κανόνα Lewis-Randal, δηλαδή οι πιέσεις αντικαθίστανται από τις πτητικότητες (τάσεις διαφυγής).

1.3.2.3: Κλασματική απόσταξη

Βασική παραδοχή

Κατά την ανάλυση μιας στήλης κλασματικής απόσταξης δεχόμαστε, ότι σε κάθε βαθμίδα (δίσκο) υπάρχει ισορροπία ατμού - υγρού. Με αυτή την παραδοχή υπολογίζουμε το θεωρητικό αριθμό βαθμίδων της στήλης. Στην πράξη, ο χρόνος επαφής ατμού-υγρού σε μια στήλη είναι περιορισμένος, ενώ η επίτευξη τέλει ισορροπίας απαιτεί θεωρητικά άπειρο χρόνο. Γι' αυτό κάθε πραγματική βαθμίδα έχει περιορισμένη απόδοση σε σχέση με την αντίστοιχη θεωρητική και οι απαιτούμενες πραγματικές βαθμίδες είναι περισσότερες από τις θεωρητικές, δηλαδή ο αριθμός των θεωρητικών βαθμίδων είναι ένα κάτω όριο στο σχεδιασμό.

Ισοζύγια

Για την ανάλυση και το σχεδιασμό μιας αποστακτικής στήλης υπολογίζονται τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας. Επειδή δεν έχουμε χημική αντίδραση σε μόνιμη κατάσταση, αυτά ανάγονται στο απλό σκεπτικό:

$$\text{Άθροισμα Εισερχομένων} = \text{Άθροισμα Εξερχομένων}$$

είτε για ολόκληρη τη στήλη είτε για οποιοδήποτε επιμέρους τμήμα της. Για να καταστρώσουμε τα ισοζύγια μάζας πρέπει να εντοπίσουμε τα διάφορα εισερχόμενα, διερχόμενα και εξερχόμενα ρεύματα. Με βάση την Εικόνα 1.9 διακρίνουμε μεταξύ άλλων:

- Ρεύμα εισόδου (πλευρικό) ή τροφοδοσία: μπορεί να είναι υπόψυκτο ή κορεσμένο υγρό, μίγμα υγρού και ατμού, κορεσμένος ή υπέρθερμος ατμός.
- Ρεύμα βάσης: προϊόν βάσης ή υπόλειμμα (υγρό) που έχει περάσει από ψυγείο νερού
- Ρεύμα κορυφής: προϊόν κορυφής ή απόσταγμα (υγρό, συμπύκνωμα) που έχει περάσει από συμπυκνωτήρα (από την κορυφή της στήλης βγαίνει ως ατμός)
- Ρεύμα αναρροής συμπυκνώματος κορυφής: για επίτευξη μεγαλύτερης καθαρότητας καθώς και για τροφοδοσία υγρού από την κορυφή προς τα κάτω (επειδή η τροφοδοσία της στήλης ακόμη και αν περιέχει υγρό, βρίσκεται κάπου στη μέση).

- Ρεύμα αναρροής προϊόντος βάσης που έχει επαναατμοποιηθεί, ώστε να υπάρχει ρεύμα ατμού στο εσωτερικό της στήλης.
- Στο εσωτερικό της στήλης: ανερχόμενο ρεύμα ατμού και κατερχόμενο ρεύμα συμπυκνώματος (υγρού) - θεωρούμε ότι έρχονται σε ισορροπία. Αριθμούνται σύμφωνα με τον δίσκο από τον οποίο εξέρχονται.

Τα στάδια σχεδιασμού μιας αποστακτικής στήλης μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

- Εύρεση δεδομένων ισορροπίας
- Υπολογισμός θεωρητικών βαθμίδων
- Υπολογισμός βαθμού απόδοσης και πραγματικών δίσκων
- Υπολογισμός υδραυλικών στοιχείων (διάμετροι στοιχείων δίσκου κτλ).

1.3.3: Μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης.

Η μονάδα αυτή έχει σχεδιαστεί για να κατεργάζεται χιλιάδες βαρέλια αργού πετρελαίου την ημέρα. Η μονάδα έχει την δυνατότητα κατεργασίας διαφόρων τύπων αργού πετρελαίου με διάφορες πυκνότητες.

Κύριο στοιχείο την μονάδας είναι η ατμοσφαιρική στήλη απόσταξης που χρησιμοποιεί την κλασμάτωση του αργού πετρελαίου σε:

- Νάφθα και Υγροποιημένο Πετρελαϊκό Αέριο (L.P.G) (προϊόντα κορυφής)
- Jet fuel και Κηροζίνη (1^ο και 2^ο πλευρικά προϊόντα)
- Αεριέλαιο και Ντίζελ (3^ο και 4^ο πλευρικά προϊόντα)
- Υπόλειμμα Ατμοσφαιρικής (Atmospheric Residue) (υπόλειμμα πυθμένα)

Το αργό, από τις δεξαμενές αποθήκευσης αφού προθερμανθεί στους εναλλάκτες προθέρμανσης κατά αντιρροή με τα θερμά προϊόντα της κλασμάτωσης και αφού υποστεί αφαλάτωση στο ειδικό δοχείο, εισέρχεται στη στήλη ατμοσφαιρικής απόσταξης.

1.3.3.1: Περιγραφή διεργασιών διαχωρισμού [3] :

1.3.3.1.1: Αφαλάτωση

Το αργό πετρέλαιο από τις δεξαμενές αποθήκευσης καταθλίβεται μέσω σειράς εναλλακτών, ώστε να φτάσει σε θερμοκρασία 127 °C περίπου. Σκοπός αυτής της αρχικής εναλλαγής θερμότητας είναι να αποκτήσει το αργό την απαιτούμενη θερμοκρασία αφαλάτωσης. Σκοπός της αφαλάτωσης είναι η απομάκρυνση των αλάτων, τα οποία περιέχει το αργό (χλωριούχου νάτριου, μαγνησίου κ.α) και τα όποια είναι διαλυμένα στα κατάλοιπα του νερού, που βρίσκεται υπό μορφή μικρών σταγονιδίων μέσα στη μάζα του αργού. Αλλά και εκτός των αλάτων το αργό περιέχει διάφορα ποσά στερεών υλών, όπως π.χ. λάσπη, άμμο, οξείδια του σιδήρου κ.λ.π. και τα οποία πρέπει να απομακρυνθούν κατά την πορεία της αφαλάτωσης κατά το μέγιστο μέρος.

Τα άλατα αυτά και οι ξένες προσμίξεις αν δεν απομακρυνθούν από το αργό, δύνανται να προκαλέσουν σοβαρές βλάβες και να περιορίσουν τον χρόνο λειτουργίας της εγκατάστασης.

Μερικές από τις δράσεις των αλάτων είναι:

- Τα χλωριούχα άλατα μετατρέπονται σε υδροχλωρικό οξύ, το οποίο προκαλεί εντονότατη διάβρωση στο σύστημα κορυφής.
- Τα άλατα επικάθονται στους εναλλάκτες και στους αυλούς του φούρνου, προκαλώντας φράξιμο και κατά συνέπεια ελάττωση της δυναμικότητας, της ικανότητας εναλλαγής θερμότητας στους εναλλάκτες.
- Τα άλατα δρουν ως καταλύτες σε υψηλές θερμοκρασίες, στον σχηματισμό κώκ στους αυλούς του φούρνου και στη γραμμή μεταφοράς.

Για την διεργασία της αφαλάτωσης προστίθεται νερό 4-6% κατ' όγκο επί της τροφοδοσίας του αργού πετρελαίου.

Υψηλότερη μεν θερμοκρασία μπορεί να προκαλέσει εξάτμιση του αργού, χαμηλότερη δε θερμοκρασία έχει ως αποτέλεσμα μη ικανοποιητικό διαχωρισμό αργού και νερού μέσα στον αφαλατωτή.

Η πίεση του αφαλατωτή πρέπει να είναι 10-12 Kg/cm² ή 1.5 Kg/cm² υψηλότερη της τάσεως ατμών του αργού, για να εμποδίσει την εξάτμιση.

Η απόδοση του αφαλατωτή κρίνεται από την διαφορά μεταξύ του εξερχομένου και εισερχομένου αργού στις εξής τιμές:

α) Περιεχόμενο σε νερό και λάσπη ή BSW (Base sediment and water). Για να θεωρηθεί αποτελεσματικός ο διαχωρισμός νερού-αργού δεν πρέπει το BSW να ξεπερνά το 0,1% κ.ο στην έξοδο.

β) Περιεχόμενο σε αλάτι ή PTB NaCl Nail (Pounds per thousand barrel). Για τον περιορισμό των προβλημάτων διαβρώσεων και επικαθήσεων πρέπει στην έξοδο να έχουμε το ελάχιστο PTB.

1.3.3.1.2: Πύργος Απόσταξης

Το αφαλατωμένο πλέον αργό από την κορυφή του αφαλατωτή και με ελεγχόμενη πίεση διέρχεται από μια σειρά εναλλακτών αργού και προϊόντων, οι οποίοι αυξάνουν την θερμοκρασία του σε 270-280 °C. Μετά το αργό διέρχεται από κλίβανο. Η θερμοκρασία εξόδου του κλίβανου ρυθμίζεται με τον έλεγχο της ποσότητας καύσιμου στους καυστήρες. Από το φούρνο μέσω διόδων καταλήγει στη γραμμή μεταφοράς και αυτή στο μέσο του πύργου ατμοσφαιρικής απόσταξης (ζώνη εκτόνωσης).

Η στήλη απόσταξης αποτελείται από δίσκους διάτρητους με βαλβίδες, οι οποίες επιτρέπουν την καλύτερη ανάμιξη των ατμών με το υγρό.

Το αργό εισέρχεται στη ζώνη εκτόνωσης του πύργου ατμοποιημένο μερικώς (320 °C) και εκτονώνεται σε ατμούς οι οποίοι ανέρχονται προς την κορυφή του πύργου, αντίθετα προς το υγρό υπόλειμμα το οποίο κατέρχεται προς τον πυθμένα. Η εκτόνωση αυτή είναι ένας ατελής διαχωρισμός, κατά τον οποίο οι ατμοί περιέχουν ποσότητες βαρέων υδρογονανθράκων και οι οποίοι πρέπει να επιστρέψουν προς το υπόλειμμα, ενώ το υγρό περιέχει ελαφρούς υδρογονάνθρακες, οι οποίοι πρέπει να απομακρυνθούν. Η συγκέντρωση των ελαφριών συστατικών αυξάνει προς την κατεύθυνση ροής των ατμών, ενώ η συγκέντρωση των βαρέων προς την κατεύθυνση του υγρού.

Οι ελαφρότεροι υδρογονάνθρακες διέρχονται δια της κορυφής, ψύχονται και συμπυκνώνονται κατά ένα μέρος και συλλέγονται σε ένα δοχείο.

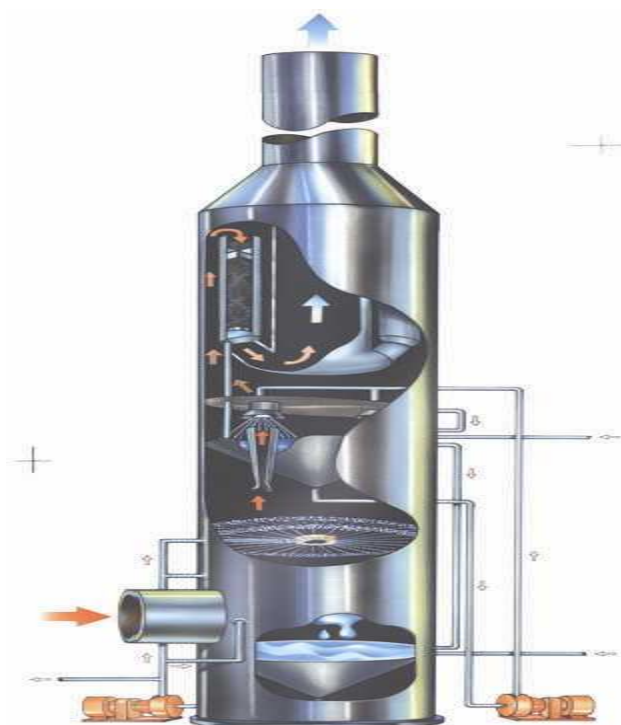
Η θερμοκρασία του δοχείου αποτελεί ένδειξη του σημείου ζέσεως της νάφθας. Χαμηλότερη θερμοκρασία στο δοχείο σημαίνει μεγαλύτερη συμπύκνωση υγρών και επομένως μεγαλύτερη ποσότητα επαναροής στον πύργο. Η επαναροή έχει ως αποτέλεσμα, μέρος του προϊόντος κορυφής να μεταφερθεί στον αμέσως χαμηλότερο δίσκο (οι ελαφρότεροι υδρογονάνθρακες εξατμίζονται ξανά και επανέρχονται στην κορυφή του πύργου) και να υφίστανται έτσι καθ' όλο το μήκος του πύργου μια εσωτερική αναρροή, κατά την οποία το υγρό κατέρχεται από τους πλευρικούς αγωγούς καθόδου και ρέει κατά μήκος των δίσκων, σχηματίζοντας στάθμη υγρού πάνω σε κάθε δίσκο.

Οι ανερχόμενοι ατμοί διέρχονται από τις οπές των δίσκων και διατρέχουν τη στάθμη του υγρού από κάτω προς τα πάνω. Σε κάθε δίσκο οι ανερχόμενοι ατμοί εμπλουτίζονται με ελαφρύτερα συστατικά, ενώ το κατερχόμενο υγρό εμπλουτίζεται στα βαρύτερα συστατικά. Η θερμοκρασία ανάλογα με το ύψος της στήλης ποικίλει, μειούμενη από τον πυθμένα προς την κορυφή. Σε αυτό συντελούν και οι ενδιάμεσες επανακυκλοφορίες. Η κάθε μία από αυτές παίρνει μέρος της εσωτερικής αναρροής από τον πύργο και το καταθλίβει σε εναλλάκτες όπου ψύχεται. Αυτή η ψυχρή επανακυκλοφορία επιστρέφει σε τρεις δίσκους ψηλότερα από την απόληψη. Αυτή έχει ως αποτέλεσμα την συμπύκνωση επί πλέον ατμών και κατά συνέπεια την αύξηση εσωτερικής αναρροής κάτω από το σημείο αυτό.

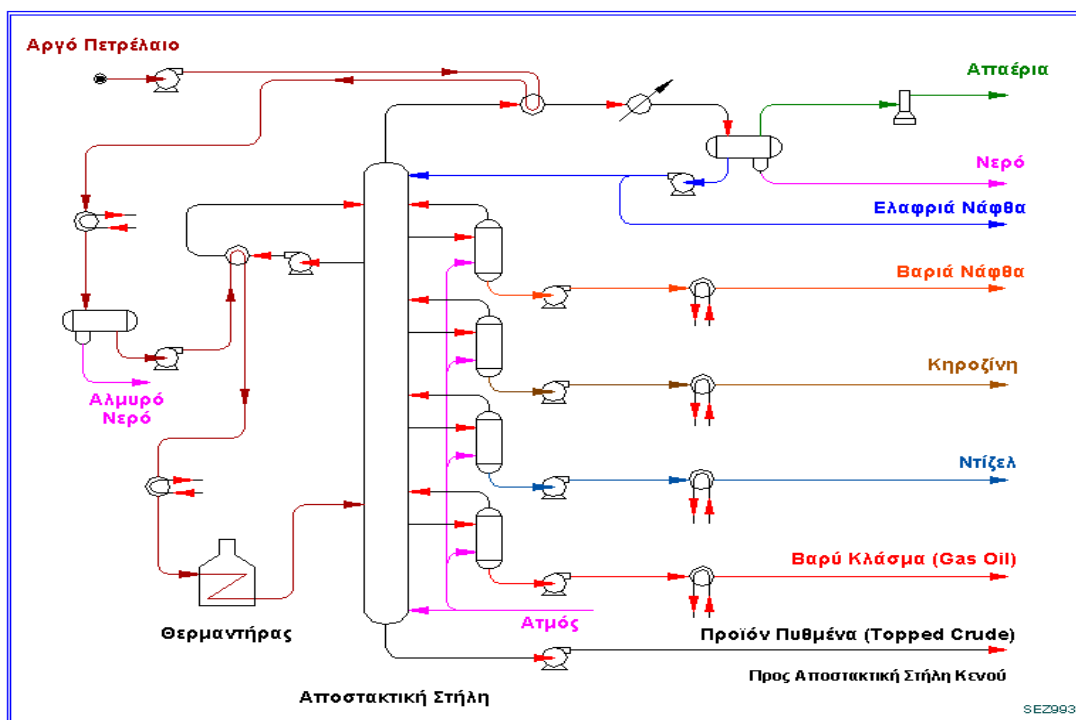
Η μεταβολή της ποσότητας απόληψης είναι ο τρόπος ρύθμισης των προδιαγραφών ενός πλευρικού προϊόντος.

Επειδή τα πλευρικά προϊόντα περιέχουν πτητικά συστατικά επιβάλλεται για κάθε πλευρικό προϊόν ύπαρξη απογυμνωτών (strippers), δηλαδή πύργων απόσταξης όπου επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των πτητικών συστατικών με ατμό.

Εικόνα 1.9: Σχηματική απεικόνιση Πύργου Απόσταξης Αργού Πετρελαίου



Εικόνα 1.10: Ενδεικτικό σχέδιο παραγωγής ντίζελ ενός διυλιστηρίου



1.4: Ιδιότητες, σύσταση και προδιαγραφές Ντίζελ

1.4.1: Ιδιότητες ντίζελ [4], [5]

Για την επιλογή ενός καύσιμου προοριζομένου για πολύτροφους κινητήρες Ντίζελ πρέπει να εξετάζονται και να λαμβάνονται υπόψη οι παρακάτω ιδιότητες:

1. *Καθαρότητα*: Το καύσιμο πρέπει να είναι καθαρό από προσμίξεις (ρητίνες, θείο, κεριά και άλλα συστατικά) και από επικαθήσεις λασπών για την καλή λειτουργία του κινητήρα (αντλία καύσιμου, ψεκαστήρες).
2. *Ιξώδες*: Πρέπει να είναι μικρό, για να μπορεί το καύσιμο να ρέει ελεύθερα στις χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά και τόσο ώστε να λιπαίνει κανονικά την αντλία καύσιμου και τα έμβολα των ψεκαστήρων. Το ιξώδες ακόμη καθορίζει το μέγεθος των σταγονιδίων ψεκασμού από τα οποία εξαρτάται η διασπορά του ψεκαζόμενου καύσιμου. Το ιξώδες ενός ρευστού δείχνει την αντίσταση του στη ροή. Όσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες, τόσο μεγαλύτερη είναι η αντίσταση στη ροή. Καθώς το ιξώδες μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με τη θερμοκρασία, πρέπει να αναφέρεται η θερμοκρασία στην οποία έγινε η μέτρηση, που για το ντίζελ είναι συνήθως 20 ή 40 °C. *Το ιξώδες του καύσιμου εξαρτάται από το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχει.*
3. *Ικανότητα ανάφλεξης-Σημείο ανάφλεξης (Flash Point)*: Ικανότητα ανάφλεξης είναι η ιδιότητα του καύσιμου να αναφλέγεται αυτόματα υπό την επίδραση των εντός του κινητήρα συνθηκών. Σημείο ανάφλεξης είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία, στην οποία αναφλέγονται οι ατμοί του καυσίμου με προσαγωγή, όταν αυτό θερμαίνεται κάτω από πρότυπες συνθήκες. Το σημείο ανάφλεξης σχετίζεται με την μετωπική πτητικότητα του καυσίμου και καθορίζει τα ελαφρύτερα συστατικά, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Αποτελεί μια προδιαγραφή ασφάλειας για τις συνθήκες αποθήκευσης και μεταφοράς, ενώ είναι και ένδειξη επιμόλυνσης με ελαφρύτερα συστατικά (βενζίνη).
4. *Αριθμός κετανίου*: Δείχνει την ετοιμότητα ενός καυσίμου να αναφλέγεται, όταν ψεκάζεται σε έναν κινητήρα Diesel. Όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός κετανίου, τόσο ευκολότερη είναι η ανάφλεξη. *Δείκτης κετανίου*: Είναι το μέτρο της

- ποιότητας και της καθυστέρησης ανάφλεξης του ντίζελ κίνησης. Αυτό είναι το χρονικό διάστημα μεταξύ της έναρξης της έγχυσης και της έναρξης της καύσης (ανάφλεξη) των καυσίμων.
5. *Σημείο ανιλίνης*: Είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία είναι πλήρως αναμίξιμοι ίσοι όγκοι δείγματος και ανιλίνης ($C_6H_5NH_2$). Η ανιλίνη είναι μια αρωματική ένωση και το σημείο ανιλίνης αποτελεί μια ένδειξη της περιεκτικότητας του καυσίμου σε αρωματικές ενώσεις. Η μέθοδος προσδιορισμού του σημείου ανιλίνης τείνει να περιοριστεί λόγω της τοξικότητάς της.
 6. *Δείκτης Diesel (D.I)*: Είναι ένας εμπειρικός τρόπος πρόβλεψης της ποιότητας ανάφλεξης ενός καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε από το Βρετανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου μέσω του σημείου ανιλίνης και του A.P.I .
 7. *Πυκνότητα*: Η μάζα της μονάδας όγκου του καυσίμου μπορεί να δώσει χρήσιμες ενδείξεις για την σύστασή του και χαρακτηριστικά σχετικά με τη λειτουργία, όπως η ποιότητα ανάφλεξης, η ισχύς, η οικονομία, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες και η τάση για σχηματισμό καπνού. Οι πυκνότητες των ομάδων μειώνονται στη σειρά:

Παραφινικοί < Ναφθενικοί < Αρωματικοί

8. *Πτητικότητα*: Τα χαρακτηριστικά πτητικότητας ενός καυσίμου ντίζελ εκφράζονται σε ορούς θερμοκρασίας, στην οποία αποστάζουν συγκεκριμένες ποσότητες από ένα δείγμα καυσίμου, υπό ελεγχόμενη θέρμανση σε πρότυπη συσκευή. Η απόσταξη χαρακτηρίζει και άλλες ιδιότητες όπως το ιξώδες, το σημείο ανάφλεξης, τη θερμοκρασία ανάφλεξης, τον αριθμό κετανίου και την πυκνότητα. Είναι δε σημαντικός παράγοντας έλεγχου της ποιότητας του καυσίμου.
9. *Λιπαντική ικανότητα*: Είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς το καύσιμο θα πρέπει να λιπαίνει κατά κύριο λόγο τα κινητά εξαρτήματα του συστήματος ψεκασμού. Η λιπαντική ικανότητα ενός καυσίμου εκτιμάται από το ιξώδες του.

10. *Περιεκτικότητα σε θείο*: Εξαρτάται από το είδος του αργού πετρελαίου από το οποίο προήλθε. Η μέτρησή του βασίζεται σε φθορισμό ακτινών Χ. Η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο γίνεται με κατεργασία του καυσίμου σε μονάδες υδρογονοαποθείωσης, οι οποίες πρέπει να επιτύχουν υψηλότερους βαθμούς μετατροπής, για να μπορέσουν να επιτύχουν τα αυστηρά όρια που ισχύουν.
11. *Τέφρα*: Τα ντίζελ μπορεί να περιέχουν μικρές ποσότητες υλικών, που μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό τέφρας κατά την καύση, όπως αιωρούμενα στερεά και διαλυτές οργανομεταλλικές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα αποθέσεων στο σύστημα ψεκασμού του καυσίμου, καθώς και φθορά στο έμβολο ή στα ελατήρια.
12. *Εξανθράκωμα*: Προσδιορίζει τη μικρή ποσότητα βαρέων συστατικών, που υπάρχουν στο καύσιμο και που κατά την διάρκεια της καύσης δεν οξειδώνονται πλήρως, αλλά πολυμερίζονται σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης. Το εξανθράκωμα προσδιορίζει την τάση του καυσίμου, να δημιουργεί ανθρακούχες αποθέσεις.
13. *Νερό και υπόστημα*: Συμβάλουν στην φραγή των φίλτρων των δικτύων διανομής και μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα λόγω διάβρωσης και φθοράς του συστήματος ψεκασμού. Το νερό δεν μπορεί να απομακρυνθεί πλήρως από το ντίζελ. Μπορεί να εισέλθει στο καύσιμο κατά τις διεργασίες παραγωγής ή από το δίκτυο αποθήκευσης και μεταφοράς. Το υπόστημα είναι συνήθως σωματίδια μετάλλων και σκουριά από τις δεξαμενές αποθήκευσης ή συσσωματώματα από πολυμερισμό ολεφινών.
14. *Διαβρωτικότητα*: Είναι ένα από τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα καύσιμο ντίζελ. Είναι η εξασφάλιση ότι δεν θα προσβάλλει τα μέταλλα με τα οποία θα έρχεται σε επαφή στο σύστημα αποθήκευσης, διανομής και τροφοδοσίας στον κινητήρα. Ο χαλκός και τα κράματά του είναι ευπρόσβλητα από συγκεκριμένες ενώσεις θείου, που έχουν διαβρωτικό χαρακτήρα. Η μέθοδος διάβρωσης χάλκινου ελάσματος δίνει μια ένδειξη της τάσης του καυσίμου, να προσβάλλει μεταλλικές επιφάνειες.

15. *Θερμογόνος δύναμη:* Μετράται με ειδικό θερμιδόμετρο και εκφράζει την ενέργεια, που απελευθερώνεται κατά την καύση του καύσιμου. Είναι μια βασική ιδιότητα ενός καύσιμου και αναφέρεται ως ανώτερη και κατώτερη ανάλογος με την φυσική κατάσταση των ατμών που παράγονται κατά την καύση (υγρή και αέρια αντίστοιχα). Η διαφορά τους εξαρτάται από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο. Η θερμογόνος δύναμη ενός καύσιμου επηρεάζεται από την περιεκτικότητά του σε θείο, νερό και τέφρα.

16. *Ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες:* Οι παραφινικές ενώσεις είναι επιθυμητές στο ντίζελ λόγω της πολύ καλής ποιότητας ανάφλεξής τους. Η ύπαρξη όμως παραφινών μεγάλου μοριακού βάρους παρουσιάζει το πρόβλημα δημιουργίας στερεάς φάσης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο διαχωρισμός αυτός είναι ανεπιθύμητος γιατί προκαλεί προβλήματα στο σύστημα διανομής του καυσίμου. Γιαν τον λόγο αυτό, συνήθως χρησιμοποιούνται πρόσθετα πολυμερή που δεν επιτρέπουν την συσσωμάτωση των κρυστάλλων της παραφίνης σε μορφή που δεν επιτρέπει την ροή του καυσίμου.

Οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες διακρίνονται στις παρακάτω υποκατηγορίες:

Σημείο θόλωσης: Είναι η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται διαχωρισμός κρυστάλλων παραφίνης από το καύσιμο, όταν αυτό ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες.

Σημείο ροής: Είναι η θερμοκρασία στην οποία ο διαχωρισμός παραφίνης είναι τόσο έντονος, που δεν επιτρέπει στο καύσιμο να είναι ρευστό, όταν ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες.

Σημείο εμφάνισης παραφίνης: Πρόκειται για μια δυναμική δοκιμή όπου κατά την ανάδευση υπό ψύξη γίνεται εμφανής η περιστροφή των κρυστάλλων παραφίνης που διαχωρίστηκαν

Σημείο φραγής ψυχρού φίλτρου (C.F.P.P): Πρόκειται για μια δυναμική μέθοδο δοκιμής που προσομοιάζει τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας του συστήματος τροφοδοσίας του κινητήρα.

Δόκιμη ροής χαμηλών θερμοκρασιών: Είναι αντίστοιχη της προηγούμενης και χρησιμοποιείται στις Η.Π.Α.

17. *Σταθερότητα Ντίζελ:* Η σταθερότητα του πετρελαίου είναι ένα μια ιδιότητα που επηρεάζει το καύσιμο από την παράγωγή μέχρι την τελική χρήση. Όταν το καύσιμο περιέχει ασταθή συστατικά όπως προϊόντα πυρόλυσης, εξαιτίας της αναπόφευκτης επαφής με αέρα και νερό κατά την αποθήκευση, εμφανίζει αλλοίωση του χρώματος και παράγωγή υπολείμματος και ιζήματος (gum and sediment).

Το φαινόμενο της αστάθειας κατά την αποθήκευσή του (storage stability) συνεπάγεται φραγή σε φίλτρα, σχηματισμό κωκ στα συστήματα εισαγωγής (injectors) και στον κύλινδρο, διάβρωση.

Η έντονη υδρογόνωση του πετρελαίου κίνησης και η αναλογικά μικρή παρουσία προϊόντων πυρόλυσης μειώνει σημαντικά τα προβλήματα αστάθειας.

Οι χημικοί μηχανισμοί που οδηγούν σε σχηματισμό αδιάλυτου υπολείμματος είναι:

- Οξείδωση-πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες. Προϋποθέτει παρουσία ολεφινών, ακόρεστων συστατικών και μετάλλων που δρουν καταλυτικά.
- Αντιδράσεις οξέος-βάσης. Προϋποθέτει παρουσία προϊόντων οξείδωσης (έντονη παρουσία θείου) που αντιδρούν με ενώσεις αζώτου με βασικό χαρακτήρα.
- Αντιδράσεις εστεροποίησης.

Η μακροχρόνια σταθερότητα κατά την αποθήκευση μπορεί μόνο έμμεσα να προβλεφτεί στο εργαστήριο, επιταχύνοντας τις αντιδράσεις, διατηρώντας το δείγμα σε υψηλή θερμοκρασία, σε επαφή με οξυγόνο, για μικρά χρονικά διαστήματα, αντί να μελετάται σε συνθήκες περιβάλλοντος για πολύ μεγάλο χρόνο, που θα είχε ως αποτέλεσμα το φαινόμενο της αποσταθεροποίησης του καύσιμου.

Για τον προσδιορισμό της σταθερότητας στην οξείδωση του πετρελαίου κίνησης χρησιμοποιείται η μέθοδος ASTM D-2274. Επίσης υπάρχουν πρόσθετα που βελτιώνουν την σταθερότητα και μερικά από αυτά μπορεί να είναι οι απενεργοποιητές μετάλλων, τα αντιοξειδωτικά, οι σταθεροποιητές (stabilizers) αμινικής φύσης και τα μέσα διασποράς (dispersants).

Η καλύτερη δράση του πρόσθετου για την σταθερότητα εξασφαλίζεται, όταν αυτό προστίθεται αμέσως μετά την παράγωγή πετρελαίου.

1.4.2: Σύσταση Ντίζελ

Το ντίζελ περιέχει παραφινικούς, ναφθενικούς, αρωματικούς και σε μικρές συγκεντρώσεις ολεφινικούς υδρογονάνθρακες. Επίσης, παρουσιάζει μικρές περιεκτικότητες σε ετεροσυστατικά, δηλαδή ενώσεις κυρίως θείου και αζώτου, οι οποίες είναι εν γένει ανεπιθύμητες. Οι ιδιότητες των καυσίμων ντίζελ εξαρτώνται από την περιεκτικότητα των διαφόρων ομάδων υδρογονανθράκων. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι, οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες είναι κατάλληλοι για την παραγωγή ντίζελ με υψηλή ποιότητα ανάφλεξης. Η παρουσία τους όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις οδηγεί σε μη ικανοποιητικές ρεολογικές ιδιότητες σε χαμηλές θερμοκρασίες, ιδιαίτερα εάν αποτελούνται από μακριές ανθρακικές αλυσίδες. Οι ολεφίνες και τα αρωματικά παρουσιάζουν καλές ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά έχουν χαμηλή ποιότητα ανάφλεξης. Το διυλιστήριο κατά την παραγωγή ενός προϊόντος ντίζελ κάνει προσεκτική επιλογή των συστατικών κλασμάτων που θα αναμιχθούν. Επειδή οι διάφοροι τύποι αργού πετρελαίου αποδίδουν προϊόντα με διαφορετικές τιμές ιδιοτήτων, τα διυλιστήρια επεξεργάζονται μια ποικιλία αργών πετρελαίων, ώστε να παράγονται τα απαραίτητα κλάσματα, που με κατάλληλη ανάμιξή τους θα δώσουν προϊόντα με τις επιθυμητές προδιαγραφές [6].

1.4.3: Προδιαγραφές Ντίζελ

Οι προδιαγραφές για το πετρέλαιο κίνησης (automotive diesel) ορίζονται από την CEN (Committee European de Normalization) και κατόπιν από τα κράτη μέλη με εθνικούς νόμους.

Πρόκειται για το Ευρωπαϊκό πρότυπο **EN 590**, που ορίζει τις ιδιότητες, τα όρια, τις μεθόδους ελέγχου και τα επιτρεπόμενα πρόσθετα για το προϊόν, σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία **2009/30/EK** [7]. Το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590 κάνει προσπάθεια να ικανοποίηση τους περιβαλλοντολογικούς περιορισμούς για τις εκπομπές καύσης, την ασφαλή παραγωγή, μεταφορά και αποθήκευση, αλλά και να ανταποκριθεί στις τεχνολογικές αλλαγές της αυτοκινητοβιομηχανίας.

Οι προδιαγραφές για το ντίζελ κίνησης είναι σημαντικά αυστηρότερες από του ντίζελ θέρμανσης ιδιαίτερα στην πυκνότητα, τον αριθμό κετανίου και στην περιεκτικότητα σε θείο. Για την αποφυγή νοθείας στο πετρέλαιο θέρμανσης προστίθεται ιχνηθέτης (φουρφουράλη) καθώς και χρωστική.

Στον πίνακα 1.1 παρατίθενται οι ισχύουσες, στην Ελλάδα, προδιαγραφές για το ντίζελ κίνησης.

Πινάκας 1.1: Προδιαγραφές Ποιότητας Ντίζελ

A/A	ΙΔΙΟΤΗΤΑ	DIESEL ΚΙΝΗΣΗΣ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ
1	Πυκνότητα σε 15 °C (Kg/m ³)	820,0-845,0	EN ISO 3675
2	Περιεχόμενο Θείο (mg/kg)	- - 10,0	EN ISO 20846
3	Απόσταξη		
	Συμπύκνωμα στους 250 °C % κ.ο ελαχ.	65	ASTM-D86
	Συμπύκνωμα στους 350 °C % κ.ο μέγ.	85	
	Συμπύκνωμα στους 360 °C % κ.ο μέγ.	95	
4	Ποιότητα καύσεως		
	Δείκτης κετανίου	46,0	EN ISO 4264
	Αριθμός κετανίου	51,0	EN ISO 5165
5	Σημείο ανάφλεξης (°C)	55- -	EN ISO 2719
6	Νερό (mg/Kg)	- - 200	EN ISO 12937
7	Ανθρακούχο υπόλειμμα % κ.β (σε υπόλειμμα απόσταξης 10%)	- - 0,30	EN ISO 10370
8	Τέφρα % κ.β	- - 0,01	EN ISO 6245
9	Ιξώδες κινηματικό στους 40 °C, (mm ² /s ή cSt)	2,00-4,5	EN ISO 3104
10	Διάβρωση χαλκού (3 ώρες σε 50 °C)	class 1	EN ISO 2160

A/A	ΙΔΙΟΤΗΤΑ	DIESEL ΚΙΝΗΣΗΣ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ
11	Θερμοκρασία αποφράξεως ψυχρού φίλτρου (C.F.P.P.) (μέγ.)		EN 116
	Grade A	+5	
	Grade B	0	
	Grade C	-5	
	Grade D	-10	
	Grade E	-15	
	Grade F	-20	
12	Αιωρούμενα σωματίδια g/m ³ (μέγ.)	20	DIN 514190
13	Αντοχή στην οξείδωση g/m ³ h	20-25	EN ISO 12205
14	Χρώμα	Φυσικό	ASTM D 1500
15	Ιχνηθέτης φουρφουράλη mg/lt	-	
16	Σημείο ροής °C (μεγ.)	-	
	α. Από 1/10 έως 31/3 °C	-	ASTM D 97
	β. Από 1/4 έως 30/9 °C	-	ASTM D 97
17	Αξιολόγηση αποτελεσμάτων		ISO 4259
18	Περιεχόμενο σε λιπαρά οξέα, μεθυλεστέρες (µm)	- - 460	EN 14078
19	Πολυκυκλικοί αρωματικοί Υδρογονάνθρακες %κ.β.	- - 11	EN 12916

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Βιοντίζελ

2.1: Εισαγωγή

Όπως προαναφέρθηκε, τα τελευταία χρόνια γίνονται σοβαρές προσπάθειες να βρεθούν εναλλακτικά καύσιμα από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, που θα μπορέσουν να αντικαταστήσουν με επιτυχία τα ορυκτά καύσιμα. Οι σοβαρότερες προσπάθειες αφορούν τους μεθυλεστέρες φυτικών ελαίων, ως υποκατάστατο του ντίζελ καθώς και τις αλκοόλες, μεθανόλη και αιθανόλη για την βενζίνη.

Ένα πολλά υποσχόμενο βιοκαύσιμο, παραπλήσιο και άριστο υποκατάστατο του συμβατικού ντίζελ, είναι το βιοντίζελ, το οποίο προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (βιομάζα), όπως είναι τα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη. Χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλη την Ευρώπη, ενώ στις ΗΠΑ η χρήση του είναι συνεχώς αυξανόμενη. Μάλιστα, θεωρείται ως το πλέον διαδεδομένο βιοκαύσιμο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο αυτούσιο όσο και σε διάφορες αναλογίες σε μείγματα με το συμβατικό ντίζελ. Στην Ευρώπη πριν μερικά χρόνια, η χρήση βιοκαυσίμων στα καύσιμα κίνησης βρισκόταν σε ποσοστό τουλάχιστον 2 % από 1/1/2006 με στόχο την αύξησή τους σε ποσοστό 5.75 % μέχρι 31/12/2010 με βάση την οδηγία 2003/30^Α της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Σύμφωνα με την οδηγία **2009/28/ΕΚ** [8] μέχρι το 2020 το ποσοστό επιβάλλεται να φτάσει το 10%. Αυτό σημαίνει ότι, το βιοντίζελ θα πρέπει να προστεθεί στο ντίζελ κίνησης τουλάχιστον στα ποσοστά αυτά, αφού είναι πρακτικά το μόνο χρησιμοποιούμενο βιοκαύσιμο, που προσφέρεται για ανάμιξη με το συμβατικό ντίζελ.

2.2: Τι είναι το Βιοντίζελ;

Με τον γενικότερο όρο Βιοντίζελ χαρακτηρίζεται κάθε εναλλακτικό καύσιμο ντιζελοκινητήρα, που προέρχεται από ανανεώσιμες βιολογικές πηγές (π.χ φυτικά έλαια και ζωικά λίπη).

Ειδικότερα το Βιοντίζελ ορίζεται ως οι αίθυλ- και κυρίως οι μέθυλ-εστέρες (FAME: fatty acid methyl esters,) που παρασκευάζονται με την διαδικασία της μετεστεροποίησης από φυτικά έλαια και ζωικά λίπη και πιο συγκεκριμένα από τα τριγλυκερίδια που περιέχονται σε αυτά.

2.3: Σύσταση λιπών και ελαίων-Τριγλυκερίδια

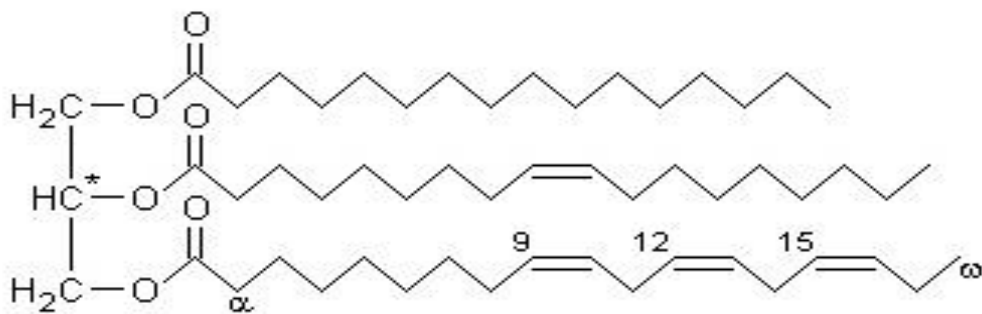
Τα λίπη και τα έλαια είναι κατά κύριο λόγο ουσίες διαλυτές σε οργανικούς διαλύτες και αδιάλυτες στο νερό. Συναντώνται στο ζωικό όσο και στο φυτικό βασίλειο και οι οποίες αποτελούνται κατά 90-98% από τριγλυκερίδια (TG), κατά 1-5% από ελεύθερα λιπαρά οξέα (F.F.A.), κατά 0,1-0,4 από μονογλυκερίδια (MG), διγλυκερίδια (DG), στερόλες (αλκοόλες μεγάλου μοριακού βάρους που είναι παράγωγα του στερανίου), λιποχρωστικές (καροτενοειδή και χλωροφύλλη), τοκοφερόλες (αποτελούν την λιποδιαλυτή βιταμίνη E) βιταμίνες A και D, υδρογονάνθρακες, θεικές ενώσεις, ίχνη νερού και κατά το υπόλοιπο ποσοστό από φωσφολιπίδια ή φωσφατίδια (εστέρες που περιέχουν λιπαρά οξέα, φωσφορικό οξύ και άλλες ομάδες, συνήθως αζωτούχες).

Τα εξευγενισμένα λίπη και έλαια εξακολουθούν να περιέχουν μικρές ποσότητες ελεύθερων λιπαρών οξέων και νερού, οι οποίες έχουν σημαντική επίδραση στην αντίδραση μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων με αλκοόλες και στον διαχωρισμό των παραγόμενων εστέρων από την γλυκερίνη.

Τα τριγλυκερίδια είναι εστέρες της γλυκερίνης $[\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$: γλυκερόλη ή 1,2,3-προπανοτριόλη] με τρία μόρια λιπαρών οξέων (ακόρεστων ή κορεσμένων). Αν και τα τρία μόρια προέρχονται από το ίδιο λιπαρό οξύ, τα τριγλυκερίδια λέγονται απλά, διαφορετικά μεικτά. Στην φύση σχεδόν όλα τα τριγλυκερίδια περιέχουν μίγμα λιπαρών οξέων εστεροποιημένων με γλυκερίνη, δηλαδή είναι μεικτά τριγλυκερίδια. Στην εικόνα 2.1 που ακολουθεί φαίνεται η χημική δομή ενός τυπικού μεικτού τριγλυκεριδίου.

Πρέπει να σημειωθεί ότι, τα λιπαρά οξέα που συμμετέχουν στην παραπάνω δομή, είναι κατά κανόνα ευθείας αλύσου και αρτίου αριθμού ατόμων άνθρακα από 4 έως 24. Τα επικρατέστερα είναι το στεατικό, το ελαϊκό, το λινελαϊκό, το παλμιτικό και το λινολενικό.

Εικόνα 2.1: Δομή του μορίου ενός τυπικού τριγλυκεριδίου



Στα μονογλυκερίδια και στα διγλυκερίδια, μόνο μία ή δυο αντίστοιχα ομάδες υδροξυλίου της γλυκερίνης είναι εστεροποιημένες με λιπαρά οξέα. Η κατανομή των λιπαρών οξέων έχει αποδειχθεί ότι, διαφέρει ανάλογα με τη φύση του λίπους ή του ελαίου και έχει σχέση με τα ενζυμικά συστήματα των κυττάρων του φυτού ή του ζώου από το οποίο προέρχεται. Έτσι, στα ζωικά λίπη τα κορεσμένα λιπαρά οξέα βρίσκονται κατά προτίμηση στο μεσαίο άτομο άνθρακα, ενώ στα φυτικά στα ακραία άτομα άνθρακα. Η αναλογία κορεσμένων και ακόρεστων λιπαρών οξέων έχει σχέση με την προέλευση του λιπαρού σώματος [9].

Τυπικές συστάσεις φυτικών ελαίων, που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή βιοντίζελ, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2. Στον Πίνακα 2.1 δίνονται μερικά στοιχεία για το πλέον χρησιμοποιούμενο ζωικό λίπος στην παραγωγή βιοντίζελ, το βοδινό λίπος (beef tallow).

Πίνακας 2.1: Σύσταση ακατέργαστου βοδινού λίπους

Σύσταση σε λιπαρά οξέα	% κ.β
Μυριστικό	2-1
Παλμιτικό	24-37
Στεατικό	14-29
Ελαϊκό	40-50
Λινολενικό	1-5

Πίνακας 2.2: Τυπική κατά βάρος περιεκτικότητα (%) των τριγλυκεριδίων των φυτικών ελαίων σε λιπαρά οξέα

<i>Έλαιο</i>	<i>12:0</i>	<i>14:0</i>	<i>16:0</i>	<i>18:0</i>	<i>20:0</i>	<i>22:0</i>	<i>24:0</i>	<i>18:1</i>	<i>22:1</i>	<i>18:2</i>
Αραβοσιτέλαιο	0	0	12	2	ίχνη	0	0	25	0	ίχνη
Βαμβακέλαιο	0	0	28	1	0	0	0	13	0	0
Κραμβέλαιο	0	0	2	1	2	1	1	19	59	7
Λινέλαιο	0	0	5	2	0	0	0	20	0	55
Φυστικέλαιο	0	0	11	2	1	1	1	48	0	1
Έλαιο	0	0	3	1	0	0	0	64	0	8
Γογγυλόσπορου										
Αραχιδέλαιο	0	0	9	2	0	0	0	12	0	0
Αραχιδέλαιο	0	ίχνη	5	2	ίχνη	0	0	79	0	0
ΗΟ										
Σησαμέλαιο	0	0	13	4	0	0	0	53	0	0
Σογιέλαιο	0	0	12	3	0	0	0	23	0	6
Ηλιέλαιο	0	0	6	3	0	0	0	17	0	0
Φοινικέλαιο	0,1	1	42,8	4,5	0	0	0	40,5	0	0,2
Καρυδέλαιο	46,5	19,2	9,8	3	0	0	0	6,9	0	0
Φυτικό Λίπος	0,1	2,8	23	19,4	0	0	0	42,4	0	0,9
Λαρδί	0,1	1,4	23,6	14,2	0	0	0	44,2	0	0,4

2.4: Πηγές πρώτων υλών

Οι τυπικές πρώτες ύλες του βιοντίτζελ είναι έλαιο σιναπόσπορων, έλαιο canola, σογιέλαιο, ηλιέλαιο και φοινικέλαιο. Το βοδινό κρέας, το ζωικό λίπος και το μαγειρικό λάδι είναι επίσης πηγές πρώτων υλών.

Υπάρχουν διάφορες άλλες πηγές βιοντίτζελ: το αμύγδαλο, το κριθάρι, η camelina, η καρύδα, η κόπρα (ψίχα ινδοκάρυδου), το έλαιο ψαριών, η αραχίδα, τα φυτά jatropha και karamja, η δάφνη, η βρώμη, το rīquī, ο παπαρουνόσπορος, το ρύζι, ο λαστιχόσπορος, το σουσάμι, το σόργο, ο σπόρος καπνών και ο σίτος.

Επίσης τελευταίες επιστημονικές μελέτες χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη, για την παραγωγή βιοντίζελ, μικροφύκη με την ονομασία άλγη [10].

Τα φυτικά έλαια είναι ανανεώσιμα καύσιμα. Πρόσφατα έχουν γίνει ελκυστικότερα λόγω των περιβαλλοντικών οφελών τους και του γεγονότος ότι προέρχονται από ανανεώσιμους πόρους. Είναι μια ανανεώσιμη και ενδεχομένως ανεξάντλητη πηγή ενέργειας, με ενεργειακό περιεχόμενο όμοιο με αυτό των καυσίμων ντίζελ.

Διάφορα έλαια ήταν σε χρήση σε διαφορετικές χώρες, ως πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντίζελ εξαιτίας της διαθεσιμότητάς τους. Το σογιέλαιο χρησιμοποιείται συνήθως στις Η.Π.Α και το έλαιο σιναπόσπορων χρησιμοποιείται σε πολλές ευρωπαϊκές χώρες για την παραγωγή βιοντίζελ, ενώ το έλαιο καρύδων και τα φοινικέλαια χρησιμοποιούνται στην Μαλαισία και την Ινδονησία. Στην Ινδία και τη Νοτιοανατολική Ασία, τα δέντρα *jatropha*, *karanja* και *mahua* χρησιμοποιούνται ως σημαντική πηγή καυσίμων. Για την Ελλάδα όμως ξεχωρίζουν το βαμβακέλαιο, το ηλιέλαιο, το ελαιόλαδο, τα τηγανισμένα λάδια, ο καπνόςπορος, ο ντοματόςπορος, η ελαιοκράμβη, το σογιέλαιο.

Τα συνηθέστερα εξεταζόμενα ζωικά λίπη περιλαμβάνουν εκείνα που προέρχονται από πουλερικά, το βοδινό και το χοιρινό λίπος [11].

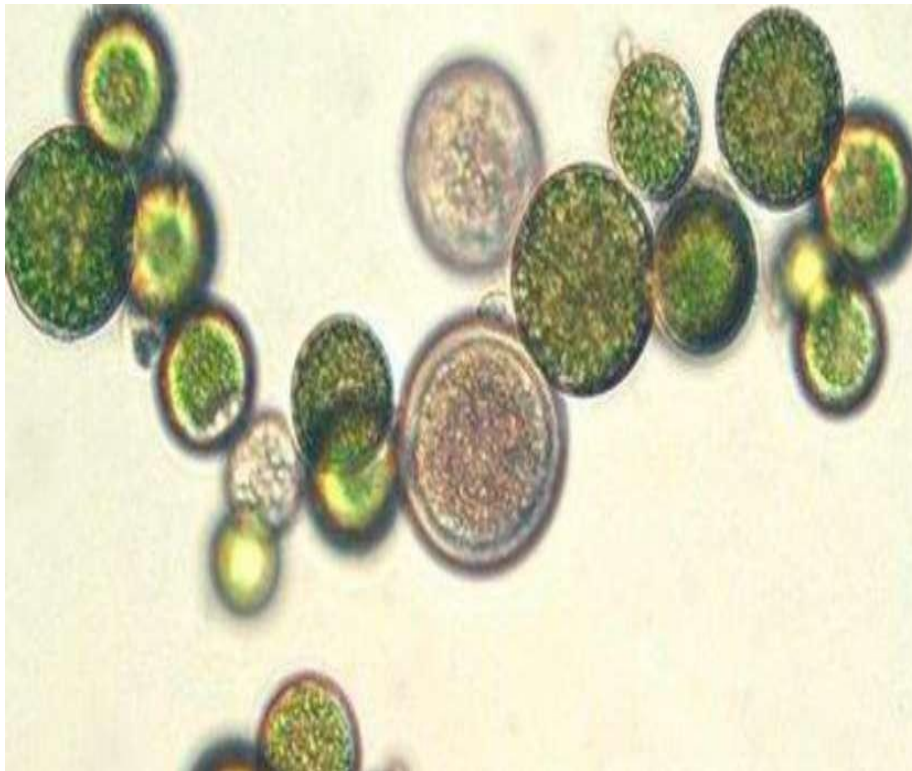
Τα μονοκύτταρα μικροφύκη κυρίως των γενών *Chlorela*, *Botryococcus*, *Dunaliella*, *Nannochloropsis*, κ.ά, έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν στα κύτταρά τους πολύτιμες χημικές ουσίες (προϊόντα φωτοσύνθεσης) σε μεγάλες ποσότητες, που φθάνουν το 70% του ξηρού βάρους τους. Οι αποδόσεις τους σε φυτικά λάδια ανά τέσσερα στρέμματα γής (acre), με την καλλιέργειά τους σε ειδικούς βιοαντιδραστήρες υπό ελεγχόμενες συνθήκες ανάπτυξης, με χορήγηση διοξειδίου του άνθρακα (αέριο θερμοκηπίου) και ειδικών αλάτων διατροφής, φαίνονται στον Πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3: Αποδόσεις πρώτων υλών σε φυτικά λάδια ανά τέσσερα στρέμματα γης

<i>Πρώτη Ύλη</i>	<i>Απόδοση Ανά acre</i>
Σόγια	75 λίτρα
Jatropha	765 λίτρα
Φοινικέλαιο	2400 λίτρα
Άλγη	37850-56780 λίτρα

Η εντυπωσιακή παραγωγική ικανότητα των φυκών οφείλεται στο γεγονός ότι διπλασιάζουν τη μάζα τους κάθε 24 ώρες και έτσι παίρνουμε 365 σοδειές αντί μιας σοδειάς το χρόνο που έχουμε με τα κλασσικά ενεργειακά φυτά. Τα μικροφύκη που φωτοσυνθέτουν, είναι μονόδρομος για την υποκατάσταση του ορυκτού πετρελαίου, που σχηματίστηκε πριν εκατομμύρια χρόνια, από παρόμοια είδη φυκών και άλλων φυτών από την ίδια τη φύση. Η μοντέρνα βιοτεχνολογία κάνει σε ώρες, ότι έκανε η φύση σε αμέτρητους αιώνες.

Εικόνα 2.2: Άλγη



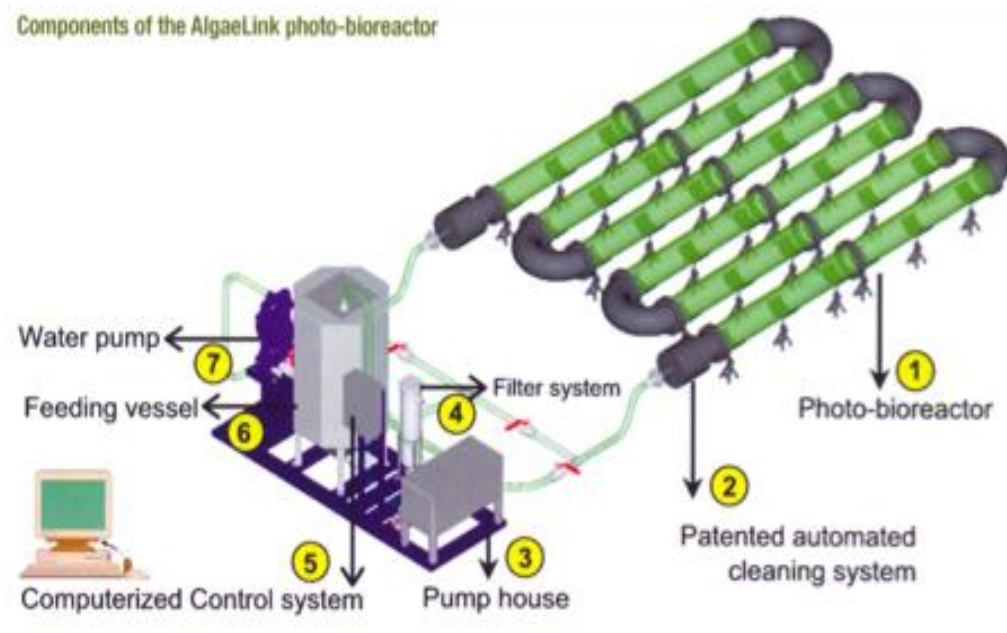
Για την φωτοσυνθετική παραγωγή βιομάζας από τα φύκη απαιτούνται: ηλιακό φως, διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), νερό και ανόργανα συστατικά, όπως άζωτο, φώσφορος, σίδηρος και άλλα ιχνοστοιχεία. Οι βέλτιστες θερμοκρασίες κυμαίνονται από 20–30 °C.

Δεδομένου ότι η βιομάζα των μικροφυκών περιέχει περίπου 50% άνθρακα (επί ξηρού βάρους), για την παραγωγή 100 τόνων βιομάζας μικροφυκών απαιτούνται (απορροφούνται) 183 τόνοι CO₂, που χορηγούνται κατά τη διάρκεια της ημέρας (φωτοσύνθεση). Το παραγόμενο κατά τη φάση της φωτοσύνθεσης οξυγόνο απομακρύνεται (συλλέγεται), ώστε να μη σημειώνονται υπερβολικές συγκεντρώσεις, που μπορούν να γίνουν τοξικές.

Οι «κλειστοί» φωτοβιοαντιδραστήρες επιτρέπουν την επιτυχή καλλιέργεια επιλεγμένων ειδών μικροφυκών, είτε μεμονωμένων, είτε ομάδων ειδών, που αποδίδουν βιομάζες με περιεκτικότητες σε π.χ. φυτικό λάδι για παραγωγή βιοντίζελ, της τάξεως του 50-65% του ξηρού βάρους. Ο διπλασιασμός της βιομάζας γίνεται σε 24 ώρες, οπότε επιτυγχάνεται μια συγκομιδή κάθε ημέρα. Οι πλέον παραγωγικοί είναι οι κυλινδρικοί φωτοβιοαντιδραστήρες, οι οποίοι αποτελούνται από μία διάταξη διάφανων σωληνώσεων, όπου το ηλιακό φως «συλλέγεται» από τα φωτοσυνθετικά μικροφύκη, τα οποία με τα θρεπτικά άλατα και το CO₂ που τους παρέχονται, σχηματίζουν φυτικά λάδια. Η βιομάζα του 24ώρου συλλέγεται με χρήση ειδικών μικρο-φίλτρων, σε συνδυασμό με υπερφυγοκέντρηση, υπό μορφή υδαρούς «πάστας». Η «πάστα» αποδίδει το φυτικό λάδι με πίεση κατά 70%, ενώ το υπόλοιπο 30% εξάγεται με εκχύλιση (εξάνιο).

Το στερεό κέικ που μένει είναι άριστη ζωοτροφή, με πάρα πολλές βιταμίνες, ιχνοστοιχεία και άλλα θρεπτικά στοιχεία, με σημερινή εμπορική αξία στην ευρωπαϊκή ένωση 1.5-2.5 Ευρώ/κιλό. Ο προσανατολισμός των κυλινδρικών φωτοβιοαντιδραστήρων γίνεται έτσι, ώστε να μεγιστοποιείται η ηλιακή ενέργεια, που θα αξιοποιηθεί φωτοσυνθετικά από τα μικροφύκη, ενώ το έδαφος κάτω από αυτούς βάφεται λευκό ώστε να συνεισφέρει φωτόνια εξ ανακλάσεως. Μια ειδική ζώνη αποκατάστασης της ισορροπίας των αερίων της φωτοσύνθεσης (O₂ και CO₂), με ειδικούς αισθητήρες, διατηρεί την επιθυμητή ισορροπία των αερίων εντός του κλειστού κυκλώματος του βιοαντιδραστήρα. Για τη διατήρηση της επιθυμητής θερμοκρασίας για μέγιστη φωτοσύνθεση, οι μονάδες διαθέτουν συστήματα ψύξης, είτε με γεωθερμική ψύξη, είτε με τοποθέτηση «εναλλακτών θερμότητας» (heat exchangers). Ένα τυπικό διάγραμμα ροής παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.3.

Εικόνα 2.3: Τυπικό διάγραμμα ροής, παραγωγής βιοντίζελ από άλγη



Τα μικροφύκη μπορούν να καλλιεργηθούν και σε ανοικτά συστήματα επιμηκών αβαθών λιμνών. Όμως οι αποδόσεις σε φυτικό λάδι είναι 30-50 φορές μικρότερες, δημιουργούνται πολλά προβλήματα από βροχές και επιμολύνσεις μέσω αέρα, εντόμων κλπ. με ανεπιθύμητα είδη φυκών, ακόμα και τοξικών.

Το βιοντίζελ που θα παραχθεί από φυτικά λάδια μικροφυκών πρέπει να πληρεί τις προδιαγραφές (**EN 14214**) που έχει θέσει η Ε.Ε.. Αναλύσεις λαδιών μικροφυκών έχουν δείξει ότι, η σύνθεση των λιπαρών οξέων τους είναι παρόμοια με τη σύνθεση του σογιέλαιου. Η διαφορά τους συνίσταται στην ύπαρξη μερικών πολυακόρεστων ενώσεων με τέσσερεις διπλούς δεσμούς. Η αντιμετώπιση ενός τέτοιου προβλήματος, είναι εύκολη μέσω της γνωστής μεθόδου της υδρογόνωσης.

Το κόστος παραγωγής φυτικών λαδιών από μικροφύκη είναι ανταγωνιστικό του κόστους όλων των χρησιμοποιούμενων σπορέλαιων (φοινικέλαια, ηλιέλαια, κραμβέλαια, βαμβακέλαια, κλπ). Ο βασικός λόγος είναι ότι στα μικροφύκη δημιουργείται μία σοδειά ανά 24 ώρες και όχι μία σοδειά το έτος, όπως στα κλασσικά σπορέλαια.

Μεγαλύτερο κόστος υπάρχει στις μικρές μονάδες παραγωγής, το οποίο μειώνεται πάρα πολύ στις μεγάλες μονάδες, που παράγουν άνω των 10 τόνων ξηρής ουσίας την ημέρα. Επιπλέον το λάδι που παράγεται από το κέικ, αποφέρει σημαντικά έσοδα, πωλούμενο ως συμπλήρωμα διατροφής των ζώων, όπως προαναφέρθηκε.

Η διεθνής επιστημονική κοινότητα έχει αποδείξει ότι, η παραγωγή βιοντίζελ από μικροφύκη, είναι η μόνη ανανεώσιμη πηγή παραγωγής βιοντίζελ, που μπορεί να ανταγωνιστεί με επιτυχία τα ορυκτά καύσιμα [11], [10].

2.5: Παρασκευή βιοντίζελ και κόστος παραγωγής του

2.5.1: Παρασκευή Βιοντίζελ

2.5.1.1: Εισαγωγή

Η αποτυχία της χρήσης των καθαρών λιπών και ελαίων ως καύσιμα σε ντιζελοκινητήρες ήταν αποτέλεσμα της δομής και των χαρακτηριστικών τους, τα οποία διέφεραν κατά πολύ από το κλασσικό πετρελαϊκό ντίζελ. Έτσι, έγιναν σημαντικές προσπάθειες προς την κατεύθυνση της δημιουργίας παραγώγων των φυτικών ελαίων, που να προσεγγίζουν τις ιδιότητες και την απόδοση του πετρελαϊκού ντίζελ και να μην παρουσιάζουν τα μειονεκτήματα της απευθείας χρήσης των ελαίων. Με βάση τα παραπάνω, διαμορφώθηκαν κάποιες μεθοδολογίες για την μετατροπή των φυτικών ελαίων σε κατάλληλα παράγωγα, οι οποίες αναφέρονται στην συνέχεια, δίνοντας βέβαια έμφαση στην πλέον εφαρμόσιμη, τη μετεστεροποίηση.

2.5.1.2: Πυρόλυση (θερμική διάσπαση)

2.5.1.2.1: Γενικά

Ως πυρόλυση αναφέρεται η χημική μεταβολή, που προκαλείται σε μια ένωση μετά από θέρμανση με ή χωρίς καταλύτη, απουσία αέρα (οξυγόνου). Περιλαμβάνει διάσπαση χημικών δεσμών και αποδίδει μικρά μόρια. Χαρακτηρίζεται από την πολυπλοκότητα των μηχανισμών αντίδρασης αλλά και από την ποικιλία των προϊόντων.

Πολλές έρευνες έχουν γίνει για την πυρόλυση τριγλυκεριδίων προς προϊόντα κατάλληλα για κινητήρες ντίζελ. Αυτές διερεύνησαν την επίδραση της θερμοκρασίας και την χρήση καταλυτών (άλατα μετάλλων), ως προς το είδος των προϊόντων που προκύπτουν, με απώτερο σκοπό πάντα οι παραφίνες να είναι παρόμοιες με αυτές που περιέχονται στα πετρελαϊκά καύσιμα.

Η πρώτη ύλη μπορεί να είναι φυτικό έλαιο, ζωικό λίπος, μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων ή φυσικό λιπαρό οξύ. Τα προϊόντα της θερμικής διάσπασης περιλαμβάνουν αλκάνια, αλκένια, αλκαδιένια, αρωματικούς υδρογονάνθρακες και καρβοξυλικά οξέα. Βέβαια, η σύσταση των προϊόντων εξαρτάται από την σύσταση του ελαίου που χρησιμοποιήθηκε.

Όταν χρησιμοποιείται φυτικό έλαιο έχουμε ουσιαστικά θερμική διάσπαση των περιεχομένων τριγλυκεριδίων. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο εξοπλισμός για την πυρόλυση είναι ακριβώς για μέτριες παραγωγές. Ένα σημείο στο οποίο η πυρόλυση παρουσιάζει πλεονεκτήματα, είναι ότι λόγω της απομάκρυνσης του περιεχομένου οξυγόνου κατά την θερμική κατεργασία, προκύπτουν προϊόντα που είναι χημικά παρόμοια με το πετρελαϊκό ντίζελ. Για τον ίδιο όμως λόγο, η πυρόλυση εμφανίζει το μειονέκτημα της απώλειας των όποιων περιβαλλοντικών ωφελειών προκύπτουν από τη χρήση ενός οξυγονωμένου καυσίμου.

2.5.1.2.2: Μηχανισμός

Ο μηχανισμός της θερμικής διάσπασης των ελαίων είναι αρκετά πολύπλοκος εξαιτίας της δομής και της δραστηριότητας των περιεχομένων μεικτών τριγλυκεριδίων. Γενικά, η θερμική διάσπαση τέτοιων μορίων ακολουθεί συνήθως το μηχανισμό των ελεύθερων ριζών, ο οποίος πιθανά εξηγεί την σύνθεση αλκανίων, αλκενίων, αλκαδιενίων, αρωματικών υδρογονανθράκων και καρβοξυλικών οξέων, από την πυρόλυση των τριγλυκεριδίων.

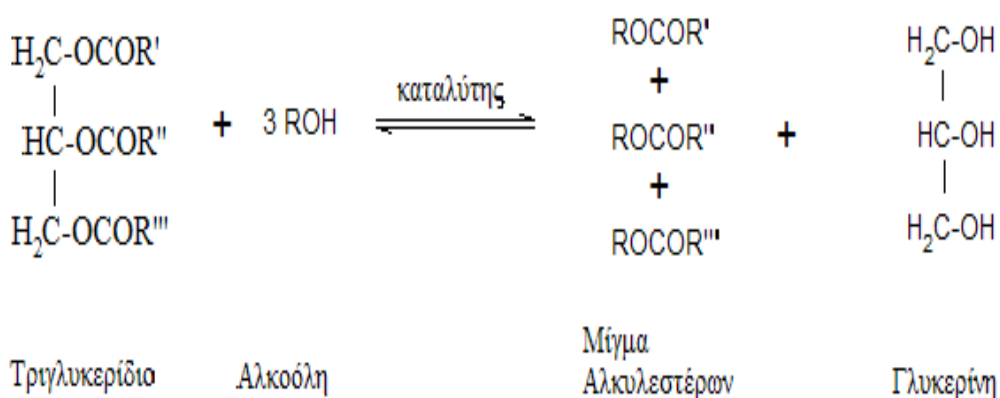
2.5.1.2.3: Ιδιότητες

Όσον αφορά την καταλληλότητα των προϊόντων της πυρόλυσης των φυτικών ελαίων για χρήση σε ντιζελοκινητήρα, πρέπει να σημειωθεί ότι έχουν γίνει δοκιμές μόνο μικρής διάρκειας. Έχει παρατηρηθεί ότι, εμφανίζουν αποδεκτές τιμές περιεκτικότητας σε θείο, νερό και υπόστημα. Όμως παρουσιάζουν τιμές εκτός των αποδεκτών ορίων για την τέφρα, το ανθρακούχο υπόλειμμα και τις ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το ιξώδες τους, αν και είναι μειωμένο σε σχέση με αυτό των φυτικών ελαίων, δεν χαρακτηρίζεται ως αποδεκτό, ενώ ο αριθμός κετανίου είναι αυξημένος σε σχέση με αυτόν των φυτικών ελαίων, όχι όμως στα επίπεδα του πετρελαϊκού ντίζελ.

2.5.1.3: Μετεστεροποίηση

Μετεστεροποίηση ή αλκοόλυση (transesterification/alcoholysis) είναι η αντίδραση ενός τριγλυκεριδίου με μια αλκοόλη προς σχηματισμό εστέρων και γλυκερίνης. Ουσιαστικά έχουμε διάσπαση ενός μορίου τριεστέρα της γλυκερίνης (τριγλυκερίδιο) σε τρία μόρια μονοεστέρων της αλκοόλης, που χρησιμοποιήθηκε (συνήθως μεθανόλη). Πρέπει να τονιστεί ότι πρόκειται για *αμφίδρομη αντίδραση*, οπότε καταλήγει σε *χημική ισορροπία*. Στην Εικόνα 2.4 φαίνεται η παραπάνω αντίδραση στην γενική της μορφή.

Εικόνα 2.4: Γενική μορφή αντίδρασης μετεστεροποίησης



2.5.1.3.1: Μεταβλητές της διεργασίας της μετεστεροποίησης

Οι σημαντικότεροι παράγοντες, που επηρεάζουν την ταχύτητα και την απόδοση της αντίδρασης της μετεστεροποίησης είναι οι ακόλουθοι:

- Το είδος της αλκοόλης που χρησιμοποιείται και η αναλογία προς το έλαιο
- Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση
- Ο τύπος του χρησιμοποιούμενου καταλύτη και η συγκέντρωσή του
- Η καθαρότητα των αντιδρώντων (περιεχόμενα ελεύθερα λιπαρά οξέα και υγρασία)
- Η ανάμιξη (mixing intensity)

2.5.1.3.2: Αλκοόλη και μοριακή αναλογία

Οι αλκοόλες, που χρησιμοποιούνται κατά την αντίδραση της μετεστεροποίησης είναι πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς μονοσθενείς αλειφατικές που έχουν από 1 έως 8 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Οι συνηθέστερες είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη, η προπανόλη και η βουτανόλη (οι αντίστοιχες αντιδράσεις αναφέρονται ως μεθανόλυση, αιθανόλυση κλπ.). Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί μίγμα αλκοολών. Η στοιχειομετρικά απαιτούμενη μοριακή αναλογία αλκοόλης προς τριγλυκερίδια είναι 3:1, όμως στην πράξη χρησιμοποιείται περίσσεια αλκοόλης για να μετατοπιστεί η χημική ισορροπία προς τα προϊόντα και έτσι να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απόδοση. Η ακριβής μοριακή αναλογία, στην οποία μεγιστοποιείται η απόδοση, διαφοροποιείται ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη. Έτσι για όξινους καταλύτες η εν λόγω αναλογία φτάνει ακόμη και 30:1, ενώ για βασικούς αρκεί 3,3:1-6:1, ανάλογα με την χρησιμοποιούμενη μέθοδο (μετεστεροποίηση).

2.5.1.3.3: Θερμοκρασία

Ο ρυθμός της αντίδρασης επηρεάζεται έντονα από την θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση. Αντίθετα, η απόδοση της αντίδρασης (βαθμός μετατροπής) δεν επηρεάζεται από την θερμοκρασία.

Έτσι, αν της δοθεί αρκετός χρόνος η αντίδραση θα προχωρήσει σχεδόν μέχρι την ισορροπία ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Η θερμοκρασία, στην οποία πραγματοποιείται η μετεστεροποίηση, διαφέρει ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη, την χρησιμοποιούμενη αλκοόλη και το χρησιμοποιούμενο έλαιο. Ειδικότερα, αν πρόκειται για ενζυμική αντίδραση, δηλαδή αν χρησιμοποιηθεί βιολογικός καταλύτης, η θερμοκρασία της αντίδρασης δεν πρέπει να ξεπεράσει τους 45-50 °C ώστε να διατηρείται η πρωτεϊνική φύση του ενζύμου.

2.5.1.3.4: Καταλύτης

Οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες κατηγοριοποιούνται σε όξινους, βασικούς (αλκαλικούς) και σε ένζυμα (βιολογικούς). Ανάλογα κατηγοριοποιούνται και οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης σε όξινα, βασικά και ενζυμικά (βιοτεχνολογικές) καταλυόμενες. Πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχουν και περιπτώσεις μη καταλυόμενης μετεστεροποίησης.

Οι πιο συνηθισμένοι όξινοι καταλύτες είναι το θειϊκό οξύ (H_2SO_4), το φωσφορικό οξύ (H_3PO_4), το υδροχλωρικό οξύ (HCL) και θειϊκά οργανικά οξέα. Αντίστοιχα οι συνηθέστεροι βασικοί καταλύτες είναι το υδροξείδιο του καλίου (KOH), το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), το μεθοξείδιο του καλίου (KOCH_3), το μεθοξείδιο του νατρίου (NaOCH_3) και γενικά τα αλκοξείδια του νατρίου και του καλίου (ROK , RONa).

Όσον αφορά τα ένζυμα, αυτά που χρησιμοποιούνται στην μετεστεροποίηση, υπάγονται στη γενικότερη κατηγορία των λιπασών και δρουν τόσο σε συστήματα με διαλύτη (συνήθως n-εξάνιο) όσο και σε συστήματα χωρίς διαλύτη (όπου τον ρόλο του διαλύτη παίζει η χρησιμοποιούμενη αλκοόλη). Η ενζυμική αντίδραση μετεστεροποίησης ακολουθεί την κινητική του Michaelis-Menten. Τα ένζυμα, ως καταλύτες, παρέχουν αποδόσεις αντίστοιχες με αυτές των αλκαλικών καταλυτών, υστερούν όμως στον ρυθμό αντίδρασης.

2.5.1.3.5: Καθαρότητα των αντιδρώντων - Περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και σε υδατικό περιεχόμενο

Οι διάφορες ενώσεις που υπάρχουν μέσα στο έλαιο επηρεάζουν την απόδοση της αντίδρασης. Έτσι, υπό της ίδιας συνθήκες αντίδρασης, ακατέργαστα έλαια δίνουν αποδόσεις της τάξεως του 67-84%, ενώ τα επεξεργασμένα έλαια δίνουν 94-97%. Για παράδειγμα τα περιεχόμενα ελεύθερα λιπαρά οξέα μπορεί να αντιδράσουν με το βασικό καταλύτη (οπότε απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα αυτού) ή να υδρολυθούν παρουσία ενζυμικού καταλύτη, ειδικά αν το υδατικό περιεχόμενο είναι σχετικά υψηλό. Επίσης αν το υδατικό περιεχόμενο είναι σχετικά υψηλό προκαλείται σχηματισμός σάπωνων, ο οποίος καταναλώνει τον καταλύτη, μειώνει την αποτελεσματικότητά του, αυξάνει το ιξώδες και κάνει πιο δύσκολο τον διαχωρισμό της γλυκερίνης. Γενικά, το περιεχόμενο έλαιο πρέπει να έχει οξύτητα μικρή και να είναι άνυδρο, εκτός από την περίπτωση της ενζυμικής κατάλυσης, οπότε απαιτείται ένα ποσοστό υγρασίας για να διατηρεί το ένζυμο την ενεργότητά του.

2.5.1.3.6: Ανάμιξη

Κατά την αντίδραση της μετεστεροποίησης, πολλές φορές τα αντιδρώντα σχηματίζουν δύο μη αναμίξιμες φάσεις (εξαίρεση αποτελεί η ενζυμική μετεστεροποίηση σε διαλύτη εξάνιο, στο οποίο διαλύεται τόσο το έλαιο όσο και η αλκοόλη). Τότε η αντίδραση ελέγχεται από τον ρυθμό μεταφοράς μάζας μεταξύ των φάσεων (διάχυση) και συνεπώς έχουμε χαμηλό ρυθμό αντίδρασης. Καθώς σχηματίζονται οι μεθυλεστέρες, δρουν ως κοινοί διαλύτες για τα αντιδρώντα και έτσι δημιουργείται μία φάση. Από την στιγμή από την οποία σχηματίζεται μια φάση, η ταχύτητα της αντίδρασης καθίσταται ικανοποιητική, όσο όμως έχουμε δύο φάσεις είναι πολύ μικρή. Γι' αυτόν το λόγο, χρησιμοποιείται συνήθως ανάδευση για να επιταχυνθεί η ανάμιξη.

2.5.1.3.7: Κινητική και μηχανισμός της αντίδρασης μετεστεροποίησης

Στην Εικόνα 2.4 παρατέθηκε η ολική αντίδραση της μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων. Ο μηχανισμός αντίδρασης πιστεύεται ότι αποτελείται από τρεις διαδοχικές και αντιστρεπτές αντιδράσεις, δηλαδή τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο της αντίδρασης γίνεται μετατροπή των τριγλυκεριδίων (TG) σε διγλυκερίδια (DG). Στο δεύτερο στάδιο, γίνεται μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε μονογλυκερίδια (MG) και τέλος κατά το τρίτο στάδιο, γίνεται μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε γλυκερίνη. Σε όλα τα στάδια αποδίδεται από ένα μόριο μεθυλεστέρα.

Όσον αφορά την κινητική της αντίδρασης μετεστεροποίησης στην αρχή ο ρυθμός είναι χαμηλός (για τους λόγους που προαναφερθήκαν παραπάνω), στην συνέχεια μεγαλώνει και φτάνει σε υψηλές τιμές ενώ πριν την ολοκλήρωση της αντίδρασης χαμηλώνει πάλι. Έχουν παρατηρηθεί κινητικές διάφορων τάξεων. Η τάξη της αντίδρασης διαφοροποιείται, ανάλογα με τις συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση, τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη και την μοριακή αναλογία αλκοόλης ελαίου. Οι κινητικές σταθερές είναι γενικά πολύ μεγαλύτερες για αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση, από ότι για όξινα καταλυόμενη και αυξάνουν όταν αυξάνεται η χρησιμοποιούμενη ποσότητα καταλύτη. Οι ενέργειες ενεργοποίησης E_a κυμαίνονται συνήθως από 8 έως 10 kcal/mol.

2.5.1.3.8: Τεχνολογίες μετεστεροποίησης

Διάφορες τεχνολογίες είναι αυτή την στιγμή διαθέσιμες και εφαρμόζονται στη βιομηχανική παραγωγή βιοντίζελ παγκοσμίως. Καθεμία από αυτές είναι κατοχυρωμένη με διαφορετική ονομασία. Οι σημαντικότερες από αυτές είναι οι Ιταλικές Novamont, Ballestra, Lurgi, η Γαλλική IFP και οι Γερμανικές Henkel και AIT. Στις περισσότερες από αυτές χρησιμοποιείται αλκαλικός καταλύτης και περίσσεια μεθανόλης και η αντίδραση πραγματοποιείται υπό ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασία 60 έως 70 °C. Η περίσσεια μεθανόλης διαχωρίζεται με εξάτμιση, κατόπιν συμπυκνώνεται, περνάει από στήλη καθαρισμού (rectification) και ανακυκλώνεται.

Το μείγμα των προϊόντων αφήνεται να ηρεμήσει (settling) και σχηματίζονται δύο στρώματα: το υπερκείμενο με τους μεθυλεστέρες και το υποκείμενο με τη γλυκερίνη, το οποίο και διαχωρίζεται. Κατόπιν, το υπερκείμενο πλένεται για απομάκρυνση της γλυκερίνης που τυχόν κατακρατήθηκε και μετά επεξεργάζεται προς απομάκρυνση και των άλλων ακαθαρσιών.

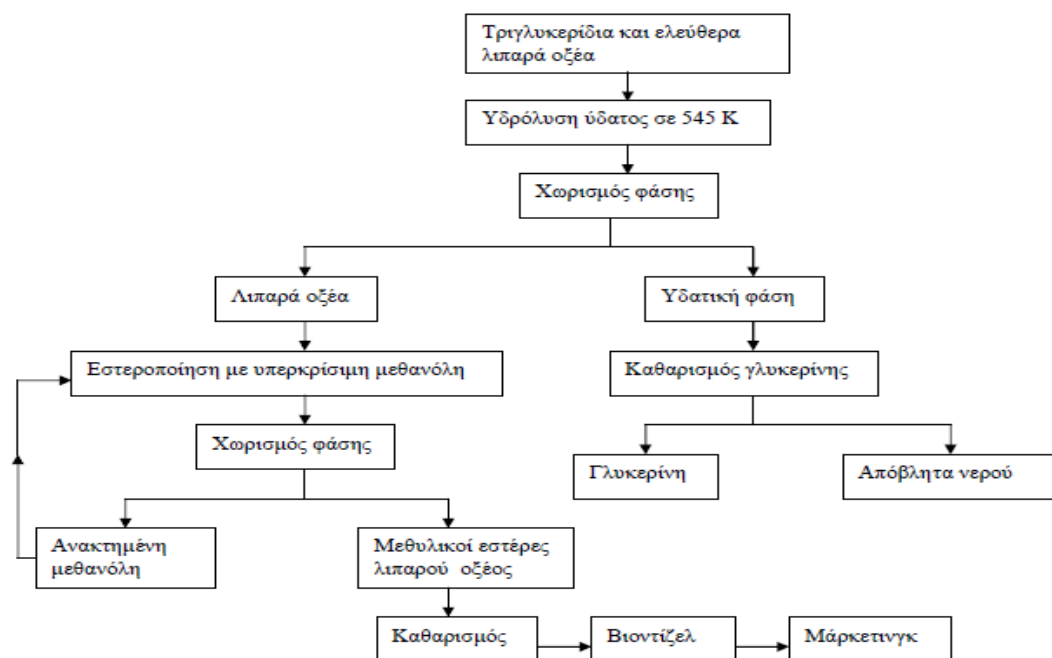
Σύμφωνα με τη μέθοδο της Henkel, η διεργασία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία 240 °C και πίεση 9000 kPa [12]. Χρησιμοποιείται περίσσεια μεθανόλης και ακατέργαστο έλαιο, τα οποία προθερμαίνονται. Η περίσσεια μεθανόλης εξατμίζεται και διοχετεύεται σε στήλη (bubble tray) για τον καθαρισμό της. Κατόπιν ανακυκλώνεται στο σύστημα. Το μίγμα των προϊόντων εισέρχεται σε διαχωριστήρα (φυγοκεντρικό συνήθως), απ' όπου λαμβάνεται γλυκερίνη καθαρότητας πάνω από 90%. Ακολούθως, οι μεθυλεστέρες τροφοδοτούνται σε αποστακτική στήλη για καθαρισμό. Αν είναι επιθυμητό μπορεί να ακολουθηθεί περαιτέρω κλασμάτωση.

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου Lurgi, η αντίδραση πραγματοποιείται υπό ατμοσφαιρική πίεση και χρησιμοποιείται εξευγενισμένο έλαιο το οποίο έχει υποστεί αποκομμίωση και μείωση της οξύτητας. Η διεργασία ολοκληρώνεται σε δυο στάδια παρουσία καταλύτη.

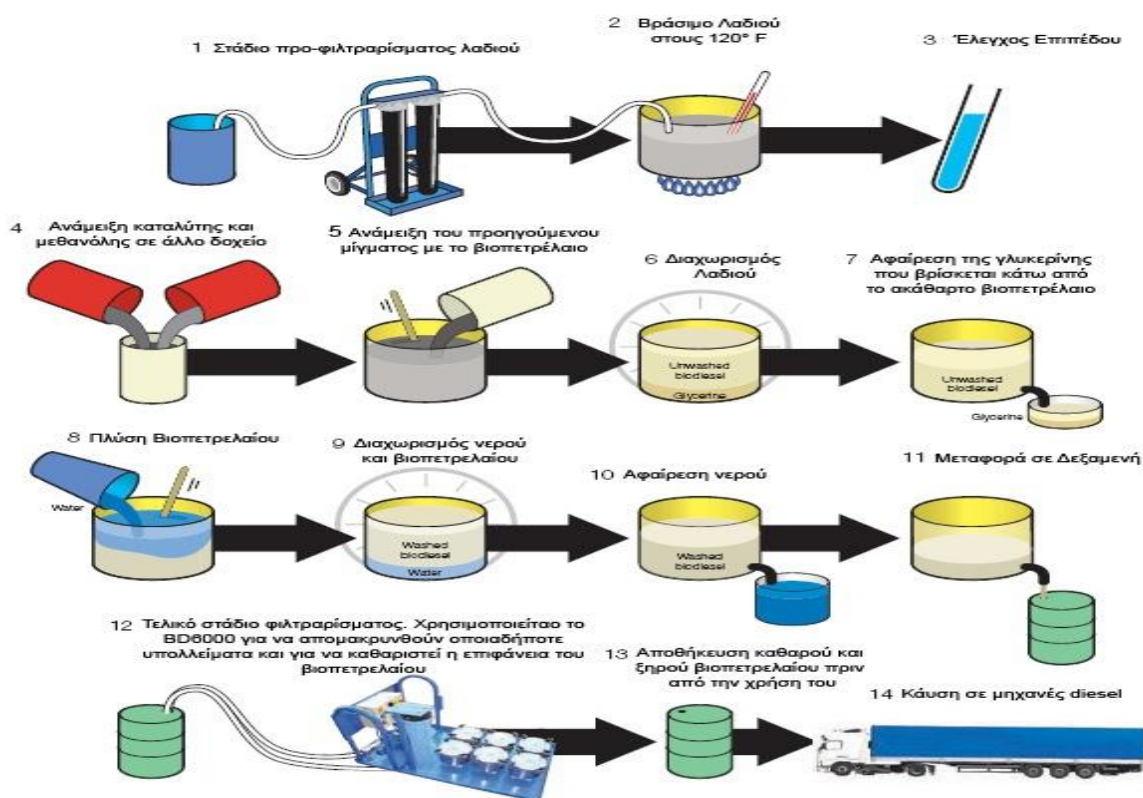
Η περίσσεια αλκοόλης και η γλυκερίνη απομακρύνονται από τους μεθυλεστέρες σε κατ' αντιρροή πύργο απορρόφησης (scrubber). Οι μεθυλεστέρες μπορούν να καθαριστούν με απόσταξη.

Τέλος στις Εικόνες 2.5-2.8 , παρουσιάζονται διάφορα διαγράμματα ροής για τη διεργασία μετεστεροποίησης φυτικών ελαίων προς μεθυλεστέρες [9].

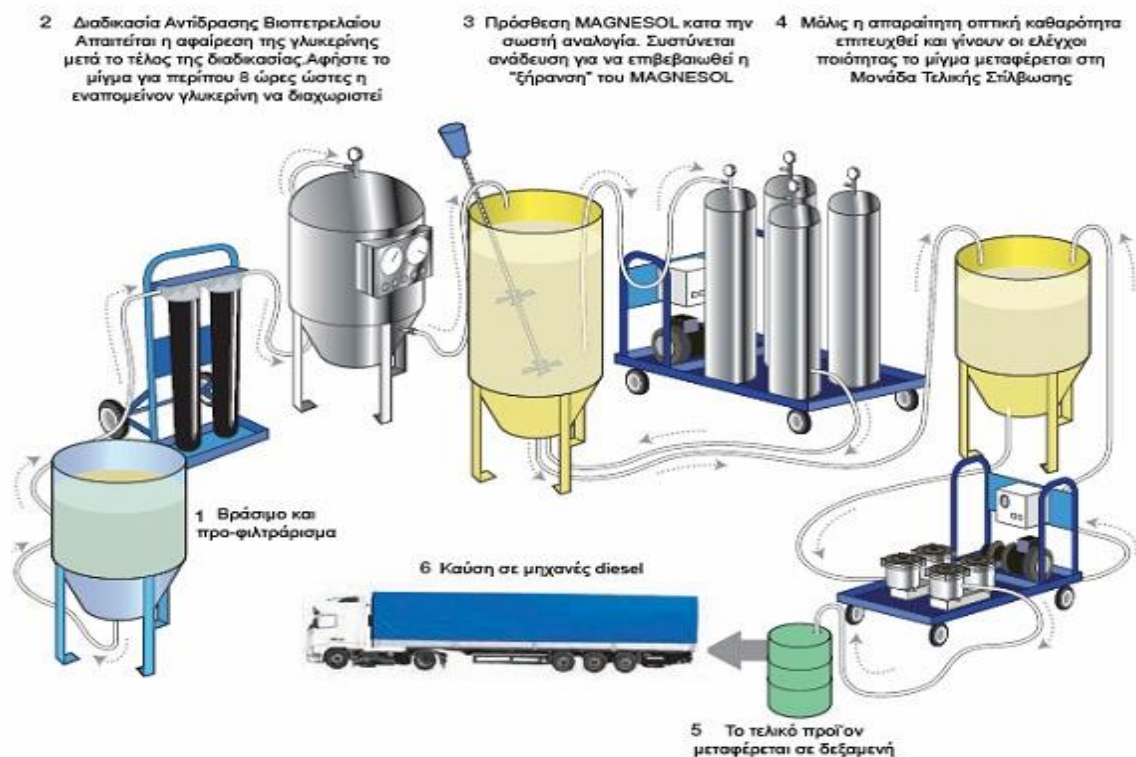
Εικόνα 2.5: Συνεχής διαδικασία παραγωγής βιοντίζελ



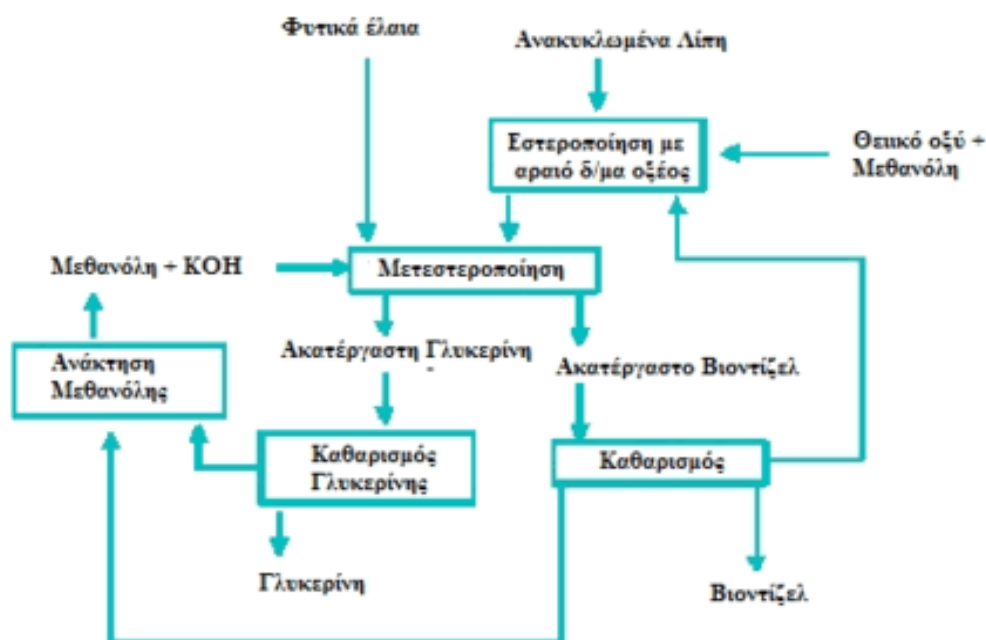
Εικόνα 2.6: Διαδικασία παραγωγής βιοντίζελ



Εικόνα 2.7: Διαδικασία παραγωγής βιοντίζελ



Εικόνα 2.8: Βασική διαδικασία μετεστεροποίησης



2.5.2: Κόστος Παραγωγής

Σχετικά με το κόστος παραγωγής του βιοντίζελ, τα δεδομένα ποικίλουν ανάλογα με την πρώτη ύλη και τη μέθοδο παραγωγής. Το βιοντίζελ από ζωικά λίπη έχει το χαμηλότερο κόστος παραγωγής που κυμαίνεται από **0,3-0,4€** ανά ισοδύναμο λίτρο πετρελαίου κίνησης. Το βιοντίζελ που παράγεται από καλλιέργειες (ελαιούχοι σπόροι) έχει αντίστοιχο κόστος **0,5-0,7 €** ενώ αναμένεται να μειωθεί μελλοντικά κατά **0,1-0,2 €**.

Το βιοντίζελ δεύτερης γενιάς που παράγεται από βιομάζα έχει προς το παρόν υψηλό κόστος παραγωγής, **0,8 €** ανά ισοδύναμο λίτρο πετρελαίου κίνησης, με το κόστος τα επόμενα χρόνια να διαμορφώνεται σε **0,6- 0,7 €**.

Το κόστος παραγωγής του βιοντίζελ στις χώρες της Ε.Ε είναι περίπου **0,5 €/l (15 €/GJ)** ενώ προβλέπεται μακροπρόθεσμα μείωσή του κατά **0,2 €/l (6 €/GJ)** συμπεριλαμβανομένης της αξίας των υποπροϊόντων του (γλυκερίνη, πίτα). Για την Ε.Ε. το παραγόμενο βιοντίζελ γίνεται ανταγωνιστικό έναντι του πετρελαίου κίνησης σε τιμές πετρελαίου περίπου 60 ευρώ ανά βαρέλι. Το κόστος παραγωγής της καλλιέργειας αντιπροσωπεύει περίπου το 80% του τελικού κόστους παραγωγής του βιοντίζελ στην Ευρώπη.

Η υψηλή τιμή του βιοντίζελ σε σχέση με το «φθηνό» ντίζελ, είναι το σημαντικότερο εμπόδιο στην ανάπτυξη της αγοράς του στις Η.Π.Α. Σήμερα το γαλόνι κοστίζει 1 \$ ακριβότερα σε σχέση με το ντίζελ κίνησης στα πρατήρια, ενώ οι συνεχώς αυξανόμενες τιμές της σόγιας δρουν αρνητικά. Σε ευρωπαϊκό επίπεδο η αγορά του βιοντίζελ, έφθασε το 2004 στα 1,52 δισ. ευρώ ,1,9 εκατ. τόνων και ρυθμό ανάπτυξης 8%. Υπάρχει προοπτική η αγορά βιοντίζελ το 2011 να φθάσει στα 8,5 δισ. Ευρώ.

Η πλέον ελπιδοφόρος προσέγγιση για τη μείωση του κόστους παραγωγής βιοντίζελ στο κοντινό μέλλον, είναι η χρησιμοποίηση πιο φτηνής πρώτης ύλης, όπως για παράδειγμα να χρησιμοποιηθούν οι ποσότητες της χαλασμένης σόγιας, το ζωικό λίπος του βοδινού και χοιρινού κρέατος, το τηγανισμένο λίπος και τα χρησιμοποιημένα λάδια εστιατορίων και άλλα παρόμοια υποπροϊόντα. Σ' αυτή την περίπτωση όμως, παρουσιάζονται προβλήματα συλλογής, αποθήκευσης και ομοιογένειας της πρώτης ύλης [13].

2.6: Εργοστάσια παραγωγής βιοκαυσίμων στην Ελλάδα

Ενδιαφέρον για την παραγωγή βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών υπάρχει σε μεγάλο βαθμό και στην Ελλάδα. Σχετικά με την εγχώρια παραγωγή βιοντίζελ το πρώτο εργοστάσιο από την εταιρεία ΕΛ.ΒΙ (Ελληνικά Βιοπετρέλαια Α.Β.Ε.Ε) στο Σταυροχώρι Κιλκίς με ετήσια δυναμικότητα 50.000 τόνους ξεκίνησε το Δεκέμβριο του 2005. Ακολούθησαν τα εργοστάσια της εταιρείας VERTOIL Α.Ε. στη Θεσσαλονίκη με ετήσια δυναμικότητα 25.000 τόνους και έναρξη παραγωγής τον Ιούλιο του 2006, της εταιρίας ΠΑΥΛΟΣ Ν.ΠΕΤΤΑΣ Α.Β.Ε.Ε. στην Πάτρα με ετήσια δυναμικότητα 45.000 τόνους και έναρξη παραγωγής τον ίδιο μήνα. Ακόμα, ξεκίνησαν να λειτουργούν τα εργοστάσια της εταιρίας AGROINVEST Α.Ε. στη Φθιώτιδα με ετήσια δυναμικότητα 200.000 τόνους και έναρξη παραγωγής το Νοέμβριο του 2006, ενώ της εταιρίας ΕΛΙΝΟΪΛ Α.Ε. στο Βόλο με ετήσια δυναμικότητα 80.000 τόνους ξεκίνησε παραγωγή το Δεκέμβριο του 2006.

Η κατασκευή του δεύτερου (εταιρείας Vertoil) και του τελευταίου (εταιρείας Elinoil) εργοστασίου χρηματοδοτήθηκε μέσω του Αναπτυξιακού Νόμου 3299/2004. Ο Νόμος αυτός ψηφίστηκε με σκοπό την ενίσχυση της επιχειρηματικότητας στην ελληνική επικράτεια, παρέχοντας κίνητρα ιδιωτικών επενδύσεων για την οικονομική ανάπτυξη και την περιφερειακή σύγκλιση.

Επίσης, στην Ελασσόνα η τοπική Ένωση Αγροτικών Συνεταιρισμών παρήγαγε δοκιμαστικά βιοντίζελ από ελαιοκράμβη, που καλλιεργούν οι αγρότες της περιοχής εγκαταλείποντας άλλες καλλιέργειες, οι οποίες πλέον δεν επιδοτούνται σημαντικά, ενώ στον Έβρο ξεκίνησε η δοκιμαστική παραγωγή καυσίμων από τεύτλα. Τέλος, στον Νομό Κοζάνης ιδρύθηκε μονάδας παραγωγής βιοντίζελ με παραγωγή 500 τόνους καυσίμου ετησίως.

Επιπροσθέτως, το 2007 ξεκίνησαν τη λειτουργία τους άλλες 8 μονάδες παραγωγής βιοντίζελ με δυναμικότητες, τρεις των 5.000 τόνων, τρεις των 11.000 τόνων, μία των 22.000 τόνων και μία των 100.000 τόνων [14].

Πίνακας 2.4: Εταιρίες παραγωγής που έλαβαν δικαιώματα πώλησης το 2007

Εταιρία	Εκτιμώμενη Δυναμικότητα (t/έτος)	Αποφορολογημένες ποσότητες 2007 (m ³)
ΕΛΒΙ (Κιλκίς)	40.000	34.000
Πέττας (Πάτρα)	50.000	31.000
Agroinvest (Φθιώτιδα)	175.000	11.500
VertOil (Θεσσαλονίκη)	35.000	9.000
ΕΛΙΝ Βιοκαύσιμα (Βόλος)	40.000	8.000
Staff Colour Energy (Λάρισα)	10.000	5.000
ΕΤΒ Βιοκαύσιμα (Αθήνα)	Εμπορική	4.000
ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ ΕΠΕ (Λαγκαδάς)	30.000	3.500
Εκκοκκιστήρια-Κλωστήρια Β. Ελλάδος (Κομοτηνή)	30.000	3.000
Βιοντίζελ (Αθήνα)	Εμπορική	2.000
Βιοενέργεια Παπαντωνίου (Ν. Μουδανιά)	10.000	1.200
DP Lubrificant SRL (Ιταλία)	Εμπορική	1.000
MILL OIL Hellas (Θεσσαλονίκη)	10.000	800
Σύνολο	420.000	114.000

2.7: Σύγκριση του Βιοντίζελ με το Συμβατικό Ντίζελ

Ως προϊόν ανανεώσιμων πηγών ενέργειας το βιοντίζελ είναι καθαρό, μη τοξικό και βιοαποικοδομήσιμο καύσιμο, δεν περιέχει αρωματικές ενώσεις και οι εκπομπές των ρυπαντών οξειδίων του θείου, μονοξειδίου του άνθρακα, άκαυστων υδρογονανθράκων και αιθάλης που προέρχονται από την καύση του στις μηχανές ντίζελ είναι πολύ χαμηλές.

Η παρουσία του θείου στα καύσιμα ευθύνεται για τα οξείδια του θείου (SO_x) στα καυσάερια, τα οποία αποτελούν έναν από τους κυριότερους ρύπους του ντίζελ. Στο βιοντίζελ η περιεκτικότητα σε θείο είναι πάρα πολύ μικρή, σχεδόν μηδενική. Επίσης, το βιοντίζελ περιέχει αρκετό οξυγόνο (περίπου 10% κ.β.), που καθιστά την καύση λιγότερο ατελή, με αποτέλεσμα η περιεκτικότητα των καυσαερίων σε μονοξείδιο του άνθρακα (CO), σε άκαυστους υδρογονάνθρακες (H/C) και σε αιθάλη να είναι πολύ μικρότερη απ' ό τι στο συμβατικό ντίζελ. Επιπλέον, η καύση του βιοντίζελ δεν αυξάνει το επίπεδο του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα (το οποίο είναι υπεύθυνο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου). Η θερμική απόδοση του Βιοντίζελ είναι περίπου 8% μικρότερη από αυτή του ντίζελ [15], [16], [17]. Όταν στον ντιζελοκινητήρα εισαχτεί ως καύσιμο το βιοντίζελ, παρατηρείται αύξηση των NO_x ρίπων, ενώ δεν συμβαίνει το ίδιο όταν χρησιμοποιείται ως καύσιμο το ντίζελ [18]. Σε άλλα επιστημονικά άρθρα παρατηρείται μείωση των NO_x όταν υπάρχει βιοντίζελ ως καύσιμο [15], [19], [20]. Η μίξη του ντίζελ με το βιοντίζελ μειώνει τους NO_x και τους SO₂ ρύπους κατά 20% [21], [22]. **Η οξείδωση είναι το μεγαλύτερο πρόβλημα του βιοντίζελ** διότι δεν μπορεί να αποθηκευτεί για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Ο πίνακας 2.5 συνοψίζει το τυπικό προφίλ εκπομπών από την καύση του καθαρού βιοντίζελ (B100), αλλά και ενός από τα πλέον συνηθισμένα μίγματά του με συμβατικό ντίζελ το οποίο αποτελείται από 20% βιοντίζελ και 80% ντίζελ (B20), χρησιμοποιώντας ως αναφορά τις εκπομπές από την καύση του πετρελαϊκού ντίζελ.

Πίνακας 2.5: Εκπομπές % για B100 και B20 σε σύγκριση με του συμβατικού ντίζελ

Εκπομπή	B100*	B20*
Μονοξείδιο του άνθρακα	-48%	-12%
Άκαυστοι υδρογονάνθρακες	-67%	-20%
Σωματίδια	-47%	-12%
Οξείδια του αζώτου	+10%	+2%
Οξείδια του Θείου	-100%	-20%
Τοξικά αέρια	-60% έως -90%	-12% έως -20%

Εκτός από το γεγονός ότι πλεονεκτεί ως ανανεώσιμο καύσιμο, το βιοντίζελ εμφανίζει παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες (Πίνακας 2.6) με το συμβατικό ντίζελ, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις έχει και καλύτερα χαρακτηριστικά από αυτό, όπως υψηλότερο σημείο ανάφλεξης (ασφαλέστερο στη χρήση), μικρότερη ποσότητα θείου, καλύτερη λιπαντική ικανότητα λόγω του οξυγόνου που περιέχει, καθώς και μεγαλύτερο αριθμό κετανίου.

Η μείωση του περιεχόμενου θείου, που επιβάλλεται στα ορυκτά καύσιμα, έχει αρνητική επίδραση στη λίπανση του κινητήρα, γιατί μειώνονται οι λιπαντικές ενώσεις του θείου. Έτσι, τα διωλιστήρια κάνουν χρήση ακριβών και ταυτόχρονα μη βιοαποικοδομήσιμων πρόσθετων για την διόρθωση της λιπαντικότητας του καυσίμου. Η προσθήκη, όμως, του βιοντίζελ στο πετρελαϊκό ντίζελ, ακόμα και σε περιεκτικότητες μικρότερες από 1% κ.β., επαναφέρει τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου, οπότε με τη χρήση του βιοντίζελ παρατείνεται η ζωή του πετρελαιοκινητήρα και τα διωλιστήρια εξοικονομούν αρκετά χρήματα. Ο μεγαλύτερος αριθμός κετανίου που παρουσιάζει το βιοντίζελ έναντι του συμβατικού ντίζελ αντισταθμίζει το γεγονός, ότι κατά την καύση του το βιοντίζελ απελευθερώνει ενέργεια μικρότερη από την ενέργεια που απελευθερώνει το συμβατικό ντίζελ.. Έτσι η απόδοση ενός πετρελαιοκινητήρα που κινείται με καθαρό βιοντίζελ κυμαίνεται τουλάχιστον στα επίπεδα του συμβατικού ντίζελ. Στον Πίνακα 2.6 συγκρίνονται οι ιδιότητες του ντίζελ με το βιοντίζελ.

Πίνακας 2.6: Σύγκριση ιδιοτήτων Ντίζελ-Βιοντίζελ

Ιδιότητες καυσίμου	Ντίζελ	Βιοντίζελ
Πρότυπο	ASTM D975	ASTM P5 121
Σύνθεση Καυσίμου	C10-C21 HC	C12-C22 FAME
Ελάχιστη θερμαντική αξία (Btu/gal)	131.295	117.093
Κινηματικό Ιξώδες σε 40 °C	2,00-4,50	3,5-5,00
Ειδικό βάρος σε 15 °C (Kg/l)	0,85	0,88

Ιδιότητες καυσίμου	Ντίζελ	Βιοντίζελ
Πυκνότητα σε 15°C (kg/m ³)	820,0-845,0	860-900
Νερό mg/kg	- - 200	- - 500
Άνθρακας % κ.β.	87	77
Υδρογόνο % κ.β.	13	12
Οξυγόνο % κ.β.	0	11
Θείο mg/kg	- - 10,0	- - 10,0
Σημείο Ζέσης	188-343	182-338
Σημείο Ανάφλεξης °C	55- -	101- -
Σημείο Θόλωσης	-15 έως 5	-3 έως 12
Σημείο Απόχυσης	-35 έως -15	-15 έως 10
Αριθμός Κετανίου	51- -	51- -
Στοιχειομετρική αναλογία αέρα/ καυσίμου κ.β.	15	13.8

2.8: Θεσμικό Πλαίσιο στην Ελλάδα

2.8.1: Εναρμόνιση Νομοθεσίας

Αναφορικά με την εναρμόνιση της ελληνικής νομοθεσίας με την **οδηγία** 2003/30/EK ψηφίστηκε ο Ν.3423/2005 «Εισαγωγή στην Ελληνική Αγορά των Βιοκαυσίμων και των Άλλων Ανανεώσιμων Καυσίμων», ο οποίος τέθηκε σε ισχύ στις 13 Δεκεμβρίου του 2005. Με το νόμο αυτό μεταξύ άλλων:

α) Συμπληρώνεται και τροποποιείται κατάλληλα ο Ν.3054/2002 «Οργάνωση της αγοράς πετρελαιοειδών και άλλες διατάξεις», ώστε να συμπεριλάβει και τα βιοκαύσιμα, μαζί με τα υπόλοιπα πετρελαιοειδή προϊόντα, στη λειτουργία και τον έλεγχο της ελληνικής αγοράς καυσίμων.

β) Καθιερώνεται το «Πρόγραμμα Κατανομής Ποσοτήτων Βιοκαυσίμων» έως την 31^η Δεκεμβρίου 2010 για τη ρύθμιση των διαδικασιών και της μεθοδολογίας κατανομής των ποσοτήτων αποφορολογημένων αυτούσιων βιοκαυσίμων σε ετήσια βάση.

γ) Υποχρεούνται τα διυλιστήρια να παραλαμβάνουν τις αποφορολογημένες ποσότητες αυτούσιων βιοκαυσίμων, που συμμετέχουν στην κατανομή κάθε έτους και προορίζονται για ανάμιξη με τα αντίστοιχα συμβατά ορυκτά καύσιμα.

δ) Εισάγεται ο θεσμός της Άδειας Διάθεσης Βιοκαυσίμων.

ε) Καθορίζεται εθνικός στόχος έως την 31^η Δεκεμβρίου 2010 σε ποσοστό 5,75% υπολογιζόμενου του ενεργειακού περιεχομένου του συνόλου της βενζίνης και του πετρελαίου κίνησης που διατίθενται προς χρήση στις μεταφορές.

Κατά το έτος 2009 θεσπίστηκε από την ευρωπαϊκή ένωση μια νέα οδηγία η **2009/28/EK** [8], όπου έχει ως θέμα, την χρήση ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και την τροποποίηση και τη συνακόλουθη κατάργηση των οδηγιών 2001/77/EK και 2003/30/EK.

2.8.2: Τεχνικοί Κανονισμοί – Προδιαγραφές Βιοντίζελ

Αναφορικά με το βιοντίζελ, οι προδιαγραφές του προτύπου ΕΛΟΤ **EN14214** για το βιοντίζελ κίνησης υιοθετήθηκαν με τη απόφαση του Ανώτατου Χημικού Συμβουλίου 334/2004 «Καύσιμα αυτοκινήτων - πετρέλαιο βιολογικής προέλευσης (βιοντίζελ) για κινητήρες ντίζελ - Απαιτήσεις και μέθοδοι δοκιμών».

Επιπρόσθετα με την απόφαση του Α.Χ.Σ. 513/2004 «Προσαρμογή στην τεχνική πρόοδο της απόφασης Α.Χ.Σ 291/2003 "Εναρμόνιση της Ελληνικής Νομοθεσίας προς την οδηγία 98/70/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 13/10/1998, όσον αφορά την ποιότητα των καυσίμων βενζίνης και ντίζελ, όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει, ενσωματώθηκαν στο εθνικό δίκαιο τα πρότυπα ΕΛΟΤ EN 590:2004 για το πετρέλαιο ντίζελ κίνησης και ΕΛΟΤ EN 228:2004 για τη βενζίνη. Ακόμα, εκδόθηκε και η απόφαση Α.Χ.Σ 514/2004 «Καύσιμα αυτοκινήτων-πετρέλαιο κίνησης-Απαιτήσεις και μέθοδοι δοκιμών». Σύμφωνα με τα παραπάνω πρότυπα, επιτρέπεται η ανάμιξη βιοντίζελ στο πετρέλαιο κίνησης και σε ποσοστό 5% κατ' όγκο.

Παράλληλα, αποτελούν αντικείμενο μελέτης προδιαγραφές και για άλλους τύπους βιοκαυσίμων (όπως τα καθαρά φυτικά έλαια).

Συμφώνα λοιπόν με το πρότυπο **EN14214** και την οδηγία **2009/28/EK** προκύπτουν οι προδιαγραφές του βιοντίζελ (Πίνακες 2.7.1-2.7.2).

Πίνακας 2.7.1: Προδιαγραφές Ποιότητας Βιοντίζελ

Ιδιότητες	Μονάδες	Όρια		Μέθοδοι Μέτρησης
		ελάχιστο	μέγιστο	
Περιεχόμενο σε λιπαρά οξέα, μεθυλεστέρες	% (m/m)	96,5	–	EN 14103
Πυκνότητα στους 15 °C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Ιξώδες στους 40 °C	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	°C	101	–	EN ISO 2719 EN ISO 3679
Περιεχόμενο Θείο	mg/kg	–	10,0	EN ISO 20846
Ανθρακούχο υπόλειμμα (σε υπόλειμμα απόσταξης 10%)	% (m/m)	–	0,30	EN ISO 10370
Αριθμός κετανίου		51,0	–	EN ISO 5165
Περιεχόμενο σε Θεϊκή Τέφρα	% (m/m)	–	0,02	ISO 3987
Περιεχόμενο Νερό	mg/kg	–	500	EN ISO 12937
Total contamination	mg/kg	–	24	EN 12662
Διάβρωση χαλκού (3 ώρες σε 50 °C)	Επίπεδο	class 1		EN ISO 2160
Αντοχή στην οξείδωση, 110 °C	h	8,0	–	EN 14112
Οξύτητα	mg KOH/g	–	0,50	EN 14104
Ιώδιο	g I/100 g	–	120	EN 14111
Λινολενικό οξύ, μεθυλεστέρες	% (m/m)	–	12,0	EN 14103
Πολυακόρεστοι (≥ 4 διπλούς δεσμούς) μεθυλεστέρες	% (m/m)	–	1	prEN 15779

Πίνακας 2.7.2: Προδιαγραφές Ποιότητας Βιοντίζελ

Ιδιότητες	Μονάδες	Όρια		Μέθοδος Μέτρησης
		ελάχιστο	μέγιστο	
Περιεχομένη Μεθανόλη	% (m/m)	–	0,20	EN 14110
Περιεχόμενα Μονογλυκερίδια	% (m/m)	–	0,80	EN 14105
Περιεχόμενα Διγλυκερίδια	% (m/m)	–	0,20	EN 14105
Περιεχόμενα Τριγλυκερίδια	% (m/m)	–	0,20	EN 14105
Ελεύθερη γλυκερόλη	% (m/m)	–	0,02	EN 14105 EN 14106
Συνολική Γλυκερόλη	% (m/m)	–	0,25	EN 14105
Ομάδα I Μετάλλων (Na+K)	mg/kg	–	5,0	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Ομάδα II Μετάλλων (Ca+Mg)	mg/kg	–	5,0	EN 14538
Περιεχόμενος Φώσφορος	mg/kg	–	4,0	EN 14107
Θερμοκρασία αποφράξεως ψυχρού φίλτρου (C.F.P.P.)		μέγιστο		
Grade A	°C	+5		EN 116
Grade B		0		
Grade C		-5		
Grade D		-10		
Grade E		-15		
Grade F		-20		

2.8.3: Φορολογικά Κίνητρα

Για την προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων είναι απαραίτητη, σε πρώτη φάση, η «αποφορολόγησή» τους, δηλαδή η απαλλαγή τους, μερικώς ή ολικώς, από την επιβολή Ειδικού Φόρου Κατανάλωσης, ώστε να καταστούν ανταγωνιστικά έναντι των ορυκτών καυσίμων, δεδομένου ότι έχουν αντίστοιχη προ εργοστασίου (ex-factory) τιμή (χωρίς να περιλαμβάνονται φόροι). Κατά συνέπεια, διάφορα σενάρια ολικής ή μερικής αποφορολόγησης των βιοκαυσίμων εξετάζονται σε συνεργασία με το Υπουργείο Οικονομίας και Οικονομικών, βάσει των κατευθύνσεων της οδηγίας 2003/96/EK, λαμβάνοντας υπόψη και την τελική τιμή του καταναλωτή που έχει διαμορφωθεί.

Στα πλαίσια αυτά, για την ευνοϊκή μεταχείριση των βιοκαυσίμων, εντάχθηκε ήδη σχετική διάταξη στο άρθρο 34 του Ν.3340/2005 «Προστασία της κεφαλαιαγοράς από πράξεις προσώπων που κατέχουν προνομιακές πληροφορίες και πράξεις χειραγώγησης της αγοράς», η οποία προβλέπει απαλλαγή από τον Ειδικό Φόρο Κατανάλωσης για καθορισμένες κατ' έτος ποσότητες βιοντίζελ για τα έτη 2005 (51000 χιλιόλιτρα ή 45000 τόνοι), 2006 (91000 χιλιόλιτρα) και 2007 (114000 χιλιόλιτρα), σε πρώτη φάση. Για την εφαρμογή της εν λόγω διάταξης εκδόθηκε η Κοινή Υπουργική Απόφαση (Κ.Υ.Α) Φ1643/820/23.12.2005 «Όροι και διατυπώσεις που διέπουν την παραγωγή, διακίνηση, ανάμιξη και θέση σε ανάλωση του αυτούσιου βιοντίζελ της παραγράφου 6 του άρθρου 78 του ν.2960/2001, όπως ισχύει». Το 2006 εκδόθηκε η Κ.Υ.Α Φ.1731/978/01.12.2006, που αντικαθιστάται από την προηγούμενη από την 1^η Ιανουαρίου 2007. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι με το άρθρο 10 του Ν.3483/2006 «Τροποποίηση και συμπλήρωση των διατάξεων για τη χρηματοδοτική μίσθωση, διατάξεις περί δημοσίων εσόδων και άλλες ρυθμίσεις», τροποποιήθηκαν οι συντελεστές Ειδικού Φόρου Κατανάλωσης για τα διάφορα καύσιμα (Πίνακας 2.8), μεταξύ των οποίων το πετρέλαιο κίνησης, η βενζίνη και το βιοντίζελ, χωρίς να θιγούν οι διατάξεις περί αποφορολόγησης ποσοτήτων βιοντίζελ για την περίοδο 2005-2007, ως ακολούθως: Με δεύτερη τροπολογία στο νομοσχέδιο με τίτλο «Θεσμικό Πλαίσιο Έρευνας και Τεχνολογίας» καταργείται η απαλλαγή των βιοκαυσίμων και ανανεώσιμων καυσίμων από τον Ειδικό Φόρο Κατανάλωσης. Έτσι υπόκεινται σε φορολόγηση 293 ευρώ για κάθε 1000 λίτρα κατά το έτος 2008 και 302 ευρώ κατά το έτος 2009 [14].

Πίνακας 2.8: Τροποποίηση των συντελεστών Ειδικού Φόρου Κατανάλωσης

(Ευρώ/ m ³)	01/07/2006- 31/12/2006	01/01/2007- 31/12/2007	01/01/2008- 31/12/2008	01/01/2009- 31/12/2009
Βενζίνη αμόλυβδη έως και 96,5 RON	313	331	350	359
Βενζίνη αμόλυβδη άνω των 96,5 RON	327	338	349	359
Βενζίνη LRP	342	347	352	359
Πετρέλαιο κίνησης	260	276	293	302
Βιοντίζελ (εκτός αποφορολόγησης)	260	276	293	302

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:

Βιβλιογραφική επισκόπηση μοντέλων πρόβλεψης ιδιοτήτων ντίζελ-βιοντίζελ και διερεύνηση της επίδρασης της μίξης

3.1: Εισαγωγή

Η πυκνότητα, όπως έχει ήδη παρουσιαστεί σε προηγούμενα κεφάλαια, αποτελεί σημαντική ιδιότητα των καυσίμων ντίζελ. Η γνώση της επίδρασης της μίξης βιοντίζελ και ντίζελ και η δυνατότητα πρόβλεψης της πυκνότητας του τελικού μίγματος είναι απαραίτητα στοιχεία για την επιλογή της κατάλληλης ‘συνταγής’ παρασκευής του τελικού προϊόντος. Η αναλογία της μίξης επηρεάζει σημαντικά και τα οικονομικά στοιχεία του τελικού καυσίμου. Για το λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί σημαντικά η ερευνητική δραστηριότητα στην κατεύθυνση της μοντελοποίησης της μίξης βιοντίζελ-ντίζελ.

Το ενδιαφέρον βέβαια δεν περιορίζεται στην πυκνότητα, άλλα αφορά και άλλες ιδιότητες εκμετάλλευσης, όπως το ιξώδες, το προφίλ της απόσταξης αλλά και τις ψυχρές ιδιότητες.

Για τον υπολογισμό της πυκνότητας μειγμάτων καθαρών συστατικών χρησιμοποιούνται τρεις ομάδες μεθόδων. Στην *πρώτη ομάδα* εντάσσονται μέθοδοι που στηρίζονται στη θεωρία των ‘αντίστοιχων καταστάσεων’ (corresponding states). Η χρήση τους είναι δύσκολη, διότι απαιτούν αναλυτικά στοιχεία σύστασης και τις κρίσιμες ιδιότητές τους.

Η *δεύτερη ομάδα* μεθόδων στηρίζεται στον υπολογισμό της πυκνότητας μείγματος καθαρών συστατικών με βάση τις τιμές της πυκνότητάς τους και τη σύσταση του μείγματος. Έχουν προταθεί κανόνες μίξης, που στηρίζονται στη μοριακή, την κατά βάρος και την κατ’ όγκο έκφραση των συγκεντρώσεων των συστατικών.

Τέλος μια τρίτη ομάδα μεθόδων στηρίζεται στη θεωρία της συνεισφοράς των ομάδων (group contribution models), με βάση την οποία οι φυσικοχημικές ιδιότητες ενός συστατικού ή ενός μίγματος συστατικών στηρίζεται στην ακριβή γνώση της χημικής δομής κάθε συστατικού. Οι ιδιότητες υπολογίζονται με βάση τη σχετική συμμετοχή κάθε χαρακτηριστικής ομάδας, που δομεί τα επιμέρους μόρια των συστατικών και την ποσοτική έκφραση της συνεισφοράς κάθε μιας από τις ομάδες αυτές στο δείγμα. Οι τιμές αυτές είναι συνήθως διαθέσιμες στη βιβλιογραφία.

Στην παρούσα μελέτη η διερεύνηση της επίδρασης της μίξης στις ιδιότητες των μιγμάτων ντίζελ-βιοντίζελ δεν έλαβε υπ' όψιν τη χημική σύσταση των δύο συνιστωσών του μίγματος, δεδομένου ότι σπάνια σε καθημερινές εφαρμογές είναι διαθέσιμη. Αντίθετα εστιάστηκε στη διερεύνηση της δυνατότητας μοντελοποίησης της μεταβολής των ιδιοτήτων με τη μίξη, χρησιμοποιώντας μόνο τις ιδιότητες και τη συγκέντρωση των δυο συνιστωσών (ντίζελ και βιοντίζελ). Στην ουσία, δηλαδή, μελετήθηκε και μοντελοποιήθηκε η απόκλιση από τον κανόνα της ιδανικής μίξης, ή αλλιώς η απόκλιση από το γραμμικό κανόνα μίξης.

3.2: Πυκνότητα

3.2.1: Πρόβλεψη του ειδικού βάρους-πυκνότητας σε σχέση με την θερμοκρασία

Το ειδικό βάρος του βιοντίζελ καθώς και των μειγμάτων του με το ντίζελ, επηρεάζεται από την θερμοκρασία. Για να αναπτυχθεί ένα μοντέλο, που προβλέπει το ειδικό βάρος, έχουν γίνει πειράματα με μείγματα ντίζελ-βιοντίζελ. Σε αυτά μετρήθηκε η πυκνότητα σε διάφορες θερμοκρασίες και δημιουργήθηκαν διαγράμματα πυκνότητας-θερμοκρασίας. Οι ευθείες που σχηματίστηκαν έχουν εξίσωση ευθείας της μορφής:

$$SG=a+bt$$

Όπου: SG= το ειδικό βάρος, t= θερμοκρασία, a,b= παράμετροι που εξαρτώνται από το ποσοστό συμμετοχής του βιοντίζελ στο μείγμα.

Η απόκλιση ανάμεσα στα αποτελέσματα τις εξίσωσης αυτής και των πειραματικών μετρήσεων είναι της τάξης του 0.22% [23].

Οι B. Tesfa, R. Mishra, F. Gu, N. Powles [24] χρησιμοποιώντας τρία βιοντίζελ παρόμοιας πυκνότητας, προτείνουν εμπειρικές εξισώσεις πρόβλεψης της πυκνότητας του κάθε κλάσματος ξεχωριστά, καθώς και εξισώσεις για μείγμα ντίζελ-βιοντίζελ. Στα πειράματά τους μετρούσαν την πυκνότητα μεταβάλλοντας την θερμοκρασία με αποτέλεσμα να καταλήξουν στα εξής μοντέλα:

$$\rho_{\text{biod}} = -0,69T + 1075$$

$$\rho_{\text{diesel}} = -0,657T + 1051$$

$$\rho_{\text{mix}} = (-0.033T + 24,4)X - 0,657T + 1052$$

όπου: ρ = πυκνότητα, T =θερμοκρασία σε K, X = το κλάσμα του όγκου του βιοντίζελ στο μείγμα.

3.2.2: Πρόβλεψη του ειδικού βάρους σε σχέση με το κλάσμα της μάζας

Ο Clements [25] πρότεινε την εξίσωση πρόβλεψης του ειδικού βάρους μείγματος ντίζελ με βιοντίζελ:

$$SG_{\text{Blend}} = \sum SG_i \times m_i$$

όπου: SG_{Blend} = ειδικό βάρος του μείγματος, SG_i = ειδικό βάρος του συστατικού, m_i =το κλάσμα της μάζας του συστατικού [24], [26].

Αυτή η εξίσωση έχει απόκλιση από τις πειραματικές τιμές, 0.23% για μείγμα με 75% ντίζελ, 0,28% για μείγμα με 50% ντίζελ και 0,28% για μείγμα με 20% ντίζελ [23].

3.2.3: Πρόβλεψη της πυκνότητας σε σχέση με το κλάσμα του βιοντίζελ

Πειραματικές μελέτες που έγιναν πάνω σε διάφορους τύπους βιοντίζελ διαμόρφωσαν την πρωτοβάθμια εμπειρική εξίσωση πρόβλεψης της πυκνότητας:

$$D = Ax+B$$

όπου D= πυκνότητα, A,B= παράμετροι που διαφοροποιούνται αναλόγως τον τύπο του βιοντίζελ, x= το κλάσμα του βιοντίζελ [15].

Οι B. Tesfa, R. Mishra, F. Gu, N. Powles [24] χρησιμοποιώντας τρία βιοντίζελ παρόμοιας πυκνότητας προτείνουν μια εμπειρική εξίσωση της μορφής:

$$\rho_{\text{Blend}} = 0,2523x + 854,33$$

όπου: ρ_{Blend} = πυκνότητα μείγματος, x= το κλάσμα του όγκου του βιοντίζελ στους 15.6 °C.

3.3: Ιξώδες

3.3.1: Πρόβλεψη ιξώδους σε σχέση με το κλάσμα των mole και σε σχέση με το κλάσμα του βιοντίζελ

Οι περισσότερες μέθοδοι πρόβλεψης του ιξώδους, του βιοντίζελ σε διαφορετικές θερμοκρασίες και των μειγμάτων του, είναι πολύπλοκες και εξαρτώνται από πολλές παραμέτρους. Αυτές οι εμπειρικές εξισώσεις ποικίλουν αναλόγως με τις πηγές του βιοντίζελ

Τα μείγματα ντίζελ-βιοντίζελ έχουν μικρότερο ιξώδες από το βιοντίζελ, όπου έχει μεγαλύτερο ιξώδες από το ντίζελ. Το ιξώδες των μειγμάτων του βιοντίζελ μπορεί να υπολογιστεί από τους νόμους των Grunberg-Nissan, οι οποίοι είχαν προταθεί από τον Arrhenius. Η εξίσωση πρόβλεψης του ιξώδους είναι της μορφής:

$$\ln(\mu_B) = \sum_i^n x_i \ln \mu_i + \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j G_{ij}$$

όπου: μ_B = δυναμικό ιξώδες (Kg/m) του μείγματος, μ_i = δυναμικό ιξώδες των συστατικών, x_i , x_j = το κλάσμα των mole των συστατικών στο μείγμα, G_{ij} = παράμετρος αλληλεπίδρασης, n= αριθμός των συστατικών [27], [28].

Οι Alpetekin και Canakci [15], [24] προτείνουν μια εξίσωση για το ιξώδες, που χρησιμοποιεί σαν παράγοντα το ποσοστό συμμετοχής του βιοντίζελ στο μείγμα ντίζελ-βιοντίζελ. Στα πειράματά τους είχαν μεγάλη ποικιλία βιοντίζελ σε θερμοκρασία 40 °C, που αναμίγνυναν με ένα συμβατικό ντίζελ.

Χρησιμοποιώντας αυτά τα μείγματα πρότειναν μια δευτεροβάθμια εμπειρική εξίσωση πρόβλεψης του ιξώδους, της μορφής:

$$n_{\text{Blend}} = Ax^2 + Bx + C$$

όπου: n_{Blend} = κινηματικό ιξώδες του μείγματος, A,B,C= σταθεροί συντελεστές, x= το κλάσμα του βιοντίζελ.

3.3.2: Πρόβλεψη ιξώδους σε σχέση με τον δείκτη διάθλασης

Οι Riazi και Al-Otaibi [29], [24] προτείνουν μια εμπειρική εξίσωση πρόβλεψης του ιξώδους, των υγρών υδρογονανθράκων και των πετρελαϊκών μειγμάτων σε ποικίλες θερμοκρασίες, με βάση τον δείκτη διάθλασης των κλασμάτων. Η εξίσωση είναι της μορφής:

$$1/\mu = A + B/I$$

όπου: μ = δυναμικό ιξώδες, A, B= σταθερές των συστατικών, I= δείκτης διάθλασης.

3.3.3: Πρόβλεψη ιξώδους σε σχέση με την θερμοκρασία

Μια διαφοροποιημένη εξίσωση από αυτή των Riazi και Al-Otaibi πρότειναν οι Tat και Van Gerpen [30], [24] για να προβλέψουν το ιξώδες του βιοντίζελ σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η εξίσωση είναι της μορφής:

$$\ln(n) = A + B/T + C/T^2$$

όπου: A, B, C= σταθερές των συστατικών, T= θερμοκρασία σε K, n= κινηματικό ιξώδες . Στην εξίσωση των Tat και Van Gerpen οι σταθερές A, B, C ποικίλουν αναλόγως τον τύπο του βιοντίζελ και του κλάσματος του βιοντίζελ, έτσι αυτό βάζει όρια στην χρησιμότητα αυτής της εξίσωσης.

Ο Pegg et al [24], [31] παρουσίασε μια εξίσωση που προβλέπει το ιξώδες του B100 με βάση την θερμοκρασία με εύρος 277-573 K.

Η εξίσωση είναι της μορφής:

$$\ln(n) = -2,4343 + 216,66/T + 293523/T^2$$

όπου: n= δυναμικό ιξώδες, T= θερμοκρασία σε K

3.3.4: Πρόβλεψη ιξώδους σε σχέση με τον αριθμό του άνθρακα

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τον αριθμό του άνθρακα ο Krisnagkura et al. [32], [24] πρότεινε διαφορετικές εξισώσεις, για να προβλέψει το ιξώδες των βιοντίζελ με μεγάλες και μικρές ανθρακικές αλυσίδες σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι εξισώσεις είναι της μορφής:

$$\ln(n_{C12}-n_{C18}) = -2.177 - 0,202z + 403,66/T + 109,772z/T$$

$$\ln(n_{C6}-n_{C12}) = -2,915 - 0,158z + 492,12/T + 103,35z/T$$

όπου: $n_{C12}-n_{C18}$, $n_{C6}-n_{C12}$ = το κινηματικό ιξώδες των βιοντίζελ με αριθμό ατόμων άνθρακα 6-12 και 12-18, T= θερμοκρασία σε K, z= ο αριθμός του άνθρακα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:

Φυσικοχημικές ιδιότητες Ντίζελ-Βιοντίζελ

4.1: Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες των καυσίμων, ντίζελ και βιοντίζελ και οι μεθοδολογίες μέτρησής τους. Πρόκειται για τις ιδιότητες που χρησιμοποιήθηκαν για την αποτίμηση της επίδρασης της μίξης ντίζελ-βιοντίζελ, στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

4.2: Πυκνότητα

Η πυκνότητα (density) είναι μια πολύ βασική ιδιότητα του πετρελαίου και των προϊόντων του, η οποία εξαρτάται από την χημική του σύσταση και χαρακτηρίζει την ποιότητά του. Από αυτήν εξαρτάται η πώληση και η αγορά των καυσίμων, λόγω του ότι οι μονάδες όγκου μετατρέπονται σε μονάδες μάζας με τις μετρήσεις της πυκνότητας, η οποία προσδιορίζεται στους 15 °C ή 60 °F.

Η πυκνότητα των καυσίμων παίζει σημαντικό ρολό στις μηχανές ντίζελ, αφού επηρεάζει απευθείας την απόδοση του κινητήρα. Ο αριθμός κετανίου και η θερμογόνος δύναμη είναι στενά συνδεδεμένα με αυτήν. Το σύστημα έγχυσης (injection system) του καυσίμου στον κινητήρα λαμβάνει συγκεκριμένο όγκο καύσιμου. Επομένως η μεταβολή της θα επηρεάσει την ισχύ της μηχανής, αφού θα έχει μεταβληθεί η μάζα του εγχέομένου καυσίμου. Από αυτήν εξαρτάται η ποσότητα του καύσιμου, που εγχύεται και καίγεται μέσα στο θάλαμο καύσης. Υψηλή ποσότητα καύσιμου στο θάλαμο καύσης, έχει ως αποτέλεσμα να αποδοθούν μεγαλύτερες ποσότητες ρύπων στην ατμόσφαιρα. Μπορεί να επηρεάσει τις εκπομπές των NOx ρύπων, αφού η χρήση των καυσίμων με μικρότερη πυκνότητα αποδίδει λιγότερους NOx ρύπους, διότι η περιεκτικότητα των συστατικών που αποδίδουν NOx ρύπους κατά την καύση, θα είναι μικρότερη [15], [18], [19], [20].

Από την άλλη πλευρά, αν η πυκνότητα του καύσιμου μειωθεί, τότε αυξάνεται η κατανάλωση του καύσιμου και μειώνεται η ισχύς του κινητήρα.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, για να είναι ένα καύσιμο ποιοτικά καλό, θα πρέπει να έχει μια μέση πυκνότητα, ώστε η απόδοση του κινητήρα να είναι υψηλή αλλά και οι ρύποι χαμηλοί.

Η χρησιμοποιούμενη μέθοδος μέτρησης της πυκνότητας είναι η ASTM-D4052, με το πυκνόμετρο της Anton Paar DMA 58 (Εικόνα 4.1)

Εικόνα 4.1: Πυκνόμετρο της Anton Paar DMA 58



4.3: Ιξώδες

Το ιξώδες (viscosity) αποτελεί μια από τις βασικότερες φυσικές ιδιότητες των ρευστών, διότι χαρακτηρίζει την ικανότητά τους να ρέουν. Αποτελεί μέτρο της εσωτερικής αντίστασης του ρευστού στην κίνηση, λόγω των δυνάμεων τριβής, που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων.

Ποσοτικά το ιξώδες ορίζεται ως δυναμικό και κινηματικό.

Το *δυναμικό ιξώδες* δίδεται από την εξίσωση:

$$\eta = \frac{dF \cdot dl}{du \cdot ds} \quad \eta = \frac{dF \cdot dl}{du \cdot ds}$$

Όπου:

dF = η δύναμη που ασκείται λόγω εσωτερικής τριβής, η οποία ενεργεί επί επιφάνειας ds .

du = μεταβολή της ταχύτητας στη διαδρομή dl .

Το κινηματικό ιξώδες ορίζεται ως ο λόγος του δυναμικού ιξώδους προς την πυκνότητά του και είναι αυτό που μετριέται στα δείγματα καυσίμων στους 40 °C. Δίνεται από τον τύπο:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

Οι τιμές του αλλά και οι μεταβολές, που αυτό υφίσταται με τη θερμοκρασία, έχουν μελετηθεί ευρέως στο πετρέλαιο και στα προϊόντα του, διότι καθορίζουν τη συμπεριφορά τους στις μεταφορές τους μέσω αγωγών, στη λιπαντική τους ικανότητα, αλλά και σε εφαρμογές μεταφοράς θερμότητας.

Το ιξώδες του καυσίμου παίζει το σημαντικότερο ρόλο στην λειτουργία των μηχανών ντίζελ. Επηρεάζει τον ψεκασμό του καύσιμου, κατά την έγχυσή του στον θάλαμο καύσης του κινητήρα. Εκεί παρουσιάζονται τα περισσότερα προβλήματα, διότι όσο υψηλότερο είναι, τόσο πιο ισχυρή είναι η τάση του καύσιμου να προκαλέσει προβλήματα π.χ. φραγή των εμβόλων των ψεκαστήρων, φραγή της αντλίας καυσίμου, προβλήματα στη διασπορά. Καύσιμα που έχουν χαμηλό ιξώδες, σε τυχόν αστοχία στο σύστημα καυσίμου, διαρρέουν πιο εύκολα από καύσιμα με υψηλό, ενώ καύσιμα υψηλού ιξώδους προκαλούν φτωχό ψεκασμό καθώς και ατελή καύση, αύξηση των υπολειμμάτων καύσιμου στον κινητήρα καθώς χρειάζεται περισσότερη ενέργεια για την άντληση του καυσίμου. Υψηλό ιξώδες επίσης προκαλεί περισσότερα προβλήματα σε κρύο καιρό, διότι αυξάνεται, καθώς η θερμοκρασία μειώνεται.

Οι προδιαγραφές του ντίζελ ορίζουν την τιμή του ιξώδους στα 4.1 mm²/s στους 40 °C.

Η χρησιμοποιούμενη μέθοδος μέτρησης του ιξώδους είναι η ASTM-D7042, με το ιξωδόμετρο Anton Paar SVM 3000 (Εικόνα 4.2).

Εικόνα 4.2: Ιξωδόμετρο Anton Paar SVM 3000

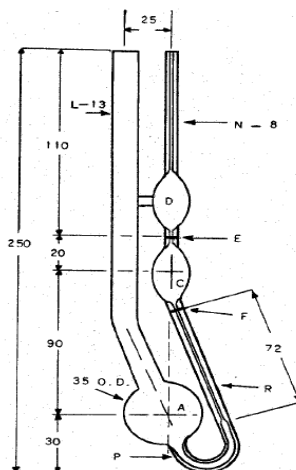


Η μέτρηση συνίσταται στον προσδιορισμό του χρόνου (sec.), που απαιτείται για τη ροή, σε καθορισμένη θερμοκρασία, ορισμένου όγκου του υγρού μέσα στον τριχοειδή σωλήνα του ιξωδομέτρου υπό την επίδραση της βαρύτητας.

Το κινηματικό ιξώδες είναι το γινόμενο του μετρηθέντος χρόνου ροής επί την σταθερά του ιξωδομέτρου, η οποία μετρήθηκε από βαθμονόμηση με ρευστό γνωστού ιξώδους.

Η επαναληψιμότητα της δοκιμής είναι εντός 0,5 με 1,0%, ενώ η αναπαραγωσιμότητα είναι 1-2%. Η Εικόνα 4.3 δείχνει ένα τριχοειδή σωλήνα με Cannon-Fenske γυαλί, που χρησιμοποιείται συνήθως για την μέθοδο ASTM D 445.

Εικόνα 4.3: Τριχοειδές ιξωδόμετρο Cannon-Fenske

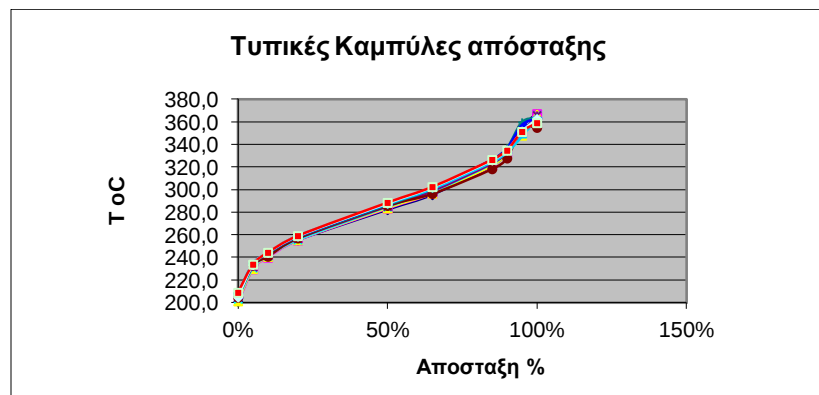


4.4: Πτητικότητα, καμπύλες απόσταξης

Η διεργασία της ατμοσφαιρικής απόσταξης, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφαλαίο, είναι μια διαδικασία διαχωρισμού υγρών μιγμάτων στα συστατικά τους. Καθορίζει τον τύπο και την ποιότητα των προϊόντων, όπως λαμβάνονται από το πετρέλαιο, καθώς και το εύρος των σημείων βρασμού των καυσίμων, το οποίο εξαρτάται από την σύσταση των καυσίμων. Τα χαρακτηριστικά της απόσταξης υδρογονανθράκων έχουν χαρακτηριστική επίδραση στην ασφάλεια και στις επιδόσεις, ειδικά στην περίπτωση των καυσίμων.

Η βασική μέθοδος της ατμοσφαιρικής απόσταξης (ASTM D-86) (εικόνα 4.5), είναι μια από τις παλαιότερες μεθόδους σε χρήση. Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή ένα δείγμα 100ml πετρελαϊκού υγρού, αποστάζει κάτω υπό ορισμένες συνθήκες ανάλογα την φύση του. Η απόσταξη γίνεται υπό ατμοσφαιρική πίεση. Με την άνοδο της θερμοκρασίας οι ατμοί που σχηματίζονται, συμπυκνώνονται και συλλέγονται σε ογκομετρικό κύλινδρο, όπου καταγράφεται ο όγκος του συμπυκνώματος και η αντίστοιχη θερμοκρασία. Συνήθως, λαμβάνεται η θερμοκρασιακή τιμή για κάθε 10ml πετρελαϊκού υγρού που αποστάζει. Κάθε θερμοκρασιακή τιμή, συνοδεύεται από την αντίστοιχη τιμή όγκου του δείγματος που έχει αποστάξει, αποτελεί ένα σημείο απόσταξης. Η διαδικασία της απόσταξης συνεχίζεται μέχρι την θερμοκρασία των 400 °C, διότι πέραν αυτής αρχίζει η θερμική διάσπαση των ενώσεων του δείγματος.

Εικόνα 4.4: Τυπικές καμπύλες απόσταξης

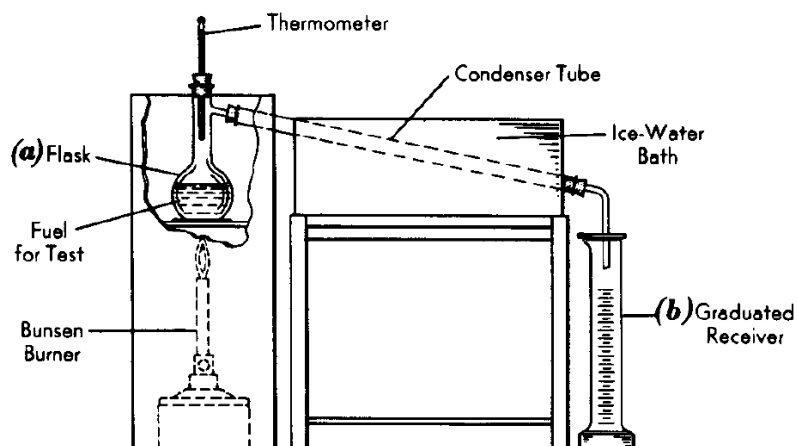


Παρακάτω αναφέρονται ορισμοί των χαρακτηριστικών σημείων απόσταξης:

- **Αρχικό σημείο ζέσης IBP** (Initial Boiling Point) είναι η θερμοκρασία που αποστάζει η πρώτη ποσότητα του δείγματος, ή αλλιώς, η στιγμή που παρατηρείται η πρώτη σταγόνα του συμπυκνώματος στο κάτω άκρο του ψυκτήρα της αποστακτικής συσκευής.
- **Τελικό σημείο ζέσης FBP** (Final Boiling Point) είναι η θερμοκρασία που αποστάζει η τελευταία ποσότητα του δείγματος, ή αλλιώς, η θερμοκρασία που παρατηρείται η τελευταία σταγόνα του συμπυκνώματος στον ψυκτήρα της αποστακτικής συσκευής.
- **Σημείο ανάκτησης % (%Recovered)** είναι η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η ανάκτηση μιας συγκεκριμένης ποσότητας δείγματος κατά την απόσταξη. Συνήθως η ανάκτηση του κάθε δείγματος εκφράζεται σε επί της % του αρχικού όγκου.

Η απόσταξη ενός καύσιμου δίνει πολλές πληροφορίες για την απόδοση και την ασφάλεια του κινητήρα, καθώς και επηρεάζει τις υπόλοιπες ιδιότητες του καύσιμου όπως το ιξώδες, το σημείο ανάφλεξης καθώς και την πυκνότητα.

Εικόνα 4.5: Συσκευή ατμοσφαιρικής απόσταξης για ASTM D-86



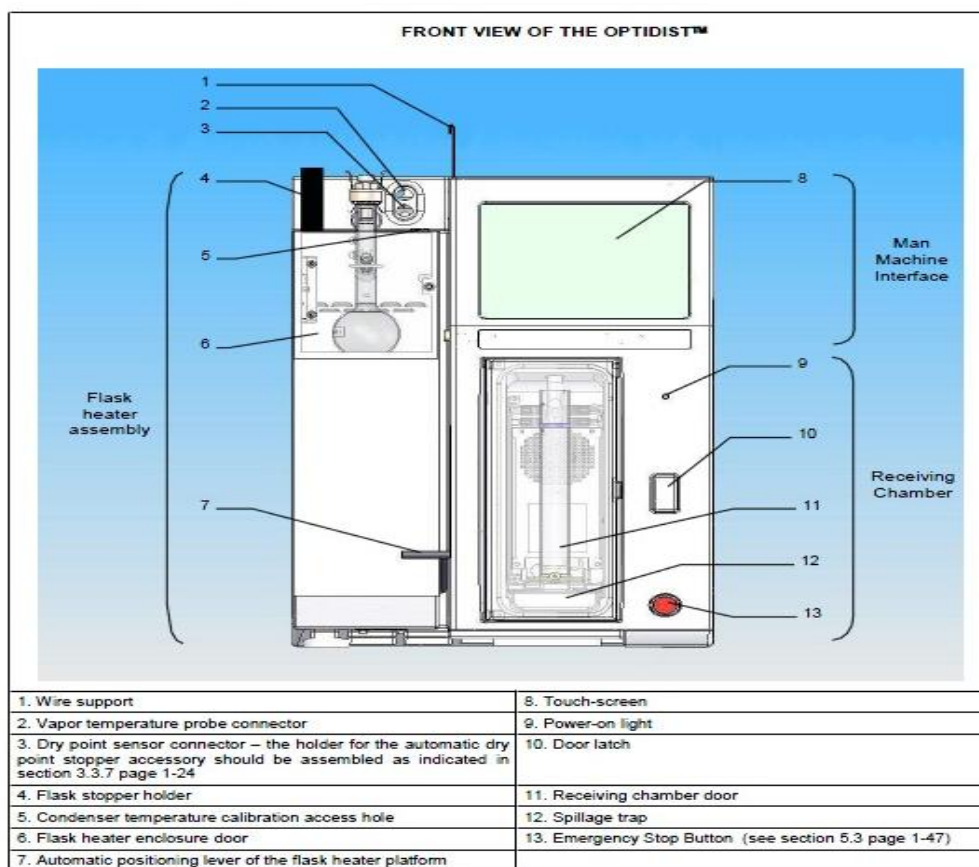
Τα μείγματα ντίζελ-βιοντίζελ μετρηθήκαν με τη μέθοδο ASTM D-86 με την συσκευή απόσταξης OptiDist (Εικόνα 4.6).

Εικόνα 4.6: Συσκευή απόσταξης OptiDist

A:



B:



4.5: Σημείο φραγής ψυχρού φίλτρου (Cold filter plugging point, C.F.P.P.)

Η χαμηλότερη θερμοκρασία όπου τα συστατικά των καυσίμων αρχίζουν να κρυσταλλώνονται, με αποτέλεσμα να φράζουν το φίλτρο καυσίμου σε συγκεκριμένο χρόνο, ονομάζεται σημείο φραγής ψυχρού φίλτρου.

Όπως σε όλα τα ντίζελ έτσι και στα μείγματά τους με βιοντίζελ είναι απαραίτητο, να διερευνηθεί αν μπορούν να ρέουν σε χαμηλές θερμοκρασίες και αν σε αυτές τις θερμοκρασίες φράζει το φίλτρο καυσίμου. Το σημείο φραγής ψυχρού φίλτρου επηρεάζει την λειτουργικότητα και την απόδοση του κινητήρα και για το λόγο αυτό γίνεται η διερεύνησή του στο κεφάλαιο 5.

Οι μετρήσεις έγιναν με τη μέθοδο ASTM-D6371 με το όργανο της εταιρίας ISL (Εικόνα 4.7). Ο αναλυτής αποτελείται από ένα ογκομετρικό δοχείο, στο οποίο τοποθετείται το δείγμα. Ο σωλήνας αυτός τοποθετείται στον αναλυτή, ο οποίος προσομοιώνει τις συνθήκες, στις οποίες μπορεί να βρεθεί το φίλτρο του κινητήρα. Η προσομοίωση γίνεται με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας, μέχρι το σημείο που ψύχεται το καύσιμο και φράζει το φίλτρο.

Εικόνα 4.7: Όργανο υπολογισμού σημείου φραγής ψυχρού φίλτρου της ISL



4.6 : Υπολογιζόμενος δείκτης κετανίου (CCI)

Για να αποδοθεί καλύτερα ο ορισμός του δείκτη κετανίου, θα πρέπει να οριστούν οι παρακάτω έννοιες:

Τι είναι αριθμός κετανίου;

Ο αριθμός κετανίου εννοιολογικά είναι ένας αριθμός παρόμοιος με τον αριθμό οκτανίων για την βενζίνη. Είναι το μέτρο της ποιότητας και της καθυστέρησης ανάφλεξης του ντίζελ κίνησης. Αυτό είναι το χρονικό διάστημα μεταξύ της έναρξης της έγχυσης και της έναρξης της καύσης (ανάφλεξη) των καυσίμων. Σε ένα κινητήρα ντίζελ, καύσιμα με υψηλό αριθμό κετανίου θα έχουν μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα ανάφλεξης από άλλα με μικρότερο αριθμό κετανίου. Δεν θα πρέπει να εξετάζεται μόνος του κατά την αξιολόγηση της ποιότητας του ντίζελ, άλλα σε συνδυασμό με την ειδική πυκνότητα API, την καμπύλη απόσταξης, την περιεκτικότητα σε θείο, τη σταθερότητα και το σημείο ανάφλεξης. Για ψυχρότερες καιρικές συνθήκες θα πρέπει να εξετάζονται το σημείο νέφους (cloud point) και το σημείο φραγής ψυχρού φίλτρου, που είναι κρίσιμοι παράγοντες.

Πως προσδιορίζεται ο αριθμός και ο δείκτης κετανίου;

A. **Ο αριθμός κετανίου** προσδιορίζεται με την μέθοδο ASTM D-613, η οποία είναι παρόμοια με την μέθοδο προσδιορισμού του αριθμού οκτανίου. Η μέθοδος χρησιμοποιεί ένα βιομηχανικό πρότυπο δοκιμής κινητήρα εξοπλισμένο με τα απαραίτητα όργανα, ώστε να λειτουργεί υπό ειδικές συνθήκες. Σε αυτή τη δοκιμή, ο λόγος συμπίεσης του κινητήρα είναι διαφορετικός για το δείγμα δοκιμής και διαφορετικός για τα καύσιμα αναφοράς γνωστού αριθμού κετανίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αποκτήσει ένα σταθερό χρόνο καθυστέρησης ανάφλεξης. Ο λόγος συμπίεσης του δείγματος περιορίζεται από τα δύο καύσιμα αναφοράς. Ο αριθμός κετανίου του δείγματος καυσίμου προσδιορίζεται με παρεμβολή (interpolation) μεταξύ των δύο σημείων αναφοράς.

Αναλυτικότερα η διαδικασία έχει ως εξής:

Ο κινητήρας είναι μονοκύλινδρος, ενώ η έγχυση ντίζελ στον κινητήρα πραγματοποιείται με έμμεσο ψεκασμό. Ο θάλαμος καύσης φαίνεται στην Εικόνα 4.8.

Η ταχύτητα του κινητήρα ορίζεται σε 900 στροφές ανά λεπτό και τροφοδοτείται με φυσική αναρρόφηση αέρα σε θερμοκρασία 150 °F.

Η δοκιμή βασίζεται σε προσεκτική προσαρμογή του λόγου καυσίμου/αέρα και του λόγου συμπίεσης, για την παραγωγή ενός προτύπου καθυστέρησης ανάφλεξης (το χρονικό διάστημα από την έναρξη της έγχυσης καυσίμου και την έναρξη της καύσης) των 13 μοιρών, ενώ λειτουργούν με καύσιμο δοκιμής. Στη συνέχεια ο κινητήρας λειτουργεί με ένα μείγμα από δύο καύσιμα αναφοράς. Τα διάφορα μίγματα δοκιμάζονται μέχρι να διαπιστωθεί, ότι αποκαταστάθηκε η καθυστέρηση ανάφλεξης στις 13 μοίρες . Το πρωτογενές καύσιμο αναφοράς είναι το N-κετανίου (n-δεκαεξάνιο), το οποίο έχει αριθμό κετανίου 100 και το επταμεθυλνενεάνιο (heptamethylnonane HMN), το οποίο έχει αριθμό κετανίου 15. Όταν η καθυστέρηση ανάφλεξης έχει αποκατασταθεί στις 13 μοίρες, ο αριθμός κετανίου υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

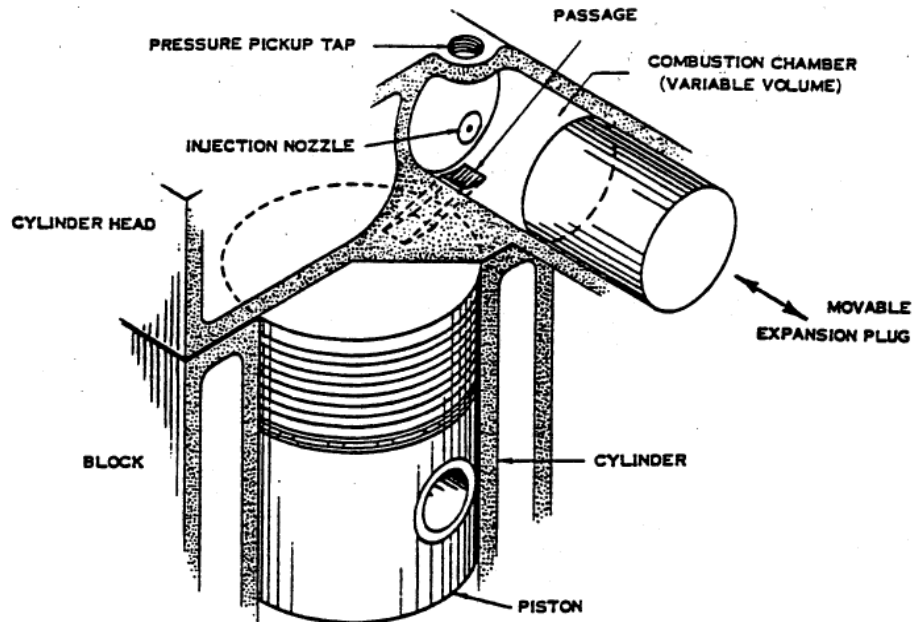
$$\text{αριθμός κετανίου} = \% \text{ n-κετανίου} + 0,15 (\text{HMN}\%)$$

Δεδομένου ότι η τιμή των πρωτογενών καυσίμων αναφοράς είναι αρκετά υψηλή, οι περισσότερες εμπορικές δοκιμές κετανίου γίνονται με δευτερογενή καύσιμα αναφοράς, που έχουν βαθμονομηθεί με γνωστές τιμές κετανίου. Σημειώνεται, ότι ο αριθμός κετανίου ενός μείγματος δεν είναι ανάλογος με τον αριθμό κετανίου των συστατικών του (μη γραμμική μίξη).

Ο αριθμός κετανίου του βιοντίζελ είναι κατά κανόνα υψηλότερος από το πρότυπο καύσιμο ντίζελ και η προσθήκη του σε ένα πρότυπο καύσιμο ντίζελ θα αυξήσει τον αριθμό κετανίου του μείγματος καυσίμων.

Για το πετρέλαιο κίνησης η επαναληψιμότητα της δοκιμής του αριθμού κετανίου είναι εντός ενός αριθμού κετανίου και η αναπαραγωγιμότητα είναι εντός τεσσάρων αριθμών κετανίου σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D-613.

Εικόνα 4.8: Θάλαμος καύσης κινητήρα για την δοκιμή του αριθμού κετανίου (Μέθοδος ASTM D-613 για τον αριθμό κετανίου του Ντίζελ)



Β. Ο δείκτης κετανίου υπολογίζεται με την μέθοδο ASTM D-976 ή D-4737 και υποκαθιστά τον αριθμό κετανίου, επειδή η μέθοδος ASTM D-613 είναι χρονοβόρα και δαπανηρή διαδικασία. *Δηλαδή η μέθοδος του δείκτη κετανίου είναι ο τρόπος πρόβλεψης-προσέγγισης του αριθμού κετανίου με μαθηματικές εξισώσεις.* Το πρότυπο ASTM αναφέρει, ότι το αναμενόμενο σφάλμα μεταξύ του δείκτη κετανίου και του αριθμού κετανίου είναι της τάξης του ± 2 βαθμών. Είναι μια εμπειρική παράμετρος που υπολογίζεται από την πυκνότητα και τα χαρακτηριστικά της απόσταξης των καυσίμων, έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως μια αρκετά αξιόπιστη εκτίμηση του αριθμού κετανίου του ντίζελ και αποτελεί μέρος των σχετικών ευρωπαϊκών προδιαγραφών. Αν και χρήσιμο για την εκτίμηση του αριθμού κετανίου του αποστάγματος καυσίμων, αυτή η τεχνική δεν μπορεί να εφαρμοστεί στα καύσιμα που περιέχουν πρόσθετα τα οποία αυξάνουν τον αριθμό κετανίου, διότι τα πρόσθετα δεν μεταβάλλουν σημαντικά την πυκνότητα των καυσίμων ή το προφίλ της απόσταξης.

Η εξίσωση για τον υπολογισμό του δείκτη κετανίου χρησιμοποιεί την πυκνότητα και το σημείο 50% ανάκτησης ως ανεξάρτητες μεταβλητές.

Περιγράφεται από την μέθοδο **ASTM D 976** σύμφωνα με τον τύπο:

$$\text{Δείκτης κετανίου (CCI)} = 454.74 - 1641.416 D + 774.74 D^2 - 0.554 T_{50} + 97.803 [\log_{10}(T_{50})]^2$$

Όπου:

D = πυκνότητα στους 15°C in g/ml.

T₅₀ = θερμοκρασία του 50% της απόσταξης όπως καθορίστηκε από τη μέθοδο D86.

Πολλές άλλες εμπειρικές εξισώσεις έχουν προταθεί στο παρελθόν, προκειμένου να βελτιωθεί η ακρίβεια του δείκτη κετανίου. Σήμερα υπολογίζεται από μία εξίσωση με τέσσερις μεταβλητές, η οποία παρατίθεται στη μέθοδο **ASTM D 4737**. Αυτή είναι η προτιμώμενη μέθοδος για τον υπολογισμό των δεικτών κετανίου και χρησιμοποιεί την πυκνότητα, και τα τρία σημεία της καμπύλης απόσταξης, (10%, 50%, 90% σημεία ανάκτησης) σύμφωνα με τον τύπο:

$$\text{Δείκτης κετανίου (CCI)} = 45.2 + (0.0892)(T_{10N}) + [0.131 + (0.901)(B)](T_{50N}) + [0.0523 - (0.420)(B)](T_{90N}) + (0.00049)[(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + (107)(B) + (60)(B)^2$$

Όπου:

D = Πυκνότητα στους 15 °C όπως καθορίστηκε από την μέθοδο ASTM 1298

DN = D – 0.85

B = $[e^{(-3.5)(DN)}] - 1$

T₁₀ = θερμοκρασία του 10% της απόσταξης όπως καθορίστηκε από την μέθοδο D86

T_{10N} = T₁₀ – 215

T₅₀ = θερμοκρασία του 50% της απόσταξης όπως καθορίστηκε από την μέθοδο D86

T_{50N} = T₅₀ – 260

T₉₀ = θερμοκρασία του 90% της απόσταξης όπως καθορίστηκε από την μέθοδο D86

T_{90N} = T₉₀ – 310

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5:

Εργαστηριακές μετρήσεις και ανάλυση πειραματικών αποτελεσμάτων

5.1 : Εισαγωγή

Οι εργαστηριακές μετρήσεις των μειγμάτων ντίζελ-βιοντίζελ πραγματοποιήθηκαν ως εξής:

1. Στο χημείο της εταιρίας «Ελληνικά Πετρέλαια» των διυλιστηρίων της Ελευσίνας, μετρήθηκαν οι εξής ιδιότητες:
 - Πυκνότητα
 - Ιξώδες
 - Πτητικότητα (Απόσταξη D86)
 - Σημείο φραγής ψυχρού φίλτρου (C.F.P.P.)
2. Στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων του Πολυτεχνείου Κρήτης τα δείγματα αναλύθηκαν με την μέθοδο της φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) όπως θα παρουσιαστούν στο Κεφάλαιο 6.
3. Τέλος, υπολογίσθηκε μια ακόμη φυσικοχημική ιδιότητα, ο δείκτης κετανίου με την μέθοδο **ASTM D 4737** (Κεφάλαιο 3.5).

Η **επαναληψιμότητα** των μετρήσεων, για τις ιδιότητες του ιξώδους και της πυκνότητας υπολογιστήκαν από επαναληπτικά πειράματα και ικανοποιούν τις απαιτήσεις των πρότυπων ASTM μεθόδων. Για τις ιδιότητες της πτητικότητας και του σημείου φραγής ψυχρού φίλτρου η ακρίβεια των μετρήσεων στηρίχτηκε στις μετρήσεις του χημείου, που λειτουργεί κατά τα ASTM πρότυπα .

5.2: Προετοιμασία μειγμάτων

Στα εργαστήρια της εταιρείας «Ελληνικά Πετρέλαια» στο διωλιστήριο της Ελευσίνας, παρήχθησαν ογκομετρικά 50 μείγματα βιοντίζελ σε ντίζελ με περιεκτικότητες από 0-20% με βήμα 2%. Για την εργαστηριακή παραγωγή των μειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ένα συγκεκριμένο ντίζελ και 5 διαφορετικά βιοντίζελ. Τα δείγματα αυτά παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1: Πρώτες Ύλες

<i>Είδος Ελαίου</i>	<i>Εταιρία Παραγωγής</i>	<i>Ονομασία Μείγματος</i>	<i>Περίοδος Παραγωγής</i>
Ντίζελ (D1, TK-75 δεξ.)	Ελληνικά Πετρέλαια	-	Καλοκαιρινή
Βιοντίζελ (B1)	Πέττας Α.Β.Ε.Ε (P1)	D1B1	Καλοκαιρινή
Βιοντίζελ (B2)	Ε.Μ.Π (mix 1)	D1B2	-
Βιοντίζελ (B3)	Πέττας Α.Β.Ε.Ε (P2)	D1B3	Καλοκαιρινή
Βιοντίζελ (B4)	Ε.Μ.Π (mix 2)	D1B4	-
Βιοντίζελ (B5)	Ε.Μ.Π (mix 3)	D1B5	-

Τα βιοντίζελ B2, B4, B5, προέκυψαν από ανάμειξη διαφόρων βιοντίζελ αγνώστου περιόδου παραγωγής. Συνοπτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως ακολούθως:

1. Καθαρισμός όλων των σκευών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή και αποθήκευση των μειγμάτων, ώστε να μην υπάρξει επιμόλυνση μεταξύ των μειγμάτων.
2. Ανάμιξη ντίζελ με βιοντίζελ, με αναλογίες όπως αναφέρθηκαν παραπάνω. Η ανάμιξη έγινε σε ογκομετρική φιάλη ενός λίτρου.
3. Βέλτιστη ομογενοποίηση μείγματος σε θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα.
4. Αποθήκευση των μειγμάτων σε σκουρόχρωμα μπουκάλια του ενός λίτρου για την αποφυγή οξείδωσης από τις ακτίνες φωτός και διατήρησή τους σε σταθερή θερμοκρασία των 4 °C, μέχρι την διεξαγωγή των μετρήσεων.

5.3 : Πειραματικές μετρήσεις, ανάλυση και επεξεργασία αποτελεσμάτων

Οι πίνακες 5.2-5.6 παρουσιάζουν αναλυτικά τα αποτελέσματα των εργαστηριακών μετρήσεων των ιδιοτήτων των παραχθέντων μιγμάτων ντίζελ-βιοντίζελ.

Κωδικός Μείγματος	Πυκνότητα (gr/cm ³)		Απόσταση										C.F.P.P. °C	Ιξώδες (cSt) σε 40 °C	Δείκτης Κετανίου CCI
			0%	5%	10%	20%	50%	65%	85%	90%	95%	100%			
	@ 15 °C	Θεωρ.	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C			
D1B1_100:0	0,8340	0,8340	200,7	230,0	240,7	255,0	282,0	295,2	320,8	332,5	354,9	367,2	-6	3,3700	58,6
D1B1_0:100	0,8762	0,8762											+3	3,6900	
D1B1_98:2	0,8348	0,8348	199,6	229,6	239,9	255,0	283,2	296,5	321,3	332,4	351,5	367,0	-7	3,2987	58,3
D1B1_96:4	0,8355	0,8357	201,2	229,8	240,6	255,3	283,5	296,6	321,0	331,5	347,9	366,7	-9	3,3045	58,1
D1B1_94:6	0,8364	0,8365	203,0	230,5	241,1	255,3	284,5	297,9	322,5	332,7	350,4	366,1	-7	3,3095	58,0
D1B1_92:8	0,8372	0,8374	205,3	231,6	241,7	256,6	285,1	298,7	323,1	332,9	349,9	365,9	1	3,3064	57,8
D1B1_90:10	0,8380	0,8382	204,4	233,0	240,7	256,9	285,7	296,3	318,2	327,7	354,6	354,8	-4	3,3058	57,3
D1B1_88:12	0,8388	0,8391	206,2	233,2	243,5	258,0	286,5	300,8	326,4	336,8	359,7	363,8	-1	3,3095	57,5
D1B1_86:14	0,8398	0,8399	204,7	233,9	243,6	258,3	287,1	301,3	326,4	336,4	357,2	363,0	2	3,6899	57,2
D1B1_84:16	0,8403	0,8408	208,1	234,3	243,8	259,0	287,1	300,5	324,3	332,7	347,0	363,0	1	3,2969	56,6
D1B1_82:18	0,8412	0,8416	204,7	233,2	244,1	258,6	287,8	302,0	325,9	334,8	351,6	362,6	3	3,3058	56,7
D1B1_80:20	0,8420	0,8424	208,8	233,7	244,2	259,0	288,4	302,4	326,4	334,6	351,2	359,0	7	3,3093	56,5

Κωδικός Μείγματος	Πυκνότητα (gr/cm ³)		Απόσταση										C.F.P.P. °C	Ιξώδες (cSt) σε 40 °C	Δείκτης Κετανίου CCI
			0%	5%	10%	20%	50%	65%	85%	90%	95%	100%			
	@ 15 °C	Θεωρ.	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C			
D1B2_0:100	0,8799	0,8799											3	4,2085	
D1B2_98:2	0,8349	0,8349	191,9	226,9	237,1	253,5	282,4	295,4	321,0	331,8	351,0	357,0	-7	3,3167	57,8
D1B2_96:4	0,8357	0,8358	194,7	227,8	237,9	253,6	283,6	296,7	322,1	332,0	349,8	358,3	-7	3,3092	57,8
D1B2_94:6	0,8367	0,8368	195,3	229,2	237,7	255,5	284,8	298,3	322,9	333,0	349,7	360,2	-7	3,3234	57,5
D1B2_92:8	0,8375	0,8377	198,5	230,6	241,0	256,8	285,6	299,7	324,1	333,1	348,9	362,3	-9	3,3437	57,7
D1B2_90:10	0,8384	0,8386	192,1	230,0	239,5	256,4	286,1	300,3	324,3	332,5	347,5	358,2	-7	3,3572	57,1
D1B2_88:12	0,8392	0,8395	196,8	230,3	242,1	256,6	287,8	302,4	325,2	333,5	348,1	358,3	-10	3,3682	57,4
D1B2_86:14	0,8401	0,8404	197,0	231,6	242,1	258,5	289,1	303,6	326,7	334,8	350,3	357,4	-10	3,3804	57,2
D1B2_84:16	0,8409	0,8413	198,2	231,7	241,8	259,9	290,8	305,1	327,5	335,2	348,8	360,1	-10	3,3886	57,1
D1B2_82:18	0,8419	0,8423	197,4	231,8	244,2	260,3	291,8	306,3	328,3	335,2	348,3	357,5	-10	3,4083	57,0
D1B2_80:20	0,8429	0,8432	200,1	232,3	244,6	261,4	293,8	308,3	329,4	336,2	349,2	359,0	-9	3,4247	57,0

Κωδικός Μείγματος	Πυκνότητα (gr/cm ³)		Απόσταση										C.F.P.P. °C	Ιξώδες (cSt) σε 40 °C	Δείκτης Κετανίου CCI
			0%	5%	10%	20%	50%	65%	85%	90%	95%	100%			
	@ 15 °C	Θεωρ.	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C			
D1B3_0:100	0,8792	0,8792											-10	3,4050	
D1B3_98:2	0,8349	0,8349	194,0	227,4	237,4	253,5	282,1	295,0	320,4	331,6	350,2	363,2	-6	3,3020	57,8
D1B3_96:4	0,8357	0,8358	194,8	227,9	237,5	252,8	281,9	295,6	321,0	331,1	349,1	362,4	-4	3,2928	57,4
D1B3_94:6	0,8365	0,8367	194,8	228,1	239,2	253,7	283,2	296,5	322,1	332,3	350,7	363,1	-2	3,2786	57,5
D1B3_92:8	0,8372	0,8376	195,1	228,5	239,1	254,5	283,5	296,9	322,7	332,8	350,9	363,4	0	3,2597	57,2
D1B3_90:10	0,8382	0,8385	198,0	227,9	240,0	255,9	284,2	297,9	323,9	334,2	352,8	362,4	1	3,2749	57
D1B3_88:12	0,8391	0,8394	198,0	228,5	240,0	255,6	284,3	297,6	324,1	333,8	351,0	361,8	5	3,2670	56,6
D1B3_86:14	0,8399	0,8403	199,9	230,0	239,7	256,2	285,1	298,9	325,2	335,1	353,0	361,7	4	3,2679	56,4
D1B3_84:16	0,8408	0,8412	199,7	231,4	242,4	257,5	285,9	299,6	325,7	335,3	352,3	361,5	2	3,2629	56,4
D1B3_82:18	0,8416	0,8421	200,7	230,8	242,1	257,3	286,6	300,2	326,1	335,3	351,4	362,0	1	3,2561	56,1
D1B3_80:20	0,8425	0,8430	200,7	231,9	241,9	257,5	286,8	300,9	326,9	335,6	350,9	360,7	5	3,2561	55,7

Κωδικός Μείγματος	Πυκνότητα (gr/cm ³)		Απόσταση										C.F.P.P. °C	Ιξώδες (cSt) σε 40 °C	Δείκτης Κετανίου CCI
			0%	5%	10%	20%	50%	65%	85%	90%	95%	100%			
	@ 15 °C	Θεωρ.	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C			
D1B4_0:100	0,8822	0,8792											-5	4,3888	
D1B4_98:2	0,8350	0,834904	195,8	228,9	241,4	255,5	283,0	296,0	321,0	331,6	348,6	355,4	-8	3,3266	58,4
D1B4_96:4	0,8359	0,835808	193,9	228,4	242,5	256,4	284,5	297,9	322,9	333,5	351,4	357,1	-6	3,3254	58,4
D1B4_94:6	0,8368	0,836712	195,8	227,9	240,5	256,3	285,0	298,6	323,5	333,2	348,9	360,8	-6	3,3413	57,8
D1B4_92:8	0,8377	0,837616	198,7	228,5	240,4	257,0	286,6	300,7	325,3	334,5	350,9	361,9	-7	3,3535	57,7
D1B4_90:10	0,8386	0,83852	197,2	228,2	239,3	257,5	287,7	302,0	326,3	335,2	350,8	362,3	-8	3,3762	57,3
D1B4_88:12	0,8396	0,839424	202,0	232,5	244,5	259,1	289,0	303,3	327,0	335,2	349,1	359,5	-13	3,3819	57,7
D1B4_86:14	0,8404	0,840328	198,8	229,7	242,9	259,1	290,1	305,1	328,6	336,9	352,0	359,9	-13	3,4002	57,3
D1B4_84:16	0,8413	0,841232	201,1	234,1	244,5	260,6	292,6	307,2	330,2	338,4	354,8	361,0	-13	3,4119	57,5
D1B4_82:18	0,8422	0,842136	201,1	233,7	244,7	262,0	293,1	308,1	329,8	337,0	349,8	358,6	-13	3,4295	57,2
D1B4_80:20	0,8432	0,8430	202,8	233,9	246,5	263,5	294,8	309,6	330,8	338,1	351,0	359,8	-13	3,4412	57,2

Κωδικός Μείγματος	Πυκνότητα (gr/cm ³)		Απόσταση										C.F.P.P. °C	Ιξώδες (cSt) σε 40 °C	Δείκτης Κετανίου CCI
			0%	5%	10%	20%	50%	65%	85%	90%	95%	100%			
	@ 15 °C	Θεωρ.	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C			
D1B5_0:100	0,8846	0,8792											-5	4,6294	
D1B5_98:2	0,8350	0,834904	196,3	228	239,4	254,7	263	296,4	322,2	333	353,2	362,9	-7	3,3285	58,2
D1B5_96:4	0,836	0,835808	195,1	228,1	237,8	255,7	284,4	298,1	323,7	334,1	353,1	364,7	-8	3,3057	57,8
D1B5_94:6	0,8370	0,836712	200,1	231,7	240,2	257,2	282,5	300,5	326,0	336,3	355,3	365,4	-7	3,3476	57,3
D1B5_92:8	0,8379	0,837616	200,2	230,4	239,1	257,7	287,5	301,8	326,6	336,4	354,9	363,9	-7	3,3630	57,6
D1B5_90:10	0,8389	0,83852	198,5	230,7	241,8	258,4	288,6	303,0	327,9	337,1	354,7	364,1	-7	3,3814	57,6
D1B5_88:12	0,8398	0,839424	199,1	229,8	243,5	258,8	289,2	303,4	326,8	334,8	347,3	359,6	-8	3,4006	57,5
D1B5_86:14	0,8407	0,840328	196,5	231,7	244,1	259,6	290,5	305,2	328,0	335,6	347,5	360,2	-7	3,4164	57,4
D1B5_84:16	0,8418	0,841232	193,2	231,7	243,7	260,7	293,0	307,9	330,8	338,4	352,4	358,6	-7	3,4364	57,3
D1B5_82:18	0,8427	0,842136	199,6	231,8	245,7	262,7	294,2	309,4	331,2	338,0	351,0	360,1	-7	3,4576	57,3
D1B5_80:20	0,8437	0,84304	192	231,5	246,2	263,7	295,7	311	322,6	339,7	352,9	356,2	-7	3,4899	57,1

5.3.1: Επίδραση της περιεκτικότητας σε βιοντίζελ στις τιμές της πυκνότητας των μειγμάτων

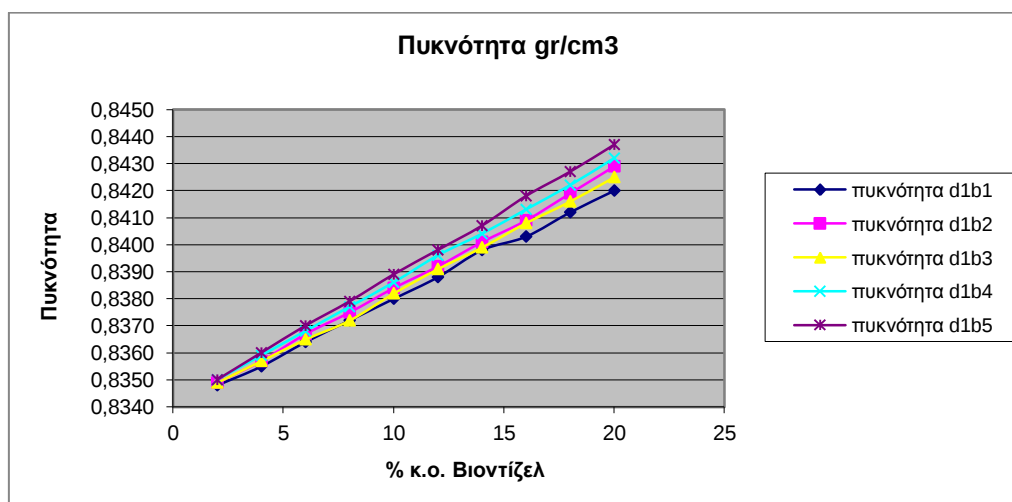
Οι τιμές των μετρήσεων της πυκνότητας των μειγμάτων, που διερευνήθηκαν σε αυτή τη διπλωματική, κυμαίνονται στο εύρος τιμών από 0,8348-0,8437 gr/cm³ (πίνακας 5.7). Όπως παρατηρείται, οι τιμές αυτές είναι αποδεκτές γιατί βρίσκονται μέσα στο εύρος τιμών του πρότυπου EN 590. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, με αυτή τη μέθοδο μετράται η πυκνότητα για το ντίζελ κίνησης, όπου οι τιμές της κυμαίνονται από 0,8200-0,8450 gr/cm³. Επομένως τα μείγματα ντίζελ-βιοντίζελ μέχρι το ποσοστό του 20% μπορούν να χρησιμοποιηθούν, χωρίς να επηρεάζουν την λειτουργικότητα και την απόδοση του κινητήρα.

Πίνακας 5.7: Εύρος Τιμών

<i>Είδος Ελαίου</i>	<i>Προδιαγραφές Πυκνότητας (gr/cm³)</i>	<i>Πειραματικές Μετρήσεις Πυκνότητας (gr/cm³)</i>
Ντίζελ Κίνησης	0,8200-0,8450	0,8340
Μείγματα Ντίζελ-Βιοντίζελ	-	0,8348-0,8437

Η τιμές της πυκνότητας των μειγμάτων αυξάνονται καθώς προστίθεται 2% βιοντίζελ από διαφορετικό βιοντίζελ κάθε φορά. Αυτή η αλλαγή διαπιστώνεται καλύτερα από το διάγραμμα 5.1.

Διάγραμμα 5.1 :



Από το διάγραμμα 5.1 παρατηρείται, ότι οι τιμές της πυκνότητας και το ποσοστό προσθήκης βιοντίζελ είναι σχεδόν ποσά ανάλογα, αφού όσο αυξάνεται το ποσοστό του βιοντίζελ, αυξάνεται και η πυκνότητα, ακολουθώντας μια ευθεία γραμμή της μορφής:

$$y = Ax + B$$

Η εξίσωση ευθείας για κάθε μείγμα είναι:

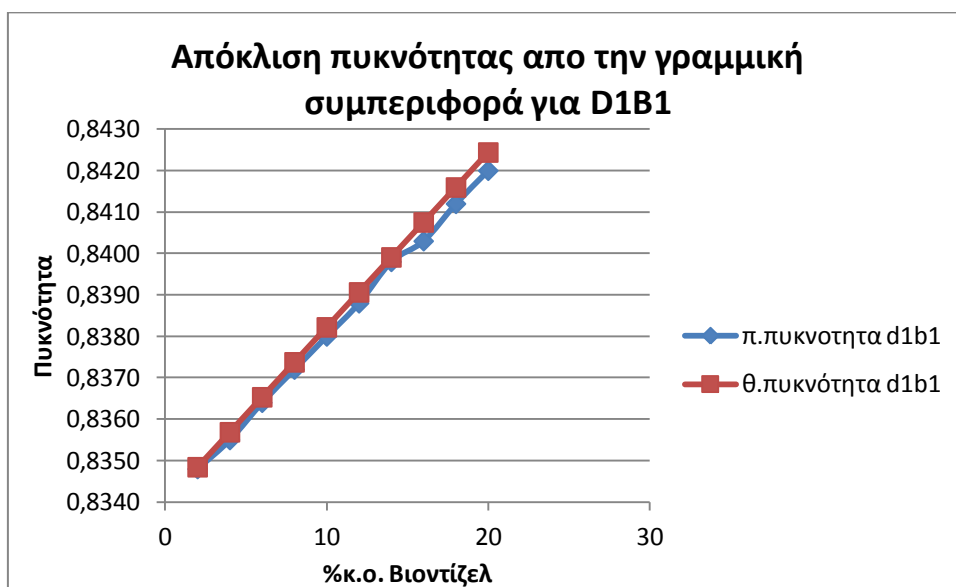
- D1B1: $y = 0.00035x + 0.8341$
- D1B2: $y = 0.00040x + 0.8341$
- D1B3: $y = 0.00035x + 0.8344$
- D1B4: $y = 0.00045x + 0.8341$
- D1B5: $y = 0.00045x + 0.8343$

Όπως φαίνεται και από τις εξισώσεις των ευθειών, δεν υπάρχει μεγάλη απόκλιση μεταξύ τους. Από αυτό συμπεραίνεται, ότι η προσθήκη διαφορετικών βιοντίζελ δεν επηρεάζει σημαντικά την πυκνότητα του ντίζελ.

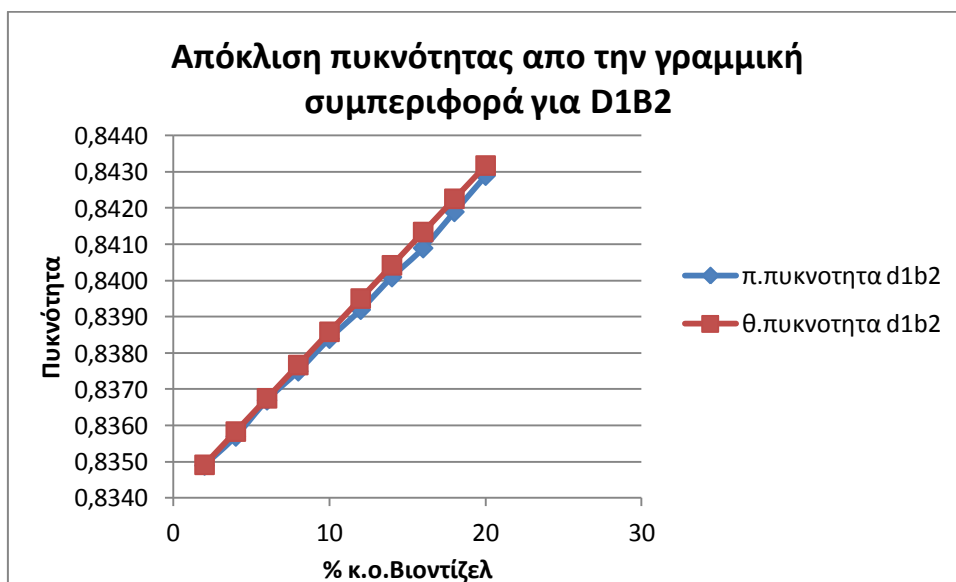
Επίσης από τους πίνακες 5.2-5.6 και το διάγραμμα 5.1 παρατηρείται ότι όταν προστίθεται στο ντίζελ ένα πιο βαρύ βιοντίζελ, δηλαδή ένα βιοντίζελ με μεγαλύτερη πυκνότητα από κάποιο άλλο, τότε η ευθεία της πυκνότητας μετατοπίζεται προς τα πάνω, όπου οι τιμές της πυκνότητας είναι μεγαλύτερες. Άρα τα μείγματα γίνονται πιο βαριά, όταν προστίθεται βαρύ βιοντίζελ, χωρίς όμως και πάλι να ξεφεύγουν από τα επιτρεπόμενα όρια της μεθόδου. Παρατηρείται επίσης, ότι υπάρχει διαφορά των πειραματικών τιμών και των θεωρητικά υπολογιζόμενων τιμών (Πίνακες 5.2-5.6) με βάση τον κανόνα της γραμμικής μίξης. Διαπιστώνεται δηλαδή μη γραμμική συμπεριφορά στην μίξη. Οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές της πυκνότητας υπολογίζονται σε σχέση με το **κλάσμα του όγκου** του βιοντίζελ, διότι έτσι συνηθίζεται να μετράται στην βιομηχανία.

Για τον καθορισμό της διαφοράς των θεωρητικών τιμών από τις πειραματικές παρατίθεται διαγράμματα, ώστε να αναδειχθεί η απόκλιση της πυκνότητας από την γραμμική συμπεριφορά και κατά πόσο αυτή η απόκλιση (μη γραμμικότητα) είναι όμοια για όλα τα βιοντίζελ.

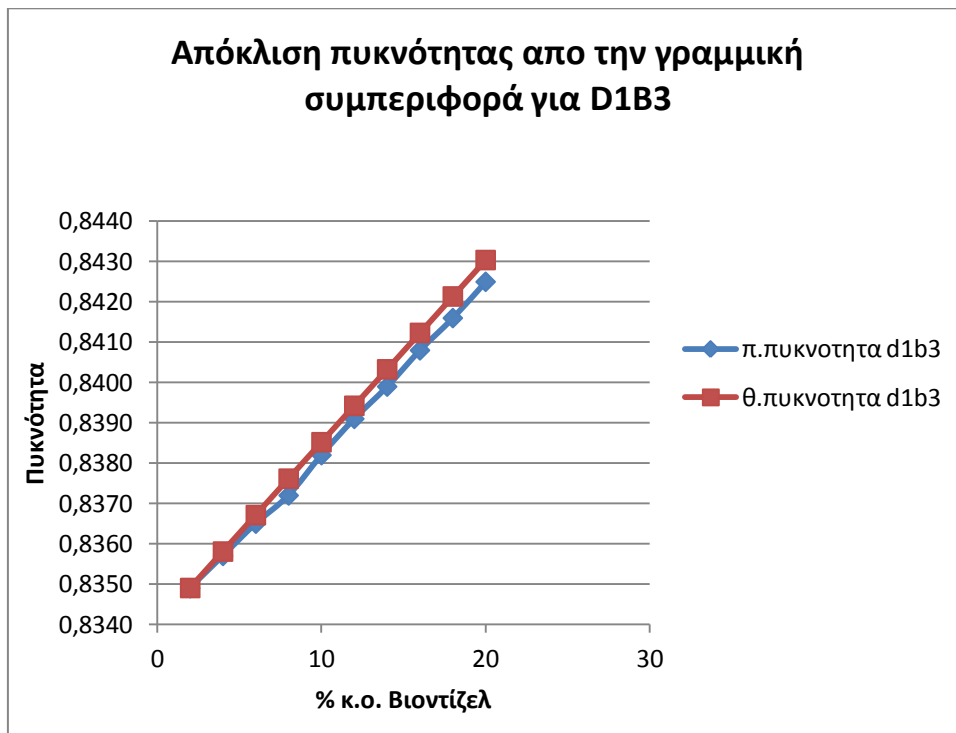
Διάγραμμα 5.2:



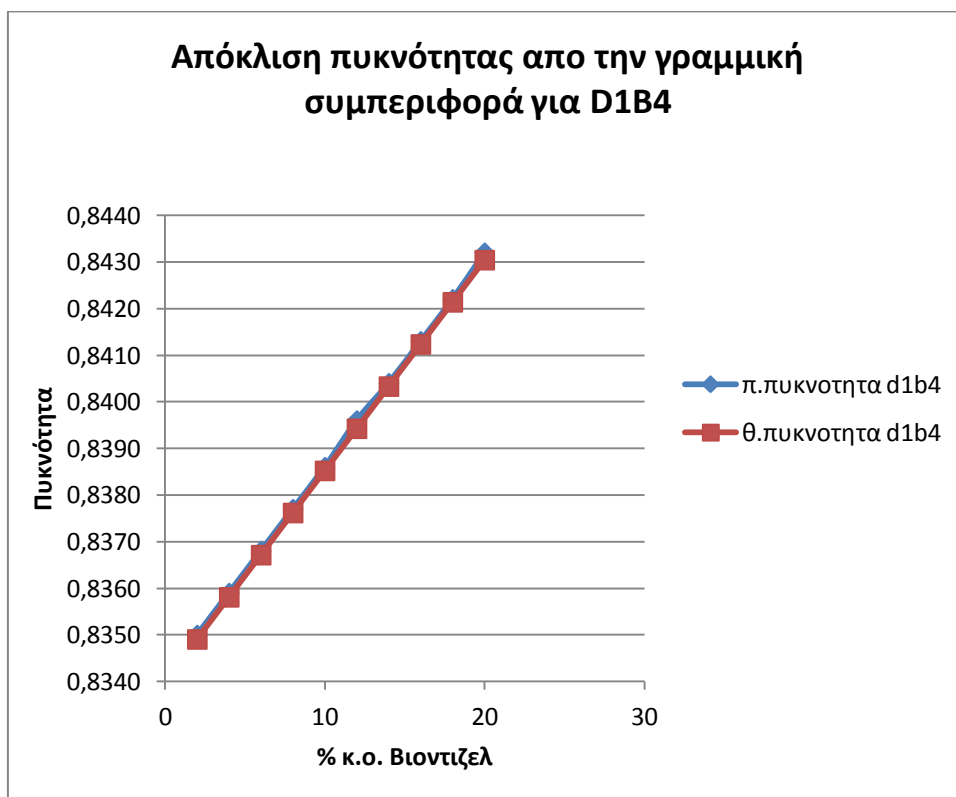
Διάγραμμα 5.3:



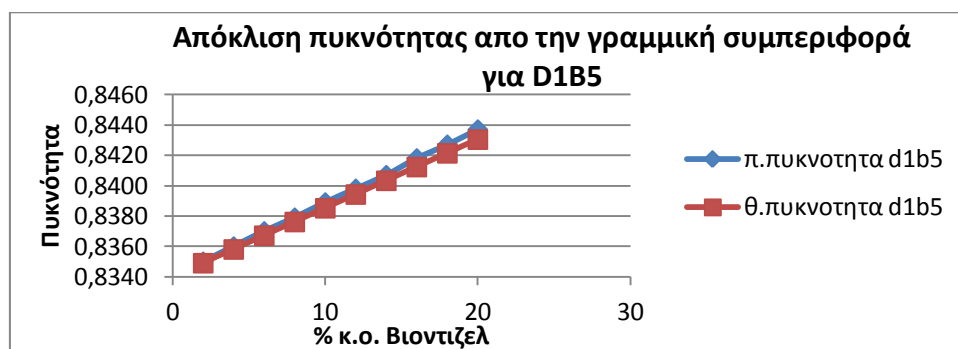
Διάγραμμα 5.4:



Διάγραμμα 5.5:



Διάγραμμα 5.6:



Από τα διαγράμματα παρατηρείται, ότι η απόκλιση από την γραμμική συμπεριφορά είναι μικρή και όμοιας τάξης για όλα τα μείγματα. Δηλαδή η ιδιότητα της πυκνότητας εξαρτάται περισσότερο από το ποσοστό του βιοντίζελ, που προστίθεται κάθε φορά και λιγότερο από άλλους παράγοντες όπως η φύση του βιοντίζελ. Στην περίπτωση του μείγματος D1B4 σχεδόν εφάπτεται η ευθεία των πειραματικών με τις θεωρητικές τιμές που σημαίνει ότι δεν υπάρχει απόκλιση.

5.3.2: Επίδραση της περιεκτικότητας σε βιοντίζελ στις τιμές του κινηματικού ιξώδους των μειγμάτων

Τα αποτελέσματα των τιμών του κινηματικού ιξώδους των μειγμάτων κυμαίνονται στο διάστημα από 3.25-3.48 cSt. Τα βιοντίζελ εμφανίζουν μεγαλύτερο ιξώδες και από το ντίζελ και από τα μείγματά τους, των οποίων οι τιμές κυμαίνονται από 3.37-4.63 cSt. Αναλυτικά οι τιμές για κάθε βιοντίζελ, ντίζελ και για τα μείγματά τους παρουσιάζονται στον πίνακα 5.9 καθώς και το εύρος τιμών τους στον πίνακα 5.8.

Πίνακας 5.8: Εύρος Τιμών Ιξώδους

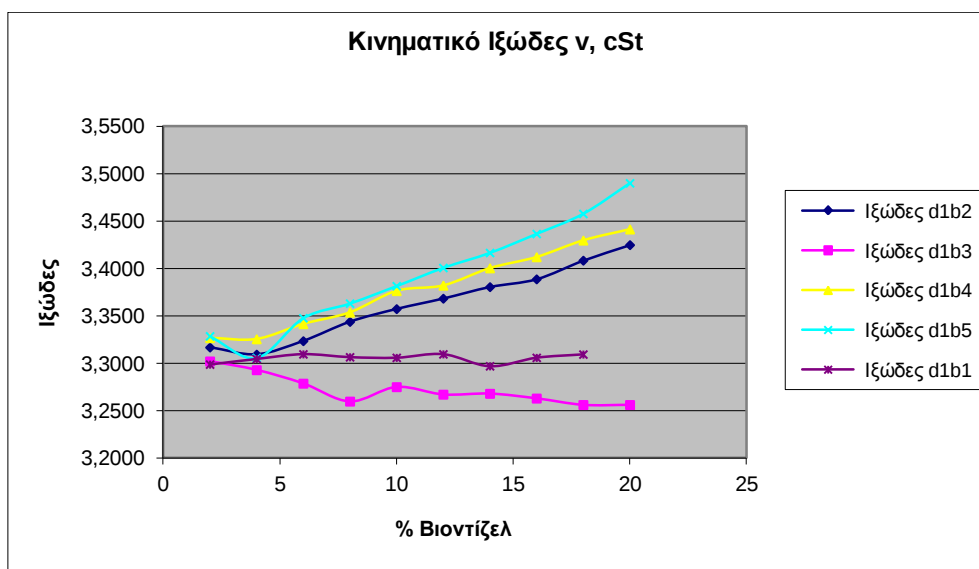
<i>Είδος Ελαίου</i>	<i>Προδιαγραφές Ιξώδους (cSt)</i>	<i>Πειραματικές Μετρήσεις Ιξώδους (cSt)</i>
Ντίζελ Κίνησης	2,00-4,50	3,37
Βιοντίζελ	3,50-5,00	3,37-4,63
Μείγματα Ντίζελ-Βιοντίζελ	-	3,25-3,48

Καθώς προστίθεται βιοντίζελ στο ντίζελ, παρατηρείται μία αύξηση του ιξώδους στα τρία από τα πέντε μείγματα και στα άλλα δυο μία μείωση. Οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές του ιξώδους υπολογίζονται σε σχέση με το *κλάσμα του όγκου* του βιοντίζελ, διότι έτσι συνηθίζεται να μετράται στην βιομηχανία. Στο διάγραμμα 5.7 παρατηρούνται οι αλλαγές αυτές.

Πινάκας 5.9: Θεωρητικά και πειραματικά αποτελέσματα ιξώδους των μειγμάτων

Μείγματα	Ιξώδες Θεωρητικό	Ιξώδες Πειραματικό	Μείγματα	Ιξώδες Θεωρητικό	Ιξώδες Πειραματικό
D1B1_100:0	3,3700	3,37	D1B3_90:10	3,3735	3,2749
D1B1_0:100	3,6900	3,69	D1B3_88:12	3,3742	3,2670
D1B1_98:2	3,3764	3,2987	D1B3_86:14	3,3749	3,2679
D1B1_96:4	3,3828	3,3045	D1B3_84:16	3,3756	3,2629
D1B1_94:6	3,3892	3,3095	D1B3_82:18	3,3763	3,2561
D1B1_92:8	3,3956	3,3064	D1B3_80:20	3,3770	3,2561
D1B1_90:10	3,4020	3,3058	D1B4_0:100	4,3888	4,3888
D1B1_88:12	3,4084	3,3095	D1B4_98:2	3,3904	3,3266
D1B1_86:14	3,4148	3,6899	D1B4_96:4	3,4108	3,3254
D1B1_84:16	3,4212	3,2969	D1B4_94:6	3,4311	3,3413
D1B1_82:18	3,4276	3,3058	D1B4_92:8	3,4515	3,3535
D1B1_80:20	3,4340	3,3093	D1B4_90:10	3,4719	3,3762
D1B2_0:100	4,2085	4,2085	D1B4_88:12	3,4923	3,3819
D1B2_98:2	3,3868	3,3167	D1B4_86:14	3,5126	3,4002
D1B2_96:4	3,4035	3,3092	D1B4_84:16	3,5330	3,4119
D1B2_94:6	3,4203	3,3234	D1B4_82:18	3,5534	3,4295
D1B2_92:8	3,4371	3,3437	D1B4_80:20	3,5738	3,4412
D1B2_90:10	3,4539	3,3572	D1B5_0:100	4,6294	4,6294
D1B2_88:12	3,4706	3,3682	D1B5_98:2	3,3952	3,3285
D1B2_86:14	3,4874	3,3804	D1B5_96:4	3,4204	3,3057
D1B2_84:16	3,5042	3,3886	D1B5_94:6	3,4456	3,3476
D1B2_82:18	3,5209	3,4083	D1B5_92:8	3,4708	3,3630
D1B2_80:20	3,5377	3,4247	D1B5_90:10	3,4959	3,3814
D1B3_0:100	3,4050	3,405	D1B5_88:12	3,5211	3,4006
D1B3_98:2	3,3707	3,302	D1B5_86:14	3,5463	3,4164
D1B3_96:4	3,3714	3,2928	D1B5_84:16	3,5715	3,4364
D1B3_94:6	3,3721	3,2786	D1B5_82:18	3,5967	3,4576
D1B3_92:8	3,3728	3,2597	D1B5_80:20	3,6219	3,4899

Διάγραμμα 5.7:



Αναλυτικότερα, όπως φαίνεται από το διάγραμμα 5.7, το ιξώδες των μειγμάτων D1B2, D1B4 και D1B5 αυξάνει, καθώς προστίθεται ποσότητα βιοντίτζελ ακολουθώντας μια σχεδόν ευθεία γραμμή. Αυτό συμβαίνει, διότι τα βιοντίτζελ B2, B4, B5 έχουν μεγαλύτερο ιξώδες από το ντίτζελ, με αποτέλεσμα όσο αυξάνει η συγκέντρωση σε βιοντίτζελ στα μείγματα να αυξάνει και το ιξώδες τους.

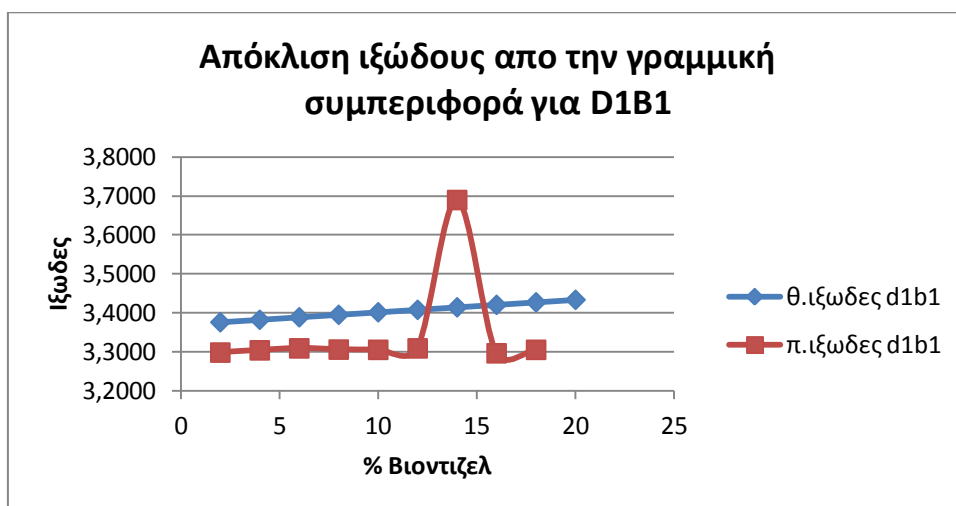
Στο μείγμα D1B3 δεν παρατηρείται μεγάλη μεταβολή στην τιμή του ιξώδους, διότι η διαφορά του ιξώδους του βιοντίτζελ B3 και του ντίτζελ D1 είναι στο τρίτο δεκαδικό ψηφίο, δηλαδή είναι 0,035 cSt., με αποτέλεσμα η καμπύλη να είναι σχεδόν ευθεία παράλληλη με τον άξονα χ , δηλαδή σχεδόν σταθερό ιξώδες. Το ίδιο συμβαίνει και με το μείγμα D1B1, όπου εδώ η διαφορά του ιξώδους του ντίτζελ D1 και του βιοντίτζελ B1 ανέρχεται στο δεύτερο δεκαδικό ψηφίο δηλαδή είναι 0.32 cSt.

Η τιμή ιξώδους του δείγματος *D1B1_86:14* θεωρείται αποτέλεσμα πειραματικού σφάλματος στη διάρκεια της μέτρησης.

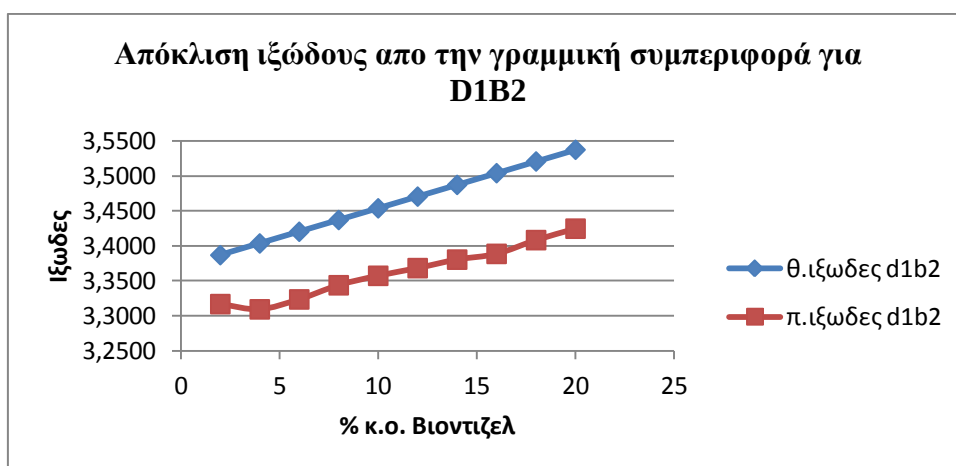
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων βρίσκονται μέσα στο εύρος τιμών των προδιαγραφών του ντίτζελ για την ιδιότητα του ιξώδους. Βρίσκονται δηλαδή μέσα στο εύρος 2-4,5 cSt (Πίνακας 5.8), όπου αποτελούν τα όρια των προδιαγραφών του ντίτζελ κίνησης για το ιξώδες, όπως προκύπτουν από το πρότυπο EN 590.

Στη συνέχεια διερευνάται για το ιξώδες η απόκλιση από την γραμμική σχέση.

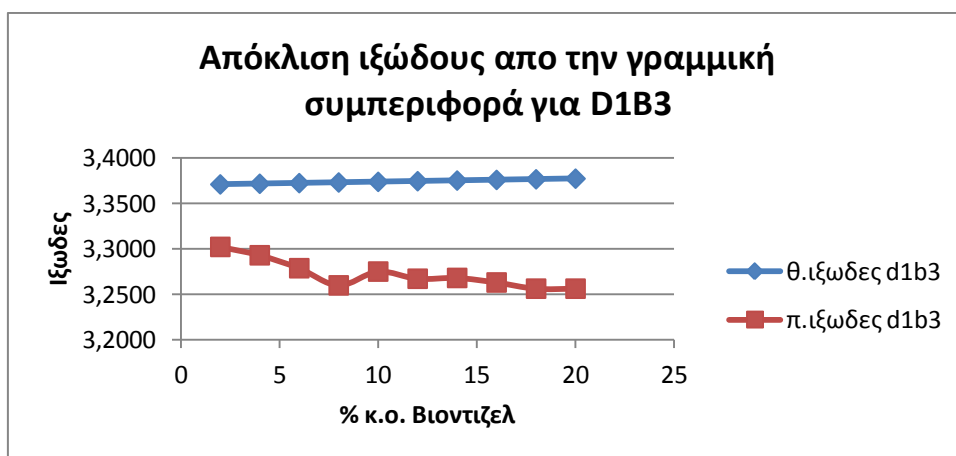
Διάγραμμα 5.8:



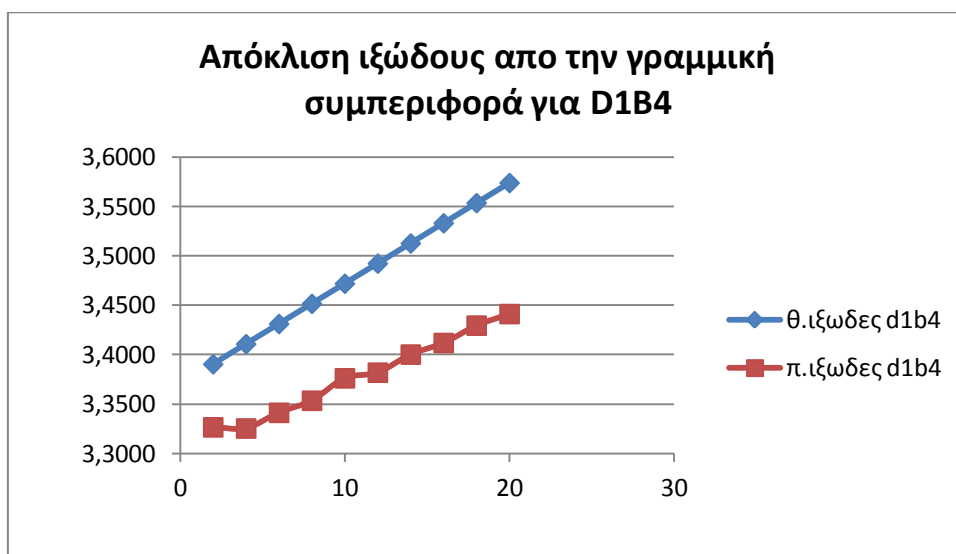
Διάγραμμα 5.9:



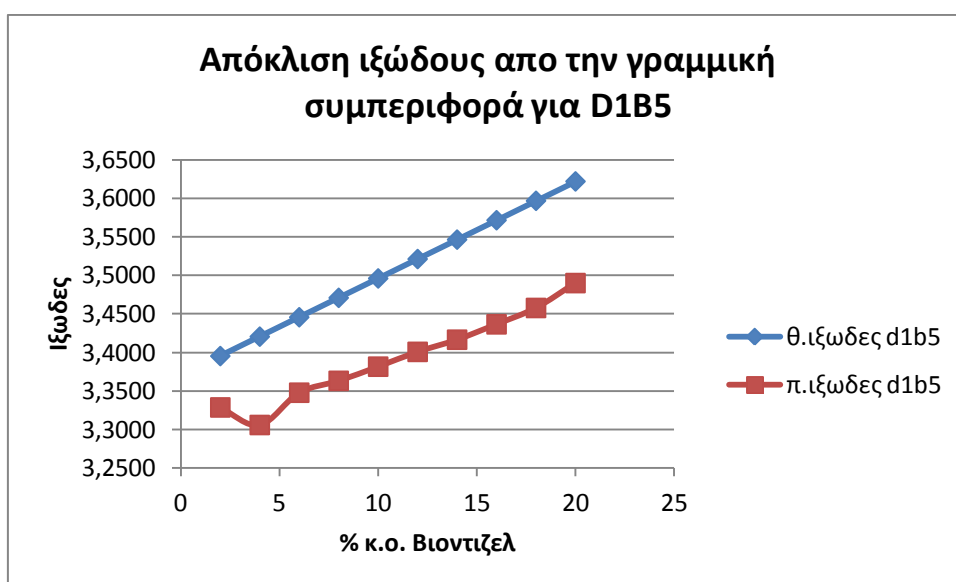
Διάγραμμα 5.10:



Διάγραμμα 5.11:



Διάγραμμα 5.12:



Από τα παραπάνω συμπεραίνεται, ότι η πρόσθεση βιοντίζελ μέχρι το ποσοστό του 20% επηρεάζει την ιδιότητα του ιξώδους. Η απόκλιση του ιξώδους από την γραμμική συμπεριφορά είναι μεγάλη, όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα. Αυτό συμβαίνει, διότι η αλλαγή του ιξώδους δεν εξαρτάται μονό από το ποσοστό του βιοντίζελ, που προστίθεται κάθε φορά στο μείγμα, αλλά και από άλλους παράγοντες όπως η φύση του βιοντίζελ.

5.3.3: Επίδραση της περιεκτικότητας σε βιοντίζελ στην πτητικότητα των δειγμάτων

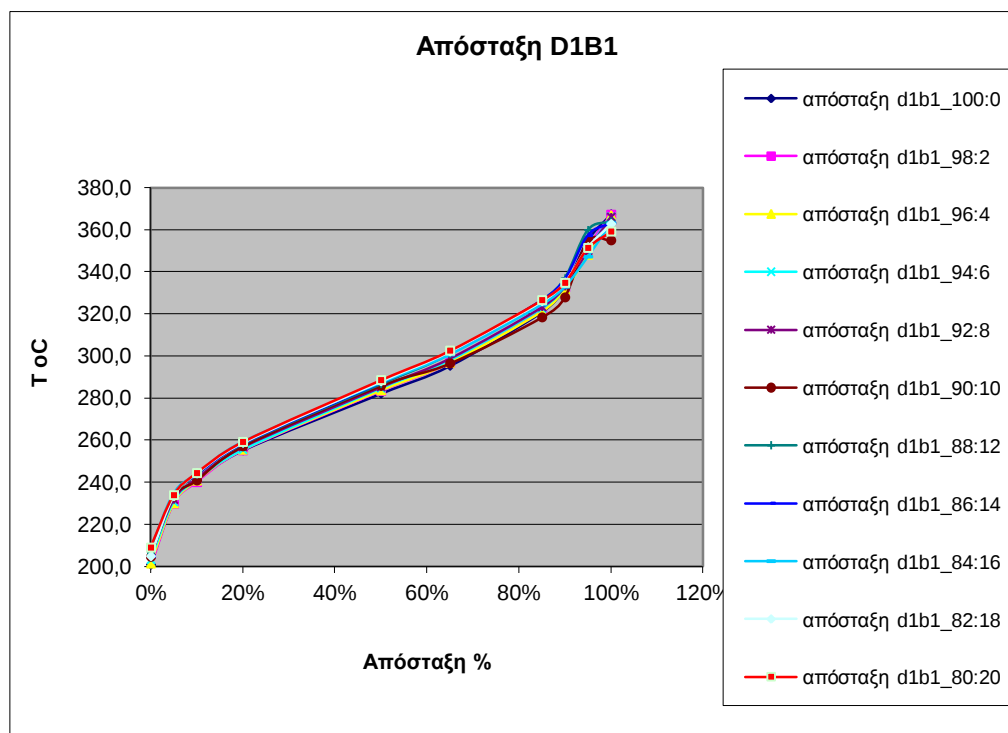
5.3.3.1: Εισαγωγή

Η καμπύλη απόσταξης χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει την πτητικότητα των πετρελαϊκών καυσίμων. Πτητικές ενώσεις ελαφρών κλασμάτων πετρελαίου ντίζελ κίνησης έχουν γενικά χαμηλό αριθμό κετανίου, καθώς και ενεργειακό περιεχόμενο και βοηθούν, ώστε να παρέχεται εύκολη εκκίνηση στον κινητήρα. Αντίθετα τα βαρέα κλάσματα έχουν ικανοποιητικό αριθμό κετανίου και ενεργειακό περιεχόμενο, αλλά δημιουργούν αποθέσεις με αποτέλεσμα την δύσκολη εκκίνηση του κινητήρα.

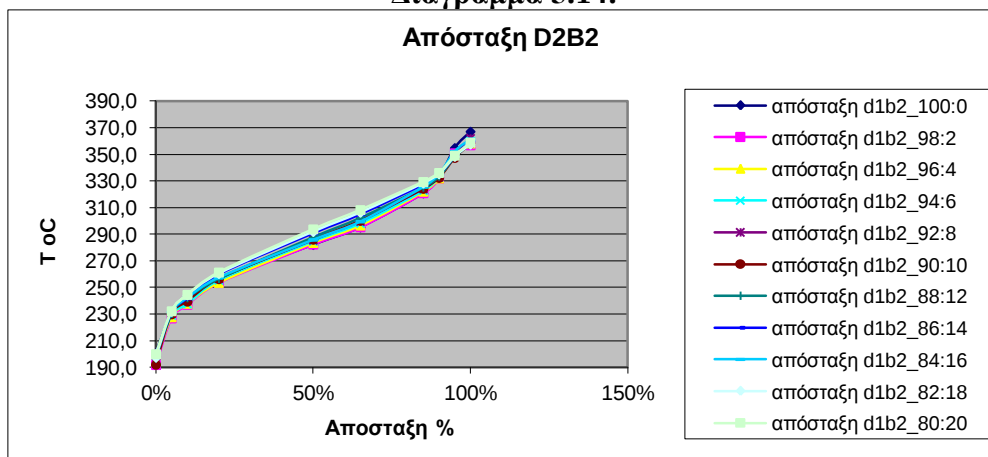
5.3.3.2: Διερεύνηση της επίδρασης την μίξης στην καμπύλη απόσταξης

Οι μετρήσεις της καμπύλης απόσταξης, όπως προκύπτει από τους πίνακες 5.2-5.6, διαφοροποιούνται ελάχιστα με την προσθήκη βιοντίζελ. Αυτό παρατηρείται καλύτερα με την παράθεση των χαρακτηριστικών καμπυλών απόσταξης στα παρακάτω διαγράμματα.

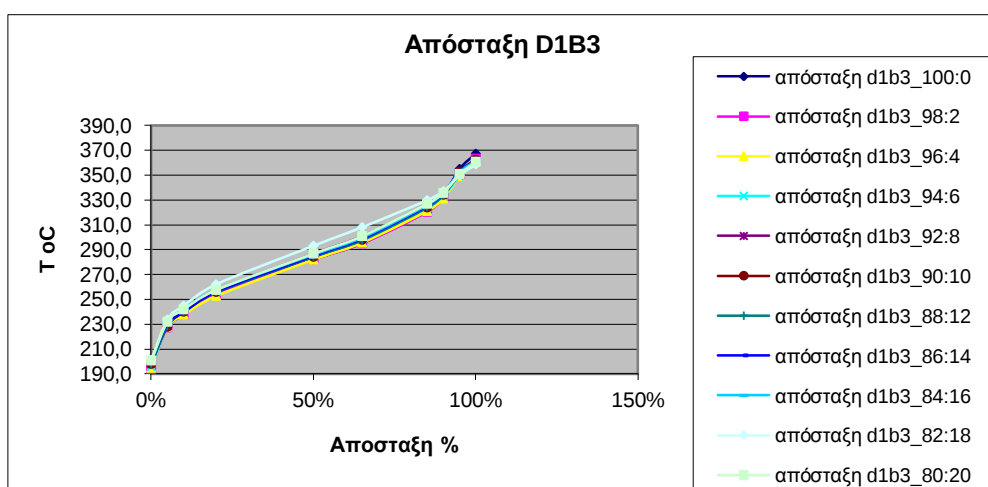
Διάγραμμα 5.13:



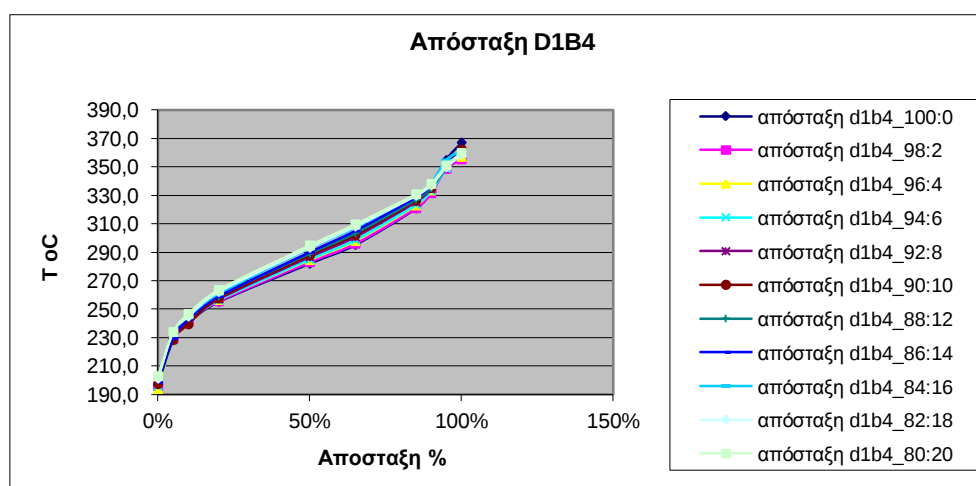
Διάγραμμα 5.14:



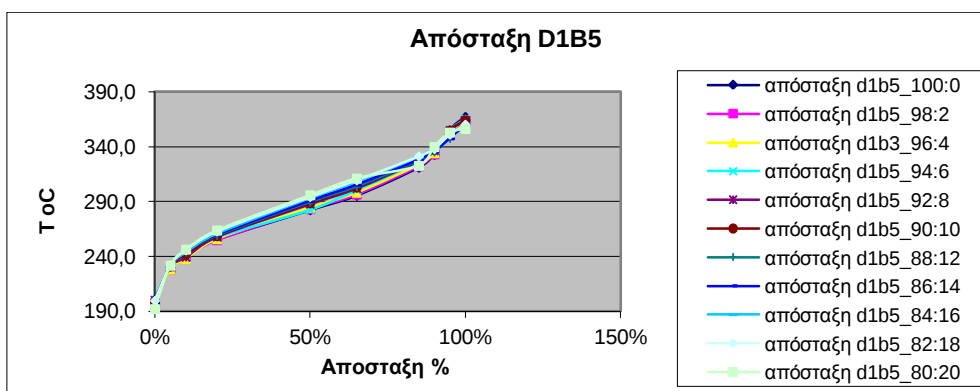
Διάγραμμα 5.15:



Διάγραμμα 5.16:



Διάγραμμα 5.17:



Αναλυτικότερα παρατηρείται από τα διαγράμματα 5.13-5.17, ότι τα αρχικά σημεία βρασμού (IBP) αυξάνονται ελάχιστα, καθώς προστίθεται βιοντίζελ. Από το 0-20% της απόσταξης, όπου αποστάζουν τα ελαφριά συστατικά με χαμηλά σημεία βρασμού, δεν υπάρχει μεγάλη διαφοροποίηση, αφού η μια καμπύλη σχεδόν εφάπτεται πάνω στην επόμενη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι το βιοντίζελ δεν περιέχει πολλά ελαφριά συστατικά, ώστε να επηρεάσουν την καμπύλη απόσταξης σε αυτά τα σημεία. Από το 20-85% της απόσταξης παρατηρείται ένας διαχωρισμός των καμπυλών, καθώς προστίθεται βιοντίζελ. Σε αυτό το διάστημα αποστάζουν τα βαρύτερα συστατικά. Το βιοντίζελ αποτελείται από βαρύτερα συστατικά σε σχέση με το ντίζελ. Για τον λόγο αυτό καθώς προστίθεται βιοντίζελ στο ντίζελ, το σημείο βρασμού των μειγμάτων αυξάνεται διαδοχικά από 250 °C σε 295 °C. Καταλήγοντας έτσι στο ποσοστό της απόσταξης 85-100%, όπου η καμπύλη αρχίζει και εφάπτεται. Διαπιστώνεται, ότι τα περισσότερα συστατικά του βιοντίζελ έχουν ήδη αποστάξει και έχουν παραμείνει εκείνα του ντίζελ, αφού η καμπύλες όλων των μειγμάτων αρχίζουν και εφάπτονται με την καμπύλη του αρχικού ντίζελ. Τα τελικά σημεία βρασμού (FBP) παρουσιάζουν μια μικρή αύξηση μεταξύ τους, δηλαδή υπάρχει μικρή αλλαγή στο τελικό σημείο του ντίζελ και εκείνο του σημείου με περιεκτικότητα 20% σε βιοντίζελ.

Το γενικό συμπέρασμα είναι, ότι δεν υπάρχει ιδιαίτερη αλλαγή στην καμπύλη απόσταξης, καθώς προστίθεται βιοντίζελ. Επομένως τα μείγματα είναι εν μέρει μέσα στα όρια των προδιαγραφών της πτητικότητας, αφού αυτά τα όρια για το ντίζελ κίνησης είναι τα ποσοστά 65% max, 85% min, 95% min για θερμοκρασίες 250 °C, 350 °C, 360 °C αντίστοιχα.

Πίνακας 5.10: Σύγκριση πειραματικών μετρήσεων με τις προδιαγραφές της
πητηκότητας

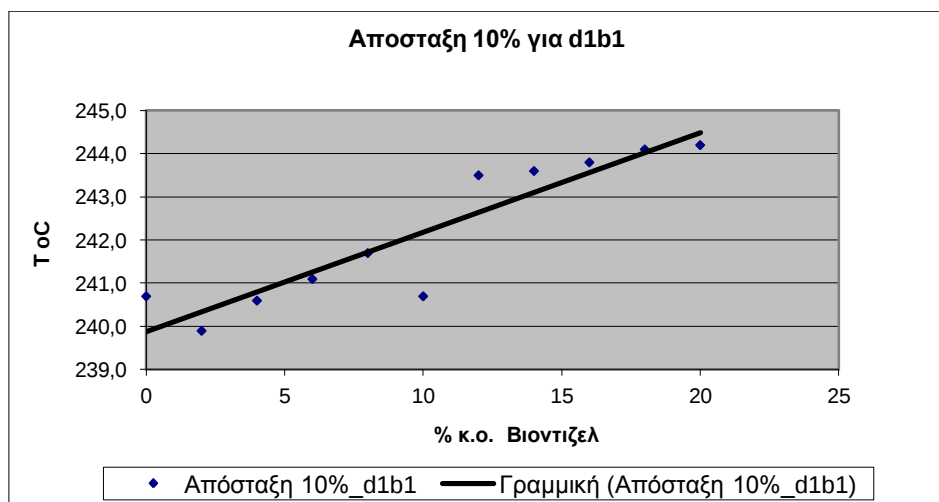
Είδος Ελαίου	Προδιαγραφές Πτητικότητας			Πειραματικές Μετρήσεις Πτητικότητας		
	65%min	85%max	95%max	65%	85%	95%
Ντίζελ	250 °C	350 °C	360 °C	295,2°C	320,8°C	354,9°C
Μείγματα Ντίζελ-Βιοντίζελ	-	-	-	296-311 °C	318-331,2 °C	347,3-359,7 °C

5.3.3.3: Διερεύνηση συγκεκριμένων σημείων της καμπύλης απόσταξης των μειγμάτων

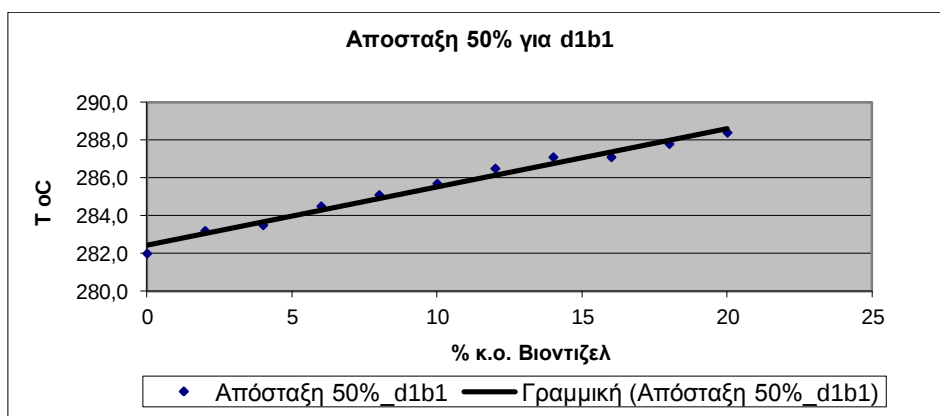
Οι θερμοκρασίες στις οποίες το 10%, 50%, 90% και 95% των καυσίμων εξατμίζεται με την ASTM D86 δοκιμή απόσταξης, χρησιμοποιούνται ως χαρακτηριστικά σημεία της πτητικότητας των καυσίμων. Το τελικό σημείο βρασμού 100% (FBP) είναι επίσης ένα κρίσιμο σημείο, όσον αφορά την ποιότητα του καυσίμου ντίζελ. Οι τιμές των σημείων της καμπύλης απόσταξης συσχετίζονται με το *κλάσμα του όγκου* του βιοντίζελ, διότι έτσι συνηθίζεται να μετράται στην βιομηχανία.

Οι αλλαγές όπου επέρχονται, καθώς προστίθεται βιοντίζελ, για τα σημεία αυτά παρουσιάζονται αναλυτικά στα διαγράμματα 5.18-5.42. Στα διαγράμματα αυτά χρησιμοποιείται η ευθεία των ελαχίστων τετραγώνων, ώστε να δειχθεί η απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά.

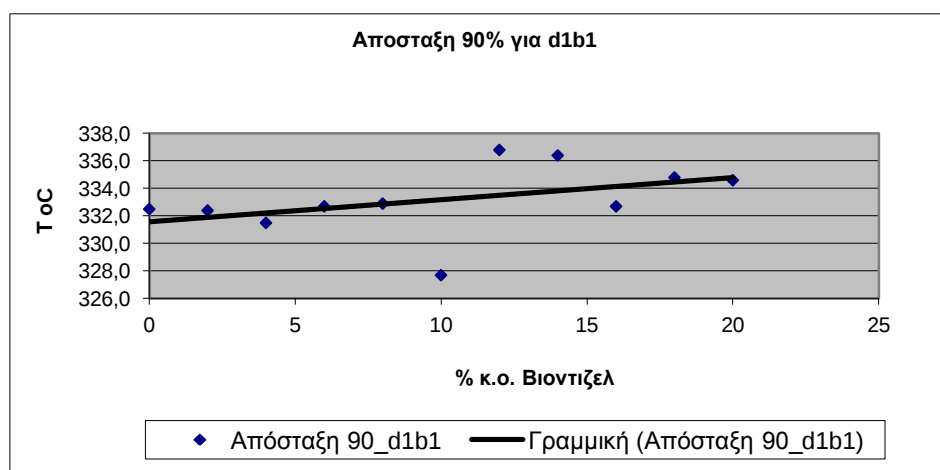
Διάγραμμα 5.18:



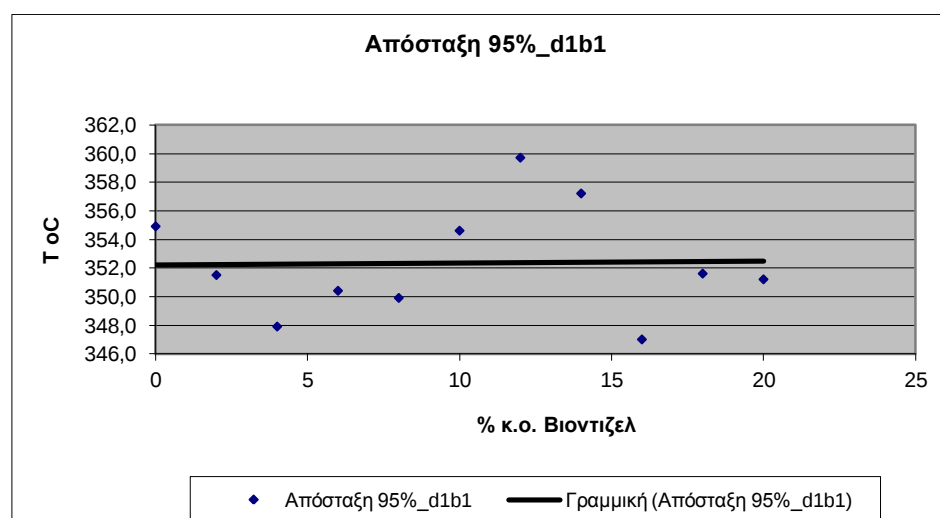
Διάγραμμα 5.19:



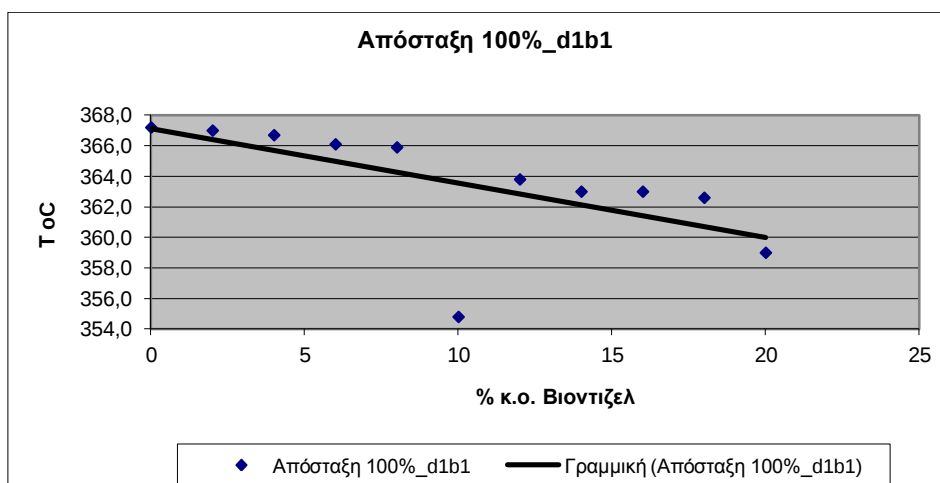
Διάγραμμα 5.20:



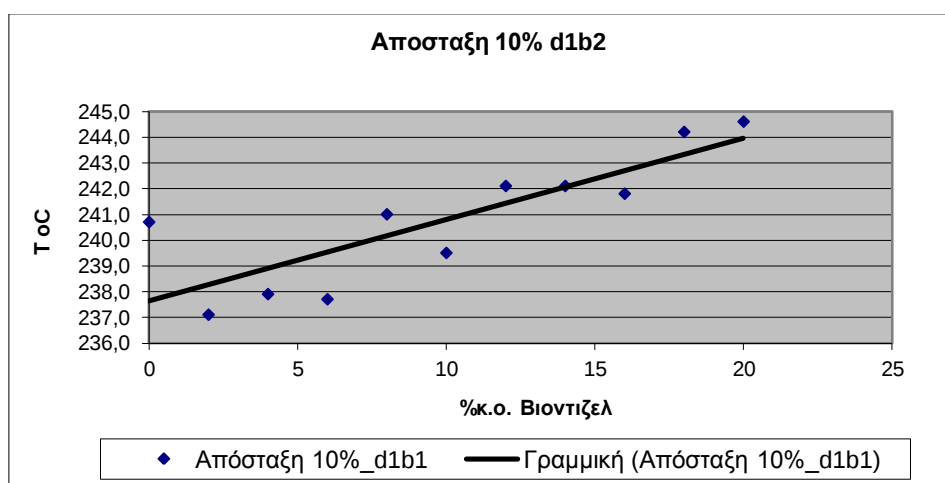
Διάγραμμα 5.21:



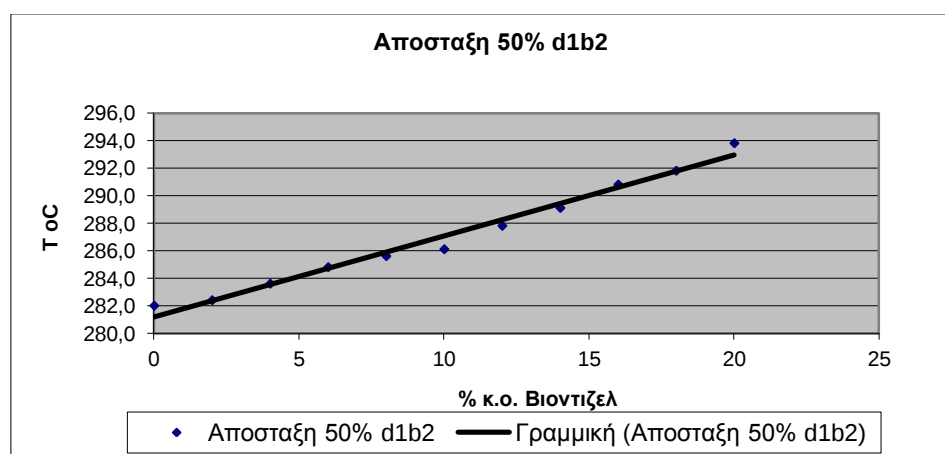
Διάγραμμα 5.22:



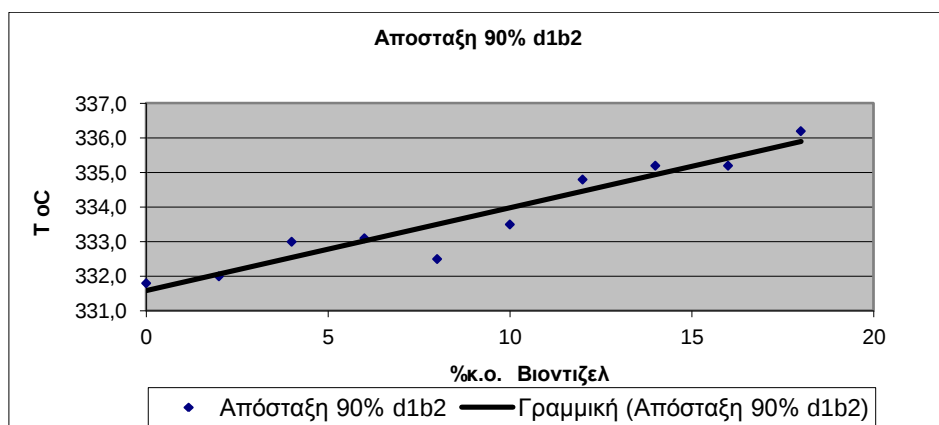
Διάγραμμα 5.23:



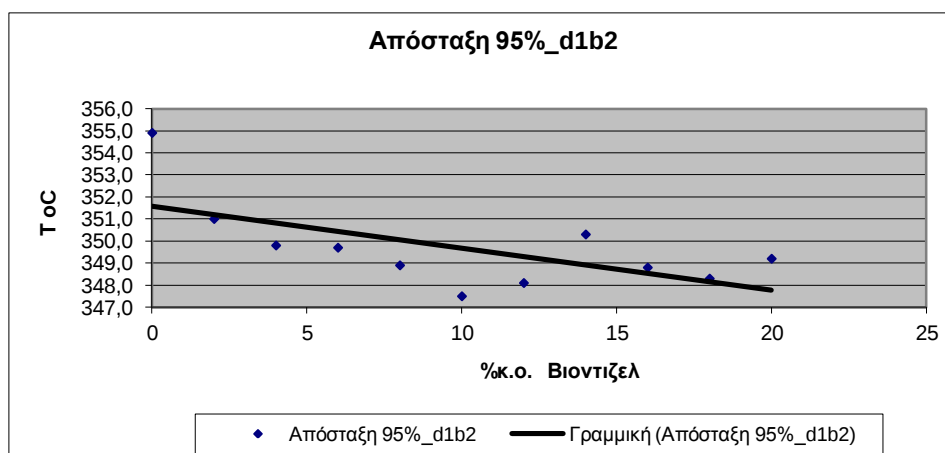
Διάγραμμα 5.24:



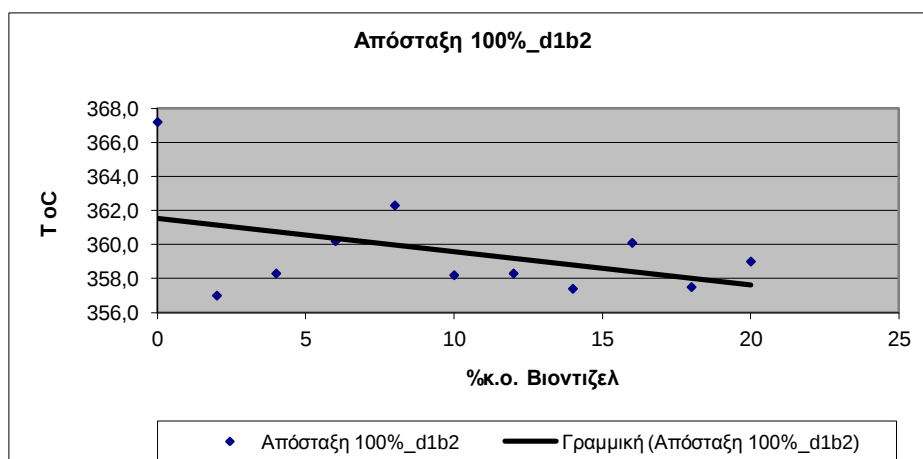
Διάγραμμα 5.25:



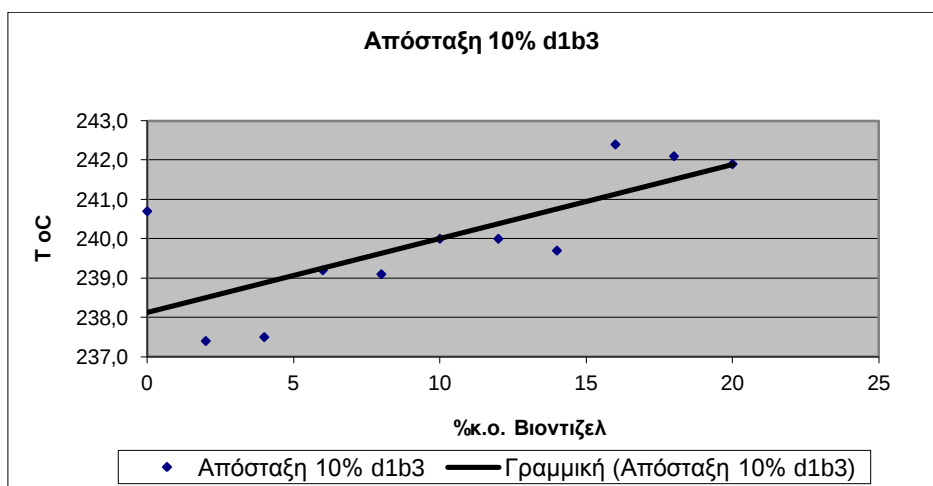
Διάγραμμα 5.26:



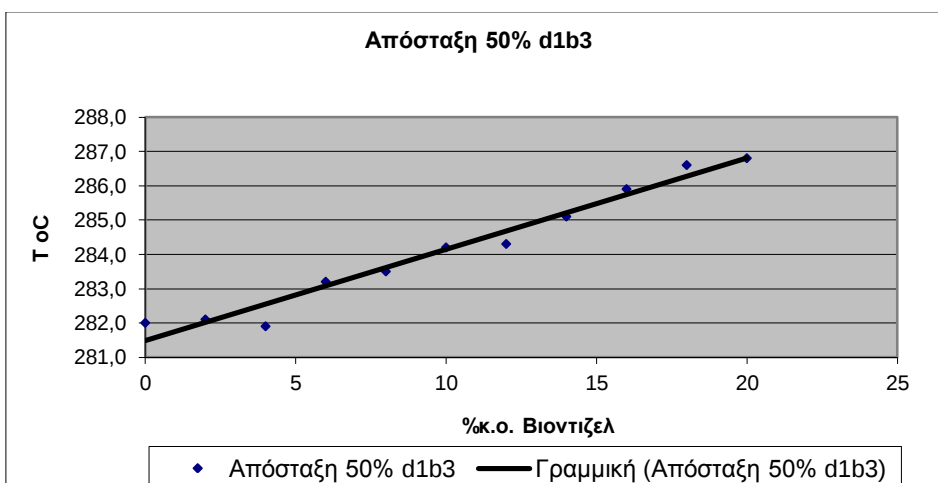
Διάγραμμα 5.27:



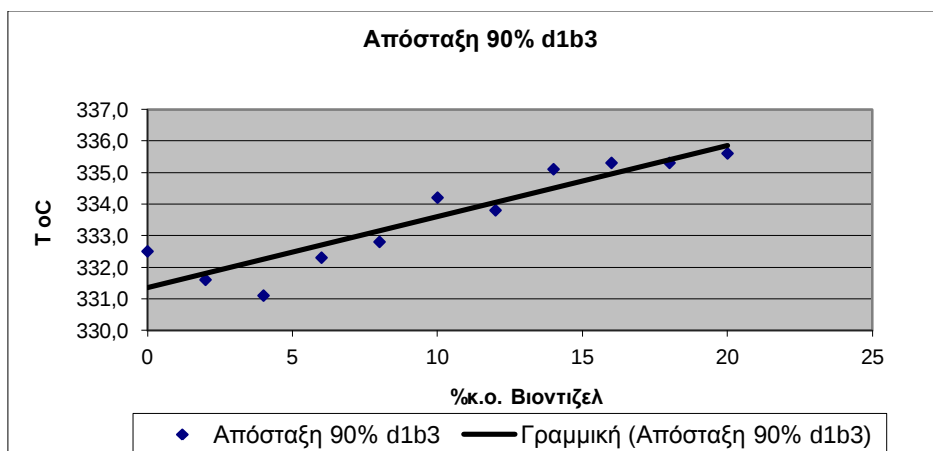
Διάγραμμα 5.28:



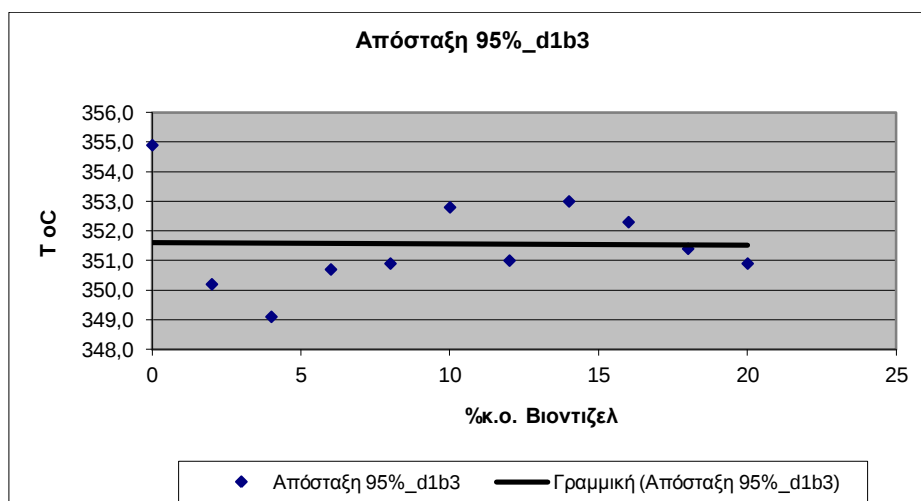
Διάγραμμα 5.29:



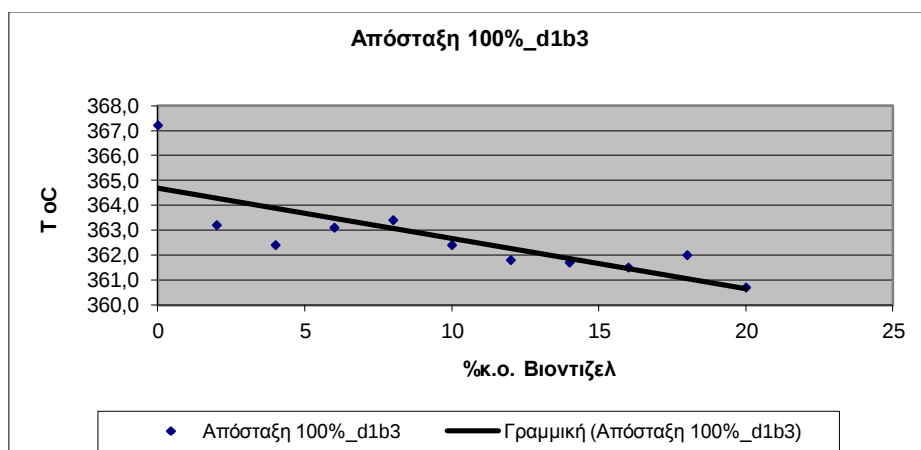
Διάγραμμα 5.30:



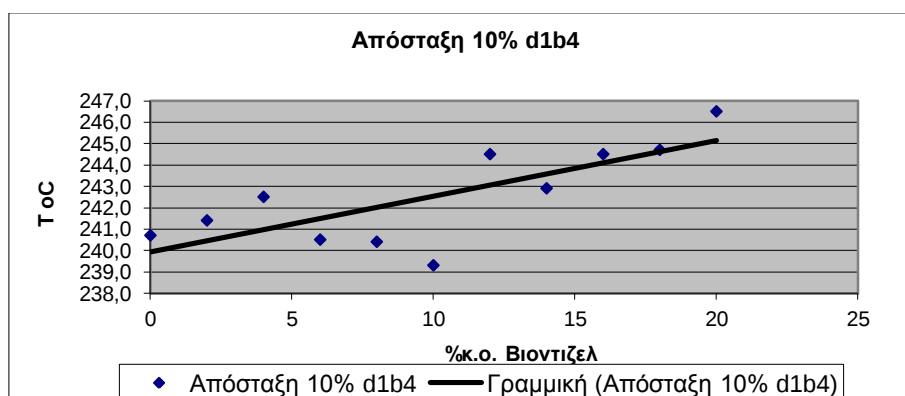
Διάγραμμα 5.31:



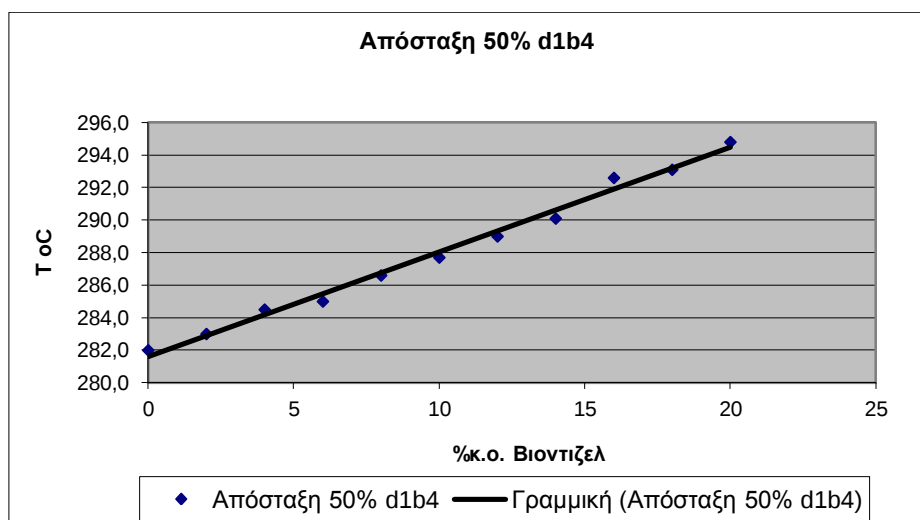
Διάγραμμα 5.32:



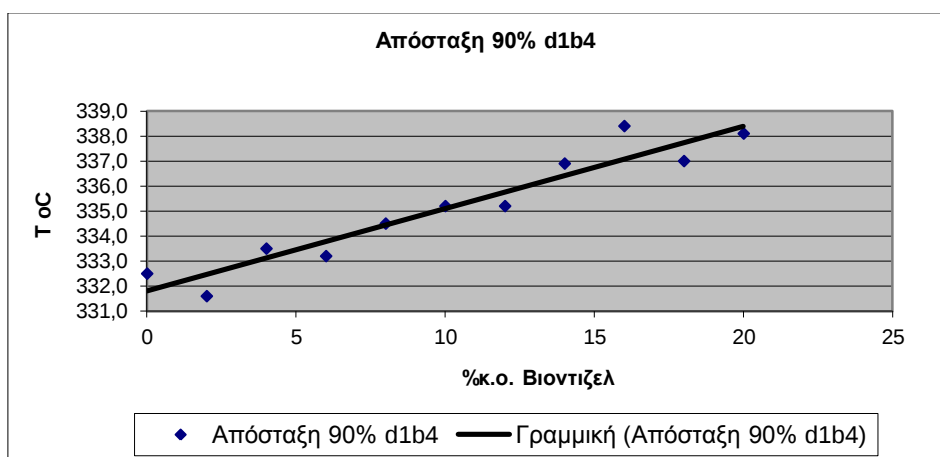
Διάγραμμα 5.33:



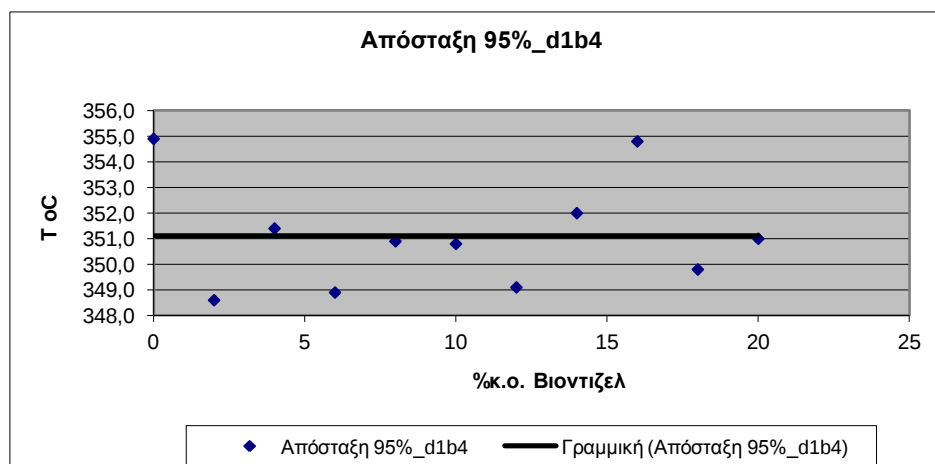
Διάγραμμα 5.34:



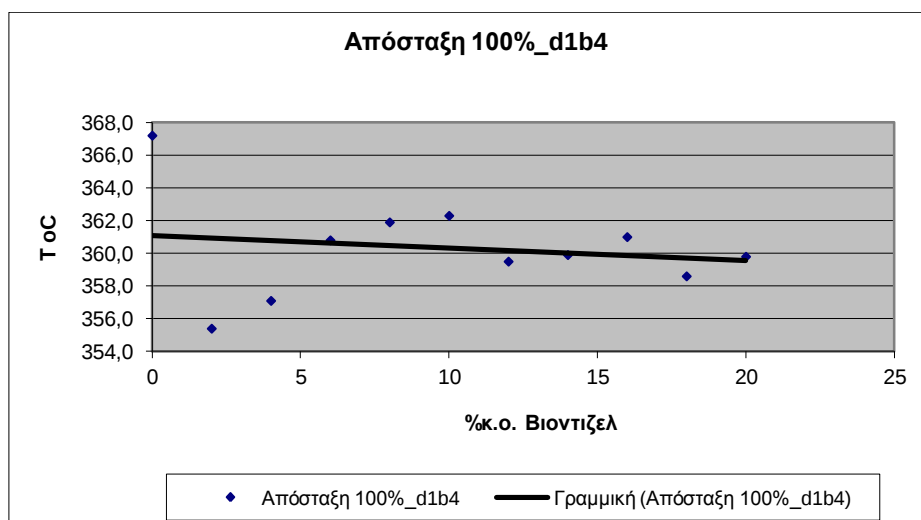
Διάγραμμα 5.35:



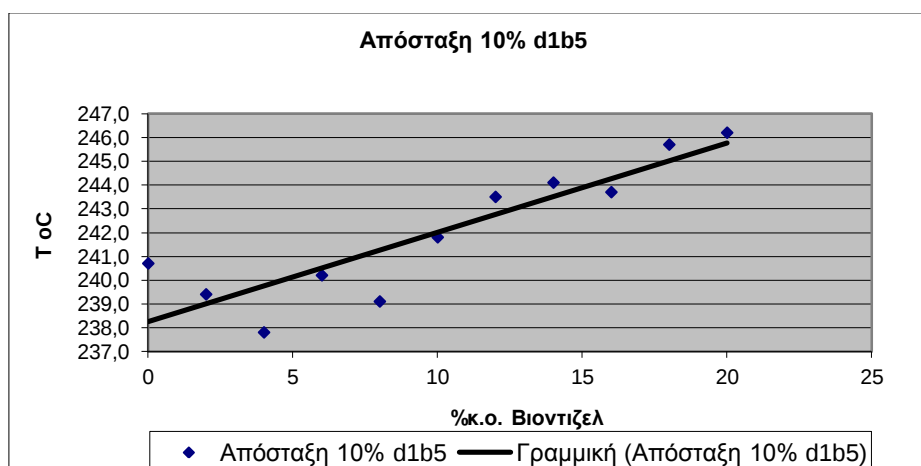
Διάγραμμα 5.36:



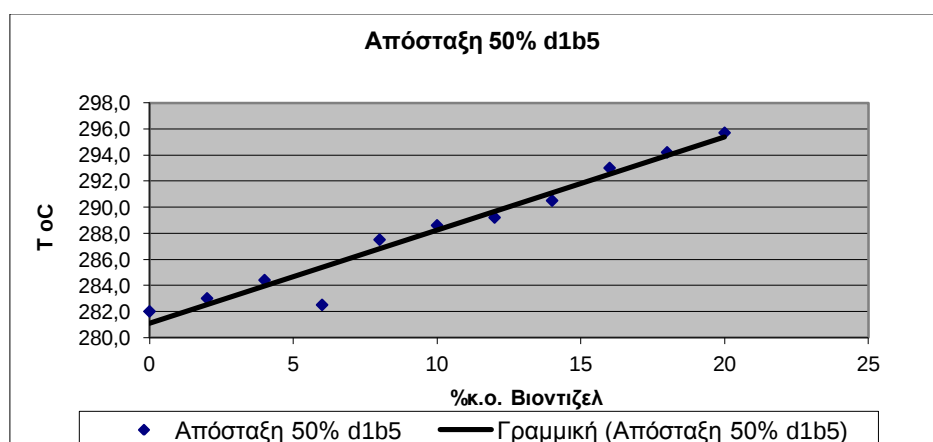
Διάγραμμα 5.37:



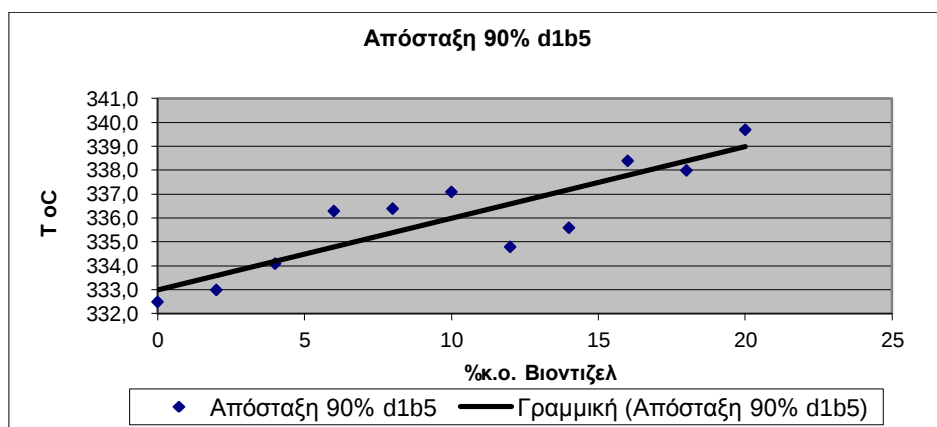
Διάγραμμα 5.38:



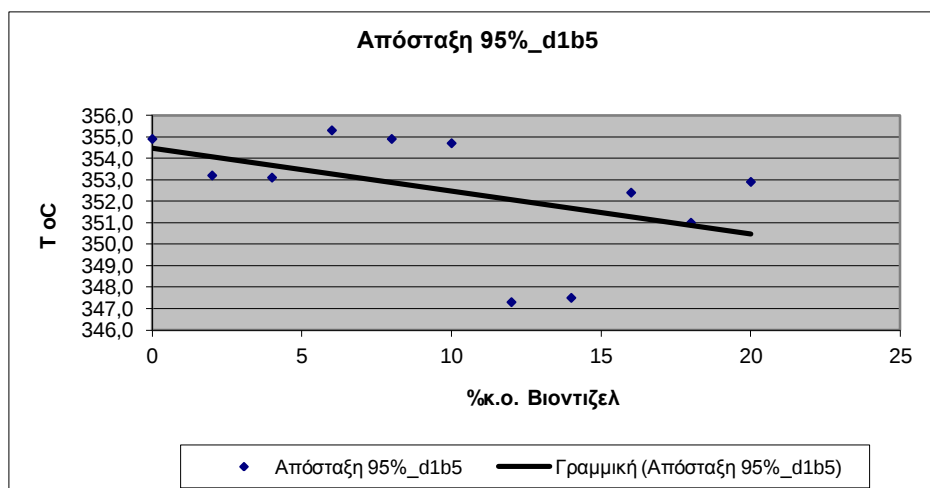
Διάγραμμα 5.39:



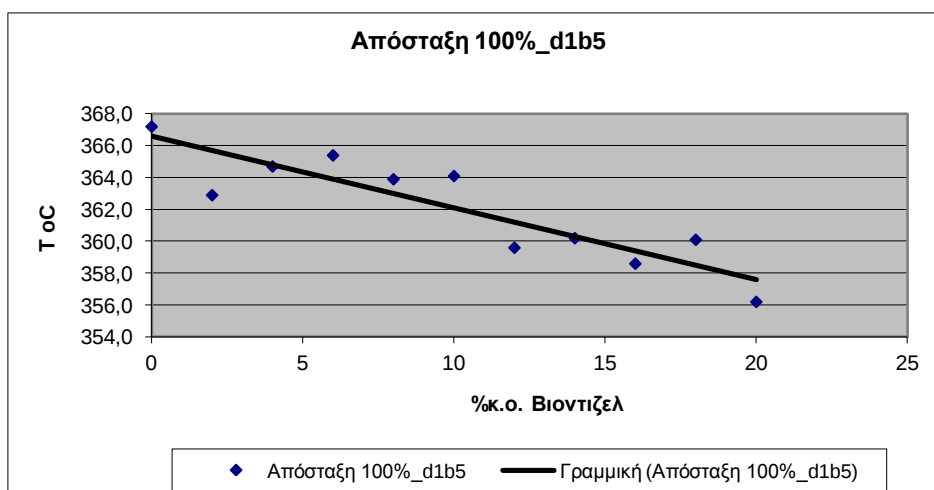
Διάγραμμα 5.40:



Διάγραμμα 5.41:



Διάγραμμα 5.42:



Για το σημείο 10% της καμπύλης απόσταξης η απόκλιση από την γραμμική συμπεριφορά είναι μικρή. Παρατηρείται επίσης αύξηση της θερμοκρασίας απόσταξης, καθώς προστίθεται το βιοντίζελ. Δηλαδή, όταν το μείγμα γίνεται βαρύτερο, η θερμοκρασία για το σημείο 10% της καμπύλης απόσταξης αυξάνεται. Όπως φαίνεται από τους πίνακες 5.2-5.6 και τα διαγράμματα 5.18-5.42 το σημείο ανάκτησης 10% για το ντίζελ είναι 240.7 °C. Η αλλαγή της θερμοκρασίας του ντίζελ καθώς προστίθεται βιοντίζελ για το σημείο 10% ανάκτησης κυμαίνεται από -3 έως +7 °C. Η προσθήκη μιας ουσίας, που βράζει σε υψηλότερες θερμοκρασίες, μετατοπίζει την καμπύλη απόσταξης σε υψηλότερες θερμοκρασίες στο μέτωπο πτητικότητας.

Παρόμοια παρατήρηση μπορεί να γίνει για το 50% σημείο ανάκτησης, όπου υπάρχει μια πιο ομαλή μεταβολή των τιμών. Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις τα μείγματα ντίζελ-βιοντίζελ έχουν υψηλότερο σημείο ανάκτησης 50% σε σύγκριση με τα αντίστοιχο καύσιμο βάσης, το ντίζελ. Η διαφορά κυμαίνεται από -0.1 έως +15 °C. Η αύξηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι το βιοντίζελ έχει υψηλότερο σημείο βρασμού από το ντίζελ.

Στην περίπτωση του σημείου 90% της καμπύλης απόσταξης υπάρχει λίγο μεγαλύτερη απόκλιση, από την γραμμική συμπεριφορά, σε σχέση με το σημείο 10% της καμπύλης απόσταξης. Όσο αναφορά την θερμοκρασία απόσταξης αυξάνεται και σε αυτό το σημείο της καμπύλης απόσταξης όπως και στα προηγούμενα. Η διαφορά της θερμοκρασίας απόσταξης μεταξύ των μειγμάτων και του καυσίμου βάσης, κυμαίνεται από -1 έως 4 °C. Στο 90% σημείο ανάκτησης της καμπύλης απόσταξης το ντίζελ αποστάζει στους 332.5 °C.

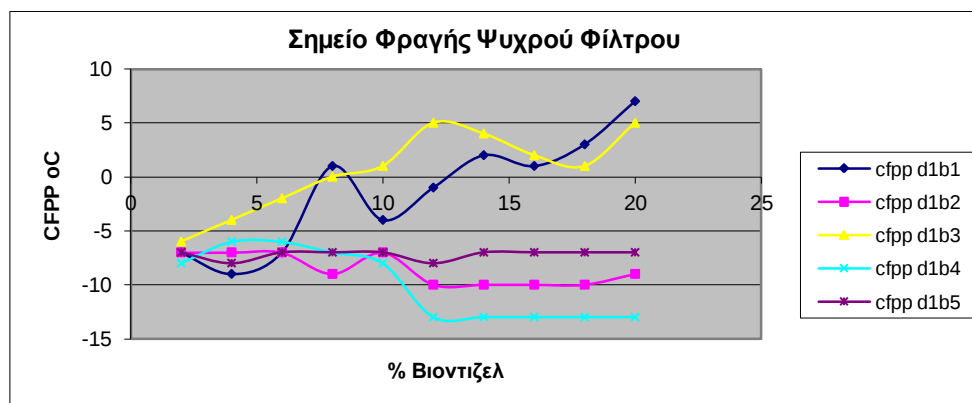
Η ευθεία των ελαχίστων τετραγώνων για το σημείο 95% της καμπύλης απόσταξης έχει διαφορετική κλίση για τα μείγματα D1B2 και D1B5, σε σχέση με τα υπόλοιπα μείγματα. Στα μείγματα D1B2 και D1B5 η θερμοκρασία, όπου αποστάζουν τα μείγματα, αυξάνεται ενώ στα υπόλοιπα μείγματα παραμένει περίπου σταθερή, διότι η κλίση της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων δεν αλλάζει ιδιαίτερα. Η διαφορά της θερμοκρασίας απόσταξης μεταξύ των μειγμάτων και του καυσίμου βάσης κυμαίνεται από -8 έως 5 °C.

Για το τελικό σημείο βρασμού, η τάση είναι σαφής. Όπως φαίνεται στα διαγράμματα, σε όλες τις περιπτώσεις, τα μείγματα έχουν χαμηλότερο τελικό σημείο βρασμού σε σχέση με το καύσιμο βάσης. Η μείωση αυτή κυμαίνεται από -0.2 έως -11 °C.

5.3.4: Επίδραση της περιεκτικότητας σε βιοντίζελ στις τιμές του σημείου Φραγής Ψυχρού Φίλτρου των μειγμάτων

Οι τιμές των μετρήσεων του σημείου φραγής ψυχρού φίλτρου κυμαίνονται από -13°C έως $+5^{\circ}\text{C}$. Επειδή το ντίζελ είναι καλοκαιρινής παραγωγής και το βιοντίζελ είναι είτε καλοκαιρινής, είτε χειμερινής, είτε μείγμα χειμερινής και καλοκαιρινής παραγωγής, το αποτέλεσμα είναι, να δημιουργείται διακύμανση στις τιμές των μετρήσεων, όπως διακρίνεται στο διάγραμμα 5.43. Οι τιμές του σημείου φραγής ψυχρού φίλτρου συσχετίζονται με το *κλάσμα του όγκου* του βιοντίζελ διότι έτσι συνηθίζεται να μετράται στην βιομηχανία.

Διάγραμμα 5.43:



Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 5.43 για τα μείγματα D1B1 και D1B3 καθώς προστίθεται βιοντίζελ το σημείο φραγής φίλτρου αυξάνεται, διότι τα βιοντίζελ που προστίθενται είναι καλοκαιρινής παράγωγης του ίδιου παραγωγού.

Τα μείγματα D1B2 και D1B4 περιέχουν μείγμα από διάφορα βιοντίζελ αγνώστου περιόδου παραγωγής, αλλά όπως φαίνεται από το διάγραμμα 5.43, πρέπει να είναι χειμερινής, διότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του βιοντίζελ το σημείο φραγής ψυχρού φίλτρου μειώνεται.

Το μείγμα D1B5, όπου και αυτό περιέχει μείγμα αγνώστου περιόδου παραγωγής βιοντίζελ, φαίνεται να μην επηρεάζεται κατά μεγάλο βαθμό από την προσθήκη βιοντίζελ, αφού η καμπύλη είναι σχεδόν παράλληλη με τον x άξονα.

Οι προδιαγραφές του σημείου φραγής φίλτρου (πίνακας 1.1) για το ντίζελ κίνησης είναι:

Πίνακας 5.11: Προδιαγραφές του σημείου φραγής φίλτρου

Ιδιότητα	Μονάδα	Όρια						Μέθοδος Μέτρησης
		Grade A	Grade B	Grade C	Grade D	Grade E	Grade F	EN 116
C.F.P.P.	°C, max.	+5	0	-5	-10	-15	-20	

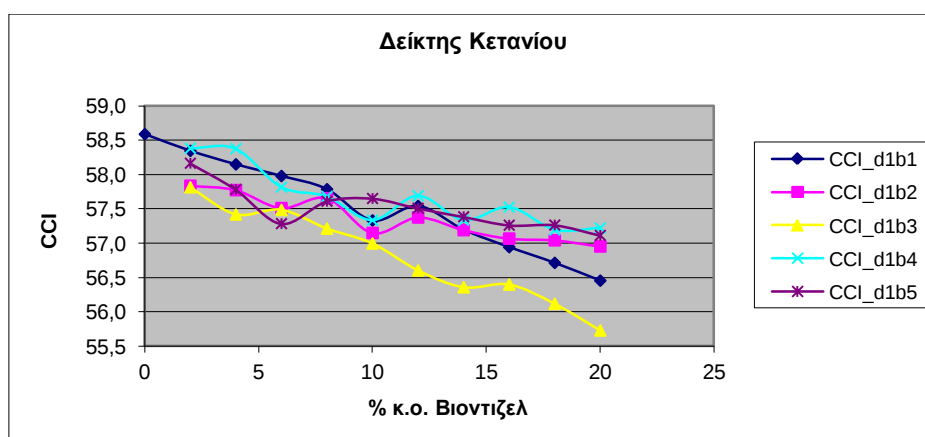
Συμφώνα με το πρότυπο EN 590.

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων διαπιστώνεται, ότι δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλα τα μίγματα κατά την διάρκεια της χειμερινής περιόδου πάρα μόνον την καλοκαιρινή περίοδο, όπου δεν υπάρχει όριο στις προδιαγραφές.

5.3.5: Επίδραση της περιεκτικότητας σε βιοντίζελ στις τιμές του υπολογιζόμενου δείκτη κετανίου (CCI) των μειγμάτων

Η επίδραση της προσθήκης βιοντίζελ στον δείκτη κετανίου παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.44. Όπως φαίνεται, καθώς προστίθεται βιοντίζελ ο δείκτης κετανίου ελαττώνεται. Η αλλαγή αυτή του δείκτη κετανίου είναι πολύ μικρή και κυμαίνεται μεταξύ -0,2 και -2.9. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το πρότυπο EN 590 αναφέρει ότι, το αναμενόμενο σφάλμα μεταξύ στον δείκτη και στον αριθμό κετανίου είναι της τάξης του ± 2 , η παρατηρούμενη διακύμανση μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα σε σχέση με την συμπεριφορά των μειγμάτων σε κινητήρα. Οι τιμές του δείκτη κετανίου συσχετίζονται με το *κλάσμα του όγκου* του βιοντίζελ, διότι έτσι συνηθίζεται να μετράται στην βιομηχανία.

Διάγραμμα 5.44:



Κεφάλαιο 6:

Φασματοσκοπία Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

6.1: Εισαγωγή

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, όπως προαναφέρθηκε, σκοπός της είναι η διερεύνηση των μεταβολών των ιδιοτήτων με τη μίξη χρησιμοποιώντας μόνο τις τιμές των ιδιοτήτων και τη συγκέντρωση των δυο συνιστωσών (ντίζελ και βιοντίζελ). Επιπλέον τα μείγματα αναλύθηκαν με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier, ώστε να διερευνηθεί αν οι τιμές των ιδιοτήτων συσχετίζονται με το φάσμα των μειγμάτων, καθώς αυτά μεταβάλλονται με την προσθήκη βιοντίζελ.

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου IR στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με το υπέρυθρο φως και χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση των χημικών ουσιών, που υπάρχουν σε ένα δείγμα. Μπορεί να εφαρμοστεί στις αναλύσεις υγρών, στερεών και αερίων μειγμάτων. Η τεχνική αυτή μετρά την απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα δείγμα συναρτήσει του μήκους κύματος. Οι υπέρυθρες ζώνες απορρόφησης αντικατοπτρίζουν μοριακές δομές και συστατικά.

Θεωρείται σημαντική φασματοσκοπική τεχνική, λόγω της ευκολίας λήψης φασμάτων και της σύγκρισής τους με φάσματα γνωστών οργανικών ενώσεων. Χρησιμοποιείται ευρύτατα κατά τη σύνθεση χημικών ενώσεων και για την πιστοποίηση της καθαρότητάς τους.

6.2: Θεωρητικό υπόβαθρο [33]

6.2.1: Φυσικές Αρχές

Η συνολική ενέργεια ενός μορίου οφείλεται σε πυρηνικές (E_{nucl}) και ηλεκτρονιακές (E_{elec}) συνεισφορές και δίδεται από την σχέση:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{nucl}} + E_{\text{elec}}$$

Η ενεργειακή αυτή διάκριση βασίζεται στο γεγονός ότι η ταχύτητα των ηλεκτρονίων είναι πολύ μεγαλύτερη αυτής των πυρήνων. Η E_{nucl} απαρτίζεται από επί μέρους ενέργειες:

$$E_{\text{nucl}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}$$

όπου E_{trans} είναι η ενέργεια παράλληλης μετακίνησης του μορίου, E_{rot} η ενέργεια περιστροφής και E_{vib} η ενέργεια ταλαντώσεως (δονήσεως). Διευκρινίζεται ότι, στην μελέτη των ηλεκτρονιακών διεγέρσεων και εσωτερικών κινήσεων του μορίου δεν μας ενδιαφέρει η E_{trans} .

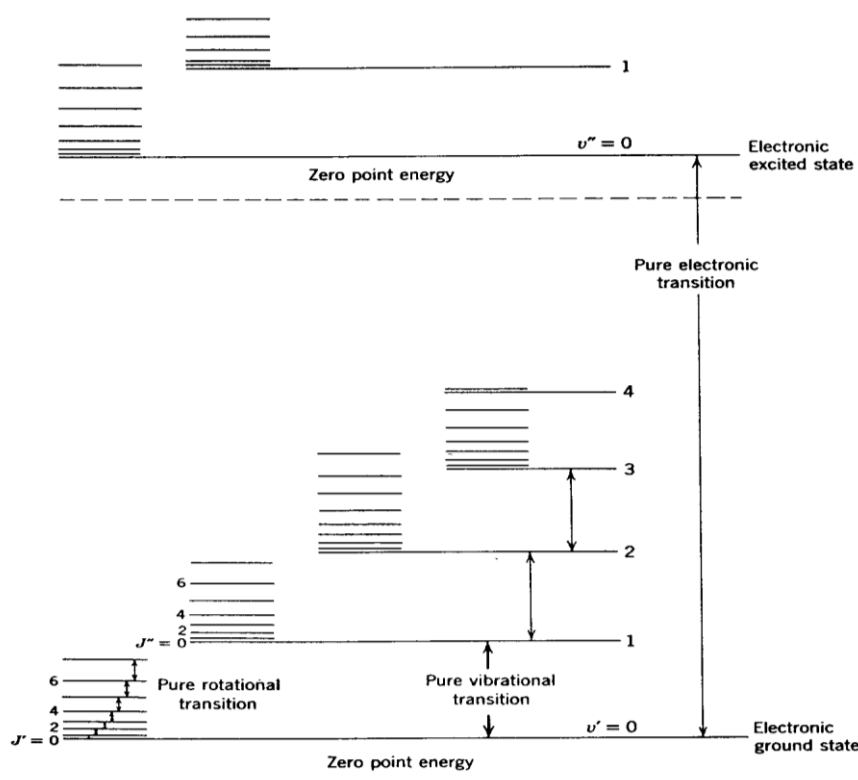
Όταν ένα μόριο τίθεται σε ηλεκτρομαγνητικό πεδίο (π.χ. φωτίζεται με ακτινοβολία κατάλληλης συχνότητας), γίνεται μεταφορά ενέργειας από το πεδίο στο μόριο, όταν ικανοποιείται η συνθήκη του Bohr, $\Delta E = h\nu$, όπου ΔE η διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο κβαντισμένων ενεργειακών καταστάσεων του μορίου, h η σταθερά του Planck και f η συχνότητα της ακτινοβολίας.

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \times c / f$$

Στην Εικόνα 6.1 δίδονται σχηματικά οι ενεργειακές στάθμες ενός διατομικού μορίου. Κάθε ηλεκτρονιακή στάθμη υποδιαιρείται σε στάθμες ταλαντώσεως, οι οποίες χαρακτηρίζονται από τον κβαντικό αριθμό ταλαντώσεως ν , ενώ κάθε στάθμη ταλαντώσεως υποδιαιρείται σε στάθμες περιστροφής, των οποίων η ενέργεια χαρακτηρίζεται από τον κβαντικό αριθμό J .

Οι ενεργειακές στάθμες λόγω περιστροφής ευρίσκονται η μία πλησίον της άλλης και επομένως μεταπτώσεις μεταξύ γειτονικών σταθμών λαμβάνουν χώρα σε χαμηλές συχνότητες (ή μεγάλα μήκη κύματος). Τέτοιες μεταπτώσεις δίδουν τα φάσματα περιστροφής (rotational spectra) τα οποία μετρώνται στην περιοχή των μικροκυμάτων και του άπω υπερύθρου, δηλαδή 1cm^{-1} ($10^4 \mu\text{m}$) έως περίπου 10^2cm^{-1} ($10^2 \mu\text{m}$). Υπενθυμίζεται ότι η συχνότητα, f , μετατρέπεται σε κυματαριθμούς, ν , ή σε μήκος κύματος, λ , μέσω της γνωστής σχέσεως $\lambda = c/f = 1/\nu$, όπου c η ταχύτητα του φωτός.

Εικόνα 6.1: Σχηματικό ενεργειακό διάγραμμα διατομικού μορίου.



Η απόσταση μεταξύ δονητικών ενεργειακών σταθμών είναι μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα οι σχετικές ενεργειακές μεταπτώσεις να λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερες συχνότητες (μικρότερα μήκη κύματος) απ' ό,τι οι μεταπτώσεις λόγω περιστροφής. Τα δονητικά φάσματα (vibrational spectra) μετρώνται συνήθως στην περιοχή 10^2 cm^{-1} ($10^2 \text{ }\mu\text{m}$) έως 10^4 cm^{-1} ($1 \text{ }\mu\text{m}$) (περιοχή υπερύθρου). Τέλος, η μεγάλη ενεργειακή απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονιακών ενεργειακών σταθμών έχει ως αποτέλεσμα, τα αντίστοιχα ηλεκτρονιακά φάσματα (electronic spectra) να μετρώνται στην περιοχή 10^4 cm^{-1} ($1 \text{ }\mu\text{m}$) έως 10^5 cm^{-1} ($0.1 \text{ }\mu\text{m}$) (περιοχή ορατού και υπεριώδους).

Τα φάσματα ταλαντώσεως ή δονητικά φάσματα συνήθως μετρώνται πειραματικά ως φάσματα υπερύθρου και φάσματα Raman. Οι δύο αυτοί τύποι των δονητικών φασμάτων έχουν διαφορετική φυσική προέλευση.

Ενώ τα φάσματα υπερύθρου προέρχονται από μεταπτώσεις μεταξύ δύο γειτονικών ενεργειακών σταθμών του μορίου λόγω απορρόφησης ή εκπομπής υπερύθρου ακτινοβολίας, τα φάσματα Raman οφείλονται στην σκέδαση ακτινοβολίας (συνήθως ορατού ή υπεριώδους) λόγω ηλεκτρονικής πόλωσης του μορίου.

6.2.2: Συχνότητες Υπέρυθρων (IR) και παρουσίαση Φάσματος

Υπέρυθρη ακτινοβολία εκτείνεται σε ένα τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που έχει κυματαριθμό από περίπου 13.000 έως 10 cm^{-1} , ή μήκη κύματος $0,78$ με $1000\text{ }\mu\text{m}$. Οι IR θέσεις απορρόφησης παρουσιάζονται γενικά είτε ως κυματαριθμοί (ν) ή ως μήκη κύματος (λ). Οι κυματαριθμοί (wavenumbers) καθορίζουν τον αριθμό των κυμάτων ανά μονάδα μήκους. Έτσι οι κυματαριθμοί είναι ευθέως ανάλογοι με την συχνότητα, καθώς και με την ενέργεια απορρόφησης των υπέρυθρων. Η μονάδα των κυματαριθμών (cm^{-1}) χρησιμοποιείται πιο συχνά στα σύγχρονα φασματοφωτόμετρα. Σε αντίθεση το μήκος κύματος είναι αντιστρόφως ανάλογο με τη συχνότητα και την συναφή ενέργειά του. Επί του παρόντος συνιστάται η μονάδα του μήκους κύματος που είναι μm (μικρόμετρα), αλλά μ (micron) χρησιμοποιείται σε ορισμένες παλαιότερες βιβλιογραφίες.

Για παράδειγμα, 3450 cm^{-1} είναι η χαρακτηριστική συχνότητα συντονισμού του νερού που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος του φωτός $0,00000290\text{ }\mu\text{m}$, $2,9 \times 10^{-6}\text{ m}$.

Οι κυματαριθμοί και τα μήκη κύματος μπορούν να μετασχηματιστούν χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$\nu = 1/\lambda$$

Τα δεδομένα της υπέρυθρης ανάλυσης πληροφορίες απορρόφησης παρουσιάζονται γενικά με τη μορφή ενός φάσματος με άξονα των x το μήκος κύματος ή τον κυματαριθμό και ως άξονα των y την ένταση της απορρόφησης (absorbance) ή την επί τις εκατό διαπερατότητα (transmittance).

Διαπερατότητα (T) είναι ο λόγος της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από το δείγμα (I) προς την ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα (I_0).

Απορρόφηση (A) είναι ο λογάριθμος, με βάση το 10, του αντίστροφου της διαπερατότητας (T) δηλαδή:

$$A = \log_{10}(1/T) = -\log_{10}T = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

Τα φάσματα της διαπερατότητας παρέχουν καλύτερη αντίθεση εντάσεις μεταξύ των ισχυρών και ασθενών ζωνών, επειδή η διαπερατότητα κυμαίνεται από 0 έως 100% T ενώ η απορρόφηση κυμαίνεται από το άπειρο έως το μηδέν.

Η περιοχή των υπερύθρων χωρίζεται συνήθως σε τρεις μικρότερες περιοχές: near IR, mid IR, and far IR όπως στον πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1: Περιοχές υπέρυθρης ακτινοβολίας

	<i>Near IR</i>	<i>Mid IR</i>	<i>Far IR</i>
Αριθμός κύματος	13000-4000 cm^{-1}	4000-200 cm^{-1}	200-10 cm^{-1}
Μήκος κύματος	0,78-2,5 μm	2,5-50 μm	50-1000 μm

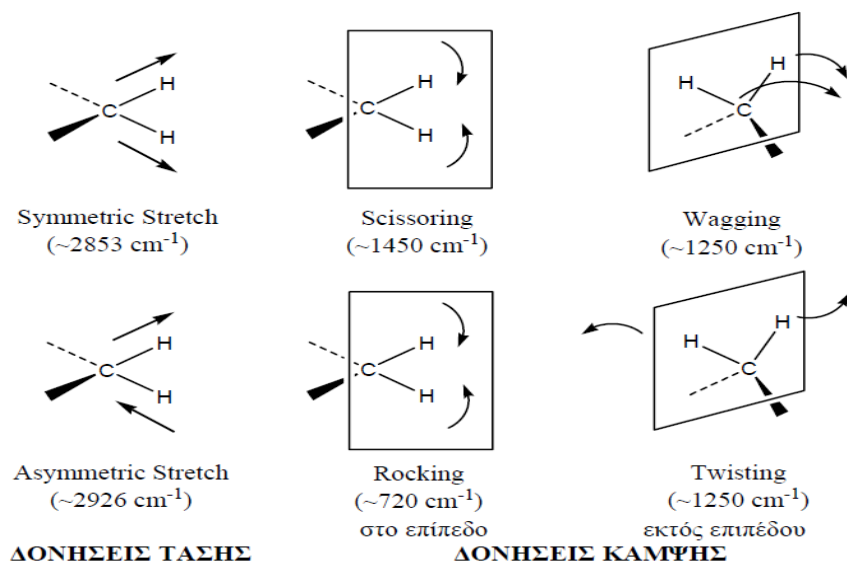
6.2.3: Θεωρία της υπέρυθρης απορρόφησης [34]

Η απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπερύθρου (750-10 nm) προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διαφόρων ενεργειακών σταθμών δόνησεως και περιστροφής του μορίου, ενώ το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση. Ένα μόριο απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία, ωστόσο, μόνο στην περίπτωση όπου παρατηρείται μεταβολή στη διπολική ροπή του κατά τη διάρκεια της δόνησης, ειδάλλως η δόνηση χαρακτηρίζεται ως *ανενεργή στο υπέρυθρο*.

Ο θεωρητικός αριθμός των δονήσεων εξαρτάται από τον αριθμό ατόμων και τη γεωμετρία του μορίου. Ένα μη γραμμικό μόριο N ατόμων έχει τη δυνατότητα $3N-6$ δονήσεων, ενώ ένα γραμμικό N ατόμων έχει τη δυνατότητα $3N-5$ δονήσεων. Στην πράξη όμως, ο αριθμός των παρατηρουμένων ταινιών στο φάσμα υπερύθρου διαφέρει από το θεωρητικό, λόγω μιας σειράς παραγόντων.

Οι δονήσεις διακρίνονται σε *δονήσεις τάσεως ή εκτατικές* (stretching vibrations) και *δονήσεις κάμψεως* (bending vibrations) εικόνα 6.2. Στις δονήσεις τάσεως, ν, η δόνηση γίνεται κατά μήκος του χημικού δεσμού, που συνδέει τα δονούμενα άτομα και αλλάζει η μεταξύ τους απόσταση. Η δόνηση μπορεί να είναι συμμετρική, όπου συμπίπτουν τα κέντρα θετικού και αρνητικού φορτίου σε κάθε δονητική θέση, ή ασύμμετρη. Στις δονήσεις κάμψεως, δ, μεταβάλλεται η γωνία μεταξύ δύο δεσμών και η δόνηση μπορεί να είναι ψαλιδοειδής, λικνιζόμενη, παλλόμενη ή συστρεφόμενη. Σε πολλές δονήσεις συμμετέχουν κυρίως δύο άτομα και ο χημικός δεσμός τους. Οι συχνότητες των δονήσεων εξαρτώνται από τις μάζες των δονούμενων ατόμων και την ισχύ του δεσμού, ενώ επηρεάζονται σε μικρό βαθμό από άλλα άτομα που συνδέονται μαζί τους.

Εικόνα 6.2: Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών και οι περιοχές απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή



Η συσχέτιση της συχνότητας και της δομής του εκάστοτε μορίου γίνεται μέσω της μελέτης του φάσματός του. Το φάσμα υπέρυθρου μπορεί να χωριστεί σε επιμέρους περιοχές βάσει των ατόμων ή των ομάδων των οποίων οι δονήσεις προκαλούν την απορρόφηση στις περιοχές αυτές. Τέτοιες είναι οι περιοχές τάσεως υδρογόνου ($4000\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$), τάσεως τριπλού δεσμού ($2500\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$), τάσεως διπλού δεσμού ($2000\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$), τάσεως και κάμψεως απλού δεσμού ($1500\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$). Η τελευταία αποκαλείται και *περιοχή των αποτυπωμάτων* (fingerprint region), αφού το φάσμα στην περιοχή αυτή χαρακτηρίζει το μόριο ως σύνολο και είναι χαρακτηριστικό αυτού. Ανάλογα με τις κορυφές που εμφανίζονται στις προαναφερθείσες περιοχές, γίνεται η αντιστοίχιση φάσματος και μορίου.

6.3: Παλαιότερες Μέθοδοι Φασματοσκοπίας

Τα αρχικά μέσα υπέρυθρων ήταν τύπου διασποράς (dispersive). Τα μέσα αυτά διαχώριζαν τις επιμέρους συχνότητες της ενέργειας, που εκπέμπονταν από την πηγή υπέρυθρων. Αυτό επιτεύχθηκε με τη χρήση ενός πρίσματος. Ένα πρίσμα υπέρυθρων λειτουργεί ακριβώς το ίδιο με ένα ορατό πρίσμα, που διαχωρίζει το ορατό φως στα χρώματά του (συχνότητες).

Ο ανιχνευτής μετρά την ποσότητα της ενέργειας σε κάθε συχνότητα, η οποία έχει περάσει μέσα από το δείγμα. Αυτό οδηγεί σε ένα φάσμα, στο οποίο αποτυπώνεται η ένταση και η συχνότητα.

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier προτιμάται από τα συστήματα διασποράς ή από τις μεθόδους του φίλτρου υπέρυθρων φασματικής ανάλυσης για διάφορους λόγους:

- Είναι μια μη καταστρεπτική τεχνική
- Προσφέρει μια ακριβή μέθοδο μέτρησης, η οποία δεν απαιτεί καμία εξωτερική διακρίβωση
- Μπορεί να αυξήσει την ταχύτητα, πραγματοποιώντας μια σάρωση κάθε δευτερόλεπτο
- Μπορεί να αυξήσει την ευαισθησία - ένα δευτερόλεπτο σαρώσεις μπορεί να συν-αθροίσει τους δειγματοληπτικούς θορύβους
- Έχει μεγαλύτερη οπτική απόδοση
- Είναι απλό μηχανικά με ένα μόνο μετακινούμενο μέρος

6.4: Φασματοσκοπία Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier

6.4.1: Ερμηνεία της μεθόδου

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier FTIR είναι ίσως το πιο ισχυρό εργαλείο για τον προσδιορισμό των τύπων των χημικών ομολόγων (λειτουργικές ομάδες). Βασίζεται στις θεμελιώδεις αρχές της μοριακής φασματοσκοπίας και στα μαθηματικά. Αυτή η ευρεία έκταση της φυσικής και της χημείας καλύπτει μια πληθώρα πειραματικών τεχνικών, μερικές από τις οποίες χρησιμοποιούνται σε άλλες δόκιμες ανάλυσης του πετρελαίου, και άλλες που είναι τόσο πολύπλοκες και έχουν σημασία μόνο στα ερευνητικά εργαστήρια.

Η βασική αρχή πίσω από την μοριακή φασματοσκοπία είναι ότι, ειδικά μόρια απορροφούν φωτεινή ενέργεια σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, γνωστή ως συχνότητα συντονισμού τους.

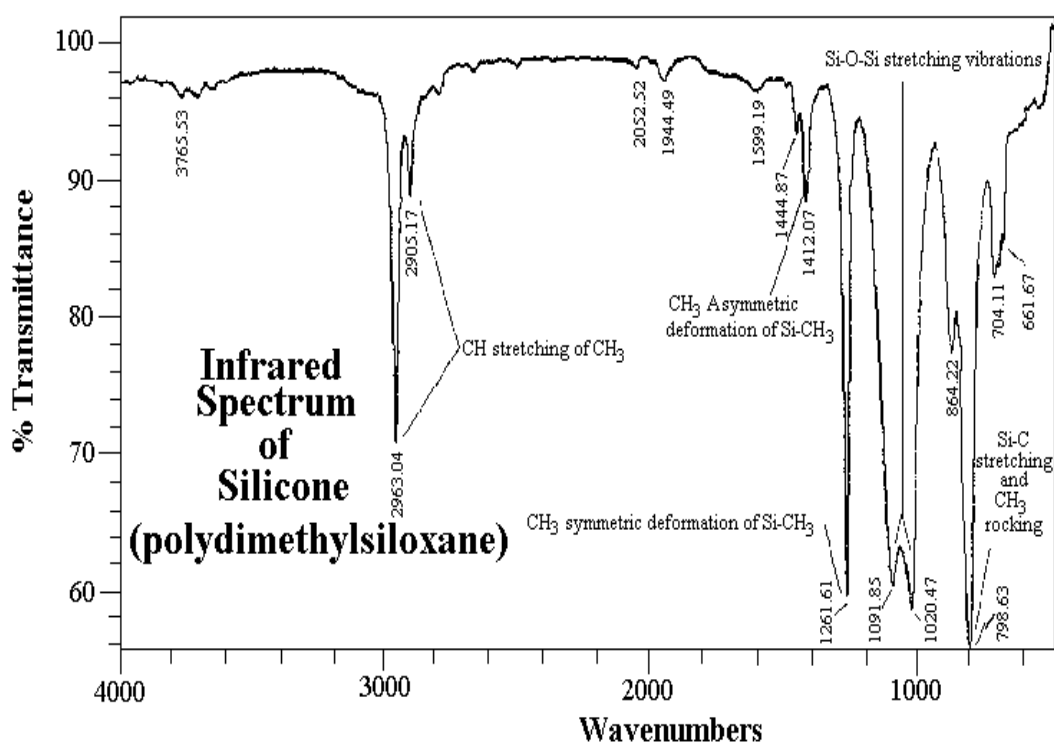
Για παράδειγμα, το μόριο του νερού συντονίζεται στους 3450 κυματαριθμούς περίπου, δηλαδή στην υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

Ένα φασματόμετρο FTIR δουλεύει παίρνοντας μια μικρή ποσότητα δείγματος και την τοποθετεί στο υπέρυθρο κελί, όπου μια υπέρυθρη πηγή φωτός σαρώνει το δείγμα από 4000 cm^{-1} σε περίπου 600 cm^{-1} .

Η ένταση του φωτός, που εκπέμπεται μέσω του δείγματος, μετράται σε κυματαριθμούς, επιτρέποντας την ποσότητα φωτός, που απορροφάται από το δείγμα, να προσδιορίζεται ως διαφορά μεταξύ της έντασης του φωτός πριν και μετά το κελί του δείγματος. Αυτό είναι γνωστό ως το υπέρυθρο φάσμα του δείγματος.

Το μήκος κύματος του φωτός που απορροφάται είναι χαρακτηριστικό του χημικού ομολόγου, όπως παρατηρείται στο φάσμα της Εικόνας 6.3.

Εικόνα 6.3: Ενδεικτικό φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας



Ερμηνεύοντας το υπέρυθρο φάσμα απορρόφησης, ο χημικός δεσμός σε ένα μόριο μπορεί να προσδιοριστεί. Τα φάσματα των καθαρών ενώσεων είναι γενικά τόσο μοναδικά σαν ένα μοριακό «αποτύπωμα». Αν και οι οργανικές ενώσεις έχουν πολύ πλούσια, λεπτομερή φάσματα, οι ανόργανες ενώσεις έχουν συνήθως πολύ πιο απλά.

Για τα περισσότερα κοινά υλικά, το φάσμα ενός άγνωστου μπορεί να προσδιοριστεί σε σύγκριση με μια βιβλιοθήκη γνωστών ενώσεων. Για τον προσδιορισμό των λιγότερο κοινών υλικών, οι IR τεχνικές θα πρέπει να συνδυάζονται με πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό, φασματομετρία μάζας, φασματοσκοπία εκπομπής, περίθλαση ακτίνων X ή άλλες τεχνικές.

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR) χρησιμοποιείται κυρίως στην περιοχή $4000-650\text{ cm}^{-1}$, ωστόσο αρκετά χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή πολλών οργανικών ενώσεων μπορούμε να παρατηρήσουμε και στην περιοχή $400-10\text{ cm}^{-1}$, που καλείται άπω υπέρυθρη (far infra-red). Η άπω υπέρυθρη περιοχή είναι η περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, όπου απορροφά το δευτέριο, το τρίτιο, τις παραμορφώσεις του σκελετού οργανικών ενώσεων, τις δονήσεις στρέβλωσης του κορμού διαφόρων οργανικών ενώσεων, τις δονήσεις διαφόρων μοριακών δομών, τους δεσμούς υδρογόνου ($200-50\text{ cm}^{-1}$) κ.λπ. Στην περιοχή όμως αυτή η ευαισθησία του φασματοφωτόμετρου IR είναι περιορισμένη και οι εντάσεις των απορροφήσεων πολύ μικρές, με αποτέλεσμα ο "θόρυβος" να σκεπάζει τις ταινίες απορρόφησης. Η αδυναμία των κοινών φασματοφωτόμετρων IR, και άλλων μεθόδων φασματοσκοπίας υπερνικήθηκε, με τη **φασματοσκοπία IR με μετασχηματισμό Fourier** (Fourier Transform IR Spectroscopy, F.T.-IR).

Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier είναι ***η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης*** ή μιας πειραματικά λαμβανομένης καμπύλης με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Η μαθηματική αυτή συνάρτηση έχει δυο μορφές για κάθε περίπτωση, δηλαδή:

1. **Συνεχής μετασχηματισμός Fourier** για χρήση σε συνεχή σήματα ορίζεται ως εξής:

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{(-2\pi i \omega x)} dx$$

2. **Συνεχής αντίστροφος μετασχηματισμός Fourier**, ο οποίος επιτρέπει την μετάβαση από το φάσμα πίσω στο σήμα, ορίζεται ως εξής:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{(2\pi i \omega x)} d\omega$$

Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος.

6.4.1.1: Το Φασματοφωτόμετρο

Οι λειτουργίες των εξαρτημάτων, από τα όποια αποτελείται ένα φασματοφωτόμετρο, είναι οι εξής:

1. **Η Πηγή:** Υπεριώδης ακτινοβολία εκπέμπεται από ένα λαμπερό μαύρο σώμα την πηγή. Αυτή η δέσμη περνά από ένα άνοιγμα, το οποίο ελέγχει την ποσότητα της ενέργειας, που διοχετεύεται στο δείγμα.
2. **Το Συμβολόμετρο:** Η δέσμη εισέρχεται στο συμβολόμετρο, όπου η φασματική "αποκωδικοποίηση" λαμβάνει χώρα. Το σήμα, που προέρχεται από την έξοδο του συμβολόμετρου, είναι ένα συμβολομετρικό σήμα.
3. **Το Δείγμα:** Η δέσμη εισέρχεται στο θάλαμο του δείγματος, η οποία μεταδίδεται ή αντανακλάται από την επιφάνεια του δείγματος, ανάλογα με το είδος της ανάλυσης που έχει επιλεγεί. Έτσι απορροφώνται συγκεκριμένες συχνότητες της ενέργειας, οι οποίες είναι μοναδικά χαρακτηριστικά του δείγματος.
4. **Ο ανιχνευτής:** Η δέσμη τελικά περνάει από τον ανιχνευτή για την τελική μέτρηση. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται είναι ειδικά σχεδιασμένοι για τη μέτρηση των ειδικών συμβολομετρικών σημάτων.
5. **H / Y:** Το μετρούμενο σήμα ψηφιοποιείται και αποστέλλεται στον υπολογιστή, όπου ο μετασχηματισμός Fourier λαμβάνει χώρα. Το τελικό υπέρυθρο φάσμα παρουσιάζεται στη συνέχεια στο χρήστη για την ερμηνεία και κάθε περαιτέρω χειρισμό.

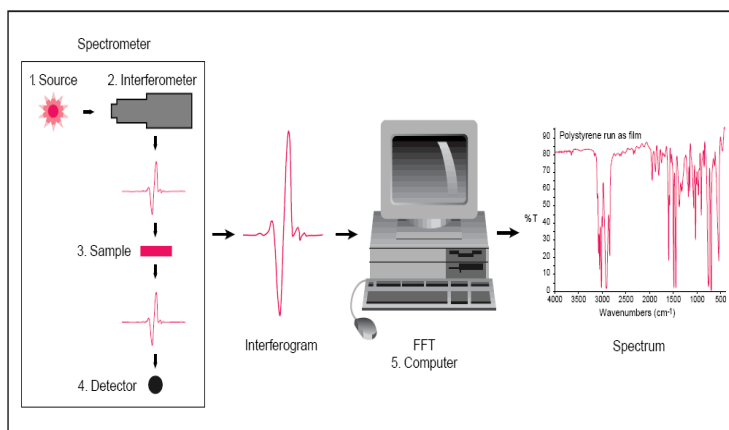
Η διαδικασία αυτή φαίνεται και στην Εικόνα 6.4.

Επειδή πρέπει να υπάρχει μια σχετική κλίμακα για την ένταση της απορρόφησης, ένα αρχικό φάσμα (background) πρέπει επίσης να μετρηθεί. Αυτή είναι συνήθως μια μέτρηση, που δεν υπάρχει δείγμα κατά την διέλευση της δέσμης. Αυτό μπορεί να συγκριθεί με τη μέτρηση του δείγματος για τον προσδιορισμό της "διαπερατότητας επί τις εκατό."

Αυτή η τεχνική έχει ως αποτέλεσμα ένα φάσμα, που όλα τα χαρακτηριστικά του οργάνου έχουν αφαιρεθεί. Έτσι, όλα τα φασματικά χαρακτηριστικά που υπάρχουν, είναι αυστηρά λόγω του δείγματος.

Ένα ενιαίο φόντο μέτρησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πολλές μετρήσεις δειγμάτων, διότι αυτό είναι χαρακτηριστικό φάσμα για το ίδιο το όργανο.

Εικόνα 6.4: Φασματοφωτόμετρο FT-IR

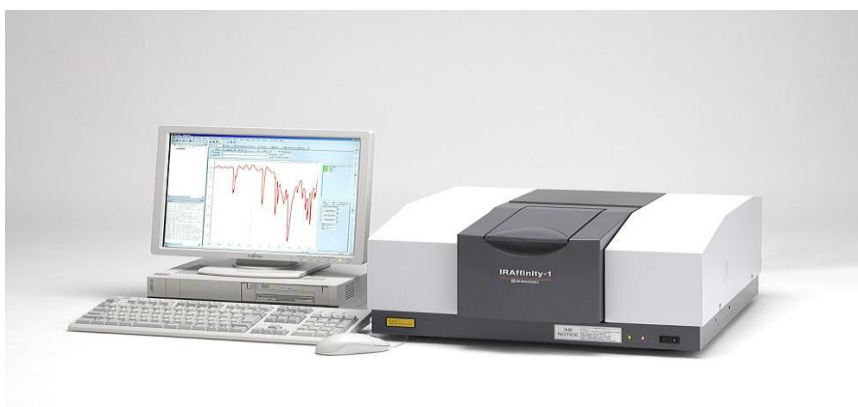


6.4.1.2: Διαδικασία μέτρησης φασματοφωτόμετρου

Η μέθοδος βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος με **συμβολομετρικές μετρήσεις** (interferometric measurements), που υπερτερούν των κοινών μηχανισμών σάρωσης του φάσματος.

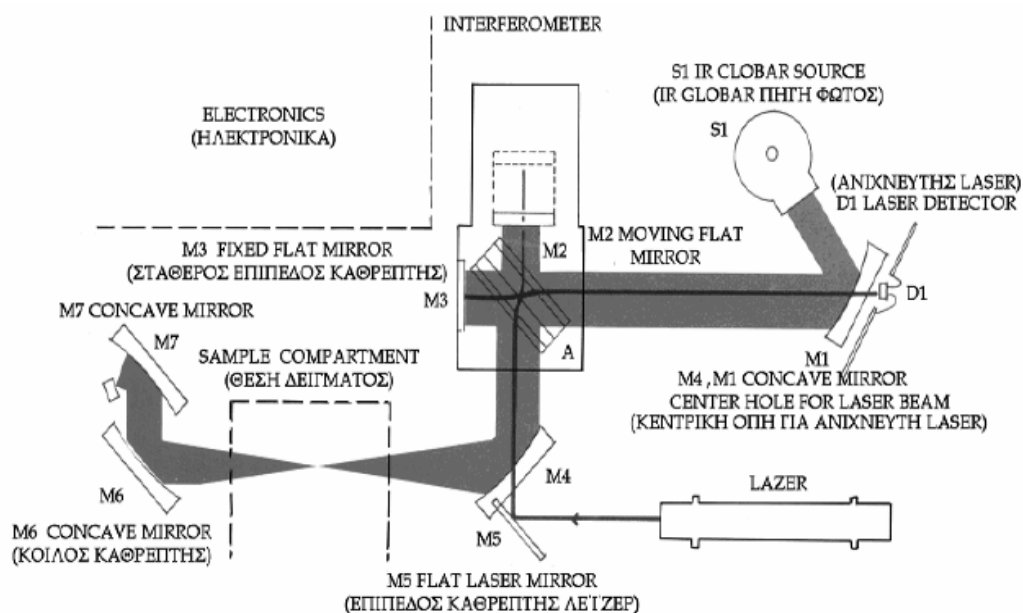
Η διάταξη του μηχανισμού στο φασματοφωτόμετρο για τη διεργασία Fourier φαίνεται στις εικόνες 6.5 και 6.6.

Εικόνα 6.5: Διάταξη Φασματοφωτόμετρου FT-IR

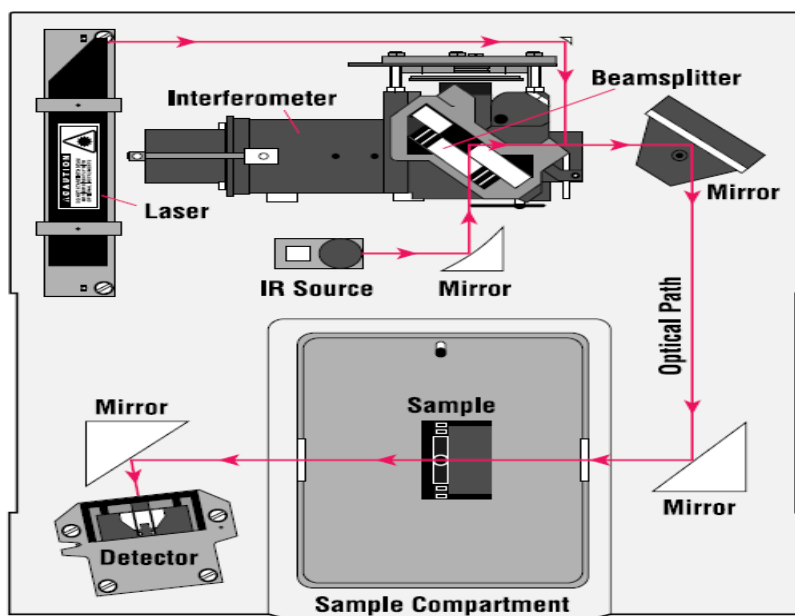


Εικόνα 6.6: Σχηματική εικόνα ενός τυπικού φασματοφωτόμετρου FT-IR και διάταξη των πηγών, των καθρεφτών και του ανιχνευτή.

A:



B:



Το συμβολόμετρο (interferometer) είναι μια πλάκα (A) κατασκευασμένη από ημιδιαφανές υλικό, συνήθως KBr που δεν απορροφά την IR και είναι κατεργασμένη κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να ανακλά το 50% της ακτινοβολίας που πέφτει πάνω της. Η πλάκα διαιρεί την ακτινοβολία σε δύο ίσα μέρη και στέλνει το $\frac{1}{2}$ στον καθρέφτη M1 και το άλλο $\frac{1}{2}$ στον καθρέφτη M2. Οι δύο δέσμες ανακλώνται στους καθρέφτες και γυρνούν στην πλάκα-διαχωριστή (plate-beam splitter) της δέσμης του φωτός, όπου συνενώνονται πάλι σε μια δέσμη φωτός με κατεύθυνση το δείγμα της ουσίας και μετά στον ανιχνευτή. Η μονοχρωματική δέσμη φωτός, που εκπέμπεται από την πηγή και συνενώνεται στην πλάκα A, υπόκειται σε θετική ή αρνητική συμβολή ανάλογα με τις αποστάσεις της από τους καθρέφτες M1 και M2. Εάν οι αποστάσεις αυτές είναι ίσες ή διαφέρουν κατά πολλαπλάσιο του μήκους κύματος (ολόκληροι ή ακέραιοι αριθμοί) της μονοχρωματικής δέσμης, τότε δημιουργείται θετική συμβολή που δίνει μια δέσμη φωτός μεγάλης έντασης. Εάν όμως οι αποστάσεις της A από τους M1 και M2 είναι μισοί ολόκληροι αριθμοί ($1/2$, κ.λ.π.) του μήκους κύματος, τότε οι δέσμες φωτός ανακλώνται στους καθρέφτες, επανέρχονται στην A και εξουδετερώνονται. Στη μονάδα του συμβολόμετρου, ο καθρέφτης M2 κινείται αργά προς την πλάκα A ή απομακρύνεται από αυτή. Με τον τρόπο αυτό ο ανιχνευτής θα δέχεται ακτινοβολία εναλλασσόμενης έντασης λόγω φαινομένου συμβολής.

Η πηγή μπορεί να εκπέμπει μια σειρά από μονοχρωματικές ακτινοβολίες (ν_1 , ν_2 , ... κλπ.) που θα δημιουργήσουν στον ανιχνευτή ένα περίπλοκο μίγμα ακτινοβολιών με εναλλασσόμενες εντάσεις.

Με τη βοήθεια του μετασχηματισμού Fourier τα κενά αυτά μετατρέπονται στο κανονικό φάσμα IR. Συνήθως η καταγραφή των σημάτων στον ανιχνευτή γίνεται κάθε 0,001 sec και κάθε πληροφορία συσσωρεύεται σε ένα από τα 1000 σημεία του προγραμματισμένου φάσματος. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής επεξεργάζεται τις πληροφορίες (εντάσεις απορροφήσεων σε διάφορες συχνότητες), εκτελεί τους μετασχηματισμούς Fourier σε ελάχιστα sec. και παρουσιάζει κανονικό φάσμα, που έχει αναλυθεί σε 1000 σημεία, έτοιμο για καταγραφή στο βαθμολογημένο φασματογραφικό χαρτί, όπως φαίνεται στην εικόνα 6.5. Η όλη διαδικασία γίνεται σε 1-2 δευτερόλεπτα, και μετά από 20-100 σαρώσεις του φάσματος ο "θόρυβος" έχει μειωθεί σημαντικά, ενώ οι εντάσεις των απορροφήσεων βελτιώνονται σε σημαντικό βαθμό.

Η ικανότητα διαχωρισμού των φασματικών γραμμών για το FT-IR στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$ είναι περίπου 4 cm^{-1} . Η ικανότητα αυτή μπορεί να βελτιωθεί με αύξηση των σημείων συγκέντρωσης πληροφοριών για το φάσμα και την απόσταση κίνησης του Μ2. Τα πλεονέκτημα του FT-IR είναι η ταχύτητά του. Ενώ στη συμβατική μέθοδο κάθε σημείο εξετάζεται διαδοχικά, στο συμβολόμετρο όλα τα σημεία εξετάζονται συγχρόνως και μετά διαχωρίζονται με ταχύτατο υπολογισμό από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Με FT-IR μπορεί να γίνει σάρωση όσες φορές χρειαστούν για την εξουδετέρωση του "θορύβου", να αφαιρεθεί ένα φάσμα από ένα άλλο (διάλυμα, πρόσμιξη), να μεγεθύνουμε τμήματα του φάσματος και να επεξεργασθεί στην οθόνη του υπολογιστή κλπ.

Για την κατανόηση της λειτουργίας του συμβολόμετρου ας θεωρήσουμε την απλούστερη περίπτωση, κατά την οποία η ακτινοβολία μιας μονοχρωματικής πηγής συχνότητας ν_0 (όπου ν_0 ο κυματαριθμός της ακτινοβολίας, δηλ. $\nu_0=1/\lambda_0$) χωρίζεται στον διαιρέτη δέσμης σε δύο δέσμες ίσης εντάσεως $I(\nu_0)$. Μετά την ανάκλαση στους δύο καθρέπτες οι δύο δέσμες συναντώνται εκ νέου στον διαιρέτη δέσμης, συμβάλλουν και δίδουν συνολική ένταση:

$$I(\varphi) = 2 I(\nu_0) (1 + \cos\varphi)$$

Η ακτινοβολία έντασης $I(\varphi)$ κατευθύνεται στο δείγμα και στη συνέχεια στον ανιχνευτή. Η διαφορά φάσης φ μπορεί να εκφραστεί σαν συνάρτηση της διαφοράς των δύο οπτικών διαδρομών, s , και του μήκους κύματος λ_0 της ακτινοβολίας,

$$\varphi = 2\pi (s/\lambda_0)$$

Συνεπώς, η ένταση της ακτινοβολίας μετά την συμβολή γίνεται,

$$I(s) = 2 I(\nu_0) (1 + \cos 2\pi \nu_0 s)$$

Είναι προφανές ότι παρατηρείται ενισχυτική συμβολή (constructive interference) όταν

$$s = n \lambda_0, n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

Αντίθετα, παρατηρείται μηδενική ένταση όταν,

$$s = (n+1/2) \lambda_0$$

Στην πραγματικότητα όμως, η πηγή εκπέμπει ένα συνεχές φάσμα συχνοτήτων f και επομένως η ένταση της ακτινοβολίας γίνεται:

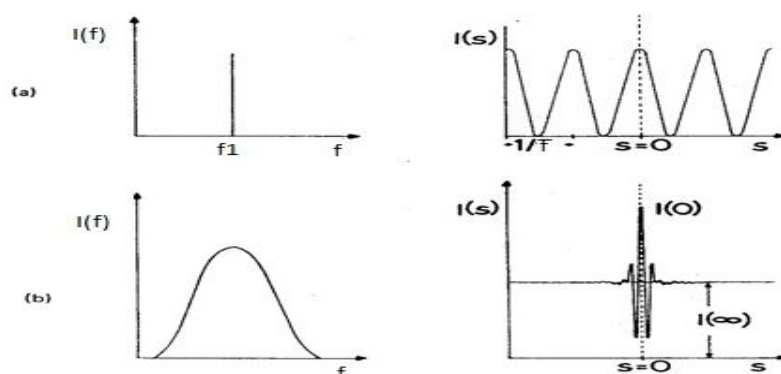
$$I(s) = 2 \int_0^{\infty} I(f) (1 + \cos 2\pi f s) df = 2 \int_0^{\infty} I(f) df + 2 \int_0^{\infty} I(f) \cos 2\pi f s df = I_0 + 2 \int_0^{\infty} I(f) \cos 2\pi f s df$$

Συνεπώς, η ένταση $I(s)$ αποτελείται από ένα σταθερό μέρος, I_0 , και ένα μεταβαλλόμενο: $2 \int_0^{\infty} I(f) \cos 2\pi f s df$. Το μεταβαλλόμενο μέρος είναι υπεύθυνο για την χαρακτηριστική εμφάνιση του φάσματος συμβολής (interferogram) και ονομάζεται συνάρτηση του συμβολόμετρου:

$$F(s) = 2 \int_0^{\infty} I(f) \cos 2\pi f s df = \int_{-\infty}^{\infty} I(f) \cos 2\pi f s df$$

Στην Εικόνα 6.7 φαίνονται τα φάσματα εκπομπής και τα συμβολογράμματα μιας μονοχρωματικής και μιας πολυχρωματικής πηγής. Τα συμβολογράμματα είναι συμμετρικά ως προς $s=0$ και η μέγιστη ένταση για την πολυχρωματική πηγή λαμβάνεται για $s=0$.

Εικόνα 6.7: Συμβολογράμματα $[I(s)]$ και αντίστοιχα φάσματα εκπομπής $[I(f)]$ μονοχρωματικής (a) και πολυχρωματικής (b) πηγής.



Από την μετρούμενη συνάρτηση $F(s)$, δηλ. ένταση ακτινοβολίας σαν συνάρτηση της μετατόπισης του κινητού κατόπτρου, προκύπτει εύκολα το φάσμα υπερύθρου $I(f)$, μέσω του μετασχηματισμού Fourier, εκ του οποίου προέρχεται και η ονομασία *Fourier transform spectroscopy*,

$$I(f) = \int_{-\infty}^{\infty} F(s) \cos 2\pi f s \, ds = 2 \int_0^{\infty} F(s) \cos 2\pi f s \, ds$$

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση, ο υπολογισμός του φάσματος $I(f)$ προϋποθέτει την γνώση του συμβολογράμματος για διάφορες οπτικές διαδρομές (s). Στην πράξη τούτο δεν είναι δυνατόν, δεδομένου ότι το s λαμβάνει τιμές μεταξύ 0 και $s_{\max}$.

Μαθηματικά, τούτο αντιστοιχεί με πολλαπλασιασμό του $F(s)$ με μια συνάρτηση $D_r(s)$ (instrumental line shape), η οποία μηδενίζει την ένταση για ορισμένες τιμές του s . Η διαδικασία αυτή λέγεται αποδισμός (apodization) και αντιστοιχεί στην γνωστή συνάρτηση σχισμής (slit function) σε dispersive φωτόμετρο. Παράδειγμα συνάρτησης $D_r(s)$ είναι η συνάρτηση boxcar,

$$D_r(s) = 1 \text{ όταν } -s_{\max} < s < +s_{\max}$$

$$D_r(s) = 0 \text{ όταν } s < -s_{\max}, s > +s_{\max}$$

Αν $D_r(f)$ είναι η Fourier transform της $D_r(s)$, τότε το προκύπτον φάσμα είναι:

$$I(f) \cdot D_r(f) = \int_{-\infty}^{\infty} F(s) \cdot D_r(s) \cos 2\pi f s \, ds$$

όπου $I(f)$ είναι το πραγματικό φάσμα.

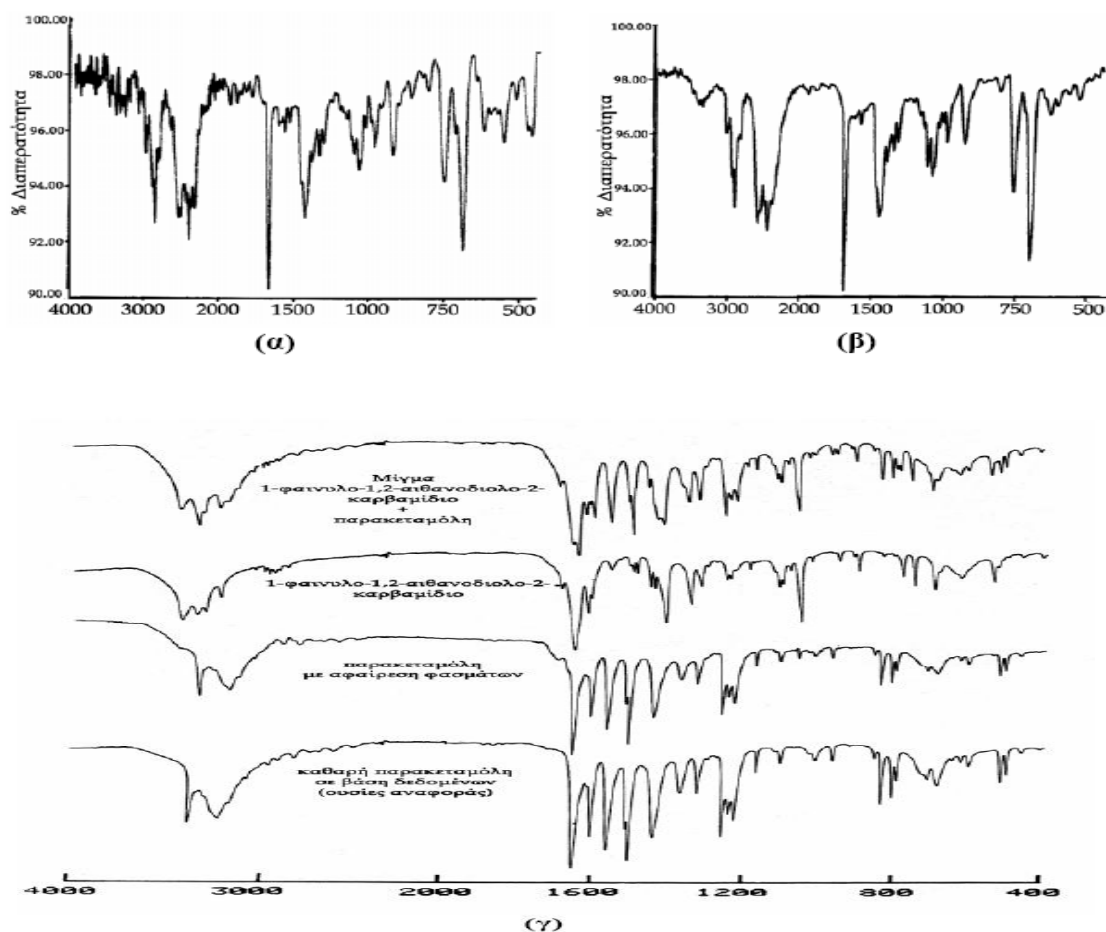
Η φυσική σημασία του $I(f) \cdot D_r(f)$ είναι ότι, το φάσμα έχει καθορισμένο εύρος, το οποίο ισούται με $\Delta f = 1/2s_{\max}$ για τετραγωνικό αποδισμό και $\Delta f = 1/s_{\max}$ για τριγωνικό αποδισμό. Επίσης, η διακριτική ικανότητα του οργάνου είναι $R = 2fs_{\max}$ για τετραγωνικό αποδισμό και $R = fs_{\max}$ για τριγωνικό αποδισμό.

Όπως παρατηρείται στην Εικόνα 6.6, το κινητό κάτοπτρο του συμβολόμετρου Michelson αποτελεί επίσης μέρος ενός μικρότερου συμβολόμετρου (συμβολόμετρο αναφοράς), όπου οι φωτεινές πηγές είναι ένα μικρό laser He-Ne και μια πηγή λευκού φωτός.

Το laser He-Ne χρησιμοποιείται για την μέτρηση της μετατόπισης του κινητού κατόπτρου με μεγάλη ακρίβεια και συνεπώς για την μέτρηση της συχνότητας της ακτινοβολίας, δεδομένου ότι $\nu(\text{He-Ne})=15802,4117\text{ cm}^{-1}$. Το συμβολογράφημα του λευκού φωτός χρησιμοποιείται για να καθορίζει την έναρξη της διαδικασίας συλλογής δεδομένων (trigger). Το σταθερό κάτοπτρο του συμβολόμετρου αναφοράς ρυθμίζεται έτσι, ώστε το μέγιστο του συμβολογράμματος του λευκού φωτός να εκδηλώνεται όταν $s \approx s_{\text{max}}$ για το κυρίως συμβολόμετρο.

Εικόνα 6.8: FT-IR φασματοσκοπία

(α) φάσμα υδροχλωρικής μεθαδόνης με μία σάρωση, (β) σάρωση της ίδιας ουσίας 32 φορές (FT-IR) με αντίστοιχη μείωση του θορύβου, (γ) παράδειγμα φασμάτων FT-IR μίγματος δύο ουσιών (παρακεταμόλης και 1-φαινυλο-1,2-αιθανοδιολο-2-καρβαμίδιο), αφαίρεση φασμάτων και σύγκριση φάσματος(παρακεταμόλης) με φάσμα αναφοράς.



6.4.2: Πλεονεκτήματα - Μειονεκτήματα της μεθόδου

Μερικά από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της FT-IR σε αντίθεση με την τεχνική του μέσου διασποράς περιλαμβάνουν:

- Ταχύτητα*: Επειδή όλες οι συχνότητες μετρώνται ταυτόχρονα, οι περισσότερες μετρήσεις από την FT-IR γίνονται σε ελάχιστα δευτερόλεπτα και όχι αρκετά λεπτά. Αυτό μερικές φορές αναφέρεται ως Felgett Advantage.

- Ευαισθησία*: Ευαισθησία έχει βελτιωθεί εντυπωσιακά με FT-IR για πολλούς λόγους. Οι ανιχνευτές είναι πολύ πιο ευαίσθητοι, η οπτική απόδοση είναι υψηλότερη (Jacquinot Advantage), επίσης οδηγεί σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα θορύβου, καθώς και η γρήγορη σάρωση επιτρέπουν την συνάθροιση πολλών σαρώσεων, προκειμένου να μειωθεί η τυχαία μέτρηση θορύβου σε κάθε επιθυμητό επίπεδο (αναφέρεται ως σήμα κατά μέσο όρο).

- Μηχανική Απλοποίηση*: Ο καθρέφτης, που κινείται στο συμβολόμετρο, είναι το μόνο συνεχώς κινούμενο μέρος στην πράξη. Έτσι, υπάρχει πολύ μικρή πιθανότητα μηχανικής βλάβης.

- Εσωτερικοί Βαθμονομητές*: Τα μέσα αυτά χρησιμοποιούν ένα λείζερ (HeNe) ως ένα πρότυπο βαθμονόμησης για το εσωτερικό μήκος κύματος (Connes Advantage). Τα μέσα αυτά αυτο-βαθμονομούνται και έτσι ποτέ δεν χρειάζεται να βαθμονομηθούν από το χρήστη.

- Η ύπαρξη “Βιβλιοθήκης” Φασμάτων Υπερύθρου*: Παρέχει την δυνατότητα ανάλυσης του φάσματος ενός μείγματος συστατικών σε αυτά των επί μέρους συστατικών και επομένως την δυνατότητα ποσοτικής ανάλυσης του μείγματος. Τέλος, είναι δυνατή η μελέτη μοριακών αλλαγών και αλληλεπιδράσεων. Για παράδειγμα, δεσμοί υδρογόνου και ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις προκαλούν συνήθως είτε μετατοπίσεις στην συχνότητα απορρόφησης, είτε αλλαγή στο συντελεστή μοριακής απορρόφησης. Και οι δύο αυτές φασματικές διαφορές μπορούν να μελετηθούν λεπτομερώς με την τεχνική των φασμάτων διαφοράς.

Τα πλεονεκτήματα αυτά, μαζί με πολλά άλλα, κάνουν τις μετρήσεις, που έχουν γίνει από το FT-IR εξαιρετικά ακριβείς και να αναπαραγωγικές. Έτσι, είναι μια πολύ αξιόπιστη τεχνική για τη θετική ταυτοποίηση για σχεδόν κάθε δείγμα.

Τα οφέλη της ευαισθησίας καθιστούν δυνατό τον εντοπισμό ακόμη και του μικρότερου ρύπου. Αυτό κάνει το FT-IR ένα ανεκτίμητο εργαλείο, για τον έλεγχο της ποιότητας ή των αιτήσεων διασφάλισης ποιότητας, είτε είναι παρτίδα-προς-παρτίδα συγκρίσεις με τα πρότυπα ποιότητας ή την ανάλυση ενός άγνωστου ρύπου.

Επιπλέον, η ευαισθησία και η ακρίβεια των FT-IR ανιχνευτών, μαζί με μια μεγάλη ποικιλία από αλγόριθμους, έχουν αυξήσει εντυπωσιακά την πρακτική χρήση των υπέρυθρων για την ποσοτική ανάλυση. Ποσοτικές μέθοδοι μπορούν να αναπτυχθούν εύκολα και να βαθμονομηθούν, ώστε να μπορούν να ενσωματωθούν σε απλές διαδικασίες για αναλύσεις ρουτίνας. Έτσι, η Fourier Transform Infrared (FT-IR) τεχνική επέφερε σημαντικά πρακτικά πλεονεκτήματα για την υπέρυθρη φασματοσκοπία. Η παραγωγικότητα κατέστησε δυνατή την ανάπτυξη πολλών νέων τεχνικών δειγματοληψίας, που έχουν σχεδιαστεί για την αντιμετώπιση των προβλημάτων, προκλήσεις που ήταν αδύνατο να αντιμετωπιστούν από παλαιότερη τεχνολογία. Έτσι οι χρήσεις των υπέρυθρων έχουν γίνει σχεδόν απεριόριστες.

Η μεγάλη ευαισθησία, που χαρακτηρίζει την φασματοσκοπία FTIR, μετατρέπεται σε *μειονέκτημα*, στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα του φωτόμετρου δεν έχει πλήρως εκκενωθεί ή αντικατασταθεί με άζωτο. Τότε, το φάσμα υπέρυθρου παρουσιάζει έντονες απορροφήσεις, που οφείλονται στο H₂O και το CO₂ του χώρου του φωτόμετρου. Το σοβαρότερο όμως μειονέκτημα της φασματοσκοπίας FTIR είναι η απαιτούμενη ακριβής ρύθμιση των οπτικών του οργάνου, κυρίως του συμβολόμετρου Michelson. Σε αντίθεση με τα συμβατικά φασματοφωτόμετρα, που δίνουν κακής ποιότητας αλλά χρησιμοποιήσιμα φάσματα, όταν δεν είναι καλώς ρυθμισμένα, τα φωτόμετρα FTIR δεν παρέχουν καμία πληροφορία όταν δεν έχουν καλή ρύθμιση.

6.5: Ερμηνεία Φασμάτων Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας

Η ερμηνεία φασμάτων IR δεν είναι εύκολη εργασία, αλλά απαιτεί πρακτική εξάσκηση. Απαιτείται μεγάλη εμπειρία και πειραματισμός για την επεξήγηση των διαφόρων ταινιών απορρόφησης, ακόμη και απλών οργανικών ενώσεων. Επίσης, υπάρχει πληθώρα βιβλιογραφίας και πινάκων για τις βασικές απορροφήσεις των σπουδαιότερων οργανικών ενώσεων.

Για την ερμηνεία των φασμάτων IR πρέπει να πάρουμε υπόψη μας τα παρακάτω σημεία:

1. Οι απορροφήσεις χαρακτηριστικών ή δραστικών ομάδων (π.χ., -OH, C = O, NH, CH₃, κ.λπ.) εμφανίζονται συνήθως στην περιοχή 4000-1500 cm⁻¹.
2. Οι απορροφήσεις σκελετού εμφανίζονται στην περιοχή κάτω των 1500 cm⁻¹ (περιοχή δακτυλικών αποτυπωμάτων), αλλά η ακριβής εκτίμησή τους είναι πιο δύσκολη.
3. Οι χαρακτηριστικές ομάδες δίνουν μία ή περισσότερες απορροφήσεις, που εξαρτώνται από τη φύση και τη θέση τους στο μόριο.
4. Πολλές χαρακτηριστικές ομάδες δίνουν ασθενείς απορροφήσεις που είναι δύσκολο να διακριθούν.
5. Σύγκριση των φασμάτων αγνώστων ενώσεων (με ορισμένες ενδείξεις ως προς τη δομή τους) με φάσματα γνωστών ενώσεων, μπορούν να δώσουν θετικά αποτελέσματα για την πιστοποίησή τους. Θεωρητικά, τα δύο φάσματα πρέπει να είναι παρόμοια.
6. Οι πίνακες IR με τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις (δραστικών ομάδων και σκελετού) οργανικών ενώσεων είναι συντεταγμένοι με τις γενικές εκτιμήσεις των περιοχών απορρόφησης, που προκύπτουν από την επιστημονική βιβλιογραφία.
7. Οι απορροφήσεις ταινιών ή γραμμών ή κορυφών (bands, lines, peaks) διακρίνονται ανάλογα με την έντασή τους σε ισχυρές (strong, s), μέτριες (medium, m), ασθενείς (weak, w) και πλατιές (broad, br). Η σύγκριση αυτή είναι ποιοτική και πρέπει να γίνεται κάτω από τις ίδιες συνθήκες συγκέντρωσης, χρόνου σάρωσης κλπ.

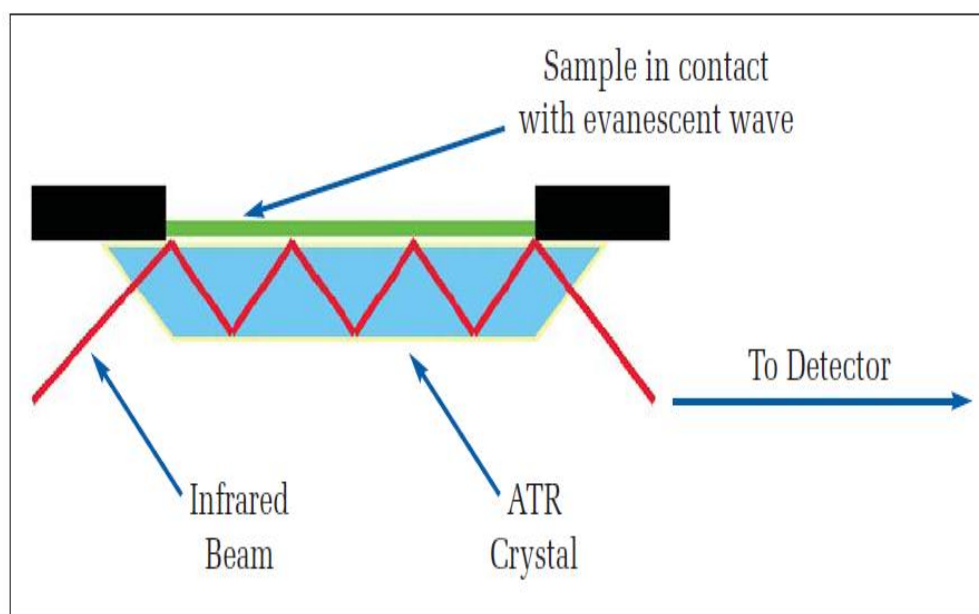
6.6: Τεχνική Εσωτερικής Ανακλαστικότητας (Attenuated Total Reflectance – ATR) – Περιγραφή κυψελίδας ATR

Κυψελίδα εξασθενημένης συνολικής ανακλαστικότητας (Attenuated total reflectance ATR) είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη λήψη φασμάτων IR για δύσκολα δείγματα, που δεν μπορούν να εξεταστούν άμεσα από τη συνήθη μέθοδο μετάδοσης. Αυτή είναι και η κυψελίδα, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, ώστε να αναλυθούν τα μείγματα του ντίζελ-βιοντίζελ.

Είναι κατάλληλη για τη μελέτη στερεών και υγρών υλικών χαμηλής ή υψηλής απορρόφησης συμπεριλαμβανομένων και των ταινιών, των επιχρισμάτων, των σκονών, των κλωστών, των κολλών, των πολυμερών και των υδατικών δειγμάτων. Η κυψελίδα ATR απαιτεί λίγη ή καθόλου προετοιμασία για τα περισσότερα δείγματα και είναι μια από τις πιο εύχρηστες τεχνικές δειγματοληψίας. Η κυψελίδα ATR λειτουργεί ως εξής (Εικόνες 6.9, 6.10), μια ακτίνα της ακτινοβολίας εισέρχεται από ένα πιο πυκνό μέσο (με υψηλότερο δείκτη διάθλασης) σε ένα λιγότερο πυκνό μέσο (με χαμηλότερο δείκτη διάθλασης). Το κλάσμα της προσπίπτουσας δέσμης ανακλάται και η ανάκλαση αυξάνεται, όταν η γωνία της προσπίπτουσας δέσμης αυξηθεί. Όλη η ακτινοβολία της προσπίπτουσας δέσμης ανακλάται πλήρως στο περιβάλλον, όταν η γωνία πρόσπτωσης είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη γωνία (σε συνάρτηση με το δείκτη διάθλασης). Η δέσμη διανύει πολύ μικρή απόσταση πέρα από τη διεπιφάνεια και σε λιγότερο πυκνό μέσο πριν συμβεί η πλήρης ανάκλαση. Αυτή η διεύδυση ονομάζεται παροδικό κύμα και κατά κανόνα γίνεται σε βάθος μερικών μικρομέτρων (μm).

Η έντασή της είναι μειωμένη (εξασθενημένο), εάν το δείγμα απορροφά ενέργεια σε περιοχές του φάσματος IR.

Εικόνα 6.9: Τεχνική εσωτερικής ανακλαστικότητας



Το δείγμα τοποθετείται κανονικά σε στενή επαφή με ένα πιο πυκνό, υψηλού δείκτη διάθλασης κρύσταλλο όπως σεληνιούχου ψευδάργυρου, βρωμιούχου θάλλιου-ιωδιούχου θάλλιου (KRS-5), διαμαντιού ή γερμανίου.

Η δέσμη υπερύθρων στρέφεται λοξότμητη πάνω στην άκρη του κρυστάλλου ATR και εσωτερικά ανακλάται μέσα από το κρύσταλλο με μία ή πολλαπλές ανακλάσεις. Τόσο ο αριθμός των αντανάκλασεων άλλα και το βάθος διείσδυσης μειώνονται με την αύξηση της γωνίας πρόσπτωσης. Για μια συγκεκριμένη γωνία, το μεγαλύτερο μήκος ως ποσοστό του πάχους του κρυστάλλου ATR δίνει μεγαλύτερη αύξηση των αντανάκλασεων.

Υπάρχει ποικιλία τύπων κυψελίδων ATR, όπως ATR κάθετης μεταβλητής γωνίας 25 με 75°, οριζόντιο ATR, κυλινδρικό ATR.

Αναλυτικότερα, η προσπίπτουσα δέσμη ανακλάται ολικά στην διεπιφάνεια, δηλαδή η γωνία πρόσπτωσης θ είναι μεγαλύτερη από την χαρακτηριστική γωνία θ_c (critical angle), για την οποία ισχύει,

$$\sin\theta_c = n_2/n_1$$

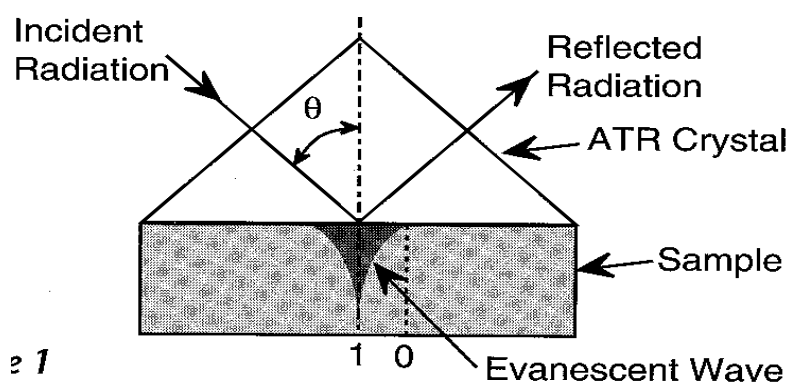
Το βάθος διείσδυσης (penetration depth), d_p , ορίζεται ως εκείνο, στο οποίο η ένταση της ακτινοβολίας υπερύθρου ελαττώνεται στο I_0/e (όπου I_0 είναι η ένταση της ακτινοβολίας στην μέσο επιφάνεια κρυστάλλου/δείγματος και e είναι η βάση των νεπέρειων λογαρίθμων). Το βάθος διείσδυσης συναρτήσει των δεικτών διάθλασης n_1 και n_2 , της γωνίας πρόσπτωσης θ και του μήκους κύματος της ακτινοβολίας στον αέρα λ_0 , δίδεται από την σχέση:

$$\lambda_0 / d_p = 2\pi n_1 [\sin^2\theta - (n_2/n_1)^2]^{1/2}$$

Τα βάθη διείσδυσης στον Πίνακα 6.2 αναφέρονται σε απλή εσωτερική ανάκλαση. Στην πράξη, η ευαισθησία της τεχνικής ATR αυξάνει σημαντικά με αύξηση του αριθμού εσωτερικών ανακλάσεων, $N > 1$. Τούτο επιτυγχάνεται με χρήση μεγαλύτερου κρυστάλλου με σχήμα τραπεζίου ή παραλληλεπιπέδου. Σε αυτή την περίπτωση, το φαινόμενο βάθος διείσδυσης (effective penetration depth) ισούται με Nd_p και η ποιότητα του σήματος ενισχύεται σημαντικά.

Η παραλλαγή της απλής ανάκλασης εφαρμόζεται μέσω φακοειδών κρυστάλλων σε μικρά δείγματα ή σε πορώδη υλικά με ανώμαλες επιφάνειες, τα οποία δεν θα εφάπτονται αποτελεσματικά στους συνηθισμένους πρισματικούς κρυστάλλους.

Εικόνα 6.10: Τεχνική Εσωτερικής Ανακλαστικότητας (ATR)



Τα χαρακτηριστικά τυπικών κρυστάλλων ATR και τα αντίστοιχα βάθη διείσδυσης για τρεις διαφορετικές γωνίες πρόσπτωσης δίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 6.2: Χαρακτηριστικά τυπικών κρυστάλλων ATR

	n_1 *	$\theta_c(^{\circ})$ **	$d_p(\mu m)$ *		
			$\theta=30^{\circ}$	$\theta=45^{\circ}$	$\theta=60^{\circ}$
ZnSe	2.4	38.7	-	2.00	1.11
Si	3.4	26.2	2.00	0.85	0.63
Ge	4.0	22.0	1.20	0.66	0.51

* Οι δείκτες διάθλασης και το βάθος διείσδυσης αναφέρονται τυπικά στους 1000 cm^{-1} , ($\lambda_0 = 10\text{ }\mu\text{m}$)

** $n_2 = 1.5$

Το υπέρυθρο φάσμα με ATR μοιάζει με το συμβατικό υπέρυθρο φάσμα, αλλά με κάποιες διαφορές. Οι θέσεις των ζωνών απορρόφησης είναι ίδιες και στα δύο φάσματα, αλλά η σχετική ένταση των αντίστοιχων ζωνών είναι διαφορετική.

Για να είναι επιτυχής η τεχνική πρέπει να πληρούνται δυο προϋποθέσεις:

- Το δείγμα πρέπει να είναι σε άμεση επαφή με το κρύσταλλο ATR, επειδή το παροδικό κύμα εκτείνεται στον κρύσταλλο 0,5 μ - 5 μ .
- Ο δείκτης διάθλασης του κρυστάλλου πρέπει να είναι σημαντικά μεγαλύτερος από εκείνον του δείγματος, διαφορετικά η εσωτερική ανάκλαση δεν θα συμβεί. Συνήθως τα κρύσταλλα ATR έχουν δείκτη διάθλασης μεταξύ 2,38-4,01 στα 2000 cm^{-1} .

Τα είδη των κρυστάλλων που αναφέρθηκαν προηγουμένως έχουν διαφορετική χρήση κάθε φορά.

Ο κρύσταλλος ATR σεληνιούχου ψευδαργύρου είναι σχετικά χαμηλού κόστους υλικό και είναι ιδανικό για την ανάλυση υγρών, μη διαβρωτικών παστών και τζελ. Δεν είναι ιδιαίτερα ισχυρός για υγρά με pH 5-9. Σε αυτό τον κρύσταλλο γρατσουνιές γίνονται αρκετά εύκολα και έτσι χρειάζεται φροντίδα. Πρέπει να ληφθούν μέτρα κατά τον καθαρισμό του κρύσταλλου χρησιμοποιώντας χαρτομάντιλο χωρίς χνούδι.

Το Γερμάνιο είναι περισσότερο ισχυρός κρύσταλλος σε μεγαλύτερο εύρος pH και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αναλυθούν οξέα και αλκάλια. Έχει κατά πολύ υψηλότερο δείκτη διάθλασης από όλους τους κρύσταλλους ATR, που σημαίνει ότι το πραγματικό βάθος διείσδυσης είναι περίπου 1 μm . Για τα περισσότερα δείγματα αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα ένα αδύναμο φάσμα, ωστόσο αυτό είναι ένα πλεονέκτημα, όταν αναλύονται εξαιρετικά απορροφητικά υλικά.

Το διαμάντι είναι ο καλύτερος κρύσταλλος ATR λόγω της αντοχής του. Το κόστος του είναι προφανώς υψηλότερο από εκείνο των άλλων υλικών, αλλά η διάρκεια ζωής του είναι μεγάλη με αποτέλεσμα το κόστος αντικατάστασης να είναι πολύ χαμηλό. Το ίδιο δεν μπορεί να λεχθεί και για τον σεληνιούχο ψευδάργυρο ή το γερμάνιο τα οποία μπορεί να χαραχτούν και να σπάσουν με ακατάλληλη χρήση.

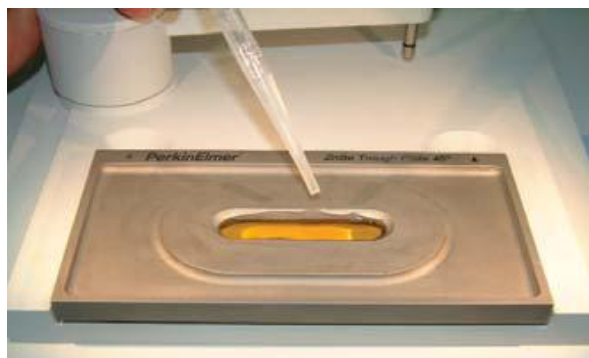
Πίνακας 6.3: Φυσικές ιδιότητες συχνά χρησιμοποιούμενων κρυστάλλων ATR

Materials	Spectral range (cm^{-1})	Refractive index	Depth of penetration μm .
Diamond	4,5000-2,500 1,667-33	2.4	1.66
Ge	5,500	4	0.65
KRS-5	20,000-400	2.37	1.73
Si	8,300-1,500 360-70	2.37	1.73
ZnSe	20,000-650	2.4	1.66

Όπως με όλες τις FT-IR μετρήσεις αρχικά συλλέγονται υπέρυθρης ακτινοβολίας υπόβαθρα (background) ATR. Οι κρύσταλλοι καθαρίζονται συνήθως με τη χρήση εμποτισμένου κομματιού υφάσματος με διαλύτη . Συνήθως το νερό, η μεθανόλη ή ισοπροπανόλη χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των ATR κρυσταλλών. Οι κρύσταλλοι ATR πρέπει να ελέγχονται αν είναι καθαροί πριν από την τοποθέτηση του δείγματος, αυτό ισχύει για όλα τα υγρά και στερεά δείγματα.

Μετά τον καθαρισμό του κρυσταλλού και την λήψη του αρχικού φάσματος (background) , το υγρό χύνεται απλά πάνω στο κρύσταλλο (Εικόνα 6.11). Το σύνολο του κρυσταλλού πρέπει να καλυφθεί αν εκτελεστεί ποσοτική ή ποιοτική ανάλυση. Ο κρύσταλλος βρίσκεται σε μια εσοχή στη μεταλλική πλάκα ώστε να διατηρείται το δείγμα. Ημι-στερεά δείγματα επίσης μπορούν εύκολα να μετρηθούν με την διασπορά πάνω στον κρύσταλλο. Οριζόντιες μονάδες ATR χρησιμοποιούνται συχνά, όπως και στην παρούσα διπλωματική εργασία, επειδή είναι ευκολότερος ο καθαρισμός και η συντήρησή τους.

Εικόνα 6.11: Κυψελίδα ATR



Συνοψίζοντας, το ATR είναι τεχνική υπέρυθρης δειγματοληψίας, που παρέχει εξαιρετική ποιότητα δεδομένων, σε συνδυασμό με την καλύτερη δυνατή αναπαραγωγισιμότητα σε σχέση με οποιαδήποτε άλλη IR τεχνική δειγματοληψίας.

Έτσι τα στερεά και υγρά δείγματα αναλύονται μέσω:

- Ταχύτερης δειγματοληψίας
- Βελτίωσης της αναπαραγωγισιμότητας από δείγμα σε δείγμα
- Ελαχιστοποίησης της φασματικής παραλλαγής από χρηστή σε χρηστή
- Δυνατότητας μη καταστροφικής ανάλυσης υμενίων με σχετικά μεγάλο πάχος, ή πολύ υψηλούς συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας
- Δυνατότητας ανάλυσης πολυστρωματικών δειγμάτων

6.7: Πειραματικά Αποτελέσματα – Συμπεράσματα

6.7.1: Εισαγωγή

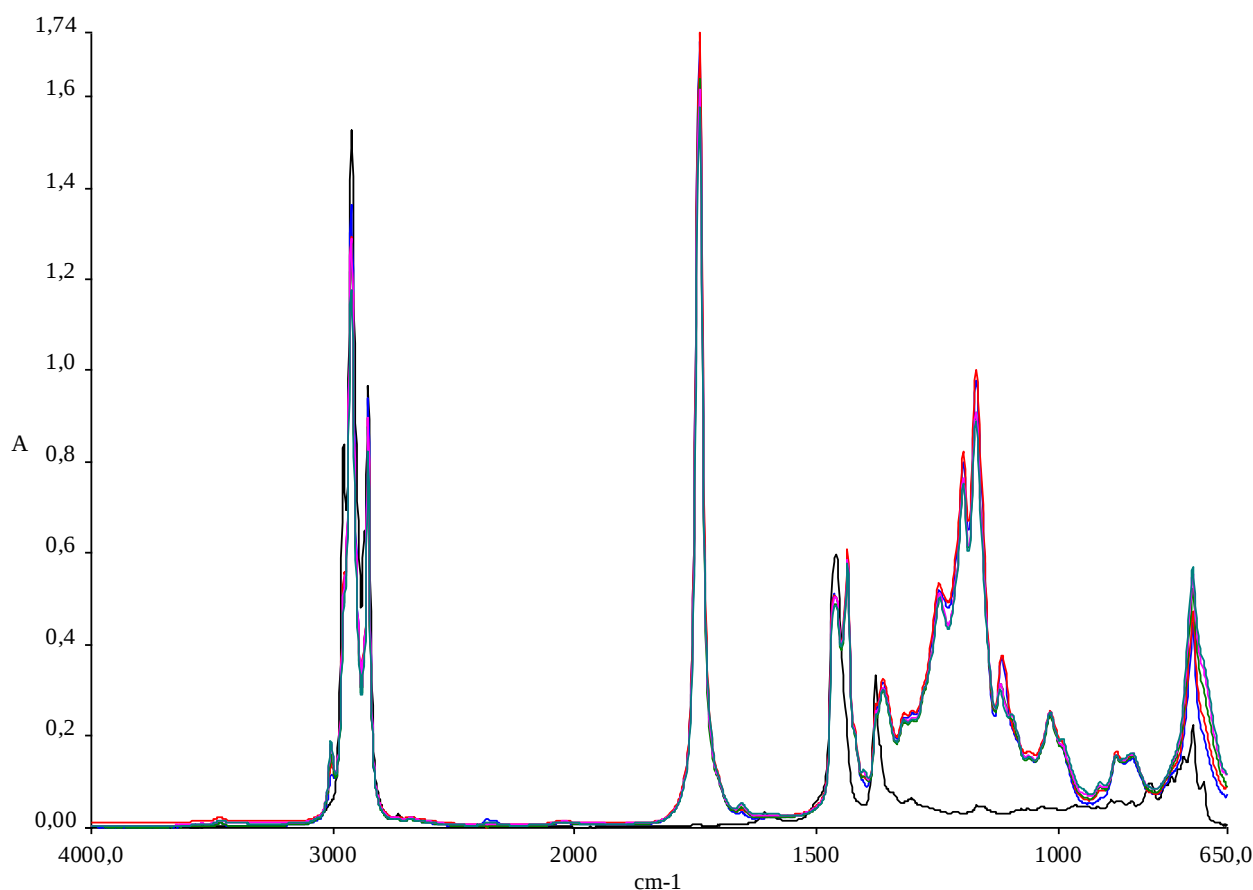
Στις εικόνες 6.12-6.17 παρατίθενται τα χαρακτηριστικά φάσματα των βιοντίζελ και του ντίζελ, καθώς και των μειγμάτων αυτών. Τα φάσματα αυτά, όπως προαναφέρθηκε, αποτελούν ένα χαρακτηριστικό ‘αποτύπωμα’ της χημικής σύστασης των μειγμάτων.

Η ανάλυση των μειγμάτων έγινε με το φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Spectrum 1000 στην περιοχή των $4000-650\text{ cm}^{-1}$ με 20 σαρώσεις και διακριτική ικανότητα 4 cm^{-1} .

6.7.2: Διερεύνηση Φασμάτων

Παρακάτω παρατίθενται τα φάσματα των μειγμάτων ντίζελ-βιοντίζελ ώστε να διερευνηθούν οι κορυφές απορρόφησης.

Εικόνα 6.12: Φάσμα ντίζελ και αρχικών βιοντίζελ

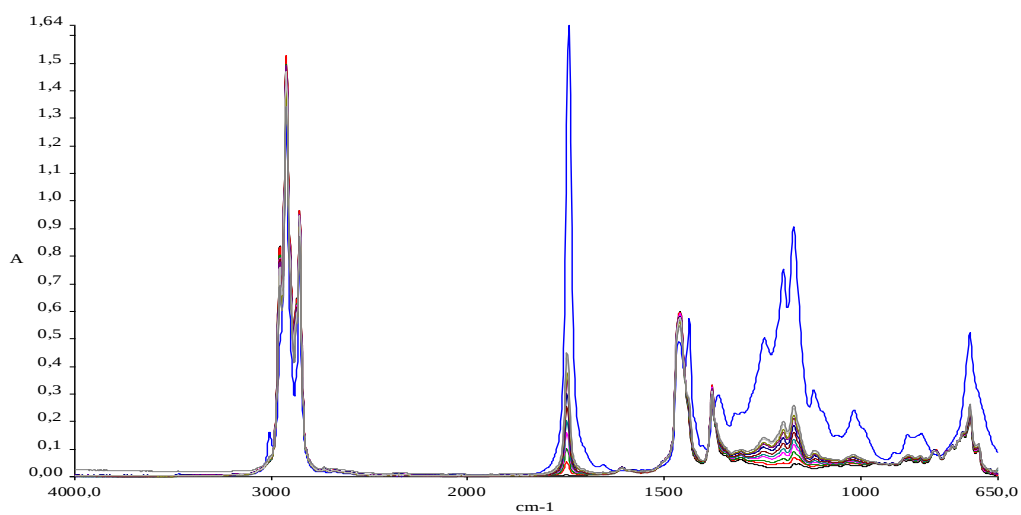


Πίνακας 6.4: Αντιστοιχία δειγμάτων με το χρώμα της γραμμής φάσματος της εικόνας

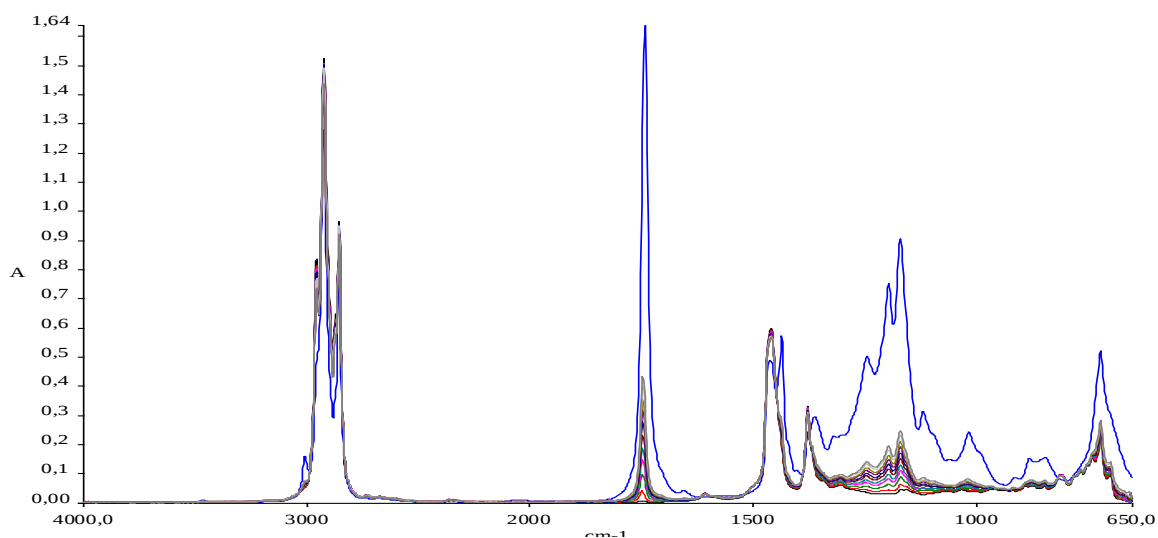
6.12

<i>Είδος Καύσιμου</i>	<i>Χρώμα Γραμμής Φάσματος</i>
Ντίζελ TK-75	
Βιοντίζελ Πέττα (B1)	
Βιοντίζελ MIX (B2)	
Βιοντίζελ Πέττα 2 (B3)	
Βιοντίζελ MIX 2 (B4)	
Βιοντίζελ MIX 3 (B5)	

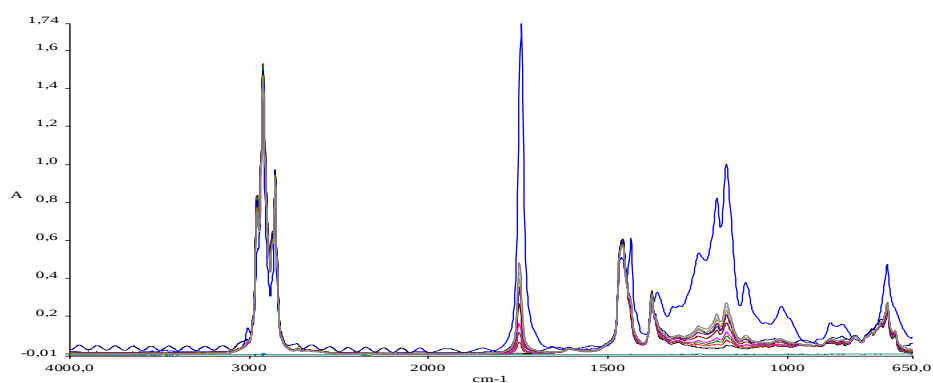
Εικόνα 6.13: Φάσμα μείγματος D1B1



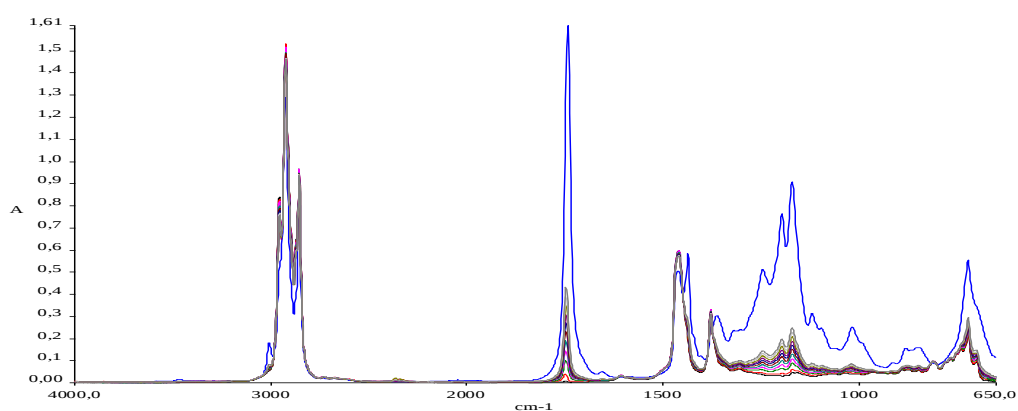
Εικόνα 6.14: Φάσμα μείγματος D1B2



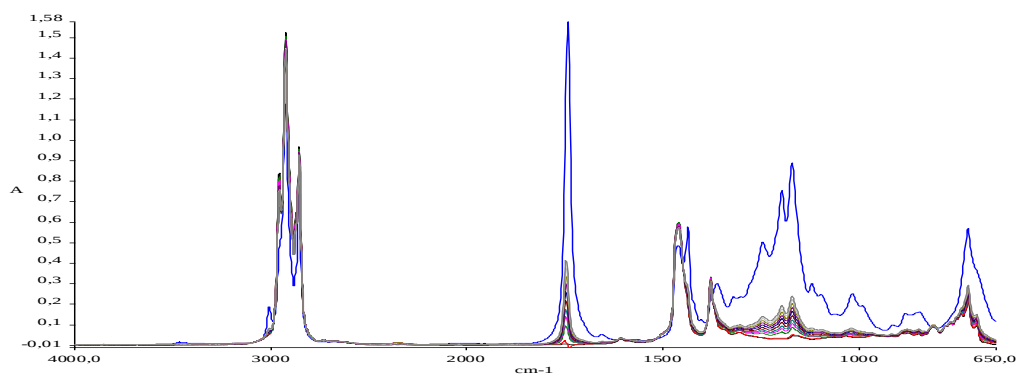
Εικόνα 6.15: Φάσμα μείγματος D1B3



Εικόνα 6.16: Φάσμα μείγματος D1B4



Εικόνα 6.17: Φάσμα μείγματος D1B5



Οι χαρακτηριστικές ομάδες που αναμένονται στο ντίτζελ και το βιοντίτζελ είναι οι υδρογονάνθρακες, οι εστέρες και άλλες καρβοξυλικές ενώσεις, που περιέχουν οξυγόνο. Στους πίνακες 6.5-6.6 παρουσιάζονται οι περιοχές απορρόφησης και οι χαρακτηριστικές ομάδες (fractional groups) στις οποίες αντιστοιχούν.

Πίνακας 6.5: Αντιστοιχία Υδρογονανθράκων

<i>Κυματαριθμός (cm⁻¹)</i>	<i>Χημικές Ομάδες</i>
<i>Αλκάνια (C-H):</i>	
2960	Συμμετρικό Μεθύλιο (stretching)
2930	Ασύμμετρο Μεθύλιο (stretching)
2850	Συμμετρικό Μεθυλένιο (stretching)
1465	Μεθυλένιο (scissoring)
1380	Συμμετρικό Μεθύλιο (bending)
1305	Μεθυλένιο (wagging)
720	Αλυσίδες Ανθράκων (n>4)
<i>Αλκίνια (=C -H):</i>	
600-700	=C-H (bending)

Πίνακας 6.6: Αντιστοιχία ενώσεων που περιέχουν Οξυγόνο

<i>Κυματαριθμός (cm⁻¹)</i>	<i>Χημικές Ομάδες</i>
<i>Αλκοόλες και Φαινόλες:</i>	
1000-1300	C-O (stretching)
<i>Αλδεϋδες:</i>	
2700-2900	Αλδεϋδη C-H (stretching)
<i>Εστέρες:</i>	
1730-1750	Αλειφατικοί C=O (stretching)
1250-1310	Αρωματικοί C-O (stretching)
1100-1300	Αλειφατικοί C-O (stretching)
<i>Καρβοξυλικά οξέα:</i>	
1430	C-O-H in plane bending

6.7.3: Διερεύνηση των κορυφών των φασμάτων σε σχέση με τις ιδιότητες των μειγμάτων

Στα διαγράμματα 6.0 και στους πίνακες 6.7-6.12 παρουσιάζονται οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης (R) μεταξύ των επιμέρους απορροφήσεων και των τιμών των ιδιοτήτων των μειγμάτων.

Πίνακες 6.7: Συσχέτιση Ιδιοτήτων-Απορροφήσεων για το σύνολο των μειγμάτων

Σύνολο Μειγμάτων	2954cm ⁻¹	2921cm-1	2853cm-1	1740cm-1	1605cm-1	1458cm-1	1377cm	1170cm	721cm-1	d	v	C.F.F.P	Απόσταση 85%	CCI
2954cm-1	1													
2921cm-1	0,992871	1												
2853cm-1	0,989596	0,998519	1											
1740cm-1	0,04399	0,148573	0,181396	1										
1605cm-1	0,938252	0,936873	0,942895	0,137291	1									
1458cm-1	0,991237	0,996411	0,997928	0,156725	0,95293	1								
1377cm-1	0,995269	0,99465	0,994971	0,110364	0,953269	0,99851	1							
1170cm-1	0,147782	0,250908	0,28321	0,993702	0,232036	0,259357	0,213929	1						
721cm-1	0,785834	0,842342	0,858649	0,603423	0,848468	0,851705	0,826588	0,677261	1					
d	-0,11904	-0,01455	0,01626	0,952578	0,035735	-0,00493	-0,05226	0,927058	0,50964	1				
v	0,096168	0,148385	0,151198	0,316899	0,222697	0,136667	0,113017	0,321285	0,36563	0,43276	1			
C.F.F.P	-0,18341	-0,18419	-0,166978	0,220277	-0,23889	-0,16681	-0,16318	0,207978	-0,18845	0,05238	-0,4015	1		
Απόσταση 85%	-0,05103	0,029848	0,050504	0,685455	0,130984	0,041952	0,006854	0,670784	0,46921	0,78438	0,51506	0,2306872	1	
CCI	0,197735	0,125847	0,097774	-0,78856	0,17336	0,111178	0,143688	0,762807	-0,2254	0,70614	0,09234	0,5629751	0,383666384	1

Πίνακας 6.8: Συσχέτιση Ιδιοτήτων-Απορροφήσεων για το μείγμα D1B1

D1B1	2954cm-1	2921cm-1	2853cm-1	1740cm-1	1605cm-1	1458cm-1	1377cm-1	1170cm-1	721cm	d	v	C.F.F.P	Απόσταση 85%	CCI
2954cm-1	1													
2921cm-1	0,962886	1												
2853cm-1	0,930023	0,973919	1											
1740cm-1	-0,87546	-0,72843	-0,659295	1										
1605cm-1	0,456529	0,330836	0,380307	-0,49208	1									
1458cm-1	0,964863	0,941349	0,965997	-0,79967	0,51065	1								
1377cm-1	0,978635	0,9088	0,897881	-0,90867	0,572709	0,972946	1							
1170cm-1	-0,86871	-0,71651	-0,647613	0,999249	-0,49597	-0,79112	-0,90264	1						
721cm-1	-0,85915	-0,70557	-0,641883	0,993524	-0,45592	-0,78916	-0,8961	0,995298	1					
d	-0,88629	-0,74368	-0,678256	0,999557	-0,4922	-0,8153	-0,91866	0,998495	0,99378	1				
v	0,029699	0,175924	0,165004	0,212559	-0,22123	0,035592	-0,0223	0,22311	0,21063	0,20817	1			
C.F.F.P	-0,83946	-0,70962	-0,714613	0,906258	-0,44556	-0,8558	-0,89557	0,902053	0,91709	0,91351	0,23766	1		
Απόσταση 85%	-0,5886	-0,46338	-0,420736	0,706547	-0,02151	-0,51498	-0,56264	0,706527	0,70576	0,70389	0,36272	0,7421339	1	
CCI	0,889555	0,769061	0,709974	-0,96938	0,597401	0,830508	0,932032	-0,967168	0,95282	0,97021	-0,1083	0,8480749	0,553746114	1

Πίνακας 6.9: Συσχέτιση Ιδιοτήτων-Απορροφήσεων για το μείγμα D1B2

D1B2	2954cm-1	2921cm-1	2853cm-1	1740cm-1	1605cm-1	1458cm-1	1377cm-1	1170cm-1	721cm-	d	v	C.F.F.P	Απόσταση 85%	CCI
2954cm-1	1													
2921cm-1	0,840505	1												
2853cm-1	0,719289	0,967701	1											
1740cm-1	-0,86195	-0,45733	-0,273659	1										
1605cm-1	0,403545	0,087211	-0,045502	-0,62815	1									
1458cm-1	0,95725	0,798803	0,685183	-0,84204	0,470693	1								
1377cm-1	0,95903	0,69023	0,542532	-0,94742	0,589288	0,960158	1							
1170cm-1	-0,86365	-0,4597	-0,27684	0,999826	-0,6277	-0,84529	-0,94898	1						
721cm-1	-0,85551	-0,45054	-0,260283	0,998123	-0,63939	-0,82637	-0,94005	0,99759	1					
d	-0,86898	-0,47123	-0,28665	0,999182	-0,63419	-0,84102	-0,94926	0,998794	0,99919	1				
v	-0,86819	-0,48907	-0,302408	0,984794	-0,67699	-0,83255	-0,9449	0,984456	0,99098	0,98975	1			
C.F.F.P	0,473683	0,014012	-0,110226	-0,76753	0,828725	0,541745	0,674606	-0,772453	0,75959	0,75852	-0,7541	1		
Απόσταση 85%	-0,86049	-0,45522	-0,281907	0,995583	-0,64913	-0,83195	-0,94387	0,994828	0,99361	0,99621	0,98271	0,7755788	1	
CCI	0,881302	0,576563	0,40123	-0,90791	0,343475	0,843227	0,888274	-0,910563	0,90893	0,90771	-0,8956	0,5422674	-0,882606813	1

Πίνακας 6.10: Συσχέτιση Ιδιοτήτων-Απορροφήσεων για το μείγμα D1B3

D1B3	2954cm-1	2921cm-1	2853cm-1	1740cm-1	1605cm-1	1458cm-1	1377cm-1	1170cm-1	721cm-1	d	v	C.F.F.P	Απόσταση 85%	CCI
2954cm-1	1													
2921cm-1	0,998654	1												
2853cm-1	0,998046	0,999501	1											
1740cm-1	0,436973	0,474923	0,491904	1										
1605cm-1	0,993544	0,98911	0,990942	0,432162	1									
1458cm-1	0,998582	0,999456	0,999803	0,482392	0,991871	1								
1377cm-1	0,999332	0,999498	0,999532	0,467391	0,992731	0,999801	1							
1170cm-1	0,57074	0,604959	0,620599	0,987614	0,565522	0,611865	0,598412	1						
721cm-1	0,964187	0,974314	0,978682	0,658744	0,957416	0,976567	0,972829	0,766957	1					
d	0,09504	0,138937	0,156777	0,934987	0,086562	0,145387	0,12885	0,869846	0,35387	1				
v	0,368421	0,330474	0,311275	-0,64616	0,368308	0,320126	0,335942	-0,530281	0,117	0,85336	1			
C.F.F.P	-0,01626	0,00933	0,035945	0,771079	0,011397	0,028032	0,011899	0,703599	0,20671	0,83569	-0,8232	1		
Απόσταση 85%	0,074431	0,117217	0,135854	0,920852	0,06529	0,124171	0,107666	0,855536	0,33172	0,99326	-0,8675	0,8608654	1	
CCI	-0,1055	-0,14738	-0,166228	-0,93	-0,10273	-0,15462	-0,13811	-0,865128	-0,35853	0,98686	0,82345	0,8518792	-0,972832687	1

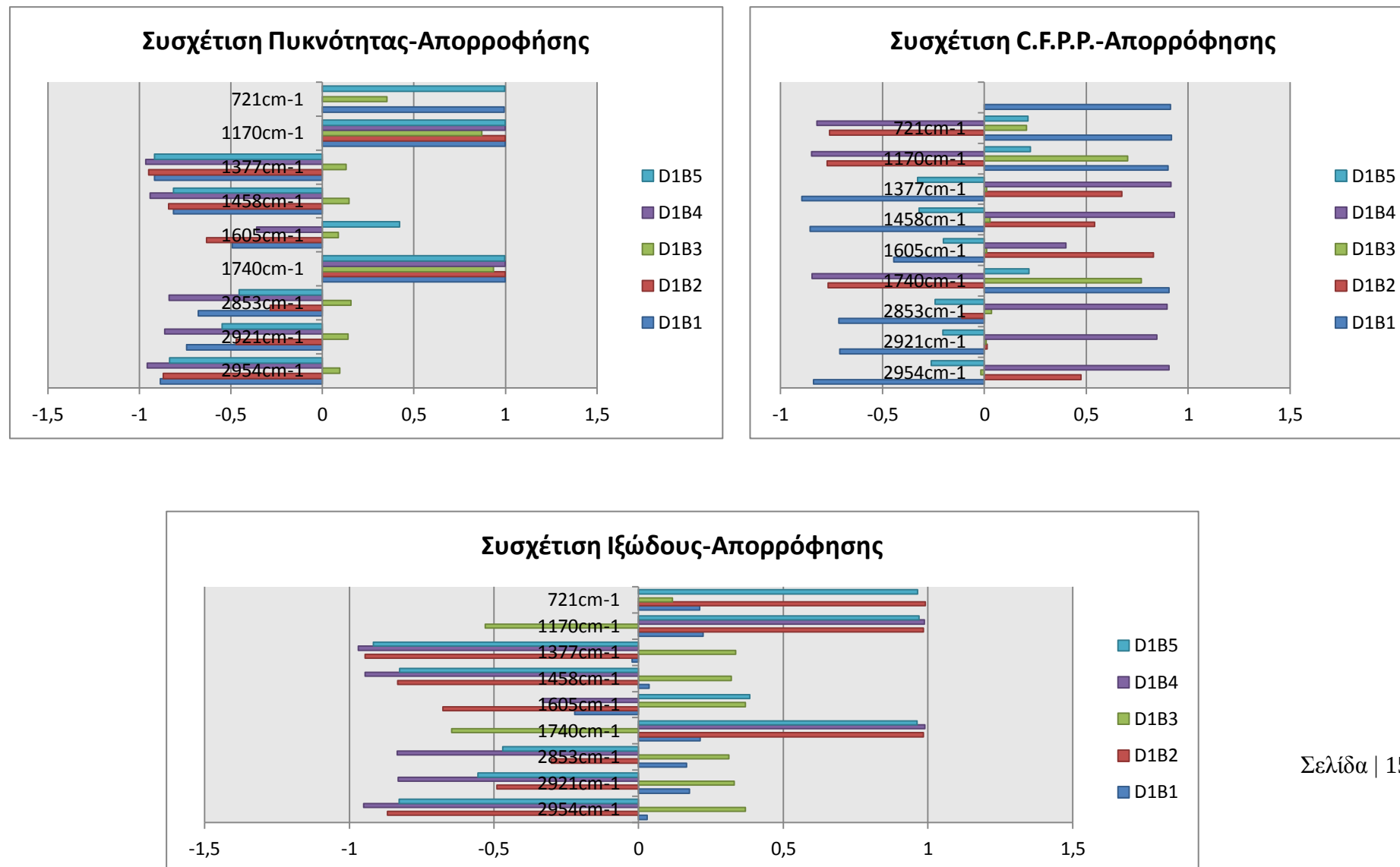
Πίνακας 6.11: Συσχέτιση Ιδιοτήτων-Απορροφήσεων για το μείγμα D1B4

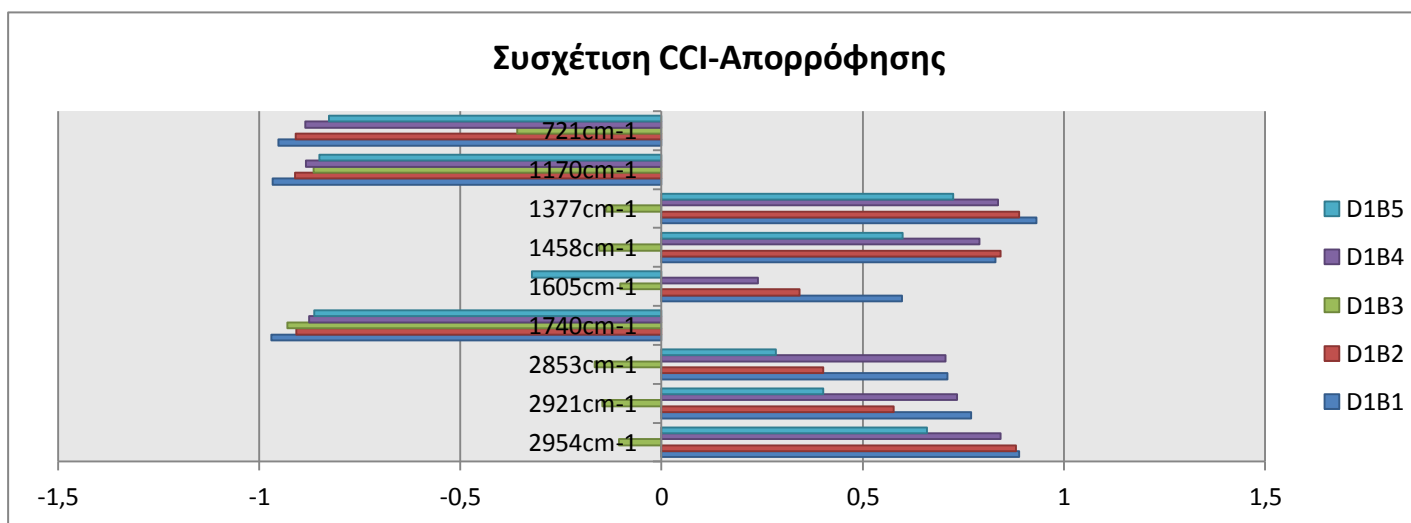
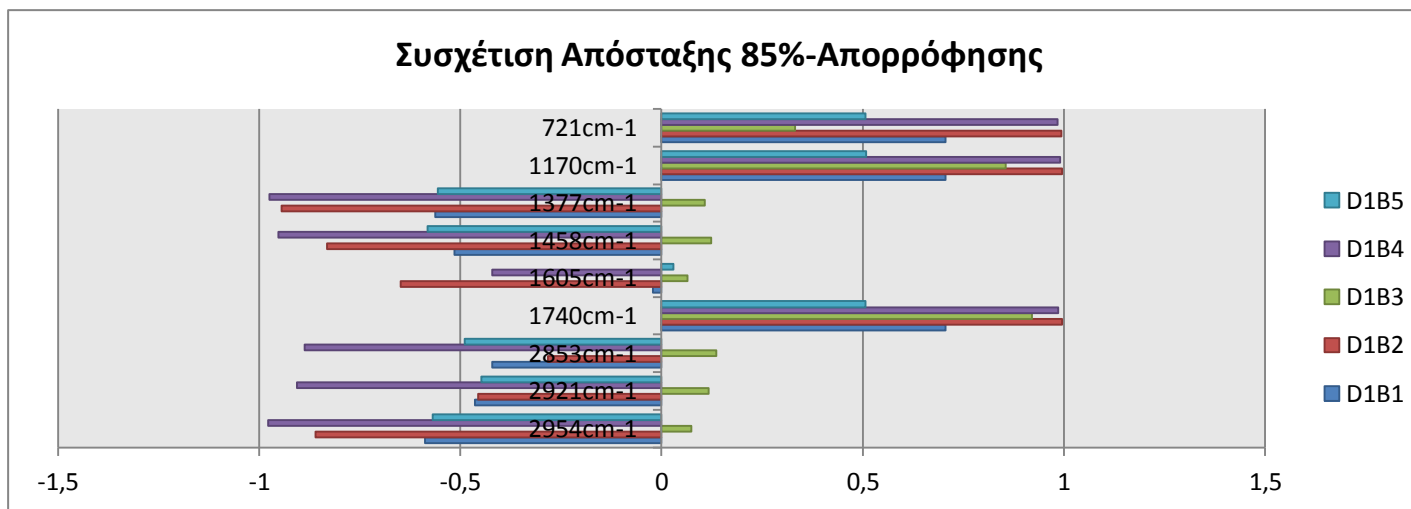
D1B4	2954cm-1	2921cm-1	2853cm-1	1740cm-1	1605cm-1	1458cm-1	1377cm-1	1170cm-1	721cm-1	d	v	C.F.F.P	Απόσταση 85%	CCI
2954cm-1	1													
2921cm-1	0,950059	1												
2853cm-1	0,952846	0,955988	1											
1740cm-1	-0,95203	-0,8627	-0,83126	1										
1605cm-1	0,512962	0,615029	0,610874	-0,37045	1									
1458cm-1	0,982849	0,932708	0,960645	-0,93421	0,503164	1								
1377cm-1	0,987976	0,922885	0,941539	-0,96091	0,483997	0,994072	1							
1170cm-1	-0,95774	-0,87301	-0,841315	0,999462	-0,37631	-0,93786	-0,96452	1						
721cm-1	-0,94494	-0,85882	-0,817839	0,997736	-0,36411	-0,91847	-0,94797	0,997587	1					
d	-0,95657	-0,86099	-0,838966	0,99895	-0,3592	-0,9412	-0,96589	0,998435	0,99491	1				
v	-0,94993	-0,83076	-0,83374	0,988869	-0,33109	-0,94506	-0,96812	0,987615	0,9801	0,9934	1			
C.F.F.P	0,907376	0,845883	0,896525	-0,84594	0,399468	0,932786	0,914834	-0,848003	-0,82158	0,86469	-0,8747	1		
Απόσταση 85%	-0,97831	-0,9061	-0,887998	0,986464	-0,4205	-0,95235	-0,97551	0,990029	0,98453	0,98626	0,97404	0,8511568	1	
CCI	0,842343	0,735226	0,705288	-0,87579	0,238909	0,789888	0,83593	-0,88426	-0,88635	0,87375	-0,8778	0,6566033	-0,878433577	1

Πίνακας 6.12: Συσχέτιση Ιδιοτήτων-Απορροφήσεων για το μείγμα D1B5

D1B5	2954cm-1	2921cm-1	2853cm-1	1740cm-1	1605cm-1	1458cm-1	1377cm-1	1170cm-1	721cm-1	d	v	C.F.F.P	Απόσταση 85%	CCI
2954cm-1	1													
2921cm-1	0,909554	1												
2853cm-1	0,864278	0,981071	1											
1740cm-1	-0,82273	-0,53075	-0,429093	1										
1605cm-1	0,034199	0,282624	0,403693	0,426	1									
1458cm-1	0,987285	0,903392	0,878611	-0,79041	0,066232	1								
1377cm-1	0,979651	0,820385	0,765074	-0,90245	-0,08377	0,974626	1							
1170cm-1	-0,83178	-0,54178	-0,444236	0,999312	0,416532	-0,80372	-0,91132	1						
721cm-1	-0,80777	-0,50746	-0,409244	0,99635	0,463707	-0,77801	-0,89135	0,996898	1					
d	-0,83508	-0,54951	-0,454797	0,995229	0,421313	-0,81418	-0,91761	0,997536	0,99564	1				
v	-0,82704	-0,55577	-0,470103	0,962526	0,38393	-0,82526	-0,91644	0,96898	0,96464	0,98247	1			
C.F.F.P	-0,26005	-0,20349	-0,241034	0,219753	-0,20045	-0,32104	-0,32836	0,227212	0,21362	0,26273	0,35567	1		
Απόσταση 85%	-0,56919	-0,44732	-0,48943	0,506431	0,029059	-0,58154	-0,55623	0,508047	0,5064	0,49205	0,41253	0,2259553	1	
CCI	0,659127	0,401324	0,28348	-0,86282	-0,32269	0,599564	0,725342	-0,850594	-0,82691	-0,8271	-0,7785	0,2347725	-0,45560958	1

Διαγράμματα 6.0: Συσχετίσεις Ιδιοτήτων-Απορροφήσεων





Ο τύπος του συντελεστή συσχέτισης είναι:

$$r(X, Y) = r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

Συγκεκριμένα υπολογιστήκαν τα ύψη των απορροφήσεων στους κυματαριθμούς 2954 cm⁻¹, 2853 cm⁻¹, 1740 cm⁻¹, 1605 cm⁻¹, 1458 cm⁻¹, 1377 cm⁻¹, 1170 cm⁻¹, 721 cm⁻¹. Στον πίνακα 6.7 παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης για όλα τα μείγματα μαζί, ενώ στους πίνακες 6.8-6.12 παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης υπολογισμένοι για κάθε ομάδα μειγμάτων ντίζελ με ένα συγκεκριμένο βιοντίζελ. Από την καμπύλη απόσταξης επιλέχθηκε για ευκολία ένα χαρακτηριστικό σημείο, θερμοκρασία των 85%, η οποία είναι χαρακτηριστική της απόσταξης του βιοντίζελ. Σε αυτούς τους πίνακες με κόκκινο χρώμα εμφανίζονται οι συντελεστές συσχέτισης με τιμές 0,8-0,999 (ισχυρή συσχέτιση), ενώ με κίτρινο οι τιμές 0,6-0,799 κατά απόλυτο τιμή, με σκοπό να δειχθεί ποιες ιδιότητες συσχετίζονται εντονότερα με τις απορροφήσεις.

Η πυκνότητα παρουσιάζει ισχυρή συσχέτιση για το σύνολο το μειγμάτων στις απορροφήσεις 1740 cm⁻¹ και 1170 cm⁻¹ (πίνακας 6.7). Επίσης για τα μείγματα D1B1, D1B2, D1B4, D1B5 παρουσιάζει ισχυρή συσχέτιση στις απορροφήσεις 2954cm⁻¹, 1740 cm⁻¹, 1458 cm⁻¹, 1377 cm⁻¹, 1170 cm⁻¹. Για το μείγμα D1B3 παρουσιάζει ισχυρή συσχέτιση στις απορροφήσεις 1740 cm⁻¹, 1170 cm⁻¹. Οπότε μπορεί να μοντελοποιηθεί σε αυτές τις απορροφήσεις έχοντας ένα τύπο της μορφής:

$$D = f(A_{2954\text{cm}^{-1}}, A_{1740\text{cm}^{-1}}, A_{1458\text{cm}^{-1}}, A_{1377\text{cm}^{-1}}, A_{1170\text{cm}^{-1}})$$

Το ιξώδες παρουσιάζει ισχυρή συσχέτιση για τα μείγματα D1B2, D1B4, D1B5 στις απορροφήσεις 2954cm⁻¹, 1740 cm⁻¹, 1458 cm⁻¹, 1377 cm⁻¹, 1170 cm⁻¹. Οπότε μπορεί να μοντελοποιηθεί σε αυτές τις απορροφήσεις έχοντας ένα τύπο της μορφής:

$$V = f(A_{2954\text{cm}^{-1}}, A_{1740\text{cm}^{-1}}, A_{1458\text{cm}^{-1}}, A_{1377\text{cm}^{-1}}, A_{1170\text{cm}^{-1}})$$

Στα υπόλοιπα μείγματα το ιξώδες δεν παρουσιάζει καμία συσχέτιση.

Το σημείο φραγής ψυχρού φίλτρου παρουσιάζει ισχυρή συσχέτιση για τα μείγματα D1B1, D1B4 στις απορροφήσεις 2954cm^{-1} , 1740cm^{-1} , 1458cm^{-1} , 1377cm^{-1} , 1170cm^{-1} . Οπότε μπορεί να μοντελοποιηθεί σε αυτές τις απορροφήσεις έχοντας ένα τύπο της μορφής:

$$\text{C.F.P.} = f(A_{2954\text{cm}^{-1}}, A_{1740\text{cm}^{-1}}, A_{1458\text{cm}^{-1}}, A_{1377\text{cm}^{-1}}, A_{1170\text{cm}^{-1}})$$

Στα υπόλοιπα μείγματα το σημείο φραγής ψυχρού φίλτρου δεν παρουσιάζει καμία συσχέτιση.

Το σημείο της απόσταξης 85% παρουσιάζει ισχυρή συσχέτιση για τα μείγματα D1B2, D1B4 στις απορροφήσεις 2954cm^{-1} , 1740cm^{-1} , 1458cm^{-1} , 1377cm^{-1} , 1170cm^{-1} . Οπότε μπορεί να μοντελοποιηθεί σε αυτές τις απορροφήσεις έχοντας ένα τύπο της μορφής:

$$\text{Πτητικότητα} = f(A_{2954\text{cm}^{-1}}, A_{1740\text{cm}^{-1}}, A_{1458\text{cm}^{-1}}, A_{1377\text{cm}^{-1}}, A_{1170\text{cm}^{-1}})$$

Στα υπόλοιπα το σημείο της απόσταξης 85% δεν παρουσιάζει σχεδόν καμία συσχέτιση.

Ο δείκτης κετανίου παρουσιάζει ισχυρή συσχέτιση για τα μείγματα D1B1, D1B2, D1B4 στις απορροφήσεις 2954cm^{-1} , 1740cm^{-1} , 1458cm^{-1} , 1377cm^{-1} , 1170cm^{-1} . Οπότε μπορεί να μοντελοποιηθεί σε αυτές τις απορροφήσεις έχοντας ένα τύπο της μορφής:

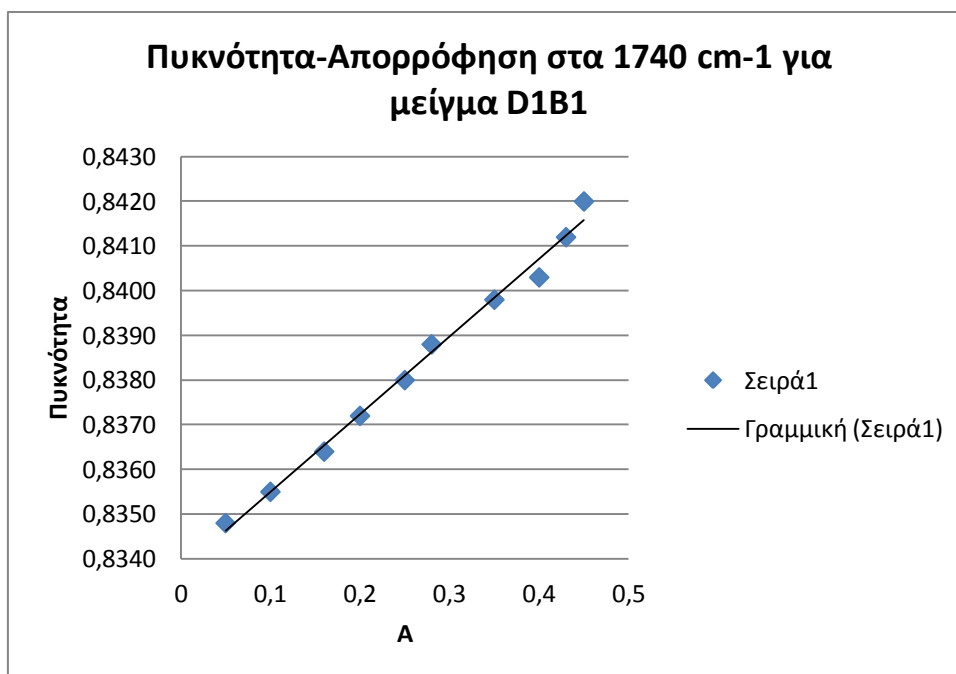
$$\text{CCI} = f(A_{2954\text{cm}^{-1}}, A_{1740\text{cm}^{-1}}, A_{1458\text{cm}^{-1}}, A_{1377\text{cm}^{-1}}, A_{1170\text{cm}^{-1}})$$

Στα υπόλοιπα μείγματα ο δείκτης κετανίου δεν παρουσιάζει καμία συσχέτιση εκτός από τις περιοχές απορρόφησης των εστέρων.

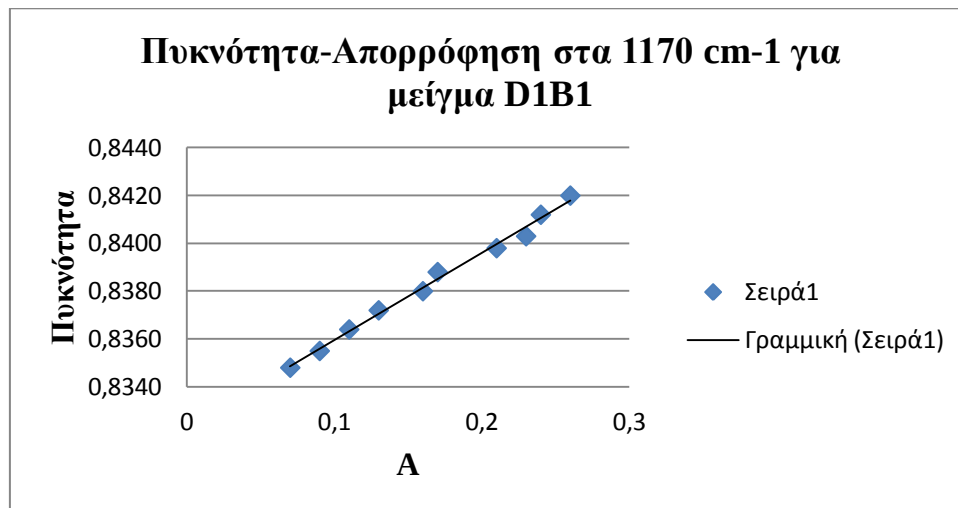
Συνοψίζοντας, παρατηρείται ότι στις περιοχές απορρόφησης των υδρογονανθράκων σε όλα τα μείγματα, εκτός του D1B4, δεν υπάρχει μεγάλη συσχέτιση με τις ιδιότητες αυτών των μειγμάτων. Όμως στις περιοχές απορρόφησης του Μεθυλενίου (scissoring) (1458cm^{-1}), του συμμετρικού Μεθυλίου (bending) (1377cm^{-1}), στις αλυσίδες ανθράκων ($n>4$) (721cm^{-1}) και στους Εστέρες (1740cm^{-1} , 1170cm^{-1}) παρουσιάζεται μεγάλη συσχέτιση (κόκκινο χρώμα) με τις ιδιότητες της πυκνότητας και του ιξώδους, ενώ μικρότερη (κίτρινο χρώμα) ή καθόλου με τις υπόλοιπες ιδιότητες. Το μείγμα D1B4 παρουσιάζει μεγάλη συσχέτιση (κόκκινο χρώμα) σε όλες τις περιοχές απορρόφησης με όλες τις ιδιότητες εκτός από την απορρόφηση των 1605cm^{-1} .

Γραφικά όλες αυτές οι παρατηρήσεις παρουσιάζονται καλύτερα στα διαγράμματα 6.0, όπου φαίνεται ότι ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης των ιδιοτήτων πλησιάζει το 1 στις απορροφήσεις των Εστέρων (1740 cm^{-1} , 1170 cm^{-1}). Λόγο της παρατήρησης αυτής παρουσιάζονται ενδεικτικά τα διαγράμματα 6.1-6.49, ώστε ναδειχθεί αναλυτικότερα η γραμμική συσχέτιση της κάθε ιδιότητας με την κάθε απορρόφηση για το κάθε μείγμα ξεχωριστά.

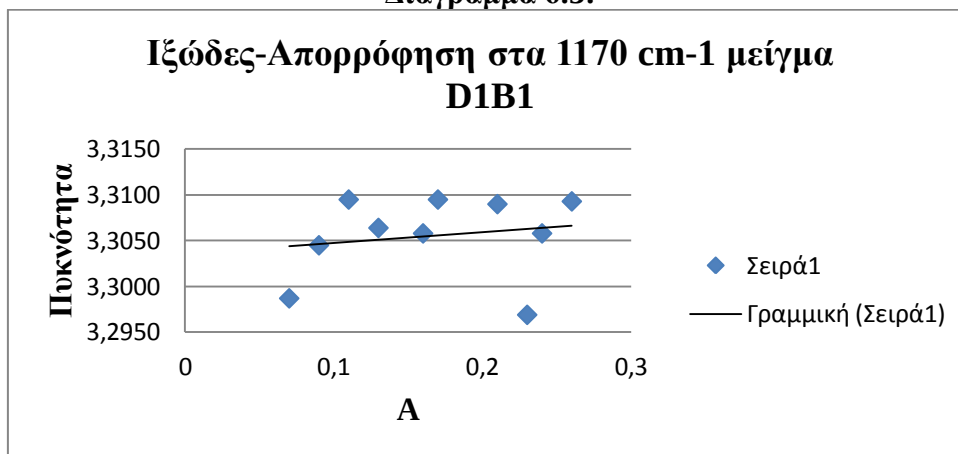
Διάγραμμα 6.1:



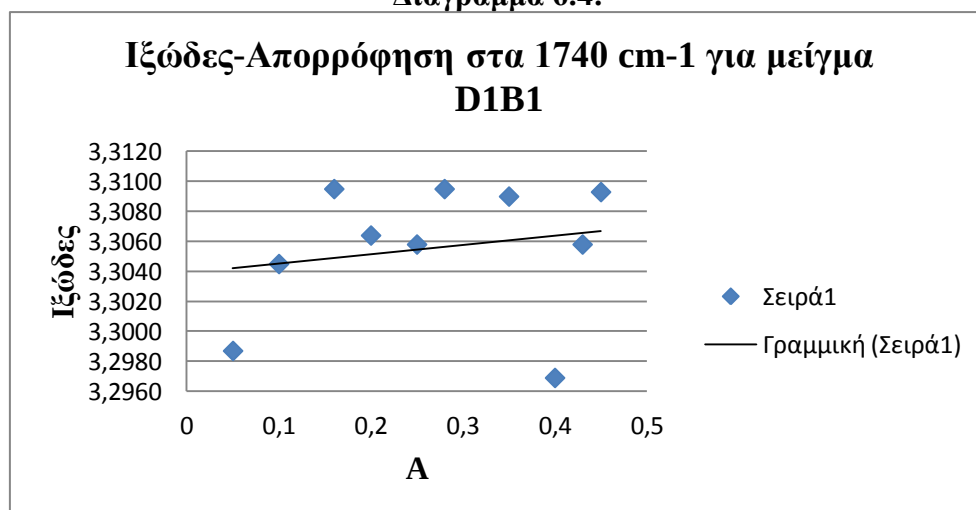
Διάγραμμα 6.2:



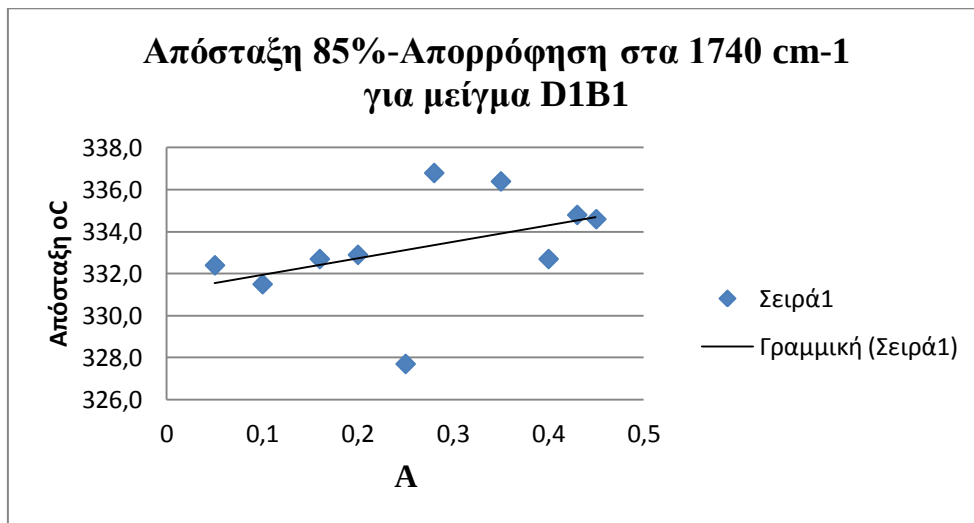
Διάγραμμα 6.3:



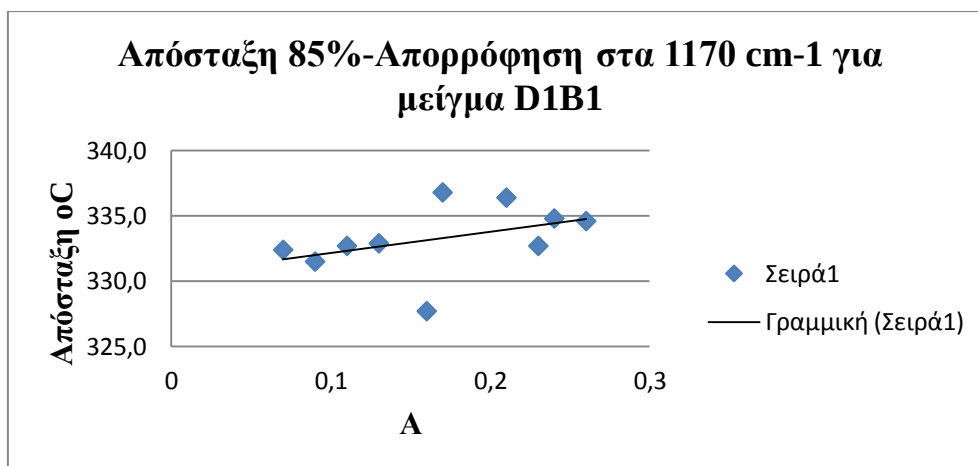
Διάγραμμα 6.4:



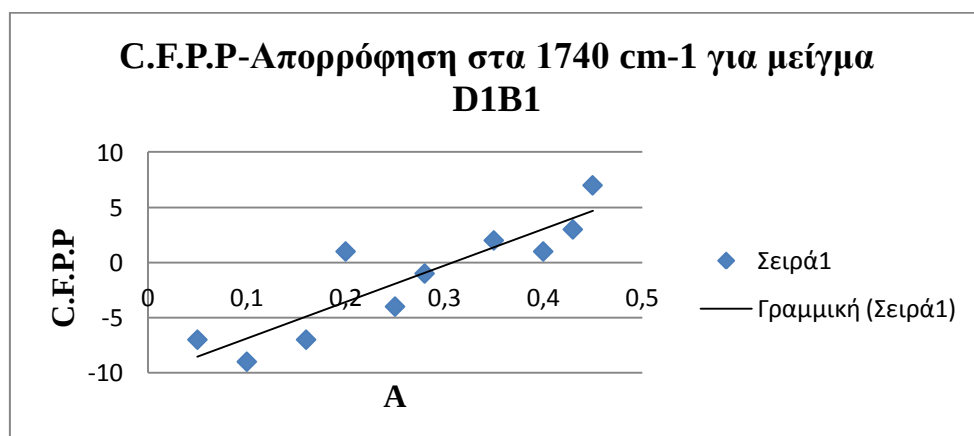
Διάγραμμα 6.5:



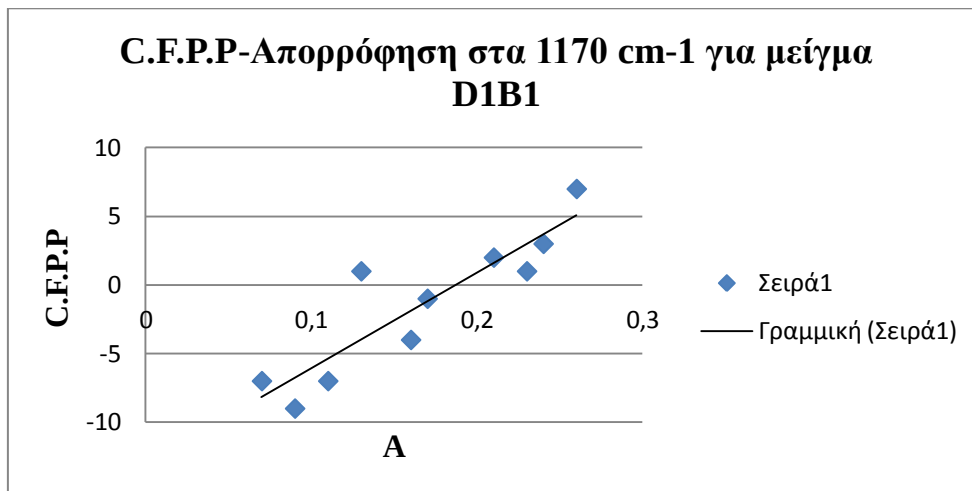
Διάγραμμα 6.6:



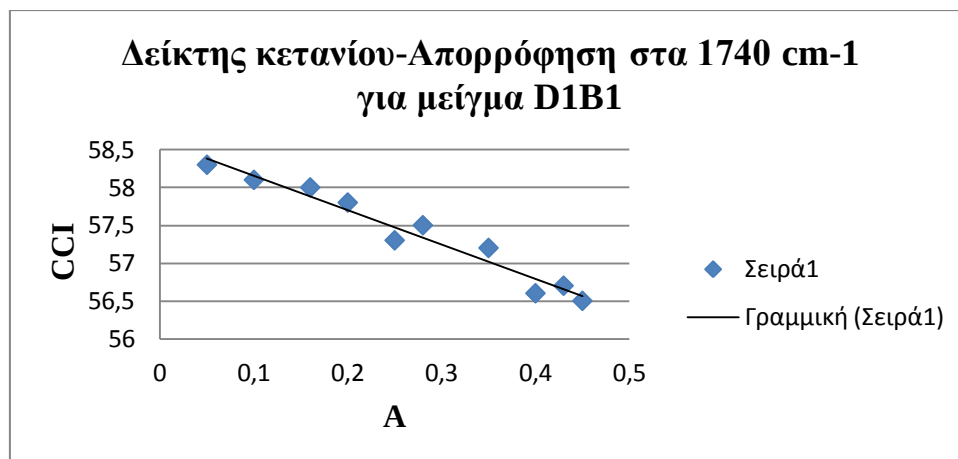
Διάγραμμα 6.7:



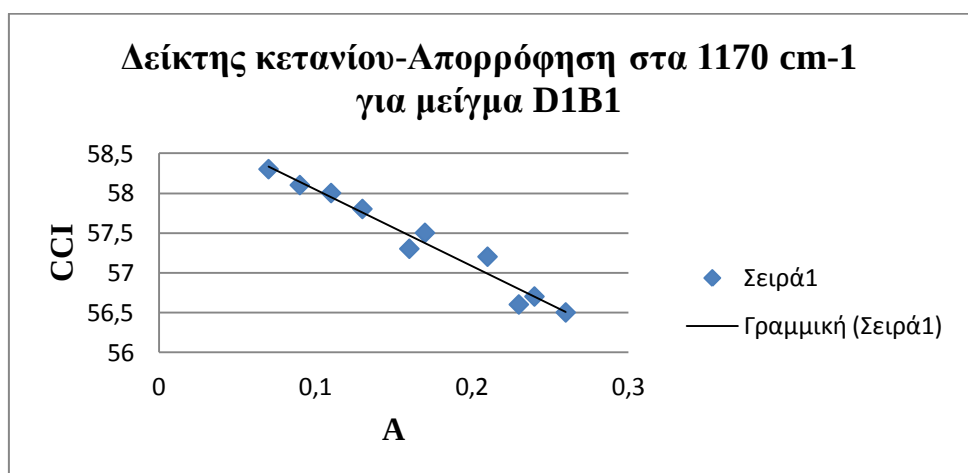
Διάγραμμα 6.8:



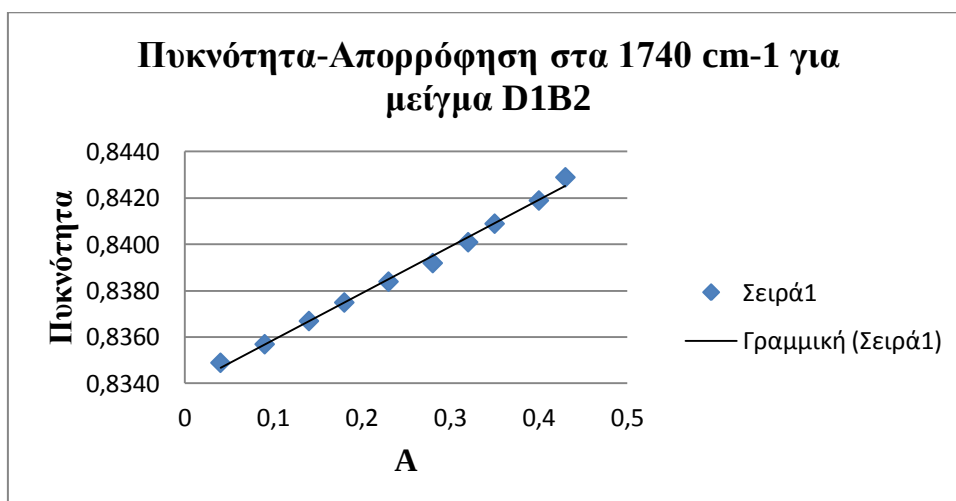
Διάγραμμα 6.9:



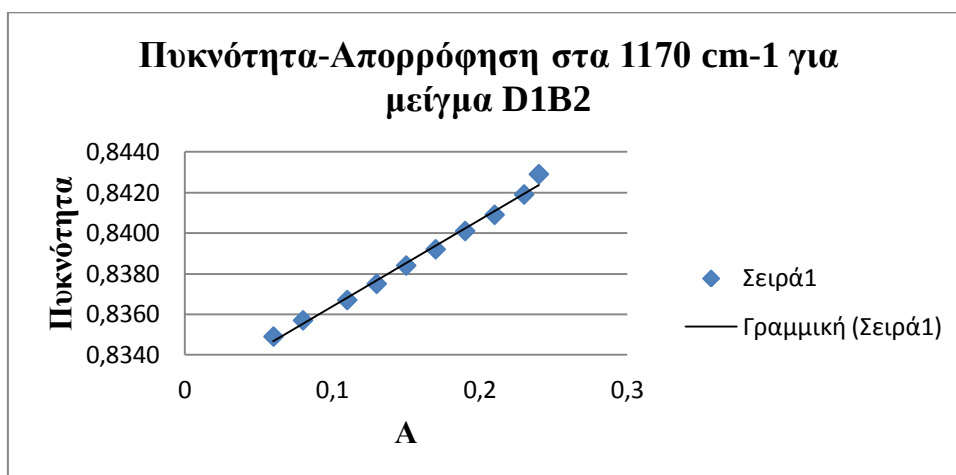
Διάγραμμα 6.10:



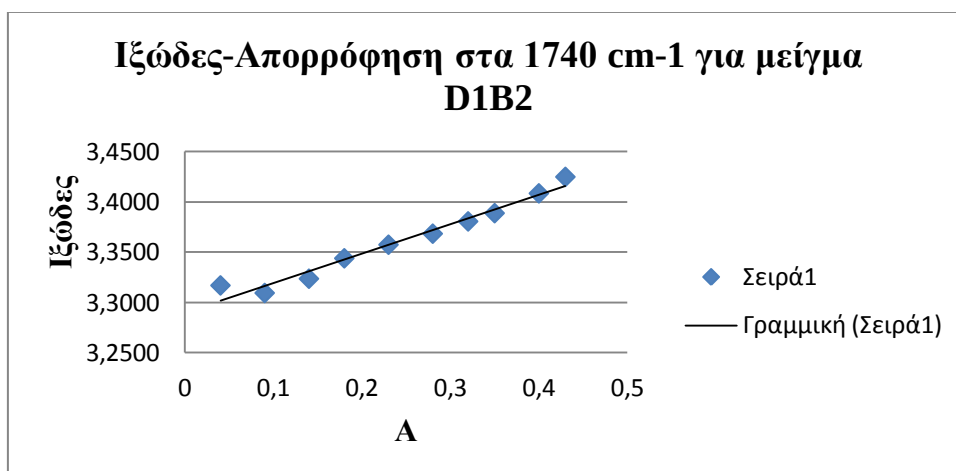
Διάγραμμα 6.11:



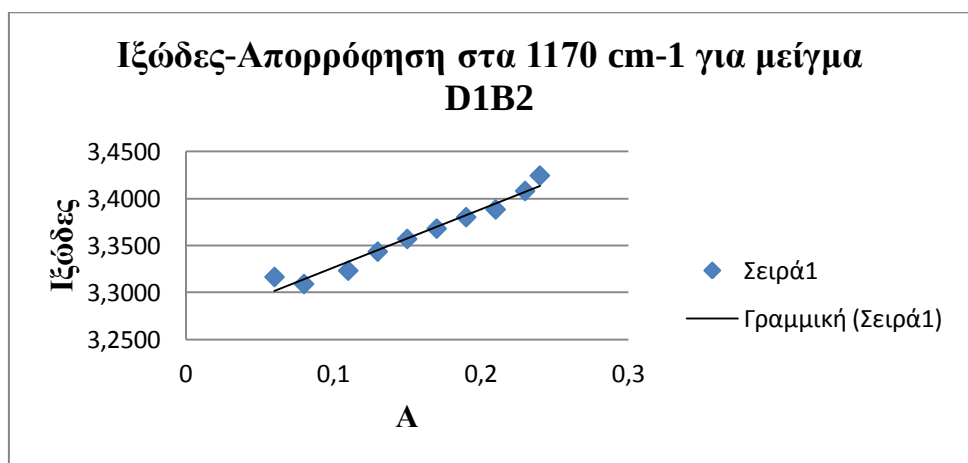
Διάγραμμα 6.12:



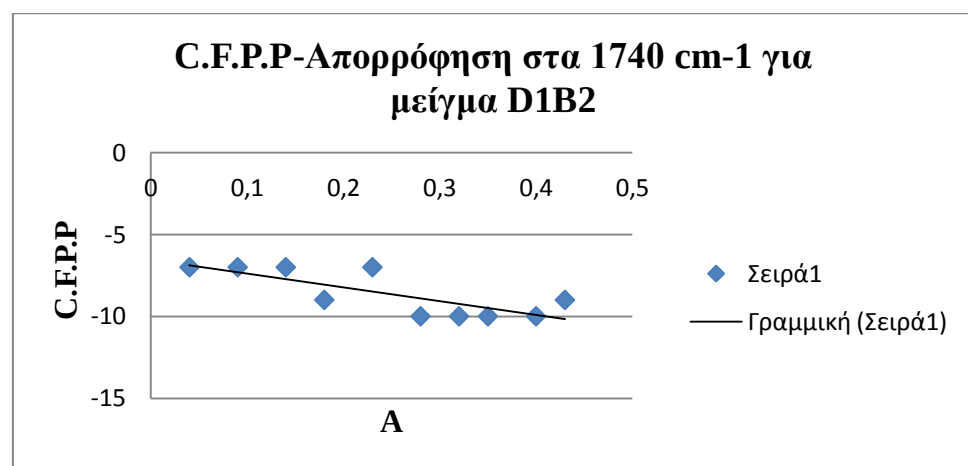
Διάγραμμα 6.13:



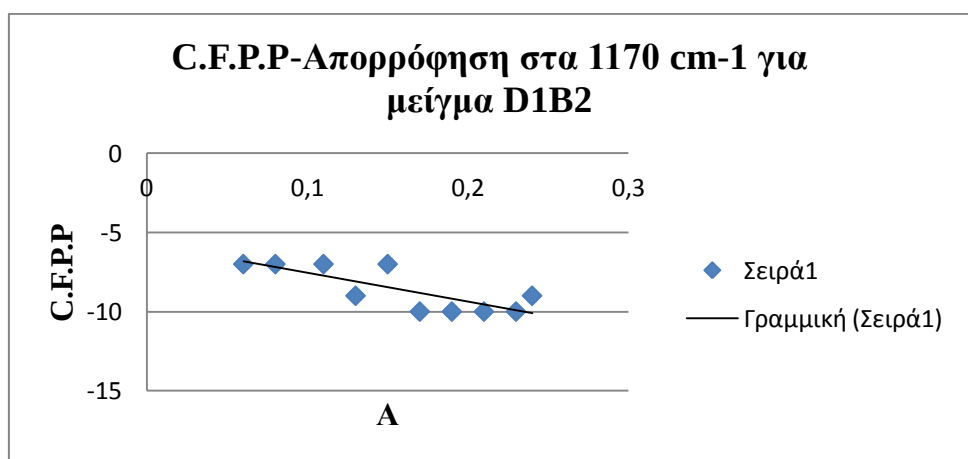
Διάγραμμα 6.14:



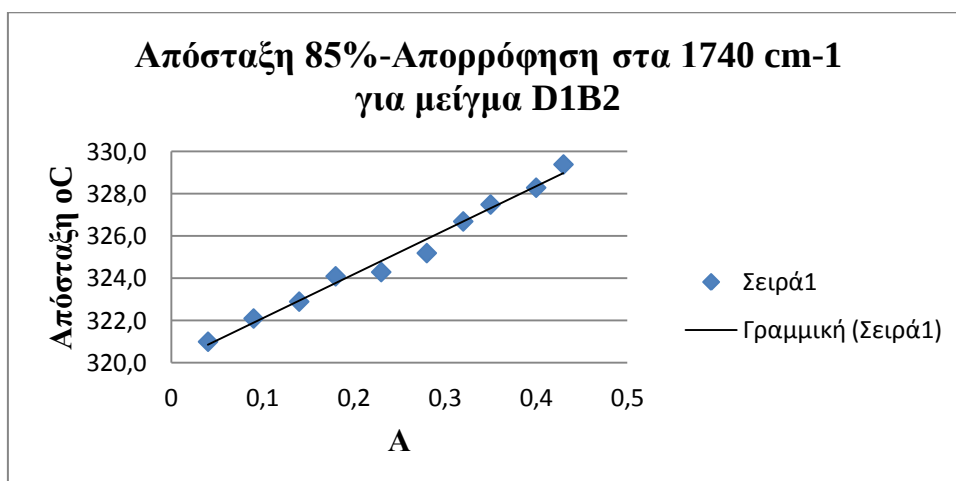
Διάγραμμα 6.15:



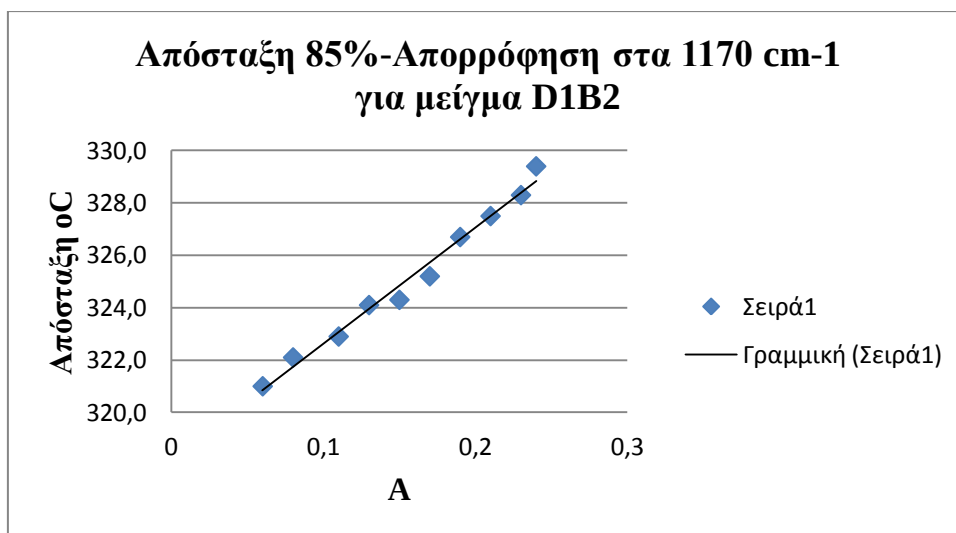
Διάγραμμα 6.16:



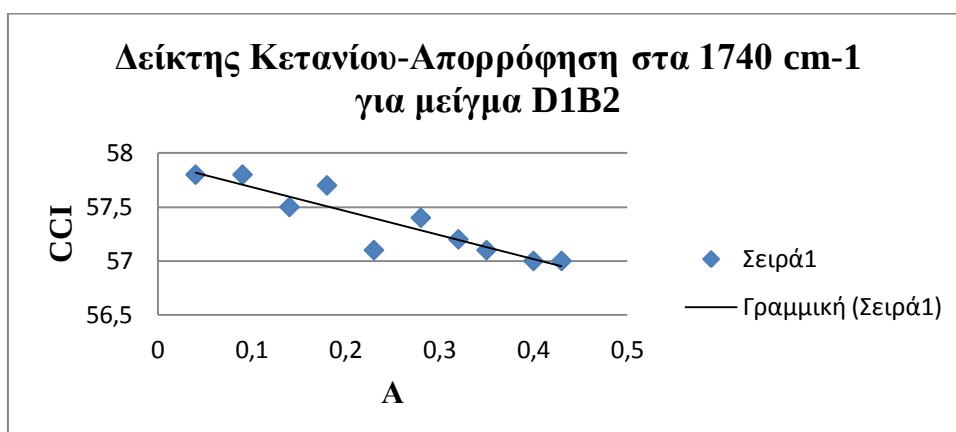
Διάγραμμα 6.17:



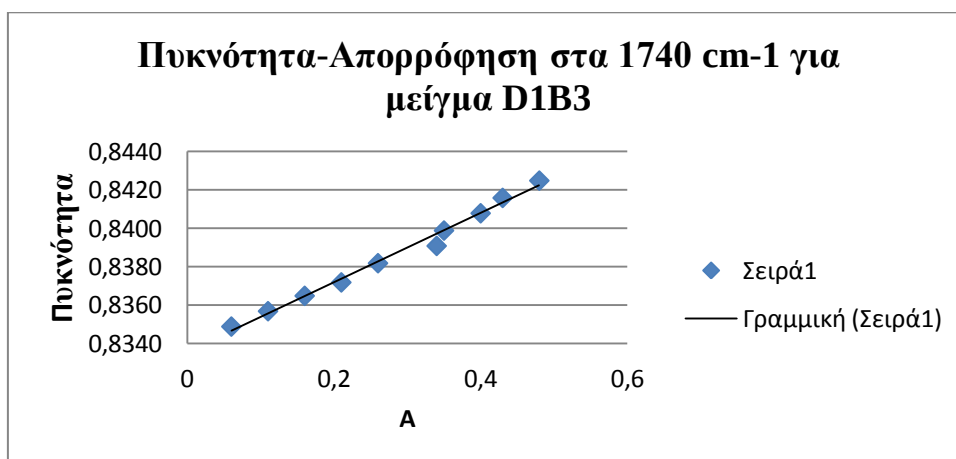
Διάγραμμα 6.18:



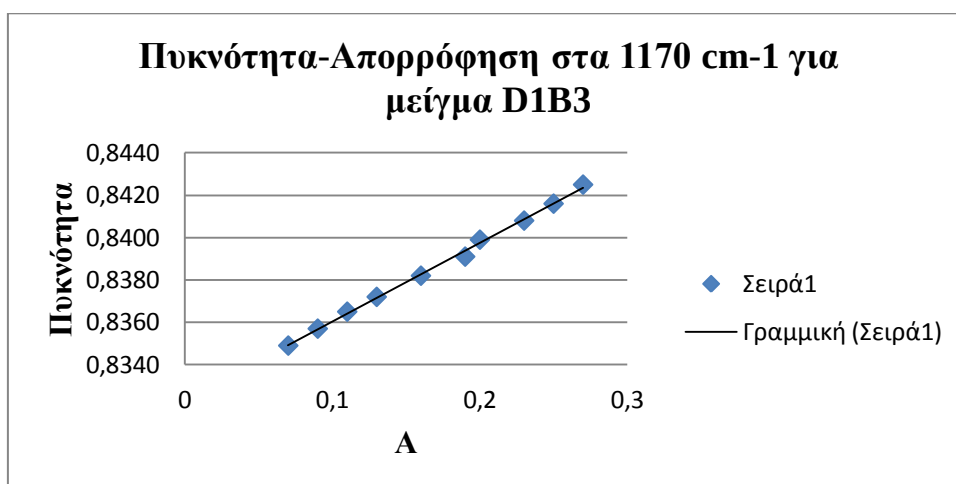
Διάγραμμα 6.19:



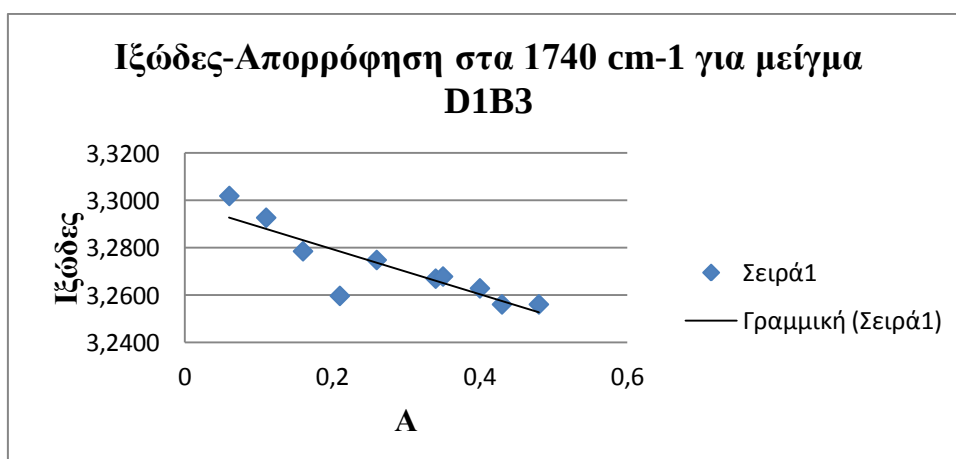
Διάγραμμα 6.20:



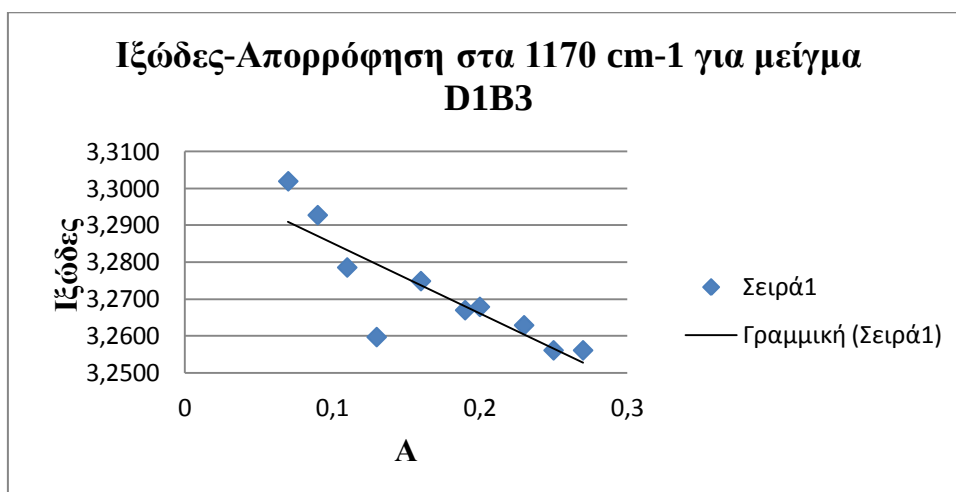
Διάγραμμα 6.21:



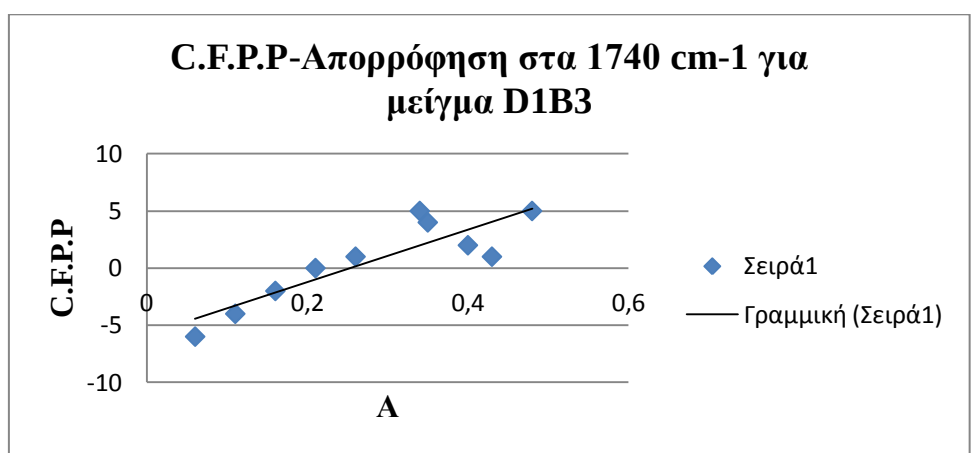
Διάγραμμα 6.22:



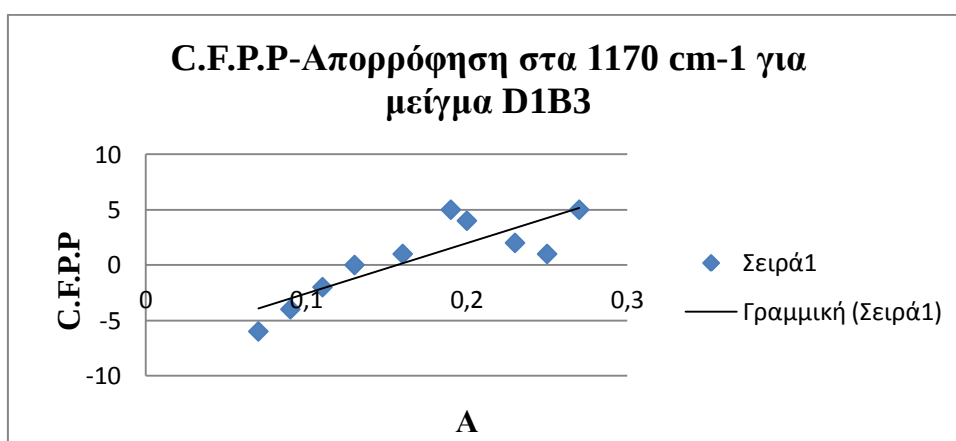
Διάγραμμα 6.23:



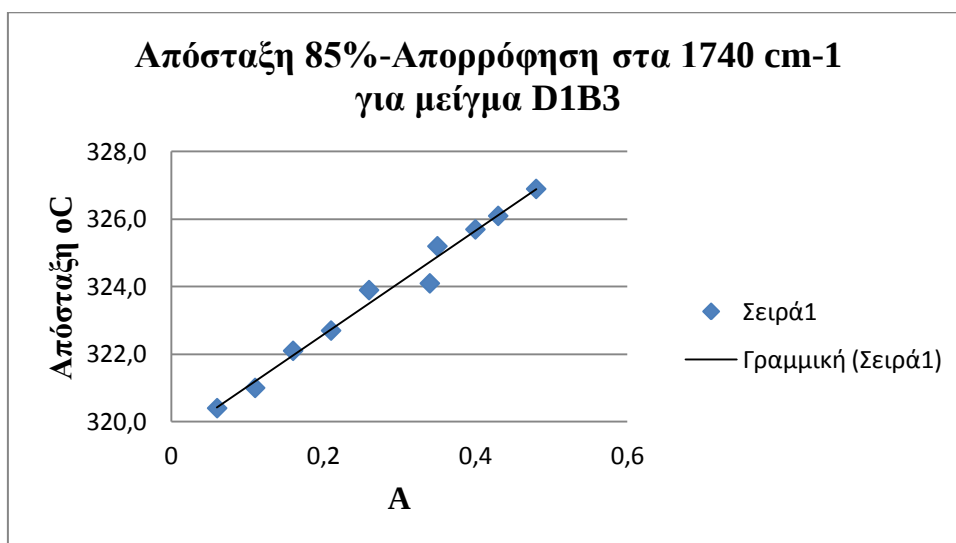
Διάγραμμα 6.24:



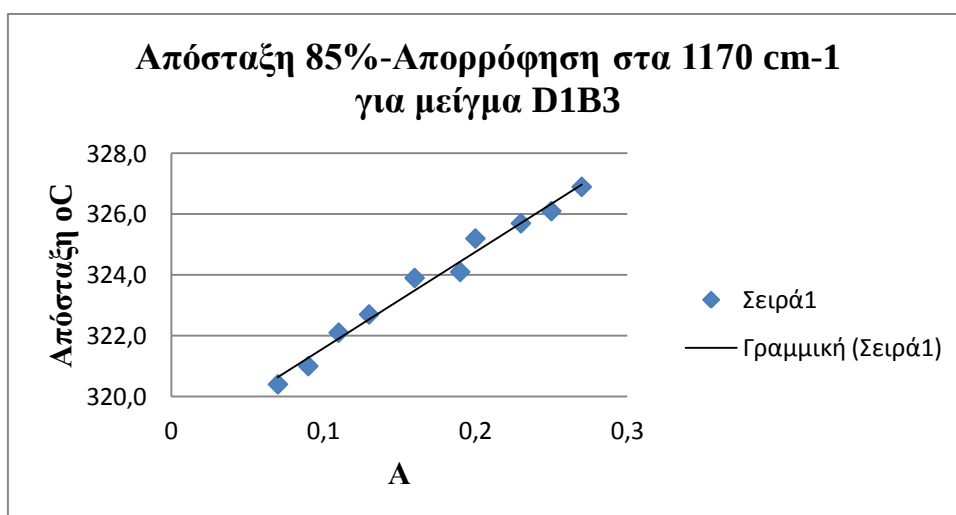
Διάγραμμα 6.25:



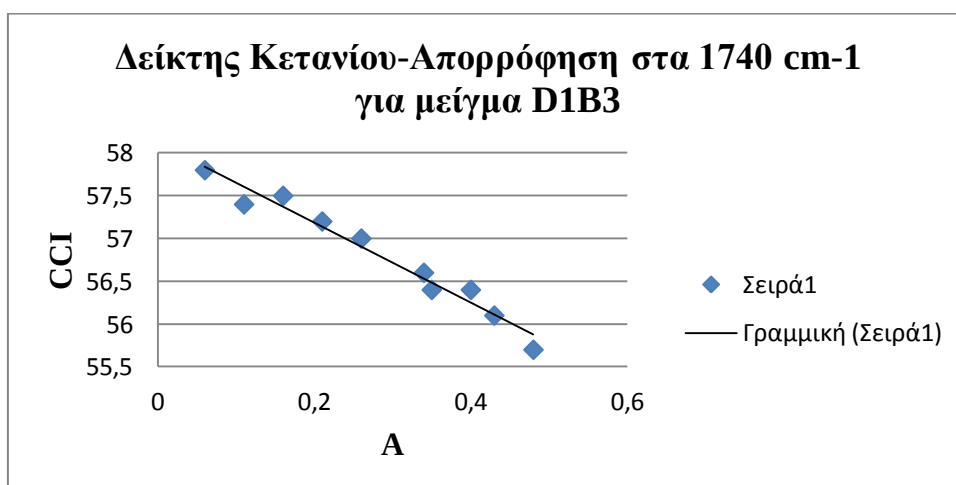
Διάγραμμα 6.26:



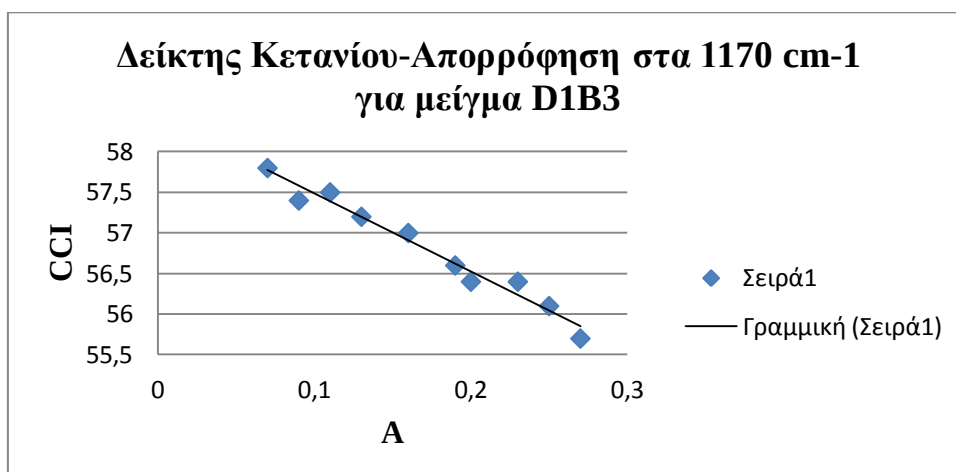
Διάγραμμα 6.27:



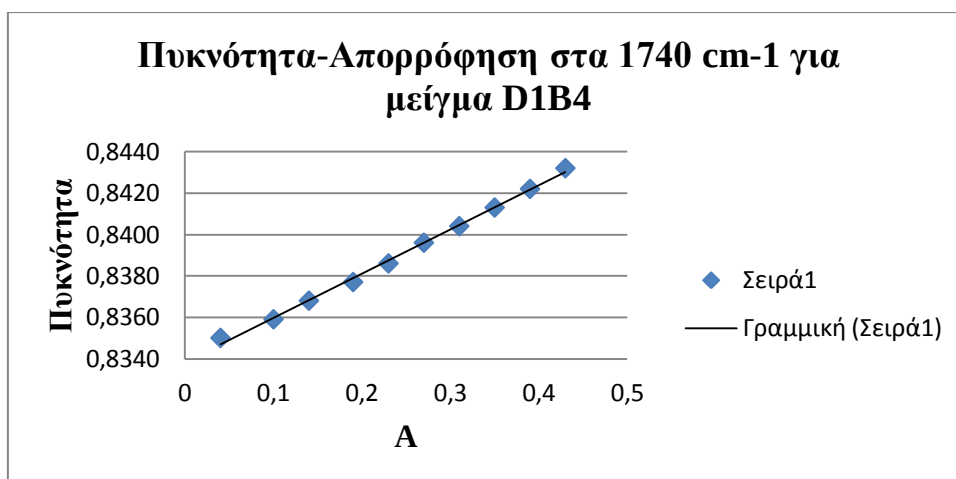
Διάγραμμα 6.28:



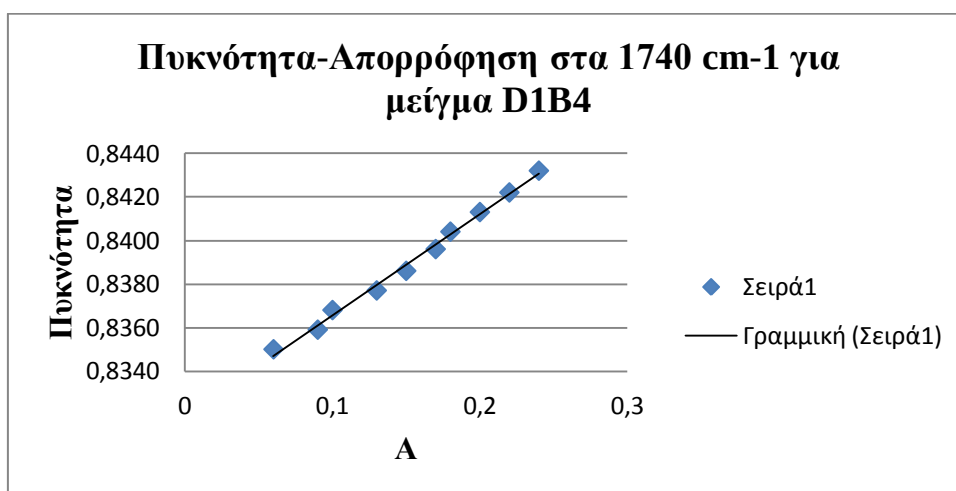
Διάγραμμα 6.29:



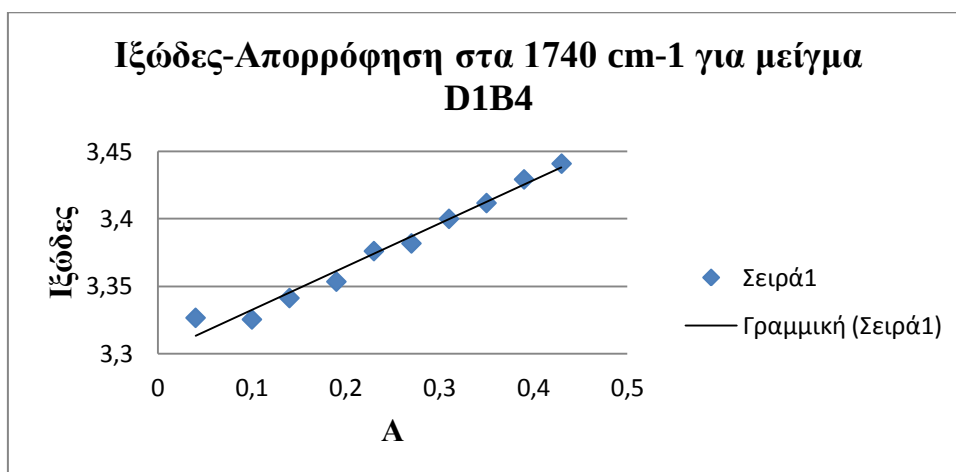
Διάγραμμα 6.30:



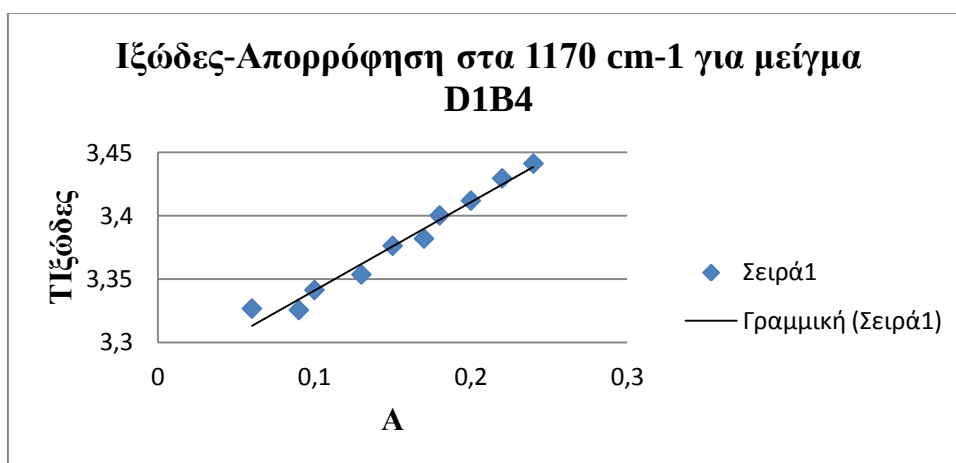
Διάγραμμα 6.31:



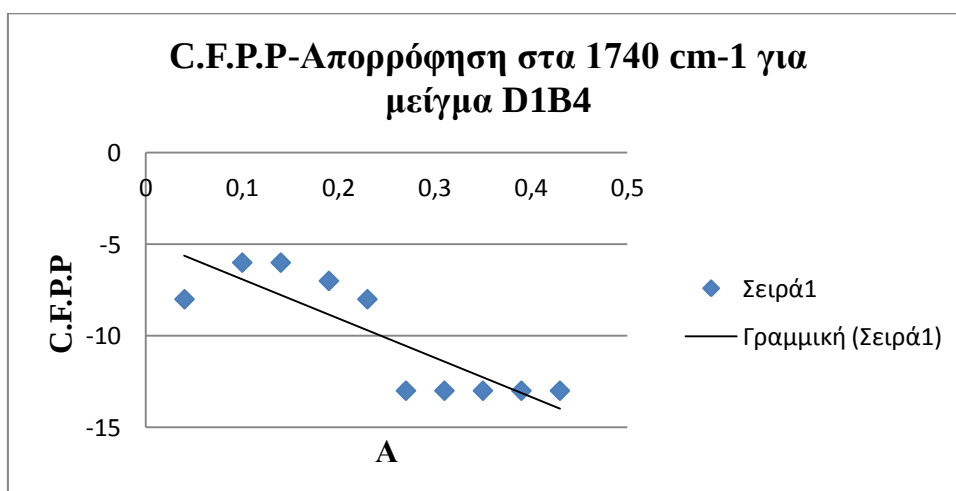
Διάγραμμα 6.32:



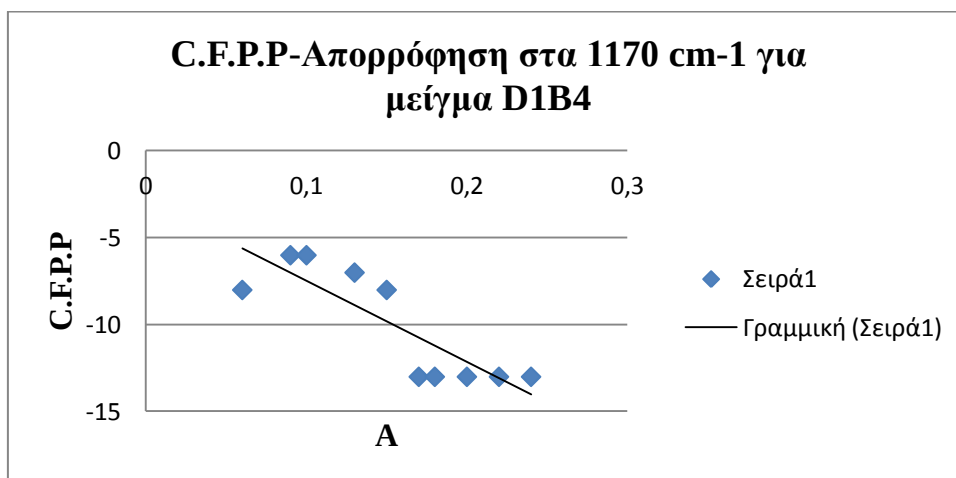
Διάγραμμα 6.33:



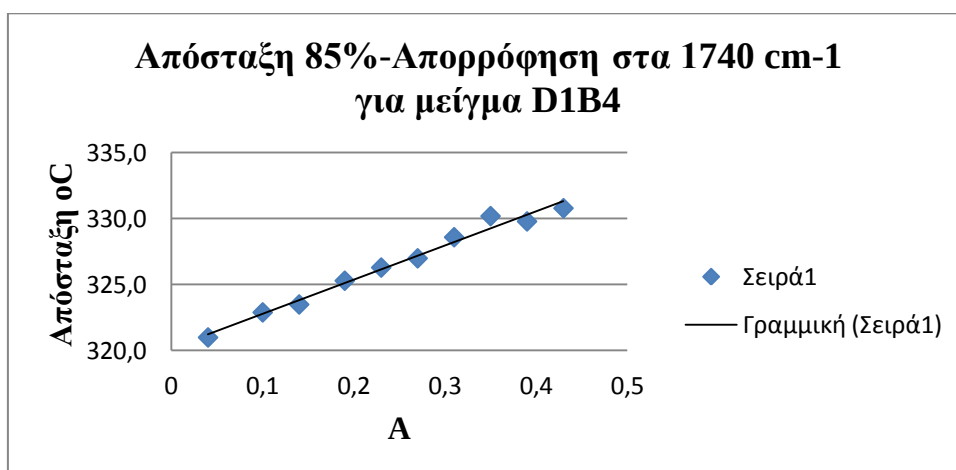
Διάγραμμα 6.34:



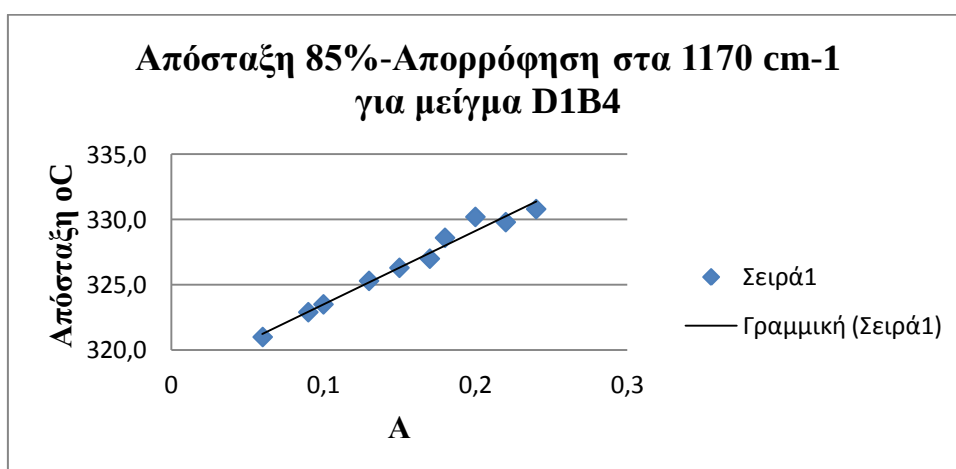
Διάγραμμα 6.35:



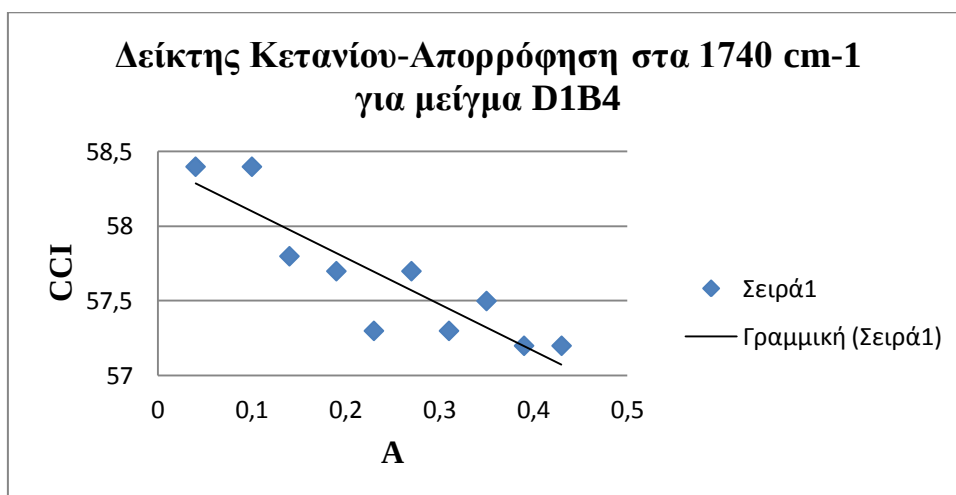
Διάγραμμα 6.36:



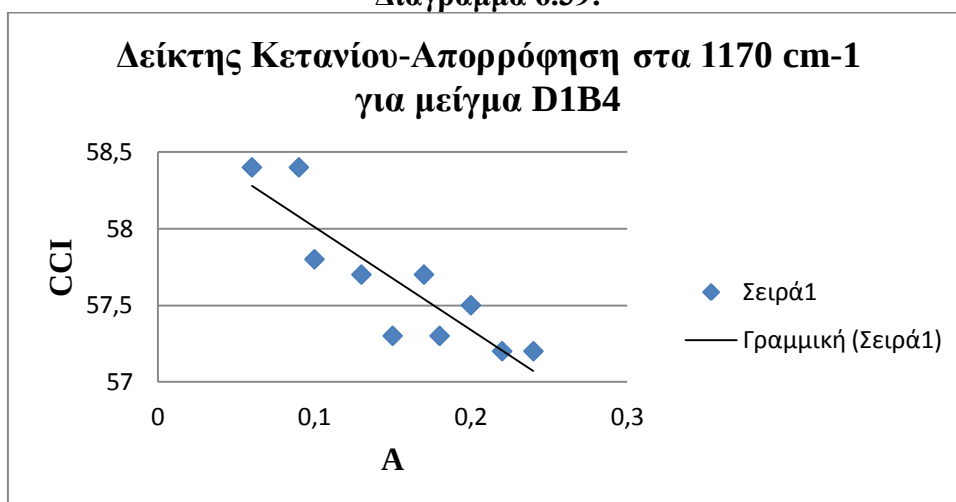
Διάγραμμα 6.37:



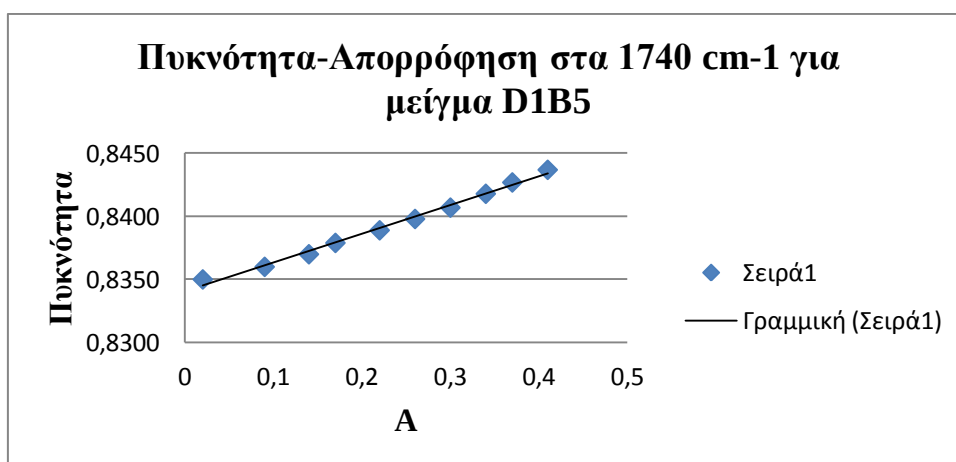
Διάγραμμα 6.38:



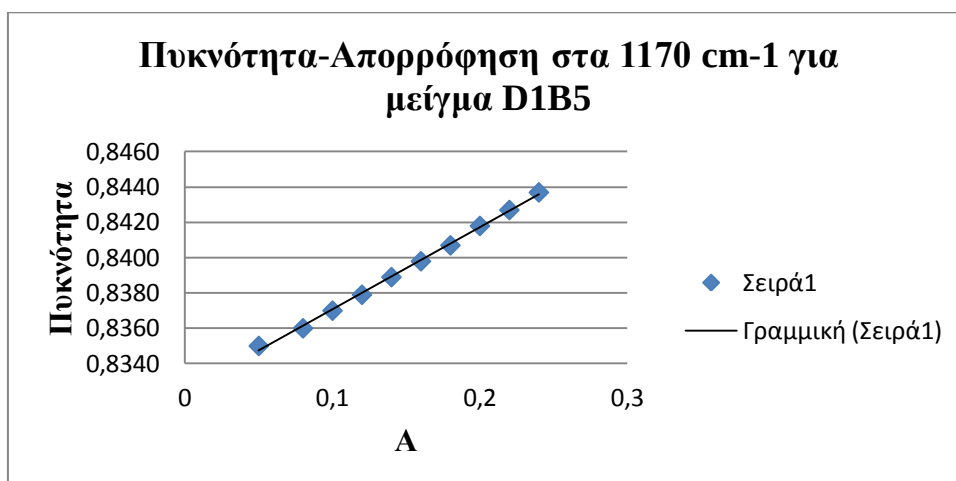
Διάγραμμα 6.39:



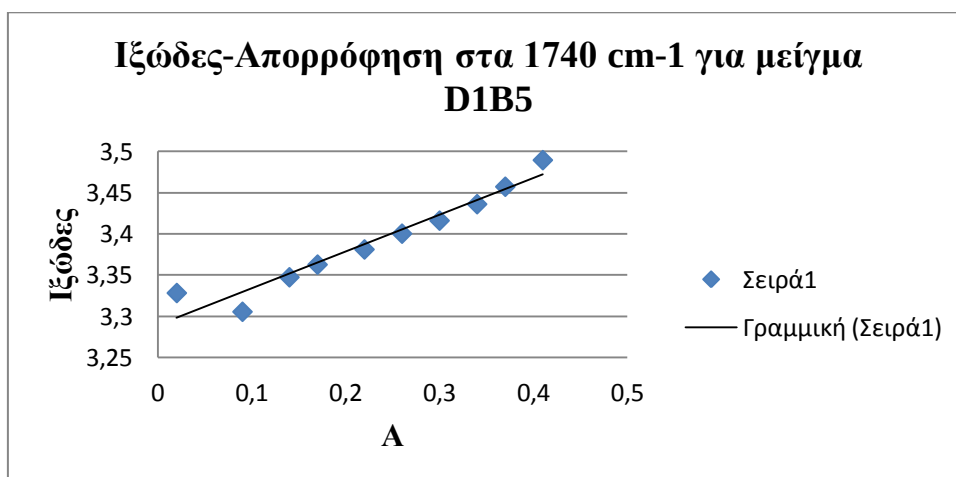
Διάγραμμα 6.40:



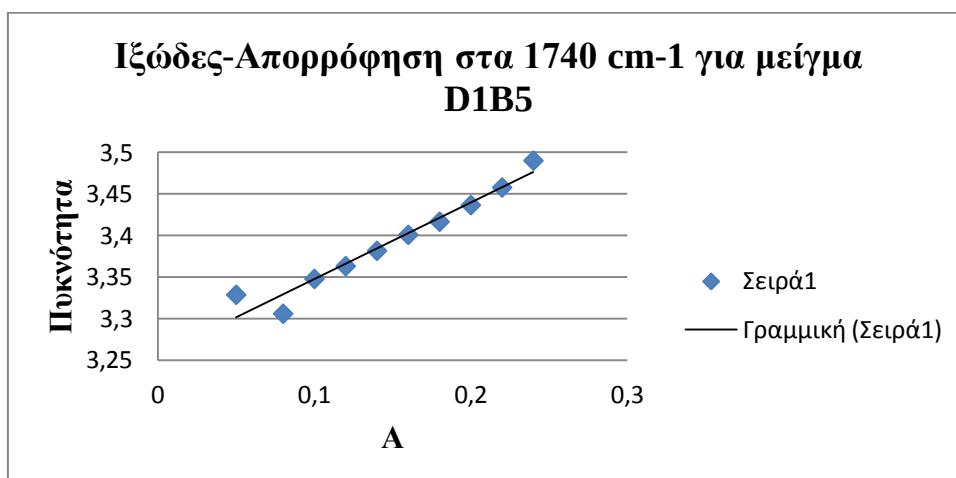
Διάγραμμα 6.41:



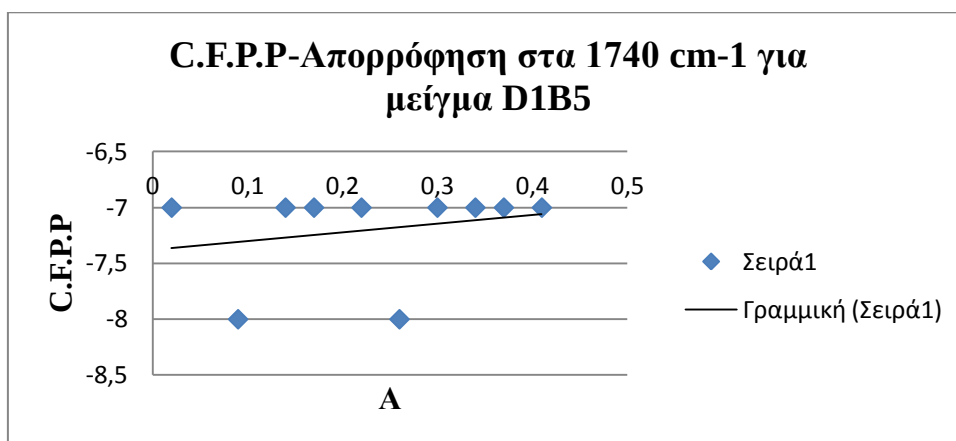
Διάγραμμα 6.42:



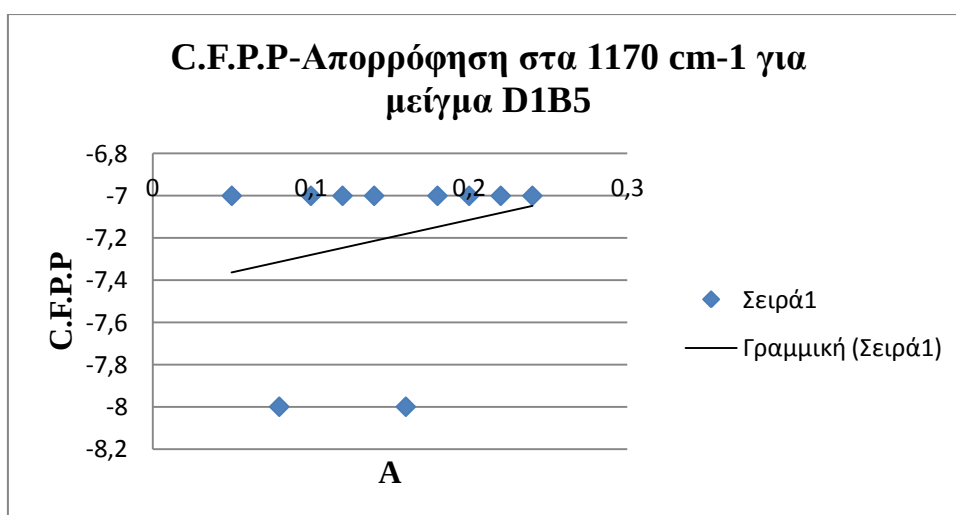
Διάγραμμα 6.43:



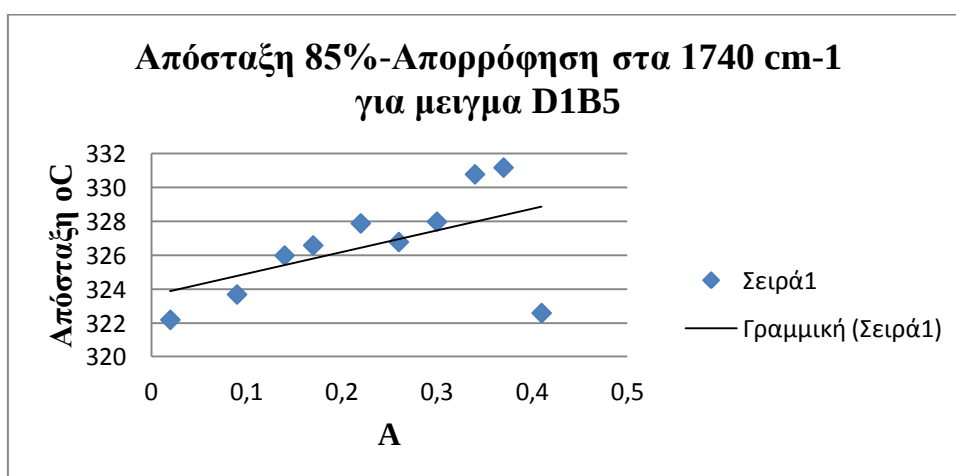
Διάγραμμα 6.44:



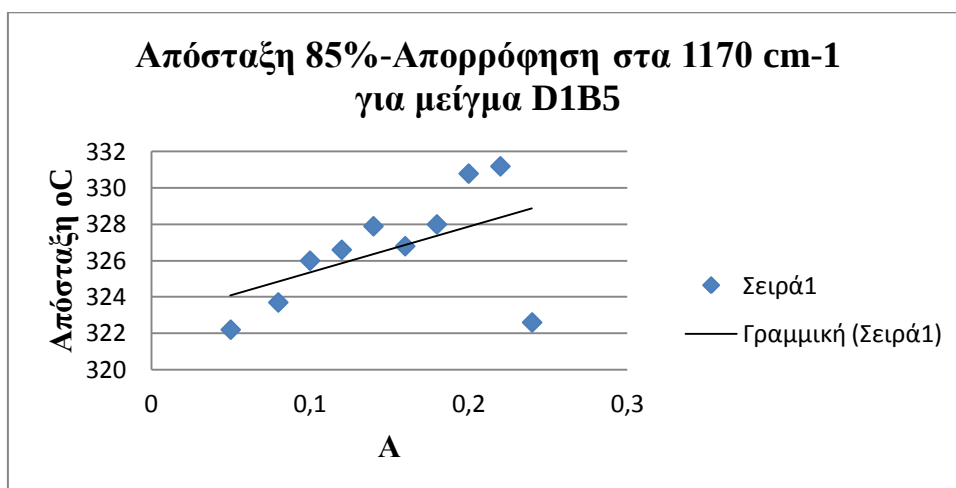
Διάγραμμα 6.45:



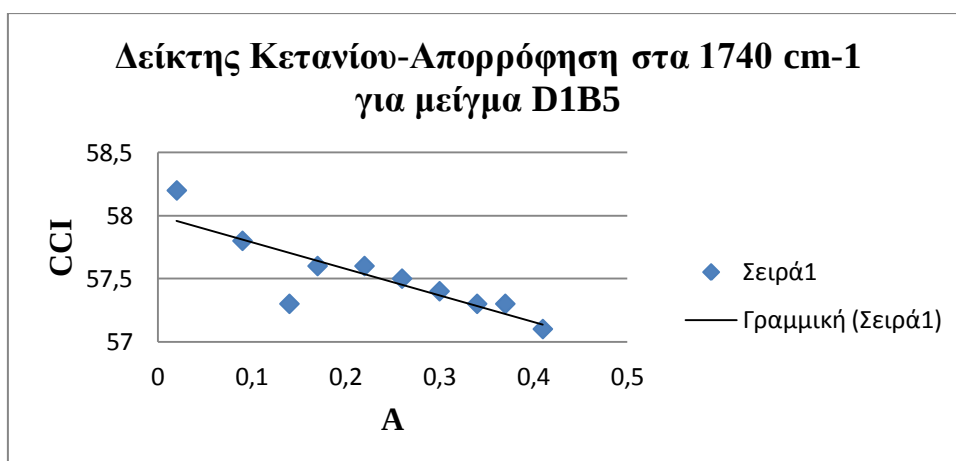
Διάγραμμα 6.46:



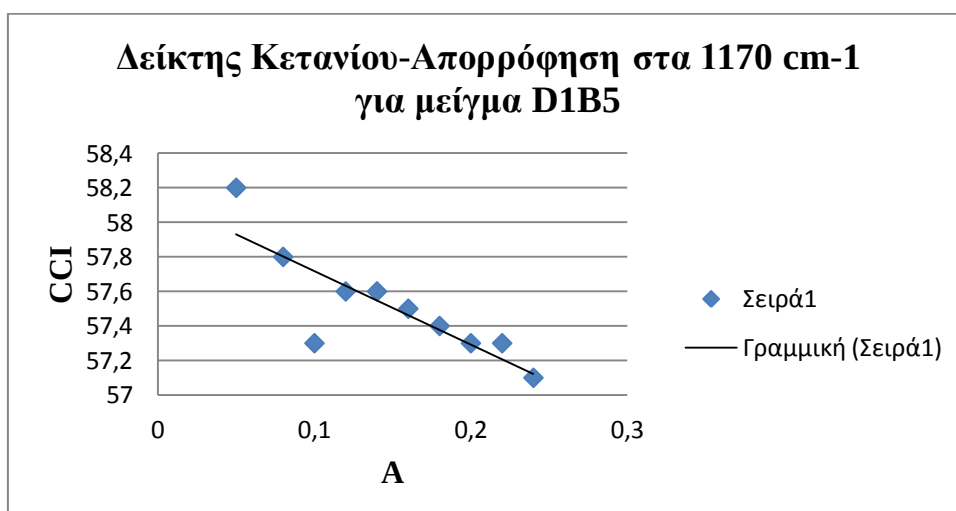
Διάγραμμα 6.47:



Διάγραμμα 6.48:



Διάγραμμα 6.49:



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Συμπεράσματα

7.1: Πυκνότητα

Από την ανάλυση και την επεξεργασία των τιμών της πυκνότητας προκύπτει ότι, οι τιμές της πυκνότητας είναι ανάλογες της προσθήκης όγκου βιοντίζελ. Παρατηρείται όμως απόκλιση από τις θεωρητικά υπολογιζόμενες, με βάση τον όγκο, τιμές των μειγμάτων. Επίσης παρατηρείται ότι, η μίξη του ντίζελ με το βιοντίζελ σε ποσοστό 20%, δημιουργεί τελικά καύσιμα με τιμές πυκνότητας εντός των ορίων του πρότυπου EN 590.

7.2: Ιξώδες

Στις τιμές του ιξώδους και στο ποσοστό προσθήκης βιοντίζελ προκύπτει ανομοιομορφία ανάμεσα στα μείγματα. Σε μερικά, καθώς προστίθεται βιοντίζελ αυξάνεται το ιξώδες με σχεδόν ανάλογο τρόπο, αλλά όχι τόσο όσο της πυκνότητας. Σε δυο από τα πέντε μείγματα παραμένει σχεδόν σταθερή η μεταβολή του, διότι αυτά τα βιοντίζελ έχουν παραπλήσιο ιξώδες με το αρχικό ντίζελ. Παρατηρείται όμως απόκλιση (μεγαλύτερη από της πυκνότητας) από τις θεωρητικά υπολογιζόμενες, με βάση τον όγκο, τιμές των μειγμάτων. Επίσης παρατηρείται ότι, η μίξη του ντίζελ με το βιοντίζελ σε ποσοστό 20%, δημιουργεί τελικά καύσιμα με τιμές ιξώδους εντός των ορίων του πρότυπου EN 590.

7.4: Πτητικότητα

Στο 0-20% σημείο ανάκτησης της καμπύλης απόσταξης, αποστάζουν τα ελαφριά συστατικά. Στο σημείο αυτό, οι καμπύλες απόσταξης όλων των μειγμάτων εφάπτονται με την καμπύλη απόσταξης του ντίζελ. Ειδικότερα στο 10% σημείο ανάκτησης, οι θερμοκρασίες απόσταξης εφάπτονται με την ευθεία των ελαχίστων τετραγώνων, της οποίας η κλίση αυξάνεται λίγο καθώς προστίθεται βιοντίζελ. Έτσι προκύπτει ότι το βιοντίζελ δεν έχει ελαφριά συστατικά και το ποσοστό προσθήκης του βιοντίζελ συσχετίζεται με την θερμοκρασία απόσταξης στο σημείο 10% της καμπύλης απόσταξης.

Στο 20-85% σημείο ανάκτησης της καμπύλης απόσταξης, αποστάζουν τα βαρύτερα συστατικά. Έτσι η καμπύλη απόσταξης του κάθε μείγματος ξεχωριστά διαφοροποιείται. Στο 50% σημείο ανάκτησης της καμπύλης απόσταξης παρατηρείται μεγάλη αύξηση της κλίσης των ελαχίστων τετραγώνων καθώς προστίθεται βιοντίζελ στο μείγμα. Επίσης υπάρχει μεγάλος συσχετισμός ανάμεσα στις θερμοκρασίες απόσταξης του σημείου αυτού και στο ποσοστό προσθήκης του βιοντίζελ, διότι τα σημεία των θερμοκρασιών, σχεδόν εφάπτονται με την ευθεία των ελαχίστων τετραγώνων.

Στο 85-100% σημείο ανάκτησης παρατηρείται ότι όλες οι καμπύλες των μειγμάτων εφάπτονται με αυτή του ντίζελ. Επίσης στα σημεία 90%, 95% η κλίση της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων, μεταβάλλεται ελάχιστα και η διασπορά των θερμοκρασιών αυξάνεται. Οπότε προκύπτει ότι τα συστατικά των βιοντίζελ έχουν αποστάξει και αποστάζουν μόνο τα συστατικά του ντίζελ.

Επίσης παρατηρείται ότι η μίξη του ντίζελ με το βιοντίζελ σε ποσοστό 20%, δημιουργεί τελικά καύσιμα με τιμές πτητικότητας, εν μέρει, εντός των ορίων του πρότυπου EN 590.

7.4: Σημείου Φραγής Ψυχρού Φίλτρου

Η διακύμανση των τιμών του σημείου φραγής ψυχρού φίλτρου είναι μεγάλη. Αν η περίοδος παραγωγής του βιοντίζελ, που προστίθεται στο μείγμα, είναι καλοκαιρινή τότε οι τιμές του σημείου φραγής ψυχρού φίλτρου αυξάνονται. Το αντίθετο συμβαίνει εάν το βιοντίζελ είναι χειμερινής περιόδου. Οπότε οι τιμές του σημείου φραγής ψυχρού φίλτρου είναι, εν μέρει, εντός των ορίων του προτύπου EN 590.

7.5: Δείκτης Κετανίου

Καθώς προστίθεται βιοντίζελ στο ντίζελ, ο δείκτης κετανίου των μειγμάτων ελαττώνεται, έτσι συμπεραίνεται ότι, η ποιότητα και η ευκολία ανάφλεξης του μείγματος ελαττώνεται. Επίσης παρατηρείται ότι, η μίξη του ντίζελ με το βιοντίζελ σε ποσοστό 20%, δημιουργεί τελικά καύσιμα με τιμές του δείκτη κετανίου εντός των ορίων του πρότυπου EN 590.

7.6: Φασματοσκοπία Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Από την ανάλυση και την επεξεργασία των FT-IR απορροφήσεων των μειγμάτων σε σχέση με μερικές από τις ιδιότητές τους, συμπεραίνεται ότι υπάρχει συσχετισμός μεταξύ τους, οπότε μπορούν να μοντελοποιηθούν.

Βιβλιογραφία

- [1] Δ. Ο. Ενέργειας, «Wikipedia,» [Ηλεκτρονικό]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Peak_oil.
- [2] «Wikipedia,» [Ηλεκτρονικό]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Mauna_Loa.
- [3] Ι. Α. Ν. Κ. Κ. Τ. Α. Θεοδώρου, «Εκπεδευτικά Εγχειρίδια Motor Oil, Τόμος 2,» Κ. Κόρκας, 2005.
- [4] J. G. Speight, Hand Book of Petroleum Product Analysis, New Jersey: John Wilwy & Sons, 2002.
- [5] Π. Κ. Σ. Π. Ν. Π. Κ. Κόρκας, «Εκπεδευτικά Εγχειρίδια Motor Oil, Τόμος 3,» Κ. Κόρκας, 2005.
- [6] Σ. Σ., 2004.
- [7] «www.europa.eu,» 2009. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0088:0113:EL:PDF>.
- [8] «www.europa.eu,» 2009. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0016:0062:EL:PDF>.
- [9] Φ. Καλογεράτος.
- [10] B. M. Greg Pahi, «Biodiesel: Growing a New Energy Economy,» United States,] 2005.
- [11] A. Demirbas, «Progress and Recent trends in biodiesel fuels,» 2009.]
- [12] L. C. M. H. F. Ma, «The Effects of Catalyst, Free Fatty Acids and Water on] Transesterification of Beef Tallow».
- [13] «Biofuels, Bioenergynews Blogspot, European Biodiesel Board,» [Ηλεκτρονικό].] Available: <http://www.biofuels.gr/biodiesel.html>, http://bioenergynews.blogspot.com/2008/04/blog-post_03.html, <http://www.ebb-eu.org/stats.php>.

- [14 «5η Εθνική έκθεση Ελλάδος για τα Βιοκαύσιμα,» 2009.
]
- [15 M. C. Ertan Alptekin, «Determination of the density and the viscosities of
] biodiesel-diesel fuel blends,» Turkey, 2008.
- [16 T. SK, «Biodiesel Handling and use guidelines,» National renewable energy
] laboratory report, 2001.
- [17 K. A. K. A. G. Altiparmak D., «Alternative fuel properties of tall oil fatty acid
] methyl ester-diesel fuel blends,» 2007.
- [18 G. J. Canakci M., «Comparison of engine performance and emissions for
] petroleum diesel fuel, yellow grease biodiesel and soybean oil biodiesel,» Trans
ASAE, 2003.
- [19 M. H. Kalam MA., «Biodiesel from palm oil-an analysis of its properties and
] potential,» 2002.
- [20 B. E. A. J. G. J. L. F. Dorado MP., «Exhaust emissions from a diesel engine
] fueled with transesterified waste olive oil,» 2003.
- [21 K. CR., «Biodiesel blends in space heating equipment,» 2003.
]
- [22 M. J. P. Rushang M. Joshi, «Flow properties of biodiesel fuel blends at low
] temperatures,» canada, 2006.
- [23 M. E. T. a. J. H. Gerpen, "The Specific Gravity of Biodiesel and its blends with
] Diesel fuel," Iowa, 2000.
- [24 R. M. F. N. B. Tesfa, "Prediction models for density and viscosity of biodiesel
] and their effects on fuel supply system in CI engines," Huddersfield, 2010.
- [25 D. Clements, «Blending Rules for formulating Biodiesel Fuel, in Liquid Fuels
] and Industrial products from Renewable-Proceedings of the Third Liquid Fuel
Conference,» Nashville, 1996.
- [26 G. J. Tate M., «The specific gravity of biodiesel and its with diesel fuel,»
] JAOCS, 2000.
- [27 W. K. A. R. P. M. Allen CAW, «Predicting the viscosity of biodiesel fuels from
] their fatty acid ester composition,» 1999.

- [28 J. A. A. A. Pedro Benjumea, «Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends,» Colombia, 2007.
- [29 A. G. Riazi MR, «Estimation of viscosity of liquid hydrocarbon systems,» 2001.
- [30 G. J. Tat M., «The kinematic viscosity of biodiesel and its blends with diesel fuel,» 1999.
- [31 P. J. Joshi MR., «Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures,» 2007.
- [32 Y. T. P. R. Krisnangkura K., «An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures,» 2006.
- [33 Γ. Χ. Ε.Ι. Καμίτσος, Στοιχεία Φασματοσκοπίας Υπερύθρου, 1999.
- [34 Οργανική Χημεία, Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο.