



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

Εναλλακτικά Καύσιμα: Βιοντήζελ

Ευριπίδης Λόης
Καθηγητής



Γιατί βιοκαύσιμα

Α. ΠΟΛΙΤΙΚΟ-ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

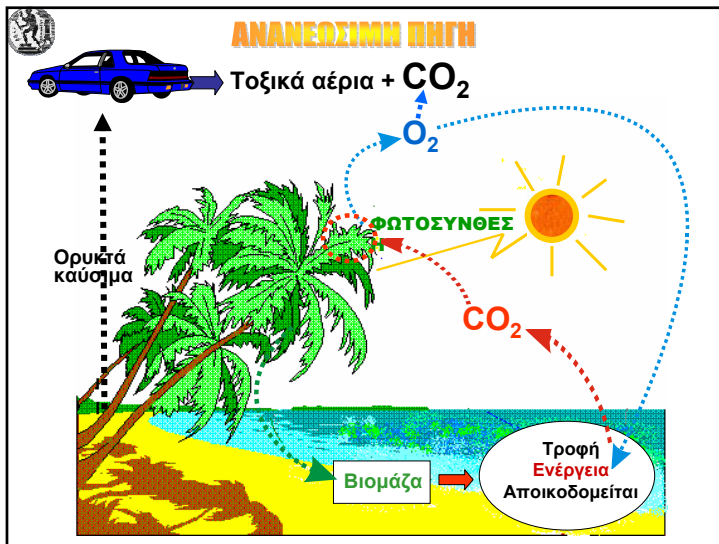
1. Μείωση ενεργειακής εξάρτησης
2. Υπεραξία αγροτικών πρώτων υλών
3. Αύξηση θέσεων εργασίας
4. Εξοικονόμηση συναλλάγματος

Β. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

1. **Ανανεώσιμη** πρώτη ύλη (**βιομάζα**)
2. Σημαντική ελάττωση ρύπανσης

● Λιγότερες εκπομπές :

CO_2 , CO , υδρογονανθράκων, κλπ.



Η Ιστορία

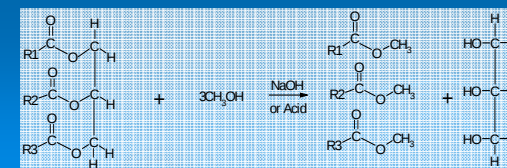
➤ Η ιδέα



«Ο κινητήρας diesel μπορεί να χρησιμοποιήσει φυτικά έλαια και αυτό θα βοηθήσει σημαντικά την ανάπτυξη της γεωργίας ... Η χρήση των φυτικών ελαίων ως καύσιμα μπορεί να φαίνεται ασήμαντη σήμερα, μπορεί όμως κάποτε να γίνει τόσο σημαντική όσο και τα πετρελαϊκά καύσιμα»

Rudolf Diesel, 1911

➤ Η Χημεία





Ιδιότητες των Λιπαρών Οξέων και των Μεθυλεστέρων στο Εύρος Ζέσεως του Diesel

Οξύ	Αριθμός ατόμων άνθρακα	Δομή	Λιπαρά Οξέα		Μεθυλεστέρες	
			Σημείο Τήξης (°C)	Σημείο Βρασμού (°C)	Σημείο Τήξης (°C)	Σημείο Βρασμού (°C)
Καπρυλικό	8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	16,5	239	-40	193
Καπρικό	10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	31,3	269	-18	224
Δαδρικό	12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	43,6	304	5,2	262
Μυριστικό	14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	58,0	332	19	295
Παλμítico	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	62,9	349	30	338
Πολυμυτιλεδικό	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	33		0	
Στεατικό	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	69,9	371	39,1	352
Ελαϊκό	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	16,3		-19,9	349
Λινολαϊκό	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	-5		-35	366
Λινολενικό	18	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	-11			
Αραχιδικό	20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	75,2		50	
Εικοσιενικό	20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	23		-15	
Εικοσιδιανικό	22	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	80		54	
Ερροκικό	22	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{17}\text{COOH}$	34			



Αριθμός Κετανίου Διαφόρων Τύπων Biodiesel

Αναφορά	Καύσιμο Diesel Κίνησης	Αριθμός Κετανίου 40(ελάχισ)-52
16	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	51,4
17	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	45,8
18	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	48,0
19	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	56,4
20	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	53,1
21	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	54,7
23	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	46,2
24	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	56,9
25	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	50,3
31	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	51,1
31	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	45,7
Μέση Τιμή	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	50,9



Σημεία Ανάφλεξης για Διάφορους Τύπους Biodiesel

Αναφορά	Καύσιμο	Σημείο Ανάφλεξης (°C)
	Diesel Κίνησης	60-72
16	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	>110
17	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	179
20	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	143
21	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	174
23	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	141
24	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	>66
25	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	117
31	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	>110
43	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	127
Μέση Τιμή	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	131
26	Μεθυλεστέρας Ελαίου Ράπας	84
28	Μεθυλεστέρας Ελαίου Ράπας	152
30	Μεθυλεστέρας Ελαίου Ράπας	188
31	Μεθυλεστέρας Ελαίου Ράπας	250
32	Μεθυλεστέρας Ελαίου Ράπας	175
Μέση Τιμή	Μεθυλεστέρας Ελαίου Ράπας	170



Λεδομένα Πτητικότητας για Διάφορους Τύπους Biodiesel

Αναφορά	Καύσιμο	ΛΣΖ (°C)	T10 (°C)	T50 (°C)	T90 (°C)	TΣΖ (°C)
	Diesel Κίνησης	185	210	260	315	345
17	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	320	331	337	343	351
20	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	302	328	334	351	356
23	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου			336	342	
24	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου		321 (7%)			
25	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	310	330	336	324	338
43	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	265	329	335		337
Μέση τιμή	Μεθυλεστέρας Σογελαιίου	299	328	336	340	346
27	Μεθυλεστέρας Ελαίου Ράπας	332	352	351	355	409
28	Μεθυλεστέρας Ελαίου Ράπας	316	333	336	346	350
29	Μεθυλεστέρας Ελαίου Ράπας	330				340
30	Μεθυλεστέρας Ελαίου Ράπας		335		342	
Μέση Τιμή	Μεθυλεστέρας Ελαίου Ράπας	326	340	344	348	366



Πρώτες Ύλες

- 320 διαφορετικά είδη φυτών, με σπόρους σε παραγωγή μεθυλεστέρων μέχρι 15%.
- **Ευρώπη**
 - Λάδι ράπας (**Rapeseed oil**) το πρώτο για παραγωγή μεθυλεστέρων, σε ποσοστό 80% του συνόλου.
 - Το ηλιέλαιο (**Sunflower oil**) ακολουθεί με 13%, (Ιταλία, Νότια Γαλλία).
 - Βαμβακέλαιο, ντοματέλαιο, ελαιόλαδο στην Ελλάδα.
 - Βοδινά και χοιρινά λίπη, καθώς και χρησιμοποιημένα λάδια στην Ιρλανδία, Αυστρία και αλλού.
- **ΗΠΑ**
Προτιμάται το λάδι σόγιας (**Soybean oil**).
- **Κίνα**
Εξωτικά φυτά, όπως το **Guang-Pi**.
- **Νικαράγουα**
Camelina sativa, **Ricinus** ή **Jatropha**
- Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για χρησιμοποιημένα λάδια και λίπη σε όλο τον κόσμο.

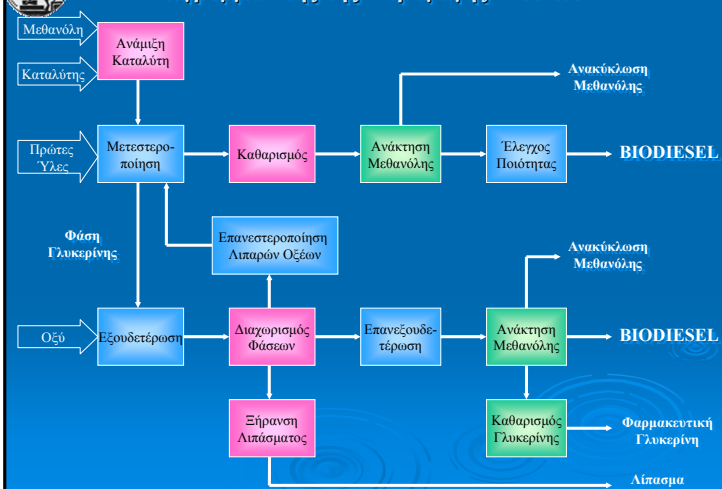


Προετοιμασία της Πρώτης Ύλης

- **Ξήρανση, Ξεφλούδισμα, Τρίψιμο, Εκχύλιση με Εξάνιο**
 - Το υπόλειμμα γίνεται πίτα για ζωοτροφές
 - Το Εξάνιο διαχωρίζεται και ανακυκλώνεται
 - Το λάδι ξεπλένεται με νερό για απόρριψη των κοιμωδών ουσιών, πριν την αποθήκευση
- **Εκχύλιση του Ελαίου από την Πρώτη ύλη**
 - Χρήση Διαλύτη
 - Μηχανικός διαχωρισμός (προτιμάται για πρώτες ύλες με μεγάλη περιεκτικότητα σε έλαιο)
 - Συνδυασμός των δύο



Διάγραμμα Ροής της Παραγωγής Biodiesel



Προδιαγραφές του Βιοντίζελ Κίνησης EN 14214:2004

Ιδιότητα	Μονάδες	Ορια		Μέθοδος
		Ελάχιστο	Μέγιστο	
Εστέρες	%, (mom)	96,5		prEN 14103
Πυκνότητα στους 15 °C	Kg/m ³	860	900	EN ISO 3675
Ιξώδες στους 40 °C	mm ² /s	3,5	5,0	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	°C	120		ISO/CD 3679
CFPP ⁽¹⁾	°C			EN ISO 3104
Θείο	mg/Kg		10	prEN ISO 20846 prEN ISO 20884
Ανθρακούχο Υπόλειμμα (επί 10% υπολείμματος απόσταξης)	%, (mom)		0,3	EN ISO 10370
Αριθμός Κετανίου		51		EN ISO 5165
Θεική Τέφρα	%, (mom)		0,02	ISO 3987
Νερό	mg/Kg		500	EN ISO 12937

(1) Αν το CFPP είναι -20 °C ή μικρότερο, τότε η τιμή του ιξώδους δε θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 48 mm²/s.



Προδιαγραφές του Βιοντίζελ Κίνησης EN 14214:2004

Ιδιότητα	Μονάδες	Όρια		Μέθοδος
		Ελάχιστο	Μέγιστο	
Ολική Μόλυνση	mg/kg		24	EN 12662
Διάβρωση Χαλκού (3 hr at 50 °C)	rating	class 1		EN ISO 2160
Θερμική Σταθερότητα, 110 °C	hours	6,0		prEN 14112
Ολική Οξύτητα	mg KOH/g		0,5	prEN 14104
Αριθμός Ιωδίου			120	prEN 14111
Μεθανόλη	%, (m/m)		0,2	prEN 14110
Γλυκερίδια	%, (m/m)		0,8	prEN 14105
Διγλυκερίδια	%, (m/m)		0,2	prEN 14105
Τριγλυκερίδια	%, (m/m)		0,2	prEN 14105
Ελεύθερη Γλυκερίνη	%, (m/m)		0,02	prEN 14105
Ολική Γλυκερίνη	%, (m/m)		0,25	prEN 14105
Μέταλλα Ομάδας I (Na+K)	mg/kg		5,0	prEN 14108
Μέταλλα Ομάδας II (Ca+Mg)	mg/kg		5,0	prEN 14538
Φωσφόρος	mg/kg		10	prEN 14107



Προδιαγραφές του Biodiesel Θέρμανσης EN 14214:2004

Ιδιότητα	Μονάδες	Όρια		Μέθοδος
		Ελάχιστο	Μέγιστο	
Εστέρες	%, (m/m)	96,5		prEN 14103
Πυκνότητα στους 15 °C	Kg/m³	860	900	EN ISO 3675
Ιξώδες στους 40 °C	mm²/s	3,5	5,0	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	°C	>101		ISO/CD 3679
CFPP ⁽¹⁾	°C			EN ISO 3104
Ανθρακούχο Υπόλειμμα (επί 10% υπολείμματος απόσταξης)	%, (m/m)		0,3	EN ISO 10370
Θεωική Τέφρα	%, (m/m)		0,01	ISO 3987 (96)
Νερό	mg/Kg		500	PR EN ISO 12937

(1) Αν το CFPP είναι -20 °C ή μικρότερο, τότε η τιμή του ιξώδους δε θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 48 mm²/s.



Προδιαγραφές του Biodiesel Θέρμανσης EN 14214:2004

Ιδιότητα	Μονάδες	Όρια		Μέθοδος
		Ελάχιστο	Μέγιστο	
Ολική Μόλυνση	mg/kg		24	PR EN ISO 12662
Ολική Οξύτητα	mg KOH/g		0,5	prEN 14104
Γλυκερίδια	%, (m/m)		0,8	prEN 14105
Διγλυκερίδια	%, (m/m)		0,2	prEN 14105
Τριγλυκερίδια	%, (m/m)		0,2	prEN 14105
Ελεύθερη Γλυκερίνη	%, (m/m)		0,02	prEN 14105
Ολική Γλυκερίνη	%, (m/m)		0,25	prEN 14105
Αλκάλια (Na+K)	mg/kg		5	prEN 14108
Φωσφόρος	mg/kg		10	prEN 14107
Σημείο Ροής	°C		0	
KΘΔ (υπολογισθείσα)	MJ/kg	35		



Επίδραση της Χρήσης του Biodiesel στην Απόδοση και τις Εκπομπές Κινητήρων



Μείωση εκπομπών ακαύστων υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα.



Περιορισμός εκπομπών ΡΑΗ και αύξηση εκπομπών ακρολεϊνης.

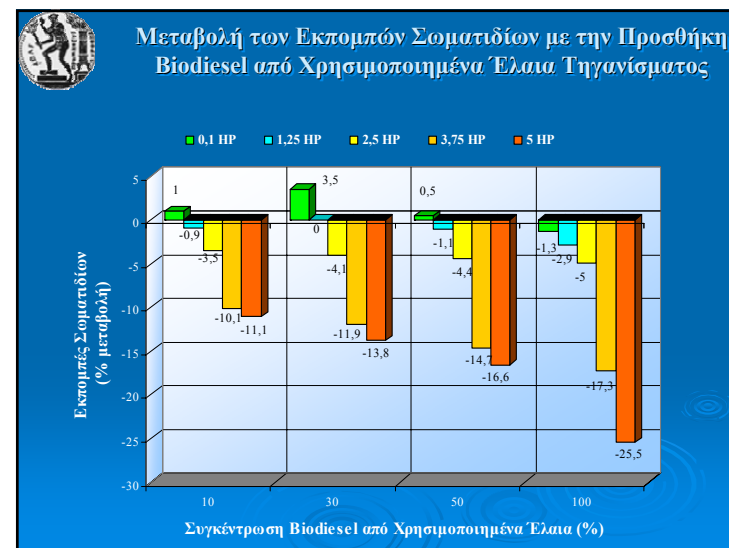
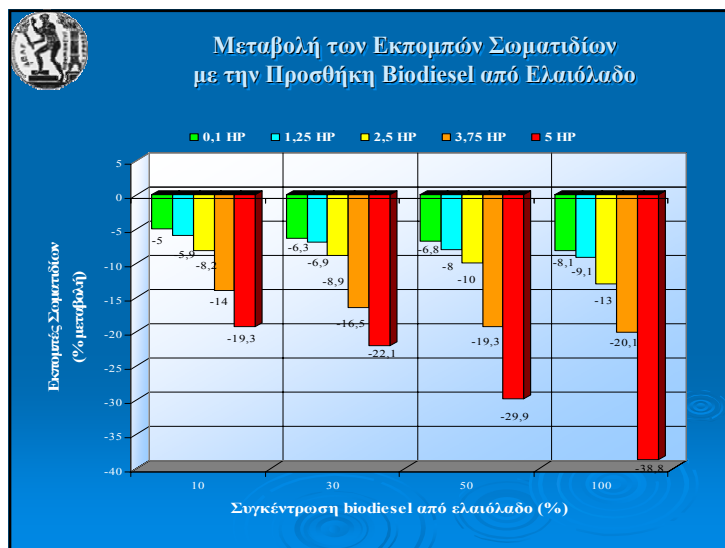
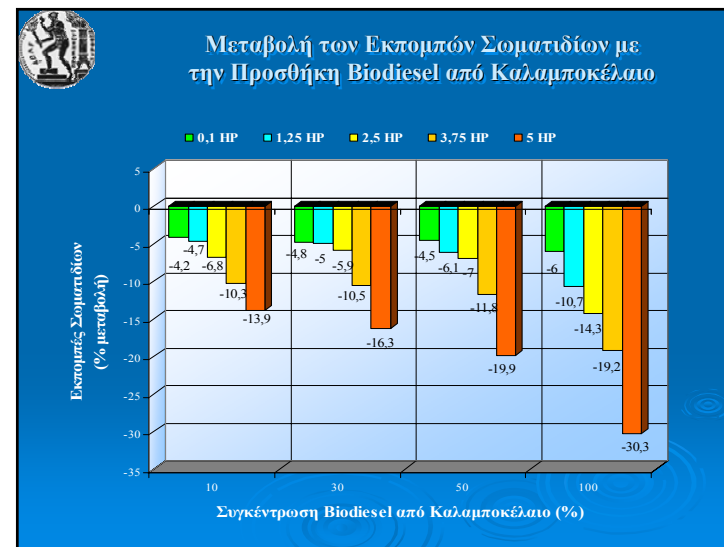
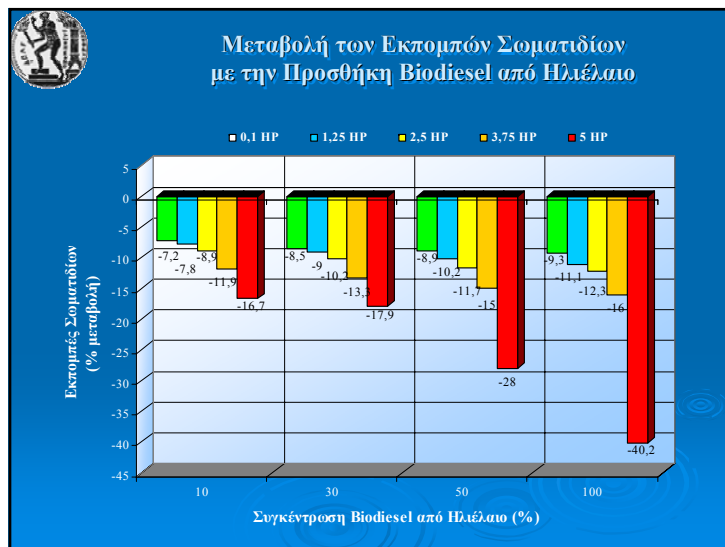


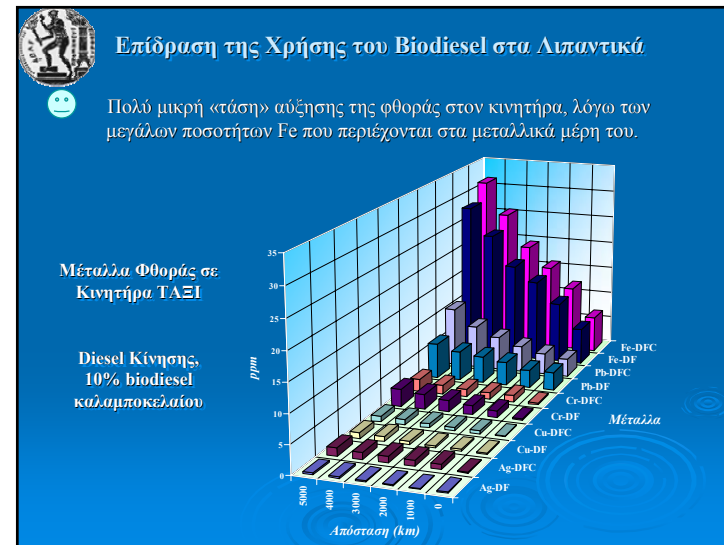
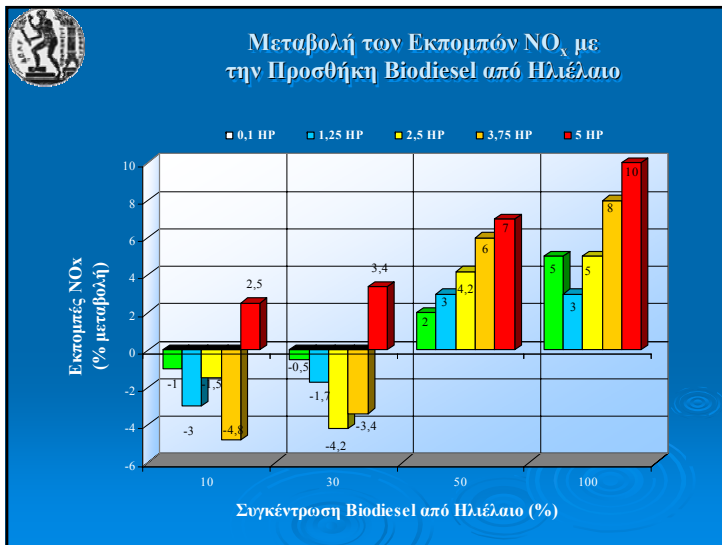
Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι εκπομπές μαύρου καπνού και σωματιδίων μειώνονται. Αύξηση των εκπομπών αυτών παρατηρείται μόνο σε λίγες περιπτώσεις και κυρίως σε μικρά φορτία.



Η Περίπτωση των Εκπομπών Οξειδίων του Αζώτου

- Το θέμα απασχολεί πολλούς ερευνητές.
- Άλλοι παρατηρούν μείωση και άλλοι αύξηση του συγκεκριμένου ρύπου.
- Υπάρχουν περιπτώσεις όπου στο ίδιο πείραμα οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου ακολουθήσαν και τις δύο τάσεις.
- Καύσιμα υψηλού αριθμού κετανίου μειώνουν τις εκπομπές, ενώ τα οξυγονούχα καύσιμα τις αυξάνουν. Το biodiesel ανήκει και στις δύο κατηγορίες καυσίμων.
- Τελικά, η μεταβολή στις εκπομπές NOx εξαρτάται από τον κύκλο οδήγησης, τον κινητήρα και τα συστήματα επεξεργασίας καυσαερίων.





Επίδραση της Χρήσης του Biodiesel σε Κινητήρες

Η χρήση biodiesel σε ποσοστό πάνω από 10-20%, δημιουργεί προβλήματα:

- Στις αντλίες έγχυσης του καυσίμου.
- Διάβρωση και αποθέσεις σε ακροφύσια και έμβολα.
- Πάντως, οι καταστάσεις αυτές δεν είναι αναντίστροφες.

Η χρήση biodiesel σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50%, μπορεί να επηρεάσει ελαστομερή ασύμβατα με αυτό.

Το καθαρό biodiesel προκαλεί διαρροές μετά από 6-10 μήνες, ενώ μπορεί να διαλύσει παλαιότερες αποθέσεις προκαλώντας απόφραξη φίλτρων.

Γενικά τα σύγχρονα ντεπόζιτα είναι ανθεκτικά στο biodiesel, ενώ σε πιο παλιά οχήματα είναι βαμμένα με μπογιά που διαλύεται από το biodiesel.

Σε μικρές ποσότητες δεν επηρεάζει την απόδοση και την ισχύ του κινητήρα.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να προκαλέσει απόφραξη φίλτρων και γραμμών καυσίμου. Σε μικρές συγκεντρώσεις, το πρόβλημα αυτό δεν υπάρχει.

