



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία

**ΈΛΕΓΧΟΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ EN 14105
ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΓΛΥΚΕΡΙΔΙΩΝ ΚΑΙ
ΓΛΥΚΕΡΙΝΗΣ ΣΕ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ**

Μπεντεβή Νικολέττα

Επιβλέπων Καθηγητής: Καρόνης Δημήτριος, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα

Ιούλιος 2023

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2022-2023 στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Δημήτριου Καρώνη.

Καταρχάς οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον υπεύθυνο καθηγητή κ. Δημήτριο Καρώνη, ο οποίος μου εμπιστεύτηκε το εν λόγω θέμα και με την καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές του συνέβαλε στην ολοκλήρωσή του. Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Μαρία Κομιώτου για την συνεργασία και τον χρόνο που μου αφιέρωσε. Ήταν δίπλα μου σε κάθε προβληματισμό και συνεισέφερε σημαντικά στην διεύρυνση των επιστημονικών μου οριζόντων. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών για την άψογη συνεργασία και την βοήθειά τους κατά την διεξαγωγή μετρήσεων. Φυσικά δεν θα μπορούσα να μην εκφράσω την απεριόριστη ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια και τους φίλους μου, οι οποίοι με τη συνεχή ενθάρρυνσή τους με στήριξαν σε κάθε βήμα καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η αξιολόγηση της μεθόδου προσδιορισμού γλυκερίνης και γλυκεριδίων σε βιοντήζελ. Η πρότυπη μέθοδος που χρησιμοποιείται βασίζεται στην τεχνική της αέριας χρωματογραφίας και περιγράφεται από το πρότυπο EN 14105 (2003).

Τα δείγματα βιοντήζελ, που αναλύθηκαν, παρασκευάστηκαν εργαστηριακά, μέσω αλκαλικής μετεστεροποίησης. Τα φυτικά έλαια που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη ήταν το κραμβέλαιο, το φοινικέλαιο, το σογιέλαιο, το ηλιέλαιο, το πυρηνέλαιο, το αραβοσιτέλαιο, το σησαμέλαιο, το βαμβακέλαιο, το φοινικοπυρηνέλαιο, το έλαιο καρύδας, το λινέλαιο και το έλαιο *jatropha*. Όλα τα έλαια, εκτός του *jatropha*, ήταν εξευγενισμένα. Κατά την μετεστεροποίηση αντέδρασαν με μεθανόλη, ενώ ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε το μεθοξείδιο του νατρίου. Το έλαιο *jatropha* κατεργάστηκε με όξινη εστεροποίηση, για να αποτελέσει κατάλληλη τροφοδοσία για την αλκαλική μετεστεροποίηση.

Τα δείγματα βιοντήζελ ελέγχθηκαν ως προς τις βασικές ιδιότητες που προβλέπει το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214, με τα περισσότερα να βρίσκονται εντός προδιαγραφών. Επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη σχέσης μεταξύ της σύστασης των μεθυλεστέρων και των ιδιοτήτων τους.

Βασική παράμετρος για την καταλληλότητα του βιοντήζελ σε κινητήρα είναι η συγκέντρωσή του σε γλυκερίνη και γλυκερίδια. Τα μονογλυκερίδια συνδέονται άμεσα με τις ιδιότητες ψυχρής ροής του καυσίμου. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις των παραμέτρων αυτών δύναται να δημιουργήσουν πρόβλημα τόσο στο σύστημα τροφοδοσίας του καυσίμου, όσο και στην αποθήκευση του βιοντήζελ, εξαιτίας των αποθέσεων.

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ σε μονογλυκερίδια μελετήθηκαν τα χρωματογραφήματα τους με την πρότυπη μέθοδο, η οποία χρησιμοποιεί ως έλαιο αναφοράς το κραμβέλαιο. Η ταυτοποίηση όλων των θέσεων των κορυφών των μονογλυκεριδίων πραγματοποιήθηκε με χρωματογραφική ανάλυση καθαρών μονογλυκεριδίων, ως πρότυπα, τα οποία προσδιορίζονται μέσω της συγκεκριμένης ανάλυσης.

Παρατηρήθηκε ασυμφωνία σχετικά με την θέση της κορυφής που αντιστοιχεί στα μονογλυκερίδια του παλμιτικού οξέος (C16:0) σε αναλύσεις δειγμάτων από διαφορετικά του κραμβέλαιου έλαια. Από την ανάλυση αυτή προέκυψε το συμπέρασμα ότι η κορυφή των μονογλυκεριδίων του παλμιτικού οξέος δεν είναι η πρώτη από την «τριπλέτα», όπως υποδεικνύει η πρότυπη μέθοδος, καθώς δεν είναι διακριτή σε κανένα γράφημα, εκτός του προτύπου. Η εν λόγω κορυφή επιβεβαιώνεται πως είναι η πρώτη από το ζεύγος κορυφών με χρόνο ανάσχεσης μεταξύ των 12,758 και 12,804 min.

Η χρωματογραφική ανάλυση των βιοντήζελ από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας, ενώ η μέθοδος δεν είναι κατάλληλη γι' αυτά, θεωρήθηκε απαραίτητη, προκειμένου να βρεθεί ένας τρόπος προσδιορισμού της περιεκτικότητάς τους σε μονογλυκερίδια και κατ' επέκταση της ποιότητάς τους. Η διαφορά των ελαίων αυτών έγκειται στην σύστασή τους, όπου κυριαρχούν τα γλυκερίδια του δαφνικού (C12:0) και του μυριστικού οξέος (C14:0). Οι κορυφές των μονογλυκεριδίων τους ταυτοποιήθηκαν με καθαρά μονογλυκερίδια με χρόνους ανάσχεσης 10,004-10,008 min και 11,271-11,274 min, αντίστοιχα.

Η αξιολόγηση των κορυφών που αφορούν τα μονογλυκερίδια του δείγματος κατά την μελέτη των χρωματογραφημάτων είναι απαραίτητη για τον έλεγχο της ποιότητάς του. Σε αντίθετη περίπτωση ενδέχεται ένα ακατάλληλο για χρήση σε κινητήρα βιοντήζελ να θεωρηθεί λανθασμένα εντός προδιαγραφών.

Τέλος, παρασκευάστηκαν μίγματα μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων, με στόχο την αξιολόγηση της μεθόδου ανάλυσης των γλυκεριδίων σε δείγματα που προσομοιάζουν αυτά του εμπορίου στην ελληνική αγορά, τα οποία περιέχουν διαφοροποιημένες ποσότητες διαφορετικών μονογλυκεριδίων.

Λέξεις Κλειδιά: βιοντήζελ, μονογλυκερίδια, γλυκερίνη, αέρια χρωματογραφία, EN 14105

ABSTARCT

The purpose of this thesis is to evaluate the method for the determination of glycerol and glycerides in biodiesel. The standard method used is based on the gas chromatography technique and is indicated in EN 14105 (2003).

The biodiesel samples analyzed were prepared in the laboratory by alkaline-catalyzed transesterification. The vegetable oils used as feedstock were rapeseed oil, palm oil, soybean oil, sunflower oil, pomace oil, corn oil, sesame oil, cottonseed oil, palm kernel oil, coconut oil, linseed oil and jatropha oil. All oils, except jatropha, were refined. During transesterification they reacted with methanol and sodium methoxide was used as a catalyst. The jatropha oil was treated by acid esterification to be suitable for the alkaline-catalyzed transesterification.

Biodiesel samples were tested in terms of the basic properties provided by the European standard EN 14214, with most of them being within specifications. The correlation between the composition of the methyl esters and their properties was confirmed.

A key parameter for the suitability of biodiesel for engine use is its concentration of glycerol and glycerides. Monoglycerides are linked to the cold flow properties of the fuel. Increased concentrations of these parameters may cause problems in both the fuel supply system and the storage of biodiesel, due to deposits.

To determine the monoglyceride content of laboratory biodiesel samples, their chromatograms were analyzed using the standard method, which uses rapeseed oil as the reference oil. Identification of the positions of all monoglyceride peaks was performed by chromatographic analysis of pure monoglycerides, as standards, which are identified by this analysis.

A discrepancy was observed regarding the position of the peak corresponding to the palmitic acid (C16:0) monoglycerides in analyses of samples from oils other than rapeseed oil. From this analysis it was concluded that the peak of C16:0 monoglycerides is not the first of the 'triplet', as indicated by the standard method, as it is not distinguished in any graph except the standard. The peak in question is confirmed to be the first of the pair of peaks with a retention time between 12.758 and 12.804 min.

The analysis of palm kernel oil and coconut oil biodiesel, while the method is not suitable for them, was considered necessary in order to find a way to determine their monoglyceride content and thus their quality. The difference between these oils lies in their composition, which is dominated by lauric (C12:0) and myristic (C14:0) glycerides. Their monoglyceride peaks were identified with pure monoglycerides with retention times of 10.004-10.008 min and 11.271-11.274 min, respectively.

The evaluation of the sample monoglycerides peaks during the chromatographic analysis is essential for quality control. Otherwise, an unsuitable biodiesel for engine use may be considered incorrectly within specification.

Finally, mixtures of methyl esters of fatty acids were prepared to evaluate the method of glycerides analysis on samples simulating commercial samples in the Greek market, which contain variable amounts of different monoglycerides.

Key Words: biodiesel, monoglycerides, glycerin, gas chromatography, EN 14105

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
ABSTARCT	5
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	10
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	12
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	13
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	17
1.1. Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας.....	17
1.2. Βιοκαύσιμα	18
1.3. Βιοντήζελ.....	18
1.4. Χαρακτηριστικά βιοντήζελ.....	19
1.5. Πεδία εφαρμογών του βιοντήζελ.....	19
1.6. Παραγωγή βιοντήζελ στην Ελλάδα	20
1.7. Πλεονεκτήματα του βιοντήζελ	21
1.8. Μειονεκτήματα του βιοντήζελ	24
1.9. Σκοπός διπλωματικής	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ	27
2.1. Μετεστεροποίηση.....	27
2.2. Τροφοδοσία	28
2.2.1. Κραμβέλαιο.....	29
2.2.2. Φοινικέλαιο	31
2.2.3. Σογιέλαιο.....	32
2.2.4. Ηλιέλαιο	32
2.2.5. Πυρηνέλαιο	33
2.2.6. Αραβοσιτέλαιο	33
2.2.7. Σησαμέλαιο	34
2.2.8. Βαμβακέλαιο.....	34
2.2.9. Φοινικοπυρηνέλαιο	34
2.2.10. Έλαιο καρύδας	35
2.2.11. Λινέλαιο	36
2.2.12. Jatropha oil.....	36
2.2.13. Σύσταση φυτικών ελαίων.....	37
2.3. Αλκοόλη	39
2.4. Καταλύτης	39
2.4.1. Αλκαλική μετεστεροποίηση.....	40

2.4.2. Όξινη μετεστεροποίηση	42
2.5. Συνθήκες αντίδρασης	43
2.5.1. Θερμοκρασία	43
2.5.2. Ανάδευση	43
2.5.3. Χρόνος	44
2.6. Καθαρισμός βιοντήζελ	44
2.7. Γλυκερόλη	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ	47
3.1. Πρώτες ύλες.....	47
3.1.1. Έλαια.....	47
3.1.2. Αλκοόλη.....	47
3.1.3. Καταλύτης.....	47
3.2. Πειραματική διάταξη.....	48
3.3. Πειραματική διεργασία μετεστεροποίησης	48
3.3.1. Εξευγενισμένα έλαια.....	49
3.3.2. Μη εξευγενισμένα έλαια.....	49
3.4. Πειραματική διαδικασία διαχωρισμού προϊόντος	51
3.4.1. Απομάκρυνση γλυκερίνης	51
3.4.2. Καθαρισμός με διάλυμα κιτρικού οξέος.....	52
3.4.3. Περιστροφικός εξατμιστήρας	52
3.4.4. Διήθηση.....	53
3.5. Παρατηρήσεις.....	53
3.6. Παρουσίαση αποτελεσμάτων	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ	55
4.1. Σύγκριση ιδιοτήτων βιοντήζελ και πετρελαϊκού ντήζελ	55
4.2. Ευρωπαϊκές προδιαγραφές βιοντήζελ	57
4.3. Ιδιότητες εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.....	57
4.3.1. Κινηματικό ιξώδες	57
4.3.2. Πυκνότητα.....	59
4.3.3. Υγρασία.....	61
4.3.4. Αριθμός οξύτητας	62
4.3.5. Οξειδωτική σταθερότητα	64
4.3.6. Ιδιότητες ψυχρής ροής	66
4.4. Επιρροή της τροφοδοσίας στις ιδιότητες του προϊόντος.....	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΣΤΑΣΗ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΟΥ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ	69
5.1. Περιεκτικότητα βιοντήζελ σε εστέρες λιπαρών οξέων	69

5.2. Προσδιορισμός περιεκτικότητας εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων	69
5.2.1. Εξοπλισμός	69
5.2.2. Πειραματική διαδικασία	70
5.2.3. Αποτελέσματα περιεκτικότητας εστέρων λιπαρών οξέων	70
5.2.3.1. Τρόπος υπολογισμού περιεκτικότητας εστέρων	71
5.2.3.2. Τρόπος υπολογισμού περιεκτικότητας μεθυλεστέρα λινολενικού οξέος	72
5.2.3.3. Προφίλ περιεκτικότητας μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων	73
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΓΛΥΚΕΡΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΓΛΥΚΕΡΙΝΗΣ ΣΤΟ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ	75
6.1. Συνέπειες ύπαρξης μονογλυκεριδίων και γλυκερίνης στο βιοντήζελ	75
6.2. Χρωματογραφική ανάλυση εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ	76
6.2.1. Εξοπλισμός	76
6.2.2. Αντιδραστήρια	77
6.2.3. Πειραματική διαδικασία	77
6.2.3.1. Σιλιανοποίηση	77
6.2.3.2. Εσωτερικά πρότυπα	77
6.2.3.3. Προετοιμασία δείγματος	78
6.2.3.4. Έναρξη χρωματογραφικής ανάλυσης	79
6.3. Επεξεργασία χρωματογραφημάτων	79
6.3.1 Κορυφές εσωτερικών προτύπων	80
6.3.2 Κορυφή γλυκερίνης	81
6.3.3 Κορυφές διγλυκεριδίων και τριγλυκεριδίων	82
6.3.4 Είδη μονογλυκεριδίων που εμφανίζονται στο χρωματογράφημα	83
6.4. Σύγκριση κορυφών μονογλυκεριδίων με την πρότυπη μέθοδο	84
6.4.1. Ανάλυση καθαρών μονογλυκεριδίων	85
6.4.1.1. 1-mono-C18:1	85
6.4.1.2. 2-mono- C18:1	87
6.4.1.3. 1-mono-C18:0	87
6.4.1.4. 1-mono-C16:0	88
6.4.1.5. 1-mono-C12:0	89
6.4.1.6. 1-mono-C14:0	90
6.4.1.7. Μίγμα 1-mono-C18:1 & 2-mono-C18:1	91
6.4.1.8. Σύγκριση χρωματογραφημάτων των πρότυπων μονογλυκεριδίων	92
6.4.2. Κορυφές μονογλυκεριδίων σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο	93
6.4.2.1. Κορυφή MONO	93
6.4.2.2. Κορυφή MONO1	97

6.4.2.3. Κορυφή MONO4	97
6.4.2.4. Κορυφή MONO3	99
6.4.3. Κορυφές των μονογλυκεριδίων του δαφνικού και μυριστικού οξέος στα χρωματογραφήματα των δειγμάτων από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας.....	101
6.4.3.1. Κορυφή 1-mono-C12:0	102
6.4.3.2. Κορυφή 1-mono-C14:0	103
6.5. Αποτελέσματα χρωματογραφικής ανάλυσης	104
6.5.1 Περιεκτικότητες γλυκερίνης στα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ	105
6.5.2 Περιεκτικότητες μονογλυκεριδίων στα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ	106
6.5.3 Περιεκτικότητες διγλυκεριδίων και τριγλυκεριδίων στα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ.....	108
6.5.4 Περιεκτικότητες ολικής γλυκερίνης στα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ.....	109
6.6. Χρωματογραφική ανάλυση εργαστηριακών μιγμάτων βιοντήζελ	110
6.6.1. Σκοπός παρασκευής μιγμάτων βιοντήζελ.....	110
6.6.2. Περιεκτικότητα μιγμάτων βιοντήζελ.....	110
6.6.3. Επιλογή μιγμάτων βιοντήζελ.....	111
6.6.3.1. M1: Φοινικέλαιο & Αραβοσιτέλαιο.....	111
6.6.3.2. M2: Σογιέλαιο & Πυρηνέλαιο.....	112
6.6.3.3. M3: Βαμβακέλαιο & Κραμβέλαιο	112
6.6.3.4. M4: Κραμβέλαιο & Φοινικέλαιο.....	113
6.6.3.5. M5: Φοινικέλαιο & Ηλιέλαιο	113
6.6.3.6. M6: Ηλιέλαιο & Κραμβέλαιο.....	114
6.6.3.7. M7: Πυρηνέλαιο & Σησαμέλαιο	114
6.6.3.8. M8: Φοινικέλαιο & Σογιέλαιο	115
6.6.3.9. M9: Φοινικοπυρηνέλαιο & Κραμβέλαιο.....	115
6.6.3.10. M10: Jatropha & Πυρηνέλαιο	116
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	117
ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	119
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	120
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1 - Συνολικά χρωματογραφήματα εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ ...	132
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 – Μεγέθυνση χρωματογραφημάτων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ στην περιοχή των μονογλυκεριδίων.....	136
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3 – Συνολικά χρωματογραφήματα καθαρών μονογλυκεριδίων	140
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4 - Συνολικά χρωματογραφήματα μιγμάτων βιοντήζελ.....	142
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5 – Αρχές μεθόδων ανάλυσης	146

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Ροή βιομάζας. ^[7]	18
Εικόνα 2: Εργαστηριακό δείγμα βιοντήζελ από ηλιέλαιο.....	19
Εικόνα 3: Δυνατότητα χρήσης βιοντήζελ ως υποκατάστατο του ντήζελ. ^[1]	20
Εικόνα 4: Επεξήγηση του κύκλου ζωής του βιοντήζελ με όλα τα στάδια χρήσης. ^[34, 35]	22
Εικόνα 5: Πλεονεκτήματα βιοντήζελ. ^[41]	24
Εικόνα 6: Επίδραση της σύνθεσης λιπαρών οξέων στις ιδιότητες ψυχρής ροής και την οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ. ^[43]	25
Εικόνα 7: Συμβατική διαδικασία παραγωγής βιοντήζελ από ακατέργαστα φυτικά έλαια. ^[49]	27
Εικόνα 8: Γενική μορφή αντίδρασης μετεστεροποίησης. ^[51]	28
Εικόνα 9: Μηχανισμός αντίδρασης μετεστεροποίησης. ^[1]	28
Εικόνα 10: Πρώτες ύλες για παραγωγή βιοντήζελ (a) ΗΠΑ (2016), (b) Ευρώπη (2016) και (c) Παγκόσμια (2013). ^[55]	29
Εικόνα 11: Ελαιοκράμβη. ^[59]	30
Εικόνα 12: Φοινικέλαιο. ^[64]	31
Εικόνα 13: Τύποι κλασμάτων ελαίων που προκύπτουν από τον καρπό του φοίνικα. ^[69]	32
Εικόνα 14: Σογιέλαιο. ^[71]	32
Εικόνα 15: Ηλιέλαιο. ^[72]	33
Εικόνα 16: Πυρηνέλαιο. ^[74]	33
Εικόνα 17: Αραβοσιτέλαιο. ^[76]	33
Εικόνα 18: Σησαμέλαιο. ^[78]	34
Εικόνα 19: Βαμβακέλαιο. ^[80]	34
Εικόνα 20: Φοινικοπυρηνέλαιο. ^[83]	35
Εικόνα 21: Παγκόσμια αγορά φοινικέλαιου, ανά εφαρμογή (2020). ^[84]	35
Εικόνα 22: Έλαιο καρύδας. ^[89]	36
Εικόνα 23: Λινέλαιο. ^[92]	36
Εικόνα 24: <i>Jatropha curcas</i> . ^[96]	37
Εικόνα 25: Συστατικά τριγλυκεριδίου. ^[97]	37
Εικόνα 26: Αντίδραση σαπωνοποίησης. ^[114]	42
Εικόνα 27: Απεικόνιση παραμέτρων βελτιστοποίησης κατά την παραγωγή βιοντήζελ. ^[116] ..	43
Εικόνα 28: Διαχωρισμός FAME από έλαιο καρύδας – γλυκερίνης.....	44
Εικόνα 29: Χημική δομή γλυκερόλης. ^[125]	46
Εικόνα 30: Πειραματική διάταξη μετεστεροποίησης.	48
Εικόνα 31: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης μετεστεροποίησης.	48
Εικόνα 32: Όξινη εστεροποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων. ^[13]	49
Εικόνα 33: Αποτέλεσμα όξινης εστεροποίησης ελαίου <i>jatropha</i>	50
Εικόνα 34: Διαδικασία καθαρισμού της υδατικής φάσης μετά από όξινη εστεροποίηση ελαίου <i>jatropha</i>	51
Εικόνα 35: Προϊόν μετεστεροποίησης πυρηνέλαιου σε διαχωριστική χοάνη.	51
Εικόνα 36: Διάφανες στρώμα από τον καθαρισμό βιοντήζελ από κραμβέλαιο με κιτρικό οξύ.	52
Εικόνα 37: Διάταξη περιστροφικού εξατμιστήρα υπό κενό.	52
Εικόνα 38: Διήθηση βιοντήζελ από αραβοσιτέλαιο.....	53
Εικόνα 39: Υγροποίηση φοινικέλαιου.	53
Εικόνα 40: Μορφή αντιδρώντος μίγματος κατά την έναρξη της μετεστεροποίησης.	54
Εικόνα 41: Έλαια για παραγωγή βιοντήζελ με A/A: 1-10, όπως αναφέρεται στον Πίνακα 6.	54
Εικόνα 42: Εργαστηριακά παρασκευασμένα βιοντήζελ από έλαια, A/A: 1-10, όπως αναφέρεται στον Πίνακα 6.	55

Εικόνα 43: Εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ από λινέλαιο (11) και έλαιο jatropha (12), σε σύγκριση με τα έλαια.	55
Εικόνα 44: Μοριακή δομή (α) πετρελαϊκού ντήζελ (β) βιοντήζελ και (γ) φυτικού ελαίου. ^[131]	56
Εικόνα 45: Χρωματική αλλαγή κατά την τιτλοδότηση του βιοντήζελ από αραβοσιτέλαιο. ...	63
Εικόνα 46: Δομή κορεσμένων και ακόρεστων λιπαρών οξέων. ^[139]	65
Εικόνα 47: Οθόνη συσκευής PetroOxy κατά την ανάλυση βιοντήζελ από έλαιο jatropha.	65
Εικόνα 48: Αντίδραση σιλιανοποίησης των ελεύθερων υδροξυλομάδων στο βιοντήζελ.	77
Εικόνα 49: Χημική δομή (α) 1,2,4 βουταντριόλης και (β) τρικαπρίνης.	78
Εικόνα 50: Δείγμα βιοντήζελ σε ηρεμία για ολοκλήρωση της σιλιανοποίησης.	78
Εικόνα 51: Vials στον αυτόματο δειγματολήπτη του χρωματογράφου.	78
Εικόνα 52: 1-μονοπαλμιτίνη (1-mono-C16:0)	83
Εικόνα 53: (α) 2-μονολινολενίνη (2-mono-C18:3), (β) 1-μονοολεΐνη (1-mono-C18:1)	84
Εικόνα 54: 1-μονοστεαρίνη (1-mono-C18:0)	84
Εικόνα 55: Κορυφή MONO των δειγμάτων βιοντήζελ από (α) πυρηνέλαιο και (β) φοινικοπυρηνέλαιο.	95
Εικόνα 56: Κορυφή MONO των δειγμάτων βιοντήζελ από (α) βαμβακέλαιο, (β) σογιέλαιο, (c) αραβοσιτέλαιο και (d) ηλιέλαιο.	95
Εικόνα 57: Κορυφή MONO των δειγμάτων βιοντήζελ από (α) φοινικέλαιο, (β) κραμβέλαιο, (c) έλαιο καρύδας, (d) λινέλαιο και (e) έλαιο jatropha.	96
Εικόνα 58: Κορυφή MONO του δείγματος βιοντήζελ από σησαμέλαιο.	96
Εικόνα 59: Σύγκριση μορφής κορυφών MONO και MONO1 για τα δείγματα (α) σησαμέλαιου και (β) φοινικοπυρηνέλαιου.	97
Εικόνα 60: Κορυφή MONO4 των δειγμάτων (α) ελαίου jatropha και (β) φοινικέλαιου.	98
Εικόνα 61: Κορυφή MONO3 σε εργαστηριακό δείγμα κραμβέλαιου, σύμφωνα με το EN 14105 : 2003.	99
Εικόνα 62: Μεγέθυνση κορυφής MONO3 στο δείγμα φοινικέλαιου.	100
Εικόνα 63: Κορυφή MONO3 στο εργαστηριακό δείγμα κραμβέλαιου.	101
Εικόνα 64: Κορυφή C12:0 των δειγμάτων (α) φοινικοπυρηνέλαιου (β) ελαίου καρύδας.	103
Εικόνα 65: Συνθήκες GC βάσει EN 14105.	146
Εικόνα 66: Σχηματική αναπαράσταση GC: (1) σύστημα εισαγωγής δείγματος, (2) στήλη, (3) παροχή φέροντος αερίου, (4) φούρνος, (5) ανιχνευτής και (6) καταγραφείας δεδομένων. ^[148]	147
Εικόνα 67: SVM 3000, Anton Paar. ^[149]	148
Εικόνα 68: Κουλομετρική τιτλοδότηση Karl Fischer. ^[150]	149
Εικόνα 69: Συσκευή PetroOXY της Petrotest. ^[151]	150

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Παρελθούσες εκπομπές και προβλέψεις για μελλοντικές εκπομπές σε σύγκριση με τους στόχους μείωσής τους. ^[3]	17
Διάγραμμα 2: Πηγές παραγωγής βιοντήζελ στην Ελλάδα (2005, ΚΑΠΕ workshop). ^[32]	21
Διάγραμμα 3: Παραγωγή βιοντήζελ στην Ελλάδα, περίοδος 2005-2017. ^[33]	21
Διάγραμμα 4: Σύγκριση καθαρού εκπεμπόμενου CO ₂ στον κύκλο ζωής εκπομπών για το πετρελαϊκό ντήζελ και το βιοντήζελ. ^[34]	23
Διάγραμμα 5: Τυπικές ιδιότητες ψυχρής ροής μίγματος ντήζελ με βιοντήζελ. ^[42]	24
Διάγραμμα 6: Καμπύλες για τις επιπτώσεις των εκπομπών βιοντήζελ με βάση φυτικά έλαια. ^[44]	25
Διάγραμμα 7: Κατηγοριοποίηση βιοντήζελ ανάλογα με την τροφοδοσία ^[41]	29
Διάγραμμα 8: Μεγαλύτεροι παραγωγοί ελαιοκράμβης στην Ευρώπη το 2022. ^[60]	30
Διάγραμμα 9: Μεγαλύτεροι παραγωγοί ελαιοκράμβης παγκοσμίως το 2022. ^[60]	30
Διάγραμμα 10: Σύγκριση της απόδοσης παραγωγής ελαίου βασικών ελαιούχων σπόρων. ^[67]	31
Διάγραμμα 11: Επίδραση του τύπου της αλκοόλης στην απόδοση βιοντήζελ από απόβλητα μαγειρικών ελαίων. ^[107]	39
Διάγραμμα 12: Ταξινόμηση ειδών μετεστεροποίησης. ^[15]	40
Διάγραμμα 13: Μηχανισμός αλκαλικής μετεστεροποίησης. ^[112]	41
Διάγραμμα 14: Διαδικασία επιλογής τρόπου παραγωγής βιοντήζελ ανάλογα με την τροφοδοσία. ^[113]	41
Διάγραμμα 15: Μηχανισμός όξινης μετεστεροποίησης. ^[115]	42
Διάγραμμα 16: Διάγραμμα ροής διαδικασίας παραγωγής βιοντήζελ. ^[13, 123]	45
Διάγραμμα 17: Παγκόσμια παραγωγή ακατέργαστης γλυκερίνης. ^[126]	46
Διάγραμμα 18: Επίδραση της θερμοκρασίας στο δυναμικό ιξώδες των μεθυλεστέρων. ^[137] ..	58
Διάγραμμα 19: Επίδραση της θερμοκρασίας στην πυκνότητα των μεθυλεστέρων. ^[137]	60
Διάγραμμα 20: Μεταβολή των σημείων θόλωσης και απόφραξης ψυχρού φίλτρου ανάλογα με την περιεκτικότητα σε βιοντήζελ. ^[133]	67
Διάγραμμα 21: Σχέση μεταξύ ακορεστότητας/μήκους ανθρακικής αλυσίδας βιοντήζελ και ιδιοτήτων του: (a) κινηματικό ιξώδες, (b) ειδικό βάρος, (c) σημείο θόλωσης και (d) αριθμός κετανίου. ^[20]	68
Διάγραμμα 22: Κατανομή ακορεστότητας στα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ.....	75
Διάγραμμα 23: Επίδραση της περιεκτικότητας σε κορεσμένα μονογλυκερίδια στο σημείο θόλωσης του βιοντήζελ. ^[143]	76
Διάγραμμα 24: Περιεκτικότητα εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ στους βασικούς μεθυλεστέρες.	85
Διάγραμμα 25: Περιεκτικότητες εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ σε μεθυλεστέρες των C18:1, C18:2 και C18:3.	86
Διάγραμμα 26: Περιεκτικότητα μονογλυκεριδίων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ βάσει EN 14105 (2003).....	106
Διάγραμμα 27: Περιεκτικότητα σε μονογλυκερίδια των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας.	107

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Εκπομπές B100 και B20 σε σύγκριση με του συμβατικού ντήζελ. ^[38]	23
Πίνακας 2: Κλάσεις κατάταξης βιοντήζελ ως προς τις ιδιότητες ψυχρής ροής. ^[11, 48]	26
Πίνακας 3: Κλάσεις κατάταξης βιοντήζελ για τις ιδιότητες ψυχρής ροής ως προς την περιεκτικότητα σε μονογλυκερίδια. ^[11, 48]	26
Πίνακας 4: Συνήθη λιπαρά οξέα στο βιοντήζελ.....	38
Πίνακας 5: Σύσταση φυτικών ελαίων σε λιπαρά οξέα.....	38
Πίνακας 6: Ποσότητες πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για την αλκαλική μετεστεροποίηση.....	48
Πίνακας 7: Μετρήσεις για την όξινη εστεροποίηση του ελαίου jatropha.....	50
Πίνακας 8: Σύγκριση ιδιοτήτων βιοντήζελ και πετρελαϊκού ντήζελ. ^[133-135]	56
Πίνακας 9: Προδιαγραφές βιοντήζελ σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214. ^[11]	57
Πίνακας 10: Αποτελέσματα κινηματικού ιξώδους εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.....	59
Πίνακας 11: Αποτελέσματα πυκνότητας εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.	60
Πίνακας 12: Αποτελέσματα υγρασίας εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.	62
Πίνακας 13: Αποτελέσματα αριθμού οξύτητας εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.....	63
Πίνακας 14: Αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.	66
Πίνακας 15: Συσχέτιση μεταξύ φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του βιοντήζελ. ^[20]	68
Πίνακας 16: Περιεκτικότητα εστέρων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.....	71
Πίνακας 17: Περιεκτικότητα μεθυλεστέρα λινολενικού οξέος εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.	72
Πίνακας 18: Προφίλ μεθυλεστέρων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ, A/A:1-6.....	73
Πίνακας 19: Προφίλ μεθυλεστέρων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ, A/A:7-12.....	74
Πίνακας 20: Στοιχεία πρότυπων μονογλυκεριδίων.....	85
Πίνακας 21: Χρόνοι ανάσχεσης πρότυπων μονογλυκεριδίων.	92
Πίνακας 22: Χρόνοι ανάσχεσης των κορυφών MONO3, MONO1, MONO και MONO4. ..	101
Πίνακας 23: Επαναληψιμότητα r (EN 14105:2003)	104
Πίνακας 24: Αναπαραγωγιμότητα R (EN 14105:2003).....	105
Πίνακας 25: Αποτελέσματα περιεκτικότητας ελεύθερης γλυκερίνης εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ	105
Πίνακας 26: Αποτελέσματα περιεκτικότητας μονογλυκεριδίων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.	106
Πίνακας 27: Περιεκτικότητα μονογλυκεριδίων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας.	107
Πίνακας 28: Αποτελέσματα περιεκτικότητας διγλυκεριδίων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.	108
Πίνακας 29: Αποτελέσματα περιεκτικότητας τριγλυκεριδίων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.	108
Πίνακας 30: Περιεκτικότητα ολικής γλυκερίνης εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.....	109
Πίνακας 31: Περιεκτικότητα ολικής γλυκερίνης εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας.	109
Πίνακας 32: Προφίλ εστέρων μίγματος φοινικοπυρηνελαίου και κραμβέλαιου σε σύγκριση με αυτά.	110
Πίνακας 33: Πρώτες ύλες μιγμάτων βιοντήζελ.	111

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

Γράφημα 1: Χρωματογράφημα για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των μεθυλεστέρων του βιοντήζελ από κραμβέλαιο.	70
Γράφημα 2: Χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από κραμβέλαιο.	79
Γράφημα 3: Πρότυπο χρωματογράφημα δείγματος βιοντήζελ από κραμβέλαιο, σύμφωνα με EN 14105 (2003): 1. Ελεύθερη γλυκερίνη, 2: Εσωτερικό πρότυπο 1, 3: Μονογλυκερίδια, 4: Εσωτερικό πρότυπο 2, 5: Διγλυκερίδια και 6: Τριγλυκερίδια.	80
Γράφημα 4: Χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από κραμβέλαιο στην περιοχή της γλυκερίνης και του εσωτερικού προτύπου 1.	81
Γράφημα 5: Μεγέθυνση πρότυπου χρωματογραφήματος (EN 14105:2003) στην περιοχή των διγλυκεριδίων.	82
Γράφημα 6: Μεγέθυνση πρότυπου χρωματογραφήματος (EN 14105: 2003) στην περιοχή των τριγλυκεριδίων.	82
Γράφημα 7: Μεγέθυνση πρότυπου χρωματογραφήματος (EN 14105: 2003) στην περιοχή των μονογλυκεριδίων.	83
Γράφημα 8: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος διαλύματος πρότυπου μονογλυκεριδίου 1-monoolein συγκέντρωσης 0,5% w/v.	86
Γράφημα 9: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος διαλύματος πρότυπου μονογλυκεριδίου 2-monoolein συγκέντρωσης 0,5% w/v.	87
Γράφημα 10: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος διαλύματος πρότυπου μονογλυκεριδίου 1-monostearin συγκέντρωσης 1% w/v.	88
Γράφημα 11: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος διαλύματος πρότυπου μονογλυκεριδίου 1-monopalmitin συγκέντρωσης 0,5% w/v.	88
Γράφημα 12: Συνολικό χρωματογράφημα διαλύματος πρότυπου μονογλυκεριδίου 1-monolaurin συγκέντρωσης 1% w/v.	89
Γράφημα 13: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος διαλύματος πρότυπου μονογλυκεριδίου 1-monolaurin συγκέντρωσης 1% w/v.	90
Γράφημα 14: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος διαλύματος πρότυπου μονογλυκεριδίου 1-monomyristin συγκέντρωσης 0,5% w/v.	90
Γράφημα 15: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος μίγματος 1-mono-C18:1 & 2-mono-C18:1 (50% w/w).	91
Γράφημα 16: Σύγκριση χρωματογραφήματος μίγματος (μαύρο) 50% w/w από 1-mono-C18:1 (ροζ) και 2-mono-C18:1 (μπλε) με τα επιμέρους συστατικά τους.	91
Γράφημα 17: Σύγκριση χρωματογραφήματων των 1-mono-C16:0 (μπορντό), 2-mono-C18:1 (ροζ), 1-mono-C18:1 (μαύρο) και 1-mono-C18:0 (μπλε).	92
Γράφημα 18: Σύγκριση χρωματογραφήματων των 1-mono-C12:0 (ροζ), 1-mono-C14:0 (μαύρο), 1-mono-C16:0 (μπλε ανοιχτό), 2-mono-C18:1 (μπλε σκούρο), 1-mono-C18:1 (πράσινο) και 1-mono-C18:0 (μπορντό).	93
Γράφημα 19: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος κραμβέλαιου στην περιοχή των μονογλυκεριδίων.	93
Γράφημα 20: Σύγκριση του χρωματογραφήματος του δείγματος κραμβέλαιου (μαύρο) με το πρότυπο 1-mono-C18:1 (ροζ).	94
Γράφημα 21: Σύγκριση του χρωματογραφήματος του δείγματος κραμβέλαιου (μαύρο) με το πρότυπο 2-mono-C18:1 (ροζ).	97
Γράφημα 22: Σύγκριση του χρωματογραφήματος του δείγματος φοινικέλαιου (ροζ) με το πρότυπο 1-mono-C18:0 (μαύρο).	98

Γράφημα 23: Σύγκριση των χρωματογραφήματων των δειγμάτων (α) κραμβέλαιου (μαύρο) με το πρότυπο 1-mono-C16:0 (ροζ) και (β)φοινικέλαιου (ροζ) με το πρότυπο 1-mono-C16:0 (μαύρο).	100
Γράφημα 24: Συνολικό χρωματογράφημα δείγματος φοινικοπυρηνέλαιου.	101
Γράφημα 25: Συνολικό χρωματογράφημα δείγματος ελαίου καρύδας.....	102
Γράφημα 26: Σύγκριση του χρωματογραφήματος του δείγματος ελαίου καρύδας (ροζ) με το πρότυπο 1-mono-C12:0 (μαύρο).	102
Γράφημα 27: Σύγκριση του χρωματογραφήματος του δείγματος ελαίου καρύδας (ροζ) με το πρότυπο 1-mono-C14:0 (μαύρο).	103
Γράφημα 28: Κορυφές μονογλυκεριδίων δείγματος φοινικοπυρηνέλαιου.	104
Γράφημα 29: Κορυφές μονογλυκεριδίων δείγματος ελαίου καρύδας.	104
Γράφημα 30: Χρωματογράφημα του M1 (μαύρο), σε σύγκριση με το φοινικέλαιο (ροζ) και το αραβοσιτέλαιο (μπλε).	112
Γράφημα 31: Χρωματογράφημα του M2 (μαύρο), σε σύγκριση με το σογιέλαιο (ροζ) και το πυρηνέλαιο (μπλε).	112
Γράφημα 32: Χρωματογράφημα του M3 (μαύρο), σε σύγκριση με το βαμβακέλαιο (ροζ) και το κραμβέλαιο (μπλε).	113
Γράφημα 33: Χρωματογράφημα του M4 (μαύρο), σε σύγκριση με το φοινικέλαιο (ροζ) και το κραμβέλαιο (μπλε).	113
Γράφημα 34: Χρωματογράφημα του M5 (μαύρο), σε σύγκριση με το φοινικέλαιο (ροζ) και το ηλιέλαιο (μπλε).	114
Γράφημα 35: Χρωματογράφημα του M6 (μαύρο), σε σύγκριση με το κραμβέλαιο (ροζ) και το ηλιέλαιο (μπλε).	114
Γράφημα 36: Χρωματογράφημα του M7 (μαύρο), σε σύγκριση με το σησαμέλαιο (ροζ) και το πυρηνέλαιο (μπλε).	115
Γράφημα 37: Χρωματογράφημα του M8 (μαύρο), σε σύγκριση με το φοινικέλαιο (ροζ) και το σογιέλαιο (μπλε).	115
Γράφημα 38: Χρωματογράφημα του M9 (μπλε), σε σύγκριση με το φοινικοπυρηνέλαιο (μαύρο) και το κραμβέλαιο (ροζ).	116
Γράφημα 39: Χρωματογράφημα του M10 (μαύρο), σε σύγκριση με το έλαιο jatropha (ροζ) και το πυρηνέλαιο (μπλε).	116
Γράφημα 40: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από κραμβέλαιο.	132
Γράφημα 41: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από φοινικέλαιο.	132
Γράφημα 42: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από σογιέλαιο.	132
Γράφημα 43: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από ηλιέλαιο.	133
Γράφημα 44: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από πυρηνέλαιο.	133
Γράφημα 45: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από αραβοσιτέλαιο.	133
Γράφημα 46: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από σησαμέλαιο.	134
Γράφημα 47: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από βαμβακέλαιο.	134
Γράφημα 48: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από φοινικοπυρηνέλαιο.	134

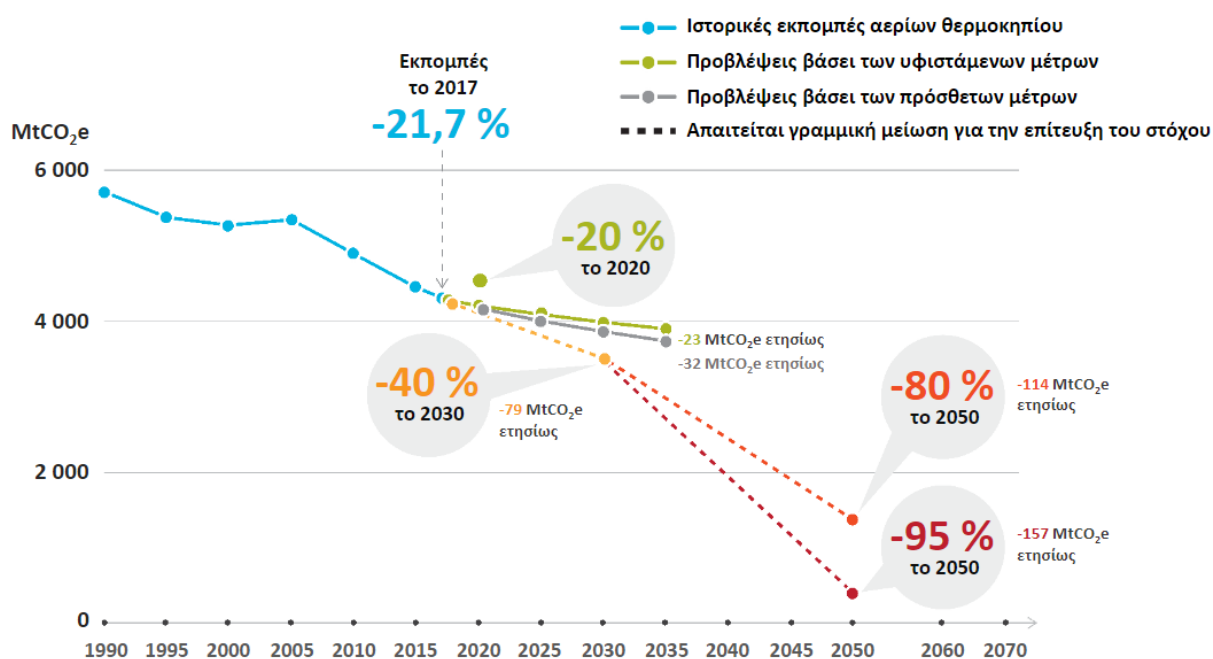
Γράφημα 49: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από έλαιο καρύδας.	135
Γράφημα 50: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από λινέλαιο.	135
Γράφημα 51: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από έλαιο jatropa.	135
Γράφημα 52: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από κραμβέλαιο.	136
Γράφημα 53: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από φοινικέλαιο.	136
Γράφημα 54: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από σογιέλαιο.	136
Γράφημα 55: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από ηλιέλαιο.	137
Γράφημα 56: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από πυρηνέλαιο.	137
Γράφημα 57: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από αραβοσιτέλαιο.	137
Γράφημα 58: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από σησαμέλαιο.	138
Γράφημα 59: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από βαμβακέλαιο.	138
Γράφημα 60: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από φοινικοπυρηνέλαιο.	138
Γράφημα 61: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από έλαιο καρύδας.	139
Γράφημα 62: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από λινέλαιο.	139
Γράφημα 63: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από έλαιο jatropa.	139
Γράφημα 64: Συνολικό χρωματογράφημα 1-mono-C18:1.	140
Γράφημα 65: Συνολικό χρωματογράφημα 2-mono-C18:1.	140
Γράφημα 66: Συνολικό χρωματογράφημα 1-mono-C18:0.	140
Γράφημα 67: Συνολικό χρωματογράφημα 1-mono-C16:0.	141
Γράφημα 68: Συνολικό χρωματογράφημα 1-mono-C12:0.	141
Γράφημα 69: Συνολικό χρωματογράφημα 1-mono-C14:0.	141
Γράφημα 70: Συνολικό χρωματογράφημα M1.	142
Γράφημα 71: Συνολικό χρωματογράφημα M2.	142
Γράφημα 72: Συνολικό χρωματογράφημα M3.	142
Γράφημα 73: Συνολικό χρωματογράφημα M4.	143
Γράφημα 74: Συνολικό χρωματογράφημα M5.	143
Γράφημα 75: Συνολικό χρωματογράφημα M6.	143
Γράφημα 76: Συνολικό χρωματογράφημα M7.	144
Γράφημα 77: Συνολικό χρωματογράφημα M8.	144
Γράφημα 78: Συνολικό χρωματογράφημα M9.	144
Γράφημα 79: Συνολικό χρωματογράφημα M10.	145

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Η σταδιακή εξάντληση των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων και οι αρνητικές επιπτώσεις της καύσης τους στο περιβάλλον έχουν προωθήσει την εξέταση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως η ηλιακή, η αιολική, η υδροηλεκτρική, η γεωθερμική, η ωκεάνια και τα βιοκαύσιμα, ως εναλλακτικές μορφές ενέργειας. ^[1] Ακόμη, η άνοδος της μέσης παγκόσμιας θερμοκρασίας έχει αποδοθεί κυρίως στην αύξηση των GHG (Green House Gases) που εκπέμπονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, μιας και ο ρυθμός εκπομπής τους υπερβαίνει κατά πολύ την ικανότητα του φυσικού οικοσυστήματος να δεσμεύσει τις εκπομπές αυτές. Όπως γίνεται αντιληπτό, η μετάβαση σε ενεργειακά συστήματα χαμηλών εκπομπών άνθρακα είναι κρίσιμη για τον περιορισμό των φαινομένων της υπερθέρμανσης του πλανήτη και της κλιματικής αλλαγής. ^[2]

Ως συμβαλλόμενο μέρος στο πρωτόκολλο του Κιότο (1997) και στη συμφωνία του Παρισιού (2015), η Ευρωπαϊκή Ένωση και κάθε κράτος μέλος της έχουν δεσμευθεί να συμμετέχουν στην παγκόσμια προσπάθεια για τη μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου. Βάσει των συμφωνιών αυτών, η ΕΕ αποσκοπεί στη μείωση κατά 40% των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου έως το 2030 και κατά 80-95% έως το 2050, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 1. ^[3]



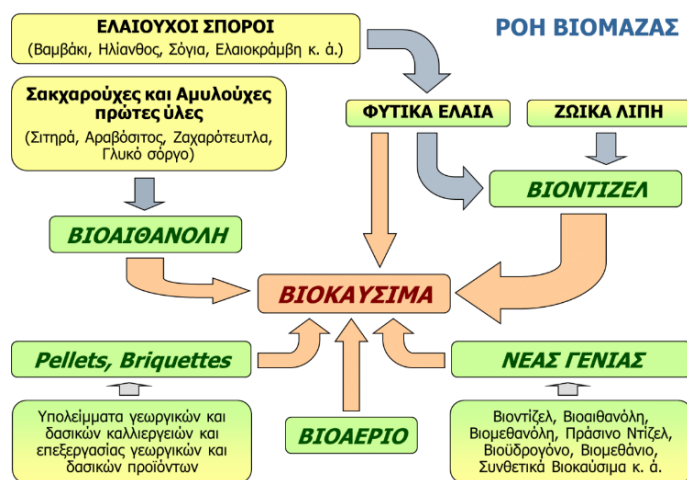
Διάγραμμα 1: Παρελθούσες εκπομπές και προβλέψεις για μελλοντικές εκπομπές σε σύγκριση με τους στόχους μείωσής τους. ^[3]

Η ευρύτερη έννοια των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ) αναφέρεται σε κάθε πηγή που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Ακόμη, για την εκμετάλλευσή τους δεν απαιτείται κάποια ενεργητική παρέμβαση, όπως εξόρυξη, άντληση ή καύση, απλώς αξιοποιείται η ήδη υπάρχουσα ροή ενέργειας στην φύση. ^[4] Η ανάπτυξη, λοιπόν, των ΑΠΕ αφενός θα οδηγήσει στη σταδιακή απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα και αφετέρου θα ικανοποιήσει τις προαναφερόμενες απαιτήσεις για μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου. Επιπλέον, η χρήση των ΑΠΕ επιβάλλεται, όχι μόνο λόγω της αύξησης των τιμών των συμβατικών καυσίμων, αλλά και λόγω της ανάγκης της ενεργειακής ανεξαρτησίας των χωρών. ^[5]

Το ιδανικό σενάριο περιλαμβάνει την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων με βιοκαύσιμα, τα οποία θα συμβάλλουν στην αποκατάσταση του κλίματος. ^[6] Τα βιοκαύσιμα φαίνεται να έχουν ουδέτερο ισοζύγιο άνθρακα (μηδενικές καθαρές εκπομπές), μιας και η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που απελευθερώνεται κατά την καύση τους αφομοιώνεται στη συνέχεια από τα φυτά κατά την φωτοσύνθεση. Λαμβάνοντας υπόψιν, λοιπόν, την τρέχουσα αναπτυξιακή κατάσταση της βιομηχανίας, η χρήση βιοκαυσίμων αποτελεί επιτακτική ανάγκη. ^[5]

1.2. Βιοκαύσιμα

Με τον όρο βιοκαύσιμα εννοούνται όλα τα στερεά, υγρά και αέρια καύσιμα, που προέρχονται από βιομάζα. ^[7] Η βιομάζα αποτελεί έναν πόρο ουδέτερο σε άνθρακα, που προέρχεται από οργανική ύλη. Ενδεικτικά αναφέρονται το ξύλο, το γρασίδι, τα φυτικά έλαια και τα απόβλητα ζωικού λίπους. ^[8] Η βιομάζα χρησιμοποιείται ευρύτατα ως πρώτη ύλη βιοκαυσίμων, εξαιτίας τόσο των εκτενώς διανεμημένων, άφθονων και ανανεώσιμων πόρων, όσο και του χαμηλού προφίλ εκπομπών. ^[2] Τα βιοκαύσιμα χρησιμοποιούνται συνήθως ως καύσιμα μεταφοράς ή για παραγωγή ενέργειας και θέρμανση. ^[7] Τα κυριότερα είναι: το βιοντήζελ, η βιοαιθανόλη, το βιοαέριο, τα πέλλετς (pellets) και οι μπρικέτες (briquettes), καθώς και τα νέα γενιάς βιοκαύσιμα, που παράγονται από απόβλητα και υπολειμματική βιομάζα. ^[9]



Εικόνα 1: Ροή βιομάζας. ^[7]

1.3. Βιοντήζελ

Ως εναλλακτική λύση για τον περιορισμό της χρήσης των ορυκτών καυσίμων προτείνεται το βιοντήζελ, μιας και θεωρείται το πιο καθαρό καύσιμο παγκοσμίως. ^[1] Τρανταχτό παράδειγμα επιβεβαίωσης του ισχυρισμού αυτού αποτελεί η εξοικονόμηση 2,8 κιλών διοξειδίου του άνθρακα για κάθε λίτρο βιοντήζελ σε αντιπαράθεση με την καύση ορυκτού ντήζελ. ^[10]

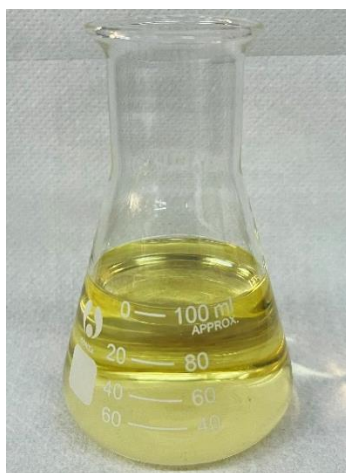
Το βιοντήζελ έχει παρόμοιες ιδιότητες με το συμβατικό ντήζελ και είναι υποκατάστατο αυτού. ^[11] Ωστόσο, είναι ένα επεξεργασμένο καύσιμο προερχόμενο από βιομάζα. Η παραγωγή του πραγματοποιείται μέσω χημικής διεργασίας, που καλείται μετεστεροποίηση και αλλάζει σημαντικά τις ιδιότητες της πρώτης ύλης. ^[12] Κατά την μετεστεροποίηση, τα τριγλυκερίδια των ελαίων αντιδρούν με μία αλκοόλη προς τον σχηματισμό μίγματος εστέρων και γλυκερόλης. Η αλκοόλη που χρησιμοποιείται συνήθως είναι η μεθανόλη και πρακτικά προστίθεται σε περίσσεια προκειμένου να αυξηθεί το ποσοστό μετατροπής εστέρων που είναι και το τελικό προϊόν. Η γλυκερόλη, γνωστή και ως γλυκερίνη, αποτελεί παραπροϊόν της αντίδρασης ^[13] και συνίσταται η ανάκτηση και μετέπειτα ο εξευγενισμός της, καθώς είναι πολύτιμη για τη βιομηχανία. Τέλος, η αντίδραση πραγματοποιείται συνήθως παρουσία καταλύτη για επιτάχυνση της ταχύτητας και αύξηση της απόδοσης. ^[14]

Ειδικότερα, το βιοντήζελ αφορά οξυγονούχα καύσιμα με βάση εστέρες από ανανεώσιμες πηγές, όπως φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη.^[15, 16] Σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο (EN 14214), το βιοντήζελ είναι ένα μίγμα μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (Fatty Acids Methyl Esters), μακράς ανθρακικής αλυσίδας και ελάχιστης περιεκτικότητας σε εστέρες 96,5% κ.β.^[17] Το πρώτο συνθετικό του όρου βιοντήζελ δείχνει ότι προέρχεται από βιολογικές πηγές σε αντίθεση με το παραδοσιακό καύσιμο ντήζελ, ενώ το δεύτερο συνθετικό αναφέρεται στη χρήση του σε κινητήρες ντήζελ.^[18]

Για τον χαρακτηρισμό των μιγμάτων του βιοντήζελ με συμβατικό πετρέλαιο ντήζελ χρησιμοποιείται η παράμετρος Β. Πιο συγκεκριμένα, ένα καύσιμο που αποτελείται 100% από βιοντήζελ αναφέρεται ως Β100, ενώ ένα καύσιμο με περιεκτικότητα 20% σε βιοντήζελ και 80% σε ορυκτό ντήζελ αναφέρεται ως Β20. Συνήθως, καύσιμα με περιεκτικότητα σε βιοντήζελ μικρότερη ή ίση του 20% δύναται να χρησιμοποιηθούν στους πετρελαιοκινητήρες χωρίς σημαντικές μετατροπές.^[19] Οι ευρωπαϊκές προδιαγραφές για το συμβατικό ντήζελ αναφέρονται στο EN 590 και περιλαμβάνουν τα μίγματα με βιοντήζελ έως Β7.^[20] Όσον αφορά το Β100, οι προδιαγραφές του αποτυπώνονται στο αμερικάνικο πρότυπο ASTM D6751 και στο ευρωπαϊκό EN 14214.

1.4. Χαρακτηριστικά βιοντήζελ

Το βιοντήζελ είναι ένα διαυγές υγρό, το χρώμα του οποίου εξαρτάται από το χρώμα της πρώτης ύλης από την οποία παρήχθη. Είναι βιοαποικοδομήσιμο, μη τοξικό και ασφαλές στη χρήση. Επιπλέον, το βιοντήζελ δεν διαλύεται στο νερό, έχει υψηλό σημείο ζέσεως και χαμηλή τάση ατμών. Σε περίπτωση διαρροής ή έγχυσης σε περιοχές που υπάρχει νερό, επιπλέει στην επιφάνεια, καθώς η πυκνότητά του είναι μικρότερη από αυτήν του νερού. Θεωρείται πλήρως αναμειξιμο με το συμβατικό ντήζελ και δύναται να καεί είτε αυτούσιο, είτε ως μίγμα με αυτό.^[21] Έχει παρατηρηθεί ότι απορροφά περισσότερη υγρασία από το πετρελαϊκό ντήζελ, καθώς οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων είναι υγροσκοπικές ενώσεις, καθιστώντας το πιο υδρόφιλο.^[22] Ωστόσο, το περιεχόμενο νερό στα έλαια συμβάλει στην υδρόλυση των τριγλυκεριδίων τους με αποτέλεσμα τη δημιουργία σαπώνων, και κατ' επέκταση γαλακτωμάτων, ουσίες ανεπιθύμητες.^[23]



Εικόνα 2: Εργαστηριακό δείγμα βιοντήζελ από ηλιέλαιο.

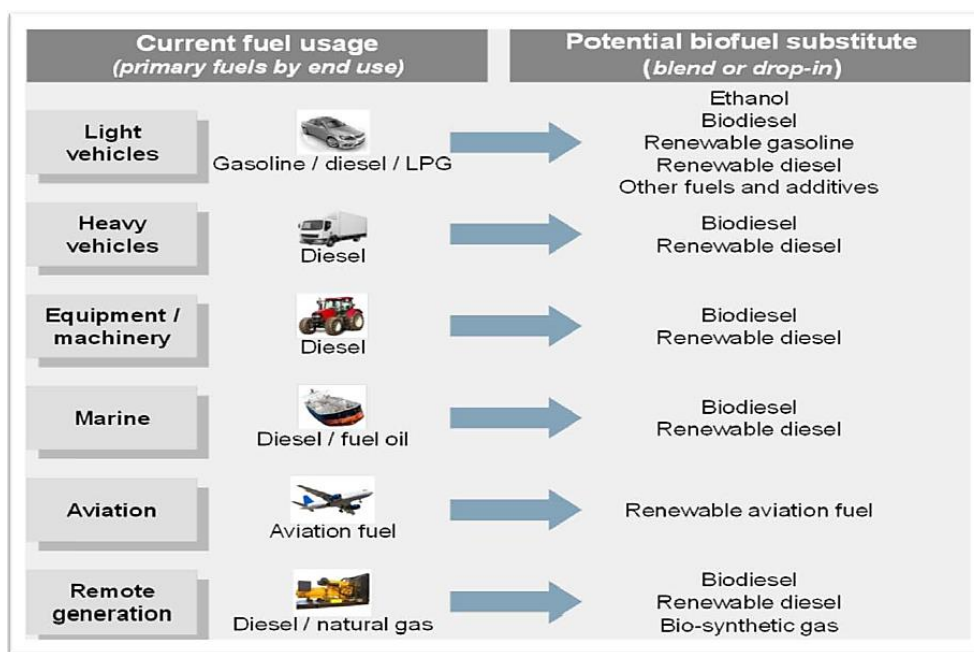
1.5. Πεδία εφαρμογών του βιοντήζελ

Το βιοντήζελ είναι μία ιδιαίτερα ελκυστική πρόταση για περιοχές που έχουν αυξημένο πρόβλημα ρύπανσης αλλά και περιοχές που χρήζουν ιδιαίτερης μεταχείρισης. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν περιοχές με περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως η αιθαλομίχλη και η όξινη βροχή ή βιομηχανικές περιοχές στις οποίες το περιβάλλον είναι αρκετά επιβαρυνμένο. Στη δεύτερη κατηγορία εντάσσονται χώροι αρχαιολογικής αξίας, βιότοποι και οικολογικά πάρκα.

Σε κάθε περίπτωση το βιοντίζελ, είτε καθαρό, είτε σε μίγμα με το συμβατικό ντίζελ, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις μεταφορές και τις συγκοινωνίες. ^[24]

Είναι γνωστό ότι οι μεταφορές εξαρτώνται σχεδόν πλήρως από τα ορυκτά καύσιμα, ιδιαίτερα από αυτά που έχουν ως βάση το πετρέλαιο, όπως η βενζίνη, το ντίζελ, το υγραέριο (LPG) και το φυσικό αέριο. Ένα εναλλακτικό καύσιμο για το πετρέλαιο ντίζελ πρέπει να είναι τεχνικά εφικτό, οικονομικά ανταγωνιστικό, περιβαλλοντικά αποδεκτό και εύκολα διαθέσιμο. ^[25] Το βιοντίζελ έχοντας αυτά τα χαρακτηριστικά χρησιμοποιείται σε συμβατικούς κινητήρες ντίζελ, αντικαθιστώντας άμεσα ή επεκτείνοντας τα αποθέματα του παραδοσιακού πετρελαϊκού ντίζελ. ^[10] Η ισχύουσα Ευρωπαϊκή προδιαγραφή για το ντίζελ (EN 590) επιτρέπει την προσθήκη μέχρι 7% FAME στο πετρέλαιο κίνησης, εφόσον το FAME πληροί το πρότυπο EN 14214. ^[26]

Στην Εικόνα 3 απεικονίζονται οι τομείς στους οποίους το βιοντίζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του καυσίμου ντίζελ. Ενδεικτικά αναφέρεται η χρήση σε ελαφριά και βαριά οχήματα αλλά και σε πλοία και αεροπλάνα. ^[1] Επιπροσθέτως, λόγω της φυσικής του προέλευσης, το βιοντίζελ πρακτικά δεν περιέχει θείο και βαρέα μέταλλα, με αποτέλεσμα να είναι ιδιαίτερα φιλικό σε συστήματα μετεπεξεργασίας καυσαερίου (καταλύτες και παγίδες αιθάλης). Τέλος, άλλες εφαρμογές του βιοντίζελ μπορεί να είναι σε γεννήτριες ηλεκτρικής ενέργειας και συστήματα θέρμανσης. ^[24]



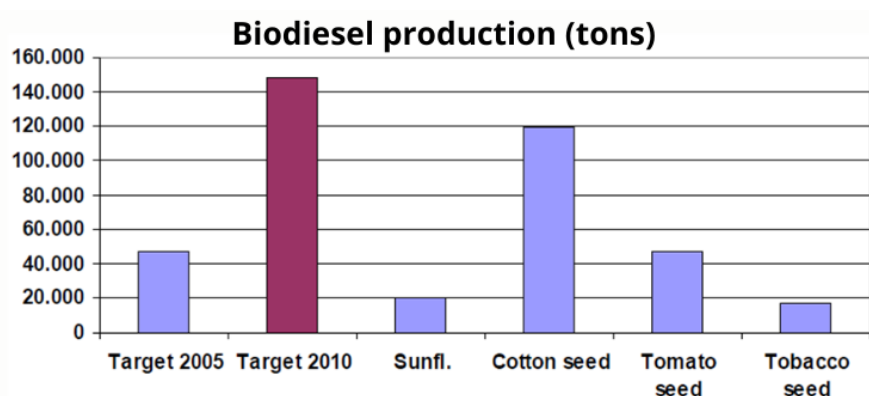
Εικόνα 3: Δυνατότητα χρήσης βιοντίζελ ως υποκατάστατο του ντίζελ. ^[1]

1.6. Παραγωγή βιοντίζελ στην Ελλάδα

Η Ελλάδα, ως χώρα μέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης, υποχρεούται να εντάξει στο ενεργειακό της πρόγραμμα την ανάμειξη του βιοντίζελ με το πετρέλαιο κίνησης. ^[24] Αν αναλογιστεί κανείς πως η ανάμειξη ξεκίνησε το 2005 με ένα ποσοστό 2,5% κατ' όγκο σε βιοντίζελ και σήμερα το ποσοστό αυτό ανέρχεται σε 7%, προκύπτει αβίαστα το συμπέρασμα πως το ποσοστό ανάμειξης βαίνει αυξανόμενο. Το B7 διατίθεται από κάθε αντλία σε οποιοδήποτε πρατήριο υγρών καυσίμων εντός της ελληνικής επικράτειας. Η ανάμειξη γίνεται είτε από τα δυλιστήρια, είτε από τις εταιρίες που εισάγουν πετρέλαιο κίνησης, πριν τη διάθεση του στη χονδρική εγχώρα αγορά. ^[27]

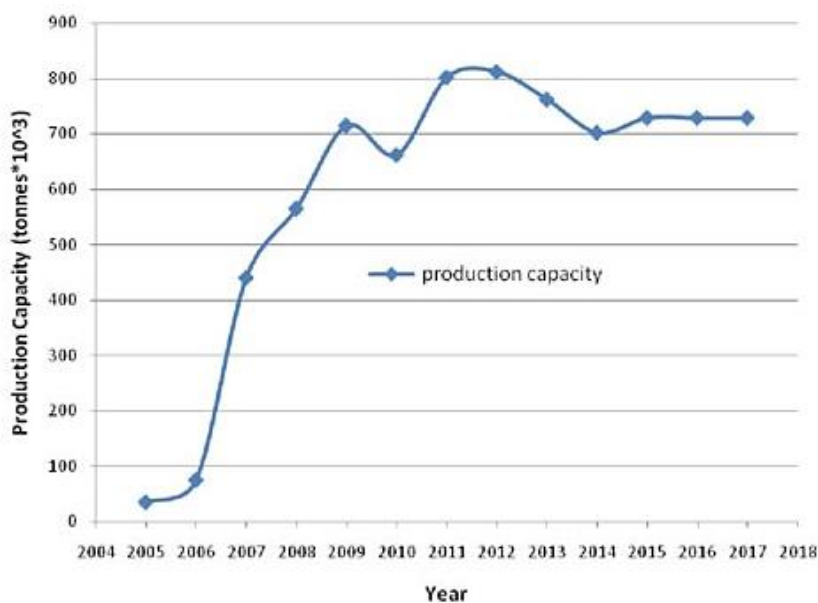
Η Ελλάδα είναι μία χώρα με υψηλό ποσοστό παραγωγής ελαίων, με συνέπεια να υπάρχει αφθονία σε πρώτες ύλες για βιοντίζελ. ^[24] Ειδικότερα, η παραγωγή βιοντίζελ στην Ελλάδα

προέρχεται κυρίως από ελαιούχους σπόρους και συγκεκριμένα από ηλίανθο, σόγια και βαμβάκι. ^[28] Εκτός αυτών, υπάρχουν κι άλλα αγροτικά προϊόντα που παράγονται σε μεγάλες ποσότητες στην Ελλάδα και μπορούν να δεσμευτούν για παραγωγή ελαίων, όπως οι σπόροι καπνού και τομάτας για παραγωγή καπνελαίου και τοματελαίου αντίστοιχα. Η παραγωγή αυτών των φυτών είναι δεδομένη και γνωστή στην Ελλάδα, επομένως δεν απαιτούνται επιπλέον έξοδα για την απαραίτητη τεχνολογία και τεχνογνωσία. ^[24] Να σημειωθεί ότι αν και έχουν πραγματοποιηθεί έρευνες σχετικά με την ποιότητα του βιοντίζελ προερχόμενο από τα τελευταία έλαια και θεωρείται ικανοποιητικό και στις δύο περιπτώσεις, η παραγωγή βιοντίζελ από τοματέλαιο και καπνέλαιο δεν είναι ευρέως διαδεδομένη. ^[29-31]



Διάγραμμα 2: Πηγές παραγωγής βιοντίζελ στην Ελλάδα (2005, ΚΑΠΕ workshop). ^[32]

Οι απαιτούμενες ετησίως ποσότητες προέρχονται κατά προτεραιότητα από ελληνικές ενεργειακές καλλιέργειες, βαμβακέλαιο και χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια και ζωικά λίπη, οι οποίες μετατρέπονται σε βιοντίζελ στις μονάδες επεξεργασίας που λειτουργούν στη χώρα. Οι επιπλέον αυτών ποσότητες παράγονται είτε από εισαγόμενες πρώτες ύλες σε εγχώριες μονάδες, είτε εισάγονται ως έτοιμο τελικό προϊόν από άλλα κράτη. ^[27]

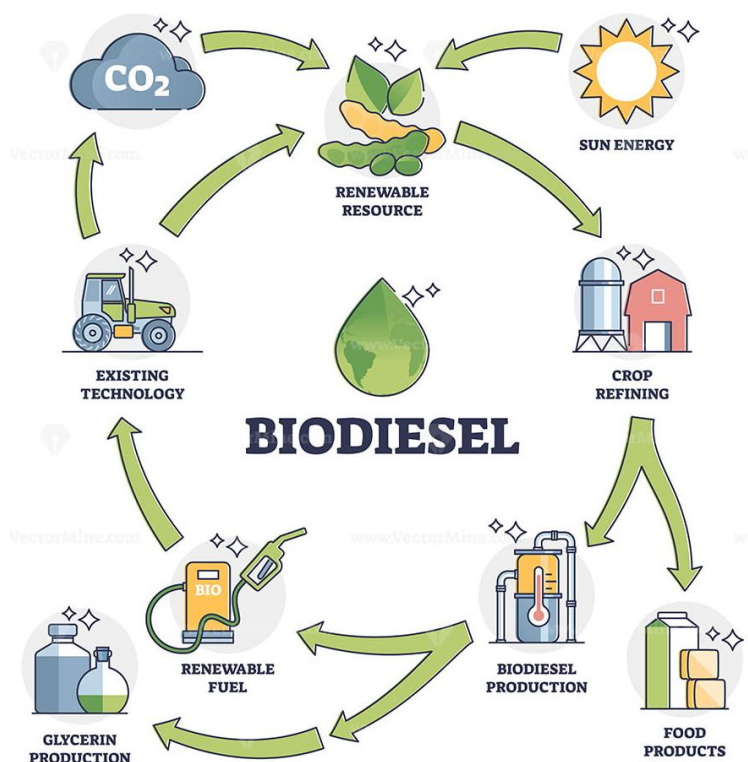


Διάγραμμα 3: Παραγωγή βιοντίζελ στην Ελλάδα, περίοδος 2005-2017. ^[33]

1.7. Πλεονεκτήματα του βιοντίζελ

Το βιοντίζελ είναι ένα εγχώρια παραγόμενο, καθαρής καύσης, ανανεώσιμο υποκατάστατο του πετρελαίου ντίζελ. Πολλοί είναι οι παράγοντες που έχουν κάνει τη χρήση του βιοντίζελ απαραίτητη στο τρέχον ενεργειακό σενάριο, το οποίο περιλαμβάνει την διασφάλιση της περιβαλλοντικής βιωσιμότητας, την μείωση της ενεργειακής κρίσης και την ενίσχυση της

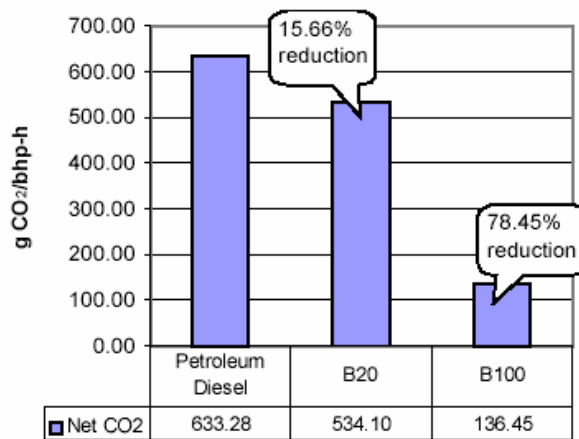
αγροτικής ανάπτυξης με τη μετατόπιση της ισχύος από το πετρέλαιο στη γεωργοβιομηχανία ταυτόχρονα. [15]



Εικόνα 4: Επεξήγηση του κύκλου ζωής του βιοντήζελ με όλα τα στάδια χρήσης. [34, 35]

Η χρήση βιοντήζελ είναι ευνοϊκή για τις εκπομπές των περισσότερων ρύπων. [24] Αρχικά, μειώνονται σημαντικά οι εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου (GHG), εκ των οποίων βασικότερο είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Μέσω ανάλυσης του κύκλου ζωής του βιοντήζελ, που πραγματοποιήθηκε από το Εθνικό Εργαστήριο Argonne, διαπιστώθηκε ότι η χρήση B100 δύναται να μειώσει τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα έως και 74% σε σύγκριση με το πετρελαϊκό ντήζελ. [10] Η πραγματική συνεισφορά του βιοντήζελ στις εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα είναι εμφανής στον κύκλο του άνθρακα. [24] Ο άνθρακας που προέρχεται από το βιοντήζελ ανακυκλώνεται μέσω της φωτοσύνθεσης, σε αντίθεση με το πετρελαϊκό ντήζελ, του οποίου ο άνθρακας προέρχεται από τον φλοιό της Γης και συσσωρεύεται στην ατμόσφαιρα. [36]

Να σημειωθεί πως αν και το ισοζύγιο του διοξειδίου του άνθρακα από την ανάπτυξη του φυτού και την καύση του παραγόμενου βιοντήζελ είναι μηδενικό, η αειφορία αυτή διαταράσσεται από το CO_2 που εκλύεται στην ατμόσφαιρα στον κύκλο παραγωγής του, δηλαδή τα καυσαέρια των γεωργικών μηχανημάτων που χρησιμοποιούνται για την καλλιέργεια και συγκομιδή πρώτων υλών, την παραγωγή των λιπασμάτων και τη μεταφορά του. Γι' αυτό και η μείωση των εκπομπών CO_2 σε σχέση με το συμβατικό ντήζελ δεν είναι 100% αλλά κυμαίνεται μεταξύ 30 και 88%, ανάλογα με την τροφοδοσία. [37]



Διάγραμμα 4: Σύγκριση καθαρού εκπεμπόμενου CO₂ στον κύκλο ζωής εκπομπών για το πετρελαϊκό ντήζελ και το βιοντήζελ. ^[34]

Όσον αφορά το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν της οξείδωσης του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα και προέρχεται κυρίως από ατελή καύση. Το βιοντήζελ οξειδώνεται καλύτερα από το συμβατικό ντήζελ, με αποτέλεσμα την πληρέστερη καύση του μονοξειδίου προς διοξείδιο του άνθρακα, και κατ' επέκταση τη μείωση των εκπομπών του κατά 48%. Αντίστοιχα, η ατελής καύση οδηγεί και στον σχηματισμό και την εκπομπή υδρογονανθράκων (HC). Η τελευταία παρουσιάζεται μειωμένη στο βιοντήζελ, μιας και οι αλυσίδες των υδρογονανθράκων του έχουν ήδη σπάσει για τη δημιουργία εστέρων. Σε σχέση με το ντήζελ, το ποσό των εκπεμπόμενων υδρογονανθράκων είναι κατά 67% μικρότερο, ενώ για τους πολυαρωματικούς, συγκεκριμένα, το ποσοστό φτάνει το 87 με 90%. Τέλος, αναφέρεται πως τα μικροσωματίδια (PM) στα καυσαέρια από βιοντήζελ βρίσκονται 30% λιγότερα συγκρινόμενα με αυτά από πετρελαϊκό ντήζελ. ^[24] Προφανώς, τα οφέλη του βιοντήζελ στην ποιότητα του αέρα είναι σχεδόν ανάλογα της ποσότητας του βιοντήζελ στο μίγμα. ^[10]

Πίνακας 1: Εκπομπές B100 και B20 σε σύγκριση με του συμβατικού ντήζελ. ^[38]

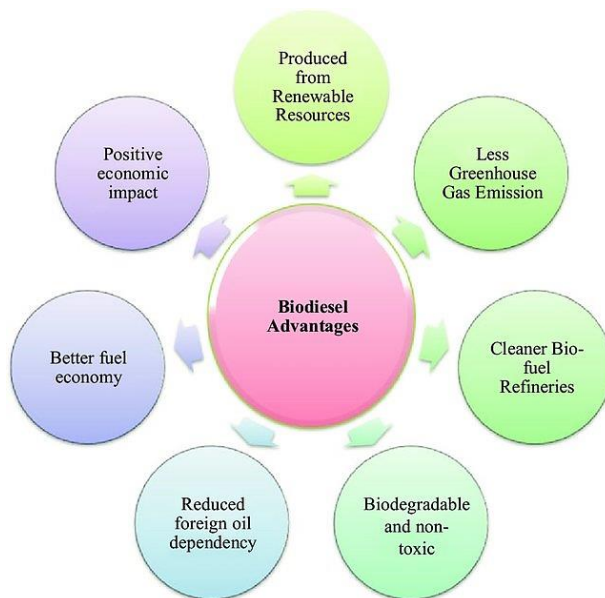
Εκπομπή	B100	B20
Μονοξείδιο του άνθρακα	-48%	-12%
Ακαυστοι υδρογονάνθρακες	-67%	-20%
Σωματίδια	-47%	-12%
Οξειδία του αζώτου	+10%	+2%
Οξειδία του θείου	-100%	-20%
Τοξικά αέρια	-60% έως -90%	-12% έως -20%

Η παραγωγή βιοντήζελ σε τοπικό επίπεδο μειώνει την εξάρτηση από την εισαγωγή πετρελαίου και ενισχύει την εγχώρια οικονομία. Επόμενο είναι η δημιουργία θέσεων εργασίας στους τομείς της γεωργίας, της βιομηχανίας και της μεταφοράς. Αδιαμφισβήτητη είναι, λοιπόν, η τόνωση της βιώσιμης αγροτικής ανάπτυξης, μιας και η αυξημένη ζήτηση καλλιεργειών για παραγωγή βιοντήζελ έχει θετική επίδραση στο αγροτικό εισόδημα. ^[39]

Όσον αφορά τις ιδιότητες του βιοντήζελ που το καθιστούν ελκυστικό ως εναλλακτικό καύσιμο αξίζουν, αρχικά, να σημειωθούν οι καλές λιπαντικές ιδιότητές του, γεγονός που συμβάλλει στην παράταση της διάρκειας ζωής του κινητήρα ντήζελ. ^[1, 10] Ενδεικτικά αναφέρεται πως η χρήση βιοντήζελ μπορεί να αυξήσει την λιπαντικότητα του καυσίμου σε επίπεδο μίγματος με συμβατικό ντήζελ έως και 1%. ^[10] Επιπροσθέτως, το βιοντήζελ χαρακτηρίζεται τόσο από υψηλό αριθμό κετανίου, με αποτέλεσμα την καλύτερη απόδοση του οχήματος, όσο και από υψηλό σημείο ανάφλεξης, καθιστώντας το ασφαλές στο χειρισμό, την αποθήκευση και τη

μεταφορά του. ^[40] Στην καθαρή, μη αναμεμιγμένη του μορφή είναι βιοδιασπώμενο, μη εύφλεκτο και μη τοξικό, ενώ προκαλεί πολύ λιγότερη ζημιά από το ορυκτό ντήζελ εάν χυθεί ή απελευθερωθεί στο περιβάλλον. ^[10]

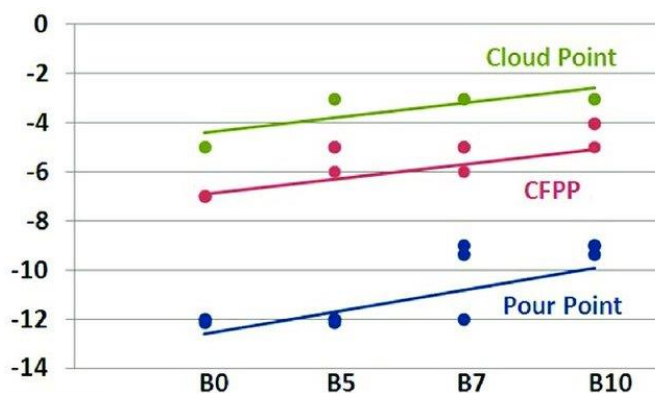
Στα πλεονεκτήματα του βιοντήζελ έναντι του συμβατικού ντήζελ μπορούν να προστεθούν η ευκολότερη και λιγότερο χρονοβόρα διαδικασία παραγωγής και η χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο και αρωματικές ενώσεις. ^[15] Τέλος, η χρήση του ως καύσιμο οχημάτων (έως και B20 ^[1]) δεν απαιτεί καμία τροποποίηση κινητήρα. ^[15]



Εικόνα 5: Πλεονεκτήματα βιοντήζελ. ^[41]

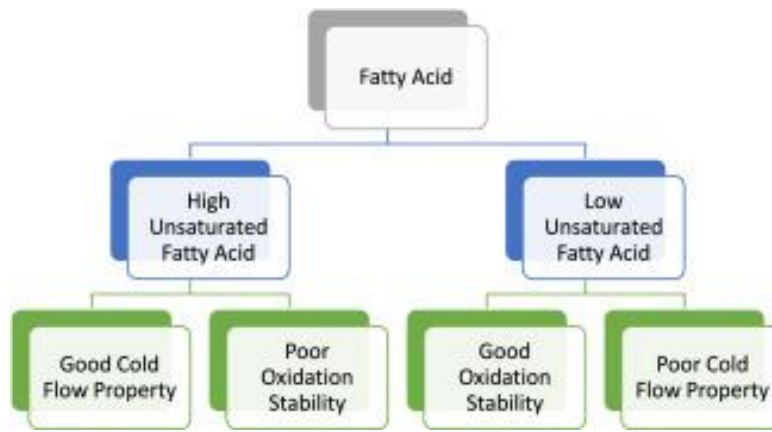
1.8. Μειονεκτήματα του βιοντήζελ

Το βιοντήζελ υστερεί έναντι του ντήζελ στις ιδιότητες ψυχρής ροής. Πιο συγκεκριμένα, τα Σημεία Ροής (Pour Point) – Θόλωσης (Cloud Point) και Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (Cold Filter Plugging Point) είναι συνήθως υψηλότερα, με αποτέλεσμα την δυσμενή λειτουργία του κινητήρα σε χαμηλές θερμοκρασίες. ^[12]



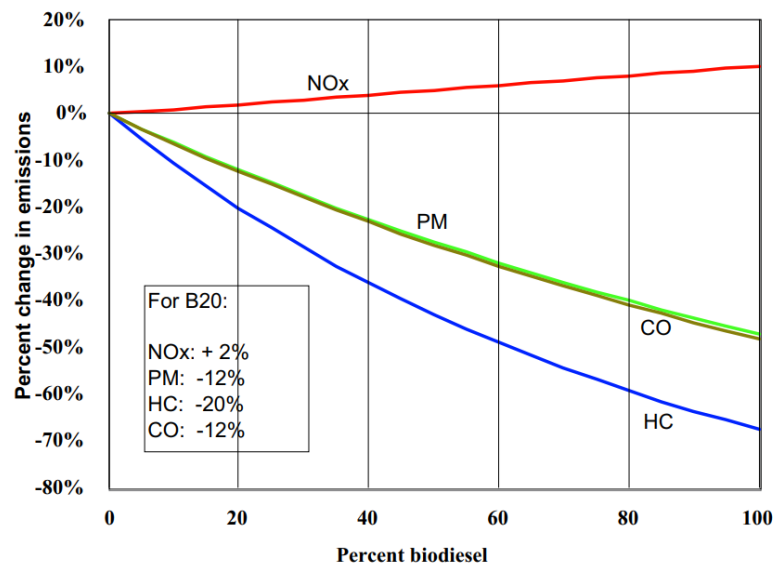
Διάγραμμα 5: Τυπικές ιδιότητες ψυχρής ροής μίγματος ντήζελ με βιοντήζελ. ^[42]

Ανησυχίες υπάρχουν, επίσης, για την οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ, ιδιότητα που επηρεάζει την διάρκεια αποθήκευσης, την βακτηριακή ανάπτυξη και τον σχηματισμό εναποθέσεων σε δεξαμενές, συστήματα καυσίμων και φίλτρων. ^[12] Ωστόσο, οι δύο αυτές ιδιότητες βελτιώνονται με την προσθήκη βελτιωτικών ψυχρής ροής και τη χρήση αντιοξειδωτικών αντίστοιχα.



Εικόνα 6: Επίδραση της σύνθεσης λιπαρών οξέων στις ιδιότητες ψυχρής ροής και την οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ. [43]

Το βιοντήζελ παρουσιάζει υψηλότερο ιξώδες από το ντήζελ, λόγω του μεγάλου μοριακού βάρους και της χημικής δομής των φυτικών ελαίων. Απόρροια αυτού αποτελεί η εμφάνιση προβλημάτων άντλησης, καύσης και ψεκασμού στα συστήματα έγχυσης των κινητήρων ντήζελ. Επιπλέον, στο βιοντήζελ παρατηρούνται υψηλά επίπεδα εκπομπών NOx, ενώ του έχουν αποδοθεί και ευθύνες για την διάβρωση των στοιχείων έγχυσης του κινητήρα. [15] Τέλος, χαρακτηρίζεται από χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο, απ' ό τι το ντήζελ, εξαιτίας της περιεκτικότητάς του σε οξυγόνο, με αποτέλεσμα την αρνητική επίδραση στην απόδοση του καυσίμου. [19]



Διάγραμμα 6: Καμπύλες για τις επιπτώσεις των εκπομπών βιοντήζελ με βάση φυτικά έλαια. [44]

Το βιοντήζελ μπορεί να λειτουργήσει και ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Η χημική του σύσταση και ο υγροσκοπικός του χαρακτήρας το καθιστούν «βιολογικά ενεργό», με αποτέλεσμα να είναι έως και 10 φορές πιο επιρρεπές στην μικροβιακή επιμόλυνση από το πετρελαϊκό ντήζελ. [45, 46] Από τα έως τώρα δεδομένα, φαίνεται ότι η παρουσία βιοντήζελ στο καύσιμο ντήζελ διαφοροποιεί ως ένα βαθμό το είδος και το γένος των βακτηρίων που αναπτύσσονται και ενδεχομένως να επιταχύνει και την ανάπτυξή τους. Η μη ελεγχόμενη μικροβιακή δράση υποβαθμίζει σταδιακά την ποιότητα του καυσίμου και συντελεί στην αποδόμηση του. [46]

1.9. Σκοπός διπλωματικής

Είναι γνωστό πως οι φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοντήζελ διαφέρουν ανάλογα με την πηγή προέλευσης των λιπαρών οξέων (πρώτη ύλη), την διεργασία της μετεστεροποίησης και την αποτελεσματικότητα της διεργασίας διαχωρισμού.

Μία βασική παράμετρος προσδιορισμού της ποιότητας του βιοντήζελ είναι η περιεκτικότητά του σε γλυκερίνη και γλυκερίδια. Πιο συγκεκριμένα, εξετάζεται η μετατροπή των τριγλυκεριδίων του ελαίου σε διγλυκερίδια και έπειτα σε μονογλυκερίδια. Μέσω αυτού του προσδιορισμού ελέγχεται η μετατροπή της πρώτης ύλης στο τελικό προϊόν, αλλά και η τήρηση των προδιαγραφών του προτύπου EN 14214, που συνεπάγεται την καταλληλότητα του τελικού προϊόντος για χρήση σε κινητήρες.

Η ύπαρξη μονογλυκεριδίων στο βιοντήζελ συνδέεται άμεσα με τις ιδιότητες ψυχρής ροής του καυσίμου, όπως φαίνεται στους Πίνακες 2 και 3. Η ελεύθερη και η δεσμευμένη γλυκερόλη προκαλούν προβλήματα στα συστήματα τροφοδοσίας καυσίμου των κινητήρων, όπως η απόφραξη των φίλτρων του καυσίμου, η ρύπανση των εγχυτήρων καυσίμου και ο σχηματισμός επικαθίσεων στον πυθμένα των δεξαμενών αποθήκευσης καυσίμου. ^[11, 47] Επομένως, ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων αυτών είναι υψίστης σημασίας για το βιοντήζελ.

Πίνακας 2: Κλάσεις κατάταξης βιοντήζελ ως προς τις ιδιότητες ψυχρής ροής. ^[11, 48]

Ιδιότητα	Κλάση a	Κλάση b	Κλάση c	Κλάση d	Κλάση e	Κλάση f	Μέθοδος
Σημείο Θόλωσης (°C, max)	16	13	9	5	0	-3	EN 23015
CFPP (°C, max)	13	10	5	0	-5	-10	EN 116

Πίνακας 3: Κλάσεις κατάταξης βιοντήζελ για τις ιδιότητες ψυχρής ροής ως προς την περιεκτικότητα σε μονογλυκερίδια. ^[11, 48]

Ιδιότητα	Κλάση 1	Κλάση 2	Κλάση 3	Κλάση 4	Κλάση 5	Κλάση 6	Μέθοδος
Περιεκτικότητα σε μονογλυκερίδια (% m/m, max)	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	EN 14105

Η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού της γλυκερίνης και των γλυκεριδίων σε βιοντήζελ, η οποία περιγράφεται στο ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14105 (2003), βασίζεται σε χρωματογραφική ανάλυση κραμβέλαιου, λάδι το οποίο δεν χρησιμοποιείται στην Ελλάδα. Έχει παρατηρηθεί η ύπαρξη ασυμφωνίας του χρωματογραφήματος σε αναλύσεις με χρήση άλλων τύπων λαδιού. Η ασυμφωνία αυτή εντοπίζεται στην κορυφή που αφορά το μονογλυκερίδιο του παλμιτικού οξέος. Σκοπός της παρούσας εργασίας αποτελεί ο προσδιορισμός της εν λόγω κορυφής μέσω ανάλυσης με καθαρό διάλυμα του μονογλυκεριδίου αυτού.

Έπειτα, θα αποδοθούν χρωματογραφήματα που αφορούν πιθανές πρώτες ύλες για παραγωγή βιοντήζελ. Επιπροσθέτως, θα παρασκευαστούν μίγματα μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων από φυτικά έλαια διαφορετικής σύστασης, προκειμένου να αναλυθούν και δείγματα που προσομοιάζουν αυτά του εμπορίου, τα οποία προέρχονται από συνδυασμό πρώτων υλών. Θα εξετασθεί αν η σύσταση των μιγμάτων ανταποκρίνεται στις κορυφές των μονογλυκεριδίων στα χρωματογραφήματα και ίσως, έτσι, επιτευχθεί η ταξινόμηση των διαφορών ανάλογα με το είδος της εκάστοτε τροφοδοσίας.

Τα έλαια που πρόκειται να μελετηθούν είναι τα εξής: κραμβέλαιο, φοινικέλαιο, σογιέλαιο, ηλιέλαιο, πυρηνέλαιο, αραβοσιτέλαιο, σησαμέλαιο, βαμβακέλαιο, φοινικοπυρηνέλαιο, έλαιο καρύδας, λινέλαιο και έλαιο jatropha. Όσον αφορά το φοινικοπυρηνέλαιο και το έλαιο καρύδας

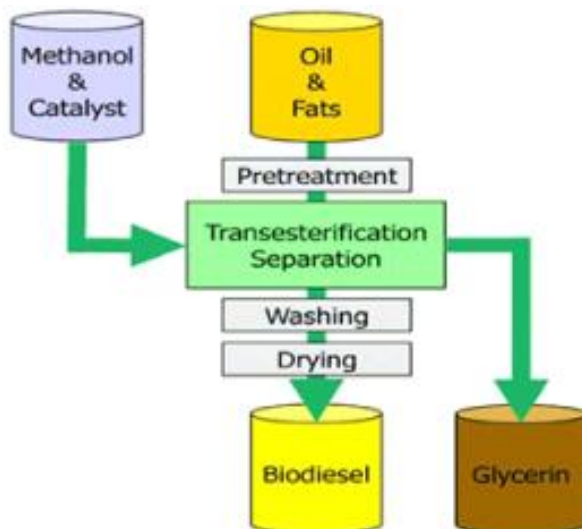
έχουν πολύ διαφορετική σύσταση από τα υπόλοιπα, με αποτέλεσμα η μέθοδος αυτή, όπως είναι δομημένη, να μην είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των μονογλυκεριδίων τους. Ωστόσο, θα επιχειρηθεί η ανάλυσή τους με στόχο την εύρεση τρόπου προσδιορισμού των μονογλυκεριδίων τους και κατ' επέκταση τον έλεγχο της ποιότητάς τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

2.1. Μετεστεροποίηση

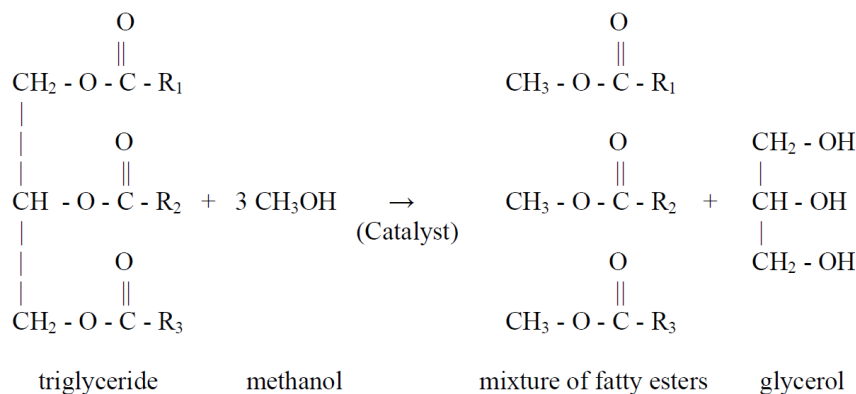
Το βιοντήζελ αναφέρεται σε μεθυλεστέρες φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών. Αν εξετασθούν τα τελευταία ως εναλλακτικά καύσιμα κινητήρα φαίνεται να είναι εξαιρετικά παχύρρευστα, με ιξώδη που κυμαίνονται από 10 έως 17 φορές μεγαλύτερα από το ιξώδες του συμβατικού πετρελαίου ντήζελ. Η παραγωγή του βιοντήζελ περιλαμβάνει τη χημική μετατροπή του αρχικού ελαίου στον αντίστοιχο εστέρα και καλείται μετεστεροποίηση. Σκοπός της διεργασίας αυτής είναι να μειωθεί το ιξώδες του λαδιού, επιτυγχάνοντας μία τιμή ιξώδους κοντά σε αυτήν του ντήζελ. ^[25]

Αναλυτικότερα, το βιοντήζελ παράγεται μέσω της μετεστεροποίησης (αλκοόλυσης) των τριγλυκεριδίων, που αποτελούν βασικό συστατικό των φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών, και της εστεροποίησης των ελεύθερων λιπαρών οξέων. ^[38] Η αντίδραση λαμβάνει χώρα με ή χωρίς καταλύτη, χρησιμοποιώντας πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς μονοσθενείς αλειφατικές αλκοόλες μικρής ανθρακικής αλυσίδας. ^[25]



Εικόνα 7: Συμβατική διαδικασία παραγωγής βιοντήζελ από ακατέργαστα φυτικά έλαια. ^[49]

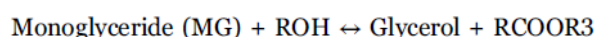
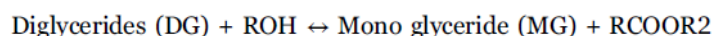
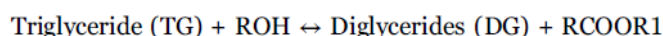
Η γενική μορφή της μετεστεροποίησης περιλαμβάνει μία ακολουθία τριών διαδοχικών και αντιστρέψιμων αντιδράσεων. ^[11] Αρχικά τα τριγλυκερίδια του ελαίου μετατρέπονται σε διγλυκερίδια, έπειτα τα διγλυκερίδια σε μονογλυκερίδια και τέλος τα μονογλυκερίδια σε γλυκερίνη. Σε κάθε στάδιο αποδίδεται από ένα μόριο μεθυλεστέρα. ^[24] Τελικά, τα μόρια τριγλυκεριδίων μακράς και διακλαδισμένης αλυσίδας μετασχηματίζονται σε ένα μίγμα μονοεστέρων και γλυκερίνης. ^[50] Να σημειωθεί ότι η γλυκερίνη προκύπτει ως παραπροϊόν. ^[24]



Εικόνα 8: Γενική μορφή αντίδρασης μετεστεροποίησης. ^[51]

Η χρησιμοποιούμενη αλκοόλη προστίθεται συνήθως σε περίσσεια προκειμένου να οδηγήσει την αντίδραση προς την παραγωγή εστέρων, το οποίο είναι και το επιθυμητό προϊόν. ^[52] Για την περάτωση της αντίδρασης απαραίτητη είναι η χρήση καταλύτη. Η καταλυτική μετεστεροποίηση χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, την ομογενή και την ετερογενή. Η ομογενής ανάλογα με το είδος του καταλύτη χωρίζεται σε αλκαλική και όξινη μετεστεροποίηση. Ακόμη, υπάρχουν και εργαστηριακές μελέτες για χρήση ενζύμων. ^[11] Τέλος, θεωρητικά υπάρχουν και αντιδράσεις που πραγματοποιούνται απουσία καταλύτη, όμως είναι ενεργειακά ασύμφορες, αφού απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες. ^[24]

Αναφορικά με τον μηχανισμό και την κινητική της αντίδρασης πιστεύεται ότι αποτελείται από τρεις διαδοχικές και αντιστρεπτές αντιδράσεις. Ο ρυθμός αρχικά είναι μικρός, στη συνέχεια αυξάνεται φτάνοντας σε υψηλές τιμές και λίγο πριν την ολοκλήρωση της αντίδρασης μειώνεται ξανά. ^[24]



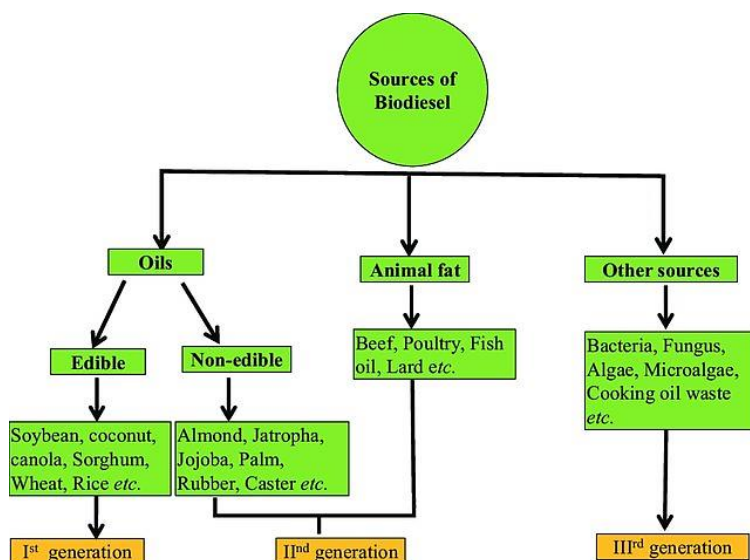
Εικόνα 9: Μηχανισμός αντίδρασης μετεστεροποίησης. ^[1]

2.2. Τροφοδοσία

Θεωρητικά το βιοντήζελ δύναται να παρασκευαστεί από οποιοδήποτε φυτικό ή ζωικό προϊόν, το οποίο με τις κατάλληλες διεργασίες θα δώσει έλαιο ή λίπος. Όπως γίνεται αντιληπτό, αυτό συνεπάγεται μία πληθώρα πρώτων υλών, οι οποίες, ωστόσο, δεν είναι όλες κατάλληλες για την παραγωγή ελαίων. Η καταλληλότητα ενός προϊόντος μπορεί να κριθεί από την διαθεσιμότητα, την απόδοση, το κόστος και την ποιότητα των πρώτων υλών. ^[11]

Τα βιοντήζελ μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις γενιές βάσει της πηγής από την οποία προέρχονται. Πρώτης γενιάς χαρακτηρίζονται αυτά που προέρχονται από βρώσιμη πρώτη ύλη, ενώ δεύτερης γενιάς αυτά που προέρχονται από μη βρώσιμα έλαια. Κύρια πλεονεκτήματα των τελευταίων αποτελούν η εξάλειψη της τροφικής ανισορροπίας, το μειωμένο κόστος παραγωγής και η λιγότερη απαίτηση γης για καλλιέργεια. Από την άλλη, στα μειονεκτήματα αυτών συγκαταλέγονται το υψηλό ιξώδες του μη βρώσιμου ελαίου, η ασυμφωνία μεταξύ παραγωγής και ζήτησης και η μεγαλύτερη απαίτηση για αλκοόλη. Όσον αφορά τα βιοντήζελ τρίτης γενιάς, παράγονται από μικροφύκη. Στα θετικά τους συμπεριλαμβάνονται ο υψηλός ρυθμός ανάπτυξης, το μεγαλύτερο ποσοστό περιεκτικότητας σε λάδι, η μικρότερη επίδραση στην

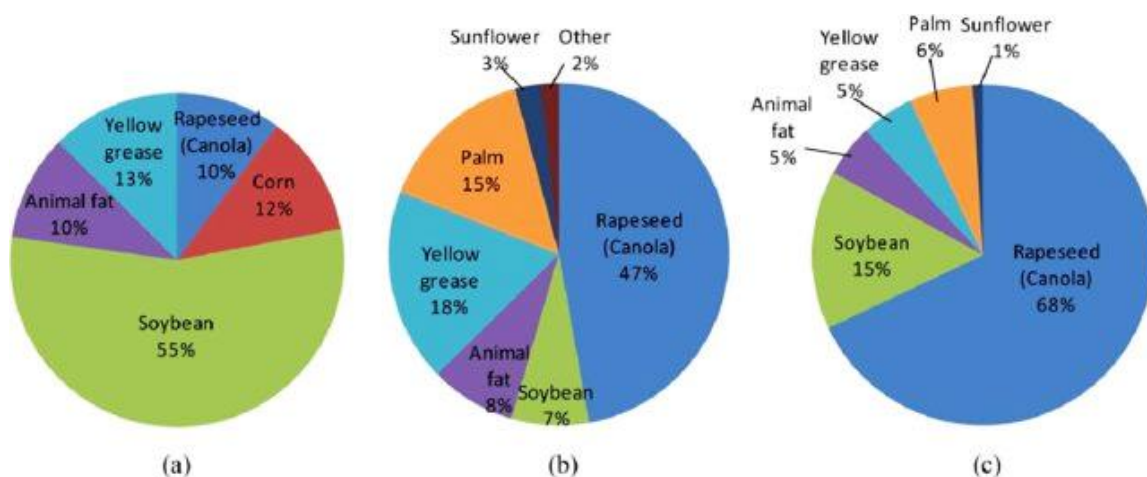
ισορροπία της τροφικής αλυσίδας και ο χαμηλότερος ανταγωνισμός προς την γεωργική γη. Ωστόσο, αρνητικό αποτελεί η απαίτηση μεγάλων επενδύσεων κεφαλαίου. [53]



Διάγραμμα 7: Κατηγοριοποίηση βιοντήζελ ανάλογα με την τροφοδοσία [41]

Η επιλογή της κατάλληλης πρώτης ύλης για την παραγωγή βιοντήζελ αποτελεί καίριο παράγοντα, μιας και το κόστος της ανέρχεται στο 75% του συνολικού κόστους παραγωγής. Έως τώρα, έχουν αναγνωρισθεί 350 ελαιοφόρες καλλιέργειες παγκοσμίως για παραγωγή βιοντήζελ. [54] Οι πιο κοινές πηγές βρώσιμων ελαίων είναι: σογιέλαιο, ηλιέλαιο, κραμβέλαιο, αραβοσιτέλαιο, φοινικέλαιο, έλαιο καρύδας, λινέλαιο, ελαιόλαδο και χρησιμοποιημένο τηγανέλαιο, ενώ στα μη βρώσιμα έλαια γίνεται λόγος για βαμβακέλαιο, καπνέλαιο και έλαιο jatropha. [1]

Γενικά, η τροφοδοσία του βιοντήζελ βασίζεται στο κλίμα και τη γεωγραφική θέση της περιοχής όπου αναπτύσσεται η εν λόγω καλλιέργεια. [41] Για παράδειγμα, το κραμβέλαιο είναι η κύρια πηγή βιοντήζελ στην Ευρώπη, το σογιέλαιο στην Αμερική και το φοινικέλαιο [1] σε συνδυασμό με το έλαιο του φυτού jatropha curcas στην Ασία. [25]



Εικόνα 10: Πρώτες ύλες για παραγωγή βιοντήζελ (a) ΗΠΑ (2016), (b) Ευρώπη (2016) και (c) Παγκόσμια (2013). [55]

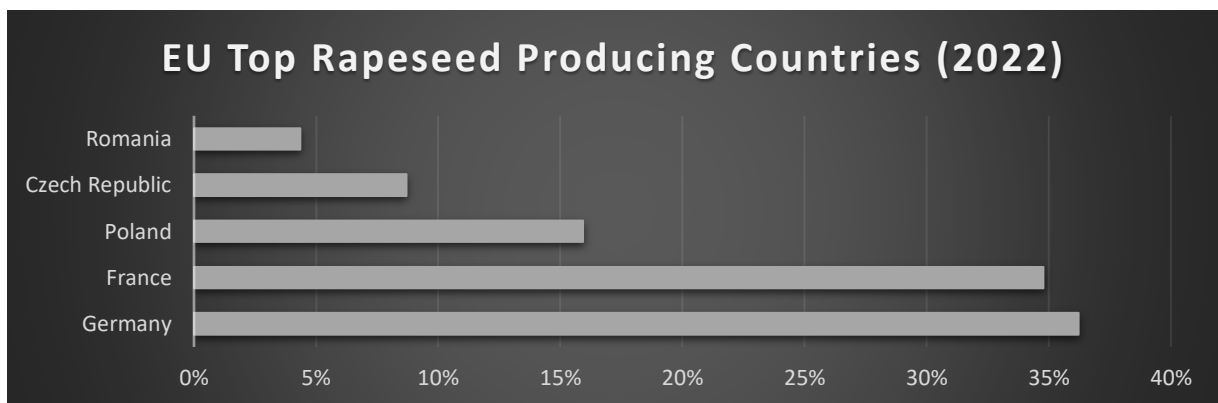
2.2.1. Κραμβέλαιο

Το κραμβέλαιο προέρχεται από το μονοετές φυτό ελαιοκράμβη, το οποίο καλλιεργείται κυρίως για την παραγωγή ελαίου και σε δεύτερη φάση για τα φύλλα του, τα οποία χρησιμοποιούνται για ανθρώπινη κατανάλωση, ζωοτροφές και λίπανση. Η ελαιοκράμβη θεωρείται παγκοσμίως

το τρίτο σημαντικότερο ελαιοπαραγωγό φυτό, μετά τη σόγια και το φοινικέλαιο, με μεγάλη περιεκτικότητα του σπόρου σε λάδι και υπόλειμμα πλούσιο σε πρωτεΐνη.^[56] Οι καλλιεργητικές τεχνικές είναι όμοιες με εκείνες των χειμερινών σιτηρών, ενώ ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί κατά τη συγκομιδή, ώστε να αποφευχθεί η απώλεια σπόρου από τις υψηλές θερμοκρασίες.^[57] Τέλος, το κραμβέλαιο χαρακτηρίζεται από ενισχυμένες ιδιότητες ψυχρής ροής και καλή οξειδωτική σταθερότητα.^[58]

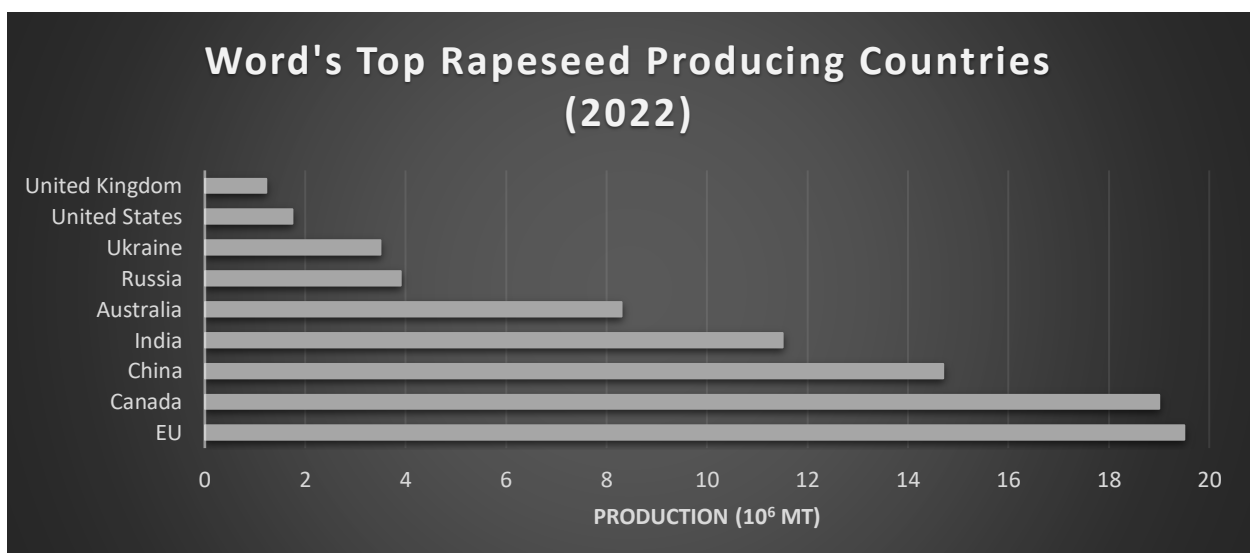


Εικόνα 11: Ελαιοκράμβη.^[59]



Διάγραμμα 8: Μεγαλύτεροι παραγωγοί ελαιοκράμβης στην Ευρώπη το 2022.^[60]

Βάσει των διαγραμμάτων των Εικόνων 20 και 21 και της βιβλιογραφίας, την μεγαλύτερη παραγωγή ελαιοκράμβης παγκοσμίως το 2022 την είχε ο Καναδάς, έπεται η Κίνα, στην τρίτη θέση ήταν η Ινδία, ενώ τέταρτη μεγαλύτερη παραγωγός χώρα (και πρώτη στην Ευρώπη) ήταν η Γερμανία.



Διάγραμμα 9: Μεγαλύτεροι παραγωγοί ελαιοκράμβης παγκοσμίως το 2022.^[60]

2.2.2. Φοινικέλαιο

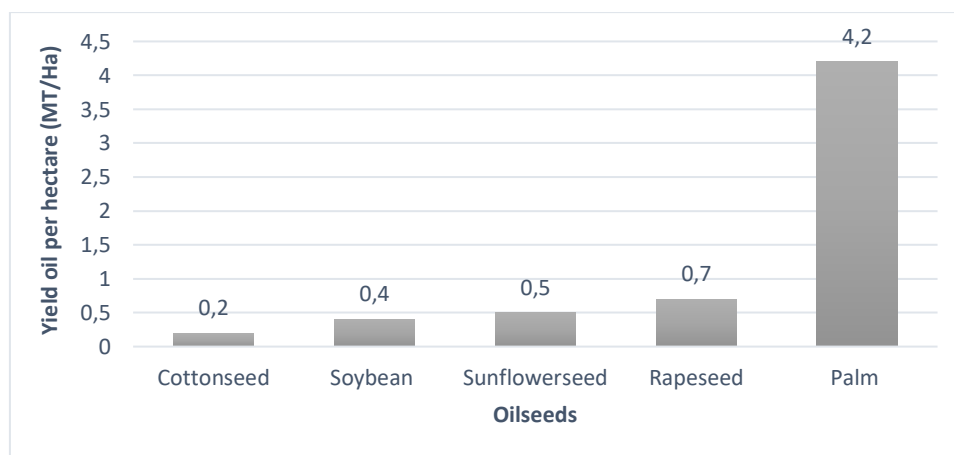
Το φοινικέλαιο είναι ένα εδώδιμο φυτικό έλαιο που προέρχεται από την σάρκα των καρπών των φοινικόδεντρων. Οι δύο κύριες χώρες παραγωγής φοινικέλαιου είναι η Μαλαισία και η Ινδονησία.^[61] Χρησιμοποιείται ευρέως στην παγκόσμια εμπορική βιομηχανία τροφίμων, λόγω του χαμηλού κόστους^[62] και της υψηλής οξειδωτικής σταθερότητας του καθαρού προϊόντος.^[63]



Εικόνα 12: Φοινικέλαιο.^[64]

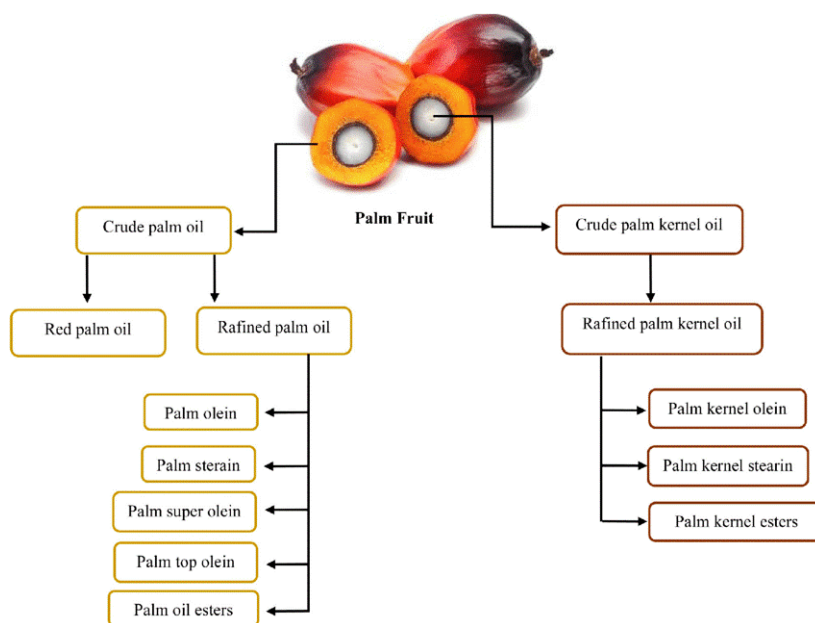
Το φοινικέλαιο μαζί με το φοινικοπυρηνέλαιο, που προκύπτει από τον πυρήνα του καρπού του φοίνικα, αποτελούν τις πιο αποτελεσματικές καλλιέργειες εδωδιμων ελαίων, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 10. Το φοινικέλαιο αποτελεί εξαιρετική επιλογή για την βελτιστοποίηση της χρήσης γης για την κάλυψη της ζήτησης τροφίμων και καυσίμων ταυτόχρονα, μιας και δύναται να παραχθεί μεγάλη ποσότητα λαδιού με ελάχιστες απαιτήσεις γης.^[65]

Όσον αφορά τις ιδιότητες του βιοντήζελ με βάση το φοινικέλαιο, έχει τον υψηλότερο αριθμό κετανίου, μεταξύ άλλων φυτικών ελαίων, με αποτέλεσμα να προσφέρει καλύτερη ποιότητα ανάφλεξης για τον κινητήρα ντήζελ.^[66] Επίσης, χαρακτηρίζεται, σε γενικές γραμμές, από χαμηλές εκπομπές κινητήρα.^[67]



Διάγραμμα 10: Σύγκριση της απόδοσης παραγωγής ελαίου βασικών ελαιούχων σπόρων.^[67]

Το φοινικέλαιο περιέχει ίση αναλογία κορεσμένων και ακόρεστων λιπαρών οξέων και είναι ημιστερέο σε θερμοκρασία δωματίου. Το υγρό τμήμα μπορεί να διαχωριστεί φυσικά από το στερεό με κλασμάτωση. Το υγρό κλάσμα ονομάζεται “palm olein”, ενώ το στερεό κλάσμα ονομάζεται “palm stearin”. Ορισμένες φορές το υγρό κλάσμα κλασματώνεται περαιτέρω προς σχηματισμό του κλάσματος “super olein”, το οποίο έχει καλύτερες ιδιότητες ψυχρής ροής από το φοινικέλαιο.^[68]

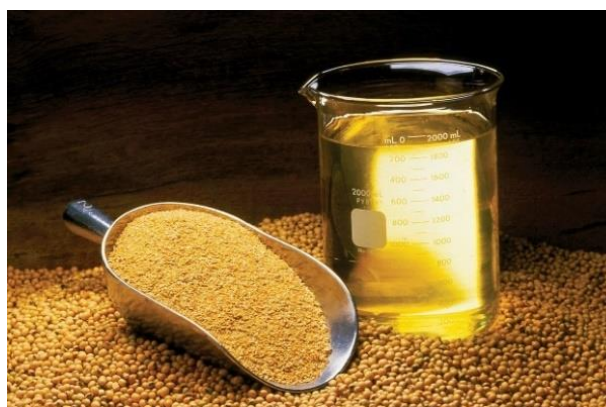


Εικόνα 13: Τύποι κλασμάτων ελαίων που προκύπτουν από τον καρπό του φοίνικα. [69]

Επιπλέον, το φοινικέλαιο περιέχει διάφορα θρεπτικά συστατικά, όπως καροτίνες, βιταμίνη Ε και στερόλες, που μπορούν να διαχωριστούν πριν από την παραγωγή βιοντήζελ. Αποτελούν συστατικά με υψηλή αγοραία αξία που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βιομηχανίες φαρμακευτικών προϊόντων, τροφίμων και καλλυντικών, αντισταθμίζοντας, έτσι, το συνολικό κόστος παραγωγής βιοντήζελ από φοινικόδεντρα. Το όφελος αυτό δεν έχει σημειωθεί για καλλιέργειες άλλων βρώσιμων ελαίων. [65]

2.2.3. Σογιέλαιο

Η σόγια αποτελεί ετήσια καλλιέργεια ελαιούχων σπόρων και αναπτύσσεται σε τροπικά κλίματα. Αν και χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες, [70] η περιεκτικότητά της σε λάδι είναι χαμηλή (15-20%). Αναφορικά με τη χρήση του, το σογιέλαιο αποτελεί κύρια πηγή βιοντήζελ στην Αμερική. [53]



Εικόνα 14: Σογιέλαιο. [71]

2.2.4. Ηλιέλαιο

Ο ηλιάνθος καλλιεργείται στην Βόρεια Αμερική, στην Κεντρική και Δυτική Ευρώπη και στην Κεντρική Ασία. Αναπτύσσεται κατά τους θερινούς μήνες, ενώ το υψηλό ελαιούχο περιεχόμενο (30-45%) και η μεγάλη στρεμματική απόδοση [24] κάνει το ηλιέλαιο την δεύτερη βασική πηγή βιοντήζελ στην Ευρώπη. Στην Ελλάδα καλλιεργείται ευρέως, με κύριο σκοπό την παραγωγή φυτικού ελαίου για τη διατροφή. [70]



Εικόνα 15: Ηλιέλαιο. ^[72]

2.2.5. Πυρηνέλαιο

Το πυρηνέλαιο αποτελεί παραπροϊόν της επεξεργασίας παρθένου ελαιόλαδου. Πιο συγκεκριμένα, εξάγεται από τους πυρήνες της ελιάς κατόπιν επεξεργασίας με διαλύτες. Στις Μεσογειακές χώρες είναι εύκολα διαθέσιμο και αποτελεί πρώτη ύλη χαμηλού κόστους, επομένως αποτελεί πιθανή πηγή βιοντήζελ. Ωστόσο, χαρακτηρίζεται από υψηλή υγρασία και χαμηλή περιεκτικότητα σε λάδι. ^[73] Τέλος, έχει σκούρο πράσινο ή καφέ χρώμα και έντονη μυρωδιά.



Εικόνα 16: Πυρηνέλαιο. ^[74]

2.2.6. Αραβοσιτέλαιο

Το αραβοσιτέλαιο ή καλαμποκέλαιο είναι φυτικό έλαιο που εξάγεται από τους κόκκους του καλαμποκιού. Το καλαμπόκι είναι ένα ετήσιο φυτό που καλλιεργείται σε μεγάλες ποσότητες παγκοσμίως. Χρησιμοποιείται κυρίως ως ζωοτροφή και πρώτη ύλη στη βιομηχανία και σε μικρότερο βαθμό για τη διατροφή του ανθρώπου. Χαρακτηρίζεται από υψηλή απόδοση ελαίου ανά μονάδα επιφάνειας και χαμηλή οξύτητα, επιθυμητές ιδιότητες για την χρήση του στην παραγωγή βιοντήζελ. ^[75]



Εικόνα 17: Αραβοσιτέλαιο. ^[76]

2.2.7. Σησαμέλαιο

Το σησαμέλαιο παρασκευάζεται από τους σπόρους του σουσαμιού και θεωρείται η αρχαιότερη καλλιέργεια ελαιούχων σπόρων. Οι μεγαλύτεροι παγκόσμιοι παραγωγέ είναι η Ινδία, το Σουδάν, η Κίνα και η Βιρμανία. Ο σπόρος σουσαμιού έχει σχεδόν την υψηλότερη περιεκτικότητα σε λάδι, ενώ το χρώμα του ποικίλει από λευκό έως μαύρο. ^[77]



Εικόνα 18: Σησαμέλαιο. ^[78]

2.2.8. Βαμβακέλαιο

Το βαμβάκι είναι το πλέον καλλιεργούμενο φυτό στην Ελλάδα, η οποία και αποτελεί τον μεγαλύτερο παραγωγό βαμβακιού στην Ευρώπη. ^[70] Χρησιμοποιείται κυρίως για το μαγείρεμα, λόγω της χαμηλής τιμής του. Η αναλογία βαμβακιού-βαμβακόσπορου υπολογίζεται στο 52%, ^[79] ενώ το βαμβάκι χαρακτηρίζεται από 20% περιεκτικότητα σε έλαιο. Καλλιεργείται, επίσης στην Ινδία, στο Πακιστάν, στην Κίνα και στην Βραζιλία και κατέχει την τέταρτη θέση, από άποψη σοδειάς, μετά την σόγια, το φοινικέλαιο και την ελαιοκράμβη. ^[11]



Εικόνα 19: Βαμβακέλαιο. ^[80]

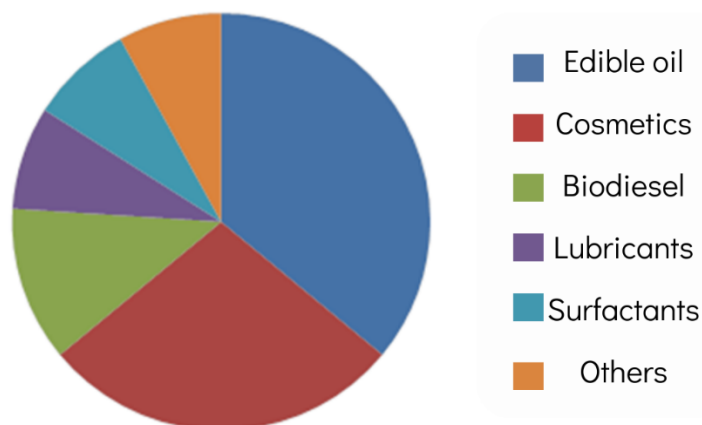
2.2.9. Φοινικοπυρηνέλαιο

Το φοινικοπυρηνέλαιο εξάγεται με μηχανική πίεση ή χρήση διαλυτών από τον πυρήνα του καρπού του φοίνικα. ^[81] Κάθε καρπός φοίνικα παράγει περίπου 90% φοινικέλαιο και 10% φοινικοπυρηνέλαιο. ^[68] Κατέχει την τρίτη θέση, ακολουθώντας το φοινικέλαιο, στην ετήσια παραγωγή φυτικών ελαίων της Νιγηρίας. ^[82] Αν και τη τιμή του φοινικοπυρηνέλαιου είναι υψηλότερη από αυτήν του φοινικέλαιου, η διαφορά μειώνεται τα τελευταία χρόνια.



Εικόνα 20: Φοινικοπυρηνέλαιο. ^[83]

Η διαφοροποίηση του φοινικοπυρηνέλαιου από το φοινικέλαιο έγκειται στην υψηλή περιεκτικότητα λιπαρών οξέων με 12 και 14 άνθρακες, έναντι των 16 και 18 ανθράκων που κυριαρχούν τόσο στο φοινικέλαιο, όσο και στην πλειονότητα των φυτικών ελαίων. Αποτελεί πρώτη ύλη αφενός για παραγωγή βιοκαυσίμων και αφετέρου για χρήση σε βιομηχανία τροφίμων, καλλυντικών και χημικών. ^[81]



Εικόνα 21: Παγκόσμια αγορά φοινικέλαιου, ανά εφαρμογή (2020). ^[84]

2.2.10. Έλαιο καρύδας

Το έλαιο καρύδας ή κοκοφοινικέλαιο είναι ένα βρώσιμο λάδι που εξάγεται από τον πυρήνα των ώριμων καρυδών του κοκοφοίνικα. Αποτελεί πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ και χρησιμοποιείται περισσότερο στις Φιλιππίνες. ^[85] Χαρακτηρίζεται από υψηλό ποσοστό κορεσμένων λιπαρών οξέων (86%), ^[86] με αποτέλεσμα να αργεί να οξειδωθεί και να είναι ανθεκτικό στην τάγγιση. ^[85] Το έλαιο καρύδας, λόγω της σύστασης του, έχει πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλα φυτικά έλαια, όπως η δυνατότητα απόκτησης και άλλων καυσίμων (κηροζίνη, τζετ). ^[87] Ακόμη, το βιοντήζελ από έλαιο καρύδας χαρακτηρίζεται από υψηλή απόδοση, ενώ η χρήση του συνεπάγεται μειωμένη κατανάλωση καυσίμου και μείωση των εκπομπών. ^[88] Τέλος, το λάδι καρύδας χρησιμοποιείται τόσο στην μαγειρική όσο και για την παρασκευή σαπουνιών και καλλυντικών. ^[87]



Εικόνα 22: Έλαιο καρύδας. ^[89]

2.2.11. Λινέλαιο

Το λινέλαιο είναι ένα σχεδόν άχρωμο φυτικό έλαιο που εξάγεται από τους αποξηραμένους σπόρους του λιναριού. Ο λιναρόσπορος κατάγεται από την Μεσόγειο και καλλιεργείται στον Καναδά, την Αργεντινή, την Ινδία και τις ΗΠΑ. Είναι ιδιαίτερα ελαιώδης, καθώς, υπό τις βέλτιστες συνθήκες, η περιεκτικότητά του σε έλαιο κυμαίνεται μεταξύ 33 και 47%. Αποτελεί σημαντικό ελαιούχο σπόρο, μιας και είναι πηγή πρωτεϊνών υψηλής ποιότητας. Είναι βρώσιμο έλαιο με ισχυρή παρουσία στην διατροφή του ανθρώπου. ^[90]

Το λινέλαιο χαρακτηρίζεται από ασυνήθιστα υψηλή περιεκτικότητα σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (έως και 65%), με αποτέλεσμα να αυτοοξειδώνεται εύκολα. Πιο συγκεκριμένα, περιλαμβάνει λινολενικό οξύ σε ποσοστό 50-65%. Επόμενο είναι το βιοντήζελ που χρησιμοποιεί το λινέλαιο ως πρώτη ύλη για την παραγωγή του να χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρα του λινολενικού οξέος, για την οποία η ευρωπαϊκή προδιαγραφή επιβάλλει ως ανώτατο όριο το 12%. Συνοψίζοντας, αν πραγματοποιούνταν τροποποίηση στο προφίλ των λιπαρών οξέων, έχοντας ως δεδομένο την υψηλή παραγωγή και περιεκτικότητα σε έλαιο, το λινέλαιο θα αποτελούσε ιδανικό υποψήφιο για χρήση στη βιομηχανία βιοντήζελ. ^[91]



Εικόνα 23: Λινέλαιο. ^[92]

2.2.12. Jatropha oil

Η χρήση βρώσιμων ελαίων ως βιοντήζελ έρχεται συχνά αντιμέτωπη με την χρήση τους ως τρόφιμα. Η ανισορροπία αυτή προκαλεί αφενός ανταγωνισμό με την αγορά των τροφίμων και αφετέρου την αύξηση της τιμής του βιοντήζελ. Έτσι, η προσοχή στρέφεται στα μη βρώσιμα έλαια, όπως το έλαιο jatropha. ^[53]

Το jatropha curcas είναι ένα δέντρο, ανθεκτικό στην ξηρασία, το οποίο καλλιεργείται στην Αμερική, στην Νοτιοανατολική Ασία, στην Ινδία και στην Αφρική. ^[93] Οι σπόροι του περιέχουν περιεκτικότητα σε έλαιο τουλάχιστον 30%, ^[94] το οποίο θεωρείται και υψηλής ποιότητας. Ωστόσο, λόγω των τοξικών συστατικών του, δεν είναι κατάλληλο για ανθρώπινη κατανάλωση,

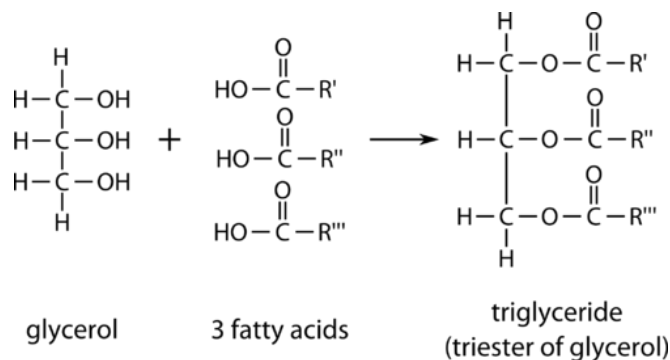
οπότε χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενός ευρέος φάσματος βιομηχανικών προϊόντων. Έχει αναφερθεί αντισηπτική δράση του ελαίου, με χρήση σε θεραπεία τραυμάτων. ^[95] Το βιοντήζελ που προκύπτει από έλαιο *Jatropha* έχει υψηλό αριθμό κετανίου, ^[94] χαμηλή οξύτητα, καλή οξειδωτική σταθερότητα, χαμηλό ιξώδες και καλές ιδιότητες ψυχρής ροής. ^[93] Όπως γίνεται αντιληπτό, αποτελεί εξαιρετική επιλογή για παραγωγή βιοντήζελ.



Εικόνα 24: *Jatropha curcas*.^[96]

2.2.13. Σύσταση φυτικών ελαίων

Τα φυτικά έλαια είναι, κυρίως, ένα μίγμα τριγλυκεριδίων διαφόρων λιπαρών οξέων. Πιο συγκεκριμένα, αποτελούνται από 90-98% τριγλυκερίδια και ένα μικρό ποσοστό διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων. ^[24] Επιπλέον, περιέχουν σε μικρές ποσότητες φωσφολιπίδια, μη-σαπωνοποιήσιμα συστατικά, καροτένια, τοκοφερόλες, ίχνη νερού και ελεύθερα λιπαρά οξέα. ^[70] Τα τριγλυκερίδια είναι οργανικές, χημικές ενώσεις, των οποίων το μόριό τους αποτελείται από ένα μόριο γλυκερόλης, ενωμένο με τρία μόρια ανώτερων λιπαρών οξέων (Εικόνα 25). ^[11] Τα τριγλυκερίδια περιέχουν σημαντική ποσότητα οξυγόνου στο μόριό τους ^[24] και είναι αρκετά μεγαλύτερα σε μέγεθος από τις ενώσεις που συναντώνται στο πετρελαϊκό ντήζελ. ^[79]



Εικόνα 25: Συστατικά τριγλυκεριδίου. ^[97]

Τα λιπαρά οξέα (μονοκαρβοξυλικά οξέα) διαφέρουν ως προς το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, τον αριθμό των διπλών δεσμών που περιέχουν και την παρουσία άλλων χημικών μονάδων. ^[24] Στη σύνθεση των διαφόρων τριγλυκεριδίων συμμετέχουν περίπου 50 διαφορετικά λιπαρά οξέα, με πολλούς δυνατούς συνδυασμούς. Τα οξέα μπορεί να είναι κορεσμένα, περιέχοντας στο μόριό τους όλα τον μέγιστο αριθμό ατόμων υδρογόνου, ή ακόρεστα, στα οποία απουσιάζουν 2, 4 ή 6 άτομα υδρογόνου. ^[11] Επιπλέον, τα ακόρεστα κατηγοριοποιούνται και ανάλογα με τον αριθμό των διπλών δεσμών που κατέχουν, δηλαδή αυτά με ένα διπλό δεσμό είναι μονοακόρεστα, ενώ όσα έχουν περισσότερους ανήκουν στα πολυακόρεστα. ^[24] Από την αναλογία των κορεσμένων και των ακόρεστων λιπαρών οξέων στο μόριό του τριγλυκεριδίου καθορίζεται και η φυσική του κατάσταση. Έτσι, αν τα τριγλυκερίδια είναι στερεά σε θερμοκρασία δωματίου αποκαλούνται λίπη, ενώ αν είναι υγρά, έλαια. ^[11] Να αναφερθεί ότι με υδρόλυση των τριγλυκεριδίων προκύπτουν λιπαρά οξέα με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα.

Στο βιοντήζελ, προϊόν της μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων, τα λιπαρά οξέα μετατρέπονται σε μεθυλεστέρες. Επομένως, η σύσταση και οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος επηρεάζονται άμεσα από την σύσταση του ελαίου που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη. Τα πιο συχνά εμφανιζόμενα λιπαρά οξέα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4. Όσον αφορά τον τρόπο παράθεσης της δομής του λιπαρού οξέος [xχ:y], υποδηλώνει xχ άτομα άνθρακα στην ανθρακική αλυσίδα με y διπλούς δεσμούς. ^[98]

Πίνακας 4: Συνήθη λιπαρά οξέα στο βιοντήζελ.

Λιπαρό Οξύ	Κοινή ονομασία	Μοριακός τύπος ^[20]	Μοριακό βάρος ^[99]
8:0	Καπρυλικό	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.22
10:0	Καπρικό	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.27
12:0	Δαφνικό	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200.32
14:0	Μυριστικό	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.38
16:0	Παλμιτικό	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.43
18:0	Στεατικό	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.48
18:1	Ελαϊκό	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.47
18:2	Λινελαϊκό	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.46
18:3	α-Λινολενικό	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278.44
20:0	Αραχιδικό	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312.54
20:1	Γονδοϊκό	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310.53
22:0	Βεχενικό	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340.60

Έπειτα, παρατίθενται τα προφίλ περιεκτικότητας λιπαρών οξέων των πιο συχνά χρησιμοποιούμενων ελαίων για παραγωγή βιοντήζελ. Τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5 ελήφθησαν με ανασκόπηση και σύνοψη διαφόρων βιβλιογραφικών πηγών. Οι πραγματικές συστάσεις ποικίλουν ανάλογα με τις συνθήκες και τις τοποθεσίες ανάπτυξης των φυτών από τα οποία προέρχονται τα υπό μελέτη έλαια.

Πίνακας 5: Σύσταση φυτικών ελαίων σε λιπαρά οξέα.

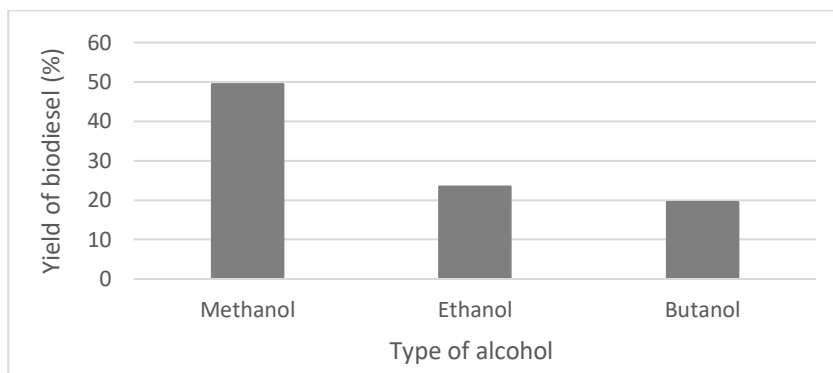
Φυτικό έλαιο	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	Πηγή
Κραμβέλαιο		0.6	0.1		4.2	1.6	59.5	21.5	8.4	0.4	2.1	0.3	[20]
Φοινικέλαιο			0.1	1	42.8	4.5	40.5	10.1	0.2				[65]
Σογιέλαιο			0.1	0.1	11.6	3.9	23.7	53.8	5.9	0.3	0.3	0.3	[20]
Ηλιέλαιο			0.1	0.1	6.4	3.6	21.7	66.3	1.5	0.3	0.2	0.6	[20]
Πυρηνέλαιο				0.03	13	3	70	11.5	0.73	0.33	0.08	0.16	[100]
Αραβοσιτέλαιο					11.5	1.9	26.6	58.7	0.6	0.3	0.1	0.1	[20]
Σησαμέλαιο					9.95	5.45	39.1	44.7					[101]
Βαμβακέλαιο			0.1	0.7	20.1	2.6	19.2	55.2	0.6				[52]
Φοινικοπυρηνέλαιο	3.3	3.5	47.8	16.3	8.4	2.4	15.4	2.4		0.1			[102]
Έλαιο καρύδας	6.8	5.4	47.7	18.5	9.1	2.7	6.8	2.1	0.1	0.1			[20]
Λινέλαιο					5.55	4.96	21.9	13.66	52.83	0.18	0.18		[103]
Jatropha			0.1	0.3	14.9	6.1	40.4	36.2	0.3	0.3	0.1	0.1	[20]

Οι περιεκτικότητες των φυτικών ελαίων σε λιπαρά οξέα, που παρατίθενται στον Πίνακα 5, δεν αφορούν όλα τα πιθανά λιπαρά οξέα που ενδέχεται να υπάρχουν, αλλά μόνο αυτά που εμφανίζονται σε σημαντικά ποσοστά. Γι' αυτό το λόγο το άθροισμα δεν είναι 100%. Γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι τα οξέα με 18 άτομα άνθρακα κυριαρχούν στα περισσότερα φυτικά έλαια, με εξαίρεση το φοινικοπυρηνέλαιο και το έλαιο καρύδας. Ακόμη, σημαντικό ποσοστό κατέχουν και τα οξέα με 16 άτομα άνθρακα, με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση να παρατηρείται στο φοινικέλαιο και στο βαμβακέλαιο. Τέλος, όσον αφορά το φοινικοπυρηνέλαιο και το έλαιο καρύδας ταξινομούνται ως λαυρικά έλαια, εξαιτίας των υψηλών επιπέδων δαφνικού οξέος

(C12:0).^[104] Είναι μοναδικά, καθώς κανένα άλλο φυτικό έλαιο δεν περιέχει περισσότερο από 1% δαφνικό οξύ.^[105]

2.3. Αλκοόλη

Οι αλκοόλες που χρησιμοποιούνται κατά την αντίδραση της μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων προς παραγωγή βιοντήζελ είναι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς μονοσθενείς αλειφατικές αλκοόλες με 1 έως 8 άτομα άνθρακα. Μεταξύ των αλκοολών αυτών είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη, η προπανόλη, η βουτανόλη και η αμυλική αλκοόλη.^[106]



Διάγραμμα 11: Επίδραση του τύπου της αλκοόλης στην απόδοση βιοντήζελ από απόβλητα μαγειρικών ελαίων.^[107]

Η μεθανόλη και η αιθανόλη χρησιμοποιούνται συχνότερα, με την μεθανόλη να κυριαρχεί. Όσον αφορά την επιλογή μεταξύ μεθανόλης και αιθανόλης, η πρώτη είναι φθηνότερη, περισσότερο δραστική (πολική, μικρή ανθρακική αλυσίδα)^[52], ενώ οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME) που παράγονται πιο ασταθείς από τους αντίστοιχους αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAEE). Η αιθανόλη, από την άλλη, είναι λιγότερο τοξική, μιας και παράγεται από αγροτικά προϊόντα, με αποτέλεσμα να θεωρείται φιλικότερη προς το περιβάλλον.^[108] Αν χρειαζόταν να συγκριθούν τα καύσιμα FAME και FAEE, παρουσιάζουν ελάχιστες διαφορές, όπως το υψηλότερο ιξώδες και τα ελαφρώς χαμηλότερα σημεία ροής και θόλωσης των τελευταίων έναντι των πρώτων.

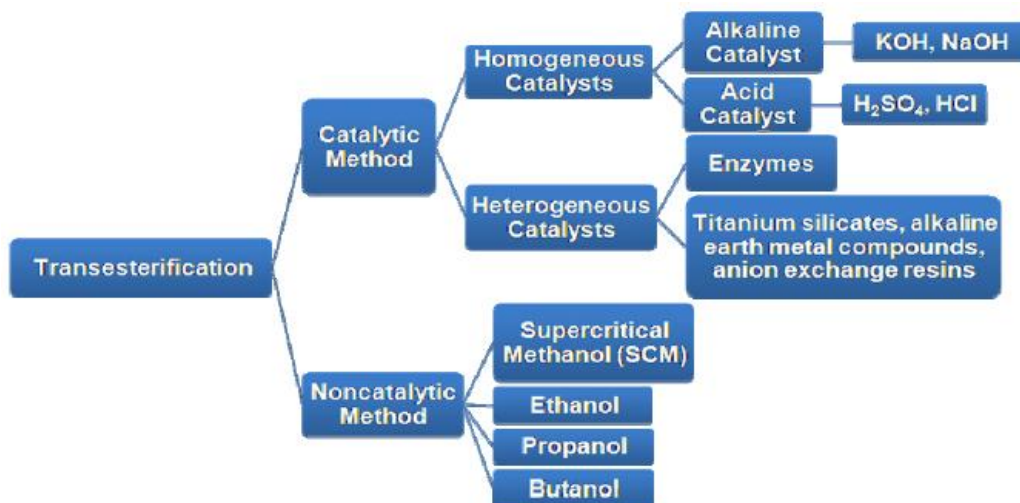
Σημειώνεται, επίσης, ότι υπάρχουν πλεονεκτήματα και στη χρήση αλκοολών υψηλότερου μοριακού βάρους. Για παράδειγμα, η βουτανόλη αναμειγνύεται πιο εύκολα με τα έλαια, λόγω μειωμένης πολικότητας, με αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.^[109] Επιπλέον, το υψηλό σημείο ζέσεως της βουτανόλης επιτρέπει τη χρήση υψηλών θερμοκρασιών κατά την αντίδραση με ταυτόχρονη διατήρηση χαμηλών πιέσεων.^[110]

Η στοιχειομετρία της αντίδρασης απαιτεί 1 mol τριγλυκεριδίου και 3 mol αλκοόλης. Στην πράξη, όμως, η αναλογία πρέπει να είναι υψηλότερη για να οδηγήσει την ισορροπία σε μέγιστη απόδοση εστέρα.^[52] Η χρήση της κατάλληλης ποσότητας αλκοόλης σχετίζεται κυρίως με τον τύπο του καταλύτη.^[111] Για τον ίδιο τύπο ελαίου, την ίδια αλκοόλη και τον ίδιο χρόνο αντίδρασης, απαιτείται μεγαλύτερη μοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου αν χρησιμοποιηθεί όξινο καταλύτης, απ' ό,τι βασικός, για την επίτευξη ίδιας απόδοσης. Πιο συγκεκριμένα, μία όξινα καταλυόμενη αντίδραση χρειάζεται αναλογία mol μεθανόλης/mol ελαίου 30:1, ενώ μία αλκαλικά καταλυόμενη αντίδραση απαιτεί αναλογία μόλις 6:1, δηλαδή διπλάσια από την στοιχειομετρικά απαιτούμενη, για να επιτευχθεί η ίδια απόδοση σε εστέρες στον ίδιο χρόνο αντίδρασης.^[24, 52]

2.4. Καταλύτης

Η καταλυτική μετεστεροποίηση χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, στην ομογενή και στην ετερογενή. Η διαφοροποίηση έγκειται στη φύση του καταλύτη, όπου στην πρώτη περίπτωση αντιδρών μίγμα και καταλύτης βρίσκονται στην ίδια φάση, ενώ στη δεύτερη περίπτωση ο καταλύτης βρίσκεται σε στερεή μορφή.^[11] Οι ομογενείς καταλύτες μπορεί να είναι βασικοί ή

όξινοι, ενώ οι ετερογενείς μπορεί να είναι πυριτικά άλατα τιτανίου, ρητίνες ανταλλαγής ανιόντων ή και ένζυμα. Οι τελευταίοι, ωστόσο, απαιτούν μεγάλη διάρκεια και χρησιμοποιούνται συνήθως σε εργαστηριακή κλίμακα. Για πληρότητα της αναφοράς, σημειώνεται πως υπάρχουν και αντιδράσεις μετεστεροποίησης που γίνονται απουσία καταλύτη.^[24] Οι διαφορετικές προσεγγίσεις της μετεστεροποίησης αναπαρίστανται σχηματικά στο Διάγραμμα 12.



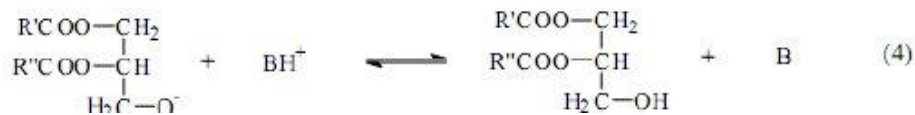
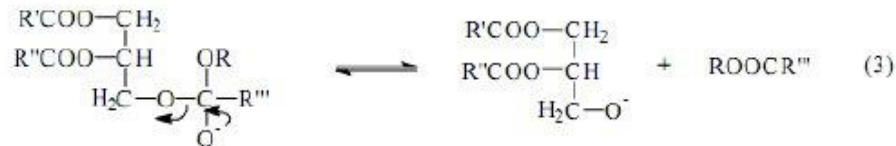
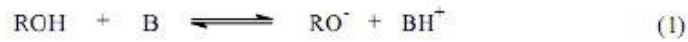
Διάγραμμα 12: Ταξινόμηση ειδών μετεστεροποίησης.^[15]

Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος μετεστεροποίησης είναι η ομογενής. Τα οφέλη των ομογενών καταλυτών (οξέων ή βάσεων) περιλαμβάνουν υψηλή δραστηριότητα και συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και πίεσης, ενώ παράλληλα είναι πιο αποτελεσματικοί από τους ετερογενείς.^[53]

2.4.1. Αλκαλική μετεστεροποίηση

Μεταξύ των διαφορετικών τύπων καταλυτών, οι αλκαλικοί χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές, καθώς είναι πιο αποτελεσματικοί και λιγότερο διαβρωτικοί για τον βιομηχανικό εξοπλισμό.^[15] Τα αλκοξείδια των αλκαλίων, όπως το μεθοξείδιο του νατρίου (CH_3ONa), είναι οι πιο δραστηριοί καταλύτες, καθώς δίνουν υψηλές αποδόσεις (>98%) σε μικρούς χρόνους αντίδρασης (30 min), με εφαρμογή σε χαμηλές μοριακές συγκεντρώσεις (0,5 mol%). Εντούτοις, απαιτούν την απουσία ύδατος, επειδή παρουσία υγρασίας υδρολύονται τα τριγλυκερίδια των ελαίων, γεγονός που τους καθιστά ακατάλληλους για ορισμένες βιομηχανικές διαδικασίες. Από την άλλη, τα υδροξείδια των αλκαλίων (KOH, NaOH) είναι φθηνότερα από τα αντίστοιχα αλκοξείδια, αλλά λιγότερο δραστηρικά. Ωστόσο, θεωρούνται μία καλή εναλλακτική λύση, μιας και μπορούν να δώσουν υψηλές μετατροπές των φυτικών ελαίων, με την αύξηση της συγκέντρωσής τους σε 1 ή 2 mol%.^[11] Γενικότερα, ο καταλύτης που χρησιμοποιείται κυρίως σε βιομηχανική κλίμακα είναι το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), λόγω της χαμηλής τιμής του.^[24]

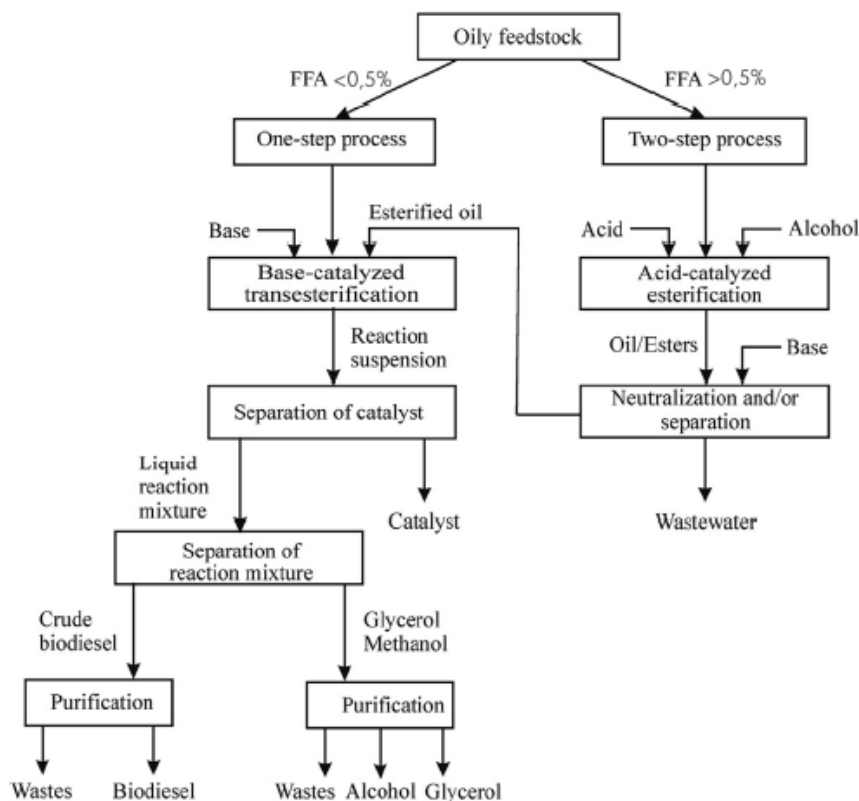
Το πρώτο στάδιο μιας αλκαλικής μετεστεροποίησης είναι η αντίδραση μεταξύ βάσης και αλκοόλης, παράγοντας αλκοξείδιο και πρωτονιωμένο καταλύτη. Ακολουθεί η πυρηνόφιλη επίθεση του αλκοξειδίου στην καρβονυλική ομάδα του τριγλυκεριδίου δημιουργώντας ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο, από το οποίο σχηματίζεται ο αλκυλεστέρας και το αντίστοιχο ανιόν του διγλυκεριδίου.^[112] Το τελευταίο συμμετέχει στην αποπρωτονίωση του καταλύτη.^[11] Σημειώνεται πως τα διγλυκερίδια και τα μονογλυκερίδια μετατρέπονται με τον ίδιο μηχανισμό.^[112] Τα λεπτομερή στάδια του μηχανισμού της αντίδρασης παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 13.



Διάγραμμα 13: Μηχανισμός αλκαλικής μετεστεροποίησης. ^[112]

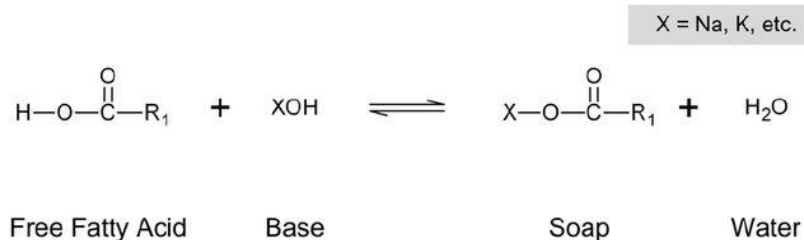
Μερικά από τα πλεονεκτήματα της αλκαλικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης έναντι της όξινης είναι το υψηλότερο ποσοστό απόδοσης μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME) σε μικρότερο χρόνο, η εφαρμογή μικρότερης θερμοκρασίας, πίεσης, μοριακής αναλογίας αλκοόλης/ελαίου και συγκέντρωσης καταλύτη και η χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας. ^[11]

Από την άλλη πλευρά, η αντίδραση εμφανίζει ευαισθησία στην καθαρότητα των αντιδρώντων. Αν το χρησιμοποιούμενο έλαιο έχει υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (Free Fatty Acids) και νερό, τότε πρέπει να υποστεί εξευγενισμό προκειμένου να μετεστεροποιηθεί αλκαλικά. ^[11] (Διάγραμμα 14)



Διάγραμμα 14: Διαδικασία επιλογής τρόπου παραγωγής βιοντήζελ ανάλογα με την τροφοδοσία. ^[113]

Η προϋπόθεση αυτή είναι απαραίτητη, καθώς η ύπαρξη νερού πάνω από 0,06% w/w προκαλεί τη δημιουργία σαπώνων, οι οποίοι καταναλώνουν τον καταλύτη, μειώνουν την απόδοση σε εστέρες και καθιστούν τον διαχωρισμό μεταξύ εστέρων και γλυκερίνης δύσκολο. [24, 52] Ακόμη, η παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων σε ποσοστό μεγαλύτερο του 0,5% w/w απαιτεί μεγαλύτερη ποσότητα αλκαλικού καταλύτη για την εξουδετέρωσή τους. [52] Σε αυτήν την περίπτωση δύναται να χρησιμοποιηθεί απευθείας όξινη μετεστεροποίηση, η οποία δεν απαιτεί εξουδετέρωση της πρώτης ύλης. [11]



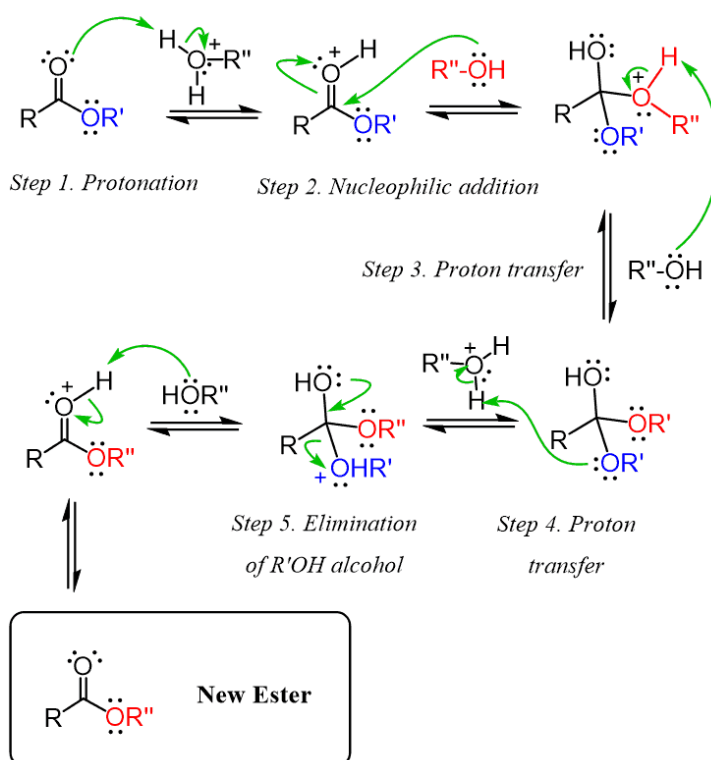
Εικόνα 26: Αντίδραση σαπωνοποίησης. [114]

2.4.2. Όξινη μετεστεροποίηση

Η διαδικασία της μετεστεροποίησης των λιπών και ελαίων σε όξινο περιβάλλον καταλύεται από ισχυρά οξέα κατά Bronsted (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , RSO_3H). Οι καταλύτες αυτοί δίνουν αρκετά υψηλές αποδόσεις, αλλά οι αντιδράσεις είναι αργές και απαιτούν υψηλή θερμοκρασία (πάνω από 100 °C). [11]

Σε μία καταλυόμενη από οξύ αντίδραση, η πρωτονίωση του καρβονυλίου του εστέρα οδηγεί σε καρβοκατιόν, το οποίο, μετά από μία πυρηνόφιλη προσβολή της αλκοόλης, παράγει τετραεδρική ενδιάμεση μορφή, μέσω της οποίας αποβάλλεται η γλυκερίνη για τη διαμόρφωση ενός νέου εστέρα και την ανάκτηση του καταλύτη. [11, 53] Ο μηχανισμός που περιεγράφηκε αναπαρίσταται στο Διάγραμμα 15.

Acid-Catalyzed Transesterification Mechanism

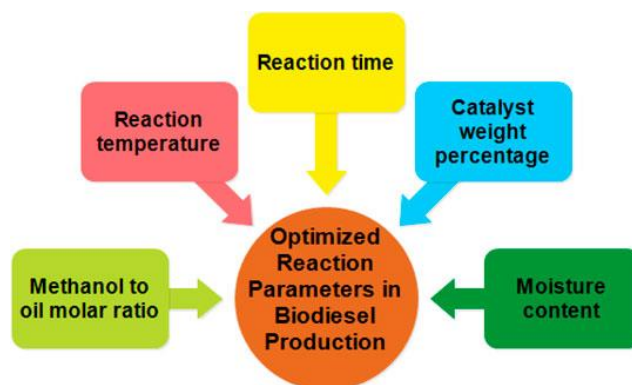


Διάγραμμα 15: Μηχανισμός όξινης μετεστεροποίησης. [115]

Η όξινη μετεστεροποίηση είναι ευαίσθητη στην παρουσία νερού στο μίγμα της αντίδρασης, καθώς υπάρχει η πιθανότητα σχηματισμού καρβοξυλικού οξέος από την αντίδραση του νερού με το καρβοκατιόν, γεγονός που δρα ανασταλτικά προς την παραγωγή του αλκυλεστέρα και τελικά την απόδοση της αντίδρασης. ^[11, 66]

2.5. Συνθήκες αντίδρασης

Αρκετοί παράγοντες, όπως η μοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου, ο τύπος και η συγκέντρωση του καταλύτη και η καθαρότητα των αντιδρώντων (περιεκτικότητα σε νερό και ελεύθερα λιπαρά οξέα), που προαναφέρθηκαν, επηρεάζουν την αντίδραση της μετεστεροποίησης. Ωστόσο, υπάρχουν ακόμη πτυχές με σημαντική επίδραση στον ρυθμό παραγωγής και την ποιότητα του παραγόμενου βιοντίζελ, όπως η θερμοκρασία και η ταχύτητα ανάδευσης. ^[15]



Εικόνα 27: Απεικόνιση παραμέτρων βελτιστοποίησης κατά την παραγωγή βιοντίζελ. ^[116]

2.5.1. Θερμοκρασία

Μία από τις πιο κρίσιμες παραμέτρους που επηρεάζει τον ρυθμό παραγωγής βιοντίζελ είναι η θερμοκρασία της αντίδρασης. Σε αντιδιαστολή, η απόδοση της αντίδρασης δεν επηρεάζεται καθόλου από την θερμοκρασία, που σημαίνει ότι η αντίδραση μπορεί να προσεγγίσει την ολοκλήρωση ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου, για μεγάλο χρονικό διάστημα. ^[11, 24] Με την αύξηση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται υψηλότερος ρυθμός αντίδρασης, μέσω της μείωσης του ιξώδους του φυτικού ελαίου, που συνεπάγεται και μικρότερο χρόνο αντίδρασης. Ωστόσο, η αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τη βέλτιστη τιμή επιταχύνει την σαπωνοποίηση των τριγλυκεριδίων, γεγονός που μειώνει την ποσότητα βιοντίζελ που μπορεί να παραχθεί. ^[111, 117]

Η θερμοκρασία πρέπει να είναι μικρότερη από το σημείο βρασμού της αλκοόλης, προκειμένου να διασφαλιστεί ότι η αλκοόλη δεν θα διαρρεύσει μέσω εξάτμισης. Ως εκ τούτου, προτιμώνται θερμοκρασίες χαμηλότερες των 64,7 °C (σημείο βρασμού μεθανόλης). Η βέλτιστη θερμοκρασία για την αντίδραση της μετεστεροποίησης κυμαίνεται από 50 °C έως 60 °C, ανάλογα με τον τύπο του καταλύτη και του ελαίου που χρησιμοποιείται. Γενικά, έχοντας ως γνώμονα της μείωση της καταναλισκόμενης ενέργειας, καλό θα ήταν να εφαρμόζονται όσο το δυνατόν χαμηλότερες θερμοκρασίες. ^[117, 118]

2.5.2. Ανάδευση

Η ένταση της ανάδευσης φαίνεται να έχει ιδιαίτερη σημασία για την αντίδραση της μετεστεροποίησης. Η μεταφορά μάζας των τριγλυκεριδίων από την φάση του ελαίου προς τη διεπιφάνεια μεθανόλης-ελαίου αποτελεί κρίσιμο βήμα που δύναται να περιορίσει τον ρυθμό της αντίδρασης, μιας και το μίγμα είναι ετερογενές, αποτελούμενο από δύο μη αναμίξιμες φάσεις. Η ανεπαρκής μεταφορά μάζας μεταξύ των δύο φάσεων, αρχικά, έχει ως αποτέλεσμα χαμηλό ρυθμό αντίδρασης, καθώς η αντίδραση ελέγχεται από τη μεταφορά μάζας (διάχυση).

Εκτός αυτού, η μικρή διαλυτότητα της μεθανόλης στο φυτικό έλαιο μπορεί να επηρεάσει περαιτέρω τον ρυθμό της αντίδρασης κατά τη διάρκεια του πρώιμου σταδίου. ^[119]

Με τον σχηματισμό των πρώτων μεθυλεστέρων, οι οποίοι δρουν ως αμοιβαίοι διαλύτες για τα αντιδρώντα, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μίας φάσης, η ταχύτητα της αντίδρασης καθίσταται ικανοποιητική. ^[11] Από τη διεξαγωγή πολλών μελετών έχει παρατηρηθεί ότι για ταχύτητα ανάδευσης ίση με 400 rpm επιτυγχάνεται υψηλότερη μετατροπή του τελικού προϊόντος. Μεγαλύτερες ταχύτητες περιστροφής προσθέτουν μεγαλύτερο ποσοστό οξυγόνου στο αντιδρών μίγμα, με αποτέλεσμα την εμφάνιση σαπώνων, ενώ χαμηλότερες ταχύτητες περιστροφής οδηγούν σε φτωχό σχηματισμό προϊόντος. ^[117] Επομένως, είναι πολύ σημαντικό να βρεθεί ο κατάλληλος ρυθμός ανάμιξης της αντίδρασης.

2.5.3. Χρόνος

Ο χρόνος της αντίδρασης αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την απόδοση. Ο ρυθμός μετατροπής των εστέρων λιπαρών οξέων αυξάνεται με την εξέλιξη της αντίδρασης. Πιο συγκεκριμένα, στην αρχή η αντίδραση είναι αργή λόγω της διασποράς της αλκοόλης στο έλαιο, ενώ έπειτα εξελίσσεται ταχύτατα. Για βασική μετεστεροποίηση συνήθως η διάρκεια της αντίδρασης κυμαίνεται μεταξύ 30-90 λεπτών, ενώ για την όξινη απαιτείται μεγαλύτερη διάρκεια. Ωστόσο, δεν υπάρχει συγκεκριμένο πρότυπο, αφού ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Γενικότερα, η απόδοση φτάνει στο μέγιστο σε συγκεκριμένο χρόνο και στη συνέχεια παραμένει σχετικά σταθερή. Η υπέρβαση του ιδανικού χρόνου αντίδρασης προκαλεί μείωση της απόδοσης, εξαιτίας της αμφίδρομης αντίδρασης της αλκοόλυσης, με αποτέλεσμα την απώλεια προϊόντος και τον σχηματισμό σαπώνων από τα λιπαρά οξέα. ^[111, 120]

2.6. Καθαρισμός βιοντήζελ

Μετά την περάτωση της αντίδρασης της μετεστεροποίησης το παραχθέν μίγμα περιέχει μονο-, δι- και τριγλυκερίδια που δεν αντέδρασαν, μεθανόλη, καταλύτη και γλυκερίνη. Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει την ανάκτηση της μεθανόλης, με χρήση αποστακτικής στήλης που λειτουργεί υπό κενό. Στο ρεύμα της κορυφής απομακρύνεται καθαρή μεθανόλη και στο ρεύμα του πυθμένα της στήλης εξέρχονται τα εναπομείναντα συστατικά, η μεθανόλη που δεν απομακρύνθηκε, οι μεθυλεστέρες, η γλυκερίνη και ο καταλύτης. Το μίγμα αυτό συνεχίζει για περαιτέρω διαχωρισμούς. ^[11]



Εικόνα 28: Διαχωρισμός FAME από έλαιο καρύδας – γλυκερίνης.

Τα δύο βασικά προϊόντα της μετεστεροποίησης είναι η γλυκερίνη και οι μεθυλεστέρες, τα οποία συνυπάρχουν με την περίσσεια μεθανόλης που έχει ήδη χρησιμοποιηθεί και τον καταλύτη. Σκοπός αποτελεί ο διαχωρισμός των μεθυλεστέρων (FAME), που αποτελεί το κύριο προϊόν, ο οποίος λαμβάνει, συνήθως, χώρα με βάση την βαρύτητα. Λόγω της διαφοράς των πυκνοτήτων τους, διαχωρίζονται, αν αφεθούν σε ηρεμία σχηματίζοντας δύο στρώματα. Στην ανώτερη συγκεντρώνονται οι μεθυλεστέρες και στην κατώτερη η γλυκερίνη. ^[11, 24]

Ωστόσο, θεωρείται ότι με την εν λόγω μέθοδο δεν επιτυγχάνεται πλήρης διαχωρισμός και κατ' επέκταση μεγάλη καθαρότητα του προϊόντος. Έτσι, σε ορισμένα συστήματα επιλέγεται η λύση της στήλης έκπλυσης με νερό, κατά την οποία οι μεθυλεστέρες παρασύρονται με μικρή ποσότητα μη μετεστεροποιημένου ελαίου, μεθανόλης και νερού, αφήνοντας στον πυθμένα την εναπομείνουσα γλυκερίνη με ποσότητες

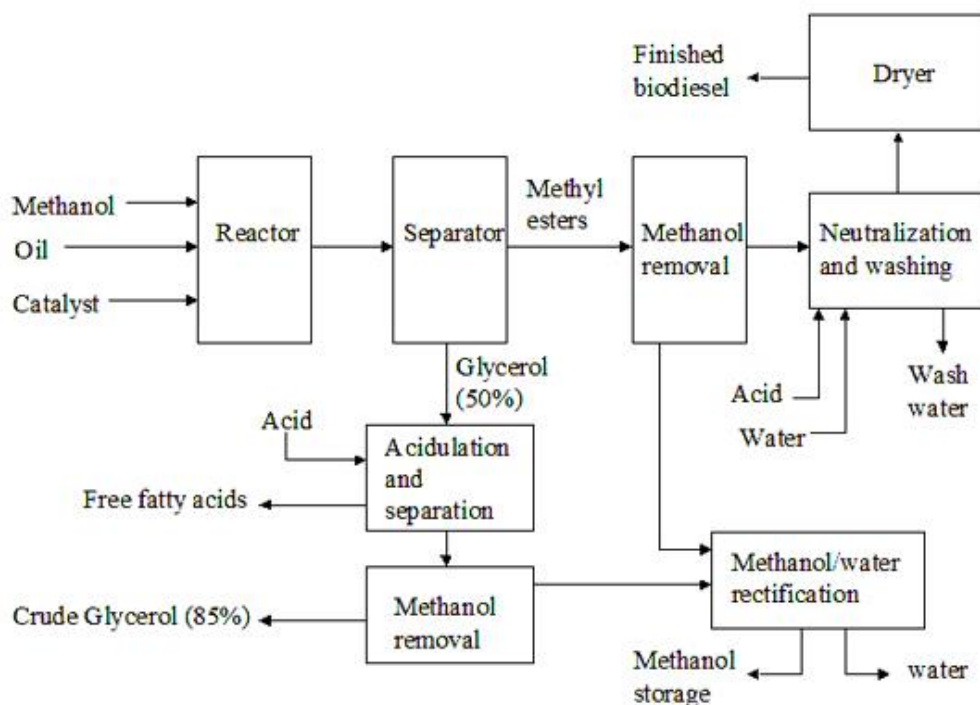
καταλύτη, μεθανόλης και νερού. Το ρεύμα του προϊόντος οδηγείται σε αποστακτική στήλη για καθαρισμό και το ρεύμα της γλυκερίνης σε αντιδραστήρα για εξουδετέρωση του καταλύτη. ^[24]

Εργαστηριακά, ο διαχωρισμός των μεθυλεστέρων από τη γλυκερίνη πραγματοποιείται με τη μέθοδο της βαρύτητας. Ο εξευγενισμός των μεθυλεστέρων, που ακολουθεί, γίνεται απλά με έκπλυση με νερό για την απομάκρυνση εναπομείναντος καταλύτη, σαπώνων, υπολειμμάτων γλυκερίνης και μεθανόλης ή άλλων υδατοδιαλυτών συστατικών. Εάν η πρώτη ύλη είναι υψηλής καθαρότητας, το στάδιο αυτό δύναται να παραληφθεί. ^[11, 24]

Το ρεύμα γλυκερίνης, μεθανόλης, νερού και καταλύτη που προκύπτει από την έκπλυση οδηγείται σε αντιδραστήρα για την εξουδετέρωση του καταλύτη. Αυτό γίνεται με την προσθήκη διαλύματος κιτρικού οξέος, καθώς ο καταλύτης είναι συνήθως αλκαλικός. Επιπλέον, η χρήση όξινων διαλυμάτων συμβάλει στην δέσμευση των σαπώνων και τον διαχωρισμό γλυκερίνης που τυχόν έχει μείνει στο μίγμα. ^[11, 121, 122]

Μετά την απομάκρυνση του καταλύτη, το ρεύμα περιέχει 80-88% γλυκερίνη. Δύναται να επεξεργαστεί περαιτέρω, προκειμένου να απομακρυνθούν η μεθανόλη και το νερό και να ανακτηθεί γλυκερίνη μεγαλύτερης καθαρότητας. ^[11, 24]

Αν οι ποσότητες της μεθανόλης και του νερού που απομακρύνονται από τον καθαρισμό των μεθυλεστέρων και της γλυκερίνης είναι μικρές, τότε αντιμετωπίζονται ως λύματα και καθαρίζονται σύμφωνα με την νομοθεσία. Αν οι ποσότητες είναι σημαντικές, τότε επαναχρησιμοποιούνται σε κάποιο σημείο της προαναφερόμενης διαδικασίας, όπως η έκπλυση με νερό. ^[24]

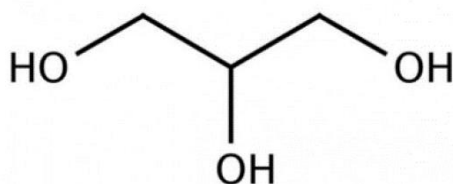


Διάγραμμα 16: Διάγραμμα ροής διαδικασίας παραγωγής βιοηθάνης. ^[13, 123]

2.7. Γλυκερόλη

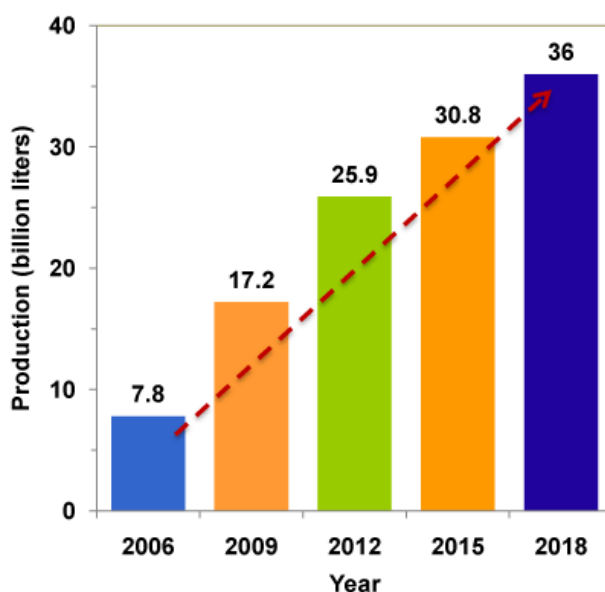
Η γλυκερόλη ή γλυκερίνη είναι τρισθενής αλκοόλη με χημικό τύπο $C_3H_5(OH)_3$ και χημική δομή που φαίνεται στην Εικόνα 29. Αποτελεί παχύρευστο και διαφανές υγρό σε συνθήκες περιβάλλοντος. Εξαιτίας της πολικότητάς της, είναι διαλυτή σε πολικούς διαλύτες, όπως το νερό, και αδιάλυτα σε μη πολικά μέσα, όπως οι υδρογονάνθρακες. Ακόμη, είναι υγροσκοπική,

δηλαδή απορροφά νερό από το περιβάλλον και παραμένει υγρή σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου τήξης της (18 °C).^[124]



Εικόνα 29: Χημική δομή γλυκερόλης.^[125]

Η ακατέργαστη γλυκερόλη είναι το κύριο παραπροϊόν διαφόρων διεργασιών κατεργασίας της βιομάζας. Κατά την παραγωγή βιοντήζελ, αποτελεί περίπου το 10% w/w των συνολικών προϊόντων, σύμφωνα με την στοιχειομετρία της αντίδρασης μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων.^[124] Στο Διάγραμμα 17 παρουσιάζεται η παγκόσμια παραγωγή ακατέργαστης γλυκερόλης, η οποία βαίνει αυξανόμενη με τον χρόνο. Επομένως, γίνεται εύκολα αντιληπτή η σημασία της γλυκερόλης στη βιωσιμότητα της βιομηχανίας.



Διάγραμμα 17: Παγκόσμια παραγωγή ακατέργαστης γλυκερίνης.^[126]

Ωστόσο, το παραπροϊόν του βιοντήζελ δεν είναι καθαρή γλυκερόλη, αλλά ένα μίγμα γλυκερόλης (40-70%), νερού, μεθανόλης και διαλυμένων αλάτων.^[127] Γι' αυτό η γλυκερόλη ταξινομείται σε ακατέργαστη με καθαρότητα 60-80% και καθαρή ή εξευγενισμένη με καθαρότητα 99,1-99,8%. Ο καθαρισμός της ακατέργαστης γλυκερόλης περιλαμβάνει τρία στάδια. Αρχικά, εξουδετερώνονται τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και ο διαλυμένος καταλύτης. Έπειτα, ανακτάται η περίσσεια της μεθανόλης με απόσταξη και επιστρέφει στη διαδικασία παραγωγής και τέλος, πραγματοποιείται καθαρισμός μέσω απόσταξης υπό κενό.^[128]

Οι χρήσεις της γλυκερόλης περιλαμβάνουν τα σαπούνια, καλλυντικά, προϊόντα προσωπικής φροντίδας, φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα διατροφής. Πιο συγκεκριμένα, στα τρόφιμα και στα ποτά ενεργεί ως υγροσκοπικό, γλυκαντικό και συντηρητικό, ενώ στα φάρμακα ως διαλύτης ή υγραντικό συστατικό. Ακόμη, λειτουργεί ως υποκατάστατο της ζάχαρης σε διαβητικούς και ως συμπλήρωμα στις ζωοτροφές. Τέλος, η πιο ελπιδοφόρα εφαρμογή της γλυκερόλης, ως μια φτηνή και ανανεώσιμη πρώτη ύλη, είναι η βιομηχανική χημική επεξεργασία της για την παραγωγή πολυμερών και ειδικών χημικών ουσιών προστιθέμενης αξίας.^[129]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

3.1. Πρώτες ύλες

Σκοπός της διπλωματικής αποτελεί ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των δειγμάτων βιοντήζελ και μιγμάτων που προκύπτουν από αυτά σε γλυκερίνη και γλυκερίδια με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας. Προκειμένου να υπάρχει ομοιομορφία στην παραγωγή τους, παρασκευάστηκαν όλα μέσω μετεστεροποίησης κάτω από τις ίδιες συνθήκες, οι οποίες προκύπτουν ως βέλτιστες από τη βιβλιογραφία.^[130] Ακόμη, χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος εργαστηριακός εξοπλισμός και τα ίδια αντιδραστήρια (αλκοόλη και καταλύτης). Τέλος, αναφέρεται πως η διαδικασία διαχωρισμού του βιοντήζελ από τα παραπροϊόντα της αντίδρασης πραγματοποιήθηκε με την ίδια ακριβώς διαδικασία.

3.1.1. Έλαια

Τα φυτικά έλαια που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη ήταν όλα εξευγενισμένα, προκειμένου να μπορεί να εφαρμοστεί αλκαλική μετεστεροποίηση. Αυτό σημαίνει πως ήταν άνυδρα (υγρασία <0,06% w/w) και με περιεκτικότητα ελεύθερων λιπαρών οξέων μικρότερη των 0,5% w/w. Εξάιρεση αποτελεί το έλαιο jatropha, το οποίο δεν ήταν εξευγενισμένο. Επομένως, προκειμένου να μετεστεροποιηθεί αλκαλικά, σύμφωνα με το Διάγραμμα 14, προηγήθηκε ο εξευγενισμός του με όξινη εστεροποίηση. Χρησιμοποιήθηκαν 12 διαφορετικά έλαια για την παραγωγή 12 δειγμάτων βιοντήζελ και 10 μιγμάτων βιοντήζελ. Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν από κάθε έλαιο φαίνονται στον Πίνακα 6.

3.1.2. Αλκοόλη

Η αλκοόλη που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί για την μετεστεροποίηση των ελαίων είναι η μεθανόλη. Η μεθανόλη, όπως προαναφέρθηκε, είναι η πιο συνηθισμένη επιλογή, μιας και είναι η πιο φθηνή και παράλληλα εξαιρετικά δραστική. Η βέλτιστη αναλογία χρήσης για αλκαλική μετεστεροποίηση είναι 6 mol μεθανόλης / 1 mol ελαίου. Θεωρώντας μέσο μοριακό βάρος των τριγλυκεριδίων του ελαίου 600-900 g/mol και έχοντας ως δεδομένο το μοριακό βάρος της μεθανόλης ίσο με 32,042 g/mol, υπολογίζεται μέσω της Εξίσωσης 1 η μαζική αναλογία μεθανόλης/ελαίου. Έτσι, για να ληφθεί υπόψη ακόμα και το έλαιο με το μικρότερο μοριακό βάρος, προκύπτει η αναλογία: $m_{CH_3OH} = 32\% \cdot m_{oil}$. Η ποσότητα της μεθανόλης που προστέθηκε σε κάθε έλαιο φαίνεται στον Πίνακα 6.

$$\frac{n_{CH_3OH}}{n_{oil}} = \frac{6}{1} \rightarrow m_{CH_3OH} = 6 \cdot \frac{m_{oil}}{Mr_{oil}} \cdot Mr_{CH_3OH} \quad (1)$$

3.1.3. Καταλύτης

Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε, στα πλαίσια της βασικής μετεστεροποίησης, ήταν το μεθοξείδιο του νατρίου (CH_3ONa). Αποτελεί έναν πολύ δραστικό καταλύτη, ο οποίος, όπως προαναφέρθηκε, επιτυγχάνει υψηλές αποδόσεις, πολύ γρήγορα, με χρήση μικρής ποσότητας. Είναι κατάλληλος για εφαρμογή στην εν λόγω αντίδραση, μιας και καλύπτεται η απαίτηση απουσίας ύδατος. Οι συνήθεις μοριακές αναλογίες που προστίθενται για βέλτιστα αποτελέσματα κυμαίνονται μεταξύ 0,5 και 0,6%, ανάλογα με την πρώτη ύλη. Πιο συγκεκριμένα, για τα ηλιέλαιο, σογιέλαιο, αραβοσιτέλαιο, βαμβακέλαιο και λινέλαιο χρησιμοποιείται 0,5%, ενώ για τα φοινικέλαιο, κραμβέλαιο, σησαμέλαιο, πυρηνέλαιο, φοινικοπυρηνέλαιο, έλαιο καρύδας και έλαιο jatropha χρησιμοποιείται 0,6%. Στην αντίδραση, γίνεται χρήση διαλύματος μεθοξειδίου του νατρίου περιεκτικότητας 30% σε μεθανόλη. Επομένως, οι αναλογίες που αναφέρονταν στον καθαρό καταλύτη μεταφράζονται σε 1,667-2%

στο διάλυμα του καταλύτη. Η μάζα του διαλύματος του μεθοξειδίου του νατρίου που προστέθηκε σε κάθε έλαιο φαίνεται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6: Ποσότητες πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για την αλκαλική μετεστεροποίηση.

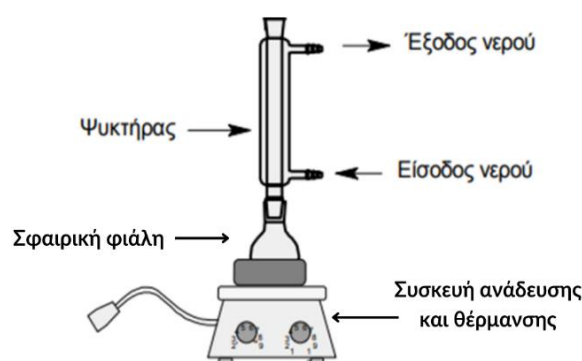
A/A	Έλαιο	Μάζα ελαίου (g)	Μάζα μεθανόλης (g)	Μάζα καταλύτη (g)
1	Κραμβέλαιο	230,00	70,60	4,63
2	Φοινικέλαιο	200,31	55,20	3,64
3	Σογιέλαιο	230,16	73,66	3,85
4	Ηλιέλαιο	200,10	63,12	3,37
5	Πυρηνέλαιο	230,00	71,52	4,64
6	Αραβοσιτέλαιο	200,80	63,88	3,44
7	Σησαμέλαιο	204,09	64,50	4,08
8	Βαμβακέλαιο	201,55	64,49	3,36
9	Φοινικοπυρηνέλαιο	145,61	45,60	3,14
10	Έλαιο καρύδας	201,39	64,46	5,27
11	Λινέλαιο	120,94	38,71	2,16
12	Jatropha	148,87	47,64	3,07



Εικόνα 30: Πειραματική διάταξη μετεστεροποίησης.

Προκειμένου να λάβει χώρα αλκαλική μετεστεροποίηση, πρέπει τα σκεύη να είναι άνυδρα, ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία σαπώνων. Πρακτικά, η απουσία υγρασίας επιτεύχθηκε με τη χρήση ακετόνης, μετά τον καθαρισμό όλων των σκευών, και την παραμονή τους σε φούρνο (105 °C) για 15-20 λεπτά.

Εικόνα 31: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης μετεστεροποίησης.



3.3. Πειραματική διεργασία μετεστεροποίησης

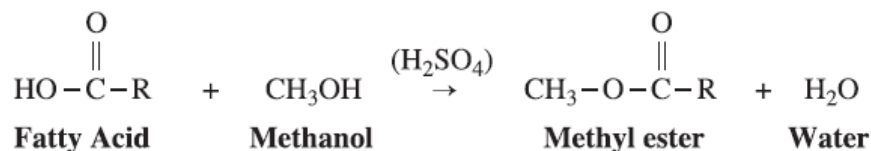
Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν ίδια για όλα τα εξευγενισμένα έλαια. Το έλαιο jatropha, εξαιτίας της υψηλής οξύτητάς του δεν ήταν εφικτό να προβεί σε παραγωγή βιοντήζελ απευθείας μέσω αλκαλικής μετεστεροποίησης. Η διαφορά στην παραγωγική διαδικασία του βιοντήζελ από jatropha έγκειται στον εξευγενισμό του ελαίου μέσω όξινης εστεροποίησης προτού αποτελέσει τροφοδοσία της αλκαλικής μετεστεροποίησης.

3.3.1. Εξευγενισμένα έλαια

1. Συνδέεται η διάταξη του ψυκτήρα με τους σωλήνες παροχής νερού και με το άνοιγμα της βρύσης ελέγχεται τυχόν διαρροή νερού.
2. Ενεργοποιείται η πλάκα θέρμανσης, ώστε να προθερμανθεί στους 40-50 °C.
3. Τοποθετείται η σφαιρική φιάλη σε ζυγό και καταγράφεται το απόβαρο. Έπειτα, μηδενίζεται ο ζυγός και ζυγίζεται με ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων η επιθυμητή προς μετεστεροποίηση ποσότητα του ελαίου. Έπειτα εισάγεται ο μαγνητικός αναδευτήρας και η φιάλη τοποθετείται στην πλάκα θέρμανσης και ανάδευσης για προθέρμανση.
4. Σε ένα ποτήρι ζέσεως προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα μεθανόλης και διαλύματος καταλύτη, δηλαδή 32% και (1,667-2)% του βάρους του ελαίου αντίστοιχα. Το ποτήρι ζέσεως τοποθετείται και αυτό στην πλάκα θέρμανσης και ανάδευσης, αφού καταχωρηθεί ο μαγνητικός αναδευτήρας στο εσωτερικό του, προκειμένου να προθερμανθεί.
5. Το περιεχόμενο του ποτηριού ζέσεως αποχύνεται στην σφαιρική φιάλη. Στο στόμιο της φιάλης εφαρμόζεται ο ψυκτήρας. Η θερμοκρασία στη συσκευή ρυθμίζεται στους 60 °C και η ανάδευση στα 400 rpm. Μόλις επιτευχθεί η θερμοκρασία αυτή ξεκινά η χρονομέτρηση της αντίδρασης.
6. Το σύστημα φιάλη και ψυκτήρας καλύπτεται περιμετρικά με αλουμινόχαρτο, ώστε να περιοριστούν οι απώλειες θερμότητας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.
7. Η αντίδραση αφήνεται να εξελιχθεί για 1 ώρα.
8. Μετά το πέρας της 1 ώρας, απενεργοποιείται η θέρμανση, απομακρύνεται το αλουμινόχαρτο και αφήνεται η ανάδευση για περίπου 15 λεπτά.
9. Αφού το μίγμα κρυώσει απομακρύνεται ο μαγνητικός αναδευτήρας και η διάταξη αποσυνδέεται. Παρατηρείται εάν έχουν σχηματιστεί δύο φάσεις μέσα στη φιάλη, γεγονός που αποτελεί μία ποιοτική ένδειξη ότι η αντίδραση έχει πραγματοποιηθεί.

3.3.2. Μη εξευγενισμένα έλαια

Η όξινη εστεροποίηση αποτελεί μία τυπική μέθοδο προ επεξεργασίας των ελαίων που περιέχουν σημαντικές ποσότητες νερού και ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA). Μέσω της εστεροποίησης επιτυγχάνεται η εξουδετέρωση των FFA σε ποσοστό μικρότερο του 1%, ώστε να αποφευχθεί η ανεπιθύμητη αντίδραση σαπωνοποίησης κατά το βασικό στάδιο μετεστεροποίησης. Η μετατροπή ελεύθερων λιπαρών οξέων σε μεθυλεστέρες επιτυγχάνεται με την παρουσία οξέων κατά Bronsted, όπως το θειικό οξύ, ως καταλύτη.



Εικόνα 32: Όξινη εστεροποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων. [13]

Για τον υπολογισμό των ποσοτήτων που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν εφαρμόζονται οι ακόλουθες σχέσεις.

- Η περιεκτικότητα του ελαίου σε ελεύθερα λιπαρά οξέα προκύπτει από τον αριθμό οξύτητας (Acid Value) του ελαίου ως εξής: $AV = 2 \cdot \%FFA$.
- Η μοριακή αναλογία μεθανόλης/ελαίου επιλέγεται ίση με 60/1, καθώς η περίσσεια της μεθανόλης είναι απαραίτητη για την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Η απαιτούμενη μάζα της μεθανόλης υπολογίζεται από την σχέση: $m_{\text{CH}_3\text{OH}} = 60 \cdot \frac{m_{\text{FFA}}}{Mr_{\text{FFA}}} \cdot Mr_{\text{CH}_3\text{OH}}$.
- Η μάζα των ελεύθερων λιπαρών οξέων προκύπτει από τη σχέση: $m_{\text{FFA}} = \%FFA \cdot m_{\text{oil}}$.

- Το μοριακό βάρος των ελεύθερων λιπαρών οξέων θεωρείται ίσο με αυτό του ελαϊκού οξέος, καθώς υπερτερεί στο έλαιο jatropha, και ισούται με 280,47 g/mol. Το μοριακό βάρος της μεθανόλης ισούται με 32,042 g/mol.
- Ο όξινος καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι το θειικό οξύ σε αναλογία 25% w/w.

Πίνακας 7: Μετρήσεις για την όξινη εστεροποίηση του ελαίου jatropha.

Ιδιότητα	Τιμή
AV [mg KOH/g δείγματος]	29,43
%FFA	14,72
m_{oil} [g]	196,96
m_{FFA} [g]	28,98
m_{CH_3OH} [g]	198,66
$m_{H_2SO_4}$ [g]	7,25

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται για την όξινη εστεροποίηση του ελαίου jatropha είναι ίδια με την αλκαλική μετεστεροποίηση που περιεγράφηκε στα βήματα 1-9. Οι διαφορές έγκεινται στη χρήση θειικού οξέος ως καταλύτη, στον τρόπο υπολογισμού των απαιτούμενων ποσοτήτων αντιδρώντων και καταλύτη, οι οποίες αναφέρονται στον Πίνακα 7, στην υψηλότερη ένταση ανάδευσης (500-600rpm) και στην διάρκεια της αντίδρασης, η οποία είναι 1,5 ώρα.

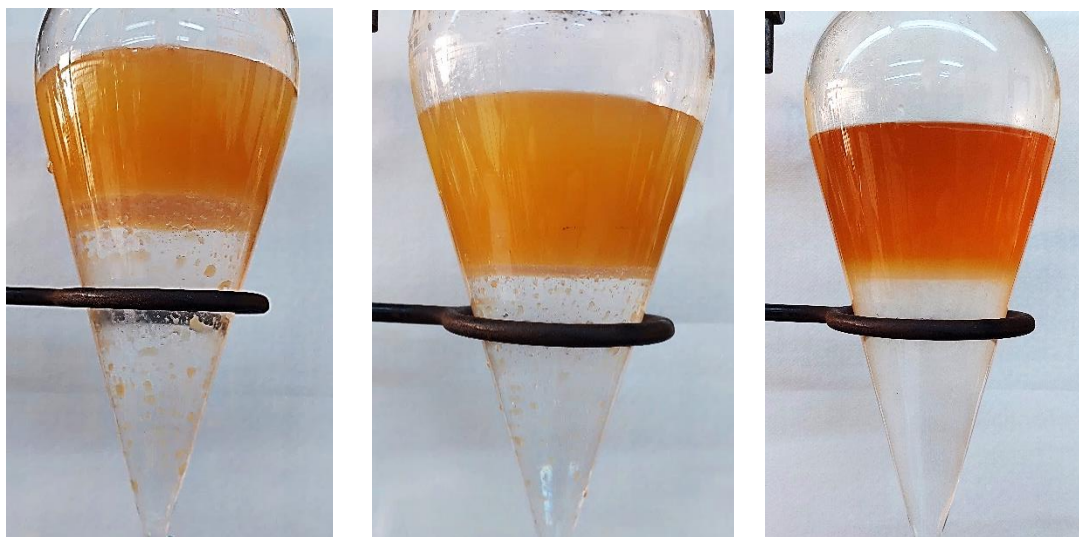
Μετά την ολοκλήρωση της όξινης εστεροποίησης στόχος είναι η απομάκρυνση των προσμίξεων. Η Εικόνα 33 αποτελεί αποτύπωση της μορφής του μίγματος, στην οποία καθίστανται εμφανείς οι 2 σχηματιζόμενες φάσεις. Το περιεχόμενο της σφαιρικής φιάλης μεταγγίζεται σε διαχωριστική χοάνη όπου και αφήνεται σε ηρεμία για 24-48 ώρες προκειμένου να διαχωριστεί πλήρως.



Εικόνα 33: Αποτέλεσμα όξινης εστεροποίησης ελαίου jatropha

Η υπερκείμενη και ανεπιθύμητη φάση είναι η υδατική στην οποία περιλαμβάνονται η μεθανόλη, ο καταλύτης και το παραγόμενο νερό, ενώ το έλαιο, λόγω μεγαλύτερης πυκνότητας, παραμένει στο κάτω στρώμα. Η επιθυμητή φάση συλλέγεται μέσω ειδικής βαλβίδας, που βρίσκεται στη βάση της χοάνης.

Αφού καθαριστεί η χοάνη, το προεπεξεργασμένο έλαιο επανατοποθετείται σε αυτήν, προκειμένου να επιτευχθεί μεγαλύτερη καθαρότητα μέσω πλύσεων με απεσταγμένο νερό. Τις πλύσεις με νερό ακολουθούν οι πλύσεις με διάλυμα ανθρακικού καλίου. Το διάλυμα προκύπτει από την αραιώση 0,5 g άνυδρου ανθρακικού καλίου σε 400 mL απεσταγμένο νερό. Το αραιό διάλυμα ασθενούς βάσης είναι απαραίτητο για την εξουδετέρωση καταλοίπων του όξινου καταλύτη, αποτέλεσμα της οποίας είναι ο σχηματισμός ευδιάλυτου στο νερό άλατος. Πραγματοποιούνται δύο πλύσεις με το προαναφερόμενο διάλυμα και συνεχίζονται οι πλύσεις με απεσταγμένο νερό, έως ότου η διεπιφάνεια των δύο φάσεων είναι ευκρινής και η υδατική φάση φαίνεται καθαρή. Η διαδικασία καθαρισμού αποτυπώνεται στην Εικόνα 34.

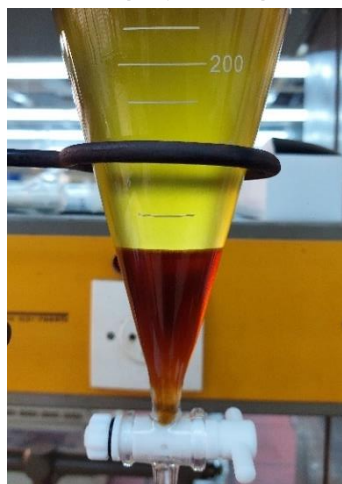


Εικόνα 34: Διαδικασία καθαρισμού της υδατικής φάσης μετά από όξινη εστεροποίηση ελαίου *jatropha*.

Κατά την αντίδραση της όξινης εστεροποίησης των τριγλυκεριδίων του ελαίου, εκτός από την παραγωγή μεθυλεστέρων, παράγεται και νερό. Πριν την βασική μετεστεροποίηση απαιτείται η απομάκρυνση της υπάρχουσας υγρασίας αλλά και οποιασδήποτε άλλης πρόσμιξης έχει απομείνει στο προ επεξεργασμένο έλαιο. Το μίγμα τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη, η οποία προσαρμόζεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator), που λειτουργεί υπό κενό. Η θερμοκρασία του παραφινέλαιου στο λουτρό ρυθμίζεται στους 75-80°C και αφήνεται για 30-40 λεπτά.

Με την απομάκρυνση των προσμίξεων το έλαιο θεωρείται εξευγενισμένο και ακολουθεί η αλκαλική μετεστεροποίηση του. Μία ένδειξη για την επιτυχία του εξευγενισμού αποτελεί η μέτρηση του αριθμού οξύτητας του ελαίου, ο οποίος πρέπει να είναι μικρότερος από 1.

3.4. Πειραματική διαδικασία διαχωρισμού προϊόντος



Εικόνα 35: Προϊόν μετεστεροποίησης πυρηνέλαιου σε διαχωριστική χοάνη.

3.4.1. Απομάκρυνση γλυκερίνης

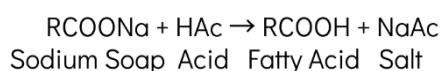
Το περιεχόμενο της σφαιρικής φιάλης μεταγγίζεται σε μία καθαρή και στεγνή διαχωριστική χοάνη των 500 mL. Η χοάνη πωματίζεται και κάτω από αυτήν τοποθετείται μία κωνική φιάλη, ώστε να συλλεχθούν τυχόν διαρροές. Το περιεχόμενο της χοάνης αφήνεται σε ηρεμία για 12-24 ώρες. Σχηματίζονται δύο φάσεις, εκ των οποίων η κάτω είναι η γλυκερινική, η οποία και απομακρύνεται.

Λόγω της χαμηλής διαλυτότητας της γλυκερόλης στους εστέρες, ο διαχωρισμός αυτός γίνεται γρήγορα. Η περίσσεια μεθανόλης τείνει να δρα ως επιβραδυντής και μπορεί να επιβραδύνει το διαχωρισμό. Για την βελτίωση του διαχωρισμού της γλυκερόλης δύναται να πραγματοποιηθούν εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό. ^[13]

3.4.2. Καθαρισμός με διάλυμα κιτρικού οξέος

Μετά το διαχωρισμό από τη γλυκερόλη, οι μεθυλεστέρες εισέρχονται σε στάδιο εξουδετέρωσης. Πιο συγκεκριμένα, προστίθενται στη χοάνη 3 mL διαλύματος κιτρικού οξέος περιεκτικότητας 10% σε μεθανόλη. Το μίγμα αφού αναδευτεί και εκτονωθεί αφήνεται να ηρεμήσει για 24 ώρες. Παρατηρείται η δημιουργία ενός διάφανου στρώματος στο κάτω μέρος της χοάνης, το οποίο και αποχύνεται.

Η προσθήκη οξέος στο βιοντήζελ έχει στόχο να εξουδετερώσει τον καταλύτη και διασπάσει τυχόν σάπωνες, που ίσως να έχουν σχηματιστεί κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Η αντίδραση των σαπώνων με το οξύ οδηγεί στον σχηματισμό υδατοδιαλυτών αλάτων και ελεύθερων λιπαρών οξέων.



Την προσθήκη οξέος μπορεί να ακολουθήσουν οι πλύσεις με νερό. Το στάδιο αυτό αποσκοπεί στην απομάκρυνση τυχόν εναπομείναντος καταλύτη, σαπώνων, αλάτων, μεθανόλης ή ελεύθερης γλυκερίνης. Η εξουδετέρωση πραγματοποιείται πριν την πλύση, καθώς μειώνει το απαιτούμενο νερό και ελαχιστοποιεί την πιθανότητα σχηματισμού γαλακτωμάτων κατά την προσθήκη του νερού στο βιοντήζελ. Ωστόσο, δύναται να παραληφθεί αν η πρώτη ύλη είναι υψηλής καθαρότητας.

3.4.3. Περιστροφικός εξατμιστήρας

Για την απομάκρυνση κυρίως της μεθανόλης, αλλά και τυχόν εναπομείναντος νερού απαιτείται απόσταξη υπό κενό. Η φάση των μεθυλεστέρων τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη, η οποία προσαρμόζεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα. Δημιουργείται κενό με την χρήση αντλίας και το δείγμα θερμαίνεται με τη βύθισή του σε λουτρό που περιέχει παραφινέλαιο. Η θερμοκρασία στο λουτρό ρυθμίζεται στους 45-60 °C και η ταχύτητα περιστροφής στα 100 rpm. Η σφαιρική φιάλη αφαιρείται κάθε 20 min και ζυγίζεται. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι το βάρος της φιάλης με το δείγμα να παραμείνει σταθερό.



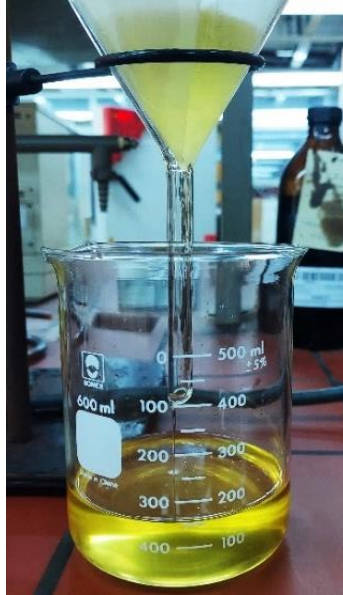
Εικόνα 36: Διάφανες στρώμα από τον καθαρισμό βιοντήζελ από κραμβέλαιο με κιτρικό οξύ.



Εικόνα 37: Διάταξη περιστροφικού εξατμιστήρα υπό κενό.

3.4.4. Διήθηση

Τέλος, το βιοντήζελ περνάει από διήθηση, προκειμένου να συγκρατηθούν τυχόν υπολείμματα. Η διήθηση πραγματοποιείται με ένα γυάλινο χωνί στο οποίο εφαρμόζεται διηθητικό χαρτί. Με την ολοκλήρωση της διήθησης, το βιοντήζελ αποθηκεύεται σε γυάλινο δοχείο, το οποίο κλείνει ερμητικά, σε σκοτεινό και ξηρό περιβάλλον. Η εισροή υγρασίας πρέπει να αποφεύγεται, καθώς η παρουσία νερού στον πυθμένα ευνοεί την ανάπτυξη μικροοργανισμών στο βιοντήζελ. [21]



Εικόνα 38: Διήθηση βιοντήζελ από αραβοσιτέλαιο

3.5. Παρατηρήσεις



Εικόνα 39: Υγροποίηση φοινικέλαιου.

Η πλειονότητα των ελαίων που επεξεργάστηκαν βρισκόταν σε υγρή κατάσταση. Εξάιρεση αποτελούν τα φοινικέλαιο, έλαιο καρύδας και φοινικοπυρηνέλαιο, τα οποία είναι ημιστερεά σε θερμοκρασία δωματίου, εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε κορεσμένα λιπαρά οξέα. Ειδικότερα, για την παραγωγή του βιοντήζελ από φοινικοπυρηνέλαιο χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη το υγρό τμήμα που προκύπτει από την κλασμάτωση, γνωστό και ως “palm olein”.

Προκειμένου να αποτελέσουν κατάλληλη τροφοδοσία για την αντίδραση της μετεστεροποίησης, μεταφέρθηκε η επιθυμητή ποσότητά τους σε ποτήρι ζέσεως, το οποίο τοποθετήθηκε σε πλάκα θέρμανσης, στην οποία και παρέμεινε μέχρι να υγροποιηθεί ομογενώς.

Κατά την έναρξη της αντίδρασης της μετεστεροποίησης πραγματοποιείται προσθήκη του μίγματος της μεθανόλης με τον καταλύτη στο προθερμασμένο έλαιο. Η ανάμειξη αυτή προκαλεί τη δημιουργία μίας ανοιχτόχρωμης φάσης που μοιάζει με γαλάκτωμα. Με το πέρας της αντίδρασης σχηματίζεται γλυκερίνη, η οποία είναι σκουρόχρωμη, και αποδίδει στο αναδευόμενο μίγμα έναν πιο σκούρο τόνο.



Εικόνα 40: Μορφή αντιδρώντος μίγματος κατά την έναρξη της μετεστεροποίησης.

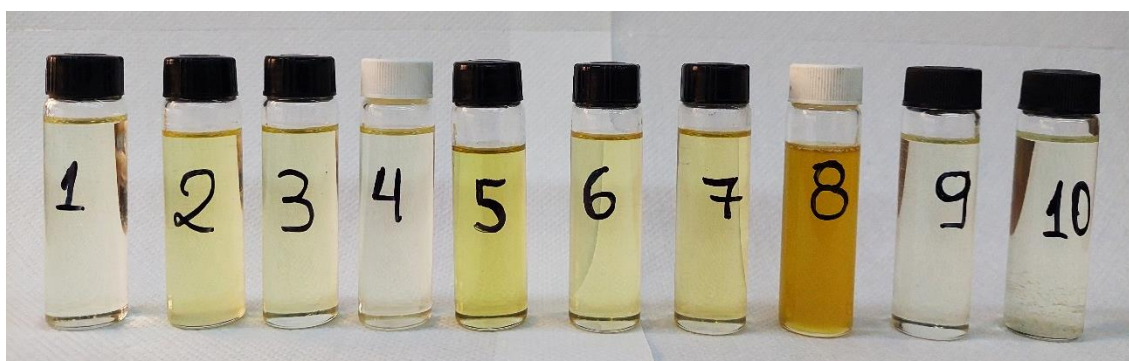
Κατά την διάρκεια της αντίδρασης, παρατηρούνται σταγονίδια στα τοιχώματα του ψυκτήρα και στο πάνω μέρος της σφαιρικής φιάλης. Αυτά οφείλονται στους παραγόμενους ατμούς από τον βρασμό της μεθανόλης, οι οποίοι υγροποιούνται και επαναρρέουν στην φιάλη. Έτσι επιτυγχάνεται η διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας και συγκέντρωσης του διαλύματος.

Το χρώμα του βιοντήζελ δεν είναι προκαθορισμένο, αλλά ανάλογο του ελαίου από το οποίο προήλθε. Πιο συγκεκριμένα, τα βιοντήζελ από έλαιο καρύδας και φοινικοπυρηνέλαιο είναι τα πιο ανοιχτόχρωμα και σχεδόν άχρωμα. Ακολουθούν αυτά που προέρχονται από το ηλιέλαιο και κραμβέλαιο. Έπειτα, σε μία μέση χρωματική διαβάθμιση βρίσκονται τα δείγματα βιοντήζελ από φοινικέλαιο, σογιέλαιο, σησαμέλαιο, αραβοσιτέλαιο και βαμβακέλαιο. Τέλος, πιο σκούρα απόχρωση κατέχει το προϊόν μετεστεροποίησης του πυρηνέλαιου, του ελαίου *jatropha* και του λινελαίου. Στις Εικόνες 42 - 43 παρουσιάζονται όλα τα δείγματα βιοντήζελ που παρασκευάστηκαν.

Όσον αφορά στον καθαρισμό του βιοντήζελ θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν πλύσεις με νερό για την επίτευξη μεγαλύτερης καθαρότητας και την ελαχιστοποίηση των προσμίξεων. Ωστόσο, όπως προαναφέρθηκε και στην αρχή του παρόντος κεφαλαίου, τηρήθηκε η διαδικασία που έχει ακολουθηθεί στην τελευταία διπλωματική εργασία με αντίστοιχο θέμα, ανάλυσης βιοντήζελ σε GC, ^[130] με σκοπό τα βιοντήζελ να έχουν παρασκευαστεί με όσο το δυνατόν παρόμοιο τρόπο και τα χρωματογραφήματα, αν χρειαστεί, να είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους.

3.6. Παρουσίαση αποτελεσμάτων

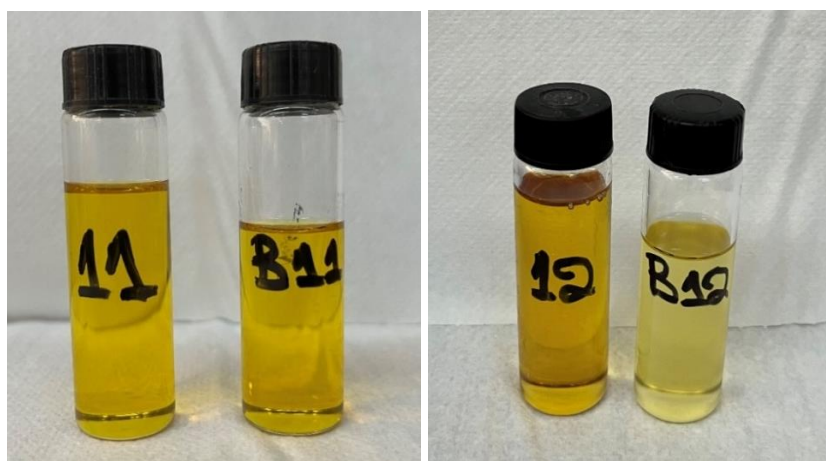
Τα δείγματα βιοντήζελ που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά παρουσιάζονται στις Εικόνες 42-43. Η αρίθμησή τους πραγματοποιείται βάση του Πίνακα 6. Τα vials στα οποία αναγράφονται οι αριθμοί 1-12 αφορούν τα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη για την αντίδραση της μετεστεροποίησης. Τα vials στα οποία υπάρχει η ετικέτα «BX», όπου X=1-12, περιέχουν τα βιοντήζελ που παρασκευάστηκαν από τα έλαια. Τα δείγματα βιοντήζελ φαίνεται να είναι διαυγή και όσον αφορά στην εμφάνισή τους να αντιστοιχούν με τα βιβλιογραφικά δεδομένα.



Εικόνα 41: Έλαια για παραγωγή βιοντήζελ με A/A: 1-10, όπως αναφέρεται στον Πίνακα 6.



Εικόνα 42: Εργαστηριακά παρασκευασμένα βιοντήζελ από έλαια, A/A: 1-10, όπως αναφέρεται στον Πίνακα 6.



Εικόνα 43: Εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ από λινέλαιο (11) και έλαιο *jatropha* (12), σε σύγκριση με τα έλαια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

Το βιοντήζελ είναι ένα καύσιμο που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και αυτούσιο στους κινητήρες ντήζελ. Ωστόσο, συνήθως, χρησιμοποιείται σε μίγματα με το πετρελαϊκό ντήζελ. Ο έλεγχος της ποιότητάς του γίνεται μέσω της μελέτης των ιδιοτήτων του. Οι ιδιότητές του βιοντήζελ μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε αυτές που είναι κοινές με το ντήζελ και σε αυτές που αφορούν αποκλειστικά το βιοντήζελ. ^[11]

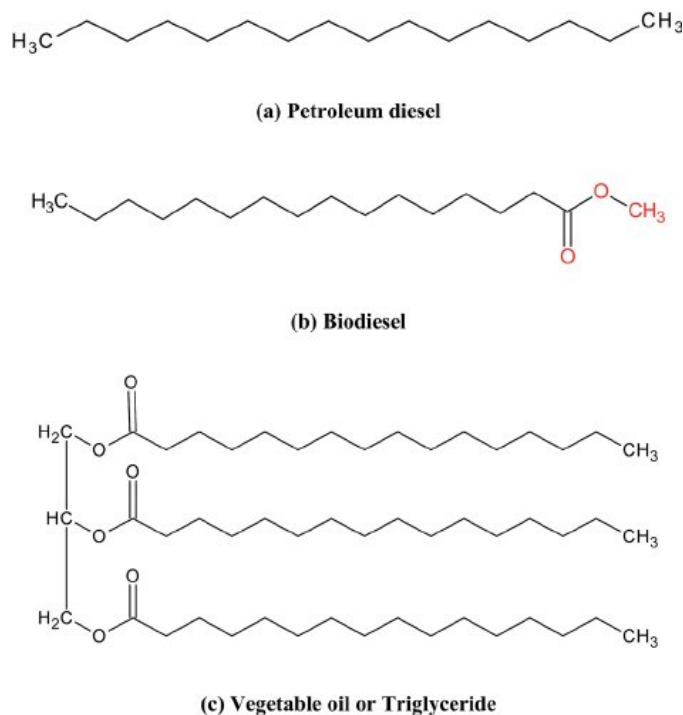
Στις πρώτες περιλαμβάνονται μία σειρά ιδιοτήτων, όπως η πυκνότητα, το ιξώδες, το σημείο ανάφλεξης, το νερό, ο αριθμός κετανίου, το ολικό θείο, το εξανθράκωμα, η λιπαντική ικανότητα, η θερμογόνος δύναμη, η πτητικότητα, η διάβρωση ελάσματος χαλκού και οι ιδιότητες ψυχρής ροής. ^[24]

Οι ιδιότητες που αφορούν αποκλειστικά το βιοντήζελ περιγράφουν τη χημική σύσταση και την καθαρότητα του βιοντήζελ και σχετίζονται με την φυτική του προέλευση. Σε αυτές ανήκουν ο αριθμός οξύτητας, ο αριθμός ιωδίου, η οξειδωτική σταθερότητα και η περιεκτικότητα σε εστέρες, μονο-, δι- και τριγλυκερίδια, ελεύθερη και δεσμευμένη γλυκερόλη, μεθανόλη, φώσφορο, ανόργανα συστατικά και αλκαλικά μέταλλα. ^[24]

4.1. Σύγκριση ιδιοτήτων βιοντήζελ και πετρελαϊκού ντήζελ

Το πετρελαϊκό ντήζελ παρασκευάζεται στο διυλιστήριο από την ανάμειξη των διαθέσιμων gasoil, τα οποία λαμβάνονται μέσω κλασματικής απόσταξης του αργού πετρελαίου. Αποτελείται από μόρια υδρογονανθράκων (8-21 ατόμων άνθρακα), δηλαδή στο μόριο του περιέχονται μόνο υδρογόνο και άνθρακας, χωρίς μόρια οξυγόνου. Από την άλλη πλευρά, το βιοντήζελ περιέχει μακριές ανθρακικές αλυσίδες με υδρογόνο και μία πρόσθετη λειτουργική

ομάδα εστέρα (-COOR). Τέλος, τα φυτικά έλαια, από τα οποία παράγεται το βιοντήζελ, περιέχουν, επίσης, μεγάλες αλυσίδες άνθρακα και υδρογόνου με ομάδες εστέρων. Αυτή η μεγάλη δομή είναι γνωστή ως τριγλυκερίδιο και καθιστά τα μόρια του φυτικού ελαίου σχεδόν τρεις φορές μεγαλύτερα από τα μόρια του ντήζελ. Οι συνήθειες δομές των ντήζελ, βιοντήζελ και φυτικών ελαίων απεικονίζονται στην Εικόνα 44. ^[131]



Εικόνα 44: Μοριακή δομή (α) πετρελαϊκού ντήζελ (β) βιοντήζελ και (γ) φυτικού ελαίου. ^[131]

Εκτός από μερικές παρόμοιες φυσικές και χημικές ιδιότητες των δύο καυσίμων, υπάρχουν και αρκετές διαφορές στις ιδιότητές τους, οι ενδεικτικές τιμές των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 8. Στα θετικά του βιοντήζελ έναντι του ντήζελ μπορούν να προστεθούν σε αυτά που έχουν ήδη αναφερθεί ο υψηλότερος αριθμός κετανίου, η απουσία θείου και αρωματικών ενώσεων και η καθαρή καύση. Στα αρνητικά του βιοντήζελ συνοψίζονται το υψηλό κινηματικό ιξώδες και η πυκνότητα του, καθώς και το χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο. Ωστόσο, τα προβλήματα αυτά μπορούν να ξεπεραστούν με τη χρήση μιγμάτων βιοντήζελ-ντήζελ. Προτείνεται το B20 με καλύτερες επιδόσεις στον κινητήρα. ^[132]

Πίνακας 8: Σύγκριση ιδιοτήτων βιοντήζελ και πετρελαϊκού ντήζελ. ^[133-135]

Ιδιότητα	Βιοντήζελ	Ντήζελ
Πυκνότητα @15°C [kg/m ³]	865	825
Κινηματικό ιξώδες @40°C [mm ² /s]	4,7	2,5
Κατώτερη θερμογόνος δύναμη [MJ/kg]	37,7	43,3
Σημείο ανάφλεξης (°C)	160	64
Αριθμός κετανίου	55	50
Περιεκτικότητα σε οξυγόνο (%)	11	0
Περιεκτικότητα σε υδρογόνο (%)	12	13
Περιεκτικότητα σε άνθρακα (%)	77	87
Περιεκτικότητα σε θείο [ppm]	0	10

4.2. Ευρωπαϊκές προδιαγραφές βιοντήζελ

Ένα καύσιμο πριν από τη χρήση του πρέπει να πληροί τις προδιαγραφές που καθορίζονται από ορισμένα πρότυπα. Τα καύσιμα των οποίων οι τιμές των ιδιοτήτων τους βρίσκονται εντός των τυποποιημένων ορίων παρέχουν ομαλές επιδόσεις στον κινητήρα και εκπομπές στο περιβάλλον. ^[132]

Η ανάλυση της ποιότητας του βιοντήζελ μπορεί να αξιολογηθεί με τη βοήθεια διαφόρων προτύπων, τα οποία βασίζονται στις φυσικές και χημικές ιδιότητες του. ^[53] Οι τυποποιημένες μέθοδοι δοκιμής είναι το αμερικανικό πρότυπο ASTM D6751 και το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214. Το πρότυπο των ΗΠΑ προσδιορίζει ότι οι παράμετροι του B100 πρέπει να πληρούν τις προϋποθέσεις πριν χρησιμοποιηθεί ως καθαρό καύσιμο ή αναμειχθεί με ντήζελ. Από την άλλη, το πρότυπο της ΕΕ περιγράφει τις ελάχιστες απαιτήσεις για το FAME (Fatty Acid Methyl Ester). ^[136] Οι προδιαγραφές και οι πρότυπες μέθοδοι των ιδιοτήτων που εξετάστηκαν και στα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ σύμφωνα με το πρότυπο EN 14214 παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.

Πίνακας 9: Προδιαγραφές βιοντήζελ σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214. ^[11]

Ιδιότητα	Όρια	Μέθοδος Ελέγχου
Πυκνότητα @15°C [kg/m ³]	860-900	EN ISO 3675
Ιξώδες @40°C [mm ² /s]	3,5-5	EN ISO 3104
Αριθμός Οξύτητας [mg KOH/g, max]	0,5	EN 14104
Περιεκτικότητα σε νερό [mg/kg, max]	500	EN ISO 12937
Οξειδωτική σταθερότητα @110°C [hours, min]	8	EN 14112
Περιεκτικότητα σε εστέρες [% m/m, min]	96,5	EN 1403
Μεθυλεστέρας του λινολενικού οξέος [%m/m, max]	12	EN 1403
Ελεύθερη γλυκερίνη [%m/m, max]	0,02	EN 1405
Ολική γλυκερίνη [%m/m, max]	0,25	EN 1405
Περιεκτικότητα σε μονογλυκερίδια [%m/m, max]	0,7	EN 1405
Περιεκτικότητα σε διγλυκερίδια [%m/m, max]	0,2	EN 1405
Περιεκτικότητα σε τριγλυκερίδια [%m/m, max]	0,2	EN 1405

4.3. Ιδιότητες εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ

Τα βιοντήζελ που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο ελέγχθηκαν ως προς τις ιδιότητες που αναγράφονται στον Πίνακα 9. Η αξιολόγηση αυτή κρίθηκε απαραίτητη αφενός για την επιβεβαίωση της επιτυχίας της αντίδρασης της μετεστεροποίησης και αφετέρου για τον έλεγχο της ομοιότητας των παραγόμενων δειγμάτων με τα δείγματα του εμπορίου. Η προϋπόθεση αυτή είναι σημαντική για να μπορούν τα χρωματογραφήματα που θα προκύψουν από την ανάλυση των δειγμάτων βιοντήζελ στο εργαστήριο να είναι συγκρίσιμα με τα αντίστοιχα των δειγμάτων του εμπορίου.

Οι αρχές των μεθόδων μέτρησης καθώς και λεπτομέρειες ως προς τον εξοπλισμό και τις πρότυπες μεθόδους παρατίθενται στο Παράρτημα 5 - Αρχές Μεθόδων Ανάλυσης.

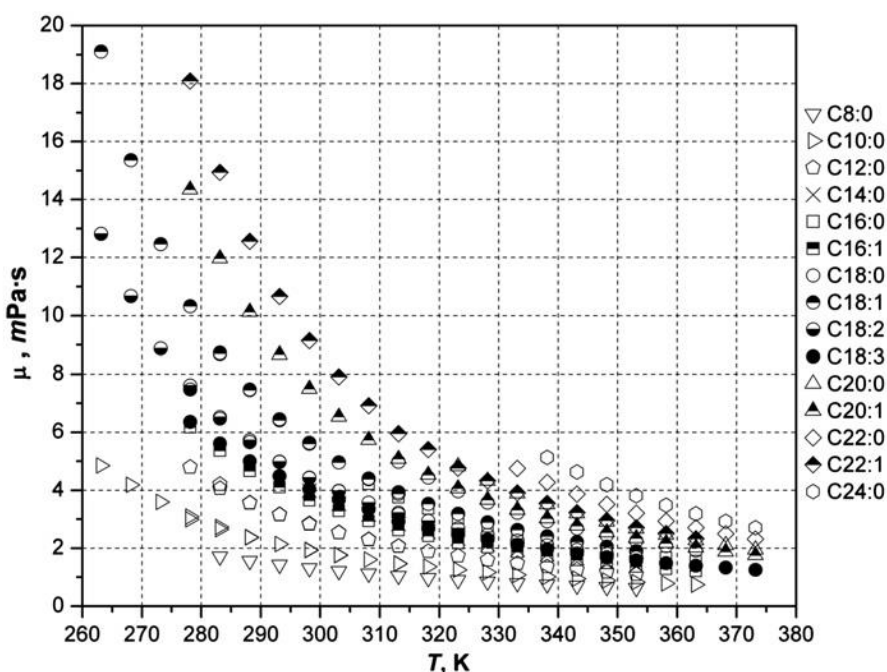
4.3.1. Κινηματικό ιξώδες

Η φυσική ιδιότητα των ρευστών που χαρακτηρίζει την αντίστασή τους στη ροή είναι το ιξώδες. Το ιξώδες του βιοντήζελ είναι υψηλότερο από αυτό του πετρελαϊκού ντήζελ, συνήθως 1,5 φορές μεγαλύτερο. ^[137] Αυτό σημαίνει ότι όταν το ντήζελ αναμειγνύεται με βιοντήζελ το ιξώδες του μίγματος αυξάνεται, το οποίο αποτελεί έναν από τους λόγους για τους οποίους υπάρχει προδιαγραφή στην μέγιστη περιεκτικότητα βιοντήζελ. ^[132] Από την άλλη, είναι πολύ μικρότερο

από εκείνο του αρχικού φυτικού ελαίου ή λίπους, γεγονός που επιτυγχάνεται μέσω της αντίδρασης της μετεστεροποίησης. [137]

Το υψηλό ιξώδες επιδρά αρνητικά στην απόδοση του κινητήρα, καθώς προκαλεί υπερβολικές πιέσεις έγχυσης καυσίμου για την προθέρμανση του κινητήρα, αυξάνοντας τη ζήτηση ενέργειας των αντλιών και την κατανάλωση καυσίμου. Ακόμη, οδηγεί σε σχηματισμό μεγαλύτερων σταγονιδίων, που συνεπάγονται τον φτωχό ψεκασμό του καυσίμου. Αυτά τα φαινόμενα δύνανται να προκαλέσουν ατελή καύση (σχηματισμός αιθάλης), φθορά των στοιχείων της αντλίας του καυσίμου και επικαθίσεις στον κινητήρα. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι υψηλές τιμές ιξώδους, μπορεί να θέσουν σε κίνδυνο τη μηχανική ακεραιότητα των συστημάτων κίνησης της αντλίας έγχυσης. [132, 136, 137]

Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί τη μείωση της τιμής του ιξώδους, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 18. Ωστόσο, για δεδομένη θερμοκρασία, το ιξώδες των FAMES αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους του λιπαρού οξέος, δηλαδή τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που υπάρχουν στο μόριό του. Από την άλλη, το ιξώδες των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων μειώνεται όσο αυξάνεται η ακορεστικότητα. Αυτό σημαίνει ότι όσο περισσότερους διπλούς δεσμούς έχει ένα λιπαρό οξύ, τόσο μικρότερο ιξώδες το χαρακτηρίζει, δηλαδή ισχύει $\mu_{C18:3} < \mu_{C18:2} < \mu_{C18:1} < \mu_{C18:0}$. [137]



Διάγραμμα 18: Επίδραση της θερμοκρασίας στο δυναμικό ιξώδες των μεθυλεστέρων. [137]

Εργαστηριακά, η μέτρηση του κινηματικού ιξώδους των δειγμάτων βιοντήζελ που παρασκευάστηκαν πραγματοποιήθηκε με το όργανο Stabinger Viscometer SVM 3000 της Anton Paar. Ακολουθείται η μέθοδος ASTM D7042. Η συσκευή, αφού ελέγχεται η καθαρότητά της, ρυθμίζεται στους 40°C, όπου γίνεται και η μέτρηση του ιξώδους. Η απαιτούμενη ποσότητα δείγματος είναι 4-5 mL και η μέτρηση πραγματοποιείται 3 φορές για έλεγχο της επαναληψιμότητας της μεθόδου, η οποία ορίζεται ως το 0,09% της μέσης τιμής του ιξώδους. Στον Πίνακα 10 παρουσιάζεται η μέση τιμή κινηματικού ιξώδους για κάθε δείγμα βιοντήζελ που παρασκευάστηκε, καθώς και η επαναληψιμότητα και αναπαραγωγικότητα κάθε μέτρησης. Η τελευταία υπολογίζεται ως το 0,58% της μέσης τιμής ιξώδους.

Πίνακας 10: Αποτελέσματα κινηματικού ιξώδους εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.

Είδος ελαίου	Ιξώδες (40°C) [mm ² /s]	Επαναληψιμότητα [±mm ² /s]	Αναπαραγωγιμότητα [±mm ² /s]
Κραμβέλαιο	4,495	0,004	0,026
Φοινικέλαιο	4,546	0,004	0,027
Σογιέλαιο	4,193	0,004	0,025
Ηλιέλαιο	4,297	0,004	0,025
Πυρηνέλαιο	4,695	0,004	0,027
Αραβοσιτέλαιο	4,216	0,004	0,025
Σησαμέλαιο	4,579	0,004	0,027
Βαμβακέλαιο	4,229	0,004	0,025
Φοινικοπυρηνέλαιο	2,964	0,003	0,017
Έλαιο καρύδας	2,646	0,003	0,016
Λινέλαιο	3,751	0,004	0,022
Jatropha	4,565	0,004	0,027

Τα δεδομένα κινηματικού ιξώδους δείχνουν ότι 9 από τα 12 δείγματα βιοντήζελ εμπίπτουν σε ένα στενό εύρος 4,2-4,6 mm²/s. Το βιοντήζελ από λινέλαιο έχει ελαφρώς χαμηλότερο ιξώδες, ίσο με 3,75 mm²/s, ενώ τα βιοντήζελ από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας έχουν σημαντικά χαμηλότερα ιξώδη, ίσα με 2,96 και 2,65 αντίστοιχα. Το χαμηλό ιξώδες του λινελαίου οφείλεται στον υψηλό βαθμό ακορεστότητας που το χαρακτηρίζει, ενώ των φοινικοπυρηνελαίου και ελαίου καρύδας στην μικρή ανθρακική τους αλυσίδα.

Αν και η προδιαγραφή του προτύπου ASTM D6751 (1,9-6,0 mm²/s) ικανοποιείται και από τα 12 δείγματα, η πιο περιοριστική προδιαγραφή EN 14214 (3,5-5,0 mm²/s) αποκλείει τα βιοντήζελ από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας. Ωστόσο, το χαμηλό ιξώδες τους δεν τα καθιστά ακατάλληλα για την μετέπειτα μελέτη τους ως προς την περιεκτικότητά τους σε γλυκερίνη και μονογλυκερίδια, καθώς δεν δημιουργεί πρόβλημα στο χρωματογράφο.

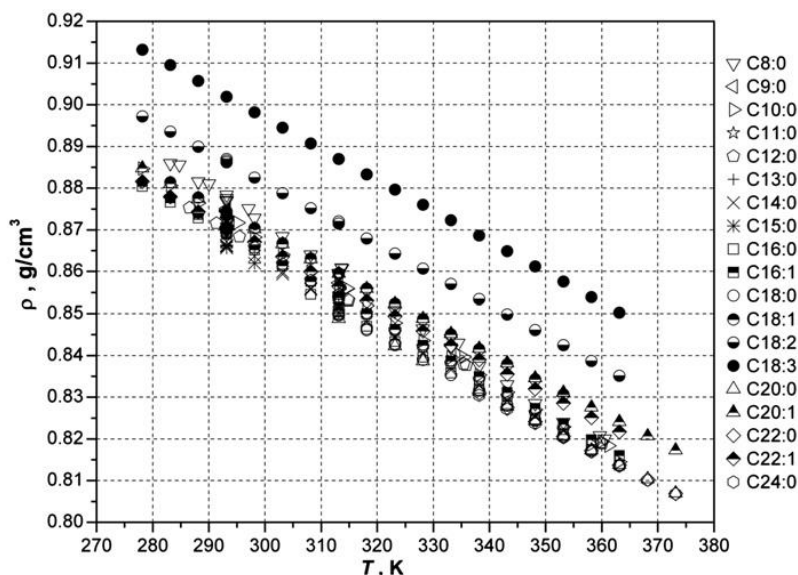
4.3.2. Πυκνότητα

Η πυκνότητα ενός ρευστού ορίζεται ως η μάζα του ανά μονάδα όγκου. Αποτελεί φυσική ιδιότητα που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του ακριβούς όγκου του καυσίμου που είναι απαραίτητος για την παροχή επαρκούς καύσης. Ως εκ τούτου, η επίδραση της πυκνότητας στη λειτουργία του κινητήρα είναι πολύ σημαντική, καθώς μπορεί να επηρεάσει την αποτελεσματικότητα του ψεκασμού του καυσίμου. Ακόμη, οι τιμές πυκνότητας απαιτούνται για τον κατάλληλο σχεδιασμό αντιδραστήρων, μονάδων απόσταξης, δεξαμενών αποθήκευσης και σωληνώσεων. ^[136, 137]

Γενικότερα, τα καύσιμα βιοντήζελ χαρακτηρίζονται από υψηλότερη πυκνότητα και μικρότερη συμπίεστικότητα από τα καύσιμα ντήζελ, ανεξάρτητα από την πρώτη ύλη. ^[136] Η μεγαλύτερη πυκνότητα, αν και αυξάνει την συγκέντρωση ενέργειας του καυσίμου, οδηγεί σε μεγαλύτερο ιξώδες, το οποίο επηρεάζει αρνητικά την καύση, την απόδοση και τις εκπομπές του κινητήρα. ^[132]

Η θερμοκρασία επηρεάζει εκτός του ιξώδους και την πυκνότητα των FAMES, η οποία μειώνεται γραμμικά καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Η τάση αυτή αναπαρίσταται στο Διάγραμμα 19. Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αυξημένη μοριακή κινητικότητα, λόγω αύξησης της κινητικής ενέργειας, με αποτέλεσμα τη μείωση του μοριακού βάρους ανά μονάδα όγκου και, κατά συνέπεια, της πυκνότητας. ^[137]

Η πυκνότητα του βιοντίζελ εξαρτάται από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, με μεγαλύτερο μήκος να οδηγεί σε μικρότερη πυκνότητα καυσίμου. Επιπλέον, οι πυκνότητες των FAMES με παρόμοιο αριθμό ατόμων άνθρακα ακολουθούν αυξητική τάση με την αύξηση του βαθμού ακορεστότητάς τους. Αυτό σημαίνει ότι η πυκνότητα του μεθυλεστέρα του λινολενικού οξέος είναι μεγαλύτερη από αυτήν του λινελαϊκού οξέος, η οποία με τη σειρά της υπερτερεί της πυκνότητας του μεθυλεστέρα του ελαϊκού οξέος και τελικά την πυκνότητα του στεατικού οξέος. ^[137] Οι συσχετίσεις αυτές αναπαρίστανται σχηματικά στο Διάγραμμα 19.



Διάγραμμα 19: Επίδραση της θερμοκρασίας στην πυκνότητα των μεθυλεστέρων. ^[137]

Εργαστηριακά, η μέτρηση της πυκνότητας πραγματοποιείται με το ίδιο όργανο που μετράται και το ιξώδες, Stabinger Viscometer SVM 3000 της Anton Paar. Εφαρμόζεται η ίδια μέθοδος (ASTM D7042). Αναλυτικότερα, με την εισαγωγή του δείγματος μετράται το δυναμικό ιξώδες και η πυκνότητά του και στη συνέχεια το λογισμικό του οργάνου υπολογίζει το κινηματικό ιξώδες. Η μέτρηση της θερμοκρασίας, σύμφωνα με τα πρότυπα, πραγματοποιείται στους 15 °C. Λήφθηκαν 3 μετρήσεις και για την πυκνότητα, καθώς γίνονταν παράλληλα με τις μετρήσεις του κινηματικού ιξώδους. Ωστόσο, η επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα όσον αφορά στην πυκνότητα είναι σταθερές και ίσες με 0,3 kg/m³ και 1,47 kg/m³ αντίστοιχα. Η μέση τιμή της πυκνότητας για τα εργαστηριακά δείγματα βιοντίζελ που αναλύθηκαν αναγράφεται στον Πίνακα 11.

Πίνακας 11: Αποτελέσματα πυκνότητας εργαστηριακών δειγμάτων βιοντίζελ.

Είδος ελαίου	Πυκνότητα (15°C) [kg/m ³]
Κραμβέλαιο	883,1
Φοινικέλαιο	876,3
Σογιέλαιο	885,4
Ηλιέλαιο	884,9
Πυρηγέλαιο	879,6
Αραβοσιτέλαιο	884,9
Σησαμέλαιο	885,4
Βαμβακέλαιο	885,3
Φοινικοπυρηγέλαιο	875,9
Έλαιο καρύδας	875,0
Λινέλαιο	893,5
Jatropha	882,4

Οι τιμές των πυκνοτήτων των δειγμάτων βιοντήζελ κυμαίνονται μεταξύ 875 και 894 kg/m³. Τα βιοντήζελ με τις χαμηλότερες τιμές ειδικού βάρους είναι αυτά που προέρχονται από τον φοίνικα και την καρύδα, με τιμές: 876,3 kg/m³ για το φοινικέλαιο, 875,9 kg/m³ για το φοινικοπυρηνέλαιο και 875,0 kg/m³ για το έλαιο καρύδας. Τα έλαια αυτά εμφανίζουν τα υψηλότερα ποσοστά κορεσμένων μεθυλεστέρων και με δεδομένο ότι η μειωμένη ακορεστότητα οδηγεί σε μειωμένη πυκνότητα, τα αποτελέσματα είναι τα αναμενόμενα. Σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο, όλα τα δείγματα είναι εντός προδιαγραφών (860-900 kg/m³).

4.3.3. Υγρασία

Το νερό δεν μπορεί να απομακρυνθεί πλήρως από τα καύσιμα. Μπορεί να εισέλθει σε αυτά κατά τις διεργασίες παραγωγής ή από το δίκτυο μεταφοράς και αποθήκευσης. Το βιοντήζελ είναι πιο υδρόφιλο από το πετρελαϊκό ντήζελ, δεδομένου ότι οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων είναι υγροσκοπικές ενώσεις. Μάλιστα, μελέτες έχουν δείξει ότι το βιοντήζελ απορροφά 6,5 φορές περισσότερη υγρασία από το ντήζελ. Επίσης, όσο πιο μεγάλη είναι η περιεκτικότητά του σε μόνο- και δι-γλυκερίδια, τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η απορροφητικότητά του, γιατί αυτά έχουν την τάση να απορροφούν νερό. [24, 138]

Η ύπαρξη νερού στο καύσιμο προάγει την βιολογική ανάπτυξη στις δεξαμενές αποθήκευσης, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε διάβρωση των μετάλλων και σχηματισμό λάσπης, προκαλώντας έτσι απόφραξη των φίλτρων ψεκασμού του καυσίμου. Ο σχηματισμός γαλακτωμάτων δίνει μία θολερότητα στην εμφάνιση του καυσίμου, γεγονός που προκαλεί προβλήματα διάθεσης στην αγορά. Επίσης, η υγρασία επιδρά αρνητικά στη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου. Τέλος, η υψηλή περιεκτικότητα σε νερό στο βιοντήζελ προκαλεί την υδρόλυση των μεθυλεστέρων, παρουσία οξέων, μειώνοντας την ικανότητα αποθήκευσης του καυσίμου και προκαλώντας τον διαχωρισμό του νερού κατά την ανάμειξη με ντήζελ. [11, 24, 138]

Η μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε νερό, όπως ορίζεται από τα πρότυπα ASTM D6751 και EN 14214 είναι 500 mg/kg. Ωστόσο, ακόμη κι αν η προδιαγραφή αυτή πληρείται μετά την παραγωγή του καυσίμου, η απορρόφηση νερού συνεχίζεται καθ' όλη τη διάρκεια της αποθήκευσής του, γεγονός το οποίο εντείνεται ανάλογα με την θερμοκρασία και την σχετική υγρασία του περιβάλλοντος.

Τα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ αναλύθηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους σε υγρασία, μέσω κουλομετρικής τιτλοδότησης με την μέθοδο Karl Fischer. Η μεθοδολογία περιγράφεται στο πρότυπο EN ISO 12937. Η μέτρηση ξεκινά με την εισαγωγή προζυγισμένης ποσότητας δείγματος, η οποία επιλέγεται με βάση την αναμενόμενη συγκέντρωση νερού.

Η ανάλυση των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ πραγματοποιήθηκε με εισαγωγή 0,5 mL δείγματος, με σύριγγα του 1 mL. Το αποτέλεσμα εμφανίζεται στην οθόνη σε μονάδες ppm, που ισοδυναμεί με mg/kg και παρουσιάζονται στον Πίνακα 12. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου υπολογίζεται από την σχέση: $r = 0,01874 \cdot X^{0.5}$ και η αναπαραγωγιμότητα από την σχέση: $R = 0,06877 \cdot X^{0.5}$, όπου X: ο μέσος όρος των τιμών που μετρήθηκαν εκφρασμένος σε % m/m.

Πίνακας 12: Αποτελέσματα υγρασίας εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.

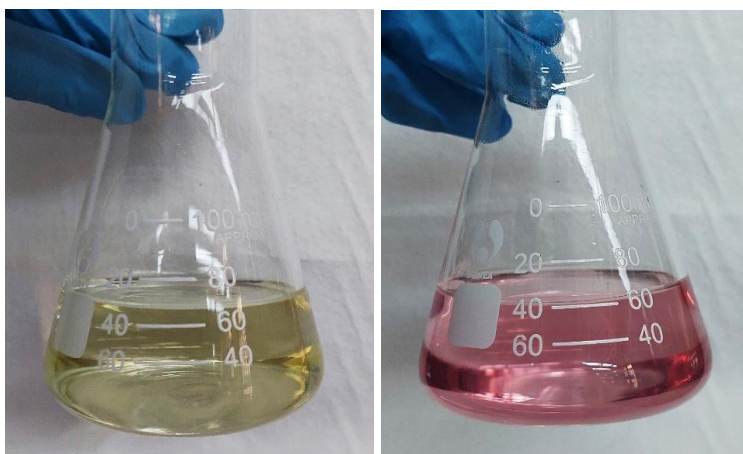
Είδος ελαίου	Υγρασία [mg/kg]	Επαναληψιμότητα [±mg/kg]	Αναπαραγωγιμότητα [±mg/kg]
Κραμβέλαιο	356,0	35,4	129,8
Φοινικέλαιο	618,6	46,6	171,0
Σογιέλαιο	432,2	39,0	143,0
Ηλιέλαιο	351,1	35,1	128,9
Πυρηνέλαιο	662,4	48,2	177,0
Αραβοσιτέλαιο	448,1	39,7	145,6
Σησαμέλαιο	306,0	32,8	120,3
Βαμβακέλαιο	424,6	38,6	141,7
Φοινικοπυρηνέλαιο	437,2	39,2	143,8
Έλαιο καρύδας	577,4	45,0	165,2
Λινέλαιο	414,2	38,1	140,0
Jatropha	356,8	35,4	129,9

Οι τιμές υγρασίας των δειγμάτων που αναλύθηκαν βρίσκονται στο εύρος των 306-662 mg/kg, με 3 στα 12 δείγματα να εμφανίζουν τιμές εκτός προδιαγραφών. Το αποτέλεσμα αυτό είναι ιδιαίτερα θετικό, καθώς η υγρασία αποτελεί μία παράμετρο δύσκολα επιτεύξιμη. Οι υψηλές τιμές υγρασίας ενδέχεται να οφείλονται αφενός στην διαδικασία καθαρισμού του προϊόντος της μετεστεροποίησης και αφετέρου στο διάστημα που πέρασε από την παραγωγή του βιοντήζελ έως και την ανάλυσή τους, δηλαδή κατά την αποθήκευση. Ακόμη, οι αποκλίσεις μεταξύ των μετρήσεων, όπως φαίνεται από τις τιμές της επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας είναι αρκετά υψηλές, επομένως ορισμένα από τα δείγματα δεν θεωρείται ότι είναι εκτός προδιαγραφών. Οι τιμές εκτός ορίων δεν θεωρείται ότι αποτελούν πρόβλημα για την μετέπειτα ανάλυση των δειγμάτων στην χρωματογραφική στήλη.

4.3.4. Αριθμός οξύτητας

Ο αριθμός οξύτητας αποτελεί ένδειξη της παρουσίας ανόργανων οξέων και ελεύθερων λιπαρών οξέων στα φυτικά έλαια και τους μεθυλεστέρες τους. Για δείγματα που περιέχουν μόνο ελεύθερα λιπαρά οξέα, η οξύτητα του βιοντήζελ μπορεί να υπολογιστεί άμεσα από τον διπλασιασμό της περιεκτικότητάς τους. Ο αριθμός οξύτητας του βιοντήζελ σχετίζεται με τον τύπο της πρώτης ύλης από την οποία παρήχθη και τον βαθμό εξευγενισμού της. Μπορεί να αυξηθεί κατά την παραγωγική διαδικασία, αν χρησιμοποιηθούν ανόργανα οξέα ως καταλύτες. Υψηλός αριθμός οξύτητας προκαλεί διάβρωση και επικαθίσεις στα μεταλλικά μέρη του κινητήρα. [11, 24]

Ο αριθμός οξύτητας του βιοντήζελ προσδιορίζεται με τη μέθοδο EN 14104. Αναλυτικότερα, τοποθετείται διάλυμα υδροξειδίου του καλίου συγκέντρωσης 0,1 N σε αιθανόλη σε γυάλινη προχοΐδα. Ζυγίζονται 10 g δείγματος βιοντήζελ σε κωνική φιάλη των 100 mL. Στην ίδια φιάλη προστίθενται 50 mL διαλύτη: αιθυλαιθέρα και αιθανόλη, σε αναλογία 1:1 κατ' όγκο, και 4-5 σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης. Το μίγμα αναδεύεται συνεχώς, ενώ προστίθεται σε αυτό από την προχοΐδα το διάλυμα KOH στάγδην. Η τιτλοδότηση έχει ολοκληρωθεί όταν το περιεχόμενο της φιάλης χρωματιστεί με μία ελαφρώς ροζ χροιά, η οποία παραμένει για τουλάχιστον 10 δευτερόλεπτα. Καταγράφεται ο συνολικός όγκος που χρησιμοποιήθηκε για την τιτλοδότηση του δείγματος. Σημειώνεται ότι σε περιπτώσεις που το δείγμα ήταν αρκετά σκουρόχρωμο, όπως το βιοντήζελ από βαμβακέλαιο και το σησαμέλαιο, χρησιμοποιήθηκαν 5 g δείγματος, προκειμένου να παρατηρηθεί η αλλαγή χρώματος και να μην χαθεί το ισοδύναμο σημείο.



Εικόνα 45: Χρωματική αλλαγή κατά την τιτλοδότηση του βιοντήζελ από αραβοσιτέλαιο.

Προτού ξεκινήσει η τιτλοδότηση του δείγματος, πραγματοποιείται τιτλοδότηση τυφλού διαλύματος, προκειμένου να υπολογισθεί ο όγκος εξουδετέρωσης του όξινου διαλύτη από το βασικό διάλυμα KOH. Τοποθετούνται 50 mL διαλύτη με δείκτη σε κωνική φιάλη και ακολουθείται η προαναφερόμενη διαδικασία τιτλοδότησης μέχρι την αλλαγή χρώματος. Ο όγκος που χρησιμοποιήθηκε καταγράφεται και τελικά αφαιρείται από τον συνολικά απαιτούμενο κατά την τιτλοδότηση του δείγματος.

Ο Αριθμός Οξύτητας (Acid Value) υπολογίζεται από την σχέση:

$$AV = \frac{C_{KOH} \cdot V_{KOH} \cdot Mr_{KOH}}{m_{\text{δείγματος}}} \left[\frac{mg_{KOH}}{g_{\text{δείγματος}}} \right]$$

Όπου:

C_{KOH} : η συγκέντρωση του διαλύματος KOH, ίση με 0,1 mol/L.

V_{KOH} : ο συνολικός όγκος του διαλύματος KOH που χρειάστηκε για την εξουδετέρωση του διαλύματος μείον τον όγκο που χρειάστηκε για να εξουδετερωθεί το τυφλό διάλυμα σε mL. Αν και το τυφλό διάλυμα τιτλοδοτούνταν πριν από κάθε μέτρηση, η πλειονότητα των μετρήσεων έδειξε ότι $V_{\text{τυφλού}} = 0,1 \text{ mL}$.

Mr_{KOH} : το μοριακό βάρος του υδροξειδίου του καλίου, ίσο με 56,1 g/mol.

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

Τα αποτελέσματα της τιτλοδότησης των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ παρουσιάζονται στον Πίνακα 13.

Πίνακας 13: Αποτελέσματα αριθμού οξύτητας εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.

Είδος ελαίου	ΑΟ
Κραμβέλαιο	0,254
Φοινικέλαιο	0,297
Σογιέλαιο	0,241
Ηλιέλαιο	0,255
Πυρηνέλαιο	0,499
Αραβοσιτέλαιο	0,222
Σησαμέλαιο	0,506
Βαμβακέλαιο	0,224
Φοινικοπυρηνέλαιο	0,220
Έλαιο καρύδας	0,240
Λινέλαιο	0,555
Jatropha	0,642

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 9, το ανώτατο όριο για τον αριθμό οξύτητας του βιοντήζελ, βάση της ευρωπαϊκής προδιαγραφής, είναι 0,5 mg KOH/g. Για την πλειονότητα των δειγμάτων (8 από τα 12) προέκυψαν τιμές στο εύρος 0,2-0,3 mg KOH/g. Κοντά στο όριο βρίσκονταν τα βιοντήζελ από πυρηνέλαιο και σησαμέλαιο, ενώ 2 δείγματα, βιοντήζελ από λινέλαιο και έλαιο jatropa, ξεπέρασαν αρκετά το όριο της προδιαγραφής με τιμές 0,56 και 0,64 mg KOH/g αντίστοιχα.

Η επαναληψιμότητα και η αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου είναι αρκετά μικρές και ίσες με 0,02 mg KOH/g και 0,06 mg KOH/g, αντίστοιχα.

Οι υψηλές τιμές αριθμού οξύτητας πιθανώς να οφείλονται στην πλύση με διάλυμα κιτρικού οξέος κατά τον καθαρισμό του ακατέργαστου βιοντήζελ, όπου πραγματοποιείται αντίδραση μεταξύ των σαπώνων και των οξέων και σχηματίζονται λιπαρά οξέα.^[121] Τα δείγματα αυτά δεν ενδείκνυνται για χρήση σε κινητήρες, καθώς η περιεκτικότητά τους σε ελεύθερα λιπαρά οξέα ενδέχεται να προκαλέσει λειτουργικά προβλήματα, όπως διάβρωση και απόφραξη της αντλίας. Ωστόσο, δεν αποτελεί πρόβλημα για την περαιτέρω ανάλυσή τους στο χρωματογράφο.

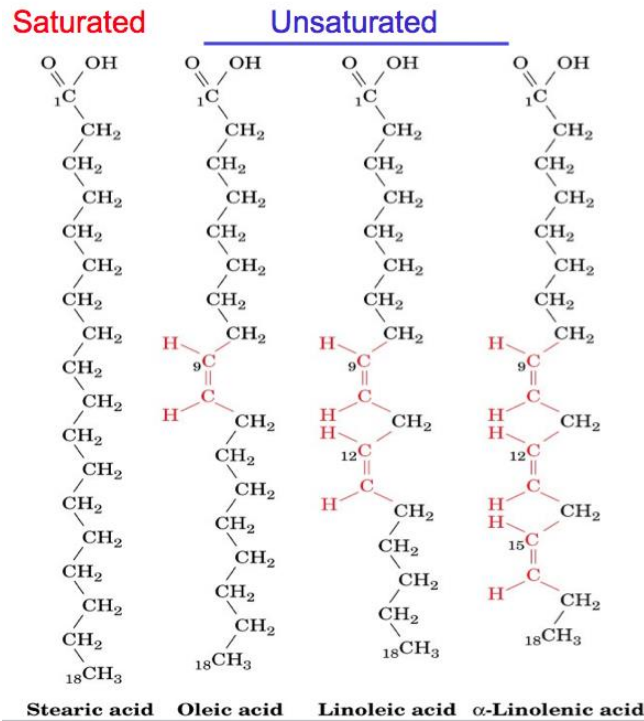
4.3.5. Οξειδωτική σταθερότητα

Η οξειδωτική σταθερότητα είναι μία σημαντική παράμετρος για την αποθηκευτική δυνατότητα του βιοντήζελ και την αξιολόγηση της ποιότητας του καυσίμου. Όσο μεγαλύτερη είναι οξειδωτική σταθερότητα, τόσο μικρότερος είναι ο ρυθμός παραγωγής οξέων. Εξαιτίας της υψηλής δραστικότητας του βιοντήζελ, οι μεθυλεστέρες υποβάλλονται σε οξείδωση και κυρίως αυτοοξείδωση σε μεγαλύτερο βαθμό απ' ό,τι τα μεσαία αποστάγματα του πετρελαίου. Η διαδικασία της οξείδωσης οδηγεί σε ανεπιθύμητες ιδιότητες, όπως υψηλότερο ιξώδες, που προκαλείται από θερμικό πολυμερισμό των ακόρεστων λιπαρών οξέων ή αυξημένη διαβρωτική δράση, η οποία οφείλεται στο σχηματισμό οργανικών οξέων μικρού μοριακού βάρους.^[11, 20]

Η σταθερότητα στην οξείδωση επηρεάζεται από παράγοντες όπως η παρουσία του αέρα, η θερμότητα, τα ίχνη μετάλλων, τα υπεροξειδία, το φως και η δομική σύσταση των λιπαρών οξέων. Τα ακόρεστα συστατικά του καυσίμου είναι κυρίως υπεύθυνα για τη μεγάλη χημική δραστικότητά του. Γενικά, η υψηλότερη ακόρεστη ανθρακική αλυσίδα οδηγεί σε φτωχότερη σταθερότητα, η οποία εξαρτάται από τον αριθμό και την θέση των διπλών δεσμών.^[24, 136]

Πιο συγκεκριμένα, τα μόρια FAME που περιέχουν έναν άνθρακα που γειτνιάζει με δύο διπλούς δεσμούς είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα σε αυτού του είδους την οξειδωτική αστάθεια. Γι' αυτό το λόγο, το ευρωπαϊκό πρότυπο περιλαμβάνει ξεχωριστή προδιαγραφή για τον μεθυλεστέρα του λινολενικού οξέος, ο οποίος περιέχει δύο δισαλλυλικές ομάδες (Εικόνα 46). Οι σχετικοί ρυθμοί αυτοοξείδωσης μεταξύ των μεθυλεστέρων του ελαϊκού οξέος (18:1), του λινελαϊκού οξέος (18:2) και του λινολενικού οξέος (18:3) ακολουθούν την αναλογία 1:41:98.^[20]

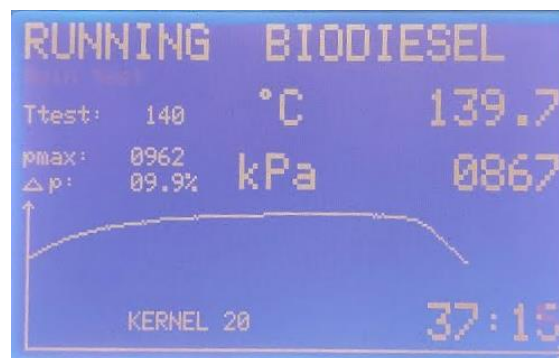
Εκτός των ιδιοτήτων σύνθεσης του FAME, η οξειδωτική σταθερότητα καθορίζεται τόσο από την ηλικία του βιοντήζελ, όσο και από τις συνθήκες αποθήκευσης. Τα περισσότερα δείγματα βιοντήζελ περιέχουν αντιοξειδωτικά πρόσθετα που βελτιώνουν την εγγενή σταθερότητά, χωρίς να επηρεάζουν την σύνθεσή τους.^[20]



Εικόνα 46: Δομή κορεσμένων και ακόρεστων λιπαρών οξέων. [139]

Η οξειδωτική σταθερότητα προσδιορίζεται, σύμφωνα με το ευρωπαϊκές προδιαγραφές, με τη μέθοδο Rancimat (EN 14112). Ωστόσο, εργαστηριακά οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο PetroOXY, η οποία περιγράφεται στο πρότυπο pr EN 16091. Το πλεονέκτημα της τελευταίας, έναντι της πρώτης, αποτελεί η σημαντικά μικρότερη διάρκεια της εν λόγω δοκιμής για την μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας των δειγμάτων βιοντήζελ.

Για την διεξαγωγή της ανάλυσης της οξειδωτικής σταθερότητας στην συσκευή PetroOXY, της Petrotest, απαιτούνται 5 mL δείγματος, τα οποία τοποθετούνται στο εσωτερικό δοχείο και μία φιάλη οξυγόνου. Αφού βιδωθεί το καπάκι του δοχείου και κλείσει το μονωτικό κάλυμμα ξεκινά η διαδικασία της μέτρησης, σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας 700 kPa και 140°C αντίστοιχα. Αρχικά, το δοχείο γεμίζει με οξυγόνο μέχρι την προκαθορισμένη πίεση, αδειάζει και ξαναγεμίζει, ώστε να μειωθεί η πιθανότητα ύπαρξης αέρα στο δοχείο οξείδωσης. Έπειτα, ξεκινά η θέρμανση του δείγματος στην προκαθορισμένη θερμοκρασία, παράλληλα με την οποία αυξάνεται και η πίεση. Η κατανάλωση οξυγόνου συνεπάγεται την απώλεια πίεσης. Επομένως, η μέτρηση τελειώνει όταν η πτώση πίεσης φτάσει στο 10% της μέγιστης τιμής. Ο χρόνος που εμφανίζεται στην οθόνη σε min, αντιστοιχεί στον χρόνο επαγωγής και ισούται με την οξειδωτική σταθερότητα του δείγματος.



Εικόνα 47: Οθόνη συσκευής PetroOxy κατά την ανάλυση βιοντήζελ από έλαιο jatropha.

Στον Πίνακα 14 παρουσιάζονται οι τιμές που προέκυψαν για το σύνολο των εργαστηριακών δειγμάτων. Βάσει βιβλιογραφίας, η μέθοδος χαρακτηρίζεται από καλή επαναληψιμότητα (σφάλμα μικρότερο από 5%) και καλή αναπαραγωγιμότητα (σφάλμα μικρότερο από 8%) μεταξύ των διαφόρων επαναλήψεων. ^[140]

Πίνακας 14: Αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.

Είδος ελαίου	PetroOxy [min]	Επαναληψιμότητα [±min]	Αναπαραγωγιμότητα [±min]
Κραμβέλαιο	26,88	1,34	2,15
Φοινικέλαιο	49,25	2,46	3,94
Σογιέλαιο	26,98	1,35	2,16
Ηλιέλαιο	18,78	0,94	1,50
Πυρηνέλαιο	39,42	1,97	3,15
Αραβοσιτέλαιο	26,62	1,33	2,13
Σησαμέλαιο	26,62	1,33	2,13
Βαμβακέλαιο	18,08	0,90	1,45
Φοινικοπυρηνέλαιο	54,23	2,71	4,34
Έλαιο καρύδας	75,53	3,78	6,04
Λινέλαιο	15,10	0,76	1,21
Jatropha	37,30	1,87	2,98

Δεδομένης της απουσίας θερμοθετημένου ορίου είναι αδύνατον να κριθεί η καταλληλότητα των δειγμάτων. Ο χρόνος επαγωγής της πλειονότητας των βιοντήζελ βρίσκεται μεταξύ των 25 - 50 λεπτών. Το βιοντήζελ από έλαιο καρύδας αποδεικνύεται πως έχει την καλύτερη οξειδωτική σταθερότητα, εξαιτίας της υψηλής του συγκέντρωσης σε κορεσμένους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων. Από την άλλη, το βιοντήζελ από λινέλαιο εμφανίζει την μικρότερη οξειδωτική σταθερότητα, καθώς η περιεκτικότητά του σε μεθυλεστέρα του λινολενικού οξέος είναι της τάξης του 55%, ενώ η ευρωπαϊκή προδιαγραφή θέτει όριο στο 12% w/w.

4.3.6. Ιδιότητες ψυχρής ροής

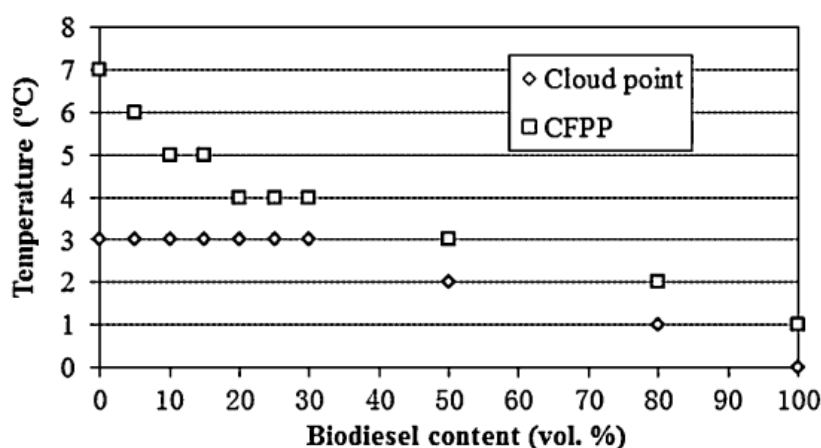
Τα σημεία θόλωσης και ροής είναι σημαντικά για εφαρμογές καυσίμων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το σημείο θόλωσης (Cloud Point, CP) ορίζεται ως η θερμοκρασία στην οποία αρχίζει η κρυστάλλωση των βαρύτερων εστέρων των λιπαρών οξέων κατά την ψύξη του βιοντήζελ. Καθώς η στερεά φάση αναπτύσσεται στον όγκο του υγρού, το διάλυμα γίνεται θολό. Με περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας, τα κρυσταλλικά σωματίδια αναπτύσσονται και συσσωματώνονται, μειώνοντας την ικανότητα του ρευστού να ρέει μέσα από πορώδη μέσα. Το σημείο ροής (Pour Point) ορίζεται ως η κατώτατη θερμοκρασία στην οποία το βιοντήζελ εξακολουθεί να ρέει. ^[133, 136]

Τα σημεία θόλωσης και ροής δίνουν δύο ακραίες θερμοκρασίες, καθώς το πρώτο υποεκτιμά τις ιδιότητες ψυχρής ροής, ενώ το τελευταίο τις υπερεκτιμά. Προκειμένου να προβλεφθεί η ικανότητα ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες απαραίτητη είναι η ύπαρξη μίας δυναμικής μεθόδου δοκιμής, που να προσομοιάζει τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Στη μέθοδο προσδιορισμού του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου (Cold Filter Plugging Point, CFPP) το καύσιμο εξαναγκάζεται να περάσει από ένα φίλτρο καθώς ψύχεται και μετράται η τελευταία θερμοκρασία στην οποία 20 mL καυσίμου μπορούν να περάσουν σε λιγότερο από 60 sec, κάτω από τις συνθήκες της μεθόδου. ^[24]

Οι κακές ιδιότητες ψυχρής ροής του βιοντήζελ οφείλονται στην παρουσία κορεσμένων εστέρων λιπαρών οξέων, μακράς αλυσίδας. Οι κορεσμένοι μεθυλεστέρες με μήκος αλυσίδας μεγαλύτερο από 12 άνθρακες αυξάνουν σημαντικά τα CP και PP, ακόμη κι όταν

αναμειγνύονται με συμβατικό ντήζελ., το οποίο έχει καλύτερες ιδιότητες ψυχρής ροής. Γενικότερα, όσο μεγαλύτερη είναι η ανθρακική αλυσίδα, τόσο υψηλότερο είναι το σημείο τήξης.^[20, 136] Σημειώνεται πως η επίδραση της σύνθεσης των ακόρεστων μεθυλεστέρων μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.^[133] Ακόμη, η παρουσία γλυκεριδίων στο βιοντήζελ επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες ψυχρής ροής στο βιοντήζελ, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.

Στο Διάγραμμα 20 παρουσιάζεται η επίδραση της περιεκτικότητας σε βιοντήζελ στο CP και CFPP μιγμάτων με ντήζελ. Οι κορεσμένες ενώσεις κρυσταλλώνονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τις ακόρεστες. Γι' αυτό όταν το βιοντήζελ ψύχεται, οι μεθυλεστέρες του παλμιτικού και στεατικού οξέος αποτελούν τις πρώτες ποσότητες που κατακρημνίζονται. Παρατηρείται ότι η προσθήκη βιοντήζελ σε κλάσμα όγκου έως και 30% διατηρεί τα σημεία θόλωσης και απόφραξης ψυχρού φίλτρου σε παρόμοιο επίπεδο με αυτό του ντήζελ.^[133]



Διάγραμμα 20: Μεταβολή των σημείων θόλωσης και απόφραξης ψυχρού φίλτρου ανάλογα με την περιεκτικότητα σε βιοντήζελ.^[133]

Η λήψη προφυλάξεων για την εξασφάλιση της ικανοποιητικής λειτουργικότητας του βιοντήζελ και των μιγμάτων του σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι απαραίτητη. Η κακή απόδοση μπορεί να εκδηλωθεί με διάφορους τρόπους, αλλά κυρίως με την απόφραξη των φίλτρων, λόγω σχηματισμού κεριού και παγοποίηση του συστήματος καυσίμου, λόγω μειωμένης ροής καυσίμου.^[20] Για την βελτίωση της συμπεριφοράς του καυσίμου σε χαμηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται βελτιωτικά ροής.

Τα υφιστάμενα πρότυπα αξιολόγησης της ποιότητας του βιοντήζελ δεν περιλαμβάνουν προδιαγραφές για τις ιδιότητες ψυχρής ροής. Επομένως, δεν υπάρχει ένας και μοναδικός τρόπος για τον έλεγχο της ποιότητας του σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, ο πάροχος καυσίμου υποχρεούται να παρέχει μία ένδειξη σχετικά τις ιδιότητες ψυχρής ροής, αναφέροντας το σημείο θόλωσης του καυσίμου.^[20]

Οι ιδιότητες ψυχρής ροής δεν εξετάστηκαν στα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ. Ωστόσο, αναμένεται τα βιοντήζελ από έλαιο καρύδας, φοινικοπυρηνέλαιο και φοινικέλαιο να παρουσιάζουν τις χειρότερες επιδόσεις (υψηλότερες θερμοκρασίες). Από την άλλη, το βιοντήζελ από κραμβέλαιο αναμένεται να χαρακτηρίζεται από τις καλύτερες επιδόσεις (χαμηλότερες θερμοκρασίες), εξαιτίας της υψηλής ακορεστότητας που το διακρίνει (91% m/m).

4.4. Επιρροή της τροφοδοσίας στις ιδιότητες του προϊόντος

Ο Πίνακας 15 παρουσιάζει την συσχέτιση μεταξύ των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του βιοντήζελ. Η χρωματική επισήμανση υποδεικνύει τις σημαντικές σχέσεις μεταξύ ορισμένων ιδιοτήτων, οι οποίες χαρακτηρίζονται από συντελεστή συσχέτισης μεγαλύτερο από 70%. Τα

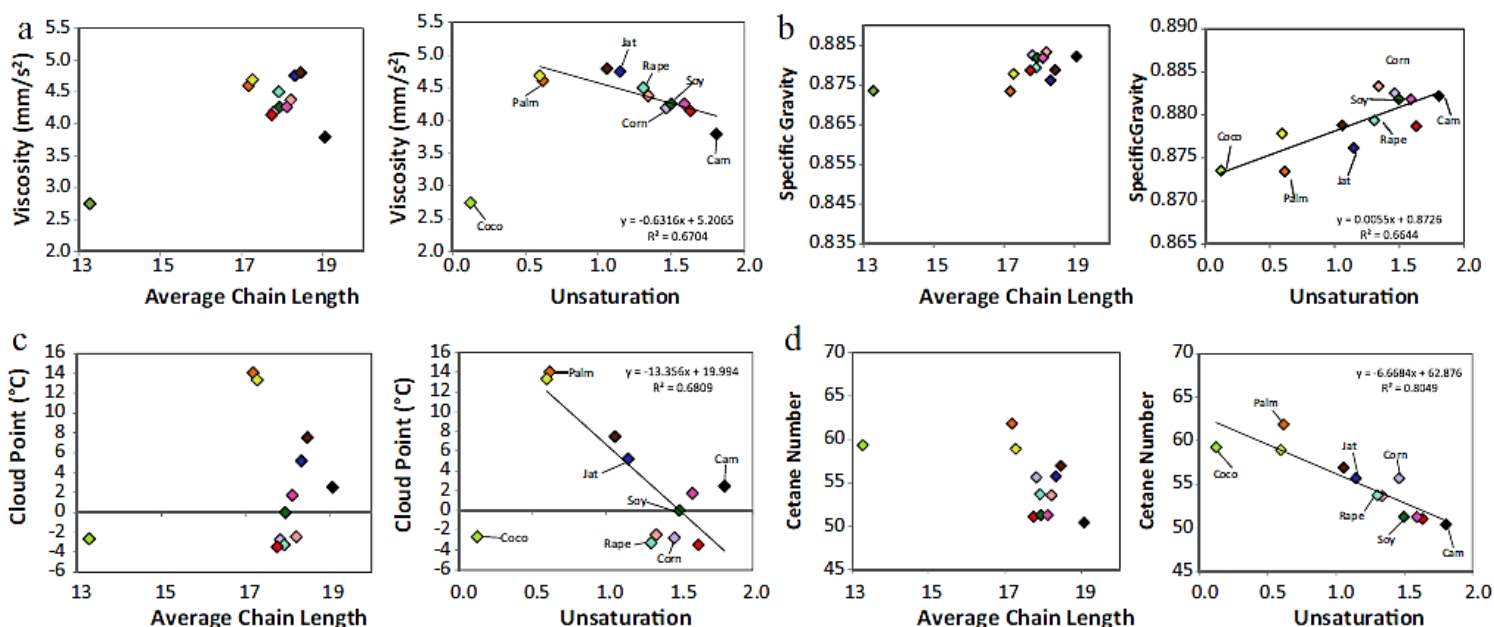
δύο χαρακτηριστικά σύνθεσης των FAME που θεωρούνται ως τα πιο σημαντικά για τον καθορισμό των ιδιοτήτων του βιοντήζελ είναι το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και ο βαθμός ακορεστότητας. [20]

Πίνακας 15: Συσχέτιση μεταξύ φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του βιοντήζελ. [20]

Properties	Sulfur	Vis.	CP	PP	CFPP	Flash Point	Cetane No.	Cetane Index	Iodine Value	Specific Gravity	LHV	HHV	Avg. Chain Length	Avg. Unsat.
Sulfur	1.00													
Viscosity	0.60	1.00												
Cloud Point	0.43	0.57	1.00											
Pour Point	0.42	0.59	0.93	1.00										
CFPP	0.46	0.48	0.96	0.93	1.00									
Flash Point	-0.45	-0.04	-0.51	-0.32	-0.52	1.00								
Cetane No.	0.49	0.69	0.77	0.87	0.69	-0.22	1.00							
Cetane Index	0.14	-0.51	-0.40	-0.29	-0.27	-0.28	-0.18	1.00						
Iodine Value	-0.50	-0.72	-0.75	-0.87	-0.70	0.21	-0.97	0.15	1.00					
Specific Gravity	-0.26	-0.62	-0.69	-0.66	-0.67	-0.08	-0.61	0.58	0.54	1.00				
Lower Heating Value	0.12	-0.29	-0.34	-0.19	-0.35	-0.05	0.20	0.52	-0.15	0.51	1.00			
Higher Heating Value	-0.41	-0.84	-0.41	-0.47	-0.38	-0.06	-0.42	0.63	0.56	0.44	0.66	1.00		
Avg. Chain Length	-0.32	-0.39	-0.34	-0.56	-0.44	-0.13	-0.59	-0.12	0.67	0.48	0.05	0.49	1.00	
Avg. Unsaturation	-0.59	-0.79	-0.82	-0.87	-0.76	0.35	-0.94	0.20	0.96	0.65	0.03	0.62	0.65	1.00

= Correlation factor $\geq .70$
 = Correlation factor $\geq .80$
 = Correlation factor $\geq .90$

Στο Διάγραμμα 21 αναπαρίστανται γραφικά η σχέση του μέσου μήκους ανθρακικής αλυσίδας και του μέσου βαθμού ακορεστότητας με το ιξώδες, την πυκνότητα, το σημείο θόλωσης και τον αριθμό κετανίου του βιοντήζελ. Οι πρώτες ύλες των βιοντήζελ που εξετάζονται στα εν λόγω γραφήματα είναι: έλαιο καρύδας (coco), φοινικέλαιο (palm), έλαιο jatropa (jat), κραμβέλαιο (rape), αραβοσιτέλαιο (corn), σογιέλαιο (soy), έλαιο καμελίνας (cam).



Διάγραμμα 21: Σχέση μεταξύ ακορεστότητας/μήκους ανθρακικής αλυσίδας βιοντήζελ και ιδιοτήτων του: (a) κινηματικό ιξώδες, (b) ειδικό βάρος, (c) σημείο θόλωσης και (d) αριθμός κετανίου. [20]

Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, οι ιδιότητες του βιοντήζελ επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από το προφίλ σύνθεσης των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων. Οι πρώτες ύλες με υψηλές συγκεντρώσεις κορεσμένων λιπαρών οξέων χαρακτηρίζονται από καλή οξειδωτική σταθερότητα, αυξημένο ενεργειακό περιεχόμενο, ανύψωση του σημείου ζέσεως, βελτιωμένο αριθμό κετανίου και χαμηλή πυκνότητα. Αντιθέτως, οι πρώτες ύλες με υψηλές συγκεντρώσεις

ακόρεστων λιπαρών οξέων έχουν καλύτερες ιδιότητες ψυχρής ροής και μικρότερο ιξώδες. [20, 79, 136]

Ένας άλλος παράγοντας που φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες του βιοντήζελ είναι το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας του ελαίου από το οποίο παράγεται. Η αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας συνεπάγεται την αύξηση της θερμογόνου δύναμης, την μείωση της καθυστέρησης ανάφλεξης, δηλαδή την αύξηση του αριθμού κετανίου. Από την άλλη, η μείωση του μήκους της αλυσίδας επιδρά θετικά στο ιξώδες και την πυκνότητα του βιοντήζελ, τα οποία μειώνονται και συνήθως στη λειτουργία του κινητήρα σε χαμηλές θερμοκρασίες. [136]

Σημειώνεται πως οι προαναφερόμενες σχέσεις ενδέχεται να μην ισχύουν σε ορισμένες περιπτώσεις συνδυαστικά και για όλες τις πρώτες ύλες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΣΤΑΣΗ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΟΥ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

5.1. Περιεκτικότητα βιοντήζελ σε εστέρες λιπαρών οξέων

Το κύριο συστατικό του βιοντήζελ είναι οι εστέρες. Η περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες αποτελεί παράμετρο για την ποιότητα του βιοντήζελ και πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 96,5% w/w, σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214. Μικρότερη καθαρότητα βιοντήζελ συνεπάγεται την προσβολή διαφόρων ελαστομερών της μηχανής, με αποτέλεσμα την διαρροή καυσίμου. Επίσης, η χαμηλή περιεκτικότητα σε εστέρες προκαλεί απόφραξη των φίλτρων. [24]

Η συνολική περιεκτικότητα σε εστέρες αποτελεί παράμετρο αξιολόγησης της ποιότητας του βιοντήζελ, καθώς δείχνει κατά πόσο ολοκληρώθηκε η διαδικασία της μετεστεροποίησης. Ο βαθμός μετεστεροποίησης σχετίζεται με την περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε γλυκερίνη, η οποία συνίσταται σε ελεύθερη και δεσμευμένη. Η πρώτη εξαρτάται αφενός από τη διεργασία της μετεστεροποίησης και αφετέρου από τον καθαρισμό του παραχθέντος βιοντήζελ. Η τελευταία αποτελείται από τα μόνο-, δι- και τρι- γλυκερίδια. Τα χαμηλά επίπεδα γλυκερίνης εξασφαλίζουν την υψηλή απόδοση της αντίδρασης της μετεστεροποίησης. [24]

Το περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες εξαρτάται επίσης και από την συγκέντρωση των μη-λιπαρών ακαθαρσιών ή προσθέτων στο βιοντήζελ. [11]

5.2. Προσδιορισμός περιεκτικότητας εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων

Τα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ εξετάστηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους σε μεθυλεστέρες μέσω της πρότυπης μεθόδου EN 14103. Η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε για την εξέταση της επιτυχίας της μετεστεροποίησης και της τήρησης των προδιαγραφών του EN 14214. Επίσης, μέσω της μέτρησης αυτής λαμβάνονται δεδομένα σχετικά με το προφίλ των μεθυλεστέρων, το οποίο σχετίζεται άμεσα με την σύσταση των γλυκεριδίων στο βιοντήζελ. Επομένως, η διεξαγωγή της ανάλυσης αυτής είναι απαραίτητη για την αξιολόγηση της μεθόδου προσδιορισμού γλυκερίνης και γλυκεριδίων στο βιοντήζελ, το οποίο αποτελεί και το θέμα της παρούσας διπλωματικής.

5.2.1. Εξοπλισμός

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των εστέρων στο βιοντήζελ βασίζεται στην μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας. Ο εξοπλισμός που χρειάζεται είναι:

- Αέριος χρωματογράφος: Master GC-2010 Plus με ανιχνευτή FID της Shimadzu με αυτόματο δειγματολήπτη (AOC-20i)
- Φιάλες αερίων: Αέρα (O₂+N₂), Ήλιο (He), Υδρογόνο (H₂)
- Υπολογιστής με το απαραίτητο λογισμικό του χρωματογράφου

- Ζυγός με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων
- Γυάλινα φιαλίδια με καπάκια των 10 mL
- Vials και καπάκια των 5 mL
- Σιφόνιο πλήρωσης των 5 mL και πουάρ
- Ογκομετρική φιάλη των 50 mL
- Πλαστική σύριγγα μίας χρήσης των 5 mL

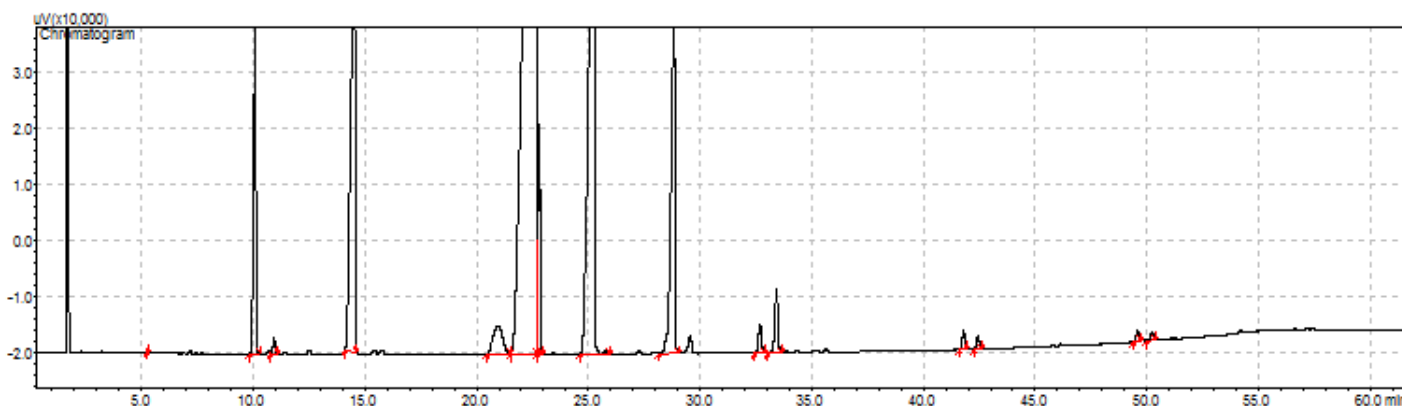
5.2.2. Πειραματική διαδικασία

Η μέθοδος απαιτεί βαθμονόμηση όλων των συστατικών του FAME μέσω σχετικής απόκρισης από ένα εσωτερικό πρότυπο. Πρώτο βήμα, λοιπόν, για την πραγματοποίηση της ανάλυσης αποτελεί η προετοιμασία του εσωτερικού προτύπου, το οποίο είναι διάλυμα μεθυλεστέρα επταδεκανοϊκού οξέος (C17:0) σε συγκέντρωση 10 mg/mL. Αρχικά, ζυγίζονται 500 mg της πρότυπης ουσίας, σε μορφή σκόνης, και τοποθετούνται εντός της ογκομετρικής φιάλης των 50 mL. Έπειτα, προστίθεται επτάνιο μέχρι τη χαραγή και αναδεύεται το μίγμα, προκειμένου να διαλυθεί πλήρως η στερεά ουσία. Το διάλυμα αυτό αποθηκεύεται στην κατάψυξη, ώστε να μην εξατμιστεί το επτάνιο και πραγματοποιηθεί μεταβολή της συγκέντρωσής του.

Επόμενο βήμα αποτελεί η προετοιμασία του δείγματος βιοντήζελ προς ανάλυση. Αρχικά, τοποθετείται ένα γυάλινο φιαλίδιο των 10 mL στον ζυγό, μέσα στο οποίο εισάγονται 250 mg δείγματος. Έπειτα, στο φιαλίδιο προστίθενται 5 mL του διαλύματος του εσωτερικού προτύπου, με τη χρήση σιφωνίου και πουάρ. Το μίγμα εντός του φιαλιδίου αναδεύεται. Στη συνέχεια, με τη χρήση πλαστικής σύριγγας μίας χρήσης λαμβάνεται ποσότητα, η οποία και μεταγγίζεται σε ένα vial των 5 mL. Το vial αυτό τοποθετείται στον δειγματοφορέα του χρωματογράφου και είναι έτοιμο για ανάλυση. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για όλα τα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ.

5.2.3. Αποτελέσματα περιεκτικότητας εστέρων λιπαρών οξέων

Το αποτέλεσμα της περιεκτικότητας του βιοντήζελ σε μεθυλεστέρες, καθώς και το προφίλ των εστέρων, λαμβάνονται μέσω ενός χρωματογραφήματος και υπολογίζονται μέσω του λογισμικού του χρωματογράφου. Το χρωματογράφημα περιλαμβάνει ένα σύνολο κορυφών, κάθε μία από τις οποίες αντιστοιχεί σε έναν εστέρα, καθώς είναι γνωστός ο χρόνος ανάσχεσης των εστέρων. Την ποιοτική ανάλυση ακολουθεί η ποσοτική, η οποία βασίζεται στο εμβαδόν κάθε κορυφής. Στο Γράφημα 1 παρουσιάζεται μία ενδεικτική μορφή της τελικής μορφής του χρωματογραφήματος που αναλύεται.



Γράφημα 1: Χρωματογράφημα για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των μεθυλεστέρων του βιοντήζελ από κραμβέλαιο.

5.2.3.1. Τρόπος υπολογισμού περιεκτικότητας εστέρων

Το αποτέλεσμα της περιεκτικότητας σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (C) εκφράζεται ως ποσοστιαίο κλάσμα μάζας (%w/w). Η σχέση που δίνεται από την πρότυπη μέθοδο για τον υπολογισμό της είναι η εξής:

$$C = \frac{\sum A - A_{IS}}{A_{IS}} \cdot \frac{C_{IS} \cdot V_{IS}}{m} \cdot 100\%$$

Όπου:

$\sum A$: το συνολικό εμβαδόν των κορυφών των μεθυλεστέρων C_{14:0} – C_{24:1}

A_{IS} : το εμβαδόν της κορυφής του εσωτερικού προτύπου

C_{IS} : η συγκέντρωση του διαλύματος του εσωτερικού προτύπου, η οποία ισούται με 10 mg/mL

V_{IS} : ο όγκος του διαλύματος του εσωτερικού προτύπου, ο οποίος ισούται με 5 mL

m : η μάζα του δείγματος σε mg

Τα δεδομένα που λαμβάνονται από το εκάστοτε χρωματογράφημα μεταφέρονται σε ειδικά διαμορφωμένο αρχείο excel για επεξεργασία και διαμόρφωση του προφίλ των εστέρων. Η ανάλυση βασίζεται στην κορυφή του εσωτερικού προτύπου (C_{17:0}), η οποία είναι εύκολα αναγνωρίσιμη, καθώς εμφανίζεται στον ίδιο χρόνο και έχει παρόμοιο εμβαδόν για όλα τα δείγματα. Ο εντοπισμός κάθε κορυφής βασίζεται στο πρότυπο χρωματογράφημα της μεθόδου, στο οποίο παρουσιάζεται η σειρά ανάσχεσης των μεθυλεστέρων. Επιπλέον, οι κορυφές των μεθυλεστέρων (C_{6:0}-C_{24:1}) έχουν αντιστοιχηθεί στους χρόνους ανάσχεσής τους βάσει ενός προτύπου διαλύματος με δεδομένη σύσταση. Τα στοιχεία που είναι απαραίτητα για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του βιοντήζελ σε μεθυλεστέρες είναι η μάζα του δείγματος και το εμβαδόν της κορυφής του εσωτερικού προτύπου. Τα αποτελέσματα για κάθε εργαστηριακό δείγμα που αναλύθηκε παρουσιάζονται στον Πίνακα 16.

Πίνακας 16: Περιεκτικότητα εστέρων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ

A/A	Είδος ελαίου	Περιεκτικότητα σε εστέρες (% w/w)
1	Κραμβέλαιο	99,0
2	Φοινικέλαιο	98,1
3	Σογιέλαιο	97,8
4	Ηλιέλαιο	97,8
5	Πυρηνέλαιο	99,1
6	Αραβοσιτέλαιο	98,6
7	Σησαμέλαιο	97,7
8	Βαμβακέλαιο	97,8
9	Φοινικοπυρηνέλαιο	98,3
10	Έλαιο καρύδας	94,6
11	Λινέλαιο	97,8
12	Jatropha	99,4

Προκειμένου το βιοντήζελ να θεωρηθεί κατάλληλο για χρήση ως καύσιμο σε κινητήρες απαιτείται η περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες να είναι τουλάχιστον 96,5% κ.β. Το 92% των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ που αναλύθηκαν βρίσκονται εντός προδιαγραφών. Επομένως, η αντίδραση της μετεστεροποίησης θεωρείται ότι πραγματοποιήθηκε με επιτυχία, με 11 από τα 12 δείγματα να εμφανίζουν περιεκτικότητες μεταξύ 97,7 και 99,4%. Το βιοντήζελ από έλαιο καρύδας χαρακτηρίζεται από ελαφρώς χαμηλότερη περιεκτικότητα σε εστέρες από

το ελάχιστο όριο της προδιαγραφής. Αυτό το αποτέλεσμα ενδέχεται να οφείλεται σε ατελή αντίδραση μετεστεροποίησης. Συνεκτιμώντας τις τιμές των παραμέτρων επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας που δίνονται από την μέθοδο, δηλαδή 1,6% w/w και 3,1% w/w, αντίστοιχα όλα τα δείγματα θεωρούνται κατάλληλα για να αναλυθούν περαιτέρω προς τον προσδιορισμό των μονογλυκεριδίων τους, το οποίο αποτελεί και βασικό σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

5.2.3.2. Τρόπος υπολογισμού περιεκτικότητας μεθυλεστέρα λινολενικού οξέος

Η περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε μεθυλεστέρα του λινολενικού οξέος (L, % w/w) αποτελεί, όπως προαναφέρθηκε, βασικό παράγοντα για την αυτοοξείδωση του καυσίμου. Γι' αυτό και έχει οριστεί ανώτατο όριο στις ευρωπαϊκές προδιαγραφές. Ο προσδιορισμός της γίνεται με χρήση της σχέσης:

$$L = \frac{A_L}{\sum A - A_{IS}} \cdot 100\%$$

Όπου:

A_L : το εμβαδόν της κορυφής του μεθυλεστέρα του λινολενικού οξέος

$\sum A$: το συνολικό εμβαδόν των κορυφών των μεθυλεστέρων C_{14:0} – C_{24:1}

A_{IS} : το εμβαδόν της κορυφής του εσωτερικού προτύπου

Βάση της σειράς ανάλυσης που δίνεται στο πρότυπο χρωματογράφημα, η κορυφή του μεθυλεστέρα του C_{18:3} ακολουθεί την κορυφή του μεθυλεστέρα του C_{18:2}, η οποία εμφανίζεται μετά την κορυφή του μεθυλεστέρα του C_{18:1} και αυτή, με τη σειρά της, έπεται της κορυφής του μεθυλεστέρα του C_{18:0}. Όσον αφορά στη σύσταση των περισσότερων ελαίων που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ, τα κυρίαρχα οξέα είναι τα τρία τελευταία επομένως οι κορυφές τους είναι εύκολα αναγνωρίσιμες. Γενικά, ο εντοπισμός της εν λόγω κορυφής πραγματοποιείται έχοντας υπόψιν την βιβλιογραφική σύσταση του εκάστοτε ελαίου σε C_{18:3} (Πίνακας 5). Από έλαια με υψηλή περιεκτικότητα σε λινολενικό οξύ συνεπάγεται να παράγεται βιοντήζελ με υψηλή περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρα του λινολενικού οξέος. Επομένως, η κορυφή είναι εμφανής, λόγω μεγέθους, σε αυτά τα δείγματα. Ο χρόνος εμφάνισης της κάθε κορυφής είναι ίδιος για όλα τα δείγματα. Τα αποτελέσματα για τα εργαστηριακά δείγματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 17. Σημειώνεται πως η επαναληψιμότητα της μεθόδου ισούται με 0,1% w/w.

Πίνακας 17: Περιεκτικότητα μεθυλεστέρα λινολενικού οξέος εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.

A/A	Είδος ελαίου	Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρα λινολενικού οξέος (% w/w)	Αναπαραγωγιμότητα (±% w/w)
1	Κραμβέλαιο	8,1	2,5
2	Φοινικέλαιο	0,2	0,1
3	Σογιέλαιο	5,1	1,6
4	Ηλιέλαιο	0,2	0,1
5	Πυρηνέλαιο	1,2	0,4
6	Αραβοσιτέλαιο	1,3	0,4
7	Σησαμέλαιο	0,9	0,3
8	Βαμβακέλαιο	0,4	0,1
9	Φοινικοπυρηνέλαιο	0,2	0,1
10	Έλαιο καρύδας	0,1	0,1
11	Λινέλαιο	54,9	17,1
12	Jatropha	1,0	0,3

Οι ευρωπαϊκές προδιαγραφές θέτουν ως ανώτατο όριο την περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρα του λινολενικού οξέος ίση με 12%. Τα αποτελέσματα των δειγμάτων βιοντήζελ φαίνεται να συμφωνούν αρκετά με την σύσταση των ελαίων από τα οποία προέκυψαν. Πιο συγκεκριμένα, όλα τα εργαστηριακά δείγματα είναι εντός προδιαγραφών, εκτός του βιοντήζελ από λινέλαιο. Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 5, το λινέλαιο χαρακτηρίζεται από περιεκτικότητα σε λινολενικό οξύ ίση με 54%. Επομένως, είναι αναμενόμενο το βιοντήζελ που χρησιμοποιεί το έλαιο αυτό να ξεφεύγει κατά πολύ από τα επιτρεπόμενα όρια. Η παραγωγή βιοντήζελ από λινέλαιο πραγματοποιήθηκε κυρίως εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς που παρουσιάζει στη σύστασή του σε σχέση με τα υπόλοιπα έλαια, έτσι ώστε να εξετασθούν όλες οι πιθανές περιπτώσεις.

5.2.3.3. Προφίλ περιεκτικότητας μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων

Η διαδικασία εύρεσης της περιεκτικότητας όλων των μεθυλεστέρων στα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ είναι ίδια με αυτή που προαναφέρθηκε για τον μεθυλεστέρα του λινολενικού οξέος. Η αντιστοίχιση των κορυφών με τους μεθυλεστέρες γίνεται βάσει της σειράς ανάσχεσης που δίνεται από το πρότυπο χρωματογράφημα. Η κορυφή του εκάστοτε εστέρα ελέγχεται ότι εμφανίζεται στον ίδιο χρόνο σε κάθε χρωματογράφημα. Τα δεδομένα του εμβαδού της κάθε κορυφής εισάγονται στο ειδικά διαμορφωμένο φύλλο του υπολογιστικού εργαλείου, excel, από το οποίο προκύπτουν οι περιεκτικότητες όλων των εστέρων σε μορφή ποσοστού και εκφρασμένες ως προς μάζα. Η ανάλυση που πραγματοποιείται εξετάζει τους μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων C6:0 έως C24:0. Τα αποτελέσματα για τα 12 εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ που αναλύθηκαν παρατίθενται στους Πίνακες 18 και 19.

Πίνακας 18: Προφίλ μεθυλεστέρων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ, A/A:1-6.

	Κραμβέλαιο	Φοινικέλαιο	Σογιέλαιο	Ηλιέλαιο	Πυρηνέλαιο	Αραβοσιτέλαιο
C6:0						
C8:0						
C10:0						
C12:0		0,2%	0,1%			
C14:0		1,0%	0,1%			
C14:1						
C16:0	4,7%	43,9%	11,8%	7,2%	11,4%	11,8%
C16:1	0,2%	0,2%		0,1%	0,7%	
C17:0						
C18:0	1,8%	4,3%	3,5%	1,5%	2,5%	1,3%
C18:1	63,7%	39,3%	25,6%	32,9%	73,1%	28,9%
C18:2	19,5%	10,6%	52,7%	56,8%	10,3%	56,1%
C18:3	8,1%	0,2%	5,2%	0,2%	1,2%	1,3%
C20:0		0,2%	0,3%			
C20:1	1,2%			0,2%	0,4%	0,3%
C22:0	0,3%		0,5%	0,8%	0,2%	0,1%
C22:1	0,2%				0,2%	
C24:0	0,4%	0,1%	0,2%	0,3%		0,2%

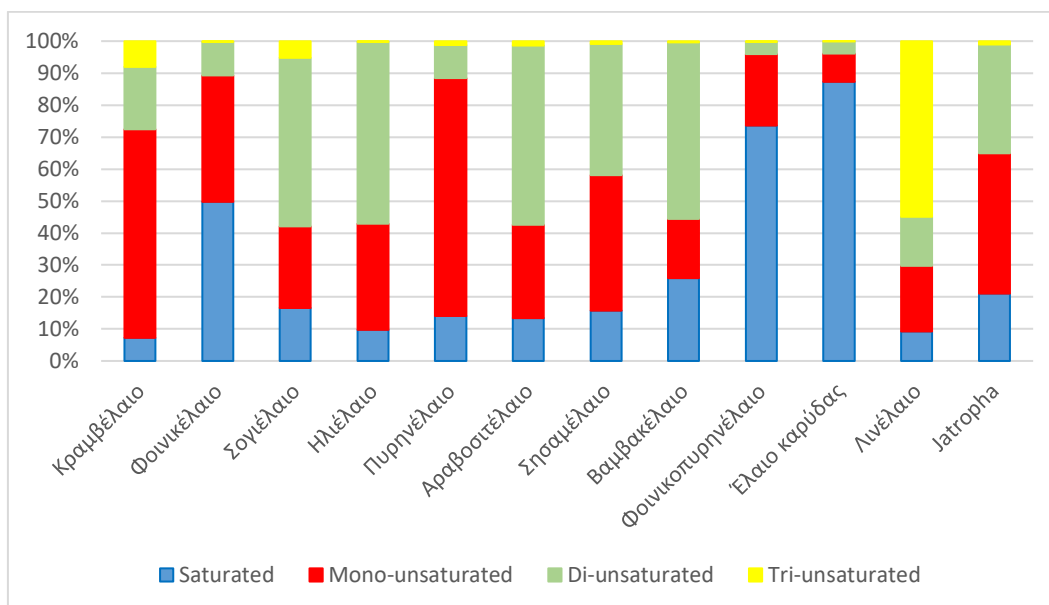
Πίνακας 19: Προφίλ μεθυλεστέρων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ, A/A:7-12.

	Σησαμέλαιο	Βαμβακέλαιο	Φοινικοπυρηνέλαιο	Έλαιο καρύδας	Λινέλαιο	Jatropha
C6:0				0,1%		
C8:0			3,9%	5,9%		
C10:0			3,4%	5,1%		
C12:0		0,2%	42,5%	45,2%	0,1%	
C14:0		0,8%	12,6%	18,1%	0,1%	
C14:1						
C16:0	9,7%	21,9%	8,6%	10,4%	4,8%	14,1%
C16:1	0,1%	0,5%			0,1%	0,8%
C17:0						
C18:0	5,9%	2,4%	2,5%	2,5%	3,9%	6,9%
C18:1	41,8%	18,0%	22,4%	8,9%	20,3%	43,1%
C18:2	41,0%	55,2%	3,8%	3,7%	15,4%	34,0%
C18:3	0,9%	0,4%	0,2%	0,1%	54,9%	1,0%
C20:0		0,2%	0,1%		0,1%	0,1%
C20:1	0,2%					
C22:0	0,2%	0,1%			0,3%	
C22:1	0,2%					
C24:0		0,3%				

Παρατηρείται ότι το προφίλ των εστέρων που δίνεται για κάθε δείγμα ταιριάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό με τα βιβλιογραφικά δεδομένα που παρέχονται για κάθε έλαιο και αναφέρονται στον Πίνακα 5. Οι μικρές διαφορές στις περιεκτικότητες ενδέχεται να οφείλονται στην καλλιέργεια του φυτού από το οποίο εξάγεται το έλαιο και την επεξεργασία την οποία έχει υποστεί. Σε γενικές γραμμές, μέσα από την χρωματογραφική ανάλυση του βιοντήζελ σχετικά με την περιεκτικότητά του σε εστέρες καθίσταται ικανή η αναγνώριση του ελαίου που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη, δεδομένης της ομοιότητας με τη βιβλιογραφία.

Η ανάλυση των περιεκτικότητων των δειγμάτων επιβεβαιώνουν την επιρροή της σύστασης στις ιδιότητες του βιοντήζελ. Βασική παράμετρος, όπως προαναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 4, αποτελεί ο βαθμός ακορεστότητας των μεθυλεστέρων του βιοντήζελ.

Με περαιτέρω επεξεργασία των προφίλ των μεθυλεστέρων των εργαστηριακών δειγμάτων διαμορφώνεται το Διάγραμμα 22, στο οποίο αναπαρίσταται σχηματικά η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε κορεσμένους και ακόρεστους μεθυλεστέρες. Πιο συγκεκριμένα, οι ακόρεστες ενώσεις χωρίζονται σε μόνο-ακόρεστες, με 1 διπλό δεσμό, και πολυακόρεστες, με περισσότερους από 1 διπλούς δεσμούς. Οι τελευταίες στο παρακάτω διάγραμμα έχουν επιμεριστεί σε αυτές με 2 διπλούς δεσμούς και αυτές με 3 διπλούς δεσμούς, ώστε να εξαχθούν πιο εύκολα συμπεράσματα σχετικά με τον τρόπο που επηρεάζει ο βαθμός ακορεστότητας των μεθυλεστέρων τις ιδιότητες του βιοντήζελ.



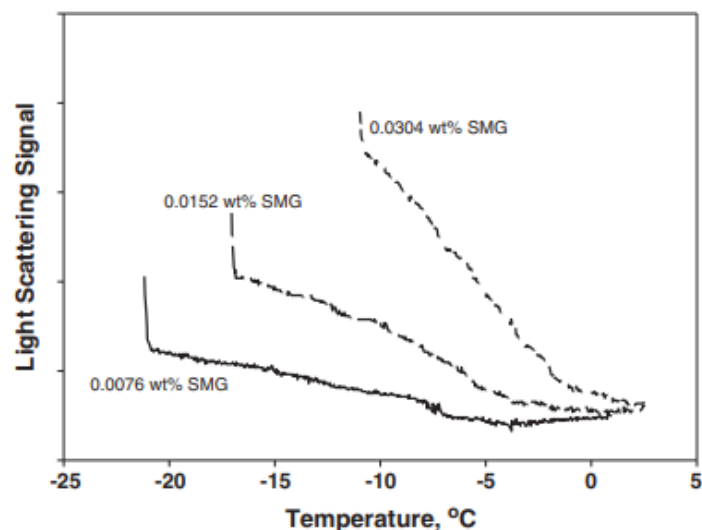
Διάγραμμα 22: Κατανομή ακορεστότητας στα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΓΛΥΚΕΡΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΓΛΥΚΕΡΙΝΗΣ ΣΤΟ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

6.1. Συνέπειες ύπαρξης μονογλυκεριδίων και γλυκερίνης στο βιοντήζελ

Η παρουσία μονογλυκεριδίων στο βιοντήζελ προκαλείται από την ατελή μετατροπή των ελαίων κατά την διεργασία της μετεστεροποίησης. Η ύπαρξη μονογλυκεριδίων μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Σε συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών, παρατηρείται ο σχηματισμός ιζήματος που δημιουργεί επικαθίσεις στο σύστημα έγχυσης και επιταχύνει την απόφραξη του φίλτρου του καυσίμου. Τα μονογλυκερίδια των κορεσμένων λιπαρών οξέων τείνουν να καθιζάνουν εξαιτίας του υψηλού σημείου τήξης που τα χαρακτηρίζει, με αποτέλεσμα να επιδεινώνονται οι ιδιότητες ψυχρής ροής του βιοντήζελ. [13, 141]

Μελέτες διεξάγονται για την εύρεση του κατάλληλου ανώτατου ορίου της περιεκτικότητας σε μονογλυκερίδια στο βιοντήζελ. Βάσει του Πίνακα 3, η κλάση κατάταξης του βιοντήζελ για τις ιδιότητες ψυχρής ροής συνδέεται άμεσα με το μέγιστο συνιστώμενο επίπεδο σε μονογλυκερίδια. Η τιμή αυτή μειώνεται όσο αυξάνονται τα σημεία θόλωσης (CP) και απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP). [141, 142] Στο Διάγραμμα 23 αναπαρίσταται σχηματικά η επίδραση της περιεκτικότητας των μονογλυκεριδίων των κορεσμένων λιπαρών οξέων (Saturated Mono Glycerides- SMG) στο σημείο θόλωσης του βιοντήζελ, η οποία προέκυψε από την μέθοδο D5773, που χρησιμοποιεί σκέδαση φωτός για την ανίχνευση της παρουσίας κρυστάλλων.



Διάγραμμα 23: Επίδραση της περιεκτικότητας σε κορεσμένα μονογλυκερίδια στο σημείο θόλωσης του βιοντήζελ. [143]

Εκτός των γλυκεριδίων, σημαντική παράμετρος στον ποιοτικό έλεγχο του βιοντήζελ είναι και η ποσότητα της ελεύθερης γλυκερίνης. Η ποσότητα αυτή εξαρτάται από τη διεργασία της μετεστεροποίησης και τις συγκεντρώσεις του νερού και της μεθανόλης στο προϊόν της αντίδρασης. Η υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερη γλυκερόλη μπορεί να προσκαλέσει προβλήματα στην αποθήκευση του βιοντήζελ, που προκαλείται από τη σταδιακή συσσώρευση της γλυκερόλης στον πυθμένα των δεξαμενών ή των δοχείων καυσίμου της μηχανής. Οι αποθέσεις στον πυθμένα προσελκύουν ρύπους, όπως το νερό, το οποίο με τη σειρά του συμβάλει στην διάβρωση του κινητήρα και μειώνει τη διάρκεια ζωής του. Τέλος, η καύση γλυκερίνης μαζί με βιοντήζελ μπορεί να οδηγήσει σε επικίνδυνες εκπομπές, όπως των αλδευδών. Επομένως, στο τέλος της αντίδρασης της μετεστεροποίησης, η γλυκερίνη πρέπει να απομακρύνεται. [24, 144]

6.2. Χρωματογραφική ανάλυση εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ

Για να ολοκληρωθεί η εξέταση των εργαστηριακών δειγμάτων ως προς τις ιδιότητες και την ποιότητά τους είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της γλυκερίνης τους, καθώς και των μόνο, δι και τριγλυκεριδίων τους. Εκτός του ποσοτικού προσδιορισμού των παραμέτρων αυτών, η παρούσα διπλωματική εργασία στοχεύει στην επαλήθευση των κορυφών των μονογλυκεριδίων που προτείνει η ευρωπαϊκή μέθοδος EN 14105 (2003), με τη χρήση διαλυμάτων καθαρών μονογλυκεριδίων.

Μέσω του ευρωπαϊκού προτύπου EN 14105 προσδιορίζονται τα επίπεδα γλυκερίνης στο βιοντήζελ. Η ανάλυση πραγματοποιείται με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας υψηλών θερμοκρασιών, με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Η περιγραφόμενη μέθοδος αναφέρει πως δεν είναι κατάλληλη για FAME που παράγονται ή περιέχουν παράγωγα ελαίου καρύδας και φοινικοπυρηνέλαιου, εξαιτίας της παρουσίας επικαλυπτόμενων κορυφών μονογλυκεριδίων. [145] Ωστόσο, επιχειρείται η ανάλυση των εργαστηριακών δειγμάτων από τα έλαια αυτά, προκειμένου να ταυτοποιηθούν οι κορυφές των μονογλυκεριδίων των λιπαρών οξέων C12:0 και C14:0. Η εξέταση των δειγμάτων αυτών πραγματοποιείται προκειμένου να προσδιοριστούν τα μονογλυκερίδια τους και κατ' επέκταση να ελεγχθεί η ποιότητα του τελικού προϊόντος.

6.2.1. Εξοπλισμός

- Αέριος χρωματογράφος: GC-2010 Plus High-end GC της Shimadzu με αυτόματο δειγματολήπτη AOC-20i.
- Φιάλες αερίων: Αέρα (O₂+N₂), Ήλιο (He), Υδρογόνο (H₂)

- Υπολογιστής με το λογισμικό του χρωματογράφου
- Ζυγός με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων
- Γυάλινα φιαλίδια με καπάκια των 10 mL
- Vials και καπάκια των 5 mL
- 3 μικροσύριγγες των 100 µL
- Σιφόνιο πλήρωσης των 8 mL και πουάρ
- Πλαστική σύριγγα μίας χρήσης των 5 mL

6.2.2. Αντιδραστήρια

- n-Επτάνιο ελάχιστης καθαρότητας 99%
- Πυριδίνη
- 1,2,4-βουταντριόλη (εσωτερικό πρότυπο 1)
- 1,2,3-τρικαπρινοϋλγλυκερόλη / Τρικαπρίνη (εσωτερικό πρότυπο 2)
- MSTFA (N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide)

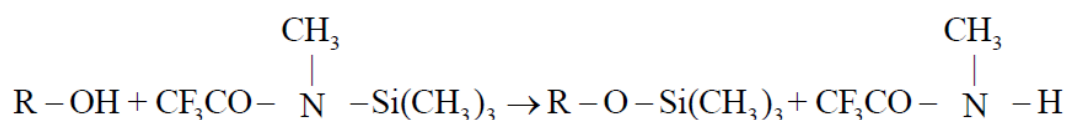
6.2.3. Πειραματική διαδικασία

6.2.3.1. Σιλιανοποίηση

Στο βιοντήζελ περιλαμβάνονται πολικά συστατικά, όπως η γλυκερίνη, λιγότερο πολικά, όπως τα μόνο και διγλυκερίδια και καθόλου πολικά, όπως τα τριγλυκερίδια. Η δραστηριότητα των μορίων συνεπάγεται υψηλό σημείο ζέσεως.

Ένα βασικό στάδιο, το οποίο λαμβάνει χώρα κατά την προετοιμασία του δείγματος, είναι η μέθοδος της σιλιανοποίησης των υδροξυλίων της γλυκερίνης, των μονο και διγλυκεριδίων. Κατά την αντίδραση της σιλιανοποίησης αντικαθίσταται το όξινο υδρογόνο ενός μορίου από μία τριμεθυλοσιλιανομάδα (-Si(CH₃)₃). Η αντίδραση αυτή μετατρέπει τα πολικά συστατικά σε λιγότερο πολικά και περισσότερο πτητικά. Αποτέλεσμα είναι η βελτίωση του διαχωρισμού των εξεταζόμενων συστατικών κατά τη διάρκεια της χρωματογραφικής ανάλυσης.

Ως σιλιανοποιητής χρησιμοποιείται το MSTFA και ως καταλύτης χρησιμοποιείται η πυριδίνη. Η ολοκλήρωση της αντίδρασης απαιτεί 20 λεπτά και πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου. ^[146]

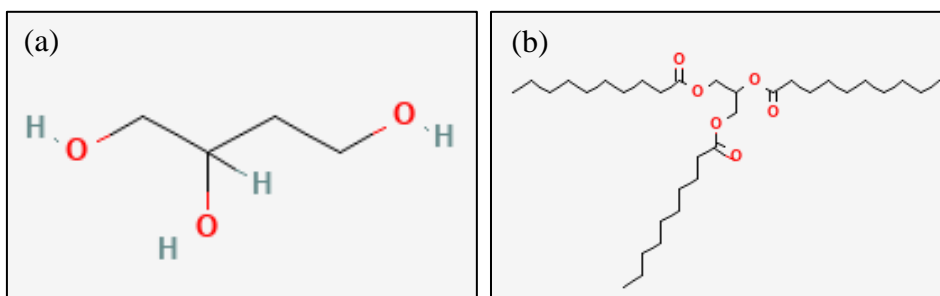


Εικόνα 48: Αντίδραση σιλιανοποίησης των ελεύθερων υδροξυλομάδων στο βιοντήζελ.

Το διάλυμα του σιλιανοποιητή (MSTFA) σε πυριδίνη που χρησιμοποιείται στην χρωματογραφική ανάλυση προμηθεύεται έτοιμο και αποθηκεύεται στην κατάψυξη.

6.2.3.2. Εσωτερικά πρότυπα

Προκειμένου να πραγματοποιηθούν ποσοτικές μετρήσεις στα δείγματα, κατά την προετοιμασία τους για την χρωματογραφική ανάλυση, προστίθενται σε αυτά καθορισμένες με ακρίβεια ποσότητες δύο ουσιών, των εσωτερικών προτύπων. Για τον προσδιορισμό της γλυκερίνης χρησιμοποιείται διάλυμα 1,2,4 βουταντριόλης συγκέντρωσης 1 mg/mL σε πυριδίνη (εσωτερικό πρότυπο 1), ενώ για τον προσδιορισμό των γλυκεριδίων χρησιμοποιείται διάλυμα τρικαπρίνης συγκέντρωσης 8 mg/mL σε πυριδίνη (εσωτερικό πρότυπο 2). Τα διαλύματα των προτύπων προμηθεύονται έτοιμα και αποθηκεύονται στην κατάψυξη, προκειμένου να μην μεταβληθεί η συγκέντρωσή τους.



Εικόνα 49: Χημική δομή (α) 1,2,4 βουταντριόλης και (β) τρικαπρίνης.

6.2.3.3. Προετοιμασία δείγματος

Αρχικά, ζυγίζονται 100 mg ομογενοποιημένου εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ σε προζυγισμένο γυάλινο φιαλίδιο των 10 mL. Σε αυτό προστίθενται 80 μ L του διαλύματος του εσωτερικού προτύπου 1, 100 μ L του διαλύματος του εσωτερικού προτύπου 2 και 100 μ L του MSTFA. Η εισαγωγή των προτύπων καθώς και του σιλανοποιητή πραγματοποιείται με μικροσύριγγες των 100 μ L. Το φιαλίδιο κλείνεται ερμητικά και ακολουθεί έντονη ανακίνηση. Το μίγμα αφήνεται σε ηρεμία για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση της σιλανοποίησης για 20 λεπτά, καθώς περιμετρικά τοποθετούνται παγοκύστες για να αποφευχθεί η εξάτμιση οποιουδήποτε συστατικού.



Εικόνα 50: Δείγμα βιοντήζελ σε ηρεμία για ολοκλήρωση της σιλανοποίησης.

Μετά το πέρας του διαστήματος αυτού προστίθενται 8 mL επτανίου, που είναι ο συνδιαλύτης όλων των ουσιών που βρίσκονται στο μίγμα, με τη χρήση σιφωνίου πλήρωσης και πουάρ. Τέλος, με μία πλαστική σύριγγα μιας χρήσης λαμβάνεται ποσότητα δείγματος, η οποία μεταγγίζεται σε vial των 5 mL. Το vial τοποθετείται σε μία από τις θέσεις του αυτόματου δειγματολήπτη του χρωματογράφου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 51.



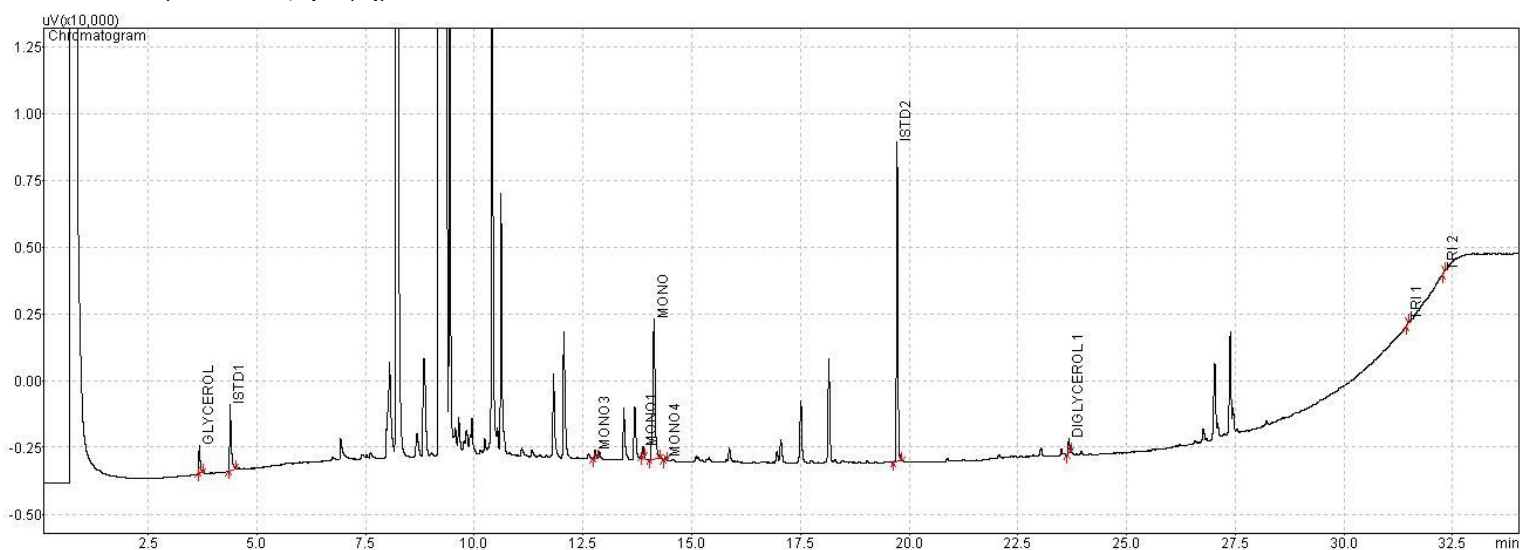
Εικόνα 51: Vials στον αυτόματο δειγματολήπτη του χρωματογράφου.

6.2.3.4. Έναρξη χρωματογραφικής ανάλυσης

Παράλληλα με την προετοιμασία του δείγματος πραγματοποιείται το άνοιγμα της συσκευής και η έναρξη του λογισμικού. Ανοίγει η παροχή της φιάλης του φέροντος αερίου (ήλιο), καθώς και των φιαλών με υδρογόνο και αέρα, τα οποία τροφοδοτούν τον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector – FID), που βρίσκεται στην έξοδο της στήλης. Τα δύο φιαλίδια που φαίνονται στην Εικόνα 51 με το άσπρο καπάκι περιέχουν απόβλητα της διεργασίας και επτάνιο αντίστοιχα. Ελέγχεται ότι το πρώτο είναι άδειο και το δεύτερο γεμάτο με τον διαλύτη, ο οποίος χρησιμοποιείται για έκπλυση του δειγματολήπτη πριν την λήψη καινούριου δείγματος. Στο λογισμικό που βρίσκεται εγκατεστημένο στον υπολογιστή επιλέγεται η μέθοδος EN 14105 (2003) και αναμένεται να επιτευχθούν οι απαραίτητες συνθήκες. Πραγματοποιείται η καταχώρηση των στοιχείων του δείγματος στο λογισμικό (όνομα και θέση στο δειγματολήπτη) Όταν οι ενδείξεις φτάσουν στις κατάλληλες τιμές ξεκινά η ανάλυση.

6.3. Επεξεργασία χρωματογραφημάτων

Μετά το τέλος της ανάλυσης, η οποία διαρκεί περίπου 40 λεπτά, εμφανίζεται το χρωματογράφημα του δείγματος που αναλύεται. Η μορφή του φαίνεται στο Γράφημα 2. Η αναγνώριση των κορυφών γίνεται χειροκίνητα και με βάση το πρότυπο χρωματογράφημα της μεθόδου (Γράφημα 3).



Γράφημα 2: Χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από κραιβέλιαιο.

Πιο συγκεκριμένα, το επτάνιο βγαίνει στην αρχή του χρωματογραφήματος. Ακολουθεί η γλυκερίνη και το εσωτερικό πρότυπο 1 που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της. Έπειτα, παρατηρούνται πολλές επικαλυπτόμενες κορυφές, οι οποίες αντιπροσωπεύουν ουσίες που δεν μετρούνται με την μέθοδο αυτή, όπως οι μεθυλεστέρες. Η σειρά εμφάνισης των κορυφών των ουσιών που εξετάζονται, έπειτα, είναι: των μονογλυκεριδίων, του εσωτερικού πρότυπου 2, που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό όλων των γλυκεριδίων, των διγλυκεριδίων και των τριγλυκεριδίων.

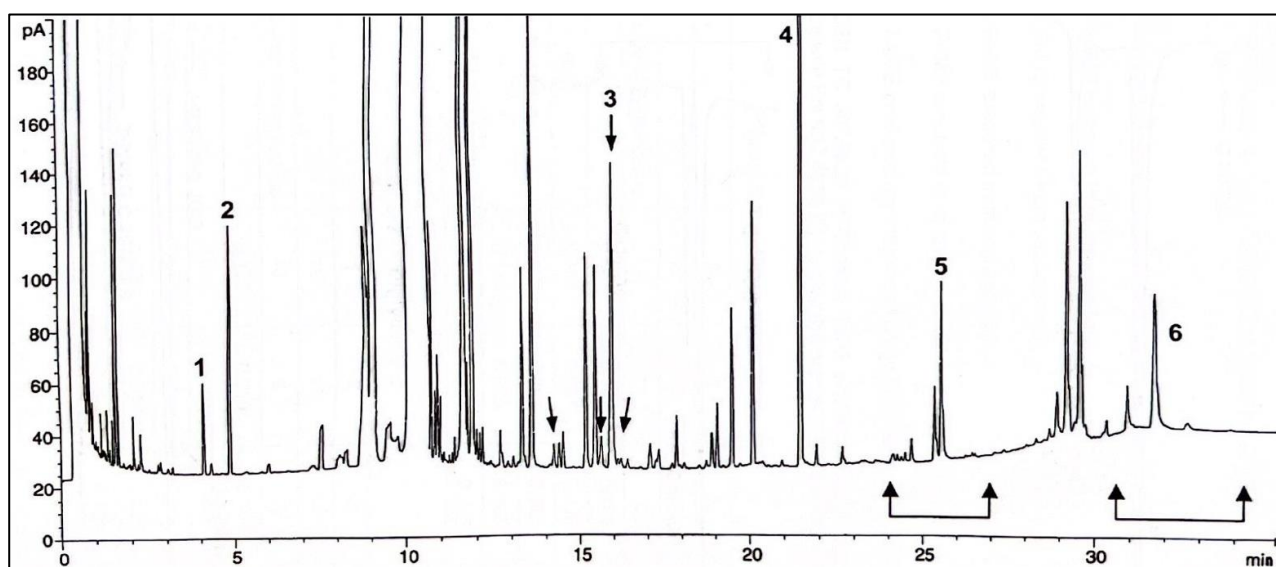
Ο χρόνος εμφάνισης των κορυφών των γλυκεριδίων συσχετίζεται με τον χρόνο εμφάνισης της κορυφής της τρικαπρίνης μέσω του Σχετικού Χρόνου Ανάσχεσης (Relative Retention Time, RRT). Ο RRT ορίζεται ως ο λόγος του χρόνου ανάσχεσης κάθε συστατικού προς τον χρόνο ανάσχεσης του εσωτερικού προτύπου. ^[146]

Αφού αναγνωρισθούν οι κορυφές των εξεταζόμενων ουσιών, το λογισμικό υπολογίζει το εμβαδόν τους. Η τιμή του εμβαδού κάθε κορυφής εισάγεται σε ένα αρχείο excel, το οποίο είναι

βαθμονομημένο και σε συνδυασμό με τη μάζα του εκάστοτε δείγματος υπολογίζει την περιεκτικότητα (%w/w) κάθε ουσίας.

6.3.1 Κορυφές εσωτερικών προτύπων

Οι κορυφές των εσωτερικών προτύπων είναι εύκολα αναγνωρίσιμες, εξαιτίας της θέσης και του μεγέθους τους. Η περιεκτικότητα των ουσιών που προσδιορίζουν υπολογίζεται με την σύγκριση των εμβαδών τους. Για να είναι ακριβής η συσχέτιση των εσωτερικών προτύπων με τις προσδιοριζόμενες ουσίες πρέπει η φύση και η συμπεριφορά τους κατά την έκλυση να είναι παρόμοια με αυτή των προσδιοριζόμενων ουσιών.



Γράφημα 3: Πρότυπο χρωματογράφημα δείγματος βιοντήζελ από κραμβέλαιο, σύμφωνα με EN 14105 (2003): 1. Ελεύθερη γλυκερίνη, 2: Εσωτερικό πρότυπο 1, 3: Μονογλυκερίδια, 4: Εσωτερικό πρότυπο 2, 5: Διγλυκερίδια και 6: Τριγλυκερίδια.

Το εσωτερικό πρότυπο 1 (1,2,4-βουτανοτριόλη) εμφανίζεται σχεδόν στο 5^ο λεπτό της ανάλυσης και αντιπροσωπεύεται από την κορυφή με τον αριθμό 2 στο πρότυπο χρωματογράφημα του βιοντήζελ από κραμβέλαιο. Η κορυφή είναι ιδιαίτερος διακριτή εξαιτίας του ύψους της και κατά συνέπεια του εμβαδού της. Στα εργαστηριακά δείγματα η εν λόγω κορυφή (ISTD1) εμφανίζεται μεταξύ 4,379 και 4,398 min, γεγονός που καταδεικνύει συμφωνία με το χρωματογράφημα της πρότυπης μεθόδου. Το χρονικό εύρος είναι πολύ μικρό, επομένως δεν υπάρχει αμφιβολία για την ταυτοποίηση της κορυφής του εσωτερικού προτύπου 1.

Το εσωτερικό πρότυπο 2 (τρικαπρίνη) παρατηρείται περίπου στο 21^ο λεπτό της ανάλυσης, διατηρώντας την κορυφή με τον αριθμό 4 στο πρότυπο χρωματογράφημα του βιοντήζελ από κραμβέλαιο. Ο εντοπισμός της κορυφής αυτής είναι πολύ εύκολος, καθώς κοντά στο χρονικό διάστημα αυτό δεν εμφανίζονται άλλες κορυφές ανάλογου μεγέθους. Η κορυφή του εσωτερικού προτύπου 2 (ISTD2) είναι διακριτή σε όλα τα εργαστηριακά δείγματα με χρόνους ανασχεσης στο διάστημα 19,702 και 19,752 min. Παρατηρείται απόκλιση σχεδόν 1 λεπτού της εν λόγω κορυφής μεταξύ των εργαστηριακών αναλύσεων και του πρότυπου χρωματογραφήματος. Ωστόσο, θεωρείται φυσιολογικό καθώς ορισμένες φορές δεν είναι εφικτή η απόλυτη ταύτιση των κορυφών, ακόμα και με τη χρήση του ίδιου εξοπλισμού και συνθηκών.

Μελετώντας τα χρωματογραφήματα των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ παρατηρείται η εμφάνιση των κορυφών των δύο εσωτερικών προτύπων στον ίδιο χρόνο, κατέχοντας, μάλιστα, παρόμοιο εμβαδόν. Ακόμη, το χρονικό εύρος εμφάνισης των κορυφών σε όλα τα δείγματα είναι

πολύ στενό. Οπότε, δεν τίθεται θέμα αμφιβολίας στον εντοπισμό των κορυφών των ISTD1 και ISTD2.

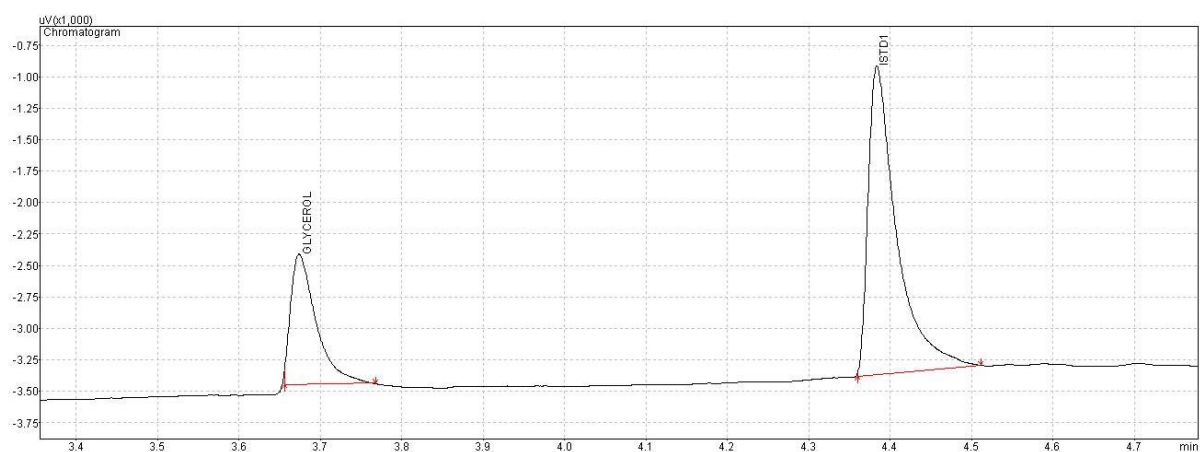
Να σημειωθεί πως η στήλη κατά τη διάρκεια του χρόνου λειτουργίας της, πριν την έναρξη των αναλύσεων που διεξάγονται στην παρούσα διπλωματική εργασία είχε κοπεί ελάχιστα το ένα άκρο της. Ο χρόνος ανάλυσης ορισμένων κορυφών, επομένως, ενδέχεται να παρουσιάζει μικρές διαφορές με το πρότυπο χρωματογράφημα, εξαιτίας της διαφοράς στο μήκος της στήλης.

Την αναγνώριση των κορυφών των εσωτερικών προτύπων ακολουθεί η εισαγωγή των τιμών των εμβαδών τους στο αρχείο excel. Το μόνο που απομένει για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας του δείγματος σε γλυκερίνη και γλυκερίδια είναι η εισαγωγή των τιμών των εμβαδών τους, αντίστοιχα, και η τιμή της μάζας του δείγματος.

6.3.2 Κορυφή γλυκερίνης

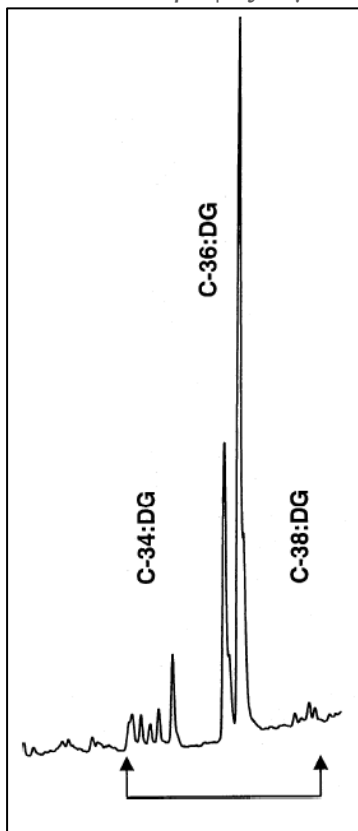
Στην περιοχή εμφάνισης της κορυφής του εσωτερικού προτύπου 1 παρατηρείται η εμφάνιση άλλης μιας αξιοσημείωτου μεγέθους κορυφή, η οποία αντιστοιχεί στην γλυκερίνη του δείγματος. Η κορυφή της γλυκερίνης φαίνεται να προηγείται χρονικά της κορυφής ISTD1 και σύμφωνα με το πρότυπο χρωματογράφημα του βιοντήζελ από κραμβέλαιο (Γράφημα 3) εμφανίζεται με τον αριθμό 1 σχεδόν στο 4^ο λεπτό της ανάλυσης.

Εκτός των δύο αυτών κορυφών δεν εμφανίζονται άλλες συγκρίσιμες κορυφές στο χρονικό διάστημα που εξετάζεται, όπως φαίνεται και στο Γράφημα 4. Στο σύνολο των χρωματογραφημάτων των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ η κορυφή της γλυκερίνης παρατηρείται μεταξύ των 3,666 και 3,714 min. Το εύρος του χρόνου ανάλυσης της κορυφής που αντιστοιχεί στην γλυκερίνη του δείγματος είναι αρκετά μικρό, επομένως ο εντοπισμός της δεν χρήζει αμφιβολίες, αφού ταυτίζεται και με το πρότυπο.



Γράφημα 4: Χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από κραμβέλαιο στην περιοχή της γλυκερίνης και του εσωτερικού προτύπου 1.

6.3.3 Κορυφές διγλυκεριδίων και τριγλυκεριδίων



Το πρότυπο χρωματογράφημα του βιοντήζελ από κραμβέλαιο παρουσιάζεται σε μεγέθυνση στο Γράφημα 5, προκειμένου να γίνει διακριτή η περιοχή των διγλυκεριδίων. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται δύο ή τρεις, ανάλογα με την πρώτη ύλη, σειρές κορυφών διγλυκεριδίων στο χρονικό διάστημα μεταξύ 24 και 27 λεπτών.

Στα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ που αναλύθηκαν οι κορυφές των διγλυκεριδίων χρειάστηκαν αρκετή μεγέθυνση για να προσδιοριστούν. Οι χρόνοι που δίνει το λογισμικό για την περιοχή των διγλυκεριδίων κυμαίνονται μεταξύ των 23,471 και 23,892 λεπτών. Η μορφή της περιοχής των διγλυκεριδίων στα περισσότερα χρωματογραφήματα μοιάζει αρκετά στο πρότυπο. Επομένως, αν και δεν είναι αρκετά διακριτή η κορυφή των διγλυκεριδίων, χρησιμοποιώντας ως γνώμονα τον χρόνο ανάλυσης γίνεται προσπάθεια εντοπισμού της.

Το γεγονός ότι δεν είναι ευδιάκριτη η κορυφή των διγλυκεριδίων στα εργαστηριακά δείγματα είναι κάθε άλλο παρά αρνητική, καθώς αυτό συνεπάγεται την μηδαμινή περιεκτικότητα του δείγματος σε αυτά, το οποίο επιβεβαιώνεται και από την υψηλή περιεκτικότητα όλων των δειγμάτων σε εστέρες (Πίνακας 16).

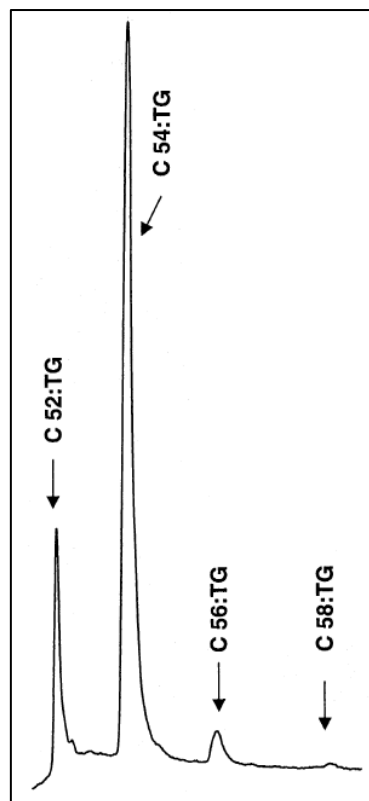
Γράφημα 5: Μεγέθυνση πρότυπου χρωματογραφήματος (EN 14105:2003) στην περιοχή των διγλυκεριδίων.

Όσον αφορά στην περιοχή των τριγλυκεριδίων, στο Γράφημα 5 παρουσιάζεται το πρότυπο χρωματογράφημα της μεθόδου EN 14105 σε μεγέθυνση. Παρατηρείται η εμφάνιση μίας ομάδας τεσσάρων κορυφών τριγλυκεριδίων στο χρονικό εύρος μεταξύ 30,285 και 31,625 λεπτών.

Ο εντοπισμός των κορυφών των τριγλυκεριδίων στα χρωματογραφήματα των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ δεν ήταν εύκολος. Η περιοχή που αναμένονται οι κορυφές των τριγλυκεριδίων είναι στο ανοδικό τμήμα της καμπύλης, το οποίο συνήθως ήταν μία ευθεία γραμμή. Ωστόσο, μετά από αρκετή μεγέθυνση επισημάνθηκαν σε ορισμένα δείγματα κάποιες κορυφές που φαινόταν να μοιάζουν με αυτές που δίνονται από την μέθοδο τυπικά.

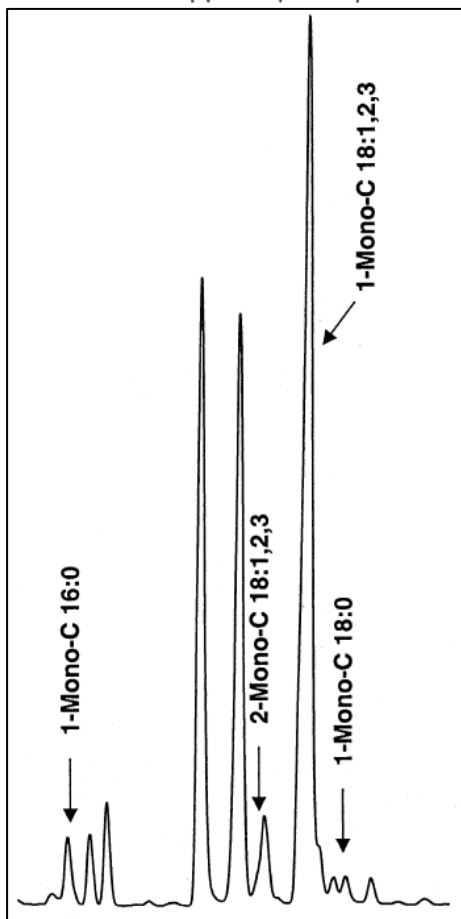
Η απουσία κορυφών στο ανοδικό τμήμα της καμπύλης επιβεβαιώνει την απουσία τριγλυκεριδίων στην πλειονότητα, αν όχι σε όλα τα δείγματα, γεγονός που δείχνει ότι ο βαθμός μετεστεροποίησης είναι ικανοποιητικός.

Τα εμβαδά των δύο κορυφών των τριγλυκεριδίων που επισημαίνονται σε κάθε χρωματογράφημα αθροίζονται και εισάγονται στο αρχείο excel. Η συσχέτιση των εμβαδών των δι και τριγλυκεριδίων με το εμβαδόν της τρικαπρίνης δίνει την περιεκτικότητα του δείγματος σε αυτά (% w/w).



Γράφημα 6: Μεγέθυνση πρότυπου χρωματογραφήματος (EN 14105:2003) στην περιοχή των τριγλυκεριδίων.

6.3.4 Είδη μονογλυκεριδίων που εμφανίζονται στο χρωματογράφημα



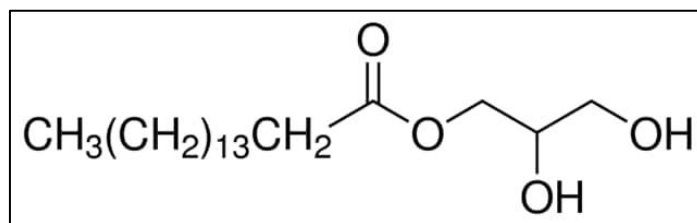
Η πρότυπη μέθοδος αναγνωρίζει δύο σειρές κορυφών μονογλυκεριδίων, μία με 16 και μία με 18 άτομα άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, οι κορυφές που εντοπίζονται είναι 4 και φαίνονται σε μεγέθυνση στο Γράφημα 7.

Η πρώτη κορυφή που συναντάται στον άξονα του χρόνου (1-Mono-C16:0) αντιστοιχεί στο μονογλυκερίδιο του παλμιτικού οξέος C16:0 ή 1-μονοπαλμιτίνη (Εικόνα 52). Η εν λόγω ουσία είναι ένα μόριο γλυκερίνης, στο ένα άκρο της οποίας είναι δεσμευμένο ένα μόριο παλμιτικού οξέος.

Σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14105 (2003) η κορυφή του μονογλυκεριδίου C16:0 είναι η πρώτη από την τριπλέτα που φαίνεται αριστερά στο Γράφημα 7 και εμφανίζεται περίπου στο 14^ο λεπτό της ανάλυσης. Στο λογισμικό του χρωματογράφου εμφανίζεται με την συντομογραφία «MONO3». Η τριπλέτα αυτή αποτελεί την πρώτη σειρά κορυφών, ενώ ακολουθεί η σειρά που αφορά τα μονογλυκερίδια με 18 άτομα άνθρακα, με χρόνους ανάλυσης μεταξύ 15-16 λεπτών.

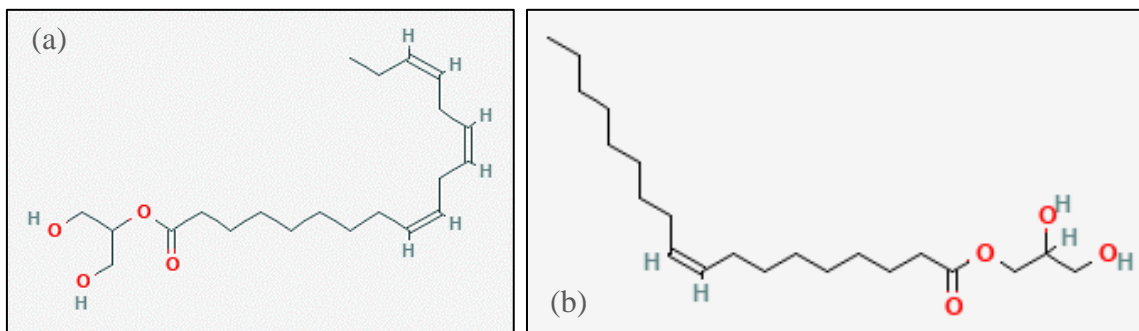
Γράφημα 7: Μεγέθυνση πρότυπου χρωματογραφήματος (EN 14105: 2003) στην περιοχή των μονογλυκεριδίων.

Η δεύτερη κορυφή που συναντάται στον άξονα του χρόνου στην περιοχή των μονογλυκεριδίων (2-Mono-C18:1,2,3) είναι αυτή του 2-μονογλυκεριδίου των λιπαρών οξέων C18:1, C18:2 και C18:3. Τα μονογλυκερίδια του ελαϊκού, του λινελαϊκού και του λινολενικού οξέος εμφανίζονται ως μία ενιαία κορυφή, καθώς χαρακτηρίζονται από ίδιο μήκος ανθρακικής αλυσίδας, ενώ η διαφορά τους έγκειται στον βαθμό ακορεστότητας, δηλαδή στον αριθμό των υδρογόνων που περιέχουν στο μόριό τους. Το 2 στην ονομασία του μονογλυκεριδίου δείχνει ότι το εκάστοτε λιπαρό οξύ βρίσκεται στον κεντρικό άνθρακα του μορίου της γλυκερίνης και όχι στο άκρο του. Στο λογισμικό του χρωματογράφου αναφέρεται ως «MONO1».



Εικόνα 52: 1-μονοπαλμιτίνη (1-mono-C16:0)

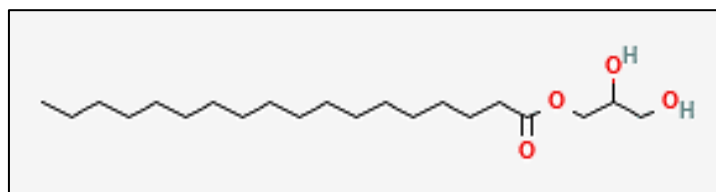
Η τρίτη και μεγαλύτερου μεγέθους κορυφή (1-Mono-C18:1,2,3) αφορά τα μονογλυκερίδια των ίδιων λιπαρών οξέων με την δεύτερη κορυφή. Η μόνη διαφορά είναι ότι το εκάστοτε λιπαρό οξύ βρίσκεται σε ένα από τα δύο άκρα του μορίου της γλυκερίνης. Η συντομογραφία που της αποδίδεται από το λογισμικό του χρωματογράφου είναι «MONO».



Εικόνα 53: (a) 2-μονολινολενίνη (2-mono-C18:3), (b) 1-μονοολεΐνη (1-mono-C18:1)

Παρατηρώντας την διαφορά μεγέθους των κορυφών που αντιστοιχούν στα ίδια λιπαρά οξέα στο Γράφημα 7, προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα μονογλυκερίδια με το λιπαρό οξύ στο άκρο του μορίου (θέση 1) εμφανίζονται σε εξαιρετικά μεγαλύτερη συγκέντρωση στο δείγμα από εκείνα με το λιπαρό οξύ στο κεντρικό μόριο της γλυκερίνης (θέση 2).

Η τέταρτη κορυφή των μονογλυκεριδίων (1-Mono-C18:0) καθορίζει το μονογλυκερίδιο του στεατικού οξέος C18:0 (Εικόνα 54). Αν και έχει τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα με τα προαναφερόμενα λιπαρά οξέα, δεν εμφανίζει κανέναν διπλό δεσμό, γι' αυτό και αναπαρίσταται σε ξεχωριστή κορυφή. Στα χρωματογραφήματα των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ που παρατίθενται, η εν λόγω κορυφή αναφέρεται ως «MONO4».

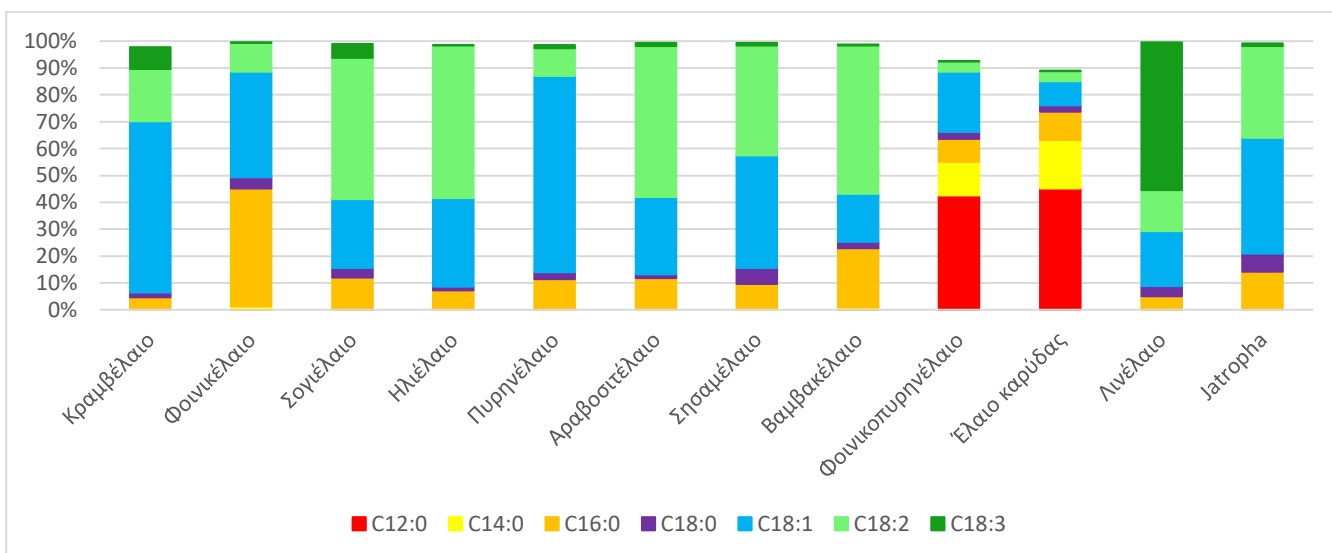


Εικόνα 54: 1-μονοστεαρίνη (1-mono-C18:0)

6.4. Σύγκριση κορυφών μονογλυκεριδίων με την πρότυπη μέθοδο

Βασικός στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, όπως προαναφέρθηκε, αποτελεί η μελέτη των κορυφών των μονογλυκεριδίων δειγμάτων βιοντήζελ από φυτικά έλαια, διαφορετικά του κραμβέλαιου. Πιο συγκεκριμένα, η έρευνα επικεντρώνεται στην θέση της κορυφής που αφορά το μονογλυκερίδιο του παλμιτικού οξέος C16:0 (MONO3), χωρίς να αμελείται, ωστόσο, ο προσδιορισμός των λοιπών κορυφών.

Η πρωτοτυπία της εν λόγω μελέτης έγκειται στην δοκιμή ανάλυσης βιοντήζελ από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας, τα οποία δεν ενδείκνυνται για την μέθοδο του ευρωπαϊκού προτύπου EN 14105, εξαιτίας της σύστασής τους. Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 24, τα δείγματα αυτά παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά κορεσμένων μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων, με κυρίαρχα αυτά του δαφνικού (C12:0) και μυριστικού (C14:0) οξέος. Ο προσδιορισμός των μονογλυκεριδίων τους, λοιπόν, καθίσταται ανέφικτος με τα δεδομένα της πρότυπης μεθόδου στην οποία αναγνωρίζονται μόνο αυτά με 16 και 18 άτομα άνθρακα.



Διάγραμμα 24: Περιεκτικότητα εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ στους βασικούς μεθυλεστέρες.

Η σύγκριση και κατ' επέκταση η ταυτοποίηση των κορυφών των μονογλυκεριδίων που παρατηρούνται στα χρωματογραφήματα των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ, με αυτές που επισημαίνει η πρότυπη μέθοδος, γίνεται με την χρήση διαλυμάτων καθαρών μονογλυκεριδίων των λιπαρών οξέων που εξετάζονται.

6.4.1. Ανάλυση καθαρών μονογλυκεριδίων

Για την ταυτοποίηση των κορυφών των μονογλυκεριδίων που περιέχονται στα εργαστηριακά δείγματα, που αναλύθηκαν με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας, χρησιμοποιούνται καθαρές ουσίες. Τα μονογλυκερίδια που προμηθεύτηκαν είναι τα εξής: 1-Monoolein (1-mono-C18:1), 2-Monoolein (2-mono-C18:1), 1-Monostearin (1-mono-C18:0), 1-Monopalmitin (1-mono-C16:0), 1-Monolaurin (1-mono-C12:0) και 1-Monomyristin (1-mono-C14:0).

Πίνακας 20: Στοιχεία πρότυπων μονογλυκεριδίων.

Μονογλυκερίδιο	CAS No.	Sigma Aldrich Cat. No.
1-Oleyol-rac-glycerol	111-03-5	M7765-25MG
2-Oleoyl glycerol	3443-84-3	8704510-5MG*
1-Stearoyl-rac-glycerol	123-94-4	M2015-100MG
DL-a-Palmitin	542-44-9	M1640-100MG
1-Laurol-rac-glycerol	142-18-7	M1765-100 MG
1-Myristate-rac-glycerol	589-68-4	M1890-100MG

*Προμηθεύτηκε από AVANTI POLAR LIPIDS, INC.

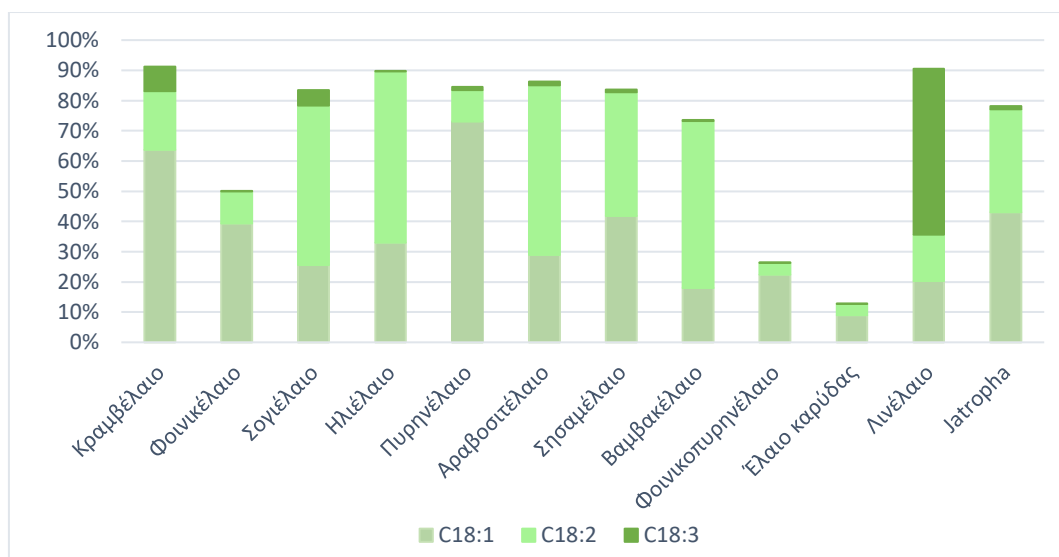
Αρχικά έγινε διαλυτοποίηση των πρότυπων ουσιών σε πυριδίνη. Η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση των μονογλυκεριδίων στο βιοντήζελ ορίζεται ίση με 0,7% w/w, βάσει του ευρωπαϊκού προτύπου EN 14214. Έχοντας ως γνώμονα την περιεκτικότητα των περισσότερων δειγμάτων του εμπορίου, η οποία είναι περίπου 0,4-0,6%, επιλέγεται η συγκέντρωση του εκάστοτε διαλύματος πρότυπου μονογλυκεριδίου μεταξύ του 0,5 και 1% w/v. Αυτό σημαίνει 0,5 και 1 g πρότυπης ουσίας σε 100 mL διαλύματος.

Σημειώνεται πως τα συνολικά χρωματογραφήματα όλων των προτύπων που αναλύθηκαν παρουσιάζονται στο Παράρτημα 3 - Συνολικά χρωματογραφήματα καθαρών μονογλυκεριδίων.

6.4.1.1. 1-mono-C18:1

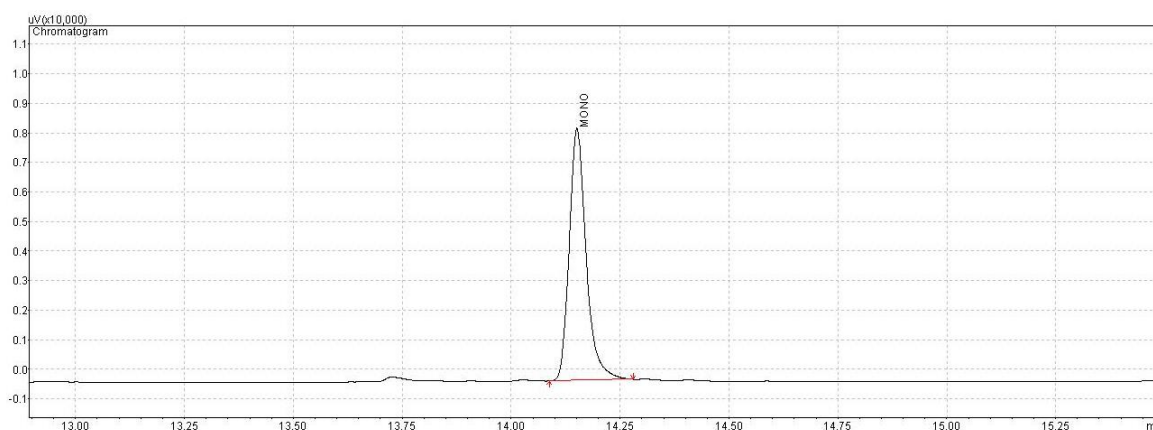
Για την ταυτοποίηση της κορυφής MONO, η οποία αντιπροσωπεύει τα μονογλυκερίδια των λιπαρών οξέων C18:1, C18:2 και C18:3, όταν βρίσκονται στο ένα από τα δύο άκρα του μορίου της γλυκερίνης, χρησιμοποιείται διάλυμα του 1-mono-C18:1. Αυτή η επιλογή βασίστηκε στην

ανάλυση της περιεκτικότητας των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ σε μεθυλεστέρες (Πίνακες 18 και 19), από την οποία προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι μεθυλεστέρες του ελαϊκού οξέος υπάρχουν κατά μέσο όρο σε μεγαλύτερη ποσότητα από του λινελαϊκού και λινολενικού οξέος (Διάγραμμα 25).



Διάγραμμα 25: Περιεκτικότητες εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ σε μεθυλεστέρες των C18:1, C18:2 και C18:3.

Παρασκευάζεται διάλυμα 1-μονοολεϊν συγκέντρωσης 0,5% w/v, διαλυτοποιώντας 10 mg πρότυπης ουσίας σε 2 mL πυριδίνης. Έπειτα, ακολουθείται η ίδια ακριβώς διαδικασία που πραγματοποιείται και για τα δείγματα βιοντήζελ, προκειμένου το δείγμα να προετοιμαστεί για χρωματογραφική ανάλυση (6.2.3.3 Προετοιμασία δείγματος). Το χρωματογράφημα που προέκυψε από το λογισμικό του χρωματογράφου, μετά το πέρας της ανάλυσης, φαίνεται στο Γράφημα 8, μεγεθυμένο στην περιοχή που εμφανίζεται η κορυφή του εξεταζόμενου μονογλυκεριδίου.



Γράφημα 8: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος διαλύματος πρότυπου μονογλυκεριδίου 1-μονοολεϊν συγκέντρωσης 0,5% w/v.

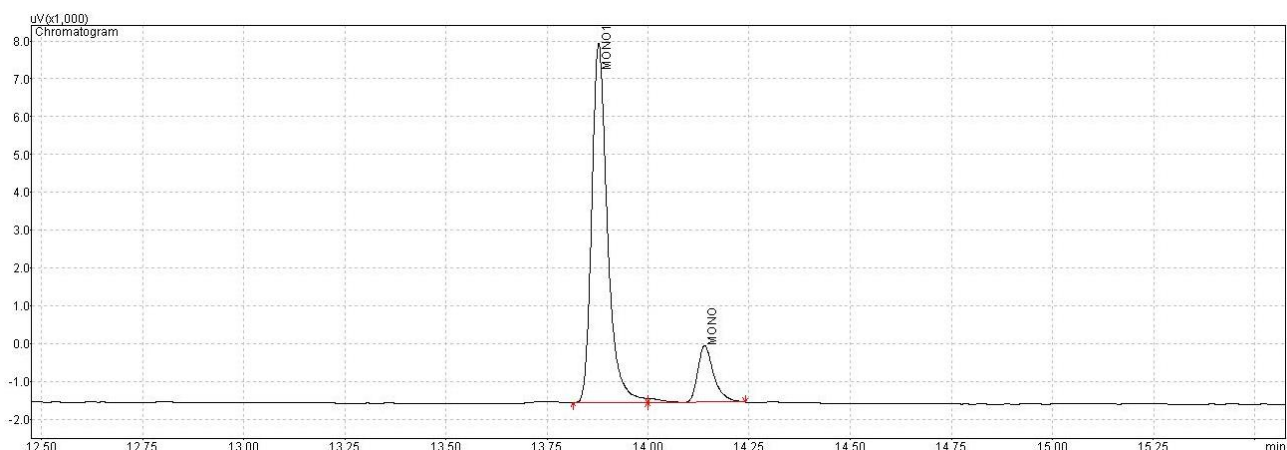
Η κορυφή που παρατηρείται φαίνεται να έχει την ίδια μορφή με την κορυφή MONO του πρότυπου χρωματογραφήματος της μεθόδου EN 14105. Από την μελέτη του Γραφήματος 8 προκύπτει το συμπέρασμα ότι το 1-μονο-C18:1 και κατ' επέκταση το σύνολο των 1-μονο-C18:2 και 1-μονο-C18:3, έχοντας ως δεδομένο από το πρότυπο χρωματογράφημα ότι εμφανίζονται ως μία κορυφή, εκλούνται σε χρόνο 14,151 min. Αυτό σημαίνει ότι η κορυφή MONO των δειγμάτων βιοντήζελ αναμένεται να εμφανίζεται στον ίδιο χρόνο.

Εκτός του ποιοτικού προσδιορισμού, τα αποτελέσματα ελέγχθηκαν και ποσοτικά. Οι τιμές των εμβαδών της κορυφής του 1-mono-C18:1 και του εσωτερικού προτύπου 2 αντιγράφηκαν στο φύλλο επεξεργασίας excel, από όπου προέκυψε η περιεκτικότητα των μονογλυκεριδίων ίση με 0,471%. Η τιμή αυτή είναι πολύ κοντά στην συγκέντρωση που θεωρητικά παρασκευάστηκε το διάλυμα που αναλύθηκε. Λαμβάνοντας υπόψιν την επαναληψιμότητα και την αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου, οι οποίες είναι ίσες με 0,060% w/w και 0,191% w/w, αντίστοιχα, επιβεβαιώνεται η αντιστοιχία της συγκέντρωσης των μονογλυκεριδίων.

6.4.1.2. 2-mono- C18:1

Η κορυφή MONO1 αφορά τα μονογλυκερίδια των ίδιων λιπαρών οξέων με την κορυφή MONO με την διαφορά ότι τώρα το εκάστοτε οξύ βρίσκεται δεσμευμένο στον κεντρικό άνθρακα του μορίου. Ο λόγος που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί το 2-monoolein (2-mono-C18:1) είναι ίδιος με πριν.

Για να είναι συγκρίσιμες οι κορυφές των 1,2-mono-C18:1 παρασκευάστηκαν διαλύματα ίδιας συγκέντρωσης, 0,5% w/v. Ακολουθείται η διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος και εισάγεται στον χρωματογράφο. Το αποτέλεσμα της ανάλυσης φαίνεται σε μεγέθυνση στην περιοχή ενδιαφέροντος στο Γράφημα 9.



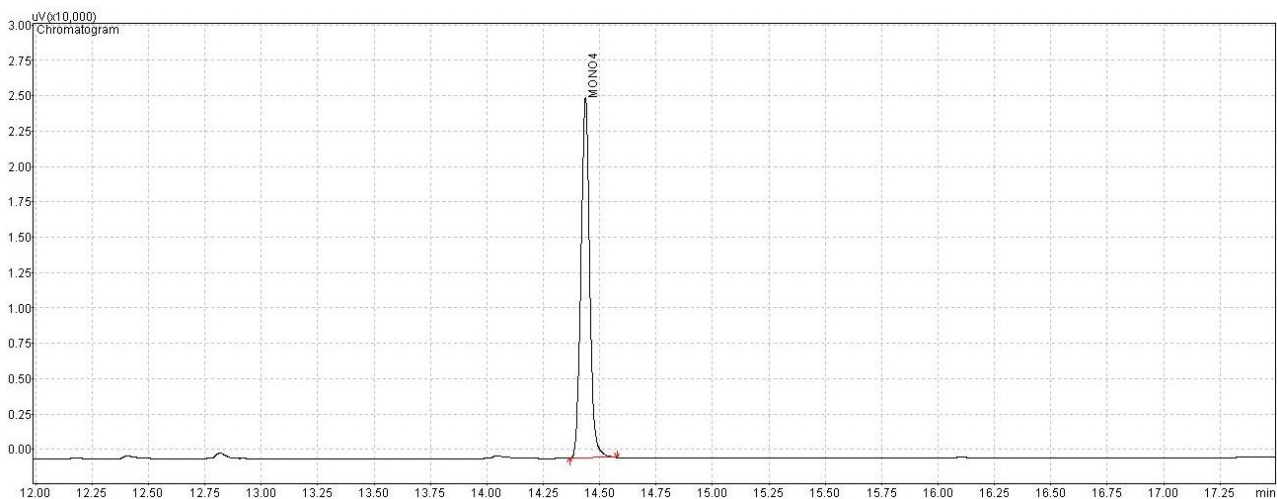
Γράφημα 9: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος διαλύματος πρότυπου μονογλυκεριδίου 2-monoolein συγκέντρωσης 0,5% w/v.

Η κορυφή του 2-mono-C18:1 είναι η πρώτη κορυφή που εμφανίζεται στο Γράφημα 9 στα 13,878 min. Εκτός από την αναμενόμενη, όμως, κορυφή παρατηρείται και μία δεύτερη πολύ μικρότερη, η οποία την ακολουθεί. Η δεύτερη με χρόνο ανασχεσης ίσο με 14,140 min αντιστοιχεί στο 1-mono-C18:1. Συμπεραίνεται ότι στο 2-monoolein υπήρχαν ίχνη του 1-monoolein γι' αυτό και προέκυψε η κορυφή αυτή. Δεδομένου ότι οι δύο κορυφές αφορούν μονογλυκερίδια των ίδιων λιπαρών οξέων δεν θεωρείται απίθανο. Ωστόσο, παρά την εμφάνιση της δεύτερης κορυφής, η θέση του 2-monoolein δεν αμφισβητείται.

Για την επαλήθευση των αποτελεσμάτων και ποσοτικά, ομοίως με πριν, υπολογίζεται η περιεκτικότητα του δείγματος σε 2-mono-C18:1 ίση με 0,494%, τιμή πολύ κοντά στην συγκέντρωση του διαλύματος που παρασκευάστηκε. Η επαναληψιμότητα και η αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου ισούνται με 0,063% w/w και 0,194% w/w, αντίστοιχα.

6.4.1.3. 1-mono-C18:0

Το μονογλυκερίδιο του στεατικού οξέος αντιστοιχεί στην κορυφή MONO4. Αρχικά, παρασκευάστηκε διάλυμα συγκέντρωσης 1% w/v και έπειτα ποσότητα ίση με 100 mg ακολουθεί την προαναφερόμενη διαδικασία προετοιμασίας για την εισαγωγή στον χρωματογράφο. Μετά από 43 περίπου λεπτά, προκύπτει σε μεγέθυνση το χρωματογράφημα του Γραφήματος 10.



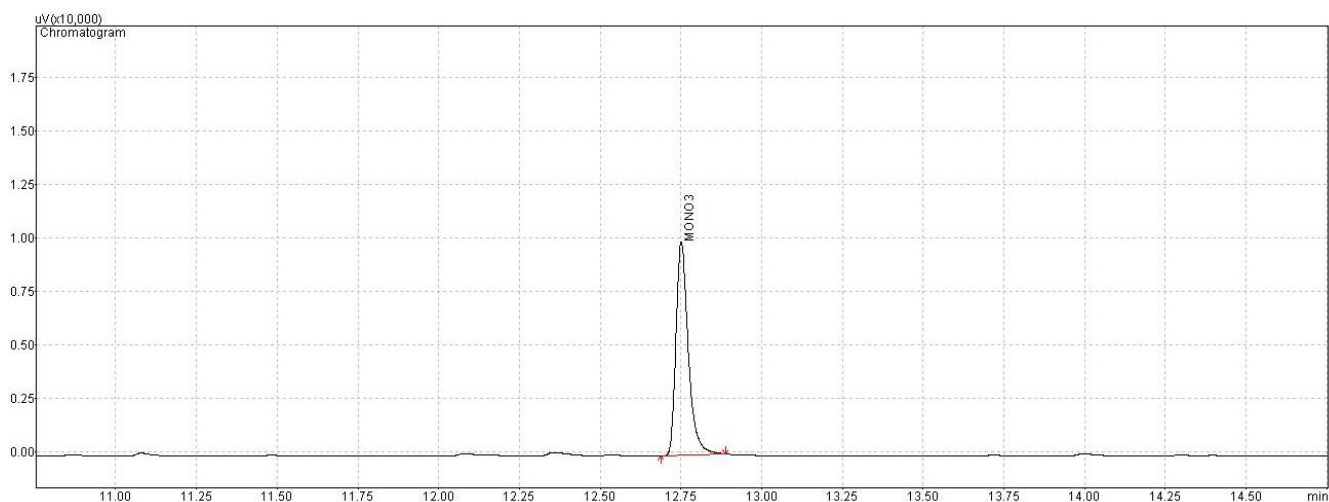
Γράφημα 10: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος διαλύματος πρότυπου μονογλυκεριδίου 1-monostearin συγκέντρωσης 1% w/v.

Η εμφανιζόμενη κορυφή ταιριάζει με την κορυφή MONO4 του πρότυπου χρωματογραφήματος. Ο χρόνος ανάσχεσης του μονογλυκεριδίου του στεατικού οξέος είναι ίσος με 14,467 min. Η κορυφή αυτή ακολουθεί τις δύο προαναφερόμενες κορυφές (MONO, MONO1), γεγονός που επαληθεύεται από τον χρόνο που εμφανίζεται.

Εισάγοντας τις τιμές των εμβαδών των κορυφών της μονογλυκεριδίου του C18:0 και της τρικαπρίνης στο βαθμονομημένο αρχείο excel, προκύπτει η συγκέντρωση μονογλυκεριδίου ίση με 0,985%, τιμή πολύ κοντά στη μονάδα, που θεωρητικά παρασκευάστηκε. Οι τιμές των παραμέτρων της επαναληψιμότητας και της αναπαραγωγιμότητας είναι 0,121% w/w και 0,255% w/w.

6.4.1.4. 1-mono-C16:0

Η μονοπαλμιτίνη αντιστοιχεί στην κορυφή MONO3. Παράγεται διάλυμα συγκέντρωσης 0,5% w/v, κατάλληλη ποσότητα του οποίου προετοιμάζεται για χρωματογραφική ανάλυση, σύμφωνα με τις οδηγίες της παραγράφου 6.2.3.3. Προετοιμασία δείγματος. Η κορυφή που αντιστοιχεί στην μονοπαλμιτίνη φαίνεται στο χρωματογράφημα του Γραφήματος 11.



Γράφημα 11: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος διαλύματος πρότυπου μονογλυκεριδίου 1-monopalmitin συγκέντρωσης 0,5% w/v.

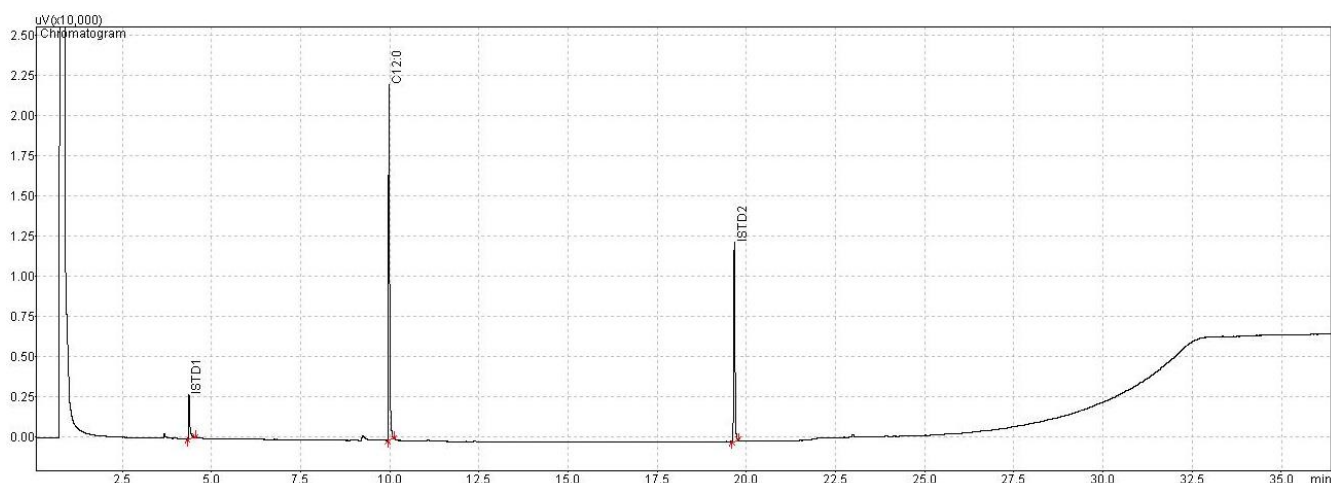
Η κορυφή που προκύπτει στα 12,754 min αντιστοιχεί στο μονογλυκερίδιο του παλμιτικού οξέος. Επομένως η κορυφή MONO3 αναμένεται να εμφανίζεται στον ίδιο χρόνο. Η εν λόγω κορυφή προηγείται των προαναφερόμενων, καθώς αφορά μονογλυκερίδιο με 16 άτομα

άνθρακα, έναντι των 18 ατόμων άνθρακα. Με επεξεργασία των δεδομένων στο αρχείο excel προκύπτει συγκέντρωση 0,477%, με επαναληψιμότητα 0,061% w/w και αναπαραγωγιμότητα 0,192% w/w.

6.4.1.5. 1-mono-C12:0

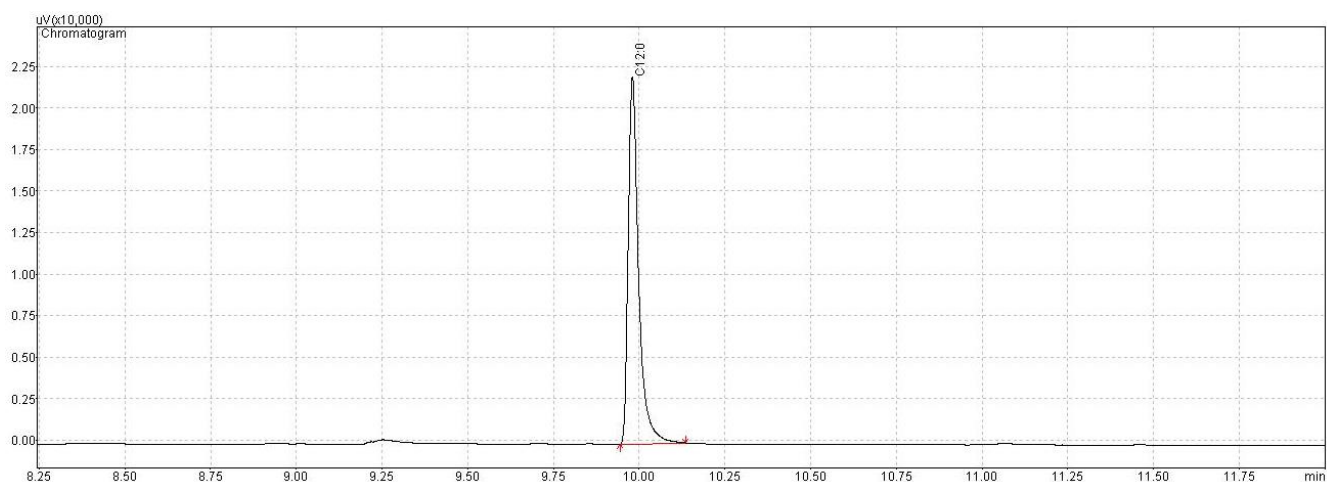
Η μέθοδος του ευρωπαϊκού προτύπου EN 14105 (2003) δεν προβλέπει την μελέτη των δειγμάτων σε μονογλυκερίδια του δαφνικού και του μυριστικού οξέος. Για τον λόγο αυτό, δεν μπορούν, άλλωστε να αναλυθούν τα βιοντήζελ από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας. Το καθαρό μονογλυκερίδιο 1-monolaurin αναλύεται προκειμένου να βρεθεί ο χρόνος που εκλύεται. Έτσι, θα ταυτοποιηθεί και μετέπειτα η κορυφή που του αντιστοιχεί στα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ με υψηλή περιεκτικότητα σε αυτό.

Επιλέγεται η παρασκευή διαλύματος συγκέντρωσης 1% w/v. Το δείγμα προετοιμάστηκε για εισαγωγή στο χρωματογράφο και έναρξη της ανάλυσης. Το συνολικό χρωματογράφημα παρουσιάζεται στο Γράφημα 12. Προκειμένου να εξαχθούν σαφή συμπεράσματα σχετικά με τον χρόνο ανόσχεσης του 1-monolaurin πραγματοποιείται μεγέθυνση στο Γράφημα 13.



Γράφημα 12: Συνολικό χρωματογράφημα διαλύματος πρότυπου μονογλυκεριδίου 1-monolaurin συγκέντρωσης 1% w/v.

Μελετώντας το Γράφημα 12, παρατηρείται ότι η μόνη εμφανιζόμενη κορυφή, εκτός των δύο εσωτερικών προτύπων είναι αυτή του 1-mono-C12:0. Ο χρόνος ανόσχεσης ορίζεται στα 9,981 min, πολύ νωρίτερα από όλα τα μονογλυκερίδια που έχουν εξετασθεί έως τώρα. Αυτό είναι αναμενόμενο εξαιτίας της μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας. Η εισαγωγή δεδομένων στο αρχείο excel δίνει την περιεκτικότητα των μονογλυκεριδίων ίση με 0,998% w/w, τιμή που σχεδόν ταυτίζεται με τη μονάδα, με επαναληψιμότητα 0,123% w/w και αναπαραγωγιμότητα 0,257% w/w.

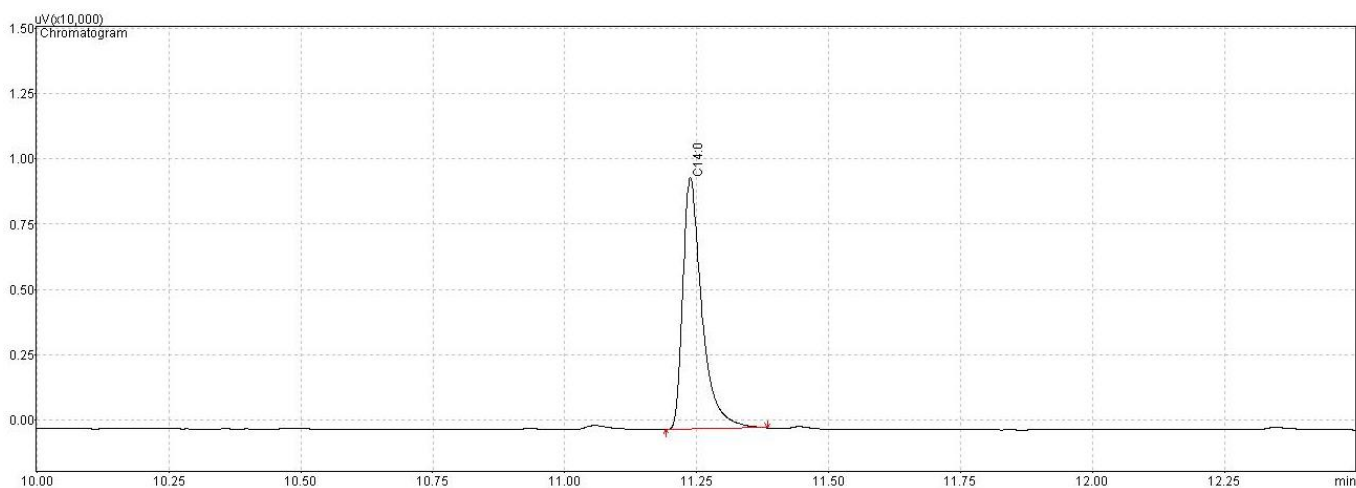


Γράφημα 13: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος διαλύματος πρότυπου μονογλυκεριδίου 1-monolaurin συγκέντρωσης 1% w/v.

Επόμενο βήμα για την ταυτοποίηση του μονογλυκεριδίου του δαφνικού οξέος στα χρωματογραφήματα των εργαστηριακών δειγμάτων από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας αποτελεί η σύγκριση αυτών με το Γράφημα 12.

6.4.1.6. 1-mono-C14:0

Εκτός του δαφνικού οξέος, το μυριστικό οξύ κατέχει, επίσης, μεγάλο ποσοστό στην σύσταση του φοινικοπυρηνέλαιου και ελαίου καρύδας. Προκειμένου να προσδιοριστεί ο χρόνος ανάσχεσης του μονογλυκεριδίου του μυριστικού οξέος παρασκευάζεται διάλυμα σε πυριδίνη συγκέντρωσης 0,5% w/v. Το διάλυμα προετοιμάστηκε για ανάλυση και το αποτέλεσμα φαίνεται σε μεγέθυνση στο Γράφημα 14.

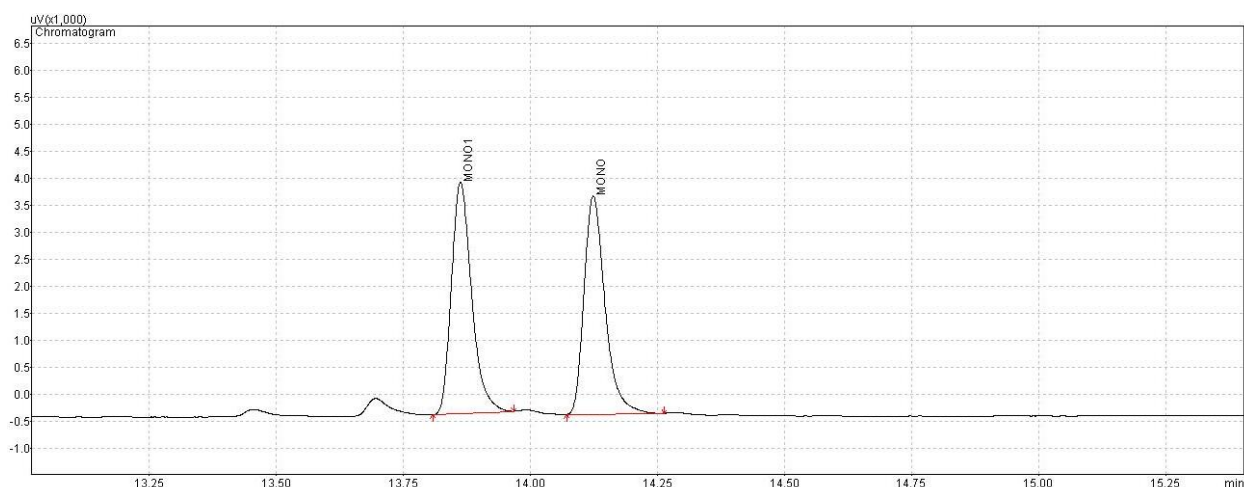


Γράφημα 14: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος διαλύματος πρότυπου μονογλυκεριδίου 1-monomyristin συγκέντρωσης 0,5% w/v.

Η κορυφή που αντιπροσωπεύει το μονογλυκεριδίου του μυριστικού οξέος εμφανίζεται σε χρόνο 11,238 min. Ακολουθεί την κορυφή του μονογλυκεριδίου του δαφνικού οξέος και προηγείται της κορυφής του παλμιτικού. Η περιεκτικότητα που προκύπτει από το αρχείο excel είναι 0,464%, γεγονός που συμφωνεί σε μεγάλο βαθμό με την συγκέντρωση του διαλύματος, δεδομένου της επαναληψιμότητας (0,059% w/w) και της αναπαραγωγιμότητας (0,191% w/w). Τέλος, η εμφάνιση μίας ευδιάκριτης και αξιοσημείωτου μεγέθους κορυφής στον χρόνο αυτό στα χρωματογραφήματα των βιοντήζελ από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας επιβεβαιώνει την θέση του 1-mono-C14:0 και κατ' επέκταση υπολογίζεται η περιεκτικότητα του δείγματος σε μονογλυκερίδια.

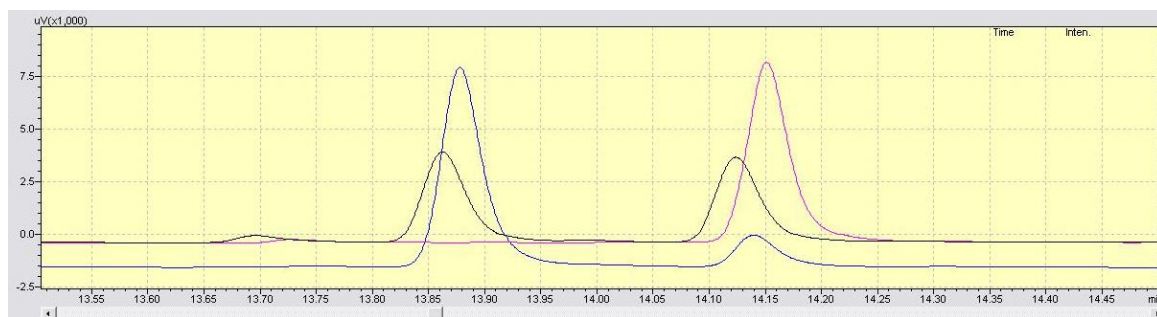
6.4.1.7. Μίγμα 1-mono-C18:1 & 2-mono-C18:1

Στη συνέχεια μελετήθηκε μίγμα των πρότυπων 1-mono-C18:1 & 2-mono-C18:1. Αναλυτικότερα, το μίγμα σχηματίζεται από τα διαλύματα των καθαρών μονογλυκεριδίων συγκέντρωσης 0,5% w/v έκαστο. Για να μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την σύγκριση του μίγματος και των μονογλυκεριδίων ξεχωριστά, το μίγμα αποτελείται από 50% w/w 1-mono-C18:1 και 50% w/w 2-mono-C18:1. Η εικόνα του χρωματογραφήματος του εν λόγω μίγματος στην περιοχή των μονογλυκεριδίων φαίνεται στο Γράφημα 15.



Γράφημα 15: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος μίγματος 1-mono-C18:1 & 2-mono-C18:1 (50% w/w).

Η μορφή του χρωματογραφήματος είναι η αναμενόμενη, καθώς εμφανίζονται δύο κορυφές με παρόμοιο ύψος στο χρονικό διάστημα που εξετάζεται. Αυτό συμβαίνει αφενός γιατί τα διαλύματα των 2 μονογλυκεριδίων που αναμείχθηκαν ήταν ίδιας περιεκτικότητας και αφετέρου γιατί αναμείχθηκαν σε αναλογία 50/50. Για μία καλύτερη εικόνα της σύγκρισης του μίγματος με τα επιμέρους συστατικά παρατίθεται το Γράφημα 16.



Γράφημα 16: Σύγκριση χρωματογραφήματος μίγματος (μαύρο) 50% w/w από 1-mono-C18:1 (ροζ) και 2-mono-C18:1 (μπλε) με τα επιμέρους συστατικά τους.

Με μαύρο χρώμα αναπαρίσταται το μίγμα, ενώ με ροζ το 1-mono-C18:1 και μπλε το 2-mono-C18:1. Παρατηρείται ότι το μίγμα έχει την αναμενόμενη μορφή, αφού αποτελεί συνδυασμό των δύο μονογλυκεριδίων κατά το ήμισυ. Οι δύο κορυφές είναι διακριτές και οι χρόνοι ανασχεσίς τους είναι ίδιοι με αυτούς που προέκυψαν στην ξεχωριστή ανάλυση των πρότυπων μονογλυκεριδίων. Ακόμη, η επεξεργασία των δεδομένων στο excel συνεπάγεται την συγκέντρωση του μίγματος ίση με 0,469%, γεγονός που συμφωνεί με τις συγκεντρώσεις των επιμέρους διαλυμάτων. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου είναι ίση με 0,060% w/w, ενώ η αναπαραγωγιμότητα ίση με 0,191% w/w.

6.4.1.8. Σύγκριση χρωματογραφημάτων των πρότυπων μονογλυκεριδίων

Στον Πίνακα 21 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά και με τη σειρά εμφάνισής τους στο χρωματογράφημα τα πρότυπα μονογλυκερίδια που αναλύθηκαν συναρτήσει των χρόνων εμφάνισής τους.

Πίνακας 21: Χρόνοι ανάσχεσης πρότυπων μονογλυκεριδίων.

Μονογλυκερίδιο	Χρόνος ανάσχεσης [min]
1-mono-C12:0	9,981
1-mono-C14:0	11,238
1-mono-C16:0	12,754
2-mono-C18:1	13,878
1-mono-C18:1	14,151
1-mono-C18:0	14,467

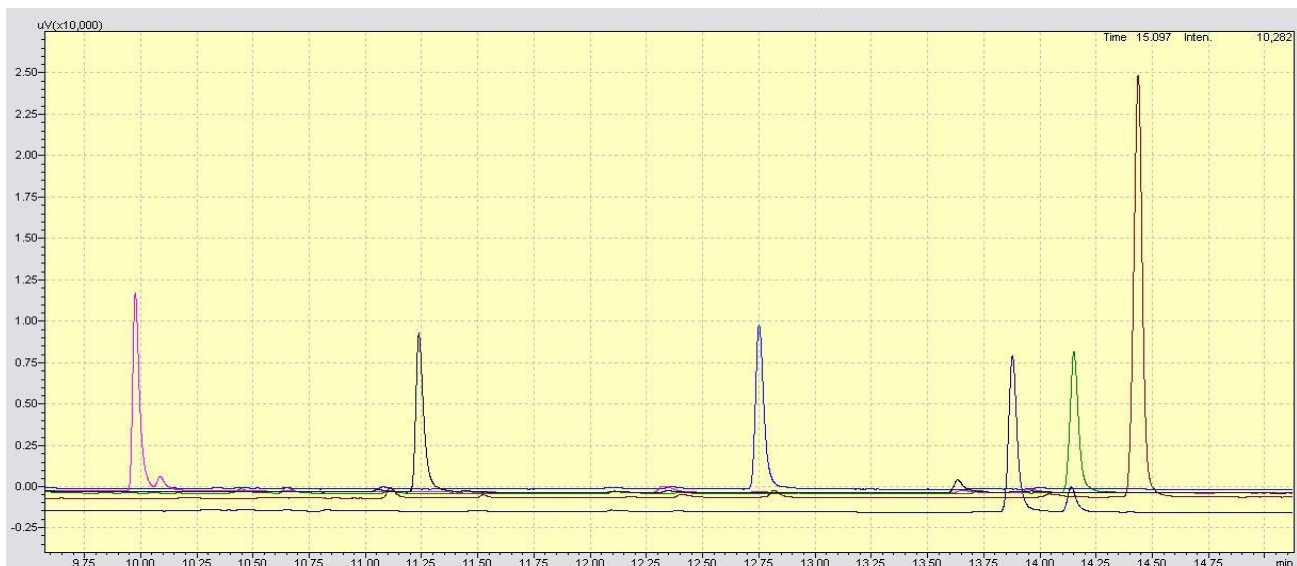
Προκειμένου να υπάρξει μία πιο σαφή εικόνα σχετικά με τη μορφή του χρωματογραφήματος ενός δείγματος που περιέχει τα μονογλυκερίδια που αναλύθηκαν επισυνάπτονται τα Γράφημα 17 και 18.

Στο πρώτο παρουσιάζονται τα μονογλυκερίδια που εξετάζει το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14105, δηλαδή με τη σειρά που εμφανίζονται: 1-mono-C16:0, 2-mono-C18:1, 1-mono-C18:1, και 1-mono-C18:0. Η μορφή του, μάλιστα, συμπίπτει με τις κορυφές που επισημαίνονται στο Γράφημα 7. Επόμενο βήμα για την επιβεβαίωση των θέσεων όλων των κορυφών μονογλυκεριδίων που προτείνει η πρότυπη μέθοδος αποτελεί η ταύτιση των κορυφών των δύο γραφημάτων μεταξύ τους.



Γράφημα 17: Σύγκριση χρωματογραφημάτων των 1-mono-C16:0 (μπορντό), 2-mono-C18:1 (ροζ), 1-mono-C18:1 (μαύρο) και 1-mono-C18:0 (μπλε).

Στο Γράφημα 18 περιλαμβάνονται οι κορυφές όλων των μονογλυκεριδίων που εξετάστηκαν και υπάρχουν στα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ που αναλύονται. Πιο συγκεκριμένα, οι κορυφές, με τη σειρά που εμφανίζονται, αντιστοιχούν στα 1-mono-C12:0, 1-mono-C14:0, 1-mono-C16:0, 2-mono-C18:1, 1-mono-C18:1 και 1-mono-C18:0. Αν συγκριθεί η εικόνα αυτή με την εικόνα που προκύπτει από την χρωματογραφική ανάλυση των βιοντήζελ από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας, αναμένεται να υπάρχουν ομοιότητες και οι κορυφές να ταυτίζονται.

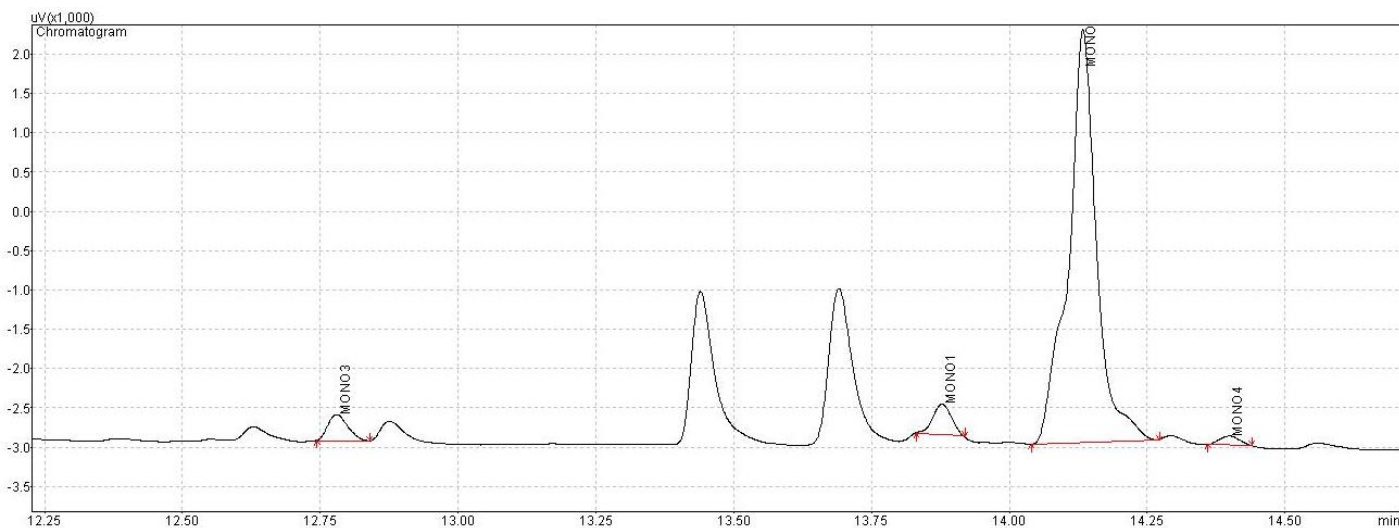


Γράφημα 18: Σύγκριση χρωματογραφήματων των 1-mono-C12:0 (ροζ), 1-mono-C14:0 (μαύρο), 1-mono-C16:0 (μπλε ανοιχτό), 2-mono-C18:1 (μπλε σκούρο), 1-mono-C18:1 (πράσινο) και 1-mono-C18:0 (μπορντό).

6.4.2. Κορυφές μονογλυκεριδίων σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο

6.4.2.1. Κορυφή MONO

Η κορυφή MONO είναι η πρώτη που εξετάζεται, καθώς είναι η πιο ψηλή και διακριτή κορυφή της μεθόδου. Στο πρότυπο χρωματογράφημα εμφανίζεται μεταξύ του 15^{ου} και 16^{ου} λεπτού της ανάλυσης. Σε όλα τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων βιοντήζελ, τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα 2 - Μεγέθυνση χρωματογραφήματων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ, εμφανίζεται μεταξύ 14,070 και 14,149 min μία κορυφή αντίστοιχου μεγέθους, η οποία ξεχωρίζει εμφανώς από τις υπόλοιπες και θεωρείται πως αντιστοιχεί στην κορυφή MONO.

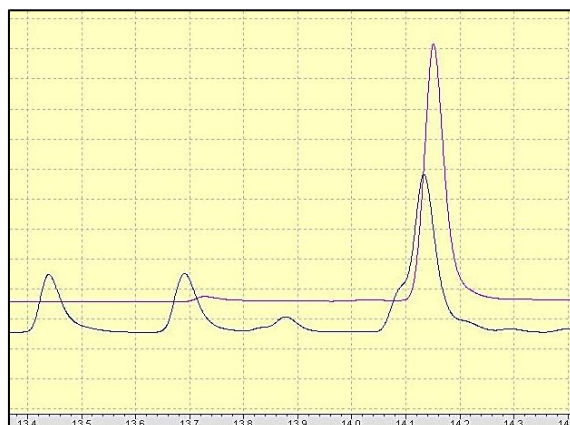


Γράφημα 19: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος κραμβέλαιου στην περιοχή των μονογλυκεριδίων.

Η κορυφή MONO αντιστοιχεί στα μονογλυκερίδια τριών διαφορετικών λιπαρών οξέων, 1-mono-C18:1,2,3. Η ταυτοποίηση της εν λόγω κορυφής μπορεί να πραγματοποιηθεί με την σύγκριση της μορφής και του χρόνου ανασχεσης με το πρότυπο 1-mono-C18:1, το οποίο έχει αναλυθεί με την ίδια μέθοδο και τον ίδιο εξοπλισμό.

Στο Γράφημα 20 παρατηρείται ότι η κορυφή του καθαρού μονογλυκεριδίου σχεδόν ταυτίζεται με την κορυφή που σημειώνεται ως MONO στο χρωματογράφημα του δείγματος κραμβέλαιου (Γράφημα 19). Η μικρή απόκλιση που φαίνεται δικαιολογείται, καθώς η κορυφή αυτή στο

δείγμα του κραμβέλαιου αφορά και τα μονογλυκερίδια των λινελαϊκού και λινολενικού οξέος. Το γεγονός, λοιπόν, ότι οι δύο κορυφές βγαίνουν στον ίδιο χρόνο επιβεβαιώνει τη θέση της κορυφής MONO.



Γράφημα 20: Σύγκριση του χρωματογραφήματος του δείγματος κραμβέλαιου (μαύρο) με το πρότυπο 1-mono-C18:1 (ροζ).

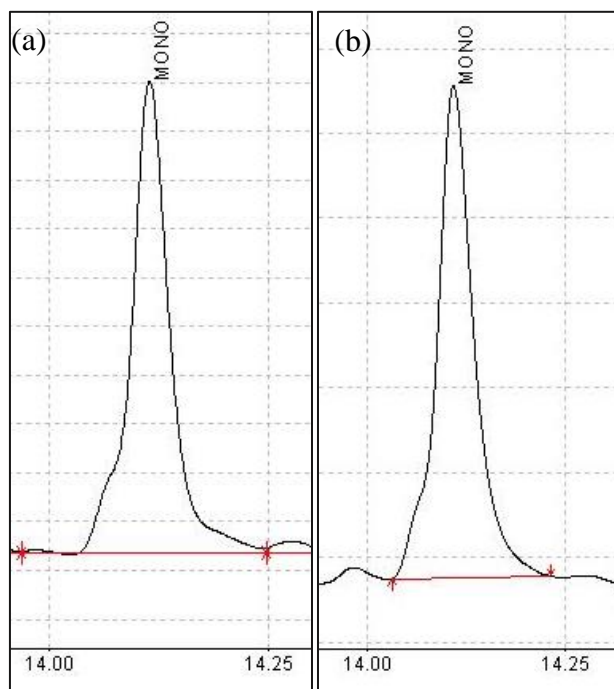
Μελετώντας τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων παρατηρείται πως αν και οι κορυφές MONO μοιάζουν μεταξύ τους, η μορφή διαφέρει ανάλογα με την πρώτη ύλη που έχει χρησιμοποιηθεί. Αν παραλληλιστεί, μάλιστα, το γεγονός ότι η κορυφή αντιπροσωπεύει τρία διαφορετικά μονογλυκερίδια με την σύσταση των ελαίων στα αντίστοιχα λιπαρά οξέα (Πίνακας 5) είναι φανερό πως το σχήμα της κορυφής συνδέεται με αυτά.

Τα μονογλυκερίδια των λιπαρών οξέων, που εξετάζονται, ενώ απαρτίζονται από τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα διαφέρουν ως προς τον αριθμό των ατόμων υδρογόνου που περιέχονται στο μόριό τους και κατ' επέκταση την πολικότητά τους. Η στήλη είναι μη πολική, επομένως τα λιγότερο πολικά συστατικά παραμένουν για μεγαλύτερο χρόνο στη στήλη, το οποίο επιβεβαιώνεται και από το γεγονός ότι το 1-mono-C18:0 εκλύεται μετά το 1-mono-C18:1.

Πιο αναλυτικά, το C18:0 είναι ένα κορεσμένο λιπαρό οξύ, καθώς δεν περιέχει κανέναν διπλό δεσμό. Ο αριθμός των διπλών δεσμών και η πολικότητα αυξάνονται από το C18:1 προς το C18:3. Η αύξηση του βαθμού ακορεστότητας συνεπάγεται την αύξηση της πολικότητας. Επομένως, στην κορυφή MONO θα έπρεπε να εμφανίζονται από αριστερά προς τα δεξιά στον άξονα του χρόνου τα C18:3, C18:2 και C18:1.

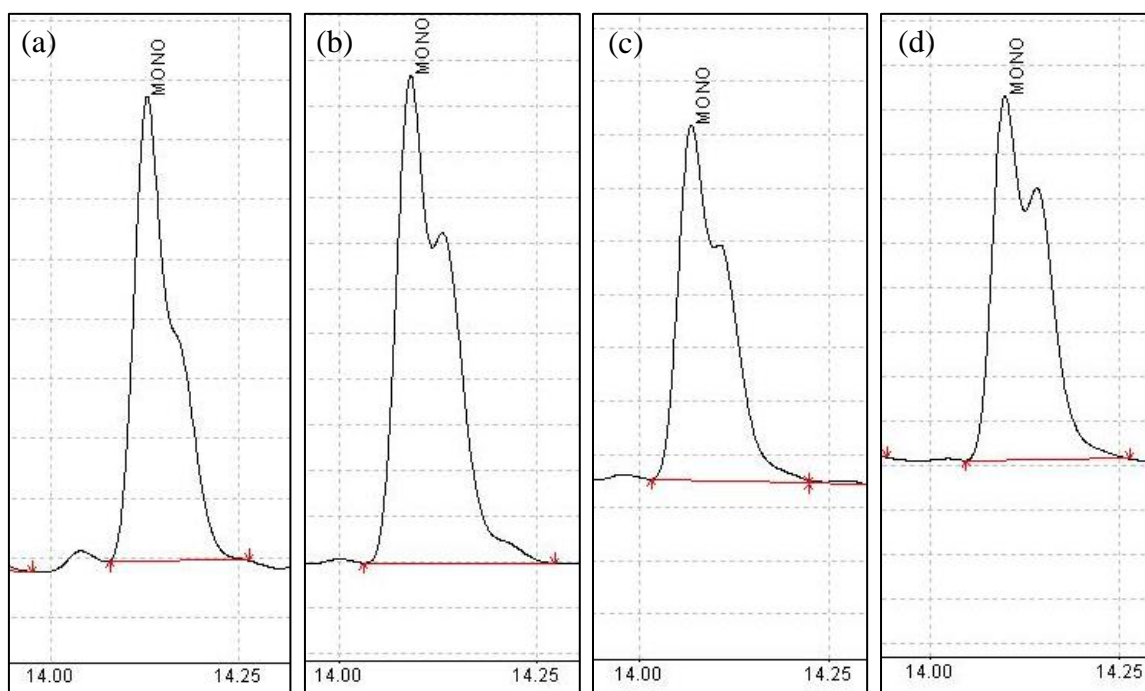
Η θεωρία αυτή φαίνεται να συνάδει με την μορφή της κορυφής. Στο Διάγραμμα 25 αναπαρίσταται σχηματικά η περιεκτικότητα των δειγμάτων στους μεθυλεστέρες αυτούς. Ωστόσο, επειδή στην πλειονότητα των δειγμάτων το ποσοστό του C18:3 ήταν αρκετά μικρότερο από αυτό των άλλων δύο, θεωρείται ότι το σχήμα της κορυφής επηρεάζεται κυρίως από την σχέση μεταξύ των ποσοστών σε C18:1 και C18:2. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα λινελαίου.

Από την παρατήρηση της κορυφής MONO στα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ γίνεται αντιληπτό ότι υπάρχουν οξείες κορυφές, διπλές κορυφές και κορυφές με δύο βαθμίδες ύψους. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα από πυρηνέλαιο και φοινικοπυρηνέλαιο παρουσιάζουν οξεία κορυφή, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 55. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι η περιεκτικότητά τους σε μεθυλεστέρες του C18:1 είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν σε C18:2. Είναι αναμενόμενο, λοιπόν, λόγω της διαφοράς αυτής να μην εμφανίζονται δύο βαθμίδες ύψους στην ίδια κορυφή. Σημειώνεται, ωστόσο, μια μικρή, αλλά όχι αξιοσημείωτη, καμπύλη στα αριστερά της κορυφής, η οποία αφορά το ποσοστό του δείγματος σε C18:2.



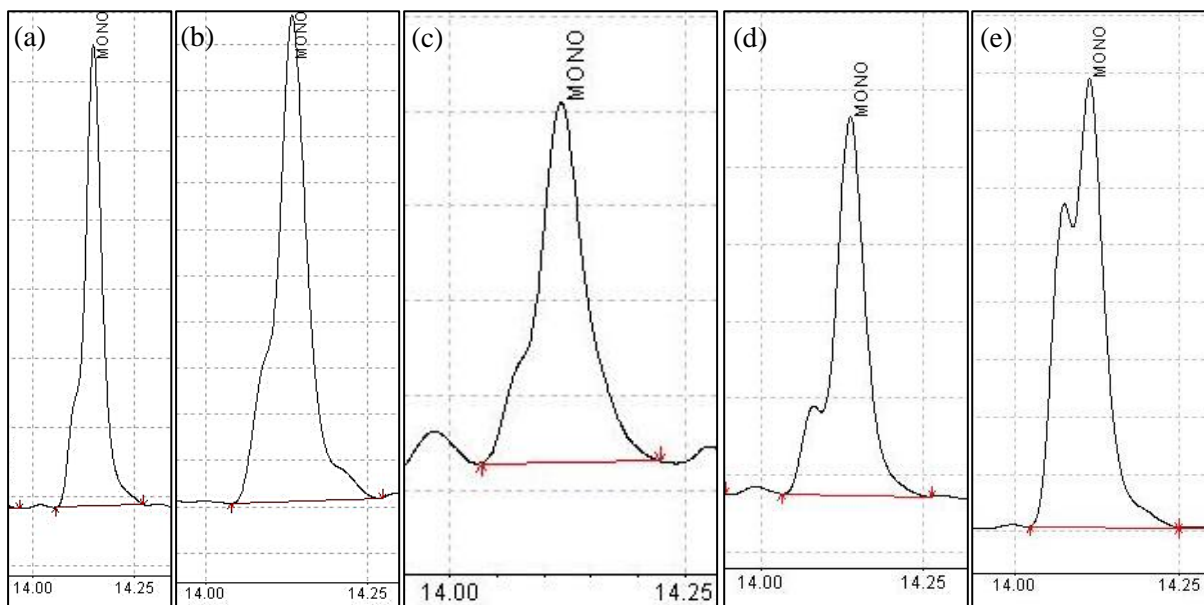
Εικόνα 55: Κορυφή MONO των δειγμάτων βιοντήζελ από (a) πυρηγέλαιο και (b) φοινικοπυρηγέλαιο.

Τα δείγματα των βιοντήζελ από βαμβακέλαιο, σογιέλαιο, αραβοσιτέλαιο και ηλιέλαιο εμφανίζουν δύο βαθμίδες ύψους. Η πρώτη βαθμίδα αριστερά είναι ψηλότερη, σχηματίζοντας μία δεύτερη κορυφή στα δεξιά σαν «σκαλοπάτι». Αυτό συμβαίνει γιατί έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες του C18:2 από ότι σε μεθυλεστέρες του C18:1 και το πρώτο εμφανίζεται πριν το τελευταίο στον άξονα του χρόνου. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 56, όσο μεγαλύτερη είναι αυτή η διαφορά τόσο μικρότερο είναι και το ύψος της δεύτερης κορυφής. Δηλαδή δείγματα με ελαφρώς υψηλότερη περιεκτικότητα σε C18:2 από ότι σε C18:1 τείνουν να σχηματίσουν μία διπλή κορυφή.



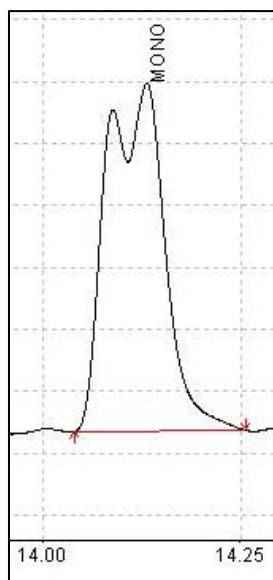
Εικόνα 56: Κορυφή MONO των δειγμάτων βιοντήζελ από (a) βαμβακέλαιο, (b) σογιέλαιο, (c) αραβοσιτέλαιο και (d) ηλιέλαιο.

Δύο βαθμίδες ύψους εμφανίζουν και τα δείγματα από φοινικέλαιο, κραμβέλαιο, έλαιο καρύδας, λινέλαιο και έλαιο jatropa. Όμως, η μικρότερου ύψους κορυφή βρίσκεται στα δεξιά με την μεγαλύτερου ύψους να ακολουθεί στα αριστερά. Η σύσταση των δειγμάτων δικαιολογεί απόλυτα τη μορφή αυτή, καθώς τα δείγματα αυτά περιέχουν από 1,3 έως και 3,3 φορές περισσότερο C18:1 από C18:2. Επομένως, είναι αναμενόμενο να εμφανίζουν δεξιά μία ψηλή κορυφή, η οποία έπεται μίας κορυφής μικρότερου ύψους. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα στην Εικόνα 57 είναι τοποθετημένα με φθίνουσα σειρά όσον αφορά την μείωση της διαφοράς μεταξύ των ποσοστών C18:1 προς C18:2. Το συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί είναι πως η μείωση της διαφοράς αυτής συνεπάγεται και την αύξηση του ύψους της χαμηλής κορυφής, η οποία τείνει να φτάσει την δεξιά και να γίνει διπλή κορυφή.



Εικόνα 57: Κορυφή MONO των δειγμάτων βιοντήζελ από (a) φοινικέλαιο, (b) κραμβέλαιο, (c) έλαιο καρύδας, (d) λινέλαιο και (e) έλαιο jatropa.

Περίπτωση όπου οι περιεκτικότητες των C18:1 και C18:2 είναι παραπλήσιες μεταξύ τους είναι το σησαμέλαιο, με 41,8% C18:1 και 41% C18:2. Η κορυφή MONO του δείγματος βιοντήζελ είναι διπλή και η μορφή της φαίνεται στην Εικόνα 58. Όπως ήταν αναμενόμενο η δεξιά κορυφή που αντιπροσωπεύει το C18:1 είναι ελάχιστα υψηλότερη από αυτήν του C18:2.

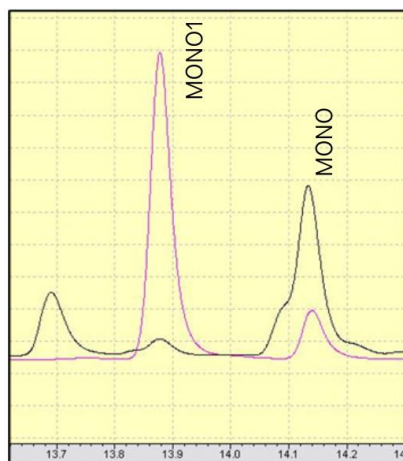


Εικόνα 58: Κορυφή MONO του δείγματος βιοντήζελ από σησαμέλαιο.

6.4.2.2. Κορυφή MONO1

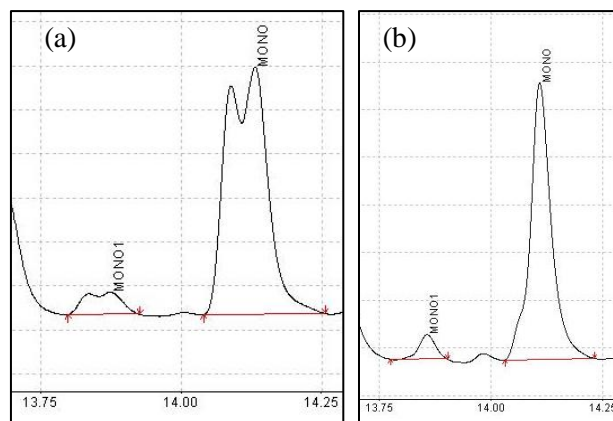
Η κορυφή MONO1 είναι μικρού μεγέθους και προηγείται χρονικά της κορυφής MONO. Σύμφωνα με το πρότυπο χρωματογράφημα χαρακτηρίζεται από χρόνο ανάσχεσης 14-15 min. Η εμφάνιση μίας μικρής κορυφής πριν την κορυφή MONO σε όλα τα χρωματογραφήματα των εργαστηριακών βιοντήζελ δημιουργεί την εντύπωση ότι αποτελεί την κορυφή MONO1. Η κορυφή αυτή υπολογίζεται από το λογισμικό του χρωματογράφου ότι εμφανίζεται στο χρονικό διάστημα 13,817-13,905 min.

Η κορυφή MONO1 αντιστοιχεί, όπως προαναφέρθηκε, στα μονογλυκερίδια των ίδιων λιπαρών οξέων με την κορυφή MONO, με μόνη διαφορά τη θέση του λιπαρού οξέος στο μόριο. Η ταυτοποίηση της θέσης της επομένως δύναται να γίνει με σύγκριση του χρόνου εμφάνισής της στο δείγμα κραμβέλαιου με το πρότυπο 2-mono-C18:1. Το Γράφημα 21 επιβεβαιώνει τον ισχυρισμό αυτό, καθώς όπως φαίνεται οι δύο κορυφές ταυτίζονται χρονικά.



Γράφημα 21: Σύγκριση του χρωματογραφήματος του δείγματος κραμβέλαιου (μαύρο) με το πρότυπο 2-mono-C18:1 (ροζ).

Η μορφή της κορυφής MONO1 παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με την κορυφή MONO. Δεδομένου ότι το σχήμα της τελευταίας εξαρτάται από την σύσταση του δείγματος σε C18:1, C18:2 και C18:3 είναι λογικό οι δύο κορυφές να μοιάζουν μεταξύ τους. Για παράδειγμα, η διπλή κορυφή MONO συνεπάγεται την διπλή κορυφή MONO1 (Εικόνα 59, a), ενώ η οξεία κορυφή MONO με ελαφρά καμπύλη στα αριστερά συνεπάγεται το ίδιο σχήμα για την κορυφή MONO1 (Εικόνα 59, b).



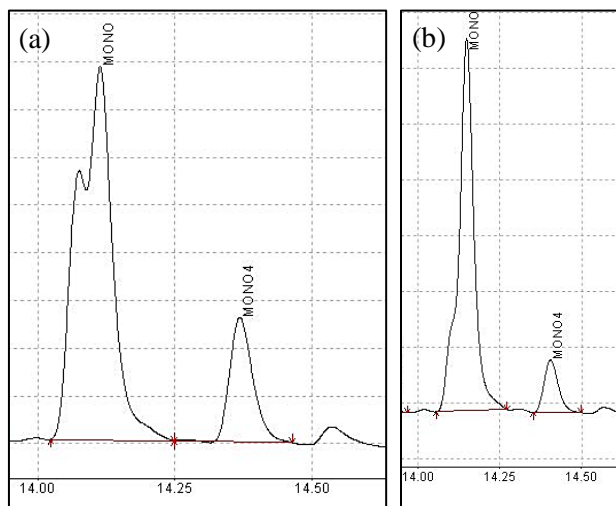
Εικόνα 59: Σύγκριση μορφής κορυφών MONO και MONO1 για τα δείγματα (a) σησαμέλαιου και (b) φοινικοπυρηνέλαιου.

6.4.2.3. Κορυφή MONO4

Η κορυφή MONO4 φαίνεται στο πρότυπο χρωματογράφημα να εμφανίζεται αμέσως μετά την κορυφή MONO. Η θέση της, ωστόσο, δεν καθορίζεται ακριβώς μιας και η μεγέθυνση του

πρότυπου στην περιοχή των μονογλυκεριδίων (Γράφημα 7) καταδεικνύει την δεύτερη από μία συστάδα 2 κορυφών πολύ μικρού μεγέθους. Ο χρόνος ανάλυσής της μπορεί να θεωρηθεί περίπου ίσος με 16 min.

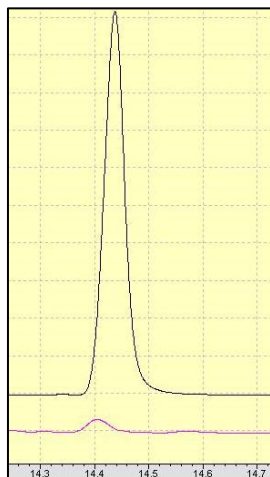
Η κορυφή MONO4 αφορά τα μονογλυκερίδια του στεατικού οξέος. Αυτό σημαίνει ότι η κορυφή ενδέχεται να είναι πιο διακριτή σε δείγματα με υψηλό ποσοστό σε C18:0, όπως το έλαιο jatropha και το φοινικέλαιο. Όπως γίνεται αντιληπτό από την Εικόνα 60, μετά την κορυφή MONO εμφανίζεται μία και μόνο κορυφή, η οποία φαίνεται να αντιστοιχεί στην MONO4. Ο χρόνος εμφάνισής της, σύμφωνα με το λογισμικό του χρωματογράφου κυμαίνεται μεταξύ 14,360 και 14,435 min.



Εικόνα 60: Κορυφή MONO4 των δειγμάτων (a) ελαίου jatropha και (b) φοινικέλαιου.

Η κορυφή που επισημαίνεται ως MONO4 στην Εικόνα 60 εντοπίζεται σε όλα τα χρωματογραφήματα των εργαστηριακών δειγμάτων που αναλύονται. Αριστερά και δίπλα ακριβώς σε αυτήν εμφανίζεται με αρκετή μεγέθυνση, σε μερικά από τα δείγματα, μία πολύ μικρή κορυφή, η οποία μάλλον αντιστοιχεί στην πρώτη από τις δύο κορυφές που φαίνεται στο πρότυπο χρωματογράφημα σε μεγέθυνση.

Η επιβεβαίωση της θέσης της εξεταζόμενης κορυφής θα γίνει μέσω του πρότυπου 1-mono-C18:0. Η σύγκριση, ωστόσο, εδώ δεν θα γίνει με το κραμβέλαιο, διότι η περιεκτικότητά του σε C18:0 είναι μικρή και η κορυφή MONO4 δυσδιάκριτη. Στο Γράφημα 22 παρουσιάζεται η σύγκριση της κορυφής του πρότυπου μονογλυκεριδίου C18:0 με εργαστηριακό δείγμα φοινικέλαιου.



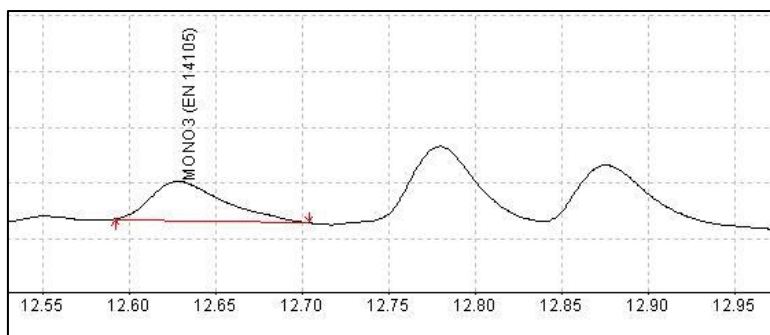
Γράφημα 22: Σύγκριση του χρωματογραφήματος του δείγματος φοινικέλαιου (ροζ) με το πρότυπο 1-mono-C18:0 (μαύρο).

Παρατηρείται ότι η καμπύλη του 1-μοπο-C18:0 δεν καλύπτει ολοκληρωτικά την κορυφή που έχει θεωρηθεί ως MONO4 στο δείγμα φοινικέλαιου, εξαιτίας της διαφορετικής συγκέντρωσης που επηρεάζει και το εμβαδόν την εκάστοτε κορυφής. Ωστόσο, στο χρονικό διάστημα που εξετάζεται δεν εμφανίζεται άλλη κορυφή στο δείγμα φοινικέλαιου. Για να μην υπάρξει αμφιβολία συγκρίνονται οι χρόνοι ανάλυσης. Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 21, το 1-μοπο-C18:0 εμφανίζεται στα 14,467 min. Σύμφωνα με το λογισμικό του χρωματογράφου η κορυφή του φοινικέλαιου εκλούεται στα 14,417. Η διαφορά αυτή θεωρείται αμελητέα.

6.4.2.4. Κορυφή MONO3

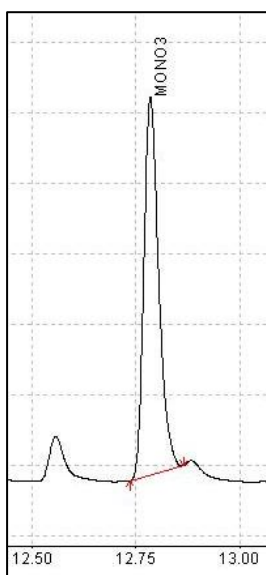
Η κορυφή των MONO3 αποτελεί ιδιαίζουσα περίπτωση, καθώς φαίνεται να μην συμφωνεί η μορφή και η θέση που προτείνει το ευρωπαϊκό πρότυπο με τα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ που αναλύονται. Από τη μεγέθυνση του προτύπου (Γράφημα 7) φαίνεται ότι η κορυφή MONO3 αφορά την πρώτη κορυφή μίας σειράς 3 κορυφών. Οι κορυφές αυτές εμφανίζονται μεταξύ του 14^{ου} και 15^{ου} λεπτού της ανάλυσης, αποτελώντας την πρώτη σειρά κορυφών που αφορούν τα μονογλυκερίδια που αναγνωρίζει η πρότυπη μέθοδος. Έχουν παρόμοιο ύψος και προηγούνται 2 μεγάλων κορυφών, ενώ μετά από αυτές εμφανίζεται η δεύτερη σειρά κορυφών που αφορά τα μονογλυκερίδια με 18 άτομα άνθρακα.

Η μελέτη των χρωματογραφήματων των δειγμάτων βιοντήζελ στην εξεταζόμενη περιοχή παρουσιάζει κάποιες διαφορές. Η ανάλυση ξεκινά από το δείγμα κραμβέλαιου, μιας και είναι το έλαιο αναφοράς και η μορφή του αναμένεται να προσομοιάζει το πρότυπο χρωματογράφημα. Στην Εικόνα 61 παρουσιάζεται σε μεγέθυνση το χρωματογράφημα του δείγματος βιοντήζελ από κραμβέλαιο. Η τριπλέτα είναι εμφανής στα 12,6-13,0 min. Η μικρή μετατόπιση του χρόνου σε σχέση με το πρότυπο γράφημα, που παρατηρείται σε όλες σχεδόν τις κορυφές των εργαστηριακών δειγμάτων, δικαιολογείται από την θέση των δύο εσωτερικών προτύπων, τα οποία εμφανίζονται και αυτά ελαφρώς νωρίτερα από το αναμενόμενο. Σύμφωνα, με το EN 14105 (2003), λοιπόν, η κορυφή MONO3 αντιστοιχεί στην πρώτη κορυφή, η οποία είναι σημειωμένη στην Εικόνα 61.



Εικόνα 61: Κορυφή MONO3 σε εργαστηριακό δείγμα κραμβέλαιου, σύμφωνα με το EN 14105 : 2003.

Μεγεθύνοντας όλα τα χρωματογραφήματα των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ στην περιοχή των μονογλυκεριδίων (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2), ώστε να εντοπιστεί η κορυφή MONO3, παρατηρείται στα περισσότερα δείγματα δεν παρουσιάζεται αυτή η τριάδα κορυφών. Η πλειονότητα των γραφημάτων παρουσιάζει δύο κορυφές ενωμένες, με την πρώτη να είναι μεγαλύτερη από την δεύτερη. Επομένως, κρίνεται απαραίτητη η αναζήτηση της θέσης της κορυφής MONO3.

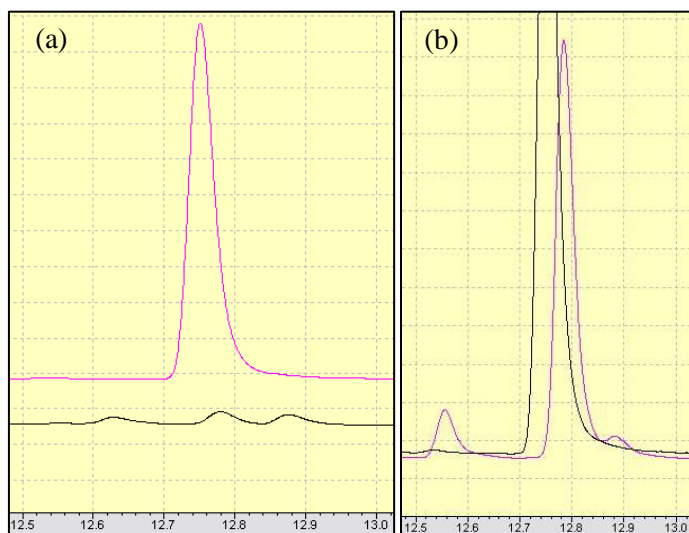


Εικόνα 62: Μεγέθυνση κορυφής MONO3 στο δείγμα φοινικέλαιου.

Η εν λόγω κορυφή αντιπροσωπεύει το μονογλυκερίδιο του παλμιτικού οξέος. Το δείγμα από κραμβέλαιο χαρακτηρίζεται από χαμηλή περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρα του C16:0 και ίση με 4,7%. Όλα τα δείγματα που αναλύονται αποτελούνται από μεγαλύτερη συγκέντρωση, με το φοινικέλαιο να έχει τη μέγιστη συγκέντρωση σε C16:0, 43,9%. Από τη στιγμή που η σύσταση του δείγματος σχετίζεται άμεσα με το μέγεθος και κατ' επέκταση το εμβαδόν της κορυφής, αναμένεται τα δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε C16:0 να εμφανίζουν μία διακριτή και υψηλή κορυφή MONO3. Η μορφή του δείγματος φοινικέλαιου φαίνεται σε μεγέθυνση στην Εικόνα 62.

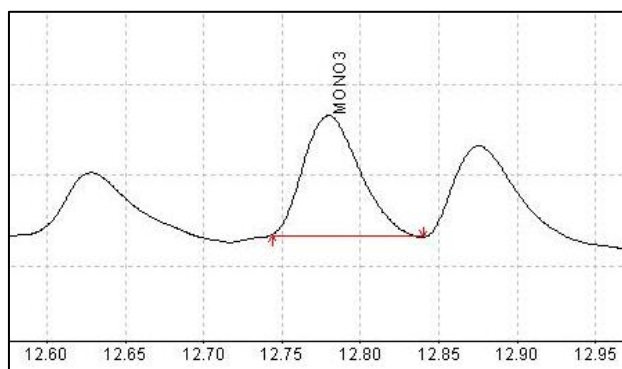
Το δείγμα φοινικέλαιου αποτελεί το μοναδικό από τα εξεταζόμενα δείγματα, εκτός του κραμβέλαιου, που μπορεί να διακριθεί η ύπαρξη τριών κορυφών στην περιοχή που αναζητείται η κορυφή MONO3. Ωστόσο, η δεύτερη, εκ των τριών, κορυφή παρουσιάζει ένα ασυνήθιστα μεγάλο ύψος, το οποίο τείνει να φτάσει το ύψος της κορυφής MONO. Φαίνεται, λοιπόν, ότι η κορυφή που αντιστοιχεί στα MONO3 μάλλον είναι η δεύτερη από την τριάδα ή η πρώτη από την δυάδα, για τα δείγματα που δεν εμφανίζεται καν η πρώτη κορυφή αριστερά.

Η κορυφή που έχει σημειωθεί ως MONO3 στην Εικόνα 62 εμφανίζεται στον ίδιο χρόνο στα γραφήματα όλων των δειγμάτων, σε αντίθεση με αυτήν που επισημαίνει η πρότυπη μέθοδος. Ωστόσο, η επιβεβαίωση της θέσης της θα πραγματοποιηθεί με τη βοήθεια του καθαρού μονογλυκεριδίου του παλμιτικού οξέος. Η σύγκριση θα γίνει αφενός με το δείγμα από κραμβέλαιο, που χρησιμοποιεί και η πρότυπη μέθοδος, και αφετέρου με το δείγμα από φοινικέλαιο, στο οποίο το αποτέλεσμα θεωρητικά θα είναι πιο ευκρινές, εξαιτίας του μεγέθους της κορυφής.



Γράφημα 23: Σύγκριση των χρωματογραφημάτων των δειγμάτων (a) κραμβέλαιου (μαύρο) με το πρότυπο 1-μονο-C16:0 (ροζ) και (b)φοινικέλαιου (ροζ) με το πρότυπο 1-μονο-C16:0 (μαύρο).

Το Γράφημα 23 έρχεται αρχικά να επιβεβαιώσει τη θέση της τριπλέτας και κατ' επέκταση των MONO3. Αν και οι κορυφές του κραμβέλαιου είναι αρκετά μικρές φαίνεται ότι η κορυφή του μονογλυκεριδίου C16:0 εμφανίζεται μαζί με την δεύτερη κορυφή από την τριπλέτα. Η απάντηση είναι πιο εμφανής στο γράφημα του φοινικέλαιου, όπου παρατηρείται ότι η δεύτερη και μεγαλύτερη κορυφή από την τριάδα ταυτίζεται πλήρως με το γράφημα του μονογλυκεριδίου.



Εικόνα 63: Κορυφή MONO3 στο εργαστηριακό δείγμα κραμβέλαιου.

Αφού ταυτοποιήθηκαν οι θέσεις των τεσσάρων κορυφών των μονογλυκεριδίων που υποδεικνύει η πρότυπη μέθοδος παρουσιάζονται στον Πίνακα 22 τα χρονικά διαστήματα στα οποία εμφανίζονται. Τα εύρη είναι πολύ μικρά και οι χρόνοι ανάλυσης των πρότυπων μονογλυκεριδίων περιλαμβάνονται σε αυτά.

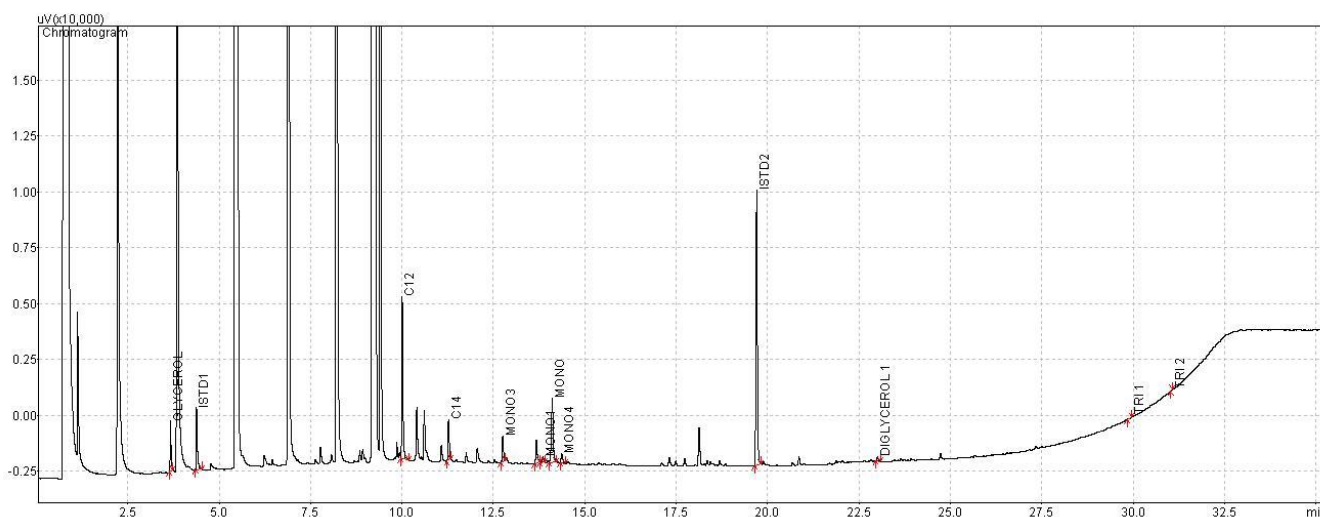
Πίνακας 22: Χρόνοι ανάλυσης των κορυφών MONO3, MONO1, MONO και MONO4.

Κορυφή	Χρόνος ανάλυσης [min]
MONO3	12,758-12,804
MONO1	13,817-13,905
MONO	14,070-14,149
MONO4	14,360-14,435

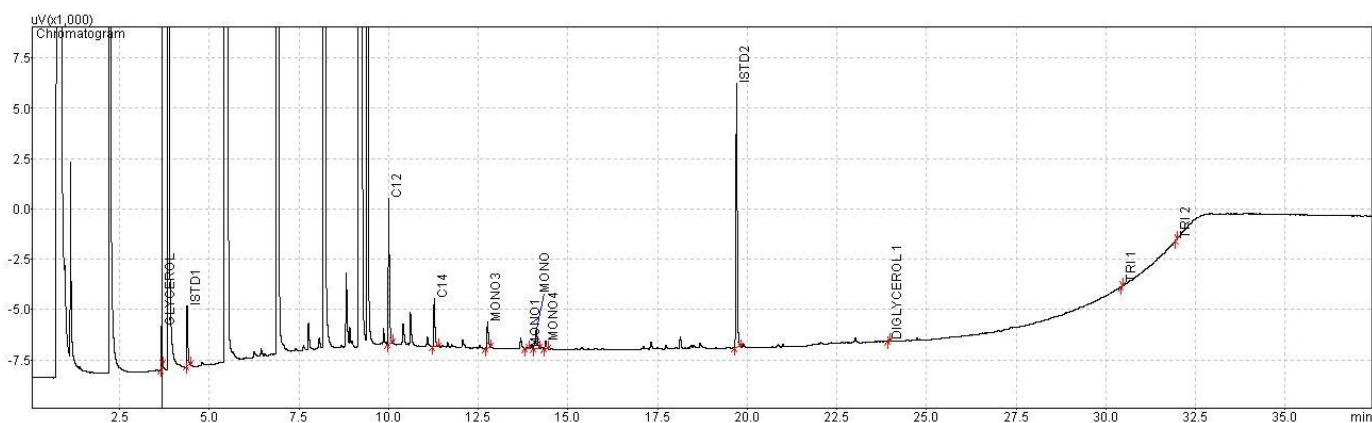
6.4.3. Κορυφές των μονογλυκεριδίων του δαφνικού και μυριστικού οξέος στα

χρωματογραφήματα των δειγμάτων από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας
 Αν και τα μονογλυκερίδια αυτά δεν αναλύονται από την πρότυπη μέθοδο EN 14105, λόγω επικάλυψης των κορυφών τους, επιχειρήθηκε μία προσπάθεια εντοπισμού των κορυφών τους προκειμένου να προσδιοριστεί η ποιότητα των δειγμάτων βιοντήζελ που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας.

Τα χρωματογραφήματα των εξεταζόμενων δειγμάτων παρατίθενται στα Γραφήματα 24 και 25.



Γράφημα 24: Συνολικό χρωματογράφημα δείγματος φοινικοπυρηνέλαιου.

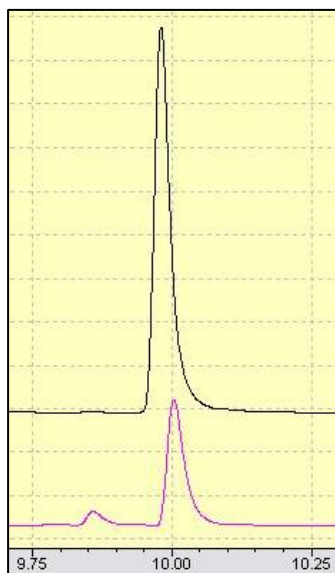


Γράφημα 25: Συνολικό χρωματογράφημα δείγματος ελαίου καρύδας.

6.4.3.1. Κορυφή 1-mono-C12:0

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων φοινικοπυρηνέλαιου και ελαίου καρύδας σε μεθυλεστέρες του C12:0 ανέρχεται σε 42,5% και 45,2%, αντίστοιχα. Ο προσδιορισμός της κορυφής που αφορά το μονογλυκερίδιο αυτό είναι, λοιπόν, δέοντος σημασίας για την ποιότητα του δείγματος. Από τη στιγμή, όμως, που δεν υπάρχει κάποιο πρότυπο γράφημα για να προσδιοριστούν βάσει αυτού, πρέπει να βρεθεί ένας έμμεσος τρόπος.

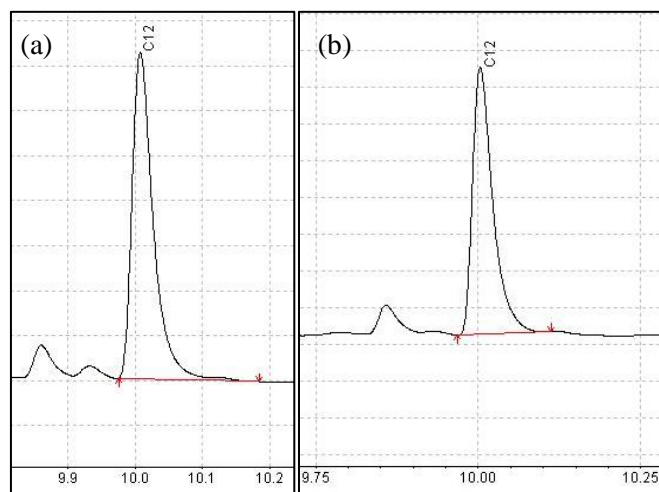
Δεδομένου ότι το δαφνικό οξύ απαρτίζεται από μικρότερο αριθμό ατόμων άνθρακα από το παλμιτικό οξύ, αναμένεται η κορυφή του μονογλυκεριδίου του να προηγείται χρονικά. Εξετάζεται, οπότε, η περιοχή πριν τα 12 λεπτά της ανάλυσης. Στην περιοχή αυτή παρατηρούνται πολλές κορυφές, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να επισημανθεί απευθείας μία κορυφή.



Η ταυτοποίηση αναμένεται να γίνει με χρήση του πρότυπου μονογλυκεριδίου του δαφνικού οξέος. Ο χρόνος ανάσχεσής του, σύμφωνα με το λογισμικό του χρωματογράφου, ισούται με 9,981 min. Εξετάζεται, επομένως, στα γραφήματα των δειγμάτων το χρονικό διάστημα κοντά στα 10 min.

Στο εξεταζόμενο χρονικό εύρος παρατηρείται μία κορυφή στα δείγματα φοινικοπυρηνέλαιου και ελαίου καρύδας, η οποία είναι διακριτή και αξιοσημείωτου μεγέθους. Η κορυφή αυτή στο έλαιο καρύδας, ταυτίζεται απόλυτα με την κορυφή του 1-mono-C12:0, όπως φαίνεται και στο Γράφημα 26, γεγονός που επιβεβαιώνει την θέση της. Τελικά, οι κορυφές που αντιστοιχούν στο μονογλυκερίδιο του δαφνικού οξέος εκλούνται στα δείγματα από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας στα 10,004 και 10,008 min, αντίστοιχα.

Γράφημα 26: Σύγκριση του χρωματογραφήματος του δείγματος ελαίου καρύδας (ροζ) με το πρότυπο 1-mono-C12:0 (μαύρο).



Εικόνα 64: Κορυφή C12:0 των δειγμάτων (a) φοινικοπυρηνέλαιου (b) ελαίου καρύδας.

6.4.3.2. Κορυφή 1-mono-C14:0

Η περιεκτικότητα των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας σε μεθυλεστέρα του C14:0 περιγράφεται από τα ποσοστά 12,6% και 18,1%, αντίστοιχα. Η κορυφή του μονογλυκεριδίου αυτού δεν προσδιορίζεται από την πρότυπη μέθοδο, επομένως η θέση της πρέπει να αναζητηθεί στο γράφημα των δειγμάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε αυτό. Αναμένεται να βρίσκεται στο διάστημα μεταξύ των κορυφών του C12:0 και C16:0, μιας και το μυριστικό οξύ περιέχει περισσότερους άνθρακες από το δαφνικό και λιγότερους από το παλμιτικό. Επομένως, αναμένεται να εμφανίζεται μεταξύ του 10^{ου} και του 12^{ου} λεπτού.

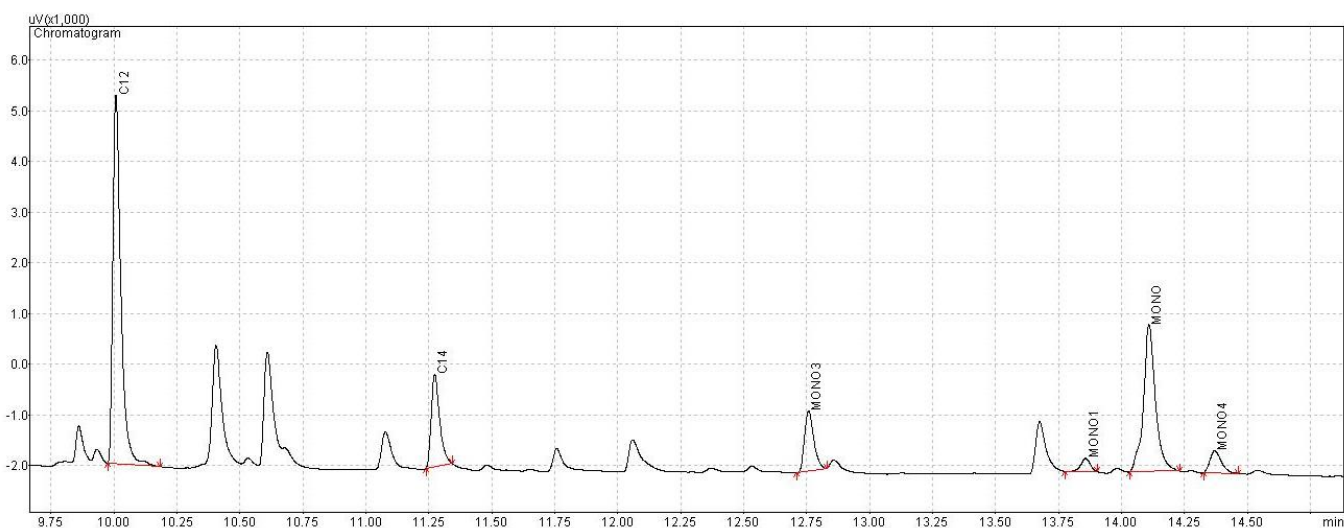
Η ύπαρξη πολλών κορυφών στο χρονικό διάστημα που εξετάζεται δεν καθιστά εύκολη την αναγνώριση. Γι' αυτό χρησιμοποιείται το καθαρό μονογλυκερίδιο του C14:0, με χρόνο ανασχεσης στα 11,238 min. Στο χρόνο αυτό εμφανίζεται μία κορυφή σημαντικού μεγέθους και στα δύο δείγματα, η οποία για το έλαιο καρύδας φαίνεται σε παραλληλισμό με το πρότυπο στο Γράφημα 27. Παρατηρείται χρονική ταύτιση των δύο κορυφών. Οπότε, η κορυφή που αντιστοιχεί στα μονογλυκερίδια του C14:0 εμφανίζεται στα δείγματα φοινικοπυρηνέλαιο και ελαίου καρύδας σχεδόν σε ίδιους χρόνους, δηλαδή 11,271 και 11,274 min, αντίστοιχα.



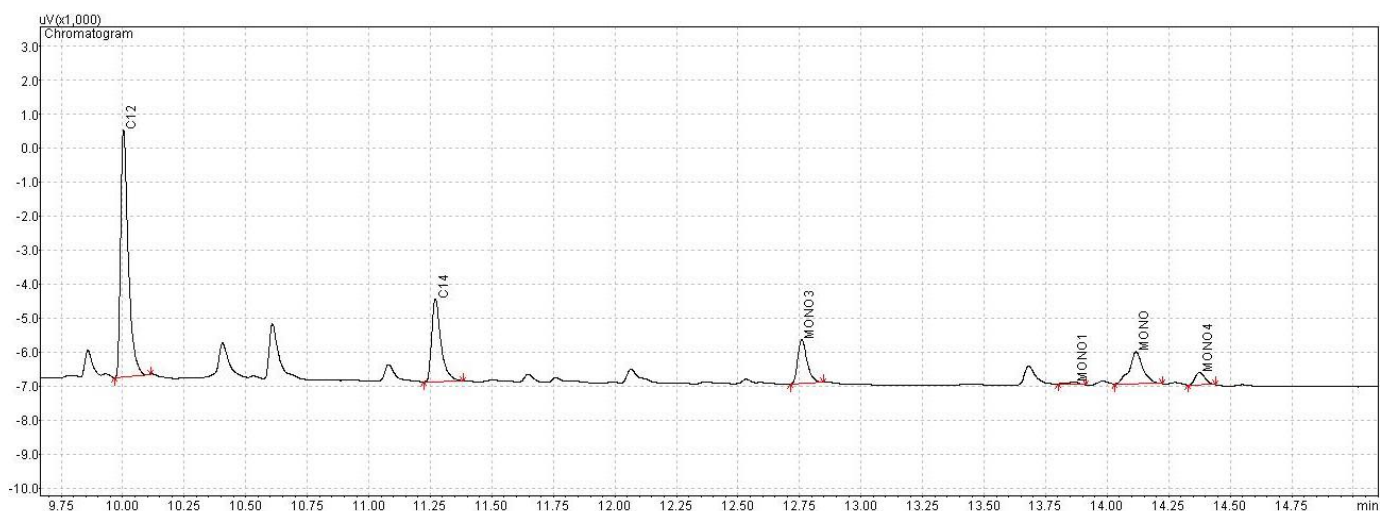
Γράφημα 27: Σύγκριση του χρωματογραφήματος του δείγματος ελαίου καρύδας (ροζ) με το πρότυπο 1-mono-C14:0 (μαύρο).

Για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας των δειγμάτων του φοινικοπυρηνέλαιου και του ελαίου καρύδας θα προστεθεί το εμβαδόν των κορυφών C12:0 και C14:0 στα ήδη προσδιοριζόμενα μονογλυκερίδια των κορυφών MONO3, MONO1, MONO και MONO4. Ωστόσο, επειδή το εσωτερικό πρότυπο 2 που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των μονογλυκεριδίων στην πρότυπη μέθοδο δεν αναφέρεται ότι είναι κατάλληλο και για τον

προσδιορισμό των 1-mono-C12:0 και 1-mono-C14:0 διατηρούνται κάποιες επιφυλάξεις σχετικά με την εγκυρότητα των συγκεκριμένων τιμών.



Γράφημα 28: Κορυφές μονογλυκεριδίων δείγματος φοινικοπυρηγέλαιου.



Γράφημα 29: Κορυφές μονογλυκεριδίων δείγματος ελαίου καρύδας.

6.5. Αποτελέσματα χρωματογραφικής ανάλυσης

Αφού αναλύθηκε η θέση όλων των προσδιοριζόμενων κορυφών, σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN 14105 (2003), παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσδιοριζόμενων μεγεθών σε όλα τα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ που αναλύθηκαν.

Για την επαναληψιμότητα της μεθόδου ορίζεται πως η απόλυτη διαφορά των αποτελεσμάτων δύο ανεξάρτητων πειραμάτων δεν πρέπει να ξεπερνά τις τιμές του Πίνακα 23 πάνω από μία φορά στις είκοσι.

Πίνακας 23: Επαναληψιμότητα r (EN 14105:2003)

Ελεύθερη γλυκερίνη	$r = 0,0538 \cdot X + 0,0014$
Μονογλυκερίδια	$r = 0,119 \cdot X + 0,004$
Διγλυκερίδια	$r = 0,060 \cdot X + 0,004$
Τριγλυκερίδια	$r = 0,1565 \cdot X + 0,004$
Ολική γλυκερίνη	$r = 0,0687 \cdot X + 0,004$

Όπου X ο μέσος όρος των δύο τιμών r (% , w/w)

Αντίστοιχα, για την αναπαραγωγιμότητα, η απόλυτη διαφορά μεταξύ δύο αποτελεσμάτων δεν πρέπει να ξεπερνά τις τιμές του Πίνακα 24 πάνω από μία φορά στις είκοσι.

Πίνακας 24: Αναπαραγωγιμότητα R (EN 14105:2003)

Ελεύθερη γλυκερίνη	$R = 0,5983 \cdot X + 0,003$
Μονογλυκερίδια	$R = 0,124 \cdot X + 0,133$
Διγλυκερίδια	$R = 0,192 \cdot X + 0,025$
Τριγλυκερίδια	$R = 0,2099 \cdot X + 0,0641$
Ολική γλυκερίνη	$R = 0,4472 \cdot X - 0,01$

Όπου X ο μέσος όρος των δύο τιμών R (% , w/w)

6.5.1 Περιεκτικότητες γλυκερίνης στα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ

Οι περιεκτικότητες ενός δείγματος σε ελεύθερη γλυκερίνη προκύπτει από την εισαγωγή των τιμών των εμβαδών των κορυφών που αντιστοιχούν στην γλυκερίνη και το εσωτερικό πρότυπο 1 στο βαθμονομημένο αρχείο excel. Για τον υπολογισμό απαραίτητη είναι και η μάζα του δείγματος που αναλύθηκε, η οποία είναι κοντά στα 100 mg, αλλά προσδιορίζεται με ακρίβεια σε κάθε δείγμα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 25.

Πίνακας 25: Αποτελέσματα περιεκτικότητας ελεύθερης γλυκερίνης εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ

A/A	Είδος ελαίου	Ελεύθερη Γλυκερίνη (% w/w)	Επαναληψιμότητα (±% w/w)	Αναπαραγωγιμότητα (±% w/w)
1	Κραμβέλαιο	0,023	0,003	0,017
2	Φοινικέλαιο	0,008	0,002	0,008
3	Σογιέλαιο	0,031	0,003	0,022
4	Ηλιέλαιο	0,036	0,003	0,025
5	Πυρηνέλαιο	0,048	0,004	0,032
6	Αραβοσιτέλαιο	0,020	0,002	0,015
7	Σησαμέλαιο	0,056	0,004	0,037
8	Βαμβακέλαιο	0,001	0,001	0,004
9	Φοινικοπυρηνέλαιο	0,046	0,004	0,031
10	Έλαιο καρύδας	0,042	0,004	0,028
11	Λινέλαιο	0,016	0,002	0,013
12	Jatropha	0,095	0,007	0,060

Το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214 θέτει ως όριο στην περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε ελεύθερη γλυκερίνη την τιμή 0,02% w/w. Ωστόσο, τα 8 από τα 12 δείγματα που αναλύονται υπερβαίνουν το όριο αυτό. Αν και η επαναληψιμότητα της μεθόδου κρίνεται ικανοποιητική, η αναπαραγωγιμότητα είναι αρκετά υψηλή.

Οι υψηλές τιμές γλυκερίνης οφείλονται κατά πάσα πιθανότητα στην διαδικασία καθαρισμού του ακατέργαστου βιοντήζελ. Το γεγονός ότι δεν πραγματοποιήθηκαν πλύσεις με απιονισμένο νερό ίσως να αποτελεί παράγοντα που οδηγεί σε αυτό το αποτέλεσμα. Ωστόσο, ενώ ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία εξευγενισμού του προϊόντος της μετεστεροποίησης σε όλα τα δείγματα παρατηρείται ότι υπάρχουν δείγματα με ελάχιστη ελεύθερη γλυκερίνη. Η διαφορά αυτή μπορεί να δημιουργήθηκε από τους διαφορετικούς χρόνους που αφέθηκε το μίγμα στη διαχωριστική χοάνη είτε στο αρχικό στάδιο, είτε στο στάδιο του καθαρισμού με κιτρικό οξύ.

Δεδομένων των αρνητικών επιπτώσεων της παρουσίας γλυκερίνης στο βιοντήζελ στον κινητήρα, τα δείγματα που βρίσκονται εκτός προδιαγραφών δεν θα επιλέγονταν για χρήση. Η αυξημένη συγκέντρωση γλυκερίνης στα εργαστηριακά δείγματα δεν επηρεάζει, όμως, τη

μορφή των χρωματογραφημάτων στην περιοχή των μονογλυκεριδίων που αποτελεί βασικό άξονα μελέτης στην παρούσα διπλωματική εργασία.

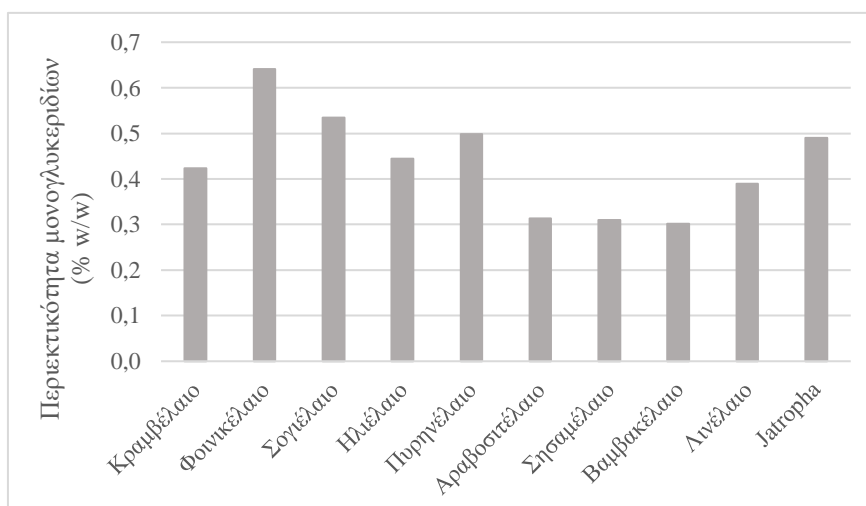
6.5.2 Περιεκτικότητες μονογλυκεριδίων στα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ Έχοντας, πλέον, καθορίσει τη θέση της κορυφής MONO3, η οποία αντιστοιχεί στην 2^η από τις 3 κορυφές ή στην 1^η από τις 2 κορυφές, όταν η τρίτη δεν είναι εμφανής, υπολογίζεται η περιεκτικότητα των μονογλυκεριδίων στα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ. Καθώς η πρότυπη μέθοδος δεν είναι κατάλληλη για δείγματα από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας τα αποτελέσματα αυτών θα παρουσιαστούν ξεχωριστά.

Το άθροισμα των εμβαδών των κορυφών MONO3, MONO1, MONO και MONO4 προστίθεται στο αρχείο excel, το οποίο, μέσω των σχέσεων βαθμονόμησης, το συσχετίζει με το εμβαδόν του εσωτερικού προτύπου 2, καθώς και τη μάζα του εκάστοτε δείγματος, προκειμένου να υπολογιστεί η περιεκτικότητα σε μονογλυκερίδια. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στον Πίνακα 26.

Πίνακας 26: Αποτελέσματα περιεκτικότητας μονογλυκεριδίων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.

A/A	Είδος ελαίου	Μονογλυκερίδια (% w/w)	Επαναληψιμότητα (±% w/w)	Αναπαραγωγιμότητα (±% w/w)
1	Κραμβέλαιο	0,423	0,054	0,185
2	Φοινικέλαιο	0,641	0,080	0,212
3	Σογιέλαιο	0,535	0,068	0,199
4	Ηλιέλαιο	0,444	0,057	0,188
5	Πυρηνέλαιο	0,498	0,063	0,195
6	Αραβοσιτέλαιο	0,313	0,041	0,172
7	Σησαμέλαιο	0,310	0,041	0,171
8	Βαμβακέλαιο	0,302	0,040	0,170
11	Λινέλαιο	0,390	0,050	0,181
12	Jatropha	0,490	0,062	0,194

Το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214 θέτει ως ανώτατο όριο για την περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε μονογλυκερίδια την τιμή 0,7% w/w. Παρατηρείται πως όλα τα δείγματα είναι εντός προδιαγραφών με τιμές να κυμαίνονται μεταξύ του 0,3-0,6% w/w. Ωστόσο, η επαναληψιμότητα και η αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου για τον προσδιορισμό των μονογλυκεριδίων κρίνεται αρκετά υψηλή.



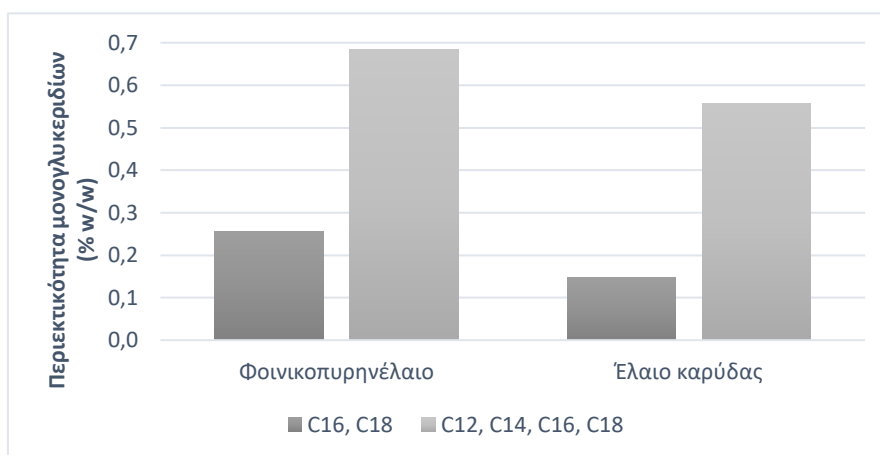
Διάγραμμα 26: Περιεκτικότητα μονογλυκεριδίων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ βάσει EN 14105 (2003)

Στον Πίνακα 27 παρουσιάζονται δύο τιμές για την περιεκτικότητα των μονογλυκεριδίων των δειγμάτων από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας σε δύο στήλες. Η πρώτη αφορά τον προσδιορισμό των μονογλυκεριδίων βάση της μεθόδου EN 14105, η οποία αναγνωρίζει μόνο τα μονογλυκερίδια με 16 και 18 άτομα άνθρακα. Στην δεύτερη προστίθενται και το σύνολο των εμβαδών των κορυφών που αντιστοιχούν στα κορεσμένα μονογλυκερίδια με 12 και 14 άτομα άνθρακα.

Πίνακας 27: Περιεκτικότητα μονογλυκεριδίων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας.

A/A	Είδος ελαίου	Μονογλυκερίδια C16, C18 (% w/w)	Μονογλυκερίδια C12, C14, C16, C18 (% w/w)
9	Φοινικοπυρηνέλαιο	0,256	0,685
10	Έλαιο καρύδας	0,147	0,557

Οι συγκεντρώσεις της πρώτης στήλης εμφανίζονται πολύ μικρότερες των συγκεντρώσεων της δεύτερης. Όπως προέκυψε από την ανάλυση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε μεθυλεστέρες (Πίνακας 19) πάνω από το 50% της σύστασης και των δύο αφορούν το δαφνικό και το μυριστικό οξύ. Δεδομένου, λοιπόν, ότι η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων σχετίζεται άμεσα με την περιεκτικότητα των μονογλυκεριδίων αυτών των λιπαρών οξέων, το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο.



Διάγραμμα 27: Περιεκτικότητα σε μονογλυκερίδια των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας.

Οι συγκεντρώσεις σε μονογλυκερίδια και των δύο δειγμάτων, έχοντας συμπεριλάβει όλα τα δυνατά προσδιοριζόμενα, παρατηρείται ότι βρίσκονται κοντά στο ανώτατο επιτρεπόμενο όριο, αλλά εντός προδιαγραφών. Οι τιμές μάλιστα θεωρούνται λογικές, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει, με τη σειρά του, τις θέσεις των κορυφών των C12:0 και C14:0 που προσδιορίστηκαν.

Αν γινόταν η ανάλυση βάσει της πρώτης στήλης, δηλαδή βάσει του EN 14105, η συγκέντρωση μονογλυκεριδίων στο δείγμα θα προέκυπτε πολύ χαμηλή, ενώ στην πραγματικότητα μπορεί να ήταν κοντά στο όριο της προδιαγραφής ή ακόμα και να το είχε ξεπεράσει. Γι' αυτό και η πρότυπη μέθοδος, όπως είναι διαμορφωμένη, αναφέρει πως δεν είναι κατάλληλη για δείγματα που προέρχονται από τα έλαια αυτά.

6.5.3 Περιεκτικότητες διγλυκεριδίων και τριγλυκεριδίων στα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ

Μετά τον εντοπισμό των ομάδων των κορυφών που αφορούν τα διγλυκερίδια και τριγλυκερίδια, εισάγονται στο αρχείο excel οι τιμές των εμβαδών τους, οι οποίες συσχετίζονται με το εμβαδόν της τρικαπρίνης. Τα αποτελέσματα των περιεκτικοτήτων των διγλυκεριδίων και τριγλυκεριδίων φαίνονται στους Πίνακες 28 και 29.

Πίνακας 28: Αποτελέσματα περιεκτικότητας διγλυκεριδίων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.

A/A	Είδος ελαίου	Διγλυκερίδια (% w/w)	Επαναληψιμότητα (±% w/w)	Αναπαραγωγιμότητα (±% w/w)
1	Κραμβέλαιο	0,045	0,007	0,034
2	Φοινικέλαιο	0,088	0,009	0,042
3	Σογιέλαιο	0,044	0,007	0,033
4	Ηλιέλαιο	0,055	0,007	0,036
5	Πυρηνέλαιο	0,124	0,011	0,049
6	Αραβοσιτέλαιο	0,038	0,006	0,032
7	Σησαμέλαιο	0,037	0,006	0,032
8	Βαμβακέλαιο	0,102	0,010	0,045
9	Φοινικοπυρηνέλαιο	0,017	0,005	0,028
10	Έλαιο καρύδας	0,019	0,005	0,029
11	Λινέλαιο	0,034	0,006	0,032
12	Jatropha	0,039	0,006	0,032

Πίνακας 29: Αποτελέσματα περιεκτικότητας τριγλυκεριδίων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.

A/A	Είδος ελαίου	Τριγλυκερίδια (% w/w)	Επαναληψιμότητα (±% w/w)	Αναπαραγωγιμότητα (±% w/w)
1	Κραμβέλαιο	0,013	0,006	0,067
2	Φοινικέλαιο	0,009	0,005	0,066
3	Σογιέλαιο	0,011	0,006	0,066
4	Ηλιέλαιο	0,020	0,007	0,068
5	Πυρηνέλαιο	0,009	0,005	0,066
6	Αραβοσιτέλαιο	0,017	0,007	0,068
7	Σησαμέλαιο	0,010	0,006	0,066
8	Βαμβακέλαιο	0,026	0,008	0,070
9	Φοινικοπυρηνέλαιο	0,014	0,006	0,067
10	Έλαιο καρύδας	0,006	0,005	0,065
11	Λινέλαιο	0,104	0,020	0,086
12	Jatropha	0,013	0,006	0,067

Το ανώτατο όριο της περιεκτικότητας σε διγλυκερίδια και τριγλυκερίδια στο βιοντήζελ, σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο, είναι 0,2% w/w. Οι τιμές και των δύο παραμέτρων παρουσιάζονται εξαιρετικά χαμηλές, με αποτέλεσμα να μην τίθεται θέμα για την ποιότητα του βιοντήζελ. Οι συγκεντρώσεις των τριγλυκεριδίων είναι σχεδόν μηδενικές, το οποίο σημαίνει ότι η απόδοση του πρώτου σταδίου στην αντίδραση της μετεστεροποίησης ήταν πολύ υψηλή, καθώς δεν έχουν απομείνει, πρακτικά, τριγλυκερίδια που δεν μετατράπηκαν σε διγλυκερίδια. Οι συγκεντρώσεις των διγλυκεριδίων είναι και αυτές αρκετά χαμηλές, αλλά λίγο υψηλότερες από αυτές των τριγλυκεριδίων, γεγονός που δείχνει ότι η απόδοση του δεύτερου σταδίου, κατά

το οποίο τα διγλυκερίδια μετατρέπονται σε μονογλυκερίδια, είναι λίγο χαμηλότερη από αυτήν του πρώτου, χωρίς αυτό να σημαίνει πως δεν είναι υψηλή. Σε γενικές γραμμές, οι συγκεντρώσεις των δι και τριγλυκεριδίων θεωρούνται αμελητέες, το οποίο συμφωνεί με τις δυσδιάκριτες κορυφές τους στα χρωματογραφήματα.

6.5.4 Περιεκτικότητες ολικής γλυκερίνης στα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ
 Η ολική γλυκερίνη αφορά τόσο την ελεύθερη γλυκερίνη όσο και την δεσμευμένη, δηλαδή τα γλυκερίδια του δείγματος βιοντήζελ. Η περιεκτικότητά της υπολογίζεται από τη σχέση:

$$G_T = G + 0,255 \cdot M + 0,146 \cdot D + 0,103 \cdot T$$

Όπου: G_T : περιεκτικότητα ολικής γλυκερίνης στο δείγμα (% w/w)

G : περιεκτικότητα ελεύθερης γλυκερίνης στο δείγμα (% w/w)

M : περιεκτικότητα μονογλυκεριδίων στο δείγμα (% w/w)

D : περιεκτικότητα διγλυκεριδίων στο δείγμα (% w/w)

T : περιεκτικότητα τριγλυκεριδίων στο δείγμα (% w/w)

Η συγκέντρωση της ολικής γλυκερίνης παρουσιάζεται στον Πίνακα 30 για όλα τα δείγματα εκτός του φοινικοπυρηνέλαιου και του ελαίου καρύδας. Η συγκέντρωση των δειγμάτων αυτών υπολογίζεται για τις δύο περιπτώσεις που υπολογίστηκαν και τα μονογλυκερίδιά τους, καθώς συνδέονται άμεσα μεταξύ τους. Τα αποτελέσματα των τελευταίων φαίνονται στον Πίνακα 31.

Πίνακας 30: Περιεκτικότητα ολικής γλυκερίνης εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.

A/A	Είδος ελαίου	Ολική Γλυκερίνη (% w/w)	Επαναληψιμότητα (±% w/w)	Αναπαραγωγιμότητα (±% w/w)
1	Κραμβέλαιο	0,139	0,014	0,052
2	Φοινικέλαιο	0,185	0,017	0,073
3	Σογιέλαιο	0,175	0,016	0,068
4	Ηλιέλαιο	0,159	0,015	0,061
5	Πυρηνέλαιο	0,194	0,017	0,077
6	Αραβοσιτέλαιο	0,107	0,011	0,038
7	Σησαμέλαιο	0,141	0,014	0,053
8	Βαμβακέλαιο	0,096	0,011	0,033
11	Λινέλαιο	0,131	0,013	0,049
12	Jatropha	0,227	0,020	0,092

Η ανώτατη τιμή που τίθεται από το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214 για την περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε ολική γλυκερίνη είναι 0,25%. Απ' ότι φαίνεται, οι τιμές όλων των δειγμάτων είναι εντός προδιαγραφών. Παρατηρείται πως αν και η πλειονότητα των εργαστηριακών δειγμάτων παρουσίασαν υψηλές συγκεντρώσεις ελεύθερης γλυκερίνης, οι τιμές της ολικής γλυκερίνης δεν επηρεάστηκαν τόσο ώστε να είναι εκτός προδιαγραφών.

Πίνακας 31: Περιεκτικότητα ολικής γλυκερίνης εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας.

A/A	Είδος ελαίου	Ολική γλυκερίνη πρότυπης μεθόδου (% w/w)	Ολική γλυκερίνη (% w/w)
9	Φοινικοπυρηνέλαιο	0,115	0,225
10	Έλαιο καρύδας	0,083	0,187

Το συμπέρασμα που προέκυψε από την σύγκριση των περιεκτικοτήτων σε μονογλυκερίδια στα δύο δείγματα στις δύο εξεταζόμενες περιπτώσεις είναι το ίδιο με αυτό που προκύπτει για την ολική γλυκερίνη. Η περιεκτικότητα, δηλαδή, σε ολική γλυκερίνη είναι σαφώς μικρότερη, βάσει της πρότυπης μεθόδου, απ' ότι συνυπολογίζοντας τα μονογλυκερίδια των C12:0 και C14:0. Και στις δύο περιπτώσεις τα δείγματα είναι εντός προδιαγραφών.

6.6. Χρωματογραφική ανάλυση εργαστηριακών μιγμάτων βιοντήζελ

6.6.1. Σκοπός παρασκευής μιγμάτων βιοντήζελ

Την χρωματογραφική ανάλυση των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ, ακολούθησε η χρωματογραφική ανάλυση μιγμάτων μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων από τα ίδια φυτικά έλαια. Σκοπός της παρασκευής μιγμάτων αποτελεί η ανάλυση δειγμάτων που προσομοιάζουν αυτά του εμπορίου της Ελληνικής αγοράς, τα οποία συνήθως προέρχονται από πλήθος πρώτων υλών.

Η παραγωγή βιοντήζελ από μίγμα ελαίων είναι μία λύση στο πρόβλημα της διαθεσιμότητας των πρώτων υλών που αντιμετωπίζεται. Η ανάμειξη ελαίων με διαφορετική σύσταση αποτελεί, επίσης, τρόπο βελτίωσης της ποιότητας του τελικού προϊόντος. Η προσέγγιση αυτή θα ενισχύσει την δυνατότητα παραγωγής βιοντήζελ σε εργοστασιακή κλίμακα, ικανοποιώντας την μελλοντική ενεργειακή ζήτηση. ^[147]

6.6.2. Περιεκτικότητα μιγμάτων βιοντήζελ

Κάθε μίγμα παρασκευάστηκε από την ανάμειξη δύο εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ. Η περιεκτικότητα των μιγμάτων ήταν 50% w/w από κάθε συστατικό. Ο λόγος που επιλέχθηκε να παραχθούν μίγματα ίσης συγκέντρωσης από τα βιοντήζελ των εκάστοτε ελαίων ήταν για να υπάρχει μία βάση σύγκρισης μεταξύ των δύο δειγμάτων και του μίγματος αυτών. Θα μπορούσαν να δημιουργηθούν και μίγματα των πρώτων υλών, δηλαδή των φυτικών ελαίων, τα οποία θα μετεστεροποιούνταν και έπειτα θα αναλύονταν, αλλά θεωρήθηκε πιο χρονοβόρα διαδικασία και δεν επιλέχθηκε.

Πρακτικά η παρασκευή των μιγμάτων πραγματοποιήθηκε ζυγίζοντας ίσες ποσότητες από τα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ, οι οποίες τοποθετήθηκαν σε ένα vial των 10 mL. Όταν η συγκέντρωση ενός μίγματος είναι ίση με 50% w/w, αναμένεται το ίδιο να ισχύει για την σύσταση των μεθυλεστέρων του. Προκειμένου να επιβεβαιωθεί ο ισχυρισμός αυτός, πραγματοποιήθηκε χρωματογραφική ανάλυση ενός μίγματος για τον προσδιορισμό του προφίλ των μεθυλεστέρων του. Το δείγμα που επιλέχθηκε αποτελούνταν από 50% w/w δείγμα φοινικοπυρηνέλαιου και 50% w/w δείγμα κραμβέλαιου. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρατίθενται στον Πίνακα 32.

Πίνακας 32: Προφίλ εστέρων μίγματος φοινικοπυρηνέλαιου και κραμβέλαιου σε σύγκριση με αυτά.

	Κραμβέλαιο	Φοινικοπυρηνέλαιο	Μίγμα	Μέσος όρος
C6:0				
C8:0		3,9%	1,5%	2,0%
C10:0		3,4%	1,2%	1,7%
C12:0		42,5%	18,5%	21,3%
C14:0		12,6%	5,7%	6,3%
C14:1			0,1%	0,0%
C16:0	4,7%	8,6%	8,3%	6,7%
C16:1	0,2%			0,1%
C 17:0				
C18:0	1,8%	2,5%	2,9%	2,1%
C18:1	63,7%	22,4%	43,4%	43,1%
C18:2	19,5%	3,8%	13,9%	11,6%

C18:3	8,1%	0,2%	3,8%	4,2%
C20:0		0,1%	0,2%	0,1%
C20:1	1,2%			0,6%
C22:0	0,3%		0,3%	0,2%
C22:1	0,2%			0,1%
C24:0	0,4%		0,2%	0,2%

Για διευκόλυνση εξαγωγής συμπεράσματος υπολογίστηκε ο μέσος όρος της σύστασης των δειγμάτων από κραμβέλαιο και φοινικοπυρηνέλαιο. Παρατηρείται πως τα αποτελέσματα της χρωματογραφικής ανάλυσης (4^η στήλη) παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες με τα αναμενόμενα αποτελέσματα (5^η στήλη). Επιβεβαιώνεται, λοιπόν, ότι η σύσταση των μιγμάτων που αναλύονται είναι αποτέλεσμα κατά το ήμισυ των δύο βιοντήζελ που αναμίχθηκαν.

6.6.3. Επιλογή μιγμάτων βιοντήζελ

Η επιλογή των δειγμάτων που θα αναμειγνύονταν για την παρασκευή ενός μίγματος βιοντήζελ έγινε με γνώμονα τις διαφορές στην σύστασή τους. Αυτό σημαίνει πως επιλέχθηκαν δείγματα των οποίων η σύσταση των μεθυλεστέρων τους διέφερε αρκετά. Συνολικά παρασκευάστηκαν 10 μίγματα, τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 33. Για κάθε μίγμα αναγράφονται οι δύο πρώτες ύλες από τις οποίες προήλθαν τα βιοντήζελ που το συντελούν.

Πίνακας 33: Πρώτες ύλες μιγμάτων βιοντήζελ.

Μίγματα	Έλαιο1	Έλαιο2
1	Φοινικέλαιο	Αραβοσιτέλαιο
2	Σογιέλαιο	Πυρηνέλαιο
3	Βαμβακέλαιο	Κραμβέλαιο
4	Κραμβέλαιο	Φοινικέλαιο
5	Φοινικέλαιο	Ηλιέλαιο
6	Ηλιέλαιο	Κραμβέλαιο
7	Πυρηνέλαιο	Σησαμέλαιο
8	Φοινικέλαιο	Σογιέλαιο
9	Φοινικοπυρηνέλαιο	Κραμβέλαιο
10	Jatropha	Πυρηνέλαιο

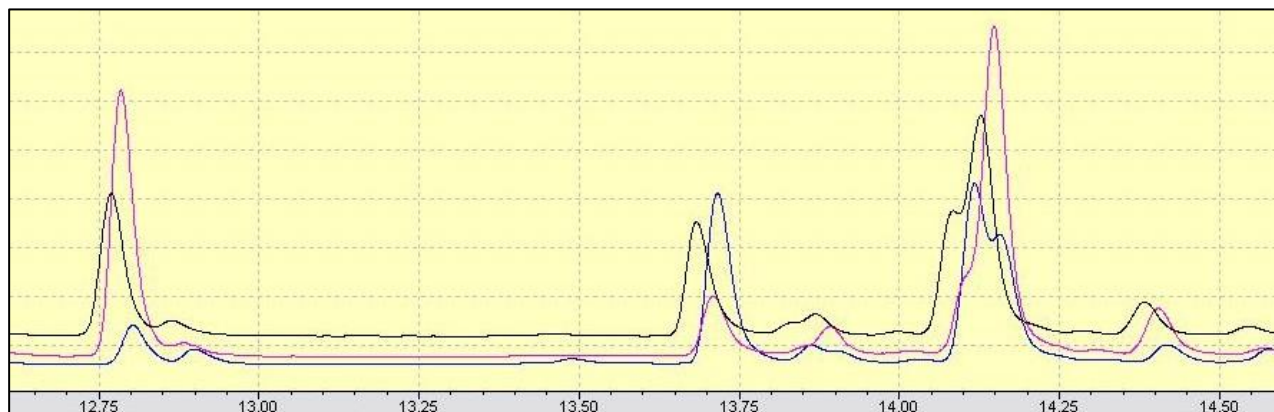
Το εκάστοτε μίγμα προετοιμάστηκε για χρωματογραφική ανάλυση, βάσει του EN 14105 και σύμφωνα με τις οδηγίες της παραγράφου: 6.2.3.3 Προετοιμασία δείγματος. Τα συνολικά χρωματογραφήματα των μιγμάτων βιοντήζελ παρουσιάζονται στο Παράρτημα 4 - Συνολικά χρωματογραφήματα μιγμάτων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ.

6.6.3.1. M1: Φοινικέλαιο & Αραβοσιτέλαιο

Το μίγμα 1 (M1) προέρχεται από τα εργαστηριακά δείγματα φοινικέλαιου και αραβοσιτελαίου, τα οποία παρουσιάζουν πολύ διαφορετική σύσταση. Από την μία, το φοινικέλαιο αποτελείται από υψηλή συγκέντρωση μεθυλεστέρων του C16:0, την οποία ακολουθούν οι μεθυλεστέρες του C18:1, με αυτούς του C18:2 να κατέχουν μικρό ποσοστό. Από την άλλη, το αραβοσιτέλαιο, έχει 4 φορές μικρότερη συγκέντρωση σε μεθυλεστέρες του C16:0, ενώ κυριαρχούν οι μεθυλεστέρες του C18:2.

Το αποτέλεσμα της χρωματογραφικής ανάλυσης του M1 παρουσιάζεται σε μεγέθυνση στην περιοχή των μονογλυκεριδίων στο Γράφημα 30. Παρατηρείται ότι οι κορυφές των μονογλυκεριδίων του μίγματος αντιστοιχούν στο αλγεβρικό άθροισμα των κορυφών των δειγμάτων ξεχωριστά. Πιο αναλυτικά, η κορυφή του μίγματος που αφορά το 1-μονο-C16:0 είναι μεγαλύτερη από αυτήν του αραβοσιτελαίου και μικρότερη από αυτήν του φοινικέλαιου,

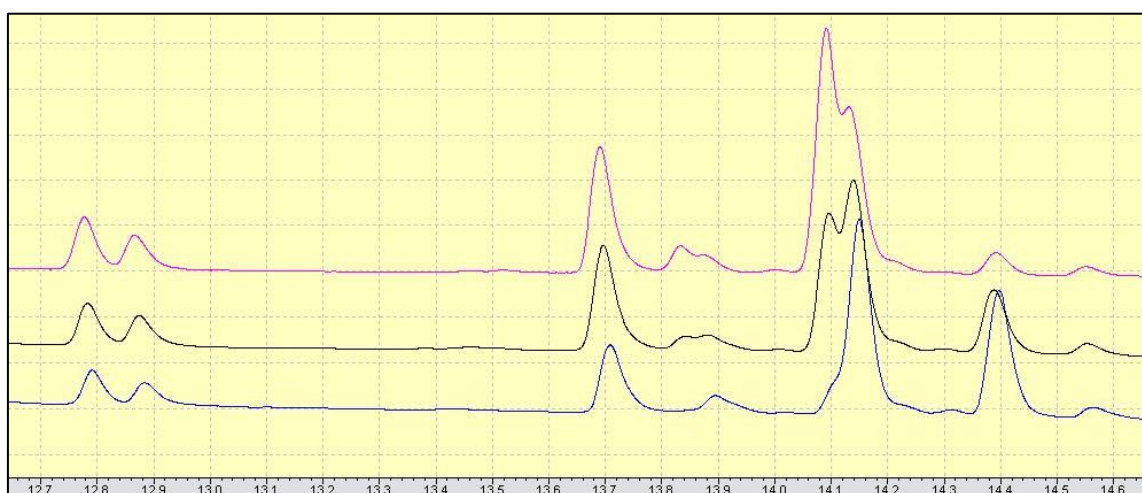
το οποίο είναι λογικό, μιας και το μίγμα έχει την ενδιάμεση συγκέντρωση σε μεθυλεστέρες του C16:0. Το ίδιο συμβαίνει και με τα μονογλυκερίδια των C18:1 και C18:2. Η κορυφή MONO του μίγματος παρουσιάζεται ψηλή δεξιά με μία μικρότερη βαθμίδα στα αριστερά, ενώ το ακριβώς ανάποδο συμβαίνει στο αραβοσιτέλαιο και το ίδιο με πού μικρότερη τη βαθμίδα στα αριστερά στο φοινικέλαιο. Συνεπώς οι κορυφές των μονογλυκεριδίων του M1 συμφωνούν απόλυτα με τη σύσταση που αναμένεται να έχει.



Γράφημα 30: Χρωματογράφημα του M1 (μαύρο), σε σύγκριση με το φοινικέλαιο (ροζ) και το αραβοσιτέλαιο (μπλε).

6.6.3.2. M2: Σογιέλαιο & Πυρηνέλαιο

Το M2 είναι αποτέλεσμα της ανάμειξης των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ από σογιέλαιο και πυρηνέλαιο. Το σογιέλαιο χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε C18:2, ενώ στο πυρηνέλαιο κυριαρχεί το C18:1. Το μίγμα υπόκειται σε χρωματογραφική ανάλυση, από την οποία προκύπτει το Γράφημα 31. Η οξεία κορυφή MONO του πυρηνέλαιου σε συνδυασμό με την κορυφή δύο βαθμίδων, με υψηλότερη την αριστερά, του σογιέλαιου δίνουν μία σχεδόν διπλή κορυφή, με υψηλότερη την δεξιά βαθμίδα.

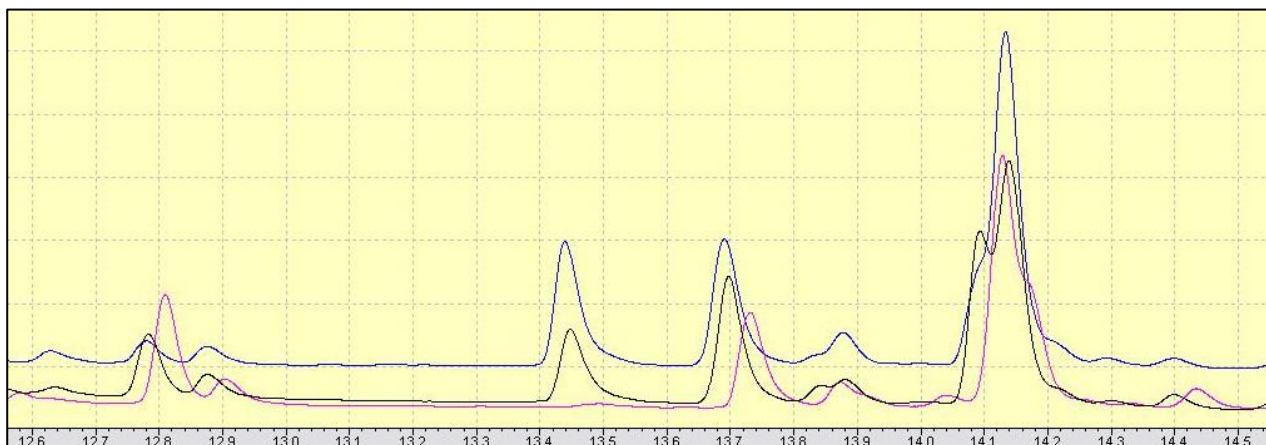


Γράφημα 31: Χρωματογράφημα του M2 (μαύρο), σε σύγκριση με το σογιέλαιο (ροζ) και το πυρηνέλαιο (μπλε).

6.6.3.3. M3: Βαμβακέλαιο & Κραμβέλαιο

Το M3 προέρχεται από τα δείγματα βαμβακέλαιου και κραμβέλαιου. Το βιοντήζελ από βαμβακέλαιο είναι μεγάλης περιεκτικότητας σε μεθυλεστέρες του C18:2, την οποία ακολουθούν αυτοί του C16:0 και του C18:1. Αντιθέτως, το κραμβέλαιο έχει μεγάλη συγκέντρωση σε μεθυλεστέρες C18:1, αρκετά μικρότερη σε C18:2 και πολύ μικρή σε C16:0. Ο συνδυασμός των δύο αυτών βιοντήζελ δίνει το μίγμα του οποίου τα μονογλυκερίδια αναπαρίστανται στο Γράφημα 32. Η παράθεση των χρωματογραφημάτων το ένα πάνω στο

άλλο αποκαλεί έναν πολύ καλό τρόπο σύγκρισης των εξεταζόμενων κορυφών και κατ' επέκταση της σύστασης του μίγματος σε μονογλυκερίδια.

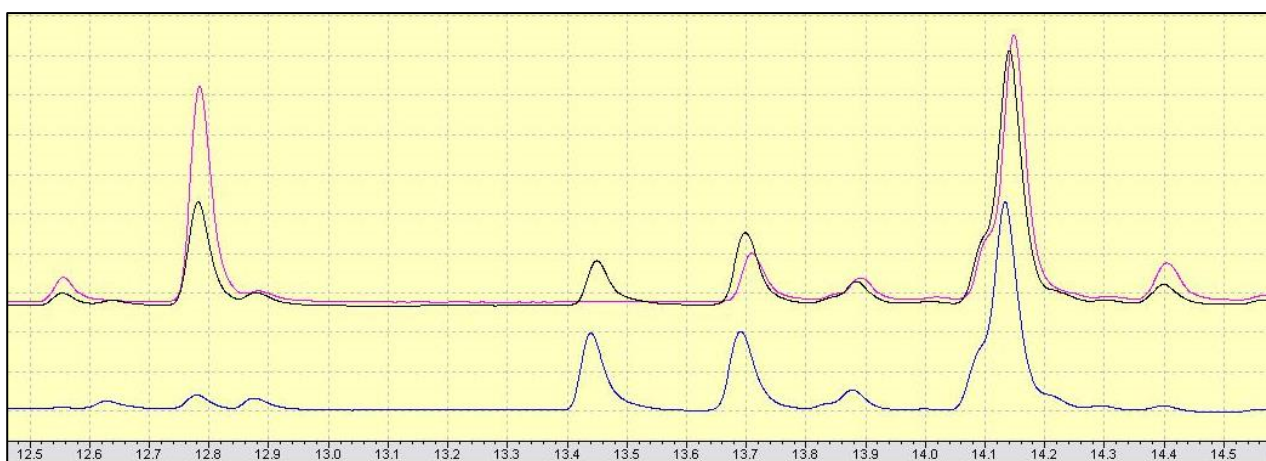


Γράφημα 32: Χρωματογράφημα του M3 (μαύρο), σε σύγκριση με το βαμβακέλαιο (ροζ) και το κραμβέλαιο (μπλε).

Αναλυτικότερα, η κορυφή των μονογλυκεριδίων του C16:0 του μίγματος παρουσιάζεται μεγαλύτερη του κραμβέλαιου και μικρότερη του βαμβακέλαιου, ενώ η σχεδόν οξεία κορυφή MONO του βαμβακέλαιου προς τα αριστερά και του κραμβέλαιου προς τα δεξιά έχει μετατραπεί σε μία κορυφή δύο βαθμίδων, με υψηλότερη την δεξιά, που αφορά την περιεκτικότητα σε μονογλυκερίδια του C18:1.

6.6.3.4. M4: Κραμβέλαιο & Φοινικέλαιο

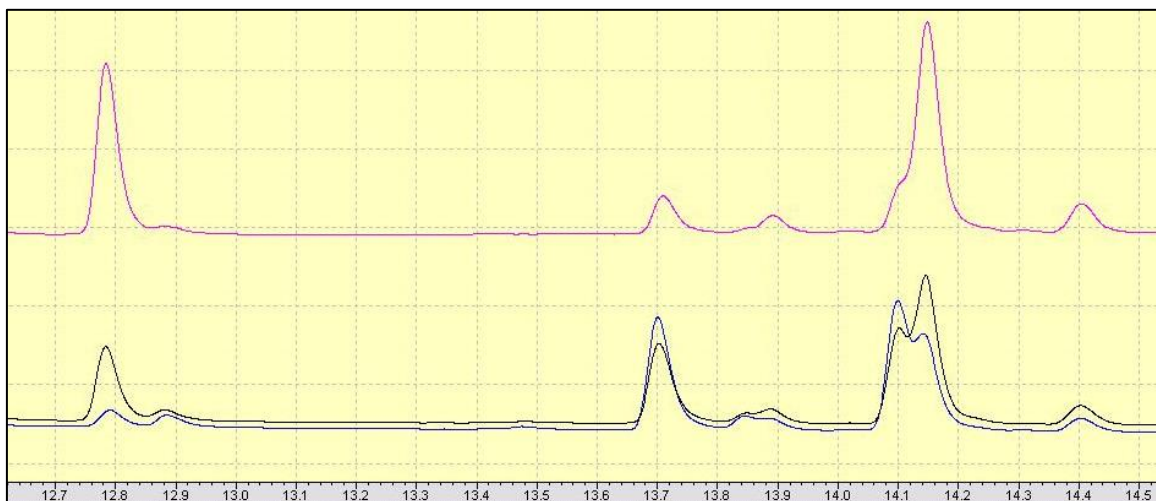
Το M4 είναι ένα μίγμα, του οποίου τα συστατικά διαφέρουν κυρίως ως προς την περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες του C16:0 και δευτερευόντως σε C18:0. Το φοινικέλαιο με υψηλή περιεκτικότητα σε C16:0 και C18:0 συνδυάζεται με το κραμβέλαιο με χαμηλή περιεκτικότητα σε αυτά. Το αποτέλεσμα φαίνεται στο Γράφημα 33, όπου είναι και εμφανές πως η κορυφή MONO δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες διαφορές, σε αντίθεση με τις κορυφές MONO3 και MONO4, οι οποίες έχουν ένα μέγεθος ενδιάμεσο των δύο.



Γράφημα 33: Χρωματογράφημα του M4 (μαύρο), σε σύγκριση με το φοινικέλαιο (ροζ) και το κραμβέλαιο (μπλε).

6.6.3.5. M5: Φοινικέλαιο & Ηλιέλαιο

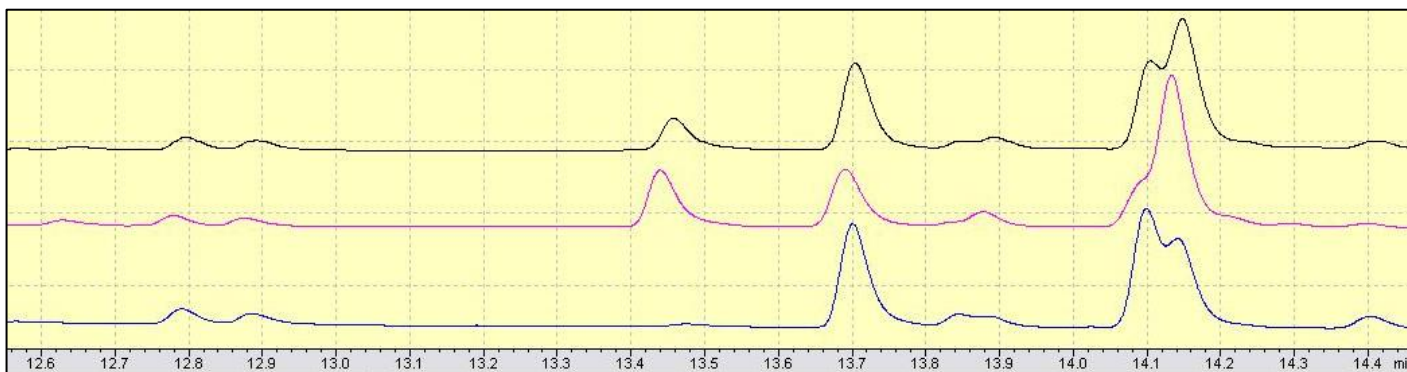
Το M5 προερχόμενο από τα δείγματα φοινικέλαιου και ηλιέλαιου παρουσιάζει διαφορές στη σύσταση των μεθυλεστέρων τόσο του C16:0, όσο και του C18:2. Το ηλιέλαιο παρουσιάζει σχεδόν διπλάσια συγκέντρωση σε μεθυλεστέρες C18:2 από C18:1, ενώ η συγκέντρωσή του σε μεθυλεστέρες C16:0 είναι αρκετά χαμηλή. Το αντίθετο ακριβώς συμβαίνει στο φοινικέλαιο, με τη συγκέντρωσή του σε C18:1 να είναι σχεδόν τετραπλάσια αυτής σε C18:2. Στο Γράφημα 34 αναπαρίστανται τα όσα περιεγράφηκαν.



Γράφημα 34: Χρωματογράφημα του M5 (μαύρο), σε σύγκριση με το φοινικέλαιο (ροζ) και το ηλιέλαιο (μπλε).

6.6.3.6. M6: Ηλιέλαιο & Κραμβέλαιο

Το M6 προκύπτει από την ανάμειξη εργαστηριακού δείγματος ηλιέλαιου με κραμβέλαιο. Η διαφορά τους έγκειται στην κορυφή MONO, όπως φαίνεται και στο Γράφημα 35. Η ψηλή κορυφή στα δεξιά του κραμβέλαιου συνδυάζεται με την ψηλή κορυφή αριστερά του ηλιέλαιου σχηματίζοντας για το M6 μία σχεδόν διπλή κορυφή, με την δεξιά να είναι μεγαλύτερου μεγέθους.



Γράφημα 35: Χρωματογράφημα του M6 (μαύρο), σε σύγκριση με το κραμβέλαιο (ροζ) και το ηλιέλαιο (μπλε).

6.6.3.7. M7: Πυρηνέλαιο & Σησαμέλαιο

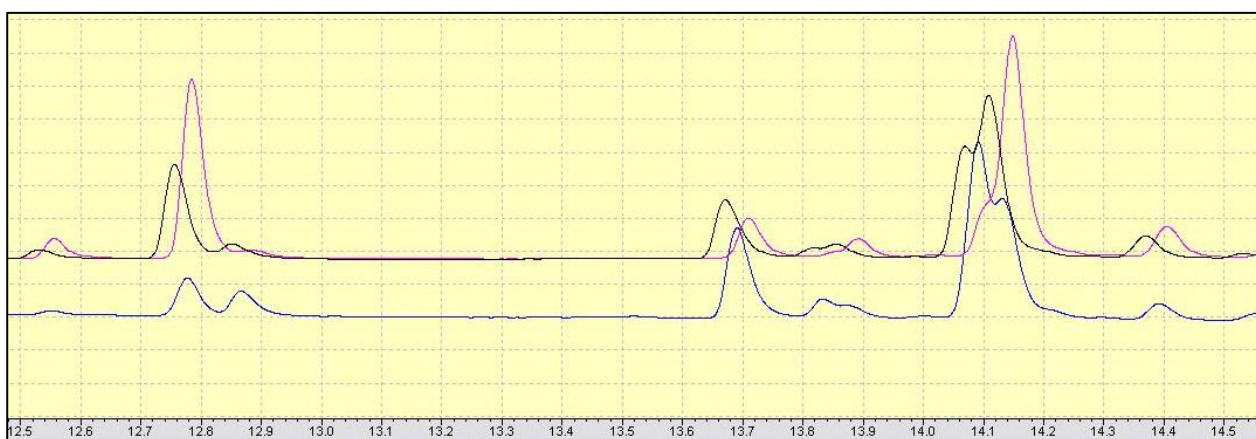
Το M7 περιλαμβάνει κατά 50% w/w βιοντήζελ από πυρηνέλαιο και κατά 50% w/w βιοντήζελ από σησαμέλαιο. Η βασική διαφορά των δύο ελαίων είναι στα λιπαρά οξέα C18:1 και C18:2, δηλαδή στις κορυφές MONO και MONO1. Το πυρηνέλαιο εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητάς του σε C18:1, εμφανίζει οξεία κορυφή MONO, ενώ το σησαμέλαιο εξαιτίας της παρόμοιας σύστασης σε C18:1 και 2 εμφανίζει διπλή κορυφή MONO. Το μίγμα εμφανίζει μία κορυφή με δύο βαθμίδες, εκ των οποίων η δεξιά είναι υψηλότερη, όπως ήταν αναμενόμενο. Στο Γράφημα 36 αναπαρίσταται η σύγκριση των χρωματογραφημάτων του μίγματος με τα δύο συστατικά του.



Γράφημα 36: Χρωματογράφημα του M7 (μαύρο), σε σύγκριση με το σησαμέλαιο (ροζ) και το πυρηνέλαιο (μπλε).

6.6.3.8. M8: Φοινικέλαιο & Σογιέλαιο

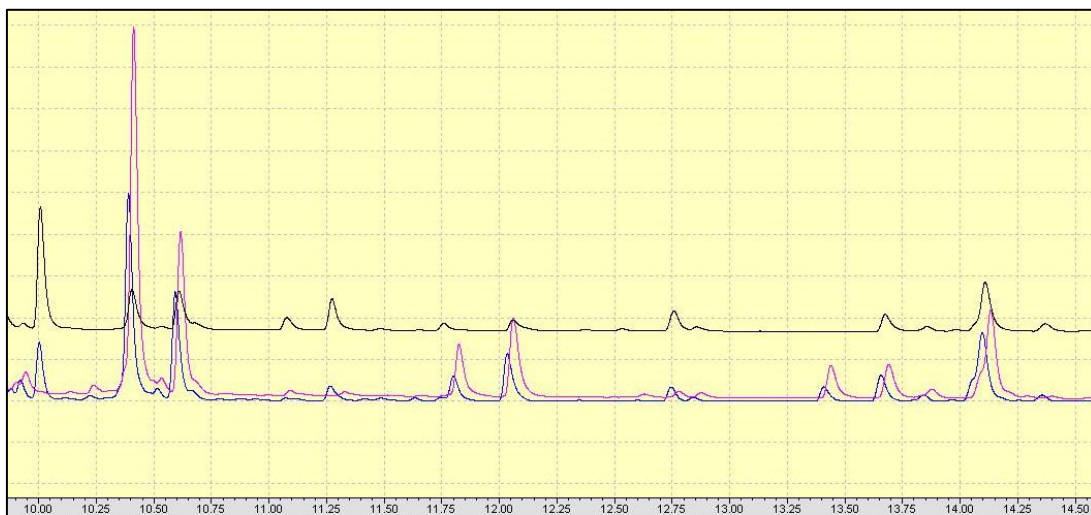
Το M8 προήλθε από την ανάμειξη των δειγμάτων φοινικέλαιου και σογιέλαιου. Το αποτέλεσμα της χρωματογραφικής ανάλυσης με έμφαση τα μονογλυκερίδια του μίγματος παρουσιάζεται στο Γράφημα 37, σε αντιπαράθεση με τα βιοντήζελ από τα οποία παρήχθη. Στο διάστημα ανάλυσης των μονογλυκεριδίων του C16:0 παρατηρείται στο μίγμα η εμφάνιση δύο κορυφών με την πρώτη αρκετά υψηλότερη από τη δεύτερη, η οποία είναι δυσδιάκριτη. Η κορυφή MONO του μίγματος παρουσιάζει 2 βαθμίδες, με την δεξιά να ξεχωρίζει. Αυτό συμβαίνει καθώς, σύμφωνα με τη σύσταση των δειγμάτων που αναμείχθηκαν, το μίγμα περιέχει περισσότερο C18:1 από C18:2.



Γράφημα 37: Χρωματογράφημα του M8 (μαύρο), σε σύγκριση με το φοινικέλαιο (ροζ) και το σογιέλαιο (μπλε).

6.6.3.9. M9: Φοινικοπυρηνέλαιο & Κραμβέλαιο

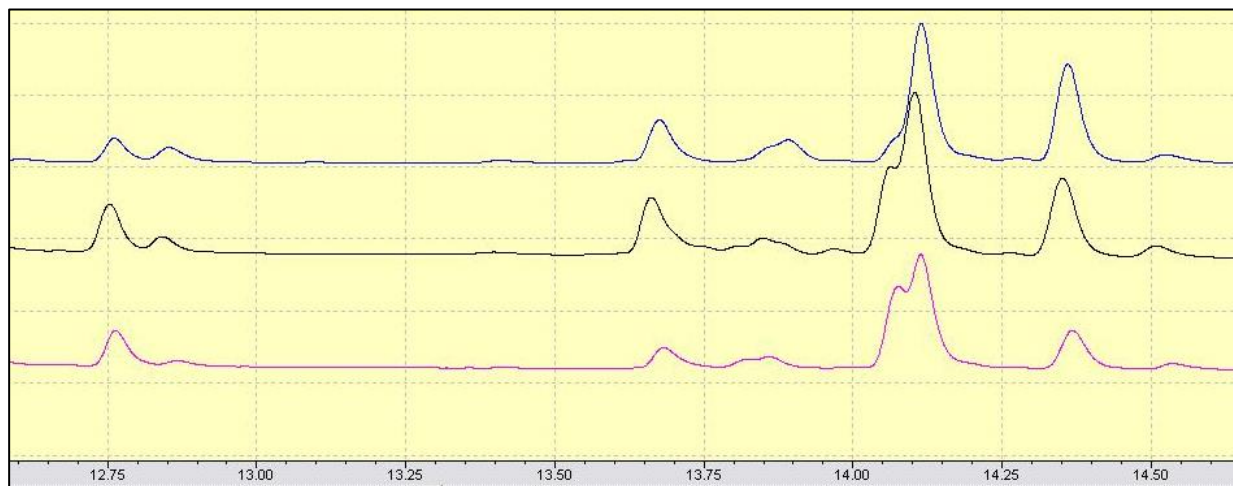
Το M9 αποτελεί συνδυασμό δύο εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ, τα οποία παρουσιάζουν άκρως διαφορετική σύσταση μεταξύ τους. Το φοινικοπυρηνέλαιο απαρτίζεται πάνω από 50% από μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων C12:0 και C14:0, ενώ το κραμβέλαιο δεν έχει καθόλου C12, C14. Επομένως, όπως φαίνεται και στο Γράφημα 38, οι κορυφές του μίγματος που αφορούν τα μονογλυκερίδια αυτά είναι ενδιάμεσα των δύο δειγμάτων. Όσον αφορά την σύσταση του μίγματος σε μεθυλεστέρες των υπόλοιπων λιπαρών οξέων δεν παρατηρούνται πολλές διαφορές. Το μόνο που θα μπορούσε να σημειωθεί είναι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα του φοινικοπυρηνέλαιου σε C16:0, το οποίο συμβάλλει στην αύξηση του ύψους της κορυφής MONO3 του μίγματος.



Γράφημα 38: Χρωματογράφημα του M9 (μπλε), σε σύγκριση με το φοινικοπυρηνέλαιο (μαύρο) και το κραμβέλαιο (ροζ).

6.6.3.10. M10: Jatropha & Πυρηνέλαιο

Το M10 αποτελεί μίγμα από δύο εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ, εκ των οποίων το ένα προέρχεται από εδώδιμο έλαιο και το άλλο από μη εδώδιμο. Αυτό, είναι επιθυμητό καθώς η ανάγκη παραγωγής βιοντήζελ από μη βρώσιμα έλαια ολοένα και αυξάνεται. Το έλαιο jatropha διαφέρει από το πυρηνέλαιο στην περιεκτικότητα σε C16:0, η οποία είναι υψηλότερη και στα C18:1 και C18:2, οι συγκεντρώσεις των οποίων στο έλαιο jatropha είναι πολύ κοντά μεταξύ τους, ενώ στο πυρηνέλαιο το C18:1 έχει 7 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση από το C18:2. Όσα περιεγράφηκαν αναπαρίστανται μέσω των κορυφών των μονογλυκεριδίων του μίγματος στο Γράφημα 39.



Γράφημα 39: Χρωματογράφημα του M10 (μαύρο), σε σύγκριση με το έλαιο jatropha (ροζ) και το πυρηνέλαιο (μπλε).

Τελικά, όλα τα μίγματα που παρασκευάστηκαν παρουσιάζουν την αναμενόμενη σύσταση, η οποία επιδρά στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος, όπως αναφέρθηκε στην Παράγραφο 4.4 Επιρροή της τροφοδοσίας στις ιδιότητες του προϊόντος.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η εργαστηριακή παρασκευή βιοντήζελ, μέσω αλκαλικής μετεστεροποίησης, από 12 διαφορετικά έλαια κρίθηκε επιτυχής. Οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να ελεγχθεί η ποιότητα των δειγμάτων βιοντήζελ έδειξε ότι η πλειονότητα αυτών, η οποία προσομοιάζει τα δείγματα εμπορίου, είναι σύμφωνη με τις ευρωπαϊκές προδιαγραφές (EN 14214). Ωστόσο, όλα τα δείγματα θεωρήθηκαν ικανά να αναλυθούν με τις μεθόδους EN 14105 και EN 14103.

Οι ιδιότητες του εκάστοτε βιοντήζελ φαίνεται να επηρεάζονται άμεσα από την σύστασή του σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων, όπως αναλύθηκε στην Παράγραφο 4.4: Επιρροή της τροφοδοσίας στις ιδιότητες του βιοντήζελ. Πιο συγκεκριμένα, το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και ο βαθμός ακορεστότητας των FAME αποτελούν παράγοντες άμεσα συσχετιζόμενους με πολλές ιδιότητες του βιοντήζελ. Από την μελέτη των κορυφών των μονογλυκεριδίων στα χρωματογραφήματα των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ εξάγεται το συμπέρασμα ότι η σύσταση σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων συνδέεται άμεσα με την σύνθεση σε μονογλυκερίδια των ίδιων λιπαρών οξέων.

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας ενός δείγματος βιοντήζελ σε γλυκερίνη και γλυκερίδια είναι υψίστης σημασίας, καθώς οι αυξημένες συγκεντρώσεις επιδρούν αρνητικά στη λειτουργία του κινητήρα, δημιουργώντας προβλήματα στο σύστημα έγχυσης του καυσίμου και στην αποθήκευση του προϊόντος. Η πρότυπη μέθοδος ελέγχου των περιεκτικότητων των παραμέτρων αυτών είναι η EN 14105.

Η χρωματογραφική ανάλυση των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ αποσκοπούσε στην διερεύνηση των θέσεων των μονογλυκεριδίων που προτείνει το πρότυπο EN 14105 (2003). Οι κορυφές των μονογλυκεριδίων ταυτοποιήθηκαν αφενός με την χρήση καθαρών μονογλυκεριδίων ως πρότυπα και αφετέρου με τη σύγκριση των χρωματογραφημάτων όλων των δειγμάτων βιοντήζελ.

Τα μονογλυκερίδια, των οποίων οι κορυφές ταυτοποιήθηκαν, ήταν τα εξής: 1-mono-C18:1, 2-mono-C18:1, 1-mono-C18:0, 1-mono-C16:0, 1-mono-C14:0 και 1-mono-C12:0. Για την ταυτοποίηση των κορυφών MONO και MONO1, οι οποίες αντιστοιχούν στα μονογλυκερίδια των C18:1, C18:2 και C18:3, χρησιμοποιήθηκαν καθαρά μονογλυκερίδια του C18:1. Η επιλογή αυτή στηρίχθηκε στην μεγαλύτερη περιεκτικότητα των δειγμάτων βιοντήζελ σε μεθυλεστέρες του ελαϊκού οξέος, έναντι του λινελαϊκού και του λινολενικού οξέος. Η επιβεβαίωση της κορυφής MONO4, που αντιστοιχεί στα μονογλυκερίδια του στεατικού οξέος, πραγματοποιείται με χρήση του πρότυπου μονογλυκεριδίου του C18:0. Οι τρεις κορυφές εμφανίζονται στα χρωματογραφήματα όλων των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ στα χρονικά διαστήματα: 13,817-13,905 min (MONO1), 14,070-14,149 min (MONO) και 14,360-14,435 min (MONO4).

Η ασυμφωνία που είχε παρατηρηθεί σχετικά με την θέση της κορυφής του μονογλυκεριδίου του παλμιτικού οξέος (MONO3) σε αναλύσεις δειγμάτων από διαφορετικά έλαια από το κραμβέλαιο, το οποίο χρησιμοποιείται ως έλαιο αναφοράς, επιβεβαιώθηκε. Από τη στιγμή που η κορυφή που επισημαίνεται ως MONO3 από την μέθοδο (1^η από την «τριπλέτα») δεν είναι διακριτή στα περισσότερα χρωματογραφήματα, αναζητήθηκε άλλη κορυφή. Η κορυφή που αντιπροσωπεύει τα μονογλυκερίδια του παλμιτικού οξέος θεωρείται πως είναι η 1^η από το ζεύγος κορυφών που εμφανίζεται. Το ύψος της εν λόγω κορυφής φαίνεται να μεταβάλλεται ανάλογα με την περιεκτικότητα του δείγματος σε C16:0, όπως ήταν το αναμενόμενο. Η κορυφή MONO3 ταυτοποιείται, καθώς ο χρόνος ανάλυσης του καθαρού μονογλυκεριδίου του παλμιτικού οξέος, που αναλύθηκε με την ίδια μέθοδο, τα ίδια αντιδραστήρια και τον ίδιο

εξοπλισμό, προκύπτει ίδιος με τον χρόνο εμφάνισης της 1^{ης} κορυφής από το ζεύγος σε όλα τα δείγματα. Το χρονικό εύρος εμφάνισης της κορυφής του μονογλυκεριδίου του C16:0 στα χρωματογραφήματα των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ είναι 12,758-12,804 min.

Το φοινικοπυρηνέλαιο και το έλαιο καρύδας δεν ενδείκνυνται για ανάλυση με την μέθοδο EN 14105, εξαιτίας της σύστασής τους. Ωστόσο, από τα έλαια αυτά παρήχθησαν βιοντήζελ, τα οποία μελετήθηκαν ως προς τις βασικές ιδιότητες του ευρωπαϊκού προτύπου EN 14214, ώστε να ελεγχθεί η ποιότητα του τελικού προϊόντος. Όσον αφορά την σύστασή τους, η ανάλυση του περιεχομένου τους σε εστέρες έδειξε την κυριαρχία των C12:0 και C14:0 σε ποσοστά 55-65% w/w. Καθώς η πρότυπη μέθοδος EN 14105 δεν δίνει στοιχεία για τις κορυφές των μονογλυκεριδίων με 12 και 14 άτομα άνθρακα, χρησιμοποιήθηκαν καθαρά μονογλυκερίδια αυτών (ως πρότυπα) προκειμένου να βρεθεί ο χρόνος ανασχεσής τους. Οι κορυφές των 1-monolaurin και 1-monomyristin ήταν διακριτές και αξιοσημείωτου μεγέθους και οι χρόνοι εμφάνισής τους βρέθηκαν ίσοι με 9,981 και 11,238 min, αντίστοιχα. Στα γραφήματα των εξεταζόμενων βιοντήζελ βρέθηκαν κορυφές στους χρόνους αυτούς, οι οποίες και ταυτοποιήθηκαν. Στα χρωματογραφήματα των βιοντήζελ από φοινικοπυρηνέλαιο και έλαιο καρύδας οι κορυφές των μονογλυκεριδίων του δαφνικού και του μυριστικού οξέος εμφανίζονται στα 10,004-10,008 min και 11,271-11,274 min, αντίστοιχα.

Τα καθαρά μονογλυκερίδια που αναλύθηκαν με την μέθοδο EN 14105 προσδιορίστηκαν και ποσοτικά, με την περιεκτικότητά τους να συμφωνεί απόλυτα με τη συγκέντρωση των διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν.

Η επιλογή των κορυφών σε μία χρωματογραφική ανάλυση είναι καθοριστικής σημασίας για το αποτέλεσμα. Πιο συγκεκριμένα, αν επιλεγόταν η κορυφή που προτείνει η πρότυπη μέθοδος ως MONO3, η περιεκτικότητα των μονογλυκεριδίων θα προέκυπτε πολύ μικρότερη από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 26, εξαιτίας του μηδαμινού ύψους της. Αυτό θα είχε ως άμεση συνέπεια την εντύπωση ότι το βιοντήζελ περιέχει πολύ μικρό ποσοστό μονογλυκεριδίων, ενώ στην πραγματικότητα μπορεί το δείγμα να ήταν και εκτός προδιαγραφών, ειδικά αν το δείγμα εμφάνιζε μεγάλη περιεκτικότητα σε C16:0. Το ίδιο θα συνέβαινε αν στα δείγματα φοινικοπυρηνελαίου και ελαίου καρύδας δεν συνυπολογίζονταν τα μονογλυκερίδια που αφορούν το δαφνικό και το μυριστικό οξύ. Έμμεση συνέπεια του λάθους προσδιορισμού των μονογλυκεριδίων ενός δείγματος είναι και ο λάθος υπολογισμός της ολικής γλυκερίνης του.

Τα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ αναμείχθηκαν μεταξύ τους σε ισόποσες αναλογίες δημιουργώντας μίγματα μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων. Τα μίγματα αυτά παρασκευάστηκαν από πρώτες ύλες διαφορετικής σύστασης. Αναλύθηκαν με την μέθοδο EN 14105, προκειμένου να επιβεβαιωθούν τα συμπεράσματα της χρωματογραφικής ανάλυσης των εργαστηριακών δειγμάτων και σε δείγματα που προσομοιάζουν αυτά του εμπορίου. Τα χρωματογραφήματα που προέκυψαν επιβεβαιώνουν την θεωρία που κατασκευάστηκε για να εξηγήσει την μορφή των κορυφών των μονογλυκεριδίων. Σε σύγκριση, μάλιστα, των γραφημάτων του εκάστοτε μίγματος με αυτά των δειγμάτων που αναμείχθηκαν για την παρασκευή του, παρατηρείται ότι το πρώτο είναι αποτέλεσμα του συνδυασμού των άλλων δύο. Η σύσταση του μίγματος σε μεθυλεστέρες επιβεβαιώθηκε πως προσομοιάζει τον μέσο όρο των βιοντήζελ από τα οποία προήλθε.

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παραπάνω μελέτη φανερώνουν την ανάγκη για περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη σχετικά με τον προσδιορισμό των μονογλυκεριδίων σε βιοντήζελ.

Αρχικά, να αναφερθεί ότι υπάρχει και πιο πρόσφατη εκδοχή της πρότυπης μεθόδου EN 14105 από αυτήν που μελετάται. Η μέθοδος του 2011, αν και χρησιμοποιεί τον ίδιο εξοπλισμό και συνθήκες, διαφέρει ως προς τα εσωτερικά πρότυπα. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται τρία διαφορετικά εσωτερικά πρότυπα για τον προσδιορισμό των μονογλυκεριδίων, διγλυκεριδίων και τριγλυκεριδίων, έκαστο. Η κορυφή των μονογλυκεριδίων του παλμιτικού οξέος δίνεται σε διαφορετική θέση στην νεότερη εκδοχή της μεθόδου. Επομένως, η θέση της κορυφής MONO3 θα μπορούσε να μελετηθεί και βάσει αυτής της μεθόδου, προκειμένου να συγκριθούν τα αποτελέσματα μεταξύ τους και να επιβεβαιωθεί η εξεταζόμενη κορυφή.

Ωστόσο, ούτε η έκδοση του 2011 επιτρέπει τον προσδιορισμό της γλυκερίνης και των γλυκεριδίων για τα βιοντήζελ που προέρχονται από φοινικοπυρηγέλαιο και έλαιο καρύδας. Η ετήσια παραγωγή των ελαίων αυτών κατέχει πρωταρχική θέση στην Αφρική και στην Ασία, ενώ πραγματοποιούνται και αρκετές εισαγωγές στην Ευρώπη τελευταία.

Τέλος, για την ταυτοποίηση των κορυφών MONO και MONO1 χρησιμοποιήθηκαν καθαρά μονογλυκερίδια του ελαϊκού οξέος (C18:1). Για πληρέστερη εικόνα και πιο σαφή αποτύπωση της μορφής των κορυφών αυτών θα μπορούσαν να αναλυθούν και καθαρά μονογλυκερίδια των λινελαϊκού (C18:2) και λινολενικού οξέος (C18:3). Ίσως έτσι, να δινόταν και μία εξήγηση και για τη μορφή των κορυφών αυτών στο βιοντήζελ από λινέλαιο, στο οποίο κυριαρχούν οι μεθυλεστέρες του C18:3.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Mahmudul, H. M.; Hagos, F. Y.; Mamat, R.; Adam, A. A.; Ishak, W. F. W.; Alenezi, R. Production, Characterization and Performance of Biodiesel as an Alternative Fuel in Diesel Engines – A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2017**, *72*, 497–509. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.001>.
- [2] Makarfi Isa, Y.; Ganda, E. T. Bio-Oil as a Potential Source of Petroleum Range Fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd 2018, pp 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.036>.
- [3] *Ειδική Έκθεση 18/2019: Εκπομπές Αερίων Θερμοκηπίου*; Λουξεμβούργο, 2019.
- [4] Ι. Κυριτσάκη. *Το Δικαίωμα Στο Περιβάλλον - Υπό Το Πρίσμα Της Του Δικαίου Της Ευρωπαϊκής Ένωσης*; Εκδόσεις Σάκκουλα: Αθήνα, 2010.
- [5] Bórawski, P.; Beldycka-Bórawska, A.; Szymańska, E. J.; Jankowski, K. J.; Dubis, B.; Dunn, J. W. Development of Renewable Energy Sources Market and Biofuels in The European Union. *J Clean Prod*, **2019**, *228*, 467–484. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.242>.
- [6] Schmidt Rivera, X. C.; Topriska, E.; Kolokotroni, M.; Azapagic, A. Environmental Sustainability of Renewable Hydrogen in Comparison with Conventional Cooking Fuels. *J Clean Prod*, **2018**, *196*, 863–879. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.033>.
- [7] Βιοκάσιμα
<http://www.agroenergy.gr/categories/%CE%B2%CE%B9%CE%BF%CE%BA%CE%B1%CF%8D%CF%83%CE%B9%CE%BC%CE%B1> (accessed Mar 19, 2023).
- [8] Briens, C.; Piskorz, J.; Berruti, F. Biomass Valorization for Fuel and Chemicals Production - A Review. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **2008**, *6* (1). <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1674>.
- [9] U.S. Energy Information Administration. Biofuels explained
<https://www.eia.gov/energyexplained/biofuels/> (accessed Mar 19, 2023).
- [10] Alternative fuels data center: Biodiesel benefits and considerations
https://afdc.energy.gov/fuels/biodiesel_benefits.html (accessed Mar 19, 2023).
- [11] Λόης, Ε.; Ζαννίκος, Φ.; Καρώνης, Δ. *Τεχνολογία Καυσίμων Και Λιπαντικών*; Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών: Αθήνα, 2014.
- [12] Carraretto, C.; Macor, A.; Mirandola, A.; Stoppato, A.; Tonon, S. Biodiesel as Alternative Fuel: Experimental Analysis and Energetic Evaluations. In *Energy*; Elsevier Ltd, 2004; Vol. 29, pp 2195–2211. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.03.042>.
- [13] Van Gerpen, J. Biodiesel Processing and Production. *Fuel Processing Technology*, **2005**, *86* (10), 1097–1107. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.005>.
- [14] Παπακόστας, Θ. Μετεστεροποίηση Τηγανισμένου Ηλιέλαιου Και Κραμβέλαιου Με Ομογενή Και Ετερογενή Κατάλυση Για Πειραματική Παραγωγή Βιοντήζελ. Μεταπτυχιακή διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων: Ιωάννινα, 2014.

- [15] Hassan, M. H.; Kalam, M. A. An Overview of Biofuel as a Renewable Energy Source: Development and Challenges. In *Procedia Engineering*; Elsevier Ltd, 2013; Vol. 56, pp 39–53. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.03.087>.
- [16] Άρθρο 01: Ορισμοί <http://www.opengov.gr/minenv/?p=4368> (accessed Mar 19, 2023).
- [17] Hannu Jääskeläinen. Biodiesel Standards & Properties https://dieselnet.com/tech/fuel_biodiesel_std.php#glyc (accessed Apr 4, 2023).
- [18] Zhang, Y.; Dubé, M. A.; McLean, D. D.; Kates, M. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment. *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd 2003, pp 1–16. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00040-3).
- [19] Κλιάνη, Λ. Χ.; Νικολού, Ι. Κ.; Σιδέρη, Ι. Α. *ΜΗΧΑΝΕΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΚΑΥΣΕΩΣ Β' ΕΚΔΟΣΗ ΤΟΜΟΣ ΠΡΩΤΟΣ*; Αθήνα, 2017.
- [20] Hoekman, S. K.; Broch, A.; Robbins, C.; Cenicerros, E.; Natarajan, M. Review of Biodiesel Composition, Properties, and Specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. January 2012, pp 143–169. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.143>.
- [21] Άρθρο 02: Βιοντίζελ <http://www.opengov.gr/minenv/?p=4367> (accessed Mar 19, 2023).
- [22] Fregolente, P. B. L.; Wolf Maciel, M. R. Water Absorbing Material to Removal Water from Biodiesel and Diesel. In *Procedia Engineering*; Elsevier Ltd, 2012; Vol. 42, pp 1983–1988. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.594>.
- [23] Βασικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση <http://www.agroenergy.gr/content/%CE%B2%CE%B1%CF%83%CE%B9%CE%BA%CE%AC-%CE%BA%CE%B1%CF%84%CE%B1%CE%BB%CF%85%CF%8C%CE%BC%CE%B5%CE%BD%CE%B7-%CE%BC%CE%B5%CF%84%CE%B5%CF%83%CF%84%CE%B5%CF%81%CE%BF%CF%80%CE%BF%CE%AF%CE%B7%CF%83%CE%B7> (accessed Mar 22, 2023).
- [24] Πανταζάτου Αθηνά. Φυτικά Έλαια Για Παραγωγή Βιοκαυσίμων. Μεταπτυχιακή εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο: Αθήνα, 2006.
- [25] Demirbas, A. Importance of Biodiesel as Transportation Fuel. *Energy Policy*, **2007**, 35 (9), 4661–4670. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2007.04.003>.
- [26] Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods [EN 590:2022] <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/4ea7758d-110a-4ad0-8fac-c7223c89af42/en-590-2022> (accessed Mar 19, 2023).
- [27] Βιοκαύσιμα: Υποχρέωση ανάμιξης ντίζελ κίνησης με βιοντίζελ <https://ypen.gov.gr/energeia/prasines-metafores/viokafsima/> (accessed Mar 24, 2023).
- [28] Iliopoulos, C.; Rozakis, S. Environmental Cost-Effectiveness of Bio Diesel Production in Greece: Current Policies and Alternative Scenarios. *Energy Policy*, **2010**, 38 (2), 1067–1078. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2009.10.059>.

- [29] Giuffrè, A. M.; Capocasale, M.; Zappia, C.; Poiana, M. *Biodiesel from Tomato Seed Oil: Transesterification Andcharacterisation of Chemical-Physical Properties*; Reggio Calabria, 2017.
- [30] Veljković, V. B.; Lakićević, S. H.; Stamenković, O. S.; Todorović, Z. B.; Lazić, M. L. Biodiesel Production from Tobacco (*Nicotiana Tabacum* L.) Seed Oil with a High Content of Free Fatty Acids. *Fuel*, **2006**, 85 (17–18), 2671–2675. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.04.015>.
- [31] Fornasier, F.; Gomez, J. F. C.; Sansone, F. de C.; Schneider, R. de C. de S.; da Costa, A. Ben; Moraes, J. A. R.; Bravo, C. A. G. Biodiesel Production from Energy Tobacco. *Orbital*, **2018**, 10 (2), 123–132. <https://doi.org/10.17807/orbital.v10i2.1120>.
- [32] Christou, M. *Biodiesel in Greece*; 2007.
- [33] Hatzisymeon, M.; Kamenopoulos, S.; Tsoutsos, T. Risk Assessment of the Life-Cycle of the Used Cooking Oil-to-Biodiesel Supply Chain. *J Clean Prod*, **2019**, 217, 836–843. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.088>.
- [34] Ζαχαριάδης, Ν. Το Βιοντίζελ Στην Ελληνική Αγορά. In *Πανελλήνιος Σύλλογος Χημικών Μηχανικών-Τμήμα Κεντρικής και Δυτικής Μακεδονίας*; Πανελλήνιος Σύλλογος Χημικών Μηχανικών-Τμήμα Κεντρικής και Δυτικής Μακεδονίας, 2007.
- [35] Biodiesel fuel life cycle explanation with all usage stages outline diagram <https://vectormine.com/item/biodiesel-fuel-life-cycle-explanation-with-all-usage-stages-outline-diagram/> (accessed Apr 19, 2023).
- [36] Το Βιοντίζελ, Ως Εναλλακτική Λύση Καυσίμου, Συμβάλλει Στη Μείωση Των Ρύπων. *energypress*. November 11, 2020.
- [37] Τα πιο «πράσινα» καύσιμα <https://greenbusiness.gr/news/6901/6901/> (accessed Mar 22, 2023).
- [38] Περισσότερα για το βιοντίζελ <http://www.agroenergy.gr/content/%CF%80%CE%B5%CF%81%CE%B9%CF%83%CF%83%CF%8C%CF%84%CE%B5%CF%81%CE%B1-%CE%B3%CE%B9%CE%B1-%CF%84%CE%BF-%CE%B2%CE%B9%CE%BF%CE%BD%CF%84%CE%AF%CE%B6%CE%B5%CE%BB> (accessed Mar 19, 2023).
- [39] Lin, L.; Cunshan, Z.; Vittayapadung, S.; Xiangqian, S.; Mingdong, D. Opportunities and Challenges for Biodiesel Fuel. *Applied Energy*. Elsevier Ltd 2011, pp 1020–1031. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.09.029>.
- [40] Kumar, G.; Kumar, D.; Singh, S.; Kothari, S.; Bhatt, S.; Singh, C. P. Continuous Low Cost Transesterification Process for the Production of Coconut Biodiesel. *Energies (Basel)*, **2010**, 3 (1), 43–56. <https://doi.org/10.3390/en3010043>.
- [41] Sharma, A.; Shadiya; Sharma, T.; Kumar, R.; Meena, K.; Kanwar, S. S. Biodiesel and the Potential Role of Microbial Lipases in Its Production. In *Microbial Technology for the Welfare of Society*; Spinger, 2019; pp 83–99. https://doi.org/10.1007/978-981-13-8844-6_4.

- [42] Zöldy, M. Investigation of Correlation between Diesel Fuel Cold Operability and Standardized Cold Flow Properties. *Periodica Polytechnica Transportation Engineering*, **2019**, 49 (2), 120–125. <https://doi.org/10.3311/PPTR.14148>.
- [43] Verma, P.; Sharma, M. P.; Dwivedi, G. Evaluation and Enhancement of Cold Flow Properties of Palm Oil and Its Biodiesel. *Energy Reports*, **2016**, 2, 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2015.12.001>.
- [44] Korotney, D. *EPA Analysis of the Exhaust Emission Impacts of Biodiesel Presentation to the Mobile Source Technical Review Subcommittee*; 2002.
- [45] Fazal, M. A.; Haseeb, A. S. M. A.; Masjuki, H. H. Biodiesel Feasibility Study: An Evaluation of Material Compatibility; Performance; Emission and Engine Durability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd 2011, pp 1314–1324. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.10.004>.
- [46] Ντόντος, Γ. Σ.; Τσεσμελή, Χ.; Λάμπρου, Μ.; Ζαννίκος, Φ. *ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ ΣΤΗΝ ΕΦΟΔΙΑΣΤΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ*; ΠΑΤΡΑ, 2015.
- [47] Christison, T. Determination of Free and Total Glycerol in Biodiesel Samples. *Thermofisher.com*.
- [48] Elliott, N. *EN14214 National Climate Grades Examples*; Lensbury, Teddington, UK, 2012.
- [49] Mofijur, M.; Rasul, M. G.; Hyde, J.; Azad, A. K.; Mamat, R.; Bhuiya, M. M. K. Role of Biofuel and Their Binary (Diesel-Biodiesel) and Ternary (Ethanol-Biodiesel-Diesel) Blends on Internal Combustion Engines Emission Reduction. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd January 15, 2016, pp 265–278. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.08.046>.
- [50] Huang, D.; Zhou, H.; Lin, L. Biodiesel: An Alternative to Conventional Fuel. In *Energy Procedia*; Elsevier Ltd, 2012; Vol. 16, pp 1874–1885. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.01.287>.
- [51] EVC1: Transesterification to biodiesel <https://www.etipbioenergy.eu/value-chains/conversion-technologies/conventional-technologies/transesterification-to-biodiesel> (accessed Mar 30, 2023).
- [52] Fangrui, M.; Milford, A. H. Biodiesel Production: A Review. In *Bioresource Technology*; Pandey, A., Ed.; USA, 1999; Vol. 70, pp 1–15. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5).
- [53] Ambat, I.; Srivastava, V.; Sillanpää, M. Recent Advancement in Biodiesel Production Methodologies Using Various Feedstock: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd July 1, 2018, pp 356–369. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.069>.
- [54] Atabani, A. E.; Silitonga, A. S.; Badruddin, I. A.; Mahlia, T. M. I.; Masjuki, H. H.; Mekhilef, S. A Comprehensive Review on Biodiesel as an Alternative Energy Resource and Its Characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. May 2012, pp 2070–2093. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.003>.

- [55] Kim, D. S.; Hanifzadeh, M.; Kumar, A. Trend of Biodiesel Feedstock and Its Impact on Biodiesel Emission Characteristics. *Environmental Progress and Sustainable Energy*. John Wiley and Sons Inc. January 1, 2018, pp 7–19. <https://doi.org/10.1002/ep.12800>.
- [56] Ενεργειακές Καλλιέργειες Για Την Παραγωγή Υγρών Και Στερεών Βιοκαυσίμων Στην Ελλάδα. *Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας*, **2006**.
- [57] Οι πρώτες ύλες της παραγωγής βιοντίζελ
<http://www.agroenergy.gr/content/%CE%BF%CE%B9-%CF%80%CF%81%CF%8E%CF%84%CE%B5%CF%82-%CF%8D%CE%BB%CE%B5%CF%82-%CF%84%CE%B7%CF%82-%CF%80%CE%B1%CF%81%CE%B1%CE%B3%CF%89%CE%B3%CE%AE%CF%82-%CE%B2%CE%B9%CE%BF%CE%BD%CF%84%CE%AF%CE%B6%CE%B5%CE%BB-0> (accessed Apr 4, 2023).
- [58] Malça, J.; Coelho, A.; Freire, F. Environmental Life-Cycle Assessment of Rapeseed-Based Biodiesel: Alternative Cultivation Systems and Locations. *Appl Energy*, **2014**, *114*, 837–844. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.06.048>.
- [59] Rapeseed. *SiccaDania Group*.
- [60] Rapeseed Explorer
<https://ipad.fas.usda.gov/cropexplorer/cropview/commodityView.aspx?cropid=2226000> (accessed Apr 4, 2023).
- [61] Mekhilef, S.; Siga, S.; Saidur, R. A Review on Palm Oil Biodiesel as a Source of Renewable Fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. May 2011, pp 1937–1949. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.12.012>.
- [62] Palm Oil Continues to Dominate Global Consumption in 2006/2007. *United States Department of Agriculture - Foreign Agricultural Service*, **2006**.
- [63] Matthäus, B. Use of Palm Oil for Frying in Comparison with Other High-stability Oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **2007**, *109* (4), 400–409. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200600294>.
- [64] Palm Oil www.istockphoto.com (accessed Apr 8, 2023).
- [65] Lam, M. K.; Lee, K. T. Production of Biodiesel Using Palm Oil. In *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes*; Elsevier, 2011; pp 353–374. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385099-7.00016-4>.
- [66] Taylor, R. W.; Shahbaz, K.; Hui Min, P.; Shahbaz, K.; Walvekar, R. G.; Mjalli, F. S.; Hashim, M. A.; Alnashef, I. M. *REMOVAL OF RESIDUAL CATALYST FROM PALM OIL-BASED BIODIESEL USING NEW IONIC LIQUIDS ANALOGOUS*; 2015.
- [67] Mekhilef, S.; Siga, S.; Saidur, R. A Review on Palm Oil Biodiesel as a Source of Renewable Fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. May 2011, pp 1937–1949. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.12.012>.
- [68] Palm Introduction http://www.berkeleyinternational.net/Palm_introduction-Plantation_to_refinery.htm (accessed Apr 19, 2023).

- [69] Yılmaz, B.; Ağagündüz, D. Fractionated Palm Oils: Emerging Roles in the Food Industry and Possible Cardiovascular Effects. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. Taylor and Francis Ltd. 2022, pp 1990–1998. <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1869694>.
- [70] Οι πρώτες ύλες της παραγωγής βιοντίζελ
<http://www.agroenergy.gr/content/%CE%BF%CE%B9-%CF%80%CF%81%CF%8E%CF%84%CE%B5%CF%82-%CF%8D%CE%BB%CE%B5%CF%82-%CF%84%CE%B7%CF%82-%CF%80%CE%B1%CF%81%CE%B1%CE%B3%CF%89%CE%B3%CE%AE%CF%82-%CE%B2%CE%B9%CE%BF%CE%BD%CF%84%CE%AF%CE%B6%CE%B5%CE%BB-0> (accessed Apr 8, 2023).
- [71] Soybean oil https://en.wikipedia.org/wiki/Soybean_oil (accessed Apr 8, 2023).
- [72] Metal, K. Sunflower Oil: Properties and Manufacture <https://kumarmetal.com/sunflower-oil-properties-and-manufacture/> (accessed Apr 8, 2023).
- [73] Lama-Muñoz, A.; Álvarez-Mateos, P.; Rodríguez-Gutiérrez, G.; Durán-Barrantes, M. M.; Fernández-Bolaños, J. Biodiesel Production from Olive-Pomace Oil of Steam-Treated Alperujo. *Biomass Bioenergy*, **2014**, *67*, 443–450. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.05.023>.
- [74] L&P Global. What Is Pomace Oil and How Can You Use It? <https://medium.com/@alerts.lpglobal/what-is-pomace-oil-and-how-can-you-use-it-37a0ea45d09c> (accessed Apr 8, 2023).
- [75] Veljković, V. B.; Biberdžić, M. O.; Banković-Ilić, I. B.; Djalović, I. G.; Tasić, M. B.; Nježić, Z. B.; Stamenković, O. S. Biodiesel Production from Corn Oil: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd August 1, 2018, pp 531–548. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.024>.
- [76] Corn oil <https://www.cargill.com/food-bev/lat/edible-oils/corn-oil> (accessed Apr 8, 2023).
- [77] Dawodu, F. A.; Ayodele, O. O.; Bolanle-Ojo, T. Biodiesel Production from Sesamum Indicum L. Seed Oil: An Optimization Study. *Egyptian Journal of Petroleum*, **2014**, *23* (2), 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2014.05.006>.
- [78] Lisa Marie Conklin. 7 Sesame Oil Benefits That Will Make You Want to Try It <https://www.thehealthy.com/nutrition/sesame-oil-health-benefits/> (accessed Apr 8, 2023).
- [79] ΑΡΚΟΥΔΕΑΣ, Π.; ΚΑΡΩΝΗΣ, Δ.; ΛΟΗΣ, Ε.; ΚΟΡΡΕΣ, Δ.; ΚΑΡΑΒΑΛΑΚΗΣ, Γ. *Η ΛΙΠΑΝΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΦΥΤΙΚΩΝ ΕΛΑΙΩΝ, ΑΙΘΕΡΙΩΝ ΕΛΑΙΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΟΥΣ ΣΕ ΝΤΗΖΕΛΟΚΙΝΗΤΑ ΟΧΗΜΑΤΑ*; ΑΘΗΝΑ.
- [80] Rahul Gambhir. Cottonseed Oil: Uses, Benefits, Side Effects & More <https://manmatters.com/blog/cottonseed-oil/> (accessed Apr 8, 2023).

- [81] Mayorga Betancourt, M. A.; López Santamaria, C. A.; López Gómez, M.; Gonzalez Caranton, A. R. Experimental Analysis of Biodiesel Synthesis from Palm Kernel Oil: Empirical Model and Surface Response Variables. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **2020**, *131* (1), 297–317. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01860-2>.
- [82] Kareem, S. O.; Falokun, E. I.; Balogun, S. A.; Akinloye, O. A.; Omeike, S. O. Enzymatic Biodiesel Production from Palm Oil and Palm Kernel Oil Using Free Lipase. *Egyptian Journal of Petroleum*, **2017**, *26* (3), 635–642. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.09.002>.
- [83] Palm kernel oil <https://www.shutterstock.com/el/search/palm-kernel-oil> (accessed Apr 8, 2023).
- [84] Palm Kernel Oil Market Size, Share, Growth Report 2030. *Zion Market Research*. USA June 29, 2021.
- [85] Vara Prasad, V. Performance of 4 Stroke Diesel Engine Using Coconut Oil As Biofuel Material. In *Materials Today: Proceedings*; Elsevier Ltd, 2017; Vol. 4, pp 5312–5319. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.05.041>.
- [86] Coconut oil, fat composition, 100 g <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/171412/nutrients> (accessed Apr 10, 2023).
- [87] Rasyid, R.; Sabara, Z.; Ainun Pratiwi, H.; Juradin, R.; Malik, R. The Production of Biodiesel from A Traditional Coconut Oil Using NaOH/ γ -Al₂O₃ Heterogeneous Catalyst. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*; Institute of Physics Publishing, 2018; Vol. 175. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/175/1/012025>.
- [88] Ahmed, S.; Hassan, M. H.; Kalam, M. A.; Ashrafur Rahman, S. M.; Abedin, M. J.; Shahir, A. An Experimental Investigation of Biodiesel Production, Characterization, Engine Performance, Emission and Noise of Brassica Juncea Methyl Ester and Its Blends. *J Clean Prod*, **2014**, *79*, 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.05.019>.
- [89] Debbie Fetter. Coconut Oil: Medical Miracle or Marketing Miracle? <https://nutrition.org/coconut-oil-medical-miracle-marketing-miracle/> (accessed Apr 8, 2023).
- [90] Dixit, S.; Kanakraj, S.; Rehman, A. Linseed Oil as a Potential Resource for Bio-Diesel: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. September 2012, pp 4415–4421. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.042>.
- [91] Kolodziejczyk, P.; Ozimek, L.; Kozłowska, J. The Application of Flax and Hemp Seeds in Food, Animal Feed and Cosmetics Production. In *Handbook of Natural Fibres*; Elsevier, 2012; pp 329–366. <https://doi.org/10.1533/9780857095510.2.329>.
- [92] Suzan Colon. Linseed Oil. *Britannica*. March 8, 2023.
- [93] Om Tapanes, N. C.; Gomes Aranda, D. A.; de Mesquita Carneiro, J. W.; Ceva Antunes, O. A. Transesterification of Jatropha Curcas Oil Glycerides: Theoretical and Experimental Studies of Biodiesel Reaction. *Fuel*, **2008**, *87* (10–11), 2286–2295. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.12.006>.
- [94] Jatropha Oil <https://www.florapower.de/en/information-centre/jatropha-2/> (accessed Apr 10, 2023).

- [95] *JatroSolutions: Jatropha Oil for Biofuel and More*/Jatrosolutions-Jatropha-Oil-for-Biofuel-and-More; 2015.
- [96] Jatropha Curcas https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Jatropha_curcas.jpg (accessed Apr 10, 2023).
- [97] 26.08_Triglycerides. *LibreTexts Chemistry*, **2022**.
- [98] Μπαράκος, Ν. Παραγωγή Βιοντίζελ Από Φυτικά Έλαια Με Χρήση Ετερογενών Καταλυτών. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο: Αθήνα, 2012.
- [99] Møller, A. *Fatty Acid Molecular Weights*.
- [100] ΟΥΑΧΑΜΠ, Ν. ΜΕΛΕΤΗ ΟΞΙΝΗΣ ΠΡΟΕΙΠΕ ΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖ ΕΛ ΑΠΟ ΤΟ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ. ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ: ΧΑΝΙΑ, 2011.
- [101] Wacal, C.; Ogata, N.; Basalirwa, D.; Sasagawa, D.; Kato, M.; Handa, T.; Masunaga, T.; Yamamoto, S.; Nishihara, E. Fatty Acid Composition of Sesame (*Sesamum Indicum* L.) Seeds in Relation to Yield and Soil Chemical Properties on Continuously Monocropped Upland Fields Converted from Paddy Fields. *Agronomy*, **2019**, *9* (12). <https://doi.org/10.3390/agronomy9120801>.
- [102] Aransiola, E.; Daramola, M.; Victor Ojumu, T.; Omolara Aremu, M.; Funmilayo Aransiola, E.; Olawale Daramola, M.; kolawole Layokun, S.; Ogbe Solomon, B. *Nigerian Jatropha Curcas Oil Seeds: Prospect for Biodiesel Production in Nigeria*; 2012; Vol. 2.
- [103] Bayrak, A.; Kiralan, M.; Ipek, A.; Arslan, N.; Cosge, B.; Khawar, K. M. Fatty Acid Compositions of Linseed (*Linum Usitatissimum* L.) Genotypes of Different Origin Cultivated in Turkey. *Biotechnology and Biotechnological Equipment*, **2010**, *24* (2), 1836–1842. <https://doi.org/10.2478/V10133-010-0034-2>.
- [104] Bhattacharya, A. Lipid Metabolism in Plants Under High Temperature. In *Effect of High Temperature on Crop Productivity and Metabolism of Macro Molecules*; Elsevier, 2019; pp 311–389. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817562-0.00004-5>.
- [105] Pantzaris, T. P.; Basiron, Y. The Lauric (Coconut and Palmkernel) Oils. In *Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses*; Gunstone, F. D., Ed.; Blackwell Publishing: Oxford, 2002; pp 157–202.
- [106] Cheng, J. *Biomass to Renewable Energy Processes*, 2nd ed.; Taylor&Francis Group, 2018.
- [107] Hossain, A. B. M. S.; Boyce, A. N.; Salleh, A.; Chandran, S. Impacts of Alcohol Type, Ratio and Stirring Time on the Biodiesel Production from Waste Canola Oil. *Afr J Agric Res*, **2010**, *5* (14), 1851–1859. <https://doi.org/10.5897/AJAR09.135>.
- [108] Demirbaş, A. Biodiesel Fuels from Vegetable Oils via Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Alcohol Transesterifications and Other Methods: A Survey. *Energy Convers Manag*, **2003**, *44* (13), 2093–2109. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00234-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00234-0).

- [109] Moser, B. R. Biodiesel Production, Properties, and Feedstocks. *In Vitro Cellular and Developmental Biology - Plant*. June 2009, pp 229–266.
<https://doi.org/10.1007/s11627-009-9204-z>.
- [110] Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Ind Eng Chem Res*, **2005**, *44* (14), 5353–5363. <https://doi.org/10.1021/ie049157g>.
- [111] Leung, D. Y. C.; Wu, X.; Leung, M. K. H. A Review on Biodiesel Production Using Catalyzed Transesterification. *Applied Energy*. Elsevier Ltd 2010, pp 1083–1095.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>.
- [112] Montero, G.; Stoytcheva, M.; Garcia, C.; Coronado, M.; Toscano, L.; Campbell, H.; Perez, A.; Vazquez, A. Current Status of Biodiesel Production in Baja California, Mexico. In *Biodiesel- Quality, Emissions and By-Products*; InTech, 2011.
<https://doi.org/10.5772/27159>.
- [113] Veljković, V. B.; Banković-Ilić, I. B.; Stamenković, O. S. Purification of Crude Biodiesel Obtained by Heterogeneously-Catalyzed Transesterification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd 2015, pp 500–516.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.097>.
- [114] Babcock, R. E.; Popp, M. P.; Clausen, P.; Schulte, I. *Yield Characteristics of Biodiesel Produced from Chicken Fat-Tall Oil Blended Feedstocks*; 2014.
- [115] What is Transesterification? <https://www.chemistrysteps.com/what-is-transesterification/> (accessed Apr 13, 2023).
- [116] Bano, S.; Ganie, A. S.; Sultana, S.; Sabir, S.; Khan, M. Z. Fabrication and Optimization of Nanocatalyst for Biodiesel Production: An Overview. *Front Energy Res*, **2020**, *8*.
<https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.579014>.
- [117] Chozhavendhan, S.; Vijay Pradhap Singh, M.; Fransila, B.; Praveen Kumar, R.; Karthiga Devi, G. A Review on Influencing Parameters of Biodiesel Production and Purification Processes. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, **2020**, *1–2*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.04.002>.
- [118] Hayyan, A.; Alam, M. Z.; Mirghani, M. E. S.; Kabbashi, N. A.; Hakimi, N. I. N. M.; Siran, Y. M.; Tahiruddin, S. Sludge Palm Oil as a Renewable Raw Material for Biodiesel Production by Two-Step Processes. *Bioresour Technol*, **2010**, *101* (20), 7804–7811. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.045>.
- [119] Stamenković, O. S.; Lazić, M. L.; Todorović, Z. B.; Veljković, V. B.; Skala, D. U. The Effect of Agitation Intensity on Alkali-Catalyzed Methanolysis of Sunflower Oil. *Bioresour Technol*, **2007**, *98* (14), 2688–2699.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.024>.
- [120] Nouredini, H.; Zhu, D. *Kinetics of Transesterification of Soybean Oil*; 1997; Vol. 74.
- [121] Mendow, G.; Querini, C. A. High Performance Purification Process of Methyl and Ethyl Esters Produced by Transesterification. *Chemical Engineering Journal*, **2013**, *228*, 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.007>.
- [122] Mena-Cervantes, V. Y.; Raúl Hernández-Altamirano, & Tiscareño-Ferrer, A. Development of a Green One-Step Neutralization Process for Valorization of Crude

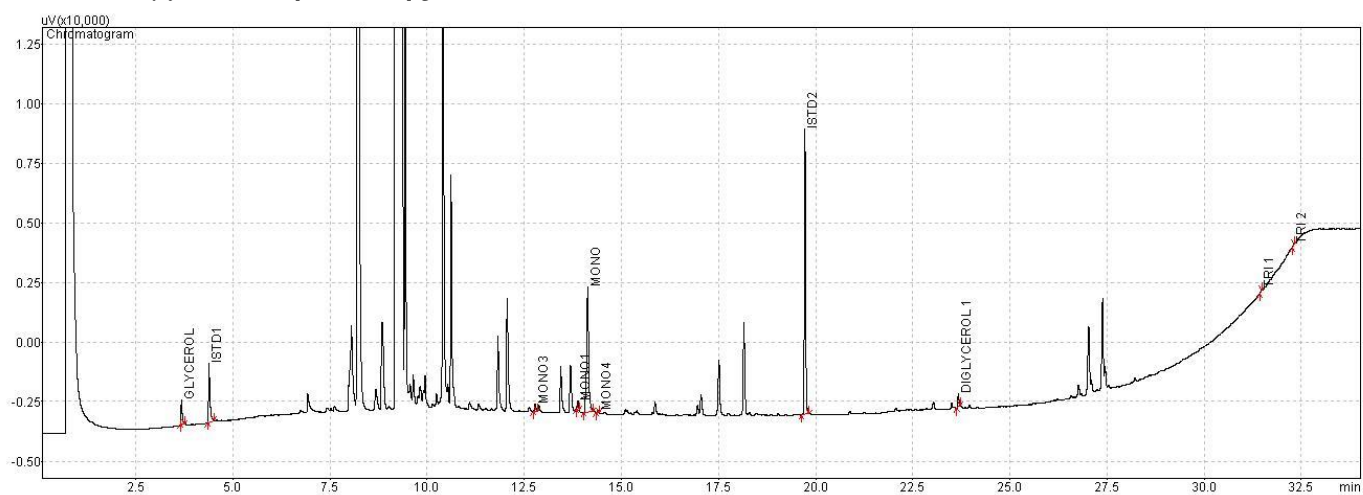
- Glycerol Obtained from Biodiesel. *ADVANCES IN ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY AND ENGINEERING*, **2018**. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07287-0>/Published.
- [123] Commercial and Large Scale Biodiesel Production Systems. *Farm-Energy, USDA National Institute of Food and Agriculture*, **2019**.
- [124] Gunstone, F. D.; Heming, M. P. D. *FEATURE Glycerol-an Important Product of the Oleochemical Industry*; 2004; Vol. 16.
- [125] Pubchem <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (accessed Apr 17, 2023).
- [126] Nanda, M. R.; Yuan, Z.; Qin, W.; Poirier, M. A.; Chunbao, X. Purification of Crude Glycerol Using Acidification: Effects of Acid Types and Product Characterization. *Austin Journal of Chemical Engineering*, **2014**, *1* (1), 1–7.
- [127] Stelmachowski, M.; Marchwicka, M.; Grabowska, E.; Diak, M.; Zaleska, A. The Photocatalytic Conversion of (Biodiesel Derived) Glycerol to Hydrogen-A Short Review and Preliminary Experimental Results Part 1: A Review. *J. Adv. Oxid. Technol.*, **2014**, *17* (2).
- [128] Ardi, M. S.; Aroua, M. K.; Hashim, N. A. Progress, Prospect and Challenges in Glycerol Purification Process: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd 2015, pp 1164–1173. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.091>.
- [129] Hein, M.; Pattison, S.; Arena, S. *Introduction to General Organic and Biochemistry*, 11th ed.; LSC Communications Kendaville, 2013.
- [130] Καραβασίλη Λάμπρου, Κ.; Αφροδίτη. Αξιολόγηση Της Μεθόδου Προσδιορισμού Γλυκεριδίων Και Γλυκερίνης Σε Βιοντήζελ Από Διαφορετικές Πρώτες Ύλες. ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ: ΑΘΗΝΑ, 2020.
- [131] Ruhul, A. M.; Kalam, M. A.; Masjuki, H. H.; Fattah, I. M. R.; Reham, S. S.; Rashed, M. M. State of the Art of Biodiesel Production Processes: A Review of the Heterogeneous Catalyst. *RSC Adv*, **2015**, *5* (122), 101023–101044. <https://doi.org/10.1039/c5ra09862a>.
- [132] Hasan, M. M.; Rahman, M. M. Performance and Emission Characteristics of Biodiesel–Diesel Blend and Environmental and Economic Impacts of Biodiesel Production: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2017**, *74*, 938–948. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.045>.
- [133] Qi, D. H.; Lee, C. F. Influence of Soybean Biodiesel Content on Basic Properties of Biodiesel-Diesel Blends. *J Taiwan Inst Chem Eng*, **2014**, *45* (2), 504–507. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.06.021>.
- [134] Tziourtzioumis, D. N.; Stamatelos, A. M. Investigation of the Effect of Biodiesel Blends on the Performance of a Fuel Additive-Assisted Diesel Filter System. *International Journal of Engine Research*, **2014**, *15* (4), 406–420. <https://doi.org/10.1177/1468087412473465>.
- [135] Suthisripok, T.; Ruechakiatdtikun, T. Biodiesel B10 - An Alternative Fuel for Diesel Pick-up Trucks. In *Advanced Materials Research*; Trans Tech Publications, 2014; Vol.

- 931–932, pp 1007–1014. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.931-932.1007>.
- [136] Silitonga, A. S.; Masjuki, H. H.; Mahlia, T. M. I.; Ong, H. C.; Chong, W. T.; Boosroh, M. H. Overview Properties of Biodiesel Diesel Blends from Edible and Non-Edible Feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, pp 346–360. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.01.055>.
- [137] Ramírez Verduzco, L. F. Density and Viscosity of Biodiesel as a Function of Temperature: Empirical Models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2013**, *19*, 652–665. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.022>.
- [138] Fregolente, P. B. L.; Fregolente, L. V.; Wolf Maciel, M. R. Water Content in Biodiesel, Diesel, and Biodiesel–Diesel Blends. *J Chem Eng Data*, **2012**, *57* (6), 1817–1821. <https://doi.org/10.1021/je300279c>.
- [139] Βλάμης, Α. Λίπη Και Έλαια. Διαφάνειες μαθήματος: Βιοχημεία Τροφίμων, Πανεπιστήμιο Πατρών: Πάτρα.
- [140] Botella, L.; Bimbela, F.; Martiñan, L.; Arauzo, J.; SÁnchez, J. L. 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. *Front Chem*, **2014**, *2*. <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00043>.
- [141] Paryanto, I.; Prakoso, T.; Suyono, E. A.; Gozan, M. Determination of the Upper Limit of Monoglyceride Content in Biodiesel for B30 Implementation Based on the Measurement of the Precipitate in a Biodiesel–Petrodiesel Fuel Blend (BXX). *Fuel*, **2019**, *258*, 116104. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116104>.
- [142] Elliott, N. *EN14214 National Climate Grades Examples*; Lensbury, Teddington, UK, 2012.
- [143] Chupka, G. M.; Fouts, L.; Lennon, J. A.; Alleman, T. L.; Daniels, D. A.; McCormick, R. L. Saturated Monoglyceride Effects on Low-Temperature Performance of Biodiesel Blends. *Fuel Processing Technology*, **2014**, *118*, 302–309. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.10.002>.
- [144] Ondul, E.; Dizge, N.; Biyodizel, G. ; Sürecinde, Ü.; Bir, Ö.; Ürün, Y. *Glycerol: A Major By-Product in the Biodiesel Manufacturing Process*; 2014; Vol. 19.
- [145] Munari, F.; Cavagnino, D.; Cadoppi, A. *Determination of Free and Total Glycerin in Pure Biodiesel (B100) by GC in Compliance with EN 14105*; Milan, Italy, 2007.
- [146] Μπαράκος, Ν. Παραγωγή Βιοντίζελ Από Φυτικά Έλαια Με Χρήση Ετερογενών Καταλυτών. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ): Αθήνα, 2012. <https://doi.org/10.12681/eadd/29191>.
- [147] Brahma, S.; Nath, B.; Basumatary, B.; Das, B.; Saikia, P.; Patir, K.; Basumatary, S. Biodiesel Production from Mixed Oils: A Sustainable Approach towards Industrial Biofuel Production. *Chemical Engineering Journal Advances*. Elsevier B.V. May 15, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100284>.
- [148] Vasconcellos, P.; Da Rocha, G.; Caramão, E.; Machado, M.; Krause, L. Chromatographic Techniques for Organic Analytes. In *Monitoring of Air Pollutants -*

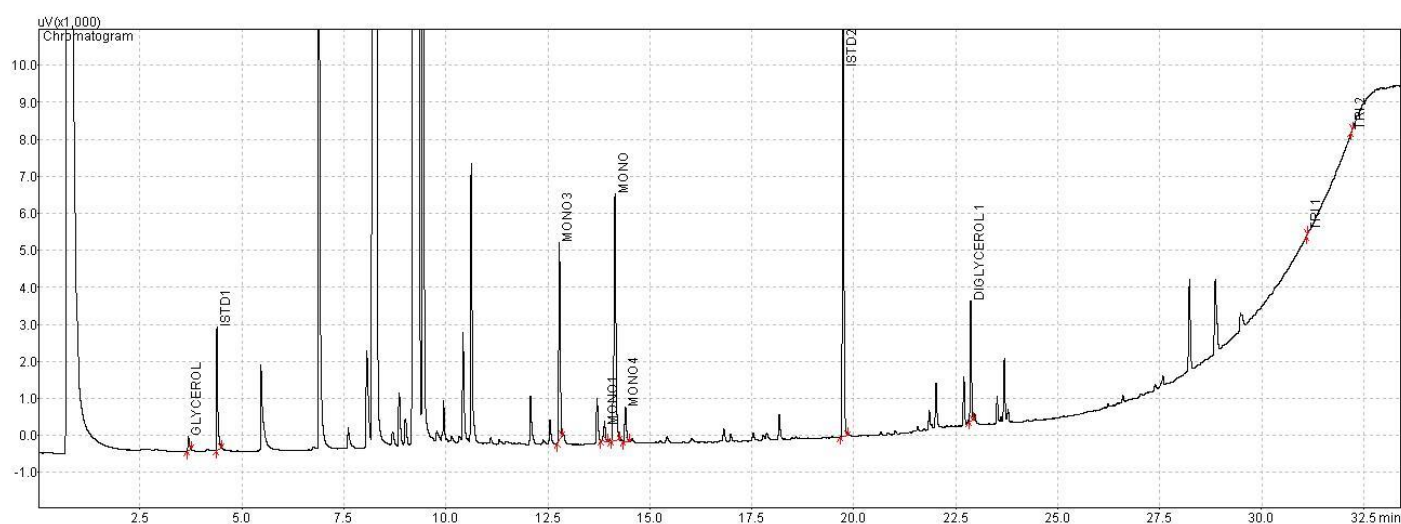
Sampling, Sample Preparation and Analytical Techniques; 2015; Vol. 70, pp 267–309.
<https://doi.org/10.1016/bs.coac.2015.09.009>.

- [149] Anton, P. SVM 3000 - Stabinger Viscometer (Manual)
<https://photos.labwrench.com/equipmentManuals/1798-446.pdf> (accessed Jun 6, 2023).
- [150] Noria Corporation. Karl Fischer Coulometric Titration Explained and Illustrated.
Machinery Lubrication.
- [151] Petrotest. Oxidation Stability - PetroOXY (Manual)
<https://www.laboaragon.com/docs/marcas/petrotest/Oxidation%20Stability%20-%20PetroOXY.pdf> (accessed Jun 7, 2023).

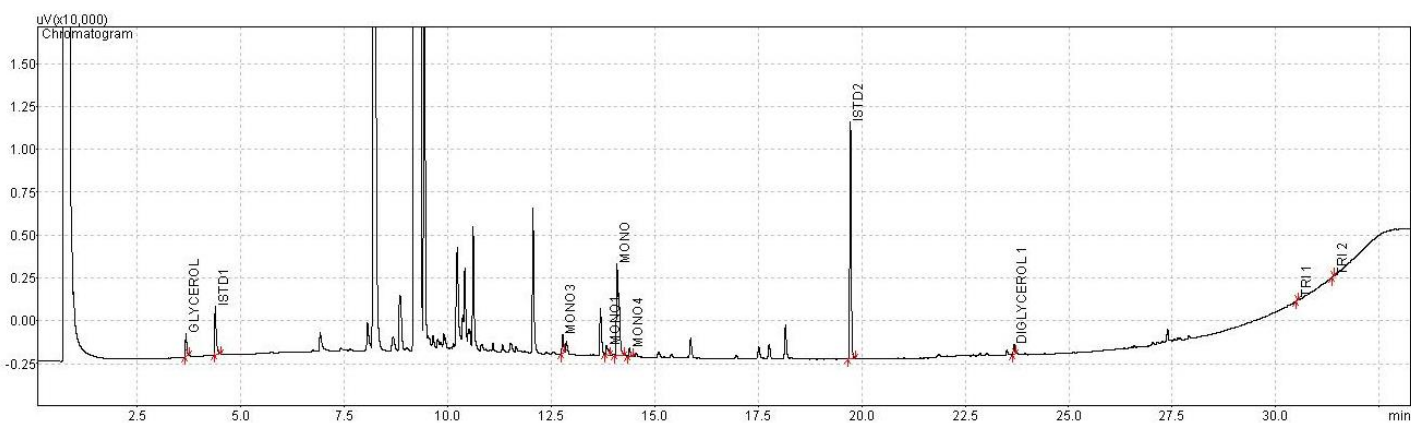
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1 - Συνολικά χρωματογράφημα εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ



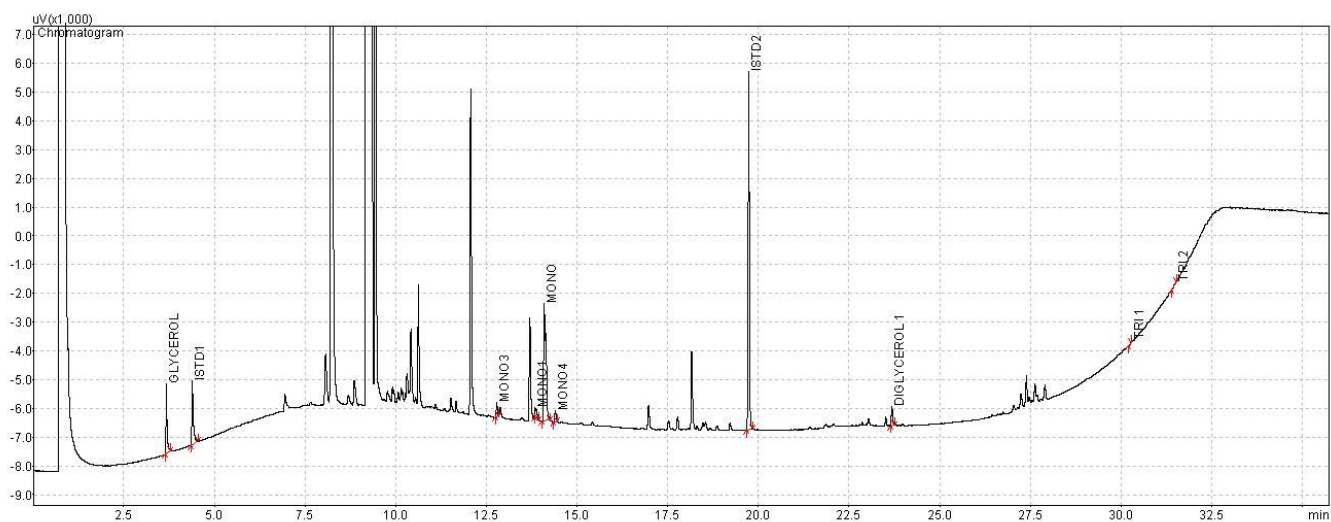
Γράφημα 40: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από κραμβέλαιο.



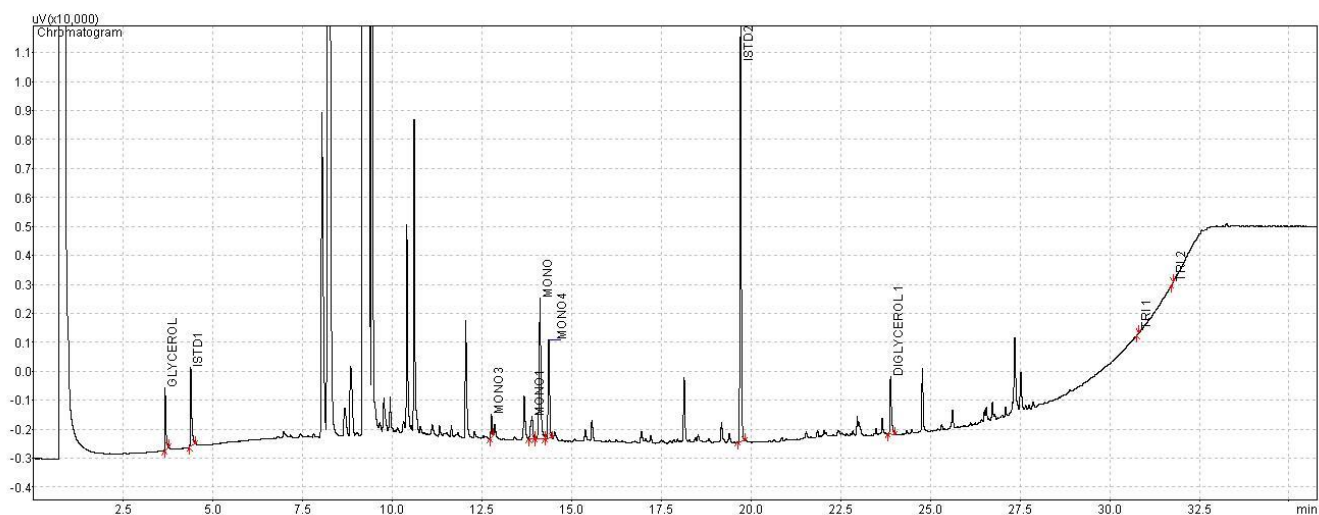
Γράφημα 41: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από φοινικέλαιο.



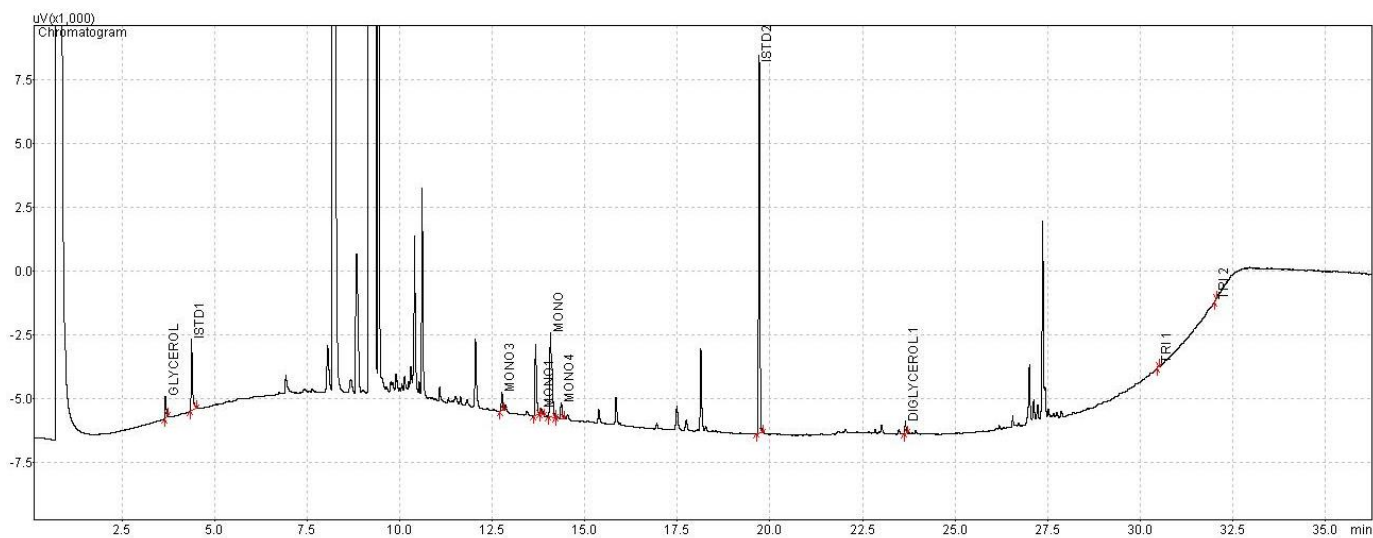
Γράφημα 42: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από σογιέλαιο.



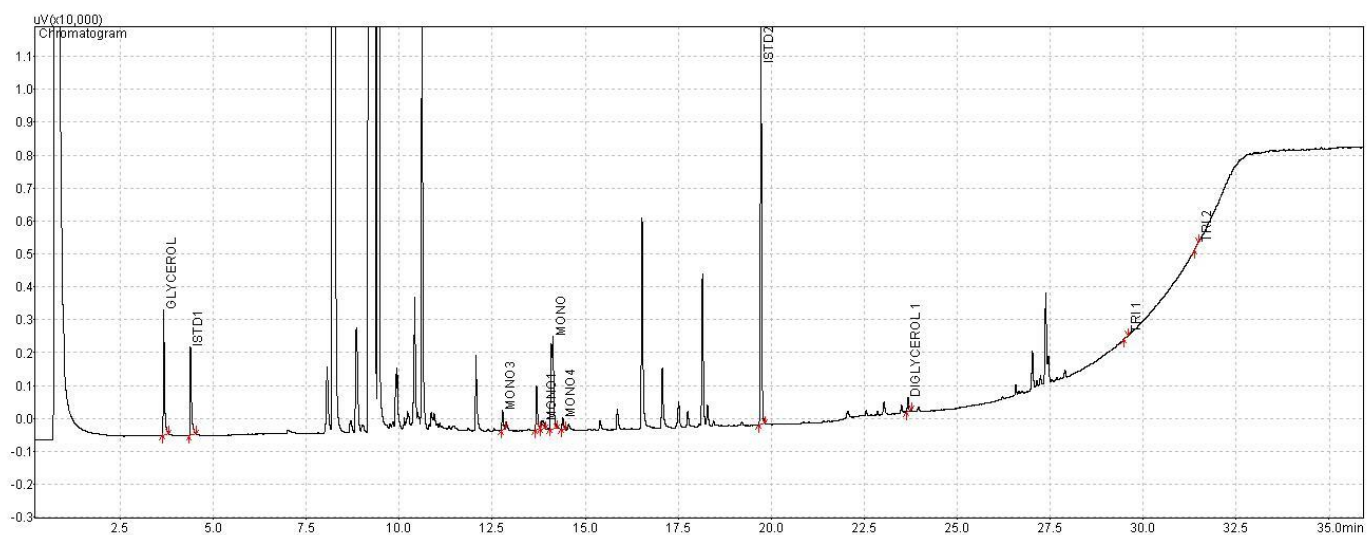
Γράφημα 43: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από ηλιέλαιο.



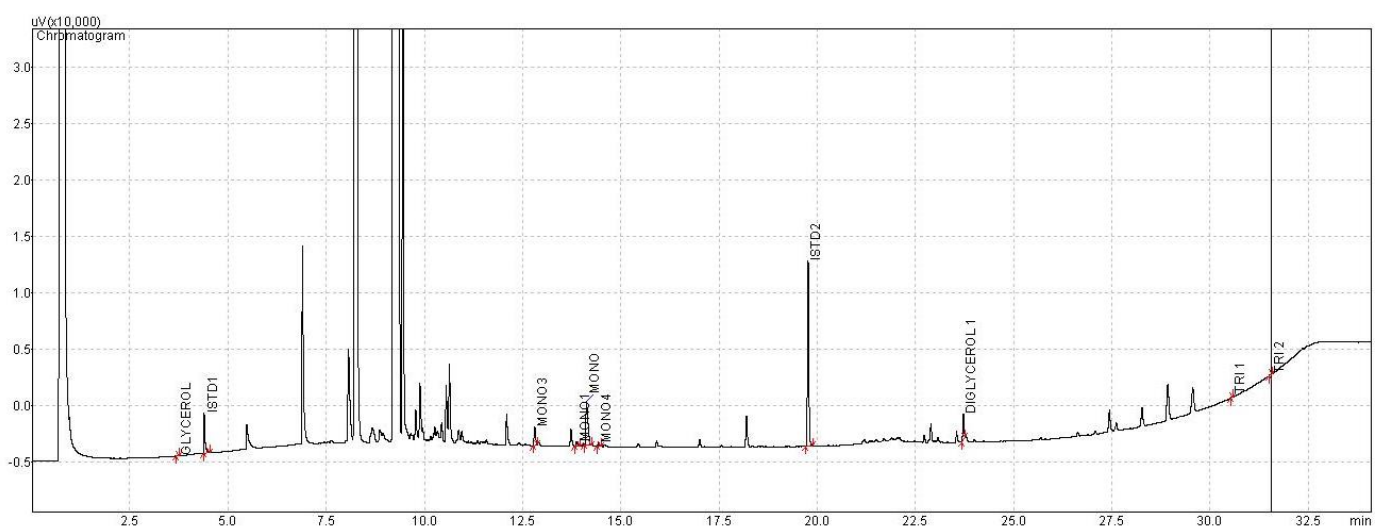
Γράφημα 44: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από πυρηνέλαιο.



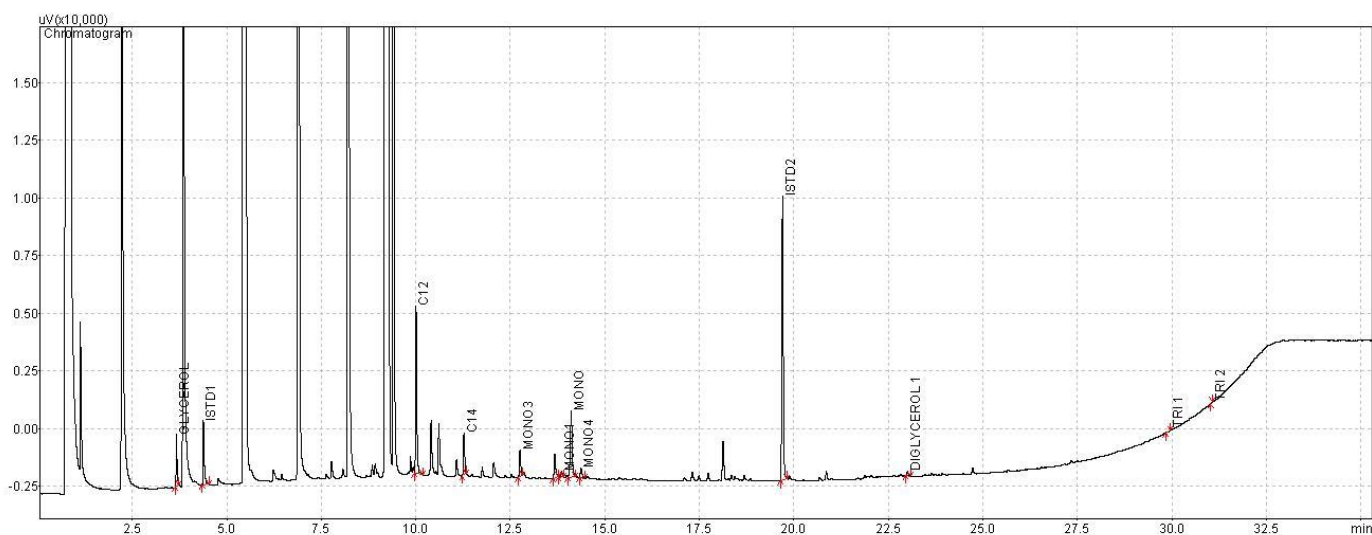
Γράφημα 45: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από αραβοσιτέλαιο.



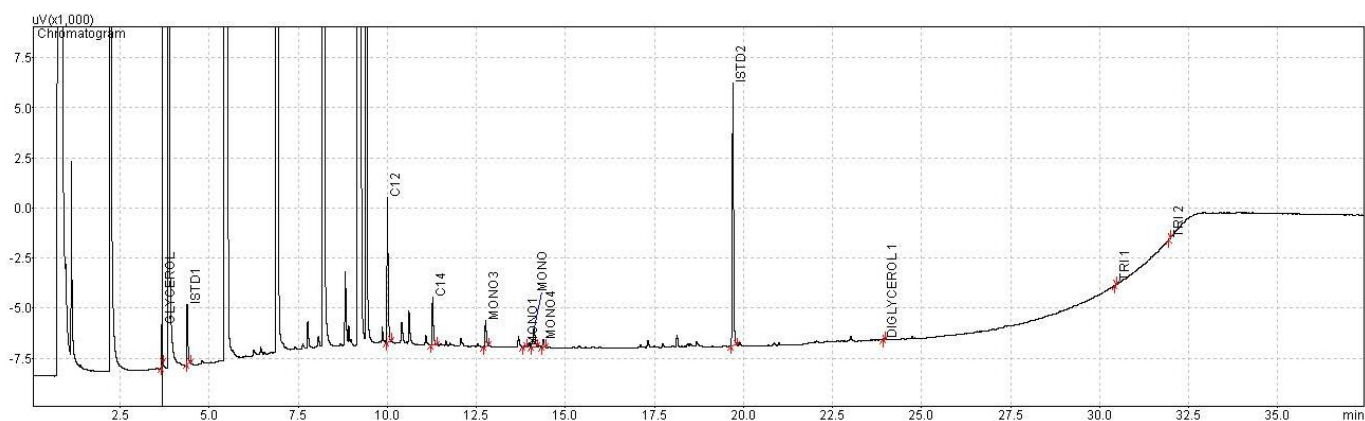
Γράφημα 46: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από σησαμέλαιο.



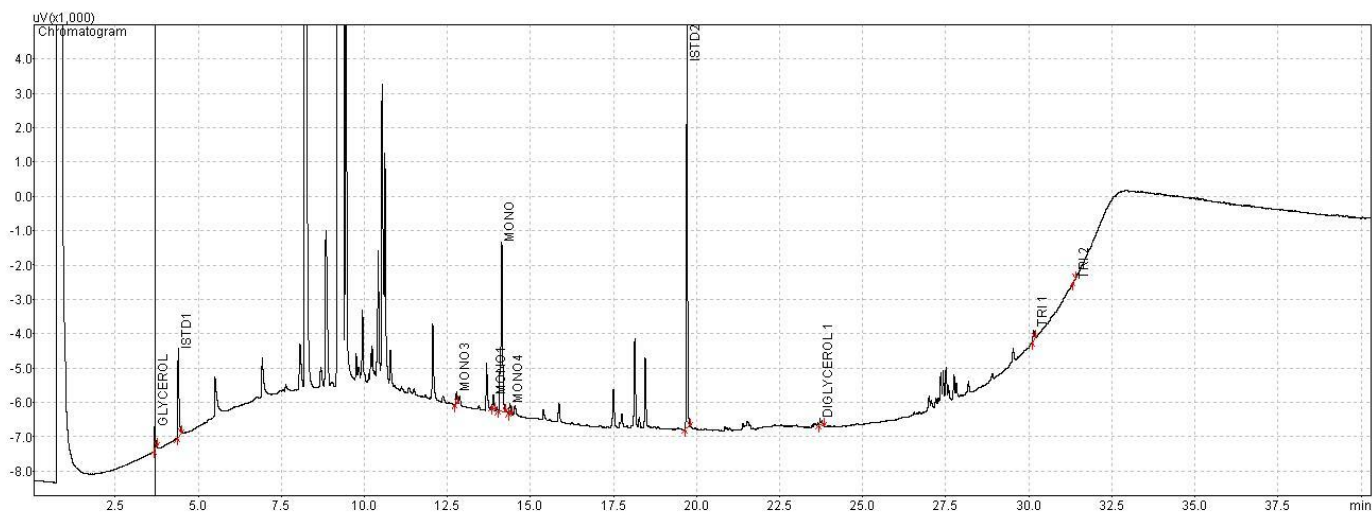
Γράφημα 47: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από βαμβακέλαιο.



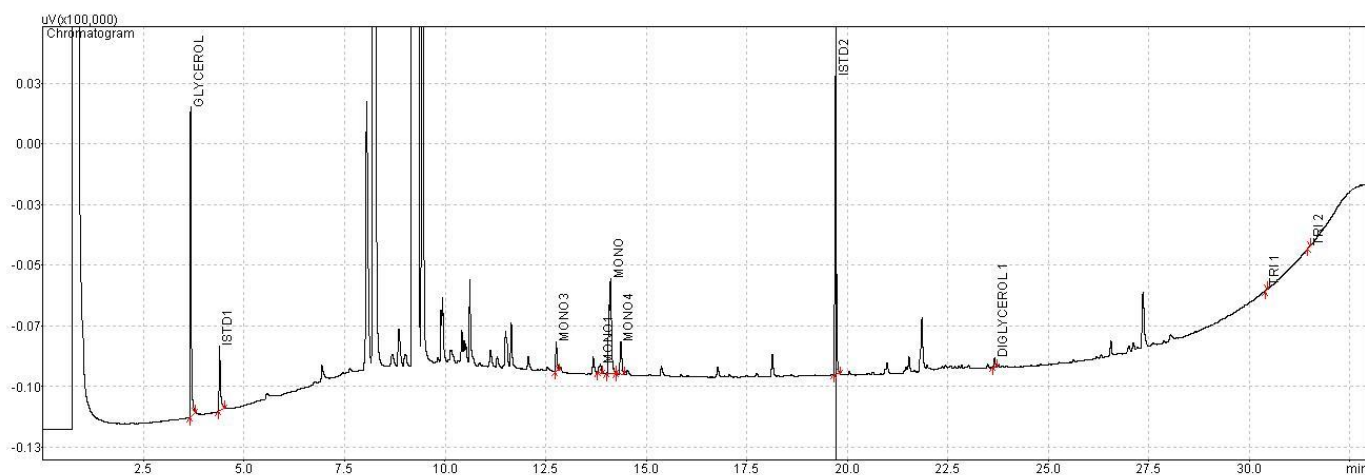
Γράφημα 48: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από φοινικοπυρηνέλαιο.



Γράφημα 49: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από έλαιο καρύδας.

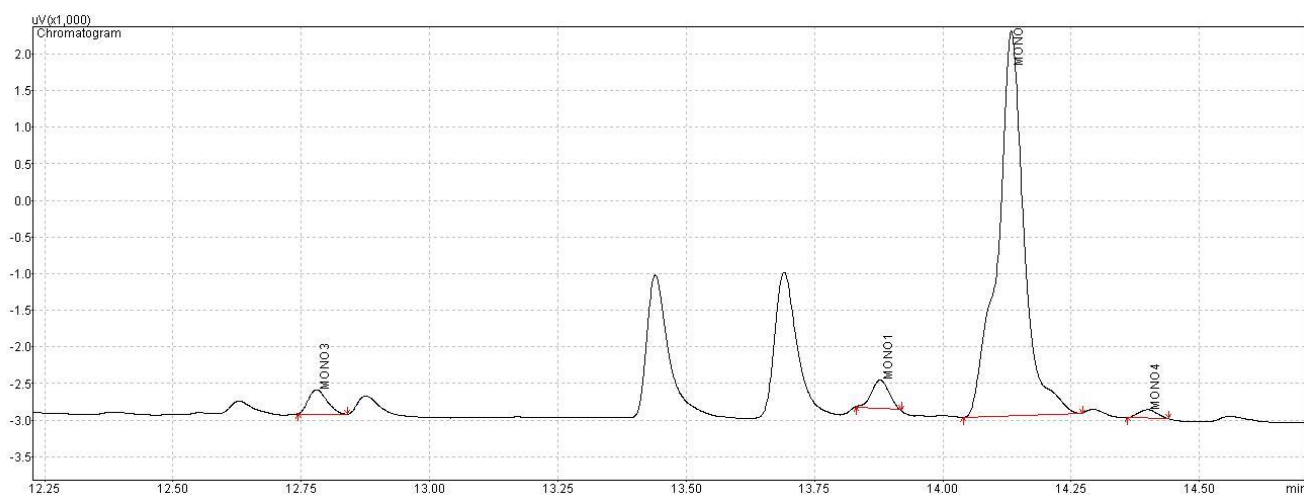


Γράφημα 50: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από λινέλαιο.

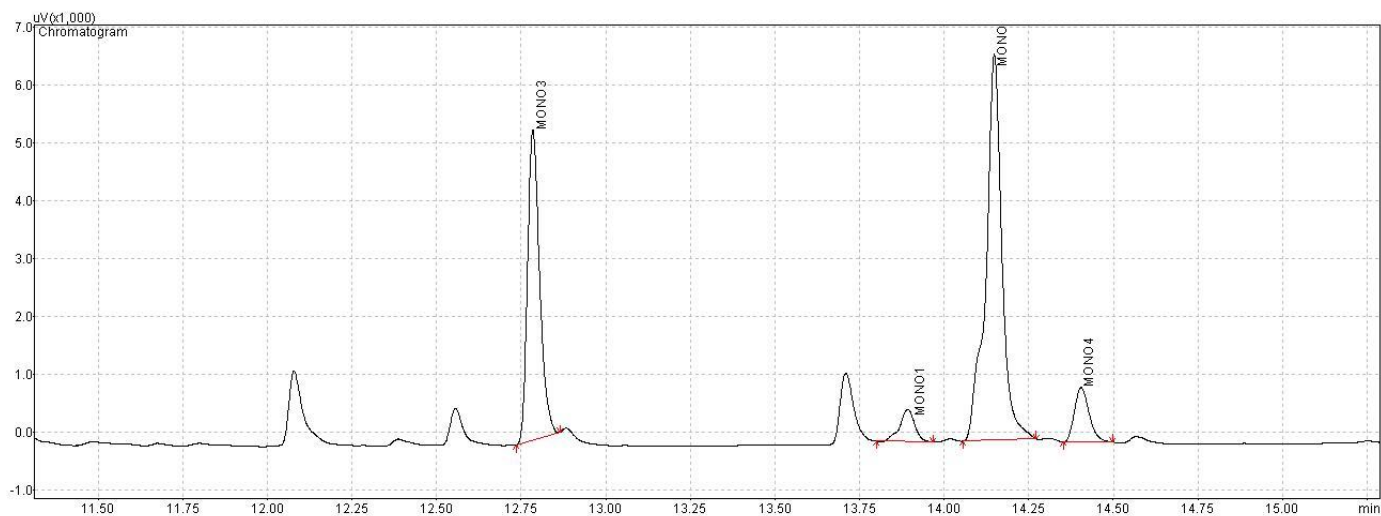


Γράφημα 51: Συνολικό χρωματογράφημα εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από έλαιο jatropha.

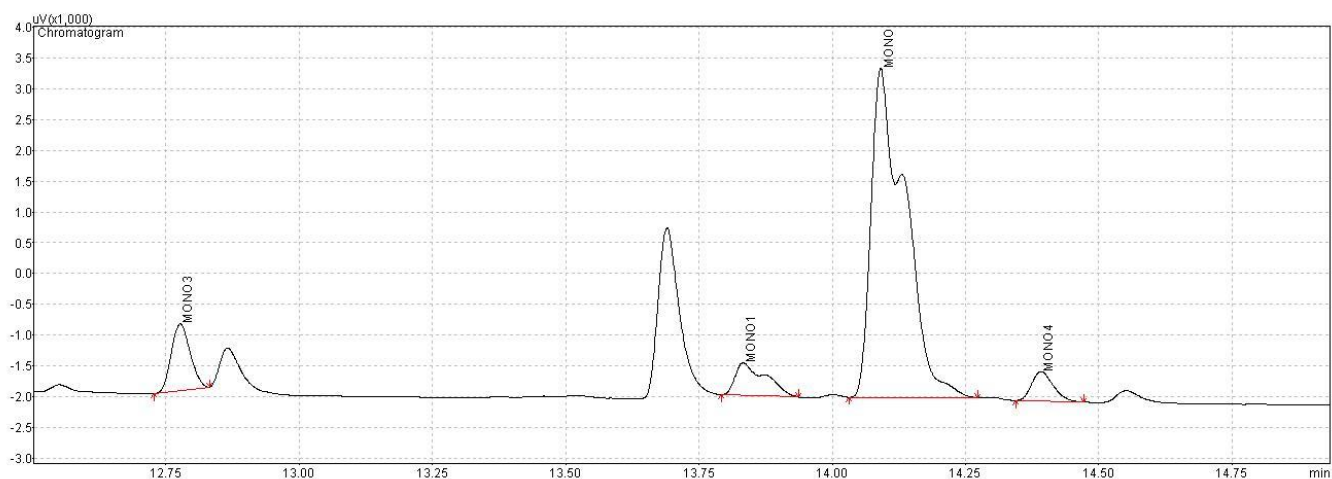
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 – Μεγέθυνση χρωματογραφήματων εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ στην περιοχή των μονογλυκεριδίων



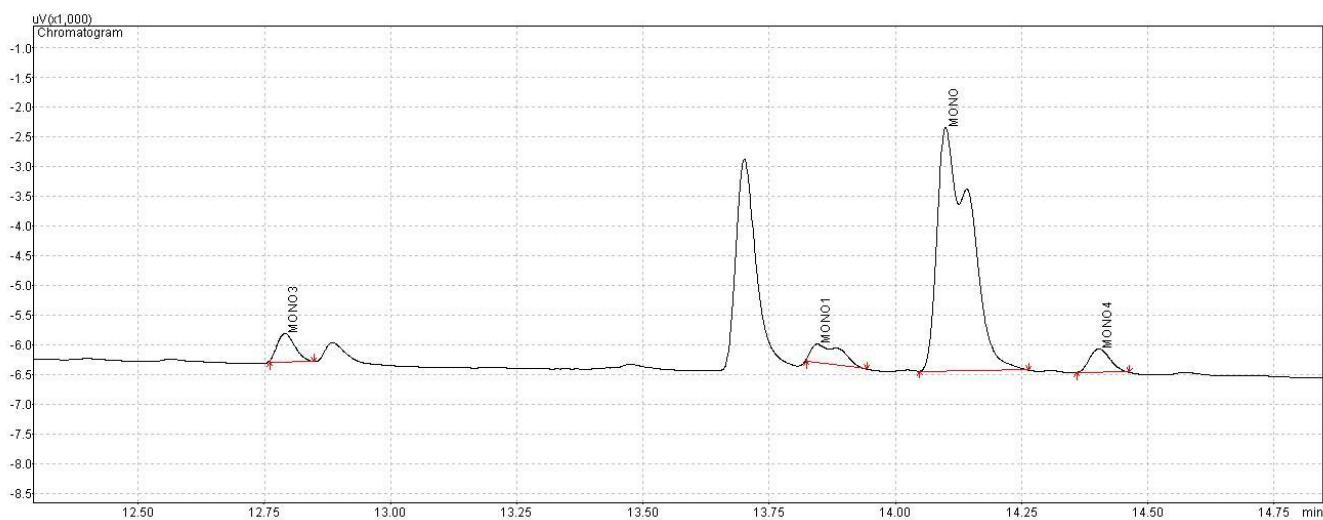
Γράφημα 52: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από κραιβέλιαιο.



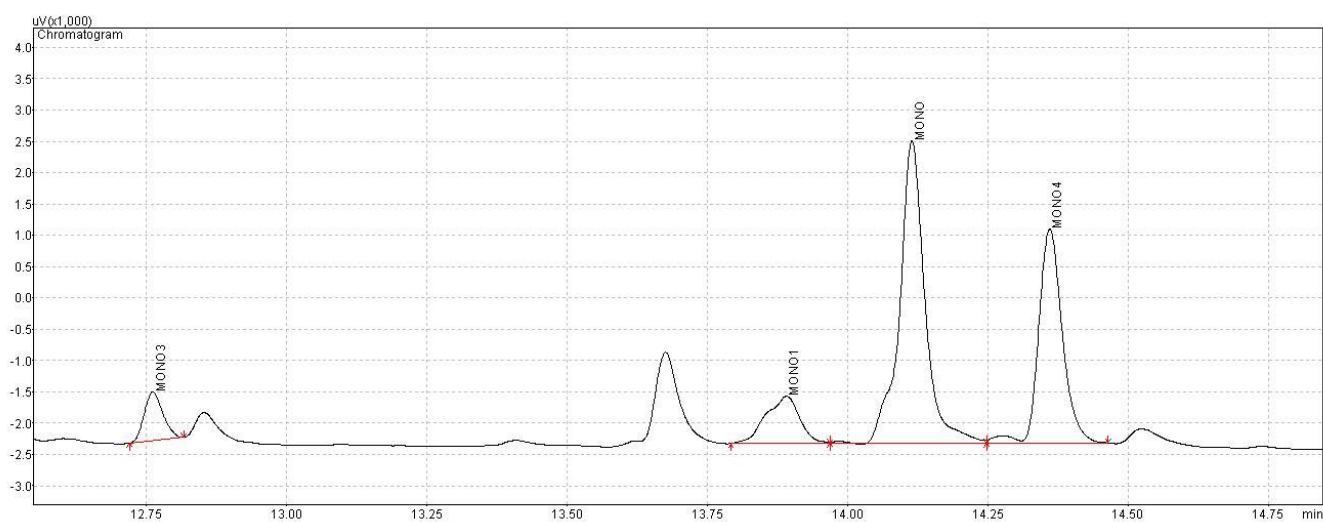
Γράφημα 53: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από φοινικέλαιο.



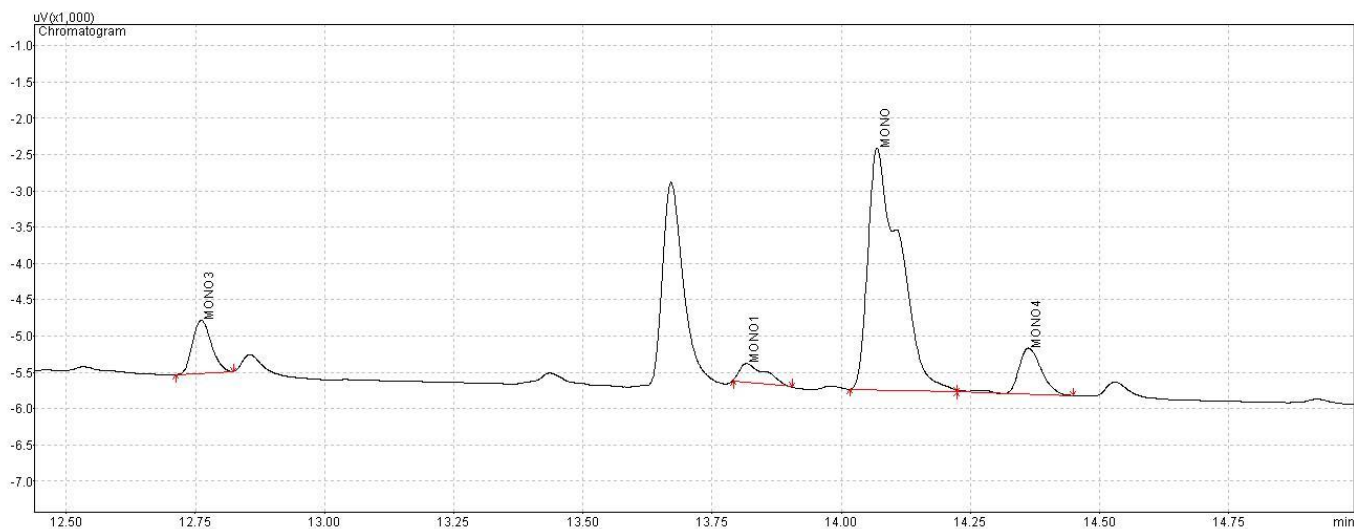
Γράφημα 54: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από σογιέλαιο.



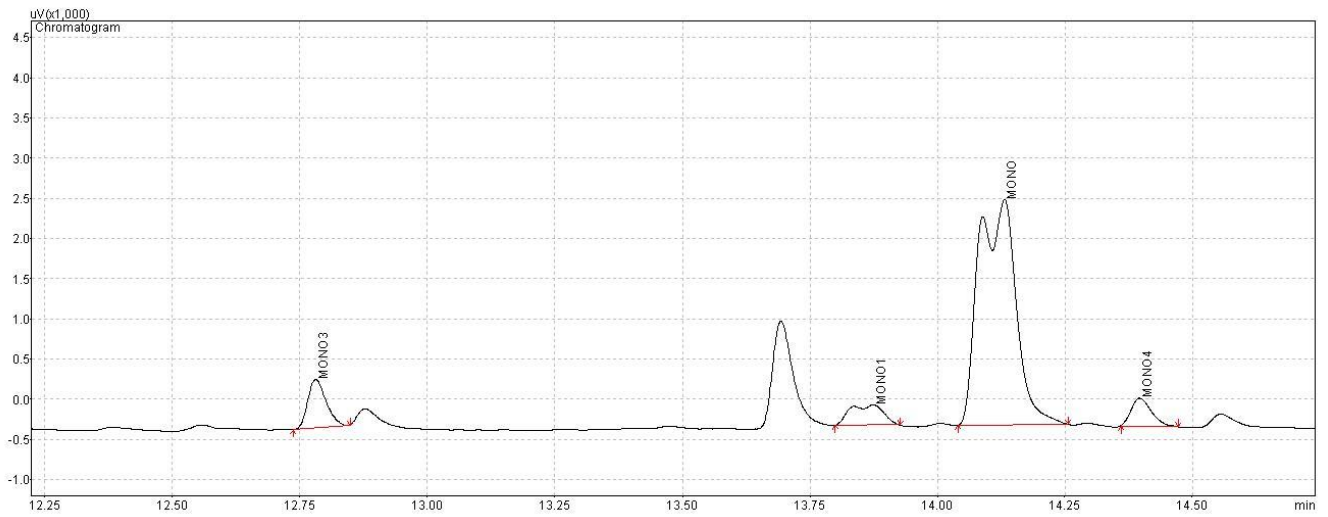
Γράφημα 55: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από ηλιέλαιο.



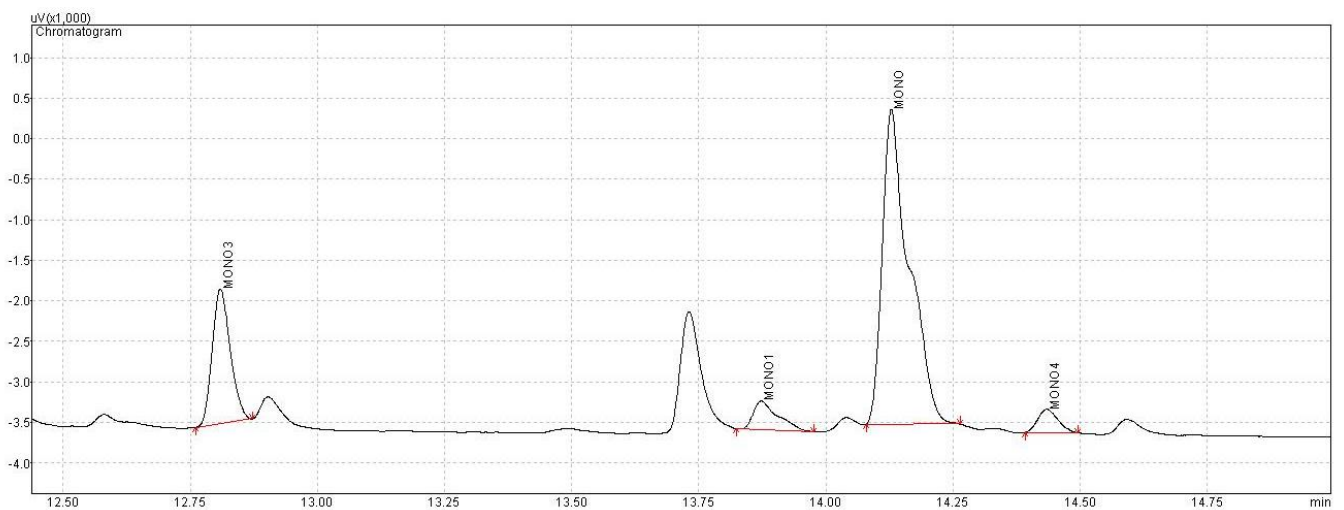
Γράφημα 56: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από πυρηνέλαιο.



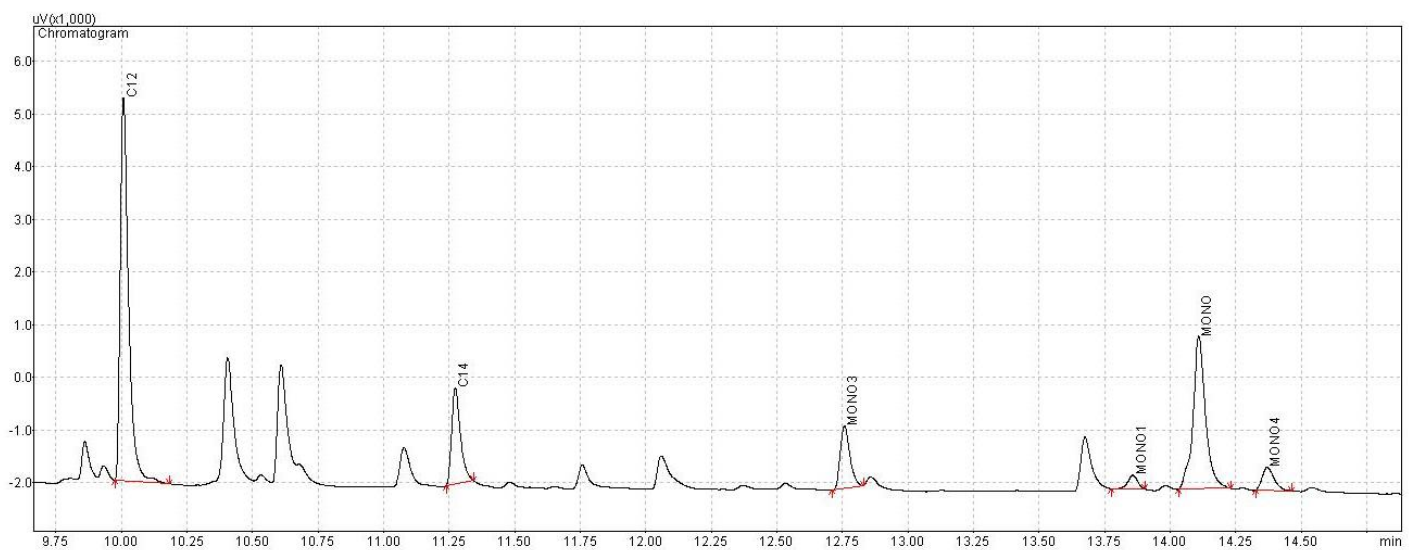
Γράφημα 57: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από αραβοσιτέλαιο.



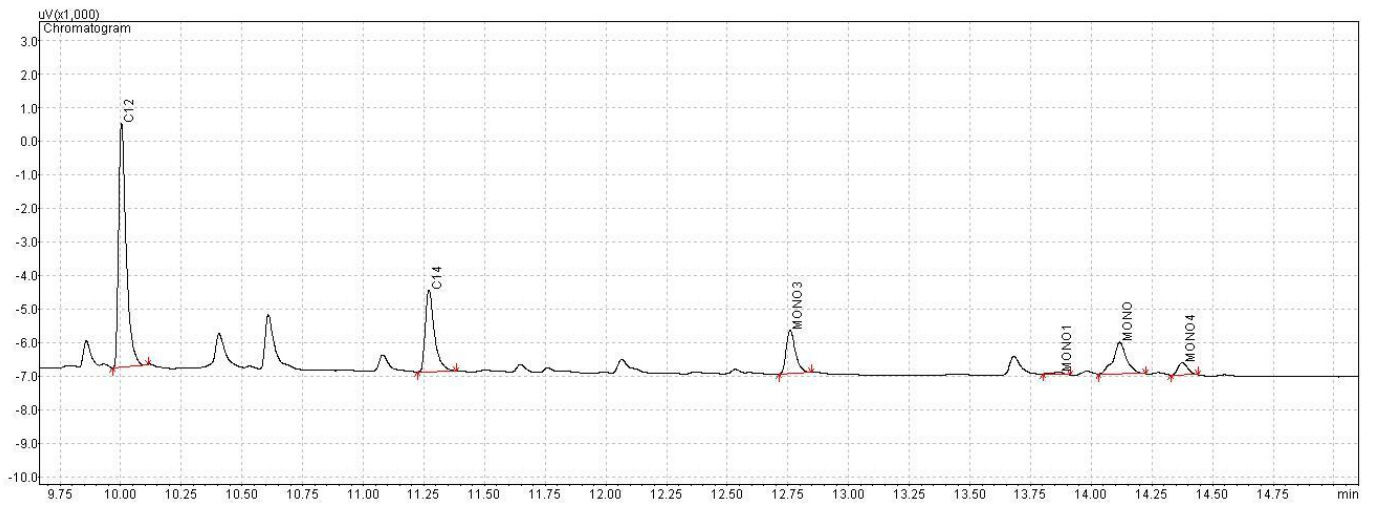
Γράφημα 58: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από σησαμέλαιο.



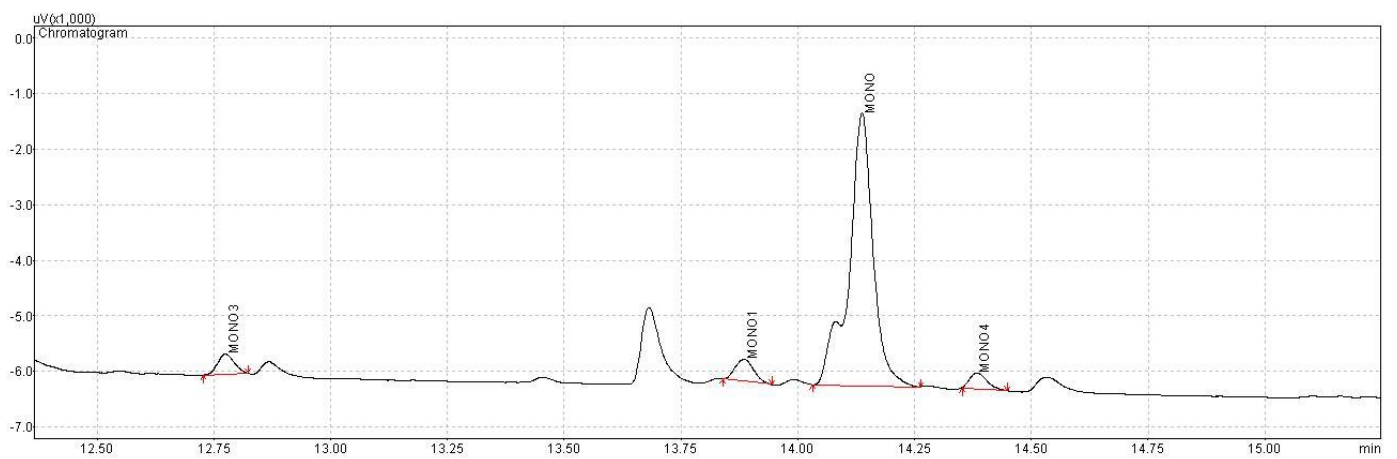
Γράφημα 59: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από βαμβακέλαιο.



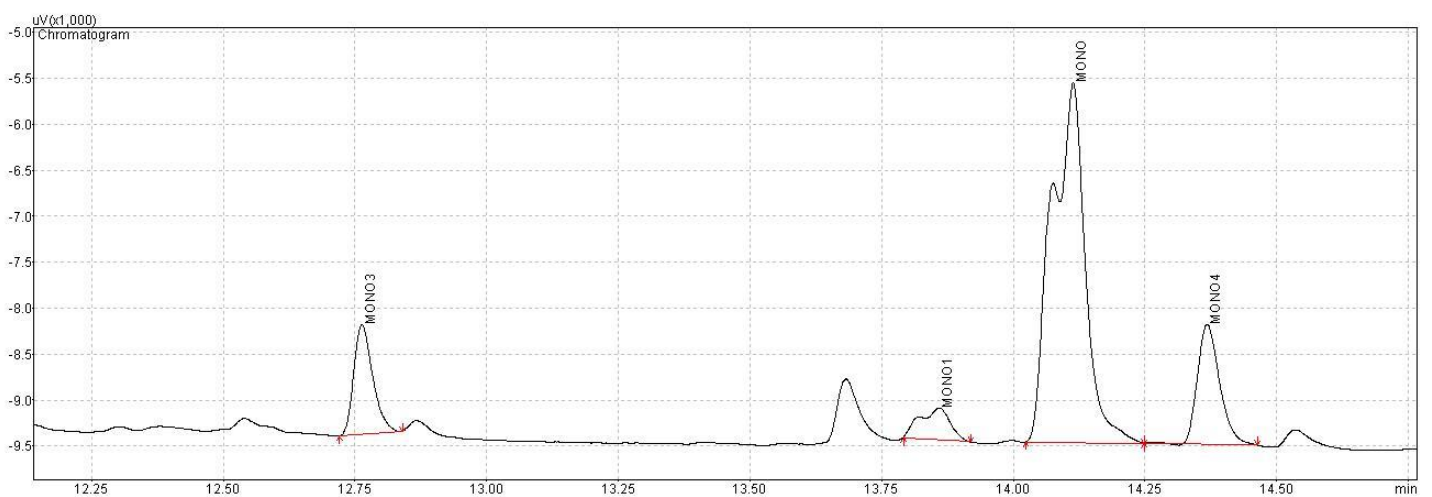
Γράφημα 60: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από φοινικοκυρηγέλαιο.



Γράφημα 61: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από έλαιο καρύδας.

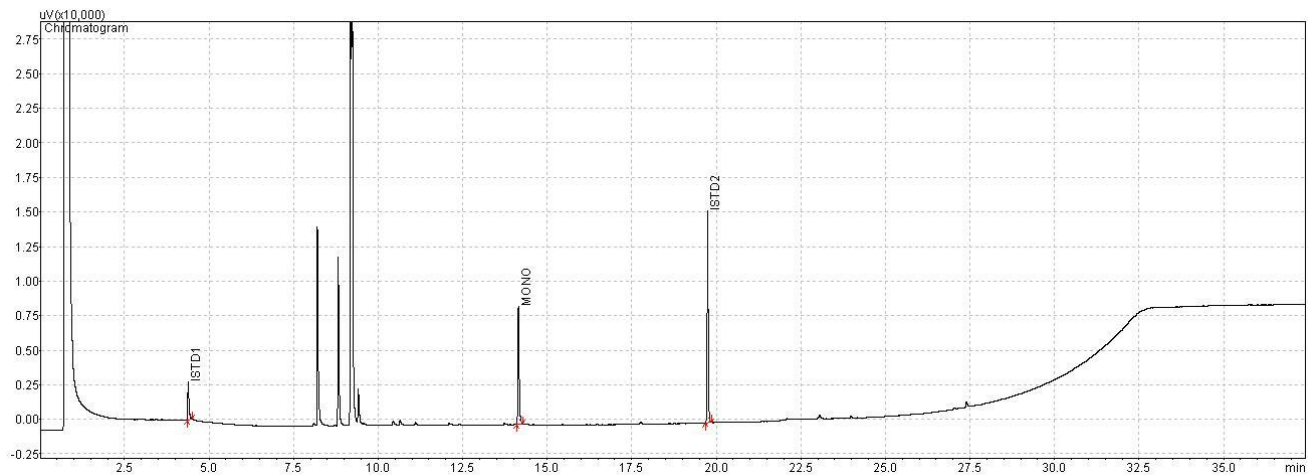


Γράφημα 62: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από λινέλαιο.

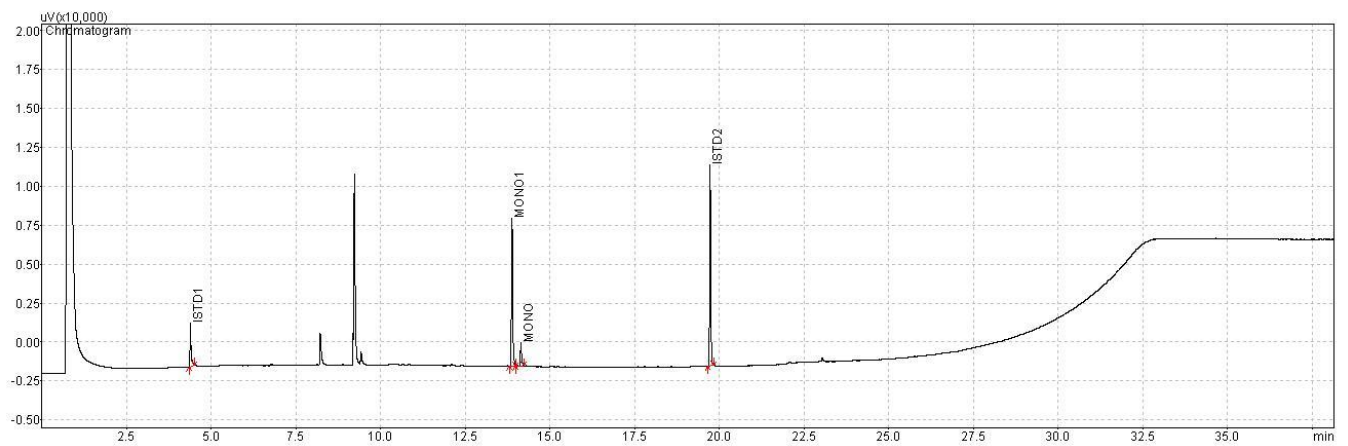


Γράφημα 63: Μεγέθυνση χρωματογραφήματος εργαστηριακού δείγματος βιοντήζελ από έλαιο jatropa.

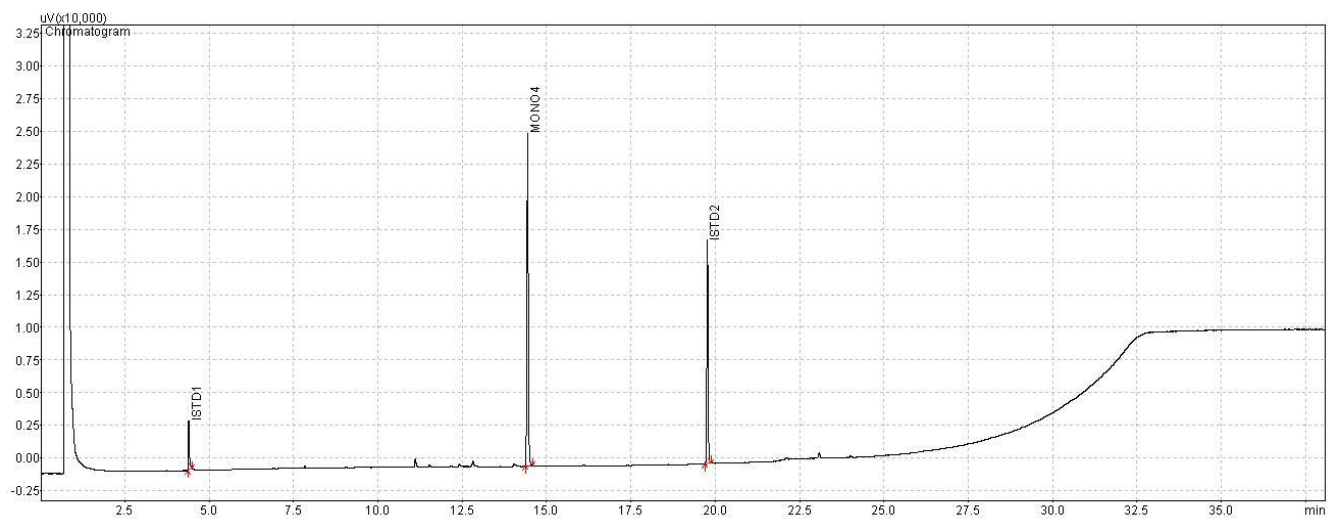
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3 – Συνολικά χρωματογράφημα καθαρών μονογλυκεριδίων



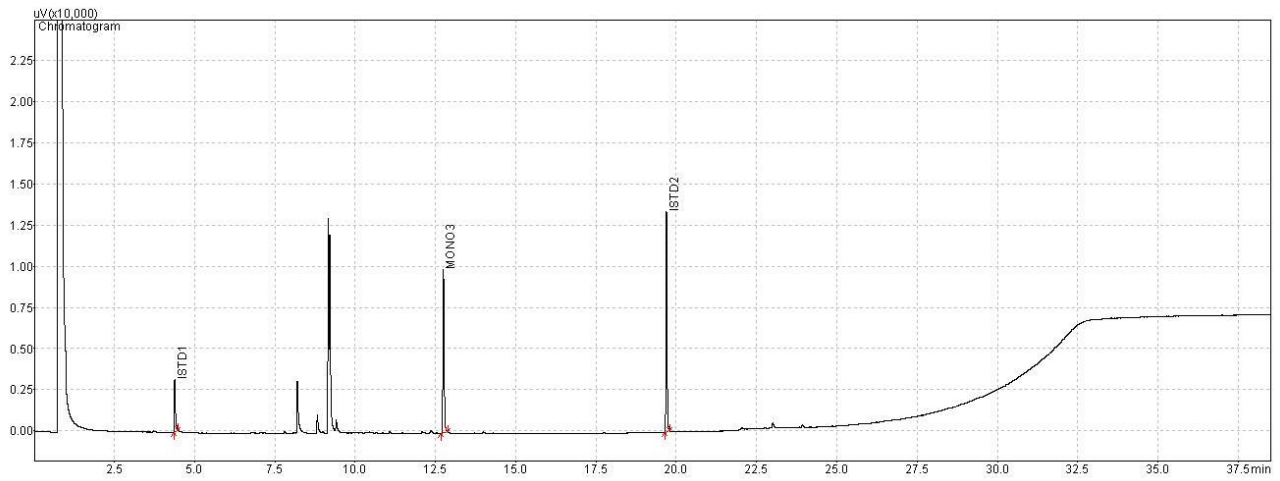
Γράφημα 64: Συνολικό χρωματογράφημα 1-μονο-C18:1.



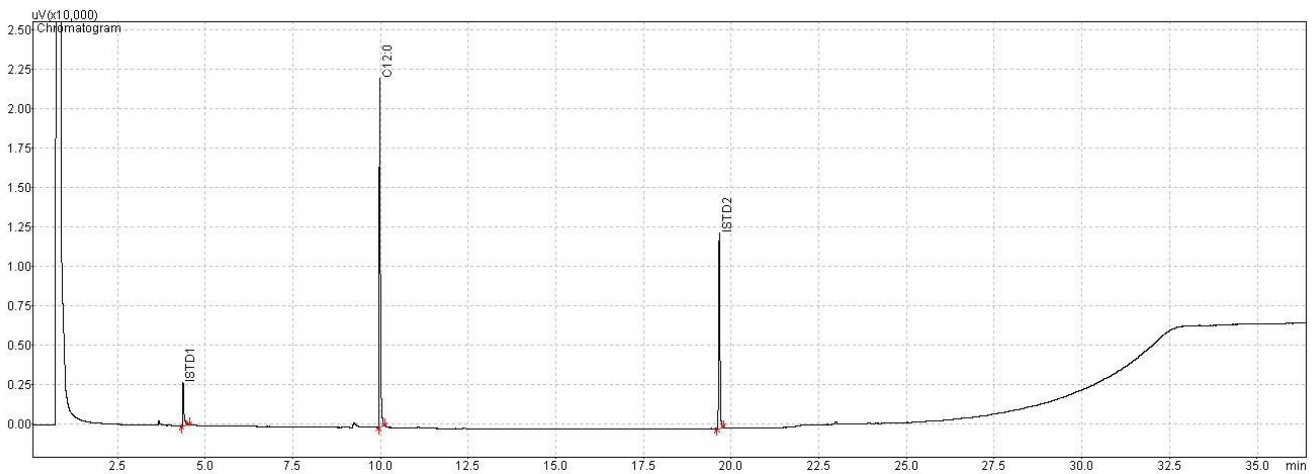
Γράφημα 65: Συνολικό χρωματογράφημα 2-μονο-C18:1.



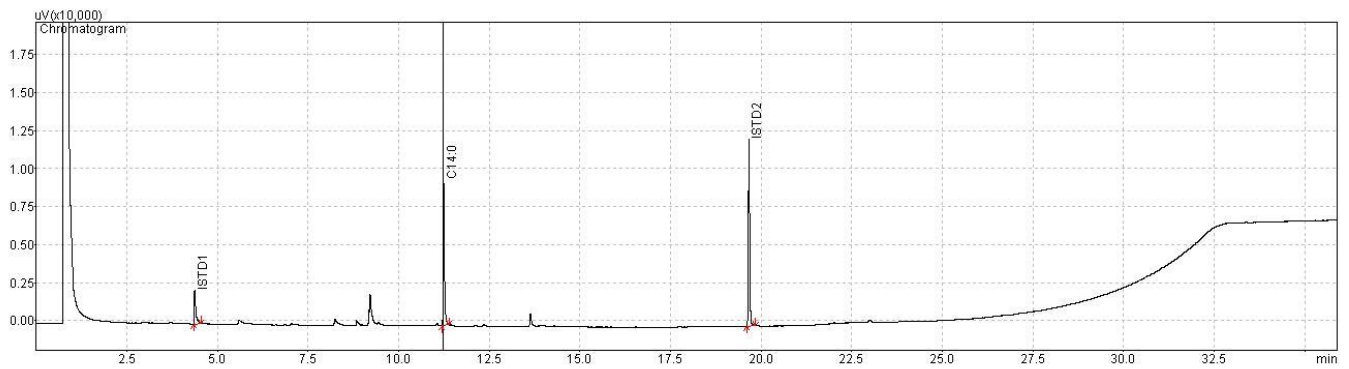
Γράφημα 66: Συνολικό χρωματογράφημα 1-μονο-C18:0.



Γράφημα 67: Συνολικό χρωματογράφημα 1-μονο-C16:0.

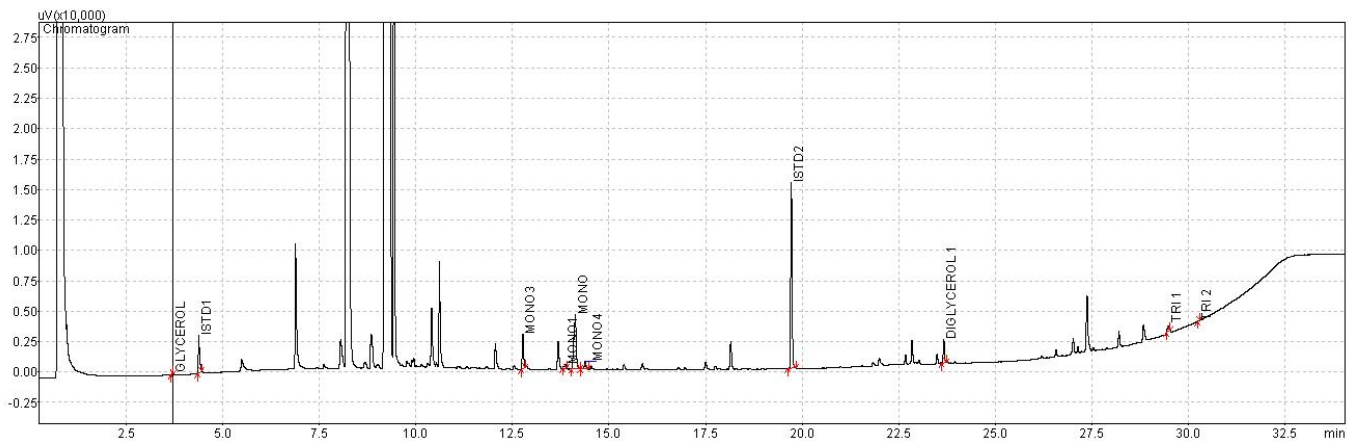


Γράφημα 68: Συνολικό χρωματογράφημα 1-μονο-C12:0.

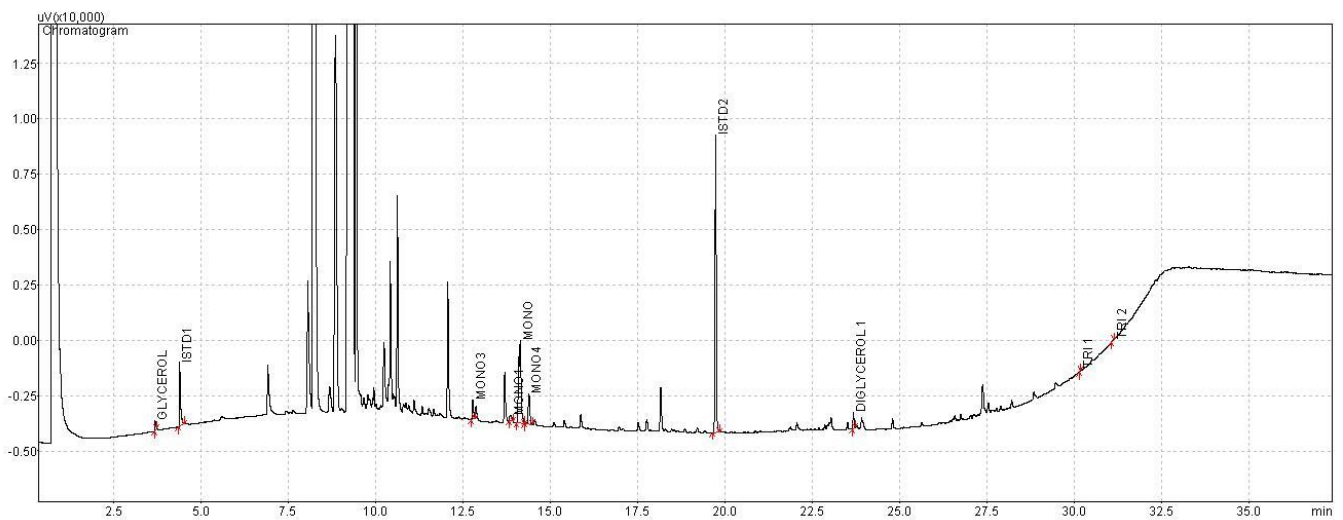


Γράφημα 69: Συνολικό χρωματογράφημα 1-μονο-C14:0.

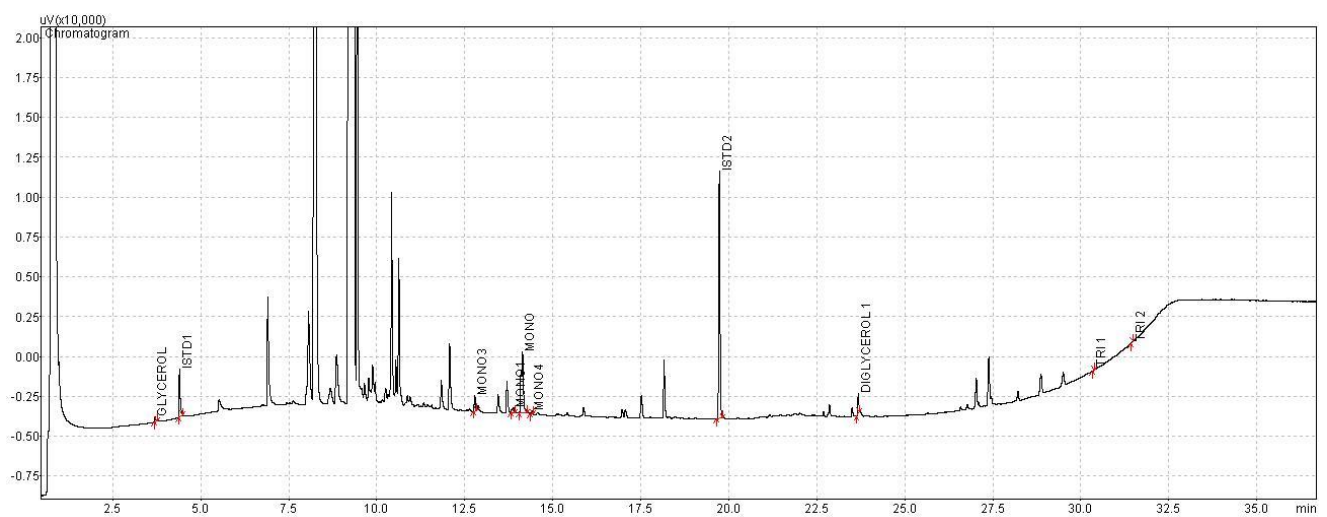
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4 - Συνολικά χρωματογράφημα μιγμάτων βιοντήζελ



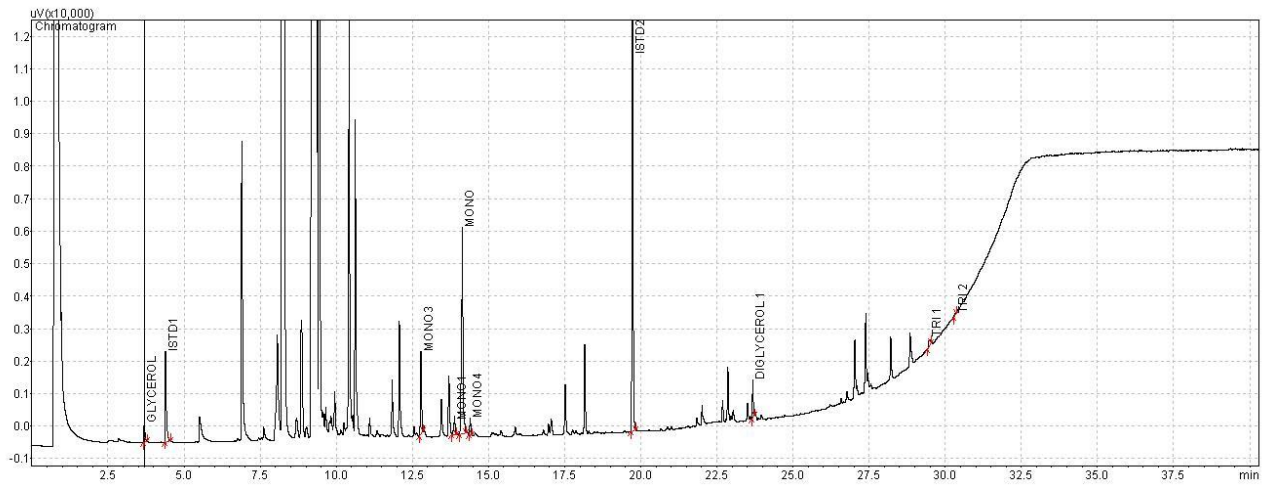
Γράφημα 70: Συνολικό χρωματογράφημα M1.



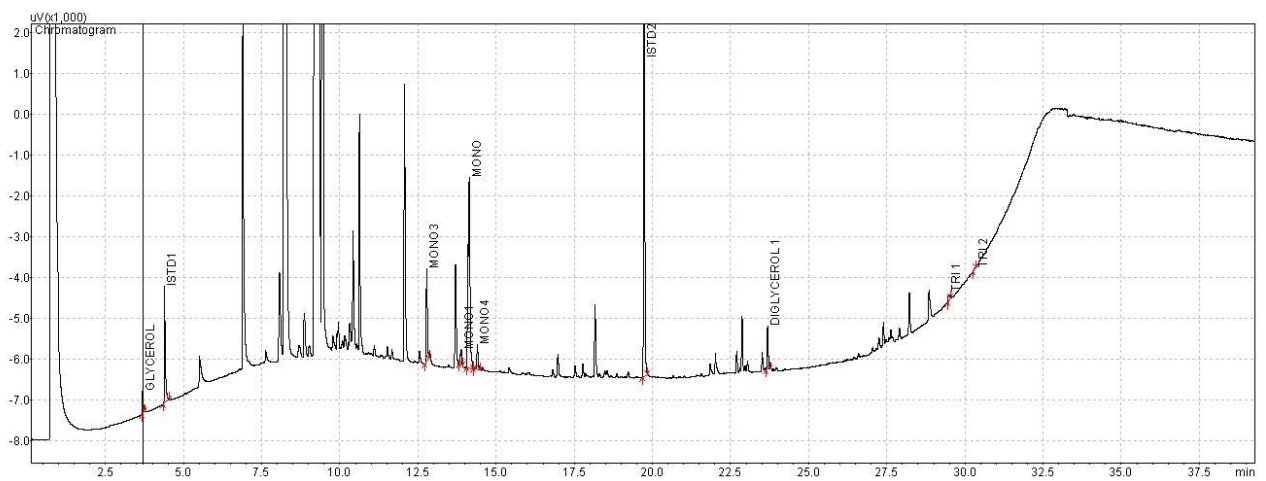
Γράφημα 71: Συνολικό χρωματογράφημα M2.



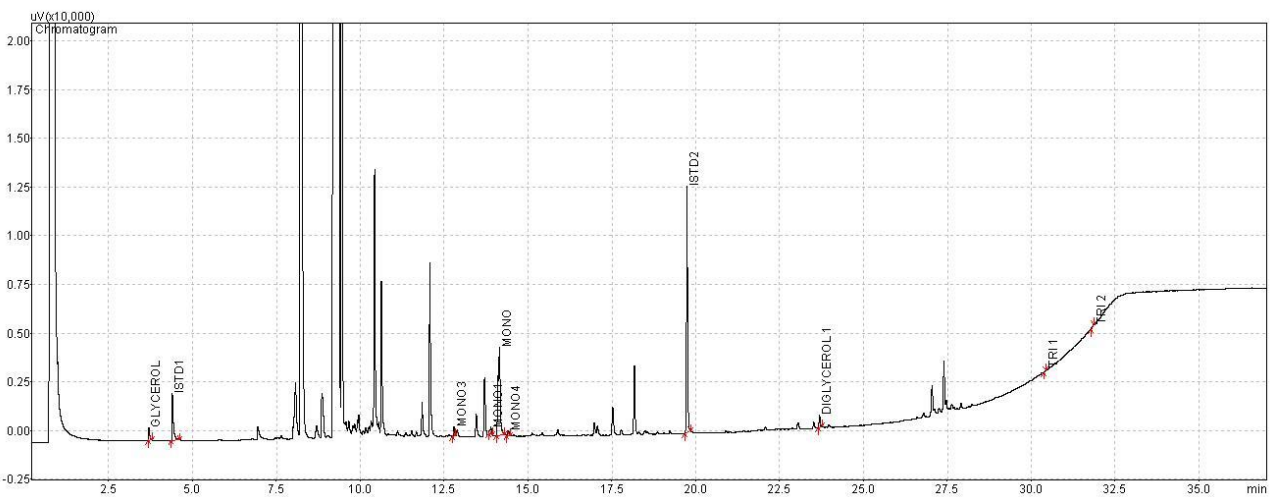
Γράφημα 72: Συνολικό χρωματογράφημα M3.



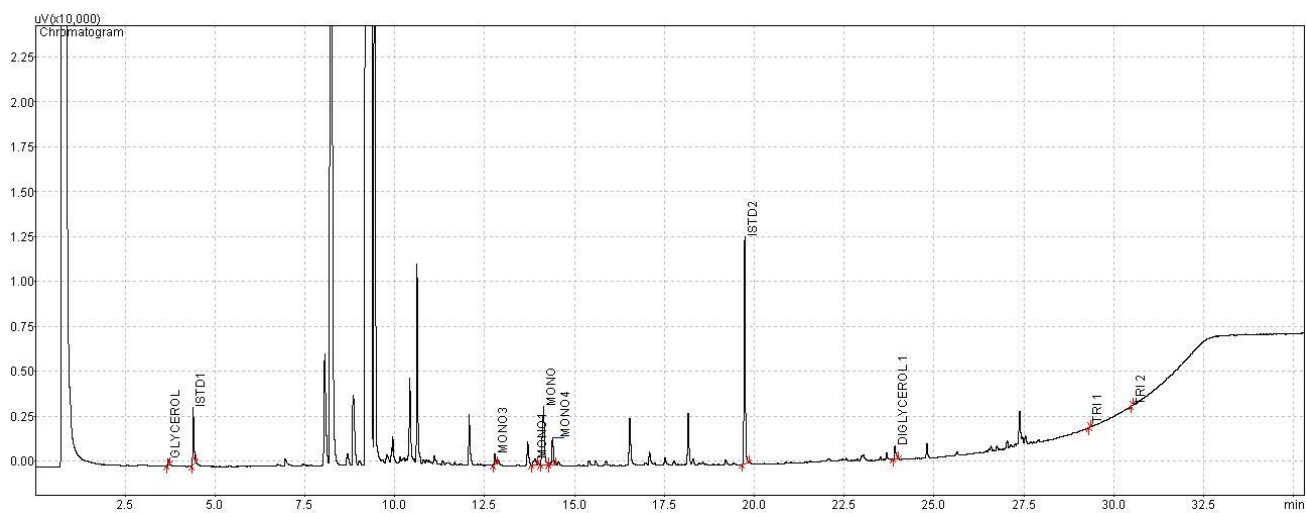
Γράφημα 73: Συνολικό χρωματογράφημα M4.



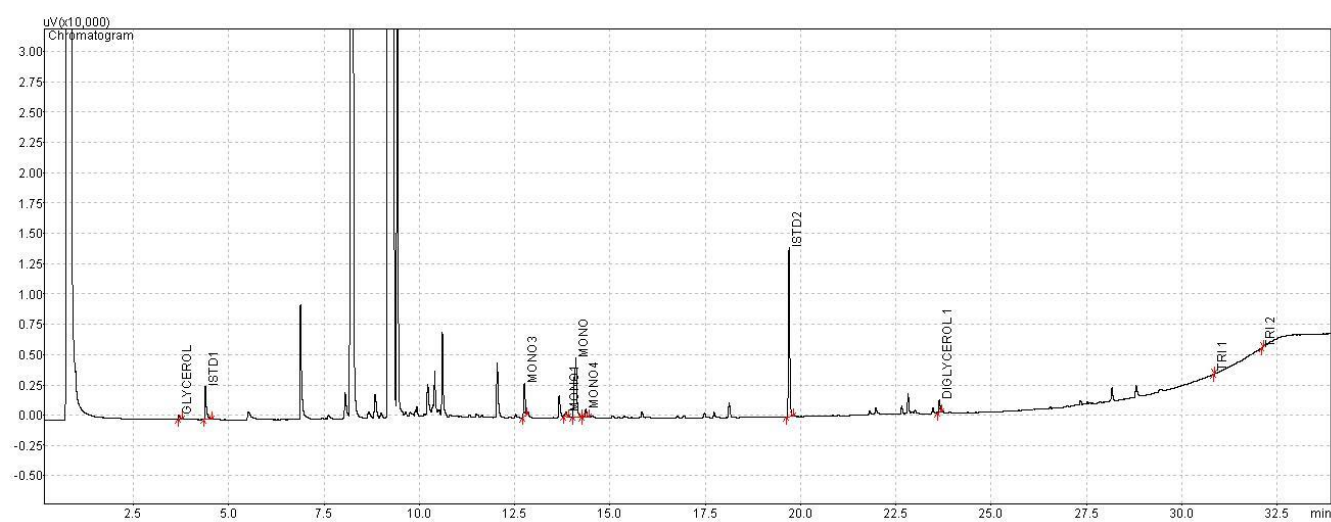
Γράφημα 74: Συνολικό χρωματογράφημα M5.



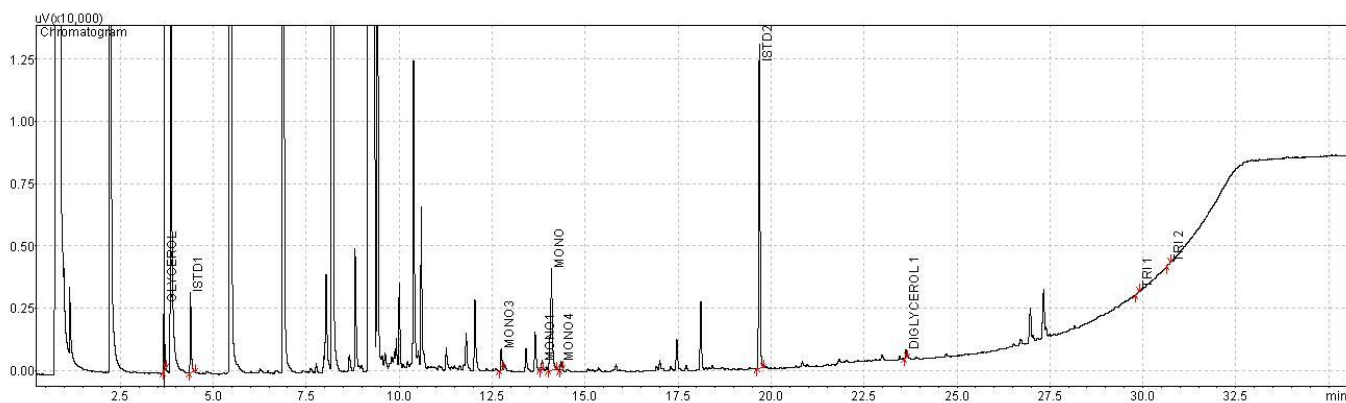
Γράφημα 75: Συνολικό χρωματογράφημα M6.



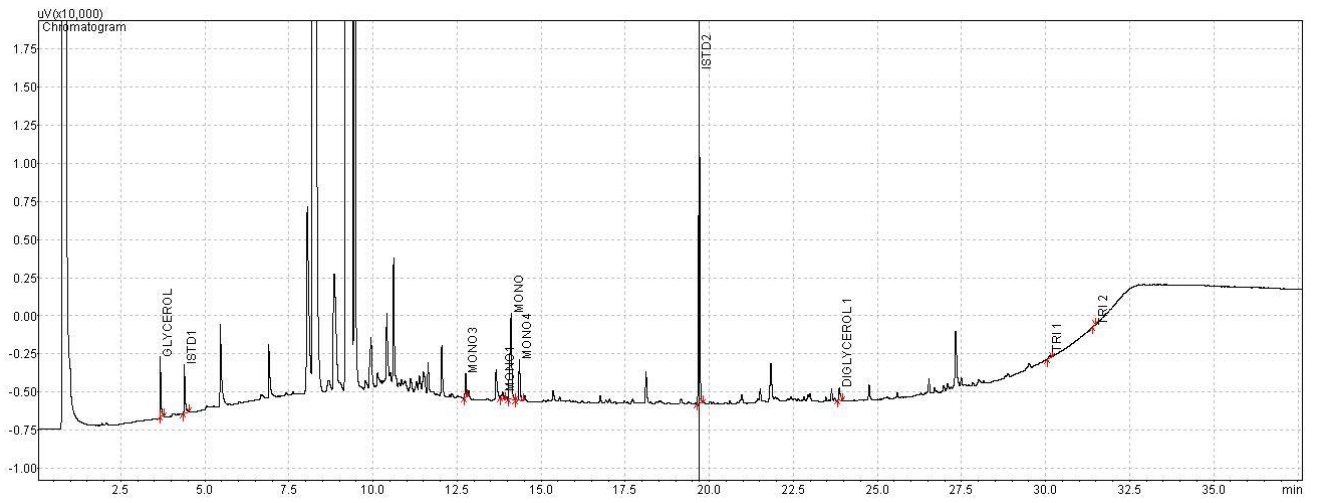
Γράφημα 76: Συνολικό χρωματογράφημα M7.



Γράφημα 77: Συνολικό χρωματογράφημα M8.



Γράφημα 78: Συνολικό χρωματογράφημα M9.



Γράφημα 79: Συνολικό χρωματογράφημα M10.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5 – Αρχές μεθόδων ανάλυσης

EN 14105 (2003): Προσδιορισμός περιεκτικότητας FAME σε ελεύθερη και ολική γλυκερίνη, μόνο-, δι- και τριγλυκερίδια

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται στην παρούσα διπλωματική εργασία βασίζεται στο Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14105, το οποίο αντιστοιχεί στο ASTM 6854. Μέσω αυτής, προσδιορίζονται η ελεύθερη γλυκερίνη και τα μόνο-, δι- και τριγλυκερίδια, από τα οποία, έπειτα, υπολογίζεται η ολική γλυκερίνη. Είναι κατάλληλη για μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων που προέρχονται κυρίως από κραμβέλαιο, ηλιέλαιο και σογιέλαιο, αλλά αντενδείκνυται για FAME από έλαιο καρύδας και φοινικοπυρηνέλαιο. Αυτό συμβαίνει, διότι επικεντρώνεται στα μονογλυκερίδια με 16 και 18 άτομα άνθρακα, ενώ δεν προσδιορίζει αυτά με 12 και 14 άτομα άνθρακα.

Στον αέριο χρωματογράφο, στον οποίον πραγματοποιείται η ανάλυση, το δείγμα εισάγεται απευθείας στην κορυφή της στήλης (on-column injector). Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιείται είναι Ιονισμού Φλόγας (Flame Ionization Detector – FID). Η στήλη είναι τριχοειδής (DB-5HT), ικανή να αντέχει θερμοκρασίες έως και 400 °C, μήκους 10m, εσωτερικής διαμέτρου 0,32 μm και πάχος φιλμ 0,1 μm. Οι συνθήκες της χρωματογραφικής ανάλυσης επιλέγονται βάσει των χαρακτηριστικών της στήλης και τον τύπο του φέροντος αερίου που χρησιμοποιείται. Το φέρον αέριο είναι το ήλιο (He), ενώ τα βοηθητικά είναι ο αέρας (O₂+N₂) και το υδρογόνο (H₂). Η πρότυπη μέθοδος προτείνει για τον θερμοπρογραμματισμό, την θερμοκρασία του ανιχνευτή, την πίεση του φέροντος αερίου και τον όγκο του δείγματος που εισάγεται τις συνθήκες που αναφέρονται στην Εικόνα 65.

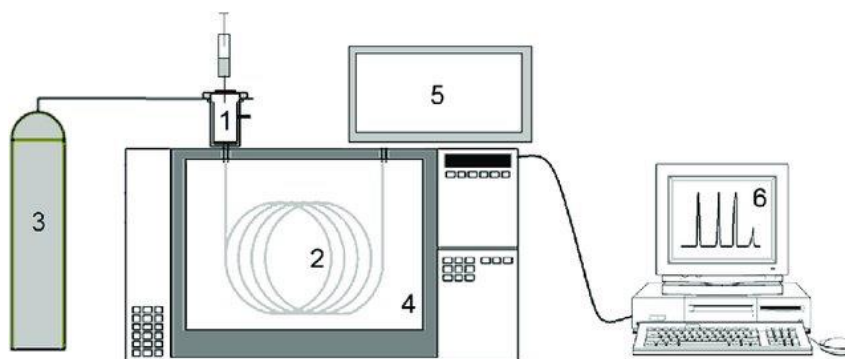
— column temperature:	50 °C hold for 1 min, programmed at 15 °C/min up to 180 °C, programmed at 7 °C/min up to 230 °C, programmed at 10 °C/min up to 370 °C, final temperature hold for 5 min;
— detector temperature:	380 °C;
— carrier gas pressure (hydrogen):	80 kPa;
— volume injected:	1 μl.

Εικόνα 65: Συνθήκες GC βάσει EN 14105.

Η προετοιμασία του δείγματος περιλαμβάνει την σιλανοποίηση και την προσθήκη των δύο εσωτερικών προτύπων. Η γλυκερίνη και τα μόνο-, δι- και τριγλυκερίδια μετατρέπονται σε πιο πτητικά σιλιλιωμένα παράγωγα παρουσία πυριδίνης και του N-μεθυλο-N-τριμεθυλοσιλανοτριφθοροακεταμίδιο (MSTFA). Τα εσωτερικά πρότυπα είναι απαραίτητα για τον ποσοτικό προσδιορισμό των προσδιοριζόμενων παραμέτρων. Η ποσοτικοποίηση της ελεύθερης γλυκερίνης πραγματοποιείται βάση της 1,2,4-βουταντριόλης (εσωτερικό πρότυπο 1), ενώ για την ποσοτικοποίηση των γλυκεριδίων χρησιμοποιείται η τρικαπρίνη (εσωτερικό πρότυπο 2).

Πριν την ανάλυση δειγμάτων FAME, προηγείται μία διαδικασία βαθμονόμησης, κατά την οποία αναλύονται στον χρωματογράφο πρότυπα διαλύματα γλυκερίνης, μιγμάτων μονοπαλμιτίνης, μονοστεαρίνης και μονοολεΐνης, καθώς και δι και τριελαΐνης διαφορετικών περιεκτικότητας κάθε φορά. Έτσι προκύπτουν σχέσεις βαθμονόμησης, απαραίτητες για την μετέπειτα ποσοτικοποίηση των δειγμάτων βιοντίζελ που θα αναλυθούν υπό τις ίδιες συνθήκες. Οι περιεκτικότητες και ο τρόπος επεξεργασίας που δίνει τις σχέσεις βαθμονόμησης καθορίζονται από την πρότυπη μέθοδο.

Συμπληρωματικά για την αναγνώριση των κορυφών των προσδιοριζόμενων ουσιών, εκτός του πρότυπου χρωματογραφήματος μίγματος FAME από κραμβέλαιο, δίνονται οι σχετικοί χρόνοι ανάσχεσης (Relative Retention Times - RRT) των κορυφών ως προς τα εσωτερικά πρότυπα.



Εικόνα 66: Σχηματική αναπαράσταση GC: (1) σύστημα εισαγωγής δείγματος, (2) στήλη, (3) παροχή φέροντος αερίου, (4) φούρνος, (5) ανιχνευτής και (6) καταγραφείας δεδομένων. ^[148]

EN 14103 (2003): Προσδιορισμός περιεκτικότητας μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων

Σκοπός του ευρωπαϊκού προτύπου EN 14103 είναι ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του βιοντήζελ σε εστέρες. Ακόμη, προσδιορίζεται η περιεκτικότητά του σε μεθυλεστέρα του λινολενικού οξέος. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται σε χρωματογραφική ανάλυση FAME από έλαια με την πλειονότητα των λιπαρών οξέων τους να βρίσκεται μεταξύ C14 και C24. Η μέθοδος δεν είναι κατάλληλη για έλαια στα οποία περιέχεται C17:0, καθώς ο μεθυλεστέρας του χρησιμοποιείται ως εσωτερικό πρότυπο στην έκδοση του 2003. Γι' αυτό και υπάρχει ανανεωμένη έκδοση του εν λόγω προτύπου, το 2011, στην οποία εσωτερικό πρότυπο είναι ο μεθυλεστέρας του C19:0.

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των εστέρων στα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ που αναλύθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε βάση του προτύπου EN 14103 (2003), καθώς τα δείγματα προέρχονταν από φυτικά έλαια, στα οποία δεν περιέχεται C17:0. Για να προσδιοριστούν, ωστόσο, οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων με μικρότερη ανθρακική αλυσίδα από αυτήν του C14, από το οποίο υπάρχουν δεδομένα στο πρότυπο χρωματογράφημα, αναλύθηκε ένα μίγμα, το οποίο περιείχε τους μεθυλεστέρες των C6:0-C24:1 σε καθορισμένη σύσταση, με γνωστούς χρόνους ανάσχεσης.

Οι συνθήκες της χρωματογραφικής ανάλυσης ορίζονται από την μέθοδο. Χρησιμοποιείται τριχοειδής στήλη με επίστρωση πολυαιθυλενογλυκόλης (στατική φάση), μήκους 30 m, εσωτερικής διαμέτρου 0,32 mm και πάχος φιλμ 0,25 μm. Το σύστημα έγχυσης του δείγματος στο GC χρησιμοποιεί διαχωριστή ροής (split injector) με ρυθμό ροής: 20 mL/min έως 100 mL/min και θερμοκρασία 250 °C. Η θερμοκρασία του ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) ορίζεται στους 250 °C, ενώ του φούρνου στους 200 °C. Η πίεση και η ροή του φέροντος αερίου ρυθμίζονται βάσει των χαρακτηριστικών της στήλης.

Τέλος, στην μέθοδο αναφέρονται ο τρόπος παρασκευής του εσωτερικού προτύπου και η προετοιμασία του δείγματος πριν την ανάλυση. Την ολοκλήρωση της χρωματογραφικής ανάλυσης ακολουθεί η επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

ASTM D 7042: Πυκνότητα και Κινηματικό ιξώδες

Η συσκευή Anton Paar Stabinger Viscometer 3000 (SVM) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της πυκνότητας και του ιξώδους των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ. Το ιξωδόμετρο μετρά το δυναμικό ιξώδες (η) και την πυκνότητα (ρ), σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D7042 και υπολογίζει αυτόματα το κινηματικό ιξώδες (ν), το οποίο ισούται με το γινόμενο των δύο μετρούμενων μεγεθών (η , ρ). Τα αποτελέσματα συμφωνεί με την πρότυπη μέθοδο ελέγχου EN ISO 3104. Απαιτούνται μόλις 2,5 mL δείγματος για την μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους. Κατάλληλα δείγματα είναι τα λιπαντικά, τα χρησιμοποιημένα λάδια, το πετρέλαιο, το φυτικό έλαιο και η βαζελίνη.

Αποτελεί ένα ιξωδόμετρο περιστροφής με κυλινδρική γεωμετρία. Βασίζεται σε μία τροποποιημένη αρχή Couette με έναν ταχέως περιστρεφόμενο εξωτερικό σωλήνα και έναν εσωτερικό κύλινδρο μέτρησης που περιστρέφεται πιο αργά. Η μέτρηση βασίζεται στη μέτρηση της ροπής στρέψης και της ταχύτητας.

Το πολύ μικρό κελί μέτρησης περιέχει έναν σωλήνα, που περιλαμβάνει το δείγμα και περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα. Ο ρότορας μέτρησης με τον ενσωματωμένο μαγνήτη επιπλέει στο δείγμα και εξαιτίας της χαμηλής του πυκνότητας κεντράρεται από την φυγόκεντρο δύναμη.

Ο μικρός όγκος δείγματος σε συνδυασμό με τον ενσωματωμένο θερμοηλεκτρικό θερμοστάτη (Peltier) επιτρέπει γρήγορες θερμοκρασιακές αλλαγές, μικρούς χρόνους ισορροπίας και μεγάλη ακρίβεια. Λίγο μετά την έναρξη της μέτρησης ο ρότορας επιτυγχάνει σταθερή ταχύτητα, η οποία καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ της επίδρασης του φρένου του πεδίου και των διατμητικών δυνάμεων που εμφανίζονται στο δείγμα.

Το δυναμικό ιξώδες υπολογίζεται από την ταχύτητα του ρότορα. Για τον υπολογισμό του κινητικού ιξώδους από το δυναμικό είναι απαραίτητη η γνώση της πυκνότητας. Για το λόγο αυτό, το όργανο υπολογίζει την πυκνότητα σε ένα δεύτερο κελί, βάσει της αρχής ταλάντωσης σωλήνα σχήματος U (U-tube). Οι μετρήσεις στα δύο κελιά πραγματοποιούνται ταυτόχρονα σε κάθε κύκλο μέτρησης.

Το δυναμικό ιξώδες μετράται σε μονάδες $\text{mPa}\cdot\text{s}$, ενώ το κινηματικό σε mm^2/s . Η μέτρηση για τα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ πραγματοποιείται στους $40\text{ }^\circ\text{C}$, σύμφωνα με το EN 14214. Η πυκνότητα εμφανίζεται σε μονάδες g/cm^3 και υπολογίζεται στους $15\text{ }^\circ\text{C}$, σύμφωνα με το EN 14214.



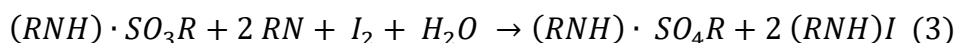
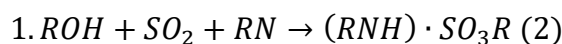
Εικόνα 67: SVM 3000, Anton Paar. ^[149]

EN ISO 12937: Υγρασία

Ο προσδιορισμός της υγρασίας των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ πραγματοποιήθηκε μέσω κουλομετρικής τιτλοδότησης Karl Fischer (KF). Αποτελεί μία από τις πιο ακριβείς μεθόδους, καθώς δύναται να ανιχνεύσει επίπεδα υγρασίας ακόμα και σε ίχνη.

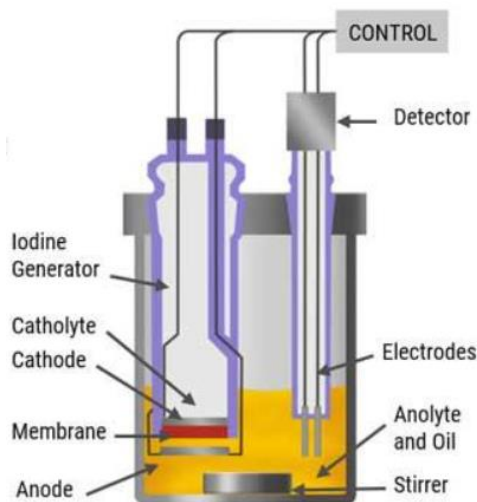
Η τιτλοδότηση είναι μία χημική ανάλυση, κατά την οποία προσδιορίζεται η περιεκτικότητα του δείγματος σε νερό, προσθέτοντας ένα αντιδραστήριο γνωστής συγκέντρωσης σε προσεκτικά μετρημένες ποσότητες μέχρι το τέλος της αντίδρασης. Ο όρος «κουλομετρική τιτλοδότηση» εκφράζει την ηλεκτροχημική παραγωγή του τιτλοδότη, ο οποίος στην παρούσα ανάλυση είναι το ιώδιο και παράγεται μέσω ανοδικής οξείδωσης: $2 I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$ (1)

Για την τιτλοδότηση KF έχει προταθεί το ακόλουθο σχήμα αντίδρασης:



Όπου ROH: η αλκοόλη που χρησιμοποιείται ως διαλύτης (μεθανόλη ή αιθανόλη).

Η επαφή του παραγόμενου ιωδίου με το νερό του δείγματος συνεπάγεται την κατανάλωση του νερού, σύμφωνα με το προαναφερόμενο σχήμα αντίδρασης, έως ότου συσσωρευτεί ένα μικρό πλεόνασμα ιωδίου, το οποίο ανιχνεύεται από τα ηλεκτρόδια και ορίζει το τέλος της τιτλοδότησης. Η συνολική ηλεκτρική ενέργεια (φορτίο) που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ποσότητας του νερού στο δείγμα, βάσει του νόμου του Faraday.



Εικόνα 68: Κουλομετρική τιτλοδότηση Karl Fischer. ^[150]

Η συσκευή στην οποία μετράται η υγρασία είναι το 831 KF Coulometer της Methohm. Στην οθόνη παρέχονται πληροφορίες σχετικά με τις παραμέτρους τιτλοδότησης και σαφή ένδειξη της προόδου της τιτλοδότησης με τη μορφή καμπύλης, στην οποία αναπαρίσταται η ποσότητα του νερού με την πάροδο του χρόνου.

ASTM D 7525: Οξειδωτική σταθερότητα

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας των εργαστηριακών δειγμάτων βιοντήζελ ονομάζεται Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT) ή PetroOXY, καθώς η ανάλυση πραγματοποιείται στην συσκευή PetroOXY της Petrotest.

Το ευρωπαϊκό πρότυπο προτείνει την μέθοδο Rancimat για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντήζελ. Ωστόσο, η μέθοδος PetroOXY αποτελεί μία ταχεία και ακριβή μέθοδο προσδιορισμού, ανιχνεύοντας όλα τα προϊόντα οξείδωσης (πτητικά και μη), σε αντίθεση με την Rancimat, η οποία αντιλαμβάνεται μόνο τα πολύ πτητικά.

Η αρχή της μεθόδου PetroOXY σχετίζεται με την κατανάλωση οξυγόνου από την υπό οξείδωση ουσία. Σύμφωνα με την πρότυπο EN 16091, εισάγονται 5 mL δείγματος στο δοχείο, το οποίο πληρώνεται με οξυγόνο έως τα 700 kPa, σε θερμοκρασία δωματίου. Το δοχείο αδειάζει και ξαναγεμίζει έως τα 700 kPa, για να μειωθεί η πιθανότητα ύπαρξης αέρα στο δοχείο οξείδωσης και να ξεκινήσει η θέρμανση του δείγματος στους 140 °C. Δεδομένου ότι ο όγκος του δείγματος παραμένει σταθερός, η αύξηση της θερμοκρασίας προσδίδει ενέργεια, με αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης. Η θερμοκρασία και η πίεση καταγράφονται συνεχώς. Μόλις παρατηρηθεί πτώση πίεσης 10% από την μέγιστη τιμή που είχε επιτευχθεί, η μέτρηση τελειώνει. Ο χρόνος που εμφανίζεται στην οθόνη σε min αντιπροσωπεύει τον χρόνο επαγωγής και κατ' επέκταση την οξειδωτική σταθερότητα του δείγματος.

Στα μειονεκτήματα της μεθόδου PetroOXY συγκαταλέγεται η απουσία θεσμοθετημένου ορίου για την οξειδωτική σταθερότητα. Επομένως, τα αποτελέσματα πρέπει να μετατρέπονται με κατάλληλες σχέσεις βαθμονόμησης σε χρόνους που θα έδινε η μέθοδος Rancimat, για να γίνει η σύγκριση με το κατώτατο όριο της ευρωπαϊκής προδιαγραφής, το οποίο ισούται με 8 hours.



Εικόνα 69: Συσκευή PetroOXY της Petrotest.^[151]