

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΤΟΜΕΑΣ IV: ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ  
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

Διπλωματική Εργασία

---

Αξιολόγηση της Μεθόδου Προσδιορισμού  
Γλυκεριδίων και Γλυκερίνης σε Βιοντήζελ  
από Διαφορετικές Πρώτες Ύλες

---

Καραβασίλη-Λάμπρου Κωνσταντίνα-Αφροδίτη

---

Επιβλέπων καθηγητής: Καρόνης Δημήτριος. Καθηγητής ΕΜΠ

---

Αθήνα

Σεπτέμβριος 2020

## Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο: «Αξιολόγηση της Μεθόδου Προσδιορισμού Γλυκεριδίων και Γλυκερίνης σε Βιοντήζελ από Διαφορετικές Πρώτες Ύλες» εκπονήθηκε στο εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στα πλαίσια της εκπαιδευτικής διαδικασίας, από τον Φεβρουάριο του 2020 έως τον Σεπτέμβριο του 2020.

Για την ανάθεση και την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Δημήτριο Καρώνη, υπεύθυνο αυτής της εργασίας ο οποίος με την ουσιαστική καθοδήγηση και τις συμβουλές του συνέβαλε καθοριστικά στην ολοκλήρωσή της. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω επίσης στην Δρ. Μαρία Κομιώτου για τη συνεργασία, την ανιδιοτελή βοήθεια καθώς και την άψογη καθοδήγηση για την πραγματοποίηση αυτής της εργασίας. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τους κ. Δημήτρη Αντωνόπουλο και Λάμπη Τσάκαλη του ομίλου PAVLOS N. PETTAS S.A. για την προμήθεια των αντιδραστηρίων και για την συνεχή και άμεση βοήθειά τους σε οποιαδήποτε ανάγκη προέκυπτε κατά την πειραματική διαδικασία. Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα επίσης να εκφράσω στα μέλη του εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών για την πολύτιμη βοήθειά τους κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων και των μετρήσεων.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την απεριόριστη ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια μου και στους φίλους μου, οι οποίοι με τη συνεχή τους ενθάρρυνση και υποστήριξη με βοήθησαν στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

## Περίληψη

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκε η χρωματογραφική ανάλυση δειγμάτων βιοντήζελ παραγόμενων από διαφορετικά φυτικά έλαια με στόχο την αξιολόγηση της πρότυπης μεθόδου EN 14105 (2003). Πιο συγκεκριμένα με χρήση της μεθόδου EN 14105 (2003), που αναφέρεται στην περιεκτικότητα των δειγμάτων σε γλυκερίδια και γλυκερίνη, προέκυψαν χρωματογραφήματα, στα οποία μελετήθηκαν οι κορυφές που αντιστοιχούν στα μονογλυκερίδια. Τα εν λόγω δείγματα βιοντήζελ παρασκευάστηκαν εργαστηριακά μέσω μετεστεροποίησης φυτικών ελαίων με μεθανόλη και μεθοξείδιο του νατρίου ως καταλύτη. Όλα τα δείγματα παρασκευάστηκαν με την ίδια μέθοδο ώστε να υπάρχει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ομοιομορφία μεταξύ των τελικών προϊόντων. Τα τελικά δείγματα βιοντήζελ αξιολογήθηκαν ποιοτικά ως προς το περιεχόμενό τους σε μεθυλεστέρες και ως προς κάποιες βασικές τους ιδιότητες και βρέθηκε ότι προσομοιάζουν ικανοποιητικά τα καύσιμα βιοντήζελ που κυκλοφορούν στο εμπόριο. Τα χρωματογραφήματα που προέκυψαν από όλα τα δείγματα μελετήθηκαν λεπτομερώς ως προς τις κορυφές των μονογλυκεριδίων και συγκρίθηκαν με το χρωματογράφημα που δίνεται στην πρότυπη μέθοδο. Παρατηρήθηκε ασυμφωνία μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων και της πρότυπης μεθόδου όσον αφορά στην κορυφή των μονογλυκεριδίων του παλμιτικού οξέος (C16:0). Εντοπίστηκε, κατά την εξέταση των αποτελεσμάτων της χρωματογραφίας, κορυφή, που φαίνεται να αντιστοιχεί στα μονογλυκερίδια του C16:0, η οποία είναι διαφορετική από εκείνη που υποδεικνύεται από την πρότυπη μέθοδο. Υπολογίστηκαν δύο τιμές για την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε μονογλυκερίδια, μία με χρήση της κορυφής της πρότυπης μεθόδου και μία με χρήση της κορυφής που εντοπίστηκε εργαστηριακά. Οι αποκλίσεις των δύο τιμών βρέθηκαν να είναι αρκετά μεγάλες, ειδικότερα σε περιπτώσεις βιοντήζελ από έλαια με μεγάλη περιεκτικότητα σε C16:0, και μπορούν να ορίσουν αν κάποιο δείγμα θα ικανοποιεί ή όχι τις προδιαγραφές του ευρωπαϊκού προτύπου EN 14214.

## Abstract

In the present thesis, the chromatographic analysis of biodiesel samples produced from different vegetable oils was studied in order to evaluate the standard method EN 14105 (2003). More specifically, using the method EN 14105 (2003), which refers to the content of glycerides and glycerol in the samples, chromatograms were obtained, in which the peaks corresponding to the monoglycerides were studied. These biodiesel samples were prepared in the laboratory by transesterifying vegetable oils with methanol and sodium methoxide as a catalyst. All the samples were prepared by the same method so that there is as much uniformity as possible between the final products. The final biodiesel samples were evaluated qualitatively in terms of their methyl ester content and some of their basic properties and were found to resemble the commercially available biodiesel fuels. The chromatograms obtained from all samples were studied in detail with respect to the peaks of the monoglycerides and compared with the chromatogram given in the standard method. An incompatibility was observed between the experimental results and the standard method with respect to the peak of the monoglycerides of the palmitic acid (C16:0). During the examination of the chromatographic results, a peak was found, which seems to correspond to the C16:0 monoglycerides but is different from that indicated by the standard method. Two values were calculated for the monoglyceride content of the samples, one using the peak of the standard method and one using the peak detected in the laboratory. The differences between the two values were found to be quite large, especially in cases of biodiesel from oils with a high content of C16:0, and can determine whether or not a sample will meet the requirements of the European standard EN 14214.

# Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στο Βιοντήζελ.....	1
1.1 Γενικές πληροφορίες.....	1
1.2 Περιβαλλοντικές επιδράσεις .....	2
1.3 Ορισμοί.....	3
1.4 Σκοπός διπλωματικής εργασίας.....	4
Κεφάλαιο 2: Παραγωγή Βιοντήζελ .....	5
2.1 Χρήση ελαίων ως καύσιμα: Προβλήματα και λύσεις.....	5
2.2 Γενικά για την αντίδραση της μετεστεροποίησης .....	7
2.3 Αλκοόλη .....	8
2.4 Είδη αντιδράσεων μετεστεροποίησης.....	9
2.4.1 Αλκαλική μετεστεροποίηση.....	9
2.4.2 Όξινη μετεστεροποίηση.....	11
2.4.3 Ενζυμικοί καταλύτες .....	11
2.4.4 Ετερογενείς καταλύτες .....	12
2.5 Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία .....	12
2.5.1 Θερμοκρασία.....	12
2.5.2 Ανάδευση.....	12
2.6 Διαχωρισμός προϊόντος.....	13
2.7 Πειραματική διεργασία παραγωγής βιοντήζελ.....	15
2.7.1 Σκοπός παραγωγής βιοντήζελ εργαστηριακά .....	15
2.7.2 Πρώτες ύλες.....	15
2.7.2.1 Έλαια.....	15
2.7.2.2 Καταλύτης και αναλογία χρήσης.....	16
2.7.2.3 Αλκοόλη και αναλογία χρήσης.....	17
2.7.3 Διάταξη- εξοπλισμός .....	18
2.7.4 Πειραματική διαδικασία μετεστεροποίησης .....	18
2.7.5 Πειραματική διεργασία καθαρισμού βιοντήζελ.....	19
2.7.5.1 Διαχωρισμός γλυκερίνης.....	19
2.7.5.2 Καθαρισμός.....	19
2.7.5.3 Απομάκρυνση μεθανόλης .....	20
2.7.5.4 Διήθηση.....	21

2.7.6 Παρατηρήσεις.....	21
2.7.7 Συμπεράσματα διεργασίας παραγωγής βιοντήζελ .....	23
<b>Κεφάλαιο 3: Σύσταση ελαίων και παραχθέντος Βιοντήζελ .....</b>	<b>25</b>
3.1 Τα Έλαια ως πρώτη ύλη για παραγωγή βιοντήζελ .....	25
3.2 Σύσταση ελαίων: Τριγλυκερίδια και Λιπαρά οξέα.....	26
3.3 Διαφορές Σύστασης Ελαίων, Πετρελαϊκού ντήζελ και Βιοντήζελ .....	30
3.4 Περιεκτικότητα εστέρων λιπαρών οξέων στο βιοντήζελ .....	31
3.5 Προσδιορισμός Περιεκτικότητας εργαστηριακών δειγμάτων Βιοντήζελ σε Μεθυλεστέρες Λιπαρών Οξέων .....	31
3.5.1 Εξοπλισμός.....	31
3.5.2 Πειραματική διαδικασία – Προετοιμασία προτύπου, δειγμάτων και εισαγωγή στον χρωματογράφο.....	32
3.5.3 Αποτελέσματα περιεκτικότητας Εστέρων .....	32
3.5.3.1 Υπολογισμός Περιεκτικότητας Εστέρων ( <i>Ester Content</i> ).....	33
3.5.3.2 Υπολογισμός Περιεκτικότητας Μεθυλεστέρα Λινολενικού οξέος.....	35
3.5.3.3 Προφίλ περιεκτικότητας μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων .....	37
<b>Κεφάλαιο 4: Ιδιότητες, Προδιαγραφές και Πρότυποι Μέθοδοι Ανάλυσης .....</b>	<b>40</b>
4.1 Ιδιότητες φυτικών ελαίων.....	40
4.2 Γενικές Ιδιότητες Βιοντήζελ και Πετρελαϊκού Ντήζελ .....	40
4.3 Ιδιότητες βιοντήζελ διαφορετικών πρώτων υλών .....	42
4.3.1 Επιρροή σύστασης πρώτης ύλης στις βασικές ιδιότητες του βιοντήζελ ....	44
4.3.1.1 Πυκνότητα – Ειδικό βάρος.....	45
4.3.1.2 Κινηματικό ιξώδες.....	46
4.3.1.3 Οξειδωτική σταθερότητα.....	47
4.3.1.4 Αριθμός οξύτητας ( <i>Acid Number</i> ).....	49
4.3.1.5 Ιδιότητες ψυχρής ροής .....	49
4.3.1.6 Υγρασία και υπολείμματα.....	51
4.3.2 Συμπεράσματα για την επιρροή της σύστασης βιοντήζελ στις ιδιότητες του .....	51
4.4 Προδιαγραφές Βιοντήζελ .....	52
4.5 Εξέταση ιδιοτήτων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ .....	54
4.5.1 Πυκνότητα και Κινηματικό Ιξώδες .....	54
4.5.1.1 Εξοπλισμός.....	54
4.5.1.2 Διαδικασία μέτρησης.....	54
4.5.1.3 Αποτελέσματα Πυκνότητας – Ιξώδους δειγμάτων βιοντήζελ .....	55

4.5.2 Υγρασία .....	56
4.5.2.1 Εξοπλισμός.....	57
4.5.2.2 Διαδικασία μέτρησης.....	57
4.5.2.3 Αποτελέσματα Υγρασίας δειγμάτων βιοντήζελ.....	57
4.5.3 Αριθμός οξύτητας.....	58
4.5.3.1 Εξοπλισμός - Αντιδραστήρια .....	58
4.5.3.2 Διεργασία μέτρησης .....	59
4.5.3.3 Υπολογισμός Αριθμού Οξύτητας - Αποτελέσματα .....	59
4.5.4 Οξειδωτική σταθερότητα.....	61
4.5.4.1 Εξοπλισμός.....	61
4.5.4.2 Διαδικασία μέτρησης.....	61
4.5.4.3 Αποτελέσματα Οξειδωτικής Σταθερότητας δειγμάτων βιοντήζελ.....	61
<b>Κεφάλαιο 5: Μονογλυκερίδια στο Βιοντήζελ .....</b>	<b>64</b>
5.1 Παρουσία Μονογλυκεριδίων στο Βιοντήζελ και Επιπτώσεις.....	64
5.2 Χρωματογραφική ανάλυση εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.....	65
5.2.1 Εξοπλισμός.....	65
5.2.2 Πειραματική διεργασία ανάλυσης.....	66
5.3 Αποτελέσματα χρωματογραφικής ανάλυσης .....	67
5.3.1 Κορυφές Εσωτερικών Προτύπων και Γλυκερίνης.....	68
5.3.2 Κορυφές Διγλυκεριδίων και Τριγλυκεριδίων .....	70
5.3.3 Περιεκτικότητες Γλυκερίνης, Διγλυκεριδίων και Τριγλυκεριδίων .....	72
5.3.4 Είδη Μονογλυκεριδίων που εμφανίζονται στην χρωματογραφική ανάλυση.....	75
5.3.5 Κορυφές MONO, MONO1 και MONO4 και σύγκριση με την πρότυπη μέθοδο .....	78
5.3.5.1 Κορυφή MONO .....	78
5.3.5.2 Κορυφή MONO1 .....	81
5.3.5.3 Κορυφή MONO4 .....	82

5.3.6 Συμπεράσματα κορυφών MONO, MONO1 και MONO4.....	84
5.3.7 Κορυφή MONO3 και σύγκριση με την πρότυπη μέθοδο του 2003 και του 2011 .....	85
5.3.8 Περιεκτικότητες Μονογλυκεριδίων δειγμάτων βιοντήζελ και περαιτέρω επεξεργασία αποτελεσμάτων.....	88
5.4 Συμπεράσματα .....	96
Παράρτημα Α – Συνολικά χρωματογραφήματα εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ .....	98
Παράρτημα Β – Μεγεθύνσεις χρωματογραφημάτων στις κορυφές των MONO, 1, 4.....	105
Παράρτημα Γ – Μεγεθύνσεις χρωματογραφημάτων στις κορυφές των MONO, 1, 4. (2) .....	112
Παράρτημα Δ – Μεγεθύνσεις χρωματογραφημάτων στις κορυφές των MONO3.....	119
Παράρτημα Ε – Μεγεθύνσεις χρωματογραφημάτων στις κορυφές των μονογλυκεριδίων .....	132
Παράρτημα ΣΤ – Αρχές Μεθόδων Ανάλυσης.....	145
Αέρια χρωματογραφία – Προσδιορισμός Περιεκτικότητας Μεθυλεστέρων .....	145
Πυκνότητα και Κινηματικό Ιξώδες .....	148
Υγρασία.....	149
Οξειδωτική σταθερότητα .....	150
Προσδιορισμός Περιεκτικότητας Γλυκερίνης και Μονό, Δι και Τριγλυκεριδίων – Περιγραφή Πρότυπης Μεθόδου EN 14105 (2003).....	151
Βιβλιογραφία .....	155



## Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στο Βιοντήζελ

### 1.1 Γενικές πληροφορίες

Τα τελευταία έτη γίνεται όλο και πιο κατανοητό ότι επέρχεται σταδιακή εξάντληση των ορυκτών καυσίμων και επίσης γίνονται εμφανή τα περιβαλλοντικά θέματα που συνοδεύουν την χρήση τους. Παγκοσμίως τα ορυκτά καύσιμα καλύπτουν το 80% των αναγκών σε ενέργεια. Οι ανάγκες αυτές ποικίλουν, από τις μηχανές που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία και λειτουργούν με ντήζελ, μέχρι τα μέσα μεταφοράς ανθρώπων και προϊόντων. Είναι λοιπόν εμφανές πόσο εξαρτώμενη είναι η καθημερινή ζωή από την χρήση ορυκτών καυσίμων. Καθώς όμως, η σύνθεση των καυσίμων αυτών απαιτεί εκατομμύρια χρόνια, ώστε να παραχθούν από ζωικά ή φυτικά απολιθώματα, θεωρούνται μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η σύνθεση τους, λοιπόν, δεν μπορεί να αυξηθεί με τρόπο ανάλογο της αύξησης του πληθυσμού και των ενεργειακών του αναγκών. Πέρα από τον μη ανανεώσιμο χαρακτήρα των ορυκτών καυσίμων ένα από τα βασικά τους μειονεκτήματα είναι οι εκπομπές που παράγονται από την καύση τους καθώς συμβάλλουν στην μόλυνση της ατμόσφαιρας και στο φαινόμενο της παγκόσμιας υπερθέρμανσης. Για τους παραπάνω λόγους η προσοχή των ερευνητών στράφηκε στα ανανεώσιμα και «καθαρά» εναλλακτικά καύσιμα όπως το βιοντήζελ. (Damming, Haining, & Lin, 2012)

Συνολικά λοιπόν, τρία είναι τα βασικά κίνητρα τα οποία έχουν οδηγήσει το ενδιαφέρον για το βιοντήζελ να παρουσιάζει αύξηση παγκοσμίως. Ανησυχίες για τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (GHG) και την παγκόσμια κλιματική αλλαγή, η επιθυμία για ανανεώσιμες/βιώσιμες πηγές ενέργειας και το ενδιαφέρον για ανάπτυξη εγχώριων και ασφαλέστερων πηγών καυσίμου. Πολλές χώρες τα τελευταία χρόνια έχουν μέσω νομικών οδών ενθαρρύνει την αύξηση της χρήσης βιοντήζελ όπως π.χ. στις ΗΠΑ όπου η EISA (Energy Independence and Security Act) του 2007 εδραίωσε την απαίτηση σε καύσιμο ντήζελ με βάση την βιομάζα σε 0,5 δισεκατομμύρια γαλόνια / έτος (bg/y) για το 2009, ποσό που αυξήθηκε σε 1 bg/y μέχρι το 2012. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012)

Το βιοντήζελ είναι μία πολλά υποσχόμενη εναλλακτική των ορυκτών καυσίμων για χρήση σε μηχανές ντήζελ και μπορεί να παραχθεί με χημική σύνθεση οποιουδήποτε φυσικού λαδιού ή λίπους με μία αλκοόλη όπως η μεθανόλη ή η αιθανόλη.

Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι το καύσιμο αυτό που παράγεται από φυτικά λάδια μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατάλληλα σε μηχανές ντήζελ και η ενεργειακή του πυκνότητα είναι πολύ κοντά σε εκείνη του κανονικού ντήζελ. (Damming, Haining, & Lin, 2012)

## 1.2 Περιβαλλοντικές επιδράσεις

Η χρήση βιοντήζελ σε αντικατάσταση του ντήζελ που παράγεται από το πετρέλαιο οδηγεί σε μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), του θείου (SO<sub>2</sub>), μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και υδρογονανθράκων (H/C). Ο κύκλος άνθρακα του βιοντήζελ είναι δυναμικός, μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης, και τα φυτά, τα έλαια των οποίων χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοντήζελ, απορροφούν μεγαλύτερη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα από εκείνη που εκπέμπεται μέσω της καύσης του βιοντήζελ με αποτέλεσμα η χρήση του, όπως προαναφέρθηκε, να παρουσιάζει μειωμένες εκπομπές CO<sub>2</sub> σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα. Επίσης στην περίπτωση του βιοντήζελ είναι και πολύ χαμηλή η παραγωγή διοξειδίων του θείου (SO<sub>2</sub>) συγκριτικά με το κανονικό ντήζελ και αυτό οφείλεται στην χαμηλή περιεκτικότητα του πρώτου σε θείο. Έτσι η χρήση του συμβάλει στην μείωση του φαινομένου της όξινης βροχής. Επιπροσθέτως χαμηλότερη είναι η εκπομπή μονοξειδίου του άνθρακα και ακούστων υδρογονανθράκων στην περίπτωση του βιοντήζελ καθώς οι εστέρες του περιέχουν οξυγόνο το οποίο συμβάλει στην καθαρότερη καύση. Με την χρήση του βιοντήζελ σε μία συμβατική ντήζελ μηχανή εσωτερικής καύσης είναι σημαντική η μείωση σε εκπομπές υδρογονανθράκων, αρωματικών πολυκυκλικών υδρογονανθράκων και σωματιδίων, γεγονός που οδηγεί στην εμφάνιση χαμηλότερης πιθανότητας πρόκλησης μεταλλάξεων. Μικρή αύξηση παρουσιάζεται στα οξείδια του αζώτου αν δεν αλλάξουν οι ρυθμίσεις της μηχανής αλλά με ειδικό λογισμικό και αισθητήρες βιοντήζελ αυτό μπορεί να βελτιωθεί. Με αύξηση του ποσοστού βιοντήζελ στο πετρελαϊκό ντήζελ προοδευτικά θα εξαλειφθούν οι ενώσεις του θείου. Η χρήση βιοντήζελ είναι επίσης συμβατή με νέες τεχνολογίες όπως καταλύτες, παγίδες σωματιδίων και ανακυκλοφορία καυσαερίων. Τέλος το βιοντήζελ είναι το πρώτο εναλλακτικό καύσιμο που έχει ολοκληρώσει πλήρως τις απαιτήσεις ελέγχου των επιπτώσεων στην υγεία της πράξης Clean Air. 34. (Damming, Haining, & Lin, 2012)

### 1.3 Ορισμοί

Το βιοντήζελ ορίζεται από ASTM ως «ένα καύσιμο αποτελούμενο από μονοαλκυλεστέρες από λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας προερχόμενα από φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη, ορισμένο ως B100». Έναν παρόμοιο ορισμό για «ντήζελ με βάση την βιομάζα» έχει υιοθετήσει και το Κογκρέσο με την πρόσθετη απαίτηση το καύσιμο να έχει κύκλο ζωής αερίων του θερμοκηπίου (GHG) τουλάχιστον 50% μειωμένο από την γραμμή βάσης του κύκλου ζωής GHG. Οι πρώτες ύλες που είναι είτε φυτικής είτε ζωικής προέλευσης είναι γνωστές ως τριγλυκερίδια. Η παραγωγή του βιοντήζελ γίνεται μέσω μίας χημικής διεργασίας που ονομάζεται μετεστεροποίηση κατά την οποία τα τριγλυκερίδια αντιδρούν με αλκοόλες, παρουσία καταλύτη, για την παραγωγή αλκυλεστέρων λιπαρών οξέων. Ένα παραπροϊόν της μετεστεροποίησης είναι η γλυκερίνη επίσης γνωστή ως γλυκερόλη. Γενικότερα η αλκοόλη που χρησιμοποιείται συνήθετα για την παραγωγή βιοντήζελ είναι η μεθανόλη και αυτό έχει ως αποτέλεσμα το βιοντήζελ που παράγεται να είναι μίγμα μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (fatty acid methyl esters) και να ονομάζεται FAME. Αν δεν υπάρχει περαιτέρω διευκρίνιση ο όρος βιοντήζελ αναφέρεται σε καθαρό υλικό, δηλαδή, 100% FAME που συχνά ορίζεται ως B100. Ουσίες αναφερόμενες ως πχ B20 είναι μίγματα βιοντήζελ με χαμηλότερη συγκέντρωση (20%) και όχι καθαρό βιοντήζελ. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012)

Βιομηχανικά για την παραγωγή καυσίμου βιοντήζελ, έχει καθιερωθεί μια διαδικασία με χρήση αλκαλικής κατάλυσης που δίνει υψηλά επίπεδα μετατροπής ελαίων σε μεθυλεστέρες. Όσον αφορά το κόστος παραγωγής, σημαντικές είναι δύο πτυχές, η διεργασία της μετεστεροποίησης και η ανάκτηση του παραπροϊόντος (γλυκερόλη). Μια συνεχής διεργασία μετεστεροποίησης είναι η μια επιλογή για τη μείωση του κόστους παραγωγής. Τα θεμέλια αυτής της διεργασίας είναι ο μικρότερος χρόνος αντίδρασης και η μεγαλύτερη παραγωγική ικανότητα. Η ανάκτηση γλυκερίνης υψηλής ποιότητας είναι ένας άλλος τρόπος ώστε να επιτευχθεί μείωση του κόστους παραγωγής. (Singh & Singh, 2010)

#### 1.4 Σκοπός διπλωματικής εργασίας

Κατά την μετατροπή των τριγλυκεριδίων των ελαίων σε βιοντήζελ (μίγμα μεθυλεστέρων), αν και επιτυγχάνεται αρκετά υψηλή απόδοση αντίδρασης, παραμένουν στο μίγμα τριγλυκερίδια που είτε δεν αντέδρασαν, είτε αντέδρασαν μερικώς. Συγκεκριμένα παραμένουν στο μίγμα, μονογλυκερίδια, διγλυκερίδια και τριγλυκερίδια. Το βασικό σημείο στο οποίο επικεντρώνεται η παρούσα εργασία είναι τα μονογλυκερίδια που περιέχονται στο βιοντήζελ και συγκεκριμένα οι κορυφές των μονογλυκεριδίων όπως προκύπτουν από την χρωματογραφική του ανάλυση σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN 14105 (2003) που περιλαμβάνεται στο ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214 για το βιοντήζελ. Μετά από μελέτη των μεθόδων EN 14105 του 2003 και του 2011 και ανάλυση δειγμάτων βιοντήζελ από ηλιέλαιο προέκυψαν ερωτήματα ως προς τις κορυφές των μονογλυκεριδίων. Συγκεκριμένα η μορφή του χρωματογραφήματος του βιοντήζελ από κραμβέλαιο που δίνεται από την μέθοδο EN 14105 (2003) φαίνεται να μην μοιάζει με τις μορφές των χρωματογραφημάτων που προέκυψαν από δείγματα βιοντήζελ από ηλιέλαιο, ιδιαίτερα όσον αφορά μία από τις κορυφές των μονογλυκεριδίων. Για τον λόγο αυτό δοκιμάστηκαν με την ίδια μέθοδος δείγματα βιοντήζελ από ποικιλία ελαίων, ώστε να μελετηθούν τα χρωματογραφήματά τους, ιδιαίτερα στην περιοχή των μονογλυκεριδίων, και να διαπιστωθεί αν όντως το πρότυπο χρωματογράφημα της μεθόδου αντιστοιχεί σε αυτά που προκύπτουν από βιοντήζελ διαφορετικών πρώτων υλών (όχι από κραμβέλαιο) ή όχι καθώς και πως επηρεάζει αυτό την περιεκτικότητα που προκύπτει ως τελικό αποτέλεσμα της ανάλυσης.

## Κεφάλαιο 2: Παραγωγή Βιοντήζελ

### 2.1 Χρήση ελαίων ως καύσιμα: Προβλήματα και λύσεις

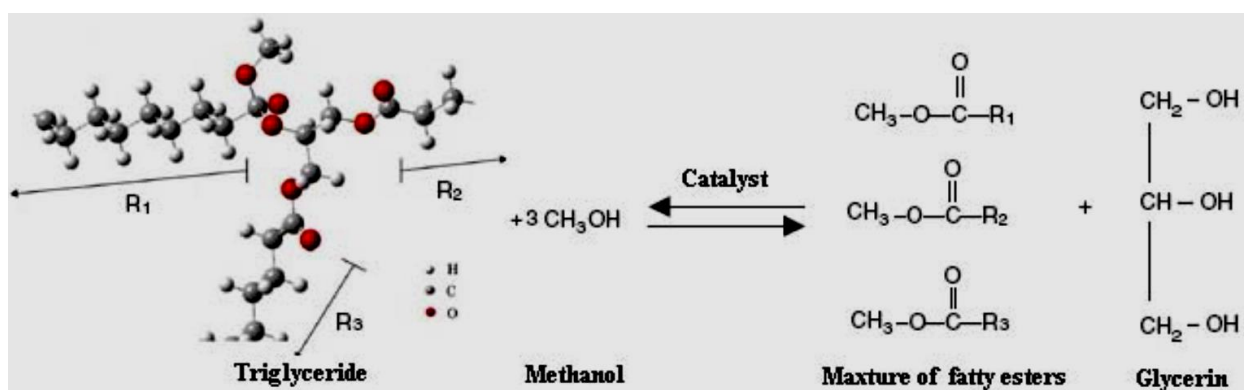
Έχουν γίνει σημαντικές προσπάθειες ώστε να δημιουργηθούν παράγωγα των φυτικών ελαίων που θα πλησιάζουν τις ιδιότητες και την απόδοση των καυσίμων ντήζελ με βάση τους υδρογονάνθρακες. Τα πλεονεκτήματα των φυτικών ελαίων ως καύσιμα ντήζελ είναι αρχικά η υγρή φύση τους και η εύκολη μεταφορά τους λόγω αυτής, η θερμογόνος δύναμη τους, που είναι στο 80% του πετρελαϊκού ντήζελ, η διαθεσιμότητα τους καθώς και το ότι είναι ανανεώσιμα. (Fangrui & Milford, 1999). Το κύριο πρόβλημα που προκύπτει από την αντικατάσταση του ντήζελ με τριγλυκερίδια ελαίων ή λιπών σχετίζεται με το υψηλό ιξώδες και την χαμηλή πτητικότητα των πολυακόρεστων μορίων. (Singh & Singh, 2010)

Η χρήση φυτικών ελαίων σε μηχανές ντήζελ έχει δοκιμαστεί στο παρελθόν με συμβατικές μεθόδους όπως άμεση ανάμειξη, πυρόλυση και μικρογαλακτωματοποίηση. Έχει δοκιμαστεί ανάμειξη φυτικών ελαίων με καύσιμο ντήζελ σε ποσοστά 20% και 80% αντίστοιχα και το μίγμα έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε μηχανές ντήζελ. Βραχύχρονα πειράματα έχουν γίνει και για αναλογία 50/50. Αυτό έχει ως σκοπό να λύσει το πρόβλημα του υψηλού ιξώδους. Κατά την διεργασία της πυρόλυσης πραγματοποιείται η μετατροπή μίας ουσίας σε άλλη μέσω της θερμότητας ή/και χρήση καταλύτη, χωρίς την παρουσία οξυγόνου. Μέσω αυτής τα τριγλυκερίδια μπορούν να διασπαστούν σε μικρότερα μόρια. (Singh & Singh, 2010). Αλλά η διεργασία αυτή παράγει περισσότερο βιοβενζίνη παρά βιοντήζελ. (Fangrui & Milford, 1999). Όμως παρόλο που με αυτές τις μεθόδους μειώνεται το ιξώδες του ελαίου δεν είναι δυνατό να λυθούν τα προβλήματα των αποθέσεων του άνθρακα και της μόλυνσης των λιπαντικών καθώς και το πρόβλημα στον έλεγχο της πυρόλυσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Αναλυτικά, προβλήματα προκύπτουν μόνο μετά το πέρας μεγάλων χρονικών περιόδων στις οποίες η μηχανή λειτουργεί με φυτικά έλαια ειδικότερα για τις μηχανές άμεσης έγχυσης. Τα προβλήματα που εμφανίζονται περιλαμβάνουν την δημιουργία κωκ στους εγχυτήρες, σε τέτοιο βαθμό, που ο ψεκασμός του καυσίμου δεν πραγματοποιείται σωστά ή και αποτρέπεται, με αποτέλεσμα το φράξιμο των στομίων, εναποθέσεις άνθρακα, κολλημένο δακτύλιο λαδιού και πάχυνση και πήξη του λιπαντικού λαδιού σαν αποτέλεσμα της μόλυνσης του από τα φυτικά έλαια. (Fangrui & Milford, 1999)

Για να επιτευχθεί, λοιπόν, η χρήση των ελαίων ως καύσιμα χρησιμοποιήθηκε η μετεστεροποίηση, ως πιο προηγμένη μέθοδος, όπου τα τριγλυκερίδια των ελαίων μετατρέπονται σε μονοεστέρες. Κατά την διεργασία αυτή το ιξώδες των φυτικών ελαίων μειώνεται ενώ διατηρείται η θερμογόνος δύναμη του. Ο αριθμός κετανίου επίσης αυξάνεται καθώς η μοριακή αλυσίδα σπάει στο 1/3. Το βιοντήζελ, λοιπόν, που παράγεται από έλαια και αποτελείται από μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων, έχει μεν υψηλότερο ιξώδες του πετρελαϊκού ντήζελ αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις υπάρχουσες συμβατικές μηχανές ντήζελ λόγω της παρόμοιας διαδικασίας καύσης με το ντήζελ. Εμφανίζει μεγαλύτερο αριθμό κετανίου και ως συνέπεια μεγαλύτερη ευφλεκτότητα, αλλά έχει υψηλότερο σημείο ανάφλεξης και μπορεί έτσι να μεταφερθεί με ασφάλεια μεγαλύτερη και από εκείνη του πετρελαϊκού ντήζελ. Επίσης έχει μεγαλύτερη λιπαντική ικανότητα, λόγω του οξυγόνου που περιέχει, μειώνοντας έτσι την εμφάνιση φθορών στον κινητήρα και επεκτείνοντας την διάρκεια ζωής του. Η χρήση του ωστόσο μπορεί να οδηγήσει σε απόφραξη των φίλτρων καυσίμου και επίσης σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει αποσύνθεση εξαρτημάτων από συγκεκριμένα είδη καουτσούκ που υπάρχουν συνήθως σε οχήματα κατασκευασμένα πριν το 1994. Η πιο συνηθισμένη χρήση βιοντήζελ είναι ως πρόσθετο στο πετρελαϊκό ντήζελ σε περιεκτικότητα 10%, επίπεδα στα οποία προκαλεί ελάχιστα προβλήματα. (Damming, Haining, & Lin, 2012)

## 2.2 Γενικά για την αντίδραση της μετεστεροποίησης

Η μετεστεροποίηση είναι η χημική αντίδραση μεταξύ τριγλυκεριδίων και αλκοολών μικρής αλυσίδας με παρουσία καταλύτη για την παραγωγή μονοεστέρων. Τα μεγάλα και διακλαδιζόμενα μόρια των τριγλυκεριδίων μετατρέπονται σε μονοεστέρες και γλυκερίνη. (Damming, Haining, & Lin, 2012). Η αντίδραση πραγματοποιείται μέσω ακολουθίας τριών διαδοχικών και αμφίδρομων αντιδράσεων. Στις αντιδράσεις αυτές παράγονται ως ενδιάμεσα προϊόντα διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια εφόσον σε κάθε μία αποσπάται από το μόριο του τριγλυκεριδίου ένα μόριο λιπαρού οξέος. (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2014). Αναλυτικά λοιπόν, το τριγλυκερίδιο μετατρέπεται σταδιακά σε διγλυκερίδιο, μονογλυκερίδιο και τελικώς σε γλυκερίνη με ένα μόριο εστέρα να απελευθερώνεται σε κάθε στάδιο. Οι αντιδράσεις είναι μεν αμφίδρομες αλλά η ισορροπία τείνει περισσότερο προς την παραγωγή εστέρων και γλυκερίνης. (Fanggui & Milford, 1999). Για την κατάλυση της διαδικασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε καταλύτης στην υγρή φάση είτε σε στερεή. Αναλόγως την φύση του καταλύτη η μετεστεροποίηση χωρίζεται σε ομογενή και ετερογενή αντίστοιχα. Η περίπτωση της ομογενούς κατάλυσης χωρίζεται σε υποπεριπτώσεις ανάλογα με το είδος του καταλύτη. Υπάρχει η όξινη μετεστεροποίηση και η αλκαλική μετεστεροποίηση. Επίσης χρησιμοποιούνται και ενζυμικοί καταλύτες. (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2014)



Εικόνα 1: Μετεστεροποίηση τριγλυκεριδίων προς παραγωγή μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων και γλυκερίνης. (Damming, Haining, & Lin, 2012)

### 2.3 Αλκοόλη

Οι αλκοόλες, που χρησιμοποιούνται για την διεργασία της μετεστεροποίησης, είναι πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς, μονοσθενείς, αλειφατικές, με 1-8 άτομα άνθρακα. (Fangrui & Milford, 1999). Από τις συνηθέστερες αλκοόλες που χρησιμοποιούνται για την διεργασία αυτή είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη, η προπανόλη και η βουτανόλη. Κυρίως όμως εμπορικά χρησιμοποιείται η μεθανόλη, λόγω της χαμηλής τιμής της, αλλά και λόγω της πολικότητας του μορίου της, που εμφανίζεται επειδή έχει την μικρότερη ανθρακική αλυσίδα από τις υπόλοιπες αλκοόλες της σειράς. Στοιχειομετρικά όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 1** που απεικονίζεται η αντίδραση μετεστεροποίησης απαιτούνται 3 μόρια μεθανόλης για κάθε μόριο τριγλυκεριδίου (αναλογία 3:1). (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2014). Λόγω του ότι η αντίδραση της μετεστεροποίησης είναι αμφίδρομη, η απόδοση σε βιοντήζελ θα επηρεαστεί άμεσα από την αναλογία των αντιδρώντων, τον τύπο και την δόση του ενεργοποιητή και τις συνθήκες της αντίδρασης. Συνεπώς μία από τις σημαντικότερες μεταβλητές όσον αφορά την απόδοση σε εστέρες είναι η μοριακή αναλογία αλκοόλης/τριγλυκεριδίων (ελαίου). Η χρήση μεγάλης ποσότητας αλκοόλης έχει ως αποτέλεσμα να μετατοπιστεί η χημική ισορροπία προς τα προϊόντα, λόγω του αμφίδρομου της αντίδρασης, και οδηγεί σε μεγαλύτερη απόδοση σε εστέρες. Με χρήση μεγαλύτερης αναλογίας, από την στοιχειομετρικά απαιτούμενη, έχει βρεθεί, ότι παράγεται σημαντικά μεγαλύτερη ποσότητα γλυκερίνης, που σημαίνει μεγαλύτερη παραγωγή εστέρων. (Fangrui & Milford, 1999). Όμως, η υψηλή πυκνότητα της μεθανόλης μπορεί να οδηγήσει σε αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης (πολυμερισμού) και έτσι να μειωθεί η ενεργή συγκέντρωση της αλκοόλης. (Damming, Haining, & Lin, 2012). Προβλήματα, λόγω μεγάλης περισσειας αλκοόλης, δημιουργούνται και στον μετέπειτα διαχωρισμό της γλυκερίνης από το μίγμα των εστέρων. Επίσης, η ποσότητα αλκοόλης που χρησιμοποιείται σχετίζεται και με το είδος της μετεστεροποίησης (όξινη ή αλκαλική) καθώς για αλκαλικό καταλύτη απαιτείται χαμηλότερη αναλογία της ίδια αλκοόλης για την ίδια απόδοση σε εστέρες στον ίδιο χρόνο αντίδρασης από ότι για όξινο καταλύτη. (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2014). Αύξηση στην ποσότητα της μεθανόλης οδηγεί και σε αύξηση του κόστους. Στην διεργασία παρασκευής βιοντήζελ, είτε σε batch αντιδραστήρα, είτε σε συνεχούς ροής, με την χρήση αλκαλικού καταλύτη, η ευρέως χρησιμοποιούμενη αναλογία mol μεθανόλης προς mol τριγλυκεριδίων είναι 6:1, διπλάσια ποσότητα δηλαδή από την στοιχειομετρική. (Damming, Haining, & Lin,



2012) Με την αναλογία αυτή επιτυγχάνεται απόδοση σε μεθυλεστέρες υψηλότερη του 98%. (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2014). Για περιπτώσεις όξινης κατάλυσης, όπου το έλαιο περιέχει μεγάλες ποσότητες ελεύθερων λιπαρών οξέων, η μοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου χρειάζεται να είναι αρκετά υψηλή, 15:1. (Fangrui & Milford, 1999)

## 2.4 Είδη αντιδράσεων μετεστεροποίησης

### 2.4.1 Αλκαλική μετεστεροποίηση

Οι καταλύτες, που χρησιμοποιούνται σε αυτό το είδος μετεστεροποίησης, είναι υδροξείδια του νατρίου και του καλίου (NaOH και KOH) και τα αλκοξείδια του νατρίου και του καλίου ή πιο συγκεκριμένα τα μεθοξείδια τους (CH<sub>3</sub>OK, CH<sub>3</sub>ONa). Τα τελευταία είναι αρκετά πιο δραστικά και δίνουν αποδόσεις υψηλότερες του 98% και χρόνους αντίδρασης μέχρι και 30 min, όμως απαιτείται άνυδρο περιβάλλον για την χρήση τους και έτσι δεν χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές διεργασίες. Αντίθετα, τα υδροξείδια των αλκαλίων χρησιμοποιούνται ευρέως, καθώς είναι φθηνότερα των αλκοξειδίων και δίνουν τις ίδιες υψηλές μετατροπές, απλά με αύξηση της συγκέντρωσης τους από 0,5% κ.μολ σε 1 ή 2% κ.μολ. Ο κύριος καταλύτης, που χρησιμοποιείται βιομηχανικά, είναι το υδροξείδιο του νατρίου, λόγω και της χαμηλής τιμής του. Το μεγαλύτερο μέρος του βιοντήζελ, που κυκλοφορεί στην αγορά, έχει παραχθεί από φυτικά έλαια, με την χρήση πολύ αποτελεσματικής ομογενούς κατάλυσης με αλκαλικό καταλύτη, όπως το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) ή του καλίου (KOH). Για την αλκαλική μετεστεροποίηση απαιτούνται μικρότερες θερμοκρασίες και πιέσεις (ήπιες συνθήκες λειτουργίας) καθώς και μικρότερη αναλογία αλκοόλης/ελαίου και καταλύτη, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Εμφανίζει μεγαλύτερους ρυθμούς απόδοσης, συνεπώς υψηλότερη απόδοση σε εστέρες σε μικρότερο χρόνο. Οι καταλύτες είναι λιγότερο διαβρωτικοί για τον βιομηχανικό εξοπλισμό, μειώνοντας έτσι το λειτουργικό κόστος, και επίσης φθηνότεροι. Για τους λόγους αυτούς χρησιμοποιείται πολύ περισσότερο από την όξινη μετεστεροποίηση σε βιομηχανική κλίμακα. Η διαδικασία όμως με χρήση αλκαλικού καταλύτη είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην παρουσία νερού και ελεύθερων λιπαρών οξέων και σε περιπτώσεις που τα παραπάνω εμφανίζονται σε σημαντικές περιεκτικότητες στο έλαιο (υγρασία >0,06% κ.β και ελεύθερα λιπαρά οξέα >0,5% κ.β) προτιμάται η όξινη μετεστεροποίηση που θα αναλυθεί παρακάτω. Η αλκαλική απαιτεί καθαρότητα του ελαίου (εξευγενισμός αν τα ποσοστά ελεύθερων λιπαρών οξέων και νερού είναι υψηλότερα από τα παραπάνω ενδεδειγμένα). Σε περίπτωση που το έλαιο δεν είναι

εξευγενισμένο, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και το νερό σε βασικό περιβάλλον οδηγούν στην παραγωγή σαπώνων, που δημιουργούνται από αντίδραση του καταλύτη με τα οξέα. Η δημιουργία σαπώνων μειώνει την απόδοση σε εστέρες και προκαλεί κατανάλωση του καταλύτη, με συνέπεια να μειώνεται η αποτελεσματικότητα του. Η παρουσία τους στο μίγμα οδηγεί σε αύξηση του ιξώδους και δημιουργεί γαλακτώματα, με αποτέλεσμα να δυσκολεύει ο διαχωρισμός εστέρων/γλυκερίνης και να μειώνεται η καθαρότητα του προϊόντος. Σε περιπτώσεις, που οι περιεκτικότητες του ελαίου σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και υγρασία ξεπερνούν τα ποσοστά που αναφέρονται παραπάνω, η αλκαλική μετεστεροποίηση απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, για να πραγματοποιηθεί ταυτόχρονα και εστεροποίηση και μετεστεροποίηση, γεγονός που συνεπάγεται μεγάλη κατανάλωση ενέργειας και αυξημένο λειτουργικό κόστος κάτι που δεν είναι επιθυμητό.

Η χρήση του αλκαλικού καταλύτη σε συγκεντρώσεις 0,5% και 1% αναφέρεται να δίνουν αποδόσεις σε εστέρες 94-99%. Χρήση καταλύτη σε μεγαλύτερη συγκέντρωση επιβαρύνει το κόστος της διεργασίας σχετικά με τον διαχωρισμό που πραγματοποιείται στη συνέχεια και δεν αυξάνει περαιτέρω την απόδοση της αντίδρασης. (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2014)

Κατά την αλκαλική μετεστεροποίηση ακολουθούνται τρία βήματα. Αρχικά, μέσω αντίδρασης του καταλύτη με την αλκοόλη, δημιουργείται ένα ανιόν της αλκοόλης ( $RO^-$ ) το οποίο επιτίθεται στον άνθρακα του καρβονυλίου του τριγλυκεριδίου και σχηματίζεται ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο. Στο δεύτερο βήμα, το ενδιάμεσο αυτό αντιδρά με την αλκοόλη, ώστε να αναγεννηθεί το ανιόν της αλκοόλης, και στο τελευταίο βήμα, το τετραεδρικό ενδιάμεσο αναδιατάσσεται, ώστε να δημιουργηθεί ένας εστέρας λιπαρού οξέος και ένα διγλυκερίδιο. Με μελέτη της κινητικής της αντίδρασης ελαίου σόγιας με μεθανόλη, σε μοριακή αναλογία 6:1 και χρήση 0,5% μεθοξειδίου του νατρίου ως καταλύτη σε θερμοκρασίες 20-60°C, βρέθηκε ότι ακολουθείται ένας συνδυασμός κινητικών δεύτερης τάξης για διαδοχικές, και τέταρτης τάξης για παρεκλίνουσες αντιδράσεις. Οι σταθερές του ρυθμού αντίδρασης για την αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση ήταν πολύ μεγαλύτερες από εκείνες για την όξινα καταλυόμενη και επίσης παρουσίαζαν αύξηση με αύξηση της ποσότητας του καταλύτη. (Fangrui & Milford, 1999)

#### 2.4.2 Όξινη μετεστεροποίηση

Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται σε όξινο περιβάλλον με καταλύτες ισχυρά οξέα κατά Bronsted ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HCl$ ,  $RSO_3H$ ). Οι πιο συνηθισμένοι όξινοι καταλύτες είναι το θειικό οξύ, το φωσφορικό, το υδροχλωρικό και τα οργανικά θειικά οξέα. Τα οξέα αυτά, ως καταλύτες, δίνουν μεν πολύ υψηλές αποδόσεις, άλλα οι αντιδράσεις τους είναι αργές και απαιτούνται αρκετά υψηλές θερμοκρασίες. Κατά την διεργασία αυτήν υπάρχει η πιθανότητα, λόγω του μηχανισμού που ακολουθείται, να σχηματιστούν καρβοξυλικά οξέα, αν στο μίγμα της αντίδρασης υπάρχει παρουσία νερού, έτσι η παρουσία νερού αποφεύγεται, ώστε να μην πραγματοποιείται αυτή η ανταγωνιστική αντίδραση και να υπάρχει μεγαλύτερη απόδοση σε εστέρες. Η διαδικασία αυτή, με χρήση όξινου καταλύτη, έχει βρεθεί από ερευνητές ότι δείχνει μεγαλύτερη ανεκτικότητα στην ύπαρξη ελεύθερων λιπαρών οξέων και γίνεται με χρήση μεγάλης περισσειας αλκοόλης 15:1 όπως αναφέρθηκε και παραπάνω . (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2014)

Ο μηχανισμός της όξινα καταλυόμενης μετεστεροποίησης ενός φυτικού ελαίου ξεκινάει με την πρωτονίωση μίας καρβονυλικής ομάδας του εστέρα (είτε στο μονογλυκερίδιο, είτε στο διγλυκερίδιο, είτε στο τριγλυκερίδιο) που οδηγεί σε δημιουργία καρβοκατιόντος. Μετά από πυρηνόφιλη επίθεση σε αυτό από την αλκοόλη παράγεται ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο. Το ενδιάμεσο αυτό αποβάλλει την γλυκερόλη και δημιουργεί έναν νέο εστέρα και αναγεννά τον καταλύτη. (Singh & Singh, 2010)

#### 2.4.3 Ενζυμικοί καταλύτες

Οι ενζυμικοί καταλύτες ανήκουν γενικότερα στην κατηγορία των λιπασών, δρουν και με και χωρίς σύστημα διαλύτη και οι διεργασίες που καταλύουν ακολουθούν κινητική Michaelis-Menten. Για την χρήση τους απαιτούνται θερμοκρασίες μικρότερες των  $45^{\circ}C$  και επιτυγχάνουν μεν αποδόσεις ίσες με την αλκαλική κατάλυση αλλά έχουν μικρότερους ρυθμούς αντίδρασης. (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2014) Τέτοιες ενζυματικές διεργασίες, με χρήση και εξωκυτταρικών και ενδοκυτταρικών λιπασών, αναπτύχθηκαν πρόσφατα. Το κόστος της παραγωγή λιπάσης είναι το κύριο εμπόδιο στην εμπορευματοποίηση της διεργασίας, που θα καταλύεται από λιπάσες, και έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για την ανάπτυξη οικονομικά αποδοτικών συστημάτων. (Singh & Singh, 2010)

#### 2.4.4 Ετερογενείς καταλύτες

Στην παρούσα διεργασία ο καταλύτης εμφανίζεται διεσπαρμένος σε ένα πορώδες υπόστρωμα και ενώσεις που μπορεί να χρησιμοποιηθούν είναι ενώσεις του ασβεστίου. Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης ακολουθούνται διεργασίες διάχυσης και αντίδρασης καθώς τα αντιδρώντα διαχέονται από την κύρια μάζα του μίγματος στο εσωτερικό των πόρων, ροφόνται στην καταλυτική επιφάνεια, αντιδρούν και έπειτα τα προϊόντα εκροφόνται και διαχέονται πίσω στην κύρια μάζα του μίγματος. Η αντίδραση της μετεστεροποίησης είναι το βήμα που καθορίζει τον συνολικό ρυθμό της διεργασίας (ρυθμορυθμιστικό βήμα). Οι καταλύτες στην περίπτωση της ετερογενούς μετεστεροποίησης μπορεί να είναι είτε πορώδη στερεά, όπου καταλυτική δράση εμφανίζει εκτός από την εξωτερική και η εσωτερική τους επιφάνεια (πόροι και τοιχώματα), είτε καταλύτης ενεργού φάσης διεσπαρμένος σε μία πορώδη επιφάνεια (υπόστρωμα ή φορέας). (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2014)

### 2.5 Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία

#### 2.5.1 Θερμοκρασία

Η απόδοση της αντίδρασης δεν επηρεάζεται από την θερμοκρασία στην περίπτωση της μετεστεροποίησης αλλά επηρεάζεται ο ρυθμός της αντίδρασης. Η θερμοκρασία στην οποία επιλέγεται να πραγματοποιηθεί η αντίδραση, για να έχει την καλύτερη απόδοση σχετικά με τον χρόνο, εξαρτάται από το είδος του καταλύτη (π.χ ένζυμα σε 45°C, όξινοι καταλύτες σε θερμοκρασίες άνω των 100°C) και από το σημείο βρασμού της αλκοόλης που χρησιμοποιείται, καθώς η θερμοκρασία συνήθως επιλέγεται κοντά σε αυτό. (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2014)

#### 2.5.2 Ανάδευση

Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης απαιτείται ανάδευση, ώστε να έρχονται σε επαφή οι δύο φάσεις, που σχηματίζουν τα αντιδρώντα (έλαιο και αλκοόλη), μέχρις ότου παραχθεί επαρκής ποσότητα εστέρων, που λειτουργούν ως αμοιβαίοι διαλύτες και για τις δύο φάσεις. (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2014) Μετά από δοκιμές που έγιναν για έλαιο φυσιτικού, βαμβακέλαιο, ηλιέλαιο και σογιέλαιο με αναλογία μεθανόλης 6:1 και καταλύτη 0,5% μεθοξείδιο του νατρίου στους 60°C προέκυψε ότι ήδη στο 1 min για το σογιέλαιο και ηλιέλαιο η απόδοση είχε φτάσει το 80% ενώ μετά από 1 h οι μετατροπές ήταν για όλα τα έλαια μεταξύ 93-98%. Η αντίδραση φαίνεται να είναι αργή στα πρώτα λεπτά, λόγω των δύο φάσεων που υπάρχουν στο μίγμα (μεθανόλης και

τριγλυκεριδίων), αλλά μόλις παραχθούν οι πρώτοι εστέρες, οι οποίοι διαλύουν αμοιβαία και τις δύο φάσεις, η αντίδραση προχωράει πολύ γρήγορα. (Fangrui & Milford, 1999)

## 2.6 Διαχωρισμός προϊόντος

Μετά την αντίδραση της μετεστεροποίησης το μίγμα, που έχει παραχθεί, περιέχει την περίσσεια μεθανόλης, μονό, δι και τριγλυκερίδια, που δεν έχουν αντιδράσει, μεθυλεστέρες, καταλύτη και γλυκερίνη. Σε βιομηχανική κλίμακα, η μεθανόλη απομακρύνεται πρώτη σε μεγάλο ποσοστό, με χρήση αποστακτικής στήλης και το υπόλοιπο μίγμα, που εξέρχεται από τον πυθμένα της στήλης, συνεχίζει για περαιτέρω διαχωρισμούς. Η γλυκερίνη του μίγματος μπορεί να απομακρυνθεί με βάση την βαρύτητα, λόγω διαφορετικών πυκνοτήτων, αν το μίγμα αφηθεί σε ηρεμία. Με χρήση μόνο αυτής της διεργασίας διαχωρισμού δεν θεωρείται ότι επιτυγχάνεται προϊόν ικανοποιητικής καθαρότητας και ακολουθείται έκπλυση σε στήλη με νερό, όπου η γλυκερίνη, η εναπομείνουσα μεθανόλη και ο καταλύτης παραμένουν στον πυθμένα της μαζί με το νερό που χρησιμοποιείται. Ανάλογα με την διαδικασία, που ακολουθείται για την απομάκρυνση της γλυκερίνης, επιλέγεται και η συνέχεια εξευγενισμού των μεθυλεστέρων, που μπορεί να περιλαμβάνει αποστακτική στήλη σε περίπτωση που δεν έχει χρησιμοποιηθεί έκπλυση του μίγματος με νερό. Τέλος, κατά την βιομηχανική παραγωγή ακολουθούνται διεργασίες για περαιτέρω ανάκτηση μεθανόλης και καθαρής γλυκερίνης, καθώς και εξουδετέρωση του καταλύτη. (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2014)

Σε περιπτώσεις εργαστηριακής παραγωγής βιοντήζελ, η διεργασία καθαρισμού δεν περιλαμβάνει αποστακτικές στήλες, αλλά ακολουθείται μία διαφορετική σειρά διεργασιών. Μετά την αντίδραση μετεστεροποίησης, που πραγματοποιείται, το μίγμα αφήνεται σε ησυχία, ώστε η γλυκερίνη να διαχωριστεί από το βιοντήζελ, λόγω των διαφορετικών πυκνοτήτων. Εφόσον το μίγμα αφηθεί ένα χρονικό διάστημα σε ηρεμία, η γλυκερίνη, που είναι το κάτω στρώμα που σχηματίζεται, αποχύνεται. Το υπόλοιπο μίγμα περιέχει το μίγμα των μεθυλεστέρων, που είναι και το τελικό επιθυμητό προϊόν, την περίσσεια της μεθανόλης, καταλύτη και μονο, δι και τριγλυκερίδια που δεν έχουν αντιδράσει, και ενδεχομένως ποσότητα γλυκερίνης που έχει παραμείνει δεσμευμένη στο υπόλοιπο μίγμα και δεν κατακάθισε ώστε να απομακρυνθεί. (Demir & Soyhan, 2017)

Στην συνέχεια του καθαρισμού του βιοντήζελ, πέρα από τις πλύσεις με νερό που μπορούν να πραγματοποιηθούν, όπως και στην περίπτωση της βιομηχανικής παραγωγής, που περιγράφηκε παραπάνω, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και διάλυμα κιτρικού οξέος. Το κιτρικό οξύ, στο στάδιο αυτό του καθαρισμού του βιοντήζελ, χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση του υπολλειπόμενου καταλύτη (σε περιπτώσεις χρήσης αλκαλικού καταλύτη που είναι και πιο συνηθισμένος) και διάσπαση της γλυκερίνης που έχει απομείνει στο μίγμα. Επίσης, μπορεί να διαλύσει τυχόν σάπωνες, που έχουν δημιουργηθεί, λόγω ύπαρξης υγρασίας στο σύστημα κατά την παραγωγή. Στην συνέχεια, το μίγμα θα αφηθεί εκ νέου να ηρεμήσει, ώστε το μίγμα των μη επιθυμητών στοιχείων να σχηματίσει ένα στρώμα υγρού κάτω από το μίγμα των μεθυλεστέρων, το οποίο μετά θα απομακρυνθεί με απόχυση. Έπειτα, το μίγμα υποβάλλεται σε απόσταξη υπό κενό, ώστε να απομακρυνθεί η μεθανόλη και νερό, που ενδέχεται να υπάρχει στο μίγμα. (Serrano, Bouaid, Martinez, & Aracil, 2013)

## 2.7 Πειραματική διεργασία παραγωγής βιοντήζελ

### 2.7.1 Σκοπός παραγωγής βιοντήζελ εργαστηριακά

Όπως προαναφέρθηκε, ο βασικός σκοπός της παρούσας διπλωματικής είναι η αξιολόγηση της μεθόδου προσδιορισμού γλυκεριδίων, που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της ποιότητας των παραγόμενων προϊόντων, σε σχέση με το έλαιο που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διαδικασία μετεστεροποίησης. Η μέθοδος EN 14105 που χρησιμοποιείται είναι χρωματογραφική μέθοδος. Κρίθηκε βασικό, για την συγκρισιμότητα των χρωματογραφημάτων, να έχει ακολουθηθεί η ίδια διεργασία παρασκευής για όλα τα δείγματα βιοντήζελ. Με τον τρόπο αυτό όλα τα δείγματα θα έχουν παραχθεί μέσω της διεργασίας της μετεστεροποίησης, με την ίδια αλκοόλη και τον ίδιο καταλύτη, στις ίδιες συνθήκες. Επίσης, θα έχουν υποστεί την ίδια διεργασία καθαρισμού και θα είναι όλα ελεύθερα προσθέτων. Για να επιτευχθεί λοιπόν αυτό, τα δείγματα παρασκευάστηκαν εργαστηριακά, καθώς δεν ήταν δυνατό να προμηθευτούν δείγματα διαφορετικών πρώτων υλών, που να είναι παρασκευασμένα με την ίδια ακριβώς διεργασία. Ο στόχος δεν ήταν η εύρεση των βέλτιστων παραμέτρων για την παραγωγή βιοντήζελ και ούτε η μελέτη αυτής καθαυτής της διεργασίας και για αυτό επιλέχθηκαν, με βάση την βιβλιογραφία, οι βέλτιστες συνθήκες και αναλογίες αντιδρώντων, ώστε να παραχθεί το επιθυμητό μίγμα εστέρων (βιοντήζελ) για την μετέπειτα ανάλυση του.

### 2.7.2 Πρώτες ύλες

#### 2.7.2.1 Έλαια

Τα έλαια, που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των δειγμάτων βιοντήζελ, φαίνονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα μαζί με τον αριθμό δειγμάτων που παράχθηκαν από το κάθε έλαιο και τον αύξοντα αριθμό κάθε δείγματος. Οι αύξοντες αριθμοί, που δόθηκαν στα δείγματα, αναφέρονται στην χρονική σειρά της παρασκευής τους και χρησιμοποιούνται, ώστε να υπάρχει διαχωρισμός μεταξύ των δειγμάτων και ως μία μορφή ταξινόμησης. Τα πρώτα δείγματα, που παρασκευάστηκαν, ήταν περισσότερο δοκιμαστικά, για αυτό και στις αναλύσεις, που πραγματοποιούνται στα επόμενα κεφάλαια, πολλές φορές δεν χρησιμοποιούνται, απλά στο παρόν κεφάλαιο αναφέρεται η παρασκευή τους.

Όπως φαίνεται, χρησιμοποιήθηκαν 8 διαφορετικά έλαια για την παραγωγή συνολικά 16 δειγμάτων βιοντήζελ. Από κάθε έλαιο χρησιμοποιήθηκαν 210-240 g.

Πίνακας 1: Έλαια που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή βιοντήζελ, αριθμός δειγμάτων που παράχθηκαν από το κάθε έλαιο και A/A δειγμάτων.

	Είδος ελαίου	Αριθμός δειγμάτων	A/A δειγμάτων
<b>1</b>	Βαμβακέλαιο	3	1 <sup>ο</sup> , 4 <sup>ο</sup> , 12 <sup>ο</sup>
<b>2</b>	Ηλιέλαιο	3	2 <sup>ο</sup> , 5 <sup>ο</sup> , 13 <sup>ο</sup>
<b>3</b>	Πυρηνέλαιο	1	3 <sup>ο</sup>
<b>4</b>	Αραβοσιτέλαιο	2	6 <sup>ο</sup>
<b>5</b>	Σησαμέλαιο	2	7 <sup>ο</sup> , 14 <sup>ο</sup>
<b>6</b>	Σογιέλαιο	2	8 <sup>ο</sup> , 15 <sup>ο</sup>
<b>7</b>	Κραμβέλαιο	2	9 <sup>ο</sup> , 11 <sup>ο</sup>
<b>8</b>	Φοινικέλαιο	1	10 <sup>ο</sup>
	Σύνολο δειγμάτων:	<b>16</b>	

#### 2.7.2.2 Καταλύτης και αναλογία χρήσης

Τα έλαια, που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν εξευγενισμένα, με ποσοστά υγρασίας και ελεύθερων λιπαρών οξέων σε πολύ χαμηλά επίπεδα (υγρασία <0,06% κ.β και ελεύθερα λιπαρά οξέα <0,5% κ.β) (από τον προμηθευτή) και για τον λόγο αυτό ήταν δυνατή η επιλογή αλκαλικής κατάλυσης. Ο καταλύτης που επιλέχθηκε ήταν το μεθοξειδίο του νατρίου (CH<sub>3</sub>ONa), καθώς, όπως προαναφέρθηκε, είναι πιο δραστικό και δίνει υψηλές αποδόσεις και μικρούς χρόνους αντίδρασης. Επίσης, για τις ίδιες αποδόσεις απαιτείται η μίση ποσότητα, από εκείνη που θα απαιτούνταν αν σαν καταλύτης χρησιμοποιούνταν το NaOH. Το διάλυμα μεθοξειδίου του νατρίου, που χρησιμοποιήθηκε, ήταν περιεκτικότητας 30% σε μεθανόλη. Όπως αναφέρθηκε στο παρόν κεφάλαιο, μία συνήθης αναλογία αλκαλικού καταλύτη είναι 0,5%, για βέλτιστα αποτελέσματα, και αυτή η αναλογία επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί. Το 0,5% αναφέρεται στον καθαρό καταλύτη και συνεπώς στο διάλυμα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ισχύει η αναλογία  $(0,5/30) \times 100 \% = 1,667 \%$ . Για το εύρος στην μάζα του ελαίου που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των δειγμάτων βιοντήζελ (210 - 240 g) αντιστοιχεί ένα εύρος 3,5 – 4 g διαλύματος καταλύτη.



### 2.7.2.3 Αλκοόλη και αναλογία χρήσης

Η αλκοόλη, που επιλέχθηκε, για να πραγματοποιηθεί η μετεστεροποίηση του ελαίου, είναι η μεθανόλη. Είναι από τις συνηθέστερες αλκοόλες, που χρησιμοποιούνται βιομηχανικά για την παραγωγή βιοντήζελ, όπως έχει αναφερθεί στο παρόν κεφάλαιο, και χρησιμοποιείται λόγω των ιδιοτήτων του μορίου της (μικρό μέγεθος, πολικότητα) και της χαμηλής τιμής της. Η βέλτιστη αναλογία μεθανόλης, που χρησιμοποιείται για την περίπτωση της αλκαλικής κατάλυσης, έχει βρεθεί ότι είναι 6:1. Με βάση το μοριακό βάρος των τριγλυκεριδίων, που κυμαίνεται μεταξύ 600-900 g/mol (αναλυτικά τα τριγλυκερίδια και τα έλαια θα μελετηθούν στο παρακάτω κεφάλαιο), προκύπτει μέσω υπολογισμών, ότι η αντίστοιχη αναλογία μάζας αλκοόλης/ελαίου, για να καλύπτεται το εύρος των μοριακών βαρών των ελαίων, είναι 0,32:1 ή αλλιώς 32%.

Πίνακας 2: Συνολικά δείγματα βιοντήζελ που παρήχθησαν εργαστηριακά και οι ποσότητες των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν.

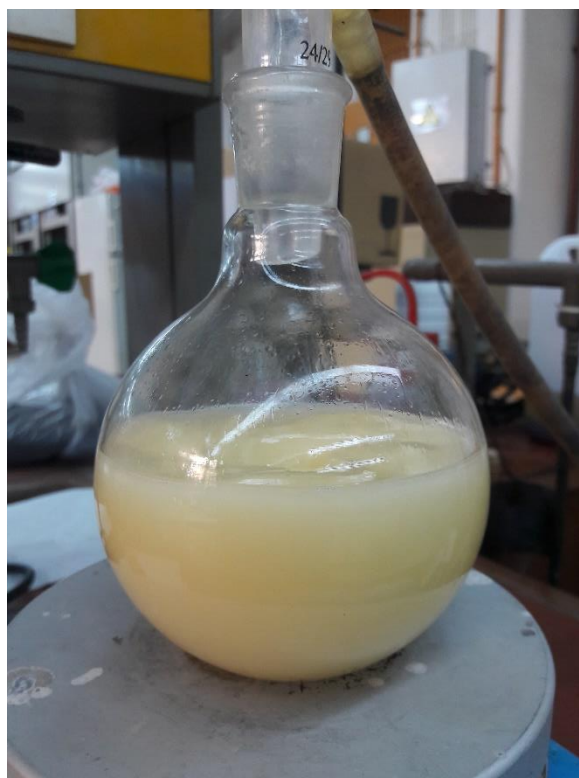
A/A	Είδος ελαίου	Μάζα ελαίου (g)	Μάζα μεθανόλης (g)	Μάζα δια/τος καταλύτη (g)
1	Βαμβακέλαιο	211	68	3,52
2	Ηλιέλαιο	238	76	3,97
3	Πυρηνέλαιο	177	57	2,95
4	Βαμβακέλαιο	219	70	3,65
5	Ηλιέλαιο	225	72	3,75
6	Αραβοσιτέλαιο	220	70	3,67
7	Σησαμέλαιο	223	71	3,72
8	Σογιέλαιο	231	74	3,85
9	Κραμβέλαιο	224	72	3,73
10	Φοινικέλαιο	235	75	3,92
11	Κραμβέλαιο	224	72	3,73
12	Βαμβακέλαιο	235	75	3,92
13	Ηλιέλαιο	235	75	3,92
14	Σησαμέλαιο	234	75	3,90
15	Σογιέλαιο	235	75	3,92
16	Αραβοσιτέλαιο	233	75	3,88

Στον παραπάνω πίνακα φαίνονται οι ποσότητες των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή του συνόλου των δειγμάτων βιοντήζελ αναλυτικά.

### 2.7.3 Διάταξη- εξοπλισμός

- Σφαιρική φιάλη των 500 mL
- Ψυκτήρας Liebig
- Πλάκα θέρμανσης
- Μαγνητικός αναδευτήρας

Λόγω της επιλογής του καταλύτη, και γενικότερα της αλκαλικής μετεστεροποίησης, τα σκεύη της διάταξης, καθ' όλη την διεργασία παραγωγής του βιοντήζελ, έπρεπε να είναι άνυδρα, ώστε να μην δημιουργηθούν σάπωνες. Για τον λόγο αυτό, μετά τον καθαρισμό τους, αφυγραίνονταν με ακετόνη και έπειτα, με την χρήση θερμού αέρα, ξηραίνονταν όσο το δυνατόν περισσότερο.



Εικόνα 2: Διάταξη μετεστεροποίησης ελαίου. Σφαιρική φιάλη πάνω σε πλάκα θέρμανσης με τον μαγνητικό αναδευτήρα στο εσωτερικό της και τον ψυκτήρα προσαρμοσμένο στο στόμιο της.

### 2.7.4 Πειραματική διαδικασία μετεστεροποίησης

1. Αρχικά ζυγίζεται η ποσότητα του ελαίου μέσα στην σφαιρική φιάλη ώστε να είναι μεταξύ 210 και 240 g.
2. Προστίθεται στην φιάλη το 32% του βάρους του ελαίου σε μεθανόλη και το 1,667% σε διάλυμα καταλύτη.
3. Η φιάλη τοποθετείται πάνω στην πλάκα θέρμανσης και στο εσωτερικό της τοποθετείται ο μαγνητικός αναδευτήρας. Στο στόμιο της εφαρμόζεται ο ψυκτήρας Leibig. Τα σκεύη ανοίγονται (θέρμανση-ανάδευση). Η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 70°C (κοντά στο σημείο βρασμού της μεθανόλης) και η ανάδευση στα 500-600 rpm.
5. Το μίγμα αφήνεται να θερμαίνεται και να αναδευτεί, μέχρι να αρχίσει ο βρασμός της μεθανόλης (είναι ορατά τα σταγονίδια στο στόμιο του ψυκτήρα και στο πάνω μέρος της σφαιρικής φιάλης). Η θερμοκρασία, μετά από αυτό το σημείο, παραμένει σταθερή στο σημείο βρασμού της μεθανόλης και η διεργασία αφήνεται στην ίδια κατάσταση για 1 h ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Έπειτα, το μίγμα αφήνεται να κρυώσει.

## 2.7.5 Πειραματική διεργασία καθαρισμού βιοντήζελ

### 2.7.5.1 Διαχωρισμός γλυκερίνης

Χρησιμοποιείται: • Διαχωριστική χοάνη

Το μίγμα, εφόσον έχει αφεθεί να κρυώσει, μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και αφήνεται να διαχωριστεί η γλυκερίνη, που έχει παραχθεί. Εφόσον έχει αφεθεί για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο της μισής ώρας, η γλυκερίνη αποχύνεται από το κάτω μέρος της χοάνης και απορρίπτεται.



Εικόνα 3: Διεπιφάνεια γλυκερίνης-βιοντήζελ στην διαχωριστική χοάνη.



Εικόνα 4: Μίγμα γλυκερίνης-βιοντήζελ στην διαχωριστική χοάνη.

### 2.7.5.2 Καθαρισμός

Χρησιμοποιείται: • Διάλυμα 10% κιτρικού οξέος.

Στην συνέχεια, στο μίγμα προστίθενται 3-4 ml διαλύματος κιτρικού οξέος, που όπως αναφέρεται και στην βιβλιογραφία παραπάνω, εξουδετερώνει τον καταλύτη, διασπά την γλυκερίνη, που μπορεί να έχει απομείνει δεσμευμένη στο μίγμα, και τους σάπωνες, που μπορεί να έχουν δημιουργηθεί. Μετά την προσθήκη του διαλύματος στην χοάνη, το μίγμα αναδεύεται και εκτονώνεται 3 φορές και έπειτα αφήνεται εκ νέου να

Εικόνα 5: Διεπιφάνεια διαλύματος κιτρικού οξέος - βιοντήζελ μετά τον καθαρισμό του βιοντήζελ.



ηρεμήσει. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, και εφόσον έχει δημιουργηθεί ένα δεύτερο διαφανές στρώμα υγρού στο κάτω μέρος της χοάνης, αυτό απομακρύνεται από το μίγμα με απόχυση.

### 2.7.5.3 Απομάκρυνση μεθανόλης

Χρησιμοποιείται: • Περιστρεφόμενος εξατμιστήρας υπό κενό.

Για την απομάκρυνση της μεθανόλης το μίγμα τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη η οποία προσαρμόζεται στον εξατμιστήρα. Δημιουργείται κενό με την



Εικόνα 6: Διάταξη περιστρεφόμενου εξατμιστήρα υπό κενό.

χρήση αντλίας και το δείγμα θερμαίνεται με την βύθιση του σε υδατόλουτρο (40°C). Η περιστροφή ρυθμίζεται περίπου στις 100 rpm. Ανά 20 min η σφαιρική με το δείγμα ζυγίζεται, καταγράφεται το βάρος της και μετά συνεχίζεται η εξάτμιση. Αυτό επαναλαμβάνεται μέχρι το βάρος να παραμένει σταθερό και σε αυτό το σημείο θεωρείται ότι έχει απομακρυνθεί το σύνολο της μεθανόλης.

#### 2.7.5.4 Διήθηση

Χρησιμοποιείται: • Γυάλινο χωνί διήθησης • Διηθητικό χαρτί

Μετά την απομάκρυνση της μεθανόλης, το δείγμα βιοντήζελ περνάει από διήθηση, ώστε να συγκρατηθούν τυχόν υπολείμματα ή γαλακτώματα. Τέλος αποθηκεύεται σε δοχεία και διατηρείται στο ψυγείο.

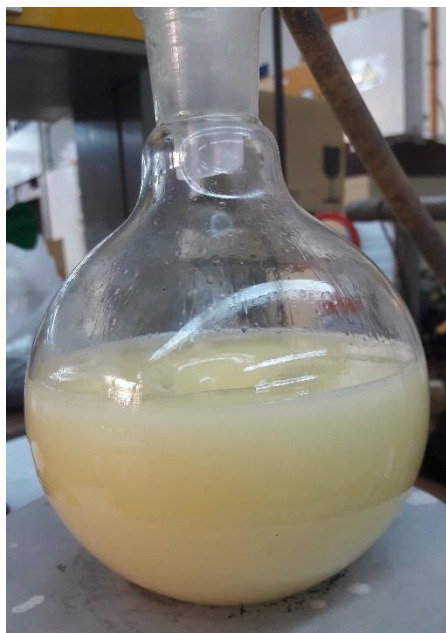
#### 2.7.6 Παρατηρήσεις

Οι βασικές παρατηρήσεις που σημειώθηκαν, κατά την διάρκεια των πειραμάτων, ήταν σχετικά με τα χρώματα των ελαίων, της γλυκερίνης, που παράχθηκε, και του τελικού προϊόντος βιοντήζελ. Αρχικά, από τα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν, τα πιο σκουρόχρωμα ήταν το βαμβακέλαιο και το πυρηνέλαιο. Το τελευταίο είχε και μία πράσινη απόχρωση ενώ το βαμβακέλαιο όχι. Πιο ανοιχτόχρωμα από αυτά ήταν το κραμβέλαιο και το αραβοσιτέλαιο, με το δεύτερο να είναι πιο ανοιχτόχρωμο από το πρώτο. Το σησαμέλαιο, το ηλιέλαιο και το σογιέλαιο ήταν τα τρία πιο ανοιχτόχρωμα έλαια με το πιο ανοιχτόχρωμο από τα τρία να είναι το σησαμέλαιο.

Διαφορετική συμπεριφορά από τα υπόλοιπα έλαια είχε, όχι λόγω χρώματος, άλλα κατάστασης, το φοινικέλαιο, το οποίο σε θερμοκρασία δωματίου ήταν κατά κύριο λόγο στερεό με απόχρωση κοντά στο λευκό. Το φοινικέλαιο προθερμάνθηκε με την χρήση θερμού αέρα ώστε να χρησιμοποιηθεί για την μετεστεροποίηση.



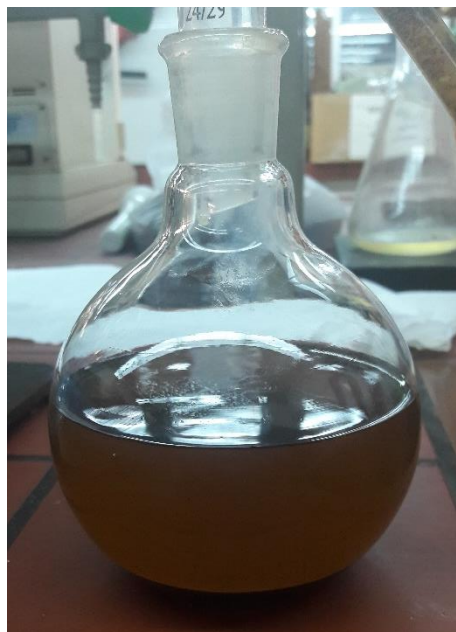
Εικόνα 7: Φοινικέλαιο και κραμβέλαιο (έλαια για μετεστεροποίηση)



Όλα τα δείγματα, κατά την έναρξη της διαδικασίας της μετεστεροποίησης, όπου το μίγμα των αντιδρώντων δεν είχε θερμανθεί, παρά μόνο αναδευτεί, και δεν είχε δημιουργηθεί ακόμα γλυκερίνη και εστέρες εμφάνισαν μία όψη γαλακτώματος αρκετά ανοιχτόχρωμου.

Εικόνα 8: Μετεστεροποίηση σισαμελαίου. Δείγμα αντιδρώντων πριν την θέρμανση ως ανοιχτόχρωμο γαλάκτωμα.

Όσο το μίγμα των αντιδρώντων θερμαίνεται και ξεκινά να πραγματοποιείται η αντίδραση, το χρώμα του σκουραίνει σε όλα τα έλαια, καθώς παράγεται γλυκερίνη, η οποία είναι πιο σκουρόχρωμη. Το χρώμα της γλυκερίνης είναι ανάλογο του ελαίου, από το οποίο παράχθηκε, δηλαδή για τα σκούρα έλαια, που προαναφέρθηκαν, η γλυκερίνη θα είναι αντίστοιχα πιο σκουρόχρωμη από ότι για τα ανοιχτόχρωμα έλαια.



Εικόνα 9: Προϊόν μετεστεροποίησης βαμβακελαίου.



Εικόνα 10: Προϊόν μετεστεροποίησης κραμβελαίου.



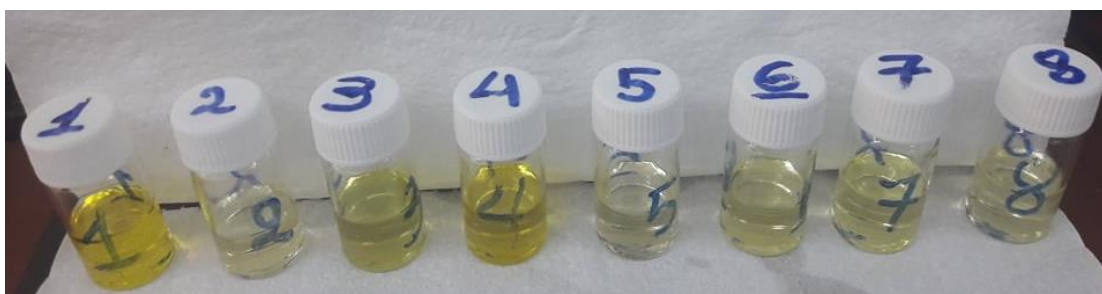
Εικόνα 12: Προϊόν μετεστεροποίησης αραβοσιτελαίου στην διαχωριστική χοάνη.



Εικόνα 11: Προϊόν μετεστεροποίησης βαμβακελαίου στην διαχωριστική χοάνη.

### 2.7.7 Συμπεράσματα διεργασίας παραγωγής βιοντήζελ

Τα δείγματα βιοντήζελ, που προέκυψαν και μετά την διήθηση, εφόσον αφέθηκαν να ηρεμήσουν, ήταν ανοιχτόχρωμα και διαυγή, περιγραφή που ταιριάζει με εκείνη του FAME. Από την παραγωγή γλυκερίνης, που πραγματοποιήθηκε για όλα τα έλαια, κατά την θέρμανση των αντιδρώντων, και την ποσότητα της, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η αντίδραση της μετεστεροποίησης πραγματοποιήθηκε, ως έναν βαθμό τουλάχιστον. Για να χαρακτηριστούν ικανοποιητικά τα δείγματα θα χρειαστούν περαιτέρω αναλύσεις, που θα αναφερθούν στα επόμενα κεφάλαια. Στο παρόν στάδιο, μόνο από την εμφάνιση των δειγμάτων, μπορεί να αντληθεί το συμπέρασμα ότι μοιάζουν στην όψη με δείγματα βιοντήζελ από την βιβλιογραφία.



Εικόνα 13: Δείγματα τελικού "καθαρού" βιοντήζελ που παρήχθησαν εργαστηριακά, A/A: 1-8 όπως φαίνονται στον πίνακα 2.



Εικόνα 14: Μίγμα ακατέργαστου βιοντήζελ και γλυκερίνης (αριστερά) και εξευγενισμένο ("καθαρό") βιοντήζελ (δεξιά). [εικόνα βιβλιογραφίας]



## Κεφάλαιο 3: Σύσταση ελαίων και παραχθέντος Βιοντήζελ

### 3.1 Τα Έλαια ως πρώτη ύλη για παραγωγή βιοντήζελ

Το βιοντήζελ, όπως προαναφέρθηκε, μπορεί να παραχθεί με μετεστεροποίηση, πρακτικά οποιασδήποτε τροφοδοσίας τριγλυκεριδίων. Τα τριγλυκερίδια αποτελούνται από ένα mol γλυκερόλης (ή αλλιώς γλυκερίνης) και 3 moles λιπαρών οξέων. Οι πρώτες ύλες για την παραγωγή του βιοντήζελ μπορούν να χωριστούν σε κατηγορίες: αυτή των ελαίων καρπών, όπως της σόγιας, της ελαιοκράμβης κ.ο.κ., αυτή των ελαιόδεντρων όπως το κινέζικο φιστίκι και το φοινικόδεντρο, αυτή των ζωικών λιπών και του χρησιμοποιημένο λαδιού μαγειρικής (αλλιώς yellow grease). Λόγω των εξαιρετικών περιβαλλοντικών και ανανεώσιμων χαρακτηριστικών του το βιοντήζελ, ή αλλιώς FAME, που είναι μίγμα από μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων, είναι εξαιρετικής σημασίας καύσιμο. Ένα από τα προτερήματα του εν λόγω καυσίμου, είναι ότι οι πηγές των πρώτων υλών του είναι φυσικές και ανανεώσιμες και όλων των ειδών τα έλαια που χρησιμοποιούνται είναι βιοδιασπώμενα και μη τοξικά. Η επιλογή της πρώτης ύλης, για την παραγωγή βιοντήζελ, ποικίλει και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το κλίμα και τις τοπικές συνθήκες εδάφους. (Damming, Haining, & Lin, 2012)

Έτσι διαφορετικές περιοχές επιλέγουν διαφορετικές πρώτες ύλες. Συγκεκριμένα, στις Η.Π.Α χρησιμοποιείται κυρίως σογιέλαιο, ενώ στην Γερμανία και γενικότερα στην Ευρωπαϊκή Ένωση κραμβέλαιο και στην νοτιοανατολική Ασία φοινικέλαιο. Σε πολλές περιοχές επίσης χρησιμοποιούνται σημαντικά τα ζωικά λίπη καθώς και το χρησιμοποιημένο λάδι μαγειρικής. Άλλα έλαια με εμπορικό ενδιαφέρον για την παραγωγή βιοντήζελ είναι το έλαιο καρύδας, το ηλιέλαιο κ.α. Μεγάλο ενδιαφέρον εμφανίζει η ανάπτυξη της παραγωγής βιοντήζελ από μικροάλγες, καθώς είναι οι πιο παραγωγικοί χρήστες CO<sub>2</sub> ανά μονάδα επιφάνειας γης, από τα υπόλοιπα φυτά, και φαίνεται να έχουν πιθανότητα παραγωγής σημαντικά μεγαλύτερων ετήσιων όγκων βιοντήζελ ανά στρέμμα, συγκριτικά με άλλες πηγές. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012) Η γη καλλιέργειας μπορεί να είναι ένας παράγοντας που θα αυξήσει το κόστος για την παραγωγή βιοντήζελ, λόγω του ότι θα απαιτείται συνεχώς περισσότερη γη για να συντηρεί τον αυξανόμενο πληθυσμό. Για να ξεπεραστεί το πρόβλημα της γης, τα φυτά που εμφανίζουν υψηλή απόδοση σε βιοντήζελ (μη βρώσιμα) θα πρέπει να καλλιεργούνται σε περιθωριακές και έρημες εκτάσεις. (Singh & Singh, 2010)

Συνολικά, τα πιο κοινά χρησιμοποιούμενα έλαια για την παρασκευή βιοντήζελ είναι το σογιέλαιο, το ηλιέλαιο, το φοινικέλαιο, το κραμβέλαιο, το έλαιο αγριοκράμβης (canola), το βαμβακέλαιο και το έλαιο γιατρόφας (Jatropha). Καθώς οι τιμές των εδώδιμων φυτικών ελαίων είναι υψηλότερες από τις τιμές του πετρελαϊκού ντήζελ, προτιμώνται τα απορριπτόμενα και τα μη εδώδιμα ακατέργαστα φυτικά έλαια, ως πιθανές φθηνές πηγές βιοντήζελ. Τα ζωικά λίπη, παρόλο που αναφέρονται, δεν έχουν μελετηθεί σε τόσο μεγάλο βαθμό όσο τα φυτικά έλαια σε αυτόν τον τομέα, λόγω των φυσικών τους ιδιοτήτων, καθώς λόγω υψηλής περιεκτικότητας σε κορεσμένα λιπαρά οξέα, είναι στερεά σε θερμοκρασία δωματίου. Μία πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ θα πρέπει να ικανοποιεί όσο γίνεται δύο απαιτήσεις: να έχει χαμηλό κόστος παραγωγής και να μπορεί να παραχθεί σε μεγάλη κλίμακα παραγωγής. Τα εξευγενισμένα έλαια έχουν υψηλά κόστη παραγωγής αλλά μικρή κλίμακα παραγωγής από την άλλη οι μη-εδώδιμοι καρποί έχουν μικρό κόστος παραγωγής και είναι πιο διαθέσιμοι από εξευγενισμένα ή ανακυκλωμένα έλαια. Επίσης σημαντικές παράμετροι είναι το ποσοστό ελαίου και η απόδοση ανά εκτάριο. Οι ερευνητές εστίασαν κυρίως στα βρώσιμα έλαια για την παραγωγή του βιοντήζελ λόγω εύκολης διαθεσιμότητας και εξοικείωσης μαζί τους. Λίγοι ερευνητές επικεντρώθηκαν στην χρήση μη βρώσιμο λάδι για τον ίδιο σκοπό. (Singh & Singh, 2010)

### 3.2 Σύσταση ελαίων: Τριγλυκερίδια και Λιπαρά οξέα

Τα έλαια, που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ, αποτελούνται από ποικιλία λιπαρών οξέων (fatty acid, FA) που εμφανίζονται κυρίως με την μορφή τριγλυκεριδίων ( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  στην [Εικόνα 1](#)). (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012)

Χημικά, τα έλαια/λίπη αποτελούνται από 90-98% τριγλυκερίδια και ένα μικρό ποσοστό διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων. Τα τριγλυκερίδια περιέχουν ένα σημαντικό ποσοστό οξυγόνου στις δομές τους. Όταν τα τρία λιπαρά οξέα που απαρτίζουν το τριγλυκερίδιο είναι όμοια, το εν λόγω τριγλυκερίδιο ονομάζεται απλό. Αν το τριγλυκερίδιο αποτελείται από ανόμοια κορεσμένα λιπαρά οξέα πρόκειται για ένα μικό πλήρως κορεσμένο. Εκείνα που έχουν έναν διπλό δεσμό στο μόριο τους ονομάζονται μονοακόρεστα, ενώ εκείνα με περισσότερους από έναν πολυακόρεστα. Τα πλήρως κορεσμένα τριγλυκερίδια οδηγούν σε εκτεταμένες αποθέσεις άνθρακα στις μηχανές. Τα λιπαρά οξέα διαφέρουν ως προς το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, τον

βαθμό της ακορεστότητας και την παρουσία άλλων χημικών μονάδων. Συνολικά τα φυτικά έλαια περιέχουν λιπαρά οξέα, ελεύθερα λιπαρά οξέα (συνήθως 1-5%), φωσφατίδια, καροτίνες, τοκοφερόλες και ίχνη νερού. Τα μόρια των τριγλυκεριδίων έχουν μοριακό βάρος μεταξύ 800 και 900 και είναι έτσι σχεδόν 4 φορές μεγαλύτερα από τα τυπικά μόρια του πετρελαϊκού ντήζελ. (Singh & Singh, 2010)

Γενικότερα, στην σύνθεση των διαφόρων τριγλυκεριδίων χρησιμοποιούνται περί τα 50 διαφορετικά λιπαρά οξέα. Οι δυνατοί συνδυασμοί τους στα μόρια των τριγλυκεριδίων είναι πάρα πολλοί και έτσι εμφανίζεται πληθώρα τριγλυκεριδίων. Τα 16 λιπαρά οξέα είναι κορεσμένα, περιέχουν δηλαδή στο μόριο τους όλα τα υδρογόνα, που είναι δυνατόν να «κρατάνε», ενώ τα υπόλοιπα είναι ακόρεστα, τους λείπουν δηλαδή 2, 4 ή 6 άτομα υδρογόνου ανάλογα με το πόσους διπλούς δεσμούς περιέχουν. Η φυσική κατάσταση του τριγλυκεριδίου, ανάλογα με την θερμοκρασία, καθορίζεται από την αναλογία κορεσμένων και ακόρεστων λιπαρών οξέων στο μόριο του, καθώς αυτή καθορίζει την θερμοκρασία στην οποία περνάει από την στερεή στην υγρή φάση. Τα τριγλυκερίδια που σε θερμοκρασία δωματίου είναι στερεά ονομάζονται λίπη, ενώ εκείνα που είναι υγρά ονομάζονται έλαια. (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2014)

Στο τελικό προϊόν, το βιοντήζελ (FAME), που παράγεται μετά από την μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων, τα λιπαρά οξέα έχουν μετατραπεί σε μεθυλεστέρες. Η σύσταση, λοιπόν, του ελαίου σε λιπαρά οξέα επηρεάζει άμεσα την σύσταση του μίγματος μεθυλεστέρων, που προκύπτει, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται και οι ιδιότητες του. Παρά την μεγάλη ποικιλία των λιπαρών οξέων, που εμφανίζονται στα έλαια, υπάρχουν συγκεκριμένα οξέα που εμφανίζονται συχνότερα, όπως το παλμιτικό, το στεατικό, το ελαϊκό, το λινελαϊκό και το λινολενικό. Οι αλυσίδες των οξέων αυτών, αλλά και των υπόλοιπων οξέων, που συμμετέχουν στα τριγλυκερίδια αποτελούνται σχεδόν αποκλειστικά από ζυγό αριθμό ανθράκων.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3) παρατίθενται τα λιπαρά οξέα, που, όπως προαναφέρθηκε, αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό των ελαίων προς παραγωγή FAME, καθώς και κάποια άλλα οξέα, τα οποία συναντώνται επίσης σε κάποια έλαια σε σημαντικά ποσοστά. Επίσης, στον πίνακα αυτόν αναφέρεται και για κάθε οξύ η συντομογραφία του. Πρόκειται για μία ονοματολογική σύμβαση, που περιλαμβάνει δύο αριθμούς χωρισμένους με άνω και κάτω τελεία. Ο πρώτος αριθμός αναφέρεται

στον αριθμό των ανθράκων στην αλυσίδα του οξέος, ενώ ο δεύτερος αναφέρεται στον αριθμό των διπλών δεσμών άνθρακα-άνθρακα στην αλυσίδα του οξέος.

Πίνακας 3: Συνηθέστερα λιπαρά οξέα που περιέχονται στο βιοντήζελ και τα στοιχεία τους. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012)

Όνομα οξέος	Συντομογραφία	Μοριακός τύπος	Μοριακό βάρος
<b>Μυριστικό</b>	14:0	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228.38
<b>Παλμιτικό</b>	16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256.43
<b>Στεατικό</b>	18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284.48
<b>Ελαϊκό</b>	18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282.47
<b>Λινελαϊκό</b>	18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280.46
<b>Λινολενικό</b>	18:3	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	278.44
<b>Αραχιδικό</b>	20:0	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312.54
<b>Γονδοϊκό</b>	20:1	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	310.53
<b>Βεχενικό</b>	22:0	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	340.60

Στην συνέχεια παρατίθενται δεδομένα που αφορούν στα προφίλ περιεκτικότητας διαφόρων ελαίων, που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοντήζελ, σε λιπαρά οξέα. Η περιεκτικότητα των ελαίων στα διαφορετικά λιπαρά οξέα μπορεί να ποικίλει ανάλογα την βιβλιογραφική αναφορά από την οποία προέρχεται, τις αναλυτικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται αλλά και τις συνθήκες της καλλιέργειας και την τοποθεσία. Η μία βιβλιογραφική αναφορά από την οποία έχουν ληφθεί τα δεδομένα για τις συστάσεις των ελαίων έχει επεξεργαστεί στοιχεία από πλήθος αναφορών και έχει υπολογίσει μέσους όρους περιεκτικότητας για κάθε είδος ελαίου. Παρατίθενται στους πίνακες μόνο τα λιπαρά οξέα που εμφανίζουν σημαντικά ποσοστά στα έλαια και για τον λόγο αυτό το άθροισμα των ποσοστών δεν ισούται με 100% (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012). Επίσης σε άλλες βιβλιογραφικές αναφορές δίνεται εύρος συγκεντρώσεων. (Codex Alimentarius).

Πίνακας 4: Περιεκτικότητα φυτικών ελαίων σε λιπαρά οξέα (1). (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012)

Λιπαρό οξύ	Συντ/φία	Σογιέλαιο	Αραβοσιτέλαιο	Φοινικέλαιο	Ηλιέλαιο	Κραμβέλαιο
Μυριστικό	14:0	0.1	-	1.1	0.1	-
Παλμιτικό	16:0	11.6	11.5	42.5	6.4	4.2
Παλμιτελαϊκό	16:1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
Στεατικό	18:0	3.9	1.9	4.2	3.6	1.6
Ελαϊκό	18:1	23.7	26.6	41.3	21.7	59.5
Λινελαϊκό	18:2	53.8	58.7	9.5	66.3	21.5
Λινολενικό	18:3	5.9	0.6	0.3	1.5	8.4
Αραχιδικό	20:0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4
Γονδοϊκό	20:1	0.3	0.1	0.1	0.2	2.1
Βεχενικό	22:0	0.3	0.1	0.1	0.6	0.3

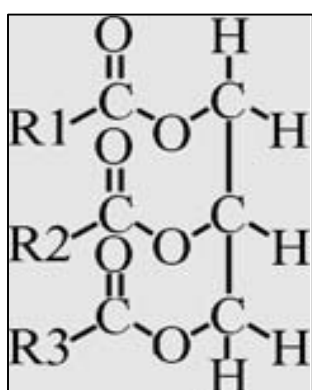
Πίνακας 5: Περιεκτικότητα φυτικών ελαίων σε λιπαρά οξέα (2). (Codex Alimentarius) (Damming, Haining, & Lin, 2012) (Haying, De Guzman, O.Salley, & Ng, 2008)

Λιπαρό οξύ	Συντομογραφία	Πυρηνέλαιο	Σησαμέλαιο	Βαμβακέλαιο
Μυριστικό	14:0	0.0-0.05	0.3	0,8
Παλμιτικό	16:0	7.5-20.0	9.2	24,7
Παλμιτελαϊκό	16:1	0.3-3.5	-	0,4
Στεατικό	18:0	0.5-5.0	4.8	2,7
Ελαϊκό	18:1	55.0-83.0	43.6	18,5
Λινελαϊκό	18:2	3.5-21.0	41.9	53,0
Λινολενικό	18:3	-	0.1	0,0
Αραχιδικό	20:0	0.0-0.6	-	-
Γονδοϊκό	20:1	0.0-0.4	-	-
Βεχενικό	22:0	0.0-0.3	-	-

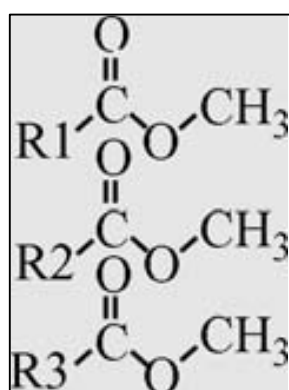
Από τους παραπάνω πίνακες μπορούν αν εξαχθούν κάποιες πληροφορίες για τα έλαια που αναφέρονται. Για παράδειγμα ότι στα περισσότερα έλαια κυριαρχούν οξέα με 18 άτομα άνθρακα στην αλυσίδα τους. Επίσης εμφανίζονται και σημαντικά ποσοστά ελαφρύτερων οξέων όπως εκείνα με 16 άτομα άνθρακα για το φοινικέλαιο και το βαμβακέλαιο. Τα βασικά αυτά οξέα που βρίσκονται σε μεγαλύτερα ποσοστά στα περισσότερα έλαια έχουν επισημανθεί με γαλάζιο. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012)

### 3.3 Διαφορές Σύστασης Ελαίων, Πετρελαϊκού ντήζελ και Βιοντήζελ

Τα έλαια, οι εστέρες και το ντήζελ έχουν διαφορετική σύσταση σε άνθρακα και υδρογόνο. (παρακάτω φαίνονται οι δομές των τριών αυτών ουσιών). Το ντήζελ είναι ένα καλό καύσιμο και δεν περιέχει οξυγόνο. Στα φυτικά έλαια, από την άλλη, η οξειδωτική σταθερότητα επηρεάζεται σημαντικά από την σύσταση σε λιπαρά οξέα. Τα μόρια των φυτικών ελαίων έχουν μεγάλο μέγεθος, τυπικά τρεις ή περισσότερες φορές μεγαλύτερο από εκείνο των μορίων των υδρογονανθράκων και η παρουσία οξυγόνου στα μόρια τους υποδηλώνει ότι θα υπάρχει διαφορά σε αρκετές από τις ιδιότητες τους ως καύσιμα.



Εικόνα 15: Χημική δομή τριγλυκεριδίου (μόριο ελαίου)



Εικόνα 16: Χημική δομή μίγματος μεθυλεστέρων (μόρια βιοντήζελ)

$C_{12-24}$  και H

Εικόνα 17: Χημική σύσταση πετρελαϊκού ντήζελ

Τα καύσιμα ντήζελ που προέρχονται από το πετρέλαιο έχουν διαφορετικές χημικές δομές από τα φυτικά έλαια και τους εστέρες. Τα πρώτα περιέχουν μόνο άνθρακα και υδρογόνο τα οποία είναι διατεταγμένα σε ευθείες αλυσίδες ή σε δομές διακλαδωμένης αλυσίδας είτε σε αρωματικό σχηματισμό. Οι δομές ευθείας αλυσίδας είναι εκείνες που προτιμούνται για καλύτερη ποιότητα ανάφλεξης. Οι υδρογονάνθρακες του ντήζελ μπορούν να είναι και κορεσμένοι και ακόρεστοι αλλά οι δεύτεροι δεν παρουσιάζονται σε αρκετά μεγάλες περιεκτικότητες ώστε να δημιουργήσουν στο καύσιμο πρόβλημα οξείδωσης. Το 75% των υδρογονανθράκων του ντήζελ είναι κορεσμένοι (κυρίως παραφίνες, συμπεριλαμβανομένων, κανονικών, ίσο και κυκλοπαραφινών) και το υπόλοιπο 25% είναι αρωματικοί υδρογονάνθρακες (συμπεριλαμβανομένων ναφθαλινών και αλκυλοβενζολίων). Από την σύσταση προκύπτει και ο αριθμός των μορίων υδρογόνου που εμφανίζεται στα μόρια. (Singh & Singh, 2010)

### 3.4 Περιεκτικότητα εστέρων λιπαρών οξέων στο βιοντήζελ

Η περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε εστέρες είναι από τα βασικά χαρακτηριστικά, του και αποτελεί κριτήριο- κλειδί για την ποιότητα του. Η περιεκτικότητα του σε εστέρες εξαρτάται από τον βαθμό μετεστεροποίησης και τον διαχωρισμό και καθαρισμό του ακατέργαστου βιοντήζελ. Μαζί με εστέρες, το βιοντήζελ, μπορεί να περιέχει ελεύθερη γλυκερίνη, που δεν έχει απομακρυνθεί μετά την παραγωγή, καθώς και δεσμευμένη γλυκερίνη, η οποία είναι σε μορφή μονογλυκεριδίων, διγλυκεριδίων και τριγλυκεριδίων. Τα τελευταία τρία συστατικά είναι τριγλυκερίδια, στα οποία, είτε έχουν μετεστεροποιηθεί τα δύο από τα τρία λιπαρά οξέα του μορίου τους, είτε το ένα από τα τρία, είτε κανένα, αντίστοιχα. Επίσης, στο βιοντήζελ περιέχονται και μη λιπαρές ακαθαρσίες και πρόσθετα. Από όλα τα παραπάνω εξαρτάται η περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε εστέρες, καθώς αν οι συγκεντρώσεις τους είναι αυξημένες, η συγκέντρωση σε εστέρες είναι μειωμένη κάτι που είναι ανεπιθύμητο. (Λόης, Ζαννίκος, & Καρώνης, 2014)

### 3.5 Προσδιορισμός Περιεκτικότητας εργαστηριακών δειγμάτων Βιοντήζελ σε Μεθυλεστέρες Λιπαρών Οξέων

Τα δείγματα που παρήχθησαν εργαστηριακά, όπως περιεγράφηκε στο [Κεφάλαιο 2: Παραγωγή Βιοντήζελ](#), αξιολογήθηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων με χρήση της πρότυπης μεθόδου EN 14103 (2003) (οι αρχές της αέριας χρωματογραφίας καθώς και λεπτομέρειες σχετικά με την πρότυπη μέθοδο δίνονται στο Παράρτημα ΣΤ – Αρχές Μεθόδων Ανάλυσης). Η μέθοδος κρίθηκε κατάλληλη για την αξιολόγηση των εν λόγω δειγμάτων και επίσης ο εξοπλισμός του εργαστηρίου ήταν ο κατάλληλος για την εφαρμογή της μεθόδου.

#### 3.5.1 Εξοπλισμός

- Αέριος χρωματογράφος: Master GC με ανιχνευτή FID της Dani Analytica.
- Γυάλινα φιαλίδια με καπάκια των 10mL
- Μικροσύριγγα του 1μL
- Ογκομετρική φιάλη των 50mL
- Πιπέτα των 5mL και πουάρ

3.5.2 Πειραματική διαδικασία – Προετοιμασία προτύπου, δειγμάτων και εισαγωγή στον χρωματογράφο.

➤ Προετοιμασία προτύπου

Σύμφωνα με το πρότυπο EN 14103 (2003) ως εσωτερικό πρότυπο χρησιμοποιείται διάλυμα μεθυλεστέρα του λιπαρού οξέος C17:0 συγκέντρωσης 10 mg/mL. Για να παρασκευαστεί το διάλυμα αυτό, ζυγίζονται με ακρίβεια 500 mg του συγκεκριμένου μεθυλεστέρα, που βρίσκεται σε στερεή μορφή σκόνης και είναι ελάχιστης καθαρότητας 99%, και τοποθετούνται στο εσωτερικό ογκομετρικής φιάλης των 50mL. Στην συνέχεια, στην φιάλη αυτή, προστίθεται επτάνιο αρκετό, για να διαλυθεί η στερεά ουσία με βοήθεια ανάδευσης και έπειτα συμπληρώνεται με επτάνιο, μέχρι την χαραγή. Το διάλυμα του εσωτερικού προτύπου διατηρείται στο ψυγείο, ώστε να μην πραγματοποιηθεί εξάτμιση του επτανίου και μεταβολή της συγκέντρωσης.

➤ Προετοιμασία δείγματος προς ανάλυση και εισαγωγή στον χρωματογράφο

Από το εκάστοτε δείγμα βιοντήζελ, που έχει παραχθεί στο εργαστήριο, ζυγίζεται μία ποσότητα, όσο το δυνατόν πιο κοντά στα 250 mg, και τοποθετείται στο εσωτερικό γυάλινο φιαλίδιο χωρητικότητας 10 mL. Στην συνέχεια, προστίθενται στο φιαλίδιο 5 mL του διαλύματος του εσωτερικού προτύπου, με την χρήση πιπέτας και πουάρ. Το διάλυμα στο φιαλίδιο αναδεύεται επαρκώς. Έπειτα, με χρήση μικροσύριγγας λαμβάνεται 1 μL, με προσοχή, ώστε να μην δημιουργηθούν φυσαλίδες αέρα στο εσωτερικό της σύριγγας, και το δείγμα εισάγεται στον χρωματογράφο και ταυτόχρονα πιέζεται το κουμπί για την έναρξη της ανάλυσης. Η διεργασία γίνεται χειροκίνητα, καθώς ο χρωματογράφος δεν περιλαμβάνει αυτόματο δειγματολήπτη.

### 3.5.3 Αποτελέσματα περιεκτικότητας Εστέρων

Μετά το πέρας της χρωματογραφικής ανάλυσης, μέσα από το λογισμικό του χρωματογράφου (Clarity), λαμβάνεται το χρωματογράφημα του εκάστοτε δείγματος. Τα αποτελέσματα επεξεργάζονται με βαθμονόμηση του προγράμματος, που έχει προκύψει από το πρότυπο του βιοντήζελ. Η τελική μορφή των αποτελεσμάτων, που λαμβάνεται και επεξεργάζεται, είναι το σύνολο των κορυφών συνοδευόμενο από τον χρόνο, στον οποίο βγαίνει η κάθε κορυφή, και από το εμβαδόν της περιοχής της.



### 3.5.3.1 Υπολογισμός Περιεκτικότητας Εστέρων (Ester Content)

Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε εστέρες ( C ) (% κ.β) γίνεται μέσω της σχέσης που δίνεται στην πρότυπη μέθοδο και φαίνεται παρακάτω:

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\%$$

Όπου:

$\sum A$  : το συνολικό εμβαδόν των κορυφών από τον μεθυλεστέρα του λιπαρού οξέος C14:0 μέχρι εκείνον του C24:1.

$A_{EI}$  : το εμβαδόν της κορυφής του εσωτερικού προτύπου.

$C_{EI}$  : η συγκέντρωση σε mg/mL του διαλύματος του εσωτερικού προτύπου

$V_{EI}$  : ο όγκος σε mL του διαλύματος του εσωτερικού προτύπου

$m$  : η μάζα του δείγματος σε mg

Η συγκέντρωση και ο όγκος του διαλύματος του εσωτερικού προτύπου είναι σταθερά, για την μέτρηση του κάθε δείγματος, καθώς το διάλυμα έχει παρασκευαστεί και προστεθεί στο δείγμα με την μέγιστη δυνατή ακρίβεια. Ισχύει λοιπόν, όπως έχει προαναφερθεί  $C_{EI} = 10 \text{ mg/mL}$ ,  $V_{EI} = 5 \text{ mL}$ .

Τα στοιχεία των κορυφών, που προκύπτουν από το χρωματογράφημα (χρόνος και εμβαδόν) μεταφέρονται στη συνέχεια σε αρχείο του προγράμματος excel, όπου γίνεται και η περαιτέρω επεξεργασία τους. Η κορυφή του εσωτερικού προτύπου εντοπίζεται εύκολα σε κάθε χρωματογράφημα, με την βοήθεια των πρότυπων χρωματογραφημάτων, που δίνονται στην μέθοδο, και στα οποία φαίνεται η σειρά έκλουσης των μεθυλεστέρων. Η κορυφή αυτή λαμβάνεται στον ίδιο χρόνο για όλα τα δείγματα, και έχει εμβαδόν παρόμοιο σε κάθε δείγμα και μεγάλο, ώστε να ξεχωρίζει από τις κορυφές των εστέρων στην ίδια περιοχή (αναλυτικά ο εντοπισμός συγκεκριμένων κορυφών θα αναλυθεί και στις παρακάτω παραγράφους). Συνεπώς, το εμβαδόν της επισημαίνεται και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας σε εστέρες στο κάθε δείγμα, όπως συμβαίνει και με την μάζα κάθε δείγματος που χρησιμοποιείται, η οποία έχει καταγραφεί κατά την ζύγιση του στην προετοιμασία του δείγματος, και καταχωρείται και στο αρχείο excel, ώστε να

χρησιμοποιηθεί για τον τελικό υπολογισμό. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται για κάθε δείγμα τα αποτελέσματα, όσον αφορά την περιεκτικότητά τους σε εστέρες, μαζί με το είδος ελαίου, που έχει χρησιμοποιηθεί, για την παρασκευή του δείγματος και την αναπαραγωγιμότητα που δίνεται από την πρότυπη μέθοδο.

Πίνακας 6: Αποτελέσματα Περιεκτικότητας Εστέρων εργαστηριακών δειγμάτων Βιοντήζελ.

A/A δείγματος	Είδος ελαίου	Περιεκτικότητα σε Εστέρες (% κ.β)	Αναπαραγωγιμότητα (% κ.β)
2	Ηλιέλαιο	97,5	± 3,1%
3	Πυρηνέλαιο	93,7	
4	Βαμβακέλαιο	99,9	
5	Ηλιέλαιο	96,6	
6	Αραβοσιτέλαιο	97,6	
7	Σησαμέλαιο	98,4	
8	Σογιέλαιο	95,9	
9	Κραμβέλαιο	97,1	
10	Φοινικέλαιο	97,1	
11	Κραμβέλαιο	96,6	
12	Βαμβακέλαιο	98,6	
13	Ηλιέλαιο	96,3	
14	Σησαμέλαιο	97,5	
15	Σογιέλαιο	95,9	
16	Αραβοσιτέλαιο	96,9	

Η προδιαγραφή του βιοντήζελ, όσον αφορά στην περιεκτικότητα του σε εστέρες, ορίζει ότι για να είναι αποδεκτή η χρήση του σε μηχανές ντήζελ, είτε ως συστατικό σε μίγμα πετρελαϊκού ντήζελ, είτε αυτό καθαυτό, θα πρέπει η περιεκτικότητα του σε εστέρες να είναι πάνω από 96,5 % κ.β. Ανάμεσα στα δείγματα, που παράχθηκαν στο εργαστήριο και ελέγχθηκαν ποιοτικά στον χρωματογράφο, τα δείγματα 3, 8, 13 και 15 δεν είναι μέσα στα όρια της προδιαγραφής, καθώς η περιεκτικότητά τους σε εστέρες είναι χαμηλότερη από το ελάχιστο όριο, με χαμηλότερη εκείνη του δείγματος του πυρηνελαίου στο 93,7% κ.β. Ενώ τα υπόλοιπα δείγματα έχουν περιεκτικότητες από 95,9 % τα δύο δείγματα από σογιέλαιο μέχρι 96,3 % το δείγμα 13 από ηλιέλαιο. Για

την μετέπειτα μελέτη των δειγμάτων και τον βασικό σκοπό της παρούσας διπλωματικής, που είναι η εξέταση των χρωματογραφημάτων των μονογλυκεριδίων, δεν είναι απαραίτητο να είναι τα δείγματα αυστηρά εντός της προδιαγραφής, καθώς δεν απαιτείται η χρήση τους σε κινητήρα, αλλά θα ήταν καλό να είναι αρκετά κοντά στην προδιαγραφή, ώστε να προσομοιάζουν όσο το δυνατόν καλύτερα το βιοντήζελ που παράγεται βιομηχανικά και κυκλοφορεί στο εμπόριο. Συνυπολογίζοντας, λοιπόν, και το εύρος που δίνει η μέθοδος, όσον αφορά στην αναπαραγωγιμότητα των αποτελεσμάτων, κρίνεται ότι και τα δείγματα που δεν είναι εντός της προδιαγραφής την πλησιάζουν αρκετά και προσομοιάζουν επαρκώς στο βιοντήζελ του εμπορίου, ώστε να συνεχιστεί η μελέτη τους και να μην απορριφθούν.

#### 3.5.3.2 Υπολογισμός Περιεκτικότητας Μεθυλεστέρα Λινολενικού οξέος

Η περιεκτικότητα του μεθυλεστέρα του λινολενικού οξέος (L) (% κ.β), γνωστός και ως μεθυλεστέρας του C18:3, έχει οριστεί ως προδιαγραφή, καθώς επηρεάζει σημαντικά την αυτοοξειδωση του καυσίμου και κατά συνέπεια την οξειδωτική του σταθερότητα. Αναλυτικά θα δοθούν πληροφορίες για την επιρροή που έχει η συγκέντρωση του συγκεκριμένου μεθυλεστέρα στο προϊόν του βιοντήζελ στο επόμενο κεφάλαιο στην παράγραφο 4.3.1.3 Οξειδωτική σταθερότητα. Με χρήση της παρακάτω σχέσης, που δίνεται από την πρότυπη μέθοδο EN 14103, υπολογίζεται εν λόγω περιεκτικότητα στα δείγματα βιοντήζελ.

$$L = \frac{A_L}{(\sum A) - A_{EI}} \times 100\%$$

Όπου:

$\sum A$  : το συνολικό εμβαδόν των κορυφών από τον μεθυλεστέρα του λιπαρού οξέος C14:0 μέχρι εκείνον του C24:1.

$A_{EI}$  : το εμβαδόν της κορυφής του εσωτερικού προτύπου.

$A_L$  : το εμβαδόν της κορυφής του εσωτερικού προτύπου.

Η εύρεση της κορυφής του μεθυλεστέρα του λινολενικού οξέος, ώστε να χρησιμοποιηθεί το εμβαδόν της, σε κάθε χρωματογράφημα, γίνεται με την βοήθεια των πρότυπων χρωματογραφημάτων που δίνονται στην μέθοδο. Φαίνεται στα χρωματογραφήματα αυτά ότι η κορυφή του μεθυλεστέρα του C18:3 ακολουθεί την

κορυφή του μεθυλεστέρα του C18:2, που ακολουθεί εκείνη του μεθυλεστέρα του C18:1 και έπειτα του C18:0. Όπως φαίνεται από τους πίνακες της παραγράφου 3.2 Σύσταση ελαίων: Τριγλυκερίδια και Λιπαρά οξέα, τα τρία τελευταία αυτά οξέα είναι εκείνα που εμφανίζονται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα στην πλειοψηφία των φυτικών ελαίων και έτσι η ακολουθία των κορυφών τους στο χρωματογράφημα είναι εμφανής και εντοπίζεται εύκολα. Επίσης, με μελέτη των αποτελεσμάτων σε δείγματα, όπου αναμενόταν υψηλό ποσοστό του συγκεκριμένου μεθυλεστέρα, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του λινολενικού οξέος στο αντίστοιχο έλαιο (από την βιβλιογραφία), βρέθηκε εύκολα η εν λόγω κορυφή και ο χρόνος έκλουσής της χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση της και στα υπόλοιπα χρωματογραφήματα, που η περιεκτικότητα ήταν μικρότερη. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για το κάθε δείγμα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 7: Αποτελέσματα Περιεκτικότητας Μεθυλεστέρα Λινολενικού Οξέος εργαστηριακών δειγμάτων Βιοντήζελ.

A/A δείγματος	Είδος ελαίου	Περιεκτικότητα μεθυλεστέρα C18:3 (% κ.β)	Αναπαραγωγιμότητα (± % κ.β)
2	Ηλιέλαιο	0.2	0,1
3	Πυρηνέλαιο	0.5	0,2
4	Βαμβακέλαιο	0.2	0,1
5	Ηλιέλαιο	0.2	0,1
6	Αραβοσιτέλαιο	0.8	0,3
7	Σησαμέλαιο	0.6	0,2
8	Σογιέλαιο	5.8	1,8
9	Κραμβέλαιο	7.6	2,4
10	Φοινικέλαιο	0.2	0,1
11	Κραμβέλαιο	7.5	2,4
12	Βαμβακέλαιο	0.2	0,1
13	Ηλιέλαιο	0.2	0,1
14	Σησαμέλαιο	0.3	0,1
15	Σογιέλαιο	4.8	1,5
16	Αραβοσιτέλαιο	0.8	0,3

Το όριο που δίνεται από την προδιαγραφή είναι η μέγιστη περιεκτικότητα στον μεθυλεστέρα του λινολενικού οξέος ίση με 12 % κ.β. Συνεπώς από τα αποτελέσματα που φαίνονται παραπάνω όλα τα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ είναι εντός της εν λόγω προδιαγραφής.

#### *3.5.3.3 Προφίλ περιεκτικότητας μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων*

Μέσω της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων, που προέκυψαν από την χρωματογραφική ανάλυση των δειγμάτων στο πρόγραμμα excel, προέκυψε το προφίλ των περιεκτικότητων των βασικών μεθυλεστέρων των δειγμάτων βιοντήζελ. Έχοντας τα εμβαδά των κορυφών, έγινε χρήση της σχέσης, που δόθηκε από την μέθοδο για την περιεκτικότητα στον μεθυλεστέρα του C18:3, για κάθε κορυφή και έτσι εντοπίστηκαν οι μεθυλεστέρες, πέρα αυτού του λινολενικού, που είναι σε υψηλότερα ποσοστά σε κάθε δείγμα. Οι χρόνοι έκλουσης των κορυφών των μεθυλεστέρων αυτών συγκρίθηκαν μεταξύ τους, για όλα τα χρωματογραφήματα, ώστε να διασταυρωθεί αν η εκάστοτε κορυφή εμφανίζεται σε κάθε δείγμα στον ίδιο χρόνο και εφόσον πραγματοποιήθηκε η επαλήθευση προέκυψαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Οι μεθυλεστέρες, που βρέθηκαν και υπολογίστηκαν οι περιεκτικότητες τους, είναι οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων C16:0, C18:0, C18:1, C18:2 και C18:3 (παρόλο που τα αποτελέσματα για τον μεθυλεστέρα του λινολενικού οξέος έχουν ήδη παρουσιαστεί θα συμπεριληφθούν και αυτά ώστε να παρουσιαστεί η συνολική εικόνα των δειγμάτων).

Πίνακας 8: Περιεκτικότητα βασικών Μεθυλεστέρων εργαστηριακών δειγμάτων Βιοντήζελ

A/A δείγματος	Είδος ελαίου	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
2	Ηλιέλαιο	8,2	3,3	34,8	50,9	0,2
3	Πυρηνέλαιο	14,2	2,8	70,8	8,6	0,5
4	Βαμβακέλαιο	27,8	2,1	15,5	49,5	0,2
5	Ηλιέλαιο	8,3	3,1	34,9	51,2	0,2
6	Αραβοσιτέλαιο	13,4	1,9	30,1	52,3	0,8
7	Σησαμέλαιο	12,5	5,9	38,5	39,6	0,6
8	Σογιέλαιο	13,0	4,4	26,1	47,9	5,8
9	Κραμβέλαιο	6,5	1,7	59,8	21,4	7,6
10	Φοινικέλαιο	48,2	3,6	34,8	8,7	0,2
11	Κραμβέλαιο	6,4	1,8	59,0	20,8	7,5
12	Βαμβακέλαιο	27,1	2,2	15,9	51,3	0,2
13	Ηλιέλαιο	8,3	3,2	35,0	51,4	0,2
14	Σησαμέλαιο	12,4	5,9	39,6	40,7	0,3
15	Σογιέλαιο	13,4	4,3	26,2	48,1	4,8
16	Αραβοσιτέλαιο	14,5	2,2	29,3	51,1	0,8

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα, τα δείγματα βιοντήζελ παρασκευασμένα από το ίδιο έλαιο εμφανίζουν αμελητέες διαφορές μεταξύ των συγκεντρώσεων των βασικών τους μεθυλεστέρων. Επίσης, αν τα αποτελέσματα συγκριθούν με τις συγκεντρώσεις των λιπαρών οξέων που βρέθηκαν από βιβλιογραφικές αναφορές στην παράγραφο 3.2 Σύσταση ελαίων: Τριγλυκερίδια και Λιπαρά οξέα, θα διαπιστωθεί ότι είναι αρκετά κοντά σε αυτά. Είναι δηλαδή δυνατό, μέσα από τις χρωματογραφικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο, να αναγνωριστεί το είδος του ελαίου, που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του εκάστοτε δείγματος βιοντήζελ. Για παράδειγμα το βιοντήζελ από κραμβέλαιο, που παρασκευάστηκε εργαστηριακά, έχει περιεκτικότητα μεθυλεστέρα C18:1 59.02% -59,80 % και μεθυλεστέρα C18:2 20.77% - 21.39%, ενώ τα βιβλιογραφικά δεδομένα αναφέρουν περιεκτικότητες σε C18:1 59.5 % και σε C18:2 21.5%. Υπάρχουν βέβαια και μεγαλύτερες αποκλίσεις από τις βιβλιογραφικές περιεκτικότητες, αλλά όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.2 οι

τιμές των περιεκτικοτήτων εμφανίζουν διαφορές μεταξύ τους ανάλογα την καλλιέργεια του φυτού που δίνει το έλαιο, τον τρόπο παραλαβής του ελαίου, την επεξεργασία του και τον τρόπο ανάλυσης του. Συνεπώς, εφόσον τα γενικά προφίλ των συγκεντρώσεων παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες (εργαστηριακά και βιβλιογραφικά) δεν απαιτείται παραπάνω ακρίβεια. Η μεγαλύτερη διαφορά μεταξύ εργαστηριακών και βιβλιογραφικών δεδομένων εμφανίζεται στα 3 δείγματα βιοντήζελ από ηλιέλαιο. Οι περιεκτικότητες των δειγμάτων αυτών είναι μεταξύ τους σχεδόν πανομοιότυπες, αλλά διαφέρουν από τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Βιβλιογραφικά αναμένεται μεγαλύτερη συγκέντρωση σε C18:2 (66,3%) και μικρότερη σε C18:1 (21,7%) σχετικά με τις συγκεντρώσεις που προέκυψαν από την χρωματογραφική ανάλυση (C18:2 : 50,9% και C18:1 : 34,77%).

Μέσω της ανάλυσης των περιεκτικοτήτων των δειγμάτων στους συγκεκριμένους μεθυλεστέρες, παρατηρούνται οι ομοιότητες και διαφορές μεταξύ των συγκεντρώσεων, που οδηγούν και το τελικό προϊόν του βιοντήζελ να έχει διαφορετικές ιδιότητες. Η σχέση ιδιοτήτων και περιεκτικοτήτων σε μεθυλεστέρες θα αναλυθεί στο επόμενο κεφάλαιο.

## Κεφάλαιο 4: Ιδιότητες, Προδιαγραφές και Πρότυποι Μέθοδοι Ανάλυσης

### 4.1 Ιδιότητες φυτικών ελαίων

Τα φυτικά έλαια χαρακτηρίζονται κυρίως από κάποιες ιδιότητες, που μπορούν να συγκριθούν και με τα καύσιμα. Τα κινηματικά τους ιξώδη έχουν εύρος από 30 μέχρι 40 cSt στους 100°F. Το υψηλό τους ιξώδες οφείλεται στα μεγάλα μοριακά τους βάρη και στην χημική τους δομή. Τα μοριακά τους βάρη κυμαίνονται από 600-900. Οι θερμογόνες δυνάμεις των ελαίων αυτών είναι 39-40 MJ/kg που είναι χαμηλές συγκριτικά με τα καύσιμα ντήζελ (περίπου 45 MJ/kg). Η παρουσία χημικά δεσμευμένου οξυγόνου μειώνει την θερμογόνο δύναμη κατά περίπου 10% στα έλαια. Οι αριθμοί κετανίου κυμαίνονται μεταξύ 34-42. Τα σημεία θόλωσης και ροής των ελαίων είναι υψηλότερα από εκείνα του πετρελαϊκού ντήζελ. (Singh & Singh, 2010)

### 4.2 Γενικές Ιδιότητες Βιοντήζελ και Πετρελαϊκού Ντήζελ

Λόγω της σημαντικής περιεκτικότητας του βιοντήζελ σε οξυγόνο (τυπικά 11%) εμφανίζει χαμηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα και υδρογόνο, συγκριτικά με το πετρελαϊκό ντήζελ, και αυτό έχει ως αποτέλεσμα μία μείωση περίπου 10% στο ενεργειακό του περιεχόμενο ανά μονάδα μάζας. Όμως, επειδή η πυκνότητα του βιοντήζελ είναι υψηλότερη, το ενεργειακό του περιεχόμενο ανά μονάδα όγκου καταλήγει τελικώς να είναι χαμηλότερο κατά 5-6% από το πετρελαϊκό ντήζελ. Τυπικά, το βιοντήζελ έχει μεγαλύτερο μοριακό βάρος από το πετρελαϊκό ντήζελ. Καθώς αποτελούνται από εστέρες ευθείας αλυσίδας, τα περισσότερα καύσιμα βιοντήζελ, εμφανίζουν αρκετά καλούς αριθμούς κετανίου. Το ιξώδες του βιοντήζελ είναι μεγαλύτερο από εκείνο του πετρελαϊκού ντήζελ. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012)

Τα χαρακτηριστικά του βιοντήζελ είναι κοντά σε αυτά του πετρελαϊκού ντήζελ και για αυτό το βιοντήζελ έχει εξελιχθεί σε έναν αρκετά καλό αντικαταστάτη του ντήζελ. Κατά την μετεστεροποίηση, όπου τα τριγλυκερίδια μετατρέπονται σε μεθυλεστέρες, το μοριακό τους βάρος μειώνεται στο 1/3 του αρχικού και επίσης μειώνεται και το ιξώδες τους κατά περίπου 8 φορές και η πτητικότητα τους αυξάνεται ελάχιστα. Οι εστέρες που παράγονται περιέχουν 10-11% οξυγόνο κατά βάρος, όπως προαναφέρθηκε, γεγονός που μπορεί να βοηθήσει στην ανάφλεξη περισσότερο από τα ντήζελ με βάση τους



υδρογονάνθρακες. Όμως καθώς η πτητικότητα του αυξάνει ελάχιστα το πρόβλημα χρήσης του σε ψυχρά κλίματα παραμένει. (Singh & Singh, 2010). Τα μονογλυκερίδια προκαλούν στο μίγμα των εστέρων κρυστάλλους που ανεβάζουν τα σημεία θόλωσης και ροής του προϊόντος. Επίσης, οι κορεσμένοι μεθυλεστέρες, που παράγονται από κορεσμένα λιπαρά οξέα, ανεβάζουν τα σημεία θόλωσης και ροής, φαινόμενο που παρατηρείται ιδιαίτερα στο βιοντήζελ που παράγεται από βόειο λίπος, σε αντίθεση με εκείνο που παράγεται από φυτικά έλαια. (Fangrui & Milford, 1999) Για βελτίωση των ιδιοτήτων ψυχρής ροής έχουν μελετηθεί διάφορα πρόσθετα σε μίγματα βιοντήζελ/ ντήζελ, είτε σε καθαρό βιοντήζελ ώστε να μειωθεί περαιτέρω το σημείο ροής του προϊόντος. Η λιπαντική ικανότητα του βιοντήζελ εξαρτάται από τους μεθυλεστέρες και τα μονογλυκερίδια, που περιέχει, και καθορίζονται από τις διεθνείς προδιαγραφές. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και τα διγλυκερίδια επηρεάζουν την λιπαντική ικανότητα, αλλά όχι τόσο όσο τα μονογλυκερίδια. Επίσης, τα μη εξευγενισμένα βιοντήζελ εμφανίζουν μεγαλύτερη λιπαντική ικανότητα από τα εξευγενισμένα. Το βιοντήζελ θεωρείται καθαρό καύσιμο, καθώς δεν περιέχει θειούχες ενώσεις και αρωματικά και το περίπου 10% ενσωματωμένο οξυγόνο του βοηθάει στην πλήρη καύση του και στον υψηλότερο αριθμό κετανίου του, βελτιώνει την ποιότητα ανάφλεξης, ακόμα και σε μίγματα με πετρελαϊκό ντήζελ. (Singh & Singh, 2010)

Πίνακας 9: Συγκριτική απεικόνιση ιδιοτήτων πετρελαϊκού Ντήζελ και Βιοντήζελ. (Benjumea, Agudelo, & Agudelo, 2008)

Ιδιότητες καυσίμου	Πετρελαϊκό Ντήζελ	Βιοντήζελ
Πυκνότητα στους 15°C, (g/cm <sup>3</sup> )	0.8340	0.8834
Κινηματικό ιξώδες στους 40°C, (mm <sup>2</sup> /s)	2.83	4.47
Περιεκτικότητα σε Θείο, %	0.034	< 0.005
Άνθρακα, %	86.2	76.1
Υδρογόνο, %	13.8	11.8
Οξυγόνο, %	---	12.1
Σημείο ανάφλεξης (°C)	62	178
Αριθμός Κετανίου	47	56
Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (kJ/kg)	42,588	37,243

### 4.3 Ιδιότητες βιοντήζελ διαφορετικών πρώτων υλών

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του βιοντήζελ προκύπτουν από τα προφίλ περιεκτικότητας σε λιπαρά οξέα, που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Οι ιδιότητες μπορούν να παρουσιάζουν σημαντική διαφορά, ανάλογα την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012)

Πίνακας 10: Ιδιότητες Βιοντήζελ από διαφορετικά έλαια. (Barnwal & Sharma, 2005)

Έλαιο	Ιξώδες (mm <sup>2</sup> /s)	Αριθμός κετανίου	Σημείο Θόλωσης (°C)	Σημείο Ροής (°C)	Σημείο Ανάφλεξης (°C)	Ποκνότητα (kg/L)	Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)
Φιστικιού	4.9	54	5	---	176	0.883	33.6
Σογιέλαιο	4.5	45	1	-7	178	0.885	33.5
Φοινικέλαιο	5.7	62	13	---	164	0.880	33.5
Ηλιέλαιο	4.6	49	1	---	183	0.870	33.5
Βόειο λίπος	---	---	12	9	96	---	---
Ντήζελ	3.06	50	---	-16	76	0.855	43.8
20% μίγμα βιοντήζελ	3.2	51	---	-16	128	0.859	43.2

Πίνακας 11: Φυσικές/χημικές ιδιότητες βιοντήζελ (FAME) από διαφορετικά έλαια. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012)

Ιδιότητες	Καλαμποκέλαιο		Φοινικέλαιο		Κραμβέλαιο		Σογιέλαιο		Ηλιέλαιο	
	Μέσο	Dev	Μέσο	Dev	Μέσο	Dev	Μέσο	Dev	Μέσο	Dev
Κινηματικό ιξώδες 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	4.19	0.33	4.61	0.56	4.50	0.35	4.26	0.39	4.42	0.26
Ειδικό Βάρος	0.883	0.005	0.873	0.008	0.879	0.010	0.882	0.007	0.878	0.011
Μέσο μήκος αλυσίδας	17.8	2.7	17.20	-	17.90	-	17.90	-	18.10	-
Μέση ακορεστότητα	1.46	-	0.62	-	1.31	-	1.50	-	1.59	-

Οι ιδιότητες, που φαίνονται στον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 11: Φυσικές/χημικές ιδιότητες βιοντήζελ (FAME) από διαφορετικά έλαια. Πίνακας 11), έχουν προκύψει από την επεξεργασία δεδομένων, από ποικίλες πηγές για το κάθε έλαιο, από το οποίο προέρχεται το βιοντήζελ. Τα δεδομένα έχουν επεξεργαστεί και έχουν οδηγήσει σε έναν μέσο όρο και μία απόκλιση (dev), όπως φαίνεται στον πίνακα. Όπως και για τα προφίλ συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων στα έλαια της παραγράφου 3.2 Σύσταση ελαίων: Τριγλυκερίδια και Λιπαρά οξέα, οι τιμές εμφανίζουν διαφορές ανάλογα με την βιβλιογραφική πηγή και οι διαφορές αυτές, κυρίως, αποδίδονται στην χρήση διαφορετικών αναλυτικών μεθόδων και στα διαφορετικά επίπεδα ικανότητας στην εφαρμογή των εν λόγω μεθόδων. Επίσης, στις αιτίες των διαφοροποιήσεων των αποτελεσμάτων μπορεί να περιλαμβάνονται και οι διαφορετικές μέθοδοι παραγωγής του FAME, οι διαφορετικές διεργασίες καθαρισμού του και ο χρόνος και οι συνθήκες αποθήκευσης πριν την ανάλυση. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012)

Υπάρχουν κάποιες ιδιότητες του βιοντήζελ για τις οποίες έχουν θεσπιστεί προδιαγραφές, αλλά εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις διεργασίες παραγωγής και διαχειρισμού του και δεν αποτελούν εγγενείς ιδιότητες του καυσίμου του ίδιου. Αυτές περιλαμβάνουν το νερό και τα υπολείμματα, την περιεκτικότητα σε μεθανόλη, τα μέταλλα της τέφρας, τον αριθμό οξύτητας και την περιεκτικότητα σε γλυκερίνη. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012)

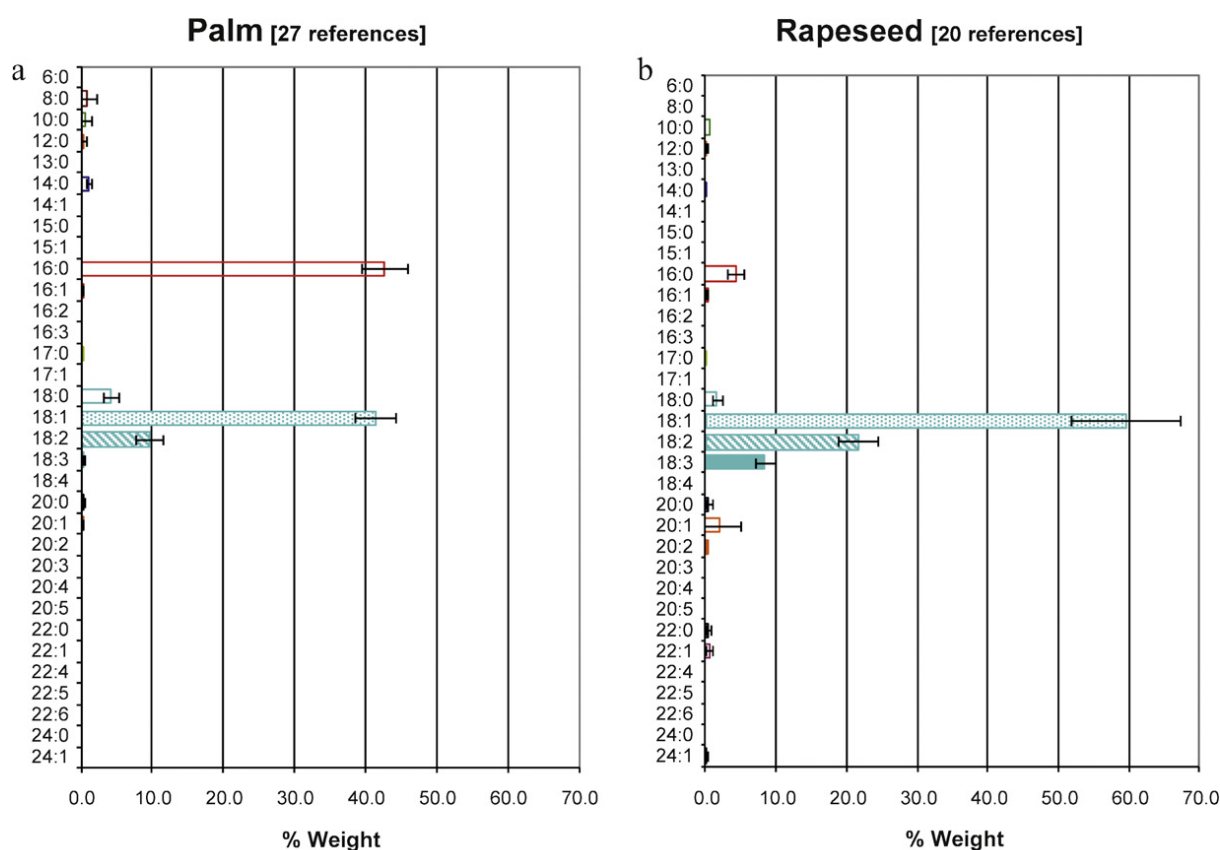
Σημαντικές ιδιότητες που σχετίζονται απευθείας με το ίδιο το βιοντήζελ και αναφέρονται συχνά στην βιβλιογραφία, είναι το ιξώδες, ο αριθμός κετανίου, τα σημεία ροής και θλώσης, το σημείο έμφραξης φίλτρου εν ψυχρό (cold filter plugging point), το ειδικό βάρος (πυκνότητα), το σημείο ανάφλεξης, ο αριθμός ιωδίου και η θερμογόνο δύναμη. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012)

Δύο ακόμα «ιδιότητες» του βιοντήζελ υπολογίστηκαν στον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 11), μέσω των προφίλ περιεκτικότητας των FAME σε λιπαρά οξέα, και είναι το μέσο μήκος αλυσίδας και ο μέσος βαθμός ακορεστότητας. Το μέσο μήκος αλυσίδας υπολογίστηκε πολλαπλασιάζοντας το κλάσμα μάζας κάθε λιπαρού οξέος με τον αριθμό ανθράκων που έχει στην αλυσίδα του και προσθέτοντας το σύνολο. Παρόμοια, ο μέσος βαθμός ακορεστότητας υπολογίστηκε πολλαπλασιάζοντας το κλάσμα μάζας κάθε

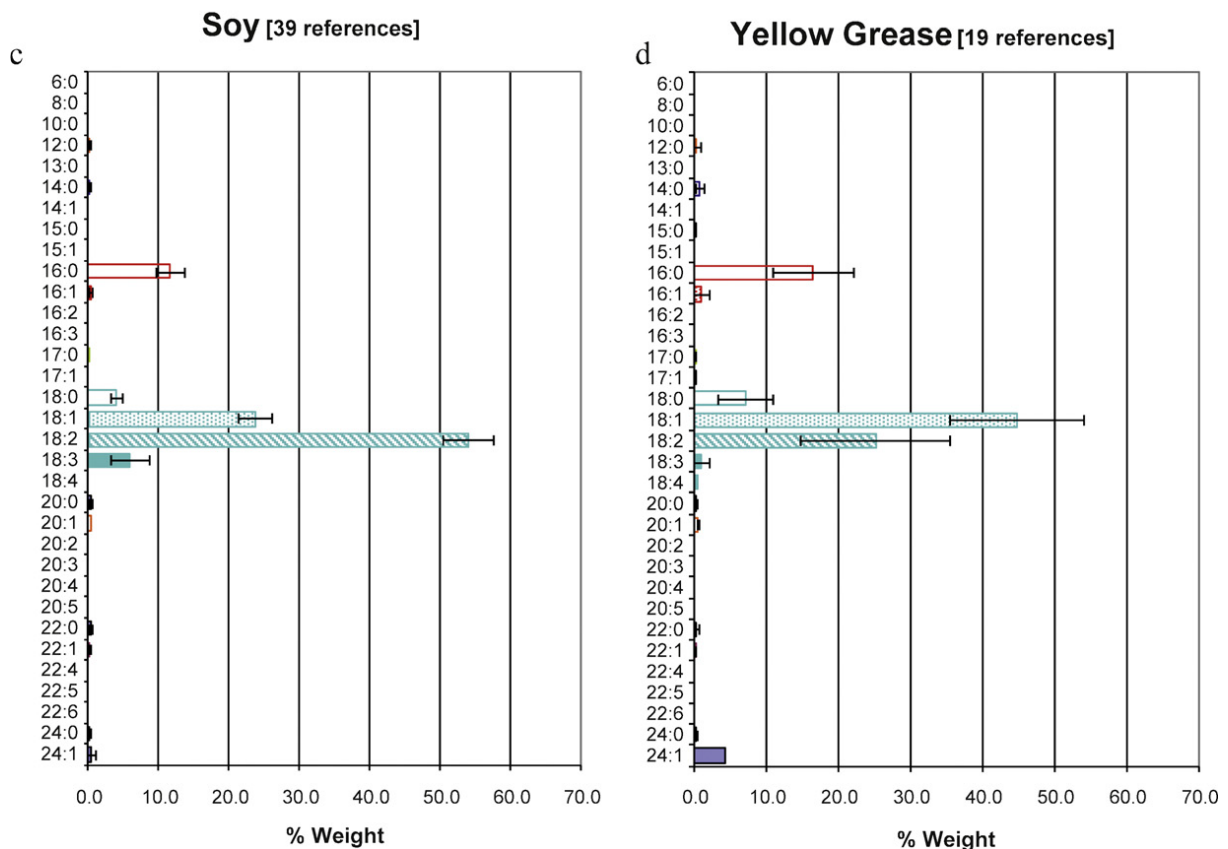
λιπαρού οξέος με τον αριθμό των διπλών δεσμών άνθρακα με άνθρακα και προσθέτοντας το σύνολο. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012)

#### 4.3.1 Επιρροή σύστασης πρώτης ύλης στις βασικές ιδιότητες του βιοντήζελ

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του βιοντήζελ υπαγορεύονται σε μεγάλο βαθμό από το προφίλ περιεκτικότητας των λιπαρών οξέων, από τα οποία προήλθε το FAME. Αρκετοί ερευνητές έχουν διερευνήσει τις σχέσεις, μεταξύ συγκεκριμένων ιδιοτήτων και των χαρακτηριστικών περιεκτικότητων, με προσεκτική μελέτη καθαρών ενώσεων ή μιγμάτων καθαρών ενώσεων. Η διαφορά στην ακορεστότητα είναι από τους πιο σημαντικούς παράγοντες, που εξηγούν την διαφορά στις ιδιότητες και την απόδοση, στους διάφορους τύπους καυσίμου βιοντήζελ. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012) Η σχέση των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος βιοντήζελ με την πρώτη ύλη από την οποία παράγεται θα μελετηθεί παρακάτω αναλυτικά για κάποιες από τις βασικές του ιδιότητες, οι οποίες εξετάστηκαν επίσης, για τα εργαστηριακά δείγματα στην παρούσα διπλωματική.



Εικόνα 18: Προφίλ σύστασης σε λιπαρά οξέα του: (a) φοινικέλαιου και (b) ελαιοκράμβης. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012)



Εικόνα 19: Προφίλ σύστασης σε λιπαρά οξέα του: (c) σογιέλαιου και (d) κίτρινου λίπους. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012)

#### 4.3.1.1 Πυκνότητα – Ειδικό βάρος

Η πυκνότητα του καυσίμου είναι μία πολύ σημαντική ιδιότητα η οποία επηρεάζει στην απόδοση του κινητήρα. Οι αντλίες καυσίμου μετράνε το καύσιμο που διακινούν, με βάση τον όγκο του και όχι την μάζα, συνεπώς η μάζα του καυσίμου, που αντλείται, μεταβάλλεται με μεταβολή της πυκνότητας. Ως άμεση συνεπεία, επηρεάζεται και η αναλογία αέρα-καυσίμου και το ενεργειακό περιεχόμενο στον θάλαμο καύσης από την πυκνότητα. Γενικότερα, η πυκνότητα των καυσίμων βιοντήζελ είναι ελαφρώς υψηλότερη από εκείνη του πετρελαϊκού ντήζελ και αυξάνεται στα μίγματα, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητά τους σε βιοντήζελ. Η πυκνότητα του βιοντήζελ, εκτός από την σύσταση των μεθυλεστέρων, που εξαρτάται από την σύσταση του ελαίου από το οποίο παράχθηκε, επηρεάζεται και από την διεργασία παρασκευής του. Στον σχεδιασμό των μπεκ ψεκασμού παίζει πολύ σημαντικό ρόλο η πυκνότητα του καυσίμου, επειδή επηρεάζει άμεσα τη λειτουργία του κινητήρα και τον ψεκασμό καυσίμου, που επηρεάζει τελικώς τη θερμική απόδοση του κινητήρα. (Singh, Sharma,

Soni, Sharma, & Kumari, 2019) Η πυκνότητα του βιοντήζελ εμφανίζει ισχυρή συσχέτιση με τον βαθμό ακορεστότητας και αυξημένη ακορεστότητα οδηγεί σε αυξημένη πυκνότητα. (στο παρόν κείμενο οι όροι πυκνότητα και ειδικό βάρος χρησιμοποιούνται με την ίδια σημασία). Έχει αναφερθεί επίσης ότι η πυκνότητα του βιοντήζελ επηρεάζεται και από το μήκος της αλυσίδας με μεγαλύτερο μήκος αλυσίδας να οδηγεί σε μειωμένη πυκνότητα καυσίμου. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012). Από τα βιβλιογραφικά δεδομένα του Πίνακα 18 το ειδικό βάρος εμφανίζει αρκετά μικρό εύρος και το χαμηλότερο ανήκει στο βιοντήζελ από φοινικέλαιο. Το φοινικέλαιο, όπως φαίνεται από τις περιεκτικότητες των λιπαρών οξέων στην παράγραφο 3.2, αλλά και από τις περιεκτικότητες του δείγματος βιοντήζελ από φοινικέλαιο, που αναλύθηκε εργαστηριακά, περιέχει σημαντικό ποσοστό παλμιτικού οξέος, το οποίο είναι κορεσμένο οξύ και με μικρότερο μήκος αλυσίδας από τα υπόλοιπα βασικά οξέα, όπως στεατικό και ελαϊκό που έχουν 18 άνθρακες στην αλυσίδα τους. Φαίνεται και από τα στοιχεία του Πίνακα 18 ότι όντως το μέσο μήκος αλυσίδας βιοντήζελ του φοινικελαίου είναι μικρότερο από τα υπόλοιπα (17,20) και η μέση ακορεστότητά του είναι επίσης αρκετά χαμηλότερη από τα υπόλοιπα (0,62). Συνεπώς και οι δύο παράγοντες οδηγούν στο ότι το βιοντήζελ από φοινικέλαιο αναμένεται να εμφανίζει μικρότερη πυκνότητα από τα υπόλοιπα δείγματα. Καθώς βέβαια το εύρος στο οποίο κυμαίνονται οι πυκνότητες είναι αρκετά μικρό η διαφορά με τα υπόλοιπα δείγματα είναι αρκετά μικρή και όχι τόσο σημαντική.

#### *4.3.1.2 Κινηματικό ιξώδες*

Το ιξώδες είναι το μέτρο της αντίστασης ενός υγρού στην ροή λόγω εσωτερικής τριβής μεταξύ δύο στρωμάτων υγρού που κινούνται το ένα πάνω από το άλλο. Αυτή η ιδιότητα είναι πολύ σημαντική καθώς επηρεάζει την συμπεριφορά του καυσίμου κατά την έγχυση του (ψεκασμό). Γενικότερα, το υψηλό ιξώδες οδηγεί σε μεγαλύτερου μεγέθους σταγονίδια, λιγότερη εξάτμιση, μικρότερη γωνία ψεκασμού και μεγαλύτερη διεύθυνση του καυσίμου που ψεκάζεται μέσα στον κύλινδρο. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε χειρότερη καύση, υψηλότερες εκπομπές καυσαερίων και αυξημένη επιμόλυνση του λιπαντικού. Το ιξώδες του βιοντήζελ είναι υψηλότερο από εκείνο του πετρελαϊκού ντήζελ συνήθως και διπλάσιο. Το ιξώδες των μιγμάτων βιοντήζελ αυξάνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητά τους σε βιοντήζελ. Έχει αποδειχθεί ότι σε ένα σύστημα έγχυσης common rail ελαφρού τύπου, η χρήση FAME με υψηλότερο ιξώδες είχε ως αποτέλεσμα αυξημένη καθυστέρηση στην έναρξη της έγχυσης, μειωμένο όγκο έγχυσης

και αυξημένη μεταβλητότητα της. Το ιξώδες επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία και για αυτό αρκετά προβλήματα που σχετίζονται με υψηλό ιξώδες γίνονται περισσότερο αντιληπτά σε χαμηλές θερμοκρασίες περιβάλλοντος και σε συνθήκες ψυχρής εκκίνησης. Μια πρόσφατη μελέτη έδειξε ότι καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, η κατανομή του καυσίμου B100 μεταξύ των μεμονωμένων εγχυτήρων μέσα σε ένα συγκρότημα εγχυτήρων γίνεται αρκετά άνιση. Αυτό, με τη σειρά του, μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα απόδοσης κινητήρα και προβλήματα με τις εκπομπές ρύπων. Το ιξώδες μεμονωμένων μορίων FAME είναι γνωστό ότι αυξάνεται με τον αριθμό άνθρακα του μορίου του λιπαρού οξέος. Ωστόσο, ο μέσος αριθμός άνθρακα των πιο κοινών τύπων βιοντήζελ δεν κυμαίνεται σε μεγάλο εύρος. Οι επιρροές του μεγαλύτερου αριθμού άνθρακα στο μόριο της αλκοόλης, που χρησιμοποιείται κατά την παραγωγή FAME, είναι μικρότερη και λιγότερο σίγουρη. Αρκετοί ερευνητές έχουν αναφέρει ελαφρώς αυξημένες τιμές ιξώδους με την αλλαγή από μεθανόλη σε αιθανόλη και προπανόλη. Ένας υψηλός βαθμός συσχέτισης υπάρχει μεταξύ της πυκνότητας του βιοντήζελ και του ιξώδους του. Έχει παρατηρηθεί από την βιβλιογραφία ότι αυξημένη πυκνότητα οδηγεί σε μειωμένο ιξώδες. Το ιξώδες επίσης συσχετίζεται ισχυρά με τον βαθμό ακορεστότητας καθώς υψηλή ακορεστότητα οδηγεί σε μειωμένο ιξώδες. Επίσης η διάταξη του διπλού δεσμού επηρεάζει το ιξώδες, καθώς η trans διάταξη δίνει υψηλότερο ιξώδες από την cis. Στα περισσότερα φυσικά έλαια κυριαρχούν οι cis διπλοί δεσμοί. Trans διατάξεις εμφανίζονται σε επαρκή επίπεδα σε απορριπτόμενα μαγειρικά έλαια. Η θέση των διπλών δεσμών μέσα στο μόριο του λιπαρού οξέος δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά το ιξώδες. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012) Το κινηματικό ιξώδες των βιοντήζελ όλων των πρώτων υλών που μελετώνται εδώ φαίνεται να βρίσκεται μεταξύ του 4-5 mm<sup>2</sup>/s.

#### *4.3.1.3 Οξειδωτική σταθερότητα*

Η οξειδωτική σταθερότητα του FAME είναι μία από τις πολύ κρίσιμες ιδιότητες για την χρήση του καυσίμου. Όμως δεν εξαρτάται μόνο από την σύσταση του (προφίλ των λιπαρών οξέων) αλλά επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τον καθαρισμό του FAME, την ηλικία του και τις πρακτικές αποθήκευσης. Επιπροσθέτως, κάποια δείγματα βιοντήζελ περιέχουν αντιοξειδωτικά πρόσθετα τα οποία και μεταβάλλουν την εγγενή σταθερότητα του καυσίμου χωρίς να επηρεάζουν την ολική σύσταση του.. Ασταθή καύσιμα μπορεί να οδηγήσουν σε αύξηση του ιξώδους μέσω της δημιουργίας υπολειμμάτων και άλλων αποθέσεων. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, &

Natarajan, 2012) Η χρήση οξειδωμένου και μη οξειδωμένου βιοντήζελ μελετήθηκε σε κινητήρες ως προς την απόδοση και τα καυσαέρια σε σύγκριση με ένα καύσιμο ντήζελ No.2. Ένας κινητήρας John Deere 4276 turbocharged DI χρησιμοποιήθηκε και σε αυτόν χρησιμοποιήθηκαν ως τροφοδοσία και τα τρία καύσιμα. Η απόδοση του κινητήρα για τα δύο βιοντήζελ καθώς και μίγματα τους ήταν παρόμοια με την απόδοση του με το ντήζελ No.2 με μόνη διαφορά ότι στην περίπτωση των βιοντήζελ απαιτούνταν υψηλότερη κατανάλωση καυσίμου. (Singh & Singh, 2010)

Η οξειδωτική σταθερότητα επηρεάζεται από τον βαθμό ακορεστότητας και γενικότερα, υψηλή ακορεστότητα οδηγεί σε χαμηλότερη σταθερότητα, παρόλο που η αυτοοξείδωση των ακόρεστων λιπαρών ουσιών πραγματοποιείται σε διαφορετικούς ρυθμούς ανάλογα τον αριθμό και την θέση των διπλών δεσμών. Οι διεργασίες οξειδωτικής αποδόμησης ξεκινούν με απόσπαση ενός ατόμου υδρογόνου από έναν άνθρακα δίπλα σε έναν διπλό δεσμό. Μετά την απομάκρυνση του υδρογόνου ακολουθεί ταχεία αντίδραση με μοριακό οξυγόνο που οδηγεί στον σχηματισμό υδροϋπεροξειδίων στην θέση αυτή. Στην συνέχεια, πραγματοποιούνται αντιδράσεις που περιλαμβάνουν ισομερισμό και ραγδαία αλυσιδωτή διάδοση και προκαλούν πολλά προϊόντα δευτερογενούς οξείδωσης όπως οι αλδεΐδες, οι αλκοόλες και τα καρβοξυλικά οξέα. Μόρια FAME που περιέχουν άτομο άνθρακα δίπλα σε δύο διπλούς δεσμούς είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα σε αυτού του είδους την οξειδωτική αστάθεια. Αυτός είναι και ο λόγος που οι ευρωπαϊκές προδιαγραφές για το βιοντήζελ (EN 14214) περιλαμβάνουν ξεχωριστή προδιαγραφή για τους μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος (EN 14103) που περιέχουν δύο άνθρακες δίπλα σε δύο διπλούς δεσμούς. Με χρήση καθαρών μεθυλεστέρων ελαϊκού (18:1), λινελαϊκού (18:2) και λινολενικού (18:3) οξέος μετρήθηκαν οι ρυθμοί αυτοοξείδωσής τους και βρέθηκε ότι οι λόγοι τους ήταν 1:41:98, ο μεθυλεστέρας του λινολενικού οξέος δηλαδή αυτοοξειδώνεται με 98 φορές υψηλότερο ρυθμό από εκείνον του μεθυλεστέρα του ελαϊκού οξέος που περιέχει μόνο έναν διπλό δεσμό. Η σημασία του πολυακόρεστου FAME σχετικά με την σταθερότητα του καυσίμου έχει αναγνωριστεί από πολλούς ερευνητές. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012)

Οι Park et al. αναπτύξανε μία εξίσωση για το βιοντήζελ η οποία προβλέπει την σταθερότητα του με βάση τις συγκεντρώσεις των μεθυλεστέρων του λινελαϊκού και του λινολενικού οξέος του FAME. Μικρή περιεκτικότητα πολυακόρεστων μορίων



συνεπάγεται υψηλή εγγενή οξειδωτική σταθερότητα. Έλαια όπως το καλαμποκέλαιο, το σογιέλαιο και το ηλιέλαιο που έχουν περιεκτικότητα σε πολυακόρεστα μόρια πάνω από 50% είναι αναμενόμενο ότι οδηγούν σε βιοντήζελ με χαμηλή εγγενή οξειδωτική σταθερότητα. Η διάταξη του διπλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα είναι αρκετά σημαντική και γενικά η trans δομή είναι πιο σταθερή από την cis αλλά οι πρακτικές συνέπειες του γεγονότος αυτού είναι περιορισμένες στην φύση καθώς όπως προαναφέρθηκε στα φυτικά έλαια και λίπη κυριαρχούν οι cis δομές. Για την βελτίωση της σταθερότητας του βιοντήζελ μεγάλη πρακτική αξία έχει η ανάμειξη βιοντήζελ από διαφορετικές τροφοδοσίες με διαφορετικά επίπεδα εγγενών οξειδωτικών σταθεροτήτων. Μια άλλη αξιόπιστη μέθοδος για τη βελτίωση της σταθερότητας του βιοντήζελ περιλαμβάνει τη χρήση αντιοξειδωτικών προσθέτων όπως έχει προαναφερθεί. Παρόλο που τα ωμά λίπη και τα έλαια συνήθως περιέχουν φυσικά αντιοξειδωτικά όπως τοκοφερόλες και καροτενοειδή, έχει βρεθεί ότι τα συνθετικά αντιοξειδωτικά είναι γενικά πιο αποτελεσματικά. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012)

#### *4.3.1.4 Αριθμός οξύτητας (Acid Number)*

Η ποσότητα των ελεύθερων λιπαρών οξέων που βρίσκονται σε ένα καύσιμο ορίζουν και τον αριθμό οξύτητας του. Οι μονάδες του AN δίνονται σε mg KOH/g. Υψηλός αριθμός οξύτητας προέρχεται από υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και δημιουργεί διάβρωση στο σύστημα άντλησης καυσίμου του κινητήρα. Ο AN μπορεί επίσης να αποτελέσει ένδειξη για την ποσότητα λίπανσης στο σύστημα άντλησης του καυσίμου. Πειραματικά ο Αριθμός Οξύτητας καθορίζεται από τις μεθόδους ASTM D664 και EN 14104 για καύσιμα βιοντήζελ. Όσον αφορά στις προδιαγραφές ο μέγιστος επιτρεπόμενος αριθμός οξύτητας είναι το 0,5 mg KOH/g. Για ακατέργαστα έλαια, το σογιέλαιο έχει τον χαμηλότερο αριθμό οξύτητας περί το 0,28 mg KOH/g ενώ τον υψηλότερο αριθμό οξύτητας εμφανίζει το έλαιο από καουτσούκ στα 25.67 mg KOH/g. Η χαμηλότερη τιμή αριθμού οξύτητας έχει βρεθεί ίση με 0,1 mg KOH/g για βιοντήζελ παραγόμενο από πυρηνέλαιο ελιάς. Η υψηλότερη τιμή είναι στα 41 mg KOH/g για βιοντήζελ από έλαιο πυρόλυσης. (Singh, Sharma, Soni, Sharma, & Kumari, 2019)

#### *4.3.1.5 Ιδιότητες ψυχρής ροής*

Στις ιδιότητες ψυχρής ροής ανήκουν τρεις ιδιότητες του βιοντήζελ. Πρόκειται για το σημείο θόλωσης (Cloud Point = CP), το σημείο ροής (Pour Point = PP) και το σημείο έμφραξης φίλτρου εν ψυχρό (Cold Filter Plugging Point = CFPP). Οι ιδιότητες αυτές

φαίνεται να ακολουθούν παρόμοια μοτίβα μεταξύ τους. Λόγω μεγάλων εποχιακών και γεωγραφικών διαφορών ούτε οι Η.Π.Α ούτε η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει αυστηρές προδιαγραφές για τις ιδιότητες ψυχρής ροής παρόλο που είναι από τις πιο σημαντικές ιδιότητες για να καθοριστεί η καταλληλότητα του καυσίμου για χρήση. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012) Οι τρεις αυτές ιδιότητες συνδέονται άμεσα και για αυτό οποιαδήποτε μία από αυτές μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό άλλων παραμέτρων.

Το σημείο θόλωσης (CP) είναι η ελάχιστη δυνατή θερμοκρασία στην οποία υπάρχει το κερι που υπάρχει στο καύσιμο αρχίζει να κρυσταλλώνεται και να δημιουργεί μία θολή εμφάνιση. Για τον έλεγχο του καυσίμου γενικά σε χαμηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιείται το σημείο θόλωσης. Διαφορετικές τροφοδοσίες για βιοντήζελ με διαφορετική σύσταση η κάθε μία (προφίλ λιπαρών οξέων) προκαλούν αλλαγές στο σημείο θόλωσης του προϊόντος. Η μέθοδος σύμφωνα με την οποία καθορίζεται το σημείο θόλωσης του βιοντήζελ ορίζεται από την ASTM D2500 και η προδιαγραφή είναι μεταξύ  $-3^{\circ}\text{C}$  μέχρι  $12^{\circ}\text{C}$ . Για τα βιοντήζελ η χαμηλότερη τιμή σημείου θόλωσης εμφανίζεται στους  $-12^{\circ}\text{C}$  για βιοντήζελ από απορριπτόμενο έλαιο τηγανίσματος, ενώ η μέγιστη τιμή εμφανίζεται για το βιοντήζελ από σιναπέλαιο (έλαιο μουστάρδας) στους  $16^{\circ}\text{C}$ .

Το σημείο έμφραξης φίλτρου εν ψυχρό (CFPP) χρησιμοποιείται για να αξιολογηθεί η λειτουργικότητα του καυσίμου σε ψυχρές συνθήκες. Πρόκειται για την χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία δείγμα καυσίμου θα περάσει μέσα από ένα φίλτρο τυπικής ακρίβειας. Η τιμή του CFPP είναι χαμηλότερη συγκριτικά με το CP και ορίζεται από την προδιαγραφή EN 14214 για το βιοντήζελ.

Το σημείο ροής είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία ένα υγρό καύσιμο χάνει τις ιδιότητες ροής του. Είναι μία κρίσιμη ιδιότητα για την ψυχρή ροή του καυσίμου. Το καύσιμο είναι κατάλληλο για χρήση σε θερμοκρασίες πάνω από το PP. Το πετρελαϊκό ντήζελ έχει χαμηλότερο PP από το βιοντήζελ. Δεν υπάρχει προδιαγραφή για το PP από την Ευρωπαϊκή Ένωση και την Ινδία αλλά υπάρχει η προδιαγραφή ASTM D97 για τις Η.Π.Α.

Ένα από τα βασικά θέματα των πελατών όσον αφορά στην χρήση βιοντήζελ είναι η απόδοση του σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το να μην έχει καλή απόδοση το βιοντήζελ σε

χαμηλές θερμοκρασίες είναι κακό λόγω της μείωσης της ροής που οδηγεί σε starving του κινητήρα και λόγω της απόφραξης των φίλτρων από την δημιουργία κεριού. Για την αξιολόγηση της απόδοσης του καυσίμου σε χαμηλές θερμοκρασίες δεν είναι διαθέσιμη μία και μόνο μέθοδος. Οι παρασκευαστές συνήθως είναι υποχρεωμένοι να δίνουν το σημείο ροής του καυσίμου ως ένα χαρακτηριστικό ψυχρής ροής. Βιοντήζελ με κορεσμένους εστέρες λιπαρών οξέων και μεγάλες ανθρακικές αλυσίδες έχουν πρόβλημα στις ιδιότητες ψυχρής ροής. Κορεσμένοι μεθυλεστέρες με αλυσίδες με περισσότερους από 12 άνθρακες αυξάνουν τα σημεία PP και CP όταν αναμειγνύονται με πετρελαϊκό ντήζελ επίσης. Συνήθως πιο μακριές αλυσίδες ανθράκων αυξάνουν το σημείο τήξης και μειώνουν την απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το βιοντήζελ που προέρχεται από φοινικέλαιο έχει μειωμένα χαρακτηριστικά ψυχρής ροής επειδή η τροφοδοσία από την οποία παράγεται έχει υψηλό ποσοστό κορεσμένων λιπαρών οξέων. Ενώ το βιοντήζελ από κραμβέλαιο έχει καλές ιδιότητες απόδοσης επειδή η τροφοδοσία του έχει υψηλά ποσοστά ακόρεστων λιπαρών οξέων. (Singh, Sharma, Soni, Sharma, & Kumari, 2019)

#### *4.3.1.6 Υγρασία και υπολείμματα*

Η καθαρότητα του βιοντήζελ υποδεικνύεται από την ποσότητα νερού και υπολειμμάτων που αυτό περιέχει. Το νερό μπορεί να υπάρχει στο βιοντήζελ με τη μορφή διαλυμένων ή αιωρούμενων σταγονιδίων. Η θερμογόνος δύναμη του βιοντήζελ μειώνεται με την ύπαρξη νερού σε αυτό, και επίσης η παρουσία του διαβρώνει μέρος του κινητήρα. Μειωμένη ποσότητα νερού ελαχιστοποιεί επίσης την υποβάθμιση που υφίσταται το καύσιμο λόγω οξειδωσης και υδρόλυσης. Το υπόλειμμα (αλλιώς ίζημα) που υπάρχει στο βιοντήζελ μπορεί να έχει σωματίδια ακαθαρσιών που μπορεί να δημιουργήσουν πρόβλημα στις γραμμές μεταφοράς του καυσίμου (βούλωμα). Αυξημένη ποσότητα νερού στο βιοντήζελ ενισχύει την αντίδραση υδρόλυσης λιπαρών οξέων που υπάρχουν σε αυτό. Η μεθοδολογία για εύρεση της ποσότητας νερού και υπολείμματος που υπάρχει στο βιοντήζελ περιγράφεται στα πρότυπα ASTM D2709, EN ISO 12937 (η μέθοδος της Ευρωπαϊκής Ένωσης αναφέρεται μόνο στην εύρεση της περιεκτικότητας σε νερό, όχι σε υπολείμματα) και D2709 / P40

#### *4.3.2 Συμπεράσματα για την επιρροή της σύστασης βιοντήζελ στις ιδιότητες του*

Γενικότερα όπως φαίνεται από τα παραπάνω στοιχεία αλλαγές στην σύσταση του FAME επηρεάζουν τις φυσικές και χημικές του ιδιότητες. Αλλαγές σε ένα και μόνο

χαρακτηριστικό της σύστασης του (όπως μήκος αλυσίδας, διακλαδώσεις και ακορεστότητα) γενικά, μπορεί να και επιθυμητές και μη επιθυμητές αλλαγές στις ιδιότητες του προϊόντος. Μέχρι έναν βαθμό αυτό είναι αναπόφευκτο καθώς κάποιες ιδιότητες έχουν ανταγωνιστικές σχέσεις. Για παράδειγμα χαρακτηριστικά σύστασης που ευνοούν την καλή οξειδωτική σταθερότητα (χαμηλή ακορεστότητα) οδηγούν σε κακές αποδόσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012)

Λόγω των αντιφατικών επιπτώσεων συγκεκριμένων χαρακτηριστικών της σύστασης του FAME στις ιδιότητές του, δεν είναι δυνατό να προσδιοριστεί μία συγκεκριμένη σύσταση FAME που θα είναι η βέλτιστη όσον αφορά στις σημαντικές του ιδιότητες. Από τις ιδιότητες που ορίζουν την καταλληλότητα του FAME ως καύσιμο εκείνες που είναι οι πιο σημαντικές περιλαμβάνουν τον αριθμό κετανίου, το ιξώδες, τις ιδιότητες ψυχρής ροής, την οξειδωτική σταθερότητα και την λιπαντική ικανότητα. Οι πιο κρίσιμες από αυτές και αυτές οι οποίες μεταβάλλονται σημαντικά με αλλαγές στην πρώτη ύλη του βιοντήζελ είναι η οξειδωτική σταθερότητα και οι ιδιότητες ψυχρής ροής. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012)

#### 4.4 Προδιαγραφές Βιοντήζελ

Οι προδιαγραφές για το βιοντήζελ είναι ορισμένες από ASTM (στις Η.Π.Α), EN (στην Ευρωπαϊκή Ένωση), IS (στην Ινδία) κ.ο.κ. Όλα τα καύσιμα βιοντήζελ πρέπει να ικανοποιούν αυτές τις προδιαγραφές για να διατίθενται στην αγορά. Αυτά τα πρότυπα καθορίζουν την κατευθυντήρια αρχή για τις αναλύσεις των καυσίμων βιοντήζελ και περιγράφουν τις κατάλληλες τιμές για τα διαφορετικά χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά τους για συνεχή χρήση σε κινητήρα. Μέχρι στιγμής το CEN έχει ορίσει προδιαγραφές μόνο για το B100, τις EN 14214. Οι ευρωπαϊκές πρότυπες προδιαγραφές για το συμβατικό ντήζελ No.2 (EN 590) περιλαμβάνουν και τα μίγματα από B7 και κάτω. (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012) Πολλά από τα βασικά χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά του βιοντήζελ, που περιεγράφηκαν και προηγουμένως, καλύπτονται από αυτές τις προδιαγραφές όπως το κινηματικό ιξώδες ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ), η οξειδωτική σταθερότητα, η γλυκερίνη (% κ.β), ο αριθμός κετανίου, το περιεχόμενο σε θείο, η διάβρωση ελάσματος χαλκού, το σημείο ροής, ο αριθμός οξύτητας ( $\text{mg KOH/g}$ ), το σημείο βρασμού ( $^{\circ}\text{C}$ ), το σημείο θόλωσης ( $^{\circ}\text{C}$ ), το σημείο

ανάφλεξης (°C), η πυκνότητα (kg/m<sup>3</sup>), η θερμογόνος δύναμη (MJ/kg) κ.α. (Singh, Sharma, Soni, Sharma, & Kumari, 2019)

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι προδιαγραφές και πρότυπες μέθοδοι κάποιων ιδιοτήτων του βιοντήζελ, σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214. Οι ιδιότητες αυτές αναφέρονται συγκεκριμένα, καθώς εξετάστηκαν στα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ, στα πλαίσια της παρούσας πτυχιακής. Η διαδικασία ανάλυσης των δειγμάτων και τα αποτελέσματα θα παρατεθούν στην επόμενη παράγραφο.

Πίνακας 12: Ευρωπαϊκές προδιαγραφές Βιοντήζελ B100. (EN 14214, 2012)

<b>Βιοντήζελ (B100)</b>		
<b>Ευρώπη (EN 14214)</b>		
<b>Ιδιότητα</b>	<b>Όρια</b>	<b>Μέθοδοι</b>
<b>Πυκνότητα (kg/m<sup>3</sup>)</b>	860–900	EN ISO 3675
<b>Κινηματικό ιξώδες @40°C (mm<sup>2</sup>/s)</b>	3.5–5.0	EN 3104/3105
<b>Νερό και υπολείμματα (mg/kg. max)</b>	500	EN 12937 <sup>α</sup>
<b>Αριθμός οξύτητας (mg KOH/g. max)</b>	0.50	EN 14104
<b>Οξειδωτική σταθερότητα (h στους 110°C. min)</b>	6.0	EN 14112
<b>Περιεχόμενο σε Εστέρες (κ.β%. min)</b>	96.5	EN 14103
<b>Ελεύθερη Γλυκερίνη (κ.β%. max)</b>	0.02	EN 14105/14106
<b>Ολική Γλυκερίνη (κ.β%. max)</b>	0.25	EN 14105
<b>Μονογλυκερίδια (κ.β%. max)</b>	0.70	EN 14105
<b>Διγλυκερίδια (κ.β%. max)</b>	0.20	EN 14105
<b>Τριγλυκερίδια (κ.β%. max)</b>	0.20	EN 14105

α. Η μέθοδος EN 12937 μετράει το ολικό νερό (σε μονάδες mg/kg), αλλά όχι το υπόλειμμα.

#### 4.5 Εξέταση ιδιοτήτων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ

Τα δείγματα βιοντήζελ, που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, εξετάστηκαν ως προς κάποιες βασικές τους ιδιότητες, ώστε να εξασφαλιστεί, όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 3.5.3 Αποτελέσματα περιεκτικότητας Εστέρων, ότι προσομοιάζουν όσο το δυνατόν περισσότερο στο βιοντήζελ που κυκλοφορεί στο εμπόριο, πριν μελετηθούν ως προς τα χρωματογραφήματα των μονογλυκεριδίων. Οι ιδιότητες, οι οποίες κρίθηκαν ως σημαντικό να εξεταστούν ήταν: η πυκνότητα, το κινηματικό ιξώδες, η υγρασία, ο αριθμός οξύτητας και η οξειδωτική σταθερότητα. Πέρα από τις ιδιότητες αυτές, έχει εξεταστεί ήδη η περιεκτικότητα σε εστέρες και στον μεθυλεστέρα του λινολενικού οξέος (παράγραφος 3.5 Προσδιορισμός Περιεκτικότητας εργαστηριακών δειγμάτων Βιοντήζελ σε Μεθυλεστέρες Λιπαρών Οξέων) και στο επόμενο κεφάλαιο θα εξεταστεί και η περιεκτικότητα σε γλυκερίνη, μονογλυκερίδια, διγλυκερίδια και τριγλυκερίδια.

Οι αρχές των μεθόδων μέτρησης καθώς και λεπτομέρειες ως προς τον εξοπλισμό και τις πρότυπες μεθόδους παρατίθενται στο Παράρτημα ΣΤ – Αρχές Μεθόδων Ανάλυσης.

##### 4.5.1 Πυκνότητα και Κινηματικό Ιξώδες

###### 4.5.1.1 Εξοπλισμός

Χρησιμοποιείται: ● Stabinger Viscometer SVM 3000 της Anton Paar

Για την μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους στα δείγματα βιοντήζελ που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά χρησιμοποιήθηκε το σύστημα Stabinger Viscometer SVM 3000 της Anton Paar.

###### 4.5.1.2 Διαδικασία μέτρησης

Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14214, που φαίνεται και στον Πίνακας 12, η μέτρηση του ιξώδους πρέπει να πραγματοποιηθεί στους 40°C, ενώ η μέτρηση της πυκνότητας στους 15°C. Οι δύο ιδιότητες μετρήθηκαν στην συσκευή που αναφέρεται παραπάνω με την θερμοκρασία να ρυθμίζεται στην απαιτούμενη σε κάθε περίπτωση. Εξετάστηκε η καθαρότητα της συσκευής, αρχικά, (ώστε να μην έχει υπολείμματα προηγούμενων δειγμάτων) και στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η μέτρηση των δύο ιδιοτήτων, με χρήση δείγματος περίπου 3-4 mL. Τα αποτελέσματα καταγράφηκαν μετά το πέρας των μετρήσεων.

#### 4.5.1.3 Αποτελέσματα Πυκνότητας – Ιξώδους δειγμάτων βιοντήζελ

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα των δειγμάτων βιοντήζελ που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά.

Πίνακας 13: Αποτελέσματα Πυκνότητας και Ιξώδους εργαστηριακών δειγμάτων Βιοντήζελ.

A/A δείγματος	Είδος ελαίου	Πυκνότητα στους 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	Αναπαραγωγικότητα (kg/m <sup>3</sup> )	Ιξώδες (mm <sup>2</sup> /s) στους 40°C	Αναπαραγωγικότητα (±mm <sup>2</sup> /s)
1	Βαμβακέλαιο	883,7	± 0,5	4,223	0,043
2	Ηλιέλαιο	885,3		4,418	0,044
3	Πυρηνέλαιο	882,6		5,158	0,051
4	Βαμβακέλαιο	883,2		4,167	0,042
5	Ηλιέλαιο	885,3		4,403	0,044
6	Αραβοσιτέλαιο	884,9		4,339	0,044
7	Σησαμέλαιο	885,4		4,459	0,045
8	Σογιέλαιο	884,3		4,028	0,041
9	Κραμβέλαιο	882,6		4,342	0,044
10	Φοινικέλαιο	875,0		4,412	0,044
11	Κραμβέλαιο	882,4		4,270	0,043
12	Βαμβακέλαιο	882,4		4,005	0,041
13	Ηλιέλαιο	884,4		4,220	0,043
14	Σησαμέλαιο	884,7		4,293	0,043
15	Σογιέλαιο	884,0		4,038	0,037
16	Αραβοσιτέλαιο	883,8		4,010	0,043

Η προδιαγραφή από το ευρωπαϊκό πρότυπο ορίζει, για την πυκνότητα του βιοντήζελ, ότι θα πρέπει να βρίσκεται μεταξύ 860 και 900 kg/m<sup>3</sup>. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνεται ότι όλα τα δείγματα, που παρασκευάστηκαν βρίσκονται μέσα στο όριο της εν λόγω προδιαγραφής. Το εύρος στο οποίο κυμαίνονται οι πυκνότητες των δειγμάτων είναι πολύ μικρό, από 875,0 kg/m<sup>3</sup> για το βιοντήζελ από φοινικέλαιο μέχρι 885,4 kg/m<sup>3</sup> για το βιοντήζελ από σησαμέλαιο (δείγμα 7). Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 4.3.1.1 Πυκνότητα – Ειδικό βάρος, η πυκνότητα επηρεάζεται από τον

βαθμό ακορεστότητας (μειωμένη ακορεστότητα οδηγεί σε μειωμένη πυκνότητα), και είναι αρκετά χαμηλότερη στο δείγμα του φοινικελαίου από ότι στα υπόλοιπα δείγματα (όπως και με τα βιβλιογραφικά δεδομένα του Πίνακας 11), καθώς το βιοντήζελ αυτό παρουσιάζει το υψηλότερο ποσοστό κορεσμένων μεθυλεστέρων, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του στον μεθυλεστέρα του παλμιτικού οξέος (48,17%). Πέρα από το βιοντήζελ από φοινικέλαιο, οι πυκνότητες των υπόλοιπων δειγμάτων κυμαίνονται μεταξύ 882,4 και 885,4 kg/m<sup>3</sup>, εύρος πολύ μικρό δηλαδή για να κριθεί αν οι διακυμάνσεις οφείλονται στην σύσταση των δειγμάτων. Η αναπαραγωγιμότητα των αποτελεσμάτων που δίνεται για την μέθοδο EN ISO 12185 είναι ± 0,5 kg/m<sup>3</sup> για κάθε τιμή.

Όσον αφορά στο ιξώδες των δειγμάτων, από την προδιαγραφή του ευρωπαϊκού προτύπου (Πίνακας 12) αναφέρεται ότι πρέπει να είναι μεταξύ 3,5 και 5 mm<sup>2</sup>/s. Όλα τα δείγματα εμπίπτουν στην προδιαγραφή, εκτός από το δείγμα 3 από πυρηνέλαιο με ιξώδες 5,1577 mm<sup>2</sup>/s. Το συγκεκριμένο δείγμα δεν ενδείκνυται για να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρα, καθώς λόγω υψηλού ιξώδους ενδέχεται να δημιουργήσει βλάβες. Όσον αφορά στην συνέχεια της μελέτης του δείγματος, και συγκεκριμένα ως προς τα μονογλυκερίδια, το δείγμα θεωρείται αποδεκτό, καθώς δεν αναμένεται το υψηλό του ιξώδες να δημιουργήσει πρόβλημα, ούτε στον χρωματογράφο, κατά την ανάλυση, ούτε παρεμβολές στο τελικό χρωματογράφημα. Το αυξημένο ιξώδες του δείγματος ενδέχεται να οφείλεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση μονό, δί και τριγλυκεριδίων, σε μη καλή απόδοση δηλαδή της διεργασίας μετεστεροποίησης. Τα υπόλοιπα δείγματα κυμαίνονται μεταξύ 4,0047 mm<sup>2</sup>/s (δείγμα 12 από βαμβακέλαιο) και 4,4585 mm<sup>2</sup>/s (δείγμα 7 από σησαμέλαιο). Η αναπαραγωγιμότητα των αποτελεσμάτων που δίνεται για την μέθοδο EN 3104 φαίνεται στον Πίνακας 13, καθώς είναι διαφορετικό για κάθε τιμή.

#### 4.5.2 Υγρασία

Τα δείγματα βιοντήζελ που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά, αναλύθηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους σε υγρασία, καθώς, όπως αναφέρθηκε η υγρασία στο βιοντήζελ επηρεάζει και την θερμογόνο δύναμη του καυσίμου και την λειτουργία του κινητήρα.



#### 4.5.2.1 Εξοπλισμός

Η μέτρηση γίνεται μέσω κουλομετρικής τιτλοδότησης με την μέθοδο Karl Fischer και η συσκευή που χρησιμοποιείται είναι το 831 KF Coulometer της Methohm.

#### 4.5.2.2 Διαδικασία μέτρησης

Η συσκευή ελέγχεται, ώστε να είναι έτοιμη για μέτρηση και σε αυτή εισάγεται προζυγισμένη ποσότητα δείγματος. Στην οθόνη εμφανίζεται γραφικά η καμπύλη τιτλοδότησης και τέλος το αποτέλεσμα, το οποίο εμφανίζεται σε μονάδες ppm που είναι ισοδύναμο με το mg/kg που δίνεται από την μέθοδο.

#### 4.5.2.3 Αποτελέσματα Υγρασίας δειγμάτων βιοντήζελ

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα των δειγμάτων βιοντήζελ που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά.

Πίνακας 14: Αποτελέσματα Υγρασίας εργαστηριακών δειγμάτων Βιοντήζελ

A/A δείγματος	Είδος ελαίου	Υγρασία (mg/kg)	Αναπαραγωγιμότητα (±mg/kg)
1	Βαμβακέλαιο	430	1,4
2	Ηλιέλαιο	410	1,4
3	Πυρηνέλαιο	520	1,6
4	Βαμβακέλαιο	610	1,7
5	Ηλιέλαιο	485	1,5
6	Αραβοσιτέλαιο	555	1,6
7	Σησαμέλαιο	595	1,7
8	Σογιέλαιο	425	1,4
9	Κραμβέλαιο	530	1,6
10	Φοινικέλαιο	575	1,6
11	Κραμβέλαιο	450	1,5
12	Βαμβακέλαιο	560	1,6
13	Ηλιέλαιο	440	1,4
14	Σησαμέλαιο	420	1,4
15	Σογιέλαιο	580	1,7
16	Αραβοσιτέλαιο	525	1,6

Το ανώτατο όριο υγρασίας που δίνεται από το ευρωπαϊκό πρότυπο είναι 500 mg/kg. Όλα τα δείγματα βρίσκονται σε τιμές μεταξύ 410 και 610 mg/kg, με 8 στα 16 δείγματα να εμφανίζουν περιεκτικότητα σε νερό μεγαλύτερη του ορίου. Δεν θεωρείται, ότι η διαφορά της περιεκτικότητας υγρασίας με το προβλεπόμενο όριο, είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να παρουσιαστούν προβλήματα στην συνέχεια στην χρωματογραφική ανάλυση των δειγμάτων. Επίσης, οι αποκλίσεις που λαμβάνονται σε διαδοχικές μετρήσεις, με την εν λόγω συσκευή και μέθοδο, είναι αρκετά μεγάλες, για αυτό και δεν θεωρείται απόλυτα ότι τα δείγματα είναι εκτός προδιαγραφών και θεωρείται αρκετό ότι βρίσκονται τουλάχιστον κοντά στο όριο. Η υγρασία των δειγμάτων ενδέχεται να αυξήθηκε μετά την παραγωγή τους και κατά την αποθήκευση τους για ένα χρονικό διάστημα δύο μηνών.

#### 4.5.3 Αριθμός οξύτητας

Ο υπολογισμός του αριθμού οξύτητας των δειγμάτων ακολουθεί την διεργασία, που περιγράφεται από την μέθοδο EN 14104 (2003), που προβλέπεται από το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214 για το βιοντήζελ. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι μία τιτλοδότηση, στην οποία χρησιμοποιείται δείκτης, ώστε να ανιχνευθεί οπτικά το ισοδύναμο σημείο.

##### 4.5.3.1 Εξοπλισμός - Αντιδραστήρια

Χρησιμοποιούνται:

- 10 g δείγματος βιοντήζελ
- 50 mL διαλύτη: αιθυλαιθέρα και αιθανόλης 95% κ.β. (αναλογία 1 : 1 κατ'όγκο, δηλαδή 25 mL αιθυλαιθέρα και 25 mL αιθανόλης)
- Διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH) με 0,1 N συγκέντρωση σε αιθανόλη
- Δείκτης φαινολοφθαλεΐνης: 2-3 σταγόνες

Εξοπλισμός:

- Μια γυάλινη προχοΐδα
- Ζυγός
- Κωνικές φιάλες (Erlenmeyer) των 100mL

#### 4.5.3.2 Διεργασία μέτρησης

##### 1. Τιτλοδότηση τυφλού διαλύματος

Πραγματοποιείται τιτλοδότηση 50 mL τυφλού διαλύματος του διαλύτη μαζί δείκτη σε κωνική φιάλη. Προστίθεται το διάλυμα ΚΟΗ από την προχοΐδα με προσοχή σε σταγόνες και με συνεχή ανάδευση έως ότου στο διάλυμα παρατηρηθεί ένα ελαφρώς ροζ χρώμα το οποίο παραμένει για 15 δευτερόλεπτα μετά από ανάδευση. Ο όγκος διαλύματος ΚΟΗ καταγράφεται. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται καθώς το διάλυμα του διαλύτη είναι ασθενώς όξινο και πρέπει να είναι γνωστός ο όγκος δια/τος ΚΟΗ που το εξουδετερώνει ώστε να αφαιρεθεί από τον όγκο που θα χρησιμοποιηθεί στην συνέχεια για την τιτλοδότηση του δείγματος.

##### 2. Τιτλοδότηση δείγματος

Στον ζυγό ζυγίζεται μάζα του εκάστοτε δείγματος βιοντήζελ όσο πιο κοντά γίνεται στα 10 g μέσα σε μία κωνική φιάλη. Στην ίδια φιάλη προστίθενται 50 mL του διαλύτη (αιθέρας και αιθανόλη) και οι σταγόνες του δείκτη φαινολοφθαλεΐνης και ακολουθεί ανάδευση του μίγματος. Πραγματοποιείται τιτλοδότηση με την ίδια διαδικασία που περιεγράφηκε παραπάνω μέχρι αλλαγής χρώματος του διαλύματος σε αχνό ροζ για διάστημα μεγαλύτερο των 15 δευτερολέπτων. Να σημειωθεί ότι σε περιπτώσεις δειγμάτων βιοντήζελ με πιο σκούρα απόχρωση όπως αυτό του πυρηνελαίου, βαμβακελαίου και κραμβελαίου είναι δύσκολη η διάκριση της αλλαγής του χρώματος και για αυτό η τιτλοδότηση πραγματοποιείται εξαιρετικά αργά και προσεκτικά ώστε να μην χαθεί το ισοδύναμο σημείο. Ο όγκος του δια/τος ΚΟΗ που χρησιμοποιείται για την τιτλοδότηση του δείγματος καταγράφεται.

#### 4.5.3.3 Υπολογισμός Αριθμού Οξύτητας - Αποτελέσματα

Για τον υπολογισμό του αριθμού οξύτητας δίνεται από την μέθοδο EN 141040 η εξής σχέση:

$$\text{Αριθμός οξύτητας} = \frac{M_{\text{ΚΟΗ}} \times V_{\text{ΚΟΗ}} \times C_{\text{ΚΟΗ}}}{m_{\text{δείγματος}}} \left( \frac{\text{mg ΚΟΗ}}{\text{g δείγματος}} \right)$$

Όπου:

$m_{\text{δείγματος}}$  το βάρος του δείγματος βιοντήζελ σε g.

$V_{\text{KOH}}$ : ο όγκος του δια/τος KOH που χρησιμοποιήθηκε για την εξουδετέρωση του δείγματος μείον τον όγκο του δια/τος KOH που χρησιμοποιήθηκε για την εξουδετέρωση του τυφλού δια/τος του καθαρού διαλύτη σε mL.

$C_{\text{KOH}}$ : η συγκέντρωση (ή κανονικότητα) του δ/τος KOH που είναι ίση με 0,1 mol/L.

$M_{\text{rKOH}}$ : το μοριακό βάρος του υδροξειδίου του καλίου που είναι ίσο με 56.1 g/mol.

Υπολογίζονται λοιπόν τα αποτελέσματα του αριθμού οξύτητας των δειγμάτων και παρατίθενται συνολικά στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 15: Αποτελέσματα Αριθμού Οξύτητας εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.

A/A δείγματος	Είδος ελαίου	Αριθμός οξύτητας (mg KOH/g)	Αναπαραγωγιμότητα (mg KOH/g)
1	Βαμβακέλαιο	0,393	±0,006
2	Ηλιέλαιο	0,493	
3	Πυρηνέλαιο	0,784	
4	Βαμβακέλαιο	0,449	
5	Ηλιέλαιο	0,505	
6	Αραβοσιτέλαιο	0,783	
7	Σησαμέλαιο	0,504	
8	Σογιέλαιο	0,560	
9	Κραμβέλαιο	0,449	
10	Φοινικέλαιο	0,614	
11	Κραμβέλαιο	0,672	
12	Βαμβακέλαιο	0,504	
13	Ηλιέλαιο	0,560	
14	Σησαμέλαιο	0,614	
15	Σογιέλαιο	0,617	
16	Αραβοσιτέλαιο	0,729	

Το ανώτατο όριο, που δίνεται από το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214 για το βιοντήζελ είναι 0,50 mg KOH/g. Μόνο 4 δείγματα έχουν τιμές αριθμού οξύτητας κάτω από το όριο αυτό. Τα υπόλοιπα δείγματα έχουν αριθμούς οξύτητας που κυμαίνονται μεταξύ 0,504 μέχρι 0,784 mg KOH/g. Δεν θεωρείται ότι οι αριθμοί οξύτητας αυτοί επηρεάζουν την περαιτέρω μελέτη των δειγμάτων.

#### 4.5.4 Οξειδωτική σταθερότητα

##### 4.5.4.1 Εξοπλισμός

Για την μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ χρησιμοποιείται η συσκευή PetroOXY της Petrotest.

##### 4.5.4.2 Διαδικασία μέτρησης

5 ml του δείγματος τοποθετούνται στο εσωτερικό της συσκευής, σφραγίζονται και ξεκινάει η διεργασία της μέτρησης, σύμφωνα με την μέθοδο για βιοντήζελ (πίεση 700 kPa και θερμοκρασία 140°C). Η συσκευή ξεκινά μία σειρά από διαδοχικές διεργασίες (filling και purging), όπου γεμίζει και αδειάζει με οξυγόνο. Τέλος, η πίεση φτάνει στην ζητούμενη και ακολουθεί η θέρμανση στους 140°C. Η πίεση παρακολουθείται συνεχώς, μέχρι να πέσει από το μέγιστο ύψος της, καθώς, όπως προαναφέρθηκε η κατανάλωση οξυγόνου, κατά την διαδικασία της οξείδωσης, οδηγεί στην απώλεια πίεσης. Μόλις η πτώση πίεσης ξεπεράσει το 10% της μέγιστης τιμής, τότε η ανάλυση τερματίζεται και ο χρόνος που έχει παρέλθει, συνιστά ουσιαστικά την οξειδωτική σταθερότητα του δείγματος και καταγράφεται ως Χρόνος Επαγωγής. σε λεπτά.

##### 4.5.4.3 Αποτελέσματα Οξειδωτικής Σταθερότητας δειγμάτων βιοντήζελ

Δεν πραγματοποιείται μέτρηση όλων των δειγμάτων βιοντήζελ που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, καθώς από την παρασκευή των δειγμάτων με αύξοντα αριθμό 1 έως 8, μέχρι την ημερομηνία που ήταν δυνατή η ανάλυση τους, πέρασε διάστημα μεγαλύτερο των 2 μηνών και θεωρήθηκε ότι, όπως είναι φυσιολογικό, θα έχει επέλθει σίγουρα οξείδωση τους έως έναν βαθμό. Μετρήθηκε μόνο το δείγμα βιοντήζελ από ηλιέλαιο 2.

Από τις μελέτες που αναφέρθηκαν παραπάνω προέκυψε ότι χρόνος επαγωγής κοντά στα 20 min στο PetroOXY ισοδυναμεί με χρόνο 8 h = 480 min στο Rancimat που είναι και κατώτατο όριο της ευρωπαϊκής προδιαγραφής για το βιοντήζελ. (Araujo, και συν., 2011) (Neuman, Jebens, & Wierzbicki, 2018) Συγκεκριμένα προέκυψε και μία σχέση γραμμικής συσχέτισης των χρόνων επαγωγής στο PetroOXY και στο Rancimat για δείγματα βιοντήζελ χωρίς την προσθήκη αντιοξειδωτικών προσθέτων. Η σχέση αυτή είναι η εξής:

$$\text{Rancimat (min)} = 31.89 \times \text{PetroOXY (min)} - 214.65$$

Τα αποτελέσματα για τα δείγματα που όντως μετρήθηκαν παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα σε λεπτά για τις μετρήσεις στο PetroOXY (μετατροπή δευτερολέπτων στο κλάσμα του λεπτού που αντιστοιχούν). Στην επόμενη στήλη του ίδιου πίνακα βρίσκονται τα αντίστοιχα λεπτά για την μέθοδο Rancimat που προέκυψαν με χρήση της παραπάνω σχέσης ώστε να μπορεί να γίνει η σύγκριση αναφορικά με την προδιαγραφή. Στην τελευταία στήλη παρατίθεται η αναπαραγωγιμότητα του χρόνου στο PetroOXY αν θεωρηθεί ίσο με το μέγιστο που αναφέρεται στις μελέτες της βιβλιογραφίας, δηλαδή 8 %.

Πίνακας 16: Αποτελέσματα Οξειδωτικής σταθερότητας εργαστηριακών δειγμάτων Βιοντήζελ.

A/A δείγματος	Είδος ελαίου	Οξειδωτική σταθερότητα PetroOXY(min)	Οξειδωτική σταθερότητα Rancimat (min) (υπολογιστικά)	Αναπαραγωγιμότητα ( $\pm$ min)
2	Ηλιέλαιο	10,28	113	0,82
10	Φοινικέλαιο	35,60	921	2,85
11	Κραμβέλαιο	23,80	544	1,90
12	Βαμβακέλαιο	20,57	441	1,65
13	Ηλιέλαιο	12,68	190	1,01
14	Σησαμέλαιο	18,82	385	1,51
15	Σογιέλαιο	20,92	452	1,67
16	Αραβοσιτέλαιο	17,25	335	1,38

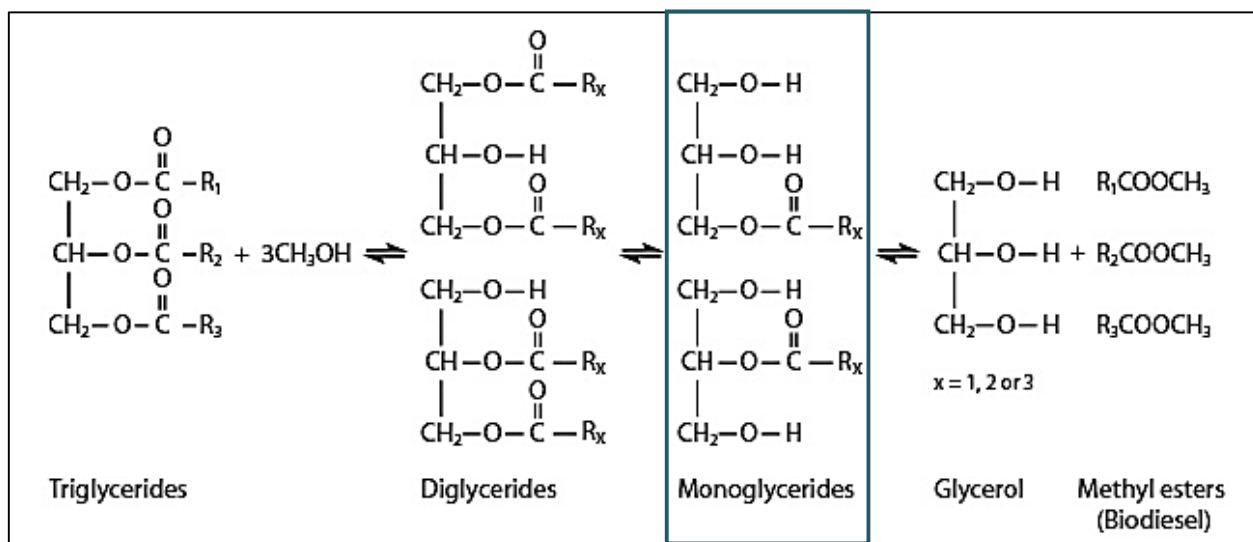
Όπως προαναφέρθηκε η προδιαγραφή του ευρωπαϊκού προτύπου για το βιοντήζελ με χρήση της μεθόδου Rancimat δίνει ως ελάχιστο χρόνο επαγωγής τις 8 h = 480 min. Προκύπτει, λοιπόν, ότι 2 μόνο δείγματα έχουν χρόνο επαγωγής μεγαλύτερο από το όριο της προδιαγραφής (φοινικέλαιο 10 και κραμβέλαιο 11), ενώ τα άλλα δείγματα έχουν χρόνους επαγωγής στο Rancimat από 335 min έως 452 min και στο PetroOXY από 17,25 min μέχρι 20,92 min, με εξαίρεση τα δείγματα των ηλιελαιών, τα οποία εμφάνισαν εξαιρετικά χαμηλούς χρόνους επαγωγής (113 και 190 min στο Rancimat και 10,28 min και 12,68 min στο PetroOXY). Ήταν αναμενόμενο και με βάση τις βιβλιογραφικές αναφορές αλλά και με βάση τις συγκεντρώσεις των μεθυλεστέρων των δειγμάτων, τα δείγματα βιοντήζελ του ηλιελαιού να εμφανίζουν χαμηλή οξειδωτική

σταθερότητα καθώς εμφανίζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε ακόρεστους μεθυλεστέρες από τα υπόλοιπα δείγματα. Επίσης αναμενόμενο να εμφανίσει την μεγαλύτερη οξειδωτική σταθερότητα ήταν το δείγμα βιοντήζελ του φοινικελαίου λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε κορεσμένους μεθυλεστέρες. Γενικότερα δεν αναμενόταν να δείγματα που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά να εμφανίσουν οξειδωτική σταθερότητα που να ικανοποιεί τις ευρωπαϊκές προδιαγραφές, οι οποίες είναι και αυστηρότερες από τις αντίστοιχες των Η.Π.Α, καθώς τα δείγματα δεν περιείχαν αντιοξειδωτικά πρόσθετα τα οποία υπάρχουν συνήθως στα εμπορικά βιοντήζελ. Η μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας έγινε συμπληρωτικά ως μελέτη των ιδιοτήτων των δειγμάτων και δεν θεωρείται ότι επηρεάζει την μετέπειτα χρωματογραφική ανάλυση των εν λόγω δειγμάτων.

## Κεφάλαιο 5: Μονογλυκερίδια στο Βιοντήζελ

### 5.1 Παρουσία Μονογλυκεριδίων στο Βιοντήζελ και Επιπτώσεις.

Η διεργασία μετεστεροποίησης ελαίων, που πραγματοποιείται για την παραγωγή βιοντήζελ, όπως προαναφέρθηκε, είναι η αντίδραση τριών σταδίων μεταξύ τριγλυκεριδίων και αλκοόλης (κυρίως μεθανόλης), για την παραγωγή μίγματος μεθυλεστέρων, παρουσία καταλύτη. Η αντίδραση αυτή έχει αρκετά υψηλή απόδοση, όπως αναφέρεται λεπτομερώς στο [Κεφάλαιο 2: Παραγωγή Βιοντήζελ](#), αλλά πάντα υπάρχει το ενδεχόμενο στο τελικό μίγμα, ακόμα και μετά τον διαχωρισμό και καθαρισμό του παραγόμενου βιοντήζελ, να υπάρχουν τριγλυκερίδια, που δεν έχουν αντιδράσει καθόλου ή έχουν αντιδράσει μερικώς. Στην τελευταία περίπτωση, αν τα τριγλυκερίδια έχουν αντιδράσει αρχικά με ένα μόριο μεθανόλης, παράγεται ένα διγλυκερίδιο. Πρόκειται για ένα μόριο γλυκερίνης, το οποίο έχει συνδεδεμένα στο μόριο του δύο και όχι τρία λιπαρά οξέα, καθώς το ένα έχει αποσπαστεί κατά την αντίδραση και έχει μετατραπεί σε μεθυλεστέρα. Αν το διγλυκερίδιο στην συνέχεια αντιδράσει με άλλο ένα μόριο μεθανόλης, θα παραχθεί με την ίδια διεργασία ένα μονογλυκερίδιο. Πρόκειται για ένα μόριο γλυκερίνης συνδεδεμένο μόνο με ένα μόριο λιπαρού οξέος. Παράδειγμα δομής μονογλυκεριδίου φαίνεται στην παρακάτω εικόνα, όπου απεικονίζονται και τα τρία στάδια της μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων με την χρήση μεθανόλης.



Εικόνα 20: Απεικόνιση των τριών σταδίων της μετεστεροποίησης τριγλυκεριδίων με μεθανόλη.

Η παρουσία τριγλυκεριδίων, διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων στο καύσιμο μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά προβλήματα του κινητήρα όπως αποθέσεις, έμφραξη φίλτρων και εκπομπές επικίνδυνων αερίων. Συγκεκριμένα, οι μακροπρόθεσμες δοκιμές



σε κινητήρες έδειξαν ότι η παρουσία τριγλυκεριδίων και μερικών γλυκεριδίων (μονό και δί) στο καύσιμο, προκαλεί σοβαρά προβλήματα, καθώς επέρχεται σχηματισμός εναποθέσεων κινητήρα. ανθρακοποίηση στο ακροφύσιο έγχυσης, στο έμβολο και στις βαλβίδες καθώς και σχηματισμός λάσπης στο σύστημα λίπανσης. Η ατελής καύση των γλυκεριδίων οδηγεί επίσης στο σχηματισμό και την εκπομπή επικίνδυνων ακρολεϊνών, που προέρχονται από τη γλυκερόλη. (Plank & Lorbeer, 1992) Για τους λόγους αυτούς απαιτείται συνεχής ποιοτικός έλεγχος του συγκεκριμένου βιοκαυσίμου.

Η ανίχνευση των εν λόγω ενώσεων γίνεται μέσω αέριας χρωματογραφίας. Οι βασικές αρχές της αέριας χρωματογραφικής ανάλυσης αναφέρονται στο Παράρτημα ΣΤ – Αρχές Μεθόδων Ανάλυσης, καθώς η ίδια μέθοδος χρησιμοποιείται για την ανάλυση του βιοντήζελ ως προς το ποσοστό των μεθυλεστέρων που περιέχει. (Plank & Lorbeer, 1992)

## 5.2 Χρωματογραφική ανάλυση εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ

Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 1.4 Σκοπός διπλωματικής εργασίας, σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη των χρωματογραφημάτων βιοντήζελ διαφορετικών πρώτων υλών και συγκεκριμένα η μελέτη και αναγνώριση των κορυφών των μονογλυκεριδίων, καθώς και η μελέτη της επιρροής της επιλογής των κορυφών στο τελικό ποσοτικό αποτέλεσμα της ανάλυσης. Εφόσον, λοιπόν, τα δείγματα παρασκευάστηκαν εργαστηριακά (Κεφάλαιο 2: Παραγωγή Βιοντήζελ) και αξιολογήθηκαν, ως προς την ποιότητα τους (περιεκτικότητα μεθυλεστέρων – Κεφάλαιο 3: Σύσταση ελαίων και παραχθέντος Βιοντήζελ) και τις ιδιότητες τους (Κεφάλαιο 4: Ιδιότητες, Προδιαγραφές και Πρότυποι Μέθοδοι Ανάλυσης), διαπιστώθηκε ότι προσομοιάζουν σε επαρκή βαθμό το βιοντήζελ που κυκλοφορεί στο εμπόριο και χρησιμοποιείται σε κινητήρες. Έτσι, χρησιμοποιήθηκαν για τον βασικό σκοπό της παρούσας εργασίας. Τα δείγματα αναλύονται στον αέριο χρωματογράφο σύμφωνα με την μέθοδο EN 14105 (2003), ώστε να γίνει μελέτη των χρωματογραφημάτων τους και ο ποσοτικός προσδιορισμός των μονό, δι και τριγλυκεριδίων καθώς και την γλυκερίνης.

### 5.2.1 Εξοπλισμός

- Αέριος χρωματογράφος: GC-2010 Plus High-end GC της Shimadzu με αυτόματο δειγματολήπτη.

- Γυάλινα φιαλίδια με καπάκια των 10 mL
- 3 Μικροσύριγγες των 100  $\mu$ L
- Πιπέτα των 8 mL και πουάρ

### 5.2.2 Πειραματική διεργασία ανάλυσης

#### ➤ Εσωτερικά Πρότυπα - Σιλιανοποιητής

Τα δύο εσωτερικά πρότυπα που χρησιμοποιούνται είναι η 1,2,4 βουτανοτριόλη (εσωτ. πρότυπο 1) και η τρικαπρίνη (εσωτ. πρότυπο 2). Τα διαλύματα των δύο αυτών εσωτερικών προτύπων παρέχονται έτοιμα διαλυμένα σε πυριδίνη, με την συγκέντρωση του εσωτ. προτύπου 1 στο 1 mg/mL και αυτήν του εσωτ. προτύπου 2 στα 8 mg/mL. Ο σιλιανοποιητής, όπως ονομάζεται το MSTFA, που χρησιμοποιείται για την αντίδραση σιλιανοποίησης (Παράρτημα ΣΤ), παρέχεται επίσης έτοιμος. Οι ουσίες αυτές αποθηκεύονται στην κατάψυξη, ώστε να μην εξατμιστεί κάποιο από τα συστατικά τους, με αποτέλεσμα να μεταβληθεί η συγκέντρωσή τους.

#### ➤ Προετοιμασία δείγματος – Σιλιανοποίηση

Από το εκάστοτε δείγμα βιοντήζελ, που έχει παραχθεί στο εργαστήριο, ζυγίζεται μία ποσότητα, όσο το δυνατόν πιο κοντά στα 100 mg, και τοποθετείται στο εσωτερικό γυάλινο φιαλίδιο χωρητικότητας 10 mL. Στην συνέχεια, χρησιμοποιούνται τρεις διαφορετικές μικροσύριγγες των 100  $\mu$ L, για τα δύο εσωτερικά πρότυπα και το MSTFA. Με την πρώτη σύριγγα λαμβάνονται και προστίθενται στο φιαλίδιο με το βιοντήζελ 80  $\mu$ L από το διάλυμα του εσωτ. προτύπου 1, με την δεύτερη 100  $\mu$ L από το διάλυμα του εσωτ. προτύπου 2 και τέλος με την τρίτη 100  $\mu$ L του MSTFA. Το μίγμα στην συνέχεια ανακινείται έντονα και αφήνεται να αντιδράσει για χρονικό διάστημα 20 λεπτών (με κλειστό καπάκι). Στην συνέχεια, προστίθενται στο σιλιανοποιημένο πλέον μίγμα 8 mL επτανίου με την χρήση πιπέτας και πουάρ. Τέλος, λαμβάνεται ποσότητα δείγματος και τοποθετείται σε ειδικό φιαλίδιο, το οποίο και τοποθετείται έπειτα στις θέσεις του αυτόματου δειγματολήπτη του χρωματογράφου.

#### ➤ Εκκίνηση χρωματογραφικής ανάλυσης

Αρχικά ανοίγει η παροχή των αερίων, που χρησιμοποιούνται από τον χρωματογράφο και έπειτα γίνεται εκκίνηση του λογισμικού και της συσκευής. Εισάγεται στο λογισμικό η μέθοδος EN 14105 (2003), μεταφέρονται οι συνθήκες στον χρωματογράφο

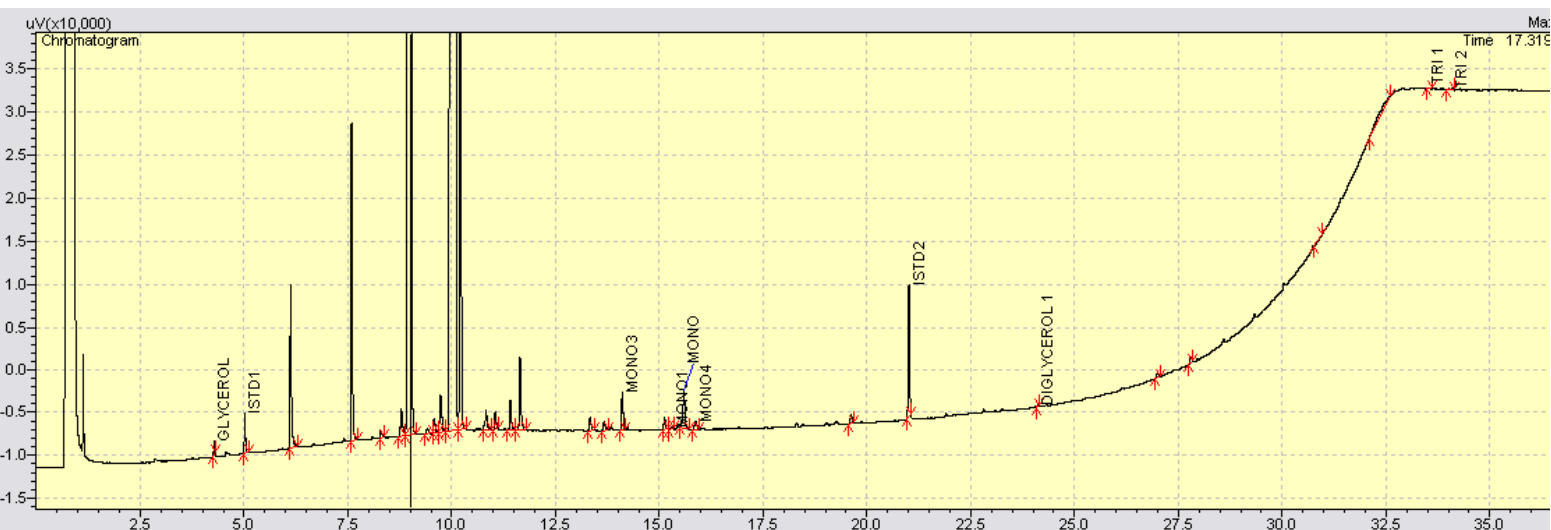
και αναμένεται να φτάσουν οι ενδείξεις τις απαιτούμενες. Το δείγμα καταχωρείται στο λογισμικό (όνομα, θέση στον δειγματολήπτη) και έπειτα γίνεται εκκίνηση της διεργασίας της ανάλυσης. Ο δειγματολήπτης καθαρίζεται αυτόματα με επτάνιο πριν από κάθε λήψη δείγματος.

### 5.3 Αποτελέσματα χρωματογραφικής ανάλυσης

Γράφημα 1: Συνολικό χρωματογράφημα δείγματος βιοντήζελ κραιμβελαιίου (9).



Γράφημα 2: Συνολικό χρωματογράφημα δείγματος βιοντήζελ φοινικελαιίου (10)



Τα δείγματα βιοντήζελ, που μελετήθηκαν στον χρωματογράφο, ήταν τα δείγματα με αύξοντες αριθμούς 3 και 5-16. Θεωρήθηκε ότι δεν ήταν απαραίτητο να αναλυθούν χρωματογραφικά τα δείγματα 1,2 και 4 καθώς ήταν από πρώτες ύλες από τις οποίες υπήρχαν ήδη άλλα δείγματα παρασκευασμένα πιο πρόσφατα (ηλιέλαιο και

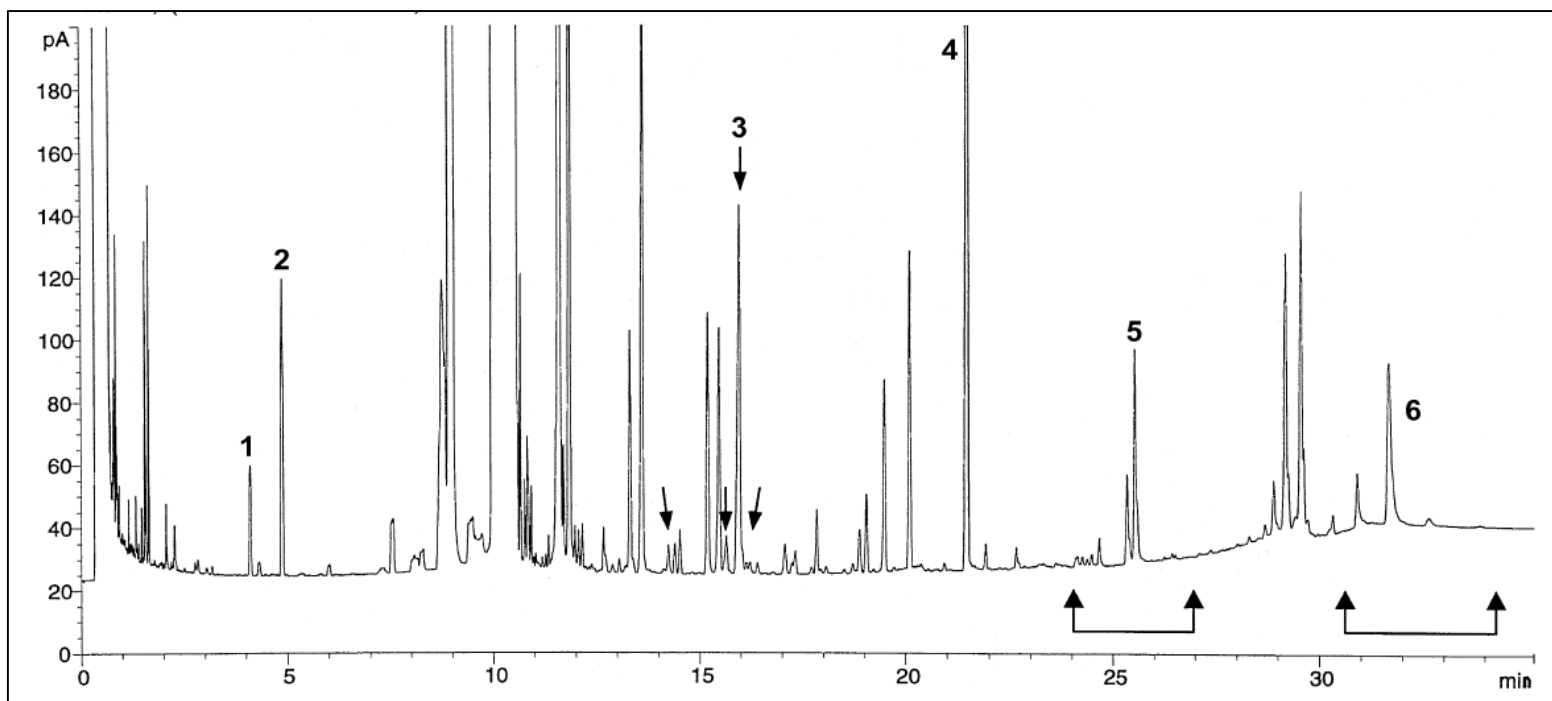
βαμβακέλαιο) και όπως έχει αναφερθεί ήταν πιο πολύ δοκιμαστικά δείγματα, οπότε προτιμήθηκε να αναλυθούν τα πιο πρόσφατα παρασκευασμένα δείγματα.

Μετά το τέλος της χρωματογραφικής ανάλυσης, προκύπτει από το λογισμικό του χρωματογράφου ένα χρωματογράφημα, όπως αυτό φαίνεται στα γραφήματα 1 και 2. Σε αυτό πρέπει να αναγνωριστούν χειροκίνητα οι κορυφές των ζητούμενων ουσιών έτσι ώστε το λογισμικό να υπολογίσει το εμβαδόν τους. Η τιμή του εμβαδού που δίνεται από το λογισμικό εισάγεται σε αρχείο excel, στο οποίο έχει γίνει η βαθμονόμηση και έχουν δημιουργηθεί οι απαραίτητες σχέσεις, ώστε να προκύψει ως αποτέλεσμα η περιεκτικότητα % κατά βάρος της κάθε ουσίας.

### 5.3.1 Κορυφές Εσωτερικών Προτύπων και Γλυκερίνης

Οι κορυφές των δύο εσωτερικών προτύπων είναι αρκετά εύκολο να αναγνωριστούν σε όλα τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων. Το εσωτ. πρότυπο 2, η τρικαπρίνη, σύμφωνα με το χρωματογράφημα του βιοντήζελ κραμβελαίου, που δίνεται από την μέθοδο (Γράφημα 3), είναι η κορυφή με τον αριθμό 4 και φαίνεται ότι είναι κοντά στο 20° λεπτό της ανάλυσης. Αν γίνει η σύγκριση με τα χρωματογραφήματα του κραμβελαίου και του φοινικελαίου (Γραφήματα 1 και 2), που λήφθηκαν από την εργαστηριακή ανάλυση, θα διαπιστωθεί ότι η κορυφή αυτή είναι εμφανής και διακριτή στο ίδιο χρονικό σημείο και στα δύο (κορυφή του ISTD 2). Κοντά σε αυτό το χρονικό σημείο, όπως φαίνεται στα γραφήματα, δεν υπάρχουν άλλες κορυφές ανάλογου μεγέθους για αρκετά μεγάλο χρονικό εύρος, συνεπώς δεν υπάρχει αμφιβολία, ως προς την ταυτοποίηση την εν λόγω κορυφής. Στο παράρτημα φαίνονται και τα υπόλοιπα χρωματογραφήματα των δειγμάτων και είναι σε όλα διακριτή η κορυφή του εσωτ. προτύπου 2 (ISTD 2). Η κορυφή αυτή εισάγεται χειροκίνητα σε όλα τα χρωματογραφήματα και το εμβαδόν της, που δίνεται από το λογισμικό, για την κάθε ανάλυση, εισάγεται στο αντίστοιχο αρχείο excel, ώστε να ποσοτικοποιηθούν τα αποτελέσματα των γλυκεριδίων. Οι χρόνοι, στους οποίους εμφανίζεται η κορυφή της τρικαπρίνης, δίνονται από το λογισμικό κυμαίνονται σε εύρος από 20,936 min έως 21,113 min. Οι χρόνοι αυτοί συμπίπτουν επαρκώς με το χρωματογράφημα της πρότυπης μεθόδου, από όπου φαίνεται η κορυφή της τρικαπρίνης να είναι μεταξύ 20 – 22 min. Δεν είναι δυνατή η απόλυτη ταύτιση των κορυφών, προφανώς, καθώς όσο παρόμοιες και να είναι οι συνθήκες και ο εξοπλισμός, πάντα μπορεί να υπάρχουν μικρές διαφορές μεταξύ των χρόνων έκλουσης.

Γράφημα 3: Χρωματογράφημα βιοντήζελ από κραμβέλαιο της πρότυπης μεθόδου EN 14105 (2003). 1: γλυκερίνη, 2: βουτανοτριόλη (εσωτ. πρότυπο 1), 3: μονογλυκερίδια, 4: τρικαπρίνη (εσωτ. πρότυπο 2), 5: διγλυκερίδια, 6: τριγλυκερίδια.

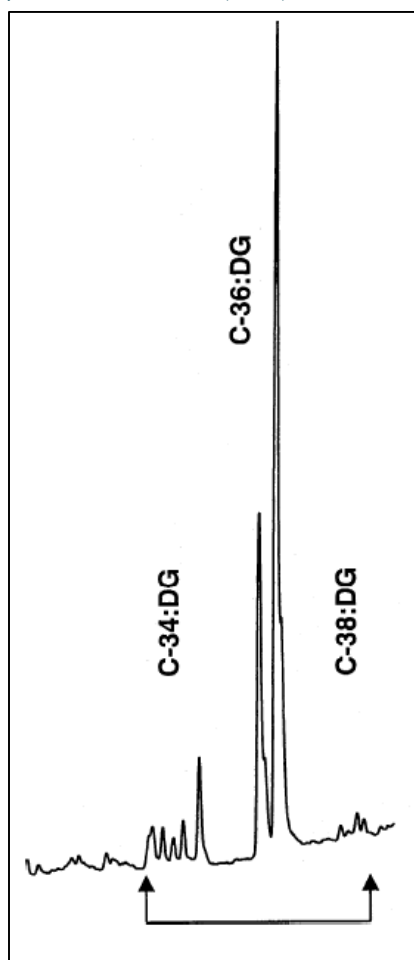


Η κορυφή του εσωτ. προτύπου 1, της βουτανοτριόλης, είναι επίσης αρκετά διακριτή και αναγνωρίσιμη, αλλά εμφανίζει μία ιδιαιτερότητα σε σχέση με την κορυφή της τρικαπρίνης, καθώς αρκετά κοντά της εμφανίζεται η κορυφή της γλυκερίνης των δειγμάτων. Όπως φαίνεται από το χρωματογράφημα της πρότυπης μεθόδου, στον άξονα του χρόνου, πρώτα εμφανίζεται η κορυφή της γλυκερίνης (κορυφή 1 του γραφήματος 3) και έπειτα η κορυφή της βουτανοτριόλης (κορυφή 2 του γραφήματος 3). Και οι δύο αυτές κορυφές φαίνεται να εμφανίζονται μεταξύ 4<sup>ου</sup> και 5<sup>ου</sup> λεπτού της ανάλυσης στο χρωματογράφημα. Στα χρωματογραφήματα των εργαστηριακών δειγμάτων είναι εύκολο να εντοπιστούν οι δύο αυτές κορυφές, στο χρονικό αυτό διάστημα. Είναι και οι δύο σημειωμένες στα γραφήματα 1 και 2, που φαίνονται εδώ, και στα γραφήματα του παραρτήματος. Πέραν των δύο αυτών κορυφών, στο εν λόγω χρονικό διάστημα, δεν εμφανίζονται άλλες κορυφές τέτοιου μεγέθους, συνεπώς από τις δύο διαδοχικές κορυφές, που διακρίνονται στα γραφήματα, η πρώτη θεωρείται η κορυφή της γλυκερίνης και η δεύτερη η κορυφή του εσωτ. προτύπου 1, της βουτανοτριόλης. Για περαιτέρω διερεύνηση, ώστε να υπάρξει διασταύρωση μεταξύ των κορυφών σε όλα τα γραφήματα, συγκρίνονται οι χρόνοι έκλουσης και των δύο κορυφών. Για την πρώτη κορυφή, αυτήν που αντιστοιχίζεται στην γλυκερίνη, οι χρόνοι έκλουσης σε όλα τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων κυμαίνονται μεταξύ 4,292 min και 4,329 min και για την δεύτερη κορυφή, που αντιστοιχίζεται στην βουτανοτριόλη,

οι χρόνοι κυμαίνονται μεταξύ 4,975 min και 5,070 min. Οι χρόνοι αυτοί φαίνεται να εμφανίζουν πολύ καλή συμφωνία με τους χρόνους του χρωματογραφήματος της πρότυπης μεθόδου. Επίσης, το εύρος των χρόνων για κάθε κορυφή είναι πολύ μικρό για όλα τα δείγματα και στις δύο περιπτώσεις, οπότε οι δύο αυτές κορυφές ταυτοποιούνται επίσης χωρίς αμφιβολίες. Τα εμβαδά των κορυφών του εσωτ. προτύπου 1 εισάγονται στα αρχεία excel μαζί με τα αντίστοιχα εμβαδά των κορυφών της γλυκερίνης και με χρήση των σχέσεων, που έχουν προκύψει από την βαθμονόμηση, εξάγονται για κάθε δείγμα η περιεκτικότητα του σε ελεύθερη γλυκερίνη.

### 5.3.2 Κορυφές Διγλυκεριδίων και Τριγλυκεριδίων

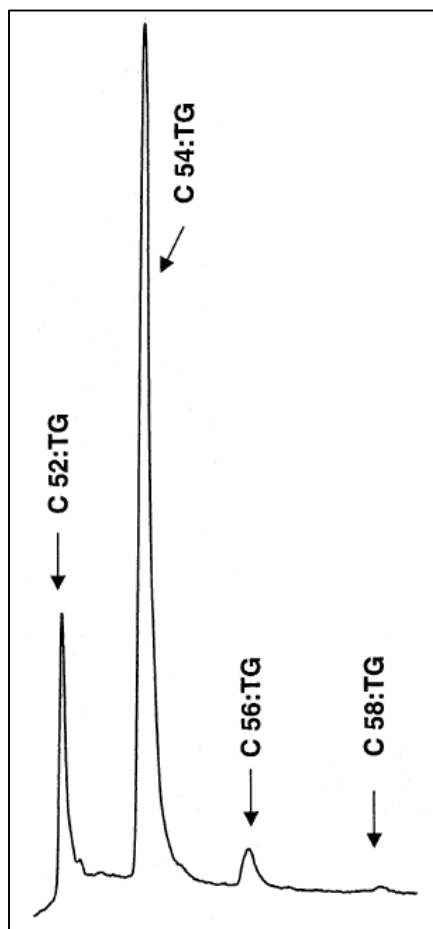
Γράφημα 4: Μεγέθυνση περιοχής κορυφών διγλυκεριδίων του χρωματογραφήματος βιοντήζελ δείγματος κραμβελιού της πρότυπης μεθόδου EN 14105 (2003).



Οι κορυφές των διγλυκεριδίων φαίνεται να εμφανίζονται στο χρωματογράφημα της πρότυπης μεθόδου σε ένα χρονικό διάστημα από το 24° λεπτό της ανάλυσης μέχρι το 27° . Οι κορυφές αυτές φαίνονται πιο συγκεκριμένα από τα συμπληρωματικά γραφήματα, που δίνονται από την μέθοδο, όπου εμφανίζεται η περιοχή των διγλυκεριδίων, που επισημαίνεται στο γράφημα 3 σε μεγέθυνση (Γράφημα 4).

Τα τριγλυκερίδια εμφανίζουν χρόνους έκλουσης, όπως φαίνεται στο γράφημα της μεθόδου, μεγαλύτερους των 30 min. Δίνεται ένα χρονικό εύρος από 30 μέχρι 35 min περίπου στο οποίο φαίνεται μία ομάδα κορυφών. Όπως και με τα διγλυκερίδια, η ομάδα αυτή δίνεται από την μέθοδο σε μεγέθυνση, για την ευκολότερη αναγνώριση και ταυτοποίηση των κορυφών (Γράφημα 5).

Γράφημα 5: Μεγέθυνση περιοχής κορυφών τριγλυκεριδίων του χρωματογραφήματος βιοντήζελ δείγματος κραμβελαίου της πρότυπης μεθόδου EN 14105 (2003).



Σε όλα τα χρωματογραφήματα των εργαστηριακών δειγμάτων, που εμφανίζονται στο παράρτημα, καθώς και σε αυτά, που ενδεικτικά παρουσιάζονται στο κεφάλαιο αυτό, δεν εμφανίστηκαν στα χρονικά αυτά σημεία κορυφές αρκετά σημαντικού μεγέθους. Συγκεκριμένα από την κορυφή του εσωτ. προτύπου 2 και έπειτα δεν εμφανίζονται διακριτές κορυφές. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι οι περιεκτικότητες των δειγμάτων σε διγλυκερίδια και τριγλυκερίδια είναι πολύ μικρές και πρακτικά αμελητέες. Αυτό συμφωνεί με τις περιεκτικότητες που παρουσιάζουν τα δείγματα σε εστέρες (Κεφάλαιο 3: Σύσταση ελαίων και παραχθέντος Βιοντήζελ), οι οποίες είναι ικανοποιητικά υψηλές και δείχνουν ότι η αντίδραση της μετεστεροποίησης προχώρησε ικανοποιητικά. Παρόλα αυτά, έγινε προσπάθεια εύρεσης των εν λόγω κορυφών σε πολύ μεγάλη μεγέθυνση των χρωματογραφήματων. Επισημάνθηκαν στο λογισμικό του χρωματογράφου κορυφές που φαινόταν να μοιάζουν με τις κορυφές που δίνονται από την μέθοδο. Στην περιοχή όπου αναμένονται οι κορυφές των τριγλυκεριδίων, η οποία είναι αμέσως μετά την καμπύλη που εμφανίζεται στην γραμμή βάσης, δεν εμφανίζονται κορυφές ακόμα και σε πολύ μεγάλη μεγέθυνση του γραφήματος στο λογισμικό, όμως και πάλι έγινε προσπάθεια επισήμανσης κάποιων, έστω τυπικά. Τα εμβαδά τους αθροίστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν στα αρχεία excel, όπου μέσω των σχέσεων βαθμονόμησης και των εμβαδών των κορυφών του εσωτ. προτύπου 2 προέκυψαν οι περιεκτικότητες % κ.β των δειγμάτων σε διγλυκερίδια και τριγλυκερίδια.

### 5.3.3 Περιεκτικότητες Γλυκερίνης, Διγλυκεριδίων και Τριγλυκεριδίων

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, μετά την ταυτοποίηση των κορυφών των δύο εσωτερικών προτύπων και των ομάδων κορυφών των διγλυκεριδίων και τριγλυκεριδίων, τα δεδομένα σε μονάδες επιφάνειας, που παρέχονται από το λογισμικό του χρωματογράφου, επεξεργάζονται σε αρχεία excel και προκύπτουν οι τελικές περιεκτικότητες των δειγμάτων στις ουσίες αυτές. Τα αποτελέσματα φαίνονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 17: Αποτελέσματα περιεκτικότητας ελεύθερης Γλυκερίνης εργαστηριακών δειγμάτων Βιοντήζελ.

A/A δείγματος	Είδος ελαίου	Γλυκερίνη (% κ.β)	Αναπαραγωγιμότητα (±% κ.β)
3	Πυρηγέλαιο	0,020	0,015
5	Ηλιέλαιο	0,015	0,012
6	Αραβοσιτέλαιο	0,016	0,013
7	Σησαμέλαιο	0,019	0,014
8	Σογιέλαιο	0,049	0,032
9	Κραμβέλαιο	0,046	0,031
10	Φοινικέλαιο	0,018	0,014
11	Κραμβέλαιο	0,033	0,023
12	Βαμβακέλαιο	0,045	0,030
13	Ηλιέλαιο	0,068	0,044
14	Σησαμέλαιο	0,046	0,031
15	Σογιέλαιο	0,067	0,043
16	Αραβοσιτέλαιο	0,065	0,042



Πίνακας 18: Αποτελέσματα περιεκτικότητας Διγλυκεριδίων εργαστηριακών δειγμάτων Βιοντήζελ.

A/A δείγματος	Είδος ελαίου	Διγλυκερίδια (% κ.β)	Αναπαραγωγιμότητα (±% κ.β)
3	Πυρηνέλαιο	0,107	0,046
5	Ηλιέλαιο	0,053	0,035
6	Αραβοσιτέλαιο	0,056	0,036
7	Σησαμέλαιο	0,045	0,034
8	Σογιέλαιο	0,038	0,032
9	Κραμβέλαιο	0,047	0,034
10	Φοινικέλαιο	0,028	0,030
11	Κραμβέλαιο	0,039	0,032
12	Βαμβακέλαιο	0,119	0,048
13	Ηλιέλαιο	0,057	0,036
14	Σησαμέλαιο	0,041	0,033
15	Σογιέλαιο	0,090	0,042
16	Αραβοσιτέλαιο	0,035	0,032

Πίνακας 19: Αποτελέσματα περιεκτικότητας Τριγλυκεριδίων εργαστηριακών δειγμάτων Βιοντήζελ.

A/A δείγματος	Είδος ελαίου	Τριγλυκερίδια (% κ.β)	Αναπαραγωγιμότητα (±% κ.β)
3	Πυρηνέλαιο	0,046	0,074
5	Ηλιέλαιο	0,012	0,067
6	Αραβοσιτέλαιο	0,016	0,067
7	Σησαμέλαιο	0,005	0,065
8	Σογιέλαιο	0,011	0,066
9	Κραμβέλαιο	0,019	0,068
10	Φοινικέλαιο	0,089	0,083
11	Κραμβέλαιο	0,011	0,066
12	Βαμβακέλαιο	0,028	0,070
13	Ηλιέλαιο	0,038	0,072
14	Σησαμέλαιο	0,033	0,071
15	Σογιέλαιο	0,042	0,073
16	Αραβοσιτέλαιο	0,074	0,080

Η αναπαραγωγικότητα και των τριών αναλύσεων δίνεται από την μέθοδο σύμφωνα με τον Πίνακα 20 όπου φαίνονται οι αναπαραγωγικότητες όλων των ουσιών που αναλύονται μέσω της μεθόδου.

Πίνακας 20: Αναπαραγωγικότητες αποτελεσμάτων πρότυπης μεθόδου EN 14105 (2003).

Ουσίες	Αναπαραγωγικότητα
Ελεύθερη Γλυκερίνη	$R = 0.5983 \times X + 0.003$
Μονογλυκερίδια	$R = 0.124 \times X + 0.133$
Διγλυκερίδια	$R = 0.192 \times X + 0.025$
Τριγλυκερίδια	$R = 0.2099 \times X + 0.0641$
Ολική Γλυκερίνη	$R = 0.4472 \times X - 0.01$

Το όριο του ευρωπαϊκού προτύπου EN 14214 για το βιοντήζελ όσον αφορά στην ελεύθερη γλυκερίνη είναι 0,02 %. Φαίνεται από τα αποτελέσματα του Πίνακας 17 ότι 8 στα 13 δείγματα βιοντήζελ είναι εκτός της συγκεκριμένης προδιαγραφής. Βέβαια αξίζει να σημειωθεί ότι η αναπαραγωγικότητα της μεθόδου είναι αρκετά μεγάλη (για τον λόγο αυτό και άλλαξε με την αλλαγή της μεθόδου το 2011). Η αυξημένη συγκέντρωση της γλυκερίνης στα δείγματα αυτά, ενδέχεται να οφείλεται σε μη επαρκή διαχωρισμό των προϊόντων της αντίδρασης μετεστεροποίησης, μετά το τέλος της. Θα μπορούσε να ακολουθηθεί διεργασία φυγοκέντρωσης, είτε διαδοχικές εκπλύσεις των δειγμάτων με απιονισμένο νερό, όπως προτείνεται από την βιβλιογραφία. Επίσης, οι διαφορές στις συγκεντρώσεις, που εμφανίζονται στα δείγματα, λόγω του ότι σε όλα εφαρμόστηκε η ίδια μέθοδος παραγωγής και καθαρισμού, ενδέχεται να οφείλονται σε διαφορές στους χρόνους αναμονής, κατά τον βαρυτικό διαχωρισμό στην διαχωριστική χοάνη. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις γλυκερίνης έχουν αρνητικές επιπτώσεις στον κινητήρα, κατά την χρήση του καυσίμου, και για αυτό έχει οριστεί η εν λόγω προδιαγραφή. Όσον αφορά όμως την μελέτη των χρωματογραφημάτων και τις κορυφές των μονογλυκεριδίων η συγκέντρωση της γλυκερίνης δεν φέρει αρνητικές επιπτώσεις.

Οι περιεκτικότητες των δι και τριγλυκεριδίων είναι σημαντικά χαμηλότερες από την προδιαγραφή του ευρωπαϊκού προτύπου, όπου δίνεται ως ανώτατο όριο το 0,20 %. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την παρατήρηση, όσον αφορά στην απόδοση της μετεστεροποίησης, που έγινε στην προηγούμενη παράγραφο, κατά την μελέτη των κορυφών των ομάδων αυτών. Οι συγκεντρώσεις τους φαίνονται πρακτικά αμελητέες

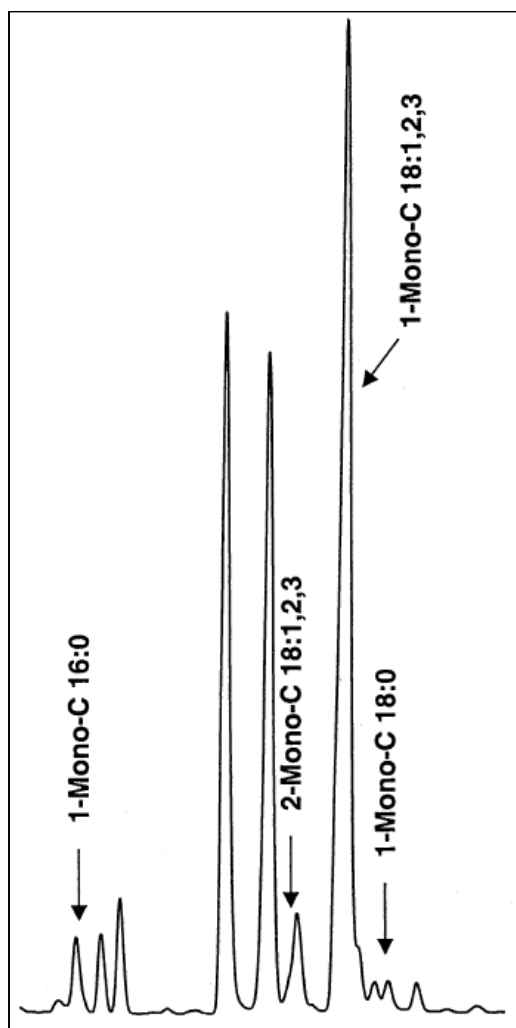
ως προς το σύνολο του δείγματος, όπως και οι κορυφές τους στο χρωματογράφημα είναι πρακτικά μη διακριτές, ειδικότερα εκείνες των τριγλυκεριδίων. Αυτό δείχνει ότι στο πρώτο στάδιο της αντίδρασης μετεστεροποίησης, όπου γίνεται η μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε διγλυκερίδια, η απόδοση ήταν πολύ υψηλή με αποτέλεσμα να μην παραμένουν στα δείγματα σχεδόν καθόλου τριγλυκερίδια που δεν έχουν αντιδράσει. Οι συγκεντρώσεις των διγλυκεριδίων φαίνονται λίγο μεγαλύτερες από εκείνες των τριγλυκεριδίων, αν και πάλι αρκετά μικρές, γεγονός που υποδηλώνει ότι το δεύτερο στάδιο της αντίδρασης μετεστεροποίησης είχε μεν αρκετά υψηλή απόδοση αλλά ελαφρώς χαμηλότερη από εκείνη του πρώτου σταδίου.

#### 5.3.4 Είδη Μονογλυκεριδίων που εμφανίζονται στην χρωματογραφική ανάλυση.

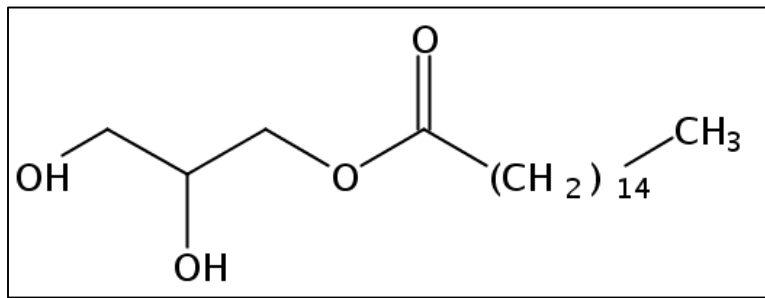
Οι κορυφές των μονογλυκεριδίων που επισημαίνονται από την πρότυπη μέθοδο είναι 4, όπως φαίνεται και στην μεγέθυνση του τμήματος των μονογλυκεριδίων που δίνεται

Γράφημα 6: Μεγέθυνση περιοχής κορυφών μονογλυκεριδίων του χρωματογραφήματος βιοντήζελ δείγματος κραμβελαίου της πρότυπης μεθόδου EN 14105 (2003).

από την μέθοδο (Γράφημα 6).

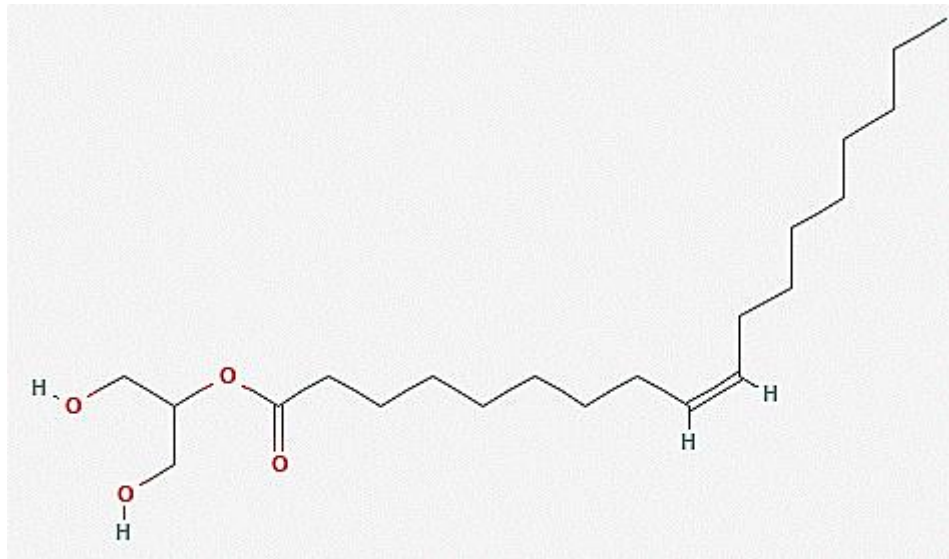


Αναλυτικά, η πρώτη κορυφή, που εμφανίζεται στον άξονα του χρόνου, είναι η κορυφή του μονογλυκεριδίου του παλμιτικού οξέος C16:0 ή αλλιώς 1-μονοπαλμιτίνη (1-Mono-C16:0 στο γράφημα 6). Πρόκειται για ένα μόριο γλυκερίνης, που έχει πάνω του δεσμευμένο ένα μόριο παλμιτικού οξέος. Η μονάδα στην ονομασία του αναφέρεται στο ότι το παλμιτικό οξύ είναι δεσμευμένο σε ένα από τα δύο άκρα του μορίου της γλυκερίνης και όχι στην κεντρική θέση. Απεικόνιση του μορίου της 1-μονοπαλμιτίνης φαίνεται στην Εικόνα 21. Η κορυφή αυτή δίνεται ότι είναι η πρώτη μίας ομάδας τριών κορυφών, που όπως φαίνεται, εμφανίζονται αμέσως πριν την επόμενη ομάδα κορυφών, που αφορά επίσης στα μονογλυκερίδια.



Εικόνα 21: 1-μονοπαλμιτίνη. (1-Mono C16:0)

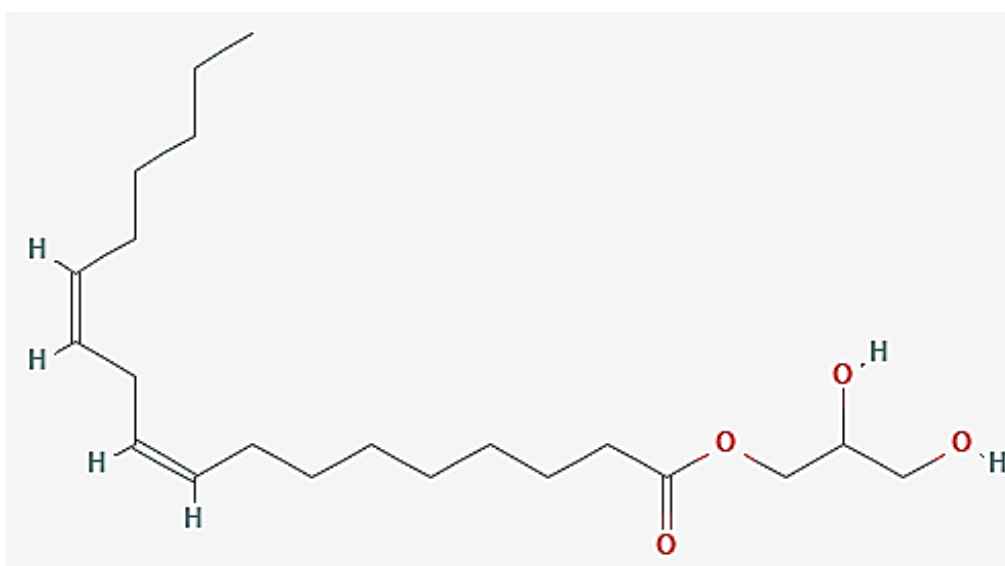
στην θέση των οξέων. Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στο 2-μονογλυκερίδιο των λιπαρών οξέων C18:1, C18:2 και C18:3 (Ελαιϊκό, Λινελαϊκό και Λινολενικό) (2-Mono- C 18:1,2,3 στο γράφημα 6). Τα λιπαρά αυτά οξέα έχουν τον ίδιο αριθμό ανθράκων στην αλυσίδα τους και διαφέρουν μόνο, ως προς τον αριθμό των υδρογόνων, που περιέχουν στο μόριο τους, λόγω αυτού τα μονογλυκερίδια τους εμφανίζονται στο χρωματογράφημα ως μία ενιαία κορυφή, καθώς οι χρόνοι έκλουσής τους αναμένεται να είναι πολύ κοντά. Το 2 στην ονομασία δείχνει ότι το λιπαρό οξύ (όποιο από τα τρία) είναι δεσμευμένο στον κεντρικό άνθρακα του μορίου της γλυκερίνης. Παράδειγμα ενός εξ αυτών των μονογλυκεριδίων φαίνεται στην Εικόνα 22, όπου απεικονίζεται το μόριο της 2-μονοελαΐνης.



Εικόνα 22: 2-μονοελαΐνη (2-Mono- C 18:1).

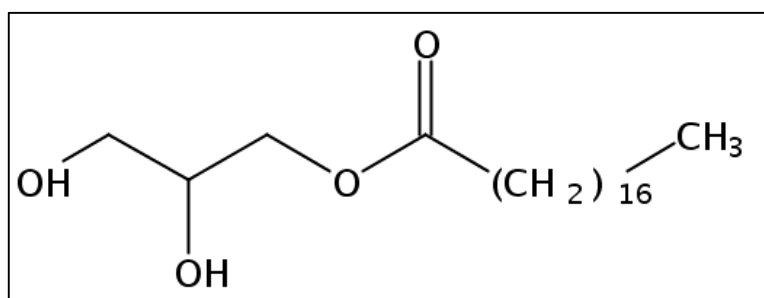
Η τρίτη κορυφή αναφέρεται στα μονογλυκερίδια των ίδιων λιπαρών οξέων (1-Mono- C 18:1,2,3 στο γράφημα 6), τα οποία εμφανίζονται σε μία ενιαία κορυφή, πάλι, για τον ίδιο λόγο που αναφέρθηκε παραπάνω, με την διαφορά ότι το λιπαρό οξύ βρίσκεται σε ένα από τα άκρα του μορίου της γλυκερίνης. Ένα από αυτά τα μονογλυκερίδια απεικονίζεται στην Εικόνα 23, του μορίου της 1-μονολινελαΐνης (1-Mono- C 18:2). Ένα συμπέρασμα που προκύπτει, από το χρωματογράφημα της πρότυπης μεθόδου,

σχετικά με τις δύο αυτές κορυφές και τις ομάδες των μονογλυκεριδίων που αντιπροσωπεύουν (1-μόνο και 2-μόνο) είναι ότι τα μονογλυκερίδια με το λιπαρό οξύ στην κεντρική θέση (2-μόνο) φαίνεται να εμφανίζονται στο δείγμα σε αρκετά μικρότερη συγκέντρωση από εκείνη των μονογλυκεριδίων με το λιπαρό οξύ σε θέση άκρου (1-μόνο). Αυτό πιθανόν να υποδηλώνει κάποια αστάθεια του εν λόγω μορίου (2-μόνο) ή ότι κατά την απόσπαση των λιπαρών οξέων από το μόριο του τριγλυκεριδίου προτιμάται να αποσπαστεί το κεντρικό λιπαρό οξύ σε αντίθεση με τα δύο των άκρων.



Εικόνα 23: 1- μονολινελαΐνη (1-Mono- C 18:2)

Η τέταρτη κορυφή των μονογλυκεριδίων αντιστοιχεί στο μονογλυκερίδιο του στεατικού οξέος (1-Mono- C 18:0 στο γράφημα 6), το οποίο δεν φέρει στο μόριο του κανέναν διπλό δεσμό και αυτός είναι πιθανόν ο λόγος που εμφανίζεται σε ξεχωριστή κορυφή στο χρωματογράφημα (αλλαγή δομής μορίου στον χώρο).



Εικόνα 24: : 1-μονοστεατίνη. (1-Mono C18:0)

Τα είδη των μονογλυκεριδίων, που μόλις αναφέρθηκαν, και είναι αυτά που ανιχνεύονται μέσω της ανάλυσης, θα αναφέρονται στο εξής με τις συντομογραφίες με

τις οποίες εμφανίζονται στο λογισμικό του χρωματογράφου και κατά συνέπεια στα γραφήματα που θα ακολουθήσουν. Οι συντομογραφίες φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 21: Συντομογραφίες μονογλυκεριδίων που εμφανίζονται στην χρωματογραφική ανάλυση.

<b>Μονογλυκερίδια</b>	<b>Συντομογραφία</b>
<b>1-Mono C 16:0</b>	MONO3
<b>2-Mono- C 18:1,2,3</b>	MONO1
<b>1-Mono- C 18:1,2,3</b>	MONO
<b>1-Mono C 18:0</b>	MONO4

5.3.5 Κορυφές MONO, MONO1 και MONO4 και σύγκριση με την πρότυπη μέθοδο

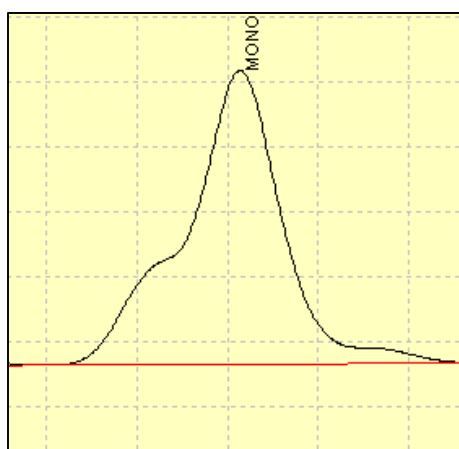
#### 5.3.5.1 Κορυφή MONO

Η αναζήτηση των κορυφών των μονογλυκεριδίων στα χρωματογραφήματα ξεκίνησε, από την πιο ψηλή κορυφή, που φαίνεται να είναι η κορυφή των MONO. Στο χρωματογράφημα της μεθόδου φαίνεται να εμφανίζεται σε χρόνο κοντά στα 15-16 min. Στο χρονικό αυτό διάστημα εμφανίστηκε και στα χρωματογραφήματα των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ μία κορυφή, όπως φαίνεται στα γραφήματα του Παραρτήματος Β. Στο Παράρτημα Β – Μεγεθύνσεις χρωματογραφημάτων στις κορυφές των MONO, 1, 4, , απεικονίζονται μεγεθυμένες οι ζητούμενες περιοχές όλων των χρωματογραφημάτων. Οι χρόνοι στους οποίους εμφανίζεται η κορυφή αυτή (των MONO) στα γραφήματα δίνονται από το λογισμικό και κυμαίνονται από 15,452 min έως 15,707 min. Το γεγονός, ότι η εν λόγω κορυφή εμφανίζεται σε όλα τα χρωματογραφήματα σε πανομοιότυπους σχεδόν χρόνους, υποδεικνύει ότι πρόκειται για την κορυφή που αντιστοιχεί στα MONO.

Για περαιτέρω επιβεβαίωση μελετάται λεπτομερώς η μορφή της κορυφής. Συνολικά, σε όλα τα γραφήματα, μπορεί να γίνει η παρατήρηση, ότι οι κορυφές φαίνονται αρκετά όμοιες, ώστε να εξαχθεί το συμπέρασμα, ότι πρόκειται για την ίδια κορυφή. Πρέπει όμως εδώ, να αναφερθεί ξανά ότι η κορυφή αυτή αντιστοιχεί συνολικά σε τρία διαφορετικά μονογλυκερίδια, συνεπώς η μορφή της θα εξαρτάται, όπως είναι λογικό, από την περιεκτικότητα της πρώτης ύλης στα αντίστοιχα λιπαρά οξέα. Παρατηρείται λοιπόν ότι και στα δύο δείγματα του βιοντήζελ κραμβελαίου η κορυφή εμφανίζει ένα

χαρακτηριστικό «σκαλοπάτι» στην αριστερή της πλευρά. Ένα παρόμοιο «σκαλοπάτι» αλλά μικρότερο εμφανίζει το δείγμα 10 από φοινικέλαιο. Στα δείγματα βιοντήζελ από σογιέλαιο, αραβοσιτέλαιο και βαμβακέλαιο παρόμοιο «σκαλοπάτι» εμφανίζεται στην δεξιά πλευρά της κορυφής. Ειδικότερα, στο δείγμα 15 από σογιέλαιο και στο δείγμα 16 από αραβοσιτέλαιο, το «σκαλοπάτι», από την δεξιά πλευρά, τείνει να φτάσει στο σημείο να μετατρέψει την κορυφή σε διπλή. Τα δείγματα βιοντήζελ από ηλιέλαιο (5 και 13) και από σησαμέλαιο (7 και 14) εμφανίζουν μία πιο ξεκάθαρη διπλή κορυφή ενώ το δείγμα από πυρηνέλαιο (3) δεν εμφανίζει σχεδόν καθόλου «σκαλοπάτι».

Όπως προαναφέρθηκε, η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στα μονογλυκερίδια τριών διαφορετικών λιπαρών οξέων, τα οποία έχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο τους και διαφορετικό αριθμό ατόμων υδρογόνου. Μπορεί να θεωρηθεί ότι εφόσον η κορυφή των μονογλυκεριδίων του στεατικού οξέος (C18:0), που έχει στο μόριο του τα περισσότερα υδρογόνα, καθώς δεν περιέχει διπλό δεσμό, εμφανίζεται μετά από τις κορυφές των ακόρεστων μορίων, όσο περισσότερα υδρογόνα έχει το μονογλυκερίδιο, τόσο πιο δεξιά στον άξονα του χρόνου θα εμφανίζεται η κορυφή του. Με βάση την θεωρία αυτή, θα πρέπει στην κορυφή των MONO να εμφανίζονται, από αριστερά προς τα δεξιά, τα C18:3, C18:2 και C18:1, καθώς το πρώτο έχει 3 διπλούς δεσμούς, άρα τα λιγότερα υδρογόνα, τα δεύτερο δύο διπλούς, άρα παραπάνω υδρογόνα και το τρίτο έναν διπλό, άρα ακόμα περισσότερα υδρογόνα. Εξετάζοντας τις περιεκτικότητες των δειγμάτων στους τρεις αυτούς μεθυλεστέρες (Πίνακας 8 – παράγραφος 3.5.3.3 Προφίλ περιεκτικότητας μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων) και σύμφωνα με την παραπάνω θεωρία, φαίνεται να δικαιολογείται η μορφή της κορυφής. Το ποσοστό των C18:3 είναι συνήθως σημαντικά μικρότερο από τα ποσοστά των



Εικόνα 25: Κορυφή MONO του δείγματος κραμβελαίου 9 σε μεγέθυνση όπου φαίνεται το "σκαλοπάτι" στα αριστερά.

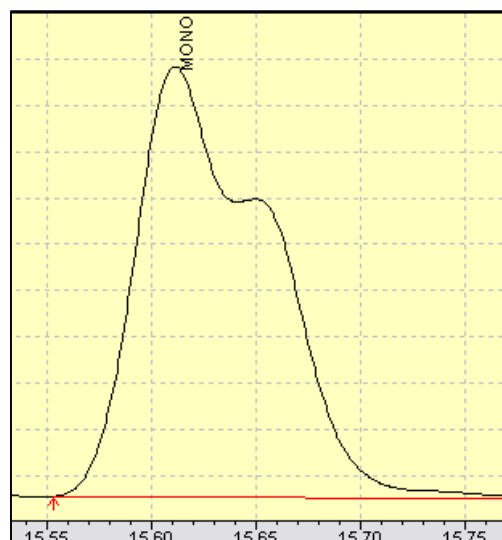
άλλων δύο ουσιών και για αυτό η πλευρά της υψηλής κορυφής και του «σκαλοπατιού» σχετίζεται κυρίως με την σχέση των ποσοστών των C18:2 και C18:1.

Στα δείγματα κραμβελαίου και φοινικελαίου το «σκαλοπάτι», που φαίνεται σαν μικρού μεγέθους κορυφή, βρίσκεται αριστερά και η κορυφή φτάνει σε μεγάλο ύψος στην δεξιά της πλευρά.

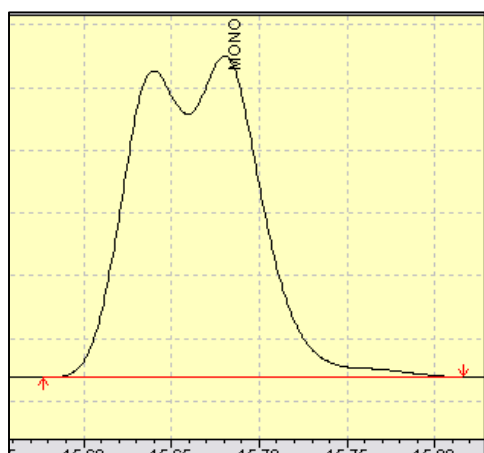
Και τα δύο είδη δειγμάτων εμφανίζουν πολύ

μεγαλύτερο ποσοστό C18:1, σε σχέση με το ποσοστό τους σε C18:2 και C18:3, το οποίο C18:1, σύμφωνα με την θεωρία που διατυπώθηκε, βρίσκεται δεξιότερα από τα υπόλοιπα. Χαρακτηριστικά, τα δείγματα βιοντήζελ κραμβελαίου (όπως αυτό στην Εικόνα 25) εμφανίζουν ποσοστά C18:3 7,5% (που εμφανίζεται αριστερότερα), C18:2 περίπου 21%, ενώ C18:1 περίπου 60% (που εμφανίζεται δεξιότερα). Έτσι, δικαιολογείται το μεγάλο ύψος της κορυφής στην δεξιά πλευρά και το μικρότερο ύψος, ή αλλιώς «σκαλοπάτι», από την αριστερή πλευρά, όπου εμφανίζονται τα C18:2 και C18:3 που είναι σε αρκετά μικρότερα ποσοστά. Παρομοίως, τα δείγματα βιοντήζελ φοινικελαίου εμφανίζουν ποσοστά C18:2 8,7% (που εμφανίζεται αριστερότερα), ενώ C18:1 περίπου 35% (που εμφανίζεται δεξιότερα).

Τα δείγματα του σογιελαίου, του αραβοσιτελαίου και του βαμβακελαίου αντίθετα, έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα C18:2 και χαμηλότερη σε C18:1. Και όπως αναφέρθηκε, η μικρότερη κορυφή, ή αλλιώς «σκαλοπάτι», εμφανίζεται από την δεξιά πλευρά, όπου εμφανίζεται το C18:1, και το μεγάλο ύψος της κορυφής εμφανίζεται στην αριστερή, όπου εμφανίζεται το C18:2. Χαρακτηριστικά, τα δείγματα βιοντήζελ αραβοσιτελαίου (όπως αυτό στην Εικόνα 26) εμφανίζουν ποσοστά C18:2 περίπου 51% (που εμφανίζεται αριστερότερα), ενώ C18:1 περίπου 30% (που εμφανίζεται δεξιότερα).



Εικόνα 26: Κορυφή MONO του δείγματος αραβοσιτελαίου 6 σε μεγέθυνση όπου φαίνεται το "σκαλοπάτι" στα δεξιά.



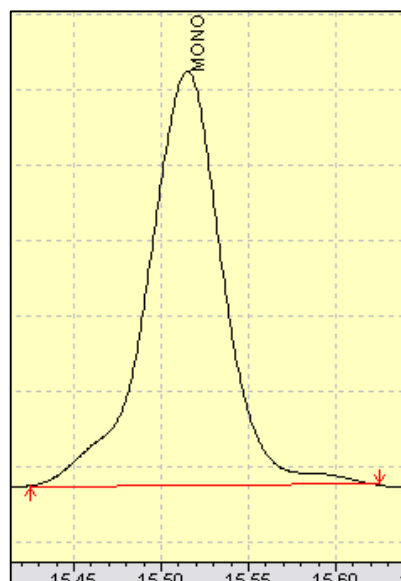
Εικόνα 27: Κορυφή MONO του δείγματος σησαμελαίου 7 σε μεγέθυνση όπου φαίνεται η διπλή κορυφή.

Στις περιπτώσεις, όπου εμφανίζεται διπλή κορυφή (ηλιέλαια και σησαμέλαια), φαίνεται από τις περιεκτικότητες σε μεθυλεστέρες, ότι τα ποσοστά των C18:1 και C18:2 είναι αρκετά κοντά μεταξύ τους (τα ποσοστά C18:3 είναι αμελητέα). Συνεπώς, η μικρή διαφορά των περιεκτικότητων σε C18:1 και C18:2 είναι ο λόγος που εμφανίζεται διπλή κορυφή και όχι «σκαλοπάτι», όπως στις παραπάνω



περιπτώσεις, όπου οι διαφορές είναι αρκετά μεγάλες. Συγκεκριμένα τα δείγματα βιοντήζελ σησαμελαίου (όπως αυτό στην Εικόνα 27) εμφανίζουν ποσοστά C18:2 περίπου 40% (που εμφανίζεται αριστερότερα), ενώ C18:1 περίπου 39% (που εμφανίζεται δεξιότερα).

Τελικώς, όσον αφορά στο δείγμα πυρηνελαίου, που δεν εμφανίζει «σκαλοπάτι», από τις περιεκτικότητες φαίνεται ότι περιέχει C18:1 σε ποσοστό 70,8% και C18:2 σε ποσοστό 8,6%. Συνεπώς, είναι τόσο μεγάλη η περιεκτικότητα σε C18:1 και αρκετά μικρή συγκριτικά η περιεκτικότητα σε C18:2, που δεν είναι εμφανής στο γράφημα. Μπορεί βέβαια στην αριστερή πλευρά, όπου εμφανίζεται και το C18:2, να γίνει αμυδρά εμφανής μία μικρή καμπύλη, η οποία προσομοιάζει ένα πολύ μικρό «σκαλοπάτι».



Εικόνα 28 Κορυφή MONO του δείγματος πυρηνελαίου 3 σε μεγέθυνση όπου φαίνεται η μονή κορυφή.

Εφόσον, λοιπόν, μελετήθηκε αναλυτικά η κορυφή αυτή σε όλα τα χρωματογραφήματα και βρέθηκε ότι εμφανίζει και συσχετίσεις η μορφή της με τις περιεκτικότητες των δειγμάτων στα λιπαρά οξέα που περιλαμβάνει, προκύπτει τελικώς ότι όντως η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στα MONO.

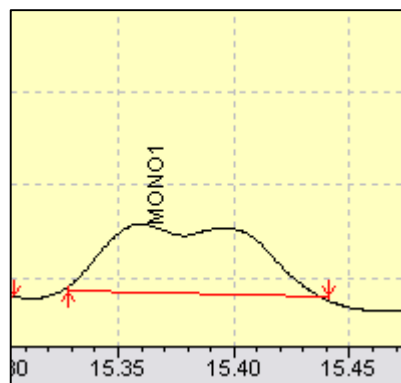
Στην πρότυπη μέθοδο, μπορεί η θέση της κορυφής να είναι κοντά στην θέση της κορυφής, που βρέθηκε στα χρωματογραφήματα, αλλά η μορφή της δεν είναι παρόμοια. Ενώ πρόκειται για δείγμα από κραιβέλαιο, το «σκαλοπάτι» φαίνεται να είναι στην δεξιά πλευρά. Είναι βέβαια, εμφανώς διαφορετικές οι αναλογίες του γραφήματος και η μορφή της μεγέθυνσης και δεν είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί μία ικανοποιητική σύγκριση.

Το συνολικό εμβαδόν της κορυφής χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας σε μονογλυκερίδια, συμπεριλαμβανομένου και του «σκαλοπατιού».

### 5.3.5.2 Κορυφή MONO1

Η κορυφή των MONO1 φαίνεται να προπορεύεται της κορυφής των MONO στον άξονα του χρόνου. Στο γράφημα της πρότυπης μεθόδου συγκεκριμένα, φαίνεται να είναι η αμέσως προηγούμενη κορυφή, χωρίς να μεσολαβεί ενδιάμεσα κάτι άλλο. Η κορυφή αυτή εντοπίζεται στα χρωματογραφήματα των δειγμάτων από κραιβέλαιο

(όπως φαίνεται έχει επισημανθεί στα χρωματογραφήματα του παραρτήματος). Η ίδια κορυφή εντοπίζεται και στα γραφήματα των υπόλοιπων δειγμάτων. Ερώτημα προκύπτει από την εμφάνιση μίας άλλης πολύ μικρής κορυφής σε κάποια δείγματα αμέσως πριν την κορυφή των MONO (σχεδόν σε σύνδεση μαζί της). Η μικρή αυτή κορυφή είναι πιο εμφανής στο δείγμα από φοινικέλαιο (10), στο δείγμα από ηλιέλαιο (5), στο δείγμα από σογιέλαιο (15) και στο δείγμα από βαμβακέλαιο (12). Η κορυφή αυτή απορρίπτεται ως ενδεχόμενη κορυφή των MONO1, καθώς μπορεί να είναι διακριτή στα δείγματα αυτά, και αμυδρά διακριτή σε κάποια άλλα δείγματα, αλλά υπάρχουν δείγματα στα οποία δεν εμφανίζεται καθόλου, σε αντίθεση με την αρχική κορυφή, που αναφέρθηκε, η οποία εμφανίζεται ικανοποιητικά σε όλα τα γραφήματα. Επίσης, παρατηρείται στη πλειονότητα των γραφημάτων, ότι η κορυφή για την οποία γίνεται λόγος εμφανίζει μορφή παρόμοια με την κορυφή των MONO του ίδιου δείγματος. Σε περιπτώσεις για παράδειγμα που η κορυφή των MONO είναι διπλή, εμφανίζεται ως διπλή και η κορυφή των MONO1 (π.χ Εικόνα 29). Εφόσον, όπως αναφέρθηκε, οι δύο κορυφές (MONO και MONO1) αντιστοιχούν στα ίδια μονογλυκερίδια, με μόνη διαφορά την θέση του λιπαρού οξέος στο μόριο, φαίνεται λογικό οι μορφές τους να φέρουν ομοιότητες. Οι χρόνοι στους οποίους εμφανίζεται η κορυφή αυτή (των MONO1), σε όλα τα γραφήματα, κυμαίνεται από 15,172 min έως 15,419 min. Οι χρονικές στιγμές για όλα τα δείγματα είναι σχεδόν ίδιες λοιπόν. Με βάση τις παρατηρήσεις αυτές, η κορυφή αυτή αναγνωρίζεται πλέον με βεβαιότητα ως η κορυφή των MONO1.



Εικόνα 29: Κορυφή MONO1 του δείγματος σησαμελαίου 7 σε μεγέθυνση όπου φαίνεται ότι εμφανίζει διπλή κορυφή παρόμοια με την κορυφή των MONO.

#### 5.3.5.3 Κορυφή MONO4

Από το γράφημα της πρότυπης μεθόδου φαίνεται ότι η κορυφή των MONO4 βρίσκεται στο κατέβασμα της κορυφής των MONO. Η μεγέθυνση του γραφήματος αυτού δεν είναι η κατάλληλη, ώστε να γίνει αρκετά εμφανής η μορφή της κορυφής. Μελετώνται λοιπόν εκ νέου τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων, που προέκυψαν από την εργαστηριακή ανάλυση, σε μεγαλύτερη μεγέθυνση. Τα αντίστοιχα γραφήματα παρατίθενται στο Παράρτημα Γ – Μεγεθύνσεις χρωματογραφημάτων στις κορυφές των MONO, 1, 4. (2). Η μελέτη για την εν λόγω κορυφή ξεκίνησε από τα γραφήματα

των δειγμάτων από σησαμέλαιο σογιέλαιο και πυρηνέλαιο. Ο λόγος για την επιλογή αυτήν, είναι ότι τα δείγματα αυτά εμφανίζουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από τα υπόλοιπα σε στεατικό οξύ, σύμφωνα και με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, αλλά και με βάση τα αποτελέσματα για τις περιεκτικότητες των εστέρων, που βρέθηκαν στο εργαστήριο, με εξαίρεση το πυρηνέλαιο, για το οποίο ενώ βιβλιογραφικά αναφέρεται, ότι η συγκέντρωση του σε στεατικό οξύ μπορεί να φτάσει έως και 5%, στην ανάλυση των εστέρων εμφανίζει χαμηλότερο ποσοστό. Στα γραφήματα αυτών των δειγμάτων η κορυφή των MONO4 αναμένεται να είναι πιο διακριτή, καθώς αντιστοιχεί στο μονογλυκερίδιο του στεατικού οξέος, όπως προαναφέρθηκε. Στα γραφήματα των δειγμάτων αυτών, λοιπόν, εντοπίζεται μία κορυφή, αμέσως μετά την κορυφή των MONO, που φαίνεται να είναι η κορυφή των MONO4. Η ίδια κορυφή εντοπίζεται και σε όλα τα υπόλοιπα γραφήματα, εύκολα πλέον, καθώς βρίσκεται στην ίδια θέση μετά την μεγάλη κορυφή των MONO και ακολουθούμενη από μία αρκετά μικρότερη κορυφή. Η κορυφή που την ακολουθεί θεωρείται ότι δεν είναι η κορυφή των MONO4, καθώς υπάρχει και μεν σε όλα τα γραφήματα, αλλά δεν εμφανίζει αρκετά σημαντικό μέγεθος, ιδιαίτερα στα γραφήματα των δειγμάτων πυρηνελαίου, σησαμελαίου και σογιελαίου, όπου υπάρχει σημαντική διαφορά μεγέθους μεταξύ των δύο κορυφών. Επίσης, εμφανίζεται σε όλα τα γραφήματα σε αρκετά μεγάλη απόσταση από την κορυφή των MONO, ενώ από το γράφημα της πρότυπης μεθόδου φαίνεται να είναι πολύ κοντά σε αυτήν. Στην μεγέθυνση του γραφήματος της πρότυπης μεθόδου, όσο είναι δυνατό να παρατηρηθεί, φαίνεται ότι η κορυφή που υποδεικνύεται ως αυτή των MONO4, είναι η δεύτερη από δύο κορυφές, που είναι πάρα πολύ κοντά μεταξύ τους και σε άμεση συνέχεια της κορυφής των MONO. Εφόσον το γράφημα αυτό προέρχεται από βιοντήζελ κραμβελαίου, μελετώνται προσεκτικά τα πιο έντονα μεγεθυμένα γραφήματα των δύο εργαστηριακών δειγμάτων από κραμβέλαιο και παρατηρείται ότι εμφανίζεται όντως μία πολύ μικρή «κορυφή» αμέσως μετά την κορυφή των MONO και πριν την κορυφή που θεωρείται αυτή των MONO4. Σε κάποια γραφήματα αυτή η «κορυφή» δεν είναι καθόλου εμφανής, ενώ σε κάποια άλλα είναι ελάχιστα. Μέχρι στιγμής, λοιπόν, έχουν αναφερθεί 3 κορυφές, οι οποίες είναι σε θέση κατάλληλη, ώστε να είναι η κορυφή των MONO4. Η μία κορυφή, που βρέθηκε από τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε στεατικό οξύ, εμφανίζει ικανοποιητικό ύψος και θέση και είναι εύκολα διακριτή σε όλα τα υπόλοιπα γραφήματα. Η κορυφή που την ακολουθεί δεν εμφανίζει αρκετό ύψος, δεν ξεχωρίζει

στα δείγματα με μεγαλύτερη συγκέντρωση στεατικού οξέος και βρίσκεται σε θέση αρκετά μακριά από την κορυφή των MONO. Η τρίτη κορυφή, που μετά βίας μπορεί να θεωρηθεί κορυφή, βρίσκεται πιο κοντά στην κορυφή των MONO, και δεν εμφανίζεται καν σε όλα τα γραφήματα. Το συμπέρασμα που προκύπτει λοιπόν, με βάση τα παραπάνω στοιχεία, είναι ότι η τελευταία κορυφή, που αναφέρθηκε (η μικρότερη), φαίνεται να αντιστοιχεί στην πρώτη κορυφή, που φαίνεται στο γράφημα της πρότυπης μεθόδου, αμέσως μετά την κορυφή των MONO, και ότι η βασική κορυφή των MONO4 είναι αυτή που αναφέρθηκε εξ αρχής και έχει επισημανθεί στα γραφήματα. Οι χρόνοι στους οποίους εμφανίζεται η κορυφή αυτή σε όλα τα γραφήματα κυμαίνονται από 15,766 min έως 15,968 min. Διαπιστώνεται λοιπόν, ότι το χρονικό εύρος είναι εξίσου μικρό με τις άλλες δύο κορυφές που αναγνωρίστηκαν και βεβαιώνεται πλέον ότι η κορυφή αυτή αντιστοιχεί όντως στα MONO4.

#### 5.3.6 Συμπεράσματα κορυφών MONO, MONO1 και MONO4

Οι κορυφές των MONO, MONO1 και MONO4 αναγνωρίστηκαν σε όλα τα χρωματογραφήματα των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ και επισημάνθηκαν. Επίσης, η μορφή της κορυφής MONO συσχετίστηκε με τις περιεκτικότητες των δειγμάτων στους αντίστοιχους μεθυλεστέρες. Οι κορυφές, που δίνονται από την πρότυπη μέθοδο, φαίνεται να αντιστοιχούν στις κορυφές που βρέθηκαν μετά από μελέτη των χρωματογραφημάτων. Οι μεγεθύνσεις και οι αναλογίες των εργαστηριακών γραφημάτων και του πρότυπου διαφέρουν αρκετά για αυτό και στην περίπτωση των MONO4 ήταν πιο δύσκολη η αναγνώριση της σωστής κορυφής. Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται συνολικά οι τρεις κορυφές των μονογλυκεριδίων, που αναγνωρίστηκαν, με σειρά εμφάνισης και τα χρονικά διαστήματα στα οποία εμφανίζονται στα χρωματογραφήματα.

Πίνακας 22: Χρόνοι έκλουσης κορυφών MONO, MONO1 και MONO4.

<b>Μονογλυκερίδια</b>	<b>Χρόνοι (min)</b>
<b>MONO1</b>	15,172 - 15,419
<b>MONO</b>	15,452 - 15,707
<b>MONO4</b>	15,766 -15,968

### 5.3.7 Κορυφή MONO3 και σύγκριση με την πρότυπη μέθοδο του 2003 και του 2011

Σε αντίθεση με τις περιπτώσεις των προηγούμενων ουσιών, όπου η αναγνώριση των κορυφών έγινε με σχετική ευκολία και τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων προσομοίαζαν εκείνα της πρότυπης μεθόδου, οι κορυφές των MONO3 εμφάνισαν διαφορές.

Από το γράφημα της πρότυπης μεθόδου φαίνεται, ότι η κορυφή των MONO3 εμφανίζεται ως πρώτη σε μία ομάδα 3 κορυφών. Οι τρεις αυτές κορυφές, φαίνεται να έχουν παρόμοιο ύψος και εμφανίζονται μεταξύ 14<sup>ου</sup> και 15<sup>ου</sup> λεπτού. Μετά τις κορυφές αυτές ακολουθούν δύο μεγάλες κορυφές και μετά από αυτές εμφανίζεται η κορυφή των MONO1.

Για να εντοπιστεί η τριάδα αυτή, αρχικά έγινε μελέτη των περιοχών των κορυφών των μονογλυκεριδίων στα δύο δείγματα βιοντήζελ από κραμβέλαιο, τα οποία αναμενόταν να παρουσιάσουν και τις μεγαλύτερες ομοιότητες με το πρότυπο διάγραμμα της μεθόδου, καθώς ήταν από την ίδια πρώτη ύλη.

Η τριάδα όντως εντοπίστηκε στην θέση που αναμενόταν. Η θέση, στην οποία βρίσκεται η τριάδα, σε σχέση με τις υπόλοιπες κορυφές των μονογλυκεριδίων, φαίνεται στα γραφήματα στο Παράρτημα Ε – Μεγεθύνσεις χρωματογραφημάτων στις κορυφές των μονογλυκεριδίων, όπου έχει γίνει μεγέθυνση των χρωματογραφημάτων συνολικά στην περιοχή όλων των κορυφών των μονογλυκεριδίων. Στα γραφήματα λοιπόν, των δειγμάτων κραμβελαίου φαίνεται όντως, ότι εμφανίζεται η τριάδα των κορυφών, όπου ανήκουν τα MONO3 και έπειτα ακολουθούν δύο κορυφές και στην συνέχεια βρίσκεται η κορυφή των MONO1. Η πρώτη κορυφή της τριάδας αυτής είναι διακριτή στα δύο αυτά δείγματα και επισημαίνεται. Η κορυφή αυτή, που εμφανίζεται στα γραφήματα του κραμβελαίου και στα γραφήματα της πρότυπης μεθόδου, θα αναφέρεται από δω και στο εξής ως η κορυφή των MONO3 της πρότυπης μεθόδου.

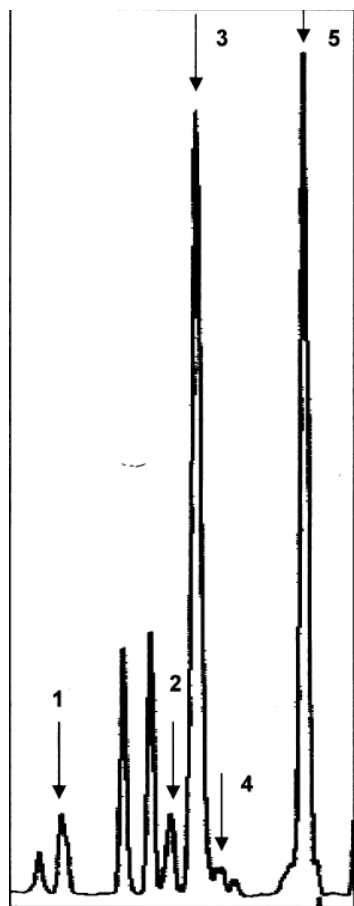
Στο Παράρτημα Δ – Μεγεθύνσεις χρωματογραφημάτων στις κορυφές των MONO3 έχει γίνει μεγέθυνση συγκεκριμένα των περιοχών στα γραφήματα από κραμβέλαιο, όπου εμφανίζεται η εν λόγω τριάδα κορυφών. Μεγέθυνση της ίδια περιοχής έγινε και σε όλα τα υπόλοιπα γραφήματα. Φαίνεται όμως, ότι η τριάδα δεν εμφανίζεται σε κανένα άλλο γράφημα του Παραρτήματος Δ, καθώς δεν εμφανίζεται η πρώτη της κορυφή και σε ελάχιστα, όπου εμφανίζεται, έχει τόσο μικρό ύψος που είναι πρακτικά

μη διακριτή. Εμφανίζεται δηλαδή μόνο μία δυάδα κορυφών στην ίδια περιοχή όπου για τα δείγματα κραμβελαίου εμφανίζεται τριάδα. Στην συγκεκριμένη περίπτωση λοιπόν, προκύπτει το ερώτημα αν η κορυφή των MONO<sub>3</sub>, που δίνεται από την πρότυπη μέθοδο, είναι όντως η σωστή κορυφή για τα μονογλυκερίδια του παλμιτικού οξέος. Η κορυφή της πρότυπης μεθόδου των MONO<sub>3</sub> εμφανίζεται στα δείγματα του κραμβελαίου μόνο και όχι στα υπόλοιπα, ελέγχεται λοιπόν, η περιεκτικότητα του κραμβελαίου σε παλμιτικό οξύ, καθώς υπάρχει το ενδεχόμενο τα υπόλοιπα δείγματα να έχουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε παλμιτικό οξύ και για αυτό να μην είναι διακριτή η εν λόγω κορυφή. Τα δείγματα κραμβελαίου εμφανίζουν συγκεντρώσεις σε παλμιτικό οξύ περίπου 6,5%. Διαπιστώνεται ότι όλα τα υπόλοιπα δείγματα εμφανίζουν περιεκτικότητες παλμιτικού οξέος μεγαλύτερες από αυτήν, με χαρακτηριστική την περίπτωση του βιοντήζελ από φοινικέλαιο το οποίο αποτελείται κατά σχεδόν 50% από παλμιτικό οξύ (τον μεθυλεστέρα του οξέος αυτού βασικά). Συνεπώς, το επιχείρημα ότι η κορυφή της πρότυπης μεθόδου δεν εμφανίζεται, λόγω μικρής περιεκτικότητας των υπόλοιπων δειγμάτων σε παλμιτικό οξύ, απορρίπτεται.

Με γνώμονα τις περιεκτικότητες των δειγμάτων σε παλμιτικό οξύ, γίνεται η αναζήτηση της κορυφής των MONO<sub>3</sub>, στην ίδια περιοχή, στο γράφημα του δείγματος από φοινικέλαιο (10). Παρατηρείται ότι η κορυφή της πρότυπης μεθόδου πάλι δεν εμφανίζεται, όμως η διπλανή της κορυφή (η δεύτερη της υποτιθέμενης τριάδας, που θα έπρεπε να εμφανίζεται), εμφανίζει πολύ μεγάλο ύψος, σχεδόν ίδιο με εκείνο της κορυφής των MONO του ίδιου γραφήματος (γράφημα φοινικελαίου στο Παράρτημα Ε). Δημιουργείται, λοιπόν, η υποψία ότι αυτή η κορυφή, η δεύτερη της τριάδας που εμφανίζεται στην πρότυπη μέθοδο, είναι η κορυφή που αντιστοιχεί όντως στα MONO<sub>3</sub> σε αντίθεση με αυτό που υποδεικνύεται από την πρότυπη μέθοδο. Αυτή η κορυφή στο εξής θα αναφέρεται ως η δεύτερη κορυφή για τα MONO<sub>3</sub>. Η κορυφή αυτή βρέθηκε στο ίδιο σημείο σε όλα τα υπόλοιπα γραφήματα των δειγμάτων, σε αντίθεση με την κορυφή της πρότυπης μεθόδου, η οποία όπως προαναφέρθηκε εμφανίζεται μόνο στα δείγματα κραμβελαίου. Στα Παρατήματα Δ και Ε δίνονται για κάθε δείγμα δύο γραφήματα, ένα στο οποίο επισημαίνεται η κορυφή της μεθόδου, ως η κορυφή των MONO<sub>3</sub>, και ένα στο οποίο επισημαίνεται η δεύτερη κορυφή, ως εκείνη των MONO<sub>3</sub>. Η δεύτερη κορυφή, πέρα από τα γραφήματα του δείγματος φοινικελαίου, όπου εμφανίζει μεγάλο ύψος, εμφανίζει παρόμοιο ύψος και στα γραφήματα του δείγματος

βαμβακελαίου, το οποίο έχει περιεκτικότητα σε παλμιτικό οξύ περίπου 27% (η δεύτερη υψηλότερη περιεκτικότητα σε C16:0 μετά το φοινικέλαιο).

Γράφημα 7: Μεγέθυνση περιοχής κορυφών μονογλυκεριδίων του χρωματογραφήματος βιοντήζελ δείγματος κραμβελαίου της πρότυπης μεθόδου EN 14105 (2011).



Για περαιτέρω πληροφορίες γίνεται μελέτη και της νέας μεθόδου EN 14105 του 2011, ώστε να ελεγχθεί ποια κορυφή εμφανίζεται εκεί ως αυτή των MONO3. Η μέθοδος του 2011 εμφανίζει διαφορές, ως προς τα εσωτερικά πρότυπα, που χρησιμοποιούνται, καθώς χρησιμοποιεί εσωτερικά πρότυπα ξεχωριστά για τα μονογλυκερίδια, τα διγλυκερίδια και τα τριγλυκερίδια και όχι ένα εσωτερικό πρότυπο για όλα, όπως στην μέθοδο του 2003. Πέρα από αυτό, δεν εμφανίζονται διαφορές στον εξοπλισμό και τις συνθήκες, καθώς ο θερμοπρογραμματισμός είναι ίδιος. Θα πρέπει λοιπόν, τα χρωματογραφήματα των δύο μεθόδων, πέρα από τις κορυφές των εσωτερικών τους προτύπων, να έχουν την ίδια μορφή. Στο χρωματογράφημα, που δίνεται λοιπόν από την εν λόγω μέθοδο, το οποίο είναι από δείγμα βιοντήζελ από κραμβέλαιο, εμφανίζονται πάλι σε μεγέθυνση οι κορυφές των μονογλυκεριδίων (Γράφημα 7). Φαίνεται ότι ως κορυφή των MONO3 (η κορυφή που επισημαίνεται με τον αριθμό 1) υποδεικνύεται η δεύτερη κορυφή μία δυάδας κορυφών, που βρίσκονται στην θέση όπου στο Γράφημα 6, της μεθόδου του 2003, βρίσκεται η τριάδα. Φαίνεται να υπάρχει ασυμφωνία μεταξύ των δύο μεθόδων, ως προς το ποια κορυφή του χρωματογραφήματος αντιστοιχεί στα MONO3. Η κορυφή που δίνεται από την μέθοδο του 2011 ως η κορυφή των MONO3, θα αναφέρεται ως η τρίτη κορυφή από δω και πέρα. Η κορυφή αυτή εντοπίζεται σε όλα τα γραφήματα των δειγμάτων στο ίδιο σημείο και έχει την ίδια μορφή και το ίδιο σχεδόν ύψος σε όλα τα δείγματα. Η κορυφή αυτή, σε αντίθεση με την δεύτερη κορυφή για τα MONO3, δεν εμφανίζει μεγάλο ύψος στα δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε παλμιτικό οξύ, όπως θα έπρεπε. Ειδικότερα στο γράφημα του δείγματος από φοινικέλαιο (10) η τρίτη κορυφή (της μεθόδου του 2011) εμφανίζει μικρό ύψος (όπως σε όλα τα γραφήματα), ενώ η δεύτερη κορυφή εμφανίζει πολύ μεγάλο ύψος, όπως και προαναφέρθηκε. Με βάση την παρατήρηση αυτή, η

κορυφή αυτή παρόλο που υποδεικνύεται από την μέθοδο του 2011 δεν φαίνεται να αντιστοιχεί όντως στο MONO3.

Συνολικά, λοιπόν, επισημάνθηκαν στα γραφήματα δύο κορυφές οι οποίες είναι υποψήφιες ως κορυφές των MONO3 και άλλη μία κορυφή, που δεν επισημαίνεται στα γραφήματα, αλλά υποδεικνύεται από την μέθοδο EN14105 (2011), η κορυφή που δίνεται από την πρότυπη μέθοδο του 2003, η κορυφή δίπλα σε εκείνη, η δεύτερη της τριάδας, και η τρίτη κορυφή της μεθόδου του 2011. Από τις παρατηρήσεις που αναφέρονται παραπάνω, φαίνεται πιο λογικό το συμπέρασμα η κορυφή των MONO3 να είναι η δεύτερη κορυφή και όχι εκείνες που υποδεικνύονται από τις δύο πρότυπες μεθόδους. Η δεύτερη κορυφή και η τρίτη κορυφή εμφανίζονται σε όλα τα δείγματα, σε αντίθεση με την κορυφή της πρότυπης μεθόδου του 2003. Όμως, η δεύτερη κορυφή παρουσιάζει διαφορές ως προς το ύψος της, ανάλογες με τις διαφορές των περιεκτικοτήτων των δειγμάτων σε παλμιτικό οξύ, σε αντίθεση με την τρίτη κορυφή, που έχει το ίδιο ύψος σε όλα τα δείγματα. Φαίνεται λοιπόν, πιο πιθανό, σύμφωνα με τις παρατηρήσεις αυτές, η δεύτερη κορυφή να είναι εκείνη που αντιστοιχεί όντως στα MONO3. Εμφανίζεται σε χρόνους που κυμαίνονται από 14,02 min έως 14,213 min σε όλα τα δείγματα. Το χρονικό διάστημα είναι δηλαδή αρκετά μικρό, όπως και στις προηγούμενες κορυφές.

#### 5.3.8 Περιεκτικότητες Μονογλυκεριδίων δειγμάτων βιοντήζελ και περαιτέρω επεξεργασία αποτελεσμάτων.

Καθώς υπάρχει ασυμφωνία και μεταξύ των δύο μεθόδων, αλλά και μεταξύ των μεθόδων και των αποτελεσμάτων της εν λόγω εργασίας ως προς το ποια κορυφή αντιστοιχεί στα MONO3, υπολογίστηκαν οι περιεκτικότητες των μονογλυκεριδίων και για τις δύο περιπτώσεις κορυφών. Η περίπτωση της τρίτης κορυφής της μεθόδου του 2011 δεν εξερευνήθηκε, ως προς τα αποτελέσματα της περιεκτικότητας, καθώς ο υπολογισμός γίνεται με διαφορετικό εσωτερικό πρότυπο και σχέσεις βαθμονόμησης, από εκείνες που χρησιμοποιούνται στην μέθοδο του 2003, η οποία είναι και αυτή που χρησιμοποιήθηκε κατά την εργαστηριακή ανάλυση.

Το εμβαδόν της κορυφής των MONO3, για κάθε περίπτωση, προστίθεται στο άθροισμα των εμβαδών των κορυφών των MONO, των MONO1 και των MONO4. Το συνολικό εμβαδόν, λοιπόν, όλων των κορυφών των μονογλυκεριδίων χρησιμοποιείται στα αρχεία excel και μέσω των σχέσεων βαθμονόμησης, προκύπτουν οι περιεκτικότητες



των δειγμάτων σε μονογλυκερίδια σε μονάδες % κ.β. Να σημειωθεί ότι στα περισσότερα γραφήματα, πέρα των δειγμάτων από κραμβέλαιο, η κορυφή της πρότυπης μεθόδου για τα MONO3 δεν είναι καν επαρκώς διακριτή, ώστε να προκύψει το εμβαδόν της. Το λογισμικό δίνει πολύ μικρές τιμές επιφάνειας, σχεδόν μηδενικές, για την εν λόγω κορυφή. Τα δείγματα, λοιπόν, (εκτός αυτών του κραμβελαίου) φαίνεται να μην περιέχουν καθόλου MONO3 και αυτό οδηγεί τα συνολικά αποτελέσματα να εμφανίζουν μειωμένες περιεκτικότητες σε μονογλυκερίδια, για την περίπτωση χρήσης της κορυφής της πρότυπης μεθόδου του 2003, σε σχέση με τις περιεκτικότητες που προκύπτουν, στην περίπτωση όπου χρησιμοποιείται η δεύτερη κορυφή. Τα αποτελέσματα αυτά και για τις δύο περιπτώσεις κορυφών φαίνονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 23: Αποτελέσματα περιεκτικότητας Μονογλυκεριδίων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ σύμφωνα με τις κορυφές που υποδεικνύονται από την πρότυπη μέθοδο EN 14105 (2003)

A/A δείγματος	Είδος ελαίου	Μονογλυκερίδια (πρότυπης μεθόδου) (% κ.β)	Αναπαραγωγιμότητα (±% κ.β)
3	Πυρηγέλαιο	0,794	0,231
5	Ηλιέλαιο	0,652	0,214
6	Αραβοσιτέλαιο	0,605	0,208
7	Σησαμέλαιο	0,443	0,188
8	Σογιέλαιο	0,662	0,215
9	Κραμβέλαιο	0,654	0,214
10	Φοινικέλαιο	0,278	0,167
11	Κραμβέλαιο	0,465	0,191
12	Βαμβακέλαιο	0,452	0,189
13	Ηλιέλαιο	0,502	0,195
14	Σησαμέλαιο	0,459	0,190
15	Σογιέλαιο	0,462	0,190
16	Αραβοσιτέλαιο	0,475	0,192

Πίνακας 24: Αποτελέσματα περιεκτικότητας Μονογλυκεριδίων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ με χρήση της δεύτερης κορυφής για τα MONO3.

A/A δείγματος	Είδος ελαίου	Μονογλυκερίδια (% κ.β)	Αναπαραγωγιμότητα (±% κ.β)
3	Πυρηνέλαιο	0,859	0,240
5	Ηλιέλαιο	0,694	0,219
6	Αραβοσιτέλαιο	0,683	0,218
7	Σησαμέλαιο	0,485	0,193
8	Σογιέλαιο	0,735	0,224
9	Κραμβέλαιο	0,669	0,216
10	Φοινικέλαιο	0,459	0,190
11	Κραμβέλαιο	0,476	0,192
12	Βαμβακέλαιο	0,571	0,204
13	Ηλιέλαιο	0,532	0,199
14	Σησαμέλαιο	0,504	0,195
15	Σογιέλαιο	0,513	0,197
16	Αραβοσιτέλαιο	0,531	0,199

Η αναπαραγωγιμότητα δίνεται από την μέθοδο από τις σχέσεις που φαίνονται και στον Πίνακα 20 για τα μονογλυκερίδια. Το όριο που δίνεται από το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214 για την περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε μονογλυκερίδια είναι 0,70 % κ.β,

Για τις δύο διαφορετικές περιπτώσεις επιλογής κορυφών, υπολογίζονται επίσης τα αποτελέσματα της ολικής γλυκερίνης των δειγμάτων. Η ολική γλυκερίνη υπολογίζεται και για τις δύο περιπτώσεις, καθώς εξαρτάται από την περιεκτικότητα των μονογλυκεριδίων. Τα αποτελέσματα μαζί με την αναπαραγωγιμότητα τους από την μέθοδο δίνονται στους παρακάτω πίνακες.

Το όριο που δίνεται από το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214 για την περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε ολική γλυκερίνη είναι 0,25 % κ.β,

Πίνακας 25: Αποτελέσματα περιεκτικότητας Ολικής Γλυκερίνης εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ σύμφωνα με τις κορυφές που υποδεικνύονται από την πρότυπη μέθοδο EN 14105 (2003)

<b>A/A δείγματος</b>	<b>Είδος ελαίου</b>	<b>Ολική Γλυκερίνη (πρότυπης μεθόδου) (% κ.β)</b>	<b>Αναπαραγωγικότητα (±% κ.β)</b>
<b>3</b>	Πυρηγέλαιο	0,243	0,099
<b>5</b>	Ηλιέλαιο	0,190	0,075
<b>6</b>	Αραβοσιτέλαιο	0,180	0,070
<b>7</b>	Σησαμέλαιο	0,139	0,052
<b>8</b>	Σογιέλαιο	0,224	0,090
<b>9</b>	Κραμβέλαιο	0,222	0,089
<b>10</b>	Φοινικέλαιο	0,102	0,036
<b>11</b>	Κραμβέλαιο	0,159	0,061
<b>12</b>	Βαμβακέλαιο	0,181	0,071
<b>13</b>	Ηλιέλαιο	0,209	0,083
<b>14</b>	Σησαμέλαιο	0,172	0,067
<b>15</b>	Σογιέλαιο	0,202	0,080
<b>16</b>	Αραβοσιτέλαιο	0,199	0,079

Πίνακας 26: Αποτελέσματα περιεκτικότητας Ολικής Γλυκερίνης εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ με χρήση της δεύτερης κορυφής για τα MONO3.

A/A δείγματος	Είδος ελαίου	Ολική γλυκερίνη (% κ.β)	Αναπαραγωγιμότητα (±% κ.β)
3	Πυρηγέλαιο	0,259	0,106
5	Ηλιέλαιο	0,201	0,080
6	Αραβοσιτέλαιο	0,200	0,079
7	Σησαμέλαιο	0,150	0,057
8	Σογιέλαιο	0,243	0,099
9	Κραμβέλαιο	0,225	0,091
10	Φοινικέλαιο	0,148	0,056
11	Κραμβέλαιο	0,161	0,062
12	Βαμβακέλαιο	0,211	0,084
13	Ηλιέλαιο	0,216	0,087
14	Σησαμέλαιο	0,183	0,072
15	Σογιέλαιο	0,215	0,086
16	Αραβοσιτέλαιο	0,213	0,085

Όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα, όντως οι τιμές για τις περιεκτικότητες των μονογλυκεριδίων, που προκύπτουν με χρήση της κορυφής της πρότυπης μεθόδου είναι μικρότερες από τις τιμές, που προκύπτουν με χρήση της δεύτερης κορυφής. Το ίδιο ισχύει και για τις τιμές που αφορούν στην ελεύθερη γλυκερίνη. Οι διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο περιπτώσεων, για τα μονογλυκερίδια, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα για κάθε δείγμα και κυμαίνονται μεταξύ 0,011 % κ.β και 0,181 % κ.β. Επίσης, υπολογίζεται η απόκλιση των τιμών, για τις δύο περιπτώσεις, θεωρώντας ως «θεωρητική» τιμή, εκείνη που προκύπτει με χρήση της κορυφής της πρότυπης μεθόδου. Οι αποκλίσεις των τιμών των δειγμάτων κυμαίνονται από 2,3% έως 65,1 %. Οι μικρότερες διαφορές εμφανίζονται στα δείγματα από κραμβέλαιο, καθώς σε αυτά υπάρχει η κορυφή της πρότυπης μεθόδου για τα MONO3 και η διαφορά οφείλεται στην διαφορά της επιφάνειας των δύο κορυφών. Στα υπόλοιπα δείγματα η κορυφή της πρότυπης μεθόδου δεν εμφανίζεται καν πρακτικά και η διαφορά στις τιμές είναι λόγω ολόκληρης της επιφάνειας της δεύτερης κορυφής. Οι αποκλίσεις των τιμών, για τα δείγματα του κραμβελαίου, είναι 2,3 % και 2,4 %. Οι αποκλίσεις, που εμφανίζουν τα

δείγματα, που έχουν παρασκευαστεί από την ίδια πρώτη ύλη, είναι πανομοιότυπες σχεδόν. Τα δείγματα από ηλιέλαιο εμφανίζουν αποκλίσεις 6,4 % και 6,0 %, αυτά από αραβοσιτέλαιο 12,9 % και 11,8 %, από σησαμέλαιο 9,5 % και 9,8 % και αυτά από σογιέλαιο 11,0 % και τα δύο. Το δείγμα από φοινικέλαιο εμφανίζει την μεγαλύτερη απόκλιση στα 65,1 % και ακολουθεί το δείγμα από βαμβακέλαιο με απόκλιση 26,3 %. Αυτό επιβεβαιώνει το γεγονός ότι η δεύτερη κορυφή για τα MONO3 μεταβάλλεται ανάλογα με την συγκέντρωση του δείγματος σε παλμιτικό οξύ.

Πίνακας 27: Διαφορές περιεκτικότητας Μονογλυκεριδίων για τις δύο περιπτώσεις κορυφών και η % απόκλιση μεταξύ των τιμών.

A/A δείγματος	Είδος ελαίου	Διαφορά Περιεκτικότητας για τις δύο περιπτώσεις κορυφών	Απόκλιση %
3	Πυρηνέλαιο	0,065	8,2
5	Ηλιέλαιο	0,042	6,4
6	Αραβοσιτέλαιο	0,078	12,9
7	Σησαμέλαιο	0,042	9,5
8	Σογιέλαιο	0,073	11,0
9	Κραμβέλαιο	0,015	2,3
10	Φοινικέλαιο	0,181	65,1
11	Κραμβέλαιο	0,011	2,4
12	Βαμβακέλαιο	0,119	26,3
13	Ηλιέλαιο	0,03	6,0
14	Σησαμέλαιο	0,045	9,8
15	Σογιέλαιο	0,051	11,0
16	Αραβοσιτέλαιο	0,056	11,8

Αναλυτικά, η περιεκτικότητα των δειγμάτων στους διάφορους μεθυλεστέρες, όπως αυτή προέκυψε από την χρωματογραφική ανάλυση στο Κεφάλαιο 3, σχετίζεται άμεσα με την περιεκτικότητα των δειγμάτων στα διάφορα είδη των μεθυλεστέρων. Εφόσον στην πρώτη ύλη, που είναι το έλαιο, περιέχονται τα λιπαρά οξέα σε διάφορες περιεκτικότητες, τα οποία στην συνέχεια μετατρέπονται σε μεθυλεστέρες, ισχύει ότι οι περιεκτικότητες του βιοντήζελ στους διάφορους μεθυλεστέρες, θα είναι παρόμοιες με

τις περιεκτικότητες των λιπαρών οξέων στο εκάστοτε έλαιο. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε στο Κεφάλαιο 3 και δείχνει ότι όλα τα λιπαρά οξέα μετατρέπονται σε εστέρες με την ίδια απόδοση. Συνεπώς, η διαπίστωση αυτή επεκτείνεται και στην περίπτωση των μονογλυκεριδίων. Το ποσοστό του κάθε μονογλυκεριδίου στα συνολικά μονογλυκερίδια, θα προσομοιάζει σε κάποιο βαθμό τα ποσοστά των μεθυλεστέρων του βιοντήζελ. Με χρήση των εμβαδών των κορυφών του κάθε είδους μονογλυκεριδίων και του αθροίσματος τους, υπολογίστηκαν τα ποσοστά του κάθε είδους στα συνολικά μονογλυκερίδια. Τα ποσοστά των MONO και MONO1 προστέθηκαν, καθώς πρόκειται για τα μονογλυκερίδια των ίδιων λιπαρών οξέων. Τα αποτελέσματα αυτά παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα. Για να γίνει η σύγκριση με τις περιεκτικότητες των δειγμάτων στους μεθυλεστέρες, παρατίθενται στον ίδιο πίνακα οι περιεκτικότητες των δειγμάτων σε C16:0, σε C18:0 και το άθροισμα των περιεκτικότητων των C18:1,2 και 3.

Πίνακας 28: Περιεκτικότητες Μεθυλεστέρων δειγμάτων και σύγκριση με τα αντίστοιχα ποσοστά Μονογλυκεριδίων.

A/A δείγματος	Είδος ελαίου	C16:0	MONO3	C18:0	MONO4	C18:1,2,3	MONO, 1
3	Πυρηγέλαιο	14,2	8,5	2,8	13,8	79,9	77,7
5	Ηλιέλαιο	8,3	6,6	3,1	3,1	86,2	90,3
6	Αραβοσιτέλαιο	13,4	11,3	1,9	2,8	83,2	85,9
7	Σησαμέλαιο	12,5	8,9	5,9	6,3	78,7	84,8
8	Σογιέλαιο	13,0	10,2	4,4	4,6	79,8	85,2
9	Κραμβέλαιο	6,5	4,8	1,7	1,3	88,8	93,6
10	Φοινικέλαιο	48,2	39,0	3,6	11,4	43,7	49,6
11	Κραμβέλαιο	6,4	4,4	1,8	1,5	87,3	94,1
12	Βαμβακέλαιο	27,1	20,7	2,2	2,5	67,3	76,7
13	Ηλιέλαιο	8,3	6,1	3,2	3,5	86,5	90,3
14	Σησαμέλαιο	12,4	8,8	5,9	5,4	80,7	85,8
15	Σογιέλαιο	13,4	10,2	4,3	5,1	79,1	84,7
16	Αραβοσιτέλαιο	14,5	10,4	2,2	3,1	81,3	86,5

Φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα, ότι οι περιεκτικότητες, που παρατίθενται, και τα ποσοστά των μονογλυκεριδίων, εμφανίζουν σημαντικές ομοιότητες με ελάχιστες εξαιρέσεις, όπου παρατηρούνται μεγάλες αποκλίσεις. Επιβεβαιώνεται επίσης, και ότι η δεύτερη κορυφή για τα MONO3, όντως μεταβάλλεται με το ποσοστό του C16:0 στα δείγματα, καθώς τα ανάλογα ποσοστά στον Πίνακας 28 φαίνεται όντως να είναι κοντά, ειδικά στις περιπτώσεις του βαμβακελαίου και του φοινικελαίου, όπου τα ποσοστά του C16:0 είναι υψηλά. Η παραπάνω σχέση, που αφορά την δεύτερη κορυφή των MONO3, παρατηρήθηκε και κατά την μελέτη των κορυφών στην προηγούμενη παράγραφο οπτικά, και επιβεβαιώνεται τώρα μέσω των υπολογισμών που πραγματοποιήθηκαν. Ο ισχυρισμός ότι η δεύτερη κορυφή είναι αυτή που αντιστοιχεί στα MONO3 και όχι η κορυφή που δίνεται από την πρότυπη μέθοδο επιβεβαιώνεται σε μεγαλύτερο βαθμό με τα εν λόγω αποτελέσματα.

#### 5.4 Συμπεράσματα

Τα δείγματα βιοντήζελ που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά κρίθηκαν, μετά τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν, κατάλληλα για να μελετηθούν τα χρωματογραφήματα τους ως προς τις κορυφές των μονογλυκεριδίων.

Στις δύο προηγούμενες παραγράφους αναφέρθηκαν όλα τα επιχειρήματα που υποστηρίζουν, ότι η κορυφή των μονογλυκεριδίων του παλμιτικού οξέος, των MONO3, που δίνεται από την μέθοδο, δεν φαίνεται να είναι αυτή που αντιστοιχεί στα μονογλυκερίδια αυτά, ενώ εντοπίστηκε μία άλλη κορυφή, η οποία δείχνει να αντιστοιχεί όντως στα MONO3. Οι αρχικές παρατηρήσεις έγιναν με την μελέτη των χρωματογραφήματων των δειγμάτων (Παραρτήματα) και σύγκριση μεταξύ τους (παράγραφος 5.3.7) και βρέθηκε ότι η κορυφή, που δίνεται από την πρότυπη μέθοδο EN 14105 (2003), δεν είναι επαρκώς διακριτή σε βιοντήζελ από φυτικά έλαια, διαφορετικά του κραμβελαίου. Η μη εμφάνιση της κορυφής, δεν συσχετίζεται με τις περιεκτικότητες των δειγμάτων στο παλμιτικό οξύ, οι οποίες έχουν υπολογιστεί μέσω αναλύσεων στο Κεφάλαιο 3, και η κορυφή δεν εμφανίζεται ακόμα και σε δείγματα με αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις σε παλμιτικό οξύ, όπως τα βιοντήζελ από φοινικέλαιο και βαμβακέλαιο. Η κορυφή για τα MONO3, που δίνεται από την πρότυπη μέθοδο EN 14105 (2011), επίσης δεν φάνηκε να αντιστοιχεί στα συγκεκριμένα μονογλυκερίδια, καθώς εμφανίζεται μεν σε όλα τα γραφήματα, αλλά σε μικρό μέγεθος, το οποίο δεν μεταβάλλεται ανάλογα με την περιεκτικότητα του παλμιτικού οξέος του εκάστοτε δείγματος. Η κορυφή που προτάθηκε ως η κορυφή των MONO3, ή αλλιώς η δεύτερη κορυφή, όπως αναφέρεται στις παραγράφους αυτές, διαπιστώθηκε ότι εμφανίζεται σε όλα τα χρωματογραφήματα και το μέγεθός της μεταβάλλεται ανάλογα με την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε παλμιτικό οξύ, όπως αναμένεται. Μετά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων και την σύγκριση περιεκτικότητων μονογλυκεριδίων και μεθυλεστέρων, η σχέση της κορυφής, που προτάθηκε για τα MONO3, με την περιεκτικότητα σε C16:0 επιβεβαιώθηκε και αριθμητικά (παράγραφος 5.3.8).

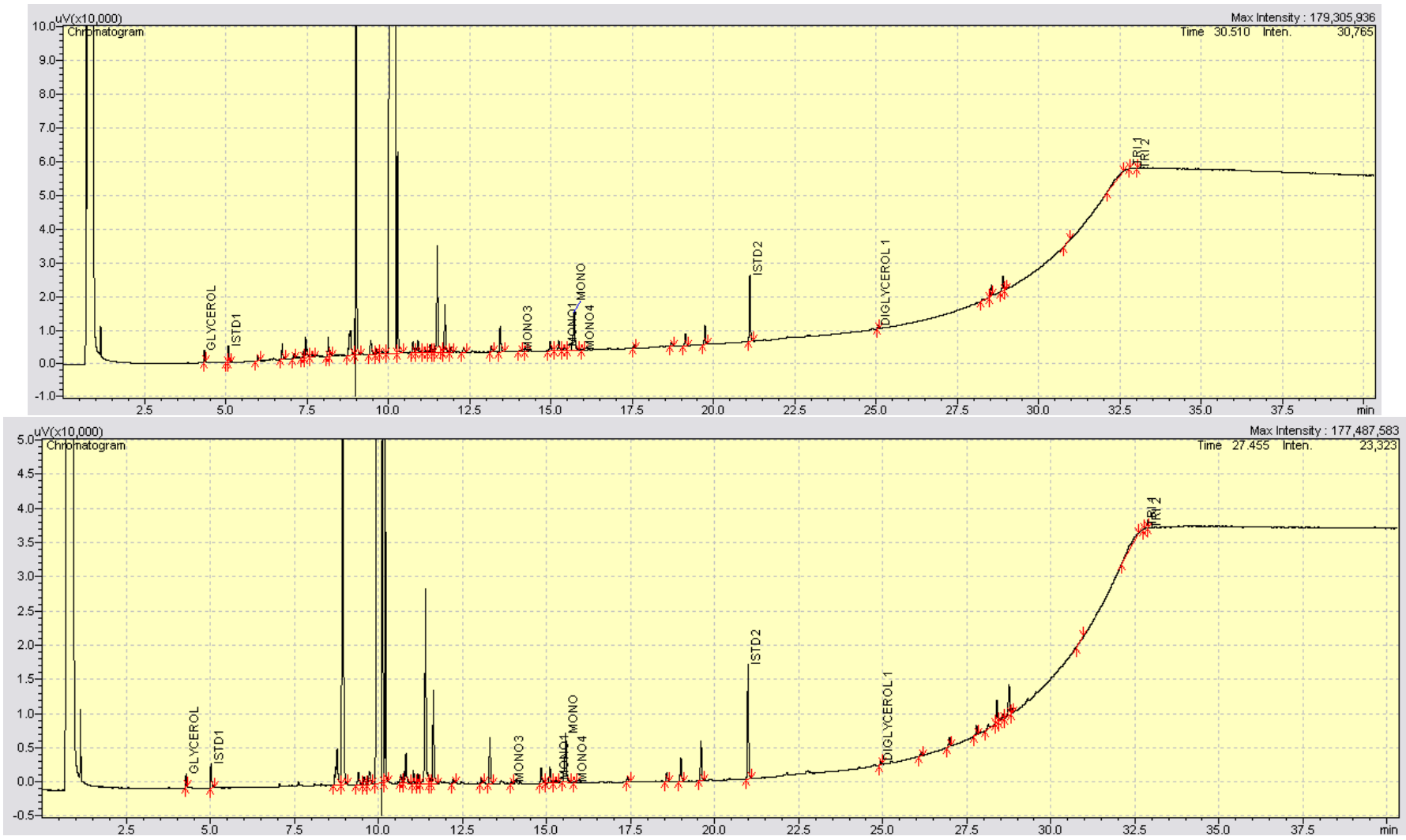
Η διαφορά στην επιλογή της κορυφής των MONO3 μπορεί να καθορίσει, αν ένα δείγμα είναι εντός ή εκτός της προδιαγραφής, και όσον αφορά στα μονογλυκερίδια, αλλά και στην ολική γλυκερίνη. Από τα εργαστηριακά αποτελέσματα των περιεκτικότητων των μονογλυκεριδίων, φαίνεται ότι με χρήση της κορυφής, που δίνεται από την πρότυπη μέθοδο, μόνο ένα δείγμα είναι εκτός προδιαγραφής, ενώ για την περίπτωση χρήσης της



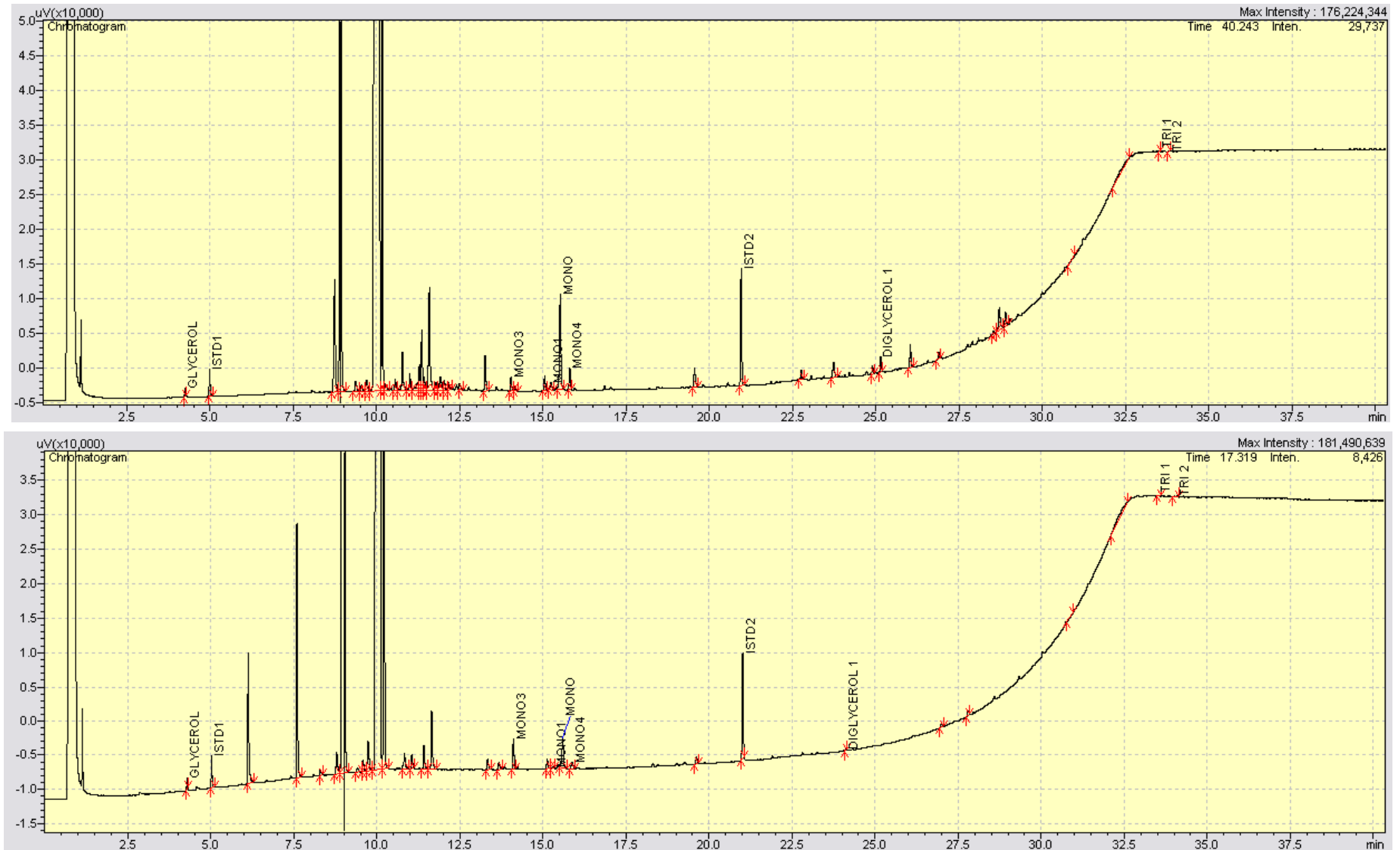
δεύτερης κορυφής, βρίσκονται δύο δείγματα εκτός προδιαγραφής. Σχετικά με την ολική γλυκερίνη, με χρήση της κορυφή της πρότυπης μεθόδου, κανένα δείγμα δεν βρίσκεται εκτός προδιαγραφής, ενώ με χρήση της δεύτερης κορυφής, προκύπτει ένα δείγμα εκτός. Οι αποκλίσεις, που εμφανίζονται μεταξύ των τιμών, μπορεί να είναι αρκετά μεγάλες, ειδικά σε περιπτώσεις όπου τα δείγματα εμφανίζουν μεγάλες περιεκτικότητες σε παλμιτικό οξύ (έως 65%), και με χρήση λανθασμένης κορυφής μπορεί να προκύψει αποτέλεσμα, που να διαφέρει σε μεγάλο βαθμό από την πραγματική περιεκτικότητα. Αν η κορυφή που δίνεται από την πρότυπη μέθοδο είναι όντως λανθασμένη, η τιμή για την περιεκτικότητα, που θα προκύψει, με χρήση της μεθόδου, θα είναι μικρότερη από την πραγματική περιεκτικότητα του δείγματος σε μονογλυκερίδια, η οποία πραγματική περιεκτικότητα μπορεί να ξεπερνάει και την προδιαγραφή που ορίζεται από το ευρωπαϊκό πρότυπο. Αυξημένη περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε μονογλυκερίδια, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενες παραγράφους, ενδέχεται να δημιουργήσει προβλήματα στον κινητήρα και την λειτουργία του. Είναι, λοιπόν, πολύ σημαντική η σωστή επιλογή των κορυφών, που αντιστοιχούν στα μονογλυκερίδια στο χρωματογράφημα, ώστε οι περιεκτικότητες που θα προκύψουν να αντιστοιχούν στην πραγματική συγκέντρωση των μονογλυκεριδίων στο καύσιμο.

# Παράρτημα Α – Συνολικά χρωματογράφημα εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ

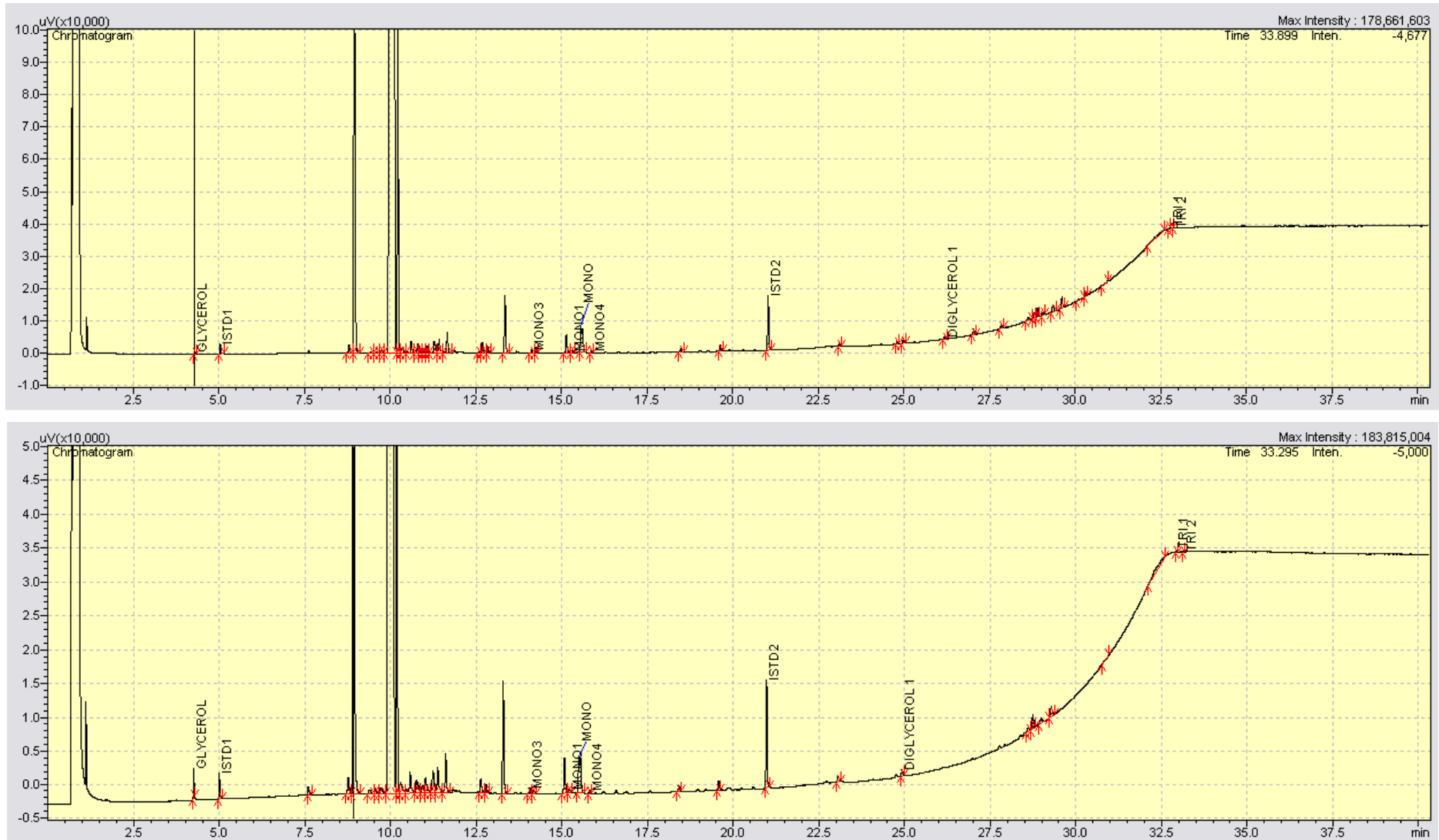
Γράφημα 8: Συνολικό χρωματογράφημα του δείγματος βιοντήζελ κραμβελαιίου 9 πάνω και 11 κάτω



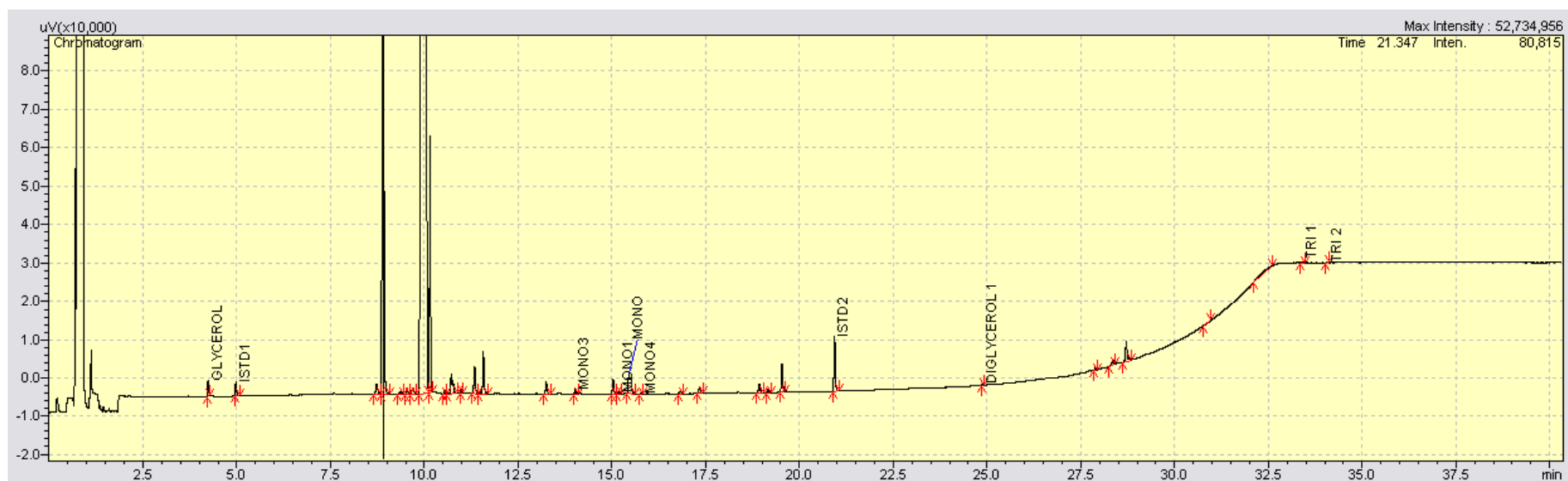
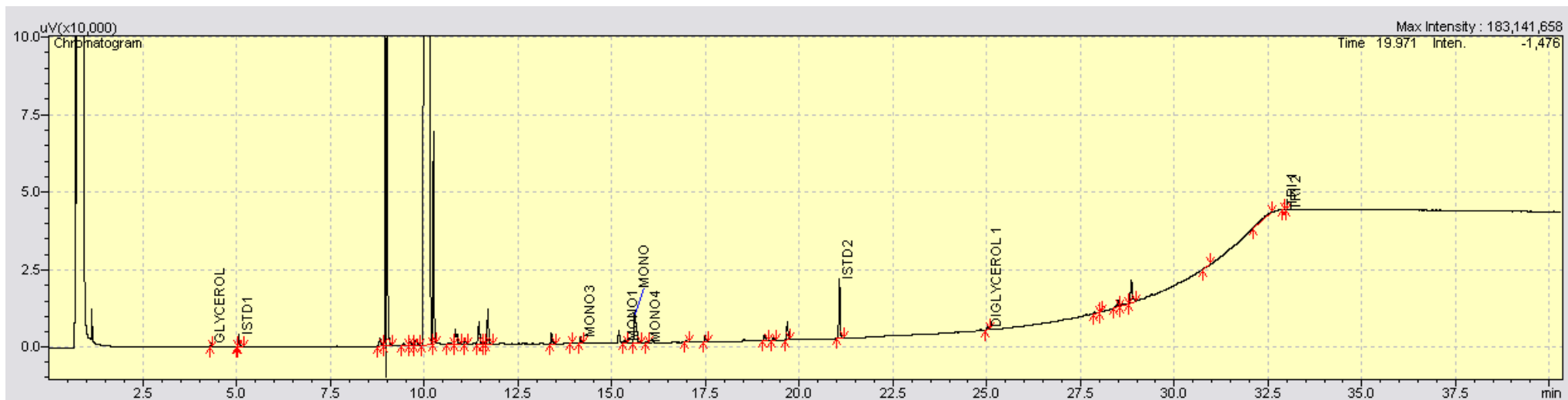
Γράφημα 9: Συνολικό χρωματογράφημα του δείγματος βιοντήζελ πυρηνελαίου 3 πάνω και φοινικελαίου 10 κάτω.



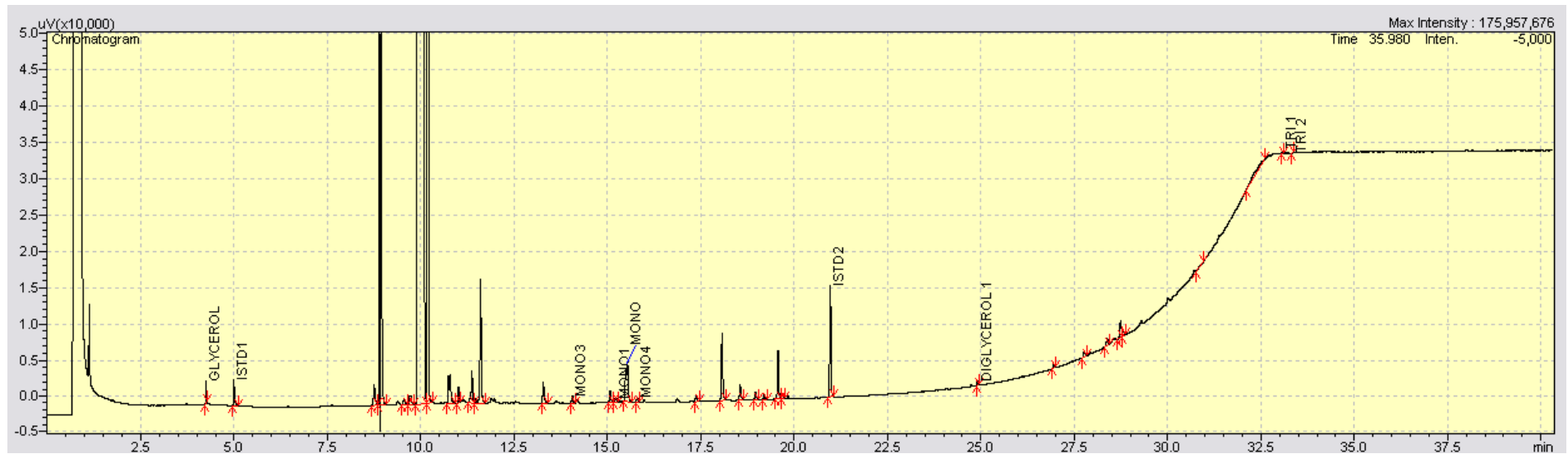
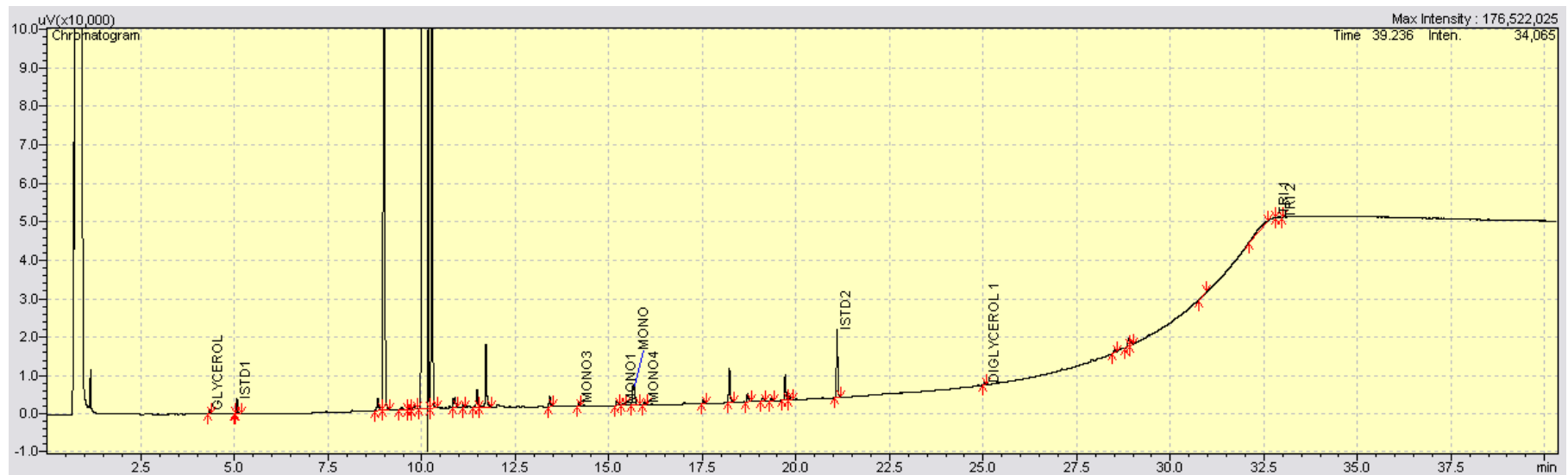
Γράφημα 10: Συνολικό χρωματογράφημα του δείγματος βιοντήζελ ηλιελαίου 5 πάνω και 13 κάτω.



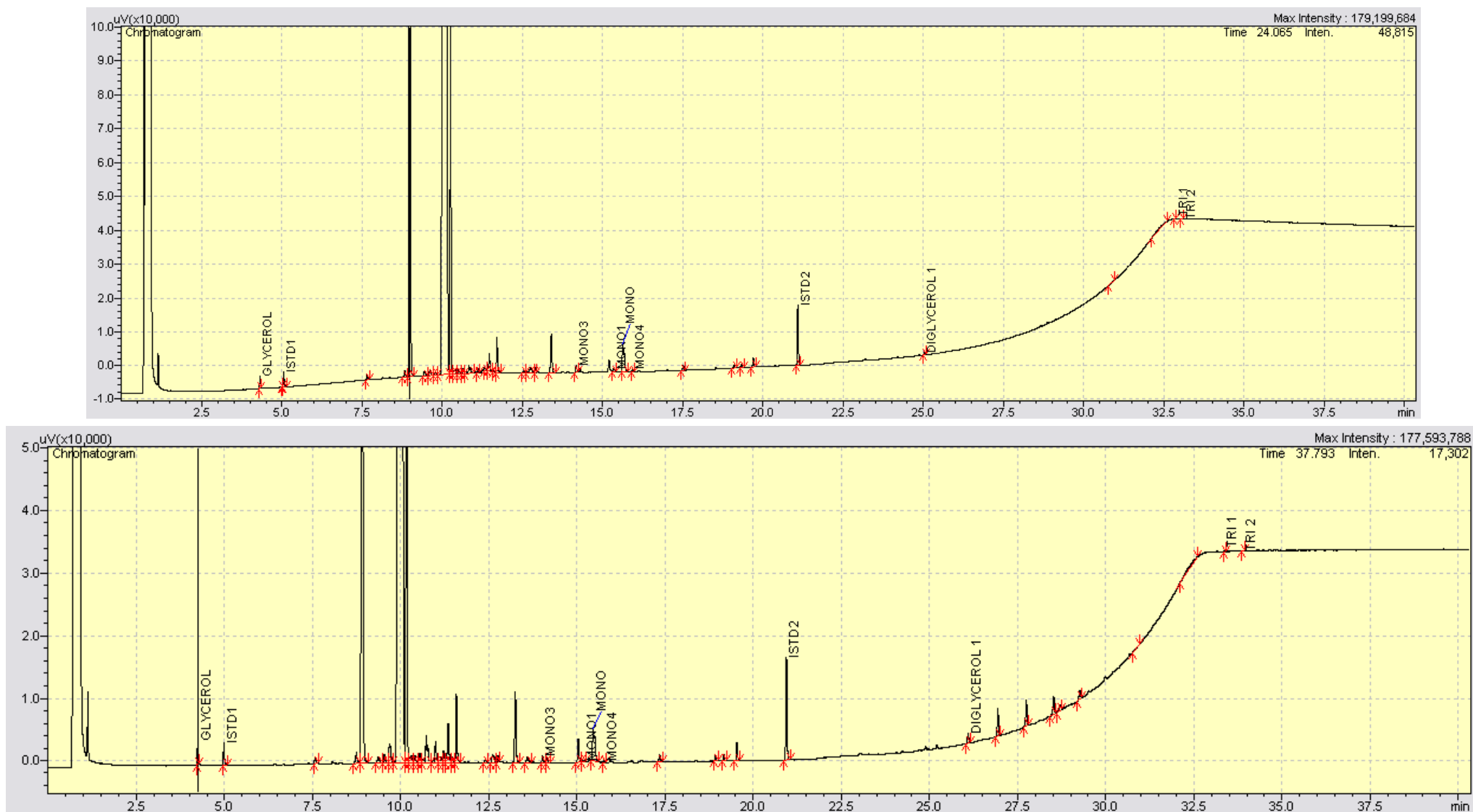
Γράφημα 11: Συνολικό χρωματογράφημα του δείγματος βιοντήζελ αραβοσιτελαίου 6 πάνω και 16 κάτω.



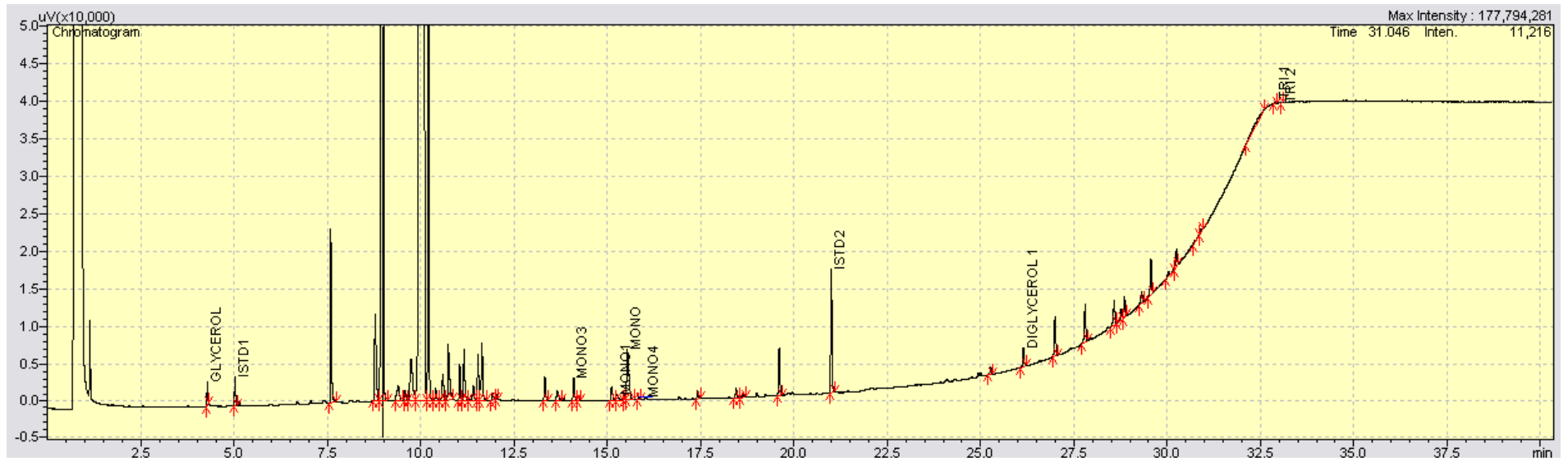
Γράφημα 12: Συνολικό χρωματογράφημα του δείγματος βιοντήζελ σησαμελαίου 7 πάνω και 14 κάτω.



Γράφημα 13: Συνολικό χρωματογράφημα του δείγματος βιοντήζελ σογιέλαιου 8 πάνω και 15 κάτω.



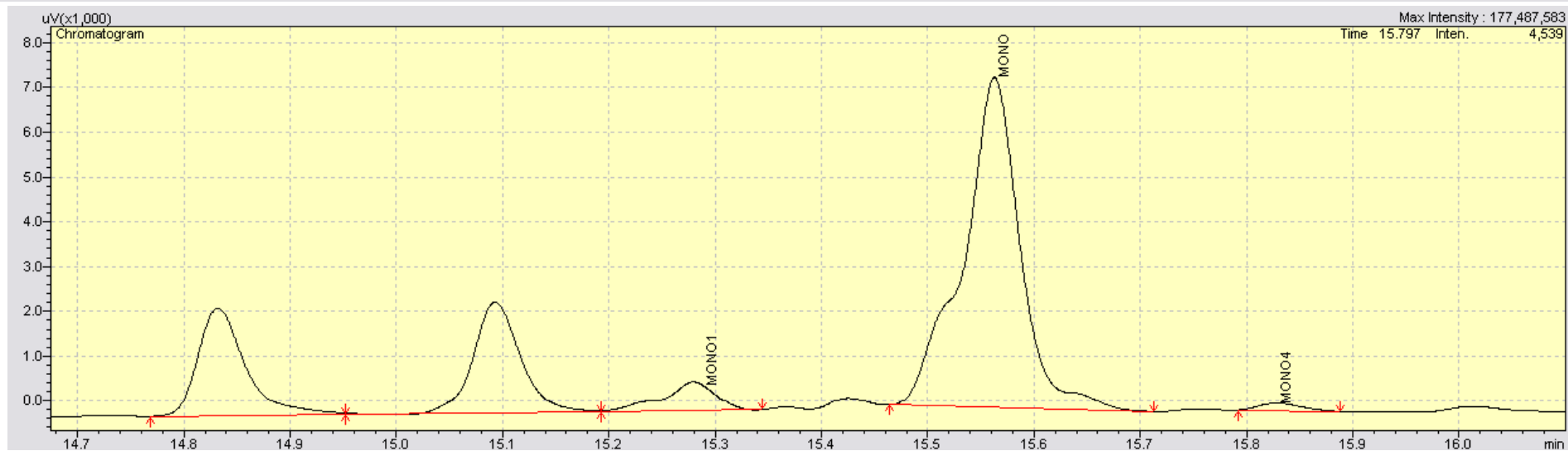
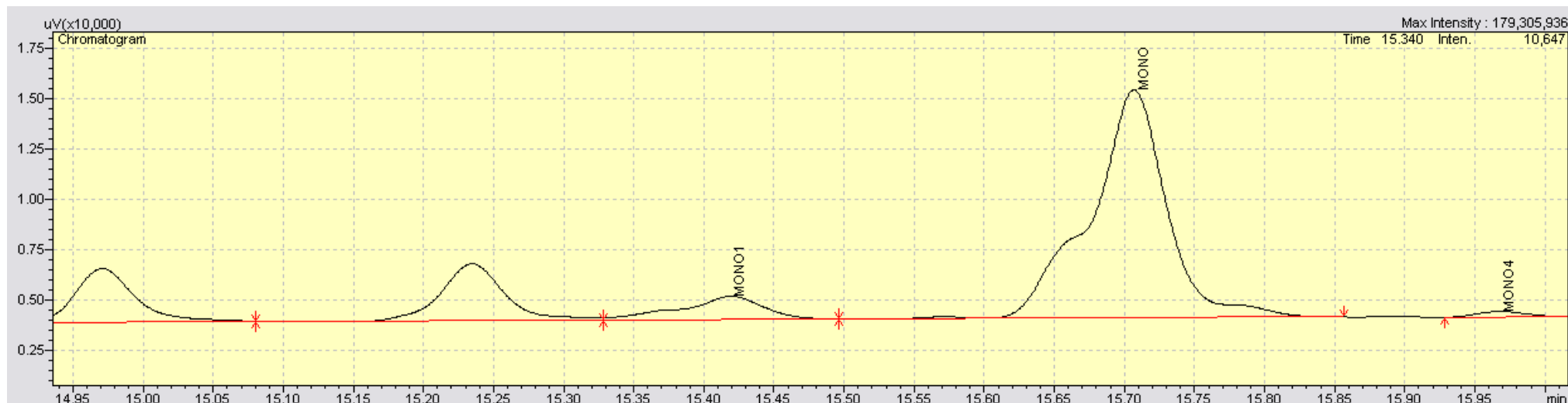
Γράφημα 14: Συνολικό χρωματογράφημα του δείγματος βιοντήζελ βαμβακελαίου 12.



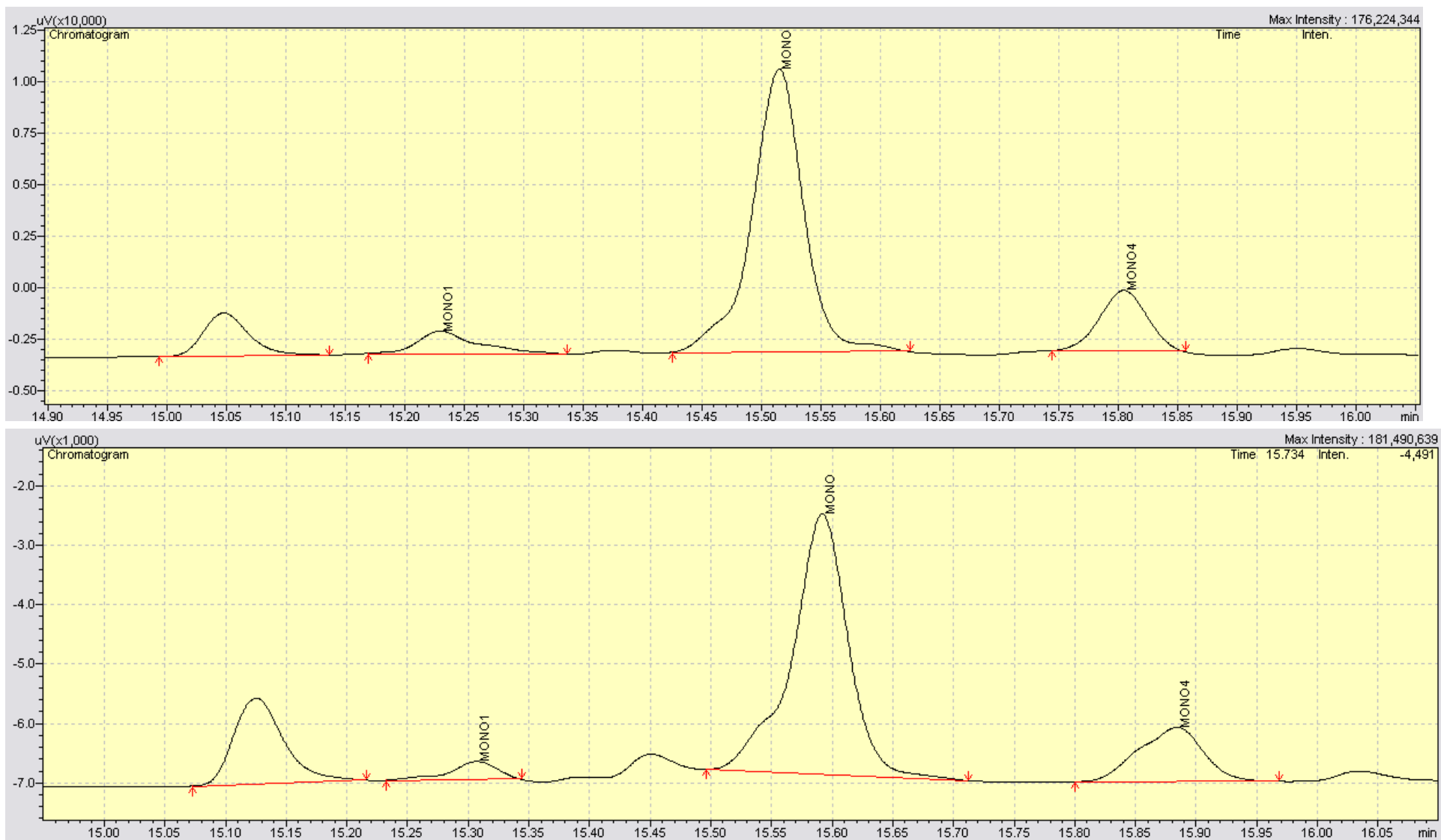


## Παράρτημα Β – Μεγεθύνσεις χρωματογραφήματων στις κορυφές των MONO, 1, 4.

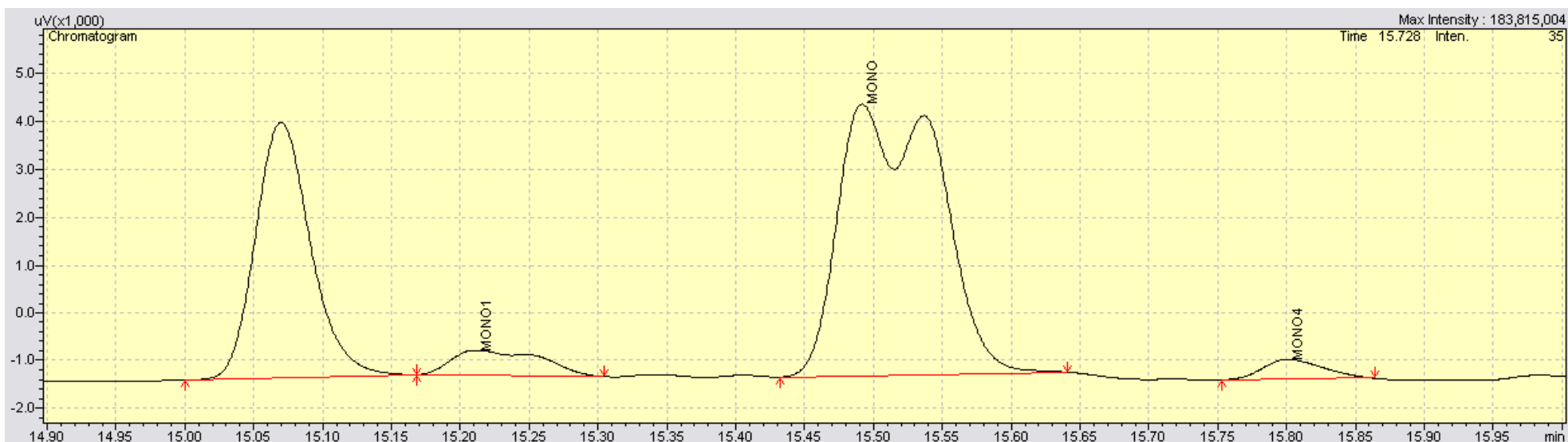
Γράφημα 15: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO, 1,4) του δείγματος βιοντήζελ κραμβελαίου 9 πάνω και 11 κάτω.



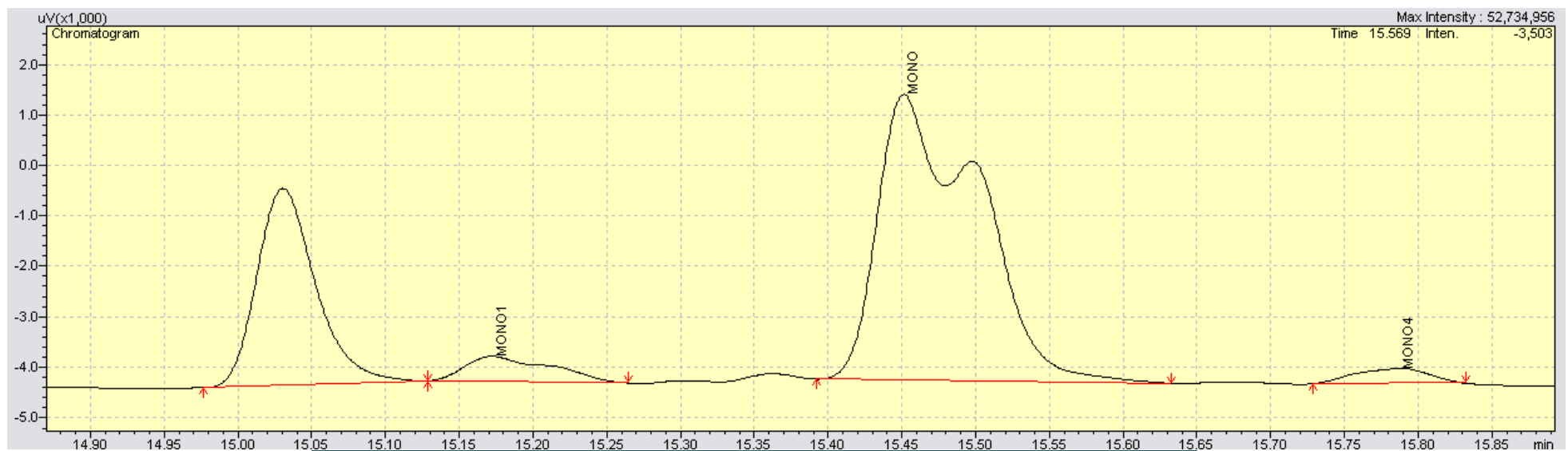
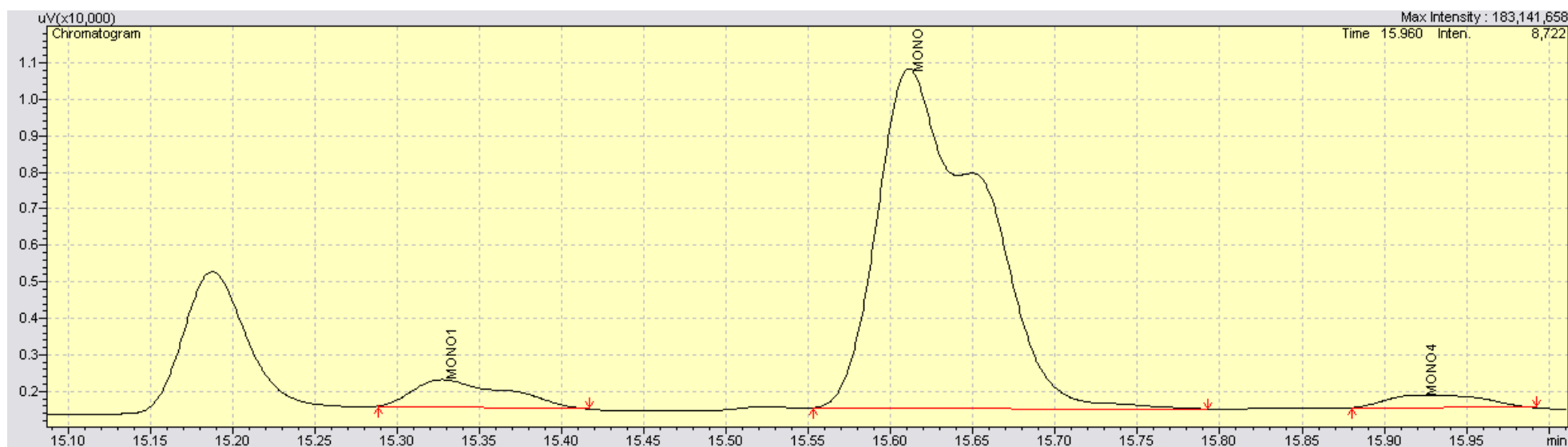
Γράφημα 16: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO, 1,4) του δείγματος βιοντήζελ πυρηνελαίου 3 πάνω και φοινικελαίου 10 κάτω.



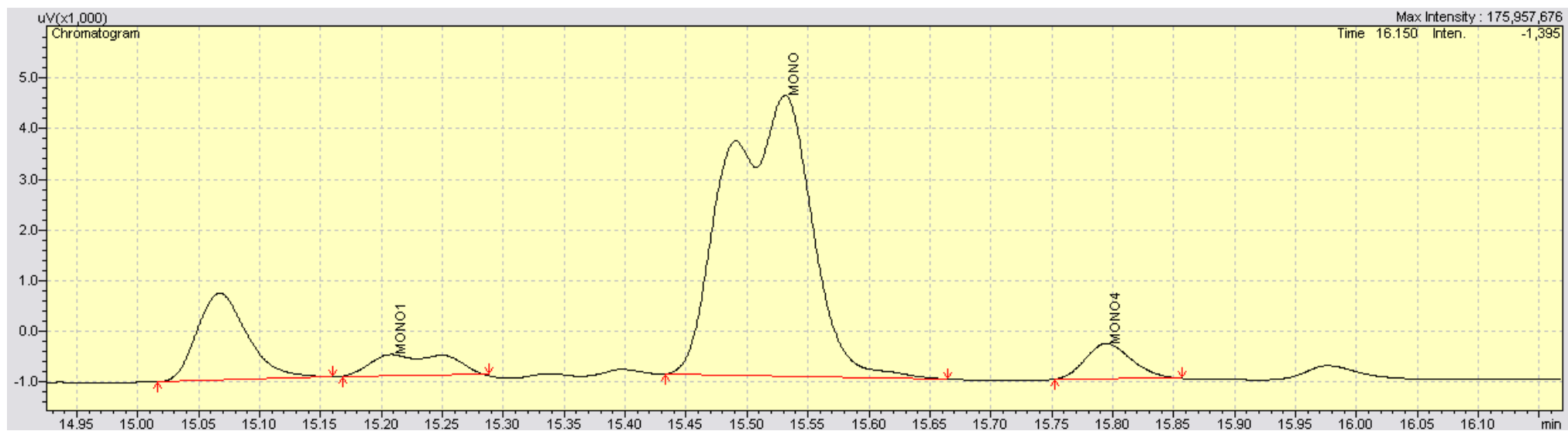
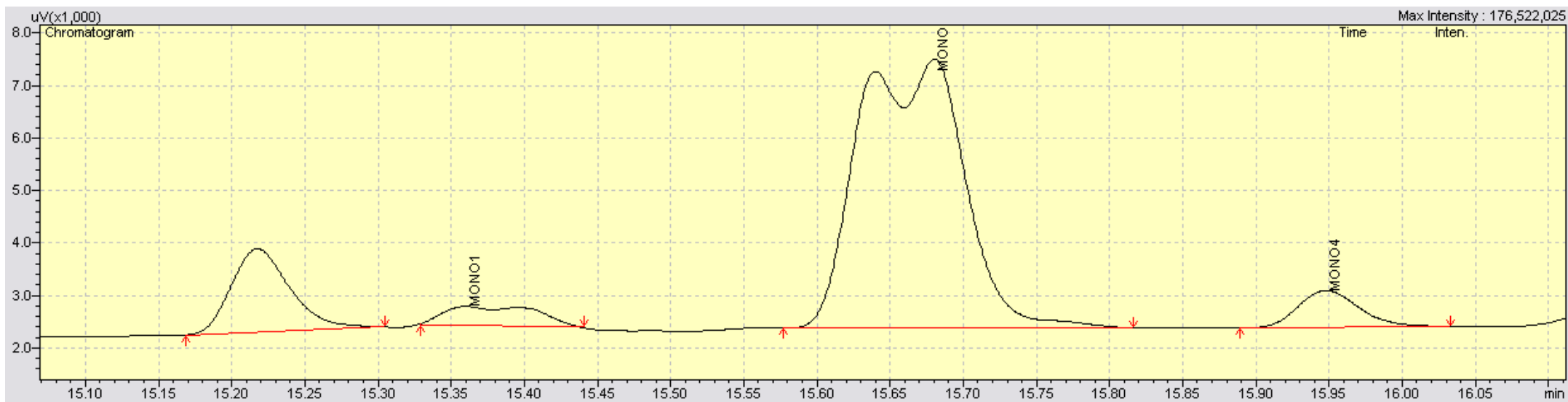
Γράφημα 17: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO, 1,4) του δείγματος βιοντήζελ ηλιελαίου 5 πάνω και 13 κάτω.



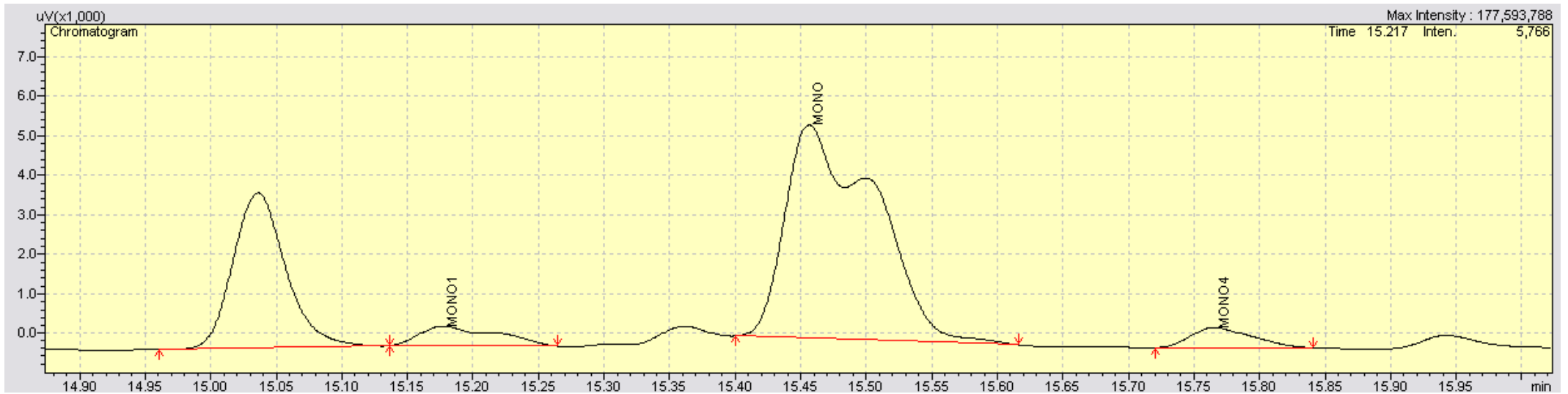
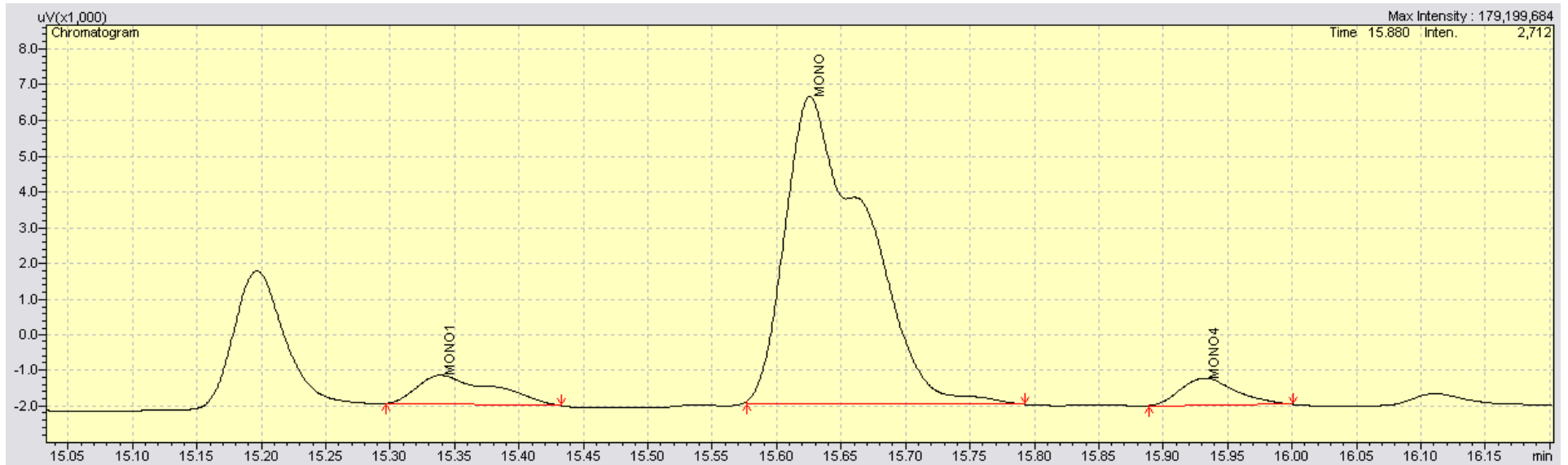
Γράφημα 18:Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO, 1,4) του δείγματος βιοντήζελ αραβοσιτελαίου 6 πάνω και 16 κάτω.



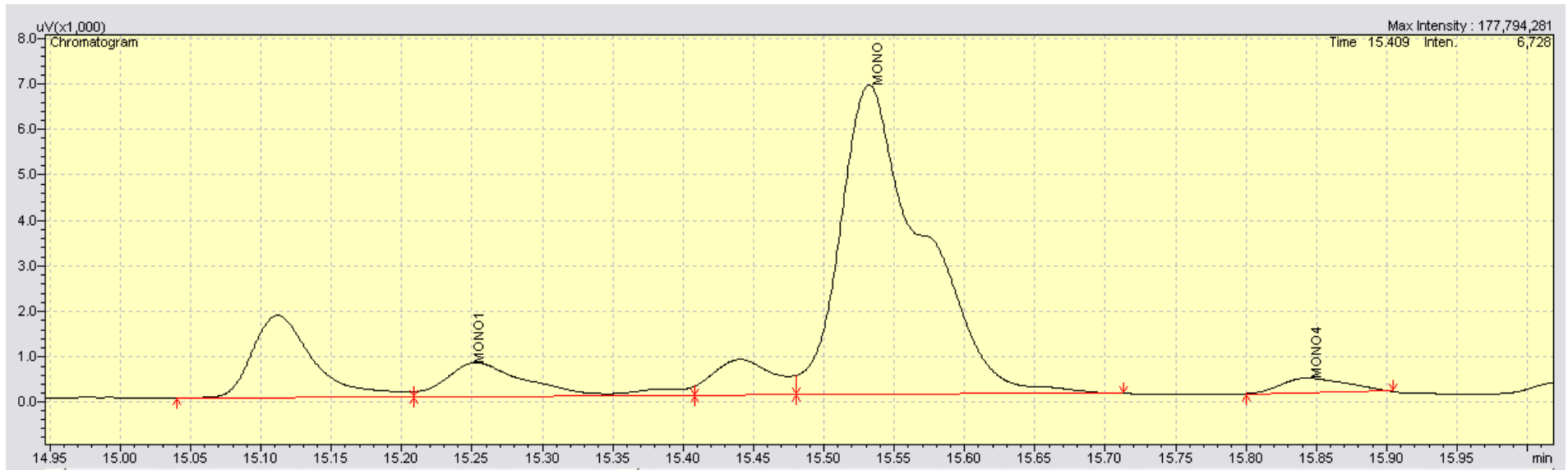
Γράφημα 19: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO, 1,4) του δείγματος βιοντήζελ σισαμελαίου 7 πάνω και 14 κάτω.



Γράφημα 20: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO, 1,4) του δείγματος βιοντήζελ σογιέλαιου 8 πάνω και 15 κάτω.

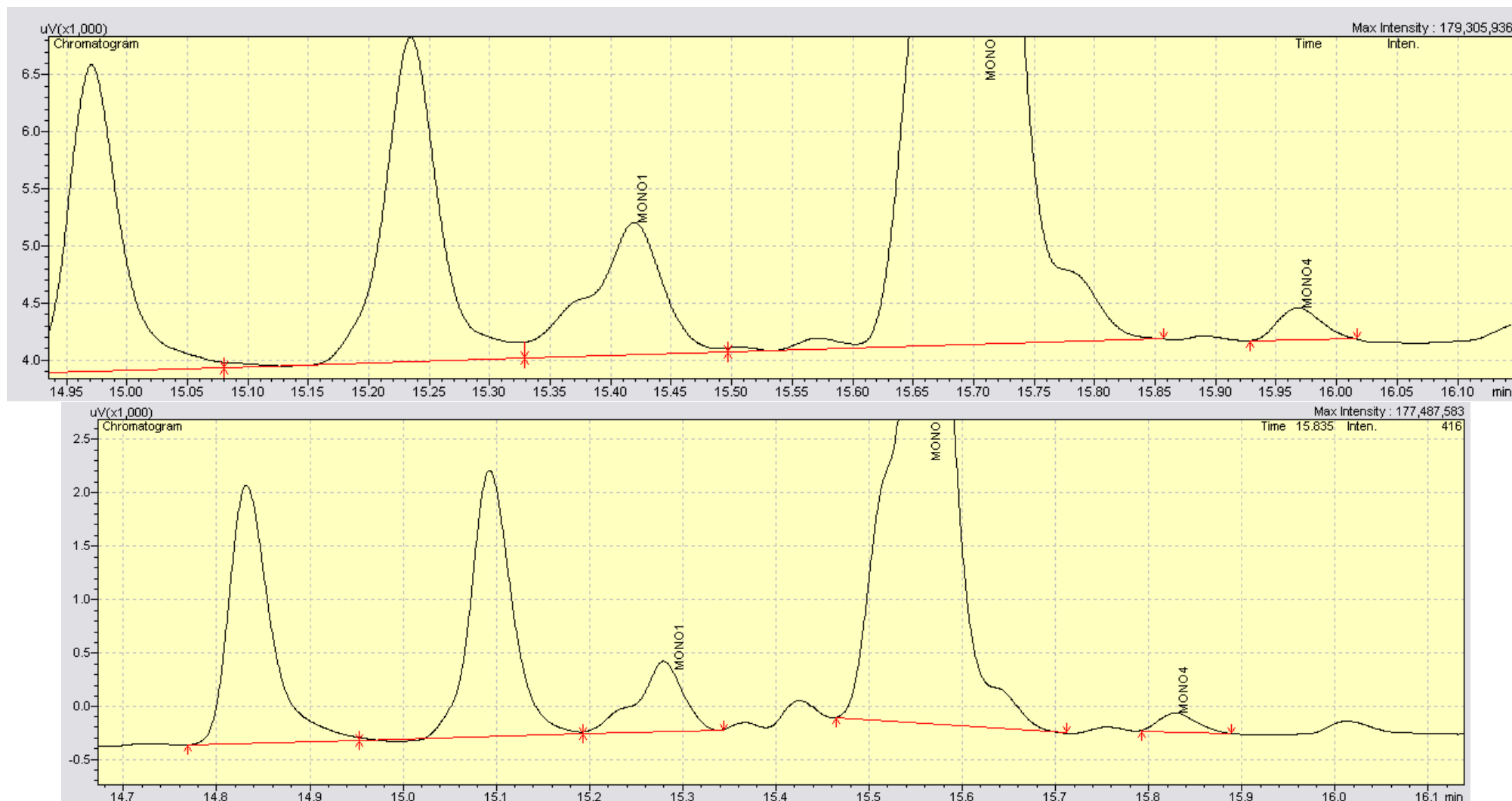


Γράφημα 21: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO, 1,4) του δείγματος βιοντήζελ βαμβακελαίου 12..



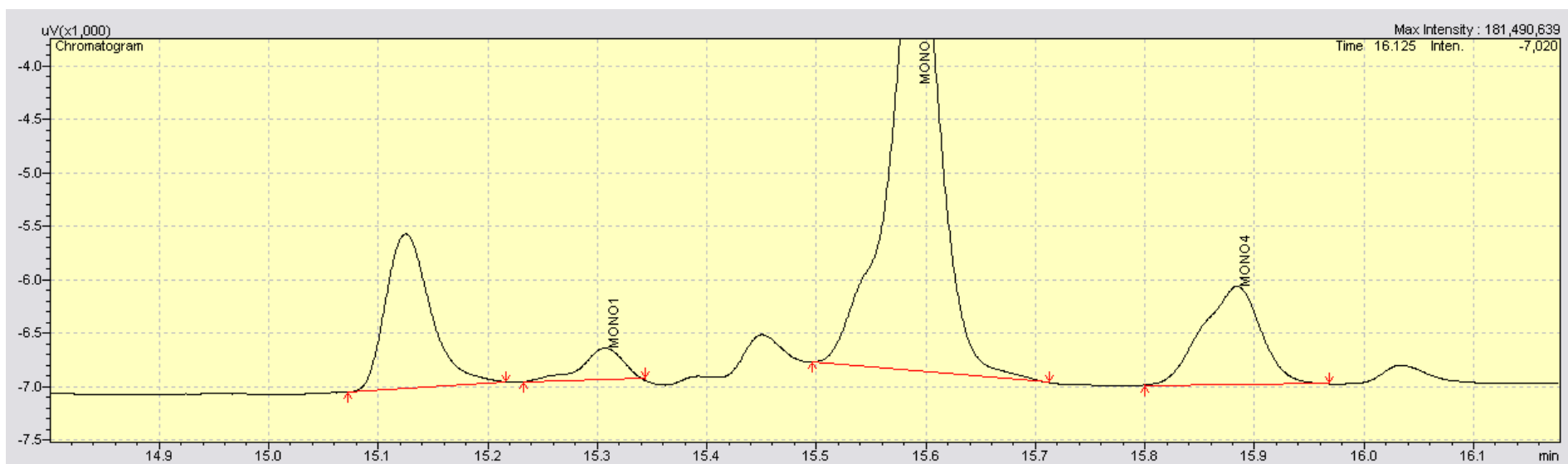
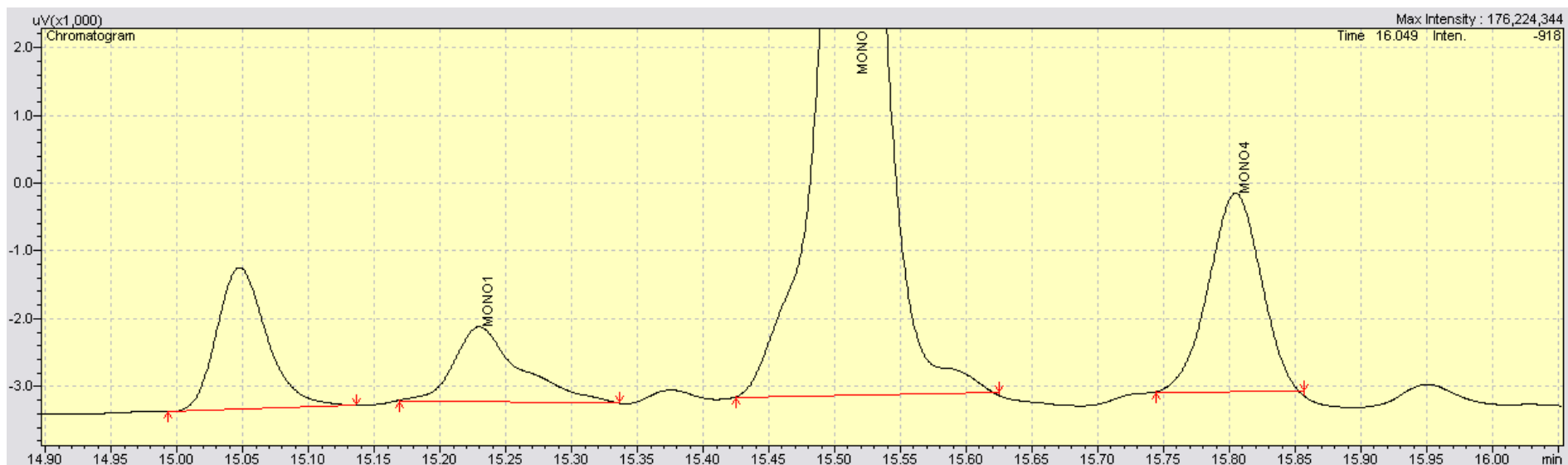
## Παράρτημα Γ – Μεγεθύνσεις χρωματογραφήματων στις κορυφές των MONO, 1, 4. (2)

Γράφημα 22: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO, 1,4) του δείγματος βιοντήζελ κραμβελαιίου 9 πάνω και 11 κάτω. (2)

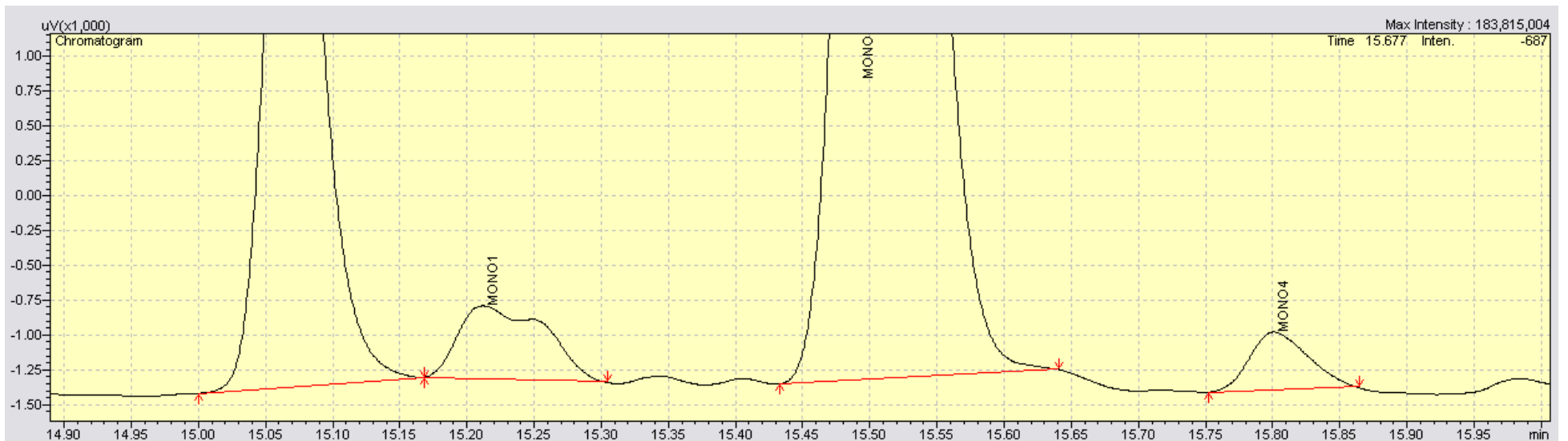
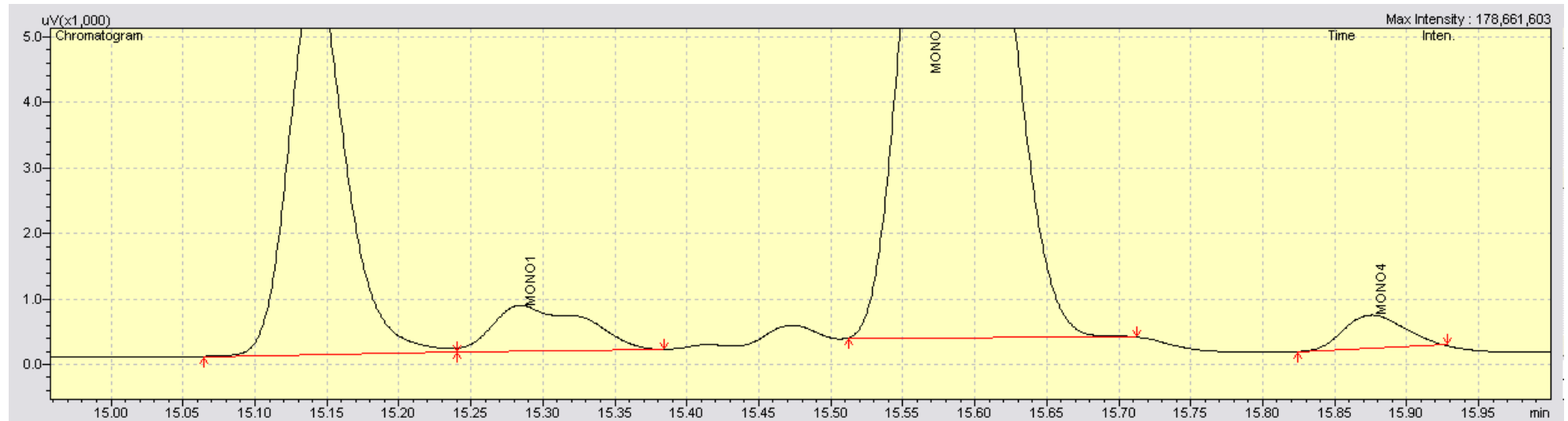




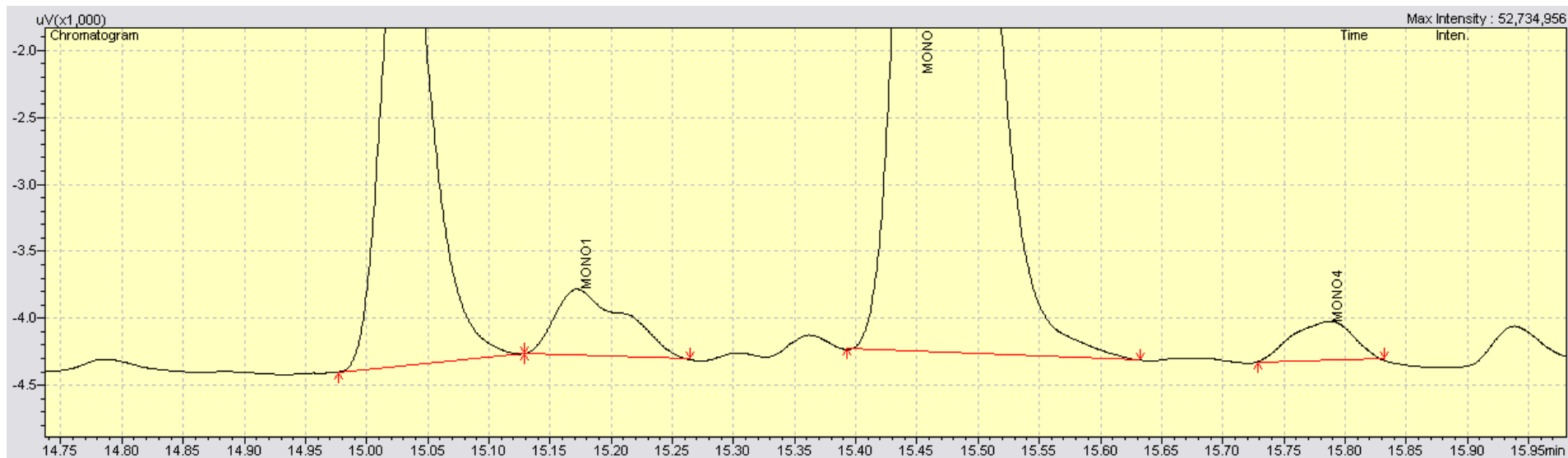
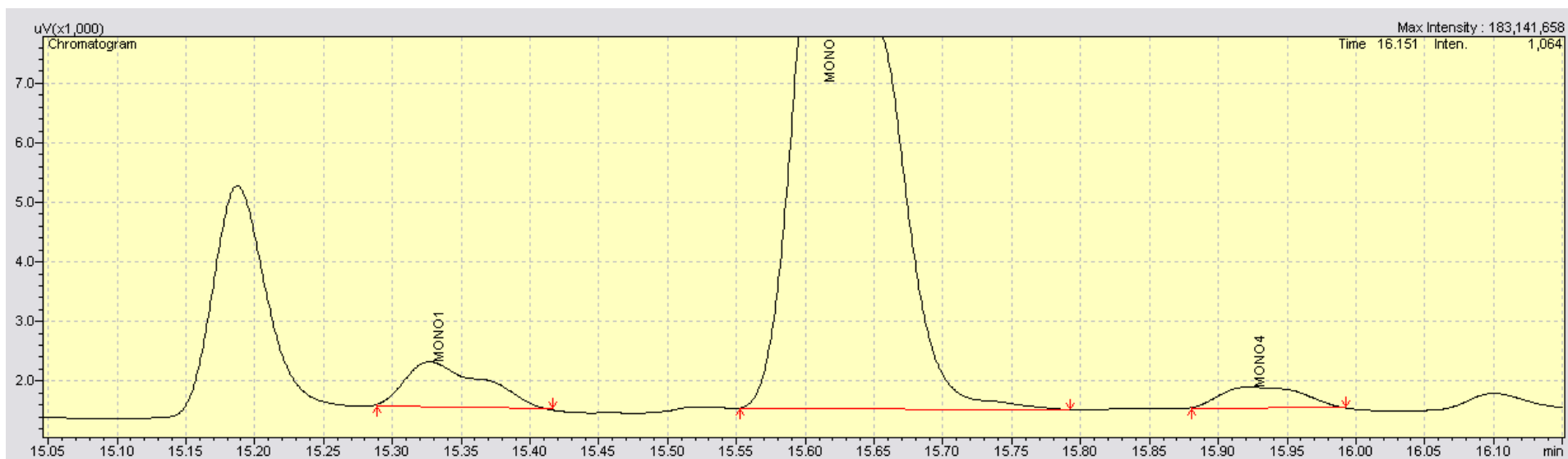
Γράφημα 23: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO, 1,4) του δείγματος βιοντήζελ πυρηνελαίου 3 πάνω και φοινικελαίου 10 κάτω. (2)



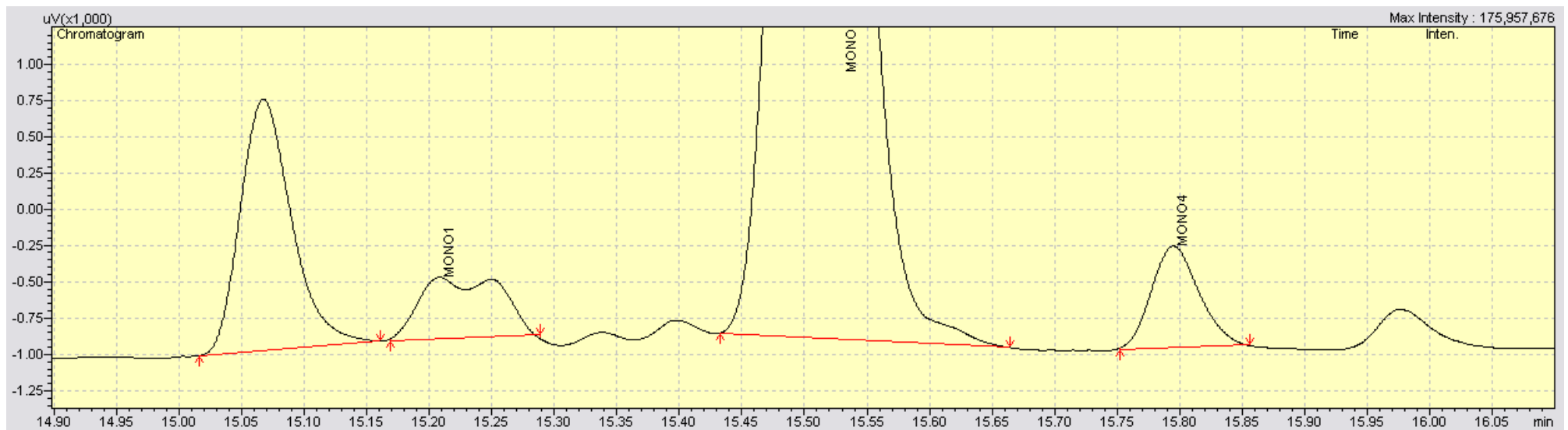
Γράφημα 24: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO, 1,4) του δείγματος βιοντήζελ ηλιελαίου 5 πάνω και 13 κάτω. (2)



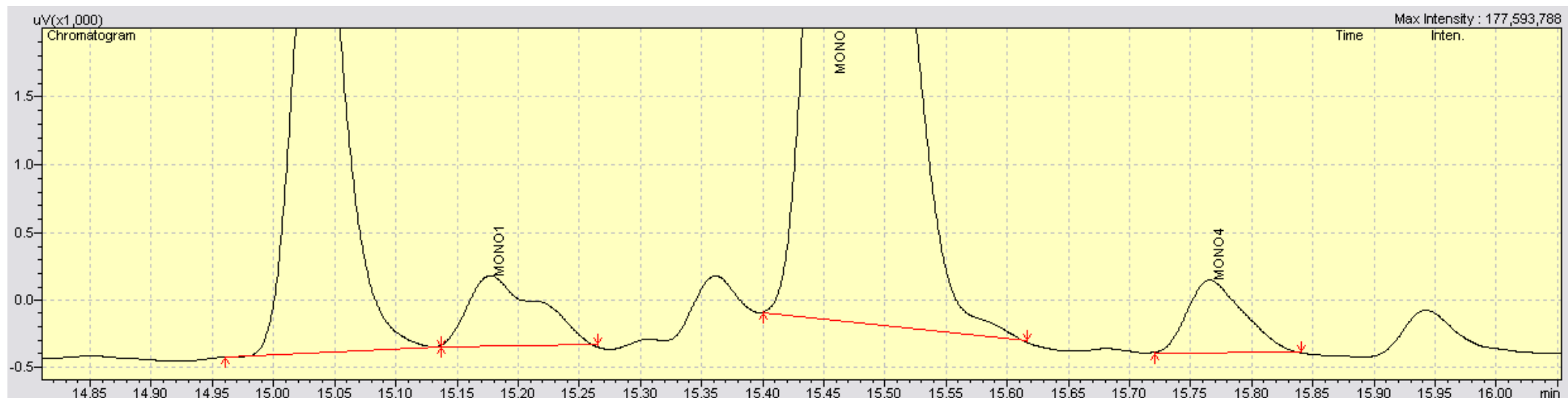
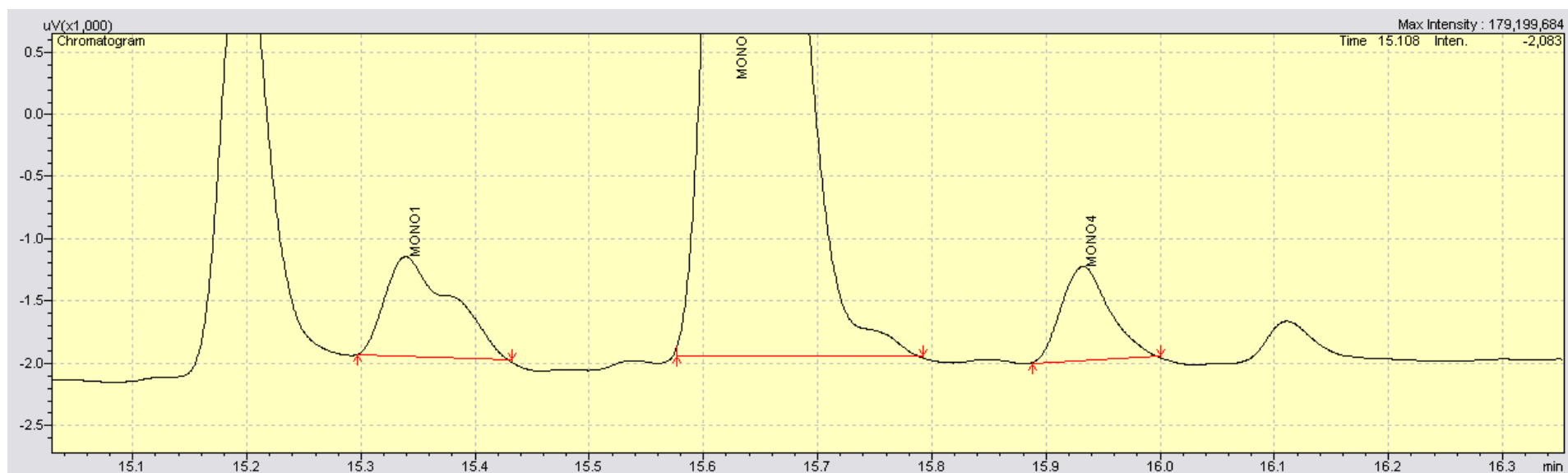
Γράφημα 25:Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO, 1,4) του δείγματος βιοντήζελ αραβοσιτελαίου 6 πάνω και 16 κάτω. (2)



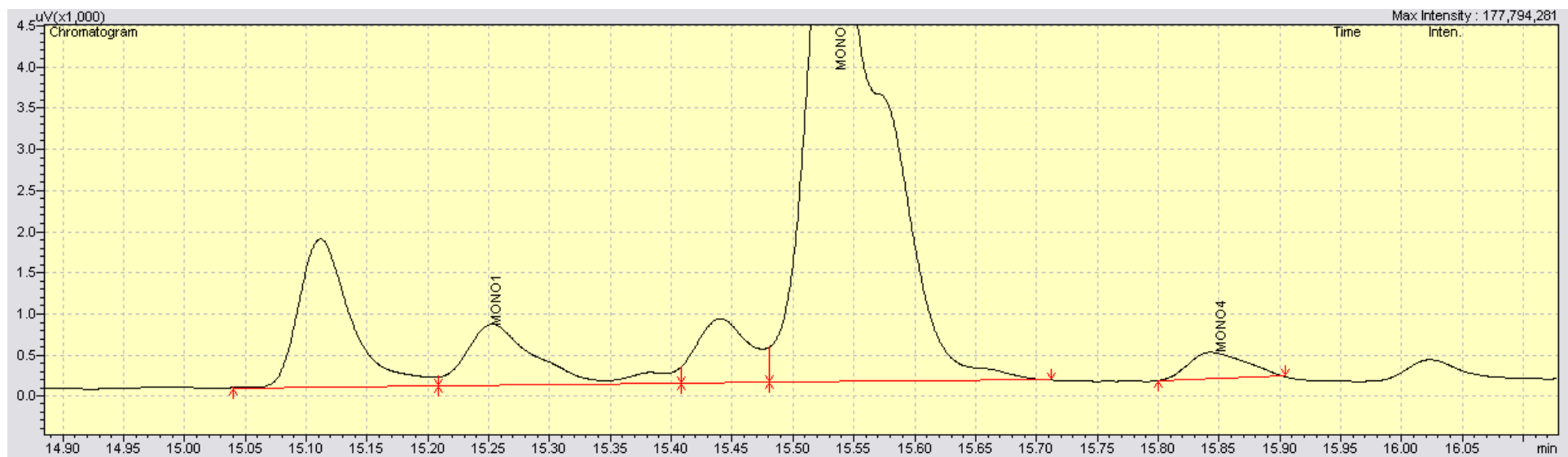
Γράφημα 26: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO, 1,4) του δείγματος βιοντήζελ σησαμελαίου 7 πάνω και 14 κάτω. (2)



Γράφημα 27: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO, 1,4) του δείγματος βιοντήζελ σογιέλαιου 8 πάνω και 15 κάτω. (2)

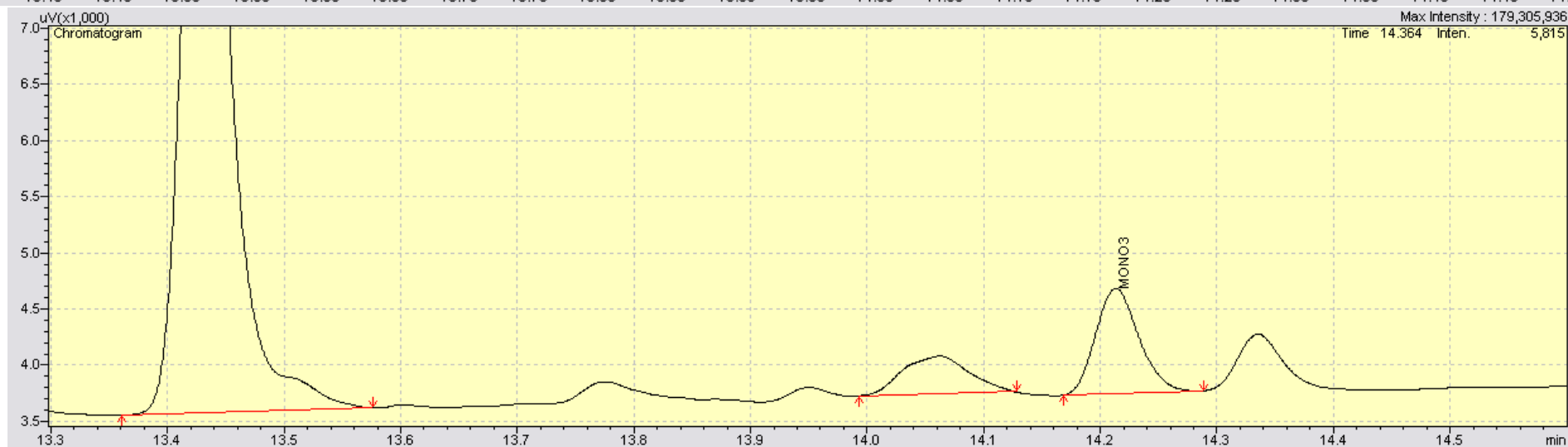
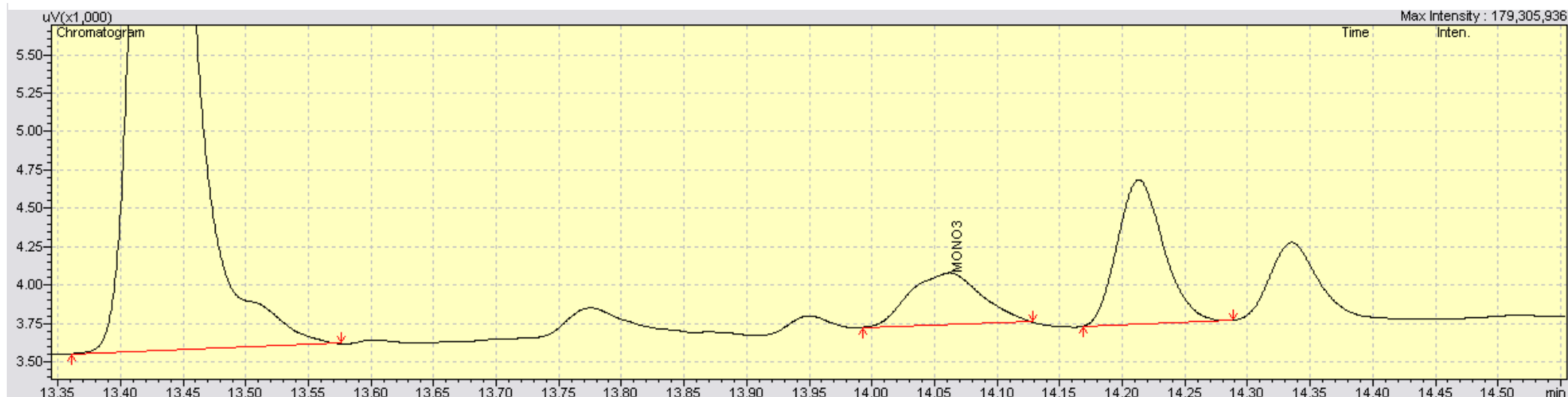


Γράφημα 28: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO, 1,4) του δείγματος βιοντήζελ βαμβακελαίου 12.(2)

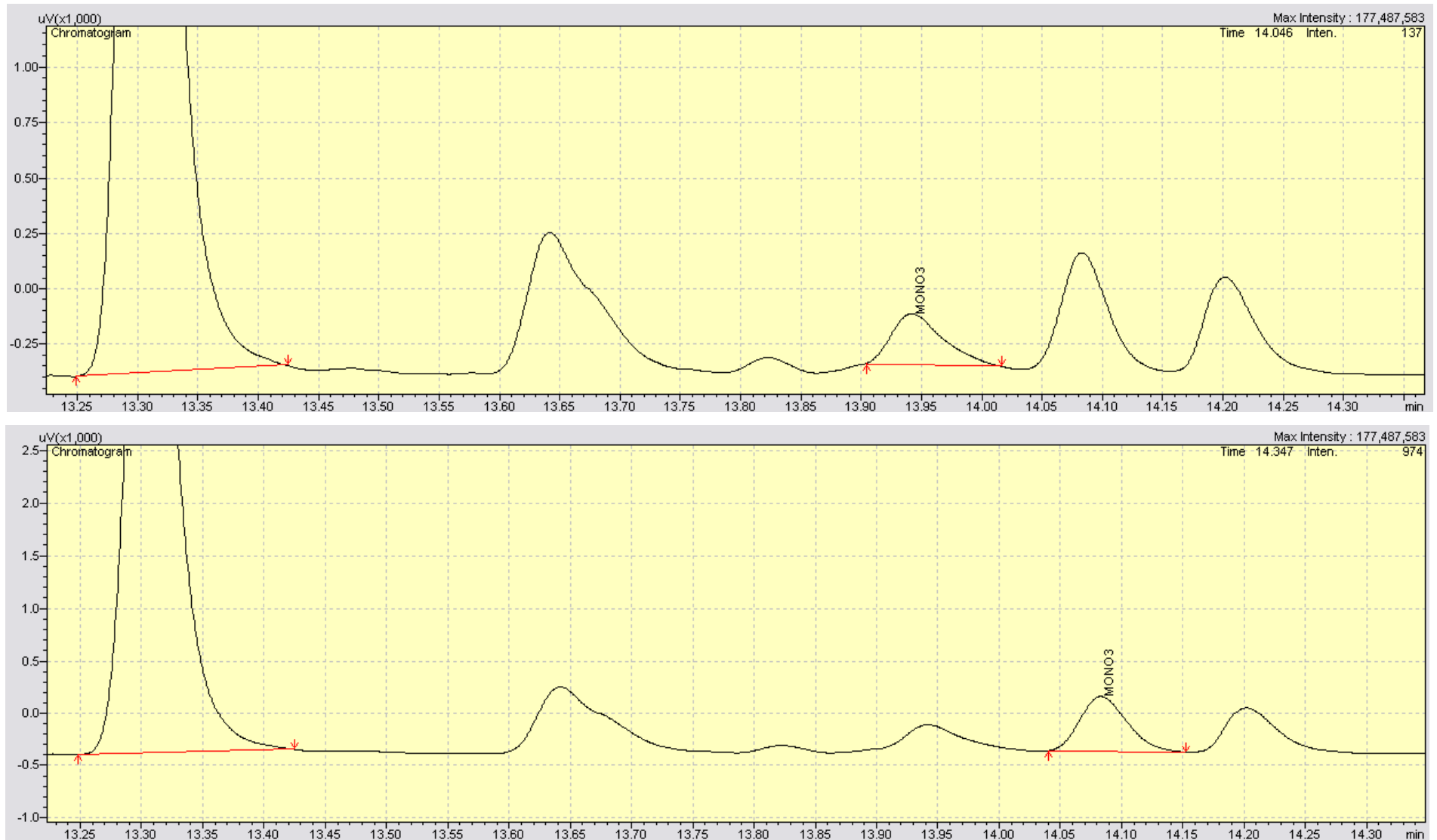


## Παράρτημα Δ – Μεγεθύνσεις χρωματογραφήματων στις κορυφές των MONO3

Γράφημα 29: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO3) του δείγματος βιοντήζελ κραμβελαίου 9 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).

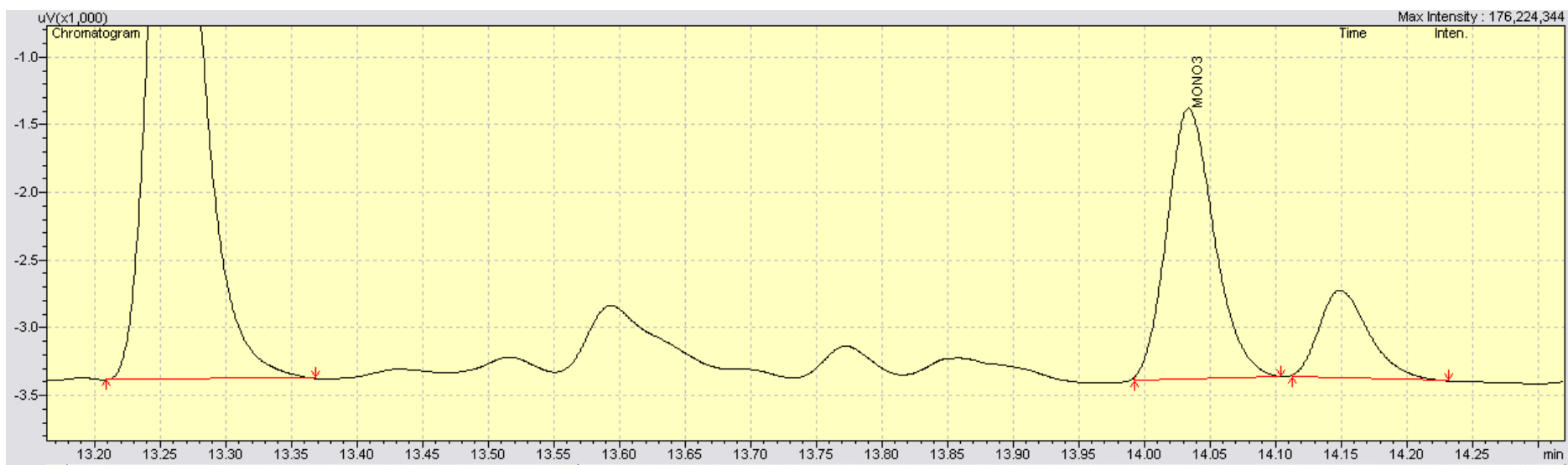
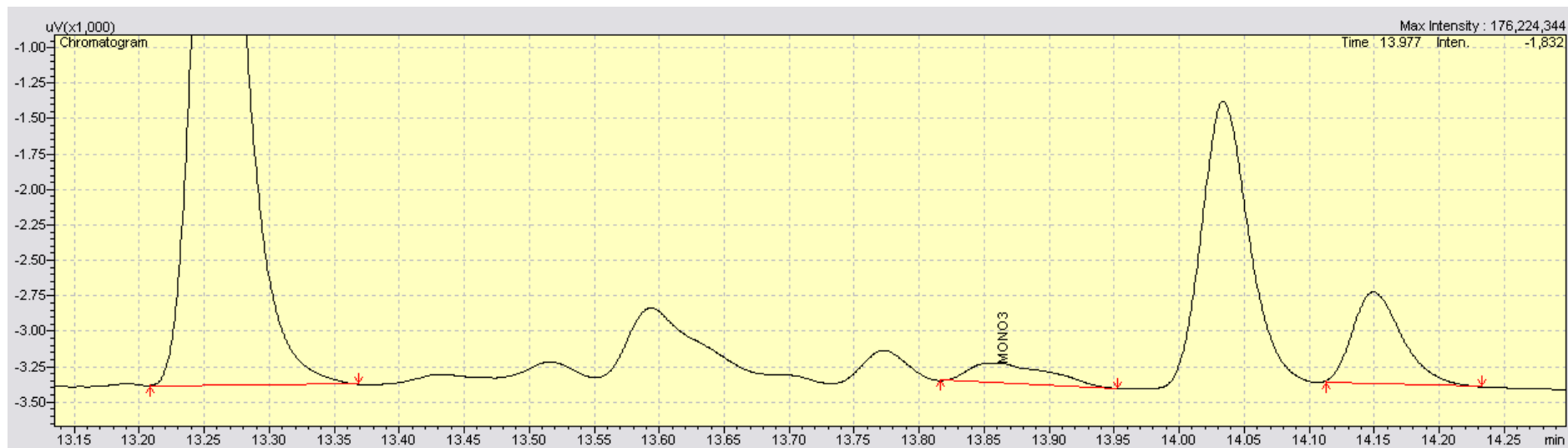


Γράφημα 30: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO3) του δείγματος βιοντήζελ κραμβελαίου 11 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).

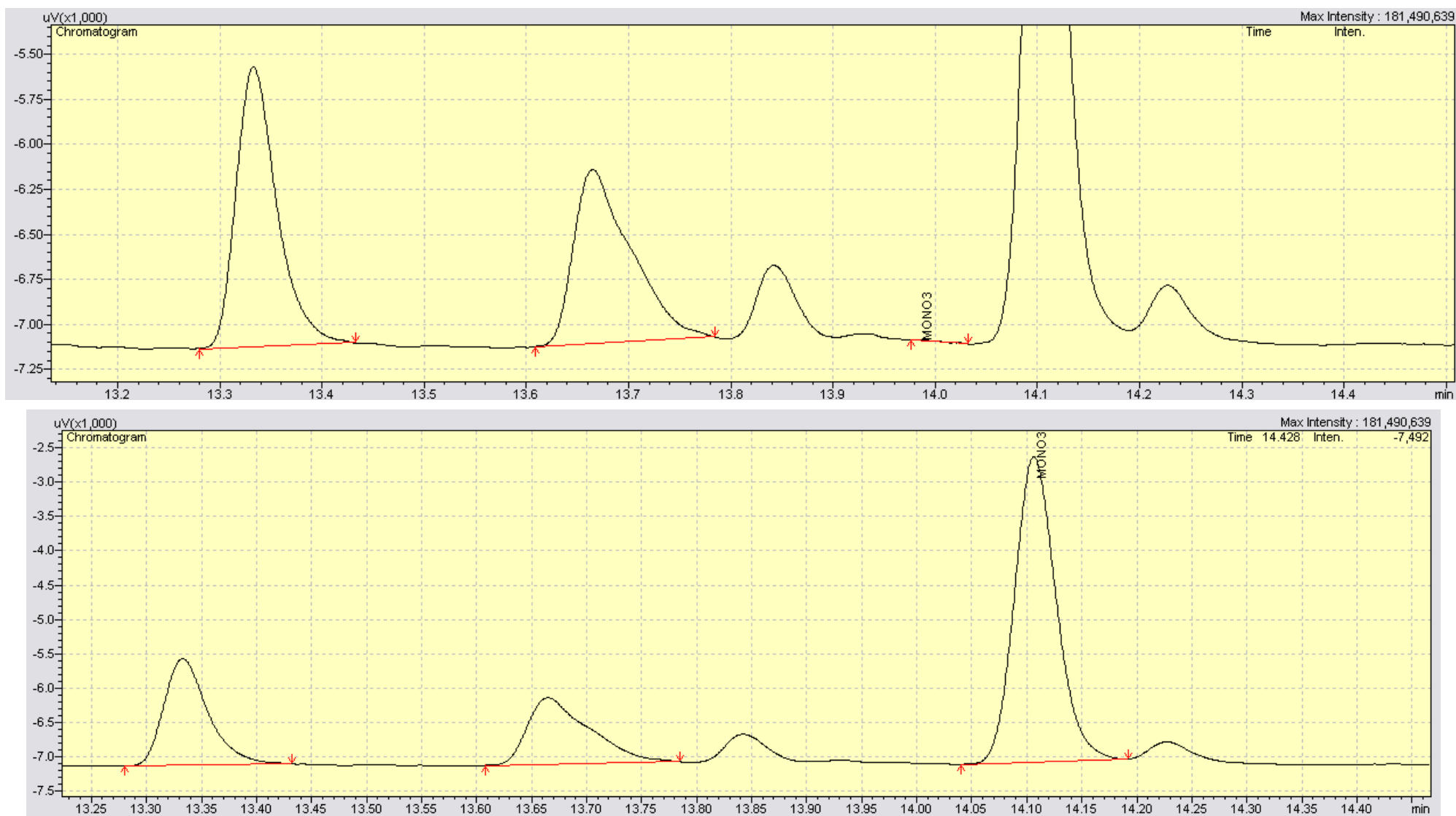




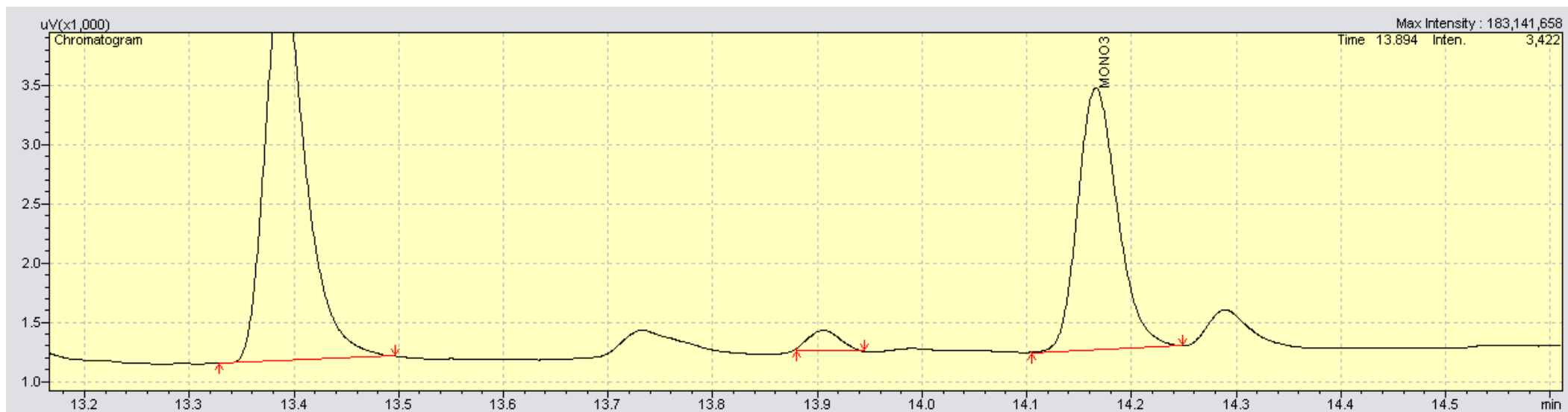
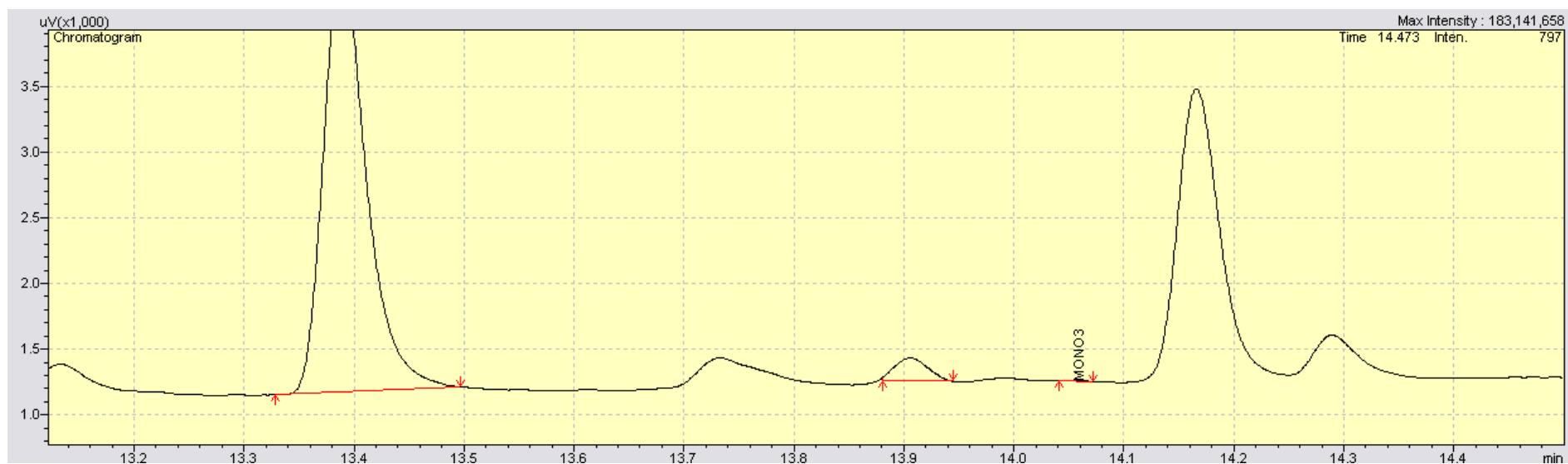
Γράφημα 31: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO3) του δείγματος βιοντήζελ πυρηνελαιίου 3 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).



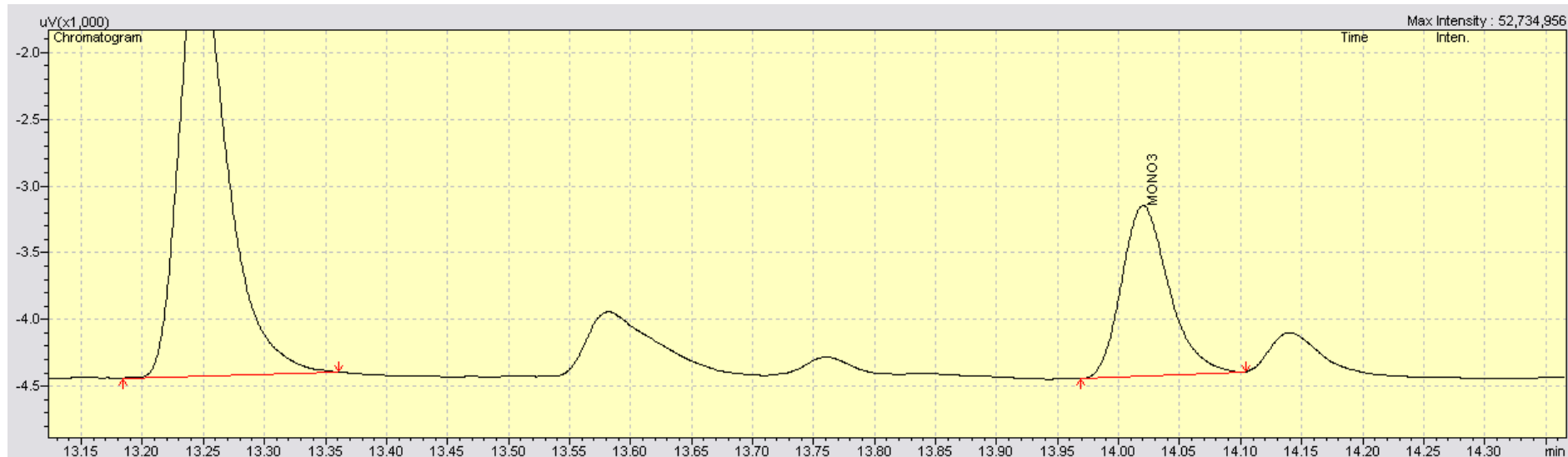
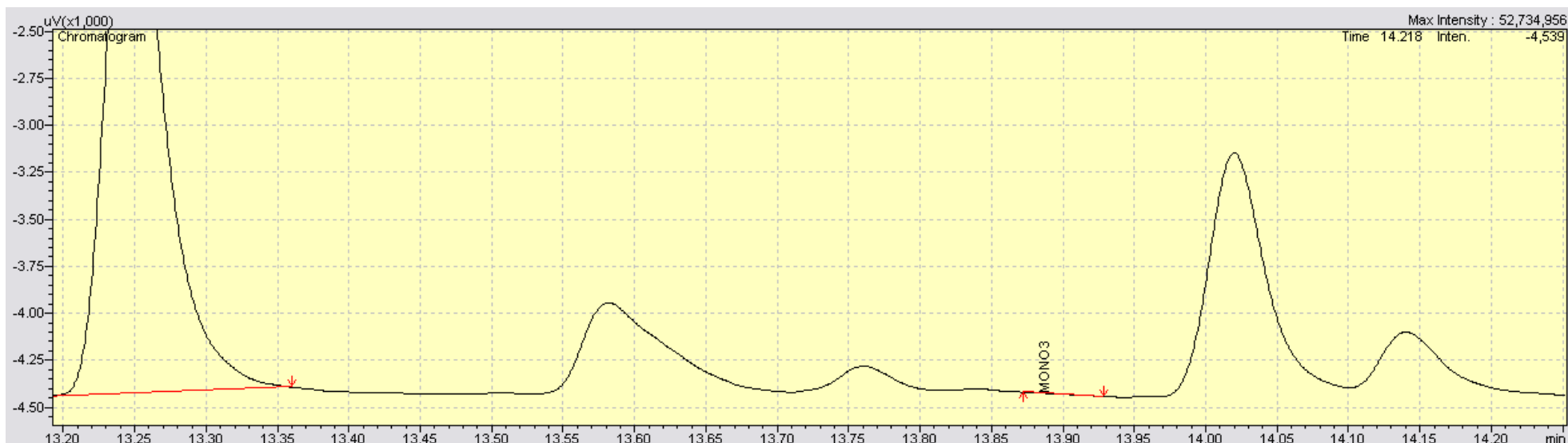
Γράφημα 32: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO3) του δείγματος βιοντήζελ φοινικελαιίου 10 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).



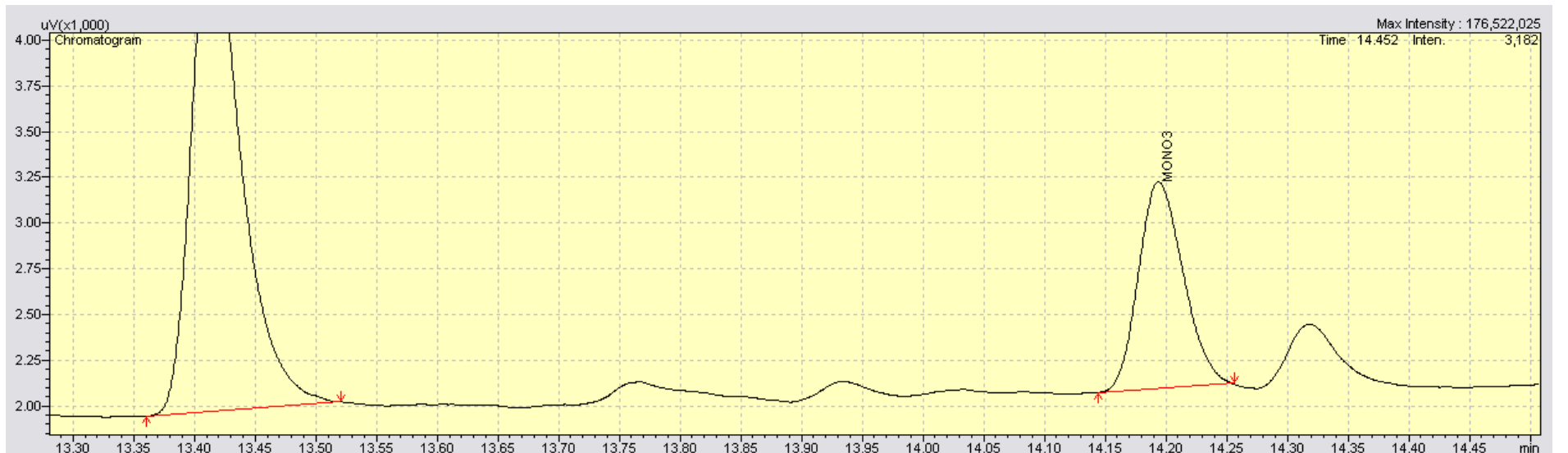
Γράφημα 33: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO3) του δείγματος βιοντήζελ αραβοσιτελαίου 6 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).



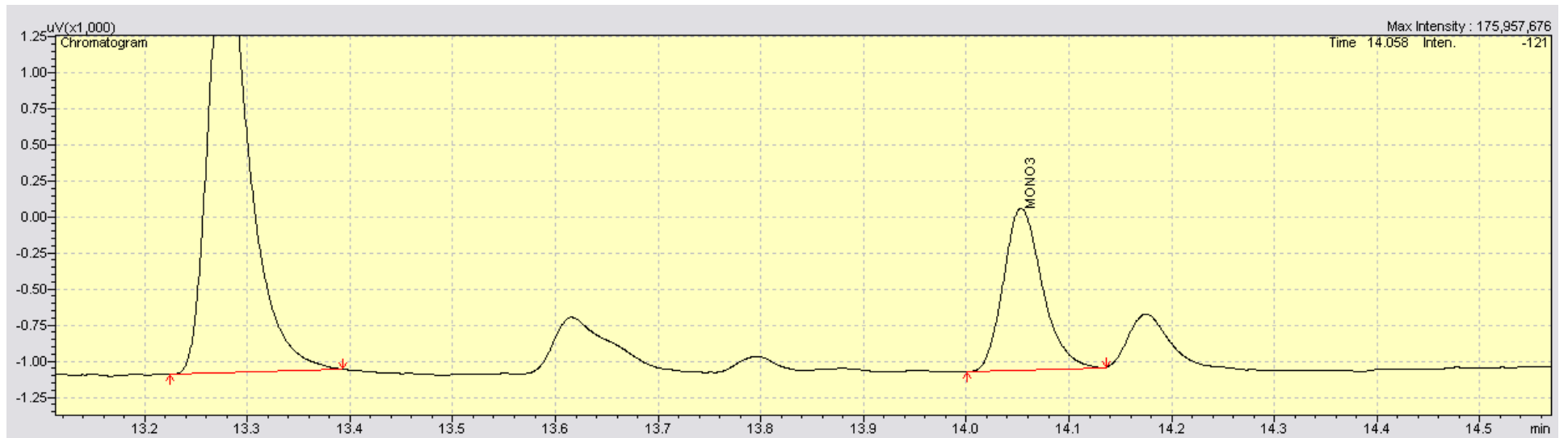
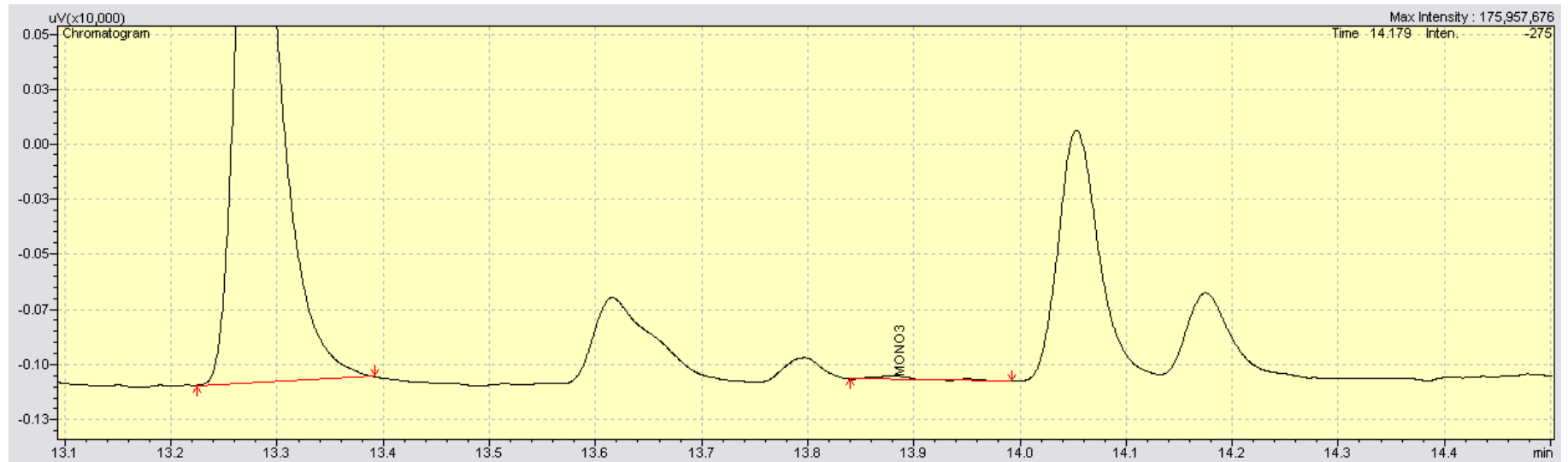
Γράφημα 34: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO3) του δείγματος βιοντήζελ αραβοσιτελαίου 16 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).



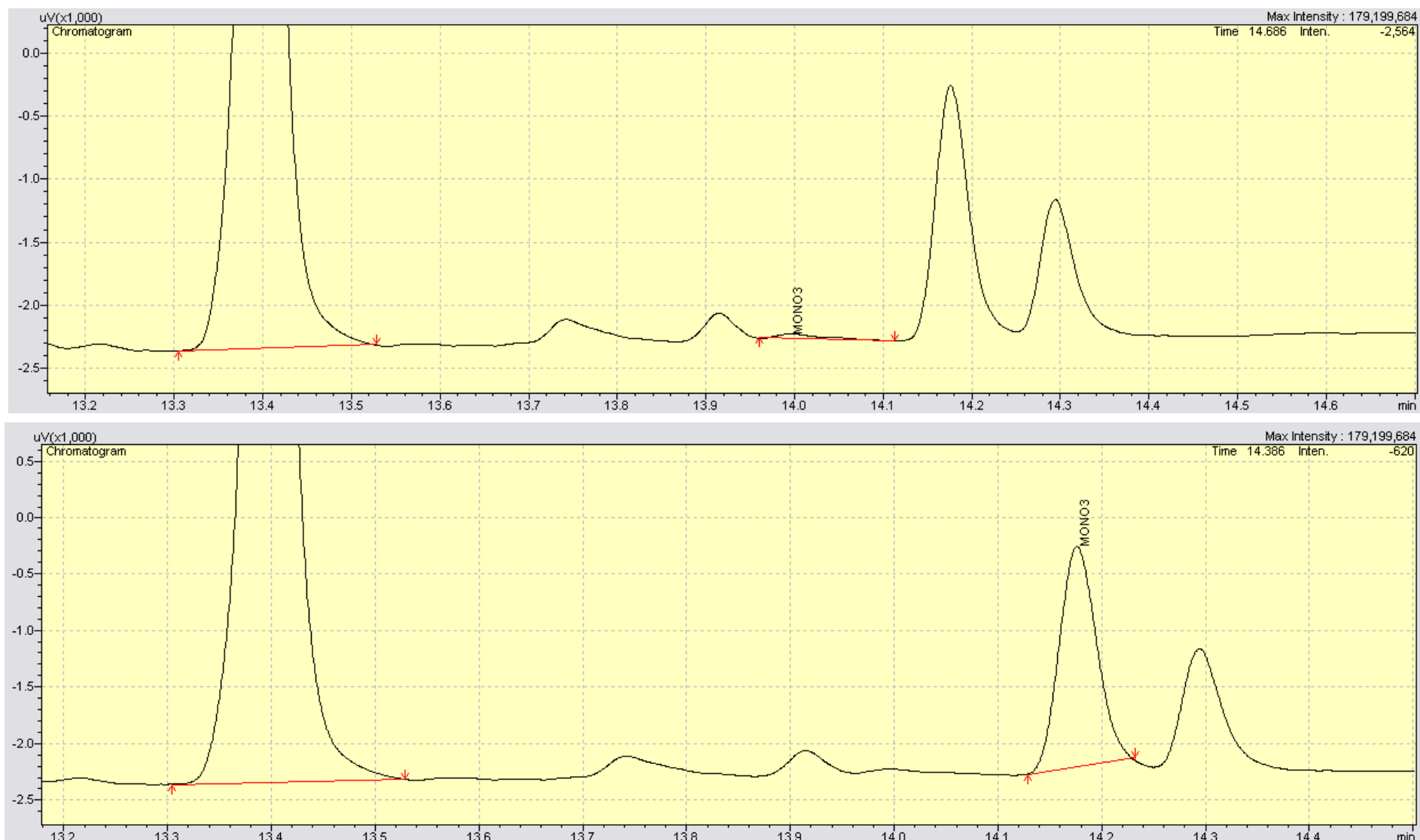
Γράφημα 35: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO3) του δείγματος βιοντήζελ σισαμελαίου 7 (πάνω η κορυφή της πρώτης μεθόδου κάτω η δεύτερη).



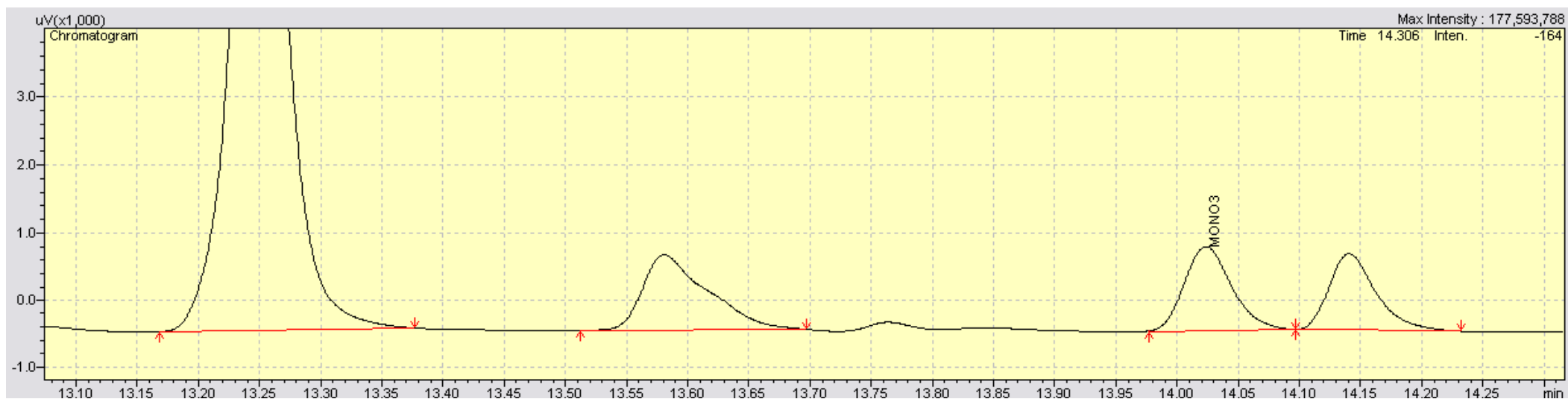
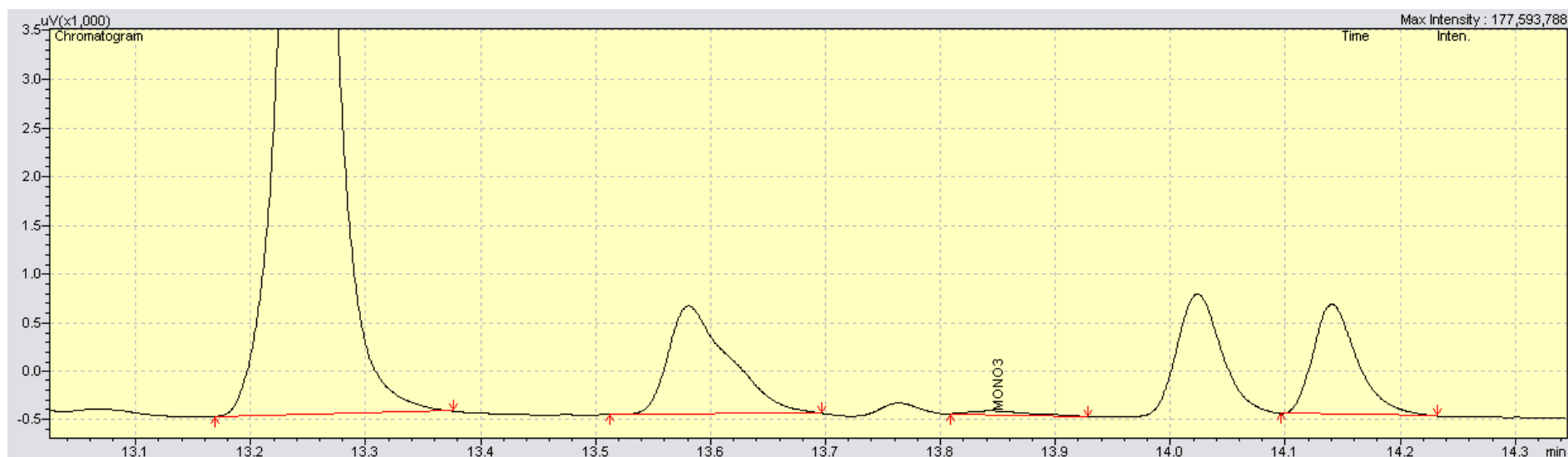
Γράφημα 36: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO3) του δείγματος βιοντήζελ σησαμελαίου 14 (πάνω η κορυφή της πρώτης μεθόδου κάτω η δεύτερη).



Γράφημα 37: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO3) του δείγματος βιοντήζελ σογελαιίου 8 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).

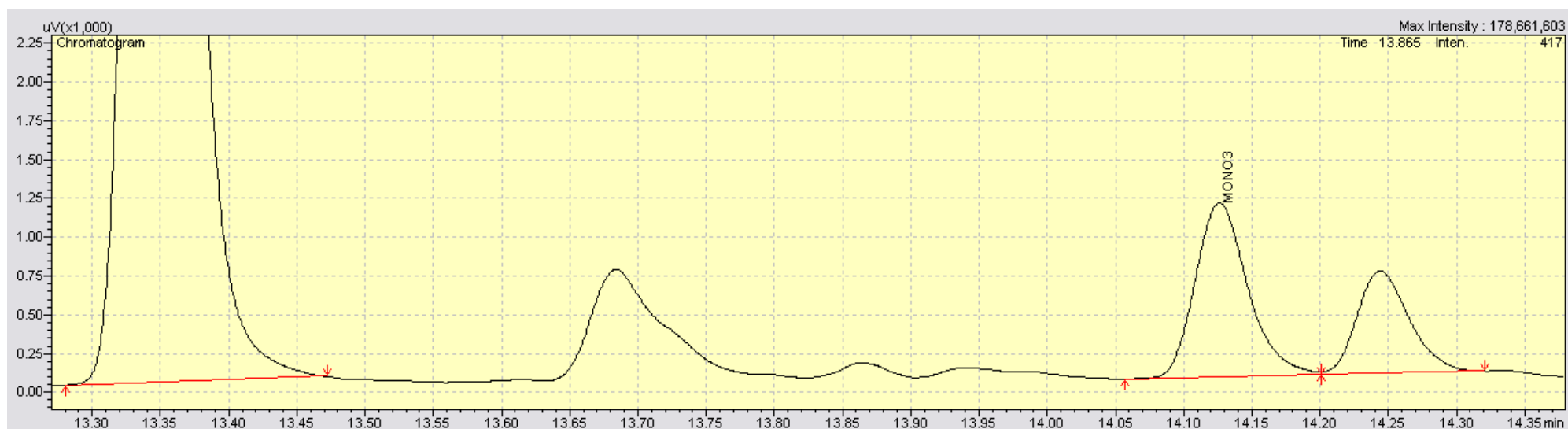
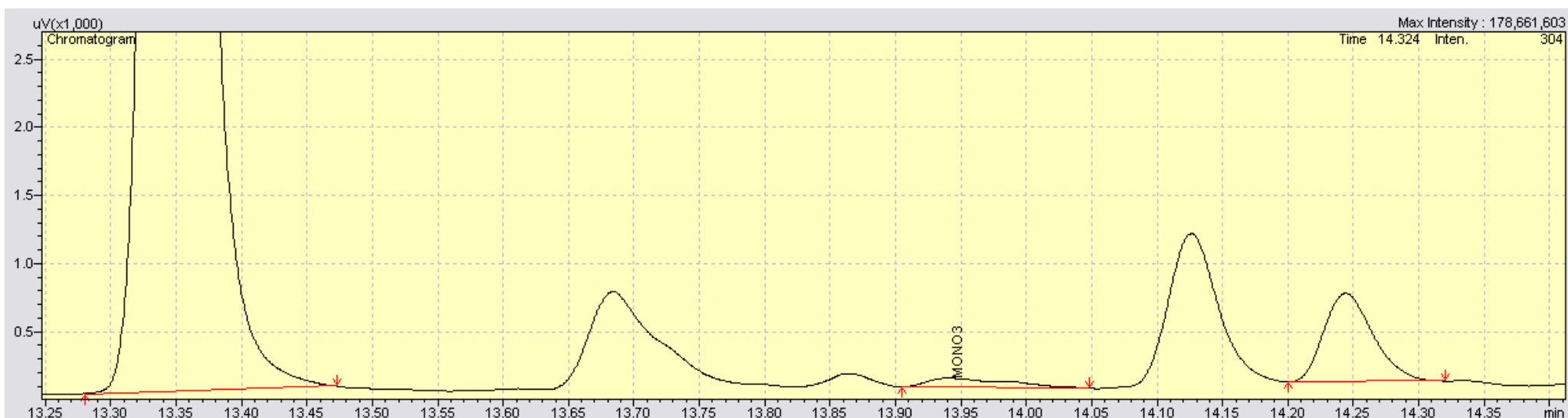


Γράφημα 38: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO3) του δείγματος βιοντήζελ σογιελαίου 15 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).

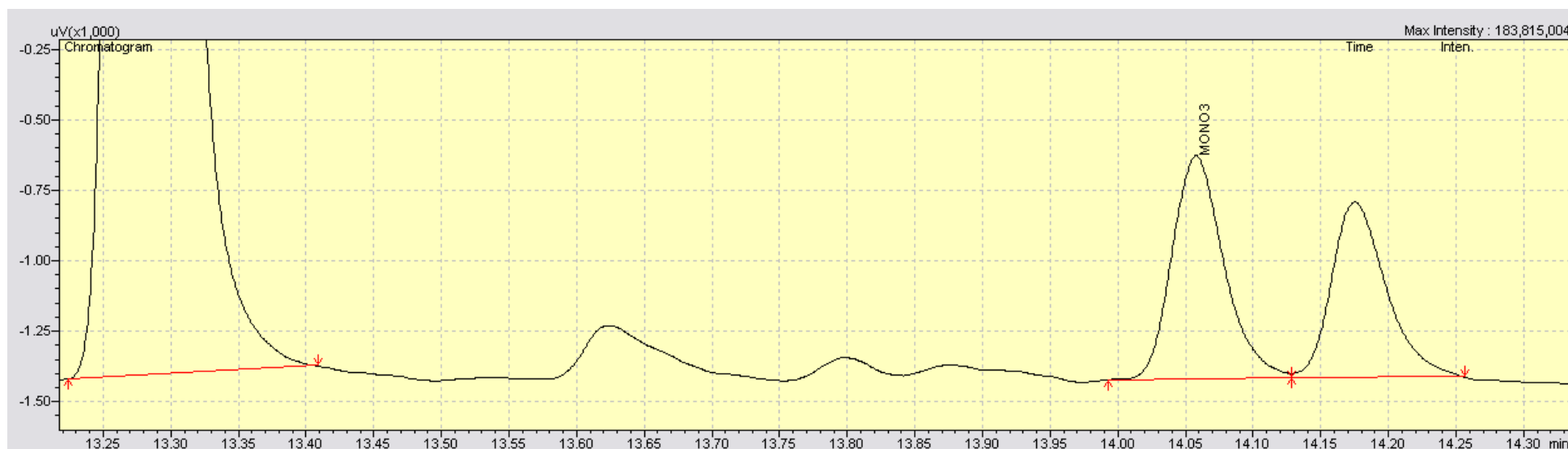
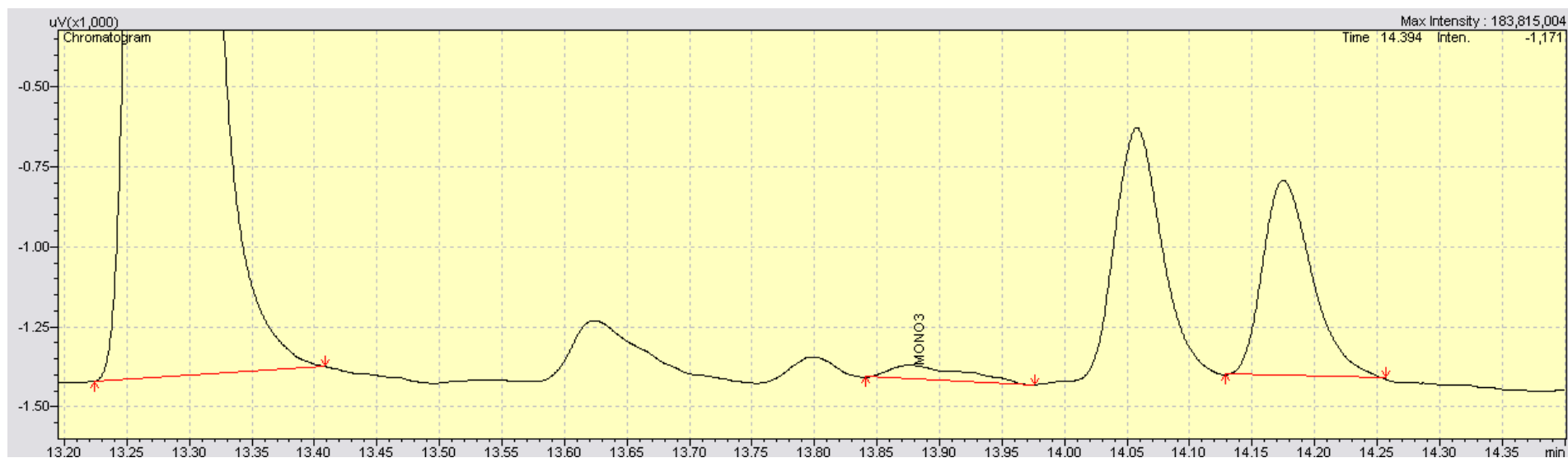




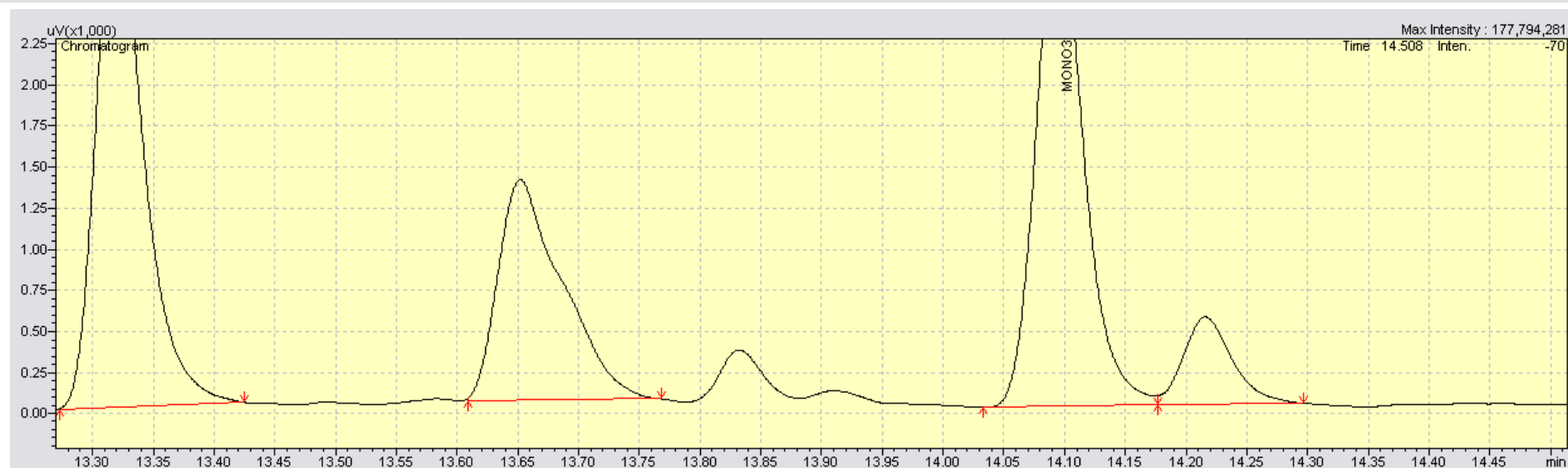
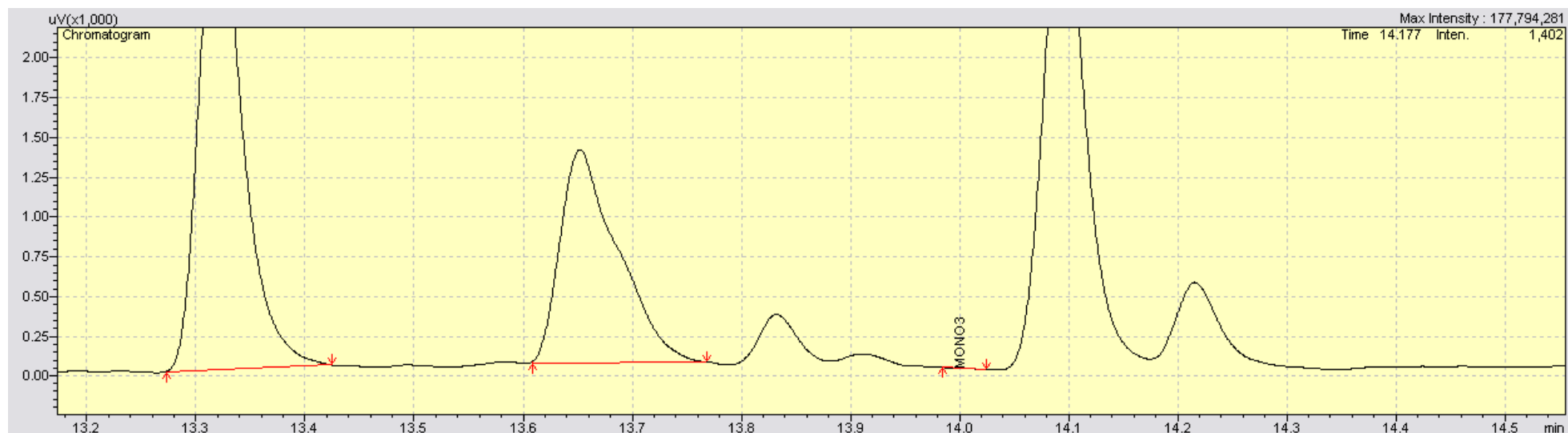
Γράφημα 39: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO3) του δείγματος βιοντήζελ ηλιελαίου 5 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).



Γράφημα 40: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO3) του δείγματος βιοντήζελ ηλιέλαιο 13 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).

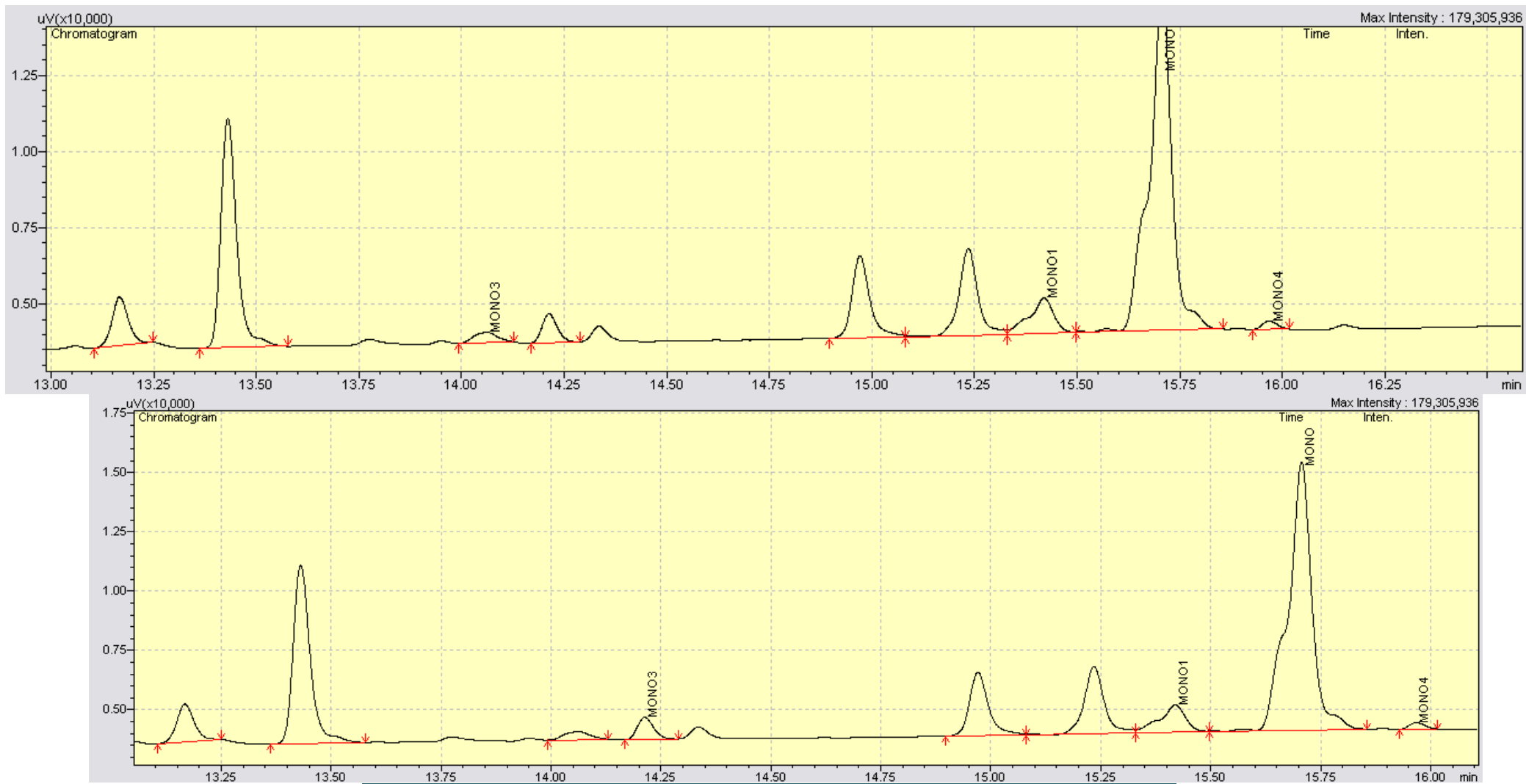


Γράφημα 41: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (MONO3) του δείγματος βιοντήζελ βαμβακελαίου 12 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).

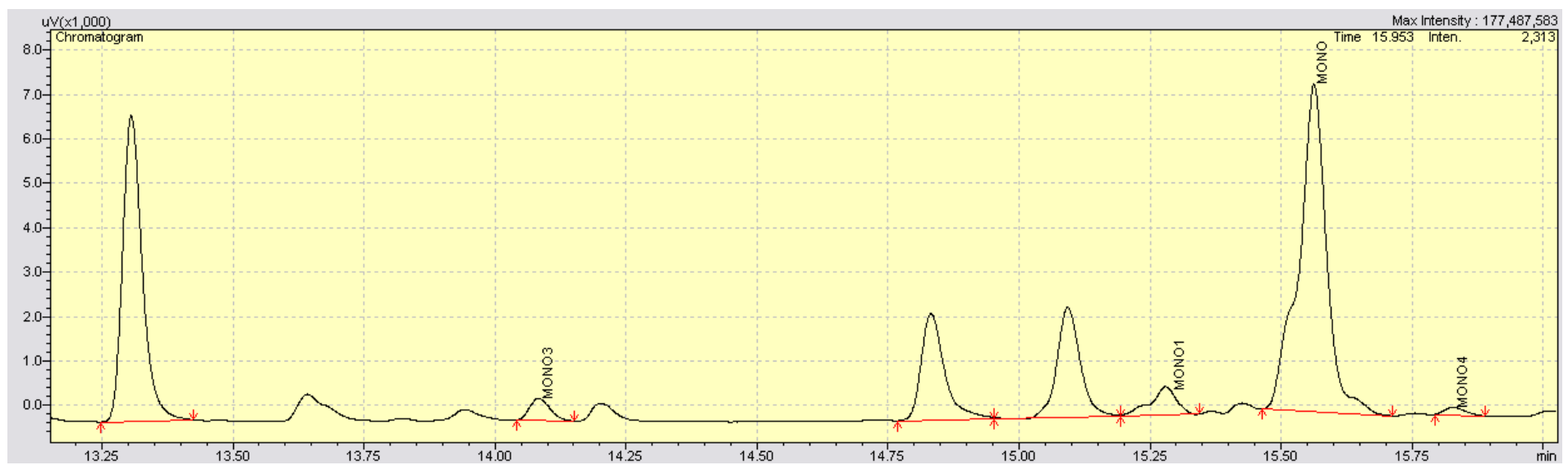
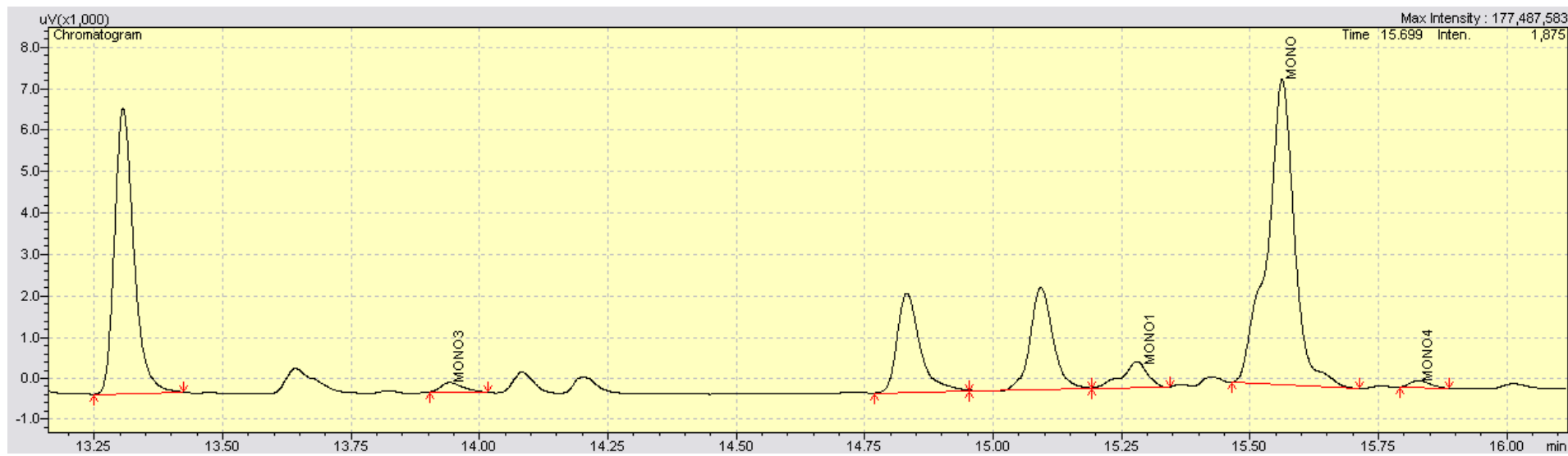


## Παράρτημα Ε – Μεγεθύνσεις χρωματογραφήματων στις κορυφές των μονογλυκεριδίων

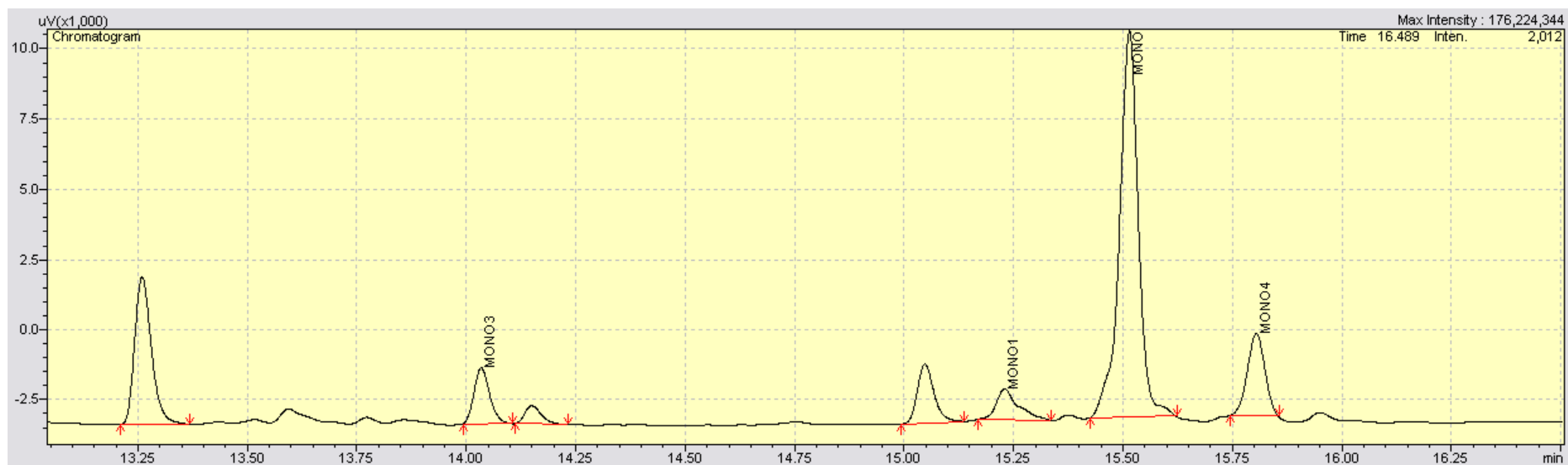
Γράφημα 42: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (μονογλυκερίδια) του δείγματος βιοντήζελ κραμβελαίου 9 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).



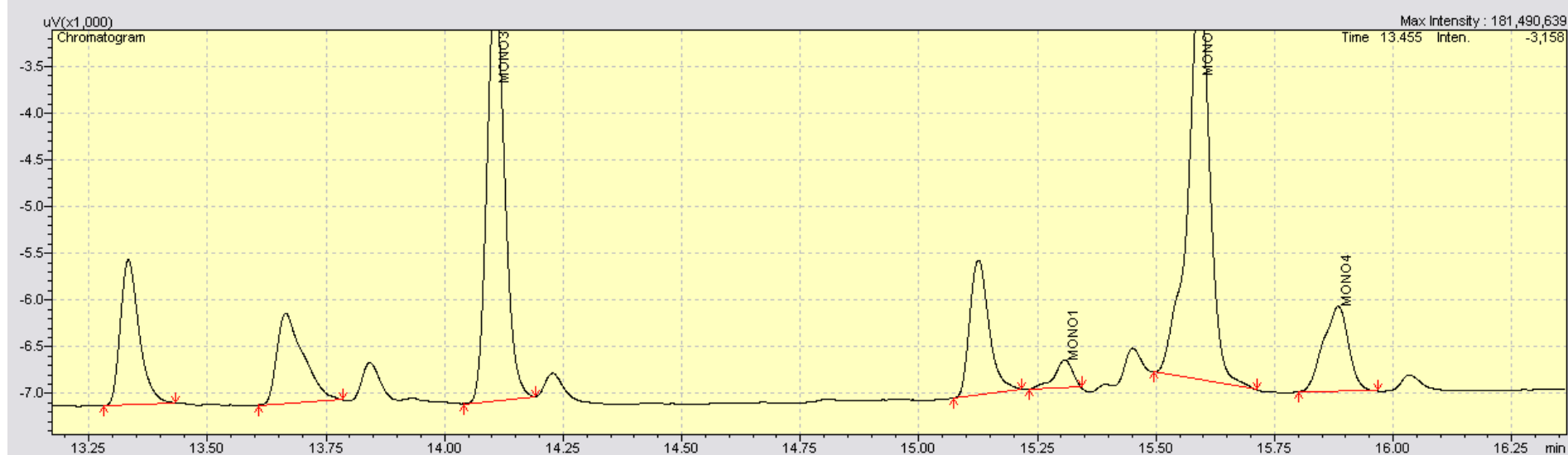
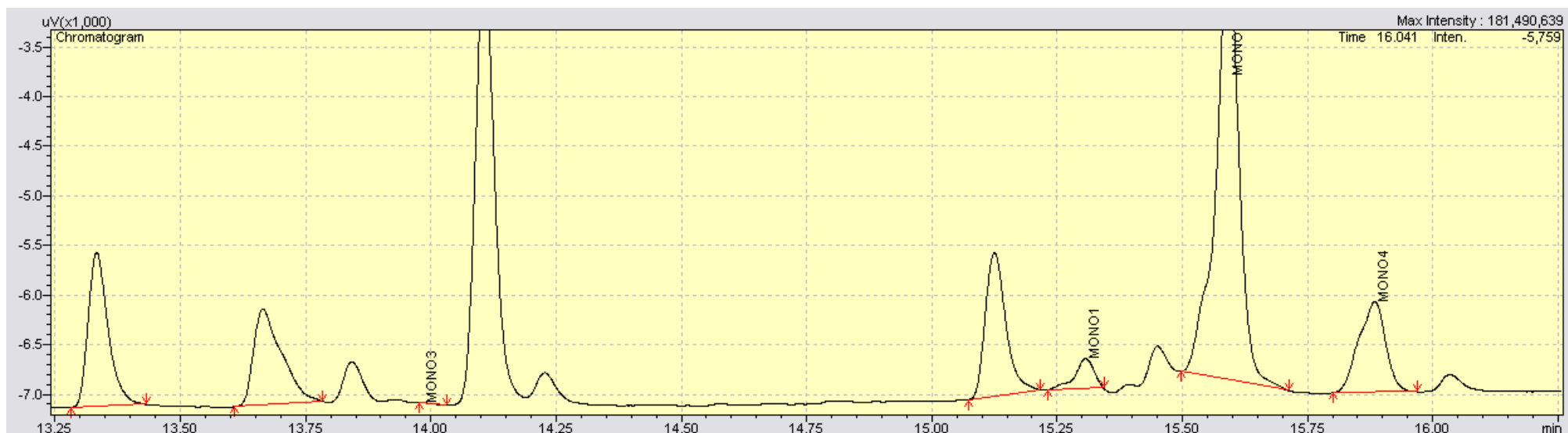
Γράφημα 43: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (μονογλυκερίδια) του δείγματος βιοντήζελ κραμβελαιίου 11 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).



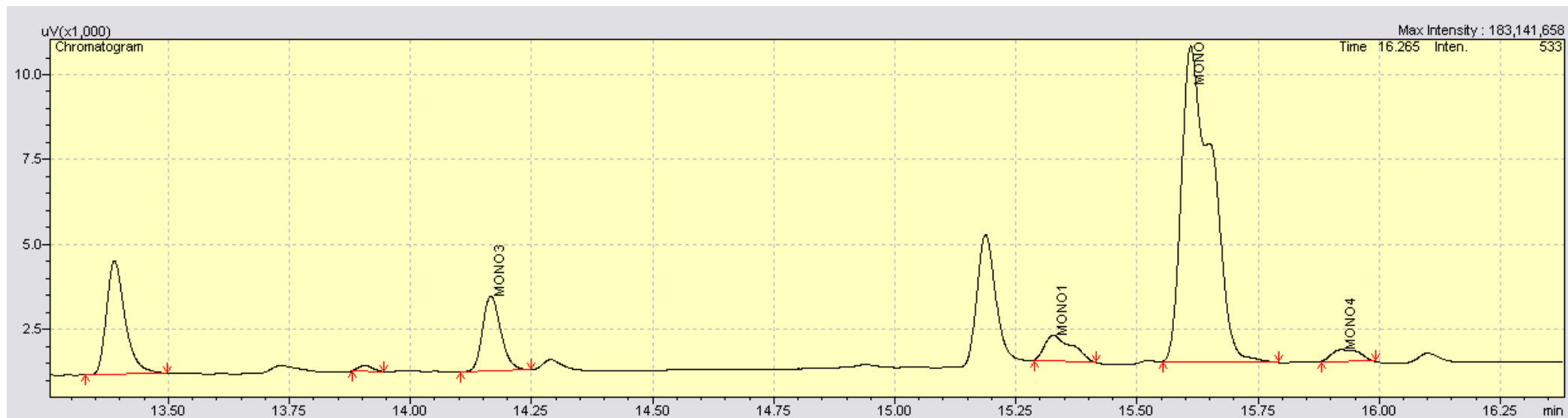
Γράφημα 44: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (μονογλυκερίδια) του δείγματος βιοντήζελ πυρηνελαίου 3 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).



Γράφημα 45: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (μονογλυκερίδια) του δείγματος βιοντήζελ φοινικελαίου 10 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).

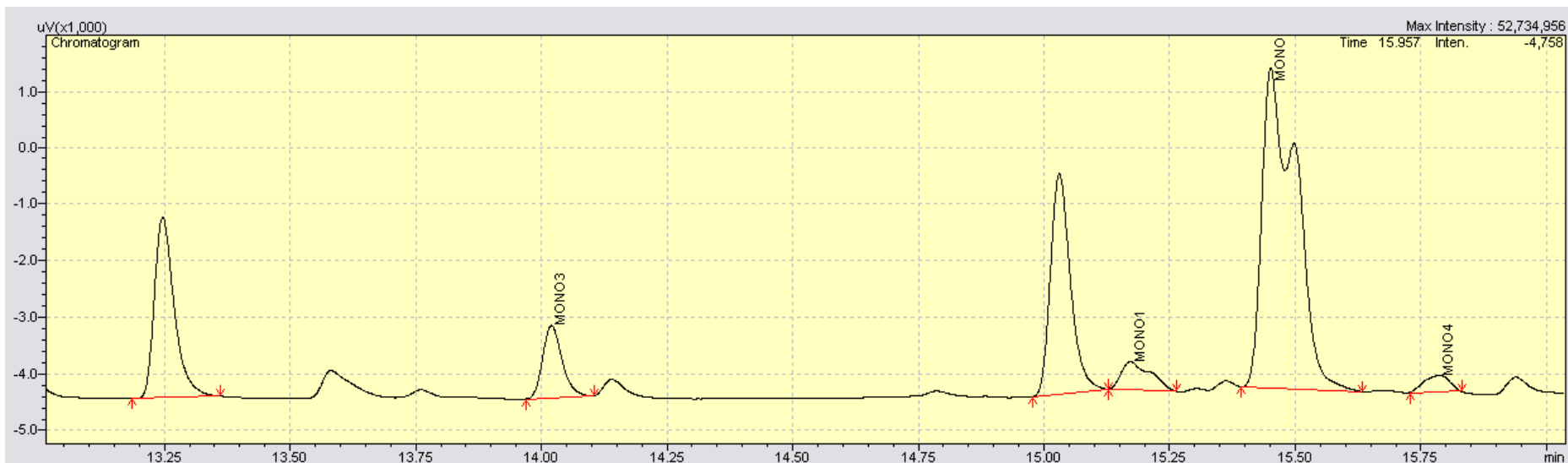


Γράφημα 46: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (μονογλυκερίδια) του δείγματος βιοντήζελ αραβοσιτελαίου 6 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).





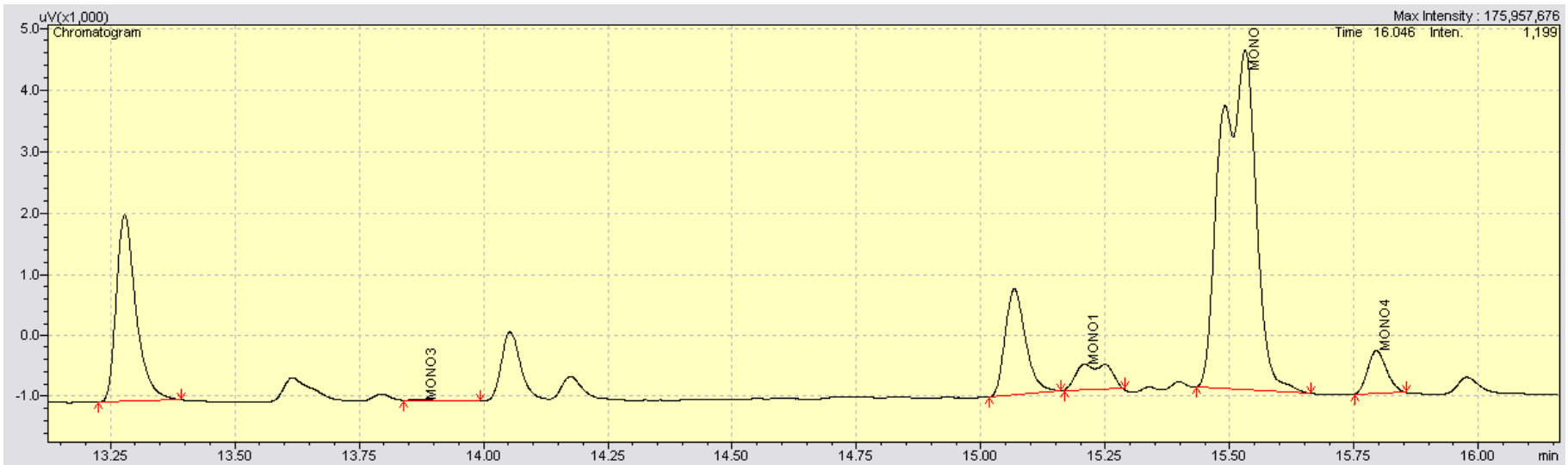
Γράφημα 47: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (μονογλυκερίδια) του δείγματος βιοντήζελ αραβοσιτελαίου 16 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).



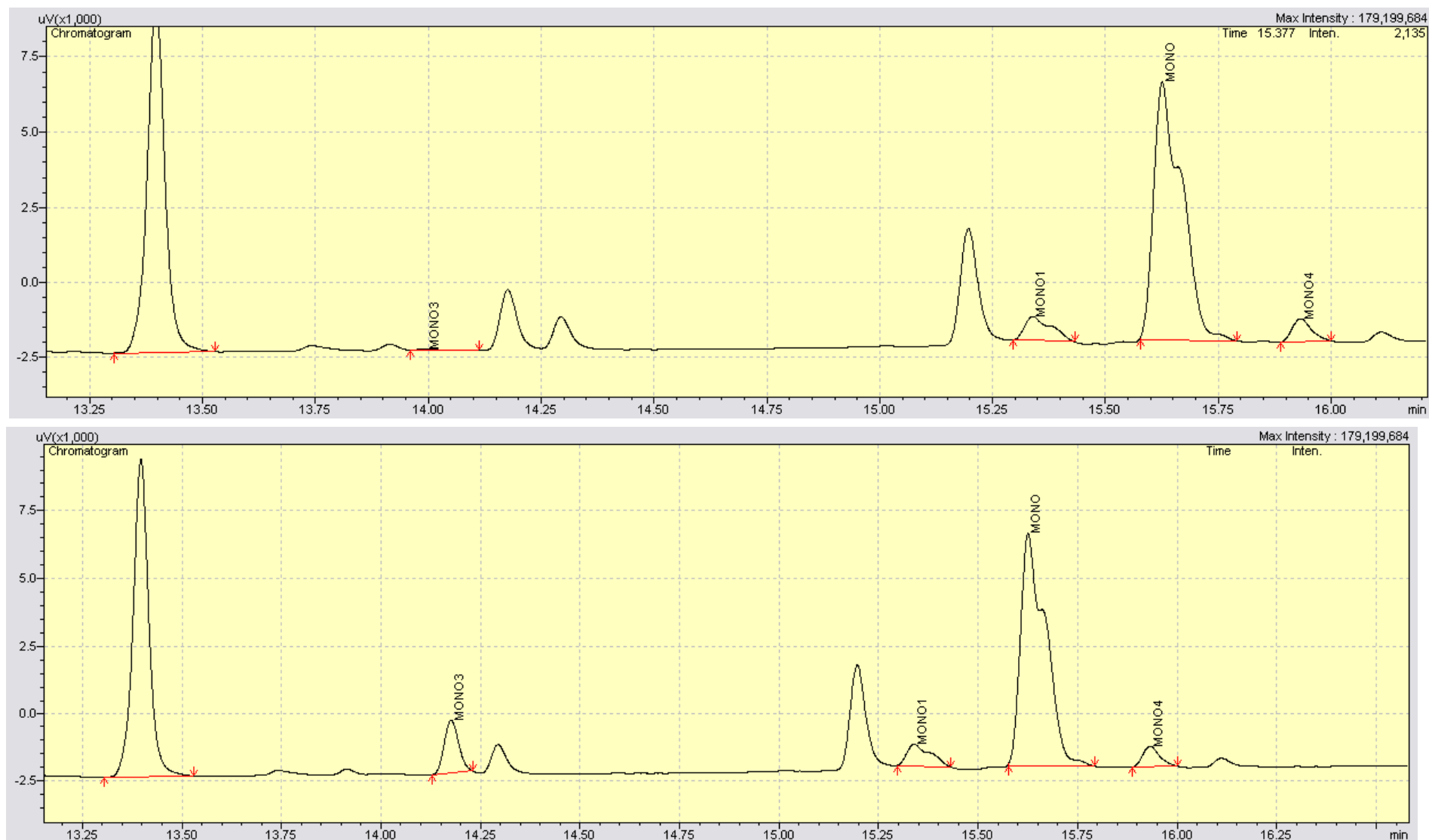
Γράφημα 48: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (μονογλυκερίδια) του δείγματος βιοντήζελ σησαμελαίου 7 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).



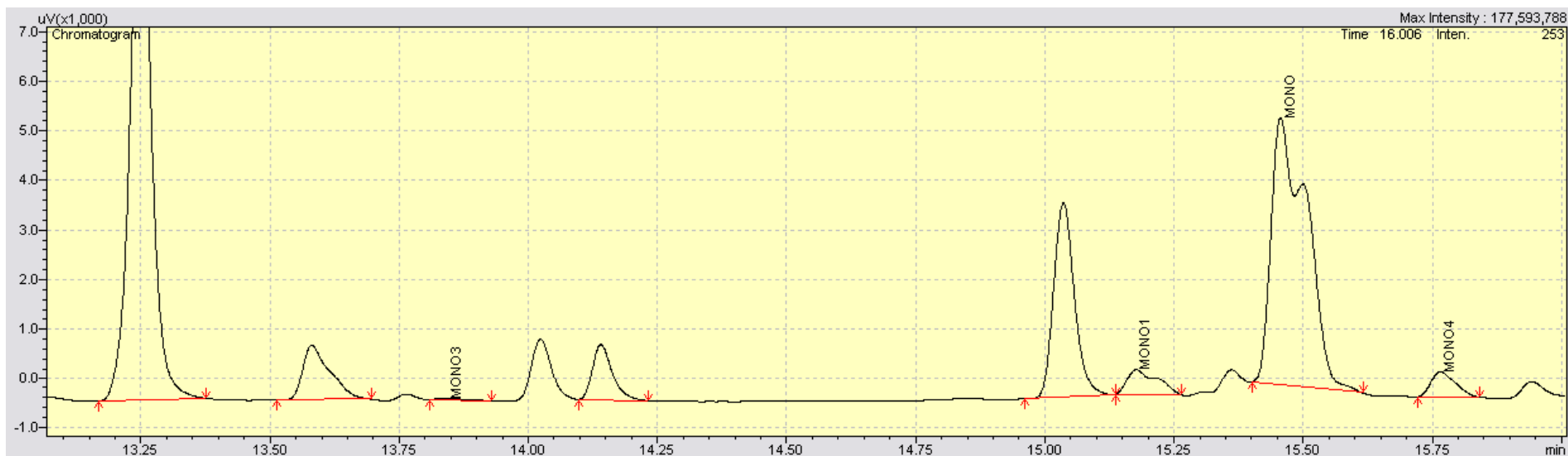
Γράφημα 49: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (μονογλυκερίδια) του δείγματος βιοντήζελ σισαμελαίου 14 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).



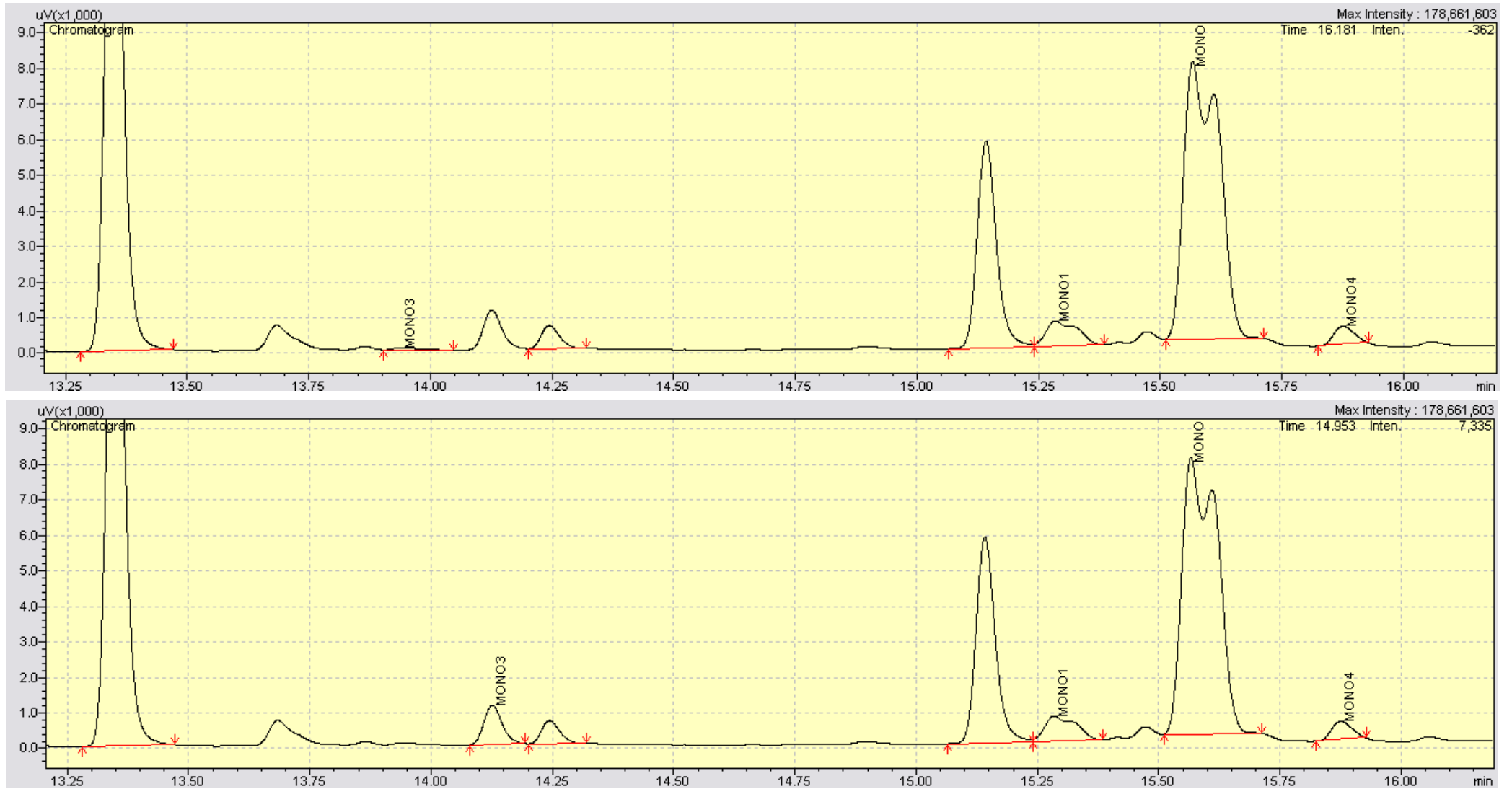
Γράφημα 50: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (μονογλυκερίδια) του δείγματος βιοντήζελ σογελαιίου 8 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).



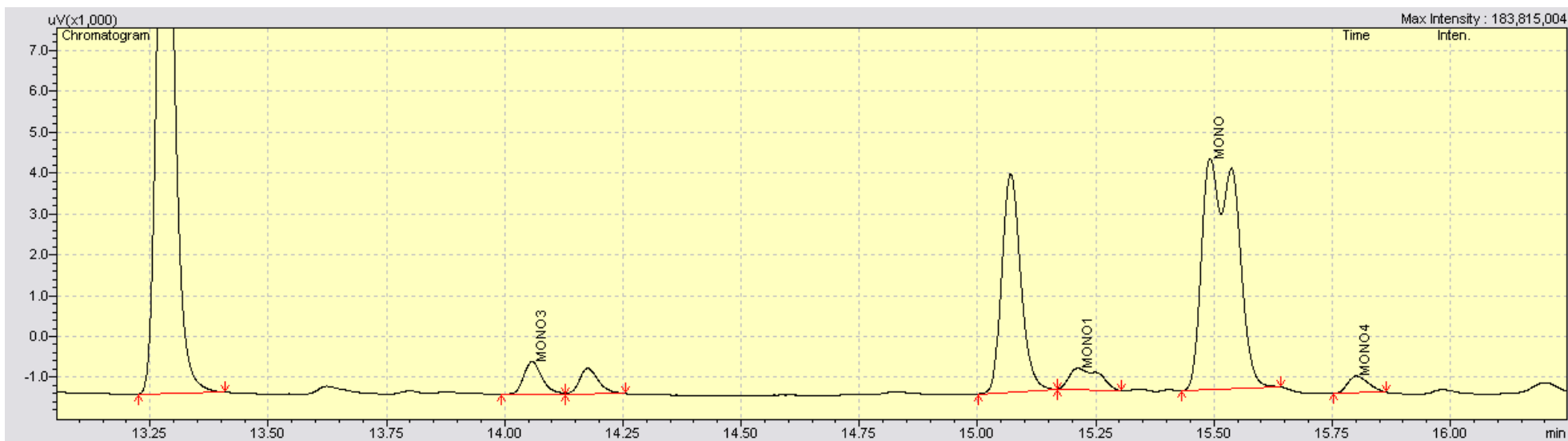
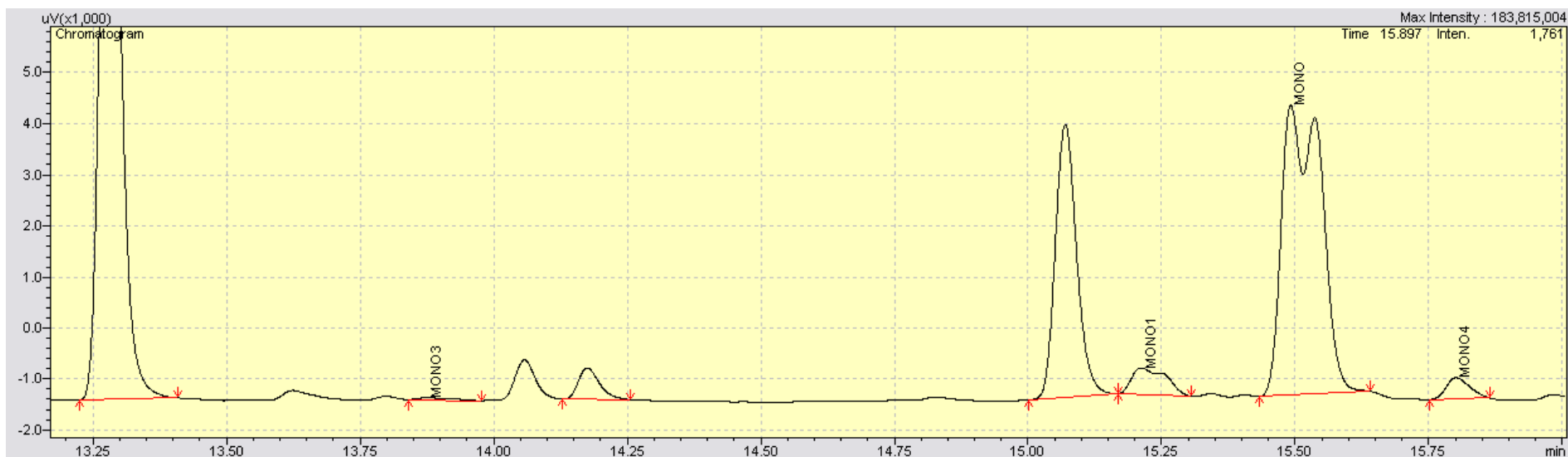
Γράφημα 51: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (μονογλυκερίδια) του δείγματος βιοντήζελ σογιελαίου 15 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).



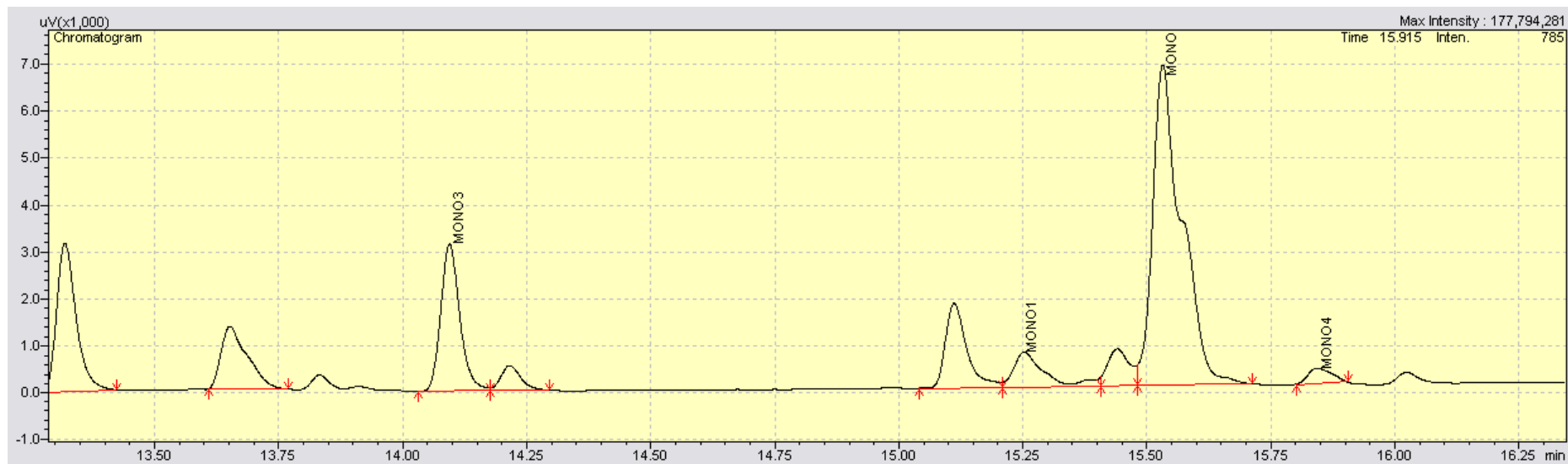
Γράφημα 52: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (μονογλυκερίδια) του δείγματος βιοντήζελ ηλιελαίου 5 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).



Γράφημα 53: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (μονογλυκερίδια) του δείγματος βιοντήζελ ηλιέλαιο 13 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη).



Γράφημα 54: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος (μονογλυκερίδια) του δείγματος βιοντήζελ βαμβακελαίου 12 (πάνω η κορυφή της πρότυπης μεθόδου κάτω η δεύτερη)





## Παράρτημα ΣΤ – Αρχές Μεθόδων Ανάλυσης

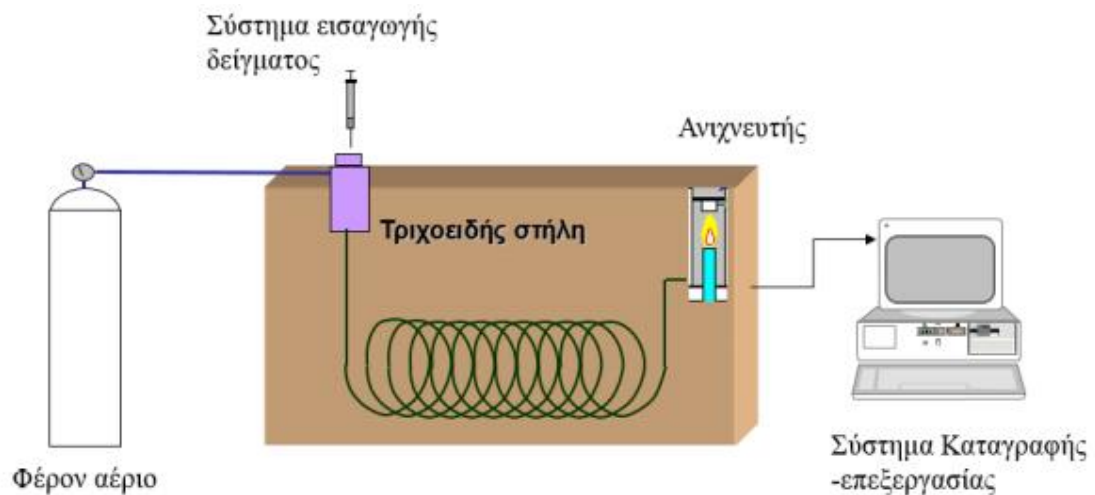
### Αέρια χρωματογραφία – Προσδιορισμός Περιεκτικότητας Μεθυλεστέρων

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του βιοντήζελ σε εστέρες λιπαρών οξέων χρησιμοποιείται η αναλυτική τεχνική της αέριας χρωματογραφίας. Γενικά, η χρωματογραφία είναι η μελέτη του διαχωρισμού των μιγμάτων και χρησιμοποιείται συχνά για την αναγνώριση άγνωστων συστατικών σε ένα μίγμα. Στη χρωματογραφία, τα συστατικά ενός μίγματος κινούνται κατά μήκος μίας στατικής φάσης. Κάθε συστατικό του μίγματος διατηρεί τις δικές του ιδιότητες και έτσι κινείται με έναν ρυθμό που καθορίζεται από τα χαρακτηριστικά του. Ο διαχωρισμός του μεμονωμένου συστατικού ενός μίγματος επιτυγχάνεται με το πέρασμα του μίγματος που πρέπει να διαχωριστεί στην κινητή φάση μέσω της στατικής φάσης, οπότε ο ρυθμός της μεταφοράς χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό. Ο ρυθμός ροής (RF) είναι ο ρυθμός ροής της κινητής φάσης κατά μήκος του μέσου διαχωρισμού, μετρούμενο σε ml / min ή  $\mu\text{l} / \text{min}$ . Υπάρχουν διαφορετικοί τύποι χρωματογραφικών τεχνικών, αλλά οι πιο γνωστοί είναι: αέρια χρωματογραφία (GC), υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC), χρωματογραφία ανταλλαγής ιόντων, χρωματογραφία υπερκρίσιμου ρευστού. Υπάρχουν άλλες χρωματογραφικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται, αλλά αυτές που αναφέρονται παραπάνω είναι αυτές που χρησιμοποιούνται πιο συχνά. (Yahaya, Demshemino, Nwadike, Sylvester, & Okoro, 2013)

Η αέρια χρωματογραφία είναι η τεχνική που χρησιμοποιείται περισσότερο λόγω της ακρίβειας της στην ποσοτικοποίηση των συστατικών είτε αυτά είναι σε μεγάλη είτε σε μικρή περιεκτικότητα. Παρόλο που η μετατόπιση της γραμμής βάσης, η επικάλυψη των σημάτων και η γήρανση των δειγμάτων και των προτύπων μπορούν να επηρεάσουν δραστικά την ακρίβεια της τεχνικής. Ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID) είναι ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος ανιχνευτής στην GC αλλά η χρήση του φασματόμετρου μάζας έχει αυξηθεί. Το φασματόμετρο μάζας εξαλείφει οποιεσδήποτε αμφιβολίες σχετικά με τον προσδιορισμό των υλικών που εκλούνται, αλλά η ποσοτικοποίησή τους θα μπορούσε να επηρεαστεί. (Tariq, Ali, & Khalid, 2012)

Ένα τυπικό διάγραμμα αέριου χρωματογράφου φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Η εισαγωγή του δείγματος στην κορυφή της στήλης, γίνεται με μικροσύριγγα, μέσω της βαλβίδας εισαγωγής. Τα συστατικά του δείγματος διαχωρίζονται, καθώς συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης και στη συνέχεια τα κλάσματα ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή. Τα σήματα της ανίχνευσης καταγράφονται από το καταγραφικό ή οδηγούνται σε

μικροϋπολογιστή. Όσο μεγαλύτερη η χημική συγγένεια ανάμεσα στα συστατικά του αέριου μίγματος και στη στατική φάση, τόσο ο χρόνος συγκράτησης των συστατικών είναι μεγαλύτερος. Και εδώ ισχύει ο γενικός κανόνας: για την ανάλυση πολικών ενώσεων χρησιμοποιούνται στήλες με πολικό υλικό πλήρωσης, ενώ για την ανάλυση μη πολικών ενώσεων χρησιμοποιούνται μη πολικές στήλες. (Σαμανίδου, 2015)



Εικόνα 30: Διάγραμμα αέριου χρωματογράφου.

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση η πρότυπη μέθοδος υπολογισμού της είναι η EN 14103. Το πρότυπο EN1403 αξιολογεί χρωματογραφικά την περιεκτικότητα σε εστέρες του βιοντήζελ και αναπτύχθηκε για την ανάλυση μεθυλικού βιοντήζελ από φυτικά έλαια που βρίσκονται κυρίως στην Ευρώπη. Το πρότυπο αυτό λοιπόν αναφέρεται μόνο για μεθυλικό βιοντήζελ που παράγεται από έλαια που η πλειονότητα των λιπαρών οξέων είναι μεταξύ C14:0 και C24:1 όσον αφορά στο μήκος της ανθρακικής τους αλυσίδας. Επίσης αναφέρεται σε έλαια που δεν περιέχουν στην σύνθεσή τους C17:0 καθώς ο μεθυλεστέρας του εν λόγω λιπαρού οξέος χρησιμοποιείται από την μέθοδο ως εσωτερικό πρότυπο (στην έκδοση του 2003). Λόγω της ποικιλίας της τροφοδοσίας που χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοντήζελ σε όλο τον κόσμο (π.χ λίπος (tallow) στην Βραζιλία που περιέχει C17:0) , αλλά και των διαφορετικών αλκοολών που χρησιμοποιούνται, η χρησιμότητα του προτύπου αυτού αποδεικνύεται ανεπαρκής. (Gasparini, et al., 2011). Το πρότυπο αυτό που είχε τα εν λόγω προβλήματα εκδόθηκε το 2003 και από τότε έχει ανανεωθεί (το 2011) και έχει αλλάξει το εσωτερικό πρότυπο, ο διαλύτης του δείγματος καθώς και κάποιες από τις ρυθμίσεις του χρωματογράφου. (EN14103, 2003) (EN14103, 2011)

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιείται το πρότυπο του 2003. Τα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη για το βιοντήζελ είναι φυτικά και δεν περιέχουν

στην σύνθεση τους C17:0 και επίσης η αλκοόλη που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή τους είναι η μεθανόλη, οπότε το πρότυπο EN 1403 (2003) είναι κατάλληλο για να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση του παραγόμενου βιοντήζελ.

Όσον αφορά στον χρωματογράφο η πρότυπη μέθοδος ορίζει την στήλη που θα χρησιμοποιηθεί (τριχοειδής με επίστρωση πολυαιθυλενογλυκόλης ως στατική φάση), το μήκος της, την εσωτερική της διάμετρο και το πάχος του φιλμ. Επίσης ορίζει την πίεση και την ροή του φέροντος αερίου, τις συνθήκες στην έγχυση του δείγματος (θερμοκρασία, ροή) καθώς και την θερμοκρασία του φούρνου και του ανιχνευτή.

Όσον αφορά στο δείγμα η μέθοδος ορίζει την ποσότητα του δείγματος που θα χρησιμοποιηθεί, τον τρόπο παρασκευής του εσωτερικού προτύπου και την ποσότητα που θα χρησιμοποιηθεί και έπειτα την ανάμειξη των δύο με συγκεκριμένη ποσότητα διαλύτη για την αραιώση του δείγματος.

Η μέθοδος ορίζει επίσης την ποσότητα του μίγματος δείγματος, προτύπου και διαλύτη που θα εισαχθεί με την χρήση σύριγγας στον χρωματογράφο και στην συνέχεια, μετά το πέρας της ανάλυσης, η μέθοδος ορίζει τον τρόπο επεξεργασίας των αποτελεσμάτων καθώς και την επαναληψιμότητα και την αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου.

## Πυκνότητα και Κινηματικό Ιξώδες

Το σύστημα Stabinger Viscometer SVM 3000 της Anton Paar χρησιμοποιείται για την μέτρηση της πυκνότητας και του κινηματικού ιξώδους των δειγμάτων βιοντήζελ. Πρόκειται για ένα περιστροφικό ιξωδόμετρο, υψηλής ακρίβειας, με γεωμετρία κυλίνδρου, που λειτουργεί σύμφωνα με μία μοναδική αρχή μέτρησης. Βασίζεται σε μία τροποποιημένη αρχή Couette με έναν γρήγορο περιστρεφόμενο εξωτερικό σωλήνα και ένα εσωτερικό βαρίδι μέτρησης που περιστρέφεται πιο αργά. Η μέτρηση ιξώδους περιστροφικά βασίζεται σε μέτρηση ροπής και ταχύτητας. Περιλαμβάνει ενσωματωμένο θερμοηλεκτρικό θερμοστάτη (στοιχεία Peltier) και μαζί με τον μικρό όγκο δείγματος που χρησιμοποιείται επιτρέπονται εξαιρετικά γρήγορες θερμοκρασιακές αλλαγές, πολύ μικρούς χρόνους ισορροπίας και μεγάλη ακρίβεια. Το πολύ μικρό κελί μέτρησης περιέχει ένα σωλήνα που περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα. Ο σωλήνας αυτός είναι γεμάτος με το δείγμα. Ένας ρότορας μέτρησης με ενσωματωμένο μαγνήτη επιπλέει στο δείγμα. Ο περιστρεφόμενος μαγνήτης που υπάρχει στο SVM 3000 παράγει ένα πεδίο ρεύματος με ακριβή ροπή φρένου που εξαρτάται από την ταχύτητα. Η χαμηλή πυκνότητα του ρότορα του επιτρέπει να κεντραριστεί από την φυγόκεντρο δύναμη. Λίγο μετά την έναρξη της μέτρησης ο ρότορας φτάνει σε μία σταθερή ταχύτητα. Αυτή καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ της επίδρασης του φρένου του πεδίου και των διατμητικών δυνάμεων που αναπτύσσονται στο δείγμα. Το δυναμικό ιξώδες υπολογίζεται από την ταχύτητα του ρότορα. Το σύστημα αυτό υπολογίζει ταυτόχρονα και την πυκνότητα του δείγματος σε ένα δεύτερο κελί, που υπάρχει για τον σκοπό αυτό. Η μέτρηση της πυκνότητας γίνεται με βάση την γνωστή αρχή ταλάντωσης σωλήνα σχήματος U (oscillating U-tube principle). Τα δύο κελιά, το ένα για την μέτρηση του δυναμικού ιξώδους με τον ρότορα και τον μαγνήτη, και το άλλο για την μέτρηση της πυκνότητας, γεμίζουν ταυτόχρονα με δείγμα σε κάθε κύκλο μέτρησης.

Το σύστημα αυτό διαθέτει την απαραίτητη ακρίβεια ώστε να ικανοποιεί τα Ευρωπαϊκά Πρότυπα EN ISO 12185 για την μέτρηση της πυκνότητας των δειγμάτων βιοντήζελ και EN ISO 3104 για το κινηματικό ιξώδες ( $\nu$ ) το οποίο υπολογίζεται μέσω του δυναμικού ιξώδους ( $\eta$ ) και της πυκνότητας ( $\rho$ ) ( $\nu = \eta \times \rho$ ). Το SVM 3000 χρησιμοποιεί μία πατενταρισμένη αρχή μέτρησης (EP 0 926 481 A2). Απαιτούνται μόνο 2,5 mL δείγματος ώστε να καθοριστεί το δυναμικό ιξώδες, το κινηματικό ιξώδες και η πυκνότητα. Ως δείγματα μπορεί να δεχτεί λιπαντικό λάδι, χρησιμοποιημένο λάδι, αργό πετρέλαιο, φυτικό έλαιο, βαζελίνη κ.α. (Anton Paar, 2015) (LabWrench, 2020)

## Υγρασία

Η μέτρηση της υγρασίας γίνεται μέσω κουλομετρικής τιτλοδότησης με την μέθοδο Karl Fischer για να ανιχνευτεί υγρασία ακόμα και σε συγκεντρώσεις σε επίπεδα ίχνους. Κατά την διεργασία αυτή μετράται η ποσότητα ηλεκτρικού ρεύματος που περνά από το διάλυμα κατά την διάρκεια της αντίδρασης του νερού με το αντιδραστήριο Karl Fischer που είναι διάλυμα ιωδίου (I<sub>2</sub>) και διοξειδίου του θείου (SO<sub>2</sub>) σε μίγμα πυριδίνης (R'N) /μεθανόλης (ROH). Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:



Η αλκοόλη αντιδρά με το διοξείδιο του θείου και τη βάση και δίνει στην αρχή το ενδιάμεσο αλκυλοθειώδες άλας το οποίο στη συνέχεια οξειδώνεται από το ιώδιο σε αλκυλοθειικό άλας. Κατά την αντίδραση αυτή καταναλώνεται το νερό, του υπό ανάλυση δείγματος, σε πλήρη μοριακή αναλογία με το ιώδιο (1 mole νερού αντιδρά με 1 mole ιωδίου). Μετά την κατανάλωση της συνολικής ποσότητας του νερού, το πλεονάζων ιώδιο εντοπίζεται από το ηλεκτρόδιο και καταγράφεται από το όργανο. Η ποσότητα του νερού που υπάρχει στο δείγμα υπολογίζεται με βάση τη συγκέντρωση του ιωδίου στο αντιδραστήριο Karl Fischer. Η συσκευή που χρησιμοποιείται είναι το 831 KF Coulometer της Methohm. Συγκεκριμένα στην μέθοδο που χρησιμοποιεί η εν λόγω συσκευή, το ιώδιο δημιουργείται ηλεκτροχημικά (in situ), κατά τη διάρκεια της τιτλοδότησης από το ηλεκτρόδιο της ανόδου (generator electrode), μέσα στο ηλεκτρολύτη, όταν σε αυτό παρέχεται συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα. Το νερό ποσοτικοποιείται με βάση τη συνολική επιβάρυνση σε φορτίο (Q), όπως αυτή μετράται σε Amperes (A) σε συνάρτηση με το χρόνο (seconds) αντίδρασης (Νόμος Faraday). Αυτό σημαίνει ότι, η περιεκτικότητα σε νερό, μπορεί να προσδιοριστεί από τα Coulombs που απαιτούνται για την ηλεκτρολυτική οξείδωση. Η οθόνη της συσκευής δείχνει καθαρά τις παραμέτρους της διεργασίας αλλά και γραφικά την πορεία της τιτλοδότησης και περιέχεται αυτόματος αναδευτήρας. (Λαζαρίδου, 2017) (Metrohm, 2020) Η συσκευή αυτή μετράει την υγρασία των δειγμάτων βιοντήζελ σύμφωνα με το πρότυπο EN ISO 12937 που ορίζεται από το ευρωπαϊκό πρότυπο για το βιοντήζελ EN 14214 (Πίνακας 20). (EN ISO 12937, 2000)

## Οξειδωτική σταθερότητα

Η οξειδωτική σταθερότητα δεν θα εξεταστεί σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214 που υποδεικνύει την μέθοδο EN 15751 ή 14112 αλλά σύμφωνα με τις μεθόδους ASTM D7545 και EN 16091. Οι μέθοδοι αυτοί χρησιμοποιούν μία εναλλακτική μέθοδο από την μέθοδο Rancimat, η οποία χρειαζόταν περισσότερο χρόνο για τις μετρήσεις (20 φορές) και ήταν λιγότερο ασφαλής για τον χρήστη. Η μέθοδος αυτή λέγεται μέθοδος RSSOT (Rapid Small Scale Oxidation Test) ή αλλιώς PetroOXY, καθώς πραγματοποιείται μέσω της ομώνυμης συσκευής PetroOXY της Petrotest. Πρόκειται για μια ταχεία μέθοδο προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας σε μικρή κλίμακα. Παρόλο που και οι δύο μέθοδοι έχουν σχεδιαστεί για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντήζελ, η κάθε μέθοδος βασίζεται στη μέτρηση διαφορετικών ιδιοτήτων. Η μέθοδος Rancimat παρέχει μια ατελή ανάλυση της σταθερότητας οξείδωσης του δείγματος, επειδή μόνο τα εξαιρετικά πτητικά προϊόντα οξείδωσης ανιχνεύονται μέσω ενός συνδυασμού απόσταξης και αγωγιμότητας, ενώ η μέθοδος PetroOXY περιλαμβάνει όλα τα πτητικά και μη πτητικά προϊόντα οξείδωσης. Επομένως, σε αντίθεση με τη μέθοδο Rancimat, η μέθοδος PetroOXY παρέχει μια πλήρη ανάλυση της σταθερότητας οξείδωσης του δείγματος μέσω της μέτρησης της περιόδου επαγωγής που σχετίζεται με την απώλεια πίεσης σε ατμόσφαιρα οξυγόνου. Το ευρωπαϊκό πρότυπο για το βιοντήζελ μέχρι στιγμής δεν έχει αποδεχτεί την μέθοδο RSSOT και ούτε έχει θεσπίσει κατώτατο όριο χρόνου επαγωγής ώστε να αξιολογείται αν είναι αποδεκτή η οξειδωτική σταθερότητα του εκάστοτε δείγματος. (Botella, Bimbela, Martin, Arauzo, & Sanchez, 2014) Σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σχετικά με την χρήση της μεθόδου και την συσχέτιση των αποτελεσμάτων της με την μέθοδο Rancimat προέκυψε ότι, για την περίπτωση όπου το βιοντήζελ σογιέλαιου αναμίχθηκε με συμβατικό ντίζελ σε διαφορετικές αναλογίες (B2 έως B100), υπήρχε γραμμική συσχέτιση μεταξύ των δύο μεθόδων σε όλες τις δοκιμαστικές περιοχές. (Neuman, Jebens, & Wierzbicki, 2018). Σε άλλη μελέτη τέσσερα διαφορετικά αντιοξειδωτικά πρόσθετα δοκιμάστηκαν χρησιμοποιώντας βιοντήζελ από καστορέλαιο με συγκεντρώσεις προσθέτων έως 5880 ppm, και αναφέρθηκε γραμμική σχέση μεταξύ των δύο μεθόδων για συγκεντρώσεις αντιοξειδωτικών μεταξύ μηδέν και 3000 ppm. (Araujo, et al., 2011) Σε αυτές τις μελέτες, η μέθοδος PetroOXY αποδείχθηκε ότι έχει καλή επαναληψιμότητα (σφάλμα μικρότερο από 5%) και καλή αναπαραγωγιμότητα (σφάλμα μικρότερο από 8%) μεταξύ των διαφορετικών αντιγράφων.

Συγκεκριμένα η λειτουργία αυτής της μεθόδου (PetroOXY) βασίζεται στην αρχή ότι οποιαδήποτε ουσία οξειδώνεται καταναλώνει οξυγόνο ανεξάρτητα από το μηχανισμό που

ακολουθείται και τα προϊόντα που παράγονται. Η οξειδωτική σταθερότητα μετράται με χρήση της συσκευής PetroOXY της Petrotest όπως περιγράφεται από την μέθοδο EN 16091 (2010). Το δείγμα όγκου 5 mL τοποθετείται στο δοχείο αντίδρασης. Έπειτα το δοχείο με την χρήση οξυγόνου φτάνει σε πίεση 700 kPa και θερμαίνεται μέχρι τους 140°C. Το οξυγόνο καταναλώνεται κατά την διάρκεια της οξείδωσης και η πτώση πίεσης που επέρχεται λόγω αυτού καταγράφεται κάθε δευτερόλεπτο από το σύστημα της συσκευής. Ο χρόνος που περνάει από την αρχή της οξείδωσης μέχρι να επέλθει πτώση πίεσης κατά 10% είναι ο χρόνος επαγωγής της ανάλυσης σε θερμοκρασία 140°C.

#### Προσδιορισμός Περιεκτικότητας Γλυκερίνης και Μονό, Δι και Τριγλυκεριδίων – Περιγραφή Πρότυπης Μεθόδου EN 14105 (2003)

Μετά από έρευνα ετών όσων αφορά την ποιοτική αξιολόγηση του βιοντήζελ αναπτύχθηκε μια σημαντική διαδικασία GC-FID, η οποία αργότερα έγινε η μέθοδος EN 14105 του ευρωπαϊκού προτύπου EN 14214 για το βιοντήζελ και ASTM 6584. Η μέθοδος αυτή είναι και η μέθοδος που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση των δειγμάτων στην παρούσα διπλωματική. Αυτή η αναλυτική μέθοδος επιτρέπει τον ταυτόχρονο προσδιορισμό της γλυκερίνης, των μονο-, δι- και τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες φυτικού ελαίου που αποτελούνται κυρίως από μεθυλεστέρες C18, όπως το βιοντήζελ από κραμβέλαιο, ηλιέλαιο, σόγια και χρησιμοποιημένο λάδι τηγανίσματος. Η μέθοδος αναπτύχθηκε κυρίως στο βιοντήζελ από κραμβέλαιο. Ωστόσο, δεν μπορούσε να εφαρμοστεί σε μεθυλεστέρες που ελήφθησαν με μετεστεροποίηση λαυρικών ελαίων χωρίς τροποποιήσεις. Ο προσδιορισμός όλων των κατηγοριών των ενώσεων επιτεύχθηκε με τη σιλανοποίηση των ελεύθερων υδροξυλομάδων, χρησιμοποιώντας N-μεθυλ-N-τριμεθυλσιλυλτριφθοροακεταμίδιο (MSTFA), ακολουθούμενη από GC ανάλυση σε τριχοειδή στήλη DB-5 ικανή να αντέξει θερμοκρασίες υψηλότερες των 400°C (10 m × 0,32 mm) με πάχος φιλμ 0,1 μm. Επιπλέον, η χρήση 1,2,4-βουταντριόλης και τρικαπρίνης ως εσωτερικών προτύπων επέτρεψε αξιόπιστη ποσοτική ανάλυση εντός χρόνου εκτέλεσης 30 λεπτών. Επομένως, αυτή η μέθοδος είναι κατάλληλη για τον ποιοτικό έλεγχο του βιοντήζελ. (Monteiro, Ambrozin, Liao, & Ferreira, 2008)

Για ένα σωστό χρωματογράφημα σημασία έχουν οι εξής παράγοντες: η προετοιμασία του δείγματος, οι θερμοκρασίες των ζωνών, το θερμοπρόγραμμα λειτουργίας του φούρνου, οι παροχές των αερίων, η ρύθμιση του split, η επιλογή της στήλης, ο τρόπος εισαγωγής του δείγματος, η βαθμονόμηση του χρωματογράφου κ.ά.. Όλες αυτές οι παραμέτροι ρυθμίζονται από την μέθοδο όπως προαναφέρθηκε για το είδος της στήλης. Οι θερμοκρασίες των ζωνών, δηλαδή της στήλης και του ανιχνευτή καθώς και ο θερμοπρογραμματισμός και η πίεση ορίζονται μέσω της μεθόδου EN 14105 (2003). Οι συνθήκες αυτές αναφέρονται παρακάτω όπως δίνονται από την μέθοδο.

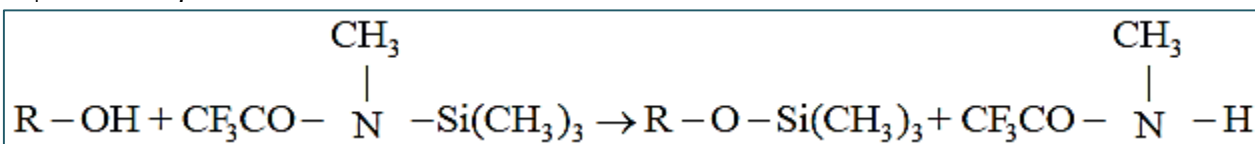
— column temperature:	50 °C hold for 1 min, programmed at 15 °C/min up to 180 °C, programmed at 7 °C/min up to 230 °C, programmed at 10 °C/min up to 370 °C, final temperature hold for 5 min;
— detector temperature:	380 °C;
— carrier gas pressure (hydrogen):	80 kPa;
— volume injected:	1 μl.

Εικόνα 31: Συνθήκες αέριας χρωματογραφίας για την ανίχνευση γλυκερίνης και μονό, δί και τριγλυκεριδίων με χρήση της μεθόδου EN 14105 Αναφέρεται πάνω ο θερμοπρογραμματισμός (θερμοκρασίες, χρονικά διαστήματα, ρυθμοί αύξησης στον χρόνο), στη συνέχεια η θερμοκρασία του ανιχνευτή, η πίεση του φέροντος αερίου και ο όγκος του δείγματος που εισάγεται στον χρωματογράφο.

Σε ένα δείγμα βιοντήζελ όπως προαναφέρθηκε εμφανίζονται διάφορες ομάδες μορίων. Οι ομάδες αυτές είναι οι παραγόμενοι μεθυλεστέρες, τα τριγλυκερίδια, τα διγλυκερίδια, τα μονογλυκερίδια, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, η γλυκερίνη, η μεθανόλη κ.ά. Κάποια συστατικά είναι αρκετά πολικά και μικρού μεγέθους, όπως η γλυκερίνη και η μεθανόλη, κάποια άλλα εμφανίζουν πολύ μικρή πολικότητα, όπως τα διγλυκερίδια και τα μονογλυκερίδια λόγω του ενός και των δύο υδροξυλίων που περιέχουν αντίστοιχα, ενώ τα τριγλυκερίδια εμφανίζουν απειροελάχιστη πολικότητα και είναι μεγάλου μεγέθους. Ειδικά η γλυκερίνη, τα μονογλυκερίδια και τα διγλυκερίδια μπορούν να δημιουργήσουν σημαντικό πρόβλημα στη στήλη και για το λόγο αυτό το δείγμα πρέπει να υποστεί τέτοια επεξεργασία, πριν οδηγηθεί στη στήλη, ώστε τα υψηλού σημείου ζέσης πολικά μόρια να γίνουν λιγότερο πολικά και περισσότερο πτητικά. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται από την μέθοδο είναι η σιλανοποίηση των πολικών ομάδων υδροξυλίου της γλυκερίνης, των μονογλυκεριδίων, των διγλυκεριδίων και των ελεύθερων λιπαρών οξέων. Η σιλανοποίηση είναι μία αντίδραση αντικατάστασης του όξινου υδρογόνου ενός μορίου, όπως π.χ. του υδρογόνου ενός υδροξυλίου (όχι κάθε υδροξυλίου), από μία τριμεθυλοσιλανομάδα, η οποία καθιστά το μόριο λιγότερο πολικό και περισσότερο πτητικό απ' ό τι ήταν προηγουμένως. Ως αντιδραστήριο σιλανοποίησης μπορεί να



χρησιμοποιηθεί είτε το BSTFA είτε το MSTFA (N-Methyl-N-trimethylsilyl-trifluoroacetamide) αλλά από την μέθοδο ορίζεται το MSTFA. Ως καταλύτης της σιλανοποίησης χρησιμοποιείται η πυριδίνη. Με το MSTFA η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί ποσοτικά σε χρόνο 20 λεπτών και σε θερμοκρασία δωματίου. (Μπαράκος, 2012) Η αντίδραση σιλανοποίησης των ελεύθερων υδροξυλομάδων της γλυκερίνης, των μόνο-, δι-γλυκεριδίων και των ελεύθερων λιπαρών οξέων με το MSTFA παρουσία πυριδίνης φαίνεται παρακάτω:



Εικόνα 32: Αντίδραση σιλανοποίησης των ελεύθερων υδροξυλομάδων στο βιοντήζελ.

Η παραγωγοποίηση που γίνεται μέσω της σιλανοποίησης σε παράγωγα TMS (όπως και ονομάζονται) είναι σημαντική διότι βελτιώνει τις χρωματογραφικές ιδιότητες των υδροξυλιωμένων υλικών, και σε περίπτωση σύζευξης με ένα φασματόμετρο μάζας, διευκολύνει την ερμηνεία των φασμάτων τους. (Knothe, 2001)

Η προετοιμασία των δειγμάτων εκτός της σιλανοποίησης που περιεγράφηκε περιλαμβάνει και την προσθήκη εσωτερικών προτύπων. Τα εσωτερικά πρότυπα είναι απαραίτητα ώστε να ποσοτικοποιηθούν τα αποτελέσματα της χρωματογραφικής ανάλυσης. Πρόκειται για ουσίες που προστίθενται στα δείγματα σε καθορισμένες με ακρίβεια ποσότητες, και έτσι τα εμβαδά τους στο χρωματογράφημα συγκρίνονται με τα εμβαδά των προσδιοριζόμενων ουσιών. Για να είναι ακριβής η συσχέτιση των εσωτερικών προτύπων με τις προσδιοριζόμενες ουσίες (λόγοι εμβαδών) πρέπει η φύση και η συμπεριφορά κατά την έκλυση των εσωτερικών προτύπων να είναι παρόμοια με αυτή των ουσιών που προσδιορίζονται. Έτσι από την μέθοδο επιλέχθηκε, για τον ποσοτικό προσδιορισμό των γλυκεριδίων ως εσωτερικό πρότυπο η τρικαπρίνη (εσωτ. πρότυπο 2), ενώ για τον ποσοτικό προσδιορισμό της γλυκερίνης χρησιμοποιείται η 1,2,4-βουταντριόλη (εσωτ. πρότυπο 1).

Για την μετέπειτα επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιούνται μίγματα μονοπαλμιτίνης, μονοστεατίνης και μονοελαΐνης, και διάλυμα γλυκερίνης καθώς και δι και τριελαΐνη, ώστε να πραγματοποιηθεί βαθμονόμηση. Παρασκευάζονται αρκετά τέτοια δείγματα με τα συστατικά τους σε διαφορετικές περιεκτικότητες και στην συνέχεια αναλύονται στον χρωματογράφο με τις ίδιες συνθήκες που θα χρησιμοποιηθούν στην συνέχεια για την ανάλυση των δειγμάτων βιοντήζελ. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των μιγμάτων οδηγούν στην

δημιουργία σχέσεων που χρησιμοποιούνται για την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων των εκάστοτε δειγμάτων βιοντήζελ. Συγκεκριμένα μετά την αναγνώριση των κορυφών των ενώσεων (μονό, δί και τριγλυκεριδίων και γλυκερίνης) τα αποτελέσματα δίνονται με την μορφή εμβαδών. Τα εμβαδά αυτά με την βοήθεια των σχέσεων βαθμονόμησης που προέκυψαν μετατρέπονται σε συγκεντρώσεις. Οι περιεκτικότητες των ουσιών στα μίγματα βαθμονόμησης, καθώς και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων, για την δημιουργία των σχέσεων βαθμονόμησης, καθορίζονται λεπτομερώς από την μέθοδο EN 14105. Για την αναγνώριση των κορυφών των ζητούμενων ουσιών δίνονται από την μέθοδο οι σχετικοί χρόνοι έκλουσης των κορυφών των ουσιών ως προς τα εσωτερικά πρότυπα. Οι χρόνοι αυτοί έχουν ληφθεί από την χρωματογραφική ανάλυση δείγματος μίγματος μεθυλεστέρων από κραμβέλαιο και από την μέθοδο δίνονται επίσης και τα χρωματογράφημα του εν λόγω δείγματος ώστε να καθοδηγήσουν τους αναλυτές στο να αναγνωρίσουν τις σωστές κορυφές.

## Βιβλιογραφία

- Anton Paar. (2015, Ιούνιος). *Metrohm Siam - Petrochemist - Issue 37*. Ανάκτηση από [http://www.metrohmsiam.com/petrochemist/PC\\_37/SVM\\_3000.pdf](http://www.metrohmsiam.com/petrochemist/PC_37/SVM_3000.pdf)
- Araujo, S. V., Rocha, B. S., F. Murilo, L. T., Rola Jr, E. M., Azevedo, D. C., & Cavalcane Jr., C. L. (2011). FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY. *Fuel Processing Technology*, 1152-1155.
- Barnwal, B., & Sharma, M. (2005). Prospects of Biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 363-378.
- Benjumea, P., Agudelo, J., & Agudelo, A. (2008). Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends. *Fuel*, 2069-2075.
- Botella, L., Bimbela, F., Martin, L., Arauzo, J., & Sanchez, J. L. (2014). Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability. *Frontiers in Chemistry*, 43-45.
- Codex Alimentarius, I. F. (n.d.). STANDARD FOR OLIVE OILS AND OLIVE POMACE OILS.
- Damming, H., Haining, Z., & Lin, L. (2012). Biodiesel: an Alternative to Conventional Fuel. *Energy Procedia*, 1874-1885.
- Demir, V. G., & Soyhan, H. S. (2017, Μάρτιος 1). Biodiesel Production Using Wet and Dry Purification Methods. *European Journal of Engineering and Natural Sciences*, σσ. 137-143.
- EN ISO 12937, E. (2000). Petroleum products — Determination of water — Coulometric Karl Fischer titration method.
- EN14103, E. (2003). Fat and oil deivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents.
- EN14103, E. (2011). Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents.

- EN14105, E. S. (2003). Fat and Oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents(Reference method).
- EN14105, E. S. (2011). Fat and Oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents.
- Fangrui, M., & Milford, H. A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 1-15.
- Gasparini, F., de O.Lima, J. R., Ghani, Y. A., Hatanaka, R. R., Sequinel, R., Flumingnan, D. L., & de Oliveira, J. E. (2011). EN 14103 adjustments for biodiesel analysis from different raw materials, including animal tallow containing C17. *World Renewable Energy Congress*, (σσ. 101-108). Linkoping, Sweden.
- Haying, T., De Guzman, R. C., O.Salley, S., & Ng, S. K. (2008). Thr Oxidative Stability of Biodiesel: Effects of FAME Composition and Antioxidant. *Lipid Technology*, 249-252.
- Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Ceniceros, E., & Natarajan, M. (2012). Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 143-169.
- Knothe, G. (2001). Analytical Methods used in the Production and Fuel Quality Assessment of Biodiesel. *Transactions of the ASAE*, 193-200.
- LabWrench. (2020, 8). *LabWrench - Forums, Service, Repair - Anton Paar SVM 3000*. Ανάκτηση από <https://www.labwrench.com/equipment/1798/anton-paar-svm-3000>
- Metrohm. (2020). *Metrohm - Products - 831 KF Coulometer with generator electrode*. Ανάκτηση από Metrohm.com: <https://www.metrohm.com/en/products-overview/karl-fischer-titration/kf%20titrino%20coulometers/28310110>
- Monteiro, M., Ambrozin, A. P., Liao, L. M., & Ferreira, A. G. (2008). Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta*, 593-605.
- Neuman, A., Jebens, T., & Wierzbicki, V. (2018). A Method for Determining Oxidation Stability of Petrodiesel, Biodiesel, and Blended Fuels. *American Laboratory*, 22-26.

- Okullo, A., Ogwok, P., Temu, A., & Ntalikwa, J. (2013). Gas Chromatographic Determination of Glycerol and Triglycerides in Biodiesel from Jatropha and Castor Vegetable Oils. *Advanced Materials Research*, 436-443.
- Plank, C., & Lorbeer, E. (1992). Quality Control of Vegetable Oil Methyl Esters used as Diesel Fuel Substitutes: Quantitative Determination of Mono-, Di-, and Triglycerides by Capillary GC. *Journal of High Resolution Chromatography*, 609-612.
- Serrano, M., Bouaid, A., Martinez, M., & Aracil, J. (2013). Oxidation stability of biodiesel from different feedstocks: Influence of commercial additives and purification step. *Fuel*, 50-58.
- Singh, D., Sharma, D., Soni, S., Sharma, S., & Kumari, D. (2019, Απρίλιος 30). Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review. *Fuel*, 60-71.
- Singh, S., & Singh, D. (2010). Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oil and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 200-216.
- Tariq, M., Ali, S., & Khalid, N. (2012). Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6303-6316.
- Yahaya, M. F., Demshemino, I., Nwadike, I., Sylvester, O. O., & Okoro, L. N. (2013). A review on the Chromatographic Analysis of Biodiesel. *International Journal of Education and Research*.
- EN 14214, E. S. (2012). Liquid petroleum products - Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications - Requirements and test methods.
- Λαζαρίδου, Α. Ν. (2017). *Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας προϊόντων Πετρελαίου*. Καβάλα: ΤΕΙ Α.Μ.Θ. Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών Τμήμα Μηχανικών Τεχνολογίας Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου Τ.Ε. και Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε.
- Λόης, Ε., Ζαννίκος, Φ., & Καρώνης, Δ. (2014). *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Μπαράκος, Ν. Κ. (2012). *Παραγωγή βιοντίζελ από φυτικά έλαια με χρήση ετερογενών καταλυτών - Διδακτορική διατριβή*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ). Σχολή Χημικών Μηχανικών. Τομέας ΙΙ : Ανάλυσης, Σχεδιαμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων.

Σαμανίδου, Β. (2015). Κεφάλαιο 11: Χρωματογραφικές Τεχνικές στη Βιοανάλυση. Στο Γ. Γ. Θεοδορίδης, *Βιοαναλυτική χημεία*. Αθήνα: Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών.