

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΑΤΡΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

# **ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ**



**ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΓΕΡΑΣΙΜΟΣ ΜΠΟΡΣΗΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΝΙΚΟΛΑΟΣ Λ. ΑΣΗΜΟΜΥΤΗΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΣΥΝΕΡΓΑΤΗΣ**

**ΠΑΤΡΑ 2009**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Πτυχιακή Εργασία εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανολογίας του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Πάτρας και αναφέρεται στις διαδικασίες παραλαβής συνθετικών καυσίμων από πρώτη ύλη βιομάζα. Τα καύσιμα αυτά είναι ευρέως γνωστά ως βιοκαύσιμα. Είναι γενικά παραδεκτό ότι μία βασική συνισταμένη για την επίτευξη της τεχνολογικής και οικονομικής προόδου κάθε κράτους, αποτελεί η όσο το δυνατόν μεγαλύτερη αύξηση της ενεργειακής του αυτονομίας. Ως εκ τούτου η σημασία της έρευνας, στην εκμετάλλευση νέων ενεργειακών πόρων ανήκει σε αυτό το οποίο ονομάζουμε τεχνολογία αιχμής.

Από την θέση στην οποία βρισκόμαστε η παράθεση μιας πλήρους αναφοράς πάνω στην διαδρομή της επιστημονικής έρευνας στον τομέα της ενέργειας είναι ουσιαστικά ανέφικτη αφού ένα τέτοιο εγχείρημα απαιτεί σημαντικό εύρος γνώσεων έτερων επιστημονικών πεδίων, η δε εκτασή του δεν μπορεί να οριοθετηθεί. Σκοπός της παρούσης εργασίας είναι όμως να δώσει μία εκτεταμένη εικόνα πάνω στις διεργασίες στις πηγές και στις αρχές οι οποίες διέπουν ένα τμήμα το οποίο αφορά σύγχρονες μεθόδους παραλαβής καυσίμων και ειδικότερα την παραγωγή βιοκαυσίμων. Επιπλέον για λόγους οι οποίοι θα αναλυθούν στο κυρίως κείμενο η προσοχή μας θα εστιασθεί στο βιοντίζελ. Με γνώμονα το ενδιαφέρον το οποίο έχει η ανάπτυξη της τεχνολογίας παραγωγής βιοκαυσίμων, τόσο από οικολογικής άποψης όσο και από οικονομικής, κάθε προσπάθεια ταξινόμησης και παρουσίασης έχει τη δική της σημασία. Ειδικά όταν η ελληνική βιβλιογραφία παρουσιάζει σημαντικά κενά και ίσως μία μη δομημένη πληροφόρηση. Έτσι χωρίς να θέλουμε να εμβαθύνουμε σε τομείς πολύ μακρινούς από το γνωστικό μας αντικείμενο στα επόμενα κεφάλαια δίνεται μια γενική εικόνα των καυσίμων και των πιθανών τρόπων ταξινόμησής τους, παρουσιάζονται η βιομάζα, τα βιοκαύσιμα και πως αυτά λαμβάνονται από τις διάφορες πηγές προέλευσής τους και ολοκληρώνουμε με μια εκτεταμένη αναφορά στο βιοντίζελ, στα οφέλη της χρησιμοποίησής του και στα χαρακτηριστικά του.

Ολοκληρώνοντας το πρόλογο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Νικόλαο Ασημομύτη για την ανάθεση και επίβλεψη του θέματος καθώς και τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής Δρ. Κωνσταντίνο Πίκιο Αναπληρωτή Καθηγητή, και Δρ. Μαρία Θεοδωροπούλου για την βοήθειά τους και τις χρήσιμες συμβουλές τους.

Γεράσιμος Μπόρσης  
Σεπτέμβριος 2009

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Πτυχιακή Εργασία αναφέρεται στη βιομάζα και στα βιοκαύσιμα . Η συμμετοχή των βιοκαυσίμων στην βελτίωση της ποιότητας του περιβάλλοντος είναι γεγονός αναμφισβήτητο και η ανάπτυξη της τεχνολογίας παραγωγής τους αποτελεί προτεραιότητα για κάθε κυβέρνηση. Η Ευρωπαϊκή Ένωση με συγκεκριμένες δεσμευτικές αποφάσεις, υποχρεώνει τα κράτη μέλη της να προχωρήσουν στη παρασκευή και χρησιμοποίηση συγκεκριμένων ποσοτήτων βιοκαυσίμων. Το όφελος δεν αφορά μόνο το περιβάλλον αλλά και την οικονομία, αφού με την μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα και ειδικά το πετρέλαιο, θα έχουμε περιορίσει το κίνδυνο οικονομικής δυσπραγίας, όπως πολύ συχνά συμβαίνει σε περιόδους πετρελαϊκών κρίσεων. Με την εργασία αυτή παρουσιάζεται η διαδικασία παραγωγής βιοκαυσίμων με πρώτη ύλη βιομάζα. Η εργασία δομείται συνολικά σε 14 κεφάλαια.

Στο πρώτο κεφάλαιο, αυτό της εισαγωγής, πραγματοποιείται μια ιστορική αναδρομή στην ιστορία των καυσίμων και στην σημασία της εμφάνισης της κάθε μορφής ενέργειας για τον άνθρωπο.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζεται μία κατάταξη των καυσίμων με διάφορα κριτήρια τα οποία αφορούν τη φυσική τους κατάσταση την προέλευση αλλά και τον χαρακτηρισμό του ανανεώσιμου ή μη.

Στο τρίτο κεφάλαιο τα βιοκαύσιμα κατηγοριοποιούνται και κατατάσσονται σε κατηγορίες κυρίως ανάλογα με το είδος της πρώτης ύλης από την οποία προέρχονται ή ανάλογα με την φυσική τους κατάσταση.

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναφερόμαστε στη βιομάζα και εκτός από τον ορισμό της αναπτύσσονται τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της βιομάζας από κάθε προέλευση και η κατά καιρούς χρησιμότητά της.

Στο πέμπτο κεφάλαιο δίνονται σε όσο το δυνατόν πιο απλή μορφή, πληροφορίες για τη χημική σύσταση της βιομάζας.

Στο έκτο κεφάλαιο αναπτύσσονται οι διαδικασίες τις οποίες μπορούμε να πάρουμε ενέργεια από την βιομάζα. Διεργασίες όπως η πυρόλυση, η αεριοποίηση, η καύση, η αναερόβια χώνευση και η αλκοολική ζύμωση παρουσιάζονται με τρόπο, ο οποίος χωρίς να εμβαθύνει σε τομείς εκτός γνωστικού αντικείμενου, δίνει μια εικόνα για το πώς μπορούμε να εκμεταλλευθούμε την βιομάζα.

Στο έβδομο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα βιοκαύσιμα, σε υγρή στερεή και αέρια μορφή, τα οποία προκύπτουν από την κατεργασία της βιομάζας. Δίνονται πληροφορίες για την συμπεριφορά τους και τις εφαρμογές τις οποίες βρίσκουν.

Στο όγδοο κεφάλαιο αναπτύσσονται οι ιδιαιτερότητες όσον αφορά τις διαδικασίες παραλαβής βιοκαυσίμων από αγροκαλλιέργειες.

Στο ένατο κεφάλαιο δίνεται μια εικόνα της χρησιμότητας του ξύλου στην παραγωγή βιοκαυσίμων. Το ξύλο είναι η πρώτη μορφή βιομάζας η οποία χρησιμοποιήθηκε από τον άνθρωπο και παραμένει ακόμα και σήμερα μία από τις πιο σημαντικές, με προϊόντα τα οποία απαντώνται σε όλο το φάσμα των δραστηριοτήτων μας.

Στο ενδέκατο κεφάλαιο αναλύεται η χρησιμότητα του βιοντίζελ και παρουσιάζονται οι ιδιαιτερότητες των μεθόδων παραγωγής του, οι χρήσεις του αλλά και τα όποια μειονεκτήματα συνοδεύουν αυτή τη χρήση.

Στο δωδέκατο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι τεχνικές προδιαγραφές οι οποίες πρέπει να ακολουθούνται για την σωστή διαχείριση των χώρων αξιοποίησης της βιομάζας προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι όποιες αρνητικές επιπτώσεις.

Στο δέκατο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται το νομοθετικό πλαίσιο το υποστηρίζει την παραγωγή βιοκαυσίμων στην Ελλάδα και στην Ευρωπαϊκή Ένωση.

Στο δέκατο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η κατάσταση παραγωγής βιοκαυσίμων στην Ελλάδα με τους κυριότερους φορείς και τις σημαντικότερες επενδύσεις.

Τέλος στο προσάρτημα δίνονται αναλυτικά οι δοκιμές οι οποίες πρέπει να ακολουθούνται προκειμένου να ελεγχθεί η ποιότητα του βιοντίζελ το οποίο αποτελεί μαζί με τη αιθανόλη το σημαντικότερα από τα υγρά βιοκαύσιμα.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

### ΠΡΟΛΟΓΟΣ

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

### ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΚΑΥΣΙΜΩΝ</b> .....	<b>6</b>
<b>3. ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ</b> .....	<b>8</b>
<b>4. ΒΙΟΜΑΖΑ</b> .....	<b>12</b>
<b>5. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ</b> .....	<b>14</b>
<b>6. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ</b> .....	<b>17</b>
6.1 ΖΥΜΩΣΗ .....	19
6.2 ΚΑΥΣΗ .....	20
6.3 ΠΥΡΟΛΥΣΗ.....	22
6.4 ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ .....	24
<b>7. ΚΑΥΣΙΜΑ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ</b> .....	<b>35</b>
7.1 ΑΕΡΙΑ ΚΑΥΣΙΜΑ .....	36
7.1.1. <i>Αέριο Σύνθεσης</i> .....	36
7.1.2 <i>Βιοαέριο</i> .....	38
7.2 ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΥΣΙΜΑ .....	41
7.3 ΥΓΡΑ ΚΑΥΣΙΜΑ.....	41
7.3.1 <i>Αλκοόλες</i> .....	42
7.3.2 <i>Καύσιμα Ρ-Τύπου</i> .....	50
7.3.3 <i>Βιοντίζελ</i> .....	51
7.3.4 <i>Βιο-Έλαιο</i> .....	52
7.3.4 <i>Βιοαιθέρες</i> .....	53
<b>8. ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ ΑΠΟ ΑΓΡΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ</b> .....	<b>54</b>
<b>9 ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ ΑΠΟ ΞΥΛΟ</b> .....	<b>59</b>
9.1 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ .....	62
9.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΤΟ ΞΥΛΟ.....	62
<b>10 ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ ΑΠΟ ΑΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ</b> .....	<b>69</b>
<b>11. ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ</b> .....	<b>69</b>
11.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	73
11.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ FAME .....	76
11.3 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΚΑΙ ΙΔΙΑΙΤΕΡΟΤΗΤΕΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ .....	83
<b>12. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ</b> .....	<b>85</b>
<b>13. Η ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ</b> .....	<b>87</b>
<b>14. ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ</b> .....	<b>90</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</b> .....	<b>99</b>

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Έχουν περάσει 500.000 περίπου χρόνια από την ανακάλυψη της φωτιάς και αυτό το οποίο σίγουρα μπορεί να υποστηριχθεί είναι το ότι η πρόοδος του ανθρώπινου είδους πάνω στη γη, είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ανακάλυψη και εκμετάλλευση των ενεργειακών πόρων, οι οποίοι χαρακτηρίζουν αυτόν τον πλανήτη.

Αν θέλαμε να κάνουμε μία ιστορική αναδρομή πάνω στη χρησιμοποίηση των διαφόρων πηγών παραγωγής ενέργειας θα ξεκινούσαμε φυσικά από την χρησιμοποίηση του ξύλου. Το ξύλο αποτέλεσε την πρώτη και κυρίαρχη, για αρκετές χιλιάδες χρόνια, πηγή ενέργειας τόσο στον τομέα της θέρμανσης όσο και στον τομέα της οικιακής χρήσης. Ως μόνη παράλληλη πηγή ενέργειας, αλλά με εξαιρετικά περιορισμένη εφαρμογή, μπορούμε να χαρακτηρίσουμε την χρήση της αιολικής ενέργειας σε τομείς οι οποίοι είχαν να κάνουν κυρίως με τις θαλάσσιες μεταφορές.

Η όλο και αυξανόμενη ανάγκη του ανθρώπου για παραγωγή ενέργειας έστρεψε, έστω και αργά, το ενδιαφέρον του στην προσπάθεια εύρεσης και ανάδειξης παράλληλων πηγών ενέργειας. Το αμέσως επόμενο υλικό το οποίο χρησιμοποιήθηκε ήταν ο ορυκτός άνθρακας. Από ιστορικές πηγές η χρήση του ορυκτού άνθρακα χρονολογείται από το 1000 π.Χ. οπότε και αναφορές από την Κίνα κάνουν λόγο για χρησιμοποίησή του στην τήξη του χαλκού. Η δυσκολία όμως στην εξόρυξή του, συγκρινόμενη με την ευκολία της χρήσης του ξύλου καθυστέρησαν σε σημαντικό βαθμό την εκμετάλλευση του παραπάνω υλικού. Με την πρόοδο του ανθρώπου σε τομείς οι οποίοι έχουν να κάνουν με την μηχανική και τις διαδικασίες εξόρυξης, καθώς και η ανακάλυψη μεγάλων κοιτασμάτων σε Βέλγιο και Αγγλία κατέστησε τον ορυκτό άνθρακα ως το υλικό το οποίο αντικατέστησε σε σημαντικό βαθμό το ξύλο. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι η Βιομηχανική Επανάσταση βασίστηκε σχεδόν εξ' ολοκλήρου στην χρησιμοποίηση του ορυκτού άνθρακα ως καύσιμου υλικού. Με την ανάπτυξη μάλιστα της ατμομηχανής από τον James Watt το 1769 η ζήτηση και χρήση του ορυκτού άνθρακα εκτοξεύθηκε στα ύψη. Σταδιακά η χρήση του άνθρακα

επεκτάθηκε ολοένα και περισσότερο με ταυτόχρονη όμως διαφοροποίηση όχι μόνο στον τρόπο της χρήσης του αλλά και στον σκοπό. Έτσι από τις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα αποτελεί βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή του αερίου πόλης με το οποίο καλύπτει τις ενεργειακές του ανάγκες το μητροπολιτικό Λονδίνο. Επιπλέον ο Thomas Edison χρησιμοποίησε τον άνθρακα για τη μαζική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στον πρώτο ηλεκτροπαραγωγικό σταθμό ο οποίος λειτούργησε στη Νέα Υόρκη το 1882. Με τον σταθμό αυτό άρχισε η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος και ταυτόχρονα η κατανόηση της σημασίας του ηλεκτρισμού και η προσπάθεια παραγωγής του με κάθε δυνατό τρόπο. Η ηλεκτρική ενέργεια άρχισε πλέον να γίνεται το ζητούμενο. Παράλληλα με όλα αυτά η εμφάνιση του πετρελαίου και η αναγνώριση των πλεονεκτημάτων τα οποία προκύπτουν από τη χρήση του, ιδιαίτερα στο χώρο των μεταφορών, έδωσε από πολύ νωρίς την απάντηση στο ερώτημα για το προς τα που θα κινηθεί στο άμεσο μέλλον η ανθρωπότητα προκειμένου να επιλύσει το ενεργειακό της πρόβλημα. Απόρροια όλων αυτών, ήταν η ελάττωση της άμεσης χρήσης του ορυκτού άνθρακα ως βασικής πηγής ενέργειας, με διατήρησή του βέβαια ως μιας σημαντικής συμπληρωματικής και αποτελεσματικής πρώτης ύλης. Είναι χαρακτηριστικό ότι σε χώρες με πλούσια αποθέματα σε ορυκτό άνθρακα το ενδιαφέρον για τη εν λόγω πηγή ενέργειας έχει αναθερμανθεί τα τελευταία χρόνια εξαιτίας φυσικά του ολοένα και αυξανόμενου κόστους στη τιμή του πετρελαίου. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να επισημάνουμε ότι η σύσταση των ορυκτών ανθράκων δεν είναι η ίδια ενώ ο βαθμός μεταβολής της χημικής σύστασης ενός ορυκτού άνθρακα είναι ευρύτερα γνωστός ως τάξη του άνθρακα. Έτσι η συστηματική ταξινόμηση αυτών μπορεί να μην είναι εύκολη αφού είναι δυνατόν άνθρακες της ίδιας σύστασης να παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά και ως εκ τούτου να μην έχουμε σαφή όρια διαχωρισμού τους. Ως επικρατέστερο σύστημα κατάταξης των ανθράκων είναι αυτό το οποίο περιγράφεται στον πίνακα 1.1 που ακολουθεί.

Στη χώρα μας σημαντικά αποθέματα άνθρακα (λιγνίτη) υπάρχουν κυρίως στη Βόρεια Ελλάδα (Πτολεμαΐδα, Αμύνταιο, Φλώρινα,), αλλά και σε περιοχές της Νοτίου Ελλάδος όπως η Ελασσόνα και η Μεγαλόπολη. Ιδιαίτερη μνεία ίσως χρειάζεται να δοθεί στο κοίτασμα τύρφης της περιοχής της Καβάλας, όπου τα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα καλύπτουν επιφάνεια 50 Km<sup>2</sup> με πάχος σχεδόν 200 m. Το κοίτασμα αυτό είναι το παχύτερο γνωστό κοίτασμα στο κόσμο.



**Πίνακας 1.1:** Θερμογόνος Δύναμη και μέση Χημική Σύσταση των διαφόρων τύπων ορυκτών ανθράκων

Τύπος ορυκτού άνθρακα	Πτητικά	ΜόνιμοςC	S	H	C	N	O	Θερμογόνος Δύναμη Kcal/Kg
Τύρφη	70	30	0,6-2	5,5-6	56-60	1.5-3	30-40	4000-5000
Λιγνίτης	>45	<55	1.5-2	4.5-5	55-75	1	20-35	4500-6800
Υποπισσούχοι άνθρακες	40-45	55-60	0.5-1	4.5-5	60-80	1-1.5	15-20	5500-7400
Πισσούχοι άνθρακες	15-35	60-82	1-1.2	4.5-6	80-90	1-1.5	5-15	6800-8000
Ημιπισσούχοι άνθρακες	15-20	80-85	1.5-2	4-5	88-92	1-1.5	2-4	8400-8900
Ανθρακίτης	<8	<92	0.5-1	1.5-4	92-95	0.5-1	2-3	7800-8400

Η πρώτη εμπορικά εκμεταλλεύσιμη πετρελαιοπηγή, ξεκίνησε να λειτουργεί στην Πενσυλβάνια των Η.Π.Α το 1859. Το αρχικά φαινομενικά φιλόδοξο κίνητρο παραγωγής κηροζίνης ως καλύτερης πηγής φωτός συγκρινόμενη με το χρησιμοποιούμενο λίπος φάλαινας, αποδείχτηκε πολύ γρήγορα εξαιρετικά φτωχό και ταπεινό, αν αναλογιστούμε το εύρος των σημερινών εφαρμογών αλλά και την ανάπτυξη την οποία γνωρίζει σήμερα η έρευνα πάνω στη χρήση του πετρελαίου. Με δεδομένο ότι μία πλήρη ιστορική αναδρομή στα επιτεύγματα της διύλισης ξεφεύγει από τον σκοπό της παρούσης εργασίας, θα αναφέρουμε μόνο επιγραμματικά τα σημαντικότερα γεγονότα τουλάχιστον όπως κρίνονται από τη θέση αυτή.

Έτσι το 1862 με ατμοσφαιρική απόσταξη παράγεται για πρώτη φορά η κηροζίνη ενώ το 1913 εισάγεται το θερμικό cracking με αποτέλεσμα την βελτίωση της ποσότητας της παραγόμενης βενζίνης. Το 1930 με την εισαγωγή καταλυτικών διεργασιών έχουμε βελτίωση του αριθμού οκτανίων ενώ το 1935 με καταλυτικό πολυμερισμό έχουμε γενικότερη βελτίωση στην απόδοση της βενζίνης.

Στον Πίνακα 1.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα παραπάνω στοιχεία μαζί με άλλες χρονολογίες σταθμούς στη διύλιση του πετρελαίου. Η έρευνα βέβαια στον τομέα των καυσίμων δεν σταμάτησε και συνεχίζεται μέχρι και σήμερα με προφανή

σκοπό την παραγωγή καυσίμων τα οποία να χαρακτηρίζονται από υψηλή απόδοση ενώ τα προϊόντα της καύσης τους, να επιβαρύνουν όσο το δυνατό λιγότερο το περιβάλλον.

**Πίνακας 1.2.** Σταθμοί στην ιστορία της διύλισης

Έτος	Διεργασία	Σκοπός	Παραπροϊόντα
1862	Ατμοσφαιρική απόσταξη	Παραγωγή κηροζίνης	Νάφθα, πίσσα, κτλ..
1870	Απόσταξη σε κενό	Λιπαντικά (αρχικά) Πρώτες ύλες για αναμόρφωση (από το 1930)	Άσφαλτος, βαρύ υπόλειμμα
1913	Θερμικό cracking	Αύξηση παραγωγής βενζίνης	Βαρύ υπόλειμμα, βαρύ καύσιμο
1916	Γλύκανση	Μείωση θείου και οσμών	Θείο
1930	Θερμική αναμόρφωση	Βελτίωση αριθμού οκτανίου	Υπόλειμμα
1932	Υδρογόνωση	Απομάκρυνση θείου	Θείο
1932	Coking	Παραγωγή βάσης για βενζίνη	Κωκ
1933	Εκχύλιση	Βελτίωση λιπαντικής ικανότητας	Αρωματικοί
1935	Αποκηρωτική εκχύλιση(Solvent dewaxing)	Βελτίωση του pour point(σημείου ροής)	Κεριά (Waxes)
1935	Καταλυτικός πολυμερισμός	Βελτίωση απόδοσης σε βενζίνη	Κλάσματα που χρησιμοποιούνται στην πετροχημική βιομηχανία
1937	Καταλυτικό cracking	Βενζίνη ψηλού αριθμού οκτανίων	Κλάσματα που χρησιμοποιούνται στην πετροχημική βιομηχανία
1939	Μείωση ιξώδους(Visbreaking)	Μείωση ιξώδους	Άσφαλτος
1940	Αλκυλοποίηση	Αύξηση αριθμού οκτανίων και απόδοσης σε βενζίνη	Αεροπορική βενζίνη ψηλού αριθμού οκτανίων
1940	Ισομερίωση	Παραγωγή κλασμάτων για αλκυλίωση	Νάφθα
1942	Cracking ρευστοστερεάς κλίνης	Αύξηση αριθμού οκτανίων και απόδοσης σε βενζίνη	Κλάσματα που χρησιμοποιούνται στην πετροχημική βιομηχανία
1950	Αποασφάλτωση	Αύξηση του κλάσματος που προωθείται για cracking	Άσφαλτος
1952	Καταλυτική αναμόρφωση	Μετατροπή νάφθας χαμηλής ποιότητας	Αρωματικοί
1954	Υδροαποθείωση	Απομάκρυνση θείου	Θείο
1957	Καταλυτικός ισομερισμός	Μετατροπή σε μόρια με ψηλό αριθμό οκτανίου	Κλάσματα για αλκυλίωση
1960	Υδρο-cracking	Βελτίωση ποιότητας και μείωση του θείου	Κλάσματα για αλκυλίωση
1974	Καταλυτική αποκήρωση	Βελτίωση του pour point (σημείου ροής)	Κεριά
1975	Υδρο-cracking του υπολείμματος	Αύξηση απόδοσης σε βενζίνη από το υπόλειμμα	Βαρύ υπόλειμμα

Σε παράλληλο επίπεδο η ανάπτυξη των διαφόρων τύπων κινητήρων, με ακρογωνιαίο λίθο την εμφάνιση της μηχανής Diesel, έδωσε την απαιτούμενη ώθηση

στον χώρο αυτό προκειμένου να αναπτύξει και ως εκ τούτου να βελτιώσει τα παραγόμενα προϊόντα.

Ανεξαρτήτως όμως της προόδου πάνω στην μελέτη και έρευνα για την μείωση των περιβαντολογικών επιπτώσεων, από την αλόγιστη χρήση παραγώγων του πετρελαίου, το ήδη επιβαρυσμένο οικοσύστημα μας αναγκάζει να αναζητήσουμε εκ νέου εναλλακτικές πηγές ενέργειας με ανανεώσιμο και φιλικό προς το περιβάλλον χαρακτήρα. Ταυτόχρονα το κατά καιρούς υψηλό κόστος του πετρελαίου και των παραγώγων του σε συνδυασμό με την αδυναμία σταθεροποίησης των τιμών τους και τις υφιστάμενες πολλές φορές γεωπολιτικές διαφορές (με ότι συνεπάγονται αυτά) κατέστησαν από πολύ νωρίς επιτακτική την ανάγκη αναζήτησης εναλλακτικών πηγών ενέργειας.

Σαν μία τέτοια πηγή ενέργειας είναι βέβαια η Πυρηνική Ενέργεια. Το πρόβλημα στην περίπτωση αυτή είναι η δυσμενέστατη επίδραση στο περιβάλλον και φυσικά στον άνθρωπο, αφού τόσο τα πυρηνικά απόβλητα αλλά ιδιαίτερα ο κίνδυνος από ένα πυρηνικό ατύχημα καθιστούν τη χρήση της πυρηνικής ενέργειας ιδιαίτερα προβληματική.

Ως εκ τούτου η στροφή του ανθρώπου σε φιλικότερες προς το περιβάλλον μορφές παραγωγής ενέργειας όπως η *αιολική*, η *ηλιακή* και η *γεωθερμική* θεωρείται απόλυτα φυσική, ενώ η έρευνα στον τομέα αυτό έχει ενταθεί ιδιαίτερα τα τελευταία 25 χρόνια.

Ολοκληρώνοντας αυτή την σύντομη ιστορική αναδρομή, θα πρέπει να υπογραμμίσουμε ότι υπάρχουν εξίσου σημαντικά γεγονότα στην παραγωγή ενέργειας τα οποία δεν αναπτύχθηκαν αφού ξεφεύγουν του σκοπού της εργασίας όπως για παράδειγμα η εισαγωγή και ανάπτυξη του *στοιχείου Danniell* πρόδρομου της σημερινής μπαταρίας.

Στα κεφάλαια τα οποία θα ακολουθήσουν μετά τη γενική εικόνα πάνω στα καύσιμα και το πως αυτά κατατάσσονται, θα γίνει μία εκτεταμένη αναφορά στα **βιοκαύσιμα** με ιδιαίτερη έμφαση στο **βιοντίζελ** (*biodiesel*). Ο λόγος για τον οποίο επίλεγεται να εξετασθεί σε μεγαλύτερη έκταση το βιοντίζελ έχει να κάνει με την ευρύτητα της χρήσης του ντίζελ, το οποίο προορίζεται να αντικαταστήσει.

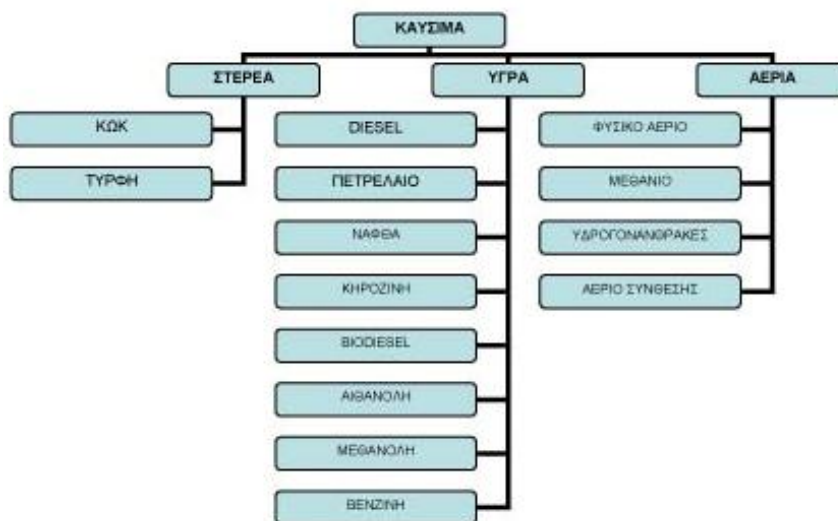
## 2. ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Είναι γεγονός ότι τα καύσιμα μπορούν να διαχωριστούν και να κατηγοριοποιηθούν με διάφορους τρόπους. Για παράδειγμα τα καύσιμα μπορούν να διακριθούν, ανάλογα με την προέλευσή τους, σε *πρωτογενή* και *δευτερογενή*. Ως πρωτογενή καύσιμα χαρακτηρίζονται τα καύσιμα τα οποία χρησιμοποιούνται σχεδόν όπως απαντώνται στη φύση. Στη κατηγορία αυτή ανήκουν το πετρέλαιο, οι ορυκτοί άνθρακες και το φυσικό αέριο. Με τον όρο δευτερογενή καύσιμα αναφερόμαστε στα καύσιμα τα οποία προκύπτουν ύστερα από κατεργασία πρωτογενών πόρων και τέτοια μπορεί να είναι το κοκ, τα απορρίμματα πόλεων και οι ξυλάνθρακες.

Ένας παράλληλος τρόπος διάκρισης των καυσίμων βασίζεται στην προέλευση τους. Κατ' αυτόν τον τρόπο τα καύσιμα τα οποία προέρχονται από υπολείμματα ζωντανών οργανισμών (όπως το πετρέλαιο) χαρακτηρίζονται ως *ορυκτά καύσιμα*. Αντίθετα τα καύσιμα τα οποία παράγονται ύστερα από κατεργασία έτερων, θερμογόνων ή μη, πηγών, χαρακτηρίζονται ως *συνθετικά καύσιμα*. Χαρακτηριστικά παραδείγματα της κατηγορίας αυτής είναι το φωταέριο, το προπάνιο και το βουτάνιο.

Ο επικρατέστερος ίσως τρόπος ο οποίος μας επιτρέπει, μια ασφαλή και κατανοητή από όλο το φάσμα του πληθυσμού, κατηγοριοποίηση των καυσίμων βασίζεται στο διαχωρισμό τους με βάση τη φυσική κατάσταση στην οποία αυτά βρίσκονται (Σχ. 2.1).

Όπως γίνεται αντιληπτό η κατάταξη αυτή περιλαμβάνει καύσιμα σε *υγρή, αέρια και στερεά κατάσταση*. Ως υγρά καύσιμα αναφερόμαστε μεταξύ άλλων στο πετρέλαιο και σε ένα σημαντικό αριθμό από τα προϊόντα τα οποία λαμβάνονται ύστερα από την κατεργασία αυτού (βενζίνη, κηροζίνη, ντίζελ κ.λ.π). Χαρακτηριστικά παραδείγματα αερίων καυσίμων είναι το φυσικό αέριο και το φωταέριο, ενώ τέλος σαν στερεά καύσιμα θεωρούνται το ξύλο και οι ορυκτοί άνθρακες.



**Σχήμα 2.1.** Διάρθρωση καυσίμων με βάση τη φυσική κατάσταση

Τέλος μια πρόσφατη διάκριση, όχι μόνο των καυσίμων αλλά γενικότερα κάθε πηγής ενέργειας, είναι το *ανανεώσιμο* του χαρακτήρα τους. Τα καύσιμα τα οποία προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, παρουσιάζουν ενδιαφέρον όχι μόνο λόγω των οικονομικών πλεονεκτημάτων τα οποία συνοδεύουν τη χρήση τους, αλλά και λόγω της ευεργετικής επίδρασης την οποία έχουν πάνω στο περιβάλλον. Αυτές οι πηγές ενέργειας χαρακτηρίζονται από σχετικά μικρή επιβάρυνση του οικοσυστήματός μας.

Προσανατολιζόμενοι προς αυτή την κατεύθυνση στην παρούσα εργασία θα αναπτυχθεί ιδιαίτερα ο τομέας των βιοκαυσίμων. Τα βιοκαύσιμα αποτελούν τα τελευταία 25 περίπου χρόνια μία σημαντική πηγή παραγωγής ενέργειας ενώ απαντώνται σε κάθε μορφής κατάσταση δηλαδή και στην υγρή και στην αέρια και στην στερεά. Ταυτόχρονα οι εφαρμογές των βιοκαυσίμων αγγίζουν το σύνολο σχεδόν των δραστηριοτήτων του ανθρώπου και όπως θα γίνει κατανοητό τα οφέλη από την χρησιμοποίησή τους είναι πολλαπλά και εντοπίζονται τόσο σε οικονομικό επίπεδο όσο και σε επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος.

### 3. ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ

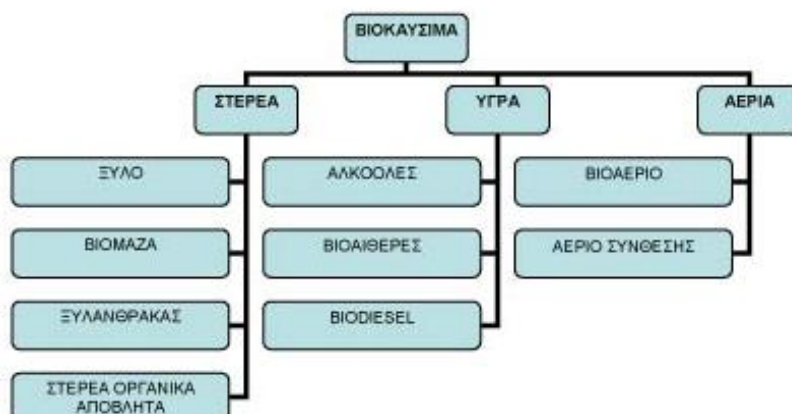
Όπως έχει αναφερθεί και στην προηγούμενη παράγραφο μία σημαντική διαφοροποίηση των καυσίμων βασίζεται στον όρο *ανανεωσιμότητα*. Η χρήση του παραπάνω όρου μπορεί να θεωρηθεί ότι απορρέει από την προσπάθεια ανάπτυξης μιας σειράς κριτηρίων οι οποίες αντανακλούν την ανάγκη της κοινωνίας για ενεργειακή και οικονομική ανεξαρτησία. Στα πλαίσια αυτά και ανάμεσα στα καύσιμα τα οποία ανήκουν στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι και τα *βιοκαύσιμα*.

Με τον όρο *βιοκαύσιμα* ορίζουμε τα καύσιμα τα οποία προέρχονται είτε από υπολείμματα και προϊόντα προσφάτως νεκρωθέντων οργανισμών είτε από τη χρησιμοποίηση ενεργού βιολογικού υλικού.

Ο παραπάνω ορισμός μπορεί πολλές φορές να προκαλέσει σημαντικά ερωτηματικά. Έτσι κάτω από αυτό το πρίσμα το πετρέλαιο και ο άνθρακας θα μπορούσαν να αποτελούν μία μορφή βιοκαυσίμων, αφού η ύπαρξη τους οφείλεται στα υπολείμματα οργανισμών οι οποίοι έζησαν στη γη πριν από αρκετές χιλιάδες χρόνια. Αυτός όμως ο χρονισμός είναι και η ειδοποιός διαφορά μεταξύ ορυκτών καυσίμων και βιοκαυσίμων. Έτσι τα βιοκαύσιμα αναφέρονται, κατά συνθήκη, σε οργανισμούς και προϊόντα οργανισμών τα οποία νεκρώθηκαν έως και δέκα έτη πριν από τη χρησιμοποίησή τους. Με τον τρόπο αυτό ο ρυθμός δημιουργίας τους είναι σε θέση να προσεγγίσει το ρυθμό κατανάλωσης και να δικαιολογήσει την ερμηνεία του όρου *ανανεώσιμα*.

Τα *βιοκαύσιμα* όπως και κάθε γενικότερη κατηγορία καυσίμων μπορούν με την σειρά τους να διακριθούν σε επιμέρους κατηγορίες και συνήθως αυτός ο διαχωρισμός περιλαμβάνει τη διάκριση με βάση τη φυσική κατάσταση στην οποία αυτά βρίσκονται. Έτσι τα *βιοκαύσιμα*, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, μπορεί να απαντώνται σε υγρή στερεή ή αέρια κατάσταση. Στο Σχ. 3.1 το οποίο ακολουθεί

παρουσιάζεται η παραπάνω διαφοροποίηση και αναφέρονται χαρακτηριστικά παραδείγματα.



**Σχήμα 3.1.** Διαίρεση βιοκαυσίμων

Τα στερεά βιοκαύσιμα αποτέλεσαν ιστορικά τα πρώτα υλικά παραγωγής ενέργειας και σήμερα το ξύλο, η βιομάζα, ο ξυλάνθρακας και τα στερεά οργανικά απόβλητα αναγνωρίζονται ως τα κυριότερα από αυτά.

Τα υγρά βιοκαύσιμα έχουν αποκτήσει τα τελευταία εικοσιπέντε περίπου χρόνια ένα διαρκώς αυξανόμενο ενδιαφέρον, γεγονός το οποίο συνδέεται με την αύξηση της τιμής του πετρελαίου και των προϊόντων του.

Κάνοντας μια σύντομη ιστορική αναδρομή τα υγρά βιοκαύσιμα έχουν αρχίσει να εξετάζονται και να χρησιμοποιούνται από τις πρώτες μέρες ύπαρξης της βιομηχανίας αυτοκινήτου. Έτσι ο Nikolaus August Otto ο εφευρέτης του κινητήρα καύσης σχεδίασε τον κινητήρα ώστε να λειτουργεί με αιθανόλη ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ). Ταυτόχρονα ο Rudolf Diesel ο εφευρέτης της μηχανής Diesel ξεκίνησε την λειτουργία της μηχανής χρησιμοποιώντας φυσικόελαίο. Ο Henry Ford σχεδίασε αρχικά το Ford Model T, ένα αυτοκίνητο η παραγωγή του οποίου διήρκε από το 1903 έως το 1926, ώστε να χρησιμοποιεί αποκλειστικά αιθανόλη αν και ο ίδιος επιθυμούσε διακαώς τη χρησιμοποίηση ηλεκτρικής ενέργειας ως κινητήριας δύναμης. Εντούτοις η ανακάλυψη των πετρελαιοπηγών της Πενσυλβάνιας, η πρόοδος στην έρευνα πάνω στα πετροχημικά προϊόντα και η σημαντική ελάττωση της τιμής του ορυκτού πετρελαίου και των προϊόντων του κατέστησαν αυτό ως την υπ' αριθμόν 1 επιλογή στα καύσιμα ιδιαίτερα όσον αφορά τις μεταφορές. Παρόλα αυτά πριν ακόμα από τον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο τα βιοκαύσιμα άρχισαν να προσελκύουν το ενδιαφέρον πολλών κρατών που τα έβλεπαν σαν ένα ελκυστικό εναλλακτικό τρόπο παραγωγής

ενέργειας σε σχέση με το εισαγόμενο πετρέλαιο. Χώρες όπως η Γερμανία παρήγαγαν ένα μείγμα από βενζίνη με αλκοόλη προερχόμενη από τη ζύμωση αμύλου από πατάτα το οποίο έμεινε γνωστό ως Reichskraftspirit. Στην Μεγάλη Βρετανία η αλκοόλη αναμίχθηκε με πετρέλαιο σε ένα σχέδιο το οποίο εκπονήθηκε από την εταιρεία Distillers Company Ltd. δίδοντας το προϊόν Discol το οποίο διοχετεύθηκε στην αγορά από την Esso. Μετά το τέλος του πολέμου φθηνά καύσιμα προερχόμενα από τη Μέση Ανατολή περιόρισαν και πάλι το ενδιαφέρον για οτιδήποτε άλλο καύσιμο, μέχρι την ενεργειακή κρίση του 1973 και του 1979 όποτε τόσο σε κυβερνητικό επίπεδο αλλά και σε καθαρά ερευνητικό η μελέτη των *βιοκαυσίμων* επανήλθε στο προσκήνιο. Μετά το 1986 το ενδιαφέρον αυτό ελαττώθηκε ξανά ακριβώς λόγω της νέας ελάττωσης στην τιμή των καυσίμων. Μετά το 2000 όμως η τιμή των καυσίμων χαρακτηρίζεται επεικώς ως απρόβλεπτη, ενώ ήδη οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) έχουν αυξηθεί με γεωμετρική πρόοδο δημιουργώντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου επηρεάζοντας και επιβαρύνοντας πλέον καθοριστικά το κλίμα στον πλανήτη μας. Ταυτόχρονα είναι σε όλους πια γνωστό ότι τα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων είναι πεπερασμένοι φυσικοί πόροι οι οποίοι αναμένονται να εξαντληθούν τα επόμενα 100-150 χρόνια .

Λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα παραπάνω αλλά και τη σχεδόν κατ' αποκλειστικότητα χρησιμοποίηση υγρών καυσίμων (κυρίως παραγώγων του πετρελαίου) στα μέσα μεταφοράς, η έρευνα στον χώρο των υγρών βιοκαυσίμων είναι από τους σημαντικότερους τομείς για τους οποίους σχεδιάζεται (και ως ένα βαθμό εφαρμόζεται ήδη) η διαδικασία απεξάρτησης από το πετρέλαιο. Χαρακτηριστικότερα παραδείγματα αυτής της κατηγορίας καυσίμων είναι οι *αλκοόλες* (αιθανόλη, προπανόλη και βουτανόλη), οι *βιοαιθέρες* και φυσικά το *βιοντίζελ*. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το βιοντίζελ και η βιοαιθανόλη χρησιμοποιούνται ήδη για την κίνηση επίγειων μέσων μεταφοράς. Ειδικά στη Γερμανία σημαντικός αριθμός πρατηρίων υγρών καυσίμων παρέχει όχι καθαρό ντίζελ, αλλά ντίζελ το οποίο περιέχει ένα ποσοστό βιοντίζελ, ενώ αρκετά είναι και τα πρατήρια τα οποία παρέχουν 100% βιοντίζελ.

Τέλος στα *αέρια βιοκαύσιμα* η προσοχή μας εστιάζεται στο *βιοαέριο* και στο αέριο σύνθεσης, το οποίο όπως έχουμε αναφέρει είναι μείγμα CO/H<sub>2</sub> (synthesis gas ή εν συντομία *syngas*). Το αέριο σύνθεσης παράγεται από ατελή καύση της βιομάζας η οποία οδηγεί όχι προς CO<sub>2</sub> και νερό αλλά προς μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Οι διαδικασίες με τις οποίες πραγματοποιείται αυτή η παραγωγή,



περιλαμβάνουν κατά κύριο λόγο την αεριοποίηση της βιομάζας αλλά και την πυρόλυση. Το βιοαέριο, συνίσταται κατά κύριο λόγο από μεθάνιο. Η παραγωγή του περιλαμβάνει την χρησιμοποίηση μικροοργανισμών, οι οποίοι μέσω της αναερόβιας χώνευσης του βιοαποικοδομήσιμου μέρους των αστικών αποβλήτων, παράγουν το ενεργειακά πολύτιμο βιοαέριο.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η διαίρεση κάθε κατηγορίας καυσίμων και φυσικά και των βιοκαυσίμων μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους, παράλληλους, τρόπους. Μία σύγχρονη προσέγγιση πάνω στο αντικείμενο αυτό, περιλαμβάνει τη διάκριση των *βιοκαυσίμων σε βιοκαύσιμα πρώτης, δεύτερης και τρίτης γενιάς*. Ως *βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς* ορίζουμε τα καύσιμα τα οποία προέρχονται από ζάχαρη, άμυλο, φυτικό ή ζωικό λίπος και τα οποία ύστερα από χημικές και βιοχημικές μετατροπές μετατρέπονται στο κατάλληλο ενεργειακό υπόστρωμα. Κοινό χαρακτηριστικό όλων των παραπάνω πρώτων υλών είναι το γεγονός ότι με τον ένα ή με τον άλλο τρόπο μπορούν να αποτελέσουν μέρος της διατροφικής αλυσίδας του ανθρώπινου είδους. Ως *βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς* χαρακτηρίζονται τα βιοκαύσιμα τα οποία προέρχονται από πρώτες ύλες οι οποίες δεν ενσωματώνονται στη διατροφική αλυσίδα. Τέτοιες πρώτες περιλαμβάνουν βιοκαύσιμα από κελλουλόζη καθώς και από ξύλο ή ακόμα καλύτερα από *βιομάζα*. Τέλος ως *τρίτη γενιά βιοκαυσίμων* αναφερόμαστε σε καύσιμα τα οποία προέρχονται από καλλιέργεια φυκιών (algae) μία πηγή με εξαιρετικά υψηλή ενεργειακή απόδοση. Υπολογίζεται ότι η καλλιέργεια φυκιών αποφέρει 30 φορές περισσότερη ενέργεια σε σύγκριση με την αντίστοιχη καλλιέργεια φυτών όπως η σόγια. Σε συνδυασμό μάλιστα με το κόστος του πετρελαίου, δεν είναι αφύσικο το γεγονός ότι καύσιμα από τα συγκεκριμένα φύκια είναι ευρέως πλέον γνωστά με την ονομασία oilgae.

Συμπληρώνοντας την μελέτη διαίρεσης των βιοκαυσίμων θα λέγαμε ότι μια κατηγοριοποίηση των βιοκαυσίμων βασίζεται και στη δυνατότητα άμεσης χρησιμοποίησης αυτών ή όχι. Με τον όρο *βιοκαύσιμα άμεσης χρησιμοποίησης* χαρακτηρίζουμε εκείνα τα βιοκαύσιμα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μία πετρελαιομηχανή, χωρίς να υφίστανται τροποποιήσεις αυτής. Βέβαια με την εξέλιξη της τεχνολογίας πάνω στους κινητήρες ο εν λόγω ορισμός θεωρείται ότι παρουσιάζει σημαντικά προβλήματα. Αυτό γιατί ενώ ένα καύσιμο μπορεί να λειτουργεί σε έναν κινητήρα, δεν σημαίνει ότι μπορεί να λειτουργήσει σε όλους. Ειδικά οι σύγχρονοι κινητήρες είναι πολύ πιο ευαίσθητοι στο χρησιμοποιούμενο καύσιμο λειτουργίας σε σύγκριση με τους παλαιότερους. Ακόμα και στην περίπτωση όπου έχουμε κινητήρες

ντίζελ (έστω παλαιότερης κατασκευής), οι οποίοι μπορούν να λειτουργούν για παράδειγμα με φυτικό έλαιο, δεν σημαίνει ότι κάτι τέτοιο είναι πάντα εφικτό, αφού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία. Έτσι ενώ σε θερμά κλίματα μια τέτοια λειτουργία δεν αντιμετωπίζει προβλήματα, σε ψυχρά λόγω υψηλότερου ιξώδους του υγρού απαιτούνται έστω και μικρές τροποποιήσεις του κινητήρα.

Ολοκληρώνοντας την αναφορά μας πάνω στη διαίρεση των καυσίμων και ειδικά για τα υγρά βιοκαύσιμα θα λέγαμε ότι οι σύγχρονες απαιτήσεις επιβάλλουν το σχεδιασμό κινητήρων με δυνατότητα λειτουργίας και με βιοκαύσιμα.

## 4. ΒΙΟΜΑΖΑ

Με τον όρο *βιομάζα* αναφερόμαστε στο σύνολο του οργανικού μη ορυκτού υλικού στο οποίο ενσωματώνεται η μάζα όλων των βιολογικών συστημάτων (είτε βρίσκονται εν ζωή είτε όχι). Έτσι σαν βιομάζα μπορούμε να χαρακτηρίσουμε: **α)** ενεργειακούς πόρους οι οποίοι αναπτύσσονται με σκοπό να αποτελέσουν πηγές καυσίμων, **β)** υπολείμματα ή παραπροϊόντα αγροκαλλιεργειών όπως άχυρο, υποπροϊόντα παραγωγής ρυζιού ή ζωικά απόβλητα, **γ)** υπολείμματα από δασικές καλλιέργειες βιομηχανίες κατεργασίας ξύλου και κατασκευές. Εξετάζοντας καλύτερα τον όρο βιοκαύσιμα και συγκρίνοντάς τον με αυτόν της *βιομάζας* θα παρατηρούσαμε ότι οι δύο όροι παρουσιάζουν άμεση σύνδεση αφού τα *βιοκαύσιμα* προκύπτουν στη συντριπτική τους πλειοψηφία από κατεργασία της βιομάζας, χωρίς βέβαια να αποκλείονται και συνθετότερες διεργασίες.

Με δεδομένο ότι η *βιομάζα* αποτελεί μια γενικότερη έννοια μέσα στην οποία ενσωματώνεται ένα μεγάλο μέρος των ενεργειακών πηγών του πλανήτη, τα καύσιμα από *βιομάζα* είναι φυσικό να απαντώνται και στις τρεις βασικές καταστάσεις της ύλης.

Η χρήση της *βιομάζας* για την παραγωγή καυσίμων είναι τόσο παλιά όσο και η χρήση της φωτιάς. Αν θεωρήσουμε ότι και το ξύλο είναι μια μορφή *βιομάζας*, γίνεται αντιληπτή η σημασία και ο ρόλος της στην ενεργειακή εξέλιξη της ανθρωπότητας.

Σήμερα η *βιομάζα* περιλαμβάνει εκτός από το ξύλο υλικό το οποίο προέρχεται από αγροκαλλιέργειες και απόβλητα αυτών, θαλάσσια φυτά, ταχύτατα αναπτυσσόμενα δέντρα και φυτά, αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, καθώς και ζωικά απόβλητα. Θα πρέπει να τονισθεί ότι τα καύσιμα προϊόντα δεν είναι και τα μόνα τα οποία μπορούν να παραχθούν από την βιομάζα. Έτσι για παράδειγμα μια σειρά χρησιμων προϊόντων θα μπορούσαν να ληφθούν από τα υποπροϊόντα της καλλιέργειας ρυζιού με χαρακτηριστικότερο την κελλουλόζη και αντίστοιχες ενώσεις, οι οποίες χρησιμοποιούνται στην παραγωγή χαρτιού και αιθανόλης (βιοαιθανόλης).

Με δεδομένο ότι η ανάλυση των διαφόρων πηγών ενέργειας από *βιομάζα* θα μπορούσε να αποτελέσει αντικείμενο μιας πολύ πιο εκτεταμένης μελέτης, στην παρούσα εργασία θα αναφερθούμε στη χρησιμότητα: **α)** του ξύλου, **β)** σε αστικά και βιομηχανικά απόβλητα και **γ)** σε ενέργεια από αγροκαλλιέργειες.

Αυτό το οποίο έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, είναι το ότι παρά το γεγονός ότι τα βιοκαύσιμα παρουσιάζουν ένα εξαιρετικά εκτεταμένο φάσμα προέλευσης, χαρακτηρίζονται από ένα ομοιόμορφο ενεργειακό προφίλ συγκρινόμενα με τον πετρέλαιο ή τον άνθρακα. Για παράδειγμα θεωρούμε (όπως ήδη έχουμε παρουσιάσει στο κεφάλαιο 1) τη θερμότητα καύσης για τους διάφορους τύπους άνθρακα η οποία ποικίλει από 8600-12900 Btu/lb δηλαδή από 20-30 GJ/tn. Σε αντιδιαστολή όλες οι πηγές βιομάζας οι οποίες προορίζονται για καύση παρουσιάζουν ένα εύρος πολύ μικρότερο υπολογιζόμενο σε 6450-8200 Btu/lb (15-19 GJ/tn). Ειδικά για τα υπολείμματα αγροκαλλιεργειών το εύρος περιορίζεται ακόμη περισσότερο στα 6450-7300 Btu/lb (15-17 GJ/tn), ενώ για τα καύσιμα υλικά από ξύλο το εύρος υπολογίζεται σε 7750-8200 Btu/lb (18-19 GJ/tn) [Prins 2005].

Εξετάζοντας τους τρόπους με τους οποίους μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την βιομάζα για παραγωγή ενέργειας ο πιο απλός εντοπίζεται ασφαλώς στην απευθείας καύση του υλικού. Η θερμότητα η οποία παράγεται μπορεί απευθείας να χρησιμοποιηθεί σε διαδικασίες όπως η θέρμανση του νερού ή μέσω μιας ατμογεννήτριας στην παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Στον αναπτυσσόμενο κόσμο διάφοροι τύποι βιομάζας όπως ο ξυλάνθρακας και τα απόβλητα αγροκαλλιεργειών χρησιμοποιούνται από πολύ παλιά για οικιακή χρήση, ειδικά σε τομείς που έχουν να κάνουν με την θέρμανση χώρων.

Οι τρόποι με τους οποίους εκμεταλλευόμαστε την βιομάζα είναι πλέον πολύ πιο σύνθετοι και οι πραγματοποιούμενες διεργασίες περιλαμβάνουν χημική, βιοχημική ή θερμική κατεργασία προκειμένου να παραχθούν στερεά, υγρά ή αέρια

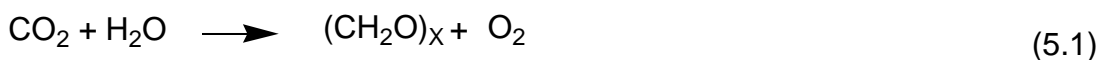
καύσιμα με σημαντικό ενεργειακό περιεχόμενο, εύκολη δυνατότητα μεταφοράς και ως εκ τούτου κατάλληλα για εμπορική χρήση. Σήμερα η βιομάζα καλύπτει περίπου το 15% των ενεργειακών αναγκών της υφελίου με δυνατότητα να καλύψει μέχρι και το 100%.

Εντούτοις παρά τη γενικότερη στροφή και προσπάθεια μεγιστοποίησης της χρήσης της βιομάζας ο τρόπος με τον οποίο αυτή αξιοποιείται, ειδικά σε χώρες του τρίτου κόσμου, είναι άναρχος και πολλές φορές επιζήμιος για το ίδιο το φυσικό περιβάλλον. Για παράδειγμα θα πρέπει να εξετάζεται σοβαρά αν με τη χρήση της βιομάζας έχουμε θετικό ισοζύγιο όσον αφορά την παραγωγή ενέργειας. Αυτό γιατί η παραγωγή βιοκαυσίμων, από τις αντίστοιχες πρώτες ύλες, απαιτεί ενέργεια η οποία καταναλώνεται για την ανάπτυξη των καλλιεργειών, για τη μεταφορά της πρώτης ύλης καθώς και για την λειτουργία της μονάδας παραγωγής. Υπάρχουν περιπτώσεις όπου αυτή η διαδικασία συνοδεύεται από αρνητικό ενεργειακό ισοζύγιο. Επιπλέον αφού για την παραγωγή βιοκαυσίμων απαιτούνται εξαιρετικά υψηλές ποσότητες πρώτων υλών θα πρέπει να προσεχθεί ιδιαίτερα το γεγονός της υπερβολικής ανάπτυξης ενεργειακών καλλιεργειών ή μονοκαλλιεργειών οι οποίες λειτουργούν σε βάρος αντιστοιχών που αποσκοπούν στη παραγωγή τροφίμων. Γενικά η ύπαρξη του διλήματος καλλιέργειες για τρόφιμα ή ενέργεια αποτελεί ίσως ένα από τα μειονεκτήματα της όλης διαδικασίας και σίγουρα κίνητρο για την ανάπτυξη βιοκαυσίμων δεύτερης και τρίτης γενιάς.

## 5. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

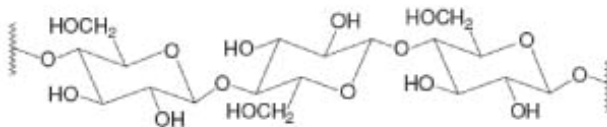
Η βιομάζα αποτελείται από σάκχαρα (υδατάνθρακες) σε ποσοστό 75-90%, ενώ το υπόλοιπο 10-25% αποτελείται από λιγνίνη. Οι συγκεκριμένες οργανικές ενώσεις παράγονται από την δράση της χλωροφύλλης η οποία βρίσκεται στο πράσινο μέρος των φυτών. Η χλωροφύλλη χρησιμοποιώντας την ηλιακή ενέργεια μετατρέπει το διοξείδιο του άνθρακα το οποίο απορροφά σε οργανική ύλη και

οξυγόνο. Η αντίδραση σε μια απλοποιημένη μορφή περιγράφεται από την αντίδραση η οποία ακολουθεί.



Οι υδατάνθρακες μπορεί να είναι τόσο απλά σάκχαρα όσο και πολυσακχαρίτες. Οι τελευταίοι διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες: **α)** το άμυλο, **β)** την κελλουλόζη (ή αλλιώς κυτταρίνη) και **γ)** την ημικελλουλόζη ή ημικυτταρίνη

Οι απλοί υδατάνθρακες περιλαμβάνουν σάκχαρα όπως η γλυκόζη και η φρουκτόζη ενώ η χημική δομή των φυσικών πολυμερών όπως η κελλουλόζη παρουσιάζεται στο Σχ. 5.1 το οποίο ακολουθεί.



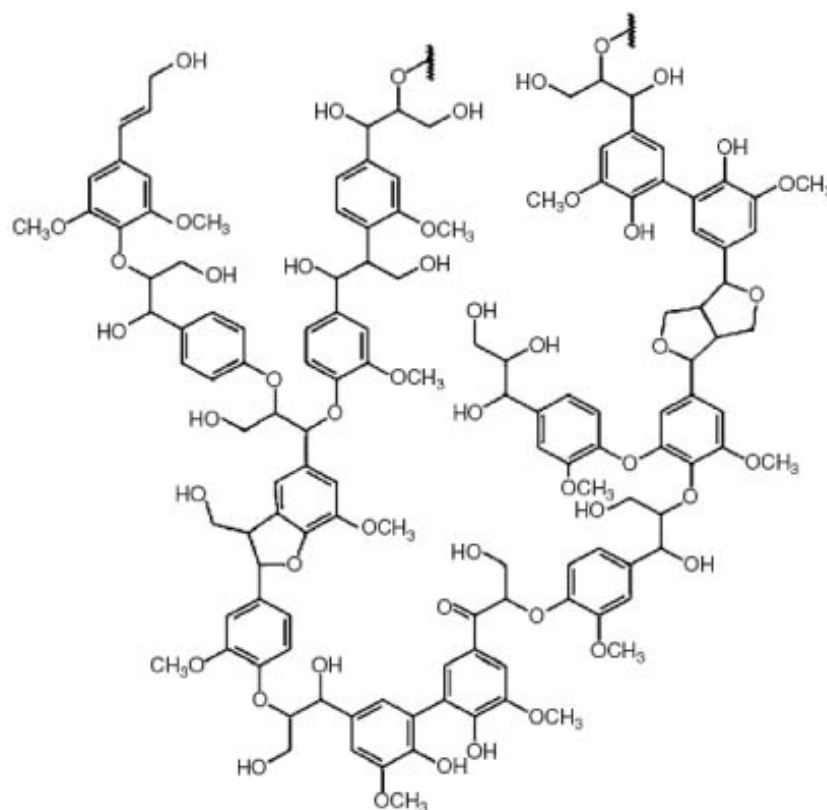
**Σχήμα 5.1.** Δομή Κελλουλόζης

Εξετάζοντας τους πολυσακχαρίτες οι οποίοι απαντώνται στη βιομάζα θα σημειώναμε ότι το άμυλο είναι ένας πολυσακχαρίτης ο οποίος απαντάται στα αποθηκευτικά τμήματα των φυτών όπως είναι για παράδειγμα οι ρίζες. Αποτελεί επίσης σημαντικό συστατικό καλλιεργειών όπως αυτές του καλαμποκιού και του ρυζιού. Το άμυλο περιέχει 10-20% αμυλόζη η οποία είναι μια υδατοδιαλυτή ουσία και 80-90% αμυλοπηκτίνη η οποία είναι δυσδιάλυτη στο νερό. Σε σχέση με την κελλουλόζη υδρολύεται πολύ ευκολότερα και ύστερα από επίδραση αραιών οξέων ή ενζύμων δίδει σάκχαρα τα οποία χρησιμοποιούνται σε διαδικασίες ζύμωσης.

Οι ημικελλουλόζες είναι πολυσακχαρίτες οι οποίοι απαντώνται σε συνδυασμό με την κελλουλόζη. Σε αντίθεση με την κελλουλόζη χαρακτηρίζονται από άμορφη δομή ενώ το μοριακό τους βάρος είναι πολύ μικρότερο. Επιπλέον ενώ η κελλουλόζη είναι φυσικό πολυμερές το οποίο προκύπτει με βάση τη γλυκόζη οι ημικελλουλόζες είναι μακρομόρια τα οποία μπορεί να αποτελούνται από διάφορες μονάδες σακχάρων. Ανάμεσα σε αυτά τα σάκχαρα και η γλυκόζη μπορεί να αποτελεί συστατικό των ημικελλουλοζών αν και η ξυλόζη αποτελεί βασικό σάκχαρο σε ημικελλουλόζες οι οποίες προέρχονται από σκληρή ξυλεία ενώ η μανόζη σε αυτές οι

οποίες χαρακτηρίζονται ως μαλακά ξύλα. Η ημικελλουλόζη είναι περισσότερο διαλυτή συγκρινόμενη με την κελλουλόζη και διαλύεται ευχερώς σε αραιά αλκαλικά διαλύματα, ενώ υδρολύεται και αυτή με την σειρά της σε σάκχαρα τα οποία μπορούν να λάβουν μέρος σε διαδικασίες ζύμωσης

Σε αντίθεση με όλα τα παραπάνω η λιγνίνη θεωρείται ότι έχει μια ιδιαίτερα σύνθετη δομή η οποία αποικοδομείται πολύ δυσκολότερα αφού ανθίσταται τόσο σε συνθήκες τόσο σε συνθήκες υδρόλυσης όσο και σε συνθήκες μικροβιακής αποικοδόμησης. Η λιγνίνη απαντάται σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό στο ξύλο ενώ αποτελεί μέρος των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών. Ο όρος λιγνίνη εισήχθη το 1819 προέρχεται από τη Λατινική λέξη lignum η οποία σημαίνει ξύλο και μετά την κελλουλόζη και τη χιτίνη θεωρείται ότι είναι η τρίτη αφθονότερη οργανική ύλη στο πλανήτη. Είναι χαρακτηριστικό ότι η λιγνίνη αποτελεί το 25-30% της ξηρής μάζας του ξύλου. Η ακριβής χημική σύνθεση της λιγνίνης δεν είναι απόλυτα αποδεδειγμένη. Στο Σχ. 5.2 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται μια υποθετική δομή, η ακρίβεια της οποίας δεν είναι σίγουρη, αφού μελέτες αποικοδόμησης δείχνουν ότι το μόριο αποτελείται από διάφορες δομικές υπομονάδες οι οποίες επαναλαμβάνονται κατά τυχαίο τρόπο.



### Σχήμα 5.2. Δομή Λιγνίνης

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω σχήμα η λιγνίνη δεν είναι υδατάνθρακας αλλά ένα πολυμερές απλών βενζολικών δακτυλίων συνδεδεμένων με αλειφατικές αλυσίδες και μοριακό βάρος της τάξης των 10.000. Η λιγνίνη όπως και η ημικελλουλόζη είναι άμορφη και πιο διαλυτή συγκρινόμενη με τη κελλουλόζη. Μπορεί να απομακρυνθεί από το ξύλο με την επίδραση θερμού διαλύματος όξινου θειώδους νατρίου ( $\text{NaHSO}_3$ ), ή ακόμα και με επίδραση ατμού.

Δομικά η λιγνίνη συμπληρώνει το διάστημα μεταξύ κελλουλόζης ημικελλουλόζης και πηκτίνης και είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένη με την ημικελλουλόζη. Εκτός της ημικελλουλόζης μπορεί να σχηματίζει ομοιοπολικούς δεσμούς με διάφορους πολυσακχαρίτες, ενώνοντας με τον τρόπο αυτό τους διαφορετικούς υδατάνθρακες στα φυτά. Παρά το γεγονός, ότι αυτή η λιγνοκελλουλόζη αποτελεί μια από τις πιο φτηνές και ευρύτατα απαντώμενες μορφές βιομάζας, η χρησιμοποίησή της παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες. Αυτό γιατί η μετατροπή του υλικού σε σάκχαρα, τα οποία μπορεί να μετέχουν στη συνέχεια σε ζυμώσεις, συνοδεύεται από προβλήματα. Τα προβλήματα αυτά αφορούν την υδρόλυσή της λιγνοκελλουλόζης, από την οποία οδηγούμαστε στην παραλαβή κελλουλόζης και ημικελλουλόζης. Για το λόγο αυτό η παραλαβή αιθανόλης από βιομάζα βασίζεται σχεδόν αποκλειστικά στην ζύμωση σακχάρων από άμυλο τα οποία λαμβάνονται από καλλιέργειες καλαμποκιού.

## 6. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Στο κεφάλαιο το οποίο ακολουθεί παρουσιάζονται οι κυριότερες από τις διαδικασίες οι οποίες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοκαυσίμων και οι οποίες βασίζονται στη βιομάζα ως πρώτη ύλη. Κατά την εφαρμογή αυτών των διαδικασιών μπορεί να έχουμε:

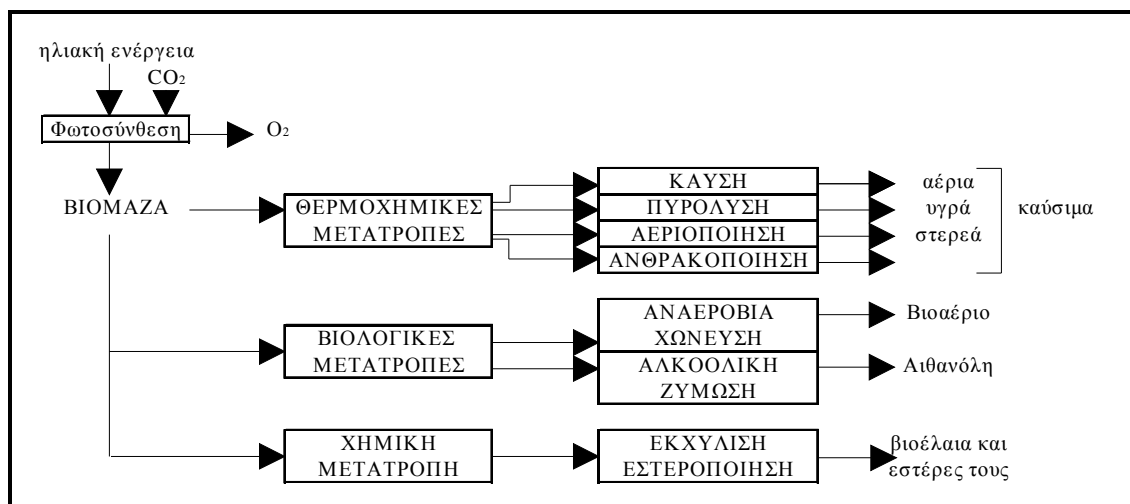
α) βιοχημικές μετατροπές της βιομάζας, οι οποίες μέσω αλκοολικής ζύμωσης μπορεί να οδηγήσουν στην παραλαβή υγρών καυσίμων ενώ μέσω αναερόβιων διαδικασιών ή ζυμώσεων έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή βιοαερίου. Η αλκοολική ζύμωση καλλιεργειών όπως το ζαχαροκάλαμο οδηγεί στην παραγωγή αιθανόλης. Η αιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές εσωτερικής καύσης και τα τελευταία χρόνια αποτελεί μια εναλλακτική μορφή καυσίμου με ιδιαίτερη ανάπτυξη στην Βραζιλία και τις Η.Π.Α. Στις χώρες αυτές η αιθανόλη αναμιγνύεται με την βενζίνη προκειμένου να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο αυτοκινήτων. Μάλιστα με σχετικά μικρές μετατροπές του κινητήρα ενός αυτοκινήτου, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε μόνο αιθανόλη χωρίς να χρειαστεί ανάμιξη με βενζίνη. Η αναερόβια χώνευση της βιομάζας αποτελεί μια πρακτική η οποία εφαρμόζεται με σχετική επιτυχία σε περιοχές όπως η Ινδία και η Κίνα. Το οργανικό μέρος κάθε μορφής βιομάζας είτε προέρχεται από βιομηχανικά απόβλητα είτε από ζωικά απόβλητα είτε από απόβλητα αγροκαλλιεργειών μπορούν να αποικοδομηθούν μέσω αναερόβιων διαδικασιών παράγοντας μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) και διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Το αέριο αυτό καλείται βιοαέριο (biogas) και αποτελεί καθαρό καύσιμο το οποίο δεσμευόμενο χρησιμοποιείται σε διάφορες διεργασίες όπως η θέρμανση ή η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος.

β) η χημική μετατροπή χρησιμοποιεί κυρίως χημικές διεργασίες κατά τις οποίες το καύσιμο το οποίο παράγεται προέρχεται από χημικές τροποποιήσεις λιπαρών οξέων φυτικής ή ζωικής προέλευσης. Το βιοντίζελ (biodiesel) είναι ο κυριότερος εκφραστής αυτής της κατηγορίας και στο κεφάλαιο 11 θα ασχοληθούμε εκτενώς με τις διεργασίες παραλαβής του, καθώς και με τις ιδιαιτερότητες και τα πλεονεκτήματα της χρήσης του.

γ) Τέλος η θερμική κατεργασία αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο απόκτησης του ενεργειακού περιεχομένου ιδιαίτερα στην περίπτωση του ξύλου αλλά και σε κάθε μορφή βιομάζας η οποία περιέχει λιγνίνη ή κελλουλόζη. Κατά την κατεργασία αυτή το ξύλο αλλά και κάθε παρόμοιο υλικό μπορεί να μετατραπεί σε στερεό υγρό ή αέριο καύσιμο, με την πυρόλυση να αποτελεί από την έναρξη του πολιτισμού την πιο κοινή θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας σε εμπορικό καύσιμο.

Στο Σχ. 6.1 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζονται σχηματικά οι παραπάνω διαδικασίες καθώς και τα προϊόντα τα οποία λαμβάνουμε με την εφαρμογή της κάθε μίας από αυτές.





**Σχήμα 6.1** Παραγωγή ενέργειας από διάφορες κατεργασίες της Βιομάζας

Στις αμέσως επόμενες υποενότητες θα αναπτυχθούν οι κυριότερες από τις παραπάνω διαδικασίες, με τις οποίες μπορούμε να εκμεταλλευθούμε το ενεργειακό περιεχόμενο της βιομάζας, χωρίς να γίνεται ιδιαίτερη διάκριση αναφορικά με τις πηγές προέλευσής της.

### 6.1 ΖΥΜΩΣΗ

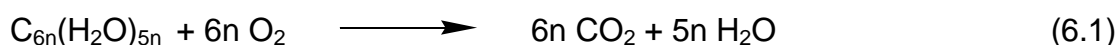
Η ζύμωση αποτελεί μία από τις πλέον εφαρμοζόμενες διαδικασίες παραγωγής καυσίμων, ενώ η χρησιμοποίηση φυτών για την παραγωγή βιοαερίου αποτελεί πλέον μια διαδικασία ρουτίνας. Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιούνται κυρίως υπολείμματα αγροκαλλιεργειών και το κύριο προϊόν μιας τέτοιας διεργασίας είναι αέριο περιεκτικότητας 64% σε μεθάνιο ( $CH_4$ ). Η μετατροπή της βιομάζας σε βιοαέριο επιτυγχάνεται με την βοήθεια μιας σειράς παραγόντων οι οποίοι περιλαμβάνουν: **α)** μικρόβια τα οποία βοηθούν στην αποσύνθεση και υδρόλυση του φυτικού υλικού, **β)** οξεόφιλα βακτήρια τα οποία διαλύουν τη βιομάζα σε υδατικό διάλυμα και **γ)** αυστηρώς αναερόβια βακτήρια υπεύθυνα για την δημιουργία μεθανίου. Ο χρόνος ο οποίος απαιτείται προκειμένου να έχουμε μια σταθεροποιημένη και υψηλή παραγωγή αερίου είναι της τάξης των λίγων (4-6) μηνών και προκειμένου να επιτύχουμε τα βέλτιστα αποτελέσματα θα πρέπει η σύσταση της πρώτης ύλης να μην

διαφοροποιείται. Η θερμοκρασία για την δράση των μικροοργανισμών οριοθετείται περίπου στους 30 °C ελάχιστα δηλαδή παραπάνω από την τυπική μέση θερμοκρασία. Ως ένα επιπλέον βήμα για την περαιτέρω αξιοποίηση της ενέργειας αυτής θα μπορούσε να είναι η μετατροπή του παραγόμενου μεθανίου σε υδρογόνο. Η εν λόγω διαδικασία αν και δεν γίνεται πάντα αποδεκτή από οικονομικής απόψεως, μπορεί να χρησιμοποιηθεί με χρήση της παρούσης τεχνολογίας έχοντας ως οροφή μια απόδοση της τάξης του 45%.

Εναλλακτικά θα μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε βακτήρια τα οποία παράγουν απευθείας υδρογόνο. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι αυτά τα οποία ανήκουν στα είδη των κλωστριδίων (*Clostridium*) ή ροδοβακτηρίων (*Rhodobacter*). Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η παραπάνω διαδικασία είναι μεταξύ 50-80 °C και για την όσο δυνατόν μεγαλύτερη απόδοση θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί καθαρής μορφής βιομάζα (π.χ καθαρή ζάχαρη), αφού οι όποιες προσμίξεις μειώνουν την απόδοση. Επιπλέον η απομάκρυνση του υδρογόνου θα πρέπει να είναι συνεχής.

## 6.2 ΚΑΥΣΗ

Η καύση προσφέρει την πιο άμεση διαδικασία από πλευράς ανάκτησης του ενεργειακού περιεχομένου του προς καύση υλικού. Η τεχνολογία για την καύση πρώτων υλών πλούσιων σε άνθρακα είναι γνωστή από πολύ παλιά. Συγκρινόμενη με άλλες διαδικασίες οι οποίες έχουν ως στόχο την παραγωγή ενέργειας από βιομάζα αποτελεί μια απλή και σε αρκετές περιπτώσεις αποδοτική διαδικασία, ενώ η βιομάζα η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί προέρχεται από διάφορες πηγές και οι οποίες περιλαμβάνουν, για παράδειγμα, ξύλο, αγροτικά υπολείμματα ακόμα και αστικά στερεά απόβλητα. Κατά την καύση της βιομάζας το οξυγόνο, το οποίο υπάρχει σε επαρκή ποσότητα, οξειδώνει το οργανικό μέρος προς διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και νερό, το οποίο απελευθερώνεται υπό την μορφή υδρατμών. Η εξίσωση η οποία περιγράφει την καύση της βιομάζας είναι



Η θερμοκρασία κατά την οποία πραγματοποιείται η διαδικασία της καύσης, κυμαίνεται μεταξύ 1000-1500 °C. Κατά τον σχεδιασμό ενός συστήματος καύσης της βιομάζας πρέπει να ληφθεί υπ' όψη ότι η διαδικασία απαιτεί τρεις παράγοντες για να αρχίσει και να συνεχίσει να υπάρχει. Αυτοί οι παράγοντες είναι η πρώτη ύλη, το οξυγόνο και η θερμότητα. Ο έλεγχος της καύσης γίνεται με τον έλεγχο των τριών αυτών παραγόντων. Είναι αυτονόητο ότι για την αύξηση της απόδοσης σε μία καύση θα πρέπει η περιεκτικότητα της βιομάζας σε υγρασία να είναι χαμηλή και συνήθως ζητείται να είναι μικρότερη του 20%. Επίσης όταν η βιομάζα βρίσκεται υπό την μορφή πολυ μικρών κόκκων είναι επιθυμητό να μετατραπεί σε μπρικέτες πράγμα το οποίο επιτυγχάνεται με την μορφοποίηση της σε κατάλληλα μηχανήματα με υψηλή πίεση . Επιπλέον πολλές φορές απαιτείται τεμαχισμός της βιομάζας σε μικρά κομμάτια προκειμένου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες συσκευές όπως φούρνους για καύση

Το αέριο το οποίο προκύπτει από την καύση της βιομάζας δεν έχει ιδιαίτερη θερμική αξία και η ενέργεια του όλου καυσίμου απάγεται σαν ενέργεια η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ατμογεννήτριες ή ηλεκτρογεννήτριες. Η διαδικασία με την οποία αυτή η θερμότητα μπορεί χρησιμοποιηθεί περιλαμβάνει τρεις διαφορετικούς τρόπους και μηχανισμούς. Αυτοί είναι: **α)** η αγωγιμότητα, **β)** η ακτινοβολία και **γ)** η μεταφορά.

Η θερμότητα μεταφέρεται με αγωγιμότητα όταν διέρχεται δια μέσου μιας στερεάς επιφάνειας από μια θερμή περιοχή σε μια ψυχρή. Η εξίσωση η οποία περιγράφει τη μεταφερόμενη θερμότητα είναι:

$$\text{Μεταφερόμενη Θερμότητα} = K \cdot A \cdot (T_2 - T_1) / L \quad (6.2)$$

Όπου  $K$ = θερμική αγωγιμότητα του στερεού σώματος,  $A$ = επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας,  $L$ = απόσταση μεταξύ θερμή και ψυχρής επιφάνειας,  $T_1$ = υψηλότερη θερμοκρασία,  $T_2$ = χαμηλότερη θερμοκρασία

Η μεταφορά της θερμότητας με ακτινοβολία οφείλεται στη δυνατότητα την οποία έχουν όλα τα σώματα να ακτινοβολούν θερμότητα. Η ποσότητα της ακτινοβολούμενης θερμότητας είναι ανάλογη της διαφοράς της τέταρτης δύναμης της απολύτου θερμοκρασίας του ακτινοβολούντος σώματος και του λαμβάνοντος τη θερμότητα σώματος.

Τέλος μεταφορά θερμότητας προκαλείται με τη ροή κάποιου ρευστού (αέρα ή νερού) είτε με φυσικό τρόπο είτε με βεβιασμένο. Στην περίπτωση αυτή η εξίσωση μεταφοράς θερμότητας είναι:

$$\text{Μεταφερόμενη Θερμότητα} = a \cdot A \cdot (T_1 - T_2) \quad (6.3)$$

Όπου  $a$  = συντελεστής μεταφοράς θερμότητας,  $A$  = επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας  
 $T_1$  = θερμοκρασία επιφάνειας  $T_2$  = θερμοκρασία ρευστού

Ολοκληρώνοντας αν θέλαμε να κάνουμε μια σύγκριση του τρόπου παραγωγής ενέργειας μεταξύ της καύσης και της αεριοποίησης θα λέγαμε ότι κατά την αεριοποίηση έχουμε μερική οξειδωση του περιεχόμενου άνθρακα και η θερμογόνος δύναμη του καυσίμου, απάγεται από τον αεριοποιητή με την μορφή χημικής ενέργειας η οποία περικλείεται στο μονοξείδιο του άνθρακα (CO), στο μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), και στο υδρογόνο (H<sub>2</sub>). Αντίθετα κατά την καύση η θερμογόνος ισχύς του καυσίμου απάγεται ως θερμότητα αφής.

Αν επιχειρούσαμε τώρα να κάνουμε μια οικονομική και συνάμα περιβαλλοντική εκτίμηση της καλλιέργειας φυτών με υψηλή κατά την καύση τους θερμική ικανότητα θα παρατηρούσαμε ότι λόγοι οι οποίοι σχετίζονται με την μεταφορά ή την εποχικότητα της πρώτης ύλης είναι σε θέση να επηρεάσουν την οικονομία της όλης διαδικασίας, καθιστώντας την πολλές φορές ασύμφορη οικονομικά.

### **6.3 ΠΥΡΟΛΥΣΗ**

Η πυρόλυση είναι η θερμική αποσύνθεση των υλικών απουσία οξυγόνου ή όταν το οξυγόνο το οποίο χρησιμοποιείται είναι πολύ λιγότερο από αυτό το οποίο απαιτείται για πλήρη καύση. Αποτελεί βασική θερμοχημική διαδικασία μετατροπής της βιομάζας σε μία χρήσιμη πηγή ενέργειας, η οποία μπορεί να είναι σε στερεή, υγρή ή αέρια κατάσταση. Η πυρόλυση πραγματοποιείται σε κλειστά συστήματα σε θερμοκρασίες 500-600 °C. Η θέρμανση της βιομάζας κάτω από τις παραπάνω συνθήκες έχει ως αποτέλεσμα την ατελή καύση αυτής οδηγώντας έτσι στη παραλαβή

ενός πλούσιου σε υδρογονάνθρακες αερίου σύνθεσης, ενός ελαιώδους υγρού και ενός πλούσιου σε άνθρακα στερεού υπολείμματος.

Η πυρόλυση της βιομάζας για την παραλαβή υδρογονανθράκων πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1930 και ενώ όλη η διαδικασία χαρακτηρίζεται ως σχετικά απλή, τα αποτελέσματα όσον αφορά την εκλεκτικότητα της είναι εξαιρετικά φτωχά αφού οδηγεί στο σχηματισμό ενός πλήθους προϊόντων. Σήμερα με εφαρμογή σύγχρονων τεχνολογιών έχει καταστεί δυνατή η χαρτογράφηση αυτών προϊόντων, στις διάφορες συνθήκες διεξαγωγής της πυρόλυσης. Ταυτόχρονα είναι εφικτή τόσο η συλλογή όλων των συστατικών, όσο και το να κατευθυνθεί η διαδικασία προς συγκεκριμένο προϊόν το οποίο μπορεί να είναι σε στερεή υγρή ή αέρια κατάσταση [Kavalon and Peters 2005, Demirbas 2007] .

Αν και ο μηχανισμός της πυρόλυσης της βιομάζας έχει μελετηθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες [Domburg et al 1974, Adjaye et al 1992, Demmirbas 2000] εντούτοις μέχρι και σήμερα παραμένει πολύπλοκος και η πλήρης ανάλυσή του είναι έξω από το πνεύμα της παρούσης εργασίας. Σε γενικές γραμμές όμως μπορεί να θεωρηθεί ότι περιλαμβάνει:

**α)** Μεταφορά θερμότητας από μια πηγή ενέργειας προκειμένου να αυξηθεί η θερμοκρασία στο εσωτερικό του καυσίμου.

**β)** Η πραγματοποίηση της αρχικής αντίδρασης της πυρόλυσης σε αυτή την υψηλή θερμοκρασία απελευθερώνει αέρια με ταυτόχρονο σχηματισμό άνθρακα.

**γ)** Η ροή των θερμών πτητικών προς τα ψυχρότερα στερεά έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά θερμότητας προς τα ψυχρότερα μη πυρολυμένα μέρη.

**δ)** Η συμπύκνωση μερικών από τα πτητικά στα ψυχρότερα μέρη του καυσίμου συνοδεύεται από δευτερογενείς αντιδράσεις οι οποίες παράγουν πίσσα.

**ε)** Αυτοκαταλυόμενες δευτερογενείς πυρολυτικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται ταυτόχρονα με πρωτογενείς πυρολυτικές αντιδράσεις ανταγωνιζόμενες κατά κάποιο τρόπο μεταξύ τους.

**στ)** Τέλος πραγματοποιούνται περαιτέρω θερμικές αποσυνθέσεις οι οποίες χαρακτηρίζονται από αντιδράσεις όπως αφυδάτωσης ή αντιδράσεις ελευθέρων ριζών και είναι σε άμεση εξάρτηση με τις εφαρμοζόμενες συνθήκες (θερμοκρασία, πίεση, χρόνος παραμονής). Οι παραπάνω συνθήκες επηρεάζουν άλλωστε και το προφίλ των παραγομένων προϊόντων.

Από τα προϊόντα της πυρόλυσης ιδιαίτερη σημασία έχει το υγρό κλάσμα το οποίο συνίσταται σε δύο φάσεις. Μία υδατική η οποία περιέχει μια ποικιλία

οργανοοξυγονούχων ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους και μία μη υδατική φάση η οποία περιέχει δυσδιάλυτα οργανικά προϊόντα υψηλού μοριακού βάρους. Η φάση αυτή η οποία έχει πηκτώδη μορφή, αποτελεί και προϊόν με αρκετό ενδιαφέρον.

Εξετάζοντας τη σύσταση της υδατικής φάσης παρατηρούμε ότι με κατάλληλες διαδικασίες μπορούμε να απομονώσουμε μια σειρά σημαντικών προϊόντων όπως οξικό οξύ, μεθανόλη και ακετόνη τα οποία βρίσκονται, στη συντριπτική τους πλειοψηφία, στη φάση αυτή. Μάλιστα η πυρόλυση του ξύλου χρησιμοποιούταν στο παρελθόν για την παραλαβή τόσο οξικού οξέος (ξυλοξέος) όσο και αλκοόλης (ξυλόπνευμα ή wood spirit).

Το αέριο το οποίο προκύπτει από την πυρόλυση της βιομάζας (πολλές φορές καλείται και βιοαέριο) έχει την ακόλουθη τυπική σύσταση: Μονοξειδίο του άνθρακα (CO) 15%, διοξειδίο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) 28%, υδρογόνο (H<sub>2</sub>) 2%, μεθάνιο (CH<sub>4</sub>) 3.5%, λοιποί υδρογονάνθρακες (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) 2% και άζωτο (N<sub>2</sub>) 45%. Η θερμαντική αξία του αερίου το οποίο παράγεται κατά την πυρόλυση της βιομάζας κυμαίνεται μεταξύ 3200 και 4500 Btu/lb.

Η ελαιώδης πίσσα( βιοέλαιο )το οποίο προκύπτει από την πυρόλυση της βιομάζας έχει την ακόλουθη σύνθεση: άνθρακας 51%, υδρογόνο (H<sub>2</sub>), 8% οξυγόνο (O<sub>2</sub>) 40%, άζωτο (N<sub>2</sub>) 0.9%, θείο (S) 0.01% και τέφρα 0.09%.

Τέλος η σύσταση του βιοάνθρακα ο οποίος προκύπτει από την αυτήν την διαδικασία της πυρόλυσης είναι: άνθρακας 83%, υδρογόνο (H<sub>2</sub>), 3% οξυγόνο (O<sub>2</sub>) 11%, άζωτο (N<sub>2</sub>) 0.3% και τέφρα 2.7%.

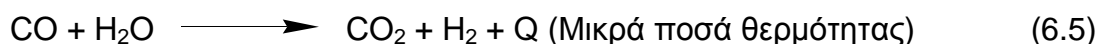
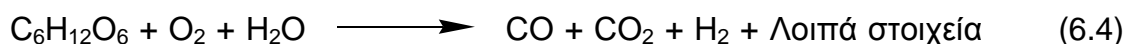
Συγκρίνοντας την θερμαντική αξία του βιοελαίου με τον βιοάνθρακα, χρησιμοποιώντας για παράδειγμα τα κλαδοδέματα ελιάς (μία πηγή που αφθονεί στην χώρα μας), παρατηρούμε ότι ο βιοάνθρακας ο οποίος προκύπτει από αυτήν την διαδικασία, έχει θερμαντική αξία 6644 KJ/Kg, ενώ το βιοέλαιο 8263 Kcal/Kg.

#### **6.4 ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ**

Η αεριοποίηση λαμβάνει χώρα μέσω της θερμικής αποσύνθεσης της βιομάζας και πραγματοποιείται με την βοήθεια ενός οξειδωτικού μέσου όπως καθαρό οξυγόνο, αέρας (πολλές φορές εμπλουτισμένος σε οξυγόνο) αλλά και ατμός. Αποτέλεσμα της παραπάνω διεργασίας είναι η παραγωγή αερίου καυσίμου με προδιαγραφές

ανάλογες αυτού το οποίο χαρακτηρίζουμε ως αέριο σύνθεσης (syngas), πλούσιο δηλαδή σε μονοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο αλλά και διοξείδιο του άνθρακα [Abertazzi et al 2007]. Αυτό το αέριο σύνθεσης αντιδρά είτε με διαδικασίες ανασύνθεσης με ατμό, είτε με μερική οξείδωση έχοντας ως αποτέλεσμα την μετατροπή των υδρογονοανθράκων οι οποίοι υπάρχουν σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα. Εάν τώρα επιθυμούμε τη παραλαβή ενός καθαρότερου κλάσματος υδρογόνου, όχι μόνο το μονοξείδιο του άνθρακα αλλά και το διοξείδιο του άνθρακα το οποίο υπάρχει απομακρύνονται με τη χρήση κατάλληλων τεχνικών. Μια τυπική σύσταση του αερίου το οποίο προκύπτει είναι: Μονοξείδιο του άνθρακα (CO) 19-25%, διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) 14-16%, υδρογόνο (H<sub>2</sub>) 9.5-11.5%, λοιποί υδρογονάνθρακες (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) 1.5-2% και άζωτο (N<sub>2</sub>) 45-55%.

Αν τώρα θέλαμε να παραθέσουμε κάποιες γενικές αντιδράσεις με τις οποίες μπορούμε να περιγράψουμε τα παραπάνω θα παρουσιάζαμε τις εξισώσεις (6.4) και (6.5) οι οποίες ακολουθούν.



Οι εν λόγω εξισώσεις μπορεί να θεωρηθεί ότι προκύπτουν χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη κελλουλόζη, η οποία έχει υδρολυθεί σε απλά σάκχαρα.

Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω για την αεριοποίηση μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε είτε αέρα είτε καθαρό οξυγόνο. Στις περισσότερες των περιπτώσεων κατά την διαδικασία της αεριοποίησης προτιμάται να χρησιμοποιηθεί αέρας παρά καθαρό οξυγόνο, αφού με τη χρήση αέρα τα επίπεδα θερμοκρασίας της αντίδρασης είναι χαμηλότερα γεγονός το οποίο βρίσκεται σε άμεση σύνδεση με το κόστος κατασκευής της μονάδας. Ταυτόχρονα και αυτό το κόστος του καθαρού οξυγόνου είναι αρκετά υψηλότερο συγκρινόμενο με αυτό του αέρα. Επιπλέον το άζωτο το οποίο υπάρχει στον αέρα συμπεριφέρεται ως ένας εσωτερικός σταθεροποιητής ο οποίος κατά κάποιον τρόπο περιορίζει ανεξέλεγκτες διακυμάνσεις της θερμοκρασίας της αντίδρασης οι οποίες μπορεί να οφείλονται σε τυχόν μεταβολές στη ροή των αερίων. Ως μειονέκτημα της παραπάνω διαδικασίας είναι το γεγονός ότι η ύπαρξη αζώτου στο παραγόμενο αέριο μειώνει τη θερμογόνο ικανότητα του παραγόμενου αερίου καυσίμου.

Το τι ακριβώς συμβαίνει κατά την διαδικασία της αεριοποίησης, είναι κάτι το οποίο έχει αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένης μελέτης. Φαίνεται ότι κατά την διαδικασία της αεριοποίησης ένα τμήμα της βιομάζας καίγεται πλήρως δίδοντας το ποσό θερμότητας το οποίο απαιτείται για την αεριοποίηση της υπόλοιπης. Παρά το γεγονός ότι με τον τρόπο αυτό το ενεργειακό περιεχόμενο του παραγόμενου προϊόντος μειώνεται, η διεργασία πλέον γίνεται ευκολότερη αφού δεν απαιτείται άλλη πηγή θερμότητας.

Στη πράξη πλέον εντός του αεριοποιητή διαμορφώνονται ζώνες όπου γίνεται πυρόλυση, καύση και τελικά αεριοποίηση.

Έτσι σύμφωνα με όλα αυτά η βιομάζα θερμαίνεται κάτω από συνθήκες πυρόλυσης (ατελής παροχή οξυγόνου) σχηματίζοντας άνθρακα (ή ξυλάνθρακα όταν έχουμε ξύλο) απελευθερώνοντας ταυτόχρονα πτητικές ενώσεις. Στη συνέχεια ένα ή περισσότερα από τα αντιδρώντα τα οποία χρησιμοποιούμε και τα οποία μπορεί να είναι οξυγόνο ατμός ή και υδρογόνο ακόμα, αντιδρούν στις υψηλότερες θερμοκρασίες εξαέρωσης με τον άνθρακα ο οποίος υπάρχει, έχοντας ως αποτέλεσμα αφενός μεν την κατανάλωσή του, αφετέρου δε την αύξηση της παραγωγής αερίου [Speight 2007, Mokhatab 2007].

Για τη βιομάζα το ποσοστό του άνθρακα το οποίο παραμένει, ως παραπροϊόν, στον αεριοποιητή είναι κατ' ουσία μηδέν, αλλά παραμένουν μικρά ποσά πισσώδους υλικού ή ελαίου τα οποία μπορούν να απομονωθούν ή και ανακυκλωθούν σχηματίζοντας δευτερεύοντα προϊόντα υγρά ή αέρια.

Συμπληρώνοντας τα στοιχεία πάνω στη διαδικασία της αεριοποίησης, θα ήταν χρήσιμο να αναφερθούμε σε αυτά τα παραπροϊόντα της διαδικασίας. Έτσι τόσο το πισσώδες υλικό όσο και η τέφρα η οποία απομένει, ειδικά σε αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης, θα πρέπει να απομακρυνθούν από το ρεύμα του αερίου αφού μπορεί να προκαλέσουν τόσο περιβαλλοντικά προβλήματα, όσο και πιθανά προβλήματα τα οποία αφορούν τη λειτουργία του αεριοποιητή. Ειδικά η πίσσα μπορεί να προσκολλάται στα στοιχεία της μηχανής (έμβολα-κυλινδρους) προκαλώντας ακόμα και σε βραχύ χρονικό διάστημα σημαντικά προβλήματα. Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων απαιτούνται συχνές διαδικασίες συντήρησης, αποτέλεσμα των οποίων είναι η αύξηση του κόστους λειτουργίας ενός αεριοποιητή. Στο σημείο αυτό είναι χρήσιμο να ορίσουμε τι είναι αυτή η πίσσα και αν μπορεί να κατηγοριοποιηθεί. Έτσι ως πίσσα ορίζονται τα οργανικά προϊόντα αεριοποίησης τα οποία μπορούν να συμπυκνωθούν και αποτελούνται από αρωματικούς



υδρογονάνθρακες. Η σύσταση των παραπάνω ουσιών εξαρτάται από την σύσταση και τον τρόπο αεριοποίησης της βιομάζας και κατά το Ολλανδικό Κέντρο Ενέργειας (ECN) προτείνεται ο διαχωρισμός της πίσσας σε πέντε κατηγορίες, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίν. 6.1 ο οποίος ακολουθεί.

**Πίνακας 6.1:** Κατηγοριοποίηση της πίσσας

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΠΙΣΣΑΣ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ
I	Πίσσα που δεν ανιχνεύεται από τον χρωματογράφο μάζας
II	Ετεροκυκλικά συστατικά με διαλυτότητα στο νερό
III	Αρωματικά συστατικά. Ελαφροί υδρογονάνθρακες σημαντικοί για τις αντιδράσεις σύνθεσης δύσκολα διαλυόμενοι
IV	Ελαφροί υδρογονάνθρακες οι οποίοι συμπυκνώνονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες
V	Συστατικά τα οποία ανιχνεύονται στο χρωματογράφο μάζας αλλά δεν αναγνωρίζονται

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετές μέθοδοι οι οποίες έχουν ως στόχο τη μείωση της παραγωγής πίσσας. Ανάμεσα σε αυτές τις μεθόδους περιλαμβάνεται η χρήση: **α)** φίλτρων και διαχωριστών, **β)** χημικών μεθόδων οι οποίες έχουν ως στόχο την διάσπαση της πίσσας εφαρμόζοντας υψηλές θερμοκρασίες (1250 °C) και χαμηλό χρόνο παραμονής (0.5 sec) ή χαμηλότερη θερμοκρασία (900 °C) αλλά με χρόνο παραμονής σε αυτή τη θερμοκρασία μεγαλύτερο (12 sec). Πρέπει να σημειωθεί ότι η αποτελεσματικότητα των χημικών μεθόδων είναι εξαιρετικά υψηλή και αγγίζει το 99% ενώ πολλές φορές συμπληρώνεται και με χρήση καταλυτών

Σε πανευρωπαϊκό επίπεδο συντάχθηκε και ισχύει από το 2000 το Πρωτόκολλο Πίσσας (Tar Protocol), το οποίο συνοψίζει όλες τις διαδικασίες αεριοποίησης της βιομάζας με όλους τους τύπους αεριοποιητών. Σύμφωνα με αυτό προτείνεται ένα σύνολο διαδικασιών για την μέτρηση συγκεντρώσεων πίσσας μεταξύ 1-300 mg/m<sup>3</sup> και όταν ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε συνθήκες όπου έχουμε θερμοκρασίες 0-900 °C, με την πίεση να μεταβάλλεται από 0.6-60 bar [Albertazzi et al 2006].

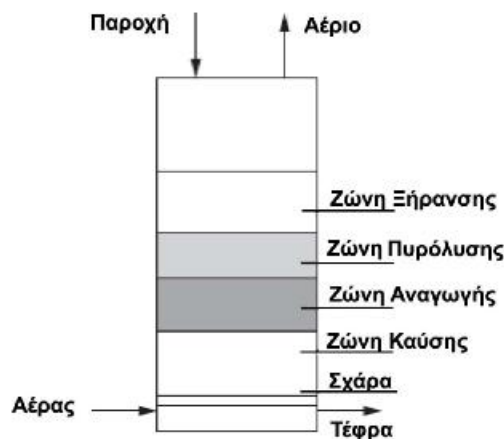
Με δεδομένο ότι τα χρησιμοποιούμενα υλικά σχεδόν εξ' ολοκλήρου λαμβάνουν μέρος σε αντιδράσεις στην αέριο φάση, σε συνδυασμό με τις αντιδράσεις

μετατόπισης των υπαρχόντων χημικών ισορροπιών καθώς και αλλαγές στη ταχύτητα των αντιδράσεων, είναι σε θέση να δώσουν ένα προϊόν σημαντικά καλύτερο συγκρινόμενο με αυτό της πυρόλυσης. Μια ακόμη σημαντική διαφορά ανάμεσα στην πυρόλυση και την αεριοποίηση είναι η πολύ μικρή παρουσία στερεών ή υγρών παραπροϊόντων. Ένα κύριο πλεονέκτημα της αεριοποίησης είναι το γεγονός της χρήσης βιομάζας σχεδόν από κάθε πηγή προέλευσής της. Έτσι μπορεί να έχουμε καρπούς και υπολείμματα διαφόρων αγροτικών καλλιεργειών εξειδικευμένες ενεργειακές καλλιέργειες καθώς και οργανικά απόβλητα. Παρά το γεγονός της ευρύτητας αυτών των πηγών το παραγόμενο αέριο χαρακτηρίζεται από μια ιδιαίτερη ομοιογένεια όσον αφορά τα χαρακτηριστικά του γεγονός το οποίο έχουμε ήδη επισημάνει και στη παράγραφο. Το αποτέλεσμα αυτό μας δίνει την ευχέρεια να επιλέξουμε ανά πάσα στιγμή την πιο κατάλληλη πηγή πρώτης ύλης τόσο από πλευράς διαθεσιμότητας όσο και από οικονομικής άποψης.

Για την αεριοποίηση της βιομάζας έχουν χρησιμοποιηθεί αντιδραστήρες οι οποίοι κατηγοριοποιούνται ανάλογα με: **α)** το σημείο τροφοδοσίας της βιομάζας σε σχέση με το σημείο τροφοδοσίας του μέσου το οποίο χρησιμοποιείται για τη ρευστοποίηση της κλίνης, **β)** την κατάσταση στην οποία βρίσκεται το μείγμα του πληρωτικού υλικού της κλίνης και του καυσίμου (ρευστοποιημένη, σταθερή ή αναβράζουσα κλίνη), **γ)** το κατά πόσο η διεργασία λαμβάνει χώρα υπό ατμοσφαιρική ή αυξημένη πίεση, **δ)** το αν υπάρχει ανακυκλοφορία μέσα στον αντιδραστήρα. Θα πρέπει βέβαια να επισημανθεί και το γεγονός ότι ανάλογα με την πρώτη ύλη υπάρχουν συσκευές αεριοποίησης για άνθρακα ή ξύλο. Εντούτοις μια καλή συσκευή αεριοποίησης για κάρβουνο μπορεί να μετατραπεί σχετικά εύκολα σε αντίστοιχη συσκευή για ξύλο παρά τις διαφορές τους οι οποίες οφείλονται στη διαφορετικότητα της πρώτης ύλης.

Με βάση τα παραπάνω οι βασικοί τύποι αντιδραστήρων οι οποίοι χρησιμοποιούνται είναι αυτοί της **α)** σταθερής κλίνης, οι οποίοι ανάλογα με τη διεύθυνση ροής του αερίου διαχωρίζονται σε: i) *ανερχόμενης ροής* (updraft fixed bed gasifier) ii) *κατερχόμενης ροής* (downdraft fixed bed gasifier) και iii) σε *οριζόντιας ροής* **β)** της ρευστοποιημένης κλίνης, **γ)** των πολλαπλών εστιών και **δ)** του περιστρεφόμενου κλιβάνου. Ανάμεσα σε αυτούς οι αεριοποιητές σταθερής κλίνης θεωρούνται ίσως οι πιο χαρακτηριστικοί και αξίζει να αναφερθούμε λίγο εκτενέστερα

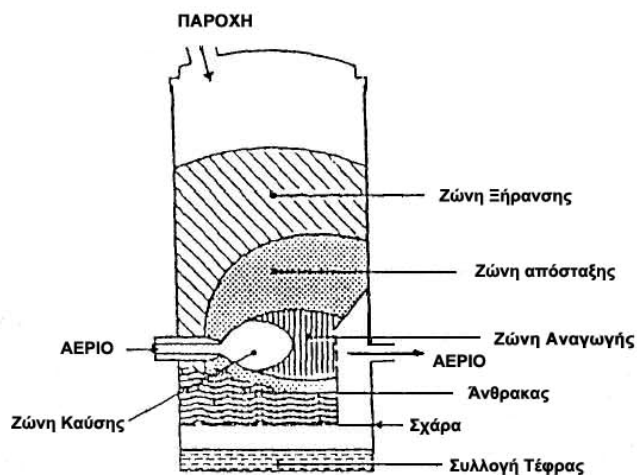
Έτσι στον *αεριοποιητή ανερχόμενης ροής* (Σχ. 6.2) ο αέρας εισέρχεται από τον πυθμένα της κλίνης και το παραγόμενο αέριο απομακρύνεται από το πάνω μέρος της συσκευής.



**Σχήμα 6.2.** Αεριοποιητής ανερχόμενης ροής

Με δεδομένη την υψηλή κατά την διάρκεια της διεργασίας θερμοκρασία η παρουσία ατμού κρίνεται πολλές φορές σκόπιμη προκειμένου να ελεγχθεί αυτή η θερμοκρασία, κάτι το οποίο μπορεί να επιτευχθεί λόγω της έντονης θερμικής απορροφητικότητας του ατμού. Το θερμό αέριο το οποίο παράγεται είναι η πηγή θερμότητας η οποία ξηραίνει και πυρολύει την βιομάζα παράγοντας ένα πισσώδες έλαιο το οποίο περιέχει μέχρι και 30% της εισερχόμενης ενέργειας. Το μεγάλο πλεονέκτημα αυτών των συσκευών είναι ότι μπορούν να χρησιμοποιήσουν υλικά με μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία και είναι ιδανικές για παραγωγή υγρών καυσίμων από απόβλητα βιομάζας. Το μειονέκτημά τους είναι ότι παράγεται μεγάλη ποσότητα πίσσας, η οποία όπως θα δούμε παρακάτω αποτελεί πηγή προβλημάτων σε ένα αεριοποιητή και η οποία σε αρκετές περιπτώσεις είναι αδύνατο να απομακρυνθεί. Το πρόβλημα βέβαια πολλαπλασιάζεται εάν το αέριο καύσης πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σαν απευθείας καύσιμο μηχανών. Σε αυτή τη περίπτωση πρέπει με κάθε τρόπο να απομακρυνθεί η πίσσα. Εντούτοις εάν το αέριο καύσιμο το οποίο παράγεται πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για άμεση παραγωγή θερμότητας και ως εκ τούτου πρόκειται να λάβει μέρος σε διαδικασίες καύσης, η έκταση του προβλήματος σχετικά ελαττώνεται αφού κάτω από τις συνθήκες που πραγματοποιείται η καύση καίγονται και τα υπολείμματα της πίσσας.

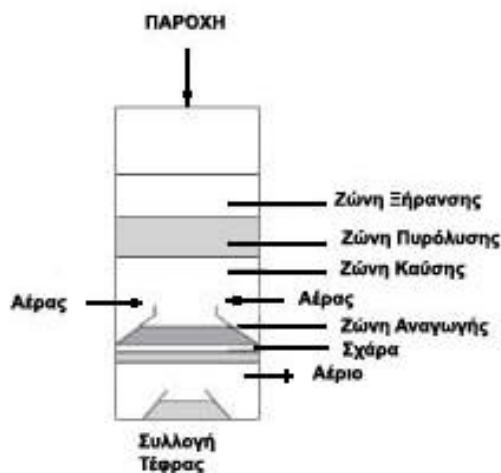
Στον *αεριοποιητή οριζόντιας ροής* (Σχ. 6.3), η ροή του αέρα γίνεται οριζόντια και κεκλιμένα, διαμέσου της κλίνης με θερμοκρασία λειτουργίας της συσκευής πολύ υψηλή (2000°C). Για το λόγο αυτό απαιτείται πολύ καλό σύστημα ψύξης ενώ και η παραγωγή πίσσας είναι περιορισμένη.



**Σχήμα 6.3.** Αεριοποιητής οριζόντιας ροής

Οι *αεριοποιητές κατερχόμενης ροής* (Σχ. 6.4), αναπτύχθηκαν με την προοπτική να διασπούν την παραγόμενη πίσσα βοηθώντας έτσι το παραγόμενο αέριο να κινηθεί σε δίκτυα μεγάλων αποστάσεων, αλλά και να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές εσωτερικής καύσης. Αν χρησιμοποιήσουμε μάλιστα ξύλο με περιεκτικότητα σε υγρασία μικρότερη του 25% τότε το παραγόμενο αέριο δεν περιέχει καθόλου πίσσα. Οι συσκευές αυτές έχουν τη ζώνη πυρόλυσης και ξήρανσης πάνω από τη ζώνη καύσης, ενώ η ζώνη αναγωγής βρίσκεται κάτω από την ζώνη καύσης. Αυτή η οριοθέτηση των ζωνών είναι και η αιτία αναγωγής της πίσσας μέσα στον αντιδραστήρα. Κατά την λειτουργία του αντιδραστήρα και σύμφωνα με όσα έχουμε αναφέρει παραπάνω, ο αέρας εκχύεται μέσω ακροφύσιων πυρολύοντας την καύσιμη ύλη δίδοντας ξυλάνθρακα (αν φυσικά έχουμε ξύλο ως πρώτη ύλη) και πίσσα. Μέρος των προϊόντων της πυρόλυσης καίγονται πλήρως παράγοντας θερμότητα, διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς. Τα προϊόντα της τέλει καύσης ανάγονται καταναλίσκοντας τα υπόλοιπα προϊόντα της πυρόλυσης. Με αυτό τον τρόπο το περιεχόμενο της πίσσας μειώνεται σε 0.1% κατά βάρος ως προς τη συνολική ποσότητα του ξύλου. Το παραγόμενο αέριο είναι κατ'αυτόν τον τρόπο ικανό να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές εσωτερικής καύσης και αεριοστρόβιλους αν και μπορεί

να περιέχει κάποια προϊόντα πυρόλυσης ή και ατμό. Η θερμοκρασία του παραγόμενου αερίου στην έξοδο της συσκευής είναι περίπου 300 έως 400°C και με δεδομένο τις σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες οι οποίες αναπτύσσονται κατά την διεργασία δεν απαιτείται σύστημα ψύξης.



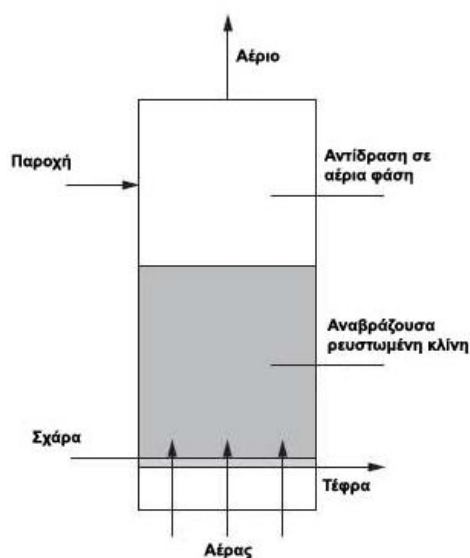
**Σχήμα 6.4.** Αεριοποιητής κατερχόμενης ροής

Όμως εκτός από πλεονεκτήματα οι συσκευές αυτές παρουσιάζουν και μειονεκτήματα τα οποία σχετίζονται με την διανομή του απαιτούμενου οξυγόνου (ή αέρα), σε μια ευρεία περιοχή όπως η περιοχή της κλίνης. Για τον λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί διατάξεις διανομής του αέρα μέσα από πολλά ακροφύσια τα οποία βρίσκονται σε κλάδο που είτε είναι σταθερός, είτε διαθέτει πρόσθετους κλάδους οι οποίοι περιστρέφονται μέσα στον αεριοποιητή. Επιπλέον μειονεκτήματα τα οποία μπορούν να αναφερθούν είναι και τα κάτωθι: **α)** το ποσοστό τέφρας στο αέριο το μπορεί να είναι σχετικά υψηλό, **β)** συγκεκριμένοι περιορισμοί, οι οποίοι αφορούν την ποσότητα και γενικότερα το σχήμα της χρησιμοποιούμενης βιομάζας. Για το λόγο αυτό η ανάγκη για μορφοποίηση της βιομάζας είναι πολλές φορές αναγκαία και η συνηθέστερη μορφή την οποία λαμβάνει η βιομάζα λαμβάνει είναι αυτή της πελλέτας και **γ)** ακριβώς για να ελαχιστοποιηθεί η παραγωγή πίσσας η υγρασία της πρώτης ύλης πρέπει να είναι όσο το δυνατό μικρότερη του 25% γεγονός που σημαίνει ανάγκη καλής ξήρανσης της πρώτης ύλης.

Γενικά θα λέγαμε ότι οι αντιδραστήρες κατερχόμενης ροής παρουσιάζουν περιορισμούς ως προς την ευρύτητα του είδους του καυσίμου το οποίο

χρησιμοποιούν. Η χρησιμοποίηση αντιδραστήρων κατερχόμενης ροής προϋποθέτει προσεκτική επιλογή της καύσιμης πρώτης ύλης.

Τέλος οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης (Σχ. 6.5), παρουσιάζουν συγκεκριμένα πλεονεκτήματα που αφορούν τη δυνατότητα χρησιμοποίησης μεγάλων ποσοτήτων πρώτης ύλης χωρίς τις περισσότερες φορές η λειτουργία τους να επηρεάζεται από το μέγεθος του υλικού. Εντούτοις και στην περίπτωση αυτή υπάρχουν μειονεκτήματα. Τα μειονεκτήματα αυτά σχετίζονται με την σημαντική αύξηση του κινδύνου δημιουργίας συσσωματωμάτων και μόλυνσης του πληρωτικού υλικού και των επιφανειών, γεγονός το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την διάβρωση του συστήματος. Για τον λόγο αυτό οι θερμοκρασίες λειτουργίας ενός αντιδραστήρα ρευστωμένης κλίνης, πρέπει να διατηρούνται σχετικά χαμηλά και συνήθως είναι της τάξης των 800-1000 °C. Ταυτόχρονα και ο χρόνος παραμονής της πρώτης ύλης εντός του αεριοποιητή δεν πρέπει να παρατείνεται υπερβολικά.



**Σχήμα 6.5.** Αεριοποιητής ρευστωμένης κλίνης

Ένα μειονέκτημα το οποίο παρουσιάζουν οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης (ειδικά αυτοί οι οποίοι χαρακτηρίζονται ως αναβράζουσες ρευστοποιημένης κλίνης) είναι το ότι τείνουν να παρουσιάζουν προσμίξεις σκόνης στο αέριο παραγωγής.

Όπως έχουμε αναφέρει η αεριοποίηση της βιομάζας (όπως είναι για παράδειγμα αυτή η οποία προέρχεται από υπολείμματα ξυλείας), είναι μία διαδικασία

η οποία λαμβάνει χώρα μέσω της πυρόλυσης. Στη πυρόλυση είναι γνωστό ότι το χρησιμοποιούμενο οξυγόνο είναι πολύ λιγότερο από αυτό το οποίο απαιτείται για την πλήρη καύση. Η ποσότητα του οξυγόνου την οποία χρησιμοποιούμε τελικά, έναντι αυτής την οποία θα χρησιμοποιούσαμε για πλήρη καύση καλείται ισοδύναμο κλάσμα. Όπως ίσως εύκολα γίνεται αντιληπτό η έκλυση υδρογόνου είναι θεωρητικά μέγιστη για μηδενικές τιμές του ισοδυναμού κλάσματος του οξυγόνου. Βέβαια επίτευξη της μέγιστης ενεργειακής μετατροπής επιτυγχάνεται όταν ο λόγος αυτός λαμβάνει τιμές περίπου 0.25. Το κλάσμα του υδρογόνου το οποίο παράγεται (σχεδόν 30%) διαχωρίζεται και χρησιμοποιείται για να καλύψει ενεργειακές ανάγκες στον αεριοποιητή αλλά φυσικά και για αποθήκευση και χρησιμοποίηση του σε άλλες δραστηριότητες..

Οι παράμετροι οι οποίοι μπορεί να επηρεάζουν την απόδοση ενός αεριοποιητή είναι: **α)** η περιεχόμενη υγρασία, **β)** το περιεχόμενο ποσοστό πτητικών συστατικών, **γ)** το ποσοστό των περιεχόμενων μετάλλων (το οποίο οδηγεί στην αύξηση της παραγόμενης στάχτης), **δ)** ο όγκος και η μορφολογία της πρώτης ύλης και **ε)** η σύσταση του υλικού.

Η περιεχόμενη υγρασία της βιομάζας ορίζεται ως η ποσότητα του νερού στο υλικό, εκφρασμένη ως ποσοστό βάρους του υλικού. Κατά την διάρκεια της αεριοποίησης είναι επιθυμητό να έχουμε ξηρό υλικό γεγονός το οποίο θα μας δώσει καλύτερη ποιότητα αερίου. Καλύτερη ποιότητα αερίου επιτυγχάνεται σε όσο το δυνατόν υψηλότερες θερμοκρασίες, κάτι το οποίο δεν ευνοείται όταν υπάρχει φυσικά υψηλό ποσοστό υγρασίας. Επιπλέον αυξημένη υγρασία οδηγεί σε αύξηση και του ποσοστού της στάχτης. Η ξήρανση της πρώτης ύλης μπορεί να γίνει με φυσικό τρόπο, δηλαδή με έκθεση αυτής στον ήλιο. Παρά το γεγονός ότι η μέθοδος αυτή είναι προσιτή από οικονομικής άποψης, απαιτεί μεγάλο χρονικό διάστημα και επηρεάζεται από τις εκάστοτε κλιματικές αλλαγές. Η ξήρανση με μη φυσικούς τρόπους είναι πιο αποτελεσματική και πολλές φορές η απώλεια θερμότητας από μια λειτουργούσα μηχανή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη ξήρανση της πρώτης ύλης.

Το παραγόμενο ποσό τέφρας συνδέεται με τα περιεχόμενα στη βιομάζα ανόργανα συστατικά. Ουσιαστικά είναι τα ανόργανα οξείδια τα οποία παραμένουν, ακόμα και μετά τη πλήρη καύση της πρώτης ύλης. Το ποσοστό αυτής της τέφρας ποικίλει ανάμεσα στις διάφορες πηγές βιομάζας και μπορεί να κυμαίνεται από 0.1% για το ξύλο έως και 15% για κάποια προϊόντα αγροκαλλιεργειών. Η ύπαρξη της τέφρας επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τον σχεδιασμό του αντιδραστήρα και ειδικά ότι

έχει να κάνει με τα συστήματα απομάκρυνσης της τέφρας. Η απομάκρυνση της τέφρας είναι απαραίτητη, αφού η τήξη της μπορεί να προκαλέσει φράξιμο τμημάτων του αντιδραστήρα με συνέπεια την κακή λειτουργία αυτών. Για τον λόγο αυτό η χημική σύσταση της τέφρας είναι επίσης μια σημαντική παράμετρος, αφού είναι αλληλένδετη με το σημείο τήξης.

Η τέφρα η οποία απομένει από την αεριοποίηση της βιομάζας διακρίνεται από ενδιαφέρουσες ιδιότητες και σημαντικές διαφορές συγκρινόμενη με την τέφρα η οποία προκύπτει από άλλες διαδικασίες. Έτσι σε σχέση με την αυτήν η οποία λαμβάνεται από την αεριοποίηση του ορυκτού άνθρακα παρατηρούμε ότι ως ποσότητα είναι πολύ μικρότερη, ενώ η περιεκτικότητα σε θείο είναι πολύ λιγότερη συγκρινόμενη με αυτήν η οποία προκύπτει από τα περισσότερα ορυκτά καύσιμα. Επιπλέον ενώ η τέφρα από άνθρακα μπορεί να περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων, αυτή η οποία προέρχεται από τη βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ενισχυτικό του εδάφους αποδίδοντας σε αυτό μία σειρά χρήσιμων θρεπτικών συστατικών τα οποία είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη φυτών και καλλιεργειών.

Η στοιχειακή σύσταση της βιομάζας επηρεάζει την σύσταση των αερίων τα οποία παράγονται γεγονός το οποίο συνδέεται με τη θερμογόνο ισχύς τους αλλά και τα επίπεδα των εκλυόμενων ρύπων. Για τη βιομάζα τα επίπεδα θειούχων και αζωτούχων ενώσεων, οι οποίες είναι συνήθως επιβαρυντικές για το περιβάλλον, βρίσκονται συγκριτικά χαμηλά αφού και η περιεκτικότητα της βιομάζας σε άζωτο και θείο είναι σε γενικές γραμμές χαμηλή.

Το ειδικό βάρος της πρώτης ύλης μπορεί να διαφέρει τα μέγιστα ανάμεσα στους διάφορους τύπους βιομάζας. Μαζί με την εκλυόμενη θερμότητα καθορίζει την ενεργειακή σημασία της πρώτης ύλης. Βιομάζα με χαμηλή πυκνότητα μπορεί να είναι οικονομικά ασύμφορη στη διακίνηση και αποθήκευσή της. Επιπλέον και κατά την διαδικασία της αεριοποίησης, η χαμηλή πυκνότητα υλικού δημιουργεί προβλήματα ομαλής λειτουργίας και απόδοσης αφού σε μια τέτοια περίπτωση υπάρχει υψηλό ποσοστό κενού όγκου ο οποίος μπορεί να οδηγήσει σε ατελή μετατροπή της πρώτης ύλης. Η πυκνότητα του υλικού σε έναν αεριοποιητή μπορεί να κυμαίνεται από 100-1000 Kg/m<sup>3</sup> ανάλογα με την πρώτη ύλη και σχετίζεται και με τον τρόπο με τον οποίο αυτή παρέχεται.

Το ποσοστό των πτητικών προϊόντων έχει θεμελιώδη επίδραση στην παραγωγή πισσώδους υλικού στον αεριοποιητή. Ανάλογα με τον τρόπο σχεδίασης ενός αερι-



οποιοιδήποτε πτητικά υλικά απομακρύνονται σε χαμηλές θερμοκρασίες ή περνούν μέσα από μια ιδιαίτερα θερμή οξειδωτική περιοχή όπου υπόκεινται σε θερμική μετατροπή (cracking). Σε γενικές γραμμές το ποσοστό των πτητικών συστατικών της βιομάζας κυμαίνεται από 50-80%.

Στο σημείο αυτό είναι καλό να αναφερθούμε στο μέγεθος το οποίο μπορεί να έχει η πρώτη ύλη και το οποίο εξαρτάται από τον χρησιμοποιούμενο τύπο αεροποιητή. Για αεροποιητές μικρού μεγέθους σταθερής κλίνης, ο τεμαχισμός του υλικού, ειδικά όταν αυτό είναι ξύλο, κρίνεται απαραίτητος. Για εφαρμογές μεγαλύτερης κλίμακας και ειδικά σε περίπτωση αντιδραστήρα σταθερής κλίνης η μορφοποίηση του ξύλου σε σχήμα κυκλικό μικρής διαμέτρου αποτελεί την συνήθη επιλογή. Αυτή η μορφοποίηση της πρώτης ύλης επιτυγχάνεται με ειδικά μηχανήματα, όπως θραυστήρες και σφαιρόμυλοι. Υπάρχουν πολλές περιπτώσεις όπου είναι απαραίτητη η συμπύκνωση του υλικού. Οι λόγοι οι οποίοι επιβάλλουν μια τέτοια διαδικασία αφορούν περιορισμό του κόστους μεταφοράς, ευκολία στην αποθήκευση και στον χειρισμό αλλά και διευκόλυνση των διαδικασιών στον αεροποιητή.

## 7. ΚΑΥΣΙΜΑ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ

Από τα προηγούμενα κεφάλαια έχουν ήδη τονισθεί τα πολλαπλά οφέλη τα οποία προκύπτουν από την ανάπτυξη μεθοδολογιών οι οποίες αποσκοπούν στην εκμετάλλευση της βιομάζας. Τα βιοκαύσιμα τα οποία παράγονται και τα οποία μπορεί να είναι σε στερεή, υγρή, ή αέρια κατάσταση έχουν ως στόχο να αντικαταστήσουν “παραδοσιακού τύπου” καύσιμα όπως η βενζίνη και το ντίζελ. Μια σειρά προϊόντων όπως για παράδειγμα η αιθανόλη, το βιοντίζελ, το βιοαέριο, διάφορα οξυγονούχα καύσιμα (MTBE, ETBE) υδρογόνο βρίσκουν ήδη εφαρμογή στη παραγωγή ενέργειας.

Στις παραγράφους οι οποίες ακολουθούν, παρουσιάζονται κατά κατηγορία τα σημαντικότερα από τα βιοκαύσιμα τα οποία χρησιμοποιούμε σήμερα.

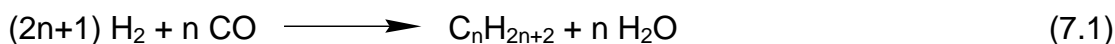
## 7.1 ΑΕΡΙΑ ΚΑΥΣΙΜΑ

Η τεχνολογία για την παρασκευή αερίων καυσίμων περιλαμβάνει κατά κύριο λόγο δύο διεργασίες, αυτές της *αεριοποίησης* και της *ζύμωσης*. Από την πρώτη διαδικασία λαμβάνουμε *αέριο σύνθεσης* ενώ από την δεύτερη *βιοαέριο*. Παρά το ότι στον ορισμό των αερίων καυσίμων μπορεί να περιληφθούν υδρογονάνθρακες με χαμηλό σημείο ζέσεως (όπως για παράδειγμα το πεντάνιο), το γεγονός ότι τέτοια καύσιμα χρησιμοποιούνται κυρίως στην υγροποιημένη τους μορφή τα εκτοπίζει από το αντικείμενο το οποίο εξετάζεται στην παρούσα ενότητα. Επιπλέον με δεδομένο το ότι το παραγόμενο υδρογόνο παραλαμβάνεται κατά κύριο λόγο μέσα από τις διαδικασίες σχηματισμού του αερίου σύνθεσης, η εξέταση του αυτόνομα ως αέριο βιοκαύσιμο κρίνεται περιττή. Θα πρέπει βέβαια να επισημανθεί ότι η παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση φυκιών και βακτηρίων τα οποία έχουν γενετικώς τροποποιηθεί προκειμένου να παράγουν υδρογόνο. Εντούτοις προβλήματα τα οποία σχετίζονται με μη συνεχή παραγωγή, χαμηλή απόδοση και δυσκολία στην κατασκευή συστημάτων συλλογής του υδρογόνου με χαμηλο κόστος, περιορίζει στη παρούσα φάση το ενδιαφέρον για μια τέτοια διαδικασία.

### 7.1.1. Αέριο Σύνθεσης

Στο κεφάλαιο 6 έχουμε αναφερθεί εκτενώς στις θερμοχημικές μετατροπές της βιομάζας και αυτό το οποίο είναι σαφές είναι η δυνατότητα παραλαβής αερίου σύνθεσης ειδικά μέσα από την διαδικασία της αεριοποίησης. Αν και το αέριο σύνθεσης μπορεί να αποτελέσει από μόνο του αέριο καύσιμο η σημασία του πολλαπλασιάζεται από το γεγονός ότι αποτελεί εξαιρετικά σημαντικό ενδιάμεσο για την παραλαβή και άλλων προϊόντων. Ανάμεσα σε αυτά εξέχουσα θέση κατέχουν τα συνθετικά καύσιμα (υδρογονάνθρακες) και ειδικότερα αυτά τα οποία βρίσκονται σε υγρή μορφή. Η διαδικασία η οποία περιγράφει την παραπάνω μετατροπή είναι γνωστή ως αντίδραση Fischer – Tropsch και ανακαλύφθηκε από τους γερμανούς ερευνητές Franz Fischer και Hanz Tropsch στη δεκαετία του 1920. Η μέθοδος αυτή

χρησιμοποιήθηκε έχοντας ως πρώτη ύλη τον άνθρακα με σκοπό να εξυπηρετήσει τις ενεργειακές ανάγκες της Γερμανίας η οποία δεν είχε πρόσβαση σε πετρελαϊκές πηγές. Η αντίδραση η οποία περιγράφει την παραπάνω μετατροπή περιγράφεται από την εξίσωση η οποία ακολουθεί και θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν ότι για την ολοκλήρωση της απαιτείται η χρήση καταλυτών οι κυριότεροι εκ των οποίων έχουν ως βάση το σίδηρο ή το κοβάλτιο.



Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η λειτουργία των μονάδων Fischer – Tropsch συνοδεύεται από υψηλό κόστος και είναι οικονομικά συμφέρουσα μόνο όταν η τιμή του πετρελαίου είναι υψηλή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να χρησιμοποιούν πλέον πολύ λίγες εταιρείες τεχνολογίες υδροποίησης βασισμένες στη μέθοδο αυτή. Για παράδειγμα η Shell διατηρεί μία μονάδα στη Μαλαισία η οποία παράγει νηζέλ από φυσικό αέριο. Σε αυτόν ακριβώς τον τομέα η βιομάζα με το ανανεώσιμο του χαρακτήρα της μπορεί να αποτελέσει μια οικονομικά συμφέρουσα επιλογή, προκειμένου να εφαρμοσθεί επιτυχώς η παραπάνω διαδικασία.

Για την χρησιμοποίηση βέβαια αυτού του αερίου σύνθεσης σε τέτοιες διαδικασίες, θα πρέπει να λάβουμε υπ' όψιν τη σύσταση του, αφού αυτό το οποίο πρώτιστα μας ενδιαφέρει είναι η μεγιστοποίηση της ποσότητας του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα. Η παρουσία άλλων υδρογονανθράκων καθώς και αδρανών συστατικών θα πρέπει όσο το δυνατόν να αποφεύγονται.

Για τον σκοπό αυτό ακολουθούνται μια σειρά διαδικασιών κατά τις οποίες τυχόν υπάρχοντες υδρογονάνθρακες ανάγονται μέσω καταλυτικών αντιδράσεων προς μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Το γεγονός βέβαια της προσθήκης στη διαδικασία της αεριοποίησης μιας επιπλέον διεργασίας όπως αυτής του μετασχηματισμού των υδρογονανθράκων αυξάνει κατά πολύ το συνολικό κόστος παραγωγής.

Επίσης στις περιπτώσεις όπου η αεριοποίηση πραγματοποιείται με αέρα θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν η απομάκρυνση του αζώτου, καθώς τυχόν παρουσία του επηρεάζει την διαδικασία μετατροπής και παραλαβής υγρών καυσίμων. Με δεδομένο ότι, οι μέθοδοι υδροποίησης του αζώτου χαρακτηρίζονται ως εξαιρετικά ενεργοβόρες διαδικασίες δεν είναι παράξενο το γεγονός της χρησιμοποίησης οξυγόνου με καθαρότητα μάλιστα μεγαλύτερη του 95%. Έτσι παρά το υψηλό κόστος

του οξυγόνου η μέθοδος αυτή συγκρινόμενη με την χρησιμοποίηση αέρα παρουσιάζεται ως οικονομικά προσιότερη.

Τέλος ειδική μέριμνα πρέπει να λαμβάνεται για την περίπτωση ύπαρξης στη βιομάζα άλλων συστατικών, τα οποία μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό ανεπιθύμητων προϊόντων. Η συνηθέστερη προσέγγιση στη περίπτωση αυτή είναι η αύξηση της θερμοκρασίας στον αεριοποιητή, η οποία συνδυάζεται πολλές φορές με μικρό χρόνο παραμονής της πρώτης ύλης στον αεριοποιητή. Σε αυτή βέβαια την περίπτωση το μέγεθος της πρώτης ύλης θα πρέπει να είναι εξαιρετικά μικρό, προκειμένου να επιτευχθεί ταχύτητα η πλήρη αεριοποίηση.

Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω μπορούμε να καταλήξουμε στο γενικό συμπέρασμα ότι για την όσο το δυνατόν ευρύτερη χρησιμοποίηση του συνθετικού αερίου το οποίο προέρχεται από την βιομάζα θα πρέπει να μεγιστοποιηθεί και η περιεκτικότητα αυτής σε άνθρακα και υδρογόνο από την θερμοχημική μετατροπή των οποίων λαμβάνεται εξάλλου και το αέριο σύνθεσης.

### 7.1.2 Βιοαέριο

Το βιοαέριο αποτελεί μια καθαρή και ανανεώσιμη πηγή ενέργειας με σημαντικότερα συστατικά του το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) αλλά και το υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Στον Πίν. 7.1 ο οποίος ακολουθεί παρουσιάζονται τόσο τα συστατικά του βιοαερίου όσο και οι σημαντικότερες από τις φυσικές του ιδιότητες [Anunhputtikui and Rodtog 2004].

**Πίνακας 7.1:** Σύσταση και φυσικές ιδιότητες του βιοαερίου

Συστατικά/ιδιότητες	
Μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ )	55-65 % v/v
Διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ )	35-45 % v/v
Υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ )	0-1 % v/v
Άζωτο ( $\text{N}_2$ )	0-3 % v/v
Υδρογόνο ( $\text{H}_2$ )	0-1 % v/v
Όξυγόνο ( $\text{O}_2$ )	0-2 % v/v
Αμμωνία ( $\text{NH}_3$ )	0-1 % v/v
Πυκνότητα	1.2 $\text{kg/m}^3$

Θερμογόνος Ισχύς	5.0-7.5 kWh/m <sup>3</sup>
Σημείο Ανάφλεξης	700 °C

Το βιοαέριο μπορεί ν'αποτελέσει μια εξαιρετική εναλλακτική επιλογή έναντι των ορυκτών καυσίμων, τα οποία τις περισσότερες φορές συνδέονται με οικολογική επιβάρυνση [Santosh et al 2004]. Αυτό γιατί η ύπαρξη μεθανίου σε εξαιρετικά μεγάλο ποσοστό το καθιστά μια πολύτιμη πηγή ενέργειας εξίσου σημαντική με το φυσικό αέριο. Αν αναλογιστούμε μάλιστα ότι το φυσικό αέριο αποτελείται από μεθάνιο σε ποσοστό 90-95% τότε το βιοαέριο μπορεί να θεωρηθεί ως φυσικό αέριο χαμηλότερης καθαρότητας [Speight 2007].

Η σύσταση του βιοαερίου αποτελεί μια ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο, βάση της οποίας επιλέγονται τα συστήματα καθαρισμού της πρώτης ύλης. Στόχος αυτών των συστημάτων είναι η απομάκρυνση των προσμίξεων όπως οι θειούχες ενώσεις, το διοξείδιο του άνθρακα, αλλά της ποσότητας του νερού το οποίο περιέχεται. Είναι χαρακτηριστικό ότι η ύπαρξη υδροθείου αλλά και γενικότερα θειούχων ενώσεων έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία σημαντικής φθορά τόσο στο σύστημα σωληνώσεων όσο και σε αυτό της καύσης, ενώ ο σχηματισμός (κατά την καύση) διοξειδίου του θείου (SO<sub>2</sub>) επιβαρύνει την ατμόσφαιρα αφού αποτελεί σημαντικό ρύπο και θεωρείται εκ των βασικών συντελεστών της εμφάνισης του φαινομένου της όξινης βροχής. Η απομάκρυνση του υδροθείου μπορεί να πραγματοποιηθεί με μια σειρά διαδικασιών από τις οποίες η πιο σημαντική περιλαμβάνει την απορρόφηση του από διαλύματα αμινών (μέθοδος Girdler). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται η μονοαιθανολαμίνη (MEA) και η διαιθανολαμίνη (DEA) οι οποίες αναγεννιούνται και ανακυκλώνονται. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι εκτός αυτής της απορρόφησης με χημικό τρόπο υπάρχει και η απορρόφηση με φυσικές μεθόδους χρησιμοποιώντας μεθανόλη αιθέρες ή γλυκόλη. Γενικότερα στη διάθεση μας υπάρχουν περισσότερες από τριάντα τεχνικές για την απομάκρυνση τέτοιων προσμίξεων, οι οποίες έχουν αναπτυχτεί από την τεχνολογία κατεργασίας του φυσικού αερίου αλλά και του πετρελαίου. Όσον αφορά δε την ύπαρξη διοξειδίου του άνθρακα θα πρέπει να πούμε ότι η παρουσία του προκαλεί σημαντικά προβλήματα στην υγροποίηση του βιοαερίου ενώ μειώνει σημαντικά τη θερμογόνο δύναμη του. Μετά από όλα αυτά είναι προφανές ότι η χρησιμοποίηση τέτοιων διαδικασιών είναι απαραίτητη προκειμένου να λάβουμε καύσιμο με επιθυμητά χαρακτηριστικά.

Η παραγωγή βιοαερίου έχει εφαρμοσθεί με ιδιαίτερη επιτυχία από πηγές όπως αστικά και αγροτοκτηνοτροφικά απόβλητα καθώς και από οργανικά βιομηχανικά απόβλητα [Hartmann and Ahring 2005]. Η πιο απλή πρωτογενής πηγή η οποία παρέχει σε ιδιαίτερα μεγάλο ποσοστό τους μικροοργανισμούς οι οποίοι είναι απαραίτητοι για την αποικοδόμηση της βιομάζας είναι λίπασμα ζωικής προέλευσης το οποίο μπορεί να προέλθει από κτηνοτροφικές δραστηριότητες [Nielsen et al, 2007]. Σε γενικές γραμμές το βιοαέριο παράγεται από την δράση των μικροοργανισμών που περιέχονται στο ζωικής προέλευσης λίπασμα. Οι εν λόγω μικροοργανισμοί σε υδάτινο περιβάλλον και υπό συνθήκες ανάμιξης σε θερμαινόμενο αεροστεγές χώρο οδηγούν στην αναερόβια χώνευση του υλικού και στην τελική παραγωγή του βιοαερίου.

Ο πιο συνηθισμένος χώρος από τον οποίο μπορούμε να παράγουμε βιοαέριο είναι από τους χώρους ταφής των στερεών αστικών αποβλήτων τα οποία σε ένα ποσοστό της τάξης του 65% περιέχουν βιοαποικοδομήσιμα οργανικά συστατικά [Faaij 2006]. Η αποικοδόμηση αυτών των συστατικών μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή βιοαερίου. Ο τρόπος με τον οποίο πραγματοποιείται η παραπάνω διαδικασία περιλαμβάνει την αρχική αποσύνθεση του υλικού η οποία λόγω του εγκλωβισμένου αέρα πραγματοποιείται κάτω από αερόβιες συνθήκες. Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι ο σχηματισμός του διοξειδίου του άνθρακα. Μετά την γρήγορη αυτή κατανάλωση του οξυγόνου και έξι έως δεκαέξι μήνες μετά την ταφή των απορριμμάτων αρχίζει η αναερόβια χώνευση η οποία οδηγεί στην παραλαβή του βιοαερίου η παραγωγή του οποίου σταθεροποιείται σε ενάμιση έως δύο χρόνια. Αυτό το οποίο θα πρέπει να τονισθεί είναι το γεγονός της χαμηλής πίεσης του βιοαερίου πράγμα το οποίο σημαίνει ότι κατά την διαδρομή του μεθανίου προς την επιφάνεια είναι υπαρκτός ο κίνδυνος εγκλωβισμού του, μαζί με άλλα αέρια, σε διάφορους σχηματιζόμενους θύλακες. Για τον λόγο αυτό πολλές φορές απαιτείται άντληση του αερίου, προσέχοντας ώστε να είναι όσο το δυνατόν πιο ήπια προκειμένου η εισαγωγή αέρα να μην προκαλέσει εκρηκτικά μείγματα αλλά και να μην μειωθεί η θερμογόνο ισχύς του καυσίμου. Οι νέοι χώροι παραγωγής βιοαερίου χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη κάθετων αλλά και οριζόντιων σωλήνων οι οποίοι διευκολύνουν στο μέγιστο δυνατό την παραλαβή του βιοαερίου που γίνεται από την αρχή της εκμετάλλευσης. Υπολογίζεται ότι τα απορρίμματα μπορούν να δώσουν συνολικά από 180-400 m<sup>3</sup> μεθανίου ανά τόνο απορριμμάτων από τα οποία το 50% περίπου λαμβάνεται κατά τα πρώτα 20 χρόνια, ενώ η παραγωγή φαίνεται να ολοκληρώνεται

σε 90 περίπου χρόνια. Το αέριο το οποίο παράγεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επιτόπια καύση και παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος ή να ενσωματωθεί σε δίκτυο φυσικού αερίου έχοντας φυσικά πρώτα καθαρισθεί από προσμίξεις (όπως το υδρόθειο) και έχοντας απομακρύνει το διοξείδιο του άνθρακα το οποίο υπάρχει.

Τα κέρδη από την παραγωγή ενέργειας από τα απόβλητα είναι προφανή. Αρχικά υλικά τα οποία δεν έχουν καμία πλέον αξία γίνονται πηγές ενεργειακού κέρδους. Επιπλέον η δέσμευση του μεθανίου το οποίο παράγεται εμποδίζει την σταδιακή απελευθέρωση του στην ατμόσφαιρα και την δημιουργία ενός φαινομένου θερμοκηπίου οφειλόμενο αυτή τη φορά στο μεθάνιο και το οποίο μπορεί να έχει την ίδια ή και μεγαλύτερη επίδραση στο περιβάλλον του πλανήτη μας με αυτήν την οποία προκαλούν οι ρύποι από το διοξείδιο του άνθρακα.

## **7.2 ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΥΣΙΜΑ**

Σαν στερεά καύσιμα ορίζονται τα καύσιμα τα οποία σε θερμοκρασία δωματίου είναι σε στερεή μορφή και παραμένουν σε αυτήν μετά από θέρμανση σε μέση θερμοκρασία. Σε αυτήν τη κατηγορία απαντώνται κατά κύριο λόγο το ξύλο και ο ξυλάνθρακας, ο οποίος προκύπτει μετά από πυρόλυση του ξύλου.

Η πιο κοινή χρήση αυτών των καυσίμων είναι η οικιακή ενώ χρησιμοποιούνται επίσης και για θερμοαντικούς σκοπούς. Σε αυτό το επίπεδο η ενεργειακή αξιοποίηση α των συγκεκριμένων υλικών επιτυγχάνεται κατά κύριο λόγο με την καύση τους, από την οποία εκμεταλλευόμαστε συνήθως το 10 έως 40 % της θερμογόνου ισχύος.

Αναλυτικότερη περιγραφή για τις εφαρμογές του ξύλου και του ξυλάνθρακα στη παραγωγή ενέργειας, καθώς και τα προϊόντα τα οποία λαμβάνονται παραθέτονται στο κεφάλαιο το οποίο ακολουθεί.

## **7.3 ΥΓΡΑ ΚΑΥΣΙΜΑ**

Με τον όρο υγρά καύσιμα χαρακτηρίζουμε εκείνα τα οποία έχουν τη δυνατότητα ευχερούς ροής σε θερμοκρασία δωματίου. Βέβαια κατά σύμβαση μπορούμε να θεωρήσουμε ως υγρά καύσιμα και αυτά τα οποία ενώ σε μια μέση

θερμοκρασία παρουσιάζουν δυσχέρεια στη ροή, σε αύξηση της θερμοκρασίας μπορούν να ρέουν κανονικά. Κάτω από αυτό το πρίσμα τα υγρά βιοκαύσιμα, τα οποία κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούμε, είναι οι αλκοόλες, το βιοντίζελ ενώ και το υγρό κλάσμα το οποίο προκύπτει από την πυρόλυση της βιομάζας και περιέχει υδρογονάνθρακες, μεθανόλη ακετόνη, μπορεί μετά από καθαρισμό να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Στις παραγράφους οι οποίοι ακολουθούν παρουσιάζονται κατά κύριο λόγο οι αλκοόλες, ενώ για το βιοντίζελ θα γίνει εκτενής αναφορά στην παράγραφο 7.3.3, στο κεφάλαιο 11 αλλά και στο προσάρτημα τα οποία παραθέτονται παρακάτω. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η παραγωγή και χρησιμοποίησή των υγρών βιοκαυσίμων τόσο για οικονομικούς λόγους όσο και για λόγους προστασίας του περιβάλλοντος ενθαρρύνεται από την Ευρωπαϊκή Ένωση η οποία προβλέπει την υποχρεωτική χρήση τους σε όλο και αυξανόμενα ποσοστά κάτι το οποίο αναλύεται λεπτομερώς και στο κεφάλαιο 14.

### 7.3.1 Αλκοόλες

Οι αλκοόλες είναι οξυγονωμένα καύσιμα τα οποία περιέχουν ένα ή περισσότερα άτομα οξυγόνου γεγονός το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της θερμότητας καύσης [Minteer 2006 ]. Εξετάζοντας τα απλούστερα μέλη της οικογένειας των αλκοολών θα μπορούσαμε να πούμε ότι τόσο η μεθανόλη (CH<sub>3</sub>OH), και η αιθανόλη (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) όσο και η προπανόλη (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) και η βουτανόλη (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH) μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν καύσιμα. Εντούτοις για τεχνικούς και οικονομικούς λόγους μόνο η μεθανόλη και η αιθανόλη μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μηχανές εσωτερικής καύσης [Bala 2005]. Οι χαρακτηριστικές φυσικές ιδιότητες διαφόρων υγρών καυσίμων παρουσιάζονται στον Πίν. 7.2 ο οποίος ακολουθεί.

**Πίνακας 7.2** Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υγρών καυσίμων

		Χημικός Τύπος	Ενεργειακό Περιεχόμενο, MJ/l	Πυκνότητα Kg/L	Αριθμός Οκτανίου	Αριθμός Κετανίου
1.	Πετρέλαιο	C4-C12	31.2-32.2	0.72-0.77	90-95	-
2.	Ντήζελ	C15-C20	35.5-36.0	0.82-0.84	-	45-53
3.	Βιοντήζελ	C12-C20	33.1-34.1	0.77-0.78	-	70-80



4.	Μεθανόλη	CH <sub>3</sub> OH	15.4-15.6	0.79	105	5
5.	Αιθανόλη	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		0.80	108	-
6.	Διμεθυλοαιθέρας	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	18.2-19.3	0.66-0.67		55-60
7.	Υδρογόνο	H <sub>2</sub>	8.9	0.074	106	

Η αιθανόλη (ή διαφορετικά αιθυλική αλκοόλη) εκτός των λοιπών χαρακτηριστικών ιδιοτήτων της είναι γνωστή και ως καύσιμο το οποίο αναφέρεται ως βιοαιθανόλη. Έχει χαρακτηριστική έντονη οσμή ενώ σαν υγρό είναι άχροο και διαυγές. Κατά κύριο λόγο η τεχνολογία που χρησιμοποιείται περιλαμβάνει διαδικασίες ζύμωσης υδατανθράκων οι οποίοι προέρχονται από καλαμπόκι [Nichols et al 2006]. Συγκρινόμενη με άλλα βιοκαύσιμα η αιθανόλη μαζί με το βιοντίζελ φαίνεται ότι αποτελούν τις πιο αξιόπιστες επιλογές τουλάχιστον όσον αφορά την χρήση τους ως καύσιμα σε μέσα μεταφοράς. Το κύριο πλεονέκτημα της αιθανόλης είναι ότι μπορεί να αναμιχθεί με χαρακτηριστική ευκολία με το πετρέλαιο οπότε και χρησιμοποιούνται χωρίς διαφοροποίηση τα υπάρχοντα συστήματα παροχής. Ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα της βιοαιθανόλης είναι ότι αναμιγνύεται με το πετρέλαιο σε χαμηλή συγκέντρωση ήτοι 10% βιοαιθανόλη και 90% πετρέλαιο χωρίς ο κινητήρας του αυτοκινήτου να χρειάζεται καμιά τροποποίηση.

Η αιθανόλη μπορεί να αναμιχθεί με την βενζίνη δημιουργώντας ένα μείγμα το οποίο πολλές φορές αναφέρεται ως E85 πράγμα το οποίο σημαίνει 85% αιθανόλη και 15% βενζίνη. Μείγματα αιθανόλης βενζίνης όχι μόνο τύπου E85 αλλά πολύ υψηλότερα (όπως E95 ή ακόμα και καθαρή βιοαιθανόλη E100) χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στην Βραζιλία. Η βενζίνη με αιθανόλη λέγεται gasohol στις ΗΠΑ και gasoline type C στην Βραζιλία. Στις υπόλοιπες χώρες είναι πιο διαδεδομένη η χρήση μείγματος αιθανόλης βενζίνης 20% (το οποίο είναι γνωστό ως E20) οπότε και δεν απαιτούνται μετατροπές στο κινητήρα. Γενικά μετατροπές του κινητήρα δεν απαιτούνται σε μείγματα αιθανόλης βενζίνης στα οποία η αιθανόλη είναι μέχρι 30%. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αιθανόλη δεν είναι εύκολα αναμίξιμη με το Diesel και χρειάζεται ειδική κατεργασία με την χρήση γαλακτωματοποιητών χωρίς όμως να έχουμε εγγυημένα αποτελέσματα. Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζονται χαρακτηριστικοί τύποι οχημάτων οι οποίοι χρησιμοποιούν τα συγκεκριμένα βιοκαύσιμα. Έτσι στην Εικ. 7.1 παρουσιάζεται το Volvo FlexiFuel S-40 το οποίο αποτέλεσε το 2005 το πρώτο αυτοκίνητο της Σουηδικής αυτοκινητοβιομηχανίας το

οποίο χρησιμοποίησε ως καύσιμο κίνησης E85. Το συγκεκριμένο αυτοκίνητο προσφέρεται ήδη στην Ευρωπαϊκή αγορά.



**Εικόνα 7.1.** Volvo FlexiFuel S40.

Στην Εικ. 7.2 η οποία ακολουθεί παρουσιάζεται δοκιμαστικό λεωφορείο στο Σάο Πάολο της Βραζιλίας το οποίο κινείται χρησιμοποιώντας ως καύσιμο αιθανόλη 95%, δηλαδή E95.



**Εικόνα 7.2.** Δοκιμαστικό λεωφορείο που λειτουργεί με E95 στο Sao Paolo της Βραζιλίας

Η αιθανόλη συγκρινόμενη με την βενζίνη έχει υψηλότερο βαθμό οκτανίων (108) και μεγαλύτερα όρια αναφλεξιμότητας. Αυτές οι ιδιότητες επιτρέπουν υψηλότερο λόγο συμπίεστικότητας, και μικρότερο χρόνο έναρξης καύσης γεγονός το οποίο της επιτρέπει θεωρητικά να πλεονεκτεί έναντι της βενζίνης σε μία μηχανή εσωτερικής καύσης. Από την άλλη πλευρά όμως παρουσιάζει και μειονεκτήματα χαρακτηριστικότερα των οποίων είναι: **α)** η χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα έναντι της βενζίνης. Ας σημειωθεί ότι η αιθανόλη έχει 37% λιγότερη ενέργεια και η μεθανόλη 55%. Ως εκ τούτου για την παραγωγή του ίδιου έργου απαιτείται πρόσθετη ποσότητα καυσίμου. **β)** τα ισχυρά διαβρωτικά χαρακτηριστικά της πράγμα το οποίο δημιουργεί προ-βλήματα σε κλασσικούς κινητήρες. Στους σύγχρονους κινητήρες τα πλαστικά και

μεταλλικά μέρη τα οποία καταστρέφονταν από τις αλκοόλες έχουν αντικατασταθεί και το πρόβλημα αυτό έχει περιοριστεί. γ) ο χαμηλός αριθμός κετανίου σε σχέση με την βενζίνη γεγονός το οποίο κάνει πιο δύσκολη την αυτοανάφλεξη της. Συνέπεια αυτού είναι η χρήση της σε πετρελαιοκινητήρες να είναι προβληματική και να απαιτείται η χρησιμοποίηση προσθέτων. δ) η δυνατότητα εύκολης ανάμιξης με το νερό η οποία δημιουργεί επίσης προβλήματα αφού αν η αιθανόλη περιέχει νερό σε ποσοστό μεγαλύτερο του 1% υπάρχει σοβαρός κίνδυνος δημιουργίας φάσεων. Ο σχηματισμός αυτός προκαλεί αυξημένη διάβρωση του κινητήρα η οποία οφείλεται στα παραγόμενα κατά την καύση οξέα (μυρμηκικό και οξικό). Συνήθως αυτή η διάβρωση μπορεί να αποφευχθεί με την χρήση ειδικού επιστρώματος στον κύλινδρο ή με την χρήση λιπαντικών και ε) η τοξικότητά της έναντι του οικοσυστήματος

Η αιθανόλη η οποία προέρχεται από πηγές κελλουλόζης (όπως αγροτικά υπολείμματα ή ξυλεία) παρασκευάζεται έχοντας αρχικά παραλάβει τους υδρογονάνθρακες μέσα από διεργασίες οι οποίες περιλαμβάνουν υδρόλυση της αρχικής πρώτης ύλης. Ακολουθεί η ζύμωση των σακχάρων και η παραλαβή του βιοκαυσίμου.

Η παραπάνω διαδικασία παρουσιάζει σημαντικά προβλήματα γιατί όπως έχουμε δει στο κεφάλαιο 5 η υδρόλυση της κυτταρίνης είναι σχετικά δύσκολη και τα οξέα τα οποία χρησιμοποιούνται για αυτή την υδρόλυση εμποδίζουν την βιοχημική παραγωγή. Περιγράφοντας λίγο πιο αναλυτικά αυτήν την υδρόλυση μπορούμε να πούμε ότι μία διαδικασία πραγματοποίησής της περιλαμβάνει την επίδραση αραιών οξέων (όπως 1% θειικό οξύ) σε θερμοκρασία 250 °C και αυξημένη πίεση. Κάτω από αυτές τις συνθήκες η αντίδραση ολοκληρώνεται εντός ελαχίστου χρόνου (περίπου 1-2 λεπτών) και συνοδεύεται με απόδοση της τάξης του 50%. Το γεγονός όμως της χρησιμοποίησης αυξημένης πίεσης και θερμοκρασίας ανεβάζει κατά πολύ το λειτουργικό κόστος και ως μία εναλλακτική επιλογή προτείνεται η χρησιμοποίηση πυκνότερων ισχυρών οξέων (θειικό η υδροχλωρικό οξύ) σε χαμηλότερη θερμοκρασία και πίεση. Στην περίπτωση αυτή ο χρόνος αντίδρασης μπορεί να επιμηκυνθεί μέχρι και τέσσερις ώρες. Σε σχέση με την προηγούμενη μέθοδο πρέπει να λάβουμε υπόψη το γεγονός της εξουδετέρωσης, ή συμπύκνωσης και επανακυκλοφορίας του οξέος, διαδικασίες οι οποίες αυξάνουν και στη περίπτωση αυτή το κόστος λειτουργίας.

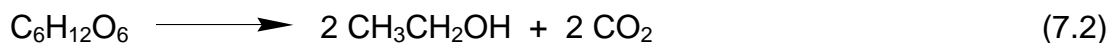
Η μεγαλύτερη όμως πρόκληση για την παραγωγή μεθανόλης, από πρώτες ύλες πλούσιες σε κελλουλόζη, συνίσταται στην χρήση ενζύμων τα οποία θα μπορέσουν να υδρολύσουν την κελλουλόζη. Στη παρούσα φάση χρησιμοποιείται το

ένζυμο κελλουλάση (που ήδη έχει εφαρμογή στον κλάδο της κλωστοϋφαντουργίας) το οποίο αντικαθιστά το θεϊικό οξύ στο στάδιο της υδρόλυσης. Η κελλουλάση μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε θερμοκρασίες 30-50 °C αποφεύγοντας με αυτόν τον τρόπο τυχόν αποικοδόμηση των σακχάρων. Επιπροσθέτως γίνεται προσπάθεια για την δυνατότητα ταυτόχρονης χρησιμοποίησης τόσο της κελλουλάσης όσο και των μικροοργανισμών, οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για την ζύμωση, έτσι ώστε αμέσως μετά τον σχηματισμό των σακχάρων να ακολουθεί η διαδικασία της ζύμωσης. Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούμε και στην ημικελλουλόζη η υδρόλυση της οποίας δίνει υδατάνθρακες με πέντε άτομα άνθρακα. Οι υδατάνθρακες αυτοί δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τις υπάρχουσες ζύμες και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται γενετικά τροποποιημένες, των οποίων όμως η απόδοση δεν είναι ικανοποιητική, καθιστώντας έτσι την όλη διαδικασία οικονομικά ασύμφορη.

Για να καταλάβουμε το μέγεθος του κέρδους από την επιτυχή χρησιμοποίηση υλικών από κελλουλόζη στη παραγωγή αιθανόλης αναφέρουμε το παράδειγμα υπολειμμάτων καλλιέργειας καλαμποκιού, τα οποία ανά ξηρό τόνο δίδουν 60-100 γαλόνια αιθανόλης γεγονός το οποίο μπορεί να οδηγήσει στη παραγωγή 7-12 δισεκατομμυρίων τόνων αιθανόλης ετησίως. Επίσης με την παραγωγή αιθανόλης από πηγές κελλουλόζης μιλάμε πλέον για βιοκαυσίμα δεύτερης γενιάς, αφού η κελλουλόζη δεν ενσωματώνεται στην διατροφική αλυσίδα.

Στον αντίποδα η βιοχημική παρασκευή της αιθανόλης γίνεται ευκολότερα με ζύμωση φυτών τα οποία περιέχουν σάκχαρα ή άμυλο. Τέτοια φυτά είναι τα ζαχαρότευτλα και το ζαχαροκάλαμο καθώς και οι καλλιέργειες πατάτας, καλαμποκιού, ή ρυζιού. Είναι προφανές ότι στην περίπτωση των ζαχαρότευτλων και των ζαχαροκάλαμων η ζύμωση γίνεται απευθείας δίδοντας αιθανόλη ενώ στην περίπτωση των καλλιεργειών οι οποίες χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη αμύλου η υδρόλυση δεν αντιμετωπίζει δυσκολίες.

Για την ζύμωση χρησιμοποιούνται ειδικοί μικροοργανισμοί με κυριότερο εκπρόσωπο τους ζακχαρομύκητες οι οποίοι μετατρέπουν τους υδατάνθρακες σε αιθανόλη και άλλα προϊόντα. Με βάση την εξίσωση (7.2) τα 100 γραμμάρια γλυκόζης δίνουν θεωρητικά 51.4 γραμμάρια αιθανόλης.



Επειδή όμως οι μικροοργανισμοί καταναλώνουν πάντα ένα ποσοστό από τους υδατάνθρακες η απόδοση δεν είναι ποτέ 100%.

Το τελικό στάδιο μετά την ζύμωση είναι η αφαίρεση του νερού η οποία επιτυγχάνεται με απόσταξη γεγονός το οποίο οδηγεί στη παραλαβή προϊόντος σύστασης 96% αιθανόλη και 4% νερό. Το μείγμα αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει σαν καύσιμη ύλη εντούτοις αν θέλαμε να το αναμίξουμε με βενζίνη θα πρέπει οπωσδήποτε να απομακρυνθεί το νερό. Η αιθανόλη στην περίπτωση αυτή πρέπει να έχει περιεκτικότητα μεγαλύτερη του 99.5%. Η διαδικασία η οποία επιλέγεται είναι συνήθως η προσρόφηση του νερού σε μοριακά κόσκινα (molecular sieves) η οποία έχει αντικαταστήσει την εκχύλιση με βενζόλιο, αφού το βενζόλιο χαρακτηρίζεται από ισχυρές καρκινογόνες ιδιότητες.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αιθανόλη μπορεί να παρασκευαστεί και συνθετικά με κυριότερες μεθόδους αυτήν της ενυδάτωσης του αιθυλενίου καθώς και αυτής της ενυδάτωσης του ακετυλενίου. Οι διαδικασίες οι οποίες ακολουθούνται δεν αναλύονται περαιτέρω αφού δεν εμπíπτουν στο άμεσο αντικείμενο της παρούσας εργασίας. Αν όμως συγκρίναμε το κόστος παρασκευής της αιθανόλης με βιοχημικές μεθόδους σε σχέση με την παραγωγή με καθαρά συνθετικές μεθόδους, θα παρατηρούσαμε ότι η εφαρμογή των συνθετικών μεθόδων μπορεί να συνοδευθεί από το μικρότερο κόστος παραγωγής ειδικά στη περίπτωση όπου χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη το αιθυλενιο, το οποίο ενυδατώνεται με την βοήθεια θειικού οξέος,.

Εκτός από την αιθανόλη και η μεθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μία εναλλακτική καύσιμη ύλη έχοντας ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Η μεθανόλη μάλιστα, στα πρώτα χρόνια του προηγούμενου αιώνα και πριν παρουσιασθεί η οικονομικά προσιτή για την εποχή εκείνη βενζίνη, αποτελούσε σύνηθες καύσιμο για την κίνηση μέσω μεταφοράς.

Η μεθανόλη όπως και πολλά άλλα χημικά προήλθαν αρχικά, από την θερμική επεξεργασία του ξύλου η οποία το 19<sup>ο</sup> και 20<sup>ο</sup> αιώνα πραγματοποιείτο με την διαδικασία της πυρόλυσης. Το 1923 για την εμπορική παραγωγή της μεθανόλης προτάθηκε καταλυτική διαδικασία, για την οποία χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη αέριο σύνθεσης. Αυτή η διαδικασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμα και σήμερα για την παραγωγή της μεθανόλης, με αέριο σύνθεσης το οποίο μπορεί να προέλθει πλέον όχι μόνο από την αεριοποίηση του άνθρακα αλλά και από την αεριοποίηση της βιομάζας. Εντούτοις η μέθοδος η οποία τα τελευταία χρόνια έχει επικρατήσει συνίσταται στο να λαμβάνουμε μεθανόλη με κατεργασία του φυσικού αερίου. Η

συγκεκριμένη διαδικασία προτιμάται όχι μόνο για λόγους κόστους αλλά και για λόγους απόδοσης.

Σε γενικές γραμμές η παραγωγή μεθανόλης από το φυσικό αέριο συνίσταται σε μια διαδικασία τριών σταδίων: **α)** το μεθάνιο το οποίο περιέχεται στο φυσικό αέριο μετατρέπεται με διαδικασίες μετασχηματισμού με ατμό προς μονοξειδίο του άνθρακα και υδρογόνο, **β)** το αέριο σύνθεσης το οποίο σχηματίζεται εμπλουτίζεται σε μονοξειδίο του άνθρακα και υδρογόνο, κάτι το οποίο επιτυγχάνεται με την απομάκρυνση των διαφόρων προσμίξεων όπως είναι το διοξείδιο του άνθρακα και οι θειούχες ενώσεις, **γ)** η σύνθεση της μεθανόλης πραγματοποιείται παρουσία καταλύτη (ο οποίος τις περισσότερες φορές είναι καταλύτης χαλκού-ψευδαργύρου) αλλά και μικρών ποσοτήτων διοξειδίου του άνθρακα σε μια αντίδραση στην οποία μετέχουν μονοξειδίο του άνθρακα υδρογόνο και ατμοί. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε αυξημένη θερμοκρασία (200-280 °C) και αυξημένη πίεση (50-100 atm). Η μεθανόλη η οποία λαμβάνεται από αυτή τη διαδικασία περιέχει νερό καθώς και μικρές προσμίξεις άλλων παραπροϊόντων. Ο πλήρης καθαρισμός της επιτυγχάνεται με πολλαπλή, πολλές φορές, απόσταξη. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η παραπάνω διαδικασία είναι μια διαδικασία ισορροπιών της οποίας η απόδοση μεγιστοποιείται με τη χρήση περίσσειας ποσότητας αντιδρώντων. Αυτή η περίσσεια όμως πρέπει να ανακυκλώνεται προκειμένου το λειτουργικό κόστος να παραμένει χαμηλό.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι όπως και για την αιθανόλη έχει αναφερθεί και χρησιμοποίηση βιοχημικών μεθόδων οι οποίες όμως δεν προσφέρουν στη περίπτωση αυτή ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αποτελέσματα.

Εξετάζοντας την μεθανόλη σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα και την βιοαιθανόλη παρατηρούμε ότι σαν αλκοόλη έχει υψηλή τιμή αριθμού οκτανίου (105) μεγαλύτερη από αυτήν της βενζίνης γεγονός το οποίο την κάνει ιδιαίτερα σημαντική για χρήση σε μια μηχανή Otto. Αυτή η υψηλή τιμή στο δείκτη οκτανίου δίνει την δυνατότητα στα οχήματα τα οποία χρησιμοποιούν μεθανόλη, να έχουν μεγαλύτερη δυνατότητα όσον αφορά την ισχύ και την επιτάχυνση, άλλα και ο κινητήρας να χαρακτηρίζεται από καλύτερη οδική συμπεριφορά αφού ελαττώνονται τα χτυπήματα τα οποία παρουσιάζει και αυξάνεται η απόδοσή του. Επιπλέον επιτρέπει να μεταβληθούν συγκεκριμένες παράμετροι σχεδίασης μιας μηχανής (όπως για παράδειγμα ο λόγος συμπίεστικότητας), κατά τέτοιο τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται τόσο η οικονομία στην καύσιμη ύλη όσο και η αύξηση της ισχύς του κινητήρα.

Η μεθανόλη επίσης προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα όσον αφορά την εκπομπή ρύπων σε σχέση με την βενζίνη. Συγκεκριμένα η χρήση της M85 συνοδεύεται με ελάττωση της εκπομπής υδρογονανθράκων κατά 30% έως 40%, ενώ αν χρησιμοποιήσουμε M100 τότε αυτή η μείωση αγγίζει το 80%. Οι τιμές M85 και M100 κατ' αντιστοιχία με αυτά τα οποία ισχύουν στην αιθανόλη αναλογούν σε μείγμα μεθανόλης /βενζίνης 85/15 καθώς και σε καθαρή μεθανόλη.

Σαν συμπλήρωμα όμως όλων αυτών θα πρέπει να προσέξουμε ότι η χρησιμοποίηση του M100 σε οχήματα μεταφοράς το χειμώνα (όπως και η χρησιμοποίηση του E100) μπορεί να συναντήσει προβλήματα αφού σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι δύσκολη η εκκίνηση αυτών των οχημάτων. Κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει όταν τα οχήματα είναι εφοδιασμένα με M85 (ή αντίστοιχα με E85) όπου η ύπαρξη της βενζίνης ευνοεί την έναρξη λειτουργίας του κινητήρα.

Βέβαια η μεθανόλη παρουσιάζει και σημαντικά μειονεκτήματα όπως για παράδειγμα η τοξικότητα η οποία την συνοδεύει, αλλά και η διάβρωση την οποία μπορεί όπως και η αιθανόλη να προκαλέσει στο κινητήρα. Επιπλέον παρά το ότι κοστίζει λιγότερο από την βενζίνη έχει μικρότερο ενεργειακό περιεχόμενο σε σχέση με αυτήν, γεγονός τó μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική αύξηση του κόστους χρησιμοποίησής της, αφού απαιτούνται τελικά μεγαλύτερες ποσότητες από το καύσιμο υλικό. Τέλος η χρήση της μεθανόλης αυξάνει τις εκπομπές φορμαλδεΐδης η οποία είναι ιδιαίτερα τοξική.

Το επόμενο μέλος της οικογένειας των αλκοολών το οποίο μπορεί να αποτελέσει πιθανό καύσιμο είναι η βουτανόλη.

Η βουτανόλη μπορεί να παραχθεί με ζύμωση της βιομάζας κατά την οποία χρησιμοποιείται το *Clostridium acetobutylicum*, ή οργανισμός του Weizmann, από το όνομα του επιστήμονα που χρησιμοποίησε αυτόν το οργανισμό, για την παραγωγή ακετόνης από άμυλο. Εκτός όμως από την ακετόνη κατά την συγκεκριμένη διαδικασία παράγονται βουτανόλη, υδρογόνο, οξικό, γαλακτικό και προπιονικό οξύ καθώς και αιθανόλη και ισοπροπανόλη. Μειονέκτημα της παραπάνω διαδικασίας είναι το γεγονός της δυσάρεστης οσμής η οποία συνοδεύει την όλη βιοσύνθεση. Επιπλέον ο παραπάνω μικροοργανισμός αδρανοποιείται όταν το περιεχόμενο της βουτανόλης κατά τη ζύμωση αγγίζει το 7%. Συγκρινόμενη με την παραγωγή αιθανόλης οι μικροοργανισμοί στη διαδικασία αυτή αδρανοποιούνται όταν το ποσοστό της αλκοόλης φτάσει το 14%. Παρά τα προβλήματα αυτά πρέπει να σημειωθεί ότι η πρώτη βιομηχανική παραγωγή της βουτανόλης με βάση αυτή την

διεργασία έχει ήδη ξεκινήσει στη Μεγάλη Βρετανία, ενώ η ανάπτυξη γενετικώς τροποποιημένων μικροοργανισμών (όπως για παράδειγμα *E.coli*) οι οποίοι θα μπορούσαν να παράγουν βουτανόλη αποτελεί πρόγραμμα και στόχο πολλών ερευνητικών προσπαθειών.

Οι ιδιότητες της βουτανόλης είναι πολύ κοντά σε αυτές της βενζίνης συγκρινόμενη ειδικά με την αιθανόλη. Το γεγονός αυτό της επιτρέπει να χρησιμοποιηθεί από συγκεκριμένα αυτοκίνητα χωρίς αλλαγή στον κινητήρα. Αναλύοντας τα παραπάνω η βουτανόλη είναι λιγότερο διαβρωτική συγκρινόμενη με την αιθανόλη, ενώ αναμιγνύεται πολύ πιο εύκολα με την βενζίνη και το πετρέλαιο. Η θερμαντική ικανότητα της βουτανόλης είναι 29.2 MJ/l και συγκρινόμενη με αυτήν της βενζίνης παρατηρούμε ότι η ελάττωση είναι της τάξης του 10% πολύ μικρότερη δηλαδή από την μείωση της θερμαντικής ικανότητας της αιθανόλης. Επιπλέον επειδή η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης της βουτανόλης είναι η μισή συγκρινόμενη με αυτήν της αιθανόλης, ένας κινητήρας με βουτανόλη παρουσιάζει ευκολότερο ξεκίνημα στο κρύο από την λειτουργία με αιθανόλη ή μεθανόλη. Τα γεγονόσ όμως ότι η βουτανόλη έχει μεγαλύτερο ιξώδες σε σχέση με την βενζίνη μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένες ενδείξεις στο σύστημα εισαγωγής καυσίμου.

Γενικά όπως και στην περίπτωση των άλλων αλκοολών η βουτανόλη χρησιμοποιείται συνήθως σε μίγματα 10-30 % μαζί με την βενζίνη.

### 7.3.2 Καύσιμα P-Τύπου

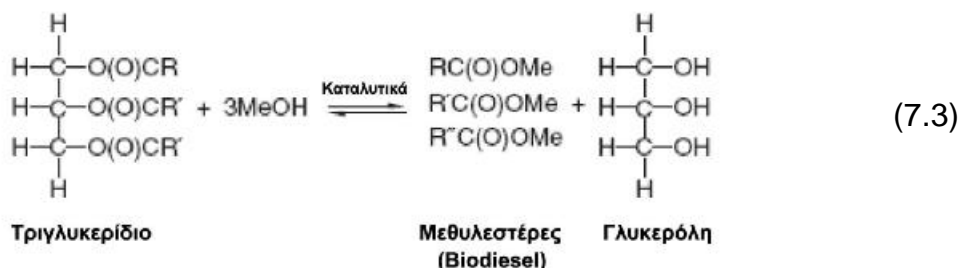
Τα καύσιμα της σειράς αυτής αποτελούν ένα μείγμα από υδροποιημένο φυσικό αέριο αιθανόλη υδρογονάνθρακες και μεθυλτετραϋδροφουράνιο ( $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ ) και αποτελεί προϊόν το οποίο προέρχεται στη συντριπτική του πλειοψηφία από κατεργασία της βιομάζας. Τα υγρά αυτά καύσιμα τα οποία, είναι διαυγή άχρωα με βαθμό οκτανίου ο οποίος κυμαίνεται μεταξύ 89 και 93, έχουν σχεδιαστεί προκειμένου να χρησιμοποιηθούν σε οχήματα μεταφοράς. Όπως και στη περίπτωση της βενζίνης, έτσι και εδώ η σύσταση του καυσίμου διαφοροποιείται μεταξύ των εποχών του έτους. Όπως είναι προφανές το χειμώνα η επιλογή της σύστασης του καυσίμου έχει ως στόχο τη δημιουργία μειγμάτων με υψηλή τάση ατμών, προκειμένου να μην υπάρχουν προβλήματα στη λειτουργία του κινητήρα. Αντίθετα το καλοκαίρι η τάση



ατμών του καυσίμου θα πρέπει να είναι ελαττωμένη προκειμένου να μην υπάρχουν απώλειες λόγω υπερβολικής εξάτμισης. Τα καύσιμα Ρ-τύπου παρέχουν σημαντικά πλεονεκτήματα όσον αφορά την εκπομπή ρύπων συγκρινόμενα με την βενζίνη. Έτσι κάθε κατηγορία καυσίμου της σειράς αυτής εκπέμπει 50% λιγότερο διοξείδιο του άνθρακα, 35% λιγότερους υδρογονάνθρακες και 15% λιγότερο μονοξείδιο του άνθρακα συγκρινόμενη πάντα με την βενζίνη. Για τον λόγο αυτό τα καύσιμα της σειράς Ρ (ή του Ρ-τύπου όπως αλλιώς λέγονται) αποτελούν μέλη της ίδιας κατηγορίας εναλλακτικών καυσίμων με αυτήν στην οποία ανήκουν η αιθανόλη (E85), η μεθανόλη (M85), το φυσικό αέριο, το προπάνιο και ο ηλεκτρισμός.

### 7.3.3 Βιοντίζελ

Το βιοντίζελ είναι το γενικό όνομα με το οποίο χαρακτηρίζουμε τα καύσιμα τα οποία προέρχονται από εστεροποίηση ελαίων φυτικής προέλευσης [May 2004 ]. Βέβαια σε αυτή την διαδικασία δεν μετέχουν μόνο έλαια φυτικής προέλευσης αλλά και ζωικά λίπη καθώς και υπολείμματα λιπαντικών ουσιών. Αυτή η εστεροποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας μεθανόλη ή αιθανόλη και περιγράφεται από την αντίδραση η οποία παρουσιάζεται στην αντίδραση 7.3.

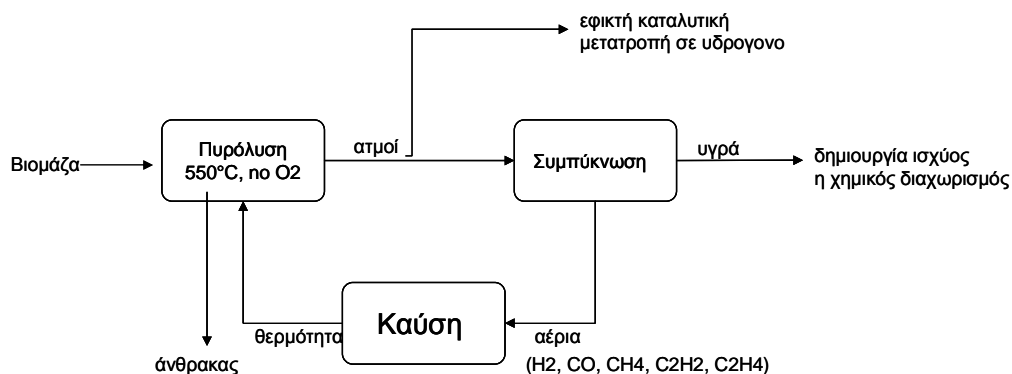


Το βιοντίζελ το οποίο παράγεται με αυτόν τον τρόπο μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας (ή στη χειρότερη των περιπτώσεων με ελάχιστες τροποποιήσεις) σε ένα κινητήρα Diesel. Μάλιστα σε πολλές χώρες οι κατασκευαστές κινητήρων κατασκευάζουν τις μηχανές τους με κάλυψη χρήσης βιοντίζελ μέχρι και ποσοστό 100% χωρίς να έχουν παρατηρηθεί ιδιαίτερα προβλήματα κατά την χρήση αυτή. Σε γενικές γραμμές αποτελεί καύσιμη ύλη με εξαιρετικά χαρακτηριστικά και

θεωρείται ως μια ιδιαίτερα σημαντική περίπτωση παραγωγής ενέργειας χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη τη βιομάζα. Εξαιτίας της σπουδαιότητάς του τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητές του αναλύονται ξεχωριστά στα κεφάλαιο 11 το οποίο ακολουθεί.

### 7.3.4 Βιο-Έλαιο

Το βιοέλαιο αποτελεί όπως είδαμε προϊόν της διαδικασίας πυρόλυσης της βιομάζας. Μπορεί να αποτελέσει εναλλακτικό υποκατάστατο του ντίζελ και παραλαμβάνεται με μια τελείως διαφορετική διαδικασία συγκρινόμενο με το βιοντίζελ. Ακολουθώντας την διαδικασία της ταχείας πυρόλυσης (fast pyrolysis, ή αλλιώς flash pyrolysis) η βιομάζα η οποία βρίσκεται σε στερεά μορφή θερμαίνεται σε θερμοκρασία 350-500 °C για ένα πολύ μικρό χρονικό διάστημα το οποίο δεν ξεπερνά τα δύο δευτερόλεπτα. Το παραγόμενο βιοέλαιο το οποίο ευχερώς μπορεί να μεταφερθεί ή να αποθηκευθεί είναι κατάλληλο για χρήση σε θερμαντήρες ή για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Σε μία παραλλαγή της διαδικασίας χρησιμοποιείται ένας αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης εντός του οποίου λαμβάνει χώρα εξάτμιση της πρώτης ύλης σε θερμοκρασία 450-500 °C. Το αέριο μείγμα το οποίο προκύπτει περνάει από έναν κυκλώνα όπου τα στερεά σωματίδια και ο άνθρακας απομακρύνονται. Οι ατμοί στη συνέχεια συμπυκνώνονται ταχύτατα σε βιοέλαιο, ενώ τα αέρια τα οποία δεν συμπυκνώνονται επιστρέφουν στον αντιδραστήρα προκειμένου να διατηρήσουν την θερμότητα της αντίδρασης. Η όλη διαδικασία ολοκληρώνεται όπως έχουμε πεί εντός δύο δευτερολέπτων και παρουσιάζεται συνοπτικά στο Σχ.7.1.



Σχήμα 7.1. Διαδικασία Πυρόλυσης

### 7.3.4 Βιοαιθέρες

Με τον όρο βιοαιθέρες αναφερόμαστε στις ενώσεις οι οποίες είναι γνωστές με τις συντομογραφίες MTBE και ETBE.

Το MTBE (Methyl tert butyl ether ή Blue ribbon όπως είναι πιο γνωστό στις Η.Π.Α) χρησιμοποιείται ως πρόσθετο καυσίμων και παρασκευάζεται από την αντίδραση της μεθανόλης με ισοβουτύλενιο, μια αντίδραση η οποία πραγματοποιείται καταλυτικά σε υγρή φάση στους 100 °C. Η κατατάξή του στα βιοκαύσιμα οφείλεται στο γεγονός ότι η μεθανόλη η οποία χρησιμοποιείται για την συνθεσή του μπορεί να προέλθει από βιομάζα. Παρά το γεγονός ότι με βάση αυτό το σκεπτικό η παραπάνω ταξινόμησή του ως βιοκαύσιμο είναι σε σημαντικό βαθμό καταχρηστική ακολουθείται από πολλές βιβλιογραφικές πηγές. Η παραπάνω ουσία δεν αποτελεί από μόνη της καύσιμο αλλά αποτελεί από το 1979 πρόσθετο στην βενζίνη αντικαθιστώντας το τετρααιθυλιούχο μόλυβδο. Δεν είναι σαφές αν με την χρήση του το περιβάλλον κερδίζει, αφού είναι σχετικά διαλυτό στο νερό και επειδή στα υπόγεια ύδατα μετακινείται πιο γρήγορα από άλλους ρύπους θεωρείται ιδιαίτερα επικίνδυνο χημικό για τους υδάτινους πόρους. Επιπλέον έχει ασχημη οσμή ενώ δεν είναι σίγουρο ότι είναι απολύτως ασφαλές αφού θεωρείται ύποπτο για καρκινογόνο δράση. Όλα αυτά οδήγησαν σταδιακά στην απόσυρσή του και ενώ το 1998 ήταν το τέταρτο χημικό από πλευράς παραγωγής στις ΗΠΑ από το 2003 έχει αρχίσει να αντικαθίσταται από την αιθανόλη.

Το ETBE (Ethyl tertiary butyl ether) κατά αναλογία με το MTBE παράγεται από την αντίδραση της αιθανόλης (λαμβανομένης από βιοκαύσιμα) και του ισοβουτενίου. Μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελεί προϊόν εξέλιξης του MTBE αλλά αντίθετα με αυτό χαρακτηρίζεται από μία σειρά πολύ καλών ιδιοτήτων. Έτσι αναμειγνύεται πολύ καλά με την βενζίνη και μειώνει τις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα αλλά και την περιεκτικότητα του καυσίμου σε αρωματικές ενώσεις και ολεφίνες. Επίσης μπορεί να μεταφερθεί με το υπάρχον σύστημα σωληνώσεων να παραχθεί στους ίδιους χώρους με το MTBE ενώ δεν είναι διαλυτό στο νερό και δεν μεταφέρει σε αυτό πιθανούς ρύπους. Με δεδομένη τη μέχρι τώρα καλή συμπεριφορά του, πολλοί σκέπτονται ότι η αιθανόλη η οποία θα παράγεται θα χρησιμοποιείται όχι ως καύσιμο αλλά για την

παραγωγή ETBE. Μοναδικό μειονέκτημα είναι το πολύ υψηλό κόστος παραγωγής. Στην Εικ 7.3 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι δομές των παραπάνω χημικών ενώσεων.



**Εικόνα 7.3** Χημικές δομές του MTBE και ETBE

## 8. ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ ΑΠΟ ΑΓΡΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ

Η σημασία των προϊόντων των αγροκαλλιεργειών δεν απορρέει μόνο από τη σπουδαιότητα του ρόλου τους στη διατροφική αλυσίδα του ανθρώπου, αλλά και από το γεγονός ότι αποτελούν πρώτες ύλες για την παραλαβή μιας σειράς άλλων προϊόντων τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε τομείς όπως η φαρμακευτική βιομηχανία, η παραλαβή χημικών προϊόντων η ένδυση και πολλοί άλλοι. Εσχάτως το ενδιαφέρον για τη χρησιμοποίηση των προϊόντων αλλά και των υποπροϊόντων από τις αγροκαλλιεργείες, με στόχο φυσικά τη παραλαβή καύσιμης ύλης, όχι απλώς έχει αναθερμανθεί αλλά αποτελεί βασική προτεραιότητα ερευνητικών και βιομηχανικών προγραμμάτων. Αν και η παραγωγή ενέργειας από τις συγκεκριμένες πρώτες ύλες χρονολογείται από την εμφάνιση των πρώτων μηχανών, λόγοι τόσο οικονομικοί όσο και προστασίας του περιβάλλοντος έχουν στρέψει ξανά το ενδιαφέρον μας στη ενεργειακή αξιοποίησή τους.

Με την εν γέννη ενεργειακή αξιοποίηση όχι μόνο των προϊόντων των αγροκαλλιεργειών αλλά ολόκληρης της βιομάζας τα αποτελέσματα για το περιβάλλον θεωρούνται τουλάχιστον ευεργετικά. Η έκλυση πρόσθετης ποσότητας αέριων ρύπων όπως το διοξείδιο του άνθρακα, ουσιαστικά δεν υφίσταται αφού αυτό το οποίο εκλύεται προέρχεται από διοξείδιο του άνθρακα το οποίο υπήρχε στην ατμόσφαιρα

και δεσμεύθηκε από τα φυτά. Δημιουργείται έτσι ένας κύκλος διοξειδίου του άνθρακα ο οποίος συνίσταται στη δέσμευση του από τα φυτά (όπου χρησιμοποιείται προκειμένου να αναπτυχθούν) και έκλυση αυτού ξανά στην ατμόσφαιρα με την ενεργειακή τους αξιοποίηση. Επιπλέον με τη χρησιμοποίηση διαδικασιών όπως η αεριοποίηση μπορεί να προκύψει και όφελος, αφού η έκλυση του διοξειδίου του άνθρακα μπορεί είναι μικρότερη από αυτήν την οποία δέσμευσε η βιομάζα. Αντίθετα η χρήση ορυκτών καυσίμων δημιουργεί επιπρόσθετες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα, συνεισφέροντας τόσο στη δημιουργία του φαινομένου του θερμοκηπίου όσο και στο φαινόμενο της όξινης βροχής. Επιπροσθέτως επειδή τα επίπεδα θείου και αζώτου στα φυτικής προέλευσης καύσιμα είναι πολύ μικρά, η έκλυση διοξειδίου του θείου και οξειδίων του αζώτου κρίνεται ως αμελητέα συγκρινόμενη με αυτήν η οποία παρατηρείται από την χρησιμοποίηση ορυκτών καυσίμων. Ένα πρόσθετο όφελος για το περιβάλλον, είναι η ελάττωση της ρύπανσης του εδάφους και κατά επέκταση των υδάτινων πόρων, αφού με τη χρήση της βιομάζας η μόλυνση του υπεδάφους, εξαιτίας επιστροφής τοξικών παραπροϊόντων προερχόμενα από την ενεργειακή αξιοποίησή της, είναι ουσιαστικά ανύπαρκτη. Αυτό οφείλεται στη χαμηλή έως ανύπαρκτη συγκέντρωση της βιομάζας σε τοξικές ουσίες (όπως για παράδειγμα ο υδράργυρος) κάτι το οποίο δεν συμβαίνει με την χρησιμοποίηση του άνθρακα.

Ανάμεσα στις πρώτες αγροκαλλιέργειες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή ενέργειας ήταν και αυτές δημητριακών όπως καλαμπόκι κριθάρι αλλά και καλλιέργειες ρυζιού. Οι συγκεκριμένες καλλιέργειες είναι πλούσιες σε άμυλο το οποίο αφού υδρολυθεί σε απλά σάκχαρα υπόκειται σε διαδικασίες ζύμωσης οδηγώντας στην παραγωγή αιθανόλης. Για το σκοπό αυτό βέβαια καλύτερη πρώτη ύλη αποτελούν το ζαχαρότευτλο και το ζαχαροκάλαμο αλλά οι εν λόγω καλλιέργειες έχουν το μεινέκτημα ότι ευδοκιμούν κατα κύριο λόγο σε θερμά κλιματά. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί οι λεγόμενες ενεργειακές καλλιέργειες, οι οποίες προσφέρουν το πλεονέκτημα του προγραμματισμού της παραγωγής τους. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων καλλιεργειών είναι αυτές του μίσχανθου, του ευκαλύπτου, ή της σόγιας τα προϊόντα των οποίων χρησιμοποιούνται με ποικίλους τρόπους για την παραγωγή ενέργειας.

Οι τρόποι με τους οποίους μπορούμε να παράγουμε ενέργεια περιλαμβάνουν τέσσερις διαδικασίες τις οποίες λίγο έως πολύ αναλύσαμε στο κεφάλαιο 5. Έτσι τα προϊόντα των αγροκαλλιεργειών μπορούν να συμμετάσχουν σε διαδικασίες καύσης αεριοποίησης πυρόλυσης και αναερόβιας χώνευσης.

Οι βασικές αρχές για την διεργασία της καύσης έχουν ήδη αναλυθεί στο κεφάλαιο 6.2 και στο τμήμα αυτό θα αναφερθούμε σε κάποιες ιδιαίτερες παραμέτρους της διαδικασίας.

Έτσι η χρησιμοποίηση ενός φούρνου για τη καύση της επιλεγμένης πρώτης ύλης αποτελεί την απλούστερη επιλογή για τη μετατροπή της βιομάζας σε ενέργεια υπό μορφή θερμότητας. Η πιο συνηθισμένη επιλογή περιλαμβάνει την καύση του υλικού σε συνδυασμό με τη χρησιμοποίηση ειδικών βραστήρων (boiler) η οποία έχει ως αποτέλεσμα την άμεση παραγωγή ατμού. Αυτός ο ατμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, μηχανικής ενέργειας ή θερμότητας. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειώσουμε ότι υπάρχουν δύο προσεγγίσεις για την αξιοποίηση του παραγόμενου ατμού. Στη πρώτη προσέγγιση ο ατμός χρησιμοποιείται αρχικά για βιομηχανική χρήση και κατόπιν για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (bottoming cycle), ενώ στη δεύτερη περίπτωση ο ατμός από τον βραστήρα περνά πρώτα από μια τουρμπίνα για τη παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος και στη συνέχεια οι ατμοί από την εξάτμιση χρησιμοποιούνται για βιομηχανικούς σκοπούς (topping cycle). Μια πιο εξελιγμένη μορφή συσκευών καύσης περιλαμβάνει τη χρήση ρευστοποιημένης κλίνης. Στην περίπτωση αυτή η βιομάζα καίγεται σε μια θερμαινόμενη κλίνη ενός κοκκώδους υλικού όπως για παράδειγμα είναι η άμμος. Η έκχυση του αέρα στη κλίνη δημιουργεί στροβιλισμό προκαλώντας με αυτόν τον τρόπο τη ρευστοποίηση του πληρωτικού υλικού του αντιδραστήρα ενώ ταυτόχρονα έχουμε μια ομοιόμορφη κατανομή του καυσίμου. Αυτός ο σχεδιασμός προσφέρει αυξημένη δυνατότητα όσον αφορά τη μετάδοση της θερμότητας και επιτρέπει θερμοκρασίες καύσης μικρότερες των 972 °C μειώνοντας με τον τρόπο αυτό το σχηματισμό και εκπομπή οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub>). Επιπλέον η καύση σε συστήματα ρευστοποιημένης κλίνης ενδείκνυται σε περιπτώσεις βιομάζας προερχόμενης από αγροτικά προϊόντα και υπολείμματα αυτής καθώς και σε πρώτες ύλες οι οποίες αποδίδουν υψηλό ποσοστό τέφρας. Αυτό γιατί οι συνηθισμένες συσκευές καύσης οι οποίες προορίζονται συνήθως για την καύση ξύλου σε υψηλές θερμοκρασίες, δεν ενδείκνυται για την καύση αγροτικών υπολειμμάτων. Σε πάρα πολλές περιπτώσεις, όπως για παράδειγμα συμβαίνει όταν χρησιμοποιούμε άχυρο ή πρώτη ύλη χορτολειαδικής προέλευσης, ή υπολείμματα καλλιεργειών, περιέχεται μεγάλο ποσοστό ανόργανων βάσεων όπως καυστικό κάλιο (KOH), ή καυστικό νάτριο (NaOH). Ταυτόχρονα σε κάθε σχεδόν περίπτωση στη πρώτη ύλη περιέχεται και διοξείδιο του πυριτίου (από το χώμα από το οποίο παραλαμβάνεται). Κατά την

διάρκεια της καύσης η αντίδραση μεταξύ του διοξειδίου του πυριτίου και των βάσεων οδηγεί στο σχηματισμό ενώσεων οι οποίες δημιουργούν συσσωματώματα, τα οποία φράζουν τμήματα της συσκευής αλλά και προκαλούν εστίες ρύπων . Ως επιστέγασμα όλων των παραπάνω είναι πολύ συνηθισμένο στις απλές συσκευές καύσης αυτά τα συσσωματώματα να επικάθονται στις επιφάνειες μετάδοσης θερμότητας προκαλώντας σημαντικά προβλήματα. Για τις περιπτώσεις αυτές είναι επιτακτική η ανάγκη χρησιμοποίησης συσκευών όπου οι θερμότητες οι οποίες αναπτύσσονται να παραμένουν χαμηλές και ειδικότερα μικρότερες των 1450 °F. Και επειδή πολλές φορές πλέον κυρίως για λόγους προστασίας του περιβάλλοντος αλλά και οικονομικούς, χρησιμοποιούμε μαζί με την καύση του ξύλου ή του άνθρακα και βιομάζα προερχόμενη από αγροκαλλιέργειες τέτοιες παράμετροι θα πρέπει να προσέχονται ιδιαίτερα και να επιλέγονται τα καταλληλότερα συστήματα.

Στο σημείο αυτό και επειδή έχει γίνει αρκετή αναφορά στα υπολείμματα αγροκαλλιεργειών τα οποία και χαρακτηρίζονται από σημαντικές ενεργειακές ιδιότητες καλό θα ήταν να αναφερθούμε εν συντομία και σε αυτά. Έτσι τα αγροτικά υπολείμματα χωρίζονται σε δύο ομάδες: **α)** τα υπολείμματα των καλλιεργειών και **β)** τα αγροτο-βιομηχανικά υπολείμματα. Στη πρώτη κατηγορία ανήκουν τα φυτικά προϊόντα τα οποία έχουν μείνει στο χώρο μετά την όποια συγκομιδή του κυρίου προϊόντος. Τα υλικά αυτά είναι διαφορετικού μεγέθους σχήματος μορφής και πυκνότητας. Τέτοια μπορεί να είναι το άχυρο, τα φύλλα, τυχόν ινώδες υλικό, οι ρίζες τα κλαδιά και άλλα παρόμοια υλικά. Ανάμεσα σε αυτά το άχυρο αποτελεί ίσως ένα εξαιρετικά ενδιαφέρον προϊόν αφού χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά υψηλό θερμικό περιεχόμενο, γεγονός το οποίο το κάνει ιδιαίτερα χρήσιμο σαν στερεό καύσιμο. Εντούτοις παρουσιάζει και σημαντικά μειονεκτήματα όπως το υψηλό ποσοστό τέφρας το οποίο το συνοδεύει. Συνήθως η μεταφορά του γίνεται υπό μορφή δεματίων ενώ η καύση του απαιτεί συγκεκριμένους τρόπους. Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή θερμότητας ή ηλεκτρισμού το υλικό δεν θα πρέπει να έχει υγρασία μεγαλύτερη του 20%. Τα αγροτο-βιομηχανικά υπολείμματα είναι τα παραπροϊόντα τα οποία προκύπτουν από την μεταποίηση της συγκομιδής. Παραπροϊόντα από τον καθαρισμό την κοπή ή την σύνθλιψη, υπό την μορφή κόνεως φλοίδας ή ινών με χαρακτηριστικά παραδείγματα τους ελαιοπυρήνες, τα υπολείμματα εκκοκκισμού ή τα πριονίδια μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας.

Οι διαδικασίες για την αεριοποίηση έχουν αναφερθεί επαρκώς στο κεφάλαιο 6.4. Σαν πρόσθετο στοιχείο αναφέρουμε ότι για την αεριοποίηση υλικών

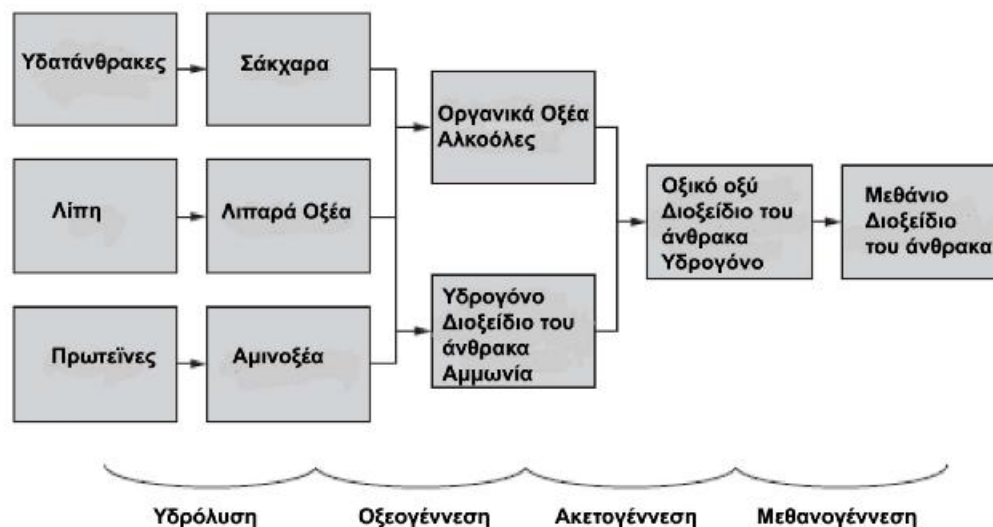
προερχόμενα από αγροκαλλιέργειες η καλύτερη ίσως επιλογή είναι η χρησιμοποίηση υλικού από ιτιά. Το παραπάνω υλικό έχει δοκιμαστεί με πολύ καλά αποτελέσματα, στην παραγωγή ενέργειας μικρών αγροτικών μονάδων [Pian et al 2004]. Στην περίπτωση αυτή (όπως και σε κάθε άλλη περίπτωση χρησιμοποίησης υλικού από αγροκαλλιέργειες) εάν το μείγμα στον αεριοποιητή περιέχει και ποσότητα ζωικών αποβλήτων τότε έχουμε σημαντική οικονομία στο κόστος λειτουργίας, ενεργειακό και περιβαλλοντικό όφελος από την ορθολογιστική χρησιμοποίηση αποβλήτων αλλά και καλύτερη διαχείριση του καύσιμου υλικού.

Σε όσα έχουμε αναφέρει στο κεφάλαιο 6.3 για την διαδικασία της πυρόλυσης θα προσθέταμε μόνο την διαδικασία της άμεσης υδροθερμικής υγροποίησης η οποία περιλαμβάνει μετατροπή της βιομάζας σε ένα ελαιώδες υγρό ύστερα από επαφή της βιομάζας με νερό σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία (300-350 °C). Προκειμένου το νερό να διατηρηθεί ως επί το πλείστον στην υγρή φάση η εφαρμοζόμενη πίεση είναι αρκετά υψηλή της τάξης των 12 έως 20 MPa, ενώ ο χρόνος που διαρκεί η παραπάνω διαδικασία, είναι της τάξης των 30 λεπτών. Το κύριο προϊόν είναι ένα οργανικό υγρό το οποίο περιέχει περίπου 10% οξυγόνο ενώ σαν κύριο παραπροϊόν είναι υδατική φάση η οποία περιέχει διαλυτές (στο νερό) οργανικές ενώσεις.

Αν θα θέλαμε να συνοψίσουμε σε μία πρόταση, το σκεπτικό βάσει του οποίου οδηγούμαστε στη παραγωγή βιοαερίου χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη προϊόντα αγροκαλλιεργειών, θα λέγαμε ότι η όλη πορεία είναι μία διεργασία η οποία επιτελείται από ομάδες συμβιωτικών βακτηρίων που επιτελούν διαφορετικές λειτουργίες στα διάφορα στάδια της διαδικασίας της χώνευσης.

Έτσι στην όλη διαδικασία συμμετέχουν τέσσερις βασικοί τύποι μικροοργανισμών. Τα υδρολυτικά βακτήρια τα οποία αποικοδομούν υδρολυτικά τα οργανικά απόβλητα σε σάκχαρα λιπαρά οξέα και αμινοξέα. Στη συνέχεια βακτήρια τα οποία είναι υπεύθυνα για διαδικασίες ζύμωσης μετατρέπουν τα προϊόντα αυτά σε οργανικά οξέα. Ακολούθως οξεογεννητικοί μηχανισμοί μετατρέπουν τα οξέα αυτά σε υδρογόνο διοξείδιο του άνθρακα και οξικούς εστέρες. Τέλος σε αυτό το υπόστρωμα δρουν τα βακτήρια τα οποία προκαλούν το σχηματισμό μεθανίου και κατά επέκταση βέβαια βιοαερίου. Στο Σχ. 8.1 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται σχηματικά η όλη παραπάνω διαδικασία.





**Σχήμα 8.1.** Διαδικασία αναερόβιας χώνευσης

Αν και στη παράγραφο 5.4 έχουμε αναλύσει εμπειριστικώς τα πλεονεκτήματα της σύνθεσης βιοαερίου από βιομάζα στην ενότητα αυτή θα προσθέταμε ότι με την διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης το 99% της ποσότητας των βακτηρίων τύπου E.coli καταστρέφονται, γεγονός το οποίο έχει ευεργετικές επιδράσεις στον υδροφόρο ορίζοντα και κατά συνέπεια στη ποιότητα του χρησιμοποιούμενου νερού.

## 9 ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ ΑΠΟ ΞΥΛΟ

Ανάμεσα σε όλες τις πηγές ενέργειας, το ξύλο είναι αυτό το οποίο αξιοποιήθηκε χρονικά πρώτο αποτελώντας ακόμη μέχρι και σήμερα μια προσιτή πηγή όχι μόνο για την παραγωγή ενέργειας, αλλά και για την παραλαβή προϊόντων τα οποία προορίζονται για όλες τις δραστηριότητες του ανθρώπου.

Η συνεισφορά του ξύλου στην πρόοδο του ανθρώπινου είδους αξίζει σίγουρα μια μικρή αναφορά. Έτσι η χρησιμοποίηση του ξύλου στην ανακάλυψη της φωτιάς

αποτέλεσε την πρώτη μεγάλη συνεισφορά του παραπάνω υλικού στην εξέλιξη του ανθρώπινου είδους. Με δεδομένη την ανθεκτικότητά του αλλά και τη δυνατότητα μορφοποίησής του αποτέλεσε πολύ γρήγορα ένα από τα πρώτα και πιο βασικά δομικά υλικά σε όλες τις πρώιμες κατασκευές του ανθρώπου. Μια από τις πρώτες χρήσεις του, εκτός φυσικά από τη συμμετοχή του σε όλο το φάσμα των οικιστικών δραστηριοτήτων, ήταν στις θαλάσσιες μεταφορές. Το 4000 π.Χ οι αρχαίοι Αιγύπτιοι κατασκεύαζαν μικρά πλοία από δεμάτια καλαμιών, ενώ σχετικά γρήγορα εμφανίστηκαν μεγαλύτερα πλοία κατασκευασμένα από κέδρο τον οποίο μετέφεραν από το Λίβανο. Στην Αρχαία Ελλάδα και σύμφωνα με όσα περιγράφει ο Θεόφραστος (μαθητής του Αριστοτέλη) το υλικό οποίο χρησιμοποιούσαν στη ναυπηγική, εκτός από τον κέδρο, προέρχονταν από το έλατο. Βέβαια η χρησιμοποίηση του ξύλου δεν περιορίστηκε μόνο σε ειρηνικές εφαρμογές. Πολλά από τα πολεμικά όπλα ήταν κατασκευασμένα από ξύλο κάτι το οποίο διατηρήθηκε επί αιώνες. Με την ανακάλυψη της Αμερικής η ανθρωπότητα απέκτησε μια σχεδόν ανεξάντλητη, για τα δεδομένα της εποχής, πηγή παραγωγής ξυλείας η οποία ήταν απαραίτητη προκειμένου να υποστηριχθούν οι τεχνολογικές ανακαλύψεις του 19<sup>ου</sup> αιώνα. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις είναι αυτές του σιδηροδρόμου, και της εγκατάστασης των τηλεγραφικών γραμμών ενώ είναι ενδεικτικό ότι κατά τον Αμερικανικό εμφύλιο μία και μόνη βιομηχανία όπλων χρησιμοποίησε 28000 κορμούς καστανιάς για κοντάκια όπλων. Με τους ρυθμούς αύξησης της υλοτόμησης στο δεύτερο μισό του 19<sup>ου</sup> αιώνα (σχεδόν δεκαπλασιασμός), δεν είναι παράξενο που ακούσθηκαν οι πρώτες διαμαρτυρίες για τη προστασία των δασών. Ευτυχώς η εμφάνιση του άνθρακα και η ανάπτυξη της εκμετάλλευσης άλλων υλικών περιόρισε έως ένα βαθμό την υπερβολική χρήση του ξύλου. Το 1890 η Διεύθυνση Δασών του Αμερικανικού Υπουργείου Γεωργίας με αφορμή την ανησυχία για πιθανή έλλειψη βόρειας βελανιδιάς, το υλικό της οποία ήταν απαραίτητο σε κατασκευές που σχετίζονταν με τις μεταφορές, άρχισε μελέτες για τη χρήση βελανιδιάς με προέλευση τις νότιες περιοχές. Το υλικό αποδείχθηκε κατάλληλο και η συγκεκριμένη ενέργεια έθεσε τις βάσεις για την ανάπτυξη αυτού το οποίο ονομάζουμε σήμερα επιστημονική έρευνα στο χώρο της ξυλείας. Κατά την διάρκεια του Δευτέρου Παγκοσμίου Πολέμου η έρευνα στο συγκεκριμένο χώρο εξάντλησε κάθε δυνατότητα χρήσης του ξύλου. Είναι αξιοσημείωτο ότι κατά την περίοδο αυτή, παρά το γεγονός της χρήσης των μετάλλων σε κάθε ανθρώπινη δραστηριότητα, η ποσότητα του ξύλου η οποία χρησιμοποιήθηκε ήταν τελικά μεγαλύτερη συγκρινόμενη με τη ποσότητα όλων των χρησιμοποιηθέντων μετάλλων

και πλαστικών μαζί. Αυτή η διαπίστωση όσο και αν φανεί παράξενο ισχύει και σήμερα.

Εντούτοις σήμερα η χρήση του ξύλου στη παραγωγή ενέργειας έχει σημαντικά περιοριστεί κάτι το οποίο κρίνεται φυσικό αφού τα μισά από τα δάση της γης έχουν καταστραφεί, με στόχο τις περισσότερες φορές, την παραγωγή ενέργειας. Σήμερα και εξαιτίας της ενεργειακής κρίσης πολλά από τα κράτη του τρίτου κόσμου αυξάνουν την χρησιμοποίηση του ξύλου σε τομείς, οι οποίοι σχετίζονται κυρίως με την παραγωγή θερμότητας. Το ξύλο προσφέρεται για καύσιμη ύλη αφού είναι σχετικά φθηνό η φλόγα του έχει μακρά διάρκεια, είναι χαμηλής περιεκτικότητας σε τέφρα και με αμελητέο ποσοστό θείου και με χαμηλή σχετικά εκπομπή καπνού. Αν μάλιστα προέρχεται μέσα από νόμιμες και προγραμματισμένες διαδικασίες κοπής δικαιολογεί πλήρως το χαρακτηρισμό της ανανεώσιμης πηγής ενέργειας. Παρά τα παραπάνω πλεονεκτήματα δεν σημαίνει ότι δεν υπάρχουν και μειονεκτήματα κατά την χρήση του. Έτσι το ξύλο είναι ογκώδες και βαρύ γεγονός το οποίο μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στις μεταφορές ενώ διακρίνεται από σχετικά χαμηλή θερμότητα καύσης συγκρινόμενο με τα ορυκτά καύσιμα. Επιπλέον το κόστος ενός συστήματος το οποίο αξιοποιεί την καύση του ξύλου μπορεί να είναι τρεις με τέσσερις φορές πιο υψηλό συγκρινόμενο με μια εγκατάσταση η οποία καταναλώνει αέριο με τα κυριότερα αίτια για αυτό, να εντοπίζονται στο αυξημένο κόστος αποθήκευσης του καυσίμου στο χειρισμό του αλλά και στα συστήματα ελέγχου της ποιότητας του αέρα. Αποτέλεσμα του παραπάνω γεγονότος είναι η χρήση του ξύλου για συστηματική βιομηχανική εφαρμογή να μην αποτελεί ιδιαίτερα δημοφιλή επιλογή, παρά μόνο στην περίπτωση όπου μας ενδιαφέρει να έχουμε μια καθαρή πηγή ενέργειας με χαμηλή εκπομπή καπνού. Εντούτοις τα μειονεκτήματα αυτά δεν μείωσαν το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη μεθόδων καλύτερης αξιοποίησης του ξύλου όσον αφορά την παραγωγή υγρών και αερίων καυσίμων. Θα πρέπει να τονισθεί πάντως, ότι ανεξάρτητα με τις όποιες δυσκολίες στη χρησιμοποίηση του ξύλου, η εκμεταλλευσή του συνεισφέρει τουλάχιστον κατά 50% στο παγκόσμιο ενεργειακό δυναμικό το οποίο προέρχεται από την βιομάζα.

### **9.1 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ**

Όπως έχει παρουσιασθεί στο κεφάλαιο στο οποίο περιγράφεται η χημική σύσταση της βιομάζας, η σύσταση του ξύλου βασίζεται στη λιγνοκελλουλόζη, η οποία είναι ένα σύνθετο υπόστρωμα που αποτελείται από κελλουλόζη, ημικελλουλόζη, λιγνίνη μαζί με διάφορα οργανικά μόρια μικρότερου μεγέθους το ποσοστό των οποίων μπορεί να διαφοροποιείται. Το ποσοστό αυτών των μορίων αποτελεί μία ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο η οποία επηρεάζει άμεσα την θερμική αξία του ξύλου αλλά και κάθε μορφή βιομάζας. Όσο μεγαλύτερο είναι το περιεχόμενο του ξύλου σε αυτά τα μόρια, τόσο πιο κατάλληλο θεωρείται για καύσιμη πρώτη ύλη. Αυτά τα μόρια έχουν συνήθως χαμηλό μοριακό βάρος και μπορούν να εκχυλισθούν, αφού είναι διαλυτα σε διάφορους, ουδέτερους κατά βάση, διαλύτες. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων ενώσεων είναι τα τερπένια οι ταννίνες η λιγνάνη, διάφορα αρωματικά μόρια, λιπαρά οξέα, κηροί, φλαβονοειδή και πολλά άλλα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί το ποσοστό τους ποικίλει όχι μόνο ανάμεσα στα διάφορα είδη ξυλείας, αλλά και τη γεωγραφική περιοχή όπως και την εποχή. Συνήθως αυτό το περιεχόμενο αντιπροσωπεύει ένα ποσοστό μεταξύ 3 και 10% σε σχέση με το βάρος του ξύλου.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η λιγνοκελλουλόζη είναι μια ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο για το ξύλο αφού το συγκεκριμένο δομικό υπόστρωμα είναι υπεύθυνο για τη μορφή και την ανθεκτικότητα των δέντρων. Αυτή η χημική σύνθεση του ξύλου δίνει υπό τις παρούσες συνθήκες βιομάζα με ιδανικές ιδιότητες για θερμική επεξεργασία και ειδικά για καύση.

### **9.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΤΟ ΞΥΛΟ**

Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενες παραγράφους η καύση του ξύλου αποτέλεσε την πρώτη και σημαντικότερη για αρκετές χιλιάδες χρόνια πηγή ενέργειας για τον άνθρωπο ενώ παραμένει ακόμα και σήμερα μια αξιόπιστη, οικονομική και κυρίως προσιτή πηγή ενέργειας. Για τους συγκεκριμένους λόγους σε περιοχές με

οικονομικό πρόβλημα όπως για παράδειγμα συμβαίνει στην Αφρική, η χρήση του ξύλου αποτελεί την πρώτη και βασικότερη επιλογή στον τομέα αυτό. Σήμερα και μετά από τόσες χιλιάδες χρόνια χρήσης, η καύση του ξύλου έχει αποκτήσει ένα σημαντικό υπόβαθρο γνώσεων γεγονός το οποίο μας επιτρέπει να στρέψουμε προγραμματισμένα το ενδιαφέρον μας και την ερευνά μας σε διαδικασίες με τις οποίες μπορούμε να βελτιστοποιήσουμε την παρεχόμενη ενέργεια είτε αυτή προσφέρεται μέσω της καύσης είτε από άλλες διεργασίες. Βέβαια τα παραπάνω δεν σημαίνουν ότι όλα τα προβλήματα σχετικά με την χρήση του ξύλου είναι επιλυμένα και ότι με την αύξηση της παραγωγής ή τον πολλαπλασιασμό της παραγόμενης από αυτό ενέργειας θα επιλυθούν τα σημαντικά ενεργειακά προβλήματα που κάθε τόπος αντιμετωπίζει. Το αντίθετο, η δυναμική παραγωγής καυσίμων με βάση το ξύλο είναι μια πολύ σύνθετη και ευαίσθητη διαδικασία. Η ανάπτυξη ενεργειακών συστημάτων για την αξιοποίηση του ξύλου παραμένει ένα σχεδόν ακανθώδες ζήτημα που πρέπει να επιλυθεί από τις τοπικές κοινωνίες και τις εκάστοτε πολιτικές επιλογές. Έτσι παρά το ενδιαφέρον για την παραγωγή καυσίμων, στην περίπτωση του ξύλου η υλοτόμηση, κυρίως στις αναπτυσσόμενες χώρες, θα πρέπει να πραγματοποιείται λαμβάνοντας υπόψη οικονομικές οικολογικές αλλά και τοπικές ιδιαιτερότητες.

Αναλύοντας τώρα τις τεχνικές τις οποίες χρησιμοποιούμε ασφαλώς η καύση παραμένει η υπαριθμόν ένα διεργασία. Η καύση του ξύλου θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη κάποιες παραμέτρους, όπως για παράδειγμα το εάν το ξύλο το οποίο χρησιμοποιούμε ανήκει στα σκληρά ή μαλακά ξύλα. Σκληρή ξυλεία όπως είναι το παράδειγμα της σφενδάμου και της μελίας διακρίνεται από υψηλότερη θερμική αξία συγκρινόμενη με μαλακή ξυλεία όπως για παράδειγμα χαρακτηρίζεται αυτή της λεύκας και του πεύκου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα όταν κατά την καύση χρησιμοποιήσουμε σκληρή ξυλεία να έχουμε τη δημιουργία μιας μακράς διάρκειας φλόγας ενώ με την μαλακή ξυλεία η διάρκεια της καύσης είναι σαφώς μικρότερη. Ένας επίσης ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας είναι και η περιεχόμενη υγρασία. Κάθε αύξηση της υγρασίας περιορίζει σημαντικά τη θερμική αξία του ξύλου. Το πλήρως απηλλαγμένο από υγρασία ξύλο έχει θερμότητα καύσης 8000-9500 Btu/lb έναντι 5500-8500 Btu/lb η οποία λαμβάνεται από το φρεσκοκομμένο.

Η καύση του ξύλου είναι μια διαδικασία η οποία δεν επιβαρύνει το περιβάλλον αφού τα προϊόντα της καύσης είναι το διοξείδιο του άνθρακα ατμοί νερού και η τέφρα η οποία μένει ως υπόλοιπο. Αυτή η τέφρα μάλιστα είναι ιδιαίτερα χρήσιμη αφού περιέχει διάφορα θρεπτικά συστατικά και μπορεί να αποτελέσει εξαιρετικό βοθητικό

του εδάφους επιστρέφοντας σε αυτό πολύτιμα στοιχεία τα οποία είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των καλλιεργειών. Σε κάθε περίπτωση πάντως το περιεχόμενο της τέφρας είναι ιδιαίτερα χαμηλό και είναι μεταξύ 1 και 2%.

Η καύση του ξύλου για να έχει αποτελεσματικότητα θα πρέπει να γίνει κάτω από συγκεκριμένες προϋποθέσεις οι οποίες σχετίζονται: **α)** με την επιλογή του ξύλου. Ξύλα φρεσκοκομμένα έχουν μεγάλο ποσοστό υγρασίας που φτάνει το 40 έως 60%, **β)** με την αποθήκευση του ξύλου, η οποία θα πρέπει να είναι εκτός του χώρου, σε προστατευμένο μέρος μακριά από την παρουσία τρωκτικών εντόμων φιδιών ή πηγές που θα ενεργοποιούσαν την ανάπτυξη μυκήτων στο ξύλο, **γ)** δεν θα πρέπει ποτέ να καιγεται άνθρακας και παράγωγα αυτού σε μια εστία για ξύλα, αφού η δημιουργία επικίνδυνων προϊόντων καύσης μπορεί να θέσει σε κίνδυνο την ίδια μας τη ζωή.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για να καμφθούν οι δυσκολίες χρήσης του ξύλου οι οποίες αφορούν την μορφή και το σχήμα έχει αναπτυχθεί μια ιδιαίτερη τεχνολογία η οποία αφορά την όσο το δυνατόν πρακτικότερη μορφοποίηση του ξύλου. Οι πελλέτες ( Εικ. 9.1) αποτελούν την δημοφιλέστερη επιλογή όχι μόνο για το ξύλο αλλά και για άλλες μορφές βιομάζας.



**Εικόνα 9.1:** Μορφή πελλετών

Οι πελλέτες αποτελούν συμπυκνωμένη μορφή καυσίμου και μπορούν να αποθηκευθούν ή να χειρισθούν καλύτερα από οποιαδήποτε άλλη πρώτη ύλη, αλλά επειδή για την παρασκευή τους απαιτούνται ειδικές συσκευές (Εικ.9.2) και ενέργεια θεωρούνται ακριβό υλικό.



### **Εικόνα 9.2:** Μηχανή κατασκευής πελλετών

Το ξύλο όμως έκτος από την άμεση καύση δίνει και διαφορετικού τύπου καύσιμα τα οποία είναι ο ξυλάνθρακας και το black liquor.

Ο ξυλάνθρακας αποτελεί προϊόν θερμικής κατεργασίας του ξύλου και μια πολύτιμη πηγή ενέργειας. Για παράδειγμα η ετήσια παραγωγή της Βραζιλίας σε ξυλάνθρακα αγγίζει τα 6.000.000 μετρικούς τόνους και χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών δραστηριοτήτων μεταξύ των οποίων η παραγωγή ατσαλιού και άλλων κράματων.

Το black liquor με τη σειρά του παραλαμβάνεται κατά κύριο λόγο ως παραπροϊόν της κατεργασίας του ξύλου η οποία οδηγεί στην παραγωγή χαρτιού. Η χρησιμοποίησή του μάλιστα από αυτού του είδους τις βιομηχανίες είναι άμεση και έχει ως σκοπό την παραγωγή θερμότητας και ενέργειας υπό την μορφή ισχύος. Τα αποτελέσματα από την προσπάθεια αυτή είναι ιδιαίτερα ενθαρυντικά και πολλές βιομηχανίες καλύπτουν τις ενεργειακές τους ανάγκες (και όχι μόνο) από την χρήση του παραπάνω υλικού.

Όλα τα παραπάνω αποτελούν προϊόντα τα οποία λαμβάνονται από το ξύλο με κάυση ή με πιο συγχρονες διεργασίες. Ας δούμε εν συντομία ποιές είναι αυτές οι προτεινόμενες διεργασίες. Έτσι η χρησιμοποίηση του ξύλου για ενεργειακούς σκοπούς περιλαμβάνει: **α)** την πυρόλυση η οποία συνίσταται στην θερμική κατεργασία του ξύλου απουσία αέρα με την παραλαβή στερεών υγρών και αερίων προϊόντων, **β)** την αεριοποίηση όπου κατά τα γνωστά το ξύλο με θερμική κατεργασία μετατρέπεται σε αέρια καύσιμα, **γ)** την παραγωγή υγρών καυσίμων, όπως είναι η αιθανόλη, με χημικές και βιοχημικές διαδικασίες και **δ)** στη καύση που ήδη αναλυσσαμε.

Η πυρόλυση ή ανθρακοποίηση στη περιπτώσή μας, είναι η απλούστερη αλλά και παλαιότερη μέθοδο κατά την οποία ένα καύσιμο χρησιμοποιείται για να δώσει ένα άλλο με καλύτερες ιδιότητες. Η σημασία της παραγωγής ενέργειας χρησιμοποιώντας την διαδικασία της πυρόλυσης ήταν η κύρια αιτία η οποία οδήγησε στην αποψίλωση των δασών της Κεντρικής Ευρώπης αφού το βασικό προϊόν της διεργασίας δηλαδή ο ξυλάνθρακας είναι στερεό καύσιμο με υψηλή θερμαντική αξία. Στη Μεγάλη Βρετανία η χρησιμοποίηση δενδροκαλλιεργειών με σκοπό να αποτελέσουν υλικό για την πυρόλυση, βοήθησε σημαντικά το περιβάλλον του νησιού αφού με τον τρόπο αυτό η αποψίλωση των δασών. Βέβαια όπως έχουμε δει η πυρόλυση με τροποποίηση των

συνθηκών μπορεί να δώσει αέρια προϊόντα, τα οποία συνίστανται σε μείγμα μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνο αλλά και υγρά.

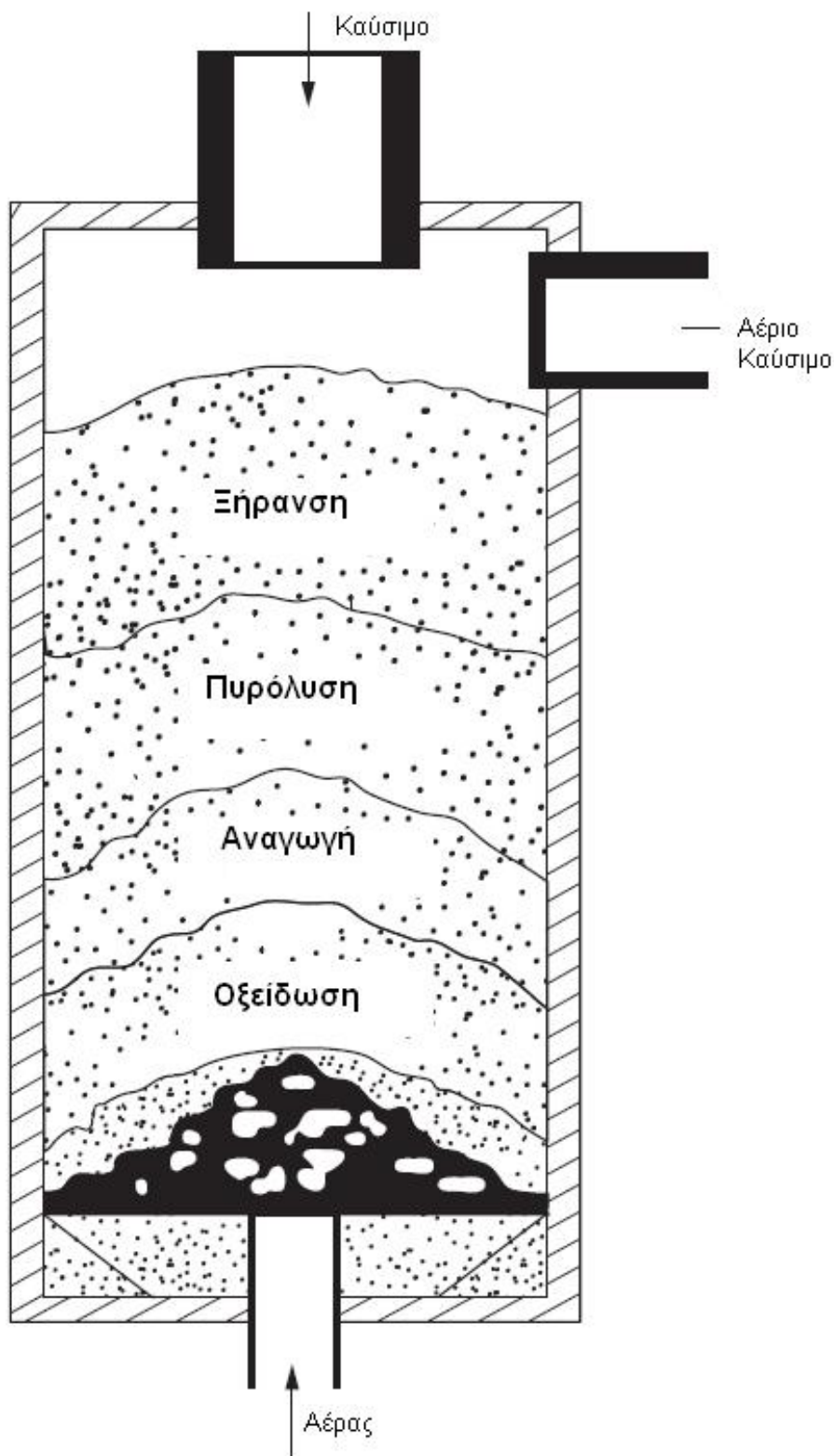
Η απλούστερη εγκατάσταση με την οποία μπορούμε να πάρουμε ξυλάνθρακα με την διαδικασία της πυρόλυσης είναι η χρησιμοποίηση καμίνων. Σε αυτή την διαδικασία το ξύλο αποικοδομείται χημικά σε υψηλή θερμοκρασία κάτω από απουσία αέρα. Αρχικά απομακρύνεται από το ξύλο το νερό και στην συνέχεια όταν η θερμοκρασία ανέλθει αρκετά υψηλά λαμβάνει χώρα η διαδικασία της πυρόλυσης. Όταν η πυρόλυση ολοκληρωθεί στο καμίνι η θερμοκρασία σταδιακά κατέρχεται ώστε να μπορούμε να παραλάβουμε τον ξυλάνθρακα. Έπειδη μερικές κατηγορίες ξύλου οι οποίες καίγονται πριν απομακρυνθεί η υγρασία θα πρέπει όσο κατα το δυνατόν η πρώτη ύλη να είναι απηλλαγμένη υγρασίας. Ουσιαστικά τα δύο τρίτα της ενέργειας χάνονται σε αυτή τη διαδικασία αλλά ο ξυλάνθρακας ο οποίος παράγεται έχει πολύ καλύτερα στοιχεία καύσης από το ξύλο. Υπάρχουν δύο τύποι καμινιών τα οποία μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε Τα *υπόγεια καμίνια* και τα *επίγεια*. Τα υπόγεια καμίνια συνίστανται στη δημιουργία ενός κοιλώματος κάτω από την επιφάνεια της γης εντός του οποίου τοποθετείται το ξύλο. Η έναρξη της διαδικασίας ξεκινάει με την δημιουργία εστίας καύσης στον πυθμένα του καμινιού. Το καμίνι σκεπάζεται με μεταλλικές επιφανειες ή φύλλα προκειμένου να μην έχουμε την παρουσία αέρα. Το επίγειο καμίνι κατασκευάζεται με την δημιουργία συσσωματωμάτων ξύλου στο έδαφος, τα οποία καλύπτονται πλήρως από χώμα. Τα επίγεια καμίνια προτιμούνται έναντι των υπόγειων σε περιπτώσεις όπου έχουμε σκληρό έδαφος, ή όταν ο υδροφόρος ορίζοντας είναι πλησίον του εδάφους. Τα καμίνια αποτέλεσαν για πάρα πολλά χρόνια επιλογές χαμηλού κόστους, χωρίς προβλήματα μεγέθους και η εγκαταστασή τους κατα κύριο λόγο ήταν κοντά σε περιοχές πλούσιες σε ξυλεία. Η διάρκεια της διαδικασίας ήταν από τρεις ημέρες μέχρι και δύο μήνες χωρίς βέβαια να έχουμε εξασφαλισμένη την ποιότητα των προϊόντων και την αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Αυτό γιατί οι επιλογές είναι μόνο με βάση την εμπειρία και πολλές φορές φορές μπορούν να οδηγήσουν σε καύση του υλικού αντί για πυρόλυση. Γενικά ο τρόπος κατασκευής του καμινιού επηρεάζει κατά πολύ την επιτυχία της όλης διαδικασίας και συγχρονες μορφές καμινιών κατασκευασμένα από τούβλα ή σε περιστοιχισμένα από βραχώδη υλικό συνοδεύονται από καλύτερα αποτελέσματα τα οποία μπορούν να φτάσουν σε απόδοση το 25% λαμβάνοντας ως αναφορά το βάρος του αρχικού υλικού. Τέλος η θερμοκρασία κάτω από την οποία έχει πραγματοποιηθεί η διαδικασία της ανθρακοποίησης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο



στις ιδιότητές του ξύλανθρακα. Έτσι ανθρακοποίηση στους 300 °C δίνει προϊόν περισσότερο καφέ χρώματος, πιο μαλακό και εύθραυστο, το οποίο αναφλέγεται στους 380 °C. Ξυλάνθρακας κατασκευασμένος σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι πιο σκληρός και εύθραυστος και δεν αναφλέγεται αν η θερμοκρασία δεν ανέλθει στους 700 °C

Γενικά ο ξυλάνθρακας είναι ένα μαύρο, εύκολα θρυμματιζόμενο στερεό το οποίο περιέχει 85-95% άνθρακα 3-4 % τέφρα, 5% υγρασία 10-15% πτητικά και χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμοαντική αξία της τάξης των 12000 KJ/Kg.

Η αεριοποίηση του ξύλου έχει εφαρμοσθεί με αρκετή επιτυχία στη παραγωγή αερίων καυσίμων. Το αέριο το οποίο λαμβάνεται περιέχει υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα, νερό, μεθάνιο καθώς και λοιπούς υδρογονάνθρακες. Η αεριοποίηση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 500-1500 °C σε μια εστία για ξύλα και σε πιέσεις οι οποίες μπορεί να ποικίλουν από μία ατμόσφαιρα έως παραπάνω. Οι επιμέρους παράμετροι και το είδος των αντιδράσεων οι οποίες πραγματοποιούνται σε έναν αεριοποιητή έχουν αναλυθεί επαρκώς στο κεφάλαιο 6. Στο σημείο αυτό θα λέγαμε ότι οι αεριοποιητές ανερχόμενης ροής (Σχ. 9.1) αποτελούν μια πολύ καλή επιλογή στη περίπτωση του ξύλου



**Σχήμα 9.1:** Αεριοποιητής ανερχόμενης ροής

Τέλος η παραγωγή υγρών καυσίμων με υδρολυτικές διαδικασίες της λιγνοκυτταρίνης οι οποίες ακολουθούνται από βιοχημικές αποτελούν παρά τις

δυσκολίες τις οποίες συναντάμε μια πολλά υποσχόμενη διαδικασία για την παραλαβή βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς και ειδικά αιθανόλης και μεθανόλης. Πρέπει να υπενθυμισθεί ότι για πολλά χρόνια η μεθανόλη παρασκευαζόταν σχεδόν αποκλειστικά από την απόσταξη του ξύλου. Σήμερα βέβαια παράγεται από την αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Τέλος υπάρχουν διαδικασίες οι οποίες βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο και αφορούν την παραγωγή προϊόντων νίζελ από την αεριοποίηση του ξύλου και την εφαρμογή της αντίδρασης Fischer-Tropsch στα προϊόντα της αεριοποίησης. Το συνολικό κόστος όμως για μια τέτοια διαδικασία παραμένει αρκετά υψηλό.

Σε γενικές γραμμές και παρά τις πολλά υποσχόμενες μεθόδους που κατά καιρούς παρουσιάζονται η ενεργειακή αξιοποίηση του ξύλου πραγματοποιείται ακόμα και σήμερα με την καύση του και σε μικρότερο βαθμό με την μετατροπή του σε ξυλανθρακα

## **10 ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ ΑΠΟ ΑΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ**

Η παραγωγή βιοκαυσίμων από στερεά απόβλητα έχει ήδη αναπτυχθεί στο κεφάλαιο 7.1.1 αρκετά εμπειριστατωμένα. Ως εκ τούτου κάθε προσπάθεια περαιτέρω ανάπτυξης, ξεφεύγει από τον σκοπό της παρούσης εργασίας και κρίνεται ως περιττή.

## **11. ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ**

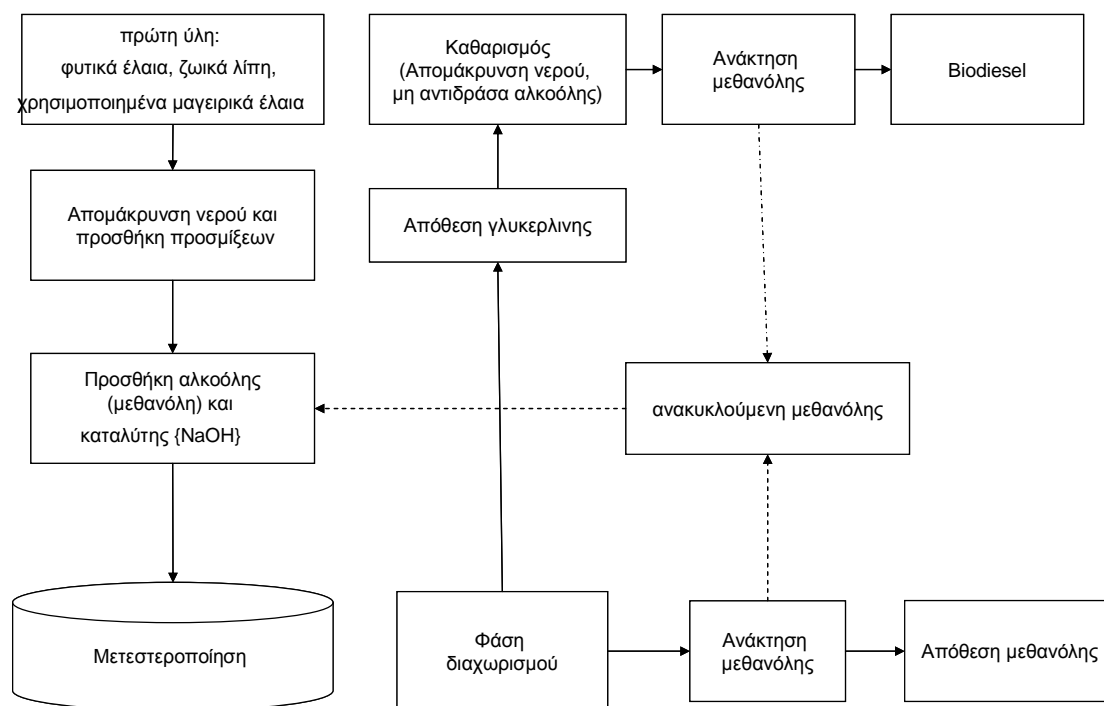
Το βιοντίζελ αποτελεί ένα ισοδύναμο του ντίζελ καύσιμο το οποίο παράγεται από βιολογικές πηγές (όπως για παράδειγμα τα φυτικής προέλευσης έλαια) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε έναν κινητήρα diesel χωρίς αυτός να υποστεί μετατροπές. Το ενδιαφέρον μας για το βιοντίζελ πηγάζει ακριβώς από την σημασία του ντίζελ ως καύσιμου. Έτσι τόσο σε επίπεδο μεταφορών όσο και για την παραγωγή ηλεκτρικής και μηχανικής ενέργειας το ντίζελ αποτελεί ένα από τα κυριότερα μέσα για την παραγωγή ενέργειας. Έτσι σε τομείς όπως οι επίγειες μεταφορές, οι θαλάσσιες μεταφορές, η γεωργία, η βιομηχανία, αλλά και η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας το ντίζελ διαδραματίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο ως καύσιμη πρώτη ύλη. Στις ΗΠΑ το έτος 2004, για το 60% των επίγειων μεταφορών το ντίζελ ήταν το καύσιμο της επιλογής. Εξαιτίας μάλιστα αυτής της ευρύτητας της χρησιμοποίησης του ντίζελ σε όλο το φάσμα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων σε χώρες όπως οι ΗΠΑ η χρήση του είναι συνυφασμένη με την ισχύ της οικονομίας. Είναι κατανοητό το γεγονός ότι με την αύξηση της χρήσης ενός βιοκαυσίμου όπως το βιοντίζελ η βελτίωση της ποιότητας του περιβάλλοντος τουλάχιστον όσον αφορά την εμφάνιση του φαινομένου του θερμοκηπίου είναι δεδομένη.

Η παραγωγή του βιοντίζελ βασίζεται στην αντίδραση μετεστεροποίησης (κυρίως με μεθανόλη ή αιθανόλη) αλκυλεστέρων της γλυκερίνης, οι οποίοι προέρχονται από φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη και συνοπτικά έχει παρουσιαστεί στην ενότητα 7.3.3. Οι αλκυλεστέρες αυτοί συνίστανται όπως είπαμε από γλυκερίνη και λιπαρά οξέα δεκατεσσάρων έως είκοσι ατόμων άνθρακα. Από αυτή την αντίδραση το βιοντίζελ έχει πάρει και την συντομογραφία F.A.M.E (Fatty Acid Methyl Ester) με την οποία είναι γνωστό διεθνώς.

Σε γενικές γραμμές το βιοντίζελ παράγεται από το έλαιο των καρπών συγκεκριμένων καλλιεργειών με χαρακτηριστικότερα παραδείγματα αυτά της σόγιας, του σιναπιού, της καρύδας, του καλαμποκιού και του ηλίανθου. Βέβαια σαφώς και υπάρχουν δεκάδες άλλες καλλιέργειες οι καρποί των οποίων μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ελαίου, το οποίο μπορεί να δώσει βιοντίζελ και ανάλογα με την γεωγραφική περιοχή μπορεί να επιλεγούν οι καταλληλότερες. Κατά την διαδικασία παραγωγής αυτό το οποίο συμβαίνει είναι η εκχύλιση, με τη βοήθεια πίεσης, του ελαίου και στη συνέχεια η αντίδρασή του με άλλες ενώσεις σε μια απλή σχετικά χημική αντίδραση. Το αποτέλεσμα της παραπάνω αντίδρασης είναι η παραλαβή του βιοντίζελ και ο σχηματισμός ενός σάπωνα. Ακολουθεί απομάκρυνση του παραπροϊόντος και μια τελική διήθηση προκειμένου το προϊόν να είναι κατάλληλο

προς άμεση χρήση. Το παραπροϊόν της αντίδρασης το οποίο είναι η γλυκερίνη αποτελεί υλικό με ιδιαίτερη σημασία αφού αποτελεί πρώτη ύλη για τη παραγωγή σαπουνιών αλλά και άλλων προϊόντων στο χώρο της φαρμακευτικής και της κοσμετολογίας. Υπολογίζεται ότι πρακτικά για κάθε δέκα μέρη παραγόμενου βιοντίζελ παράγεται ένα μέρος βάρος γλυκερίνης. Παρ'όλη όμως την αρχική σημασία της γλυκερίνης αυτή η οποία λαμβάνεται με την παραπάνω διαδικασία παρουσιάζει μειωμένη οικονομική αξία αφού περιέχει σημαντικό ποσό νερού και υπολείμματα καταλυτών και πρέπει να επανακαθαριστεί προκειμένου, να αποκτήσει καθαρότητα μεγαλύτερη το 98% όποτε και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραλαβή προϊόντων. Επιπλέον η κατακόρυφη αύξηση της παραγωγής βιοντίζελ έχει προκαλέσει και αλματώδη αύξηση στη παραγωγή της γλυκερίνης και κατά συνέπεια πτώση στην διεθνή τιμή αυτής. Στο σχ 11.1 το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται σχηματικά η σύνθεση του βιοντίζελ.

Το βιοντίζελ αποτελεί ίσως το πιο σημαντικό από τα εναλλακτικά καύσιμα τα οποία είναι σε θέση να υποκαταστήσουν το πετρέλαιο και παράγεται από πηγές οι



**Σχήμα 11.1** Σχηματική αναπαράσταση παρασκευής FAME

οποίες είναι φυσικές και προέρχονται τόσο από την άμεση χρησιμοποίηση των καρπών των καλλιεργειών που ήδη αναφέραμε πιο πάνω, όσο και από άχρηστα

έλαια μαγειρικής προέλευσης ή ζωικά λίπη. Στη παρούσα φάση η αξιοποίηση των παραπάνω πρώτων υλών, σε παγκόσμιο επίπεδο, δεν είναι αρκετή προκειμένου να υποκαταστήσουμε σε επαρκή βαθμό τη χρησιμοποίηση των ορυκτών υγρών καυσίμων. Με την ολοένα όμως και αυξανόμενη παραγωγή του βιοντίζελ, μπορούμε να ελαττώσουμε σε σημαντικό βαθμό την εξάρτηση από το πετρέλαιο και τα παράγωγά του, ενώ επιπλέον το όφελος από τον περιορισμό ρύπων υπεύθυνων για την εμφάνιση του φαινομένου του θερμοκηπίου μπορεί να φτάσει το 78% [Ban-Weiss et al 2007]. Βέβαια τόσο το υδροποιημένο αέριο όσο και το υδρογόνο χαρακτηρίζονται από καλύτερη ποιότητα όσον αφορά τα προϊόντα καύσης τους. Εντούτοις η ασυμβατότητα των ντιζελοκινητήρων με τα παραπάνω καύσιμα και η πιο δύσκολη θεωρητικά διαθεσή τους, περιορίζει -προς το παρόν τουλάχιστον- τη χρήση τους.

Τόσο τα φυτικά έλαια όσο και τα ζωικά λίπη ανήκουν σε μια κατηγορία χημικών ενώσεων τα οποία είναι γνωστά ως Λιπίδια. Τα Λιπίδια αποτελούν προϊόντα μεταβολισμού των ζωντανών οργανισμών και απαντώνται ευρέως στη φύση. Αν και οι λειτουργίες τις οποίες επιτελούν ή συμμετέχουν είναι πολλές, κυρίως είναι γνωστά για την ενεργειακή τους χωρητικότητα. Τα περισσότερα από τα Λιπίδια μπορούν εύκολα να διαλυθούν σε κοινούς οργανικούς διαλύτες γεγονός το οποίο σημαίνει ότι παρουσιάζουν ισχυρό υδρόφοβο χαρακτήρα. Εάν ένα λιπίδιο είναι στερεό σε θερμοκρασία 25°C λέγεται λίπος, σε αντίθετη περίπτωση χαρακτηρίζεται ως έλαιο. Ουσιαστικά τα λίπη είναι ζωικής προέλευσης ενώ τα έλαια φυτικής. Και στις δύο όμως περιπτώσεις είναι υπό την μορφή τριγλυκεριδίων τα οποία είναι τριεστέρες της γλυκερόλης και ελεύθερων λιπαρών οξέων. Άλλα γλυκερίδια όπως διγλυκερίδια ή μονογλυκερίδια θεωρείται ότι προέρχονται από τα τριγλυκερίδια με υποκατάσταση του ενός ή των δύο τμημάτων του λιπαρού οξέος από υδροξυλομάδες.

Η παραγωγή του βιοντίζελ αν και έχει τις βάσεις της αρκετά παλαιότερα θεωρείται από τις πιο σύγχρονες ερευνητικά στο χώρο της παραγωγής καυσίμων αφού λόγοι τόσο περιβαλλοντικοί όσο και οικονομικοί επιτάσσουν την απεξάρτηση από τα παράγωγα των ορυκτών καυσίμων. Παρά το γεγονός ότι η συμπεριφορά του βιοντίζελ σε ένα κινητήρα είναι απολύτως συγκρίσιμη με αυτήν του ντίζελ [Loterio et al.,2006], είναι απαραίτητο για την επιτυχημένη χρήση και εμπορία του βιοντίζελ σε παγκόσμιο επίπεδο η ανάγκη ανάπτυξης κάποιων κανόνων καταλληλότητας και αξιοπιστίας του προς διάθεση καυσίμου υλικού. Στο προσάρτημα αναφέρονται τέτοιες επισημάνσεις. Προς το παρόν θα αναφέρουμε ότι όπως και για την αιθανόλη

έτσι και στην περίπτωση του βιοντίζελ μπορούμε να έχουμε μείγματα του καυσίμου με καθαρό ντίζελ. Έτσι με την ένδειξη B100 αναφερόμαστε σε 100 % καθαρό βιοντίζελ, ενώ κατ' αντιστοιχία με όσα έχουμε ήδη αναφέρει καύσιμα με την ένδειξη B20 αντιστοιχούν σε 20% καθαρό βιοντίζελ και 80% ντίζελ. Στην Ευρώπη είναι διαθέσιμο μείγμα B5 (5% βιοντίζελ και 95% ντίζελ) αν και όπως έχουμε ήδη αναφέρει σε πολλά πρατήρια υγρών καυσίμων στη Γερμανία πωλείται καθαρό βιοντίζελ (B100) [Pinto et al 2005].

Στις παραγράφους οι οποίοι ακολουθούν δίνεται μία όσο το δυνατόν πιο αναλυτική εικόνα σχετικά με την παραγωγή του βιοντίζελ.

### **11.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.**

Η μετεστεροποίηση ενός φυτικού ελαίου πρωτοπαρουσιάστηκε ως χημική αντίδραση πριν από 160 περίπου χρόνια και συγκεκριμένα το 1853 από τους E.Duffy και J.Patrick. Η συγκεκριμένη αντίδραση μελετήθηκε αρκετά χρόνια πριν ο Rudolf Diesel παρουσιάσει τη λειτουργία του αρχικού μοντέλου ενός κινητήρα ο οποίος έκτοτε φέρει το ονομά του. Η παρουσίαση του κινητήρα αυτού πραγματοποιήθηκε στις 10 Αυγούστου 1893 στο Augsburg της Γερμανίας και εις ανάμνηση αυτού του γεγονότος η 10<sup>η</sup> Αυγούστου χαρακτηρίζεται ως ημέρα βιοντίζελ. Ο Diesel λίγα χρόνια αργότερα παρουσίασε τη συσκευή του στην Παγκόσμια Έκθεση του Παρισιού η οποία πραγματοποιήθηκε στη Γαλλική πρωτεύουσα το 1900. Στην εν λόγω έκθεση ο Diesel έλαβε την ανώτατη διάκριση για την εφευρεσή του αυτή, η οποία λειτούργησε με φυσικέλαιο. Το φυσικέλαιο βέβαια μπορεί να θεωρηθεί ως βιοκαύσιμο αλλά δεν είναι βιοντίζελ αφού δεν είναι προϊόν μετεστεροποίησης. Ο Rudolf Diesel πίστευε ότι η χρησιμοποίηση καυσίμων από βιομάζα, ήταν το μέλλον σε ότι αφορούσε τη λειτουργία των κινητήρων και ότι η χρήση ελαίων φυτικής προέλευσης θα μπορούσε να γίνει εξίσου σημαντική με αυτή του πετρελαίου και των προϊόντων του ορυκτού άνθρακα. Την σκεψη αυτή διατύπωσε μάλιστα και σε δημόσια ομιλία του το 1912.

Κατά την διάρκεια της δεκαετίας του 1920 οι κατασκευαστές των μηχανών Diesel τροποποίησαν τους κινητήρες τους προκειμένου να είναι σε θέση να χρησιμοποιούν το χαμηλότερου ιξώδους καύσιμο Diesel, όπως ονομάστηκε, το οποίο προήλθε από την επεξεργασία πετρελαίου. Με τον τρόπο αυτό προχώρησαν

στην αντικατάσταση της χρήσης καυσίμου από φυτικά έλαια. Η απόφαση αυτή σηματοδότησε την καθολική εισαγωγή στην αγορά καυσίμων των πολύ φθηνών πλέον παραγώγων του πετρελαίου και ταυτόχρονα περιθωριοποίησε την χρήση καυσίμων από βιομάζα. Παρά αυτήν την περιθωριοποίηση το ενδιαφέρον για τη χρήση καυσίμων σε κινητήρες καύσης δεν εξαλείφθηκε πλήρως. Έτσι καθ' όλη την περίοδο αυτή και μέχρι και το τέλος του Δευτέρου Παγκοσμίου Πολέμου χώρες όπως το Βέλγιο, η Γαλλία, η Ιταλία, η Γερμανία, η Μεγάλη Βρετανία, η Ιαπωνία, η Κίνα, η Αργεντινή, η Βραζιλία για δικούς τους λόγους η κάθε μία προχώρησαν σε προγράμματα δοκιμών φυτικών ελαίων σε κινητήρες Diesel, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με καύσιμα Diesel προερχόμενα από πετρέλαιο. Το βασικό πρόβλημα το οποίο αντιμετώπιζαν ήταν το υψηλό ιξώδες του καυσίμου γεγονός το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την φτωχή ατμοποίηση του καυσίμου. Συνέπεια όλων των παραπάνω ήταν η χαμηλή απόδοση του κινητήρα καθώς και η δημιουργία αποθέσεων στα διαφορά τμήματα αυτού όπως οι βαλβίδες και οι εκχυτήρες. Σαν πρώτες προσεγγίσεις για την επίλυση των παραπάνω προβλημάτων ήταν η χρησιμοποίηση φυτικού ελαίου αυξημένης θερμοκρασίας καθώς και η χρήση μειγμάτων φυτικών ελαίων και πετρελαίου ή αλκοόλης.

Στις 31 Αυγούστου 1937 ο G. Chavane του Πανεπιστημίου των Βρυξελλών παρουσίασε μία πατέντα πάνω στις *‘Διαδικασίες για τον μετασχηματισμό των φυτικών ελαίων προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα’* (*‘Procédé de Transformation d’ Huiles Végétales en Vue de Leur Utilization comme Carburants’*). Η πατέντα αυτή (αριθμός 422,877 του Βελγικού γραφείου ευρεσιτεχνιών) περιέγραφε την μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων χρησιμοποιώντας μεθανόλη και αιθανόλη και αποτέλεσε τη πρώτη προσπάθεια καταγραφής των ιδιοτήτων του καυσίμου το οποίο σήμερα ονομάζεται βιοντίζελ..

Πιο πρόσφατα και συγκεκριμένα το 1977 ο Βραζιλιάνος επιστήμονας Expedito Parente κατέθεσε μία πατέντα στην οποία παρουσιαζόταν η πρώτη πλήρης βιομηχανική διαδικασία για την παραγωγή βιοντίζελ.

Η έρευνα για την χρησιμοποίηση βιοντίζελ το οποίο προέρχεται από την μετεστεροποίηση ελαίου από ηλιάνθους ξεκίνησε το 1979 αρχικά από την Νότια Αφρική απ’ όπου μετά από τέσσερα χρόνια παρουσιάστηκε μία διαδικασία παραγωγής καυσίμου ικανού να λειτουργήσει ως βιοντίζελ. Μία Αυστριακή εταιρεία, η Gaskoks, απέκτησε τα δικαιώματα χρήσης της τεχνολογίας δημιουργώντας αρχικά



την πρώτη πιλοτική μονάδα το Νοέμβριο του 1987 και δύο χρόνια αργότερα την πρώτη βιομηχανικής κλίμακα μονάδα, με παραγωγή 30000 τόννων ετησίως.

Εντός της δεκαετίας του 1990 σε πολλές Ευρωπαϊκές χώρες στις οποίες συμπεριλαμβάνονται όλα σχεδόν τα μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης δημιουργήθηκαν εκατοντάδες μονάδες παραγωγής βιοντίζελ οι οποίες παρήγαγαν καύσιμο προκειμένου να χρησιμοποιηθεί μαζί με το ντίζελ στους κινητήρες των μέσων μεταφοράς. Ταυτόχρονα χώρες από όλη τη γη υποστήριξαν στο μέγιστο βαθμό την εγκατάσταση και λειτουργία μονάδων παραγωγής βιοντίζελ.

Σήμερα το βιοντίζελ αποτελεί παρά τις κάποιες επιφυλάξεις ένα πολλά υποσχόμενο καύσιμο. Το Σεπτέμβριο του 2005 η Μινεσότα έγινε η πρώτη πολιτεία των Η.Π.Α η οποία υποχρέωσε όλα τα καύσιμα τα οποία πωλούνται έντος των συνόρων της να περιέχουν βιοντίζελ σε ποσοστό τουλάχιστον 2%. Επιπλέον η ιδέα της χρήσης του βιοντίζελ έχει περάσει εκτός από την περίπτωση των αυτοκινήτων, στα τραίνα αλλά και στα αεροπλάνα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων προσπαθειών, οι οποίες βέβαια είναι προς το παρόν περιορισμένες και επιχειρούνται ως επί το πλείστον από ιδιωτικά κέντρα είναι η μετασκευή από τον Βρετανό επιχειρηματία Richard Branson, τρένου (Thames Voyager No220007) προκειμένου να κινείται με καύσιμο το οποίο αποτελείται από 80% diesel και 20 % βιοντίζελ. Με τη συγκεκριμένη τροποποίηση το όφελος από την ελάττωση των ρύπων για το περιβάλλον αγγίζει το 15%. Κατ' αντιστοιχία αυτών στην άλλη άκρη του Ατλαντικού πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε τρένο μικρών αποστάσεων στην πολιτεία της Ουάσινγκτον το οποίο στο καύσιμο κίνησης περιέχεται βιοντίζελ σε ποσοστό 25%. Επίσης το 2007 τα τρένα στο πάρκο της Disneyland άρχισαν να χρησιμοποιούν μείγματα βιοντίζελ B98 (98% βιοντίζελ). Αν και το πρόγραμμα διακόπηκε το 2008 λόγω προβλημάτων στη προμήθεια και αποθήκευση του υλικού επανάρχισε το 2009 χρησιμοποιώντας βιοντίζελ το οποίο παράγεται σε τοπικό επίπεδο χρησιμοποιώντας τα άχρηστα μαγειρικά έλαια του πάρκου. Όσον αφορά τις εναέριες μεταφορές επειδή τα πράγματα είναι πιο σύνθετα οι προσπάθειες είναι ακόμα πιο λίγες. Έτσι μέχρι σήμερα έχει καταγραφεί μία δοκιμαστική πτήση ενός επιβατικού αεροσκάφους από το αεροδρόμιο Heathrow του Λονδίνου στο Άμστερνταμ, η οποία πραγματοποιήθηκε στις 24 Φεβρουαρίου του 2008. Η προσπάθεια εντάσσεται στη προσπάθεια ανάπτυξης καθαρότερων καυσίμων για πτήσεις και ήδη σημαντικός αριθμός εταιρειών οι οποίες κατασκευάζουν αεροσκάφη αλλά και κινητήρες για

αεροσκάφη ( Rolls Royce, Boeing και άλλες) πραγματοποιούν έρευνες πάνω στη χρήση καυσίμων της κατηγορίας *BioJet* όπως πλέον χαρακτηρίζονται.

### **11.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ FAME**

Η χημική σύνθεση του βιοντίζελ συνίσταται όπως έχουμε δει στη μετεστεροποίηση των λιπαρών εστέρων των της γλυκερόλης σε αντίστοιχους αλκυλετερες. Ο σκοπός για τον οποίο πραγματοποιείται αυτή η αντίδραση μετεστεροποίησης είναι η ελάττωση του ιξώδους του ελαίου και η δυνατότητα χρησιμοποίησής του ως καύσιμο. Αυτή η αντίδραση μετεστεροποίησης επηρεάζεται κατά πολύ από την χρησιμοποιούμενη αλκοόλη την στοιχειομετρία αλκοόλης-γλυκεριδίου το είδος και την ποσότητα του καταλύτη την θερμοκρασία της αντίδρασης το χρόνο αντίδρασης τα λιπαρά οξέα αλλά και το νερό το οποίο μπορεί να περιέχεται στο χρησιμοποιούμενο φυτικό έλαιο, ή ζωικό λίπος. Η αντίδραση της μετεστεροποίησης μπορεί να πραγματοποιηθεί με ή χωρίς καταλύτη χρησιμοποιώντας μια πρωτοταγή (ή μερικές φορές και δευτεροταγή) αλκοόλη, της οποίας ο ανθρακικός σκελετός μπορεί να συμπεριλαμβάνει μέχρι και όκτώ άτομα άνθρακα. Σε γενικές γραμμές η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση συνίσταται στο να είναι κοντά στο σημείο βρασμού της αλκοόλης [Canaksi και Ozsesen 2005]. Συνήθως επιλέγονται θερμοκρασίες 65-70°C και μέσες πιέσεις της τάξης της 1 έως 2 atm. Το παραγόμενο βιοντίζελ καθαρίζεται περαιτέρω με πλυσεις και συμπυκνώσεις προκειμένου να απομακρυνθεί κάθε ίχνος παραμένουσας αλκοόλης. Από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει όταν για την παραγωγή βιοντίζελ περιεκτικότητας 86% χρησιμοποιούμε πρώτη ύλη η οποία αποτελείται κατά 87% από έλαιο, 9% από αλκοόλη, ενώ η ποσότητα του καταλύτη δεν υπερβαίνει το 1%. [Lucia et al 2006]. Από τα μέχρι τώρα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει η διαπιστωση της χρησιμοποίησης στις περισσότερες των περιπτώσεων αλκοολών οι οποίες χαρακτηρίζονται από μικρη ανθρακική αλυσίδα και περιέχουν από ένα έως και τέσσερα άτομα άνθρακα. Έτσι η μεθανόλη, η αιθανόλη, η προπανόλη και η βουτανόλη αποτελούν τις συνηθέστερες επιλογές με τις δύο πρώτες να επικρατούν έναντι όλων των άλλων. Έτσι για την εστεροποίηση ελαίου το οποίο προέρχεται από σόγια έχει χρησιμοποιηθεί μεθανόλη, αιθανόλη ή βουτανόλη σε μιά αντίδραση η

οποία συνοδεύεται από απόδοση της τάξης του 98% και ολοκληρώνεται εντός μίας ώρας [Dmytryshyn et al 2004].

Για την αντίδραση της μετεστεροποίησης έχουν χρησιμοποιηθεί ως καταλύτες κυρίως βάσεις και η βιβλιογραφία είναι γεμάτη από τέτοιες αναφορές [Bernardes et al 2007, Reyes–Duarte 2005, Lopez et al 2005 κλπ]. Η καταλυτική αυτή μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων με μεθανόλη αποτελεί σημαντικότερη μέθοδος βιομηχανικής παρασκευής του βιοντίζελ και είναι ευρύτατα γνωστή ως μεθανόλυση. Η αντίδραση καταλύεται όχι μόνο από βάσεις (πχ υδροξείδιο του νατρίου, NaOH) αλλά και από οξέα (πχ θειικό οξύ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Όταν όμως το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας της αλκοόλης αυξηθεί σημαντικά η παραπάνω αντίδραση λόγω ανενεργοποίησης του καταλύτη παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες πραγματοποίησης.

Σε βιομηχανικό επίπεδο εκτός του υδροξειδίου του νατρίου ή του καλίου (NaOH, KOH) χρησιμοποιείται και μεθοξείδιο του νατρίου ή του καλίου (CH<sub>3</sub>ONa, CH<sub>3</sub>OK), αλλά και ανθρακικό κάλιο (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Οι παραπάνω καταλύτες είναι αρκετά οικονομικοί και ιδιαίτερα αποτελεσματικοί για την αντίδραση αυτή [Makedo et al 2006]. Έτσι στη περίπτωση χρησιμοποίησης αλκοολών με μικρές ανθρακικές αλυσίδες παραλαμβάνονται μεγάλες ποσότητες μεθυλεστέρων σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα [Jeong and Park 1996]. Παρά το γεγονός ότι η εν λόγω διαδικασία συγκεντρώνει όλα τα παραπάνω πλεονεκτήματα παρουσιάζει προβλήματα στην περίπτωση χρησιμοποίησης ελαίων και λιπών κακής ποιότητας, όπου δηλαδή εκτός των εστέρων των λιπαρών οξέων υπάρχει και σημαντική ποσότητα ελεύθερων λιπαρών οξέων. Στην περίπτωση αυτή τα ελεύθερα λιπαρά οξέα τα οποία υπάρχουν δεν μετατρέπονται σε βιοντίζελ αλλά αντιδρώντας με τον καταλύτη μετατρέπονται σε σάπωνες, οι οποίοι αποτελούν μάλλον ανεπιθύμητο παραπροϊόν της παραπάνω καταλυτικής εστεροποίησης [Furuta et al 2004]. Αυτό γιατί οι σάπωνες παρεμποδίζουν σε σημαντικό βαθμό τον διαχωρισμό του βιοντίζελ από την γλυκερίνη και το νερό πλύσης, ενώ καταναλώνοντας και τον καταλύτη ελαττώνουν και την δραστικότητα αυτού. [Canaksi και van Gerpen 2003]. Συγκρίνοντας τη καταλυτική δράση ανόργανων βάσεων με την αντίστοιχη οργανικών θα παρατηρήσουμε ότι η χρήση για παράδειγμα μεθοξειδίου του νατρίου ή του καλίου συνοδεύεται από εξαιρετικά υψηλή απόδοση(>98%) σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα (30 λεπτά). Ταυτόχρονα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολύ μικρότερη ποσότητα (0.5% μοριακή

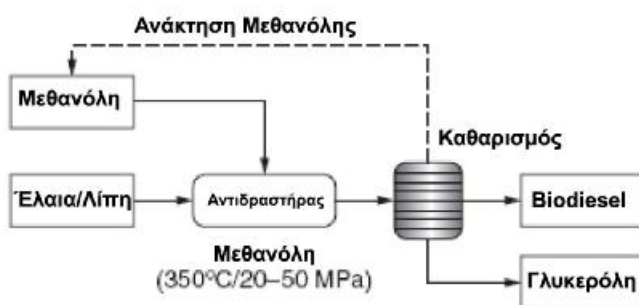
περίσσεια) [Schuchardta et al 1998]. Ως εκ τούτου οι καταλύτες αυτής της κατηγορίας θεωρούνται ως οι πιο δραστικοί για την παραπάνω διαδικασία.

Οι μέθοδοι καταλύσης με την χρήση ενζύμων (για παράδειγμα με τη χρήση λιπασών), προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα με κυριότερα όλων την υψηλή εξειδίκευση η οποία συνοδεύει τις αντιδράσεις αυτές, καθώς και την υψηλή καθαρότητά τους. Έτσι οι εν λόγω αντιδράσεις χαρακτηρίζονται από την ανυπαρξία παραπροϊόντων, την ευκολία όσον αφορά την παραλαβή του προϊόντος, τις ήπιες συνθήκες αντίδρασης αλλά και την ανάκτηση και ανακύκλωση του καταλύτη. Το στοιχείο αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία αφού για παραγωγή σε βιομηχανική κλίμακα το κόστος χρησιμοποίησής ενζυμικών καταλυτών είναι εξαιρετικά υψηλό [Royon et al 2007]. Έντοτοις παρά το γεγονός ότι με την συγκεκριμένη δυνατότητα μπορεί να μειωθεί το κόστος παραγωγής, μόνο το κονδύλιο της αγοράς των ενζύμων διατηρεί πολλές φορές οικονομικά ασύμφορη τη παραπάνω προσέγγιση. Τα πράγματα είναι διαφορετικά όσον αφορά τη θερμοκρασία κάτω από την οποία πραγματοποιείται η αντίδραση και είναι μεταξύ 35 και 45 °C [van Gerpen et al 2004]. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι δεν χρειάζεται προσφορά υψηλού ποσού ενέργειας και κατά συνέπεια αύξηση του κόστους παραγωγής. Ανάμεσα σε όλα τα παραπάνω θα πρέπει να σταθούμε ιδιαίτερα ίσως στην εξειδίκευση αυτής της αντίδρασης. Έτσι η δράση των ενζύμων πραγματοποιείται μόνο όταν ως υπόστρωμα υπάρχουν εστέρες των λιπαρών οξέων, γεγονός το οποίο μας επιτρέπει να χρησιμοποιούμε και κακής ποιότητας έλαια χωρίς στην περίπτωση αυτή να μας ενδιαφέρει αν υπάρχουν ή όχι στην πρώτη ύλη ελεύθερα λιπαρά οξέα. Ως εκ τούτου ο σχηματισμός σαπώνων είναι ουσιαστικά ανύπαρκτος [Kulkarni και Dalai 2006]. Επιπλέον και η υπάρχουσα ποσότητα νερού δεν διαδραματίζει κανένα σημαντικό ρόλο στη πραγματοποίηση της αντίδρασης. Εντοτοις και σε αυτήν τη περίπτωση είναι δυνατόν να υπάρχουν και μειονεκτήματα. Έτσι οι ενζυμικές αντιδράσεις είναι πιθανό να απαιτούν μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης [Zhang et al 2003] και επιπλέον επειδή οι αλκοόλες μπορούν να απενεργοποιήσουν το ένζυμο μια τυπική προσέγγιση μπορεί να περιλαμβάνει την παροχή της αλκοόλης στον αντιδραστήρα σε τρία στάδια. Σε κάθε στάδιο θα πρέπει να προσεχθεί ώστε η μοριακή αναλογία αλκοόλης-τριγλυκεριδίων να είναι 1:1. Τελικά ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης σε αυτήν των τριών σταδίων προσέγγιση μπορεί να ποικίλει μεταξύ τεσσάρων και σαράντα ωρών. Μέχρι τώρα έχουν αναφερθεί μια σειρά ενζύμων τα οποία έχουν οδηγήσει στη παραλαβή βιοντίζελ. Τέτοια ένζυμα είναι η *Candida antarctica*, η *Candida rugosa*, η *Pseudomonas*

ceracia η ακινητοποιημένη λιπάση (Lipozyme RMIM) και αρκετά άλλα. Σύμφωνα με πρόσφατη αναφορά τα καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται με την χρήση ακινητοποιημένων σε celite, λιπασών από *P. ceracia* [Shah και Gupta 2007]. Κατά το παραπάνω δημοσίευμα λήφθηκε απόδοση της τάξης του 98%, σε 50 °C με 4-5% παρουσία νερού εντός χρονικού διαστήματος 8 ωρών.

Τέλος οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης οι οποίες πραγματοποιούνται με την χρήση οξέων χαρακτηρίζονται από υψηλό χρόνο αντίδρασης (48-96 ώρες) ακόμα και όταν η αντίδραση επιτελείται στο σημείο ζέσεως της αλκοόλης, ή όταν χρησιμοποιούμε πολύ υψηλότερη περίσσεια αλκοόλης (20:1 έναντι του ελαίου), σε σχέση με ότι συνήθως χρησιμοποιούμε [Stavarache et al 2005]. Συνήθως η χρησιμοποίηση των οξέων ως καταλύτες πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες της τάξης των 100 °C και χαρακτηρίζεται πολλές φορές και από υψηλές συγκεντρώσεις του οξέος [Meher et al 2006]. Μια τυπική αναλογία αλκοόλης-ελαίου είναι 4:1 ενώ εκτός από θειϊκό οξύ έχει δοκιμαστεί υδροχλωρικό οξύ (HCl), ή οργανικά σουλφονικά οξέα. Επειδή η μέθοδος αυτή συγκεντρώνει περισσότερα μειονεκτήματα από πλεονεκτήματα, χρησιμοποιείται σπανίως με αποτέλεσμα οι αναφορές στη διεθνή βιβλιογραφία να είναι πολύ περιορισμένες...

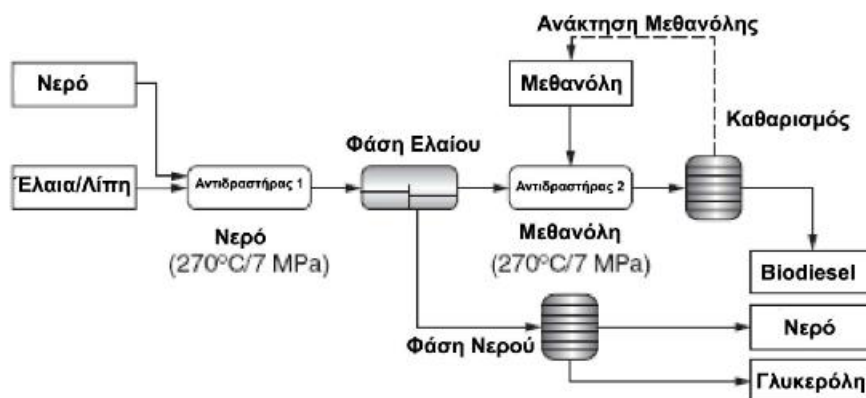
Έκτός όμως από τις όποιες καταλυτικές διαδικασίες χρησιμοποιούνται για την σύνθεση των FAME, πρόσφατα έχουν παρουσιασθεί εξαιρετικά αποτελεσματικές διαδικασίες οι οποίες δεν έχουν καταλυτικό χαρακτήρα. Οι παραπάνω διεργασίες πραγματοποιούνται με χρησιμοποίηση μεθανόλης η οποία βρίσκεται σε υπερκρίσιμη κατάσταση (SCM) και αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη τεχνική. Στο σχ. 11 2. το οποίο ακολουθεί παρουσιάζεται σχηματικά ο ένας τρόπος με τον οποίο μπορούμε να οδηγηθούμε στην παραγωγή βιοντίζελ [Saka και Kusdiana 2001].



**Σχήμα 11.2.** Παραγωγή βιοντίζελ με μετεστεροποίηση ελαίων/λιπών σε ένα στάδιο

Κατά την διαδικασία αυτή η αντίδραση μετατροπής πραγματοποιείται με την χρησιμοποίηση μεθανόλης, η οποία βρίσκεται σε υπερκρίσιμη κατάσταση και σύμφωνα με την βιβλιογραφία οι βέλτιστες συνθήκες αντιστοιχούν σε θερμοκρασία 350 °C, πίεση 43 Μpa χρόνο αντίδρασης 240 δευτερόλεπτα και μοριακή αναλογία μεθανόλης–ελαίου 42:1 [Kusdiana και Saka 2004].

Προκειμένου να επιτύχουμε ακόμα πιο ήπιες συνθήκες αντίδρασης πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω προσπάθειες, οι οποίες οδήγησαν στην ανάπτυξη μιας τεχνικής δύο σταδίων η οποία παρουσιάζεται στο σχήμα 11.2 το οποίο ακολουθεί. .



**Σχήμα 11.2.** Παραγωγή βιοντίζελ με μετεστεροποίηση ελαίων/λιπών σε δύο στάδια

Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή τα λίπη και τα έλαια τα οποία χρησιμοποιούμε υπόκεινται σε μια αρχική κατεργασία με νερό το οποίο βρίσκεται σε υπερκρίσιμη κατάσταση. Με τον τρόπο αυτό υδρολύονται οι εστέρες των λιπαρών οξέων δημιουργώντας ελεύθερα λιπαρά οξέα. Μετά την υδρόλυση το μείγμα της αντίδρασης συνίσταται σε ένα διφασικό σύστημα το οποίο περιέχει μία οργανική φάση (άνω στοιβάδα) και μία υδατική φάση (κάτω στοιβάδα). Στην οργανική φάση περιέχονται τα λιπαρά οξέα ενώ η υδατική φάση περιέχει γλυκερόλη και νερό. Αποτέλεσμα αυτής της προσέγγισης είναι ο διαχωρισμός των δύο φάσεων και η επίδραση μεθανόλης στην φάση η οποία περιέχει τα λιπαρά οξέα σχηματίζοντας τους επιθυμητούς εστέρες. Η παραπάνω επίδραση της μεθανόλης πραγματοποιείται με την μεθανόλη να είναι σε υπερκρίσιμη κατάσταση και συγκεκριμένα σε θερμοκρασία 270 °C και πίεση 7 Μpa. Ακολουθεί απομάκρυνση της περίσσειας της μεθανόλης καθώς και του νερού το οποίο παράγεται κατά την αντίδραση αυτή. Το βιοντίζελ το οποίο παράγεται

με τον τρόπο αυτό είναι τώρα έτοιμο να χρησιμοποιηθεί. Συγκρίνοντας την διαδικασία αυτή με την προηγούμενη η οποία πραγματοποιήθηκε σε ένα στάδιο, θα λέγαμε ότι ενώ στην περίπτωση αυτή η βασική αντίδραση σχηματισμού των FAME είναι η εστεροποίηση στην προηγούμενη είναι η μετεστεροποίηση.

Οι αντιδράσεις με την χρησιμοποίηση μεθανόλης σε υπερκρίσιμη κατάσταση παρουσιάζουν συγκεκριμένα πλεονεκτήματα όπως: **α)** τόσο τα γλυκερίδια όσο και τα ελεύθερα λιπαρά οξέα αντιδρούν με ισοδύναμες ταχύτητες, **β)** η φάση της αντίδρασης διακρίνεται από εξαιρετική ομοιογένεια γεγονός το οποίο δεν επιτρέπει να υπάρχουν προβλήματα λόγω κακής διάχυσης των αντιδρώντων, **γ)** η ποσότητα του νερού η οποία υπάρχει δεν επηρεάζει την αντίδραση. Αντίθετα στις καταλυτικές διαδικασίες το νερό το οποίο σχηματίζεται πρέπει περιοδικά να απομακρύνεται προκειμένου να μην απενεργοποιείται ο καταλύτης, **δ)** η μη χρησιμοποίηση καταλύτη με ότι αυτό συνεπάγεται από πλευράς κόστους, **ε)** εάν χρησιμοποιούνται υψηλές αναλογίες μεθανόλης-ελαίου η όλη αντίδραση ολοκληρώνεται σχεδόν ποσοτικά εντός λίγων λεπτών [Vera et al 2005].

Εντούτοις όπως σε κάθε προτεινόμενη τεχνική έτσι και εδώ υπάρχουν και μειονεκτήματα τα οποία είναι ίσως και προφανή. Έτσι η όλη διαδικασία χαρακτηρίζεται από την εφαρμογή υψηλών πιέσεων. Οι υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης απαιτούν υψηλό ποσό προσφερόμενης θερμότητας και πολύ καλό σύστημα ψύξης. Και τα δύο αντανακλούν σε αυξημένο κόστος κατασκευής της εγκατάστασης αλλά και λειτουργίας. Τέλος οι υψηλοί λόγοι μεθανόλης προς έλαιο απαιτούν απαραίτητα την συμπύκνωση της μεθανόλης γεγονός το οποίο σημαίνει κατανάλωση ενέργειας.

Ας εξετάσουμε τώρα λίγο αναλυτικότερα τους παράγοντες εκείνους οι οποίοι επηρεάζουν την απόδοση της αντίδρασης μετεστεροποίησης. Όπως έχουμε λίγο ως πολύ έχουμε καταγράψει αυτοί είναι η μοριακή αναλογία αλκοόλης-γλυκεριδίου, ο καταλύτης, η θερμοκρασία της αντίδρασης, η πίεση κάτω από την οποία αυτή πραγματοποιείται, ο χρόνος της αντίδρασης και φυσικά το περιεχόμενο του ελαίου σε ελεύθερα οξέα και νερό.

Η επίδραση των ελεύθερων λιπαρών οξέων στη διαδικασία παραλαβής του βιοντίζελ έχει ήδη επισημανθεί σε προηγούμενες παραγράφους. Θα επισημάνουμε απλώς την δυσκολία την οποία προκαλεί στον καθαρισμό και τον διαχωρισμό των τελικών προϊόντων της αντίδρασης, ο σχηματισμός του σάπωνα από τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και την χρησιμοποιούμενη βάση (καταλύτης). Θεωρείται ότι προκειμένου

να πραγματοποιηθούν τετοιου είδους αντιδράσεις θα πρέπει η συγκέντρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων να μην είναι μεγαλύτερη του 3% [Meher et al 2006].

Σχετικά με την παρουσία του νερού θα πρέπει να πούμε ότι δυνητικά επηρεάζει περισσότερο την πορεία της αντίδρασης σε σχέση με τα ελεύθερα λιπαρά οξέα.

Η επίδραση του καταλύτη είναι εξίσου σημαντική. Όπως είδαμε οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες είναι οξέα, βάσεις και ένζυμα. Συνοπτικά η χρησιμοποίηση βάσεων πλεονεκτεί έναντι των υπολοίπων σε τομείς οι οποίοι αφορούν την ταχύτητα της αντίδρασης, τη μικρή χρησιμοποιούμενη ποσότητα και το χαμηλό κόστος το οποίο συνοδεύει τη χρησιμοποίησή τους. Ισως η μόνη περίπτωση όπου καταλύτες με όξινο χαρακτήρα φαίνεται να πλεονεκτούν έναντι των βάσεων, είναι η περίπτωση του υδροχλωρικού οξέος το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή λιπαρών εστέρων της αιθανόλης (FAEE) με πρώτη ύλη καστορέλαιο [Meneghetti et al 2006].

Ένας ακόμη παράγοντας ο οποίος επηρεάζει την απόδοση σχηματισμού του εστέρα είναι η μοριακή αναλογία αλκοόλης ελαίου αλλά και ο τύπος της αλκοόλης. Αν και στοιχειομετρικά απαιτείται τριπλάσια ποσότητα μεθανόλης για πλήρη μετεστεροποίηση του ελαίου εντούτοις η ποσότητα που τις περισσότερες φορές χρησιμοποιούμε είναι πολύ μεγαλύτερη και είναι χαρακτηριστικό ότι στην περίπτωση κατά την οποία έχουμε πρώτη ύλη από από ηλίανθο, για να έχουμε μετατροπή της τάξης του 98% θα χρειαστούμε μοριακή αναλογία 6:1 [Freedman et al 1986]. Επιπλέον η μελέτη της επίδρασης της αλκοόλης στην αντίδραση μετεστεροποίησης έχει μελετηθεί για διάφορες περιπτώσεις αλκοολων και είναι χαρακτηριστικό ότι στην περίπτωση της σόγιας η απόδοση κυμαίνεται από 87.5 έως 98% [Canaksi και van Gerpen 1999].

Αν θεωρήσουμε την παράμετρο του χρόνου της αντίδρασης θα δούμε ότι δεν υπάρχουν κάποια αποτελέσματα τα οποία να μας προεξοφλούν τον χρόνο ο οποίος απαιτείται. Συνήθως λογική αύξηση του χρόνου αντίδρασης βοηθά στο να ολοκληρωθεί η αντίδραση κάτι όμως το οποίο μπορεί να συνδέεται και με άλλες παραμέτρους.

Τέλος αν και για την αντίδραση σχηματισμού FAME υπάρχουν αναφορές για πραγματοποίησή της σε θερμοκρασία δωματίου οι συνηθέστερες επιλογές αφορούν θερμοκρασίες γύρω στους 60-70°C αναλόγως και με την αλκοόλη την οποία χρησιμοποιούμε [Iso et al 2001].



### **11.3 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΚΑΙ ΙΔΙΑΙΤΕΡΟΤΗΤΕΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ**

Το βιοντίζελ είναι ένα υγρό το χρώμα του οποίου μεταβάλλεται από χρυσαφί έως σκουρο καφέ αναλόγως με την πηγή προέλευσης από την οποία το παραλαμβάνουμε. Πρακτικά είναι μη αναμίξιμο με το νερό και έχει υψηλό σημείο ζέσεως και χαμηλή τάση ατμών. Το σημείο ανάφλεξης του βιοντίζελ είναι περίπου (150°C, 302°F) πολύ πιο υψηλό από αυτό του ντίζελ από πετρέλαιο (64°C, 266°F), κάτι το οποίο το κάνει να αναφλέγεται δύσκολα. Η πυκνότητα του βιοντίζελ είναι 0.88g/cm<sup>3</sup> μικρότερου αυτού του νερού. Παρά το γεγονός ότι δεν αναμιγνύεται με το νερό εντούτοις μπορεί να περιέχει μικρές ποσότητες νερού οι οποίες οφείλονται στον υγροσκοπικό χαρακτήρα τον οποίο παρουσιάζει επιδεικνύοντας συμπεριφορά ανάλογη με αυτήν της αιθανόλης. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ύπαρξη έστω και μικρών ποσοτήτων μόνο- και δι-γλυκεριδίων τα οποία έχουν παραμείνει απο ατελή πιθανόν αντίδραση μετεστεροποίησης. Τα μόρια αυτά είναι λίγο πιο πολικά από το βιοντίζελ και επιτρέπουν την ανάμιξη του νερού με το καυσίμο. Το νερό το οποίο συσσωρεύεται μπορεί να μειώσει την ενέργεια η οποία εκλύεται κατά την καύση του καυσίμου και να μειώσει έτσι την ισχύ του κινητήρα προκαλώντας αυξημένες εκπομπές καπνού, προβλήματα ξεκινήματος και διαβρωση του κινητήρα. Επιπλέον το νερό αυξάνει την ανάπτυξη της ταχύτητας σχηματισμού μικροβίων τα οποία μπορεί να σχηματίσουν αποικίες, να επικαθήσουν και να φράξουν τμήματα του συστήματος καυσίμων. Είναι πολύ συχνό φαινόμενο οι κάτοχοι θερμαινόμενων δεξαμενών βιοντιζελ να αντιμετωπίζουν σχεδόν σε ετήσια βάση την ανάπτυξη μικροοργανισμών σε αυτά. Το βιοντίζελ θεωρείται μη τοξικό, έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο και το ιξώδες του είναι ανάλογο με αυτό του ντίζελ που προέρχεται από πετρέλαιο. Για τον λόγο αυτό άλλωστε μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε κινητήρα ντίζελ ή μαζί με ντιζελ σε διάφορες αναλογίες. Το βιοντίζελ έχει επίσης πολύ καλές λιπαντικές ιδιότητες και ως εκ τούτου χρησιμοποιείται προκειμένου να ενισχύσει την λιπαντική ικανότητα άλλων καυσίμων, όπως το πολυ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο ντίζελ (ULSD). Εξαιτίας αυτής της λιπαντικής του ικανότητας το βιοντίζελ βοηθά στη αύξηση του χρόνου ζωής του κινητήρα στην ελαττώση των χτυπημάτων κατά την λειτουργία του καθώς και στην ελάττωση του

θορούβου. Η θερμική ισχύ του βιοντίζελ είναι 37.27 MJ/L και μικρές μεταβολές σε αυτή την τιμή οφείλονται στην προέλευση του βιοντίζελ. Το βιοντίζελ δεν έχει καθόλου περιεκτικότητα σε θείο. Το βιοντίζελ είναι καλύτερος διαλύτης από το ντίζελ και μπορεί να διαλύσει ορισμένα αποθέματα τα οποία έχουν επικαθίσει στον κινητήρα. Θα πρέπει να δοθεί προσοχή όμως γιατί αυτές οι διαλυμένες αποθέσεις μπορεί να έχουν διαστάσεις οι οποίες δεν τους επιτρέπουν να διέλθουν από το φίλτρο καυσίμου και έτσι αυτό να βουλώσει. Αν λοιπόν ο κινητήρας χρησιμοποιούσε προηγουμένως ντίζελ θα χρειαστεί αλλαγή του φίλτρου σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Γενικά η συμπεριφορά του απέναντι σε διάφορα υλικά μπορεί να ποικίλει και θα πρέπει να ελέγχεται όσο το δυνατόν πιο λεπτομερώς η δυνατότητα προσβολής αυτών από το βιοντίζελ.

Σε γενικές γραμμές όσον αφορά τα πλαστικά, το υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο είναι απόλυτα συμβατό με το βιοντίζελ. Το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) αποικοδομείται με αργούς ρυθμούς ενώ το πολυστυρένιο διαλύεται ταχύτατα αμέσως μόλις έρθει σε επαφή με το βιοντίζελ.

Σε σχέση με τα μέταλλα το βιοντίζελ επηρεάζει τα υλικά τα οποία έχουν βάση τον χαλκό (μπρούντζος) και επηρεάζει ίσως λίγο περισσότερο τον ψευδάργυρο τον κασσίτερο και τον μόλυβδο. Το ανοξείδωτο ατσάλι (316 και 304) καθώς και το αργίλιο παραμένουν ανεπηρέαστα.

Με τα ελαστικά το βιοντίζελ μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα γεγονός το οποίο πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τη χρήση του σε κάποια παλαιότερα αμάξια.

Ένα σημείο το οποίο πρέπει να προσέχεται ιδιαίτερος είναι το σημείο νέφωσης ή αλλιώς η θερμοκρασία όπου το καθαρό βιοντίζελ μετατρέπεται σε γέλη (gel). Το σημείο αυτό μπορεί να ποικίλει και εξαρτάται από την προέλευσή του βιοντίζελ. Βιοντίζελ το οποίο προέρχεται από κατεργασία του ελαίου της canola αρχίζει να μετατρέπεται σε gel σε θερμοκρασία  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  ή αλλιώς  $14\text{ }^{\circ}\text{F}$ . Αντίθετα βιοντίζελ παραγόμενο από σκληρό φυτικό ή ζωικό λίπος μετατρέπεται σε gel στους  $+16\text{ }^{\circ}\text{C}$  δηλαδή  $61\text{ }^{\circ}\text{F}$ . Σε γενικές γραμμές οι κινητήρες που χρησιμοποιούν βιοντίζελ μπορεί να παρουσιάσουν προβλήματα σε χαμηλές θερμοκρασίες αφού το βιοντίζελ παγώνει σχετικά εύκολα. Επειδή όμως το ποσοστό του βιοντίζελ που συνήθως υπάρχει στο καύσιμο είναι χαμηλό δεν δημιουργούνται προβλήματα. Τα προβλήματα ξεκινούν σε μεγάλες περιεκτικότητες βιοντίζελ στο καύσιμο.

## 12. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Για την ανάπτυξη περιβαλλοντικά βιώσιμων αλυσίδων παραγωγής και μετατροπής βιομάζας πρέπει να τηρούνται κάποιες βασικές αρχές. Σύμφωνα με αυτές:

**α)** Στις αλυσίδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας πρέπει να εφαρμόζονται οι αρχές της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής και να γίνεται μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων, ώστε να διασφαλίζεται η σωστή διαχείριση των όποιων σημαντικών επιπτώσεων και η εκμετάλευση όλων των θετικών επιρροών.

**β)** Πρέπει να ακολουθούνται ορθές γεωργικές/δασοπονικές πρακτικές, κατάλληλες στις εκάστοτε τοπικές συνθήκες.

**γ)** Η συνεχής ανάπτυξη και η εισαγωγή νέων ποικιλιών που προσιδιάζουν στις τοπικές συνθήκες (εδάφη, κλίμα) είναι απαραίτητες για την βελτιστοποίηση της παραγωγικότητας και την ελαχιστοποίηση των εισροών.

**δ)** Οι πρακτικές παραγωγής βιομάζας πρέπει να προστατεύουν ή/και να ενισχύουν την οργανική ουσία του εδάφους.

**ε)** Η χρήση νερού πρέπει να αξιολογηθεί σε όλη την αλυσίδα παραγωγής και μετατροπής, με ιδιαίτερη έμφαση στις επιδράσεις στο υδρογραφικό δίκτυο.

**στ)** Οι καλύτερες διαθέσιμες τεχνολογίες μετατροπής πρέπει να χρησιμοποιηθούν για να ελαχιστοποιήσουν τις εκπομπές στον αέρα και σε άλλους περιβαλλοντικούς αποδέκτες. Τα συστήματα συμπαραγωγής (CHP) προτιμώνται.

**ζ)** Η ποιότητα της τέφρας από τις διαδικασίες μετατροπής πρέπει να ελέγχεται και η τέφρα να ανακυκλώνεται πίσω στο έδαφος, όταν αυτό είναι εφικτό.

Πολιτικές και κανονισμοί θα πρέπει να είναι σε ισχύ για να εξασφαλίσουν ότι οι ανωτέρω αρχές ακολουθούνται. Τα κίνητρα αγοράς που υπολογίζουν τα οφέλη της ηλεκτροπαραγωγής από βιομάζα θα πρέπει να συμβάλουν στη βιωσιμότητα και στην

αποδοτικότητα των διαφορετικών σταδίων της αλυσίδας καυσίμων, ενώ η διατομεακή συνεργασία είναι προϋπόθεση για την καθιέρωση περιβαλλοντικά βιώσιμων αλυσίδων παραγωγής και μετατροπής βιομάζας.

Ανάμεσα στις τεχνικές οδηγίες και προδιαγραφές, οι οποίες πρέπει να εξετάζονται προκειμένου να έχουμε πλήρη αξιοποίηση των ευεργετικών επιπτώσεων παραγωγής ενέργειας από μια μονάδα αξιοποίησης της βιομάζας, ιδιαίτερη σημασία έχουν τα ακόλουθα:

**α) Αέριοι ρύποι.** Η χρήση βιομάζας ως καύσιμο μπορεί να συμβάλει στην καταπολέμηση του φαινομένου του θερμοκηπίου και να παρουσιάζει μειωμένες εκπομπές κάποιων ρύπων σε σύγκριση με τους αντιστοίχους που εκπέμπονται από συμβατικά καύσιμα, αλλά παράλληλα μπορεί να παρουσιάζει αυξημένες εκπομπές σε μονοξείδιο του άνθρακα, σωματιδίων, σκόνης και οσμών. Για καθένα από αυτούς τους ρύπους πρέπει να εξετάζονται τα αναμενόμενα όρια εκπομπής, καθώς και τα μέτρα που θα ληφθούν, και να συγκρίνονται με την ισχύουσα νομοθεσία.

**β) Διάθεση στερεών αποβλήτων.** Μετά την καύση της βιομάζας προκύπτει τέφρα, η οποία συλλέγεται είτε από τον πυθμένα του θαλάμου καύσης, είτε από τους μηχανισμούς κατακράτησης σωματιδίων στα απαέρια. Η τέφρα αυτή περιέχει όλα τα ανόργανα συστατικά που βρίσκονται στη χρησιμοποιούμενη βιομάζα. Πρέπει να εξετάζεται η σύσταση της τέφρας και να επιλέγεται ο προτεινόμενος τρόπος διάθεσής της. Το ίδιο ισχύει και για τα υπολείμματα που μένουν από τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Σε κάθε περίπτωση, θα πρέπει να εφαρμόζεται η ισχύουσα νομοθεσία.

**γ) Θόρυβος.** Μια μονάδα παραγωγής ενέργειας από βιομάζα επιβαρύνει με θόρυβο το γύρω περιβάλλον εφόσον ουσιαστικά προκειται για βιομηχανική εγκατάσταση, όπου λειτουργούν μηχανήματα με κινούμενα μέρη. Επίσης, ο εξοπλισμός παραγωγής ενέργειας παράγει θόρυβο είτε αυτός είναι ΜΕΚ, είτε είναι αεριοστρόβιλος ή αμοστρόβιλος. Θα πρέπει να εξετάζεται και να γίνεται αναφορά στα επίπεδα θορύβου σε διάφορες αποστάσεις, καθώς και στα μέτρα που θα ληφθούν για να επιτευχθούν αυτά τα όρια. Σε κάθε περίπτωση θα πρέπει να εφαρμόζεται η ισχύουσα νομοθεσία.

**δ) Όχληση από διέλευση οχημάτων.** Η εγκατάσταση μιας μονάδας παραγωγής ενέργειας από βιομάζα μπορεί να επιφέρει αύξηση στην κυκλοφορία οχημάτων στη συγκεκριμένη περιοχή, λόγω της χρήσης φορτηγών αυτοκινήτων για τη μεταφορά βιομάζας προς τη μονάδα και τέφρας από τη μονάδα. Αυτός ο

κυκλοφοριακός όγκος πρέπει να υπολογιστεί και να εκτιμηθεί η αύξηση στις εκπομπές αερίων ρύπων, λόγω των καυσαερίων, στα επίπεδα θορύβου, λόγω των κινητήρων και στην κυκλοφορία στο τοπικό οδικό δίκτυο. Θα πρέπει να εξετάζεται πως αυτές οι επιπτώσεις θα περιοριστούν, ώστε να είναι αποδεκτές στο περιβάλλον που προτείνεται να εγκατασταθεί η μονάδα και σύνομες με την ισχύουσα νομοθεσία.

### **13. Η ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ**

Επειδή η αξιοποίηση της βιομάζας αντιμετωπίζει συνήθως τα μειονεκτήματα της μεγάλης διασποράς, του μεγάλου όγκου και των δυσχερειών συλλογής μεταποίησης, μεταφοράς και αποθήκευσης, επιβάλλεται κατά κανόνα η αξιοποίησή της να γίνεται κοντά στον τόπο παραγωγής. Έτσι, η βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευχερέστερα σε περιπτώσεις όπου η ενέργεια χρησιμοποιείται για:

- α)** Θέρμανση θερμοκηπίων.
- β)** Θέρμανση κτηνοτροφικών μονάδων.
- γ)** Ξήρανση γεωργικών προϊόντων.
- δ)** Κάλυψη αναγκών θερμότητας, ψύξεως και ηλεκτρισμού σε γεωργικές ή άλλες βιομηχανίες, που βρίσκονται κοντά σε πηγές παραγωγής βιομάζας.
- ε)** Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στους τόπους παραγωγής της βιομάζας για κάλυψη τοπικών αναγκών ή για τροφοδοσία του εθνικού ηλεκτρικού δικτύου
- στ)** Κάλυψη αναγκών τηλεθέρμανσης και τηλεψύξης χωριών και πόλεων που βρίσκονται κοντά σε τόπους παραγωγής βιομάζας.

Οι δύο τελευταίες χρήσεις φαίνεται ότι μελλοντικά θα αποτελέσουν τους κύριους τομείς αξιοποίησης των τεράστιων ποσοτήτων βιομάζας από γεωργικά και δασικά υπολείμματα, καθώς και ενός σημαντικού μέρους της βιομάζας των ενεργειακών καλλιεργειών, στη χώρα μας.

Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι τα διαθέσιμα γεωργικά υπολείμματα της χώρας για παραγωγή ενέργειας, από σιτηρά αραβόσιτο, βάμβακα, καπνό, ηλίανθο, κλαδοδέματα, κληματίδες και πυρηνόξυλο, ανέρχονται ετησίως σε 7.500.000 τόνους, ενώ τα δασικά μπορεί να ανέλθουν σε 2.700.000 τόνους. Παράλληλα με την αξιοποίηση των διαφόρων γεωργικών και δασικών υπολειμμάτων, είναι δυνατό να ληφθεί βιομάζα από ενεργειακές καλλιέργειες, Συγκριτικά με τα γεωργικά και δασικά υπολείμματα, οι καλλιέργειες αυτές έχουν το πλεονέκτημα της υψηλότερης παραγωγής ανά μονάδα επιφάνειας, καθώς και της ευκολότερης συλλογής.

Στο σημείο αυτό, πρέπει να τονιστεί ότι οι ενεργειακές καλλιέργειες αποκτούν σήμερα ιδιαίτερη σημασία για αναπτυσσόμενες χώρες, οι οποίες προσπαθούν να περιορίσουν τόσο τα οικολογικά προβλήματα, όσο και τα προβλήματα επάρκειας ενέργειας και γεωργικών πλεονασμάτων με τις καλλιέργειες αυτές. Όπως είναι γνωστό, στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, τα γεωργικά πλεονάσματα και τα οικονομικά προβλήματα που δημιουργούν οδηγούν αναπόφευκτα στη μείωση της γεωργικής γης και παραγωγής. Υπολογίζεται ότι την προσεχή δεκαετία 100-150 εκ. στρέμματα γεωργικής γης πρέπει να αποδοθούν στις ενεργειακές καλλιέργειες, προκειμένου να αποφευχθούν τα προβλήματα των επιδοτήσεων των γεωργικών πλεονασμάτων και των χωματερών με ταυτόχρονη αύξηση των ευρωπαϊκών ενεργειακών πόρων. Στην περίπτωση της χώρας μας 10 εκ. στρέμματα καλλιεργήσιμης γης έχουν ήδη ή προβλέπεται να περιθωριοποιηθούν και να εγκαταλειφθούν. Εάν η έκταση αυτή αποδοθεί στην ανάπτυξη ενεργειακών καλλιεργειών η καθαρή ωφέλεια σε ενέργεια που μπορεί να αναμένεται, στο 50-60% της ετήσιας κατανάλωσης πετρελαίου.

Για την αξιοποίηση της βιομάζας η χώρα μας στρέφεται προς το παρόν σε δύο κατευθύνσεις. Η πρώτη αφορά την ενεργειακή αξιοποίηση αποβλήτων απο αστικές περιοχές και έχει ως σημείο αναφοράς την πρωτεύουσα. Στην Αθίνα λειτουργούν υποδειγματικά δύο μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων. Η πρώτη βρίσκεται στην Ψυττάλεια και η δεύτερη στα Ανω Λιόσια.

Η μονάδα που βρίσκεται στην Ψυττάλεια είναι ιδιοκτησία της ΕΥΔΑΠ. Είναι μια μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (πρωτοβάθμια επεξεργασία), κατασκευασμένη το 1994. Το 2001 ξεκίνησε η εκμετάλλευση του βιοαερίου. Το βιοαέριο παράγεται μέσω αναερόβιας χώνευσης και τροφοδοτεί τρεις μηχανές εσωτερικής καύσης αερίου, ισχύος 2.458MWe έκαστη. Η ετήσια παραγωγή θερμικής

ενέργειας είναι 85,67GWh και η ετήσια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας 64,56GWh. Η παραγόμενη θερμική ενέργεια χρησιμοποιείται αρχικά για τη θέρμανση των χωνευτήρων. Μονάδα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των αποβλήτων κατασκευάστηκε και έχει τεθεί σε λειτουργία από το 2005. Τέλος, από το 2007 λειτουργεί και μονάδα ξήρανσης της λυματολάσπης.



**Εικόνα 13.1** . Μονάδα επεξεργασίας λυμάτων στη Ψυτάλλεια (Πηγή: ΕΥΔΑΠ)

Η μονάδα η οποία βρίσκεται στα Άνω Λιόσια Αττικής κατασκευάστηκε το 2001 και είναι ιδιοκτησία της εταιρίας Βιοαέριο-Ενέργεια Άνω Λιόσια ΕΠΕ. Η χωματερή των Άνω Λιοσίων ήταν για πάρα πολλά χρόνια η βασική χωματερή της Αθήνας, μιας πόλης των περίπου 4,5 εκατομμυρίων κατοίκων. Η συγκεκριμένη εγκατάσταση είναι μονάδα συμπαραγωγής θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας από βιοαέριο, η οποία χρησιμοποιεί το παραγόμενο αέριο από τη χωματερή. Το αέριο τροφοδοτεί έντεκα μηχανές εσωτερικής καύσης αερίου, ισχύος 1.255MWe έκαστη. Η ετήσια παραγωγή θερμικής ενέργειας είναι 134,8GWh, ενώ η ετήσια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας 112,5GWh. Από το τέλος του 2007 λειτουργεί και επέκταση κατά 9,7MW (τέσσερα πρόσθετα ηλεκτροπαραγωγά ζεύγη, ισχύος 2.433KW έκαστο) που ανέβασε τη συνολική εγκατεστημένη ισχύ σε 23,5 MW, γεγονός που καθιστά το έργο ένα από τα μεγαλύτερα του είδους παγκοσμίως.



**Εικόνα 13.2:** Σταθμός ηλεκτροπαραγωγής με καύση βιοαερίου στα Άνω Λιόσια (Πηγή: ΗΛΕΚΤΩΡ Α.Ε.)

Η δεύτερη αφορά την παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων. Στον τομέα αυτό η Ελλάδα έχει να επιδείξει προς το παρόν μόνο την παραγωγή βιοντίζελ αν και μελλοντικά η Ελληνική Βιομηχανία Ζάχαρης σχεδιάζει την παραγωγή αλκοόλης. Η παραγωγή βιοντίζελ στην Ελλάδα ανέρχεται σε 180000 m<sup>3</sup> με προοπτική να διπλασιασθεί το 2020 αφού θα πρέπει να φτάσει το 10% της ετήσιας παραγωγής. Σήμερα στην Ελλάδα λειτουργούν 12 Ελληνικές Εταιρείες και 1 Ιταλική σημαντικότερες εκ των οποίων είναι η Ελίν Βιοκαύσιμα με έδρα το Βόλο και παραγωγή 8000 m<sup>3</sup> ετησίως, η Staff Colour Energy με έδρα τη Λάρισα και παραγωγή 5000 m<sup>3</sup> ετησίως, η Agroinvest με έδρα τη Φθιώτιδα και ετήσια παραγωγή 11500 m<sup>3</sup>, η ΕΛΒΙ με έδρα το Κιλκίς και παραγωγή 34000 m<sup>3</sup> ετησίως, η Vertoil με έδρα τη Θεσσαλονίκη και ετήσια παραγωγή 9000 m<sup>3</sup> και τέλος η Πέττας στην Πάτρα με ετήσια παραγωγή 31000 m<sup>3</sup>.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η παραγωγή αυτών των εταιρειών απορροφάται κατά κύριο λόγο από τα Ελληνικά Πετρέλαια (περίπου 80%) και σε μικρότερο ποσοστό από τις άλλες μεγάλες εταιρείες διαχείρισης πετρελαιοειδών όπως η Motog-Oil.

## 14. ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ



Στην Συνάντηση Κορυφής της Ευρωπαϊκής Ένωσης η οποία πραγματοποιήθηκε την 8<sup>η</sup> Μαρτίου 2007 το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο λαμβάνοντας υπόψη την πρόταση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για μια «Ενεργειακή Επιτροπή για την Ευρώπη», ενέκρινε ένα συνολικό σχέδιο δράσης για την περίοδο 2007 -2009. Πρόκειται στην ουσία για τη διατύπωση και υιοθέτηση για πρώτη φορά από την Ευρωπαϊκή Ένωση μιας κοινής Ευρωπαϊκής πολιτικής για την Ενέργεια. Αυτό το σχέδιο δράσης υποδεικνύει τον τρόπο με τον οποίο θα μπορούσε να σημειωθεί πρόοδος στην αποτελεσματική ολοκλήρωση και λειτουργία της εσωτερικής αγοράς της Ευρωπαϊκής Ένωσης στους τομείς του φυσικού αερίου και της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Εξετάζει επίσης τον διορισμό συντονιστών της Ευρωπαϊκής Ένωσης σε τέσσερα σχέδια προτεραιότητας Ευρωπαϊκού ενδιαφέροντος ενώ θίγει το ιδιαίτερο σημαντικό ζήτημα της ασφάλειας του ενεργειακού εφοδιασμού και της αντιμετώπισης ενδεχομένων κρίσεων.

Στο επίκεντρο της Ευρωπαϊκής πολιτικής βρίσκεται ένας βασικός ενεργειακός και περιβαλλοντικός στόχος, ο οποίος είναι η μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου κατά 20% μέχρι το 2020 σε σύγκριση με τα επίπεδα αυτών το 1990. Για την επίτευξη του κεντρικού αυτού στόχου η Ευρωπαϊκή Επιτροπή προτείνει την παράλληλη επιδίωξη τριών σχετιζόμενων στόχων με ορίζοντα πάντα το 2020. Αυτοί είναι: **α)** η βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης κατά 20%. **β)** η αύξηση του ποσοστού των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ) κατά 20% και **γ)** η αύξηση του ποσοστού των βιοκαυσίμων στις μεταφορές κατά 10%. Το ιδιαίτερο γνώρισμα της απόφασης αυτής το οποίο αποτελεί και ειδοποιός διαφορά σε σχέση με τις προηγούμενες είναι το ότι οι στόχοι για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (20% διείσδυση μέχρι το 2020) αλλά και τα υγρά βιοκαύσιμα (10% αύξηση μέχρι το 2020) είναι δεσμευτικού χαρακτήρα. Σημειώνεται ότι το 20% της διείσδυσης των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας αφορά το σύνολο των ενεργειακών χρήσεων (ηλεκτρισμός, θερμότητα, μεταφορές) και ως εκ τούτου είναι ιδιαίτερα φιλόδοξος.

Ως συνέχεια των παραπάνω στις 23 Ιανουαρίου 2008 η Ευρωπαϊκή Επιτροπή παρουσίασε δύο προτάσεις για νέες οδηγίες τόσο για τον περιορισμό των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου την περίοδο 2013-2020 όσο και για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας. Σχετικά με τις οδηγίες αυτές υπάρχουν επιμέρους προτάσεις για τις χώρες μέλη. Για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας η μέτρηση της διείσδυσης του 20% θα γίνει στη τελική κατανάλωση και όχι στη πρωτογενή παραγωγή. Για την Ελλάδα ο στόχος είναι 18% επί της τελικής κατανάλωσης ενέργειας μέχρι το 2020. Για την

υλοποίηση των παραπάνω στόχων θα εκπονηθούν Εθνικά Σχέδια Δράσης από τις χώρες μέλη και θα υπάρχουν ενδιάμεσοι έλεγχοι υλοποίησης του στόχου το 2014, το 2016 και το 2018. Παράλληλα εισάγεται και ο θεσμός της εμπορίας πιστοποιητικών εγγύησης προέλευσης από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας μεταξύ των χωρών μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Η εκπλήρωση του στόχου της Κοινοτικής Οδηγίας για την παραγωγή ενέργειας από ΑΠΕ αποτελεί μια μεγάλη πρόκληση για την Ελλάδα. Ο στόχος αν και υψηλός δεν είναι ανέφικτος και εκτιμάται ότι μπορεί να επιτευχθεί έστω και με μία μικρή καθυστέρηση. Ιδιαίτερη σημασία για την επίτευξη αυτού του στόχου έχει η δυνατότητα αύξησης των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας στη δυνατότητα ηλεκτροπαραγωγής. Προς τον σκοπό αυτό έχουν ψηφιστεί από τα μέσα της προηγούμενης δεκαετίας σημαντικά νομοσχέδια. Έτσι με την ψήφιση του Ν.2244/94 άνοιξε ο δρόμος για την ηλεκτροπαραγωγή της χώρα μας χρησιμοποιώντας Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας ενώ με την ψήφιση του Ν.2773/99 θέτονται οι κανόνες για την απελευθέρωση της αγοράς της αγοράς ηλεκτρικής ενέργειας και προβλέπεται με ειδική διάταξη ότι ο Διαχειριστής του Συστήματος Μεταφοράς της Ηλεκτρικής Ενέργειας υποχρεούται να δίνει προτεραιότητα στην αγορά ηλεκτρικής ενέργειας η οποία παράγεται από ΑΠΕ. Επίσης ο νόμος αυτός επαναφέρει την άδεια ίδρυσης σταθμών ηλεκτροπαραγωγής με τη μορφή της άδειας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που εκδίδεται από τον Υπουργό Ανάπτυξης μετά από γνωμάτευση της Ρυθμιστικής Αρχής Ενέργειας (ΡΑΕ). Το ίδιο νομικό πλαίσιο αφορά και στη Συμπαγωγή Ηλεκτρισμού και Θερμότητας (ΣΗΘ) ενώ ο νόμος 3175/2003 καλύπτει τα θέματα δικτύων διανομής θερμότητας.

Ιδιαίτερη σημασία έχει η ψήφιση του Ν.3468/2006 για τις ΑΠΕ και τη Συμπαγωγή Ηλεκτρισμού και Θερμότητας Υψηλής Αποδοτικότητας.(ΣΗΘΥΑ). Ο στόχος του νόμου αυτού είναι η θέσπιση θεμελιωδών αρχών και η θεσμοθέτηση σύγχρονων οργάνων, διαδικασιών και μέσων άσκησης ενεργειακής πολιτικής που προωθούν την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας και μονάδες Συμπαγωγής Ηλεκτρισμού και Θερμότητας Υψηλής Αποδοτικότητας. Στο πρώτο σκέλος του νόμου επιδιώκεται η απλοποίηση και επιτάχυνση των διαδικασιών αδειοδότησης των εγκαταστάσεων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από ΑΠΕ και ΣΗΘΥΑ. Το δεύτερο σκέλος του νόμου είναι χρηματοδοτικό εργαλείο υποστήριξης των ΑΠΕ και ΣΗΘΥΑ μέσω εγγυημένων τιμών αγοράς της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας από τις τεχνολογίες αυτές.

Το νομικό πλαίσιο για τον ενεργειακό σχεδιασμό της χώρας συμπληρώθηκε με την ψήφιση του Ν.3438/2006 για τη σύσταση Συμβουλίου Εθνικής Ενεργειακής Στρατηγικής (Σ.Ε.Ε.Σ) ως γνωμοδοτικό όργανο για τη χάραξη μιας μακροχρόνιας ενεργειακής πολιτικής.

Παράλληλα με την έγκριση του Ειδικού Πλαισίου για τον Χωροταξικό Σχεδιασμό και την Αειφόρο Ανάπτυξη για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας θα είναι εφικτό να διαμορφωθούν πολιτικές χωροθέτησης των έργων ΑΠΕ οι οποίες θα αποσκοπούν στη δημιουργία βιώσιμων εγκαταστάσεων Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας, ενώ παράλληλα λαμβάνεται μέριμνα για την αρμονική ένταξή τους στο φυσικό και ανθρωπογενές περιβάλλον. Ακόμα προβλέπεται η δημιουργία ενός αποτελεσματικού μηχανισμού χωροθέτησης των εγκαταστάσεων ΑΠΕ, ώστε να επιτευχθούν οι στόχοι των εθνικών και ευρωπαϊκών πολιτικών.

Ειδικά για την προωθήση της χρήσης των βιοκαυσίμων, στον τομέα των μεταφορών στην Ευρώπη, έχει αξία η αναφορά στην κοινοτική οδηγία 2003/30/ΕΚ. Σύμφωνα με αυτή την κοινοτική ως βιοκαύσιμα θεωρούνται κάθε υγρό, ή αέριο καύσιμο για τις μεταφορές το οποίο παράγεται από βιομάζα όπου βιομάζα είναι το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων από γεωργικές (συμπεριλαμβανομένων φυτικών και ζωικών ουσιών), δασοκομικές και συναφείς βιομηχανικές δραστηριότητες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων. Σύμφωνα με την ίδια οδηγία στην κατηγορία των βιοκαυσίμων εμπίπτουν η *βιοαιθανόλη*, το *βιοντίζελ*, το *βιοαέριο*, η *βιομεθανόλη*, ο *βιοδιμεθυλαιθέρας*, ο *βιο ETBE*, ο *βιο MTBE*, τα *συνθετικά βιοκαύσιμα* (συνθετικοί υδρογονάνθρακες ή μείγματα συνθετικών υδρογονανθράκων που έχουν παραχθεί από βιομάζα), το *βιοϋδρογόνο* και τα *καθαρά φυτικά έλαια*. Επίσης η νομοθεσία προβλέπει ότι τα κράτη μέλη οφείλουν να διασφαλίσουν ότι μια ελάχιστη αναλογία βιοκαυσίμων και άλλων ανανεώσιμων καυσίμων διατίθεται στις αγορές τους, αναλογία η οποία για το 2005 ορίζεται στο 2%, υπολογιζόμενη βάσει του ενεργειακού περιεχομένου, επί του συνόλου της βενζίνης και του πετρελαίου ντίζελ που διατίθεται στις αγορές τους προς χρήση στις μεταφορές. Η αναλογία αυτή οφείλει να αυξηθεί στο 5,75% έως το τέλος του 2010 (Πιν.14.1).

**Πίνακας 14.1.** Ενδεικτικοί στόχοι παραγωγής βιοκαυσίμων για την περίοδο 2006-2010

Χώρα-μέλος	2006 (%)	2007 (%)	2008 (%)	2009 (%)	2010 (%)
Γερμανία	2,00				5,75
Σουηδία					5,75
Ισπανία					
Πολωνία	1,50	2,30			5,75
Γαλλία			5,75		7,00
Ιταλία	2,00	2,00	3,00	4,00	5,00
Πορτογαλία	2,00	3,00	5,75	5,75	5,75
Ελλάδα	2,50	3,00	4,00	5,00	5,75
<b>Ε.Ε</b>					5,45

Πηγή "Biofuels progress Report, COM (2006) 845, Brussels, 10/1/2007  
Εθνικές αναφορές στα πλαίσια της Κοιν. Οδηγίας για τα βιοκαύσιμα

Η Ελλάδα το καλοκαίρι του 2005 ενσωμάτωσε την οδηγία αυτή στην εθνική νομοθεσία. Η Ελλάδα δεν κατάφερε να επιτύχει το στόχο του 2% στο τέλος του 2005 ενώ όπως είπαμε, ίσως χρειαστεί μια πίστωση χρόνου για την επίτευξη του τελικού 5.75% το οποίο προβλέπεται για το 2010.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Adjaye, J. D., R. K. Sharma, and N. N. Bakhshi, *Characterization and Stability Analysis of Wood-Derived Bio-Oil*, Fuel Proc. Technol., Vol.31, pp. 241–256, 1992.
2. Albertazzi, S., F. Basile, and F. Trifirç, *Gasification of Biomass to Produce Hydrogen, in Renewable Resources and Renewable energy: A Global Challenge*, M. Graziana and P. Fornaserio (eds.), CRC Press-Taylor and Francis Group, Boca Raton, Fla., 2007, chap. 6.
3. Anunputtikul, W. and S. Rodtong, *Laboratory Scale Experiments for Biogas Production from Cassava Tubers*, The Joint International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE), HuaHin, Thailand, Dec. 1–3, 2004.
4. Bala, B. K.. *Studies on Biodiesel from the Transformation of Vegetable Oils*, Energy Education Sci.Technol., 15, 2005, pp. 1–45. Boca Raton, Fla., 2006, chap. 8.
5. Ban-Weiss, G. A., J. Y. Chen, B. A. Buchholz, and R. W. Dibble, *A Numerical Investigation into the Anomalous Slight NOx Increase When Burning Biodiesel; A New (Old) Theory*, Fuel Processing Technology, Vol.88, pp. 659–667, 2007.
6. Bernardes, O. L., J. V. Bevilaqua, M. C. M. R. Leal, D. M. G. Freire, and M. A. P. Langone, *Biodiesel Fuel Production by the Transesterification Reaction of Soybean Oil Using Immobilized Lipase*, Applied Biochemistry and Biotechnology, pp. 137–140, 105–114, 2007.
7. Chanakci, M., and J. van Gerpen, *Biodiesel Production via Acid Catalysis* Trans. ASAE, Vol.42, pp. 1203–1210, 1999.
8. Chanakci, M., and J. van Gerpen, *A Pilot Plant to Produce Biodiesel from High Free Fatty Acid Feedstocks*, Trans. ASAE, 46, 2003, pp. 945–955.
9. Chnakci, M. and A. N. Φzsezen, *Evaluating Waste Cooking Oils as Alternative Diesel Fuel*, G. U. Journal of Science, Vol. 18, pp. 81–91, 2005.

10. Demirbas, A., *Biomass Resources for Energy and Chemical Industry*, Energy Educ. Sci. Technol., Vol. 5, pp. 21–45, 2000,.
11. Dmytryshyn, S. L., A.K. Dalai, S. T. Chaudhari, H. K. Mishra, and M. J. Reaney, *Synthesis and Characterization of Vegetable Oil Derived Esters: Evaluation for Their Diesel Additive Properties*, Bioresource Technology, Vol 92, pp. 55–64, 2004.
12. Faaij, A., *Modern Biomass Conversion Technologies*, Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, Vol. 11, pp. 335–367, 2006.
13. Freedman, B., R. O. Butterfield, and E. H. Pryde, *Transesterification Kinetics of Soybean Oil*, J. Am.Oil. Chem. Soc.,Vol 63, pp. 1375–1380, 1986.
14. Furuta, S., H. Matsuhasbi, and K. Arata, *Biodiesel Fuel Production with Solid Superacid Catalysis in Fixed Bed Reactor Under Atmospheric Pressure*, Catalysis Communications,Vol 5, pp. 721–723, 2004.
15. Hartmann, H. and B. K. Ahring, *The future of biogas production*, Riso International Energy Conference on *Technologies for Sustainable Energy Development in the Long Term*, Riso-R-1517(EN), May 23–25, 2005, pp. 163–172.
16. Iso, M., B. Chen, M. Eguchi, T. Kudo, and S. Shrestha, *Production of Biodiesel Fuel from Triglycerides and Alcohol Using Immobilized Lipase*, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, Vol.16, pp. 53–5816, 2001.
17. Kavalov, B. and S. D. Peteves, *Status and Perspectives of Biomass-to-Liquid Fuels in The European Union*, European Commission, Directorate General Joint Research Centre (DG JRC) Institute for Energy, Petten, Netherlands, 2005.
18. Kulkarni, M. G. and A. K. Dalai, *Waste Cooking Oils An Economical Source for Biodiesel: A Review*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol.45, pp. 2901–2913, 2006.
19. Kusdiana, D. and S. Saka, *Effects of Water on Biodiesel Fuel Production by Supercritical Methanol Treatment*, Bioresource Technology, Vol.91, pp. 289–295, 2004.
20. Lopez, D. E., J. G. Goodwin Jr., D. A. Bruce, and E. Lotero, *Transesterification of Triacetin with Methanol on Solid Acid and Base Catalysts*, Applied Catalysis A: General, Vol.295, pp. 97–105, 2005.

21. Lotero, E., J. G. Goodwin Jr., D. A. Bruce, K. Suwannakarn, Y. Liu, and D. E. Lopez, *The Catalysis of Biodiesel Synthesis*, Catalysis, Vol.19, pp. 41–83, 2006.
22. Lucia, L. A., D. S. Argyropoulos, L. Adamopoulos, and Gaspar A. R. , *Chemicals and Energy from Biomass.*, Can. J. Chem., Vol.8, pp. 960–970, 2006.
23. May, C. Y., *Transesterification of Palm Oil: Effect of Reaction Parameters*, Journal of Oil Palm Research, Vol 16, pp. 1–11, 2004
24. Meher, L. C., D. V. Sagar, and S. N. Naik: *Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification—A Review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.10, pp. 248–268, 2006b.
25. Minteer, S.: *Alcoholic Fuels: An Overview in Alcoholic Fuels*, S. Minteer (ed.), CRC-Taylor and Francis, Boca Raton, Fla., 2006, chap. 1.
26. Mokhatab, S., W. A. Poe, and J. G. Speight, *Handbook of Natural gas Transmission and Processing*.CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, Florida, 2007.
- 27 Nichols, N. N., B. S. Dien, R. J. Bothast, and M. A. Cotta, *The Corn Ethanol Industry, in Alcoholic Fuels*, S. Minteer (ed.), CRC-Taylor & Francis, Boca Raton, Fla., chap. 4. , 2006.
28. Nielsen, J. B. H., P. Oleskowicz-Popiel, and T. Al Seadi, *Energy Crops Potentials for Bioenergy in EU-27*, 15th European Biomass Conference & Exhibition, From Research to Market Deployment, Berlin, Germany, May 7–11, 2007.
29. Pian, C. C. P., T. A. Volk, L. P.Abrahamson, E. H. White, and J. Jarnefeld, *Biomass Gasification for Farm-Based Power Generation Applications*, Wessex Institute of Technology Press, *Transactions on Ecology and the Environment*, 92, pp. 267, 2006
30. Pinto, A. C., L. N. N. Guarieiro, M. J. C. Rezende, N. M. Ribeiro, E. A. Torres, W. A. Lopes, *Biodiesel: An Overview*, J. Braz. Chem. Soc., Vol.16, pp. 1313–1330, 2005. 26.
- 31 Prins, M. J., *Thermodynamic Analysis of Biomass Gasification and Torrefaction*, Ph.D thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 2005, ISBN: 90–386-2886-2.

32. Reyes-Duarte, D., N. Lopez-Cortes, M. Ferrer, F. Plou, and A. Ballesteros, *Parameters Affecting Productivity in the Lipase-Catalysed Synthesis of Sucrose Palmitate*, *Biocatalysis and Biotransformation*, Vol. 23, pp. 19–27, 2005
33. Saka, S. and D. Kusdiana, *Biodiesel Fuel from Rapeseed Oil as Prepared in Supercritical Methanol*, *Fuel*, Vol.80, pp. 225–231, 2001.
34. Santosh, Y., T. R. Sreekrishnan, S. Kohli, and V. Rana, *66 Enhancement of Biogas Production from Solid Substrates Using Different Techniques—A Review*, *Bioresource Technology*, Vol 95, pp. 1–10, 2004.
35. Schuchardt, U., R. Serchelia, and R. M. Vargas, *Transesterification of Vegetable Oils: a Review*, *J. Braz.Chem. Soc.*, Vol. 9, pp. 199–210, 1998.
36. Shah, S., and M. N. Gupta, *Lipase Catalyzed Preparation of Biodiesel from Jatropha Oil in a SolventFree System*, *Process Biochemistry*, Vol. 42, pp. 409–414, 2007.
37. Speight, J. G., *Natural Gas: A Basic Handbook*, Gulf Publishing Company, Houston, Tex., 2007.
38. Stavarache, C., M. Vinatoru, R. Nishimura, and Y. Maed, *Fatty Acids Methyl Esters from Vegetable Oil by Means of Ultrasonic Energy*, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol.12, pp. 367–372, 2005.
39. van Gerpen, J., B. Shanks, R. Pruszko, D. Clements, and G. Knothe, *Biodiesel Analytical Methods: August 2002–January 2004*, National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-510-36240, Colo., July, 2004.
40. Vera, C. R., S. A. D'Ippolito, C. L. Pieck, and J. M. Parera, *Production of Biodiesel by a Two-Step Supercritical Reaction Process with Adsorption Refining*, in 2d Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering (ENPROMER-2005), Rio de Janeiro. Brazil, Aug. 14–18, 2005.
41. Zhang, Y., M. A. Dube, D. D. McLean, and M. Kates, *Biodiesel Production from Waste Cooking oil:1. Process Design and Technological Assessment*, *Bioresource Technology*, Vol. 89, pp. 1–16, 2003.



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στις αμέσως επόμενες παραγράφους θα αναφερθούν όσο το δυνατόν πιο λεπτομερώς οι μέθοδοι ελέγχου της ποιότητας του βιοντίζελ. Αρκετές από αυτές είναι κοινές και χρησιμοποιούνται και για τον έλεγχο της ποιότητας του ντίζελ.

### 1) Μέθοδος ελέγχου σημείου ανάφλεξης με χρήση κλειστού δοχείου δοκιμής Pensky -Martens (**ASTM D 93**)

Για αυτή τη δοκιμή απαιτούνται τουλάχιστον 75 cm<sup>3</sup>. Το δείγμα αναδεύεται και θερμαίνεται αργά και σταθερά εντός κλειστού δοχείου. Το δοχείο ανοίγεται κατά διαστήματα, και μια πηγή ανάφλεξης μεταφέρεται κινείται στο πάνω μέρος του δοχείου. Το σημείο ανάφλεξης είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία η εφαρμογή της πηγής ανάφλεξης προκαλεί την ανάφλεξη των αναθυμιάσεων πάνω από το υγρό.

### 2) Υπολογισμός της ποσότητας ύδατος και προσμίξεων σε καύσιμα μέσης απόσταξης με την βοήθεια φυγοκέντρου (**ASTM D 2709**)

Το νερό και οι προσμίξεις αποτελούν ανεπιθύμητα συστατικά για κάθε καύσιμο. Σε αυτή τη δοκιμή, ένα δείγμα των 100 cm<sup>3</sup> φυγοκεντρείται υπό καθορισμένες συνθήκες, μέσα σε βαθμονομημένο σωλήνα. Η ποσότητα του νερού και των προσμίξεων η οποία κατακάθεται στο κάτω μέρος του σωλήνα μετρίεται άμεσα με τη χρήση της βαθμονομημένης κλίμακας του φυγοκεντρικού σωλήνα.

### 3) Απόσταξη Πετρελαιοειδών (**ASTM D 86**)

Το προφίλ της απόσταξης είναι θεμελιώδες για τις ιδιότητες του καυσίμου. Σε αυτή τη δοκιμή, ένα δείγμα των 100 cm<sup>3</sup> τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη της οποίας το κάτω μέρος θερμαίνεται έως ότου αποκτήσει ένα σταθερό ρυθμό εξάτμισης. Η

θερμοκρασία καταγράφεται από την στιγμή που συλλέγεται η πρώτη σταγόνα (το αρχικό σημείο βρασμού), και στα σημεία στα οποία ανακτάται όγκος σε ποσοστό του πέντε τοις εκατό, δέκα τοις εκατό, και ούτω καθ' εξής έως το ενενήντα τοις εκατό, το ενενηνταπέντε τοις εκατό, και μέχρι το τέλος της δοκιμής. Το τελικό σημείο είναι και το τελικό σημείο βρασμού.

**4) Κατανομή σημείου ζέσεως κλασμάτων πετρελαίου μέσω Αέριου Χρωματογράφου (ASTM D 2887)**

Η δοκιμή αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια εναλλακτική με την ASTM D 86, με τους περιορισμούς που αναφέρονται στον πίνακα 1 του ASTM D 975. Ο ορισμός της κατανομής σημείου ζέσεως μέσω απόσταξης προσομοιώνεται με τη χρήση του Αέριου Χρωματογράφου. Για την έκλουση των υδρογονανθράκων του δείγματος χρησιμοποιείται μια μη πολική τριχοειδής χρωματογραφική στήλη (γι αέριο χρωματογράφο). Η έκλουση αυτών γίνεται κατά σειρά αυξανόμενου σημείου ζέσεως. Η θερμοκρασία της στήλης αυξάνεται κατά τρόπο γραμμικό ενώ σε όλη την διάρκεια της ανάλυσης καταγράφεται το ποσοστό του κάθε υδρογονάνθρακα που εκλύεται. Τα σημεία βρασμού συσχετίζονται με τον ως προς το χρόνο με την βοήθεια μιας καμπύλης βαθμονόμησης που έχει κατασκευαστεί υπό τις ίδιες συνθήκες χρωματογραφίας αναλύοντας ένα γνωστό μείγμα υδρογονανθράκων που καλύπτουν τα σημεία βρασμού που αναμένονται από το δείγμα. Από αυτά τα στοιχεία μπορεί να ληφθεί η κατανομή του σημείου ζέσεως των υδρογονανθράκων του δείγματος.

**5) Κινηματικό ιξώδες από αδιαφανή και διαφανή υγρά (ASTM D 445)**

Το δείγμα τοποθετείται σε έναν βαθμονομημένο γυάλινο τριχοειδή ιξωδομετρικό σωλήνα και διατηρείται σε αυστηρά ελεγχόμενη θερμοκρασία. Ο χρόνος που απαιτείται για ένα συγκεκριμένο όγκο του δείγματος να διατρέξει τον σωλήνα καταγράφεται. Ο χρόνος που απαιτείται είναι ανάλογος με το ιξώδες του δείγματος.

**6) Τέφρα Πετρελαιοειδών (ASTM D 482)**

Το δείγμα τοποθετείται σε χωνευτήριο, πυροδοτείται και αφήνεται να καεί. Τα ανθρακούχα υπολείμματα θερμαίνονται περαιτέρω σε ηλεκτρικό κλίβανο για να μετατραπούν όλα τα ανθρακούχα σε διοξείδιο του άνθρακα και όλα τα ανόργανα άλατα σε οξείδια (τέφρα). Η τέφρα στη συνέχεια ψύχεται και ζυγίζεται.

**7)** Προσδιορισμός καθαρού θείου σε ελαφρούς Υδρογονάνθρακες, με υπεριώδη φθορισμό σε κινητήρα επιβαλλόμενης ανάφλεξης καυσίμων, κινητήρα καύσιμου ντίζελ, και κινητήρα πετρελαίου **(ASTM D 5453)**

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται σε όλους τους βαθμούς και είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος για όλες τις S15 κατηγορίες.

Μέχρι 20 μl του δείγματος (η ποσότητα δείγματος εξαρτάται από την εκτιμώμενη συγκέντρωση θείου) τοποθετείται σε σωλήνα υψηλής καύσης όπου το θείο οξειδώνεται σε διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>), σε μια πλούσια σε οξυγόνο ατμόσφαιρα. Το νερό το οποίο παράγεται κατά την καύση του δείγματος απομακρύνεται και το δείγμα των καυσαερίων στη συνέχεια εκτίθεται σε υπεριώδη (UV) ακτινοβολία. Το SO<sub>2</sub> απορροφά την ενέργεια από το υπεριώδες φως και το μετατρέπει σε διεγερμένο διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>\*). Ο φθορισμός που εκπέμπεται από το διεγερόμενο SO<sub>2</sub> \* καθώς αυτό επιστρέφει σε μια σταθερή κατάσταση, το SO<sub>2</sub>, ανιχνεύεται από έναν σωλήνα φωτοπολλαπλασιασμού, και το σήμα που επιστρέφει είναι η μέτρηση του θείου που περιέχεται στο δείγμα.

**6)** Προσδιορισμός θείου σε προϊόντα πετρελαίου από X-Ray Φασματομετρία **(ASTM D 2622)**

Το δείγμα τοποθετείται σε μια δέσμη ακτίνων X και μετρείται η ένταση του φθορισμού των ακτίνων X λόγω θείου. Η μέθοδος αυτή δεν συνιστάται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του θείου σε καύσιμο ντίζελ S15

**7)** Υπολογισμός θείου σε προϊόντα πετρελαίου (Γενική Μέθοδος Βόμβας) **(ASTM D 129)**

Αυτή η μέθοδος καλύπτει τον προσδιορισμό του θείου σε προϊόντα πετρελαίου, συμπεριλαμβανομένων των λιπαντικών λαδιών που περιέχουν πρόσθετα, λιπαντικά και λίπη που δεν μπορούν να καούν πλήρως σε ένα φυτίλι λαμπτήρα καθώς και σε πρόσθετα. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται για κάθε προϊόν πετρελαίου με τέτοια πτητικότητα ώστε να μπορεί να ζυγιστεί με ακρίβεια σε ένα ανοικτό πεδίο και περιέχει τουλάχιστον 0,1 τοις εκατό θείο.

**8)** Ανίχνευση διάβρωσης χαλκού από πετρελαιοειδή **(ASTM D 130)**

Ένα στιλβωμένο δοκίμιο χαλκού (strip) βυθίζεται στο δείγμα για τρεις ώρες. Η δοκιμή πραγματοποιείται σε 50 °C (122 °F) και στη συνέχεια αφαιρείται και πλένεται.

Η κατάσταση της επιφάνειας του χαλκού βαθμολογείται ποιοτικά ύστερα από σύγκρισή της με πρότυπα δοκίμια.

**9) Αριθμός κετανίου του πετρελαίου ντίζελ (ASTM D 613)**

Ο αριθμός κετανίου του πετρελαίου ντίζελ καθορίζεται από τη σύγκριση των χαρακτηριστικών της καύσης του σε πρότυπο κινητήρα με αυτά μιγμάτων καυσίμων για τα οποία γνωρίζουμε τον αριθμό κετανίου υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας.

**10) Καθυστέρηση ανάφλεξης και Παράγωγος Αριθμός Κετανίου (DCN) του ντίζελ σε θάλαμο ανάφλεξης σταθερού όγκου (ASTM D 6890)**

Ένα μικρό δείγμα του καυσίμου πετρελαίου ντίζελ εκχύεται σε θερμαινόμενο, σταθερού όγκου θάλαμο, ο οποίος προηγουμένως έχει γεμιστεί με συμπιεσμένο αέρα. Κάθε έκχυση παράγει έναν μονό κύκλο, συμπίεσης-πυροδότησης-ανάφλεξης. Τυχόν καθυστέρηση ανάφλεξης (ID) μετριέται με αισθητήρες που εντοπίζουν την έναρξη της έκχυσης καυσίμου και την έναρξη της καύσης για κάθε κύκλο. Μια πλήρης σειρά αποτελείται από 15 προκαταρτικούς κύκλους και 32 επιπλέον κύκλους. Ο μέσος όρος των μετρήσεων για κάθε καθυστέρηση ανάφλεξης για τους τελευταίους 32 κύκλους είναι η τιμή για τον δείκτη της καθυστέρησης ανάφλεξης. Μια εξίσωση μετατρέπει τα αποτελέσματα της ID σε DCN.

**11) Παράγωγος Αριθμός Κετανίου (DCN) σε έλαια καύσιμα κινητήρων Diesel. Εκχύσεις σταθερής περιόδου-Μέθοδος θαλάμου ανάφλεξης σταθερού όγκου (ASTM D 7170)**

Ένα μικρό δείγμα του καυσίμου ντίζελ εκχύεται σε θερμαινόμενο θάλαμο, ελεγχόμενης θερμοκρασίας και σταθερού όγκου, ο οποίος προηγουμένως έχει γεμιστεί με συμπιεσμένο αέρα. Κάθε έκχυση παράγει έναν μονό κύκλο, συμπίεσης-πυροδότησης-ανάφλεξης. Η καθυστέρηση της ανάφλεξης (ID) μετριέται με αισθητήρες που εντοπίζουν την έναρξη της έκχυσης καυσίμου και την έναρξη της σημαντικής καύσης για κάθε κύκλο. Μια πλήρης σειρά αποτελείται από 25 προκαταρτικούς κύκλους και 25 επιπλέον κύκλους. Ο μέσος όρος των μετρήσεων για κάθε καθυστέρηση ανάφλεξης για τους τελευταίους 25 κύκλους είναι η τελική τιμή για τον δείκτη της καθυστέρησης ανάφλεξης. Μια εξίσωση μετατρέπει τα αποτελέσματα της ID σε DCN

**12) Τύποι υδρογονανθράκων σε υγρά πετρελαιοειδή με χρήση Φθορίζοντα Δείκτη Προσρόφησης (ASTM D 1319)**

Μια μικρή ποσότητα του δείγματος τοποθετείται στην κορυφή μιας ειδική στήλη προσρόφησης στην οποία το πληρωτικό υλικό είναι διοξείδιο του πυριτίου(silika). Στο επάνω μέρος της στήλης επάνω στρώση του διοξειδίου του πυριτίου ψεκάζεται με φθορίζουσες βαφές. Η έκλυση των ενώσεων προς την έξοδο της στήλης πραγματοποιείται με την χρήση ισοπροπυλικής αλκοόλης. Οι υδρογονάνθρακες διαχωρίζονται σε ζώνες αρωματικών ενώσεων, ολεφινών, και κορεσμένων υδρογονανθράκων ανάλογα με τον βαθμό συγγενείας τους με το διοξείδιο του πυριτίου. Τα χρώματα φθορισμού επίσης χωρίζουν επιλεκτικά τις αρωματικές ενώσεις, τις ολεφίνες, και τα αλκάνια σε ζώνες ορατές υπό υπεριώδες φως. Το επι τοις εκατό ποσοστό των υδρογονανθράκων κάθε είδους στο δείγμα υπολογίζεται από το μήκος της κάθε ζώνης στη στήλη.

**13) Προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε αρωματικά του καυσίμου ντίζελ με χρήση υπερκρίσιμης Υγρής Χρωματογραφίας (ASTM D 5186)**

Το δείγμα χρωματογραφείται με στήλη διοξειδίου του πυριτίου χρησιμοποιώντας υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα ως κινητή φάση προκειμένου να διαχωριστούν οι αρωματικές ενώσεις από το υπόλοιπο δείγμα αλλά και να διαχωριστούν οι αρωματικές ενώσεις σε μονοαρωματικούς και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

**14) Σημείο νέφωσης των πετρελαιοειδών (ASTM D 2500 )**

Ένα καθαρό διαυγές δείγμα ψύχεται με σταθερό ρυθμό και εξετάζεται περιοδικά. Η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται θολότητα για πρώτη φορά είναι το σημείο νέφωσης.

**15) Σημείο ροής των προϊόντων πετρελαίου (ASTM D 97)**

Ένα καθαρό δείγμα αρχικά θερμαίνεται και στη συνέχεια ψύχεται σε σταθερό ρυθμό και παρατηρείται ανά διαστήματα τα οποία αντιστοιχούν στους 3°C (5°F). Η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται κίνηση του δείγματος όταν το δοχείο είναι σε κλίση, θεωρείται το σημείο ροής.

**16)** Διηθητική ικανότητα των καυσίμων ντίζελ με χρήση δοκιμαστικού τεστ Χαμηλής Θερμοκρασίας ροής (LTFT) **(ASTM D 453)**

Το δείγμα ψύχεται με ρυθμό  $1^{\circ}\text{C/hr}$  ( $1,8^{\circ}\text{F/hr}$ ) και φιλτράρεται μέσω ενός ηθμού 17-micron κάτω από πίεση κενού της τάξης των 20 kPa. Καταγράφεται η ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία  $180\text{ cm}^3$  μπορούν να διηθηθούν σε ένα λεπτό.

**17)** Σημείο φραγής φίλτρου λόγω ψύξης (CFPP) των καυσίμων θέρμανσης και ντίζελ. **(ASTM D 6371)**

Το δείγμα ψύχεται με ρυθμό περίπου  $40^{\circ}\text{C}/\text{ώρα}$ . Η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία τα  $20\text{ cm}^3$  του καυσίμου αποτύχουν να περάσουν μέσω ενός σύρματος διαμέτρου 45  $\mu$  κάτω από πίεση κενού 2 kPa σε λιγότερο από 60 δευτερόλεπτα είναι το CFPP.

**18)** Μέθοδος Ramsbottom για την ανίχνευση υπολειμμάτων άνθρακα σε πετρελαιοειδή **(ASTM D 524)**

Το δείγμα πρώτα αποστάζεται (ASTM D 86), μέχρι να ανακτηθεί το 90 τοις εκατό του δείγματος. Το υπόλειμμα ζυγίζεται σε ειδική γυάλινη φιάλη και θερμαίνεται στους  $550^{\circ}\text{C}$  ( $1022^{\circ}\text{F}$ ). Το μεγαλύτερο μέρος του δείγματος εξατμίζεται ή αποσυντίθεται υπό αυτές τις συνθήκες. Όταν η φιάλη κρυώσει το υπόλειμμα ζυγίζεται.

**19)** Αξιολόγηση λιπαντικής ιδιότητας του ντίζελ (HFRR) **(ASTM D 6079)**

Μια σκληρυμένη μπάλα χάλυβα ταλαντεύεται σε μια σκληρυμένη πλάκα χάλυβα για 75 λεπτά. Το σημείο επαφής μεταξύ της μπάλας και της πλάκας είναι μέσα στο δείγμα. Το μέγεθος της φθοράς που εμφανίζεται στην χαλύβδινη μπάλα είναι ένα μέτρο της λιπαντικής ιδιότητας του δείγματος.

**20)** Αξιολόγηση Λιπαντική ιδιότητας του ντίζελ (SLBOCLE) **(ASTM D 6078)**

Η δοκιμασία αυτή βασίζεται στο BOCLE test και καθορίζει το μέγιστο φορτίο στο οποίο δεν προκαλούνται εκδορές. Μια συσκευή η οποία αποτελείται από μπάλα σε κύλινδρο είναι βυθισμένη στο δείγμα. Μια σειρά από φορτία χρησιμοποιούνται για να προσδιορίσει το υψηλότερο φορτίο στο οποίο δεν προκαλούνται εκδορές με το συγκεκριμένο δείγμα.

**21)** Σταθερότητα των καυσίμων σε υψηλή θερμοκρασία **(ASTM D 6468)**

Μετά από την διήθηση του δείγματος για την απομάκρυνση τυχόν προσμίξεων, λαμβάνεται ένα δείγμα  $50 \text{ cm}^3$  το οποίο τοποθετείται σε ειδικό γυάλινο ανοιχτό σωλήνα και διατηρείται για 90 ή 180 λεπτά σε  $150^\circ\text{C}$ . Στο τέλος της περιόδου κατεργασίας το δείγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και διηθείται. Το ποσοστό του αδιάλυτου υλικού το οποίο συλλέγεται από το φίλτρο διηθήσεως και αξιολογείται.

### **22) Οξειδωτική σταθερότητα των καυσίμων (ASTM D2274)**

Μετά από την διήθηση του δείγματος για την απομάκρυνση τυχόν προσμίξεων, λαμβάνεται ένα δείγμα  $350 \text{ cm}^3$  το οποίο τοποθετείται σε ειδικό γυάλινο ανοιχτό δοχείο, και διατηρείται στους  $95^\circ\text{C}$  ( $203^\circ\text{F}$ ) για 16 ώρες, ενώ παρέχεται οξυγόνο εντός του δείγματος. Μετά το πέρας των 16 ωρών, το δείγμα αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου και διηθείται για να συλλεχθεί κάθε αδιάλυτο υλικό που προέκυψε. Τυχόν προσκολλημένα αδιάλυτα σωματίδια απομακρύνονται από το γυάλινο δοχείο με ένα διάλυμα το οποίο αποτελείται από ίσα μέρη μεθανόλης, τολουένιου, και ακετόνης. Το διάλυμα αυτό εξατμίζεται προκειμένου να ληφθεί η ποσότητα αδιάλυτα σωματίδια.

### **23) Σταθερότητα καυσίμου σε συνθήκες αποθήκευσης (ASTM D4625)**

Μετά από την διήθηση του δείγματος για την απομάκρυνση τυχόν προσμίξεων, ξεχωρίζουμε ίσες ποσότητες καυσίμου όγκου  $400 \text{ cm}^3$  η κάθε μία τις οποίες τοποθετούμε σε γυάλινα δοχεία που διατηρούμε στους  $43^\circ\text{C}$  ( $110^\circ\text{F}$ ) για χρονικές περιόδους 0, 4, 8, 12, 18, και 24 εβδομάδων. Κατά το τέλος των περιόδων αυτών κάθε δείγμα αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου και διηθείται για να συλλεχθεί κάθε αδιάλυτο υλικό το οποίο σχηματίστηκε. Τυχόν προσκολλημένα αδιάλυτα σωματίδια απομακρύνονται από το γυάλινο δοχείο με ένα διάλυμα το οποίο αποτελείται από ίσα μέρη μεθανόλης, τολουένιου, και ακετόνης. Το διάλυμα αυτό εξατμίζεται προκειμένου να ληφθούν τα αδιάλυτα σωματίδια

Σταθερότητα καυσίμου σε συνθήκες αποθήκευσης

### **24) Σταθερότητα καυσίμου σε συνθήκες αποθήκευσης υπό υπερπίεση οξυγόνου (ASTM D5304)**

Μετά από την διήθηση του δείγματος για την απομάκρυνση τυχόν στερεών προσμίξεων, ένα δείγμα των  $100 \text{ cm}^3$  τοποθετείται σε γυάλινο δοχείο, το οποίο

φέρεται σε δοχείο πίεσεως το οποίο έχει προθερμανθεί στους 90°C (194°F). Το δοχείο πίεσεως οξυγονώνεται έως 100 psig και στη συνέχεια τοποθετείται σε κλίβανο στους 90°C για 16 ώρες. Στο τέλος της διαδικασίας, το δείγμα αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου και διηθείται για να συλλεχθεί κάθε αδιάλυτο υλικό που προέκυψε. Τυχόν προσκολλημένα στη φιάλη αδιάλυτα σωματίδια απομακρύνονται από το γυάλινο δοχείο με ένα διάλυμα το οποίο αποτελείται από ίσα μέρη μεθανόλης, τολουένιου, και ακετόνης. Το διάλυμα αυτό εξατμίζεται προκειμένου να ληφθούν τα αδιάλυτα σωματίδια

**25) Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαλύτη κόκκινης χρωστικής 164 στο ντίζελ(ASTM D 6258)**

Επειδή το φυσικό χρώμα του ντίζελ ποικίλλει από σχεδόν άχρωμο έως κεχριμπαρένιο, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης κόκκινης χρωστικής ουσίας δεν μπορεί να μετρηθεί με ακρίβεια από απλή Φασματοφωτομετρία Ορατού. Με την εφαρμογή της μεθόδου αυτής ουσιαστικά οι περιορισμοί, από το χρώμα του καυσίμου εξαφανίζονται. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούμε τη δεύτερη παράγωγο της απορρόφησης του φάσματος. Η έκταση της διαφοράς μεταξύ του εύρους της δεύτερης παραγώγου του φάσματος με μέγιστη τιμή τα 538nm και ελάχιστη τιμή τα 561 nm χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης κόκκινης χρωστικής.

**26) Προσδιορισμός της συγκέντρωσης κόκκινης χρωστικής και εκτίμηση του ASTM χρώματος του καυσίμου ντίζελ και πετρελαίου θέρμανσης χρησιμοποιώντας φορητό Φασματοφωτόμετρο Ορατού (ASTM D 6756)**

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης κόκκινης χρωστικής ουσίας σε καύσιμο ντίζελ και σε πετρέλαιο θέρμανσης και τον υπολογισμό της περιεκτικότητας σε χρώμα εμπλουτισμένου και μη εμπλουτισμένου με κόκκινη χρωστική, πετρελαίου κίνησης και πετρελαίου θέρμανσης. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για χρήση με το πετρέλαιο κίνησης και πετρέλαιο θέρμανσης από τις κατηγορίες 1 και 2 που περιγράφεται στις Προδιαγραφές D 396, D 975, D 2880, και D 3699. Τα επίπεδα συγκέντρωσης της κόκκινης χρωστικής προσδιορίζονται σε επίπεδα μεταξύ 0,1 έως 20 mg/L του Κόκκινου Διαλύτη 26, σε δείγματα με χρώμα που κυμαίνεται από 0,5 έως 5 κατά ASTM.



**27) Προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε μεθανόλη (EN 14110).** Σημείο ανάφλεξης μέσω κλειστού Κυπέλλου Pensky-Martens Tester **(ASTM D 93)**

Ο έλεγχος της αλκοόλης χρησιμοποιείται για να περιοριστεί το επίπεδο της μη αντιδράσασας αλκοόλης που παραμένει στο τελικό καύσιμο. Αυτό μπορεί να μετρηθεί άμεσα από το ποσοστό αλκοόλης ή έμμεσα, μέσω ενός μετρητή σημείου αναφλέξεως. Ο μετρητής σημείου αναφλέξεως όταν χρησιμοποιείται για τον έλεγχο αλκοόλης στο βιοντίζελ, έχει κατώτατο όριο μέτρησης τους 100°C, το οποίο αντιστοιχεί σε 0,2% κατ' όγκο αλκοόλη. Τυπικές τιμές είναι πάνω από 160°C. Λόγω της υψηλής μεταβλητότητας με την Μέθοδο D 93 αν το σημείο ανάφλεξης είναι έστω στους 100 ° C, ο μετρητής του σημείου ανάφλεξης θα πρέπει να οριστεί στους 130°C κατ' ελάχιστο για να εξασφαλιστεί η πραγματική τιμή των 100°C. Βελτιώσεις και εναλλακτικές λύσεις για τη μέθοδο δοκιμής D 93 βρίσκονται στο στάδιο της έρευνας. Μόλις ολοκληρωθούν οι έρευνες, ο ορισμός των 100°C κατ' ελάχιστο για έλεγχο αλκοόλης μπορεί να αναθεωρηθεί.

**28) Θειική τέφρα από λιπαντικά έλαια και πρόσθετα (ASTM D 874)**

Υλικά τα οποία μπορούν να θεωρηθούν ως παράγωγα τέφρας μπορούν να εντοπιστούν στο βιοντίζελ σε τρεις μορφές: (α) στερεά, (β) διαλυτοί σαπώνες μετάλλων, και (γ) μη απομακρυνθέντες καταλύτες. Τα στερεά και οι μη απομακρυνθέντες καταλύτες μπορούν να επηρεάσουν το ακροφύσιο, την αντλία καυσίμου, το έμβολο και τον προστατευτικό δακτύλιο, αλλά και τα ντεπόζιτα της μηχανής. Οι διαλυτοί σάπωνες μετάλλων έχουν μικρή επίδραση όσον αφορά τη φθορά, αλλά μπορεί να επηρεάσουν τα σημεία ενώσεων των φίλτρων και των ντεπόζιτων.

Το δείγμα αναφλέγεται και καίγεται μέχρι να απομείνει μόνο στάχτη και άνθρακας. Αφού κρυώσει το υπόλειμμα υφίσταται επεξεργασία με θειικό οξύ και θερμαίνεται στους 775 ° C μέχρι να ολοκληρωθεί η οξειδωση του άνθρακα. Στη συνέχεια η τέφρα ψύχεται, επεξεργάζεται εκ νέου με θειικό οξύ, και θερμαίνεται σε 775°C μέχρι να σταθεροποιηθεί το βάρος.

**29) Καθορισμός του υπολείμματος του άνθρακα (ASTM4530)**

Τα υπολείμματα του άνθρακα δίνουν ένα μέτρο της τάσης απόθεσης άνθρακα του καυσίμου υλικού. Με δεδομένο ότι δεν σχετίζεται άμεσα με το χώρο της μηχανής,

αυτά τα αποτελέσματα θεωρούνται κατά κάποιο τρόπο δευτερευούσης σημασίας δεν αναλύεται περαιτέρω η διαδικασία.

**30) Προσδιορισμός της ελεύθερης και της ολικής γλυκερίνης σε B-100 Βιοντίζελ με χρήση Αέριου Χρωματογραφίας (ASTM D 6584)**

Η μέθοδος για την ολική γλυκερίνη χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του επιπέδου της γλυκερίνης στα καύσιμα συμπεριλαμβανομένης της ελεύθερης γλυκερίνης και της γλυκερίνης που υπάρχει σε μερικώς ή καθόλου μετεστεροποιημένα έλαια ή λίπη. Τα χαμηλά επίπεδα ολικής γλυκερίνης εξασφαλίζουν ότι η μετατροπή του ελαίου ή του λίπους σε μόνο-αλκυλοεστέρες έχει επιτευχθεί. Τα υψηλά επίπεδα των μονο- δι- και τρι-γλυκεριδίων μπορούν να εναποτεθούν στον εγχυτήρα του ντεπόζιτου και να επηρεάσουν αρνητικά την σύνδεση των φίλτρων και τη λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τα ποσοστά ελεύθερης και προσμεμιγμένης γλυκερίνης καθορίζουν την ποιότητα του βιοντίζελ. Μια υψηλή περιεκτικότητα σε καθαρή γλυκερίνη μπορεί να προκαλέσει προβλήματα κατά την αποθήκευση καθώς κατακάθεται στον πυθμένα των δεξαμενών αποθήκευσης, ή και στο σύστημα καυσίμου φράζοντας τους εγχυτήρες των ντεπόζιτων. Το υψηλό ποσοστό γλυκερίνης μπορεί να οδηγήσει στην αχρήστευση των εγχυτήρων και μπορεί επίσης να συμβάλει στην αλλοίωση των ντεπόζιτων στα σημεία που υπάρχουν οι εγχυτήρες, τα έμβολα και οι βαλβίδες δείγμα αναλύεται με τον αέριο χρωματογράφο και μετά σιλυλιώνεται με N-μέθυλ-N-τριμεθυλσιλυλακεταμίδιο (MSTFA). Η βαθμονόμηση πραγματοποιείται με τη χρήση δύο εσωτερικών προτύπων και τεσσάρων υλικών αναφοράς. Τα μονο-, δι-, και τα τριγλυκερίδια καθορίζονται συγκρίνοντας τα με μονοελαΐνη, διοελαΐνη και τριελαΐνη αντίστοιχα. Μέσοι όροι συντελεστών μετατροπής των εφαρμόζονται για το μονο-, δι- και τριγλυκερίδια για τον υπολογισμό της προσμεμιγμένης γλυκερίνης που περιέχεται στο δείγμα.

**31) Προσδιορισμός του προσθετικών στοιχείων σε λιπαντικά έλαια με χρήση φασματομετρία ατομικής εκπομπής πλάσματος επαγωγικά συνδεδεμένου (ASTM D 4951)**

Ο Φώσφορος μπορεί να βλάψει τους καταλυτικούς μετατροπείς που χρησιμοποιούνται στα συστήματα ελέγχου των εκπομπών, και για αυτό πρέπει να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα. Η διευκρίνιση αυτή προστέθηκε για να εξασφαλιστεί

ότι όλα τα βιοντίζελ, ανεξάρτητα από την πηγή από την οποία προέρχονται, έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο.

Το δείγμα ζυγίζεται και μέρος της μάζας αραιώνεται με ξυλόλια ή άλλο διαλύτη. Ένα εσωτερικό πρότυπο, το οποίο είναι απαραίτητο, είτε ζυγίζεται χωριστά σε διάλυμα είτε έχει ήδη αναμειχθεί με τον διαλύτη του δείγματος. Τα πρότυπα για την βαθμονόμηση προετοιμάζονται ομοίως.

Τα διαλύματα εισάγονται στο ICP μέσω ελεύθερης αναρρόφησης ή σε αντίθετη περίπτωση μέσω μιας περισταλτικής αντλίας. Η συγκέντρωση Φωσφόρου στο δείγμα υπολογίζεται συγκρίνοντας τα στοιχεία της έντασης των εκπομπών του δείγματος με την ένταση των εκπομπών όπως έχουν οριστεί στην βαθμονόμηση και εφαρμόζοντας τις κατάλληλες διορθώσεις με βάση το εσωτερικό πρότυπο.

### **32) Μέτρηση απόσταξης των προϊόντων πετρελαίου σε χαμηλή πίεση (ASTM D 1160)**

Το βιοντίζελ παρουσιάζει μάλλον χαμηλό εύρος όσον αφορά το σημείο ζέσεως και όχι καμπύλη απόσταξης. Οι αλυσίδες των λιπαρών οξέων στα πρωτογενή έλαια και λίπη από τα οποία παράγεται το βιοντίζελ προέρχονται κυρίως από υδρογονάνθρακες με ευθείες αλυσίδες αποτελούμενες από 16 έως 18 άτομα άνθρακα που έχουν παρόμοιες θερμοκρασίες βρασμού. Το σημείο βρασμού του βιοντίζελ γενικά κυμαίνεται από 330 έως 357°C, και επομένως, στην καθορισμένη θερμοκρασία των 360°C λαμβάνετε ένα ποσοστό 90 %. Αυτή η προδιαγραφή ενσωματώθηκε ως πρόσθετη προφύλαξη προκειμένου να εξασφαλίσουμε ότι τα καύσιμα δεν είναι νοθευμένα με προσμίξεις υψηλού σημείου ζέσεως.

Το δείγμα αποστάζεται σε ελεγχόμενη πίεση μεταξύ 0,13 και 6,7 kPa (1 και 50 mm Hg) υπό προϋποθέσεις που έχουν σχεδιαστεί για να προσφέρουν περίπου μία θεωρητική πλάκα κλασμάτωσης. Από τα δεδομένα τα οποία λαμβάνονται μπορεί να υπολογιστεί το αρχικό σημείο ζέσεως, το τελικό σημείο ζέσεως, καθώς και μια καμπύλη απόσταξης που συνδυάζει τον όγκο που λαμβάνεται κατά την διάρκεια της απόσταξης της απόσταξης συναρτήσει της θερμοκρασίας στην οποία λαμβάνουμε τον ίδιο όγκο όταν την απόσταξη την πραγματοποιούμε σε πίεση μίας ατμόσφαιρας.

### **33) Προσδιορισμός περιεκτικότητας του Ca, K, Mg, Na με χρήση Φασματοσκοπικής ανάλυσης οπτικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICN) (EN 14538)**

Το ασβέστιο, το κάλιο, το μαγνήσιο, και το νάτριο μπορεί να ανιχνευτούν στο βιοντίζελ ως στερεά ή διαλυτοί σάπωνες μετάλλων. Τα στερεά μπορούν να επηρεάσουν τον εκχυτήρα, την αντλία καυσίμου, τα έμβολα τον προστατευτικό δακτύλιο και το ντεπόζιτο του κινητήρα. Οι διαλυτοί σάπωνες μετάλλων έχουν μικρή επίδραση όσον αφορά τη φθορά, αλλά μπορεί να επηρεάσουν τα φίλτρα των συνδέσεων και το ντεπόζιτο του κινητήρα. Τα υψηλά επίπεδα από αυτά τα μέταλλα μπορούν επίσης να συλληχθούν στα φίλτρα και στα ντεπόζιτα του ντίζελ και συνήθως δεν απομακρύνονται κατά τη διάρκεια ενεργής ή παθητικής αναγέννησης. Μπορούν να προκαλέσουν αύξηση της πίεσης και να μειώσουν την περίοδο ανάμεσα στις απαιτούμενες συντηρήσεις.

**34) Προσδιορισμός της σταθερότητας οξειδωσης (Δοκιμή Ταχείας Οξειδωσης)  
(EN 14112)**

Καθορίζει τη σταθερότητα στην οξειδωση των καυσίμων βιοντίζελ. Το δείγμα εκτίθεται σε ρεύμα θερμού αέρα. Τα πτητικά προϊόντα οξειδωσης μεταφέρονται από το ρεύμα ζεστού αέρα σε συσκευή μέτρησης, όπου απορροφώνται σε αποσταγμένο νερό. Η αγωγιμότητα του νερού μετράται συνεχώς. Ο χρόνος (σε ώρες) μεταξύ της έναρξης της δοκιμασίας και όταν η αγωγιμότητα αρχίζει να αυξάνεται ραγδαία είναι η περίοδος επαγωγής. Η δοκιμή αυτή είναι ενδεικτική για την σταθερότητα στην οξειδωση του δείγματος