



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

**ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ
ΣΤΗ ΛΙΠΑΝΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ, ΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΙ ΤΟ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΟ ΦΟΡΤΙΟ
ΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Γεώργιος Σ. Ντόντος

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2013



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

**ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ
ΣΤΗ ΛΙΠΑΝΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ, ΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΙ ΤΟ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΟ ΦΟΡΤΙΟ
ΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Γεώργιος Σ. Ντόντος

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός του Ε.Μ.Π.

Συμβουλευτική Επιτροπή

Φ. Ζαννίκος, Καθ. Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)

Ε. Λόης, Καθ. Ε.Μ.Π.

Δ. Καρώνης, Επ. Καθ. Ε.Μ.Π.

Εξεταστική Επιτροπή

Α. Ανδρεόπουλος, Καθ. ΕΜΠ

Γ. Ανδρουτσόπουλος, Καθ. ΕΜΠ

Φ. Ζαννίκος, Καθ. Ε.Μ.Π.

Δ. Καρώνης Επ. Καθ. Ε.Μ.Π.

Δ. Κέκος, Καθ. ΕΜΠ

Ε. Κούκιος, Καθ. ΕΜΠ

Ε. Λόης, Καθ. Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2013

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέως»

(Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)

Αφιερώνεται στους γονείς μου

*"Λίγες οι νύχτες με φεγγάρι που μ' αρέσαν.
Τ' αλφαβητάρι των άστρων που συλλαβίζεις
όπως το φέρει ο κόπος της τελειωμένης μέρας
και βγάζεις άλλα νοήματα κι άλλες ελπίδες,
πιο καθαρά μπορείς να το διαβάσεις"*

Γ. Σεφέρης, Τελευταίος Σταθμός

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία τοποθετείται στα πλαίσια των ερευνητικών προσπαθειών για την ανάπτυξη ανανεώσιμων υποκατάστατων των πετρελαιοειδών και την βελτιστοποίηση των ποιοτικών τους χαρακτηριστικών. Επικεντρώνεται στη μελέτη του βιοντήζελ και των βιολιπαντικών διερευνώντας τις επιδράσεις σε καίριας σημασίας χαρακτηριστικά όπως η οξειδωτική σταθερότητα, η λιπαντική ικανότητα και η ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου.

Η διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. και η υλικοτεχνική υποδομή του εργαστηρίου αποτέλεσε τη βάση για την διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων. Επιπλέον, μέρος των μετρήσεων που αφορούν στα λιπαντικά διεξήχθησαν στο εργαστήριο ποιοτικού ελέγχου της εταιρίας λιπαντικών ELDON'S AEBE.

Από τη θέση αυτή θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλλαν στην πραγματοποίηση και ολοκλήρωση της διατριβής.

Πρώτα και κύρια, ευχαριστώ εκ βαθέων τον επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Φανούριο Ζαννίκο αφενός μεν για την ανάθεση της εργασίας αυτής και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, και αφετέρου δε για την ουσιαστική του καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης, τη συνεχή ενθάρρυνση, και τις πάντα εύστοχες επιστημονικές - και όχι μόνο - συμβουλές του που συνέβαλλαν καθοριστικά στην επιτυχή περάτωση του εγχειρήματος. Επιπλέον για τη δυνατότητα που μου δόθηκε να αναδείξω τα επιμέρους ερευνητικά αποτελέσματα της διατριβής μέσω ανακοινώσεων σε πλήθος διεθνών συνεδρίων.

Αντιστοίχως, ευχαριστώ ιδιαίτερος τα έτερα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής. Τον Διευθυντή του Εργαστηρίου, Καθηγητή κ. Ευριπίδη Λόη για την ουσιαστική υποστήριξη του καθ' όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής του διδακτορικού, καθώς και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Δημήτριο Καρώνη για το άγιο κλίμα συνεργασίας και για τις πάντα πολύτιμες υποδείξεις και συμβουλές του.

Επιπλέον δεν μπορώ να μην αναγνωρίσω την πολύτιμη και καθοριστική συνεισφορά του Δρ Γεώργιου Αναστόπουλου στην αναβάθμιση και ολοκλήρωση των εργασιών της διατριβής. Οι επιστημονικές του γνώσεις, οι συμβουλές του και οι εποικοδομητικές συζητήσεις υπήρξαν σε κάθε περίπτωση καταλυτικές.

Τους συναδέλφους και φίλους υποψήφιους διδάκτορες Αλέξανδρο Δεληγιάννη, Δέσποινα Χείλαρη, Αντώνη Αναστασάκο, Γιώργο Τζαμαλή, καθώς και την Υπατία Ζαννίκου και τα υπόλοιπα μέλη και συνεργάτες του εργαστηρίου για την αγαστή συνεργασία και για το

ιδιαίτερα ευχάριστο κλίμα συνύπαρξης που έχει αναπτυχθεί. Αντιστοίχως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ Πέτρο Σχοινά για τη βοήθειά του.

Όλους τους φοιτητές οι οποίοι στα πλαίσια της εκπόνησης της διπλωματικής τους εργασίας συνεισέφεραν, με τον τρόπο τους, στην ολοκλήρωση αυτής της διατριβής.

Επίσης εκφράζονται ευχαριστίες στις κάτωθι εταιρίες και ινστιτούτα για την προσφορά τους:

Την εταιρία λιπαντικών ELDON'S AEBE για τη διάθεση εμπορικών προϊόντων καθώς και διαφόρων υλών και προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν στο ερευνητικό κομμάτι των βιολιπαντικών. Τις εταιρίες παραγωγής βιοντήζελ ELIN ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ και ιδιαιτέρως την εταιρία ΠΑΥΛΟΣ ΠΕΤΤΑΣ ΑΒΕΕ για τη γενικότερη συνεργασία και διάθεση πρώτων υλών. Το σπορελαιουργίο ΚΑΦΑΝΤΑΡΗΣ-ΠΑΠΑΚΩΣΤΑΣ ΑΕΒΕ για την προσφορά μέρους των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της εργασίας. Το ινστιτούτο National Ag-Based Lubricants Center (University of Northern Iowa) και ειδικότερα τον διευθυντή του, Prof. L.A.T Honary για την αποστολή των εμπορικών βιολιπαντικών που χρησιμοποιήθηκαν ως δείγματα αναφοράς.

Κλείνοντας θέλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους κοντινούς μου ανθρώπους που με στήριξαν ενεργά και σεβόμενοι τις προτεραιότητές μου συνέβαλλαν στην ολοκλήρωση της διατριβής. Ευχαριστώ κατά πρώτον την οικογένειά μου για τη συνολική υποστήριξη που μου παρέχει και για όλα όσα μου έχει προσφέρει και συνεχίζει να προσφέρει με αγάπη. Ευχαριστώ επίσης του φίλους μου για την αμέριστη συμπαράστασή τους και τέλος, ευχαριστώ τη Σοφία που είναι πάντα εκεί, να μου συμπαραστέκεται και να με ενθαρρύνει ειλικρινά και ανιδιοτελώς.

Γεώργιος Σ. Ντόντος

Αθήνα, Απρίλιος 2013

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή επικεντρώνεται στη μελέτη του βιοντήζελ (μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων) και των βιολιπαντικών (τριμεθυλοπροπυλεστέρων των λιπαρών οξέων) που συνιστούν ανανεώσιμα υποκατάστατα του πετρελαίου ντήζελ και των συμβατικών λιπαντικών αντίστοιχα. Στόχος είναι η διερεύνηση βασικών ποιοτικών παραμέτρων όπως η λιπαντική ικανότητα, η σταθερότητα στην οξείδωση και η δυνατότητα ανάπτυξης μικροβιακού φορτίου, όπως προκύπτουν από τη χρήση των ανανεώσιμων υποκατάστατων. Επιχειρεί επομένως να συμβάλλει αφενός μεν στην ανάδειξη προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας με αυξημένο περιβαλλοντικό προσανατολισμό όπως τα βιολιπαντικά και αφετέρου δε στη βελτιστοποίηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών και στην εξέλιξη των προδιαγραφών για τη μεθοδολογική προσαρμογή των συστημάτων διασφάλισης ποιότητας στα νέα δεδομένα. Η από κοινού εξέταση των βιοκαυσίμων και βιολιπαντικών συντελεί σε μια ολοκληρωμένη διερεύνηση των επιδράσεων σε ποιοτικές παραμέτρους και κατ' επέκταση προωθεί μια κοινή πλατφόρμα για τη συνολική αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών ζητημάτων που προέρχονται από τον τομέα των μεταφορών.

Το πρώτο μέρος της διατριβής περιλαμβάνει μια σειρά πειραμάτων η οποία επικεντρώθηκε σε θέματα που άπτονται της συμπεριφοράς του βιοντήζελ στην οξείδωση και στη λιπαντική ικανότητα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν μείγματα συμβατικού ντήζελ αφενός μεν με εργαστηριακούς μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων από διαφορετικές πρώτες ύλες, και αφετέρου δε με εμπορικά βιοντήζελ. Η επίδραση του βιοντήζελ στην οξειδωτική σταθερότητα εκτιμήθηκε τόσο με την καθιερωμένη μέθοδο Rancimat όσο και με την προσφάτως προτυποποιημένη μέθοδο RSSOT (PetroOxy), και επιχειρήθηκε συγκριτική αξιολόγηση των δύο αυτών δοκιμών. Εξετάζοντας τα χαρακτηριστικά των οξειδωμένων καυσίμων αρχικά έγινε αντιληπτό ότι η οξειδωτική υποβάθμιση επιφέρει αλλαγή σε βασικές ιδιότητες όπως το ιξώδες, η πυκνότητα και ο αριθμός οξύτητας. Κατ' επέκταση, μελετήθηκε η επίδραση των προϊόντων της οξείδωσης του βιοντήζελ στη λιπαντική ικανότητα του τελικού μείγματος. Διεξήχθησαν προσδιορισμοί τόσο σε αμιγή βιοντήζελ όσο και σε μίγματα πετρελαίου με διάφορες συγκεντρώσεις σε βιοντήζελ με τα αποτελέσματα να φανερώνουν επιδείνωση των τριβολογικών χαρακτηριστικών στα οξειδωμένα καύσιμα. Ειδικότερα φάνηκε ότι η μείωση της λιπαντικής ικανότητας οφείλεται στην υποβάθμιση του βιοντήζελ με αποτέλεσμα να είναι εντονότερη σε υψηλές συγκεντρώσεις. Εν συνεχεία, διερευνήθηκε η συμβατότητα διαφόρων υλικών που χρησιμοποιούνται στα διάφορα εξαρτήματα του συστήματος διακίνησης και διανομής του καυσίμου ντήζελ. Συγκεκριμένα εξετάστηκε η επίδραση στην οξειδωτική σταθερότητα διαφόρων αντιπροσωπευτικών μετάλλων από την οποία φάνηκε ότι όλα εκτός από τον χάλυβα έχουν προ-οξειδωτική δράση ενώ η σχετική

δραστηριότητα εξαρτάται και από τον τύπο του βιοντήζελ. Η μελέτη των διαφόρων επιδράσεων στην οξειδωτική σταθερότητα και τη λιπαντική ικανότητα συνεισφέρει στην κατανόηση της συμπεριφοράς και των μηχανισμών δράσης του βιοντήζελ και μπορεί να συμβάλει στην εξέλιξη και αναπροσαρμογή των δοκιμαστικών μεθόδων και των προδιαγραφών. Περαιτέρω μέσα από τα αποτελέσματα προβάλλονται και κάποιες ειδικές περιπτώσεις μεθυλεστέρων που θα μπορούσαν υπό προϋποθέσεις να αξιοποιηθούν για τη βελτιστοποίηση συγκεκριμένων χαρακτηριστικών του βιοντήζελ.

Στο δεύτερο μέρος της διατριβής διερευνήθηκε το φλέγον ζήτημα της ανάπτυξης μικροοργανισμών στα συστήματα καυσίμου ντήζελ-βιοντήζελ. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ανασκόπηση της κατάστασης και καταγραφή των πραγματικών περιστατικών στην ελληνική εφοδιαστική αλυσίδα, που καταδεικνύουν όχι μόνο την ύπαρξη του προβλήματος αλλά και τις διαστάσεις που αυτό έχει λάβει. Εν συνεχεία διενεργήθηκε μια σειρά πειραμάτων εκτεταμένης χρονικής διάρκειας με σκοπό την κατανόηση των παραγόντων που επιδρούν στην ανάπτυξη μικροοργανισμών καθώς και των επιπτώσεων του μικροβιακού φορτίου στην ποιότητα του καυσίμου. Παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη του βιοντήζελ στο συμβατικό ντήζελ κίνησης δημιουργεί πιο ευνοϊκές συνθήκες για την ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε μίγματα πετρελαίου με διάφορες συγκεντρώσεις σε βιοντήζελ έδειξαν πρωτίστως ότι η μικροβιακή σταθερότητα του τελικού μείγματος εξαρτάται από το ποσοστό του βιοντήζελ, ενώ επηρεάζεται και από την προέλευση και τις ιδιότητες του. Ρόλο επίσης φαίνεται να διαδραματίζει και ο βαθμός αποθείωσης του καυσίμου βάσης, με το ντήζελ πολύ χαμηλής περιεκτικότητα σε θείο να παρουσιάζει μικρότερη αντίσταση. Τέλος το μικροβιακό φορτίο επιδρά στην οξειδωτική σταθερότητα των τελικών μειγμάτων ενώ παρατηρείται και αλληλεπίδραση με την οξύτητα του καυσίμου. Από το σύνολο των δεδομένων που έχει συλλεχθεί καθώς και των αποτελεσμάτων των εργαστηριακών μετρήσεων διαφαίνεται η ανάγκη να καταρτιστεί μια κοινή πλατφόρμα δράσης και αντιμετώπισης, προσαρμοσμένη στη φύση και τη χρήση των νέων καυσίμων ντήζελ με ταυτόχρονη αναθεώρηση των μεθόδων ποιοτικού ελέγχου και βελτιστοποίηση των διαδικασιών πρόληψης και ανίχνευσης του μικροβιακού φορτίου.

Το τρίτο μέρος περιλαμβάνει τη σύνθεση και αξιολόγηση των βιολιπαντικών από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Μελετήθηκε η δυνατότητα αξιοποίησης εγχώριων - και όχι μόνο - πρώτων υλών προς παραγωγή τριμεθυλοπροπυλεστέρων καθώς και η συνδυασμένη παραγωγή βιοντήζελ και βιολιπαντικών. Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι οι παραχθέντες ελαιοχημικοί εστέρες παρουσιάζουν φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και λιπαντικές ιδιότητες που επιτρέπουν την αξιοποίησή τους ως ανανεώσιμα υποκατάστατα των ορυκτελαίων για την παραγωγή τελικών λιπαντικών για ειδικές χρήσεις. Αναδεικνύονται επίσης κάποιες εγχώριες πρώτες ύλες (π.χ. πυρηνέλαιο, έλαιο λουναρίας) με πλεονεκτικά

χαρακτηριστικά ως προς την παραγωγή βιολιπαντικών. Επιπλέον επιχειρήθηκε η σύνθεση βιολιπαντικών με αναβαθμισμένα χαρακτηριστικά μέσω της χρήσης εναλλακτικών καταλυτικών συστημάτων. Επετεύχθη η παραγωγή ελαιοχημικών εστέρων με αξιοσημείωτη βελτίωση της θερμικής-οξειδωτικής σταθερότητας και ελαχιστοποίηση της οξύτητας ώστε ως λιπαντικά να μπορούν να ανταπεξέλθουν σε εφαρμογές με πιο αυξημένες απαιτήσεις. Σημαντική παράμετρος επίσης είναι πως με αυτή τη διαδικασία σύνθεσης δίνεται η δυνατότητα ακόμα και σε χαμηλής ποιότητας ύλες (π.χ. τηγανέλαια) να αξιοποιηθούν ως τροφοδοσία για την παραγωγή λιπαντικών. Τέλος σε μια προσπάθεια για την παραγωγή ενός τελικού έτοιμου προς χρήση βιολιπαντικού, παρασκευάστηκε με βάση τα παραπάνω ένα βιογράσο. Η εξέταση των χαρακτηριστικών του δείχνει ότι δύναται να είναι τεχνικά βιώσιμο με αρκετά ικανοποιητικό επίπεδο επιδόσεων και δυνητικά ικανού να συναγωνιστεί εμπορικά προϊόντα σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Σε γενικές γραμμές ενδεικτικά πεδία χρήσης των βιολιπαντικών θα μπορούσαν να είναι οι εφαρμογές μη ανακτώμενης λίπανσης και η λίπανση εξοπλισμού που χρησιμοποιείται σε περιοχές όπου αναζητείται αυξημένη βιοαποικοδομησιμότητα, όπως η γεωργία, η υλοτομία και οι παράκτιες και υδάτινες δραστηριότητες. Ειδικότερα στις αγροτικές εργασίες θα μπορούσαν να υποστηρίξουν τις πρακτικές της βιολογικής γεωργίας συμβάλλοντας ευνοϊκά στην ανάλυση του κύκλου ζωής. Τέλος η παραγωγή υψηλής προστιθέμενης αξίας βιολιπαντικών με αξιοποίηση των εγχώριων πρώτων υλών δύναται να συνεισφέρει στην καθετοποίηση της οικονομίας και στη στήριξη της αγροτικής παραγωγής, παρέχοντας αναπτυξιακές προοπτικές με γνώμονα την αειφορία.

Συνολικά η ανάπτυξη προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας με ταυτόχρονα αυξημένο περιβαλλοντικό προφίλ καθώς και η διερεύνηση των επιδράσεων της υποκατάστασης των συμβατικών πετρελαιοειδών σε θέματα «κλειδιά» όπως η οξειδωτική σταθερότητα, η λιπαντική ικανότητα και η δυνατότητα ανάπτυξης μικροβιακού φορτίου προάγουν την ποιοτική βελτιστοποίηση και συνεπαγόμενα την καθολική αποδοχή των εναλλακτικών προϊόντων.

ABSTRACT

The present thesis concerns with the study of biodiesel (fatty acid methyl esters) and biolubricants (fatty acid trimethylolpropane esters) which constitute renewable alternatives of conventional diesel fuel and mineral oils respectively. The aim is to investigate the effects of the above biobased products on fundamental quality parameters such as lubricity, oxidation characteristics and microbial stability.

The first part of the study copes with the behavior of biodiesel regarding oxidation and lubricating properties. Oxidation stability was evaluated by employing both the Rancimat and the recently standardized RSSOT unit, while a comparative assessment of these two methods was carried out. It was found that the oxidative deterioration of biodiesel fuel impacts key properties such as viscosity, density and acid value. Moreover it negatively affects the lubricating characteristics of the diesel-biodiesel blend, and the influence is more profound at high concentrations. Compatibility issues of biodiesel with commonly utilized metals in the fuel supply chain were also examined. Of the metals tested, all - except of steel - act as pro-oxidants, whereas the relative activity is also dependant on the type of biodiesel.

The second part focuses on the microbiological growth study of diesel-biodiesel blends. The introduction of biodiesel to the diesel fuel supply chain affects the microbial stability of the blend and favors microbiological proliferation. Experimental data show that higher level of microbial contamination is detected on samples with increased biodiesel concentration. Microbial stability is also affected by the type/properties of biodiesel as well as its source material. Furthermore, the minimization of the sulfur content in petroleum diesel seems to allow enhanced microbial activity. Finally microbial growth can affect the oxidation stability and the acidity of biodiesel fuels.

The synthesis and assessment of biobased lubricants is examined in the third part of this thesis. Several renewable materials - mainly of domestic origin - were employed as feedstock for the production of fatty acid trimethylolpropane esters. The corresponding results indicate that the synthesized oleochemical esters could be utilized as renewable substitutes of conventional mineral oils in order to formulate lubricants for special and environmentally sensitive applications. Furthermore, biolubricants with significantly improved thermal and oxidative characteristics were synthesized by employing an alternative alkaline catalyst. In general, the production of high added value commodities, such as biolubricants, through the exploitation of local raw material can contribute to the vertical organization of the economy, providing the prospects of rural and industrial development within the framework of sustainability.

Στοιχεία Πρωτοτυπίας

Οι παράγοντες πρωτοτυπίας της διατριβής συνοψίζονται στα εξής:

- Πραγματοποιήθηκε η διερεύνηση της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντήζελ, και των μειγμάτων αυτού, χρησιμοποιώντας την πρόσφατη μέθοδο RSSOT (PetroOxy). Επιχειρήθηκε επίσης συγκριτική αξιολόγηση με την καθιερωμένη μέθοδο προσδιορισμού Rancimat. Στοιχείο καινοτομίας επίσης συνιστά και η χρήση της συσκευής PetroOxy για την αξιολόγηση της οξειδωτικής συμπεριφοράς των βιολιπαντικών.
- Διερευνήθηκε η επίδραση των προϊόντων της οξείδωσης του βιοντήζελ, και των μειγμάτων του με συμβατικό ντήζελ, στα τριβολογικά χαρακτηριστικά του καυσίμου με τα αποτελέσματα να δείχνουν επιδείνωση της λιπαντικής ικανότητας που οφείλεται στην υποβάθμιση του βιοντήζελ. Ταυτόχρονα εξετάστηκε και η μεταβολή άλλων ποιοτικών παραμέτρων.
- Χρησιμοποιήθηκε η συσκευή προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας Rancimat ώστε να κατανοηθεί η προ-οξειδωτική δράση διαφόρων μετάλλων. Μελετήθηκε κατά αυτόν τον τρόπο η αλληλεπίδραση και συμβατότητα του βιοντήζελ με αντιπροσωπευτικά μεταλλικά υλικά που χρησιμοποιούνται στα συστήματα διανομής και διακίνησης του καυσίμου.
- Διεξήχθη για πρώτη φορά μελέτη του κρίσιμου ζητήματος της ανάπτυξης μικροβιακού φορτίου στην εφοδιαστική αλυσίδα του ντήζελ-βιοντήζελ τόσο μέσω των πραγματικών περιστατικών όσο και με διενέργεια εργαστηριακών πειραματικών μετρήσεων. Τα αποτελέσματα κατέδειξαν την επιδεκτικότητα του βιοντήζελ και την ανάγκη προσαρμογής των διαδικασιών πρόληψης και ελέγχου στα νέα δεδομένα. Το θέμα είναι εξαιρετικά επίκαιρο και απασχολεί σε ολοένα και πιο έντονο βαθμό όλους σχεδόν τους εμπλεκόμενους φορείς της εφοδιαστικής αλυσίδας.
- Η διατριβή εστίασε στο ερευνητικό πεδίο των βιολιπαντικών, εμβαθύνοντας ουσιαστικά για πρώτη φορά στη δυνατότητα αξιοποίησης πρώτων υλών της εγχώριας αγοράς, γεγονός που έχει τη δυναμική να συμβάλλει στην αειφόρο ανάπτυξη και να καθετοποιήσει την οικονομία, μέσω της μερικής απεξάρτησης από εισαγόμενες πρώτες ύλες. Περαιτέρω, χρησιμοποιώντας ένα εναλλακτικό καταλυτικό σύστημα επετεύχθη η παραγωγή βιολιπαντικών με αναβαθμισμένα χαρακτηριστικά ιδιαίτερα όσον αφορά στη θερμική-οξειδωτική σταθερότητα.

Προτάσεις περαιτέρω έρευνας

Με βάση τα συμπεράσματα και την εμπειρία που αποκτήθηκε κατά την εκπόνηση της παρούσας διατριβής, προτείνονται οι ακόλουθες ερευνητικές δράσεις:

- Διερεύνηση της οξείδωσης του βιοντήζελ στη συσκευή PetroOxy με ταυτόχρονη παρακολούθηση ενός συνόλου ποιοτικών παραμέτρων ώστε να εξαχθεί κάποιο αξιόπιστο κατώτατο όριο οξειδωτικής σταθερότητας που να αφορά στη μέθοδο αυτή.
- Μελέτη της επίδρασης του τρόπου παραγωγής και της σύστασης των συμβατικών καύσιμων στην οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων ντήζελ-βιοντήζελ.
- Συγκριτική αξιολόγηση των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων (FAME) και των αιθυλεστέρων των λιπαρών οξέων (FAEE) αναφορικά με την επίδραση στην οξειδωτική σταθερότητα, το μικροβιακό φορτίο και τη λιπαντική ικανότητα.
- Βελτιστοποίηση παραγωγής και εξέταση των βιοκαυσίμων 2ης γενιάς ως προς τα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά και κυρίως των παραμέτρων που εξετάστηκαν στην παρούσα διατριβή.
- Διερεύνηση των μεθόδων πρόληψης και αντιμετώπισης της μικροβιακής επιμόλυνσης. Εξέταση της αντι-μικροβιακής δράσης φυσικών ουσιών και ενώσεων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως αντιοξειδωτικοί παράγοντες.
- Μελέτη της ανάπτυξης μικροοργανισμών σε ναυτιλιακά καύσιμα υπό το πρίσμα της ενδεχόμενης προσθήκης βιοντήζελ.
- Περαιτέρω αξιολόγηση εγχώριων πρώτων υλών που μπορούν να αξιοποιηθούν στην παραγωγή βιολιπαντικών με ταυτόχρονη εφαρμογή διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης ώστε να αριστοποιηθούν τα χαρακτηριστικά τους. Ιδιαίτερη έμφαση αξίζει να δοθεί στην αξιοποίηση της λουναρίας ως μια υποσχόμενης βιομηχανικής καλλιέργειας. Παράλληλα δύναται να εξεταστούν μείγματα συμβατικών ορυκτελαίων - βιολιπαντικών και γενικά να παρασκευαστούν ολοκληρωμένα τελικά προϊόντα που να δοκιμαστούν πιλοτικά σε κατάλληλες εφαρμογές.

Διακρίσεις

Best Poster Award

για την εργασία: "Microbiological Contamination in the Greek Biodiesel Fuel Supply Chain"
International Conference on Biofuels for Sustainable Development of Southern Europe, 2012

Δημοσιεύσεις

Κατά την εκπόνηση της διατριβής δημοσιεύτηκαν οι εξής εργασίες σε επιστημονικά περιοδικά και διεθνή συνέδρια:

Επιστημονικά Περιοδικά

G.S. Dodos, G. Anastopoulos and F.Zannikos, "Tribological Evaluation of Biobased Lubricant Basestocks from Cottonseed and Soybean Oil", *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 2010 3 (2) 378-385

G.S. Dodos, T. Konstantakos, S. Longinos, and F.Zannikos, "Effects of Microbiological Contamination in the Quality of Biodiesel Fuels" *Special Issue on Clean Energy and Sustainability, Global NEST Journal* Vol 14, No 2, pp 175-182, 2012

G.S. Dodos and F. Zannikos, "Microbiological Growth Study of Biodiesel Fuel," *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 6(2): 2013, doi:10.4271/2013-01-1148

G.S. Dodos and F. Zannikos, "Biobased Lubricant Basestocks from Pomace Oil", *Prep. Pap.-Am. Chem. Soc. (ACS), Div. Fuel Chem.* 2011, 56 (2), 106

G. Anastopoulos , G. S. Dodos , S. Kalligeros and F. Zannikos (2013): Biodiesel Production by Ethanolysis of Various Vegetable Oils Using Calcium Ethoxide as a Solid Base Catalyst, *International Journal of Green Energy*, 10:5, 468-481

G. Anastopoulos , G.S. Dodos , S. Kalligeros and F. Zannikos (2013): Methanolysis of sunflower oil and used frying oil using LiNO₃/CaO as a solid base catalyst, *International Journal of Ambient Energy*, DOI:10.1080/01430750.2012.740420

G. Anastopoulos, G. S. Dodos, S. Kalligeros and F. Zannikos " CaO Loaded with Sr(NO₃)₂ as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production from Cotton Seed Oil and Waste frying Oil", *Biomass Conversion and Biorefinery* 2013 doi:10.1007/s13399-012-0070-2

G. Anastopoulos, G.S. Dodos, A. Deligiannis, Y. Zannikou, D. Karonis and F.Zannikos, "Cotton seed oil and waste frying oil methyl esters preparation using calcium oxide loaded with LiNO₃ as a heterogeneous catalyst" *Submitted to Waste and Biomass Valorization*

Δημοσιεύσεις στη SAE (Society of Automotive Engineers)

G.S.Dodos, F. Zannikos and S. Stournas, "Effect of Metals on the Oxidation Stability and Lubricity of Biodiesel Fuel", SAE Technical Paper 2009-01-1829

G.S.Dodos, G.Anastopoulos, F.Zannikos and E.Loiz, "Preparation and Performance of a Biobased Lubricating Grease", SAE Technical Paper 2011-01-2133

G.S. Dodos, G. Anastopoulos and Fanourios Zannikos, "Production of Biobased Lubricant Basestocks with Improved Performance", SAE Technical Paper 2012-01-1620

A. Deligiannis, A.Anastasakos, G. Anastopoulos, G.S. Dodos and F. Zannikos, Effectiveness of Various Phenolic Compounds (Commercial and Non-Commercial) on Biodiesel Oxidation Stability, SAE Technical Paper 2013-01-1128.

G.S. Dodos, A.Deligiannis, D.Karonis and F. Zannikos," Impact of Oxidation on Lubricating Properties of Biodiesel Blends" SAE 13FFL-0238 (*Provisionally accepted*)

Ανακοινώσεις σε Διεθνή Συνέδρια

G.S. Dodos and F.Zannikos "Microbiological Contamination in the Greek Biodiesel Fuel Supply Chain" International Conference on Biofuels for Sustainable Development of Southern Europe, Thessaloniki 2012

A. Anastasakos, A.Deligiannis, G.S.Dodos, D. Karonis, F. Zannikos, Effectiveness of Various Phenolic Compounds on Biodiesel Oxidation Stability Proceedings of the 9th International Colloquium TAE 2013 651-657

G.S. Dodos and F.Zannikos, "Comparative assessment of the antiwear properties of lubricating greases measured in the Four-Ball and HFRR test units" TAE, 18th International Colloquium Tribology, Stuttgart/Ostfildern 2012

G.S.Dodos, T. Konstantakos, S. Longinos, and F.Zannikos, "Effects of Microbiological Contamination in the Quality of Biodiesel Fuels" 12th International Conference on Environmental Science and Technology, 2011

G.Anstopoulos, G.Dodos, A.Deligiannis, D. Chilari, D. Karonis and F.Zannikos, "Lewis Acid-Catalyzed Transesterification of Waste Frying Oil", 12th International Conference on Environmental Science and Technology, 2011

- G.S.Dodos, F.Zannikos and E.Loïs, “Utilization of sesame oil for the production of bio-based fuels and lubricants”, Third International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2011) & SECOTOX Conference, 2011
- G. Anastopoulos, G. Dodos, A. Deligiannis, Y. Zannikou, D. Karonis, F.Zannikos and E. Lois “Cotton seed oil and waste frying oil methyl esters preparation using calcium oxide loaded with LiNO₃ as a heterogeneous catalyst” Third International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2011) & SECOTOX Conference, 2011
- G. Anastopoulos, G. Dodos, A. Deligiannis, D. Karonis, F.Zannikos and E. Lois, “Evaluation of FAEE (Fatty Acid Ethyl Esters) as Biodiesel and as Blend Components in Ultra Low-Sulfur Diesel Fuel”, 8th Colloquium Fuels: Conventional and Future Energy for Automobiles, 2011
- G.S. Dodos, F. Zannikos and E. Lois, “Tribological Properties of Oxidized FAMES and Biodiesel Blends - Influence of antioxidant additives”, TAE, 17th International Colloquium Tribology, Stuttgart/Ostfildern 2010
- G.S. Dodos and F. Zannikos, “The Implementation of the REACH Regulation on the Fuel Supply Chain”, 11th International Conference on Environmental Science and Technology, 2009

Ανακοινώσεις σε Εθνικά Συνέδρια

- Γ.Σ. Ντόντος, Γ. Αναστόπουλος, Φ. Ζαννίκος, «Σύνθεση και αξιολόγηση βιολιπαντικών από ανανεώσιμες πρώτες ύλες», 8ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη 2011
- Γ.Σ.Ντόντος, Β. Περδίου, Φ. Ζαννίκος, «Επίδραση του βιοντήζελ στην ανάπτυξη μικροβιολογικού φορτίου στην εφοδιαστική αλυσίδα πετρελαίου ντήζελ» 7ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα 2009
- Γ.Σ. Ντόντος, Γ. Αναστόπουλος, Φ. Ζαννίκος, Ε. Λόης, «Τα βιολιπαντικά ως εναλλακτική προοπτική των ανανεώσιμων πρώτων υλών - διεθνείς εξελίξεις και διεύθυνση στον ελλαδικό χώρο», 2ο Πανελλήνιο Συνέδριο Εναλλακτικών Καυσίμων, Λίμνη Πλαστήρα 2007

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	i
Κατάλογος Πινάκων.....	xv
Κατάλογος Σχημάτων.....	xvi
Αρκτικόλεξα και Συντομογραφίες	xx
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	
Εισαγωγή.....	1
1.1 Βιοκαύσιμα και Βιολιπαντικά	1
1.2 Στόχοι της διατριβής.....	2
1.3 Διάρθρωση της διατριβής.....	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	
Διερεύνηση Οξειδωτικής Συμπεριφοράς και Λιπαντικής Ικανότητας του Βιοντήζελ.....	5
2.1 Εισαγωγή.....	5
2.1.1 Οξειδωτική σταθερότητα.....	8
2.1.1.1 Επιπτώσεις της οξείδωσης του βιοντήζελ	12
2.1.1.2 Επίδραση των μετάλλων - συμβατότητα υλικών	14
2.1.1.3 Δράση αντιοξειδωτικών	15
2.1.1.4 Μέθοδοι προσδιορισμού οξειδωτικής σταθερότητας.....	18
2.1.2 Λιπαντική ικανότητα.....	19
2.2 Επίδραση της ποιότητας των μεθυλεστέρων στην οξειδωτική σταθερότητα και τη λιπαντική ικανότητα των μειγμάτων βιοντήζελ-πετρελαϊκού ντήζελ	23
2.2.1 Παραγωγή και αξιολόγηση μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων	23
2.2.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των παραχθέντων FAME.....	25
2.2.3 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μειγμάτων B7.....	27
2.2.4 Οξειδωτική σταθερότητα.....	28
2.2.4.1 Οξειδωτική σταθερότητα των FAME.....	28
2.2.4.2 Οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων B7.....	30
2.2.5 Συγκριτική αξιολόγηση των μεθόδων Rancimat και RSSOT	33
2.2.6 Λιπαντική Ικανότητα των B7 μειγμάτων	36
2.3 Μελέτη οξειδωμένων βιοντήζελ - Επιπτώσεις στη λιπαντική ικανότητα των μειγμάτων μεθυλεστέρων - πετρελαϊκού ντήζελ.....	38
2.3.1 Λιπαντική ικανότητα οξειδωμένων μειγμάτων B7	38
2.3.2 Μεταβολή του αριθμού οξύτητας.....	41
2.4 Φυσικοχημικές και τριβολογικές ιδιότητες οξειδωμένων καθαρών βιοντήζελ και μειγμάτων τους με ντήζελ	46
2.4.1 Διαδικασία οξείδωσης των δειγμάτων	47
2.4.2 Μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας.....	49
2.4.3 Μεταβολή φυσικοχημικών χαρακτηριστικών	51

2.4.4	Μελέτη λιπαντικής ικανότητας - τριβολογικών χαρακτηριστικών	55
2.5	Επίδραση μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ.....	65
2.5.1	Προετοιμασία των μετάλλων	68
2.5.1.1	Επεξεργασία	68
2.5.1.2	Καθαρισμός.....	68
2.5.2	Επίδραση μετάλλων σε εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ.....	69
2.5.2.1	Μεθυλεστέρες Ηλιελαίου	69
2.5.2.2	Μεθυλεστέρες Καστορελαίου	70
2.5.2.3	Μεθυλεστέρες Κραμβελαίου Υψηλού Ερουκικού Οξέος	72
2.5.2.4	Μεθυλεστέρες Σησαμέλαιου	73
2.5.2.5	Μεθυλεστέρες Σογιέλαιου.....	74
2.5.2.6	Μεθυλεστέρες Πυρηνελαίου	75
2.5.2.7	Μεθυλεστέρες Φοινικέλαιου	76
2.5.3	Συμπεριφορά των μετάλλων σε εμπορικά δείγματα βιοντήζελ.....	79
2.5.3.1	Επιπτώσεις στην οξειδωτική σταθερότητα.....	79
2.5.3.2	Επίδραση στη λιπαντική ικανότητα.	82

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

	Επίδραση του Βιοντήζελ στην Ανάπτυξη Μικροβιολογικού Φορτίου στην Εφοδιαστική Αλυσίδα Πετρελαίου Ντήζελ.....	89
3.1	Εισαγωγή	89
3.1.1	Προϋποθέσεις ανάπτυξης μικροοργανισμών σε συστήματα καυσίμων	89
3.1.2	Επιπτώσεις μικροβιακής ανάπτυξης.....	92
3.1.3	Βιοντήζελ και ανάπτυξη μικροοργανισμών	94
3.1.4	Αντιμετώπιση μικροβιακής δραστηριότητας	97
3.1.5	Βιοκτόνα.....	98
3.1.6	Μέθοδοι ανίχνευσης του μικροβιακού φορτίου	100
3.1.6.1	Μέθοδος επώασης και καταμέτρησης CFU	102
3.1.6.2	Προσδιορισμός της τρι-φωσφορικής αδενοσίνης (ATP).....	103
3.2	Καταγραφή περιστατικών ανάπτυξης μικρο-οργανισμών στην ελληνική εφοδιαστική αλυσίδα ντήζελ	105
3.2.1	Εντοπισμός του προβλήματος στην εφοδιαστική αλυσίδα	106
3.2.2	Η περίπτωση του επιμολυσμένου καυσίμου στα αστικά λεωφορεία	106
3.3	Εξέταση της επίδρασης του βιοντήζελ στο μικροβιακό φορτίο	111
3.3.1	Έλεγχος μικροβιακής δραστηριότητας.....	113
3.3.1.1	Αποτελέσματα ανάπτυξης μικροβιακού φορτίου	113
3.3.1.2	Οπτική αξιολόγηση	115
3.4	Μελέτη μικροβιακής δραστηριότητας σε μείγματα ντήζελ-βιοντήζελ	117
3.4.1	Προετοιμασία δειγμάτων.....	118
3.4.2	Εξέλιξη μικροβιακού φορτίου	120

3.4.3	Μεταβολή της οξειδωτικής σταθερότητας.....	125
3.4.4	Μεταβολή ποιοτικών παραμέτρων.....	130
3.5	Μικροβιακή ανάπτυξη σε μείγματα ντήζελ-βιοντήζελ με εργαστηριακούς μεθυλεστέρες.....	133
3.5.1	Παραγωγή μεθυλεστέρων.....	133
3.5.2	Προετοιμασία των προς εξέταση δειγμάτων.....	136
3.5.3	Αποθήκευση / Εξέταση των δειγμάτων.....	138
3.5.4	Εξέλιξη μικροβιακού φορτίου.....	138
3.5.4.1	Επιμολυσμένα δείγματα (απουσία αντιοξειδωτικού).....	138
3.5.4.2	Επιμολυσμένα δείγματα (παρουσία TBHQ).....	145
3.5.4.3	Τυφλά δείγματα - φάση νερού.....	146
3.5.5	Παρακολούθηση ποιοτικών παραμέτρων.....	149
3.5.5.1	Περιεκτικότητα σε θείο (S).....	149
3.5.5.2	Οξύτητα.....	153

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

	Σύνθεση και Αξιολόγηση Βιολιπαντικών από Ανανεώσιμες Πρώτες Ύλες.....	159
4.1	Εισαγωγή.....	159
4.1.1	Φυτικά έλαια.....	160
4.1.2	Πρόσθετα.....	162
4.1.3	Γενετικά τροποποιημένα φυτικά έλαια.....	163
4.1.4	Χημική μετατροπή των λιπιδίων.....	163
4.1.4.1	Ελαιοχημικοί εστέρες.....	165
4.1.5	Εφαρμογές - Αγορά βιολιπαντικών.....	167
4.1.6	Οικολογική σήμανση λιπαντικών.....	168
4.2	Παραγωγή ελαιοχημικών εστέρων τριμεθυλοπροπανόλης.....	170
4.2.1	Μέθοδος παραγωγής.....	171
4.2.2	Σύνθεση με χρήση μεθοξειδίου του νατρίου ως καταλύτη.....	175
4.2.3	Αξιολόγηση των ποιοτικών παραμέτρων.....	181
4.2.3.1	Εξέταση φυσικοχημικών χαρακτηριστικών.....	181
4.2.3.2	Οξειδωτική σταθερότητα.....	183
4.2.3.3	Αντιοξειδωτική δράση φαινολικών ενώσεων.....	184
4.2.3.4	Λιπαντική ικανότητα.....	188
4.3	Σύνθεση βιολιπαντικών με αναβαθμισμένα χαρακτηριστικά.....	196
4.3.1	Αξιολόγηση των ποιοτικών παραμέτρων.....	200
4.3.1.1	Εξέταση φυσικοχημικών χαρακτηριστικών.....	200
4.3.1.2	Οξειδωτική σταθερότητα.....	202
4.3.1.3	Λιπαντική ικανότητα.....	206
4.4	Εργαστηριακή παραγωγή ενός βιολιπαντικού γράσσου.....	210
4.4.1	Μέσο διασποράς.....	210

4.4.2	Πυκνωτικό μέσο (Παχυντής).....	210
4.4.3	Σύνθεση του γράσσου	211
4.4.4	Αποτίμηση των χαρακτηριστικών των γράσσων	212
4.4.4.1	Συνεκτικότητα	213
4.4.4.2	Σημείο στάξης	214
4.4.4.3	Σταθερότητα στη διάτμηση	215
4.4.4.4	Διάβρωση χαλκού.....	215
4.4.4.5	Οξειδωτική σταθερότητα (RSSOT).....	216
4.4.4.6	Τριβολογικά χαρακτηριστικά	218
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5		
	Συμπεράσματα.....	221
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	229
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....	239

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1. Τυπικά μεταλλικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε διάφορα συστήματα ενός πετρελαιοκινητήρα [Haseeb et al. 2011].....	13
Πίνακας 2.2. Μετρήσεις του αριθμού οξύτητας στα αρχικά και οξειδωμένα μείγματα B7- ULSD -H/C	41
Πίνακας 2.3. Ποιοτικά χαρακτηριστικά του FAME1 και των μειγμάτων του πριν και μετά την οξείδωση	52
Πίνακας 2.4. Ποιοτικά χαρακτηριστικά του FAME2 και των μειγμάτων του πριν και μετά την οξείδωση	52
Πίνακας 2.5. Τριβολογικά χαρακτηριστικά του FAME1 και των μειγμάτων του πριν και μετά την οξείδωση	57
Πίνακας 2.6. Τριβολογικά χαρακτηριστικά του FAME2 και των μειγμάτων του πριν και μετά την οξείδωση	57
Πίνακας 2.7. Επιφάνεια και μάζα του κάθε μετάλλου	69
Πίνακας 2.8. Τριβολογικές και ιξωδομετρικές ιδιότητες των μειγμάτων FAME-3 /ULSD-2	84
Πίνακας 2.9. Τριβολογικές και ιξωδομετρικές ιδιότητες των μειγμάτων FAME-4 /ULSD-2	84
Πίνακας 3.1. Συνέπειες ανάπτυξης μικροοργανισμών στα καύσιμα	93
Πίνακας 3.2. Ενώσεις που έχουν βιοκτόνο δράση στα συστήματα καυσίμων	98
Πίνακας 3.3. Μετρήσεις μικροβιακού φορτίου (ATP), θείου και αζώτου	110
Πίνακας 3.4. Μικροβιακό φορτίο (βακτήρια) δειγμάτων B0-B100 μετά από 2 και 4 εβδομάδες αντίστοιχα.	113
Πίνακας 3.5. Αρχικές μετρήσεις ιδιοτήτων των μειγμάτων FAME5/ ULSD-3	118
Πίνακας 3.6. Αρχικές μετρήσεις ιδιοτήτων των μειγμάτων FAME5/ LSD.....	118
Πίνακας 3.7. Ανάπτυξη μικροοργανισμών στα μείγματα FAME/ ULSD - μετρήσεις με τη μέθοδο CFU.....	121
Πίνακας 3.8. Ανάπτυξη μικροοργανισμών στα μείγματα FAME/ LSD - μετρήσεις με τη μέθοδο CFU ..	122
Πίνακας 3.9. Τελικές μετρήσεις ιδιοτήτων των μειγμάτων FAME5/ ULSD-3	131
Πίνακας 3.10. Τελικές μετρήσεις ιδιοτήτων των μειγμάτων FAME5/ LSD	131
Πίνακας 3.11. Ανάπτυξη μικροοργανισμών στη φάση καυσίμου των επιμολυσμένων μείγματα (χωρίς προσθετο) - μετρήσεις με τη μέθοδο CFU	141
Πίνακας 3.12. Μέτρηση μικροβιακού φορτίου στη φάση νερού των επιμολυσμένων μειγμάτων (χωρίς προσθετο) μετά από 12 εβδομάδες (6 εβδομάδες για CastorME)	144
Πίνακας 3.13. Μικροβιακό φορτίο στη φάση καυσίμου των επιμολυσμένων μειγμάτων (με TBHQ) μετά από 6 εβδομάδες - Αντιπαράθεση με αντίστοιχα χωρίς TBHQ	146
Πίνακας 3.14. Ανάπτυξη μικροοργανισμών στη φάση νερού των τυφλών μείγματα (χωρίς προσθετο) - μετρήσεις με τη μέθοδο CFU	147
Πίνακας 3.15. Προσδιορισμοί αριθμού οξύτητας σε φάση καυσίμου επιμολυσμένων και τυφλών μειγμάτων μετά από 12 εβδομάδες (6 για τα δείγματα με TBHQ)	154
Πίνακας 4.1. Διαφοροποίηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων ανάλογα με τη δομή	164
Πίνακας 4.2. Χαρακτηριστικά της τριμεθυλοπροπανόλης	171
Πίνακας 4.3. Παράμετροι αντίδρασης παραγωγής τριμεθυλοπροπυλεστέρων των φυτικών ελαίων με CH ₃ ONa ως καταλύτη.	175
Πίνακας 4.4. Τιμές του δείκτη διάθλασης των τριμεθυλοπροπυλεστέρων στους 20 ^o C	177
Πίνακας 4.5. Συγκεντρωτικός πίνακας με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των παραχθέντων TMP εστέρων (με μεθοξείδιο του νατρίου).....	182
Πίνακας 4.6. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του CO/OLTMPE.....	186
Πίνακας 4.7. Τριβολογικά χαρακτηριστικά των TMP εστέρων	191
Πίνακας 4.8. Βαθμός μετατροπής της αντίδρασης παραγωγής τριμεθυλοπροπυλεστέρων των φυτικών ελαίων με καταλύτη CTA (2% κ.β., 8h)	197
Πίνακας 4.9. Τιμές του δείκτη διάθλασης των τριμεθυλοπροπυλεστέρων (CTA) στους 20 ^o C	198
Πίνακας 4.10. Συγκεντρωτικός πίνακας με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των παραχθέντων TMP εστέρων με καταλύτη CTA.....	201
Πίνακας 4.11. Τριβολογικά χαρακτηριστικά των TMP εστέρων (CTA)	209
Πίνακας 4.12. Ιδιότητες των παραχθέντων βιολιπαντικών γράσων βάσεως ασβεστίου	213

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2.1. Γενικός τύπος της αντίδρασης παραγωγής βιοντήζελ (FAME)	6
Σχήμα 2.2. Τα στάδια της οξείδωσης του βιοντήζελ	9
Σχήμα 2.3. Τα στάδια της οξείδωσης και τα προϊόντα αποδόμησης του λινελαϊκού μεθυλεστέρα	10
Σχήμα 2.4. Αλδολική συμπύκνωση προς σχηματισμό αδιάλυτων ολιγομερών στο βιοντήζελ	11
Σχήμα 2.5. Σχηματισμός ολιγομερών μέσω του μηχανισμού πολυμερισμού βινυλίου.	11
Σχήμα 2.6. Η αντίδραση Diels-Alder	12
Σχήμα 2.7. Αντίδραση διάβρωσης μετάλλου από νερό	14
Σχήμα 2.8. Υποτιθέμενος μηχανισμός διάβρωσης χαλκού παρουσία οργανικών οξέων	14
Σχήμα 2.9. Προ-οξειδωτική δράση μετάλλων.	15
Σχήμα 2.10. Συνήθη φαινορικά αντιοξειδωτικά που προστίθενται στο βιοντήζελ.....	16
Σχήμα 2.11. Μηχανισμός δράσης των αντιοξειδωτικών προσθέτων φαινολικού τύπου	17
Σχήμα 2.12. Αντλία καυσίμου ντήζελ και πιθανά σημεία εμφάνισης φθοράς.	20
Σχήμα 2.13. Φωτογραφίες φθοράς σε μεγέθυνση 120x από δοκιμές με καύσιμα Ντήζελ με (α) άριστη, (β) αποδεκτή και (γ) ανεπαρκή λιπαντική ικανότητα	22
Σχήμα 2.14. Κινηματικό Ιξώδες στους 40 οC των παραχθέντων FAME	26
Σχήμα 2.15. Ιδιότητες ψυχρής ροής των παραχθέντων FAME	26
Σχήμα 2.16. Κινηματικό Ιξώδες στους 40 οC των μειγμάτων B7 με τα ULSD-H/C και ULSD-S/R	28
Σχήμα 2.17. Οξειδωτική σταθερότητα των παραχθέντων FAME με τη μέθοδο Rancimat (τα CAME και LUNME αντιστοιχούν στο δευτερεύον κάθετο άξονα)	29
Σχήμα 2.18. Οξειδωτική σταθερότητα των παραχθέντων FAME με τη μέθοδο RSSOT.....	30
Σχήμα 2.19. Οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων B7 με τη μέθοδο Rancimat.....	31
Σχήμα 2.20. Οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων B7 με τη μέθοδο RSSOT.....	32
Σχήμα 2.21. Διάγραμμα διασποράς για τα δεδομένα που αφορούν στις μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας των μεθυλεστέρων και τους μειγμάτων τους με τις μεθόδους Rancimat και PetroOxy (RSSOT IP <150 min)	34
Σχήμα 2.22. Διάγραμμα διασποράς για τα δεδομένα που αφορούν σε μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας διαφόρων δειγμάτων (FAME και μείγματα, n=34) με τις μεθόδους Rancimat και PetroOxy.....	35
Σχήμα 2.23. Σύγκριση της προτεινόμενης από τον CEN σχέσης Rancimat -PetroOxy με πειραματικά αποτελέσματα.	35
Σχήμα 2.24. Τριβολογικά χαρακτηριστικά (WS1.4, CoF) των μειγμάτων B7 με ULSD-H/C.....	37
Σχήμα 2.25. Τριβολογικά χαρακτηριστικά (WS1.4, CoF) των μειγμάτων B7 με ULSD-S/R.....	37
Σχήμα 2.26. Ποσοστιαία μεταβολή της μέσης διαμέτρου φθοράς (WS1.4) λόγω οξείδωσης.....	39
Σχήμα 2.27. Συντελεστής τριβής των μειγμάτων B7-ULSD H/C πριν και μετά την οξείδωση	40
Σχήμα 2.28. Ποσοστιαία μεταβολή του αριθμού οξέων λόγω οξείδωσης.....	42
Σχήμα 2.29. Φάσματα υπερύθρου στην περιοχή 1600-1900 cm ⁻¹ των φρέσκων (μαύρο) και οξειδωμένων (κόκκινο) μειγμάτων (α)B7COME, (β)B7SUNME, (γ)B7SEME (δ)B7PALME (ε)B7POME (στ)B7HEARME, (ζ)B7CAME, (η)B7LUNME	43
Σχήμα 2.30. Υποτιθέμενος μηχανισμός σχηματισμού λακτόνων μέσω ενδομοριακής συμπύκνωσης... 45	45
Σχήμα 2.31. Αντιπροσωπευτικά φάσματα υπερύθρου στην περιοχή 1240-1320 cm ⁻¹ των φρέσκων (μαύρο) και οξειδωμένων (κόκκινο) μειγμάτων (α) B7CAME και (β) B7COME	45
Σχήμα 2.32. Φωτογραφία από τα καύσιμα βάσης: (α) FAME1, (β) FAME2, (γ) ULSD	47
Σχήμα 2.33. Οξειδωμένα δείγματα του FAME1 και των B5-B20 μειγμάτων του	48
Σχήμα 2.34. Οξειδωμένα δείγματα του FAME2 και των B5-B20 μειγμάτων του	48
Σχήμα 2.35. Αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας του FAME 1 και των μειγμάτων του με ULSD-1	49
Σχήμα 2.36. Αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας του FAME 2 και των μειγμάτων του με ULSD-1	50
Σχήμα 2.37. ΚΙ και ΑΟ των μειγμάτων FAME1 πριν και μετά την οξείδωση.....	53
Σχήμα 2.38. ΚΙ και ΑΟ των μειγμάτων FAME 2 πριν και μετά την οξείδωση.....	54
Σχήμα 2.39. Μέση διάμετρος φθοράς WS1.4 των μη-οξειδωμένων μειγμάτων του FAME1.....	58
Σχήμα 2.40. Μέση διάμετρος φθοράς WS1.4 των μη-οξειδωμένων μειγμάτων του FAME2.....	58
Σχήμα 2.41. Λιπαντική ικανότητα των διάφορων μειγμάτων (α) του FAME1 και (β) του FAME2 πριν και μετά τη διαδικασία της οξείδωσης	60
Σχήμα 2.42. Μεταβολή της μέσης διαμέτρου (WS1.4) στα οξειδωμένα μείγματα του FAME1 σε σχέση με τα αντίστοιχα αρχικά.....	61

Σχήμα 2.43. Μεταβολή της μέσης διαμέτρου (WS1.4) στα οξειδωμένα μείγματα του FAME1 σε σχέση με τα αντίστοιχα αρχικά.....	62
Σχήμα 2.44. Μεταβολή του μέσου συντελεστή τριβής των διάφορων μειγμάτων (α) του FAME1 και (β) του FAME2.....	63
Σχήμα 2.45. Διάταξη μελέτης της προ-οξειδωτικής δράσης των μετάλλων στη συσκευή Rancimat.....	67
Σχήμα 2.46. Εναλλακτικοί μηχανισμοί δράσης των μετάλλων στη διάσπαση των υδροϋπεροξειδίων (ROOH) σε ελεύθερες ρίζες κατά την ετερογενή κατάλυση σε υγρή φάση	68
Σχήμα 2.47. Επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του SUNME.....	70
Σχήμα 2.48. Επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του CAME	71
Σχήμα 2.49. Επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του HEARME.....	73
Σχήμα 2.50. Επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του SEME.....	74
Σχήμα 2.51. Επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του SOYME.....	75
Σχήμα 2.52. Επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του POME.....	76
Σχήμα 2.53. Επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του PALME	77
Σχήμα 2.54. Συγκεντρωτικό διάγραμμα της επίδρασης των προ-οξειδωτικών παραγόντων στην οξειδωτική σταθερότητα των διαφόρων τύπων μεθυλεστέρων.	78
Σχήμα 2.55. Πηγή πρώτων υλών των βιοντήζελ FAME-3 & FAME-4	79
Σχήμα 2.56. Επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του FAME-3	80
Σχήμα 2.57. Επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του FAME-4	81
Σχήμα 2.58. Φθορά WS.1.4 σε συστήματα που λιπαίνονται με τα διάφορα μίγματα FAME-3 /ULSD-2	86
Σχήμα 2.59. Φθορά WS.1.4 σε συστήματα που λιπαίνονται με τα διάφορα μίγματα FAME-4 /ULSD-2	86
Σχήμα 3.1. Απλοποιημένη απεικόνιση της εφοδιαστικής αλυσίδας πετρελαίου ντήζελ. (Με κόκκινο χρώμα σημειώνονται τα κυριότερα σημεία συγκέντρωσης νερού και κατά συνέπεια ύποπτα ανάπτυξης μικροβιακού φορτίου)	90
Σχήμα 3.2. Κατανομή του μικροβιακού φορτίου σε μία δεξαμενή καυσίμου	91
Σχήμα 3.3. Τοπικό παράδειγμα ενός επιμολυσμένου δείγματος καυσίμου	92
Σχήμα 3.4. Πιθανολογούμενος μηχανισμός της μικροβιακής διάβρωσης (απλουστευμένη απεικόνιση)	94
Σχήμα 3.5. Δείγματα του βιολογικού υλικού που είχε δημιουργηθεί στα ρεζερβουάρ των λεωφορείων	108
Σχήμα 3.6. Φραγμένο φίλτρο καυσίμου λεωφορείου λόγω μικροβιακής δραστηριότητας	109
Σχήμα 3.7. Δείγματα καυσίμου που παρελήφθησαν κατά την αυτοψία στο αμαξοστάσιο της Ε.Θ.Ε.Λ. (D1-D4: Δεξαμενές αποθήκευσης, D5: Φίλτρο καυσίμου, D8: Ρεζερβουάρ, D6-D7: Αντιδείγματα προμηθευτή).....	109
Σχήμα 3.8. Μικροβιακή δραστηριότητα στα διάφορα δείγματα που ελήφθησαν από το αμαξοστάσιο των λεωφορείων.....	110
Σχήμα 3.9. Επιμολυσμένα μείγματα B0-B100 FAME/Ντήζελ	112
Σχήμα 3.10. Η φάση του νερού επιμόλυνσης (πριν τη διήθηση) και η ένδειξη του μικροβιακού του φορτίου.	112
Σχήμα 3.11. Προσδιορισμοί του μικροβιακού φορτίου των δειγμάτων, μετά την πάροδο 4 εβδομάδων.	114
Σχήμα 3.12. Προσδιορισμοί του μικροβιακού φορτίου στα μείγματα (α) B20 και (β) B100, μετά την πάροδο 4 εβδομάδων	115
Σχήμα 3.13. Διαφοροποιήσεις στην όψη των δειγμάτων (α) B0, (β) B5, (γ) B20 και (δ) B100 μετά από 1 μήνα. Η μικροβιακή δραστηριότητα στη διεπιφάνεια νερού-καυσίμου είναι εμφανέστερη όσο η συγκέντρωση βιοντήζελ αυξάνει.	116
Σχήμα 3.14. Επιμολυσμένα μείγματα B0-B100 FAME/Ντήζελ μετά από τουλάχιστον 8 εβδομάδες.	116
Σχήμα 3.15. Ανίχνευση μικροβιακού φορτίου στα επιμολυσμένα μείγματα FAME5/ULSD-3 μετά από 16 εβδομάδες, με τη μέθοδο του ATP	124
Σχήμα 3.16. Ανίχνευση μικροβιακού φορτίου στα επιμολυσμένα μείγματα FAME5/LSD μετά από 16 εβδομάδες, με τη μέθοδο του ATP	124
Σχήμα 3.17. Αρχική οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων FAME5/ULSD-3 και FAME5/LSD ...	125
Σχήμα 3.18. Αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας των μειγμάτων FAME5/ULSD-3 μετά το πέρας (α) 4, (β) 8, (γ) 16 εβδομάδων	127
Σχήμα 3.19. Αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας των μειγμάτων FAME5/LSD μετά το πέρας (α) 4, (β) 16 εβδομάδων	128
Σχήμα 3.20. Ποσοστιαία μεταβολή της οξειδωτικής σταθερότητας των επιμολυσμένων δειγμάτων και των δειγμάτων αναφοράς (α) FAME5/ULSD-3 (β) FAME5/LSD κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης.....	129

Σχήμα 3.21. Επιμολυσμένα δείγματα	137
Σχήμα 3.22. Δείγματα με προσθήκη νερού (Τυφλά)	137
Σχήμα 3.23. Δείγματα B10 & B20 CastorME επιμολυσμένα και τυφλά.....	137
Σχήμα 3.24. Επιμολυσμένα δείγματα παρουσία αντιοξειδωτικού TBHQ 0.1%wt.....	137
Σχήμα 3.25. Συνολικό διάγραμμα μικροβιακού φορτίου (βακτήρια) στη φάση καυσίμου των επιμολυσμένων B10 & B20 δειγμάτων κατά τη διάρκεια 12 εβδομάδων	139
Σχήμα 3.26. Συνολικό διάγραμμα εμφάνισης μικροβιακού φορτίου (μύκητες) στη φάση καυσίμου των επιμολυσμένων δειγμάτων σε διάστημα 12 εβδομάδων.....	140
Σχήμα 3.27. Προσδιορισμοί μικροβιακού φορτίου με τη μέθοδο του ATP σε επιλεγμένα επιμολυσμένα δείγματα κατά τη διάρκεια της επώασης κατά τη διάρκεια 12 εβδομάδων.	142
Σχήμα 3.28. Συνολικό διάγραμμα μικροβιακού φορτίου στη φάση νερού των επιμολυσμένων B10 & B20 δειγμάτων μετά το πέρας 12 εβδομάδων (6 εβδομάδες για CastorME)	143
Σχήμα 3.29. Συνολικό διάγραμμα εξέλιξης μικροβιακού φορτίου (βακτήρια) στη φάση νερού των τυφλών B10 & B20 δειγμάτων κατά τη διάρκεια των 12 εβδομάδων	148
Σχήμα 3.30. Μεταβολή της περιεκτικότητας σε θείο στη φάση καυσίμου των επιμολυσμένων μειγμάτων B10 και B20 (χωρίς αντιοξειδωτικό).	150
Σχήμα 3.31. Μεταβολή της περιεκτικότητας σε θείο στη φάση καυσίμου των επιμολυσμένων μειγμάτων B10 και B20 (με TBHQ).....	150
Σχήμα 3.32. Μεταβολή της περιεκτικότητας σε θείο στη φάση νερού των επιμολυσμένων μειγμάτων B10 και B20 (χωρίς αντιοξειδωτικό).	151
Σχήμα 3.33. Μεταβολή της περιεκτικότητας σε θείο στη φάση νερού των τυφλών μειγμάτων B10 και B20.	152
Σχήμα 3.34. Μεταβολή της περιεκτικότητας σε θείο για όλα τα δείγματα με μεθυλεστέρες καστορελαίου.....	152
Σχήμα 3.35. Ποσοστιαία μεταβολή αριθμού οξύτητας στα επιμολυσμένα (χωρίς αντιοξειδωτικό) και στα τυφλά δείγματα μετά από 12 εβδομάδες.	154
Σχήμα 3.36. Μετρήσεις pH στη φάση νερού των επιμολυσμένων και τυφλών μειγμάτων μετά από 12 εβδομάδες (6 για τα δείγματα με TBHQ)	156
Σχήμα 3.37. Συσχετισμός του αριθμού οξύτητας στη φάση καυσίμου με το pH στην αντίστοιχη φάση νερού.....	156
Σχήμα 4.1. (α) Κρίσιμα σημεία στη χημική δομή ενός τριγλυκεριδίου (β) Θερμική διάσπαση φυτικών ελαίων με β-υδρογόνο	161
Σχήμα 4.2. Συνήθειες πολυαλκοόλες προς παραγωγή ελαιοχημικών εστέρων για εφαρμογές λίπανσης	165
Σχήμα 4.3. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής παραγωγής βιολιπαντικών (TMP Εστέρων)	172
Σχήμα 4.4. Γενικός τύπος αντίδρασης παραγωγής μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME).....	173
Σχήμα 4.5. Γενικός τύπος αντίδρασης παραγωγής τριμεθυλοπροπυλεστέρων λιπαρών οξέων (FATMPE).....	173
Σχήμα 4.6. Σταδιακός σχηματισμός των μόνο-εστέρων (ME), δι-εστέρων (DE) και τρι-εστέρων (TE) κατά την αντίδραση παραγωγής των TMP εστέρων.....	174
Σχήμα 4.7. Υπέρυθρο φάσμα του POMTMPE.....	177
Σχήμα 4.8. Υπέρυθρο φάσμα του COTMPE.....	178
Σχήμα 4.9. Υπέρυθρο φάσμα του SBOTMPE.....	178
Σχήμα 4.10. Υπέρυθρο φάσμα του SEOTMPE.....	179
Σχήμα 4.11. Υπέρυθρο φάσμα του CATMPE.....	179
Σχήμα 4.12. Σύγκριση φάσματος ενός από τους παραχθέντες TMP εστέρα (ανω) με φάσμα βιβλιοθήκης που αντιστοιχεί σε τριμεθυλοπροπυλεστέρα.....	180
Σχήμα 4.13. Αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας των TMP εστέρων με τις μεθόδους Rancimat και RSSOT (Τα αποτελέσματα με τη μέθοδο Rancimat αντιστοιχούν σε ώρες, ενώ με τη μέθοδο RSSOT σε λεπτά).....	183
Σχήμα 4.14. Επίδραση των προσθέτων στην οξειδωτική σταθερότητα των TMP εστέρων.....	186
Σχήμα 4.15. Επίδραση των προσθέτων στην απώλεια εξάτμιση των TMP εστέρων	187
Σχήμα 4.16. Επίδραση των προσθέτων στη οξειδωτική αύξηση του ιξώδους των TMP εστέρων.....	188
Σχήμα 4.17. Μετρήσεις της μέση διαμέτρου φθοράς των TMP εστέρων στην τετράσφαιρο.	190
Σχήμα 4.18. Μετρήσεις της διορθωμένης διαμέτρου φθοράς και του συντελεστή τριβής των TMP εστέρων στην HFRR.....	191
Σχήμα 4.19. Μειωμένης τριβής μονο-μοριακό στρώμα προσροφημένων πολικών οργανικών μορίων σε μεταλλικές επιφάνειες.....	192
Σχήμα 4.20. Διάγραμμα Μέσης Διαμέτρου Φθοράς - Εφαρμοζόμενου Φορτίου (kgf).....	194
Σχήμα 4.21. Προσδιορισμοί του Δείκτη Φορτίου-Φθοράς (LWI)	194

Σχήμα 4.22. Προσδιορισμοί Σημείου Συγκόλλησης (WP).....	195
Σχήμα 4.23. Ακτινογράφημα XRD του Καταλύτη CTA.....	197
Σχήμα 4.24. Υπέρυθρα φάσματα των (α)POMTMPE, (β)COTMPE, (γ)SEOTMPE, (δ)CATMPE, (ε)LUNTMPE, (στ)OLTMPE, (ζ)PALTMPE, (η)SUNTMPE που παρήχθησαν με καταλύτη CTA.....	199
Σχήμα 4.25. Αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας των TMP εστέρων (CTA) με τη μέθοδο Rancimat.....	202
Σχήμα 4.26. Αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας των TMP εστέρων (CTA) με τη μέθοδο RSSOT.....	204
Σχήμα 4.27. Υπολογισμός της αύξησης του ιξώδους μετά τη διεργασία οξείδωσης (IP48 τροπ.).....	205
Σχήμα 4.28. Ποσοστιαία μείωσης του δείκτη ιξώδους μετά τη διεργασία οξείδωσης (IP48 τροπ.).....	205
Σχήμα 4.29. Μέση διάμετρος φθοράς των TMP εστέρων (CTA) - Αποτελέσματα Τετράσφαιρου.....	207
Σχήμα 4.30. Φωτογραφίες φθοράς από την τετράσφαιρο που αντιστοιχούν στα δείγματα(α)POMTMPE, (β)COTMPE, (γ)SEOTMPE, (δ)CATMPE, (ε)LUNTMPE, (στ)OLTMPE, (ζ)PALTMPE, (η)SUNTMPE (θ) UFOTMPE, (ι) BIOL (ια) PAO (<i>Leica Stereoscope, M165C, 100x μεγέθυνση</i>).....	207
Σχήμα 4.31. Μετρήσεις της διορθωμένης διαμέτρου φθοράς και του συντελεστή τριβής των TMP εστέρων (CAT) στην HFRR.....	208
Σχήμα 4.32. Αντίδραση σχηματισμού του 12- υδροξυστεατικού ασβεστίου (Ca-12HS).....	211
Σχήμα 4.33. Γενικός χημικός τύπος των εμπορικών προσθέτων (α) αντιοξειδωτικού, (β) πρόληψης της φθοράς.....	212
Σχήμα 4.34. Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM σε μεγέθυνση 6000x των βιο-γράσσων ασβεστίου (α) με βάση το σησαμέλαιο και (β) με βάση τον πολυολεστέρα του σησαμέλαιου. (<i>FEI Quanta 200 SEM</i>).....	214
Σχήμα 4.35. Αποτελέσματα διάβρωσης χαλκού.....	216
Σχήμα 4.36. Αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας των βιο-γράσσων.....	217
Σχήμα 4.37. Αποτελέσματα τριβολογικών μετρήσεων στην Τετράσφαιρο συσκευή.....	218
Σχήμα 4.38. Φωτογραφίες των διαμέτρων φθοράς από τους προσδιορισμούς στην Τετράσφαιρο των γράσσων με τα εξής βασικά λιπαντικά (α) SEO (β) SEO + AO & AW (γ) SEPOE (δ) SEPOE + AO & AW (ε) Ορυκτέλαιο (<i>Leica Stereoscope, M165C, 100x μεγέθυνση</i>).....	219

Αρκτικόλεξα και Συντομογραφίες

AO	Antioxidant
ASTM	American Society of Testing and Materials
ATP	Adenosine triphosphate
ATR	Attenuated Total Reflection
AW	Antiwear
BHT	Butylated hydroxytoluene
BXX	FAME/Diesel Blend - (XX% v/v FAME)
CAME	Castor Oil Methyl Esters
CAO	Castor Oil
CATMPE	Castor Oil TMP Esters
CEC	Co-ordinating European Council
CEN	Comité Européen de Normalisation (European Committee for Standardization)
CFPP	Cold Filter Plugging Point
CFU	Colony Forming Units
CO	Cottonseed Oil
CoF	Coefficient of friction
COME	Cottonseed Oil Methyl Ester
COTMPE	Cottonseed Oil TMP esters
CTA	Calcium Triethanolamine Alkoxide
ELGI	European Lubricating Grease Institute
EN	Norme Européenne - (European Standard)
EP	Extra Pressure
FAEE	Fatty Acid Ethyl Ester
FAME	Fatty Acid Methyl Ester
FATMPE	Fatty Acid TMP Esters
FFA	Free Fatty Acids
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HEAR	High Erucic Acid Rapeseed Oil
HEARME	High Erucic Acid Rapeseed Methyl Esters
HFRR	High Frequency Reciprocating Rig
IATA	International Air Transport Association
ILUC	Indirect Land Use Change
IP	Induction Period
ISO	International Organization for Standardization
LSD	Low Sulphur Diesel
LUNME	Lunaria Oil Methyl Esters
LUNO	Lunaria Oil
LUNTMPE	Lunaria Oil TMP Esters
LWI	Load Wear Index
MIC	Microbially Induced Corrosion
MWSD	Mean Wear Scar Diameter
NLGI	National Lubricating Grease Institute
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
OLME	Methyl Oleate
OLTMPE	TMP Oleate

PALME	Palm Oil Methyl Esters
PALO	Palm Oil
PALTMPE	Palm Oil TMP Esters
PAO	Poly-Alpha-Olefins
POME	Pomace olive Oil Methyl Ester
POMO	Pomace olive Oil
POMTMPE	Pomace olive Oil TMP Ester
PY	Pyrogallol
REACH	Registration, Evaluation, Authorization (and Restriction) of Chemicals
RSSOT	Rapid Small Scale Oxidation Test
SAE	Society of Automotive Engineers
SBO	Soybean Oil
SBOTMPE	Soybean Oil TMP Esters
SEM	Scanning Electron Microscope
SEME	Sesame Oil Methyl Esters
SEO	Sesame Oil
SEOTMPE	Sesame Oil TMP Esters
SEPOE	Sesame Oil Polyol Ester
SN	Solvent Neutral
SOYME	Soybean Oil Methyl Esters
SUNME	Sunflower Oil Methyl Esters
SUNO	Sunflower Oil
SUNTMPE	Sunflower Oil TMP Esters
TBHQ	Tert-Butyl Hydroquinone
TEA	Triethanolamine
TMP	Trimethylolpropane
UFO	Used Frying Oil
UFOME	Used Frying Oil Methyl Ester
UFOTMPE	Used Frying Oil TMP Ester
ULSD	Ultra Low Sulphur Diesel
WS1.4	Wear Scar, 1.4 kPa

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

1.1 Βιοκαύσιμα και Βιολιπαντικά

Η ανάπτυξη και διάθεση ανανεώσιμων υποκατάστατων του ορυκτού πετρελαίου συνιστά κεντρική δράση της ευρωπαϊκής και παγκόσμιας ενεργειακής πολιτικής. Η προσπάθεια απεξάρτησης από τη χρήση του πετρελαίου και των παραγώγων του, κατευθυνόμενη από οικονομικές, κοινωνικές και περιβαλλοντικές παραμέτρους, αποτελεί την κινητήρια δύναμη της προώθησης των βιοκαυσίμων και βιολιπαντικών ως ανανεώσιμων υποκατάστατων των πετρελαιοειδών.

Η πολιτική της Ευρωπαϊκής Ένωσης αναφορικά με τη διάδοση των βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών αντικατοπτρίζεται στις Οδηγίες 2009/28 και 2009/30 σύμφωνα με τις οποίες οι στόχοι για το έτος 2020 είναι αφενός μεν το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών να ανέλθει στο 10% (σε ενεργειακή βάση), και αφετέρου δε να μειωθούν κατά 6% τα αέρια του θερμοκηπίου από καύσιμα που χρησιμοποιούνται στον τομέα των μεταφορών. Τα παραπάνω εμπλουτίζονται πλέον και με τις προτάσεις που έχει υποβάλλει πρόσφατα η ευρωπαϊκή επιτροπή αναφορικά με τον περιορισμό στο 5% ως το 2020 του ποσοστού των βασιζόμενων σε διατροφικές καλλιέργειες βιοκαυσίμων, καθώς και της αξιολόγησης αυτών με κριτήρια αειφορίας και επιπτώσεων από την έμμεση αλλαγή της χρήσης γης (ILUC). Σκοπός των τελευταίων είναι να προωθηθεί η ανάπτυξη των βιοκαυσίμων 2ης και μακροπρόθεσμα των 3ης γενιάς τα οποία δεν ανταγωνίζονται άμεσα προϊόντα προοριζόμενα για τη διατροφή και, ταυτόχρονα, είναι περισσότερο αειφόρα. Η ζήτηση του καυσίμου ντήζελ στην Ευρώπη εκτιμάται ότι θα αυξάνει τουλάχιστον μέχρι το 2020 - σε παγκόσμιο επίπεδο αναμένεται αύξηση της ζήτησης του ντήζελ κατά 85% μέχρι το 2040. Ταυτόχρονα όμως η Ευρώπη συνεχίζει να είναι ελλειμματική στην παραγωγή ντήζελ οδηγώντας σε ένα αρνητικό ισοζύγιο. Με βάση τα παραπάνω γίνεται κατανοητή η πολιτική που έχει ακολουθήσει η ευρωπαϊκή επιτροπή δίνοντας έμφαση κυρίως στην προώθηση του βιοντήζελ και γενικά των ανανεώσιμων υποκατάστατων του ντήζελ συγκριτικά με τα υπόλοιπα βιοκαύσιμα. Παρά το γεγονός της εισαγωγής των κριτηρίων αειφορίας/ILUC και της σταδιακής ανάδυσης των βιοκαυσίμων 2ης γενιάς, το βιοντήζελ (biodiesel) είναι και θα συνεχίσει να αποτελεί για

καιρό το κυριότερο βιοκαύσιμο για τις επίγειες μεταφορές. Η μέγιστη συνιστώμενη περιεκτικότητα σε βιοντήζελ στο καύσιμο ντήζελ ανέρχεται στο 7% κ.ο, (ευρωπαϊκή προδιαγραφή-EN590:2009) ενώ υπό το πρίσμα της περαιτέρω μείωσης των εκπομπών του CO₂ το ποσοστό υποκατάστασης έχει προταθεί να ανέλθει στο 10% κ.ο.

Παρά τα προφανή πλεονεκτήματα που απορρέουν από τη χρήση του, το βιοντήζελ έχει και κάποιες δομικές αδυναμίες οι οποίες ήρθαν στην επιφάνεια ιδιαίτερα μετά την αύξηση της συγκέντρωσης στο 7% το 2009. Αυτές αντανakλώνται κυρίως στην περιορισμένη οξειδωτική σταθερότητα, σε θέματα συμβατότητας με υλικά της εφοδιαστικής αλυσίδας, στις ιδιότητες ψυχρής ροής και προσφάτως στην εμφάνιση προβλημάτων που σχετίζονται με ανάπτυξη μικροοργανισμών. Η συχνή αναπροσαρμογή των προδιαγραφών του EN14214 - με κυριότερη την πολύ πρόσφατη που αφορά στη μεταβολή του ορίου της οξειδωτικής σταθερότητας από τις 6 στις 8 ώρες - δίνει ένα στίγμα ότι το βιοντήζελ είναι ένα καύσιμο του οποίου δεν έχουν διερευνηθεί ενδελεχώς όλες οι πτυχές.

Από την άλλη μεριά τα βιολιπαντικά (biolubricants) συνιστούν προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας με πολύ μεγάλο τεχνολογικό, αγοραστικό και οικολογικό ενδιαφέρον. Η αγορά των περιβαλλοντικά αποδεκτών λιπαντικών θεωρείται μία από τις πλέον αναπτυσσόμενες σε παγκόσμιο επίπεδο με το μεγαλύτερο ρυθμό ανάπτυξης (7.1%) να παρατηρείται τα τελευταία χρόνια στη Β. Αμερική. Στην Ευρώπη η κατανάλωση των βιολιπαντικών υπολογίστηκε το 2004 σε περίπου 170 χιλ. τόνους με το μερίδιο αγοράς να αντιστοιχεί στο 3.6%. Παρά το γεγονός ότι επί του παρόντος υφίστανται προβληματισμοί αναφορικά με ενδεχόμενες επιπτώσεις της ευρωπαϊκής χρηματοπιστωτικής κρίσης στην αγορά και τη βιομηχανία των βιολιπαντικών - καθώς αφενός μεν απαιτούνται συνεχείς επενδύσεις για την ανάπτυξή τους, ενώ ταυτόχρονα από τιμολογιακής άποψης κατατάσσονται συνήθως στο άνω όριο - εντούτοις εκτιμάται ότι μέχρι το 2017 οι ποσότητες θα ανέλθουν στους 240 χιλ τόνους. Τόσο η ύπαρξη των κριτηρίων από την Ε.Ε. για την απόδοση οικολογικής σήμανσης όσο και η προσπάθεια που γίνεται από διάφορους οργανισμούς (CEN, ELGI) για την καθιέρωση κοινής πλατφόρμας όσον αφορά στην ορολογία και τις τεχνικές προδιαγραφές των βιολιπαντικών, μπορούν να συνεισφέρουν στην αυξημένη αποδοχή των προϊόντων αυτών από την αγορά. Σε κάθε περίπτωση πάντως η σταδιακή υποκατάσταση των συμβατικών πετρελαιοειδών προϋποθέτει την παροχή οικονομικά βιώσιμων προϊόντων με εφάμιλλα ποιοτικά χαρακτηριστικά.

1.2 Στόχοι της διατριβής

Η παρούσα διδακτορική διατριβή επικεντρώνεται στη μελέτη του βιοντήζελ (μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων) και των βιολιπαντικών (τριμεθυλοπροπυλεστέρων των λιπαρών οξέων) που συνιστούν ανανεώσιμα υποκατάστατα του πετρελαίου ντήζελ και των συμβατικών

λιπαντικών αντίστοιχα. Αποσκοπεί στη διερεύνηση βασικών ποιοτικών παραμέτρων όπως η λιπαντική ικανότητα, η σταθερότητα στην οξείδωση και η δυνατότητα ανάπτυξης μικροβιακού φορτίου, όπως προκύπτουν από τη χρήση των ανανεώσιμων υποκατάστατων. Επιχειρεί επομένως να συμβάλλει αφενός μεν στην ανάδειξη προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας με αυξημένο περιβαλλοντικό προσανατολισμό όπως τα βιολιπαντικά και αφετέρου δε στη βελτιστοποίηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών και στην εξέλιξη των προδιαγραφών για τη μεθοδολογική προσαρμογή των συστημάτων διασφάλισης ποιότητας στα νέα δεδομένα. Η από κοινού εξέταση των βιοκαυσίμων και βιολιπαντικών συντελεί σε μια ολοκληρωμένη διερεύνηση των επιδράσεων σε ποιοτικές παραμέτρους και κατ' επέκταση προωθεί μια κοινή πλατφόρμα για τη συνολική αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών ζητημάτων που προέρχονται από τον τομέα των μεταφορών.

1.3 Διάρθρωση της διατριβής

Η διατριβή αναπτύσσεται σε τρία διακριτά μέρη ως εξής. Στο πρώτο μέρος εξετάζονται τα ζητήματα που αφορούν στην οξειδωτική συμπεριφορά και τη λιπαντική ικανότητα του βιοντήζελ και των μειγμάτων του με συμβατικό ντήζελ. Στο δεύτερο μέρος μελετάται η επίδραση του βιοντήζελ στην ανάπτυξη μικρο-οργανισμών στην εφοδιαστική αλυσίδα του πετρελαίου ντήζελ. Τέλος το τρίτο μέρος περιλαμβάνει τη σύνθεση και αξιολόγηση των βιολιπαντικών από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Κάθε ένα από τα παραπάνω αντικείμενα συνιστά ένα αυτοτελές κεφάλαιο (Κεφάλαια 2-4) που περιλαμβάνει κατ' αρχάς το σχετικό θεωρητικό υπόβαθρο και εν συνεχεία τα ερευνητικά δεδομένα και ευρήματα. Η διατριβή ολοκληρώνεται (Κεφάλαιο 5) με τη διατύπωση των συμπερασμάτων όπως προκύπτουν από την επεξεργασία και την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

Σημείωση

Κατά τη διάρκεια συγγραφής της διατριβής επήλθε μεταβολή στην προδιαγραφή του EN 14214 και συγκεκριμένα στο κατώτερο αποδεκτό όριο για την οξειδωτική σταθερότητα των FAME (6 → 8 ώρες). Επισημαίνεται ότι η συζήτηση των αποτελεσμάτων οξείδωσης του βιοντήζελ πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο με βάση το όριο των 6 ωρών και όπου είναι απαραίτητο έχει προστεθεί σχολιασμός αναφορικά και με το νέο όριο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

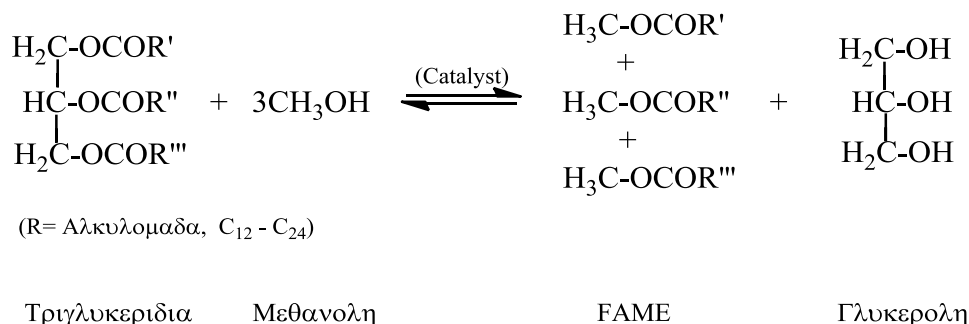
Διερεύνηση Οξειδωτικής Συμπεριφοράς και Διπλαντικής Ικανότητας του Βιοντήζελ

2.1 Εισαγωγή

Το βιοντήζελ είναι το πιο διαδεδομένο και ευρέως χρησιμοποιούμενο βιοκαύσιμο 1ης γενιάς σε παγκόσμιο επίπεδο αυτή τη χρονική περίοδο. Συνιστά ουσιαστικά ένα ανανεώσιμο υποκατάστατο του πετρελαϊκού ντήζελ κίνησης και αποτελείται από μόνο-αλκυλοεστέρες λιπαρών οξέων διαφόρων λιπιδίων γεωργικής ή ζωικής προέλευσης. Υπογραμμίζεται ότι ως βιοντήζελ εννοείται μόνο το υποκατάστατο του πετρελαίου που διαθέτει αυτή τη χημική σύσταση. Η μετατροπή των διαφόρων τριγλυκεριδίων σε αλκυλοεστέρες έχει προκριθεί για την παραγωγή - σε σχέση με άλλες μεθόδους αξιοποίησης των λιπιδίων ως καύσιμης ύλης - λόγω των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών που προσομοιάζουν ως ένα βαθμό με το πετρελαϊκό ντήζελ και το καθιστούν ικανό να χρησιμοποιηθεί σε μείγματα με το τελευταίο σε πετρελαιοκινητήρες που (τουλάχιστον μέχρι ποσοστό ανάμειξης 20%v/v) δεν χρειάζονται μετατροπές. Επίσης δεν θα πρέπει να παραβλέπεται το γεγονός ότι την εποχή της εισαγωγής του βιοντήζελ στην αγορά η τεχνολογία της μετατροπής των λιπιδίων σε αλκυλοεστέρες ήταν ήδη καταξιωμένη και συνεπώς μπορούσε άμεσα να ανταποκριθεί στις ανάγκες της εφοδιαστικής αλυσίδας.

Η παραγωγή του βιοντήζελ πραγματοποιείται με χημική αντίδραση μετεστεροποίησης (transesterification), σύμφωνα με το γενικό τύπο που φαίνεται στο Σχήμα 2.1 κατά την οποία τα εκάστοτε τριγλυκερίδια αντιδρούν με μία μονο-αλκοόλη προς παραγωγή των επιθυμητών αλκυλοεστέρων. Στη συντριπτική πλειοψηφία η αλκοόλη που χρησιμοποιείται είναι η μεθανόλη (CH_3OH) καταλήγοντας με αυτό τον τρόπο στη σύνθεση μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων (Fatty Acid Methyl Esters - FAME) που συνιστούν και την κύρια δομή του εμπορικού βιοντήζελ. Βιοντήζελ επίσης δύναται να παραχθεί και με χρήση της αιθανόλης ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) προς παραγωγή αιθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAEE), εντούτοις για την ώρα η μεθανόλη είναι η κυρίαρχη πρακτική λόγω του συγκριτικά χαμηλότερου κόστους της μεθανόλης καθώς και των πλεονεκτημάτων που προσφέρει κατά την παραγωγική διαδικασία. Η αντικατάσταση της μεθανόλης από την αιθανόλη βρίσκεται πάντως στο επίκεντρο του ερευνητικού ενδιαφέροντος και ένας από τους λόγους είναι ο δυνητικά ανανεώσιμος

χαρακτήρας της (βιο-) αιθανόλης σε σύγκριση με τη μεθανόλη [Demirbas 2008; Karonis et al. 2009; Singh and Singh 2010; Anastopoulos et al. 2013a].



Σχήμα 2.1. Γενικός τύπος της αντίδρασης παραγωγής βιοντήζελ (FAME)

Οι παράμετροι που επιδρούν σημαντικά στο ρυθμό της αντίδρασης μετεστεροποίησης είναι η θερμοκρασία, η αναλογία αλκοόλης/τριγλυκεριδίων, η καθαρότητα των αντιδρώντων καθώς και η συγκέντρωση και ο τύπος του χρησιμοποιούμενου καταλύτη. Η κλασσική μέθοδος μετατροπής περιλαμβάνει περίσσεια αλκοόλης με μοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου 6:1, θερμοκρασία κοντά στο σημείο ζέσης της μεθανόλης και χρήση ισχυρή βάσης (CH₃ONa, NaOH, KOH) σε μια αλκαλική μετεστεροποίηση με ομογενή κατάλυση [Schuchardt et al, 1998; Knothe et al 2005; Leung et al 2010]. Σε γενικές γραμμές για την παραγωγή βιοντήζελ μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλων των ειδών οι καταλύτες, ομογενείς ή ετερογενείς, αλκαλικοί ή όξινοι. Γενικά οι αλκαλικοί καταλύτες προτιμώνται λόγω του ταχύτερου ρυθμού αντίδρασης που επιτυγχάνουν και της μικρότερης διαβρωτικής δράσης στον βιομηχανικό εξοπλισμό, ενώ ταυτόχρονα απαιτείται συγκριτικά μικρότερη αναλογία μεθανόλης. Επίσης με χρήση αζωτούχων ενώσεων είναι δυνατή η μείωση των σταδίων παραγωγής [Karavalakis et al, 2010a]. Από την άλλη οι όξινοι καταλύτες είναι πιο αποδοτικοί στις περιπτώσεις πρώτων υλών χαμηλής ποιότητας [Anastopoulos et al 2011]. Υψηλή περιεκτικότητα σε νερό ή/και μεγάλη συγκέντρωση ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA) έχουν την ικανότητα να μειώνουν σημαντικά τη δραστηριότητα των αλκαλικών καταλυτών και να οδηγήσουν σε ανεπιθύμητες αντιδράσεις παραγωγής σαπώνων που σε κάθε περίπτωση υποβαθμίζουν την απόδοση σε βιοντήζελ. Σημαντική πρόοδος πάντως έχει γίνει στην μελέτη ετερογενών καταλυτών για την παραγωγή βιοντήζελ καθώς η χρήση τους έχει σαφή πλεονεκτήματα σε σχέση με τους ομογενείς, όπως η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης και ο ευκολότερος διαχωρισμός τους από τα προϊόντα [Di Seri et al 2007; Semwal et al 2011]. Στη βιβλιογραφία υφίστανται πολλές εργασίες πάνω στο θέμα όπως στη χρήση ενισχυμένων ή μη αλκαλικών στερεών οξειδίων μετάλλων [Anastopoulos et al. 2010, 2013b, 2013c; Kawashima et al. 2008], καθώς και στη χρήση όξινων στερεών καταλυτών όπως οι ρητίνες σουλφονικού οξέος (π.χ. Amberlyst -15) και γενικά διαφόρων οξέων κατά Bronsted ή Lewis

[Leung et al 2010; Semwal et al 2011]. Πέραν αυτών των μεθόδων μελετάται επίσης η δυνατότητα παραγωγής βιοντήζελ μέσω βιοκατάλυσης με χρήση της ενζυμικής τεχνολογίας ενώ τέλος αναφέρεται και η περίπτωση της μη καταλυόμενης αντίδρασης μετεστεροποίησης με τη μέθοδο της υπερκρίσιμης μεθανόλης. [Balat 2010; Abbaszaadeh et al, 2012]. Το στοίχημα πάντως για όλες τις αναδυόμενες τεχνολογίες παραγωγής είναι η βελτιστοποίηση του κόστους καθώς και η θετική αποτίμηση του κύκλου ζωής τους.

Όσον αφορά στις πρώτες ύλες για την παραγωγή του βιοντήζελ, θεωρητικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε τριγλυκερίδιο είτε φυτικής είτε ζωικής προέλευσης. Επί του πρακτέου βέβαια τίθενται περιορισμοί οι οποίοι έχουν να κάνουν αφενός μεν με την ικανοποίηση των προδιαγραφών (EN14214) και αφετέρου δε με ζητήματα κόστους, διαθεσιμότητας και σταθερότητας στην ποιότητα της πρώτης ύλης. Τα έλαια που προκύπτουν από τις λεγόμενες ενεργειακές καλλιέργειες καταλαμβάνουν τη μερίδα του λέοντος στην τροφοδοσία του βιοντήζελ. Στον παγκόσμιο χάρτη παρατηρούνται διαφοροποιήσεις ως προς το είδος των πρώτων υλών που αξιοποιούνται, άμεσα συνυφασμένες με τις κλιματολογικές και εδαφολογικές συνθήκες που επικρατούν αλλά και με την αγροτική πολιτική που εφαρμόζεται. Συνεπώς, στην Ευρώπη η κύρια τροφοδοσία της βιομηχανίας του βιοντήζελ είναι το κραμβέλαιο (rapeseed oil) και το ηλιέλαιο (sunflower oil), ενώ στη Βόρειο Αμερική και την Ανατολική Ασία κυριαρχεί το σογιέλαιο (soybean oil) και το έλαιο κοκοφοίνικα (palm -, palm kernel oil) αντίστοιχα. Άλλες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται εκτεταμένα για την παραγωγή βιοντήζελ είναι το ηλιέλαιο, το βαμβακέλαιο, το έλαιο καρύδας, το έλαιο jatropa καθώς και χαμηλού κόστους πρώτες ύλες όπως τα ζωικά λίπη και τα χρησιμοποιημένα τηγανέλαια (used frying oil) [Lin et al 2011; Hoekman et al 2012]. Υπό το πρίσμα και των νέων οδηγιών της Ε.Ε. αναφορικά με τη τον περιορισμό στο τρέχον επίπεδο κατανάλωσης — 5% έως το 2020 — της ποσότητας των βιοκαυσίμων που παράγονται από καλλιεργούμενα φυτά προοριζόμενα για διατροφή, επιδιώκεται η μεγαλύτερη αξιοποίηση των μη εδώδιμων ελαίων ως τροφοδοσίας για την παραγωγή βιοντήζελ [COM(2012) 595]. Σε παγκόσμια κλίμακα έχει μελετηθεί η χρήση διαφόρων ελαιούχων φυτών/σπόρων που δύναται να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοντήζελ. Τέτοια παραδείγματα συνιστούν το καστορέλαιο [Canoira et al 2010; Berman et al 2011], το καπνέλαιο, το τοματέλαιο [Giannelos et al. 2002,2005], το κολοκυθέλαιο [Schinas et al 2009], η καμελίνα [Moser and Vaughn 2010] καθώς και πλήθος άλλων μη συμβατικών καλλιεργειών/φυτών [No, 2011].

Ο λόγος που υφίσταται σχετικά με τη διερεύνηση ενός μεγάλου φάσματος δυνητικών πρώτων υλών για την παραγωγή βιοντήζελ πρωτίστως σχετίζεται με τη διαφορετική κατανομή και περιεκτικότητα των περιεχόμενων λιπαρών οξέων . Τα τελευταία είναι ουσιαστικά υπεύθυνα για την πλειονότητα των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του τελικού προϊόντος - π.χ. ιξώδες, πυκνότητα, αριθμός κετανίου, οξειδωτική σταθερότητα, ιδιότητες ψυχρής ροής - και

επομένως η επιλογή της τροφοδοσίας επιλέγεται με γνώμονα την ικανοποίηση των προδιαγραφών [Serdari et al 1999; Hoekman et al 2012; Ramos et al 2009]. Σε βιομηχανική κλίμακα η τροφοδοσία δεν αποτελείται ποτέ από έναν μόνο τύπο πρώτης ύλης αλλά από έναν μείγμα περισσοτέρων ελαίων ή/και λιπών. Ο συνδυασμός γίνεται αφενός μεν για να επιτευχθεί σε κάθε περίπτωση η βέλτιστη αναλογία λιπαρών οξέων - ποιοτικών παραμέτρων, και αφετέρου δε για λόγους ευελιξίας που έχουν να κάνουν με τη διαθεσιμότητα των πρώτων υλών. Πάντως από το σύνολο των λιπαρών οξέων που ανιχνεύονται σε ένα οποιοδήποτε βιοντήζελ, τα κυριότερα αυτών - που βρίσκονται στα περισσότερα λιπίδια και στις μεγαλύτερες συγκριτικά συγκεντρώσεις - είναι πέντε: τα κορεσμένα οξέα παλμιτικό (C16:0) και στεατικό (C18:0), και τα ακόρεστα ελαϊκό (C18:1), λινελαϊκό (C18:2) και λινολενικό (C18:3) οξύ.

Παρά το γεγονός, λοιπόν, ότι η σύσταση του βιοντήζελ ποικίλει σημαντικά ανάλογα με την τροφοδοσία, εντούτοις τα βασικά χαρακτηριστικά του γνωρίσματα είναι σαφή. Σε σύγκριση με συμβατικό ντήζελ, επομένως, το βιοντήζελ διαθέτει παρεμφερή χαρακτηριστικά όσον αφορά το ιξώδες και την πυκνότητα, σχετικά χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη και καλλίτερη συμπεριφορά όσον αφορά στον αριθμό κετανίου, στο σημείο ανάφλεξης και φυσικά στη λιπαντική ικανότητα. Από την άλλη μεριά τα κύρια σημεία αδυναμίας του είναι οι ιδιότητες ψυχρής ροής η οξειδωτική σταθερότητα, η δυνατότητα ανάπτυξης μικροοργανισμών και η συμβατότητα με διάφορα υλικά των συστημάτων εφοδιασμού και διακίνησης του καυσίμου.

2.1.1 Οξειδωτική σταθερότητα

Η μεγαλύτερη επιδεκτικότητα του βιοντήζελ σε οξειδωτική υποβάθμιση είναι ένα από τα κυριότερα τεχνικά ζητήματα που προκύπτουν κατά τη χρήση του ως καύσιμο. Η οξείδωση του βιοντήζελ είναι μια σύνθετη διαδικασία που περιλαμβάνει διάφορους μηχανισμούς και παράγει μια σειρά οργανικών χημικών ενώσεων όπως οξέα, αλδεΐδες, κετόνες καθώς και ολιγομερή τα οποία προκαλούν με τη σειρά τους μεταβολές στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και την ποιότητα του καυσίμου.

Η οξείδωση μπορεί να λάβει χώρα κατά το στάδιο της αποθήκευσης, μέσα στο σύστημα διανομής καυσίμου ενός οχήματος ή έπειτα από την ανάμειξή του με το λιπαντικό του κινητήρα μέσω διαλυτοποίησης. Σε γενικές γραμμές η οξείδωση του βιοντήζελ προάγεται σύμφωνα με το μηχανισμό αυτο-οξείδωσης των λιπιδίων. Ο μηχανισμός βασίζεται στην αρχή ότι το οξυγόνο έχει τη δυνατότητα να αντιδρά με οργανικά υποστρώματα (RH) προς παραγωγή υδροϋπεροξειδίων και άλλων οξυγονούχων ενώσεων. Ουσιαστικά συνιστά μια σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων ελευθέρων ριζών που περιλαμβάνει τα στάδια της έναρξης, της διάδοσης και του τερματισμού [Frankel 1980,1984] όπως φαίνεται χαρακτηριστικά και στο Σχήμα 2.2.

Στο στάδιο της έναρξης μία ελεύθερη ρίζα προσβάλλει το λιπίδιο αποσπώντας ένα αλλυλικό άτομο υδρογόνου και παράγοντας μια αλλυλική ρίζα (R^{*}). Ο εκκινητής είναι μια ελεύθερη ρίζα η οποία προκύπτει από την αποσύνθεση ενός υδροϋπεροξειδίου το οποίο με τη σειρά του έχει σχηματιστεί λόγω φωτο-οξειδωσης, υψηλών θερμοκρασιών ή παρουσίας μεταλλικών ιόντων που δρουν καταλυτικά . Η αυτο-οξείδωση χαρακτηρίζεται από έναν χρόνο επαγωγής (Induction Period- IP) κατά τον οποίο η συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών αυξάνει μέχρι το αυτο-καταλυόμενο στάδιο της διάδοσης να γίνει κυρίαρχο. Εν προκειμένω, η αύξηση των προϊόντων της οξείδωσης είναι σχετικά μικρή.

Έναρξη		$R_nH \rightarrow R_n^*$	
Διάδοση	Πρώτη φάση	$R_n^* + O_2 \leftrightarrow R_nOO^*$	
	Δεύτερη Φάση	$R_nOO^* + R_{n+1}H \rightarrow R_{n+1}^* + R_nOOH$	
Τερματισμός	Συνδυασμός	$R_nOO^* + R_nO^*$	} Ολιγομερή, κετόνες, αιθέρες, αλκάνια, αλδεύδες
		$R_nOO^* + R_nOO^*$	
		$R_nO^* + R_nO^*$	
	Διάσπαση	R_nOO^* R_nOO^*	} Αλδεύδες, κετόνες, αλκοόλες, αλκάνια,

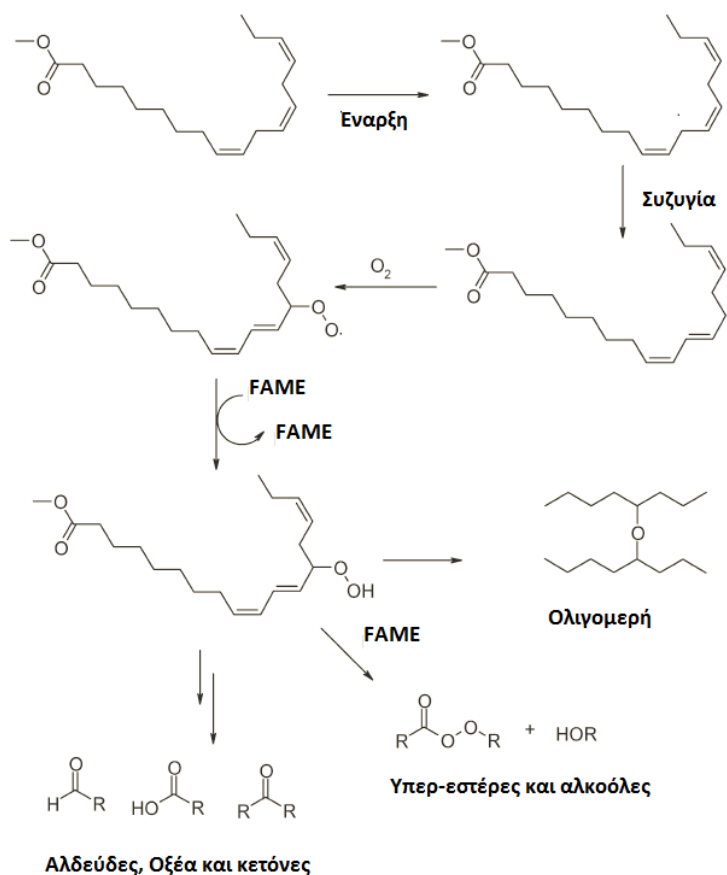
Σχήμα 2.2. Τα στάδια της οξείδωσης του βιοντήζελ

Το στάδιο της διάδοσης περιλαμβάνει δύο φάσεις. Στην πρώτη η αλλυλική ρίζα αντιδρά με το οξυγόνο προς παραγωγή υπεροξειδικών ριζών (ROO^{*}) ενώ στη δεύτερη φάση οι τελευταίες αποσπών ξανά ένα αλλυλικό υδρογόνο σχηματίζοντας ουσιαστικά ένα αλλυλικό υδροϋπεροξείδιο (ROOH) μια καινούρια αλλυλική ρίζα η οποία με τη σειρά της επαναλαμβάνει την παραπάνω ακολουθία. Καθώς η δεύτερη φάση είναι πιο αργή το στάδιο διάδοσης είναι πιο καθοριστικό.

Η συσχέτιση της επιδεκτικότητας ενός βιοντήζελ με την εξέλιξη του παραπάνω μηχανισμού μπορεί να γίνει λαμβάνοντας υπόψη τις θέσεις από τις οποίες πραγματοποιείται η απόσπαση του υδρογόνου από τις ελεύθερες ρίζες. Αυτή γίνεται κατά προτίμηση στις θέσεις όπου η ενέργεια του δεσμού μεταξύ του υδρογόνου και του άνθρακα είναι χαμηλή. Τέτοιες είναι θέσεις δίπλα σε έναν διπλό δεσμό (αλλυλική,) ενώ είναι ακόμα χαμηλότερη στις θέσεις μεταξύ δύο διπλών δεσμών (δισ-αλλυλική). Επομένως το δισ-αλλυλικό υδρογόνο αποσπάται ευκολότερα από το αλλυλικό και αυτό στην περίπτωση των λιπαρών οξέων μεταφράζεται σε

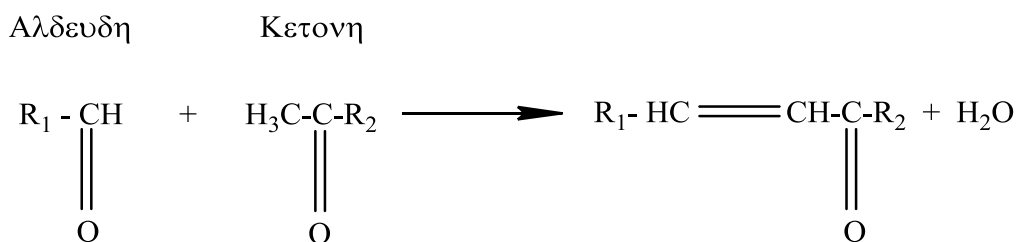
σειρά αυξανόμενης σταθερότητας ελαϊκό > λινελαϊκό >> λινολενικό [Knothe 2002,2007; Bannister et al 2010; Zuleta et al 2012] Συνεπώς γίνεται κατανοητή η αυξημένη σταθερότητα του βιοντίζελ με αυξημένη περιεκτικότητα σε μονο-ακόρεστα λιπαρά οξέα σε σχέση με βιοντίζελ με υψηλότερη συγκέντρωση πολυακόρεστων και δη λινολενικού οξέος.

Κατά τη φάση τώρα του σταδίου τερματισμού λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις οι οποίες απομακρύνουν τις σχηματισθείσες στα προηγούμενα στάδια ελεύθερες ρίζες. Κατά κύριο λόγο συμβαίνουν αντιδράσεις αναδιάταξης μεταξύ των ριζών προς σχηματισμό μονομερών και πολυμερών και αντιδράσεις αποδόμησης των υδροϋπεροξειδίων. Τα υδροϋπεροξειδία του λινελαϊκού οξέος είναι τα πιο δραστικά και εύκολα διασπώνται σε σύνθετα μείγματα δευτερογενών προϊόντων οξείδωση όπως φαίνεται και στο απλοποιημένο Σχήμα 2.3. Τα κυριότερα δευτερογενή προϊόντα που παράγονται σε αυτό το στάδιο είναι αλδεΐδες, κετόνες, λακτόνες, αιθέρες, αλκάνια μικρο-μοριακά οξέα (μυρμηκικό και οξικό οξύ) καθώς και ολιγομερή.



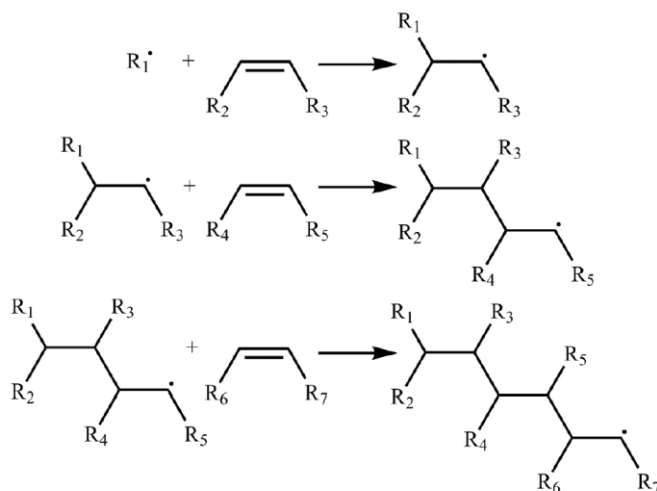
Σχήμα 2.3. Τα στάδια της οξείδωσης και τα προϊόντα αποδόμησης του λινολενικού μεθυλεστέρα

Ο σχηματισμός των αδιάλυτων ολιγομερών υψηλού μοριακού βάρους συμβαίνει συνήθως λόγω της σύζευξης των προϊόντων οξείδωσης μέσω διαφόρων μηχανισμών. Ένας από αυτούς είναι η αλδολική συμπύκνωση (aldol condensation) μέσω της αντίδρασης μιας αλδεύδης και μιας κετόνης. Αυτό συμβαίνει όταν η συγκέντρωση των αντιδρώντων είναι αυξημένη, ενώ τα προϊόντα της συμπύκνωσης αντιδρούν περαιτέρω με άλλα υποστρώματα αυξάνοντας το μοριακό βάρος των αδιάλυτων (βλ. Σχήμα 2.4).



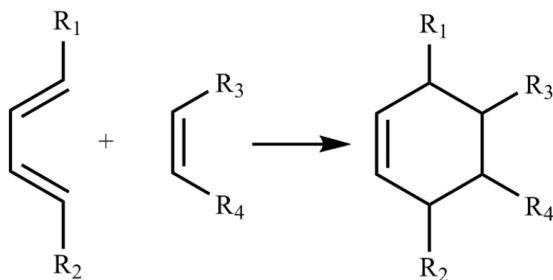
Σχήμα 2.4. Αλδολική συμπύκνωση προς σχηματισμό αδιάλυτων ολιγομερών στο βιοντήξελ

Ένας δεύτερος μηχανισμός που έχει προταθεί είναι αυτός του πολυμερισμού βινυλίου (vinyl polymerization). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.5 στην περίπτωση αυτή μία αλλυλική ρίζα προστίθεται απευθείας στο διπλό δεσμό ενός λιπαρού οξέος δημιουργώντας ταυτόχρονα ένα δεσμό άνθρακα - άνθρακα και μια νέα ελεύθερη ρίζα. Η αλληλουχία αυτή συνεχίζεται προς σχηματισμό του ολιγομερούς. Αν και δεν είναι γνωστό πως είναι δυνατόν να αντιδράσει με αυτόν τον τρόπο μια ελεύθερη ρίζα παρουσία οξυγόνου, θεωρείται ότι οι συνθήκες που απαιτούνται είναι υπαρκτές στον πυθμένα των δεξαμενών αποθήκευσης.



Σχήμα 2.5. Σχηματισμός ολιγομερών μέσω του μηχανισμού πολυμερισμού βινυλίου.

Τέλος είναι πιθανός ο σχηματισμός ολιγομερών μέσω της αντίδρασης Diels-Alder, η οποία λαμβάνει χώρα μέσω της σύζευξης ενός διενίου με έναν μονοακόρεστο μεθυλεστέρα (Σχήμα 2.6). Σύμφωνα με αυτό το μηχανισμό θεωρείται ότι ένα βιοντήζελ με υψηλή περιεκτικότητα σε ακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα είναι πιο επιρρεπές στο σχηματισμό πολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες (250-300°C).



Σχήμα 2.6. Η αντίδραση Diels-Alder

Καθώς η αντίδραση Diels- Alder συμβαίνει σε υψηλές θερμοκρασίες δεν θεωρείται ότι επηρεάζει τη σταθερότητα του βιοντήζελ κατά την αποθήκευση. Από την άλλη μεριά όμως μπορεί να εξηγήσει το σχηματισμό ανθρακούχων επικαθίσεων στο σύστημα ψεκασμού των κινητήρων πετρελαίου, το οποίο συχνά αναφέρεται ως μια από τις επιπτώσεις της παρατεταμένης χρήσης βιοντήζελ.

2.1.1.1 Επιπτώσεις της οξείδωσης του βιοντήζελ

Σε κάθε περίπτωση, καθώς η οξείδωση του βιοντήζελ προχωράει, λαμβάνει χώρα μια σειρά μεταβολών στις ποιοτικές του παραμέτρους. Ιδιότητες όπως ο αριθμός οξύτητας, ο αριθμός υπεροξειδίου και το ιξώδες αυξάνονται ενώ αντίστοιχα ο αριθμός ιωδίου και η περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες μειώνονται [Bondioli *et al* 2002-2003; Lacoste and Lagardere 2003; Yang *et al* 2013]. Οι μεταβολές αυτές των ιδιοτήτων εμπνέουν ιδιαίτερη ανησυχία αναφορικά με τις δραματικές επιπτώσεις που δύναται να επιφέρουν στη λειτουργία και τη κατάσταση του κινητήρα. Η αύξηση του ιξώδους και της πυκνότητας συνδυαζόμενες με χαμηλότερη πτητικότητα μπορεί να οδηγήσουν σε αύξηση του μέσου μεγέθους των σταγονιδίων του καυσίμου κατά τον ψεκασμό του στον θάλαμο καύσης. Ως επακόλουθο, ποσότητα του εκνεφώματος ψεκάζεται στα τοιχώματα του κυλίνδρου και -ειδικά στις περιπτώσεις των οχημάτων με φίλτρο σωματιδίων (Diesel Particulate Filters - DPF) - αυξημένες ποσότητες του βιοντήζελ καταλήγουν στο λιπαντικό. Το συσσωρευμένο βιοντήζελ στην ελαιολεκάνη του κινητήρα σταδιακά οξειδώνεται προκαλώντας αύξηση του ιξώδους του λιπαντικού που στην καλλίτερη περίπτωση μειώνει τα διαστήματα αλλαγών, ενώ στη χειρότερη μπορεί να προκαλέσει αυξημένη φθορά. Από την άλλη μεριά η αύξηση του

αριθμού οξύτητας και του αριθμού υπεροξειδίων δημιουργεί διαβρωτικό περιβάλλον που μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία και φθορά πολλών εξαρτημάτων του συστήματος ψεκασμού. Επίσης η αύξηση της συγκέντρωσης των υδρουπεροξειδίων αυξάνει τον αριθμό κετανίου του βιοντήζελ προκαλώντας μείωση του χρόνου ανάφλεξης καθώς οι ενώσεις αυτές είναι πιο δραστικές και επιταχύνουν την καύση του μείγματος. Επιπροσθέτως, ο σχηματισμός αδιάλυτων ολιγο- και πολυμερών οδηγεί σε απόφραξη των φίλτρων και των εγχυτήρων του καυσίμου [Bannister et al 2010; Zuleta et al 2012;Waynick,2005; Knothe 2007]. Τέλος δεν θα πρέπει να παραβλέπονται και οι πιθανές επιπτώσεις της χρήσης οξειδωμένου βιοντήζελ στις εκπομπές [Karavalakis et al, 2010b.]

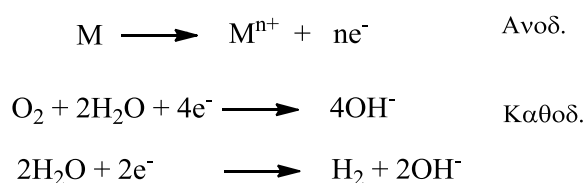
Σχετικά με την επίδραση της προσθήκης βιοντήζελ στο συμβατικό ντήζελ, οι έως τώρα μελέτες έχουν δείξει ότι η οξειδωτική σταθερότητα του μείγματος ελαττώνεται όσο αυξάνει το ποσοστό υποκατάστασης [McCormick et al 2006,2007]. Σύμφωνα με μελέτη των Park et al (2008) η οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων σχετίζεται με το άθροισμα της περιεκτικότητας σε λινελαϊκό και λινολενικό οξύ. Οι συνθήκες αποθήκευσης και το χρονικό διάστημα επηρεάζουν τη διαδικασία γήρανσης [Moser,2011] και μπορούν να οδηγήσουν σε μείωση του χρόνου επαγωγής κάτω από το αποδεκτό όριο του EN590 (< 20h) ακόμα και σε διάστημα 4-6 εβδομάδων [Karavalakis et al 2011]. Παρ'όλα αυτά ρόλο φαίνεται να διαδραματίζει ο τύπος και η σύσταση του πετρελαϊκού ντήζελ. Υποστηρίζεται ότι η ελαχιστοποίηση του θείου επιδρά και αυτή αρνητικά καθώς θεωρείται ότι οι θειούχες ενώσεις λειτουργούν ως φυσικά αντιοξειδωτικά εμποδίζοντας το σχηματισμό όξινων ενώσεων και κατακαθίσεων [Karavalakis et al 2009;Jain and Sharma 2010; Kalitchin et al 1992]. Πάντως σε αυτό το πεδίο τα δεδομένα είναι περιορισμένα και αυτό κυρίως οφείλεται στην μέχρι τώρα έλλειψη μιας μεθόδου η οποία υπό τις ίδιες συνθήκες να μπορεί να προσδιορίζει την οξειδωτική σταθερότητα τόσο του βιοντήζελ όσο και του πετρελαϊκού ντήζελ.

Πίνακας 2.1. Τυπικά μεταλλικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε διάφορα συστήματα ενός πετρελαιοκινητήρα [Haseeb et al. 2011]

Εξαρτήματα - Συστήματα	Υλικά
Ρεζερβουάρ	Χάλυβας, χαλκός
Αντλία καυσίμου	Κράμα αλουμινίου, κράμα σιδήρου, κράμα χαλκού
Σωλήνωση τροφοδοσίας (υψ. πίεσης)	Χάλυβας
Φίλτρο καυσίμου	Αλουμίνιο
Εγχυτήρας καυσίμου	Ανοξειδωτος χάλυβας
"Μπλόκ" MEK	Χυτοσίδηρος, χάλυβας, αλουμίνιο
Έμβολα	Αλουμίνιο, χυτοσίδηρος, χάλυβας, κράμα χαλκού
Εξάτμιση	Χυτοσίδηρος, χάλυβας, ανοξ. χάλυβας, αλουμίνιο

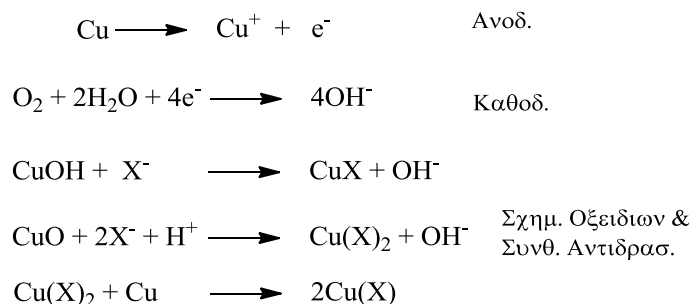
2.1.1.2 Επίδραση των μετάλλων - συμβατότητα υλικών

Κατά τη διάρκεια της διακίνησής του στην εφοδιαστική αλυσίδα και στο σύστημα διανομής ενός οχήματος, το καύσιμο έρχεται σε επαφή με ένα μεγάλο φάσμα μεταλλικών υλικών, όπως διαφαίνεται και από τα δεδομένα του Πίνακα 2.1. Αυτά περιλαμβάνουν σιδηρούχα υλικά όπως ο χάλυβας και ο χυτοσίδηρος αλλά και μη σιδηρούχα όπως τα κράματα του αλουμινίου και του χαλκού (ορείχαλκος, μπρούτζος). Μελέτες έχουν δείξει ότι το βιοντήζελ είναι πιο διαβρωτικό σε σχέση με το ντήζελ [Diaz-Ballote et al 2009; Haseeb et al. 2011; Kono et al 2012] και αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τη μακροχρόνια αντοχή των μηχανικών μερών. Η διαβρωτική συμπεριφορά του βιοντήζελ μπορεί να προκληθεί λόγω του υγροσκοπικού του χαρακτήρα και από την περιεκτικότητα σε FFA. Το νερό τείνει να συμπυκνώνεται στην επιφάνεια του μετάλλου προκαλώντας διάβρωση και υποβάθμιση του υλικού. Η αντίδραση μεταξύ ενός (μη ευγενούς) μετάλλου και του νερού δίνεται στο Σχήμα 2.7.



Σχήμα 2.7. Αντίδραση διάβρωσης μετάλλου από νερό

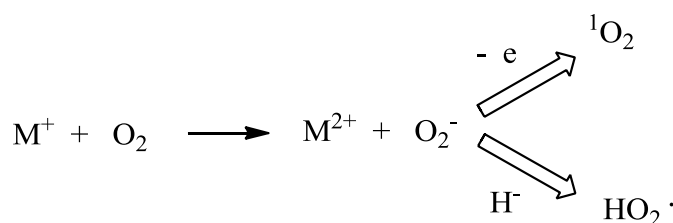
Η διαβρωτικότητα του μείγματος συμβατικού ντήζελ/βιοντήζελ γενικά θεωρείται ότι ενισχύεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του βιοντήζελ. Γενικά ο χαλκός και τα κράματα του μολύβδου θεωρούνται πιο ευάλωτα σε διάβρωση σε σύγκριση με άλλα σε σχέση με το σίδηρο και αλουμίνιο αν και το τελευταίο θα μπορούσε να υποστεί ανοδίωση σε περιπτώσεις που υπάρχουν υπολείμματα από τους αλκαλικούς καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του βιοντήζελ. [Fazal et al 2010, Barrister et al 2010, Zuleta et al 2012]. Ο υποτιθέμενος μηχανισμός της διάβρωσης του χαλκού λόγω έκθεσής του σε καρβοξυλικά οξέα δίνεται στο Σχήμα 2.8.



Σχήμα 2.8. Υποτιθέμενος μηχανισμός διάβρωσης χαλκού παρουσία οργανικών οξέων

Από την άλλη η διάβρωση των μετάλλων μπορεί να καταλύσει άλλες ανεπιθύμητες αντιδράσεις που μπορεί να οδηγήσουν σε μείωση της σταθερότητας και σε υποβάθμιση του βιοντήζελ. Η διαδικασία αυτο-οξείδωση επίσης αυξάνει τη διαβρωτικότητα του καυσίμου.

Αρχικά, τα μέταλλα (M) - και κυρίως τα στοιχεία μετάπτωσης - έχουν την ικανότητα να δρουν ως προ-οξειδωτικοί παράγοντες εκκινώντας ουσιαστικά την οξείδωση των λιπαρών οξέων. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.9 το ανιόν που παράγεται έχει δύο επιλογές, είτε να χάσει ένα ηλεκτρόνιο και να σχηματίσει ένα μονήρες οξυγόνο (singlet oxygen) είτε να αντιδράσει με ένα πρωτόνιο σχηματίζοντας μία ρίζα υπεροξειδίου, η οποία όπως αναφέρθηκε είναι ένας κλασσικός εκκινητής της αντίδρασης αυτο-οξείδωσης. Από την άλλη μεριά το μονήρες οξυγόνο θεωρείται ότι λαμβάνει μέρος στις αντιδράσεις διάδοσης των υδροϋπεροξειδίων. [Frankel,1980]



Σχήμα 2.9. Προ-οξειδωτική δράση μετάλλων.

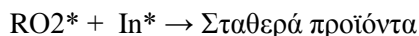
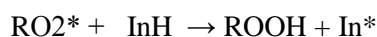
Αν και σε μελέτη των Clark et al.(2007) διάφορα μεταλλικά άλατα (ομογενής κατάλυση) στοιχείων μετάπτωσης της ομάδας IV φάνηκε να καταλύουν την οξείδωση των μεθυλεστέρων από βαμβακέλαιο και σογιέλαιο, εντούτοις τα αποτελέσματα είχαν μεγάλες αποκλίσεις. Πιθανόν αυτό να οφείλεται και στη μέθοδο που επελέγη για εισαγωγή των μετάλλων στο σύστημα.

Γενικά πάντως επί του παρόντος υπάρχει σημαντική έλλειψη επιστημονικών δεδομένων αναφορικά με τη διαβρωτική επίδραση του βιοντήζελ στα μέταλλα και στα κράματα που χρησιμοποιούνται στα συστήματα αποθήκευσης, μεταφοράς και διανομής. Περαιτέρω υφίσταται συζήτηση γύρω από το κατά πόσο δοκιμαστικές μέθοδοι όπως αυτή της διάβρωσης ελάσματος χαλκού είναι αποτελεσματικές και έχουν τη δυνατότητα να παρέχουν στοιχεία που να ταιριάζουν με τα πραγματικά δεδομένα.

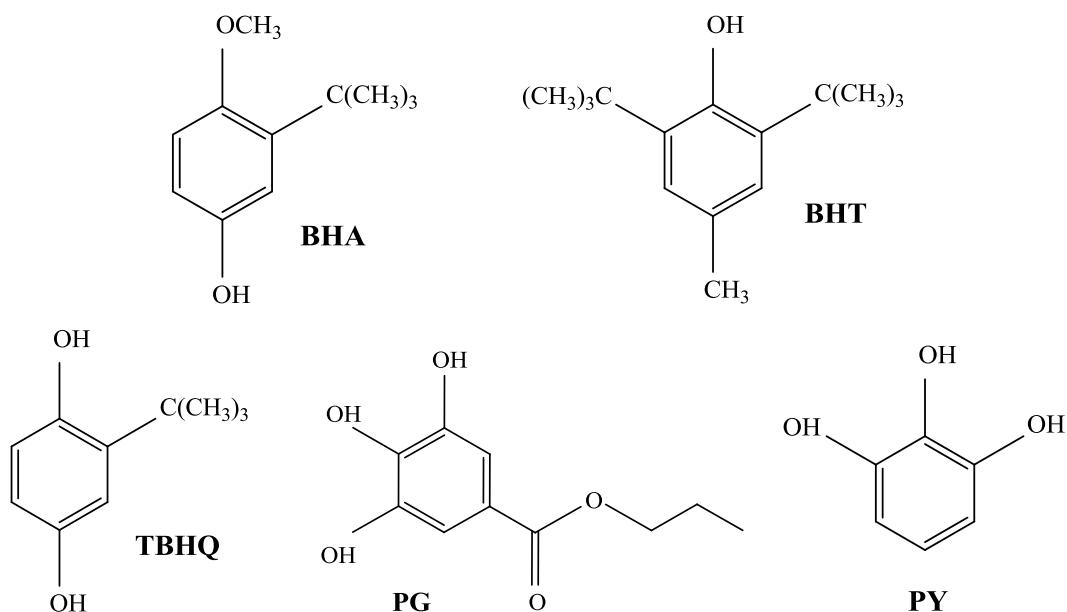
2.1.1.3 Δράση αντιοξειδωτικών

Επί του πρακτέου ελάχιστα είναι τα βιοντήζελ που μπορούν να ικανοποιήσουν την ελάχιστη προδιαγραφή των 6h (8h πλέον) που απαιτεί το πρότυπο EN14214.Όπως φάνηκε από τα παραπάνω, όμως, η αυξημένη επιδεκτικότητα του βιοντήζελ δημιουργεί ιδιαίτερη ανησυχία όσον αφορά στην απρόσκοπτη λειτουργία των κινητήρων και των περιφερειακών

εξαρτημάτων αυτών. Τα φυτικά έλαια συνήθως περιέχουν βιταμίνη E (α-, β-, γ- τοκοφερόλη) μόνο που οι ποσότητες απομειώνονται σταδιακά με την επεξεργασία της πρώτης ύλης για την παραγωγή βιοντήζελ. Επομένως η καταστολή των οξειδωτικών δράσεων είναι υψίστης σπουδαιότητας και επιτυγχάνεται συνήθως με την προσθήκη συνθετικών αντιοξειδωτικών ουσιών. Τα αντιοξειδωτικά συνήθως κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κλάση περιλαμβάνει τα λεγόμενα πρωτογενή αντιοξειδωτικά (primary antioxidants) όπως οι φαινόλες τα οποία για να είναι δραστικά θα πρέπει να ανταγωνιστούν το ακόρεστο υπόστρωμα των λιπιδίων το οποίο βρίσκεται σε μεγάλη συγκέντρωση. Η δεύτερη κλάση των αντιοξειδωτικών περιλαμβάνει ουσίες όπως οι κινόνες οι οποίες ανταγωνίζονται το O₂ μέσω ταχέων αντιδράσεων. Η παρεμποδιστική δράση των αντιοξειδωτικών (InH) έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτέλεσμα του τερματισμού των αλυσιδωτών αντιδράσεων με την εισδοχή των υπεροξειδικών ριζών

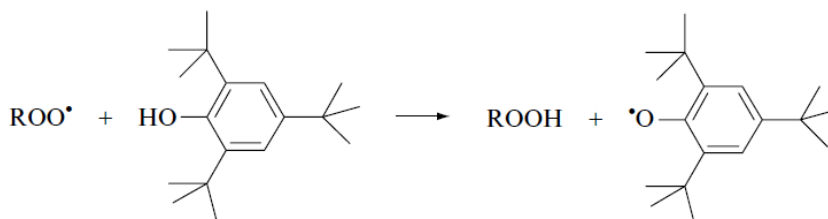


Κατά κύριο λόγο οι αντιοξειδωτικές ουσίες που προστίθενται στο βιοντήζελ είναι φαινολικού τύπου με πιο συνήθεις τις ουσίες BHA (butylated hydroxyanisole), BHT (butylated hydroxytoluene), TBHQ (tert -butyl hydroquinone), PG (propyl gallate). PY (pyrogallol). [Mittelbach and Schober 2003; Focke et al 2012; Domingos et al 2007]. Στο Σχήμα 2.10 φαίνονται οι συντακτικοί τύποι των παραπάνω ενώσεων.



Σχήμα 2.10. Συνήθη φαινολικά αντιοξειδωτικά που προστίθενται στο βιοντήζελ

Οι συνθετικές χημικές ουσίες φαινολικού τύπου λειτουργούν ως πρωτογενή αντιοξειδωτικά τα οποία έχουν τη δυνατότητα να αναχαιτίζουν τις αλυσιδωτές οξειδωτικές αντιδράσεις σχηματισμού ελευθέρων ριζών, συνεισφέροντας ουσιαστικά ένα πιο ασταθές άτομο υδρογόνου (σε σχέση με τα αλλυλικά ή δισαλλυλικά υδρογόνα) από την υδροξυλομάδα του φαινολικού δακτυλίου - όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.11 - ενώ ταυτόχρονα μετασχηματίζονται σε σταθερές ελεύθερες ρίζες οι οποίες δεν εκκινούν ή διαδίδουν περαιτέρω οξείδωση των λιπιδίων. [Denisov 2005; Ross et al 2003].



Σχήμα 2.11. Μηχανισμός δράσης των αντιοξειδωτικών προσθέτων φαινολικού τύπου

Τα αντιοξειδωτικά αυτά συνήθως προστίθενται σε συγκεντρώσεις μέχρι το πολύ 1000ppm. Γενικά η προστιθέμενη ποσότητα εξαρτάται από την ποιότητα του βιοντήζελ. Διαφορετικά συνθετικά αντιοξειδωτικά έχουν διαφορετική επίδραση ανάλογα με την πρώτη ύλη του βιοντήζελ, χωρίς όμως να επηρεάζονται ιδιότητες όπως το ιξώδες, το CFPP, η πυκνότητα, το ανθρακούχο υπόλειμμα και η τέφρα. Μόνο σε κάποιες περιπτώσεις φαίνεται η προσθήκη αντιοξειδωτικών να επηρεάζει σε μικρό βαθμό τον αριθμό οξύτητας [Knothe 2007; Xin et al 2009].

Στις περισσότερες μελέτες πάντως φαίνεται πως, όσον αφορά στο βιοντήζελ, υπάρχει η τάση τα αντιοξειδωτικά PY, PG και TBHQ να έχουν καλλίτερη αντιοξειδωτική δράση σε σχέση με τα BHA και BHT [Jain and Sharma 2010]. Η δραστηριότητα των αντιοξειδωτικών στο αμιγές βιοντήζελ δεν σημαίνει αναγκαστικά και παρόμοια δράση στα μείγματά του με συμβατικό ντήζελ. Οι Karavalakis et al (2011), βρήκαν ότι ενώ το TBHQ ήταν το πιο αποτελεσματικό μεταξύ των υπολοίπων προσθέτων στην καταστολή της οξείδωσης του βιοντήζελ, εντούτοις επέδειξε μειωμένη δραστηριότητα στην περίπτωση των μειγμάτων B7 - B20. Οι Guzman et al. (2009) μελέτησαν το συνδυασμό φαινολικών αντιοξειδωτικών σε βιοντήζελ και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ανάμειξη των TBHQ:BHA σε αναλογία 2:1 δίνει την καλλίτερη συνέργεια, ενώ χρησιμοποιώντας μείγμα αντιοξειδωτικών 2:1 TBHQ:PY επετεύχθη η μεγαλύτερη άνοδος του χρόνου επαγωγής. Σε κάθε περίπτωση πάντως και με δεδομένη την επικείμενη μεταβολή του ορίου της οξειδωτικής σταθερότητας η ανεύρεση νέων αποδοτικών ουσιών συνεχίζει να είναι υπό διερεύνηση [Anastasakos et al., 2013]

2.1.1.4 Μέθοδοι προσδιορισμού οξειδωτικής σταθερότητας

Όπως επισημάνθηκε και παραπάνω η οξειδωτική και θερμική σταθερότητα του βιοντήζελ υπολείπεται του συμβατικού ντήζελ. Επομένως η αποτίμηση της οξειδωτικής του συμπεριφοράς είναι υψίστης σπουδαιότητας ώστε να επαληθεύεται η επαρκής αντίστασή του στη γήρανση τόσο κατά την αποθήκευση όσο και κατά τη χρήση του. Για αυτό το λόγο ο προσδιορισμός της οξειδωτικής του σταθερότητας έχει συμπεριληφθεί στις απαιτήσεις τόσο του ευρωπαϊκού προτύπου EN 14214 όσο και υπολοίπων ανά την υφήλιο προδιαγραφών - π.χ. ASTM D 6751. Μέχρι πρόσφατα η μόνη προτυποποιημένη μέθοδος που υφίστατο για τη μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας στο καθαρό βιοντήζελ και τα μείγματά του ήταν η EN 14112 /EN 15751 που χρησιμοποιεί τη συσκευή Rancimat για τον προσδιορισμό του χρόνου επαγωγής. Βασίζεται στη μέθοδο του Oxidation Stability Index (OSI) που έχει αναπτυχθεί και εφαρμόζεται εδώ και δεκαετίες για τον προσδιορισμό της σταθερότητας των εδώδιμων (και μη) ελαίων καθώς και τη μέτρηση της αποτελεσματικότητας των αντιοξειδωτικών προσθέτων που ενίοτε προστίθενται. Η μέθοδος προκρίθηκε για τη μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντήζελ - καθώς αποτελεί μια καταξιωμένη μέθοδο στο ευρύτερο πεδίο των λιπιδίων - εντούτοις η εφαρμογή της στο πεδίο των βιοκαυσίμων, παρά τα αξιόπιστα αποτελέσματα που δίνει, έφερε στο προσκήνιο μια από τις βασικότερες αδυναμίες της. Καθώς ο προσδιορισμός του χρόνου επαγωγής πραγματοποιείται εμμέσως, ήτοι με την εξέλιξη των προϊόντων που παράγονται από τις αντιδράσεις οξείδωσης - και συγκεκριμένα του μυρμηκικού και οξικού οξέος -, το πετρελαϊκό ντήζελ (και γενικά τα πετρελαιοειδή) αυτομάτως αποκλείεται από το πεδίο εφαρμογής της μεθόδου λόγω διαφορετικών μηχανισμών οξείδωσης άρα και προϊόντων. Το μειονέκτημα αυτό γίνεται επίσης σαφές στην περίπτωση της μέτρησης μειγμάτων ντήζελ - βιοντήζελ με περιεκτικότητες σε βιοντήζελ < 2% κ.ο. σύμφωνα με την τροποποιημένη μέθοδο Rancimat EN 15751, όπου τα αποτελέσματα είναι συγκεχυμένα και μη επαναλήψιμα. Λαμβάνοντας υπ' όψιν επίσης ότι η μέθοδος EN 12205 που αφορά στη μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας του συμβατικού ντήζελ δίνει συνήθως εσφαλμένα αποτελέσματα στην περίπτωση του βιοντήζελ λόγω αυξημένης διαλυτικής ικανότητας του τελευταίου, γίνεται κατανοητό ότι δεν υπήρχε δυνατότητα άμεσης συγκριτικής αξιολόγησης της οξειδωτικής συμπεριφοράς του βιοντήζελ - και των μειγμάτων με ντήζελ - με αυτής του καθαρού συμβατικού ντήζελ. Παρόλα αυτά η μέθοδος Rancimat συνεχίζει να αποτελεί την πρωταρχική μέθοδο που ακολουθείται για την αξιολόγηση των οξειδωτικών χαρακτηριστικών του βιοντήζελ ενώ πολύ σύντομα αναμένεται η μεταβολή του κατώτατου επιτρεπτού ορίου για το καθαρό βιοντήζελ από τις 6 στις 8 ώρες. Για τα μείγματα με συγκέντρωση βιοντήζελ μεταξύ 2% - 7% κ.ο. υφίσταται μια μεταβατική απαίτηση για ελάχιστη επίδοση 20 ωρών.

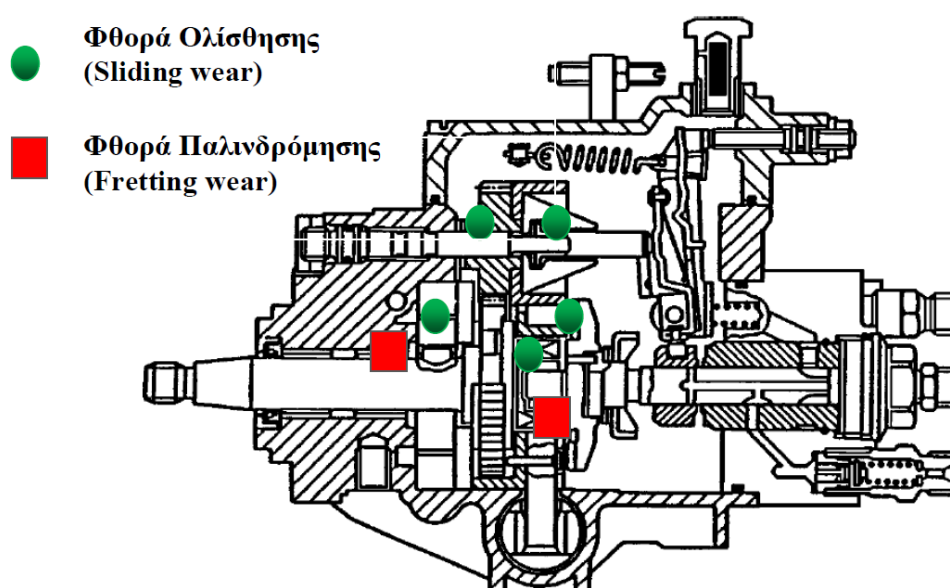
Η ανάγκη για τη ύπαρξη μιας μεθόδου η οποία θα έχει τη δυνατότητα να μετράει άμεσα την οξειδωτική σταθερότητα των βιοκαυσίμων και ταυτόχρονα να έχει εφαρμογή και στα πετρελαιοειδή οδήγησε στην ανάπτυξη μιας Ταχείας Δοκιμής Οξείδωσης Μικρής Κλίμακας (Rapid Small Scale Oxidation Test - RSSOT) η οποία προτυποποιήθηκε αρχικά από τον οργανισμό ASTM (ASTM D 7545 και ASTM D 7525). Στη δοκιμαστική αυτή μέθοδο η προσδιορισμός της οξείδωσης πραγματοποιείται άμεσα καταμετρώντας την παρατηρούμενη πτώση της πίεσης του συστήματος, η οποία λαμβάνει χώρα λόγω κατανάλωσης του οξυγόνου κατά την εξέλιξη των οξειδωτικών δράσεων. Η μέθοδος βρίσκει εφαρμογή τόσο σε βιοκαύσιμα (κυρίως βιοντήζελ) όσο και στα πετρελαιοειδή διότι η κατανάλωση οξυγόνου είναι ανεξάρτητη από τον εκάστοτε μηχανισμό οξείδωσης. Λόγω των έντονων συνθηκών υπό τις οποίες διεξάγεται η μέτρηση το αποτέλεσμα τη οξειδωτικής σταθερότητας δίνεται σε πολύ λιγότερο χρόνο σε σχέση με το Rancimat. Η μέθοδος βρίσκεται ακόμα σε εμβρυικό στάδιο επομένως, η συσχέτισή της με τη μέθοδο Rancimat είναι ακόμα υπό διερεύνηση, ενώ σε κάθε περίπτωση κάποιο κατώτατο αποδεκτό όριο για την οξειδωτική σταθερότητα δεν έχει θεσμοθετηθεί ακόμα. Η μέθοδος έχει υιοθετηθεί προσφάτως (Νοέμβριος 2011) και από τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Τυποποίησης (CEN) και φέρει τον αριθμό EN16091 (PetroOxy test) ενώ σε μια προσπάθεια συσχέτισης των δύο μεθόδων η ομάδα εργασίας του CEN, TC19/JWG 1, έχει καταλήξει σε μια προκαταρκτική σχέση της μορφής: $IP (PetroOxy) = (5,5069 * (IP Rancimat))^{0,782}$, η οποία πάντως μένει να επαληθευτεί ή όχι στην πράξη [CEN TC19/JWG 1, Report study on oxidation stability].

2.1.2 Λιπαντική ικανότητα

Πολλά επιμέρους εξαρτήματα του συστήματος έγχυσης καυσίμου ενός ντηζελοκινητήρα όπως οι αντλίες και οι εγχυτήρες ουσιαστικά λιπαίνονται από το ίδιο το καύσιμο. Επομένως η απρόσκοπτη λειτουργία ενός ντηζελοκινητήρα εξαρτάται και από τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου ντήζελ καθώς πολλές περιπτώσεις πρόωρης φθοράς των παραπάνω εξαρτημάτων έχουν αποδοθεί στην έλλειψη αυτής της ιδιότητας [Wei and Spikes 1986; Bovington et al 1995; Wilson 1996]. Στο Σχήμα 2.12 δίνεται ένα σκαρίφημα μιας αντλίας καυσίμου ντήζελ με σημειωμένα τα σημεία στα οποία είναι πιθανότερη η εμφάνιση φθοράς λόγω ανεπαρκούς λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου.

Οι διεργασίες διύλισης που εφαρμόζονται στην παραγωγή των καυσίμων Ντήζελ χαμηλού και πολύ χαμηλού θείου (Low Sulphur Diesel & Ultra Low Sulphur Diesel) έχουν ως αποτέλεσμα την αισθητή μείωση των εγγενών λιπαντικών ιδιοτήτων του καυσίμου. Συγκεκριμένα, όσο πιο έντονες είναι οι συνθήκες της μονάδας υδρογονοαπωθείωσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η ταυτόχρονη ελάττωση των περιεχόμενων στο καύσιμο οξυγονούχων, αζωτούχων και πολυαρωματικών ενώσεων. [Bovington et al 1995; Knothe and Steidley 2005].

Η απώλεια των πολικών αυτών ενώσεων θεωρείται υπεύθυνη για τη μειωμένη λιπαντική ικανότητα. Η περιεκτικότητα σε θείο είθιστα να συσχετίζεται με τη λιπαντική ικανότητα του ντίζελ καθώς αντικατοπτρίζει τη σφοδρότητα της διύλισης την οποία έχει υποστεί το καύσιμο και επομένως τα επίπεδα των πολικών και πολυαρωματικών ενώσεων. Ως αντιστάθμιση προστίθενται συνήθως βελτιωτικά της λιπαντικής ικανότητας. Στην περίπτωση του ντίζελ κίνησης η προσθήκη του βιοντίζελ (FAME) ως συστατικού ανάμιξης βελτιώνει τη λιπαντική ικανότητα καθώς οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων λόγω πολικότητας και δυνατότητας προσρόφησης στις μεταλλικές επιφάνειες διαθέτουν άριστα τριβολογικά χαρακτηριστικά.



Σχήμα 2.12. Αντλία καυσίμου ντίζελ και πιθανά σημεία εμφάνισης φθοράς.

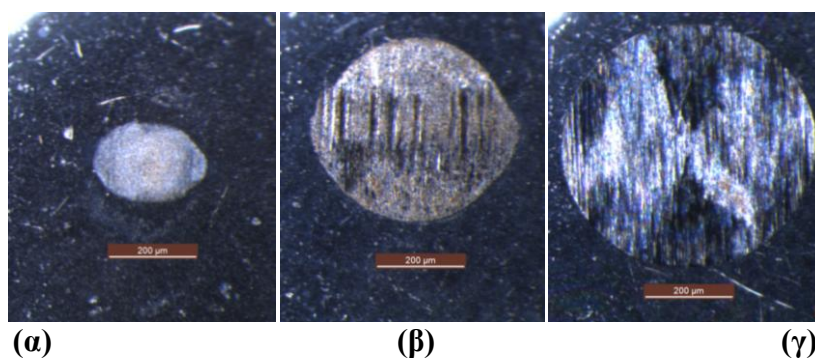
Η άριστη λιπαντική ικανότητα του βιοντίζελ - και γενικά των οξυγονούχων ενώσεων - καθώς και η ευεργετική δράση αυτού στα χαρακτηριστικά του συμβατικού ντίζελ έχουν μελετηθεί εξονυχιστικά [Anastopoulos et al. 2001a, 2001b, 2001c; Knothe and Steidley 2005; Hu et al, 2005; Bhuyan et al. 2006]. Η προσθήκη τους ακόμα και σε συγκέντρωση της τάξης των 0.15 % μπορεί να βελτιώσει δραματικά τις τριβολογικές ιδιότητες του πετρελαϊκού ντίζελ [Anastopoulos et al. 2005]. Γενικά αναφέρεται ότι για τις οξυγονούχες ενώσεις η κατάταξη αναφορικά με την καλλίτερη λιπαντική ικανότητα είναι $-COOH > -OH > -COOCH_3 \gg C=O > C-O-C$. Στους μεθυλεστέρες η ικανότητα λίπανσης παρέχεται κυρίως από την ομάδα $-COOCH_3$ [Agarwal et al. 2013]. Αναφορικά με τους παράγοντες που διαφοροποιούν τα τριβολογικά χαρακτηριστικά των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων έχουν διεξαχθεί αρκετές μελέτες από τις οποίες συνοπτικά έχουν προέλθει τα εξής. Οι Geller και

Goodrum (2004) παρατήρησαν ότι η φθορά μειώνεται όσο αυξάνεται ο βαθμός ακορεστότητας του εστέρα, ενώ απέδειξαν (*2005*) ότι οι υδροξυλιωμένοι μεθυλεστέρες διαθέτουν ανώτερα χαρακτηριστικά καθώς οι δεσμοί υδρογόνου ισχυροποιούν τη δομή. Από την άλλη μεριά υπάρχουν μελέτες που υποδεικνύουν ότι οι κορεσμένοι μεθυλεστέρες είναι πιο αποδοτικοί στηριζόμενες στο γεγονός της διαφορετικής στερεοχημικής δομής των ακόρεστων λιπαρών οξέων η οποία εν τέλει εμποδίζει την περιστροφή της αλυσίδας και την ευθυγράμμισή τους [*Agarwal et al. 2013*]. Αναφορικά με την επίδραση του μήκους της αλυσίδας, και εδώ τα αποτελέσματα είναι αντικρουόμενα με τους *Anastopoulos et al.* να υποστηρίζουν ότι η αυξανόμενη αλυσίδα συντελεί σε μείωση της φθοράς και της τριβής, ενώ οι *Geller et al.* από τη μεριά τους ανέφεραν ότι δεν υπάρχει σαφής συσχέτιση. Οι τελευταίοι επίσης μελέτησαν την λιπαντική ικανότητα μεθυλεστέρων που παρήχθησαν τόσο από φυτικά έλαια όσο και από καθαρά λιπαρά οξέα και βρήκαν ότι οι πρώτοι διαθέτουν καλλίτερα τριβολογικά χαρακτηριστικά.

Σε μια προσπάθεια να συσχετιστούν άλλες ποιοτικές παράμετροι -πέραν του προφίλ των λιπαρών οξέων - με τη μειωμένη φθορά αναφέρεται ότι θετικό ρόλο διαδραματίζει η αυξημένη συγκέντρωση μονογλυκεριδίων [*Hu et al.2005*], ενώ γενικότερα υποστηρίχθηκε ότι οι διαφοροποιήσεις στη λιπαντική ικανότητα του βιοντήζελ συνδέονται καλλίτερα με την οξύτητα (περιεκτικότητα FFA) παρά με το προφίλ των λιπαρών οξέων.

Από την άλλη μεριά όσον αφορά στην επίδραση της οξείδωσης του βιοντήζελ στη λιπαντική ικανότητα του συμβατικού ντήζελ, η βιβλιογραφία είναι πολύ περιορισμένη. Ελάχιστες είναι οι δημοσιευμένες εργασίες και δεν καταλήγουν σε σύμφωνα αποτελέσματα γεγονός που υποδηλώνει ότι περαιτέρω μελέτη του ζητήματος είναι απαραίτητη.

Η λιπαντική ικανότητα του Ντήζελ προσδιορίζεται μέσω της μέτρησης των χαρακτηριστικών πρόληψης φθοράς με χρήση εξέδρας υψηλών συχνοτήτων παλινδρόμησης HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ISO 12156-1. Λεπτομερής περιγραφή της μεθόδου και των συνθηκών μέτρησης δίνονται στο Παράρτημα IV.2. Το αποτέλεσμα που δίνεται είναι η διορθωμένη - ως προς την πρότυπη τάση ατμών του νερού σε 1.4kPa - διάμετρος φθοράς (WS 1.4) εκφρασμένη σε μικρόμετρα (μm) και συνιστά τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου. Οι παράμετροι της δοκιμαστικής μεθόδου είναι τέτοιες ώστε να προσομοιάζουν συνθήκες οριακής λίπανσης. Ως εκ τούτου το ιξώδες διαδραματίζει δευτερεύον ρόλο στη λιπαντική ικανότητα του Ντήζελ. Η προδιαγραφή της λιπαντικής ικανότητας σύμφωνα με το πρότυπο EN590 για το Ντήζελ κίνησης καθορίζεται ως μέγιστη στα 460 μm (Αντίστοιχη προδιαγραφή ASTM D975: 520 μm). Στο Σχήμα 2.13 παρατίθεται ενδεικτικές φωτογραφίες φθοράς από καύσιμα με άριστη, αποδεκτή και ανεπαρκή λιπαντική ικανότητα.



Σχήμα 2.13. Φωτογραφίες φθοράς σε μεγέθυνση 120x από δοκιμές με καύσιμα Ντήζελ με (α) άριστη, (β) αποδεκτή και (γ) ανεπαρκή λιπαντική ικανότητα

2.2 Επίδραση της ποιότητας των μεθυλεστέρων στην οξειδωτική σταθερότητα και τη λιπαντική ικανότητα των μειγμάτων βιοντήζελ-πετρελαϊκού ντήζελ

Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του βιοντήζελ είναι ο κύριος παράγοντας που διαφοροποιεί τις φυσικοχημικές ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος και συνιστά και παράμετρο σχεδιασμού της παραγωγικής διαδικασίας. Το σημαντικότερο ρόλο διαδραματίζει το προφίλ των λιπαρών οξέων [Knothe 2005; Hoekman et al 2012] της αρχικής ύλης και δευτερευόντως παράγοντες όπως π.χ. η παρουσία φυσικών αντιοξειδωτικών. Γενικά η επιλογή της τροφοδοσίας σε βιομηχανικό επίπεδο περιλαμβάνει την ανάμειξη διαφόρων λιπαρών ουσιών (ελαίων/λιπών) ώστε σε κάθε περίπτωση να επιτυγχάνεται η παραγωγή βιοντήζελ του οποίου η ποιότητα να είναι τέτοια που να πληροί τις τεχνικές απαιτήσεις του ευρωπαϊκού προτύπου EN14214 που αφορά στους μεθυλεστέρων που χρησιμοποιούνται ως ανανεώσιμο υποκατάστατο του πετρελαϊκού ντήζελ. Αυτό αυτομάτως μπορεί να σημαίνει ότι ακόμα και πρώτες ύλες που ως αυτόνομη τροφοδοσία παράγουν βιοντήζελ εκτός προδιαγραφής δύναται να χρησιμοποιηθούν σε κατάλληλες αναλογίες για την επίτευξη των επιθυμητών χαρακτηριστικών.

Με βάση τα παραπάνω αξιοποιήθηκαν 8 διαφορετικές πρώτες ύλες με διαφορετικά χαρακτηριστικά για την παραγωγή μίας μήτρας μεθυλεστέρων με σαφώς διαφοροποιημένες μεταξύ τους τελικές ιδιότητες. Η μελέτη περιλαμβάνει τόσο την αξιολόγηση των καθαρών μεθυλεστέρων όσο και τις επιδράσεις αυτών σε μια σειρά ποιοτικών παραμέτρων όταν αναμειχθούν σε συγκέντρωση 7% v/v με πετρελαϊκό ντήζελ.

2.2.1 Παραγωγή και αξιολόγηση μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων

Μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων παρήχθησαν διακριτά από τις παρακάτω πρώτες ύλες.

- Βαμβακέλαιο (Cottonseed Oil - CO)
- Έλαιο Λουναρίας (Lunaria Oil - LUNO)
- Ηλιέλαιο (Sunflower Oil - SUNO)
- Καστορέλαιο (Castor Oil - CAO)
- Κραμβέλαιο υψηλού ερουκικού οξέος (High erucic acid Rapeseed Oil - HEAR)
- Πυρηνέλαιο (Pomace Olive Oil - POMO)
- Σησαμέλαιο (Sesame Oil - SEO)
- Φοινικέλαιο (Palm Oil - PALO)

Αρχικά επισημαίνεται ότι οι παραπάνω πρώτες ύλες επελέγησαν πρωτίστως λόγω των σημαντικών διαφοροποιήσεων που παρουσιάζουν μεταξύ τους ως προς το προφίλ των λιπαρών οξέων. Από εκεί και πέρα το ηλιέλαιο, το φοινικέλαιο και το βαμβακέλαιο βρίσκουν

ήδη χρήση στην παραγωγή βιοντήζελ. Το κραιβέλαιο υ.ε.ο. συνιστά ένα έλαιο που χρησιμοποιείται γενικά στο βιομηχανικό τομέα, ενώ το πυρηνέλαιο παρότι αξιοποιείται στη σαπωνοποιία, κάποια εξονυχιστική διερεύνηση για την παραγωγή βιοντήζελ με αυτό ως πρώτη ύλη δεν υφίσταται στη βιβλιογραφία. Το σησαμέλαιο έχει αναφερθεί σε μεμονωμένες περιπτώσεις στο παρελθόν για την παραγωγή βιοντήζελ, όμως από τη μία η υψηλή τιμή του όσο και η εξαιρετική διατροφική του αξία συνιστούν περιοριστικούς παράγοντες. Το καστορέλαιο είναι ένα μη εδώδιμο φυτικό έλαιο από το οποίο παρότι δεν παράγονται αντίστοιχοι εμπορικοί μεθυλεστέρες, βρίσκεται σχεδόν πάντα στο επίκεντρο του βιομηχανικού ενδιαφέροντος λόγω των χαρακτηριστικής σύστασής του. Τέλος το έλαιο λουνάριος - ένα επίσης μη βρώσιμο έλαιο με ασυνήθη κατανομή λιπαρών οξέων - δεν έχει αναφερθεί ως τώρα για την παραγωγή βιοντήζελ. Οι σχετικές πληροφορίες που αφορούν το κάθε έλαιο μαζί με τις φυσικοχημικές του ιδιότητες των φυτικών ελαίων και το προφίλ των λιπαρών οξέων παρατίθενται στο Παράρτημα II.

Από την ανάλυση των λιπαρών οξέων προκύπτουν τα εξής. Το βαμβακέλαιο, το ηλιέλαιο και το σησαμέλαιο είναι πλούσια σε πολυ-ακόρεστα λιπαρά οξέα -κυρίως λινελαϊκό οξύ (C18:2). Το βαμβακέλαιο αποτελείται από λινελαϊκό οξύ σε ποσοστό περίπου 53% κ.β. ενώ περιέχει ελαϊκό οξύ (C18:1) σε συγκέντρωση 15.5% κ.β. και αξιόλογη ποσότητα παλμιτικού οξέος (C16:0: ~22% κ.β.). Τα δύο κυριότερα λιπαρά οξέα που απαρτίζουν το ηλιέλαιο είναι το λινελαϊκό (~52% κ.β.) και το ελαϊκό (~37% κ.β.) και το ίδιο παρατηρείται και στο σησαμέλαιο μόνο που η αναλογία των οξέων αυτών είναι σχεδόν 1:1. Αντιθέτως το φοινικέλαιο παρουσιάζει συγκριτικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε κορεσμένα λιπαρά οξέα (παλμιτικό οξύ) με ταυτόχρονα αυξημένη συγκέντρωση ελαϊκού οξέος (~44% κ.β.) και αρκετά μειωμένο περιεχόμενο λινελαϊκό οξύ (~ 12% κ.β.). Από την άλλη μεριά τα υπόλοιπα έλαια χαρακτηρίζονται από την αυξημένη περιεκτικότητά τους σε διάφορους τύπους μονο-ακόρεστων λιπαρών οξέων. Το πυρηνέλαιο έχει πολύ υψηλή συγκέντρωση ελαϊκού οξέος της τάξης του 72% κ.β. κάτι που είναι φυσιολογικό καθώς προέρχεται από την επεξεργασία του πυρήνα της ελιάς. Το υπόλοιπο ποσοστό βασικά κατανέμεται ισόποσα σε λινελαϊκό και παλμιτικό οξύ. Το κραιβέλαιο, όπως μαρτυρά και η ονομασία του, έχει υψηλή περιεκτικότητα σε ερουκικό οξύ (C22:1) που αγγίζει το 45% κ.β. ενώ υπογραμμίζεται ότι περιέχει ασυνήθιστα υψηλή συγκέντρωση σε λινολενικό οξύ (C18:3) σε ποσοστό 9.7% κ.β. Αναφορικά με το καστορέλαιο αυτό αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά (>85% κ.β.) από το ρικινελαϊκό οξύ (C18:1-OH). Αυτό το υδρόξυ-οξύ συνιστά το χαρακτηριστικό συστατικό του καστορέλαιου και δύσκολα απαντάται σε κάποιο από τα υπόλοιπα λίπη και έλαια [Canoira et al 2010; Berman et al 2011]. Τέλος το έλαιο λουνάριος έχει ένα ιδιότυπο προφίλ λιπαρών οξέων. Συγκροτείται από μονοακόρεστα λιπαρά οξέα σε ποσοστό άνω του 90% με την εξής

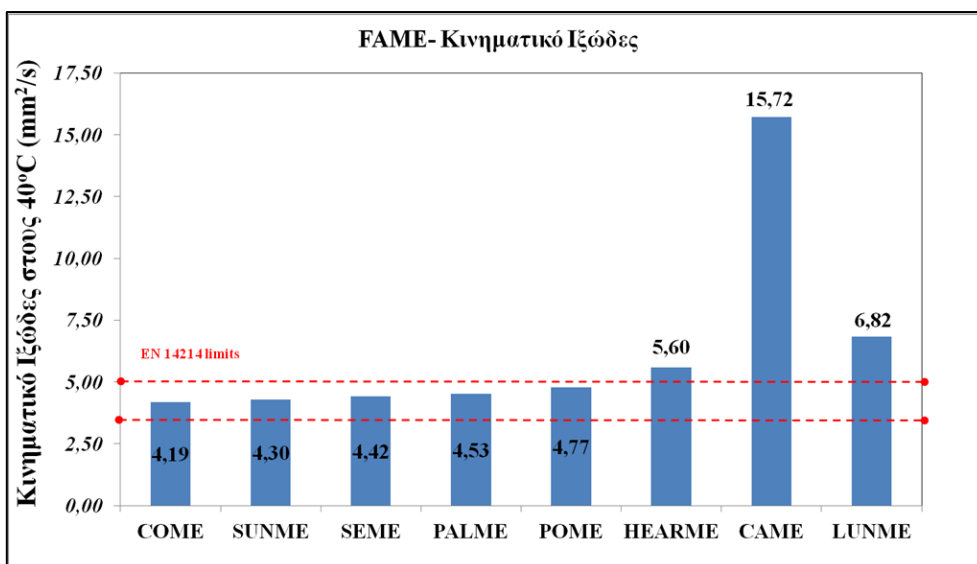
κατανομή: περίπου 43% κ.β. ερουκικό οξύ καθώς και από νερβονικό (C24:1) και ελαικό από 25% κ.β. έκαστο.

Η παραγωγή των μεθυλεστέρων διενεργήθηκε σε εργαστηριακή κλίμακα με μετατροπή των τριγλυκεριδίων μέσω αλκαλικά καταλυόμενης αντίδρασης μετεστεροποίησης. Λεπτομερής περιγραφή της παραγωγικής διαδικασίας δίνεται στο Παράρτημα III.2 Παρελήφθησαν συνεπώς οι μεθυλεστέρες του Βαμβακέλαιου (COME), της Λουναρίας (LUNME), του Ηλιέλαιου (SUNME), του Καστορέλαιου (CAME), του Κραμβέλαιου υ.ε.ο. (HEARME), του Πυρηνέλαιου (POME), του Σησαμελαίου (SEME) και του Φοινικέλαιου (PALME) και αρχικά εξετάστηκαν ως προς τις ποιοτικές τους παραμέτρους σύμφωνα με τις μεθόδους που καθορίζονται στο πρότυπο EN14214. Το σύνολο των αποτελεσμάτων παρατίθεται στον Πίνακα III.1 του Παραρτήματος III.

Εν συνεχεία τα παραχθέντα FAME αναμείχθηκαν με δύο διαφορετικούς τύπους πετρελαϊκού ντίζελ πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (Ultra Low Sulphur Diesel - ULSD) σε ποσοστό ανάμιξης 7% v/v (B7) που είναι και η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση FAME στο ντίζελ εμπορίου σύμφωνα με το πρότυπο EN590. Τα ULSD ήταν διωλισθηριακά δείγματα που δεν περιείχαν πρόσθετα, αλλά διέφεραν σημαντικά στη σύστασή τους. Το πρώτο προέρχεται από μονάδα υδρογονοπυρόλωσης καυσίμων (Fuel Hydrocracker) και αναφέρεται ως ULSD - H/C ενώ το δεύτερο είναι gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης (Straight run gasoil) μετά από διεργασία υδρογονοαποθείωσης και αναφέρεται ως ULSD - S/R. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δύο καυσίμων βάσης δίνονται στον Πίνακα III.5 του Παραρτήματος III. Τα μείγματα αναλύθηκαν ως προς βασικές τους ιδιότητες όπως κινηματικό ιξώδες, πυκνότητα, αριθμό οξύτητας και περιεκτικότητα σε θείο σύμφωνα με τις μεθόδους του EN590. Οι τιμές των παραμέτρων αυτών δίνονται στο Παράρτημα III - Πίνακες III.6 και III.7.

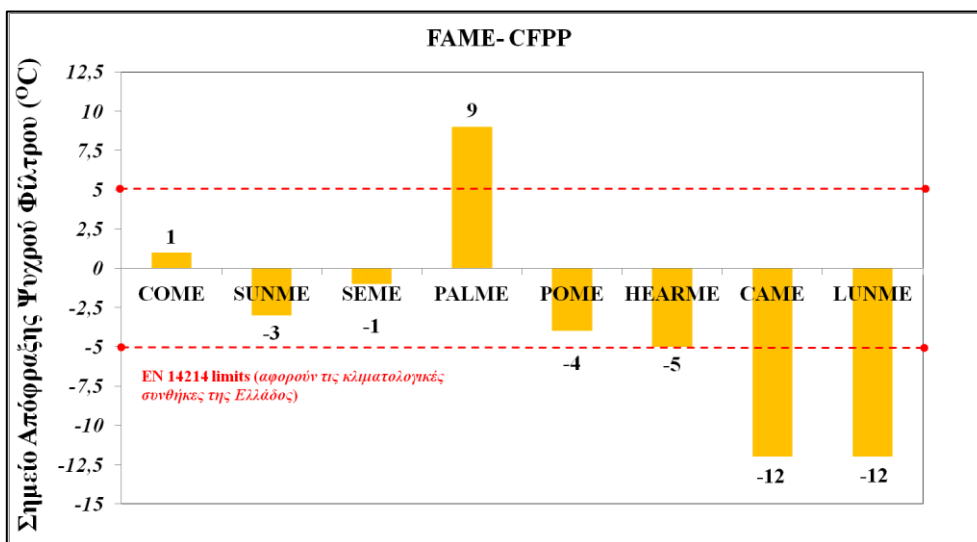
2.2.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των παραχθέντων FAME

Οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μεθυλεστέρων είναι εμφανείς. Αρχής γενομένης το ιξώδες των CAME, LUNME και HEARME βρίσκεται πάνω από το ανώτερο όριο των 5mm²/s, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται και στο Σχήμα 2.14. Αυτό οφείλεται για το πρώτο στους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των υδροξυλίων [Canoira et al 2010], και για τα δύο άλλα στη υψηλή περιεκτικότητα σε μεγαλομοριακά λιπαρά οξέα [Knothe and Steidley 2011]. Αντιστοίχως και η πυκνότητα του CAME ξεπερνάει την ανώτερη επιτρεπτή τιμή των 900 kg/m³. Πάντως για τους μεθυλεστέρες που είναι εντός των προδιαγραφών όσον αφορά το ιξώδες παρατηρείται ότι το τελευταίο αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ελαϊκό οξύ.



Σχήμα 2.14. Κινηματικό Ιξώδες στους 40 °C των παραθέντων FAME

Οι ιδιότητες ψυχρής ροής επίσης έχουν μεγάλες αποκλίσεις άμεσα συνυφασμένες με το προφίλ των λιπαρών οξέων - αν και επίσης σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η περιεκτικότητα σε μονογλυκερίδια κορεσμένων λιπαρών οξέων, για τα οποία όμως για την ώρα δεν υφίσταται πρότυπη μέθοδος ανίχνευσης [EN 14214: 2012; Bondioli et al 2013]. Από το Σχήμα 2.15 πάντως φαίνεται οι μεθυλεστέρες με αφθονία μονοακόρεστων λιπαρών οξέων να παρουσιάζουν βελτιωμένα χαρακτηριστικά.



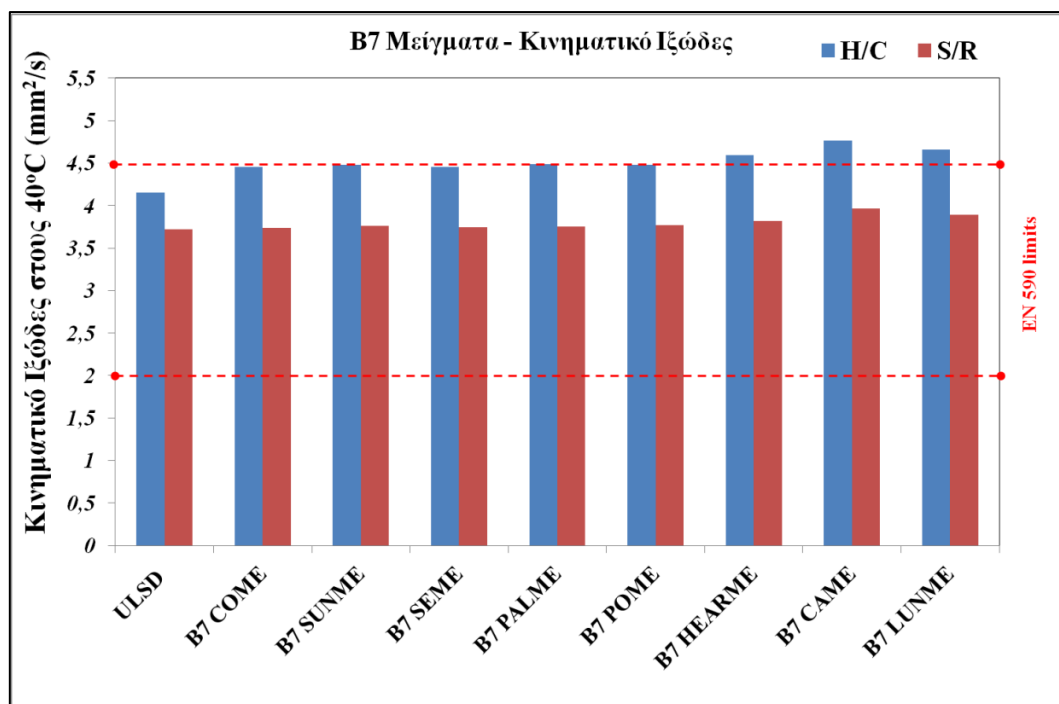
Σχήμα 2.15. Ιδιότητες ψυχρής ροής των παραθέντων FAME

Τα CAME και LUNME επιδεικνύουν τη καλλίτερη συμπεριφορά, επιτυγχάνοντας τιμή CFPP ίση με -12°C, που είναι πολύ χαμηλότερη από τη μέση τιμή που γενικά κατέχουν οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων [Hoekman et al 2012; Demirbas, 2008]. Αντίθετα το

PALME έχει ανεπαρκή χαρακτηριστικά ψυχρής ροής. Τέλος, οι τιμές που αφορούν στον αριθμό οξύτητας, την περιεκτικότητα σε νερό και την περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος είναι σε όλες τις περιπτώσεις εντός προδιαγραφής.

2.2.3 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μειγμάτων B7

Τα διαφορετικά χαρακτηριστικά των παραχθέντων μεθυλεστέρων αντικατοπτρίζονται και στις ιδιότητες των μειγμάτων B7 με τα δύο καύσιμα βάσης, χωρίς βέβαια να παραβλέπεται και η συνεισφορά των χαρακτηριστικών των τελευταίων. Αρχικά παρατηρείται ότι τα δύο πετρελαϊκά ντήζελ διαφέρουν ως προς την τιμή του κινηματικού τους ιξώδους στους 40^oC με το S/R να έχει μικρότερη τιμή από το H/C όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 2.16. Οι μεθυλεστέρες σε γενικές γραμμές είναι περισσότερο ιξώδεις σε σχέση με το συμβατικού ντήζελ, επομένως η τιμή ιξώδους του καυσίμου βάσης διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στο κατά πόσο το τελικό μείγμα θα ικανοποιεί την προδιαγραφή που ορίζεται στο πρότυπο EN590. Στο διάγραμμα του Σχήματος 2.16 αυτό γίνεται άμεσα αντιληπτό. Τα μείγματα B7 των COME, SUNME, SEME PALME και POME με το ULSD-H/C βρίσκονται οριακά εντός προδιαγραφής παρότι καλύπτουν επαρκώς την απαίτηση του προτύπου EN14214. Αναμενόμενο, λοιπόν, τα μείγματα των HEARME, CAME, LUNME με το ULSD-H/C να έχουν ιξώδες άνω των 4.5mm²/s και να είναι συνεπώς, εκτός προδιαγραφής στη μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση του 7% v/v. Καθώς όμως οι αποκλίσεις δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλες πιθανότατα σε μικρότερη συγκέντρωση αυτών των FAME το ιξώδες των μειγμάτων να είναι αποδεκτό. Από τη άλλη μεριά όλα τα μείγματα - ακόμα και τα B7-HEARME, - CAME και -LUNME - με το καύσιμο βάσης ULSD - S/R επιδεικνύουν ιξώδες το οποίο είναι αρκετά χαμηλότερο από το ανώτερο όριο. Όσον αφορά στα υπόλοιπα χαρακτηριστικά, η πυκνότητα και ο αριθμός οξύτητας είναι ικανοποιητικός - παρά το γεγονός ότι για την τελευταία ιδιότητα δεν υπάρχει προδιαγραφή για τα μείγματα. Οι διαφορετικές διεργασίες που ακολουθούνται για την παραγωγή των καυσίμων βάσης επιδρούν σημαντικά στην περιεκτικότητα σε θείο. Η διεργασία της υδρογονοπυρόλυσης υπό έντονες συνθήκες είναι πιο αποτελεσματική στη μείωση του θειούχων ενώσεων σε σχέση με τη συμβατική μέθοδο της υδρογονοαπωθείωσης, και αυτό αντανακλάται στις τιμές θείου που επιδεικνύουν (<1ppm ULSD-H/C, 9ppm ULSD- S/R). Σε όλα τα μείγματα, πάντως, τα επίπεδα του θείου είναι χαμηλότερα των 10ppm με χαρακτηριστική εξαίρεση τα μείγματα με LUNME που ακόμα και στην περιεκτικότητα των 7% v/v η περιεκτικότητα είναι άνω των 15ppm. Αυτό μαρτυρά την πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε θείο του ελαίου λουναρίας και μένει πάντως να εξεταστεί κατά πόσο αυτό συνιστά μεμονωμένη περίπτωση για τη συγκεκριμένη πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε ή είναι ο κανόνας για αυτό το έλαιο.



Σχήμα 2.16. Κινηματικό Ιξώδες στους 40 °C των μειγμάτων B7 με τα ULSD-H/C και ULSD-S/R

2.2.4 Οξειδωτική σταθερότητα

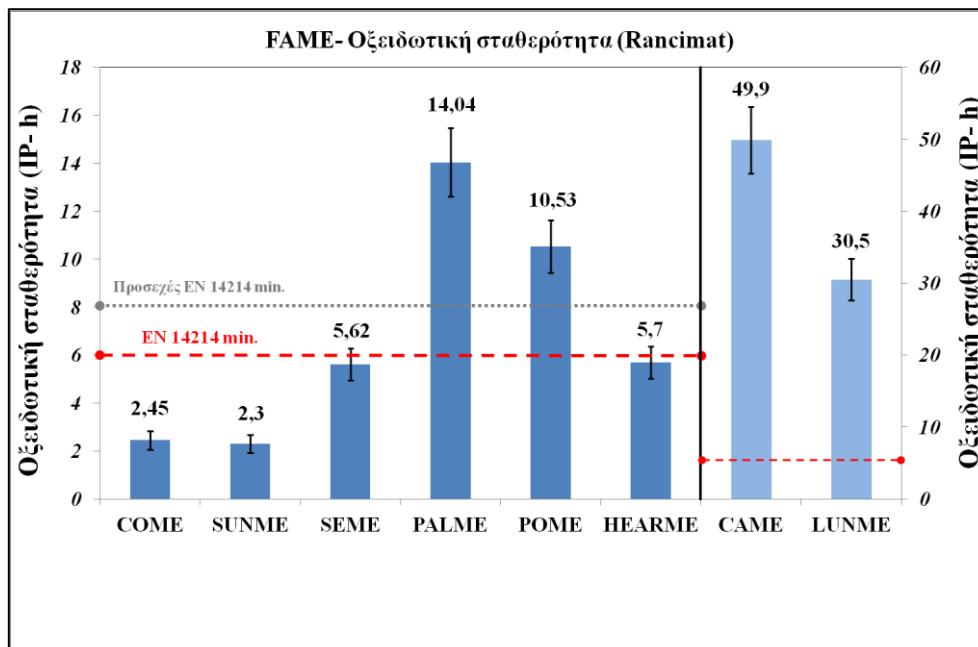
Η οξειδωτική σταθερότητα των παραχθέντων μεθυλεστέρων και των μειγμάτων τους με συμβατικό ντήζελ αξιολογήθηκε εφαρμόζοντας και τις δύο μεθόδους που υφίστανται, ήτοι:

- Μέθοδο Rancimat (EN 14112/EN 15751)
- Μέθοδο RSSOT (ASTM 7545 / EN 16091)

2.2.4.1 Οξειδωτική σταθερότητα των FAME

Στα Σχήματα 2.17-2.18 δίνονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τους καθαρούς μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων από τις συσκευές Rancimat και PetroOxy αντίστοιχα. Στη συσκευή Rancimat παρατηρείται η εξής κατάταξη αυξανόμενης σταθερότητας: SUNME ≈ COME < SEME ≈ HEARME < POME < PALME << LUNME << CAME. Η ταξινόμηση κατά βάση ακολουθεί τον κανόνα που ισχύει για την περιεκτικότητα σε ακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα: λινολενικό < λινελαϊκό < ελαϊκό (ή γενικά μονοακόρεστα). Συνεπώς, τα SUNME και COME με αυξημένη περιεκτικότητα σε C18:2 επιδεικνύουν τη φτωχότερη οξειδωτική σταθερότητα, ενώ από την άλλη το SEME που περιέχει ελαϊκό και λινελαϊκό οξύ σε αναλογία σχεδόν 1:1 έχει υπερδιπλάσιο χρόνο επαγωγής. Η περίπτωση πάντως του σησαμελαίου είναι ιδιαίτερη διότι η οξειδωτική του σταθερότητα θεωρείται

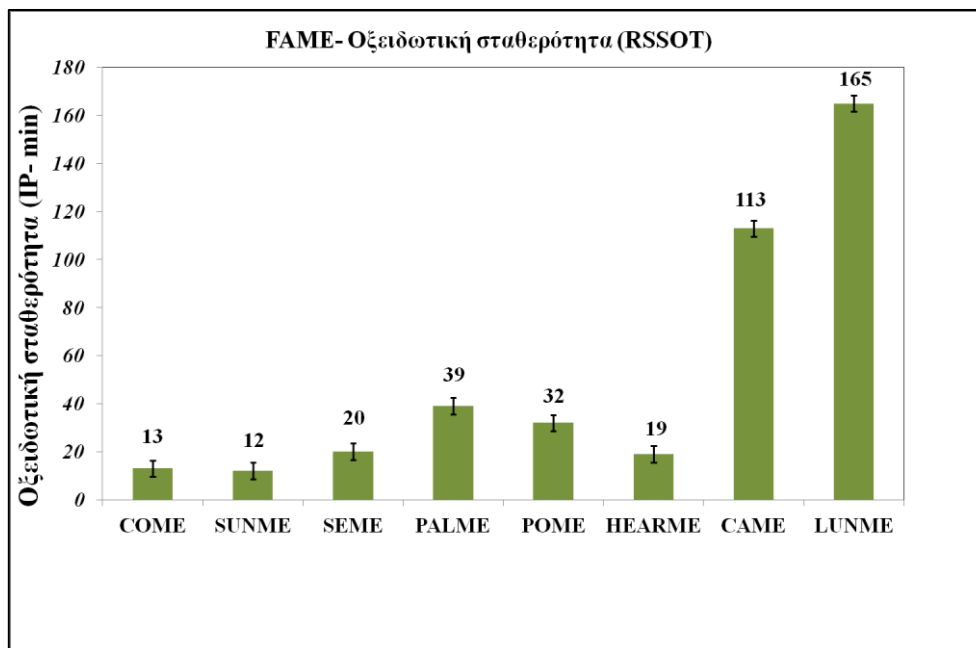
ασυνήθιστα υψηλή λαμβάνοντας υπόψη τη συγκέντρωση >40 % κ.β. σε λινελαϊκό οξύ. Σημαντικό ρόλο σε αυτό φαίνεται να διαδραματίζουν τα φυσικά αντιοξειδωτικά που περιέχει το σησαμέλαιο όπως οι λιγνάσες σεσαμίνη και σεσαμολίνη καθώς και άλλες φαινολικού τύπου ουσίες [Konsoula et al 2010; Rangkadilok et al 2010].



Σχήμα 2.17. Οξειδωτική σταθερότητα των παραχθέντων FAME με τη μέθοδο Rancimat (τα CAME και LUNME αντιστοιχούν στο δευτερεύων κάθετο άξονα)

Η αφθονία ελαϊκού οξέος έχει ευεργετική δράση στην περίπτωση του POME με αποτέλεσμα η οξειδωτική του σταθερότητα να ανέρχεται σε σχεδόν 10.5h - τιμή που του δίνει σαφές πλεονέκτημα εάν αναλογιστεί κανείς και το γεγονός ότι είναι το μόνο μεταξύ των 8 μεθυλεστέρων που υπερκαλύπτει όλες τις απαιτήσεις του προτύπου EN 14214. Η ταυτόχρονη παρουσία ικανών ποσοτήτων τόσο ελαϊκού αλλά και παλμιτικού οξέος στη δομή του PALME είναι καθοριστική για τον εκτεταμένο χρόνο επαγωγής που παρουσιάζει. Από την άλλη μεριά το HEARME παρά το γεγονός ότι περιέχει μονοακόρεστα λιπαρά οξέα σε συγκέντρωση ~60% κ.β. εντούτοις έχει παρόμοια οξειδωτική σταθερότητα με το σησαμέλαιο λόγω της συγκριτικά μεγάλης περιεκτικότητας σε λινολενικό οξύ του οποίου τα υπεροξειδία που σχηματίζονται κατά την αρχική φάση της οξείδωσης είναι ιδιαίτερα ασταθή και αποσυντίθενται εύκολα σε δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης [Frankel, 1980]. Τέλος τα CAME και LUNME με το ιδιαίτερο προφίλ μονοακόρεστων λιπαρών οξέων επιδεικνύουν εντυπωσιακή οξειδωτική σταθερότητα με χρόνους επαγωγής περίπου 50 και 30 ώρες αντίστοιχα, που δύσκολα απαντώνται μεταξύ των μεθυλεστέρων. Γενικά αυτή η συμπεριφορά αξίζει προσοχής καθώς η προσθήκη τους σε κατάλληλη αναλογία στην

τροφοδοσία της παραγωγής βιοντήζελ έχει τη δυναμική να βελτιώσει τη σταθερότητα των τελικών προϊόντων χωρίς αναγκαστικά να επηρεάσει αισθητά το ιξώδες τους.

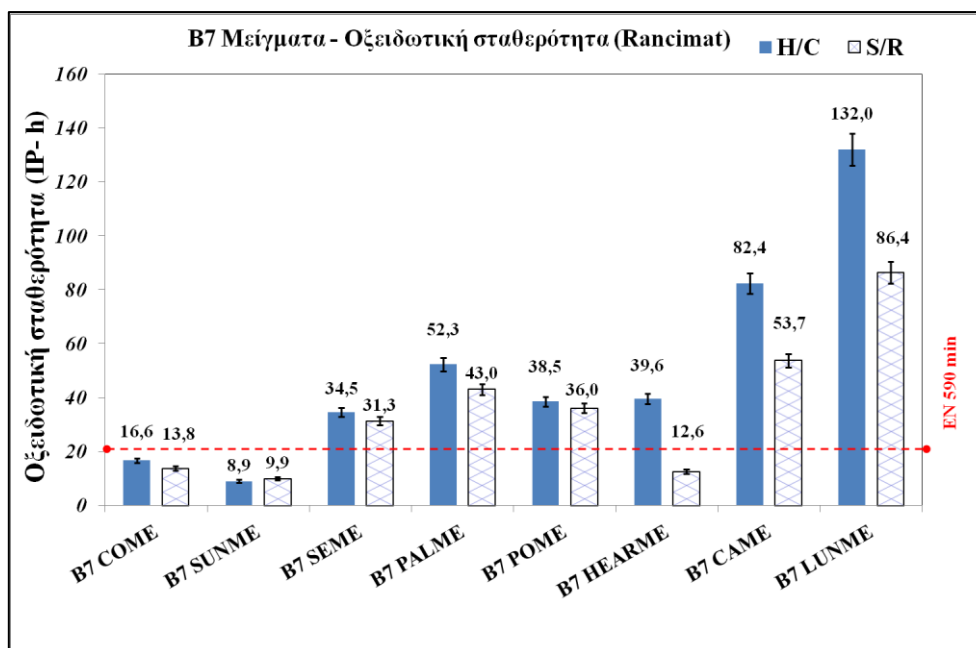


Σχήμα 2.18. Οξειδωτική σταθερότητα των παραχθέντων FAME με τη μέθοδο RSSOT

Όσον αφορά την κατώτερη προδιαγραφή των 6 ωρών που προδιαγράφεται στο έως τώρα ισχύον πρότυπο EN 14214, παρατηρείται ότι εκτός από τα CAME και LUNME, το όριο ξεπερνάνε εύκολα τα PALME και POME, ενώ οριακά εντός είναι τα SEME και HEARME. Η πιο αυστηρή επικείμενη προδιαγραφή των 8 ωρών είναι αξιοσημείωτο ότι συνεχίζει να ικανοποιείται από τα τέσσερα πρώτα. Κοιτάζοντας κανείς τα αποτελέσματα από τη μέθοδο RSSOT, παρατηρεί ότι τα αποτελέσματα παρουσιάζουν μεγάλη ομοιογένεια με αυτά της μεθόδου Rancimat καθώς η κατάταξη της οξειδωτικής σταθερότητας είναι σχεδόν ίδια με μόνη εξαίρεση της αντιστροφή που παρατηρείται στο χρόνο επαγωγής μεταξύ του CAME και LUNME. Κατά τα άλλα οι χρόνοι επαγωγής των CAME και LUNME και σε αυτές τις πιο έντονες συνθήκες οξείδωσης είναι πολύ υψηλότεροι σε σχέση με το σύνολο των υπόλοιπων FAME.

2.2.4.2 Οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων B7

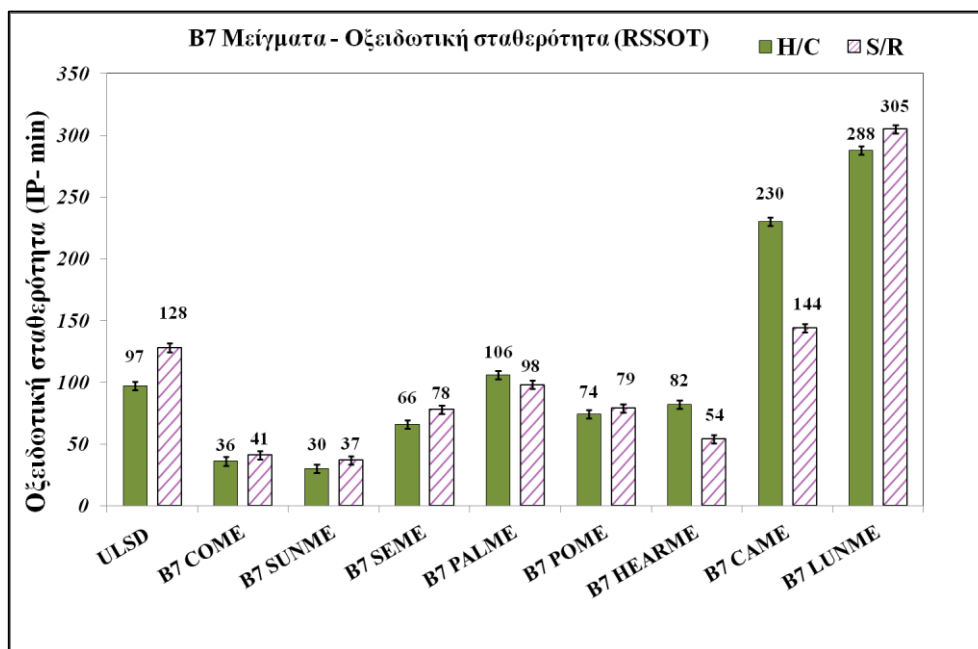
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της οξειδωτικής σταθερότητας των B7 μειγμάτων FAME/ντήζελ με τις μεθόδους Rancimat και RSSOT παρουσιάζονται στα Σχήματα 2.19 - 2.20 αντίστοιχα.



Σχήμα 2.19. Οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων B7 με τη μέθοδο Rancimat

Από το γράφημα του Σχήματος 2.19 αρχικά παρατηρείται ότι η πλειοψηφία των μειγμάτων ικανοποιεί την - έστω και μεταβατική - προδιαγραφή των 20 ωρών κατ' ελάχιστο. Οι μόνες εξαιρέσεις παρατηρούνται στα μείγματα του COME, του SUNME και στο HEARME - S/R. Σε γενικές γραμμές οι χρόνοι επαγωγής των μειγμάτων αντικατοπτρίζουν ως ένα σημείο την οξειδωτική συμπεριφορά των καθαρών μεθυλεστέρων, με κάποιες όμως διαφοροποιήσεις. Αφενός μεν τα μείγματα του POME δεν έχουν μεγάλη απόκλιση από τα μείγματα του SEME ή το B7 HEARME-H/C παρά το σημαντικά μεγαλύτερο χρόνο επαγωγής του καθαρού μεθυλεστέρα του πυρηνέλαιου σε σχέση με τους υπόλοιπους. Επίσης αξίζει να σημειωθεί η συμπεριφορά των μειγμάτων του CAME και LUNME. Ενώ οι αντίστοιχοι καθαροί μεθυλεστέρες είχαν χρόνους επαγωγής στη μέθοδο Rancimat, όπως φάνηκε παραπάνω, ίσους με 50 και 30 ώρες αντίστοιχα, η ανάμειξη τους με τους δύο τύπους συμβατικού ντίζελ μετέβαλε τη σχετικής τους σταθερότητα. Ανεξάρτητα από το καύσιμο βάσης τα μείγματα του LUNME επιδεικνύουν σαφώς καλλίτερη οξειδωτική συμπεριφορά σε σχέση με τα μείγματα του CAME - και γενικά τον μεγαλύτερο χρόνο επαγωγής στο σύνολο των μειγμάτων. Όσον αφορά στην επίδραση του καυσίμου βάσης στην οξειδωτική σταθερότητα αυτό που συνολικά παρατηρείται είναι ότι υφίσταται μία τάση τα μείγματα με το ULSD-S/R να δίνουν μικρότερους χρόνους επαγωγής σε σύγκριση με τα μείγματα ULSD-S/R, με τη διαφοροποίηση αυτή να μεγιστοποιείται στα μείγματα του HEARME, CAME και LUNME. Η σύσταση των καυσίμων βάσης λόγω των διαφορετικών διεργασιών που ακολουθούνται για την παραγωγή τους πιθανόν να είναι ένας λόγος για αυτή τη συμπεριφορά. Συνοπτικά η κατάταξη αύξουσας σταθερότητας που παρατηρείται είναι η εξής: SUNME < COME <

SEME < POME ≈ HEARME < PALME < CAME < LUNME όσον αφορά στα μείγματα με το ντήζελ υδρογονοπυρόλησης, ενώ για το ντήζελ ατμοσφαιρικής απόσταξης SUNME < HEARME < COME < SEME < POME < PALME < CAME < LUNME.



Σχήμα 2.20. Οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων B7 με τη μέθοδο RSSOT

Καθώς όμως η μέθοδος Rancimat όπως προαναφέρθηκε δεν έχει εφαρμογή στα πετρελαιοειδή η σύγκριση της οξειδωτικής σταθερότητας των καθαρών καυσίμων βάσης με αυτήν των αντίστοιχων μειγμάτων τους πραγματοποιείται με τη μέθοδο RSSOT. Σε πρώτη ανάγνωση αυτό που γίνεται αντιληπτό είναι ότι - ανεξάρτητα από τις υπόλοιπες ιδιότητες - η υποκατάσταση του συμβατικού ντήζελ με μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων δεν σηματοδοτεί αυτομάτως μείωση της οξειδωτικής σταθερότητας, καθώς υφίστανται περιπτώσεις όπου τα μείγματα - αλλά και οι καθαροί μεθυλεστέρες - φαίνεται να έχουν βραδύτερο ρυθμό οξείδωσης, τουλάχιστον υπό τις συνθήκες της προκείμενης δοκιμαστικής μεθόδου. Συγκεκριμένα η αρχική μέτρηση των καυσίμων βάσης έδωσε χρόνους επαγωγής ίσους με 97 και 128 λεπτά για το ULSD H/C και για το ULSD S/R αντίστοιχα, γεγονός πάντως που εν πρώτοις γεννά ερωτήματα σχετικά τη συμπεριφορά των μειγμάτων του ULSD S/R στη δοκιμή Rancimat. Από εκεί και πέρα φαίνεται πως υπό τις συνθήκες της μεθόδου η επίδραση των διαφόρων μεθυλεστέρων στα μείγματα με το συμβατικό ντήζελ είναι εμφανής και αντικατοπτρίζει ως ένα βαθμό την οξειδωτική συμπεριφορά των καθαρών βιοντήζελ. Σημειώνεται ότι στις τρεις από τις τέσσερις περιπτώσεις η προσθήκη των CAME και LUNME σε συγκέντρωση 7% v/v αυξάνει θεαματικά (υπερδιπλασιάζει) την οξειδωτική σταθερότητα των καυσίμων βάσης γεγονός που δημιουργεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τις αντίστοιχες

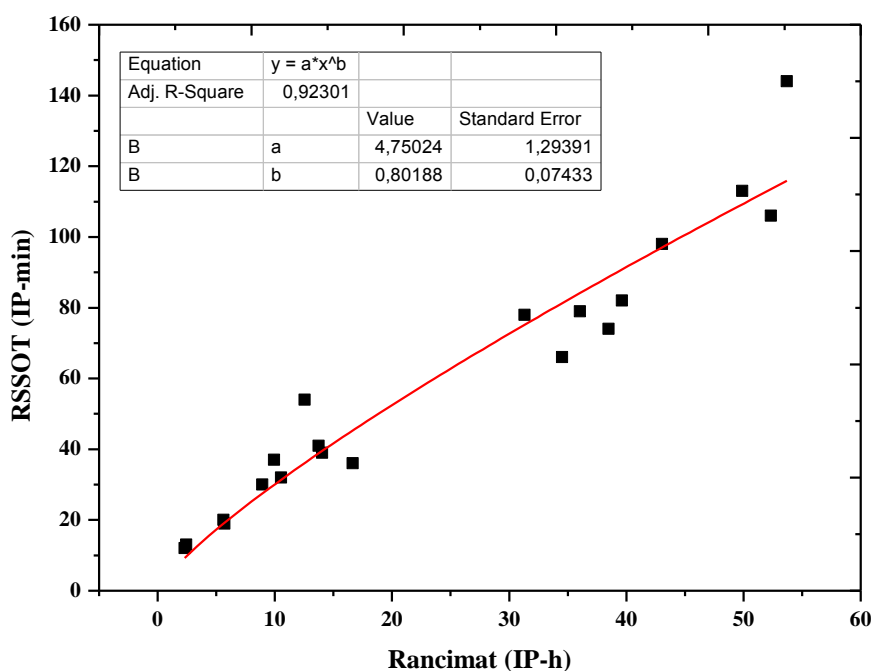
πρώτες ύλες. Επίσης η προσθήκη 7%v/v PALME στο H/C φαίνεται να βελτιώνει την οξειδωτική σταθερότητα του καυσίμου βάσης. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις, η επίδραση των μεθυλεστέρων ήταν αρνητική, όχι όμως ιδιαίτερα δραματική ειδικότερα στις περιπτώσεις του POME και του SEME. Σε σχέση με το καύσιμο βάσης δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες διαφοροποιήσεις στους χρόνους επαγωγής με εξαίρεση τα μείγματα του CAME και του HEARME.

2.2.5 Συγκριτική αξιολόγηση των μεθόδων Rancimat και RSSOT

Καθώς και οι δύο συσκευές εξέτασης της οξειδωτικής σταθερότητας βρίσκουν εφαρμογή στο βιοντήζελ και στα μείγματα αυτού με συμβατικού ντήζελ μέσω πρότυπων δοκιμαστικών μεθόδων, υφίσταται η ανάγκη να υπάρξει μια συσχέτιση των δύο αυτών μεθόδων. Απώτερος στόχος είναι ο καθορισμός ενός κατώτατου αποδεκτού ορίου για τη μέθοδο RSSOT (PetroOxy) ο οποίος θα μπορεί να ενσωματωθεί στην προδιαγραφή EN 590 για το εμπορικό καύσιμο ντήζελ που διακινείται στα κράτη-μέλη της Ε.Ε.

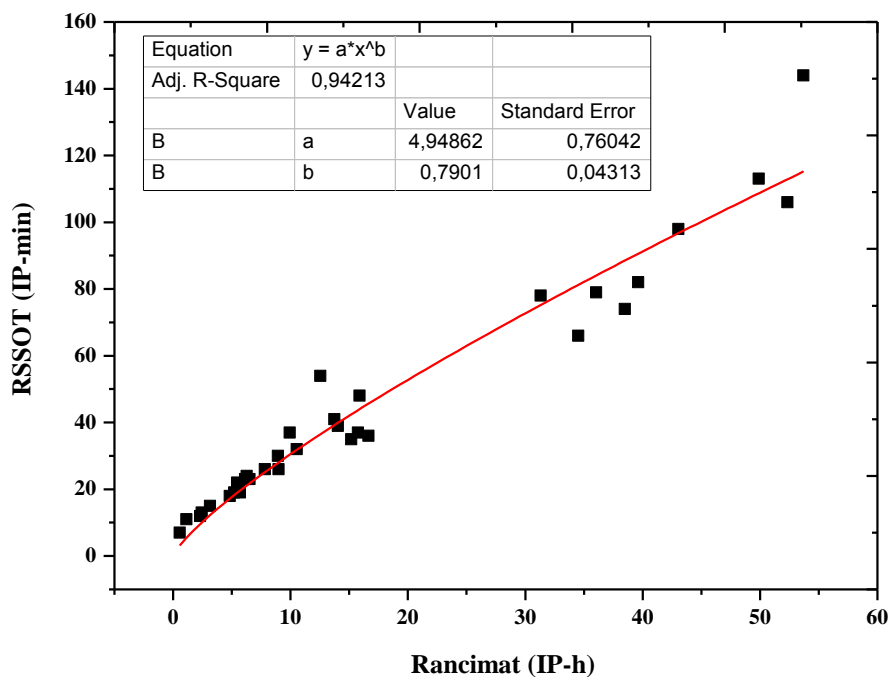
Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή ο ευρωπαϊκός οργανισμός τυποποίησης κινείται προς αυτή την κατεύθυνση έχοντας παρουσιάσει μια προπαρασκευαστική εξίσωση συσχέτισης των δύο μεθόδων. Εκτός αυτού δεδομένα συλλέγονται/παράγονται και από άμεσα ενδιαφερόμενους φορείς καθώς και τη βιομηχανία. Είναι αναγκαίο, βέβαια, να επισημανθεί ότι πρόκειται για δύο μεθόδους οι οποίες αξιολογούν μεν και οι δύο την αντοχή ενός καυσίμου στην οξείδωση υπό την επιβολή διαφορετικών συνθηκών και παραμέτρων δε. Η διαφορετική θερμοκρασία και πίεση δύναται να επιδράσουν όχι μόνο στο μηχανισμό οξείδωσης που σε κάθε περίπτωση ακολουθείται [Gardner 1989; Denisov 2005] αλλά και να μεταβάλλουν ή να απενεργοποιήσουν ενδεχομένως τη δράση των αντιοξειδωτικών ουσιών [Hamamat and Nawar 1991; Reda 2011]. Επομένως οποιαδήποτε απόπειρα συσχέτισης των δύο μεθόδων θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη τα δεδομένα αυτά καθώς οι όποιες αποκλίσεις παρουσιάζονται είναι συνυφασμένες και με αυτά.

Τα παραπάνω παρείχαν το κίνητρο ώστε να επιχειρηθεί η ανεύρεση κάποιου συσχετισμού μεταξύ των δύο μεθόδων με βάση τα πειραματικά δεδομένα που έχουν προκύψει από τους προσδιορισμούς της οξειδωτικής σταθερότητας οι οποίοι αναλύθηκαν προηγουμένως. Το διάγραμμα διασποράς των τιμών (για τιμές RSSOT <150 min) παρουσιάζεται στο διάγραμμα του Σχήματος 2.21. Παρατηρείται ότι τα δεδομένα προσαρμόζονται σε με μία συνάρτηση της μορφής $y=a*x^b$ με μια ικανοποιητική συσχέτιση και έναν συντελεστή προσδιορισμού $R^2 = 0.92$. Με σκοπό την επίτευξη κατά το δυνατόν αντιπροσωπευτικότερων αποτελεσμάτων εισήχθησαν στο διάγραμμα περισσότερα σημεία που προέρχονται από μετρήσεις που διεξήχθησαν κυρίως σε διάφορα δείγματα που (κυρίως FAME) τόσο με τη μέθοδο Rancimat όσο και με τη μέθοδο RSSOT.

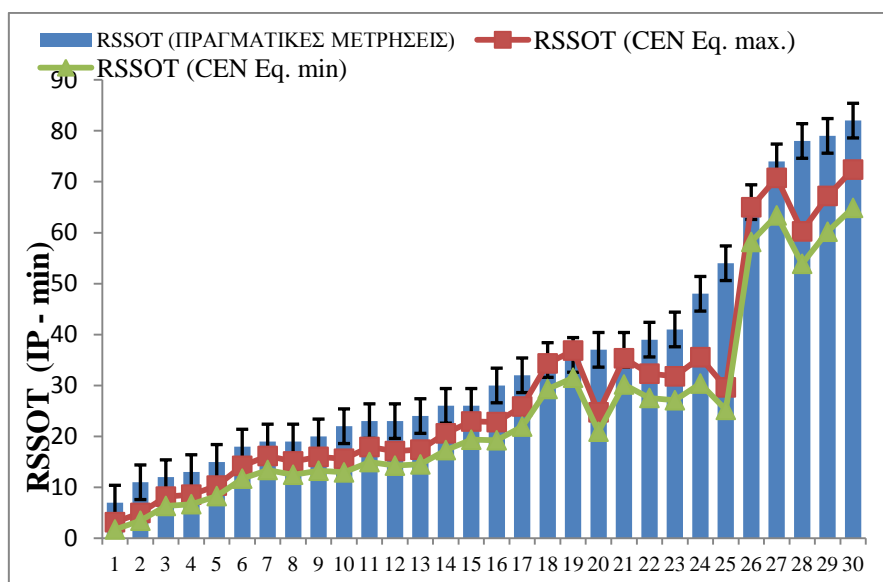


Σχήμα 2.21. Διάγραμμα διασποράς για τα δεδομένα που αφορούν στις μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας των μεθυλεστέρων και τους μειγμάτων τους με τις μεθόδους Rancimat και PetroOxy (RSSOT IP <150 min)

Το επικαιροποιημένο διάγραμμα διασποράς απεικονίζεται στο Σχήμα 2.22. Τονίζεται ότι όλα τα ζεύγη τιμών αφορούν δείγματα στα οποία δεν έχει γίνει προσθήκη αντιοξειδωτικών ουσιών. Το σύνολο των ζευγών τιμών που χρησιμοποιήθηκε καταλήγει και πάλι σε μια σχέση της μορφής $y=ax^b$, με το συντελεστή προσδιορισμού να είναι πλέον ίσος με $R^2 = 0.94$. Με βάση αυτή τη σχέση φαίνεται το όριο των 6 ωρών της μεθόδου Rancimat να αντιστοιχεί σε περίπου 20 λεπτά στη μέθοδο RSSOT. Από την άλλη μεριά η σχέση του CEN [$y = ((5.5069)*x)^{0.782}$] υποδηλώνει ένα όριο που βρίσκεται κοντά στα 15 λεπτά. Επακόλουθα η συσχέτιση του CEN συγκρίθηκε με τα πραγματικά δεδομένα που προέκυψαν από τις πειραματικές μετρήσεις ως εξής. Από τον κάθε πειραματικό χρόνο επαγωγής της μεθόδου Rancimat - και λαμβάνοντας υπ' όψιν τα όρια επαναληψιμότητας της μεθόδου - υπολογίστηκε με βάση τη συνάρτηση του CEN η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή πρόβλεψης της αναμενόμενης τιμής στη μέθοδο PetroOxy. Συνολικά τα αποτελέσματα δίνονται στο διάγραμμα του Σχήματος 2.23.



Σχήμα 2.22. Διάγραμμα διασποράς για τα δεδομένα που αφορούν σε μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας διαφόρων δειγμάτων (FAME και μείγματα, n=34) με τις μεθόδους Rancimat και PetroOxy



Σχήμα 2.23. Σύγκριση της προτεινόμενης από τον CEN σχέσης Rancimat -PetroOxy με πειραματικά αποτελέσματα.

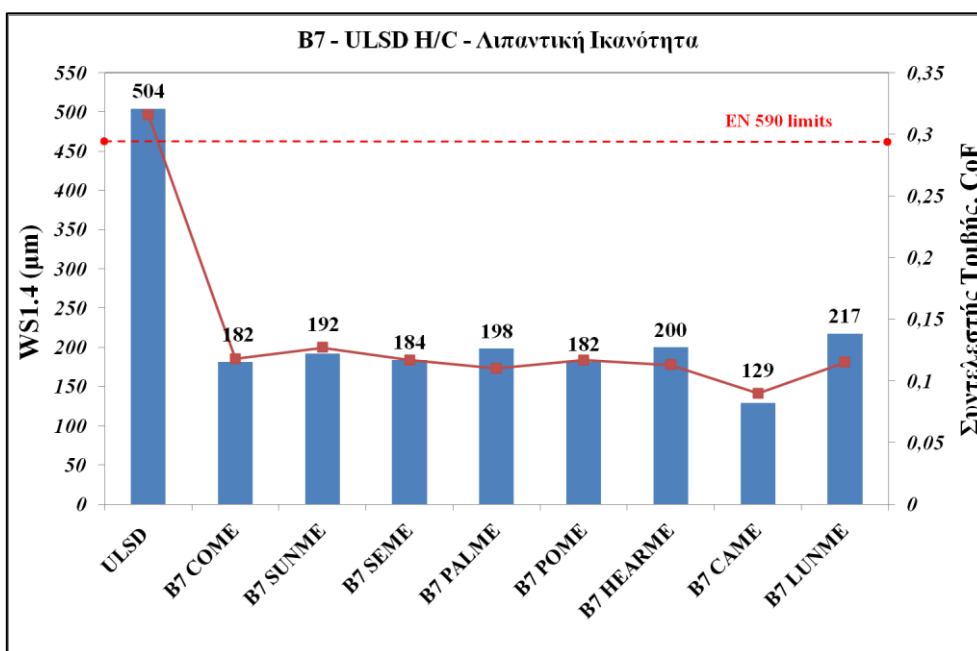
Αυτό που παρατηρείται είναι ότι στη συντριπτική πλειοψηφία των περιπτώσεων τα πειραματικά αποτελέσματα επιδεικνύουν υψηλότερο χρόνο επαγωγής σε σχέση ακόμα και με τη μέγιστη τιμή που μπορεί να υπολογιστεί από τη συσχέτιση του CEN. Οι διαφοροποιήσεις γίνονται πιο εμφανείς όσο αυξάνει η οξειδωτική σταθερότητα καθώς στις μεγαλύτερες τιμές παρουσιάζονται και οι μεγαλύτερες αποκλίσεις μεταξύ των δύο μεθόδων.

Συνολικά φαίνεται πως η συσχέτιση των δύο μεθόδων δύναται να γίνει μεν, με πιο προσεγγιστικό και επιλεκτικό - ως προς το είδος των δειγμάτων που ομαδοποιούνται -δε τρόπο δε, καθώς εκτός από τις αβεβαιότητες της κάθε μεθόδου υπεισέρχονται και παράμετροι που έχουν να κάνουν με την αρχή λειτουργίας της κάθε μεθόδου.

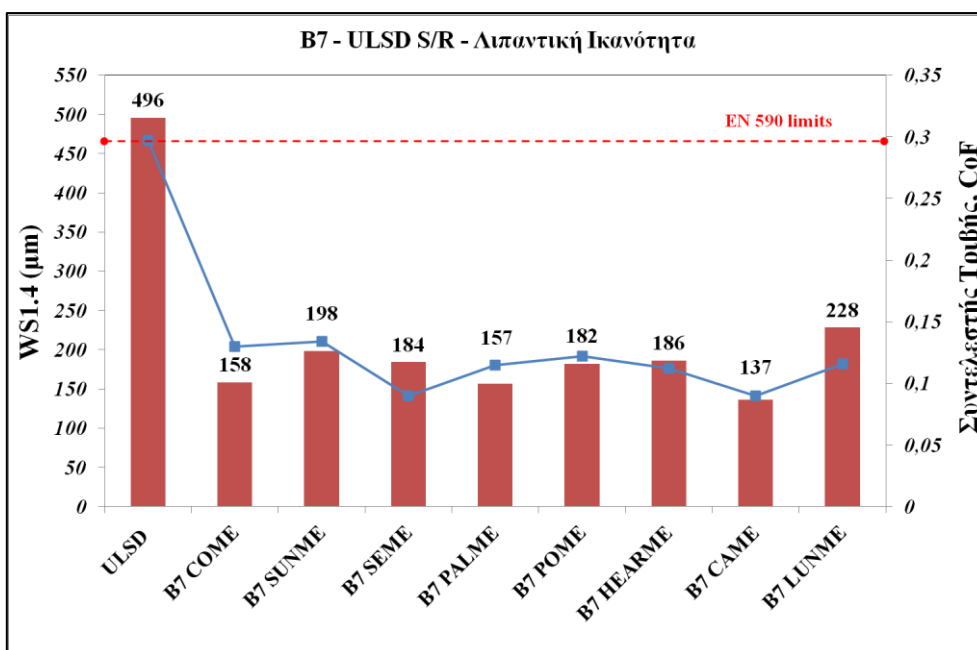
2.2.6 Λιπαντική Ικανότητα των B7 μειγμάτων

Η λιπαντική ικανότητα των μειγμάτων των παραχθέντων μεθυλεστέρων με τα καύσιμα βάσης ULSD-H/C και ULSD-S/R μελετήθηκε με τη διεξαγωγή τριβολογικών μετρήσεων στην εξέδρα παλινδρόμησης υψηλών συχνοτήτων HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο CEC F-06-A-96. Η μεθοδολογία καθώς και οι συνθήκες μέτρησης παρατίθενται λεπτομερώς στο Παράρτημα IV. Η λιπαντική ικανότητα αξιολογείται μέσω των χαρακτηριστικών πρόληψης φθοράς και άρα της ικανότητας του καυσίμου να ελαχιστοποιεί τη φθορά κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Το αποτέλεσμα δίνεται ως μέση διάμετρος φθοράς διορθωμένης ως προς την τάση ατμών του νερού σε 1.4kPa (WS.1.4). Εκτός από τη φθορά δίνονται και τα τριβολογικά χαρακτηριστικά του συστήματος όπως ο μέσος συντελεστής τριβής και το επί τοις εκατό σχηματιζόμενο λιπαντικό φίλμ.

Αρχικά αναλύθηκαν τα δύο καύσιμα βάσης ως προς τα χαρακτηριστικά λιπαντικής ικανότητας. Αναφορικά με το ULSD H/C, η διορθωμένη διάμετρος φθοράς ανέρχεται σε 504μm ενώ το ULSD S/R διαθέτει παρόμοια χαρακτηριστικά με τιμή WS 1.4 ίση με 496μm. Και στις δύο περιπτώσεις η λιπαντική τους ικανότητα είναι υποδεέστερη από αυτή που απαιτείται σύμφωνα με το πρότυπο EN 590 (max. 460μm) Αυτό, είναι αναμενόμενο καθότι και τα δύο καύσιμα αναφοράς έχουν υποστεί υδρογονοκατεργασία κατά την οποία αφενός μεν απομακρύνονται οι θειούχες ενώσεις και αφετέρου δε απομειώνονται σε μεγάλο βαθμό και οι πολικές ενώσεις με άλλα ετεροάτομα, όπως το οξυγόνο και το άζωτο, που δρουν ευεργετικά στη λιπαντική ικανότητα. Τα αποτελέσματα της λιπαντικής ικανότητας συνοψίζονται στα Σχήματα 2.24-2.25 για τα μείγματα με H/C και S/R αντίστοιχα. Σε κάθε περίπτωση, τα πολύ καλά τριβολογικά χαρακτηριστικά των μεθυλεστέρων προσδίδονται στα αντίστοιχα μείγματα B7. Η διάμετρος φθοράς των καυσίμων βάσης μειώθηκε δραματικά, σε τιμές πολύ κατώτερες από το όριο των 460μm. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και ο συντελεστής τριβής που από τιμές κοντά στο 0.3 κυμαίνεται πλέον μεταξύ 0.09 - 0.14.



Σχήμα 2.24. Τριβολογικά χαρακτηριστικά (WS1.4, CoF) των μειγμάτων B7 με ULSD-H/C



Σχήμα 2.25. Τριβολογικά χαρακτηριστικά (WS1.4, CoF) των μειγμάτων B7 με ULSD-S/R

Γενικά οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων - και γενικά οι οξυγονούχες ενώσεις - είναι γνωστό ότι έχουν πολύ καλύτερη λιπαντική ικανότητα σε σχέση με το συμβατικό ντήζελ [Anastopoulos et al 2001]. Η προσθήκη τους ακόμα και σε συγκέντρωση της τάξης των 0.15

% μπορεί να βελτιώσει δραματικά τα τριβολογικά χαρακτηριστικά του πετρελαϊκού ντήζελ. Μεταξύ των υπό εξέταση μειγμάτων την καλλίτερη συμπεριφορά τόσο όσον αφορά στη μέση διάμετρο φθοράς όσο και στο συντελεστή τριβής επιδεικνύει το B7 CAME ανεξάρτητα από το καύσιμο βάσης. Αυτό είναι λογικό εξαιτίας των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των υδροξυλίων των υδρόξυ λιπαρών οξέων [Goodrum and Geller, 2005]. Από την άλλη μεριά οι υπόλοιποι παραχθέντες μεθυλεστέρες παρουσιάζουν σχετικά παρεμφερή λιπαντική ικανότητα με διαφοροποιήσεις που στις περισσότερες των περιπτώσεων εμπίπτουν στην επαναληψιμότητα της μεθόδου. Παρόμοιος είναι και ο σχολιασμός που έχει να κάνει με την επίδραση του καυσίμου βάσης.

2.3 Μελέτη οξειδωμένων βιοντήζελ - Επιπτώσεις στη λιπαντική ικανότητα των μειγμάτων μεθυλεστέρων - πετρελαϊκού ντήζελ

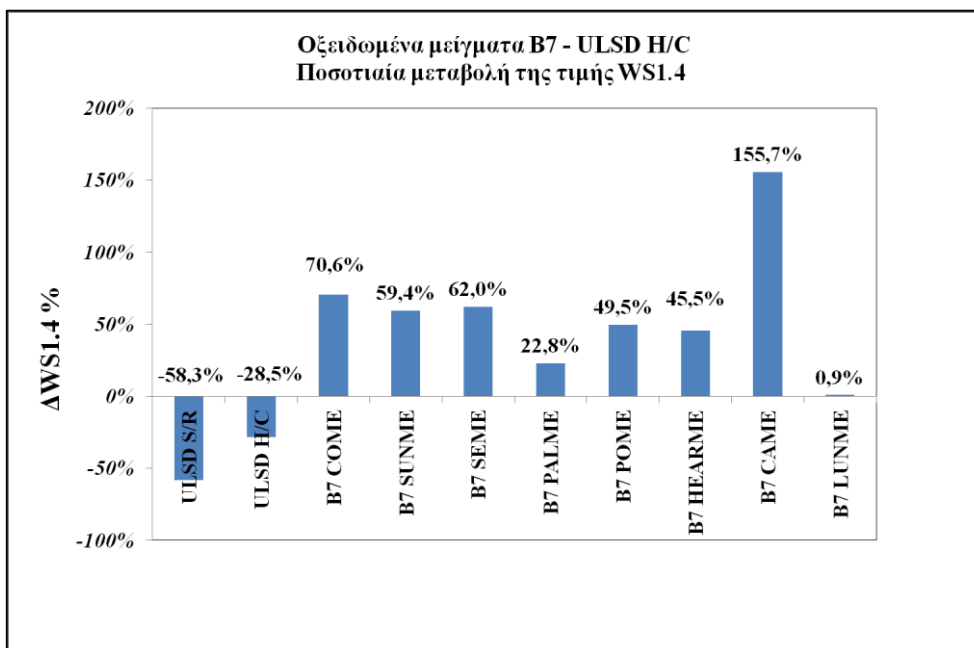
Η βιβλιογραφία βρίθει αναφορών και μελετών αναφορικά με την θετική επίδραση των μεθυλεστέρων στη λιπαντική ικανότητα του πετρελαϊκού ντήζελ και ιδιαίτερα του ντήζελ πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (ULSD). Αντιθέτως ελάχιστες είναι οι αναφορές που μπορούν να βρεθούν σχετικά με ζητήματα λιπαντικής ικανότητας οξειδωμένων καυσίμων και ή/και βιοκαυσίμων. Εντούτοις είναι ένα ζήτημα που παρουσιάζει ενδιαφέρον δεδομένης της μεγαλύτερης επιδεκτικότητας του βιοντήζελ στην οξειδωτική δράση.

Με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της οξειδωτικής υποβάθμισης - καθώς και των προϊόντων που παράγονται κατά τη διάρκειά της - στα χαρακτηριστικά λίπανσης του βιοντήζελ, διενεργήθηκε μια σειρά από πειραματικές μετρήσεις τόσο σε εργαστηριακά όσο και σε εμπορικά διαθέσιμα FAME και μείγματά τους. Η πειραματική διαδικασία σε γενικές γραμμές περιελάμβανε την επιταχυνόμενη οξείδωση συστημάτων ντήζελ-βιοντήζελ και την διερεύνηση στη μεταβολή της λιπαντικής ικανότητας, με ταυτόχρονη εξέταση διαφόρων έτερων ποιοτικών παραμέτρων που επηρεάζονται από τη διαδικασία της οξείδωσης.

2.3.1 Λιπαντική ικανότητα οξειδωμένων μειγμάτων B7

Από τα μείγματα των παραχθέντων μεθυλεστέρων που αναλύθηκαν στην προηγούμενη ενότητα χρησιμοποιήθηκε η σειρά στην οποία καύσιμο βάσης είναι το ντήζελ από τη μονάδα υδρογονοπυρόλυσης (ULSD H/C). Τα δείγματα αυτά οξειδώθηκαν με τη βοήθεια της συσκευής RSSOT (PetroOxy) σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D 7545. Αμέσως μετά το πέρας της διαδικασίας οξείδωσης αξιολογήθηκε η λιπαντική τους ικανότητα με τη μέθοδο της HFRR και πραγματοποιήθηκε συγκριτική αξιολόγηση ώστε να φανούν οι ενδεχόμενες μεταβολές που οφείλονται στις αντιδράσεις οξείδωσης. Εκτός από τα μείγματα στην ίδια διαδικασία υπεβλήθησαν και τα δύο καύσιμα βάσης (ULSD H/C και ULSD S/R) ώστε να εξεταστεί και η συμπεριφορά των πετρελαιοειδών. Περαιτέρω, τα οξειδωμένα δείγματα μετρήθηκαν αναφορικά με τον αριθμό οξύτητας, ενώ παράλληλα έγινε σύγκριση

των υπέρυθρων φασμάτων (FTIR) τους με σκοπό να καταδειχθούν τυχόν διαφοροποιήσεις στις ενώσεις που περιέχονται/σηματίζονται. Τα αποτελέσματα που αφορούν στη μέση διορθωμένη διάμετρο φθοράς που προέκυψαν από την εξέταση των οξειδωμένων δειγμάτων απεικονίζονται στο διάγραμμα του Σχήματος 2.26 με τη μορφή της ποσοστιαίας μεταβολής. Επίσης στο Σχήμα 2.27 φαίνονται συγκριτικά οι συντελεστές τριβής πριν και μετά τη διαδικασία της οξείδωσης.

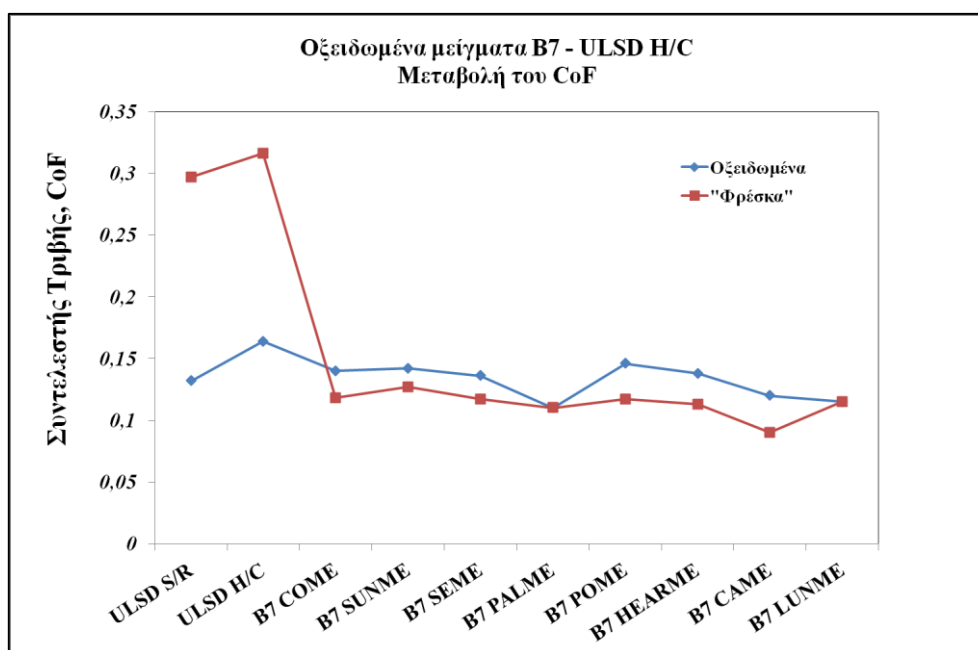


Σχήμα 2.26. Ποσοστιαία μεταβολή της μέσης διαμέτρου φθοράς (WS1.4) λόγω οξείδωσης.

Εξαρχής αυτό που παρατηρείται είναι ότι οι διεργασίες της οξείδωσης φαίνεται πως έχουν θετική επίδραση στην λιπαντική ικανότητα των συμβατικών καυσίμων ενώ αντίθετα υποβαθμίζουν αισθητά τα χαρακτηριστικά των μειγμάτων τους με μεθυλεστέρες. Η λιπαντική ικανότητα του ULSD S/R και του ULSD H/C βελτιώθηκε κατά 58% και 28,5% με τις τιμές της φθοράς να μειώνονται στα 207μm και 360μm αντίστοιχα. Μία πιθανή εξήγηση μπορεί να είναι ότι κάποια από τα προϊόντα της οξείδωσης έχουν πολικό χαρακτήρα με αποτέλεσμα αυτό να ευνοεί τη μείωση του συντελεστή τριβής στις συνθήκες οριακής λίπανσης που πραγματοποιείται η μέτρηση. Από την άλλη μεριά είναι εμφανές ότι η πλειοψηφία των μειγμάτων B7 απώλεσε την πολύ καλή λιπαντική ικανότητα που διέθετε. Υπογραμμίζεται πάντως ότι σε καμία περίπτωση οι τιμές της διορθωμένης μέσης διαμέτρου φθοράς δεν ξεπέρασαν το ανώτερο επιτρεπτό όριο των 460 μm. Η μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρήθηκε στο B7 CAME και είναι της τάξης του 155%. Στα υπόλοιπα παρατηρείται ότι η αύξηση της

φθοράς σχετίζεται ως ένα βαθμό με την οξειδωτική σταθερότητα τους. Τα μείγματα COME, SUNME και SEME επιδεικνύουν μεγαλύτερη μεταβολή στην τιμή WS1.4 σε σχέση με τα μείγματα του POME και HEARME. Τέλος η οξειδωτική διαδικασία δεν φαίνεται να μεταβάλλει ιδιαίτερα τη λιπαντική ικανότητα του PALME ενώ αντίθετα η ικανότητα λίπανσης του B7 μένει πρακτικά ανεπηρέαστη. Δεδομένης λοιπόν της "βελτιωμένης" συμπεριφοράς των οξειδωμένων συμβατικών ντήζελ στη HFRR, η υποβάθμιση της λιπαντικής ικανότητας των οξειδωμένων δειγμάτων δύναται να αποδοθεί στην οξείδωση του περιεχόμενου βιοντήζελ.

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρεί κανείς και στη σχετική μεταβολή του συντελεστή τριβής. Αφενός μεν στα δύο δείγματα συμβατικού ντήζελ ελαττώνεται δραματικά πράγμα που εξηγεί στην περίπτωση αυτή και τη θεαματική αύξηση του λιπαντικού φιλμ. Από την άλλη μεριά στα B7 μείγματα παρατηρείται σχετική αύξηση του συντελεστή τριβής μετά την οξείδωση με εξαίρεση τα δείγματα που είχαν αμελητέα μεταβολή στη μέση διάμετρο φθοράς, οπότε και κατά τον ίδιο τρόπο δεν επηρεάστηκε και ο συντελεστής τριβής τους. Πάντως αυτό που φαίνεται στο διάγραμμα είναι μια τάση η οξείδωση να εξισώσει το συντελεστή τριβής του συμβατικού ντήζελ με το αντίστοιχο μείγμα με βιοντήζελ - τουλάχιστον για τη συγκέντρωση 7% v/v.



Σχήμα 2.27. Συντελεστής τριβής των μειγμάτων B7-ULSD H/C πριν και μετά την οξείδωση

2.3.2 Μεταβολή του αριθμού οξύτητας

Ο αριθμός οξύτητας του βιοντήζελ συνιστά μία από τις βασικότερες ποιοτικές του παραμέτρους καθώς είναι δηλωτικός τόσο της περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα όσο και της συγκέντρωσης των όξινων ενώσεων που παράγονται κατά την οξείδωση [Waynick 2005; McCormick et al 2005]. Επί του πρακτέου η χαμηλότερη οξύτητα μεταφράζεται σε μικρότερου διαβρωτική δράση του καυσίμου. Σύμφωνα με το πρότυπο EN 14214, η τιμή 0.5 mgKOH/g, ορίζεται ως η ανώτερη επιτρεπτή τιμή για τον αριθμό οξύτητας του βιοντήζελ. Αντιθέτως για το συμβατικό ντήζελ και τα μείγματα αυτού με βιοντήζελ δεν υφίσταται συγκεκριμένη προδιαγραφή. Εντούτοις, καθότι η παράμετρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σαν ένδειξη της στάθμης οξείδωσης τη δεδομένη στιγμή, η ανάλυση των οξειδωμένων μειγμάτων με βάση αυτή την ιδιότητα παραέχει ενδιαφέρουσες πληροφορίες.

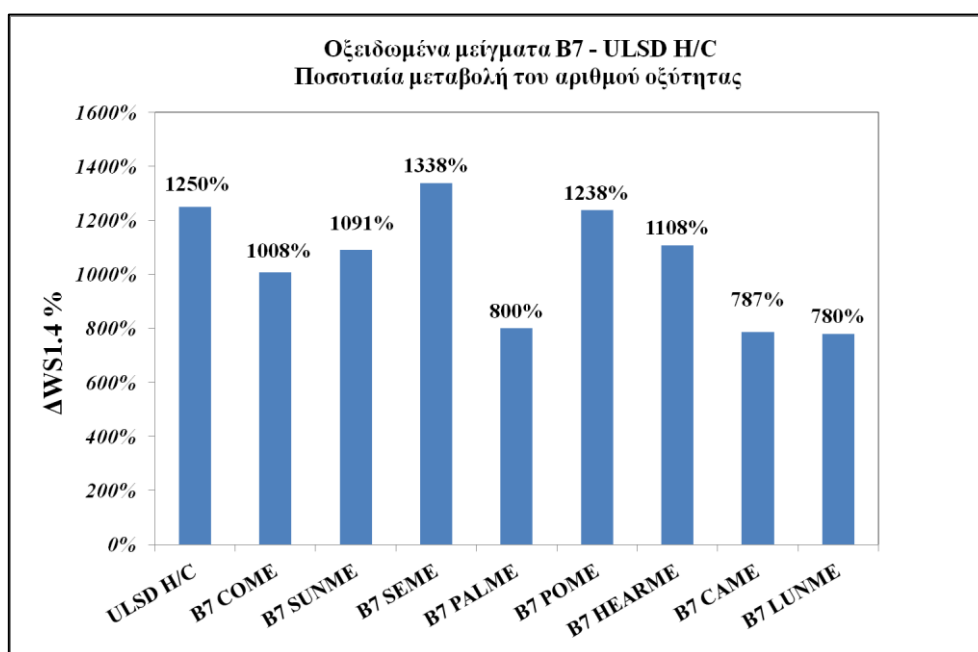
Τα οξειδωμένα B7 μείγματα αναλύθηκαν ως προς την παράμετρο του αριθμού οξύτητας αμέσως μετά την παραλαβή τους από τη συσκευή οξείδωσης RSSOT, σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN 14104 Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2 σε αντιπαραβολή με τον αριθμό οξύτητας των μη οξειδωμένων (αρχικών δειγμάτων), ενώ στο Σχήμα 2.28 απεικονίζεται η ποσοστιαία μεταβολή.

Πίνακας 2.2. Μετρήσεις του αριθμού οξύτητας στα αρχικά και οξειδωμένα μείγματα B7- ULSD -H/C

Μείγμα	Αριθμός Οξύτητας (mgKOH/g)	
	Αρχικό	Οξειδωμένο
ULSD H/C	0.06	0.81
B7 COME	0.12	1.33
B7 SUNME	0.11	1.31
B7 SEME	0.13	1.87
B7 PALME	0.12	1.08
B7 POME	0.08	1.07
B7 HEARME	0.13	1.57
B7 CAME	0.15	1.33
B7 LUNME	0.15	1.32

Οι συνθήκες που εφαρμόζονται στη μέθοδο οξείδωσης RSSOT (140°C. 700kPa) έχουν δραματική επίπτωση στην οξύτητα των μειγμάτων. Σε όλες τις περιπτώσεις η μετρούμενη τιμή είναι πλέον μεγαλύτερη από τη μονάδα και η ποσοστιαία μεταβολή κυμαίνεται μεταξύ 780-1304%. Οι μεγαλύτερες διαφοροποιήσεις καταγράφηκαν στα μείγματα με SEME και POME καθώς και στο συμβατικό Ντήζελ ενώ από την άλλη μεριά τα μείγματα PALME, CAME και LUNME, επιδεικνύουν τη μικρότερη μεταβολή. Η εξέλιξη της οξύτητας γενικά

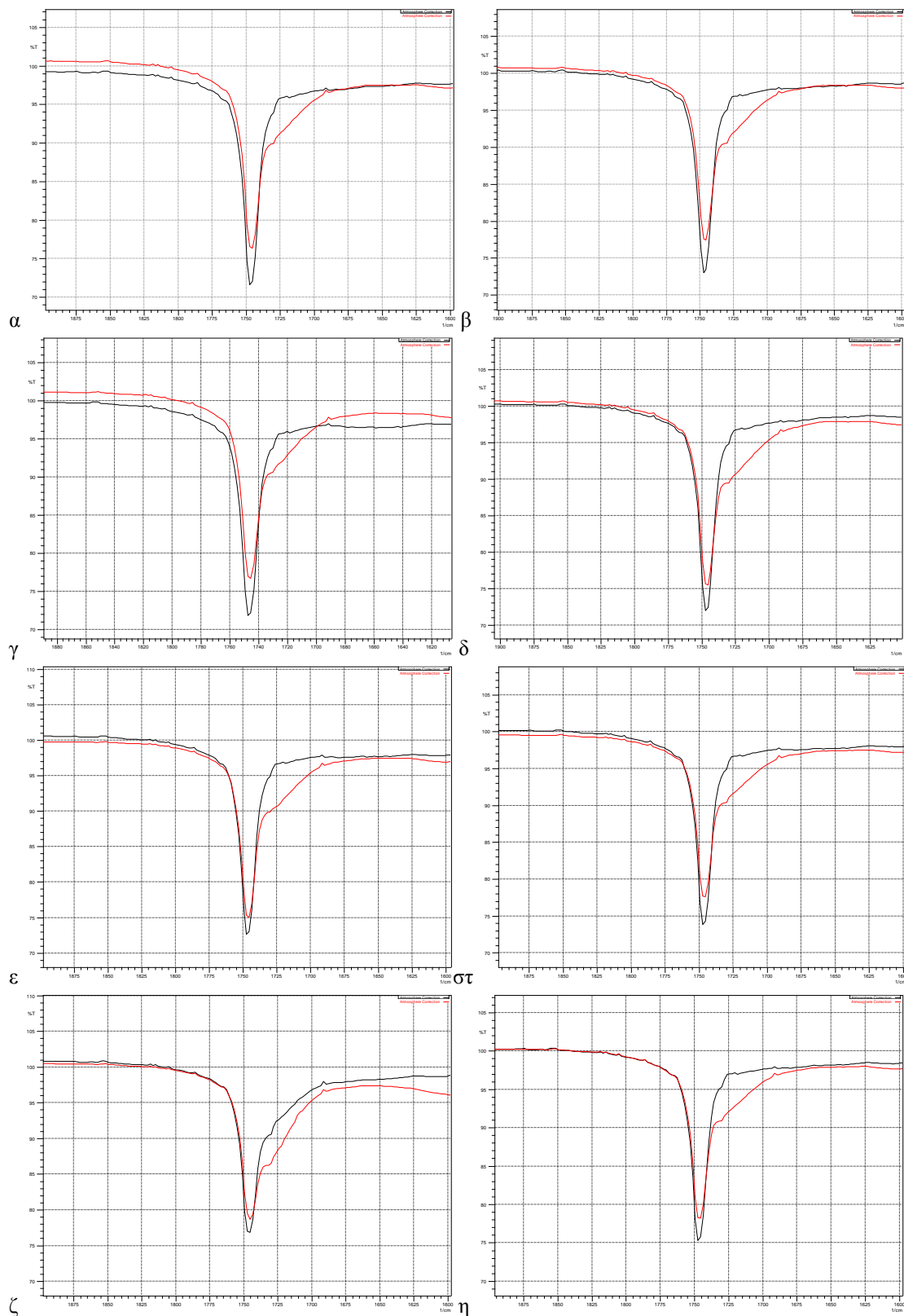
κατά το στάδιο αποθήκευσης σε τέτοιο βαθμό ώστε να υπερβαίνει τη μονάδα δεν είναι κάτι το μη ρεαλιστικό, παρ' όλα αυτά απαιτείται μακροχρόνια παρακολούθηση και πιο απαιτητικές συνθήκες. Ο ρυθμός αύξησης της οξύτητας είναι συνήθως ανεξάρτητος της αρχικής τιμής εκκίνησης αλλά εξαρτάται από την οξειδωτική σταθερότητα ως εξής: όσο υψηλότερη είναι η οξειδωτική σταθερότητα τόσο χαμηλότερος είναι ο ρυθμός παραγωγής όξινων συστατικών. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται σαφώς από τα δεδομένα που παρουσιάζονται εν προκειμένω και συγκεκριμένα για τα μείγματα με CAME και LUNME τα οποία ναι μεν έχουν την υψηλότερη αρχική τιμή, όμως λόγω της εξαιρετικής οξειδωτικής συμπεριφοράς καταδεικνύουν τη μικρότερη ποσοστιαία μεταβολή.



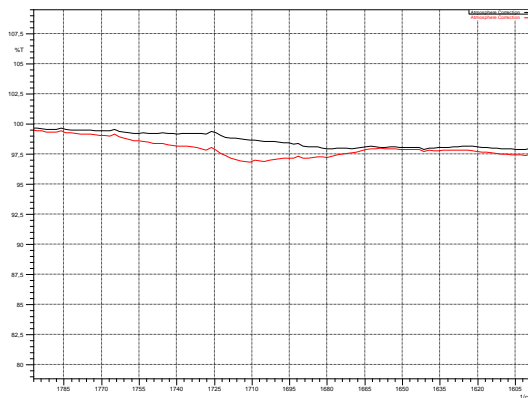
Σχήμα 2.28. Ποσοστιαία μεταβολή του αριθμού οξύτητας λόγω οξείδωσης.

Υπέρυθρα Φάσματα

Σε επόμενο στάδιο τα παραπάνω μείγματα (B7 FAME/ULSD -H/C) αναλύθηκαν σε συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) τόσο στην αρχική όσο και στην (επιταχυνόμενη) οξειδωμένη τους κατάσταση. Σκοπός ήταν να υποδειχθούν οι σχετικές μεταβολές στη σύσταση των B7 μειγμάτων που προκύπτουν υπό την επίδραση έντονα οξειδωτικών συνθηκών. Τα φάσματα ελήφθησαν με χρήση της τεχνικής εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflection - ATR). Συγκρίνοντας τα φάσματα πριν και μετά την οξείδωση παρατηρήθηκε ότι οι ζώνες απορρόφησης που παρουσιάζουν ουσιαστική μεταβολή είναι δύο και συγκεκριμένα η πρώτη μεταξύ $1680 - 1760 \text{ cm}^{-1}$ και η δεύτερη στο εύρος $1240-1320 \text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 2.29. Φάσματα υπερόθρου στην περιοχή $1600-1900\text{ cm}^{-1}$ των φρέσκων (μαύρο) και οξειδωμένων (κόκκινο) μεγμάτων (α)B7COME, (β)B7SUNME, (γ)B7SEME (δ)B7PALME (ε)B7POME (στ)B7HEARME, (ζ)B7CAME, (η)B7LUNME

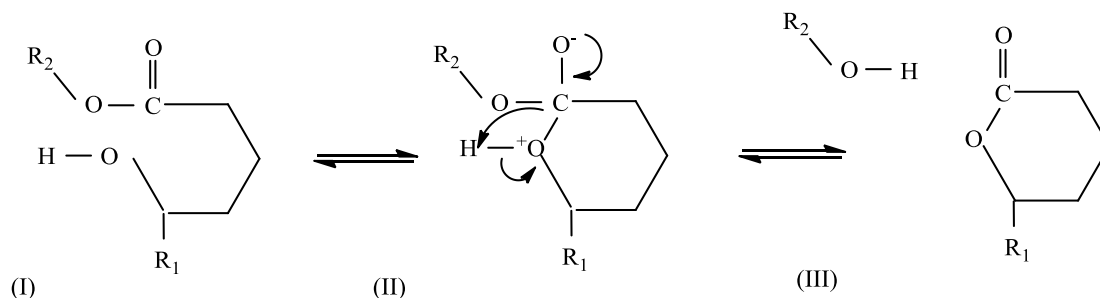


Σχήμα 2.29. (συνέχεια). Φάσμα υπερύθρου στην περιοχή $1600-1900\text{ cm}^{-1}$ του φρέσκου (μαύρο) και οξειδωμένου (κόκκινο) συμβατικού ντήζελ

Στο Σχήμα 2.29 για κάθε δείγμα παρουσιάζονται σε αντιπαράβολή το φάσμα υπερύθρου του αρχικού (μαύρη γραμμή) και του οξειδωμένου (κόκκινη γραμμή) για τη ζώνη απορρόφησης $1680-1760\text{ cm}^{-1}$. Σε όλα τα δείγματα - εκτός από το συμβατικό καύσιμο βάσης - η οξείδωση επιφέρει μείωση στην ένταση της κορυφής που συναντάται στον κυματαριθμό 1745 cm^{-1} . Η κορυφή αντιστοιχεί στη χαρακτηριστική ομάδα των εστέρων και η μείωση της απορρόφησης υποδηλώνει διεργασίες υδρόλυσης και γενικά αποδόμησης του εστέρα [Stromberg et al 2013]. Στη γειτονική ζώνη απορρόφησης των καρβονυλίων αντίθετα παρατηρείται σε όλα τα δείγματα φάρδεμα της κορυφής και σταδιακή ανάπτυξη της απορρόφησης η οποία είναι ιδιαίτερα εμφανής και είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας καρβοξυλικών οξέων καθώς και άλλων προϊόντων της οξείδωσης με καρβονυλομάδα (αλδεύδες, κετόνες.) [Conceição et al 2007; Araújo et al 2011]. Μεταβολή στην περιοχή αυτή παρατηρείται όχι μόνο στα δείγματα B7 αλλά και στο καθαρό συμβατικό ντήζελ. Για το βιοντήζελ πάντως η παραγωγή των οξέων, των αλδευδών και των κετόνων, όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή του κεφαλαίου, γίνεται μέσω της διάσπασης των υδρο-υπεροξειδίων κατά τις αντιδράσεις του σταδίου τερματισμού (βλ.Σχήμα 2.3).

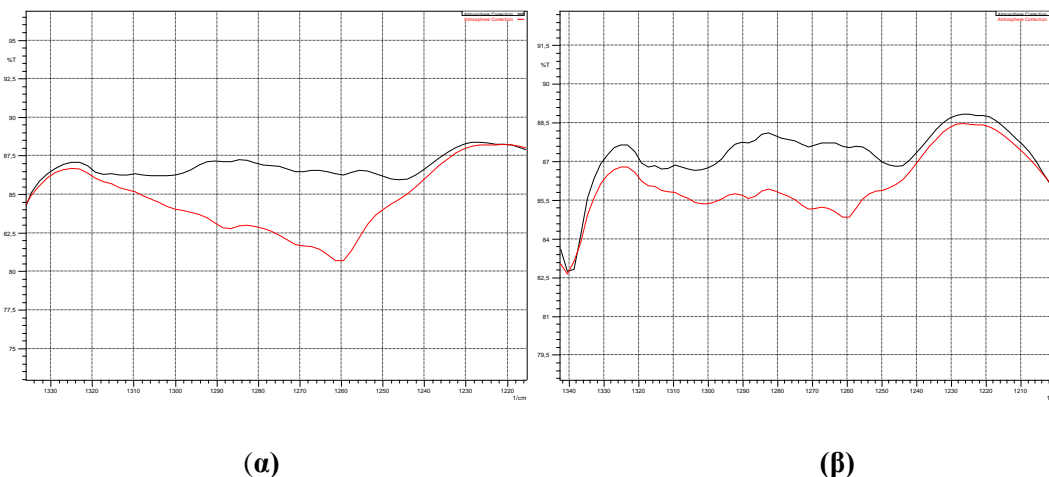
Η επόμενη ζώνη απορρόφησης στην οποία εμφανίζεται η δημιουργία νέων κορυφών στα οξειδωμένα δείγματα είναι μεταξύ των κυματαριθμών $1240-1320\text{ cm}^{-1}$ όπως φαίνεται και στα δύο αντιπροσωπευτικά φάσματα του Σχήματος 2.31 και αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης C-O. Δεδομένων και των συνθηκών που επικρατούν στη διαδικασία οξείδωσης στο PetroOxy και καθώς η παρουσία τους σε προϊόντα οξείδωσης λιπιδίων δεν είναι ασυνήθιστη οι μεταβολές αυτές πιθανόν να οφείλονται στις σχηματισθείσες κατά την οξείδωση λακτόνες [Fiority et al 196; Frankel 1980,1984; Zuleta et al 2012]. Οι λακτόνες (κυκλικοί εστέρες) σχηματίζονται είτε με αντίδραση των - σχηματιζόμενων από τις αλδεύδες - υπερόξυ-οξέων με τις κετόνες (Οξείδωση Bayer-Villiger) είτε με ενδομοριακή αντίδραση συμπύκνωσης μιας

υδρόξυ- και μιας καρβοξυλ-ομάδας ενός υδρόξυ-οξέος [Denisov 2005; Alewijn et al 2007; Vogel's 1989].



Σχήμα 2.30. Υποτιθέμενος μηχανισμός σχηματισμού λακτόνων μέσω ενδομοριακής συμπίκνωσης

Η υπόθεση για τη δημιουργία λακτόνων ενισχύεται και από το γεγονός ότι το οξειδωμένο μείγμα B7 CAME (με πολύ υψηλή παρουσία υδρόξυ-οξέων οπότε πιθανών να λαμβάνει χώρα η μετατροπή ρικινελαϊκό \rightarrow γ -οκταδεκανολακτόνη [Granata et al 1994]) παρουσιάζει της εντονότερη απορρόφηση στην περιοχή αυτή όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2.31 (αριστερή εικόνα).



Σχήμα 2.31. Αντιπροσωπευτικά φάσματα υπερόθρου στην περιοχή $1240-1320 \text{ cm}^{-1}$ των φρέσκων (μαύρο) και οξειδωμένων (κόκκινο) μειγμάτων (α) B7CAME και (β) B7COME

2.4 Φυσικοχημικές και τριβολογικές ιδιότητες οξειδωμένων καθαρών βιοντήζελ και μειγμάτων τους με ντήζελ

Σκοπός της συγκεκριμένης σειράς πειραμάτων είναι η διερεύνηση των μεταβολών των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών και των λιπαντικών ιδιοτήτων οξειδωμένων εμπορικών βιοντήζελ (FAMEs) και μειγμάτων αυτών με πετρελαϊκό ντήζελ. Δυο διαφορετικοί τύποι βιοντήζελ (χωρίς αντιοξειδωτικό πρόσθετο) αναμείχθηκαν με συμβατικό ντήζελ πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (ULSD) σε συγκεντρώσεις 5%, 10% και 20% v/v. και κατόπιν τα δείγματα υποβλήθηκαν σε διαδικασία οξείδωσης στη συσκευή Rancimat. Για την αποτίμηση των τριβολογικών χαρακτηριστικών των οξειδωμένων δειγμάτων διεξήχθησαν μετρήσεις στη συσκευή προσδιορισμού της λιπαντικής ικανότητας HFRR. Μελετήθηκε επιπλέον η επίδραση κάποιων εμπορικά διαθέσιμων αντιοξειδωτικών στη λιπαντικότητα των μειγμάτων.

Δείγματα Βιοντήζελ

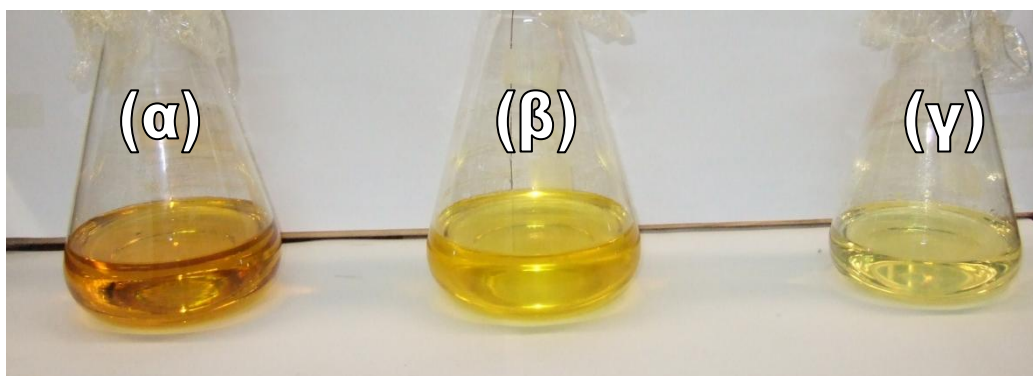
Στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν δυο διαφορετικοί τύποι εμπορικά διαθέσιμων Βιοντήζελ (FAME) χωρίς προσθήκη αντιοξειδωτικού προσθέτου. Τα δείγματα αυτά προήλθαν από ελληνικές εταιρίες παραγωγής βιοντήζελ. Στους παρακάτω Πίνακες III.3 και III.4 του Παραρτήματος III παρατίθενται αναλυτικά οι φυσικοχημικές ιδιότητες καθώς και το προφίλ των λιπαρών οξέων των δειγμάτων FAME1 και FAME2.

Επίσης, για να μελετηθεί η ενδεχόμενη επίδραση των αντιοξειδωτικών προσθέτων στη λιπαντική ικανότητα τόσο πριν όσο και μετά την διαδικασία οξείδωσης, δυο ευρέως χρησιμοποιούμενες αντιοξειδωτικές ενώσεις προστέθηκαν ξεχωριστά στα υπό εξέταση δείγματα βιοντήζελ σε συγκέντρωση 0,1% κ.β. (1000ppm). Τα πρόσθετα αυτά είναι τα εξής:

- BHT (butylated hydroxy toluene)
- TBHQ (tert-butyl hydroquinone)

Δείγμα Συμβατικού Ντήζελ

Ένα δείγμα συμβατικού (πετρελαϊκού) ντήζελ κίνησης Πολύ Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Θείο (ULSD-1) προερχόμενο από ελληνικό διυλιστήριο, χρησιμοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση ως καύσιμο βάσης για την παρασκευή των μειγμάτων βιοντήζελ - ντήζελ. Το δείγμα του ντήζελ αποτελείτο από κλάσματα από τη μονάδα υδρογονοαποθείωσης (straight run atmospheric gasoil), δεν περιείχε πρόσθετα και ήταν θερινών προδιαγραφών ως προς τις ιδιότητες ψυχρής ροής. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ULSD-1 παρουσιάζονται στον Πίνακα III.5 του Παραρτήματος III. Τα καύσιμα βάσης (βιοντήζελ και πετρελαϊκό ντήζελ) απεικονίζονται στο Σχήμα 2.32.



Σχήμα 2.32. Φωτογραφία από τα καύσιμα βάσης: (α) FAME1, (β) FAME2, (γ) ULSD

Τα δυο εμπορικά δείγματα βιοντήζελ τόσο χωρίς όσο και με την προσθήκη αντιοξειδωτικών προσθέτων αναμείχτηκαν με το παραπάνω ULSD-1 σε συγκεντρώσεις 5% v/v (B5), 10% v/v (B10) και 20% v/v (B20).

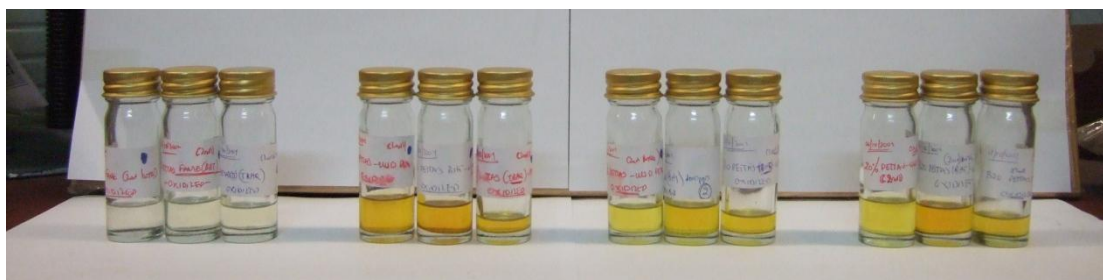
2.4.1 Διαδικασία οξείδωσης των δειγμάτων

Η (τεχνητή) οξείδωση τόσο των δειγμάτων FAME όσο και των μειγμάτων FAME/ULSD πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της επιταχυνόμενης μεθόδου οξείδωσης "Rancimat". Συγκεκριμένα η διαδικασία διεξήχθη σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα EN14112 και EN15751 που αφορούν στον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας των FAME και των μειγμάτων FAME/ ντήζελ αντίστοιχα. Η μέθοδος Rancimat περιγράφεται λεπτομερώς στο Παράρτημα IV.

Η διαδικασία οξείδωσης παρακολουθείτο επισταμένως ούτος ώστε τη στιγμή που η καμπύλη αγωγιμότητας ενός υπό εξέταση δείγματος αυξανόταν απότομα οπότε και το τέλος του χρόνου επαγωγής (IP) ήταν σαφές, το αντίστοιχο δείγμα απομακρυνόταν άμεσα από τη συσκευή ώστε να αποφευχθεί περαιτέρω οξείδωσή του. Με άλλα λόγια σε όλα τα δείγματα επιδιώχθηκε η οξείδωσή τους μέχρι του σημείου όπου έχει εξαλειφθεί ο λεγόμενος χρόνος επαγωγής. Όλοι οι προσδιορισμοί οξείδωσης πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον εις διπλούν ώστε αφενός να επαληθευτεί η ακρίβεια των μετρήσεων και αφετέρου δε για να ληφθεί ικανή ποσότητα οξειδωμένου δείγματος για τις περαιτέρω αναλύσεις. Στην προκειμένη περίπτωση το όφελος από τη χρήση της συσκευής Rancimat συνίσταται στο γεγονός ότι με τη εφαρμογή μίας και μόνο μεθόδου μπορούσε αφενός να παραληφθεί ένα οξειδωμένο δείγμα, ενώ ταυτόχρονα πραγματοποιούνταν ο προσδιορισμός της οξειδωτικής σταθερότητας με βάση τα ευρωπαϊκά πρότυπα. Στα Σχήματα 2.33-2.34 παρουσιάζονται φωτογραφίες των οξειδωμένων μειγμάτων του FAME1 και FAME2 αντίστοιχα.



Σχήμα 2.33. Οξειδωμένα δείγματα του FAME1 και των B5-B20 μειγμάτων του

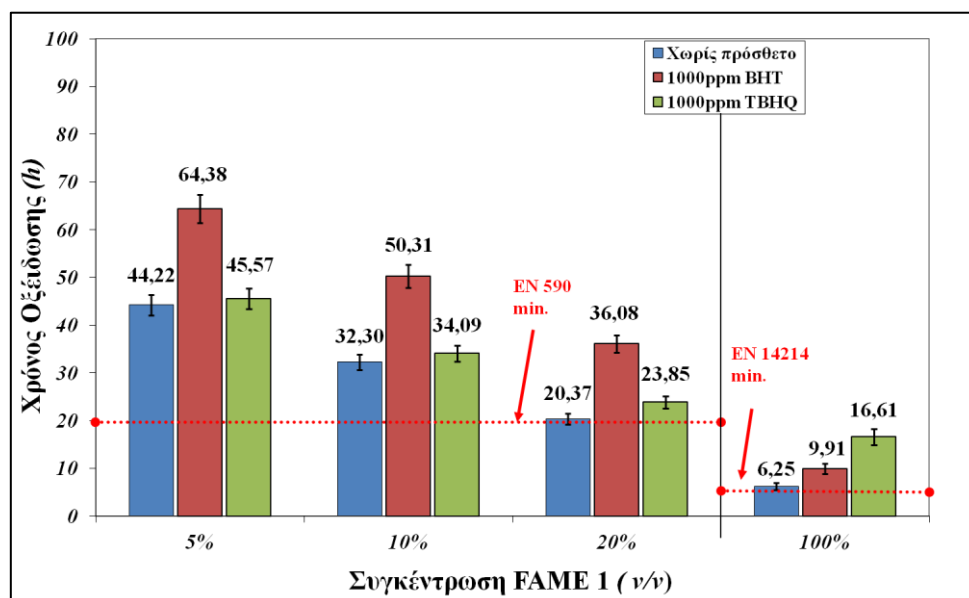


Σχήμα 2.34. Οξειδωμένα δείγματα του FAME2 και των B5-B20 μειγμάτων του

Η μέθοδος Rancimat θεωρείται ότι έχει τη δυνατότητα να υπολογίζει το πραγματικό "απόθεμα γήρανσης" ενός καυσίμου. Συνιστά έναν αγωγιμο-μετρικό προσδιορισμό των πτητικών καρβοξυλικών οξέων - κατά κύριο λόγο του μυρμηκικού (HCOOH) και του οξικού οξέος (CH_3COOH) - που σχηματίζονται κατά τη φάση της οξείδωσης του βιοντήζελ. Η οξειδωτική σταθερότητα ποσοτικοποιείται και εκφράζεται ως Χρόνος Επαγωγής (Induction Period - IP) σε ώρες όταν λάβει χώρα απότομη αύξηση στο σχηματισμό οξέων. Η ανίχνευση ενός αυξημένου ρυθμού σχηματισμού οξέων θεωρείται ως μια ασφαλή ένδειξη της εξάντλησης του Χρόνου επαγωγής και της ταυτόχρονης έναρξης αυτής καθαυτής της διαδικασίας γήρανσης. Η συνολική διεργασία οξείδωσης δύναται να χωριστεί σε δύο φάσεις. Η πρώτη - που καλείται Χρόνος Επαγωγής - χαρακτηρίζεται από τη βραδεία αντίδραση του οξυγόνου με το βιοντήζελ οπότε και επέρχεται ο σχηματισμός των υπεροξειδίων (ROOH). Αντιθέτως, κατά τη δεύτερη φάση λαμβάνει χώρα ταχεία αντίδραση κατά την οποία όχι μόνο σχηματίζονται υπεροξείδια αλλά αυτά, επακόλουθα, διασπώνται υπό την επίδραση της θερμοκρασίας. Κατόπιν, παράγονται δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης, όπως αλδεΐδες, κετόνες και μικρο-μοριακά λιπαρά οξέα. [Cosgrove et al 1987; Denisov 2005].

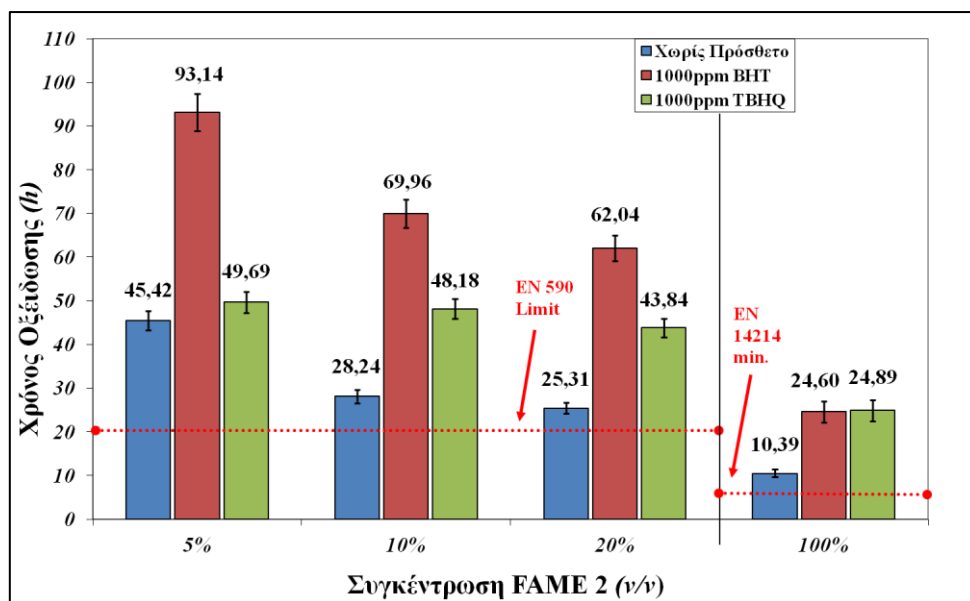
2.4.2 Μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας

Στο Σχήμα 2.35 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της οξειδωτικής σταθερότητας των μειγμάτων B5 - B100 που αφορούν στο FAME1. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα με τα μείγματα του FAME2 αναπαριστώνται στο γράφημα του Σχήματος 2.36. Οι τιμές που αναφέρονται συνιστούν τον μέσο όρο των επαναλαμβανόμενων προσδιορισμών.



Σχήμα 2.35. Αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας του FAME 1 και των μειγμάτων του με ULSD-1

Αναφορικά με το αυτούσιο FAME1, η αρχική οξείδωση έδωσε ένα αποτέλεσμα της τάξης των 6.25h, το οποίο είναι μόλις υψηλότερο από το κατώτατο αποδεκτό όριο των 6h που υπαγορεύει το πρότυπο EN14214:2008. Η υψηλή περιεκτικότητα σε ελαϊκό (C18:1) και λινελαϊκό οξύ (C18:2) στο FAME 1 συνεισφέρει στη μειωμένη οξειδωτική σταθερότητα του τελευταίου σε σχέση με αυτή που παρουσιάζει το FAME2 - στο οποίο τα κορεσμένα λιπαρά οξέα, όπως το παλμιτικό (C16:0) και το λαυρικό (C12:0) - και η οποία ανέρχεται σε 10.39h. Αυτό συνάδει με όσα έχουν προαναφερθεί σχετικά με τη συσχέτιση των πολυ-ακόρεστων λιπαρών οξέων και της μειωμένης οξειδωτικής σταθερότητας καθώς και με την τάση αυξανόμενης σταθερότητας που δίνεται στην περίπτωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων από την ακόλουθη αλληλουχία: λινολενικό < λινελαϊκό < ελαϊκό Όπως έχει αναφερθεί, ο ρυθμός οξείδωσης των (πολυ-) ακόρεστων λιπαρών οξέων είναι ανάλογος των δισ-αλλυλικών ανθράκων που απαντώνται. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τη μελλοντική αλλαγή του κατώτατου ορίου της οξειδωτικής σταθερότητας των μεθυλεστέρων από τις 6h στις 8h, είναι αντιληπτό ότι σε αυτή την περίπτωση το μόνο δείγμα που τίθεται εκτός προδιαγραφών είναι το FAME1 χωρίς πρόσθετα. Παρ' όλα αυτά με την προσθήκη ακόμα και του BHT σε συγκέντρωση 0.1% η προδιαγραφή υπερκαλύπτεται.



Σχήμα 2.36. Αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας του FAME 2 και των μειγμάτων του με ULSD-1

Από τα Σχήματα 2.35 και 2.36 γίνεται φανερό ότι σε κάθε περίπτωση τα υπό εξέταση μείγματα βιοντήζελ/ντήζελ (B5-B20) πληρούν την (άτυπη) ελάχιστη προδιαγραφή των 20h του ευρωπαϊκού προτύπου EN590:2009 και επίσης υφίσταται μια αρκετά καλή συσχέτιση μεταξύ της αυξανόμενης συγκέντρωσης βιοντήζελ και της συνεπαγόμενης μείωσης στην οξειδωτική σταθερότητα. Αξίζει, πάντως, να σημειωθεί ότι παρόλο που το αμιγές (χωρίς αντιοξειδωτικό) FAME2 είναι πιο σταθερό από το αντίστοιχο FAME1, εντούτοις αυτό το γνώρισμα δεν μεταφέρεται στα τελικά μείγματα. Η οξειδωτική σταθερότητα των B5 και B20 είναι σχεδόν παρόμοια, ενώ το μείγμα B10 - FAME1 είναι λιγότερο επιρρεπές στην οξείδωση από το μείγμα B10 - FAME2.

Η προσθήκη, τώρα, των αντιοξειδωτικών BHT και TBHQ αναχαιτίζει - ως αναμενόταν - το ρυθμό οξείδωσης τόσο των δυο βιοντήζελ όσο και των μειγμάτων τους. Η αύξηση του χρόνου επαγωγής είναι κλιμακωτή στην περίπτωση του αμιγούς FAME1, με το TBHQ να αποδεικνύεται πιο αποδοτικό σε σχέση με το BHT. Διατυπώνεται η άποψη ότι η καλύτερη επίδοση του TBHQ στα αμιγή βιοντήζελ οφείλεται στο γεγονός ότι τα προϊόντα που σχηματίζονται κατά τη "κατανάλωση" του αντιοξειδωτικού αυτού συνεχίζουν να διαθέτουν αντιοξειδωτική δράση, εν αντιθέσει με ότι συμβαίνει με άλλα συνθετικά αντιοξειδωτικά πρόσθετα [Waynick, 2005]. Στην περίπτωση πάντως του αμιγούς FAME2 η προσθήκη τόσο TBHQ όσο και BHT οδήγησε στην ίδιου επίπεδου αύξηση της οξειδωτικής σταθερότητας.

Όσον αφορά στα μείγματα, παρατηρείται μια αναστροφή των σχετικών δράσεων καθώς η παρουσία του BHT φαίνεται να είναι περισσότερο ευεργετική σε σχέση με το TBHQ.

Σημειώνεται ότι ειδικότερα η παρουσία BHT στα μείγματα FAME2/ULSD υπερδιπλασίασε σε όλες τις περιπτώσεις το χρόνο επαγωγής.

2.4.3 Μεταβολή φυσικοχημικών χαρακτηριστικών

Όλα τα υπό εξέταση μείγματα FAME/ULSD που παρασκευάστηκαν (B5-B20) καθώς και τα αντίστοιχα B100 αναλύθηκαν τόσο πριν όσο και μετά τη διαδικασία οξείδωσης ως προς τρεις βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες:

- Κινηματικό Ιξώδες στους 40°C (K.I.)
- Πυκνότητα στους 15 °C (D)
- Αριθμός Οξύτητας (A.O.)
- Περιεκτικότητα σε Νερό

Ο σκοπός ήταν να μελετηθεί η έκταση της μεταβολή αυτών των ποιοτικών χαρακτηριστικών λόγω των διεργασιών οξείδωσης και περαιτέρω να γίνει συσχέτιση και με τα αποτελέσματα από την εξέταση των τριβολογικών χαρακτηριστικών. Έχει αναφερθεί και παραπάνω ότι η διαδικασία οξείδωσης των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων δύναται να διαχωριστεί σε δύο φάσεις. Στο πρωταρχικό στάδιο της οξείδωσης παρατηρείται ο αρχικός σχηματισμός των υδρο-υπεροξειδίων. Γενικά σε αυτή τη φάση η κυρίαρχη μεταβολή που λαμβάνει χώρα είναι η ισομερείωση των πολυακόρεστων θέσεων προς σχηματισμό ενός συζυγούς διενίου (διολεφίνης) (conjugated diene). Όσο προχωράει η οξείδωση της ουσίας τόσο αυξάνονται τα επίπεδα των υδροϋπεροξειδίων. Κατά τη δεύτερη φάση, τώρα, τα πρωτογενή και δευτερογενή υδρο-υπεροξειδία αποσυντίθενται οδηγώντας σταδιακά στο σχηματισμό των λεγόμενων δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης που αποτελούνται κυρίως από αλκοόλες, καρβονυλικές ενώσεις και μικρού μοριακού βάρους λιπαρά οξέα. Επιπροσθέτως, οι εστερικοί δεσμοί διασπώνται και είναι δυνατόν να προκληθεί πολυμερισμός μέσω της οξειδωτικής σύζευξης των επιμέρους λιπαρών αλυσίδων σε ενώσεις με αρκετά υψηλότερο μοριακό βάρος [Cosgrove 1987; Gardner 1989; Waynick 2005].

Σε αρκετές μελέτες στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι όλες οι προαναφερθείσες ποιοτικές παράμετροι αναμφισβήτητα επηρεάζονται από τις οξειδωτικές μεταβολές. Περαιτέρω, έχει φανεί ότι ο χρόνος οξείδωσης που προσδιορίζεται με αγωγιμομετρία συσχετίζεται σε πολύ καλό βαθμό με την σταδιακή υποβάθμιση των ποιοτικών παραμέτρων κατά τη διάρκεια της δοκιμαστικής μεθόδου Rancimat.

Πίνακας 2.3. Ποιοτικά χαρακτηριστικά του FAME1 και των μειγμάτων του πριν και μετά την οξείδωση.

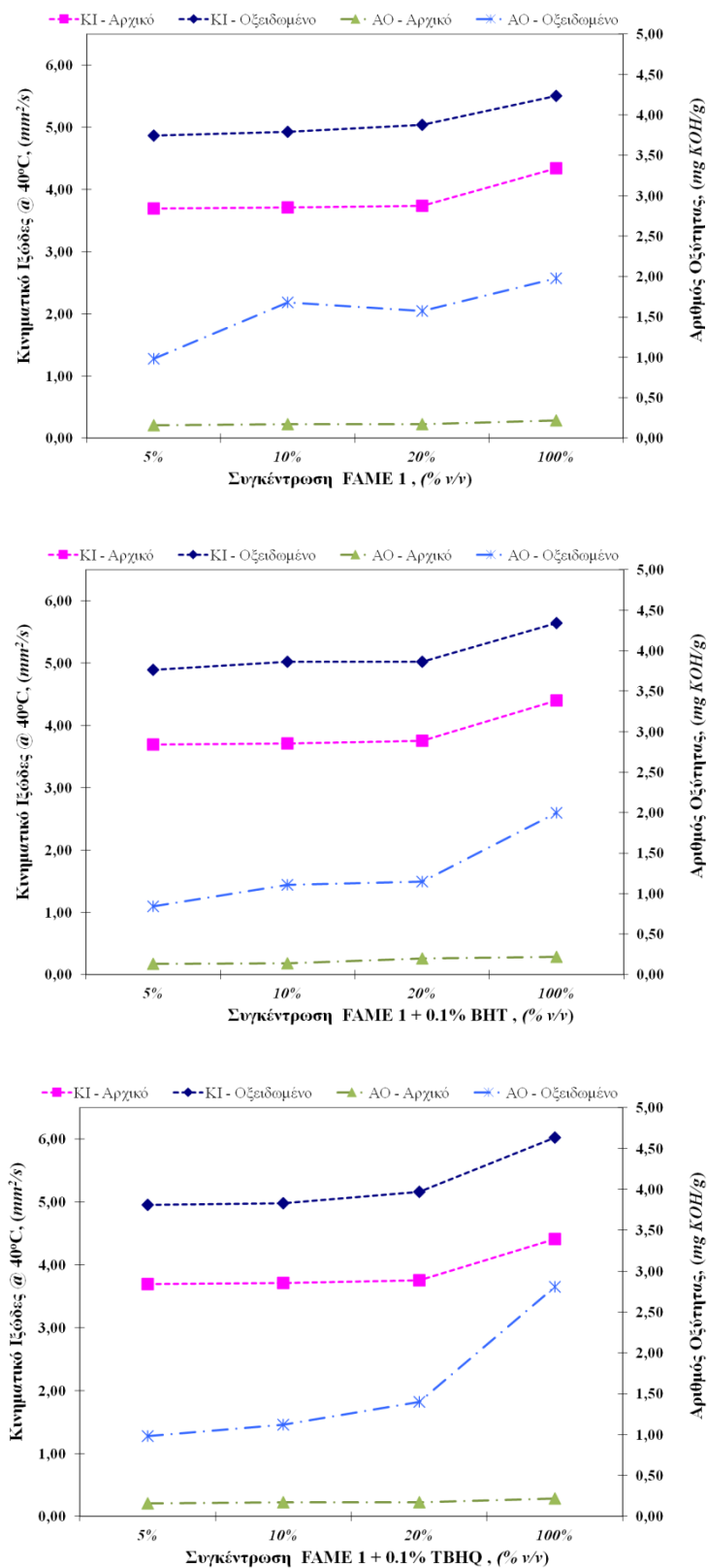
FAME1	ΑΡΧΙΚΟ				ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΟ			
	K.I. @40°C (cSt)	D @15°C (g/cm ³)	A.O. (mgKOH/g)	Νερό (ppm)	K.I. @40°C (cSt)	D @15°C (g/cm ³)	A.O. (mgKOH/g)	Νερό (ppm)
5%	3.69	0.8413	0.16	48	4.87	0.8508	0.98	503
10%	3.71	0.8433	0.17	72	4.93	0.8547	1.68	1077
20%	3.74	0.8478	0.17	100	5.04	0.8602	1.57	1355
100%	4.34	0.8830	0.22	290	5.51	0.8945	1.98	1622
5% BHT	3.69	0.8413	0.13	40	4.89	0.8503	0.84	526
10% BHT	3.71	0.8438	0.14	56	5.02	0.8552	1.11	552
20% BHT	3.75	0.8473	0.20	95	5.02	0.8592	1.15	1010
100% BHT	4.40	0.8830	0.22	358	5.64	0.8955	2.00	1849
5% TBHQ	3.69	0.8418	0.16	64	4.95	0.8508	0.98	244
10% TBHQ	3.71	0.8428	0.17	90	4.98	0.8542	1.12	504
20% TBHQ	3.75	0.8478	0.17	131	5.16	0.8612	1.40	1581
100% TBHQ	4.41	0.8830	0.22	351	6.02	0.8980	2.81	1700

Πίνακας 2.4. Ποιοτικά χαρακτηριστικά του FAME2 και των μειγμάτων του πριν και μετά την οξείδωση.

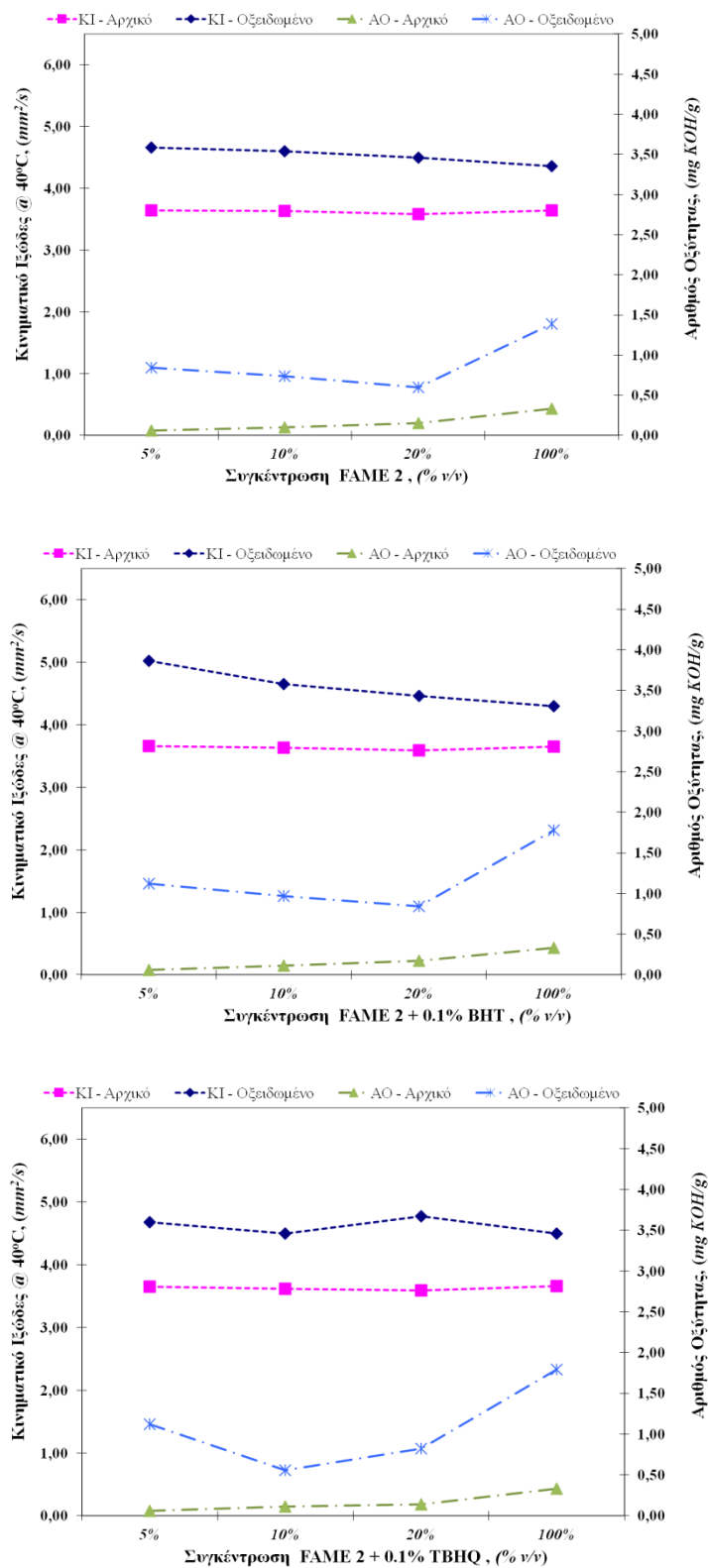
FAME2	ΑΡΧΙΚΟ				ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΟ			
	K.I. @40°C (cSt)	D @15°C (g/cm ³)	A.O. (mgKOH/g)	Νερό (ppm)	K.I. @40°C (cSt)	D @15°C (g/cm ³)	A.O. (mgKOH/g)	Νερό (ppm)
5%	3.64	0.8413	0.06	71	4.66	0.8503	0.84	460
10%	3.63	0.8433	0.10	103	4.60	0.8532	0.74	530
20%	3.58	0.8463	0.15	179	4.50	0.8552	0.60	715
100%	3.64	0.8761	0.33	417	4.36	0.8830	1.39	1277
5% BHT	3.66	0.8413	0.06	68	5.02	0.8512	1.12	654
10% BHT	3.63	0.8433	0.11	99	4.65	0.8517	0.97	412
20% BHT	3.59	0.8468	0.17	160	4.46	0.8537	0.84	447
100% BHT	3.65	0.8761	0.33	486	4.30	0.8826	1.78	1623
5% TBHQ	3.65	0.8413	0.06	59	4.68	0.8503	1.12	370
10% TBHQ	3.62	0.8433	0.11	101	4.50	0.8508	0.56	456
20% TBHQ	3.59	0.8468	0.14	169	4.77	0.8542	0.82	506
100% TBHQ	3.66	0.8761	0.33	478	4.50	0.8845	1.79	1297

Οι Πίνακες 2.3 και 2.4 συνοψίζουν τις μετρούμενες τιμές του κινηματικού ιξώδους, της πυκνότητας και του αριθμού οξύτητας οι οποίες προσδιορίστηκαν πριν και μετά τη διαδικασία οξείδωσης. Για να καταδειχθούν εμφανώς οι διαφοροποιήσεις καθώς και η τάση που παρατηρείται μετά την οξείδωση, τα αποτελέσματα που αφορούν στο κινηματικό ιξώδες

και τον αριθμό οξύτητας των μειγμάτων του FAME1 και του FAME2 αναπαριστώνται στα γραφήματα των Σχημάτων 2.37 και 2.38.



Σχήμα 2.37. ΚΙ και ΑΟ των μειγμάτων FAME1 πριν και μετά την οξείδωση



Σχήμα 2.38. ΚΙ και ΑΟ των μειγμάτων FAME 2 πριν και μετά την οξείδωση

Αρχικά είναι εμφανές ότι σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές των υπό εξέταση ποιοτικών παραμέτρων έχουν αυξηθεί αισθητά μετά το πέρας της οξειδωτικής δράσης, με την αύξηση αυτή να παρουσιάζεται σε γενικές γραμμές ως μικρότερη κλίμακας στην περίπτωση του FAME2 και των αντίστοιχων μειγμάτων του. Τόσο το διαφορετικό προφίλ των λιπαρών οξέων όσο και η υψηλότερη οξειδωτική σταθερότητα του FAME2 μπορούν να θεωρηθούν ως πιθανές αιτιολογήσεις της παραπάνω παρατήρησης. Όσον αφορά στις μεταβολές της πυκνότητας, σε γενικές γραμμές οι αυξήσεις δεν ποικίλουν αισθητά μεταξύ των δειγμάτων με ή χωρίς προσθήκη αντιοξειδωτικού. εν προκειμένω, πάντως, στα μείγματα του FAME1 μεγαλύτερες μεταβολές στην πυκνότητα παρατηρούνται στα δείγματα που περιείχαν το αντιοξειδωτικό TBHQ, ενώ στα μείγματα του FAME2 σε αυτά με απουσία αντιοξειδωτικού. Αντιθέτως, στα αμιγή βιοντήζελ η μεγαλύτερη αύξηση παρουσιάζεται στα δείγματα με TBHQ. Γενικά ο σχηματισμός όξινων και πολυμερών προϊόντων κυρίως συμβάλλει στην αύξηση της πυκνότητας [Waynick 2005].

Η διαδικασία της οξείδωσης έχει επιφέρει μεγαλύτερη ποσοστιαία μεταβολή στο κινηματικό ιξώδες των μειγμάτων του FAME1 με TBHQ, ενώ στην περίπτωση των μειγμάτων του βιοντήζελ FAME2 παρατηρείται αυξημένη μεταβολή στο ιξώδες των δειγμάτων B5 με BHT και B20 με TBHQ. Αξίζει να σημειωθεί ότι στα B5 - B20 μείγματα με FAME1/ULSD η αυξανόμενη συγκέντρωση του βιοντήζελ οδηγεί σε μεγαλύτερη ποσοστιαία αύξηση στο ιξώδες. Αντιθέτως στα αντίστοιχα μείγματα FAME2/ULSD η υψηλότερη ποσοστιαία αύξηση επισημαίνεται σε κάθε περίπτωση στα δείγματα με το ελάχιστο ποσοστό υποκατάστασης, ήτοι στα B5 μείγματα. Η αύξηση του ιξώδους είναι το προφανές αποτέλεσμα του σχηματισμού συστατικών υψηλού μοριακού βάρους. Αντιθέτως, ο υψηλός αριθμός οξύτητας είναι αποτέλεσμα της παραγωγής κατά την οξείδωση μικρο-μοριακών καρβοξυλικών οξέων και όξινων δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης. Ο μικρότερος ρυθμός παραγωγής όξινων προϊόντων που παρατηρείται στο FAME2 και τα μείγματα του δύναται να εξηγηθεί με βάση την υψηλότερη οξειδωτική σταθερότητα που επιδεικνύει σε σχέση με το FAME1. Επίσης, από τα Σχήματα 2.37 και 2.38 μπορεί να παρατηρηθεί ότι σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις η ποσοστιαία αύξηση του αριθμού οξύτητας ακολουθεί την αύξηση του κινηματικού ιξώδους, οπότε και συνεπάγεται μια μορφή αλληλεξάρτησης μεταξύ των δύο αυτών ιδιοτήτων. Η συσχέτιση αυτή υποδηλώνει ουσιαστικά ότι ο πολυμερισμός κατά τη φάση της οξείδωσης είναι χημικά συνδεδεμένος με το σχηματισμό των όξινων δευτερογενών προϊόντων των αντιδράσεων οξείδωσης [Waynick, Dinkov, Bondioli 2002].

2.4.4 Μελέτη λιπαντικής ικανότητας - Τριβολογικών χαρακτηριστικών

Οι μεταβολές της λιπαντικής ικανότητας, σε συνθήκες οριακής λίπανσης, μεταξύ των αρχικών και των οξειδωμένων δειγμάτων προσδιορίστηκαν με τη διενέργεια τριβολογικών

μετρήσεων στη συσκευή HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο CEC F-06-A-96. Η μεθοδολογία καθώς και οι συνθήκες μέτρησης παρατίθενται λεπτομερώς στο Παράρτημα IV. Από τις προκείμενες μετρήσεις εξάγονται και συνεπώς παρατίθενται αποτελέσματα που αφορούν

- στη μέση διάμετρο φθοράς διορθωμένη ως προς την τάση ατμών του νερού σε 1.4kPa (WS.1.4),
- στο μέσο συντελεστής τριβής (CoF)
- στη ικανότητα σχηματισμού ικανού φιλμ λίπανσης εκφρασμένο σε ποσοστό επί τοις εκατό (Av. Film/Contact Resistance).

Όλες οι μετρήσεις λιπαντικής ικανότητας πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον εις διπλούν και τα εκάστοτε αποτελέσματα συνιστούν τον μέσο όρο των επιμέρους μετρήσεων. Αρχικά αναλύθηκε το καύσιμο αναφοράς ήτοι το πετρελαϊκό ντήζελ, ως προς τα χαρακτηριστικά λιπαντικής ικανότητας. Αναφορικά με το ULSD, η διορθωμένη διάμετρος φθοράς WS 1.4, ανέρχεται σε 658μm, τιμή πολύ υψηλότερη από το ανώτατο όριο των 460μm (EN590:2009) και συνεπώς το καύσιμο βάσης επιδεικνύει ανεπαρκή λιπαντική ικανότητα. Επίσης ο μέσος συντελεστής τριβής (0.333) είναι αρκετά υψηλός, ενώ η ικανότητα σχηματισμού φιλμ πολύ χαμηλή. Αυτό, φυσικά, είναι αναμενόμενο καθότι το καύσιμο αναφοράς προέρχεται κατ' ευθείαν από τη διεργασία της υδρογονοαπόθewσης κατά την οποία, όπως έχει προαναφερθεί, αφενός μεν απομακρύνονται οι θειούχες ενώσεις και αφετέρου δε απομειώνονται σε μεγάλο βαθμό και οι πολικές ενώσεις με άλλα ετεροάτομα, όπως το οξυγόνο και το άζωτο, που δρουν ευεργετικά στη λιπαντική ικανότητα. Επιπλέον το καύσιμο ULSD δεν περιείχε κανενός είδους πρόσθετο. Τα αμιγή βιοντήζελ FAME1 και FAME2, καθώς και τα B5, B10 και B20 μείγματα αυτών χωρίς και με τα αντιοξειδωτικά πρόσθετα, μετρήθηκαν ως προς τα τριβολογικά τους χαρακτηριστικά τόσο πριν όσο και μετά τη διαδικασία της οξείδωσης. Συγκεντρωτικά όλες οι μετρήσεις παρατίθενται στους Πίνακες 2.5 και 2.6 ενώ για να γίνουν αντιληπτές στον αναγνώστη οι διαφοροποιήσεις δίνονται επίσης και σε μορφή διαγραμμάτων στο Σχήμα 2.41 Τα αποτελέσματα που αφορούν στα αρχικά, μη οξειδωμένα δείγματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 2.39 και 2.40 για το FAME1 και FAME2 αντίστοιχα. Όσον αφορά στα αμιγή εμπορικά βιοντήζελ και τα δύο παρουσιάζουν αρκετά χαμηλή τιμή διαμέτρου φθοράς, με το FAME2, εντούτοις, να υπερέχει έναντι του FAME1. Λαμβάνοντας υπ' όψιν το προφίλ των λιπαρών οξέων των δυο βιοντήζελ, κανείς θα περίμενε να παρατηρείται το αντίθετο διότι υποστηρίζεται ότι γενικά τα μεγαλύτερης αλυσίδας λιπαρά οξέα σε συνδυασμό με αυξημένη ακορεστότητα, σχετίζονται με καλλίτερες λιπαντικές επιδόσεις [Knothe and Steidley, 2005]. Βέβαια υπάρχουν και μελέτες που υποδεικνύουν αρνητική επίδραση της ακορεστότητας σε περιπτώσεις συνθηκών οριακής λίπανσης [Fox et al.2004]. Σε κάθε περίπτωση πάντως μια πιο πιθανή εξήγηση για την καλλίτερη συμπεριφορά

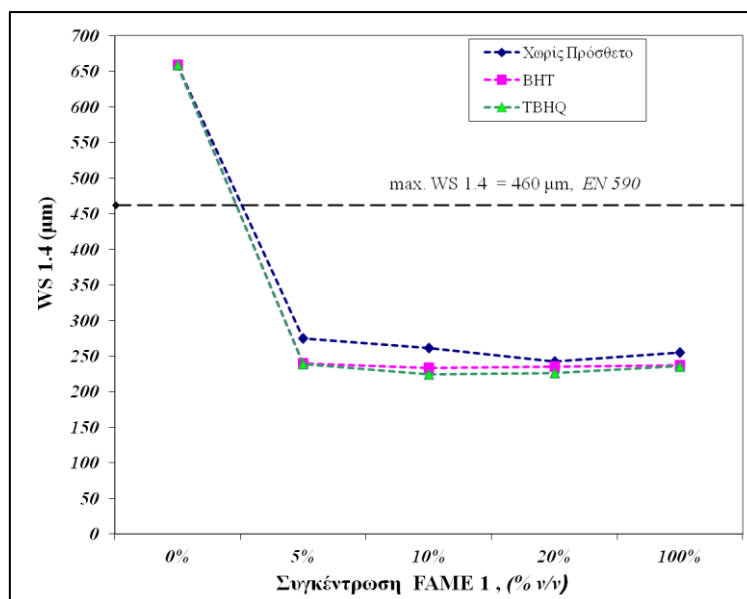
του FAME2 δύναται να είναι το υψηλότερο ποσοστό μονο-γλυκεριδίων που περιέχονται σε αυτό, μαζί με τον υψηλότερο αριθμό οξύτητας που υποδηλώνει μεγαλύτερη συγκέντρωση ελεύθερων λιπαρών οξέων. Πρόσφατες μελέτες αναφέρουν ότι τα μονο-γλυκερίδια είναι βελτιωτικά της λιπαντικής ικανότητας και η ύπαρξή τους στο βιοντήζελ επιδρά σημαντικά στις λιπαντικές ιδιότητες του τελευταίου [Hu et al 2005].

Πίνακας 2.5. Τριβολογικά χαρακτηριστικά του FAME1 και των μειγμάτων του πριν και μετά την οξείδωση.

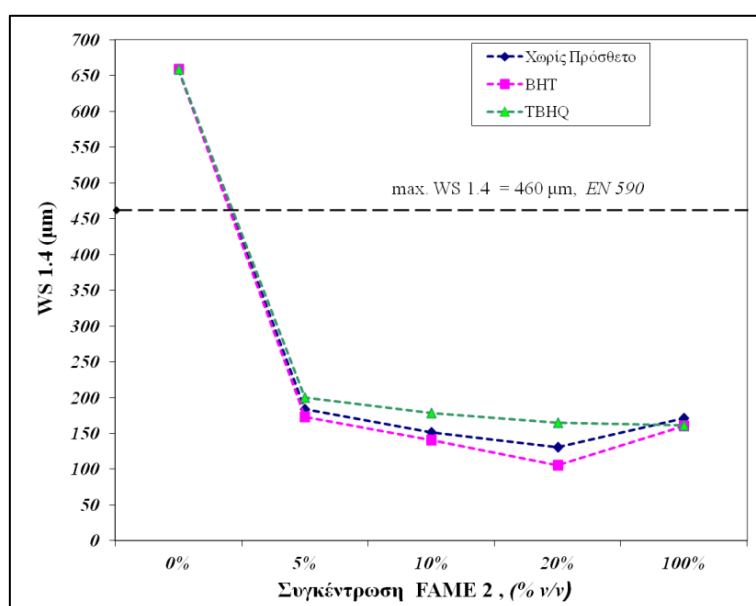
FAME1	ΑΡΧΙΚΟ			ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΟ		
	WS1.4 (μm)	CoF, 60°C	Av. Film (%),60°C	WS1.4 (μm)	CoF, 60°C	Av. Film (%),60°C
ULSD	658	0.333	16%	-	-	-
5%	275	0.113	92%	299	0.127	98%
10%	261	0.119	93%	223	0.125	98%
20%	242	0.105	94%	369	0.102	97%
100%	255	0.105	93%	493	0.104	87%
5% BHT	240	0.118	91%	270	0.120	98%
10% BHT	233	0.100	91%	285	0.115	99%
20% BHT	235	0.106	92%	289	0.086	98%
100% BHT	237	0.099	92%	453	0.103	86%
5% TBHQ	239	0.113	90%	236	0.119	98%
10% TBHQ	224	0.105	92%	239	0.116	99%
20% TBHQ	226	0.085	91%	296	0.095	97%
100% TBHQ	236	0.087	92%	448	0.102	89%

Πίνακας 2.6. Τριβολογικά χαρακτηριστικά του FAME2 και των μειγμάτων του πριν και μετά την οξείδωση.

FAME2	ΑΡΧΙΚΟ			ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΟ		
	WS1.4 (μm)	CoF, 60°C	Av. Film (%),60°C	WS1.4 (μm)	CoF, 60°C	Av. Film (%),60°C
ULSD	658	0.333	16%	-	-	-
5%	184	0.089	97%	221	0.144	99%
10%	151	0.089	98%	265	0.119	96%
20%	131	0.070	98%	452	0.116	89%
100%	171	0.079	91%	479	0.110	85%
5% BHT	173	0.104	97%	222	0.147	99%
10% BHT	141	0.105	97%	274	0.144	96%
20% BHT	105	0.095	98%	450	0.121	87%
100% BHT	160	0.071	88%	466	0.108	86%
5% TBHQ	200	0.095	97%	235	0.152	98%
10% TBHQ	178	0.100	98%	254	0.144	96%
20% TBHQ	165	0.096	97%	364	0.116	92%
100% TBHQ	161	0.091	92%	448	0.102	89%



Σχήμα 2.39. Μέση διάμετρος φθοράς WS1.4 των μη-οξειδωμένων μειγμάτων του FAME1



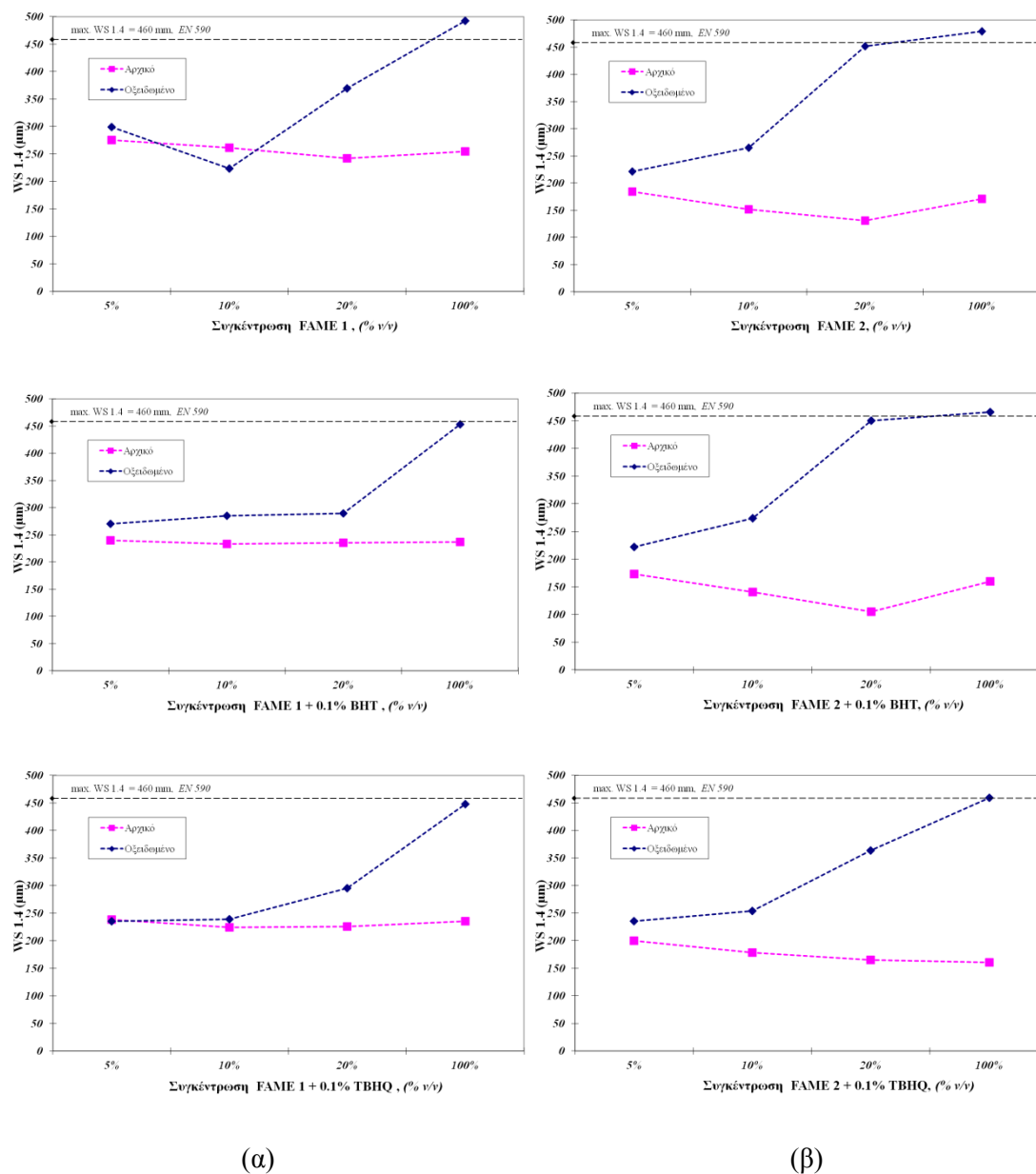
Σχήμα 2.40. Μέση διάμετρος φθοράς WS1.4 των μη-οξειδωμένων μειγμάτων του FAME2

Σε κάθε περίπτωση, τα πολύ καλά τριβολογικά χαρακτηριστικά των αμιγών βιοντήζελ προσδόθηκαν και στα B5 - B20 μείγματα. Η διάμετρος φθοράς του καυσίμου αναφοράς (ULSD) μειώθηκε δραματικά, σε τιμές πολύ κατώτερες από το όριο των 460μm. Περαιτέρω, παρατηρείται μία συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του βιοντήζελ στο τελικό μείγμα και της βελτίωσης της λιπαντικής ικανότητας. Συγκεκριμένα η αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης ιδιαίτερα στα μείγματα 5% και 10% μειώνει αισθητά την παρατηρούμενη

μέση διάμετρο φθοράς. Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι παρατηρήθηκαν περιπτώσεις, όπως των μειγμάτων B20-FAME1 και B10-,B20-FAME2 όπου η λιπαντική ικανότητα ήταν καλλίτερη και από αυτή που παρουσιάζουν τα αντίστοιχα αμιγή βιοντήζελ. Περαιτέρω, λαμβάνοντας υπ' όψιν την καλλίτερη τριβολογική συμπεριφορά του αμιγούς FAME2, τα αντίστοιχα μείγματά του με ULSD επέδειξαν μικρότερη φθορά, χαμηλότερο μέσο συντελεστή τριβής και πιο επαρκή σχηματισμό/διατήρηση λιπαντικού φιλμ. Όσον αφορά τώρα στα μείγματα με παρουσία αντιοξειδωτικών ουσιών, παρατηρούνται τα εξής. Η προσθήκη του αντιοξειδωτικού BHT φαίνεται να έχει μια μικρή μεν, θετική δε επίδραση στη λιπαντική ικανότητα τόσο των βιοντήζελ όσο και των μειγμάτων τους με ντήζελ. Παρά το γεγονός ότι η παρατηρούμενη μείωση στις τιμές των διαμέτρων φθοράς είναι κατά βάση μέσα στα όρια επαναληψιμότητας της μεθόδου, εντούτοις σε κάποιες περιπτώσεις αυτές προσεγγίζουν τη φθορά που επιδεικνύουν μείγματα με μεγαλύτερη συγκέντρωση βιοντήζελ απουσία προσθέτων. Σε αντίθεση, η προσθήκη του αντιοξειδωτικού TBHQ δεν οδηγεί σε κάποιο ασφαλές συμπέρασμα καθώς από τη μία μεριά στα μείγματα του FAME1 είχε σαφώς θετική επίδραση, εντούτοις τα αποτελέσματα των μετρήσεων που αφορούν στα μείγματα του FAME2 υποδεικνύουν σχετική αύξηση των διαμέτρων φθορά στην περίπτωση του TBHQ. Παρ' όλα αυτά, θα πρέπει να υπογραμμιστεί ότι οι διάφορες αυξομειώσεις που παρατηρούνται στη λιπαντική ικανότητα των δειγμάτων με πρόσθετα δεν είναι τέτοιας τάξης μεγέθους ώστε πρακτικά να προκαλέσουν κάποια σημαντική επίδραση κατά τη χρήση αυτών των καυσίμων.

Τα οξειδωμένα δείγματα που παρελήφθησαν από τη συσκευή Rancimat αναλύθηκαν άμεσα ως προς τη λιπαντική τους ικανότητα και τα αποτελέσματα των μετρήσεων στην HFRR παρατίθενται στα γραφήματα του Σχήματος 2.41, σε παράθεση με τα αποτελέσματα των μη οξειδωμένων μειγμάτων. Επίσης στα Σχήματα 2.42 και 2.43 απεικονίζονται συνολικά οι μεταβολές στη μέση διάμετρο φθοράς. Αρχικά είναι εμφανές, ότι σε όλες εκτός από μία περιπτώσεις οι μέσοι διάμετροι φθοράς των οξειδωμένων μειγμάτων είναι μεγαλύτερες από αυτές που παρουσιάζουν τα αντίστοιχα μη οξειδωμένα δείγματα. Μοναδική εξαίρεση συνιστά το δείγμα B10-FAME1 χωρίς αντιοξειδωτικό, το οποίο σε όλες τις επαναλαμβανόμενες μετρήσεις κατέδειξε καλλίτερη τριβολογική συμπεριφορά μετά την οξείδωση. Τα οξειδωμένα δείγματα B100 παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη, συγκριτικά, υποβάθμιση των λιπαντικών τους ιδιοτήτων, με το FAME2 να καταγράφει υψηλότερη μεταβολή της τιμής WS1.4 σε σχέση με το αμιγές FAME1. Επίσης, η τιμή που αντιστοιχεί στην ικανότητα σχηματισμού λιπαντικού φιλμ, εμφανίζεται μειωμένη στα συστήματα που λιπαίνονταν με οξειδωμένα αμιγή βιοντήζελ. Εάν εξαιρέσουμε το μείγμα B10-FAME1 - τα οποία όπως προαναφέρθηκε παρουσιάζουν αξιοπερίεργη συμπεριφορά - παρατηρείται εύκολα ότι η γενική ροπή που καταδεικνύουν τα υπόλοιπα οξειδωμένα μείγματα είναι αυτή

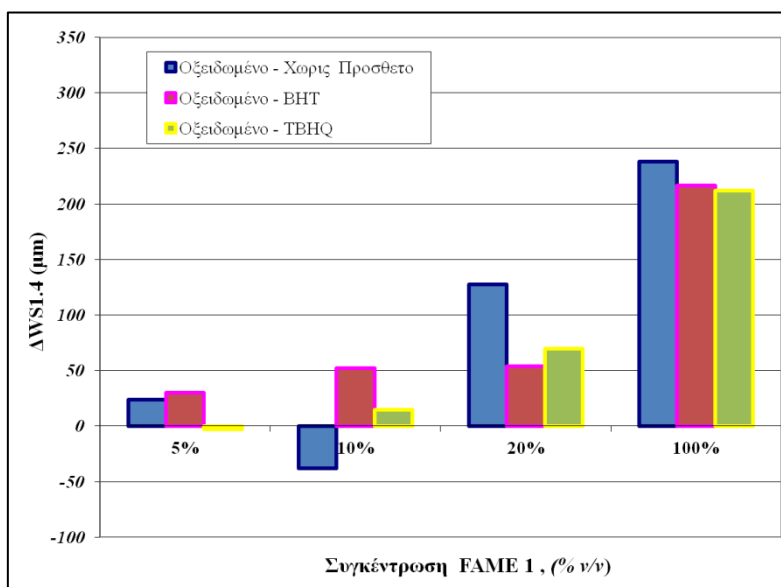
της επιδείνωσης της λιπαντικής ικανότητας συναρτήσει της αυξανόμενης συγκέντρωσης βιοντήζελ. Με άλλα λόγια ενώ στα μη οξειδωμένα μείγματα η αύξηση της συγκέντρωσης του βιοντήζελ συνεπάγεται βελτίωση της λιπαντικής ικανότητας σε γενικές γραμμές, εντούτοις στα αντίστοιχα οξειδωμένα δείγματα ο παραπάνω συσχετισμός φαίνεται να αντιστρέφεται. Το γεγονός ότι οι οξειδωμένοι αμιγείς μεθυλεστέρες δίνουν τις υψηλότερες τιμές WS1.4 δύνανται να οδηγήσει στην υπόθεση ότι η υποβάθμιση των τριβολογικών ιδιοτήτων των οξειδωμένων μειγμάτων ντήζελ-βιοντήζελ σε συνθήκες οριακής λίπανσης, μπορεί να αποδοθεί πρωτίστως στην οξείδωση αυτών καθαυτών των FAME.



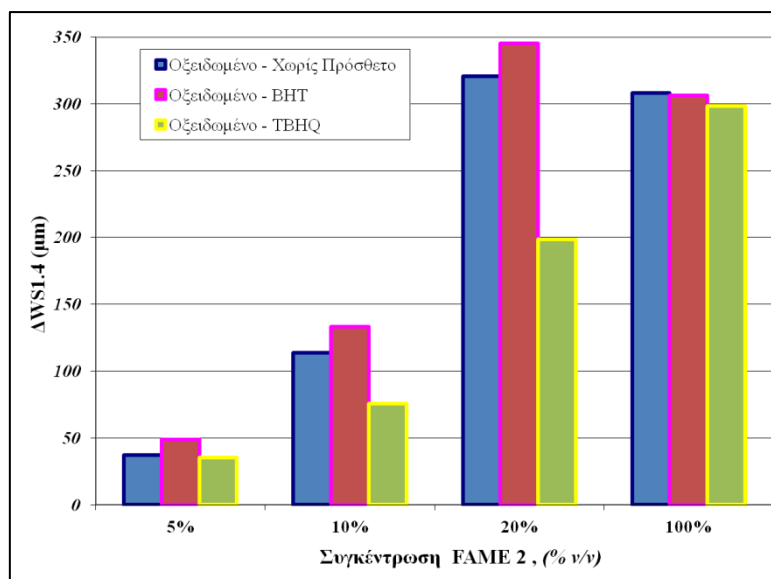
Σχήμα 2.41. Λιπαντική ικανότητα των διάφορων μειγμάτων (α) του FAME1 και (β) του FAME2 πριν και μετά τη διαδικασία της οξείδωσης.

Η παρατήρηση αυτή είναι σε συμφωνία με αποτελέσματα από επακόλουθη μελέτη κατά την οποία η προσθήκη οξειδωμένου μεθυλεστέρα σε καινούριο πετρελαϊκό Ντίζελ και σε συγκέντρωση 5% v/v οδήγησε σε παρόμοιου είδους αύξηση της φθοράς στις μετρήσεις λιπαντικής ικανότητας στη συσκευή HFRR. Συνολικά πάντως, φαίνεται ότι τα οξειδωμένα μείγματα με FAME1 καταδεικνύουν ανώτερη συμπεριφορά σε σχέση με τα οξειδωμένα μείγματα με FAME2, όπως προκύπτει από την πιο περιορισμένη σχετική αύξηση των αντίστοιχων τιμών WS1.4 και η οποία είναι εμφανής στα διαγράμματα του Σχήματος 1.41 Παρόλα αυτά είναι απαραίτητο να υπογραμμιστεί ότι σε καμία των περιπτώσεων οι τιμές WS1.4 των οξειδωμένων μειγμάτων B5-B20 δεν υπερέβησαν το ανώτερο αποδεκτό όριο των 460 μ m.

Η επίδραση της παρουσία των προσθέτων BHT και TBHQ στις τιμές WS.1.4 των οξειδωμένων μειγμάτων των FAME1 και FAME2 αποτυπώνεται χαρακτηριστικά στα Σχήματα 2.42 και 2.43. Παρατηρείται μια σχετική βελτίωση στη λιπαντική ικανότητα των οξειδωμένων FAME1 μειγμάτων παρουσία του TBHQ συγκριτικά πάντα με τη λιπαντική ικανότητα που επιδεικνύουν τα αντίστοιχα οξειδωμένα FAME1 μείγματα απουσία προσθέτου. Κατά το μάλλον ή ήττον, κάτι παρόμοιο παρατηρείται και στην περίπτωση που το υπό εξέταση αντιοξειδωτικό είναι το BHT, με τις θετικές επιδράσεις να είναι πιο απτές ειδικότερα στα B10 και B20 οξειδωμένα μείγματα του FAME1.



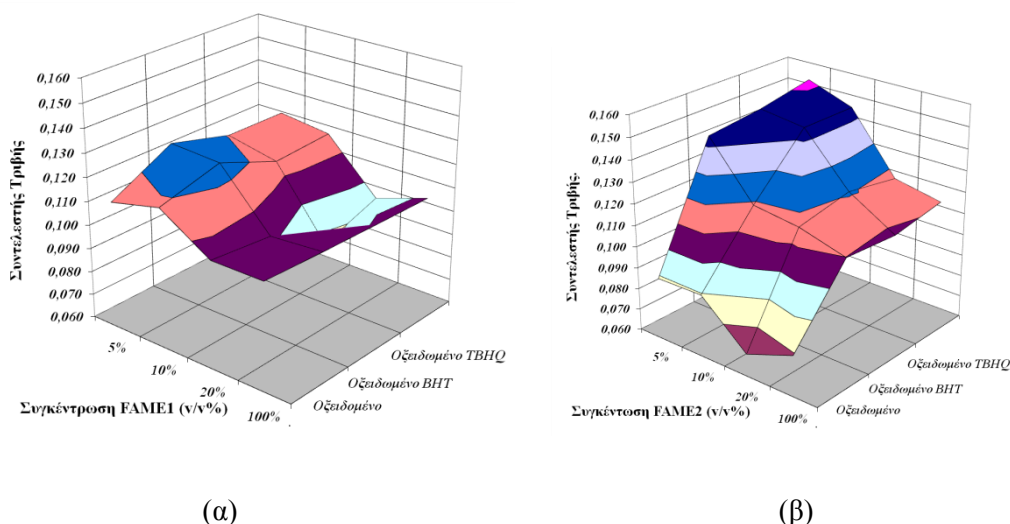
Σχήμα 2.42. Μεταβολή της μέσης διαμέτρου (WS1.4) στα οξειδωμένα μείγματα του FAME1 σε σχέση με τα αντίστοιχα αρχικά



Σχήμα 2.43. Μεταβολή της μέσης διαμέτρου (WS1.4) στα οξειδωμένα μείγματα του FAME1 σε σχέση με τα αντίστοιχα αρχικά

Εξετάζοντας το γράφημα του Σχήματος 2.43 συνάγεται το συμπέρασμα ότι στα οξειδωμένα μείγματα του FAME2 η παρουσία εξαρχής του αντιοξειδωτικού TBHQ φαίνεται να δρα θετικά καθώς σε όλες τις περιπτώσεις παρουσιάζεται η μικρότερη σχετική αύξηση στη μέση διαμέτρου φθορά. Αντιθέτως τα δείγματα FAME 2 παρουσία BHT - τα οποία σημειωτέων είχαν και τους πιο επιμήκεις χρόνους οξείδωσης - επιφέρουν τις μεγαλύτερες συγκριτικά μεταβολές στη μέση διάμετρο φθοράς.

Στο Σχήμα 2.44 δίνονται τα διαγράμματα που αφορούν στο μέσο συντελεστή τριβής για κάθε συνδυασμό δειγμάτων. Γίνεται αντιληπτό ότι και σε αυτή την περίπτωση γενικά η διαδικασία της οξείδωσης επιδρά αρνητικά στις συνθήκες τριβής. Αναφορικά με τα οξειδωμένα FAME1 μείγματα ο συντελεστής τριβής εμφανίζεται αυξημένος και ειδικότερα στα καύσιμα B5 και B10, εντούτοις η επίπτωση της οξείδωσης είναι πιο προφανής στην περίπτωση του συντελεστή τριβής των μειγμάτων του FAME2. Για τη μετρούμενη τιμή του λιπαντικού φιλμ παρατηρείται ότι αφενός μεν η διαδικασία της οξείδωσης είχε θετική επίδραση στα μείγματα B5-B20 με FAME1, αφετέρου δε σε σχέση με τα μείγματα του FAME2 η διαπίστωση αυτή ισχύει -έστω και σε μικρή κλίμακα - μόνο στην περίπτωση των B5 δειγμάτων. Σε όλα τα υπόλοιπα συστήματα που λιπαίνονταν με οξειδωμένα B10- και B20 - FAME2 καύσιμα, η ικανότητα σχηματισμού λιπαντικού φιλμ εμφάνισε αμελητέα και αισθητή πτώση αντίστοιχα. Αξίζει πάντως να σημειωθεί ότι τα οξειδωμένα μείγματα B5 -FAME2 - με και χωρίς πρόσθετα - επέδειξαν τη μικρότερη επιδείνωση της λιπαντικής ικανότητας μεταξύ των υπολοίπων FAME2 μειγμάτων.



Σχήμα 2.44. Μεταβολή του μέσου συντελεστή τριβής των διάφορων μειγμάτων (α) του FAME1 και (β) του FAME2

Θα μπορούσε να υποτεθεί ότι η συνολικά θετική επίδραση του TBHQ πιθανότατα να μπορεί να αποδοθεί στη φύση των ενώσεων που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της οξείδωσης του καυσίμου όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω. Εντούτοις, η διαδικασία της οξείδωσης είναι μια πολύπλευρη και σύνθετη διεργασία και συνεπώς σε αυτό το επίπεδο μόνο κάποια γενικά σχόλια θα μπορούσαν να παρατεθούν σχετικά με την εξέλιξη των προϊόντων της οξείδωσης στα οξειδωμένα δείγματα, καθώς και των αντίκτυπο αυτών στις τριβολογικές ιδιότητες. Κατά τη φάση που διακόπτεται η δοκιμή οξείδωσης στη συσκευή Rancimat, παρά το γεγονός ότι τα δευτερογενή προϊόντα της οξείδωσης έχουν ήδη αρχίσει να σχηματίζονται με ταχύ ρυθμό, εντούτοις εξακολουθεί ο σχηματισμός των υδρο-υπεροξειδίων [Lacoste and Lagardere 2003; Bondioli et al 2002]. Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι αυξημένα επίπεδα υπεροξειδίων συνδέονται με αυξημένη φθορά κατά τη διενέργεια τριβολογικών δοκιμών οξειδωμένων ελαίων σε συνθήκες οριακής λίπανσης [Fox and Stachowiak 2003]. Συνεπώς, τόσο με αυτό όσο και με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τις προηγούμενες μελέτες θα ήταν δυνατόν, εν πρώτοις να υποτεθεί ότι η υποβάθμιση των λιπαντικών ιδιοτήτων των υπό εξέταση οξειδωμένων δειγμάτων, αποδίδεται στα υψηλότερα επίπεδα υδρουπεροξειδίων. Επιπροσθέτως, οι αυξημένες τιμές WS1.4 των οξειδωμένων δειγμάτων μπορούν να σχετιστούν επίσης με την εξέλιξη του αριθμού οξύτητας κατά τη διάρκεια της οξείδωσης. Η αυξημένη οξύτητα είναι συνέπεια του σχηματισμού (μικρο-μοριακών) ελεύθερων λιπαρών οξέων καθώς και δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης τα οποία δύναται να έχουν επιπτώσεις στην ιδιότητες της οριακής λίπανσης.

Υφίστανται μελέτες στις οποίες οι συγγραφείς υποστηρίζουν ότι τα οξειδωμένα λιπαρά έλαια καθώς και οι μεθυλεστέρες, εν τέλει, παρουσιάζουν καλλίτερες λιπαντικές ιδιότητες από τα

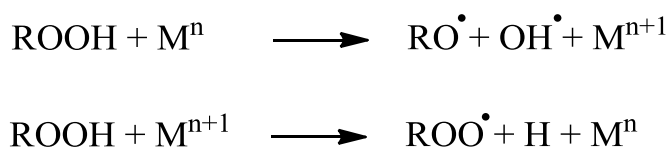
αντίστοιχα μη οξειδωμένα. Όμως θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν ότι οι μελέτες αυτές αναφέρονται σε δείγματα τα οποία έχουν υποστεί μεγάλου βαθμού οξείδωση που οδηγεί, επομένως, σε μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού. Αυτό πιθανότατα να ευνοεί τις τριβολογικές ιδιότητες των λιπαινόμενων συστημάτων κατά την οριακή λίπανση, μέσω του σχηματισμού πολυμερικού "φίλμ" μεταξύ των εφαιπτόμενων επιφανειών [Fox et al 2004; Murakami and Sakamoto 2003]. Σε αντίθεση με τα παραπάνω, ο σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η διερεύνηση των τριβολογικών ιδιοτήτων μειγμάτων ντήζελ-βιοντήζελ οξειδωμένων σε τέτοιο βαθμό ώστε να εξομοιώνουν κατά το δυνατόν μία μακροχρόνια αποθήκευση. Η μέθοδος Rancimat αρμόζει σε αυτή την περίπτωση καθώς η διαδικασία οξείδωσης διακόπτεται αμέσως μόλις εξαντληθεί ο λεγόμενος χρόνος επαγωγής.

Συμπερασματικά από τα παραπάνω μπορούν να εξαχθούν τα εξής:

- Τα οξειδωμένα FAME καθώς και τα οξειδωμένα μείγματα με συμβατικό ντήζελ επιδεικνύουν υψηλότερη τριβολογική φθορά σε σύγκριση με τα μη οξειδωμένα ισοδύναμα.
- Η μείωση της λιπαντικής ικανότητας των οξειδωμένων μειγμάτων είναι πιο εμφανής στα μείγματα με υψηλότερη συγκέντρωση FAME. Η υποβάθμιση των χαρακτηριστικών οριακής λίπανσης μπορεί να αποδοθεί στην οξείδωση του FAME.
- Στα οξειδωμένα δείγματα που περιείχαν TBHQ η σχετική αύξηση της φθοράς φάνηκε να είναι πιο περιορισμένη.
- Δεν φαίνεται πάντως - τουλάχιστον σε συγκέντρωση FAME ως 20% v/v - τα οξειδωμένα μείγματα να υπερβαίνουν το όριο των 460 μm.

2.5 Επίδραση μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ

Η εισαγωγή του βιοντήζελ σε αυξανόμενες συγκεντρώσεις στα συμβατικά καύσιμα, επικεντρώνει το ερευνητικό ενδιαφέρον και στα θέματα συμβατότητας του νέου τύπου καυσίμου με τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην εφοδιαστική αλυσίδα και στα συστήματα διακίνησης και διανομής του καυσίμου. Σε όλες τις περιπτώσεις το καύσιμο έρχεται σε επαφή με μεταλλικά μηχανικά μέρη και εξαρτήματα με τα οποία το βιοντήζελ λόγω των διαφορετικών χαρακτηριστικών του δύναται να αλληλεπιδράσει προκαλώντας φαινόμενα διάβρωσης ή/και φθοράς [Haseeb et al 2011; Kaul et al 2007]. Από την άλλη μεριά, τα μέταλλα και τα άλατα των μετάλλων έχουν την ικανότητα να δρουν ως προ-οξειδωτικά μέσα καταλύοντας την οξείδωση των λιπαρών οξέων μέσω κυρίως της καταλυτικής διάσπασης των υδροϋπεροξειδίων [Denisov, 2005].



Στην παρακάτω σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η προ-οξειδωτική δράση διαφόρων μετάλλων στο βιοντήζελ. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η συσκευή προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας Rancimat με σκοπό την εκτίμηση της οξειδωτικής συμπεριφοράς των διαφόρων μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων παρουσία των μετάλλων. Εφαρμόστηκε η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας EN14112, που αφορά στους αμιγείς μεθυλεστέρες, ενώ τα μέταλλα προστέθηκαν διακριτά στα δείγματα σε στερεά φυσική κατάσταση (ετερογενώς καταλυόμενη οξείδωση) στο δοχείο αντίδρασης της συσκευής όπως χαρακτηριστικά παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.45. Λεπτομερής ανάλυση της μεθόδου προσδιορισμού Rancimat παρατίθεται στο Παράρτημα IV.

Η επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ εκτιμήθηκε μέσω της ποσοστιαίας μεταβολής που παρουσιάζεται στο χρόνο οξείδωσης - που προκύπτει από τη συσκευή Rancimat - και υπολογίζεται με τον παράγοντα ΔIP % ως εξής:

$$\Delta IP\% = \frac{IP_M - IP_A}{IP_A} \cdot 100$$

όπου IP_M : Χρόνος Οξείδωσης παρουσία μετάλλου

IP_A : Χρόνος Οξείδωσης απουσία μετάλλου

Ως προ-οξειδωτικοί παράγοντες χρησιμοποιήθηκαν ο Χαλκός (Cu), ο Κασσίτερος (Sn) ο Ψευδάργυρος (Zn) καθώς Χάλυβας ποιότητας AISI-52100. Τα παραπάνω συνιστούν αντιπροσωπευτικά υλικά που χρησιμοποιούνται αυτούσια ή σε κράματα - π.χ. ορείχαλκος (brass), μπρούτζος (bronze) - στην κατασκευή διαφόρων τμημάτων τόσο του συστήματος αποθήκευσης και διακίνησης όσο και του επιμέρους μηχανολογικού εξοπλισμού (κινητήρες, αντλίες καυσίμων κλπ.). Επίσης έχει αναφερθεί ότι μεταλλικά στοιχεία όπως τα Zn και Sn μπορεί να εκλυθούν και από τα ελαστομερή [Kono et al 2012]. Τα χαρακτηριστικά των προ-οξειδωτικών παραγόντων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα είναι τα εξής.

- ο Χαλκός (Cu)

Σε μορφή σύρματος [Copper Wire, 0.511mm (0.02in.) in diameter (No. 24 American Wire Gauge), 99.9% καθαρότητα

- ο Ψευδάργυρος (Zn)

Σε μορφή κόκκων [Zinc Metal Granular], 99.9% καθαρότητα, ($\leq 0.005\%$ Fe, $\leq 0.00001\%$ As)

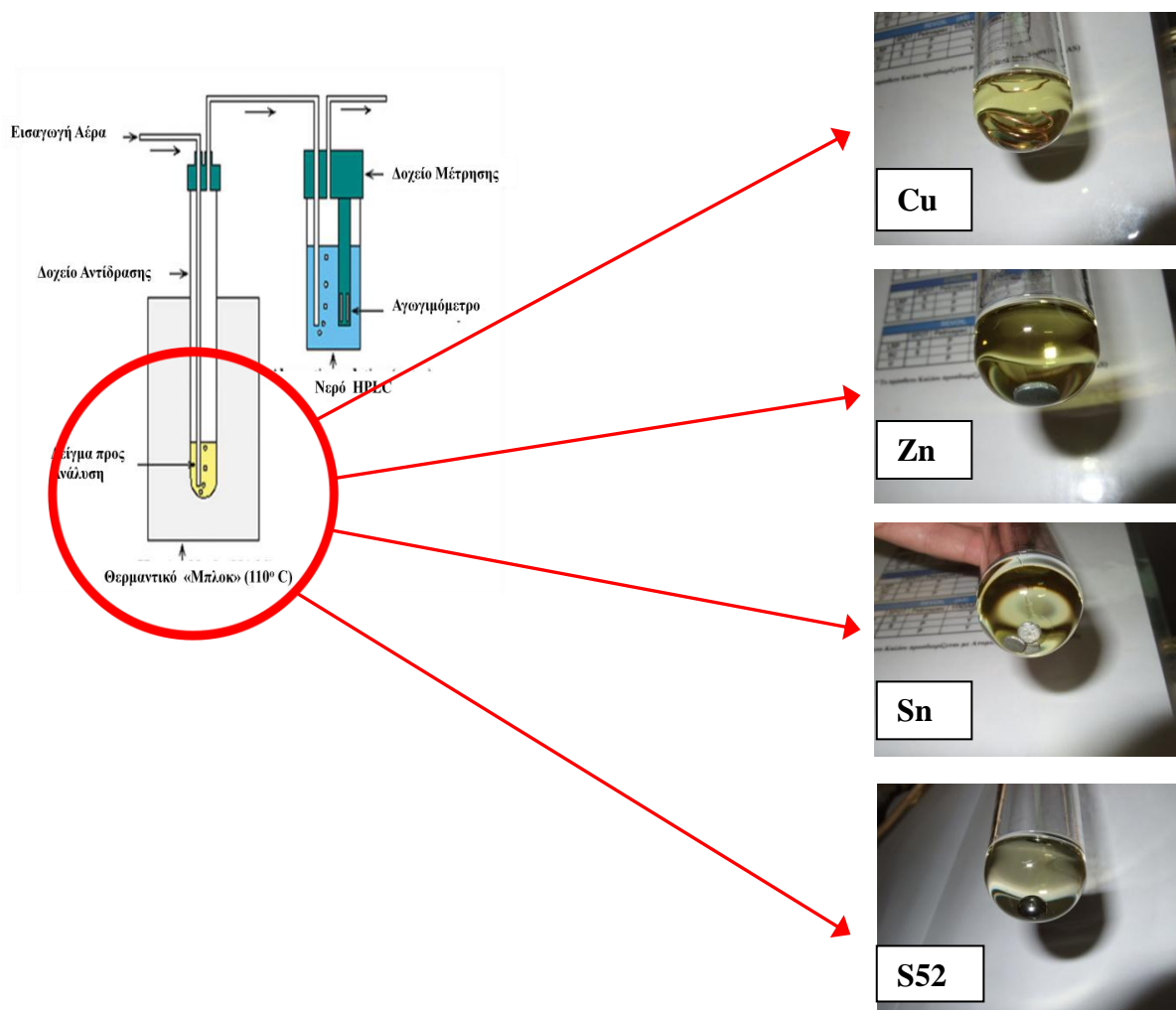
- ο Κασσίτερος (Sn)

Σε μορφή σφαιριδίων [Tin Shots], 99.9% καθαρότητα ($\leq 0.02\%$ Sb, $\leq 0.00005\%$ As, $\leq 0.001\%$ Cu)

- ο Χάλυβας 52100 (S52)

Σε μορφή σφαιριδίων [Chromium Alloy Steel Balls], AISI 52100, (0.95-1.05% C, 1.30-1.65% Cr, 0.15-0.35% Si, 0.25-0.45% Mn, $< 0.027\%$ P, $< 0.025\%$ S)

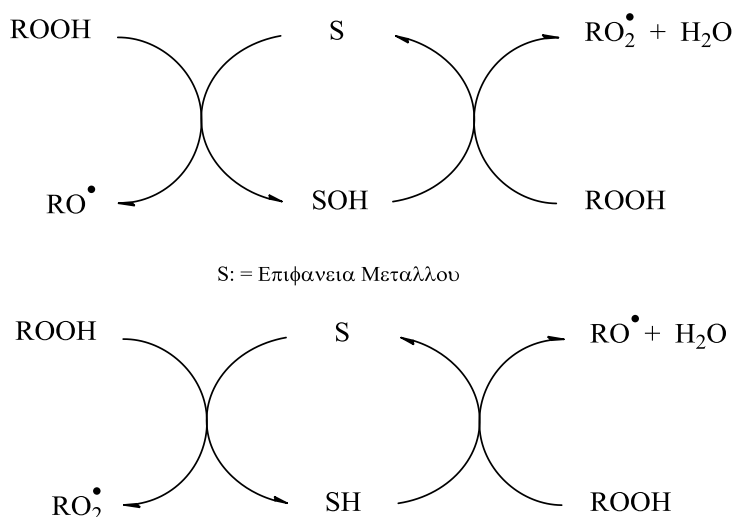
Για να γίνει εκτίμηση της διαφορετικής καταλυτικής δράσης του κάθε προ-οξειδωτικού μέσου στην οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων, η συνολική επιφάνεια του κάθε μετάλλου επελέγη ως σταθερή παράμετρος. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.7 στη συγκεκριμένη μελέτη επελέγη ως σταθερά η επιφάνεια ίση με 50 mm² ανά γραμμάριο του προς εξέταση μεθυλεστέρα. Η επιλογή της συγκεκριμένης επιφάνειας προκρίθηκε ως εξής. Αφενός μεν λήφθηκε υπ' όψιν η αντίστοιχη συνολική επιφάνεια του χαλκού που χρησιμοποιείται στην πρότυπη μέθοδο ASTM D 2272 και κατόπιν η τιμή αυτή μειώθηκε σταδιακά σε τέτοιο βαθμό ώστε να αντισταθμίζει τη διαφορετική οξειδωτική συμπεριφορά των μεθυλεστέρων. Περαιτέρω, η επιφάνεια των 50 mm² ανά g FAME αποδείχθηκε πως υπό την επίδραση των 110°C της μεθόδου ήταν η βέλτιστη σε σχέση με τα τέσσερα υπό εξέταση μέταλλα ώστε να είναι δυνατή η διεξαγωγή ασφαλών και αξιόπιστων συγκρίσεων της προ-οξειδωτικής τους δράσης στην οξειδωτική σταθερότητα των βιοντήζελ. Η επιφάνεια του μετάλλου διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο κατά την ετερογενή κατάλυση σε οξείδωση υγρής φάσης.



Σχήμα 2.45. Διάταξη μελέτης της προ-οξειδωτικής δράσης των μετάλλων στη συσκευή Rancimat.

Σε γενική θεώρηση του μηχανισμού τα αντιδρώντα προσροφόνται στα ενεργά κέντρα της επιφάνειας του προ-οξειδωτικού - που δρα σαν καταλύτης - και τα σχηματιζόμενα ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα διαχέονται από την επιφάνεια πίσω στην υγρή φάση.

Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.46 στην επιφάνεια του μετάλλου - το οποίο δρα ως καταλύτης - επιταχύνεται η διάσπαση των υδροϋπεροξειδίων σε ελεύθερες ρίζες. Στη συνέχεια οι τελευταίες διαχέονται πίσω στην υγρή φάση των αντιδρώντων εκκινώντας την αλυσιδωτή αντίδραση οξείδωσης.



Σχήμα 2.46. Εναλλακτικοί μηχανισμοί δράσης των μετάλλων στη διάσπαση των υδροϋπεροξειδίων (ROOH) σε ελεύθερες ρίζες κατά την ετερογενή κατάλυση σε υγρή φάση

2.5.1 Προετοιμασία των μετάλλων

2.5.1.1 Επεξεργασία

Αρχικά τα επιλεγμένα μεταλλικά τεμάχια του ψευδάργυρου και του κασσίτερου υπέστησαν μικρής κλίμακας μηχανική κατεργασία με σκοπό τη αναδιαμόρφωση του γεωμετρικού τους σχήματός. Αυτό κρίθηκε απαραίτητο ώστε αφενός μεν να εξαλειφτεί η όποια σχετική ανομοιομορφία και αφετέρου δε ώστε να είναι δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός της επιφάνειάς τους. Αντιθέτως, τα τεμάχια του χαλκού και του χάλυβα διέθεταν σαφές σχήμα και επομένως σε αυτές τις περιπτώσεις δεν χρειάστηκε περαιτέρω επεξεργασία.

2.5.1.2 Καθαρισμός

Μετά την όποια κατεργασία και πριν από τη χρήση τους, ακολουθήθηκε μια διαδικασία για τον καθαρισμό των εξωτερικών επιφανειών των μετάλλων. Στην περίπτωση του χαλκού, του ψευδάργυρου και του κασσίτερου, ο καθαρισμός πραγματοποιήθηκε παρόμοια με τη διαδικασία που περιγράφεται στις πρότυπες μεθόδους ASTM D-130, D-943 & D-2272. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά με χρήση γυαλόχαρτου (100-grit) λειάνθηκαν οι επιφάνειες μέχρι να αποκαλυφθεί ολοκληρωτικά ένα "φρέσκο" μεταλλικό στρώμα. Στη συνέχεια απομακρύνθηκαν με ένα βαμβακερό ύφασμα τα όποια ρινίσματα είχαν δημιουργηθεί από την τριβή και τα μέταλλα εμβαπτίστηκαν σε ισοπροπανόλη μέχρι να χρησιμοποιηθούν. Στην περίπτωση του χάλυβα δεν υπήρξε απόξεση της υπερκείμενης επιφάνειας, παρά μόνο εκπλύσεις και καθαρισμός σε λουτρό υπερήχων με τολουόλιο και ακετόνη διαδοχικά. Σε κάθε περίπτωση προτού εισαχθούν στα δοχεία αντίδρασης, τα μεταλλικά δοκίμια αφυγγάνθηκαν υπό την επίδραση θερμού ρεύματος αέρα και προσδιορίστηκε το βάρος τους

με ακρίβεια 0.1 mg. Η κατά προσέγγιση μάζα του κάθε μετάλλου παρατίθεται στον Πίνακα 2.7.

Πίνακας 2.7. Επιφάνεια και μάζα του κάθε μετάλλου

Μέταλλο	Μάζα κατά προσέγγιση, (g)	Επιφάνεια (mm ²)
Χαλκός (Cu)	0.16	50 ανά g FAME
Ψευδάργυρος (Zn)	0.47	50 ανά g FAME
Κασσίτερος (Sn)	0.32	50 ανά g FAME
Χάλυβας 52100 (S52)	0.88	50 ανά g FAME

Για τη μελέτη της επίδρασης των προαναφερθέντων μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ εξετάστηκαν τόσο εργαστηριακά παραχθέντες μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων από μία μόνο τροφοδοσία, όσο και δείγματα εμπορικά διαθέσιμων FAME από πολλαπλή τροφοδοσία.

2.5.2 Επίδραση Μετάλλων σε Εργαστηριακά Δείγματα Βιοντήζελ

Για τις ανάγκες των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω δείγματα FAME.

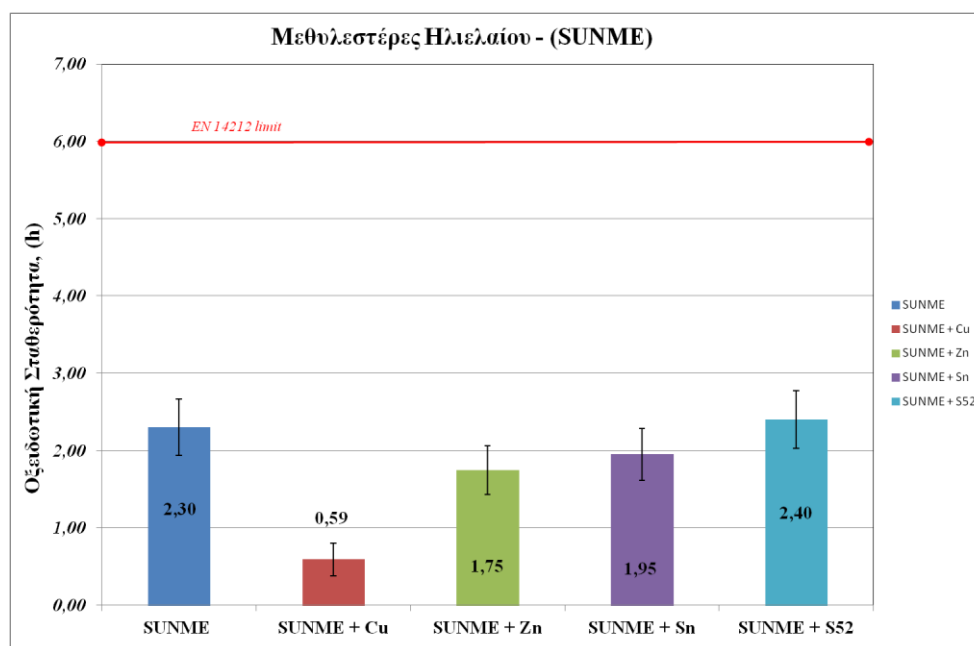
1. Μεθυλεστέρες Ηλιέλαιου (SUNME)
2. Μεθυλεστέρες Καστορέλαιου (CAME)
3. Μεθυλεστέρες Κραμβελαίου Υψηλού Ερουκικού Οξέος (HEARME)
4. Μεθυλεστέρες Σησαμελαίου (SEME)
5. Μεθυλεστέρες Σογιέλαιου (SOYME)
6. Μεθυλεστέρες Πυρηνελαίου (POME)
7. Μεθυλεστέρες Φοινικέλαιου (PALME)

Τα FAME παρασκευάστηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα μέσω αντίδρασης μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων παρουσία αλκαλικού καταλύτη. Οι ιδιότητες και το προφίλ των λιπαρών οξέων των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν παρατίθενται στο Παράρτημα II. Παρομοίως και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μεθυλεστέρων δίνονται στο Παράρτημα III. Σε κάθε ένα από τα παραπάνω FAME προστέθηκε ξεχωριστά το κάθε μεταλλικό στοιχείο και πραγματοποιήθηκαν οι προσδιορισμοί της οξειδωτικής σταθερότητας. Επισημαίνεται ότι σε κανέναν μεθυλεστέρα δεν προστέθηκε αντιοξειδωτικό πρόσθετο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω ανά κατηγορία μεθυλεστέρων.

2.5.2.1 Μεθυλεστέρες Ηλιέλαιου

Στο Σχήμα 2.47 παρουσιάζονται οι χρόνοι επαγωγής που προέκυψαν από την εξέταση του SUNME παρουσία μετάλλων. Επίσης δίνονται και οι αντίστοιχες ποσοστιαίες μεταβολές του

χρόνου επαγωγής (ΔIP%). Ο αρχικός χρόνος επαγωγής του SUNME ισούται με 2.3h και απέχει αρκετά από το να πληροί την ελάχιστη προδιαγραφή των 6h του προτύπου EN14214. Επομένως οι συγκεκριμένοι μεθυλεστέρες χαρακτηρίζονται αρχικά ως ανεπαρκείς ως προς την οξειδωτική σταθερότητα. Υπό την επίδραση των μετάλλων παρατηρείται ότι ο χαλκός αποδεικνύεται το πιο δραστικό προ-οξειδωτικό μέσο καθώς ελαττώνει σημαντικά το χρόνο επαγωγής των μεθυλεστέρων με τον παράγοντα ΔIP% να έχει τιμή ίση με -74.4%. Από τη άλλη μεριά ο ψευδάργυρος και ο κασσίτερος επιδεικνύουν μικρότερη καταλυτική δράση με τον κασσίτερο να αποδεικνύεται ο λιγότερο δραστικός με ΔIP% ίσο με -15.2%. Τέλος, ο χάλυβας κατέδειξε μηδενική προ-οξειδωτική δράση. Ο χρόνος επαγωγής ήταν ίσος με 2.4h, τιμή που μπορεί σε απόλυτο μέγεθος να είναι μεγαλύτερος του αρχικού (απουσία μετάλλου) χρόνου οξείδωσης, εντούτοις δεν διαφέρει ουσιαστικά από τον τελευταίο καθώς όπως χαρακτηριστικά φαίνεται και στο Σχήμα 2.47 εμπίπτει σαφώς στα όρια της επαναληψιμότητας της μεθόδου. Συνολικά, στην περίπτωση του βιοντήζελ από ηλιέλαιο τα μέταλλα εμφάνισαν την εξής σειρά δραστικότητας $Cu > Zn > Sn > S52$.



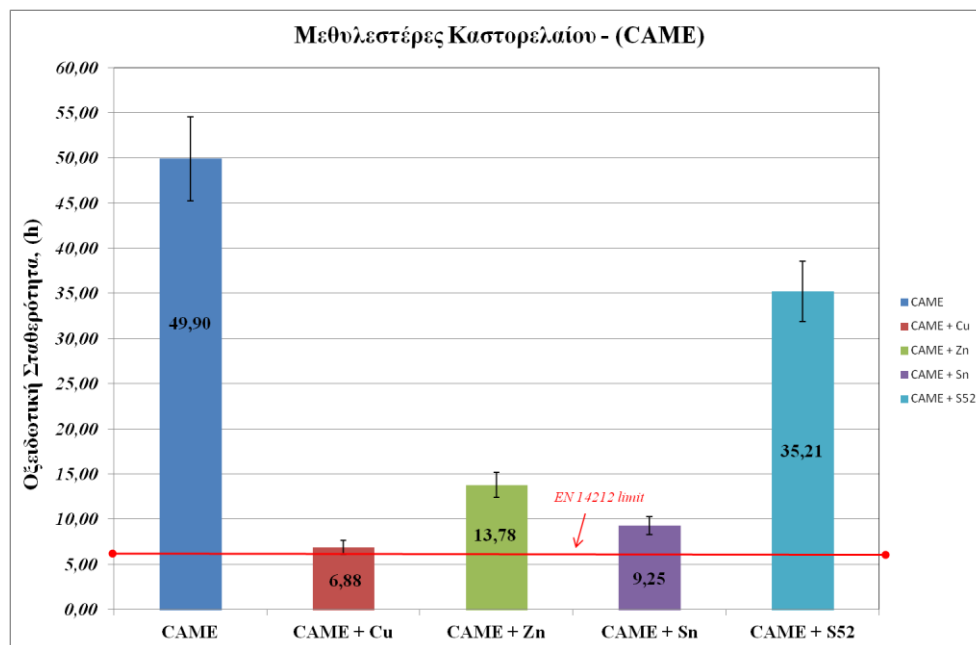
	SUNME + Cu	SUNME + Zn	SUNME + Sn	SUNME + S52
ΔIP %	-74.4%	-24.1%	-15.2%	4.4%

Σχήμα 2.47. Επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του SUNME

2.5.2.2 Μεθυλεστέρες Καστορέλαιου

Οι μεθυλεστέρες του καστορέλαιου (CAME) όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω συνιστούν μια αξιοπερίεργη περίπτωση FAME. Περιέχουν ρισινελαϊκό οξύ (C18:1-OH) σε ποσοστό > 85% κ.β. με αποτέλεσμα λόγω των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται, οι μεθυλεστέρες

αυτοί να μην μπορούν να ανταποκριθούν στις απαιτήσεις του προτύπου EN14214 αναφορικά με το κινηματικό ιξώδες ($>> 5 \text{ mm}^2/\text{s}$) και την πυκνότητα. Εντούτοις επιδεικνύουν εξαιρετική οξειδωτική σταθερότητα όπως καταγράφεται από την ιδιαίτερα υψηλή τιμή του χρόνου επαγωγής η οποία προσεγγίζει τις 50h. Επομένως, είναι εξαιρετικά ενδιαφέρουσα η επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα αυτών των μεθυλεστέρων.



	CAME + Cu	CAME + Zn	CAME + Sn	CAME + S52
ΔIP %	-86,2%	-72,4%	-81,5%	-29,4%

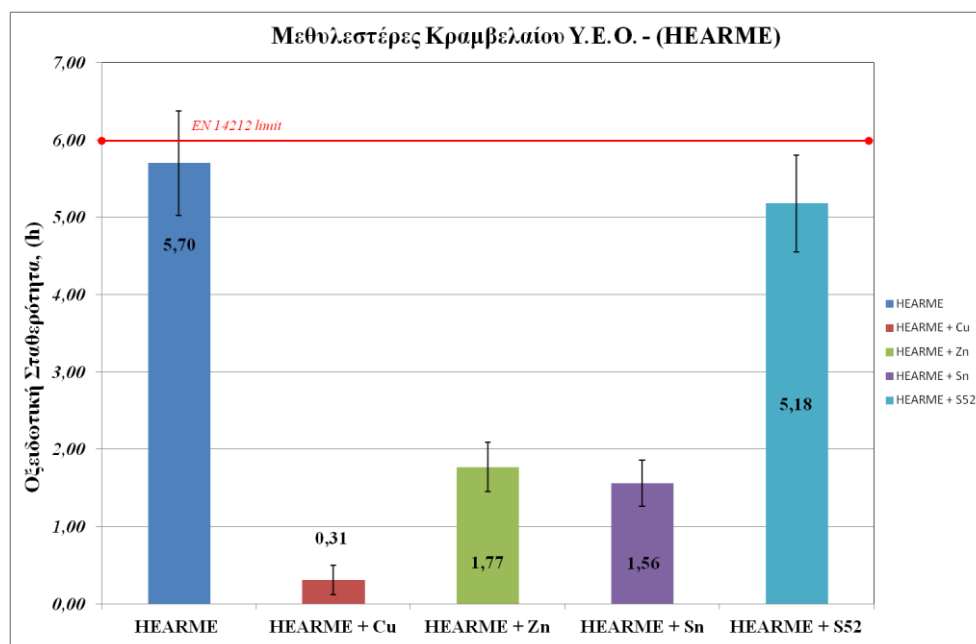
Σχήμα 2.48. Επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του CAME

Εκ πρώτης όψεως, αυτό που γίνεται αντιληπτό από το Σχήμα 2.48 είναι ότι σε αυτήν την περίπτωση και τα τέσσερα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν επιδεικνύουν προ-οξειδωτική δράση και μάλιστα σε αξιοσημείωτο βαθμό καθώς επιταχύνουν αισθητά τον ρυθμό οξείδωσης. Περισσότερο δραστικός και πάλι αποδεικνύεται ο χαλκός καθώς μειώνει την οξειδωτική σταθερότητα κατά 86.2%. Μεταξύ του ψευδάργυρου και του κασσίτερου χαμηλότερη καταλυτική δράση φαίνεται να έχει ο ψευδάργυρος, εντούτοις και τα δύο μέταλλα έχουν σημαντική επίδραση στο χρόνο επαγωγής με το ΔIP% να είναι -72.4% και -81.5% αντίστοιχα. Η δράση του χάλυβα 52100 είναι συγκριτικά σαφώς μικρότερη εντούτοις η πτώση το χρόνου οξείδωσης αξίζει το 30%. Μια πιθανή εξήγηση για τη συμπεριφορά των μετάλλων στην περίπτωση του CAME ίσως να είναι ο σαφώς περισσότερο υγροσκοπικός του χαρακτήρας λόγω και της ύπαρξης της υδροξυλομάδας [Scholz and da Silva 2008]. Αναφέρεται γενικά ότι το νερό τείνει να συμπυκνώνεται στην επιφάνεια του μετάλλου

προκαλώντας διάβρωση και υποβάθμιση του υλικού η οποία με τη σειρά της επιδρά στη σταθερότητα του βιοντήζελ [Zuleta et al 2012]. Αξίζει να σημειωθεί, πάντως, ότι λόγω της αρχικά πολύ υψηλής οξειδωτικής σταθερότητας του CAME, σε όλες τις μετρήσεις ο χρόνος επαγωγής δεν υποχωρεί κάτω από το όριο των 6h. Συγκεντρωτικά, στην περίπτωση των μεθυλεστέρων του καστορέλαιου τα μέταλλα παρουσιάζουν δραστικότητα με την εξής σειρά: Cu > Sn > Zn > S52

2.5.2.3 Μεθυλεστέρες Κραμβελαίου Υψηλού Ερουκικού Οξέος

Οι μεθυλεστέρες του κραμβελαίου υψηλού ερουκικού οξέος (HEARME) παρουσιάζουν και αυτοί ιξώδες το οποίο είναι υψηλότερο από το ανώτερο επιτρεπόμενο όριο του προτύπου EN 14214 και αυτό λόγω του περιεχόμενου ποσοστού ερουκικού οξέος (C22:1) το οποίο στη συγκεκριμένη περίπτωση ξεπερνάει το 40% κ.β. Όσον αφορά στα χαρακτηριστικά οξειδωσης, όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 2.49 οι συγκεκριμένοι μεθυλεστέρες έχουν αρχική οξειδωτική σταθερότητα ίση με 5.7h, τιμή η οποία είναι οριακά χαμηλότερη από την ελάχιστη προδιαγραφή των 6h. Κατά την εξέταση επίδρασης των μετάλλων παρατηρήθηκαν τα κάτωθι. Ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και ο κασσίτερος αποδεικνύονται ιδιαίτερα δραστικοί, με το χαλκό βέβαια να παρουσιάζει την πιο ισχυρή καταλυτική δράση. Μεταξύ του ψευδάργυρου και του κασσίτερου, ο πρώτος φαίνεται στην περίπτωση αυτή να πιο ασθενές προ-οξειδωτικό, χωρίς, πάντως, ιδιαίτερα αξιοσημείωτη διαφοροποίηση της σχετικής δράσης. Υπό την επίδραση του γάλυβα 52100 παρατηρείται μια πολύ μικρή αύξηση του ρυθμού οξειδωσης, τέτοια ώστε ο τελικός χρόνος επαγωγής να είναι μέσα στα όρια της επαναληψιμότητας της μεθόδου. Αξίζει, ωστόσο, να σημειωθεί η αρκετά σε αυτή την περίπτωση η πιο υψηλή μείωση του ΔΙΡ% που προκαλείται από τον ψευδάργυρο και τον κασσίτερο σε σύγκριση με αυτή που επιδεικνύει ο γάλυβας. Η μεγαλύτερη καταλυτική δράση πιθανότατα να οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα - 9.7% κ.β. - σε λινολενικό μεθυλεστέρα (C18:3). Ο λινολενικός μεθυλεστέρες παράγει κατά την οξείδωσή του λινολενικά υδροϋπεροξειδία τα οποία προάγουν την προ-οξειδωτική δράση των μετάλλων καθώς η διάσπασή τους γίνεται πιο άμεσα σε σχέση π.χ. με τα λινελαϊκα υδροϋπεροξειδία [Frankel, 1980,; Zuleta et al, 2012]. Όπως και να είναι, η σχετική δράση των μετάλλων στην οξείδωση των μεθυλεστέρων του κραμβελαίου υψηλού ερουκικού οξέος καταχωρίζεται με τη σειρά: Cu > Sn > Zn > S52.



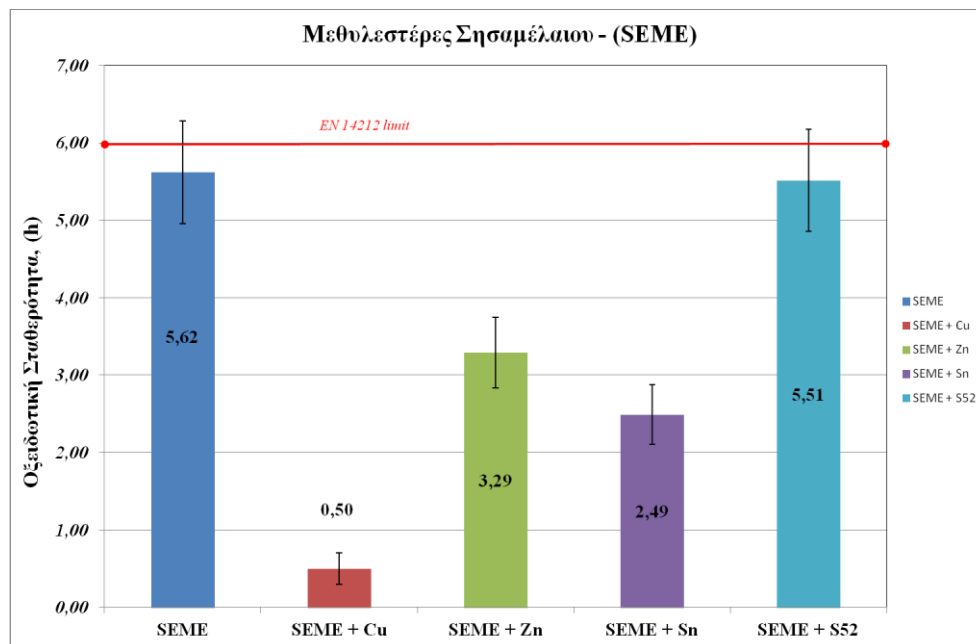
	HEARME + Cu	HEARME + Zn	HEARME + Sn	HEARME + S52
ΔIP %	-94,6%	-68,9%	-72,6%	-9,1%

Σχήμα 2.49. Επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του HEARME

2.5.2.4 Μεθυλεστέρες Σησαμελαίου

Το Σχήμα 2.50 περιλαμβάνει τα αποτελέσματα των μετρήσεων που αφορούν στην επίδραση των τεσσάρων υπό εξέταση μετάλλων παρουσία των μεθυλεστέρων από σησαμέλαιο (SEME). Ο χρόνος επαγωγής απουσία προ-οξειδωτικών μέσων ανέρχεται σε 5.62h, τιμή παραπλήσια με αυτή που παρουσιάζει το δείγμα HEARME. Επαναλαμβάνεται και πάλι η παρατήρηση ότι το SEME καταφέρνει σχεδόν να ικανοποιήσει την προδιαγραφή του EN14214 παρά το γεγονός ότι αποτελείται από ελαιικό (C18:1) και λινοελαϊκό οξύ (C18:2) με περιεκτικότητα άνω του 40%κ.β και 42% κ.β. αντίστοιχα. Η δράση των μετάλλων ακολουθεί και εδώ την κατάταξη που διαπιστώθηκε για το HEARME - ήτοι Cu > Sn > Zn >S52 - με σαφείς διακρίσεις, όμως, όσον αφορά στη σχετική δράση κυρίως του ψευδάργυρου, του κασσίτερου και του χάλυβα. Συγκεκριμένα η καταλυτική δράση του ψευδάργυρου καθώς και του κασσίτερου εμφανίζεται αρκετά πιο ήπια καθώς ο υπολογισμός της σχετικής ελάττωσης ΔIP% του χρόνου επαγωγής έδωσε τιμές -41.5% και -67.8% αντίστοιχα. Περαιτέρω, η επίδραση του χάλυβα 52100 είναι σχεδόν ανεπαίσθητη καθώς η μείωση της οξειδωτικής σταθερότητας είναι της τάξης του -1.9%. Η περιεκτικότητα του SEME σε λινολενικό οξύ (C18:3) είναι πολύ χαμηλή, της τάξης του 0.33% κ.β. Σε συνδυασμό με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω γίνεται κατανοητή η μικρότερης κλίμακας δραστηριότητα των μετάλλων στο

SEME σε σύγκριση με το HEARME παρά το γεγονός ότι οι δυο αυτοί μεθυλεστέρες παρουσιάζουν παραπλήσια αρχική οξειδωτική σταθερότητα.

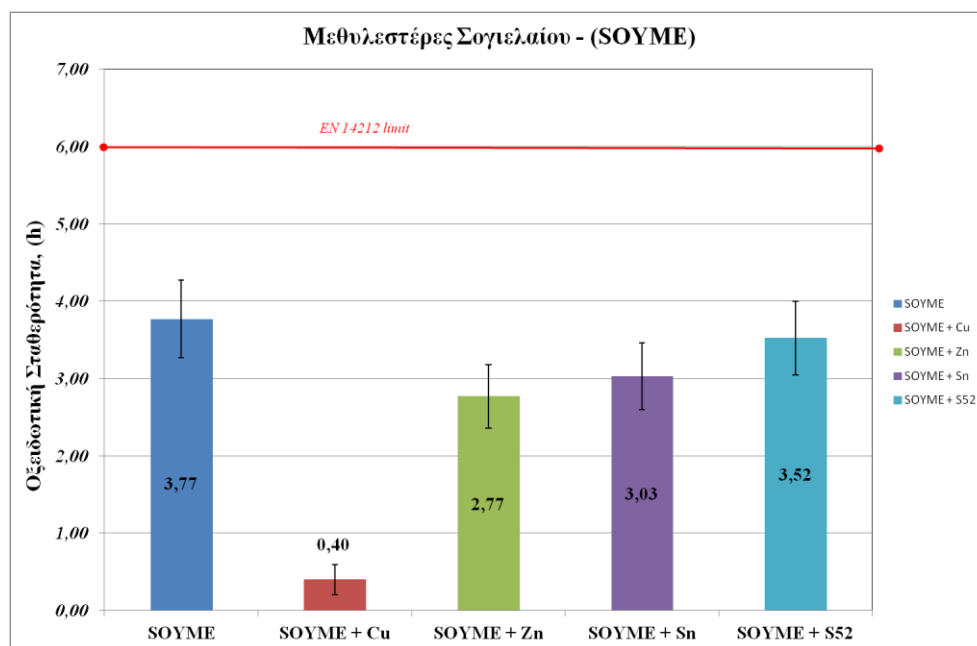


	SEME + Cu	SEME + Zn	SEME + Sn	SEME + S52
ΔIP %	-91,1%	-41,5%	-55,7%	-1,9%

Σχήμα 2.50. Επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του SEME

2.5.2.5 Μεθυλεστέρες Σογιέλαιου

Οι μεθυλεστέρες του σογιέλαιου (SOYME) διαθέτουν μια μέτρια αρχική οξειδωτική σταθερότητα, καθώς ο χρόνος επαγωγής ισούται με 3.77h, αρκετά πιο χαμηλά από το κατώτατο όριο της προδιαγραφής. Από τα αποτελέσματα που παρατίθενται στο Σχήμα 2.51 συμπεραίνεται, ότι και εδώ ο χαλκός επιταχύνει δραματικά το ρυθμό οξείδωσης μειώνοντας την οξειδωτική σταθερότητα κατά 89.4%. Αντιθέτως, αισθητά μικρότερη καταλυτική δράση επιδεικνύουν ο ψευδάργυρος και ο κασσίτερος, με τον ψευδάργυρο να είναι περισσότερο ενεργός. Μελετώντας την ποσοστιαία μείωση που προκαλούν τα δυο αυτά μέταλλα στην οξειδωτική σταθερότητα του SOYME και του SUNME, παρατηρεί κανείς ότι παρουσιάζουν παρεμφερή προ-οξειδωτική δράση καθώς οι αντίστοιχοι παράγοντες ΔIP% είναι παρόμοιοι. Τέλος ο χάλυβας δεν επιφέρει ουσιαστική μεταβολή στον αρχικό χρόνο επαγωγής. Συγκεντρωτικά, η δραστηριότητα των μετάλλων στην περίπτωση των μεθυλεστέρων του σογιέλαιου ακολουθεί τη σειρά: Cu > Zn > Sn > S52.



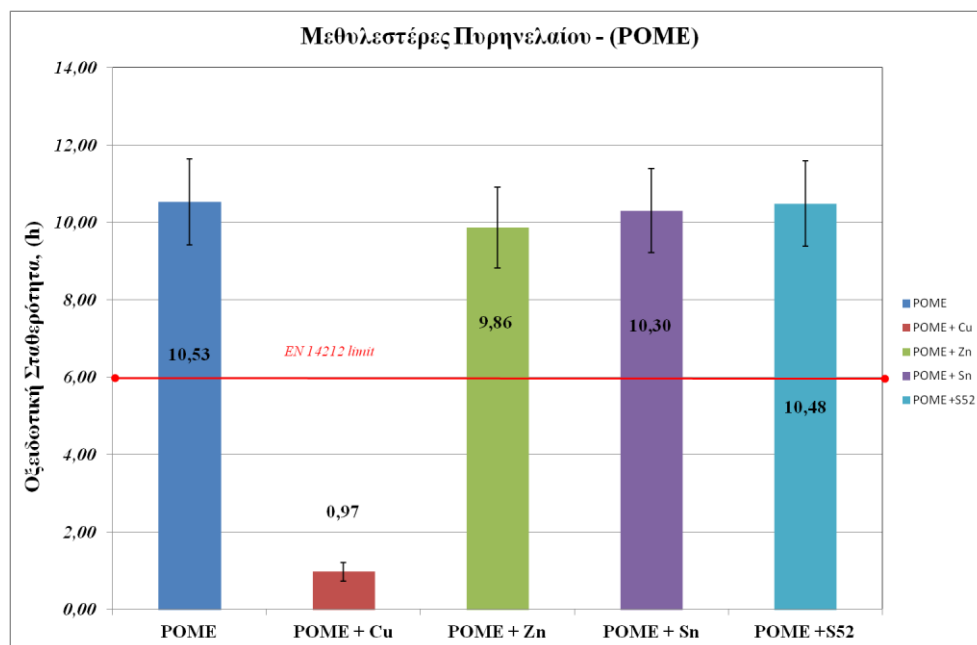
	SOYME + Cu	SOYME + Zn	SOYME + Sn	SOYME + S52
ΔIP %	-89,4%	-26,5%	-19,6%	-6,5%

Σχήμα 2.51. Επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του SOYME

2.5.2.6 Μεθυλεστέρες Πυρηνελαιίου

Οι μεθυλεστέρες του πυρηνελαιίου (POME) έχουν περιεκτικότητα σε ελαϊκό οξύ (C18:1) που ξεπερνάει το 70% κ.β. με αποτέλεσμα να έχουν συγκριτικό πλεονέκτημα όσον αφορά τη συμπεριφορά τους στην οξείδωση, ενώ ταυτόχρονα ικανοποιούν τις προδιαγραφές του προτύπου EN14214. Συγκεκριμένα, ο χρόνος επαγωγής απουσία προ-οξειδωτικού παράγοντα αγγίζει την τιμή 10.5h, και συνεπώς οι συγκεκριμένοι μεθυλεστέρες χαρακτηρίζονται ως ιδιαίτερα σταθεροί από οξειδωτικής άποψης. Όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα 2.52 ο χαλκός και σε αυτή την περίπτωση αποδεικνύει αξιοσημείωτη προ-οξειδωτική δράση και ως εκ τούτου ο χρόνος επαγωγής μειώνεται κατά περίπου 91%. Εντούτοις, η καταλυτική δράση των υπόλοιπων μετάλλων φαίνεται να αναχαιτίζεται ιδιαίτερα αποτελεσματικά καθώς ο παράγοντας ΔIP% συγκρατείται σε τιμές που δεν υπερβαίνουν το -10%. Συγκεκριμένα μεγαλύτερη σχετική δραστικότητα επιδεικνύει ψευδάργυρος (ΔIP% = -6.3%), ακολουθούμενος από τον κασσίτερο (ΔIP% = -2.2%) ενώ τέλος ο γάλυβας 52100 παραμένει πρακτικά αδρανής. Είναι χαρακτηριστικό ότι οι χρόνοι επαγωγής που αντιστοιχούν στα τρία αυτά μέταλλα βρίσκονται εντός των ορίων της επαναληψιμότητας του αρχικού χρόνου οξείδωσης. Με εξαίρεση την δράση του χαλκού, το δείγμα POME είναι το πιο ανθεκτικό απέναντι στην προ-οξειδωτική δράση των μετάλλων. Όσον αφορά στη σχετική δραστικότητα

στην περίπτωση των μεθυλεστέρων του πυρηνελαίου αυτή είναι $Cu < Zn < Sn < S52$, με την υποσημείωση ότι οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται στη δράση του ψευδάργυρου, του κασσίτερου και του χάλυβα είναι αμελητέες.



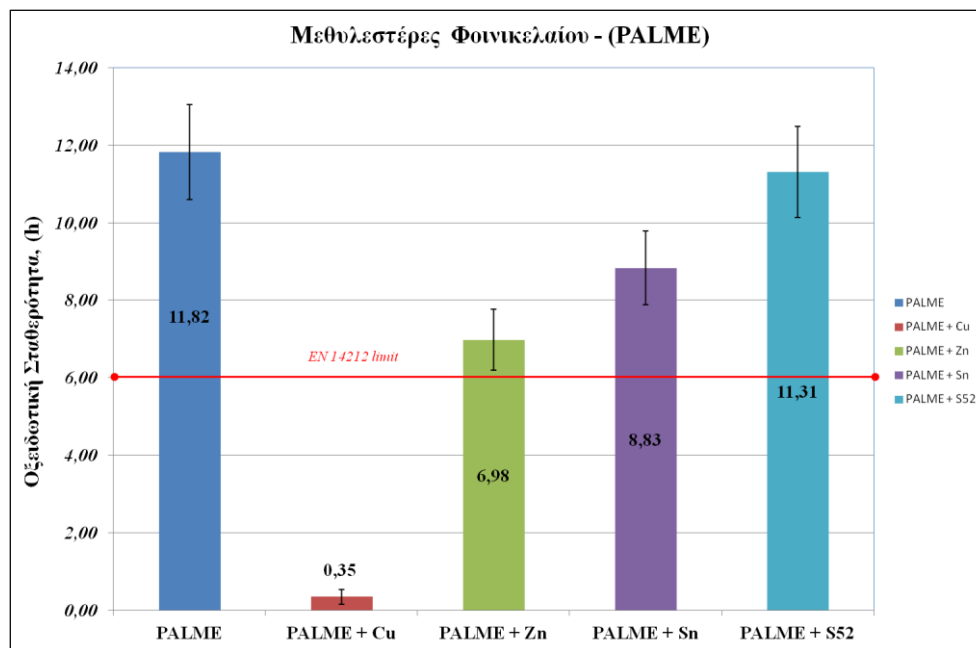
	POME + Cu	POME + Zn	POME + Sn	POME + S52
ΔIP %	-90,8%	-6,3%	-2,2%	-0,4%

Σχήμα 2.52. Επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του POME

2.5.2.7 Μεθυλεστέρες Φοινικέλαιου

Οι μεθυλεστέρες του φοινικέλαιου (PALME) έχουν το χαρακτηριστικό γνώρισμα ότι αποτελούνται σε μεγάλο ποσοστό από κορεσμένα λιπαρά οξέα και συγκεκριμένα από παλμιτικό οξύ σε ποσοστό άνω του 35% κ.β. Αυτό αυτομάτως μεταφράζεται σε αυξημένη θερμική σταθερότητα η οποία και επιβεβαιώνεται από τη μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας η οποία σύμφωνα με τα δεδομένα του Σχήματος 2.53 αρχικά ισούται με 11.82h. Η εξέταση της προ-οξειδωτικής δράσης των μετάλλων κατέδειξε ότι και τα τέσσερα στοιχεία αναπτύσσουν καταλυτική δράση κατά την οξείδωση του PALME. Εντούτοις ο χαλκός παρουσιάζει την υψηλότερη δραστηριότητα και επιταχύνει σε τέτοιο βαθμό το ρυθμό οξείδωσης ώστε ο χρόνος επαγωγής ουσιαστικά εκμηδενίζεται. Υπογραμμίζεται ότι η τιμή του ΔIP% που υπολογίστηκε (-97.1%) είναι η υψηλότερη που προέκυψε από όλη τη σειρά πειραμάτων στα εργαστηριακά δείγματα βιοντήζελ. Πάντως η ιδιαίτερα ισχυρή καταλυτική

δράση του χαλκού κατά την οξείδωση του PALME έχει επισημανθεί και σε άλλες παρόμοιες μελέτες στη βιβλιογραφία [Fazal et al, 2010]. Αναφορικά με τα υπόλοιπα μέταλλα ο ψευδάργυρος αποδεικνύεται πιο δραστικός σε σχέση με τον κασσίτερο, ενώ τέλος ο χάλυβας 52100 προκαλεί μια ουσιαστικά ανεπαίσητη πτώση ($\Delta IP\% = -4.3\%$) του χρόνου επαγωγής. Γενικά στην περίπτωση των μεθυλεστέρων του φοινικέλαιο τα εξεταζόμενα μέταλλα καταλύουν την οξείδωση με την εξής σειρά δραστικότητας: $Cu > Zn > Sn > S52$.

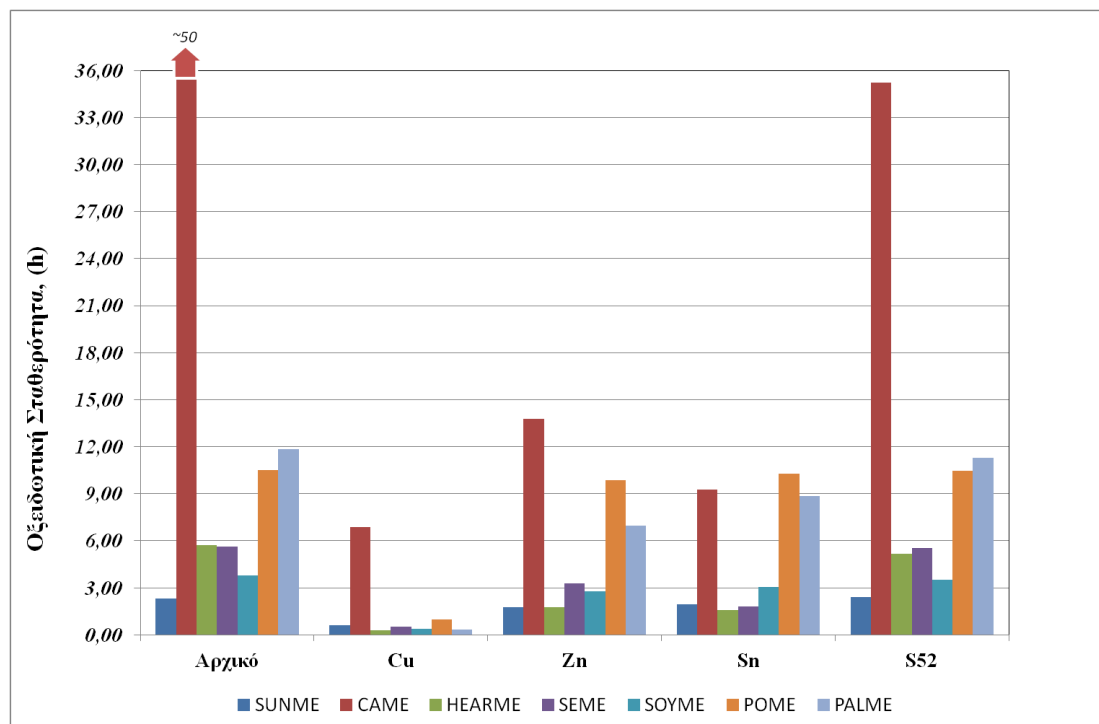


	PALME + Cu	PALME + Zn	PALME + Sn	PALME + S52
$\Delta IP\%$	-97,1%	-41,0%	-25,3%	-4,3%

Σχήμα 2.53. Επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του PALME

Στο Σχήμα 2.54 δίνονται συγκεντρωτικά όλα τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη μελέτη της επίδραση των τεσσάρων μετάλλων - ήτοι του χαλκού (Cu), του ψευδάργυρου (Zn), του κασσίτερου (Sn) και του χάλυβα - στην οξειδωτική σταθερότητα των επτά διαφορετικών μεθυλεστέρων. Κατά το μάλλον ή ήττον όλα σχεδόν τα εξεταζόμενα μέταλλα καταλύουν τις αντιδράσεις οξείδωσης των μεθυλεστέρων. Ο χαλκός αποδεικνύεται το πιο ισχυρό προ-οξειδωτικό μέσο. Η παρουσία του οδηγεί σε κάθε περίπτωση σε δραματική μείωση του χρόνου επαγωγής με τις τιμές $\Delta IP\%$ να κυμαίνονται μεταξύ -74.4% (SUNME) και -97.1% (PALME). Ο ψευδάργυρος και ο κασσίτερος επιδεικνύουν πιο ήπια καταλυτική δράση, με τη σχετική δραστικότητά τους, όμως, αφενός μεν να έχει μεγαλύτερες

διακυμάνσεις και αφετέρου δε να εναλλάσσεται ανάλογα με το είδος των μεθυλεστέρων. Τέλος ο χάλυβας κατηγορίας 52100 παρουσιάζει ελάχιστη έως μηδενική επίδραση στην οξειδωτική σταθερότητα - με εξαίρεση στους μεθυλεστέρες καστορέλαιου, και κατατάσσεται, συνεπώς, ως ένα σχετικά αδρανές μέταλλο.



Σχήμα 2.54. Συγκεντρωτικό διάγραμμα της επίδρασης των προ-οξειδωτικών παραγόντων στην οξειδωτική σταθερότητα των διαφόρων τύπων μεθυλεστέρων.

Όσον αφορά επομένως τη σειρά μειούμενης δραστηριότητας των μετάλλων στην οξείδωση των μεθυλεστέρων, αυτή ταξινομείται ως εξής:

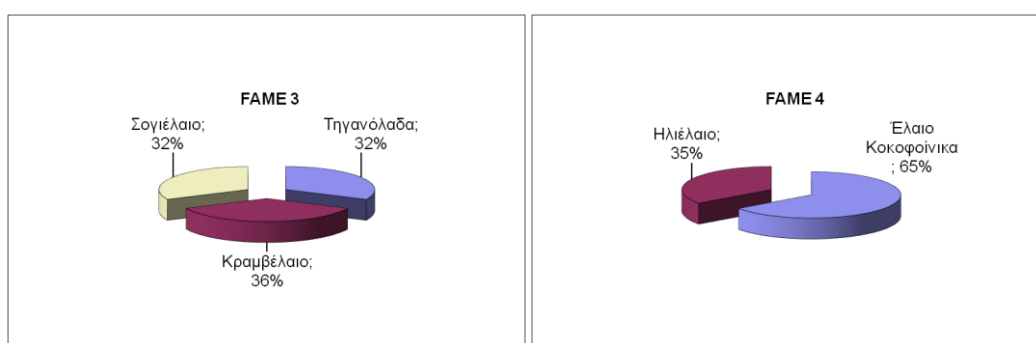
- **$Cu \gg Zn > Sn > S52$** για τους μεθυλεστέρες *Ηλιέλαιου, Σογιέλαιου, Πυρηνελαίου και Φοινικέλαιου*
- **$Cu \gg Sn > Zn > S52$** για τους μεθυλεστέρες *Καστορέλαιου, Κραμβελαίου, και Σησαμελαίου*

2.5.3 Συμπεριφορά των μετάλλων σε εμπορικά δείγματα βιοντήζελ

2.5.3.1 *Επιπτώσεις στην οξειδωτική σταθερότητα*

Στην προκειμένη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί τύποι εμπορικά διαθέσιμων βιοντήζελ, χωρίς προσθήκη αντιοξειδωτικών ουσιών, τα οποία αναφέρονται ως FAME-3 και FAME-4. Η προμήθεια τους έγινε από ελληνικές μονάδες παραγωγής βιοντήζελ με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα σε πραγματικά δείγματα που προορίζονται για διάθεση στην εφοδιαστική αλυσίδα.

Στους Πίνακες III.3 και III.4 του Παραρτήματος III παρατίθεται το προφίλ των λιπαρών οξέων, καθώς και οι ποιοτικές παράμετροι των προς εξέταση βιοντήζελ. Το Σχήμα 2.55 δείχνει το είδος των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσίας για την παραγωγή των FAME3 και FAME4.



Σχήμα 2.55. Πηγή πρώτων υλών των βιοντήζελ FAME-3 & FAME-4

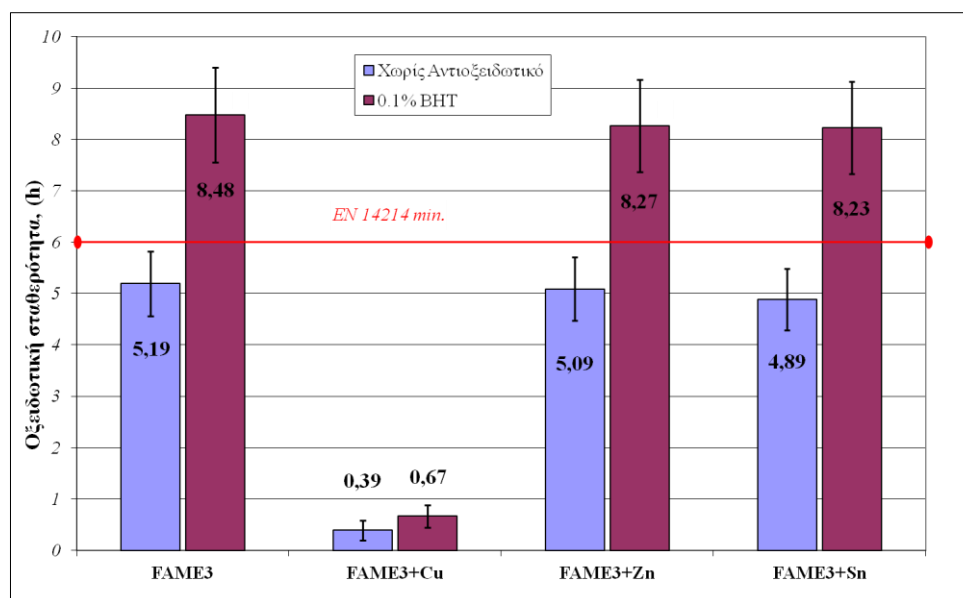
Ακολουθήθηκε η διαδικασία της προετοιμασίας των μετάλλων όπως αναφέρθηκε στις προηγούμενες παραγράφους και οι προσδιορισμοί της οξειδωτικής σταθερότητας διεξήχθησαν με την περιγραφείσα μεθοδολογία. Η μόνη διαφορά είναι ότι στην περίπτωση των εμπορικών βιοντήζελ FAME-3 και FAME-4 μελετήθηκε η επίδραση μόνο των παρακάτω μετάλλων:

- Χαλκός (Cu)
- Ψευδάργυρος (Zn)
- Κασσίτερος (Sn)

Περαιτέρω, αποσκοπώντας στην εξέταση της επίδρασης των προ-οξειδωτικών αυτών παραγόντων όταν το βιοντήζελ περιέχει αντιοξειδωτικό, προστέθηκε η ουσία BHT (butylated hydroxytoluene) τόσο στο FAME-3 όσο και στο FAME-4 σε συγκέντρωση 1000ppm (0.1% κ.β.). Ακολούθως, εκτελέστηκε μια δεύτερη σειρά πειραμάτων καθώς και συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων ακολουθώντας την ίδια μεθοδολογία.

Σε κάθε περίπτωση οι προσδιορισμοί της οξειδωτικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον εις διπλούν- με το μέσο όρο αυτών να αναφέρεται ως αποτέλεσμα - αφενός μεν με σκοπό την επαλήθευση της επαναληψιμότητας και αφετέρου δε για να ληφθεί αρκετή ποσότητα δείγματος για περαιτέρω αναλύσεις. Συγκεκριμένα, τα οξειδωμένα δείγματα των FAME-3 και FAME-4 τόσο παρουσία όσο και απουσία μετάλλων χρησιμοποιήθηκαν σε επόμενες πειραματικές μετρήσεις - αναφορικά με τον προσδιορισμό της λιπαντικής ικανότητας - που αναλύονται στην επομένη Ενότητα. Οι προσδιορισμοί οξείδωσης στη συσκευή Rancimat ήταν υπό συνεχή παρακολούθηση οπότε τη στιγμή κατά την οποία ο χρόνος επαγωγής εξαντλούνταν, τα δοχεία αντίδρασης απομακρύνονταν άμεσα από τη συσκευή ώστε να αποφευχθεί περαιτέρω οξείδωση των δειγμάτων.

Στα Σχήματα 2.56-2.57 παρατίθενται τα αποτελέσματα της οξειδωτικής σταθερότητας παρουσία μετάλλων των βιοντήζελ FAME-3 και FAME-4 αντίστοιχα. Η επίδραση του κάθε μετάλλου στη μεταβολή του χρόνου επαγωγής, εκτιμάται και στην περίπτωση αυτή μέσω του παράγοντα ΔIP%.

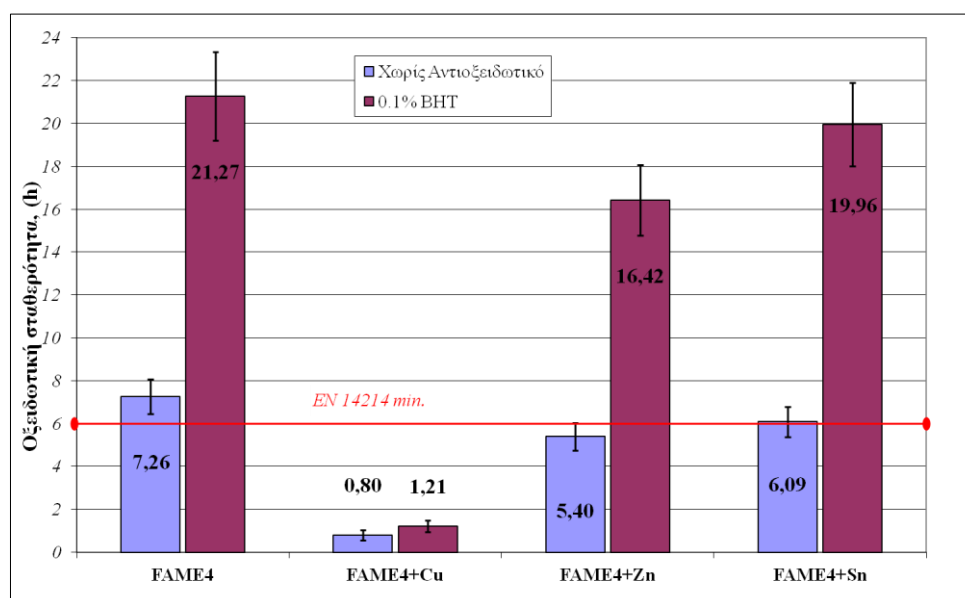


	FAME3 + Cu	FAME3 + Zn	FAME3 + Sn
ΔIP %	-92,5%	-2,0%	-5,9%
ΔIP % (BHT)	-92,2%	-2,5%	-2,9%

Σχήμα 2.56. Επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του FAME-3

Αναφορικά με το FAME-3, η αρχική μη καταλυτική οξείδωση κατέληξε σε χρόνο επαγωγής ίσο με 5.19h ο οποίος είναι κατώτερος από το ελάχιστο αποδεκτό όριο των 6h .Ο αρκετά

υψηλός βαθμός ιωδίου καθώς και η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε λινελαϊκό οξύ (C18:2) συνεισφέρουν σε αυτό. Εντούτοις λαμβάνοντας υπ' όψιν και την επαναληψιμότητα της μεθόδου η διαφορά μπορεί να χαρακτηριστεί ως οριακή. Από τα τρία μεταλλικά στοιχεία που εξετάστηκαν ο χαλκός μείωσε σε σημαντικό βαθμό τη σταθερότητα του FAME-3 ($\Delta IP\% = -92.5\%$) και επιβεβαιώνει και σε αυτή την περίπτωση το χαρακτηρισμό του ως ενός μετάλλου πολύ υψηλής δραστηριότητας αναφορικά με το βιοντήζελ. Από την άλλη μεριά, ο ψευδάργυρος και ο κασσίτερος επιδεικνύουν ιδιαίτερος χαμηλή καταλυτική δράση, με τον ψευδάργυρο να αποδεικνύεται ο λιγότερο δραστήσιος. Η προσθήκη του αντιοξειδωτικού BHT σε συγκέντρωση 0.1% σε πρώτη ανάγνωση φαίνεται πως βελτιώνει αισθητά την οξειδωτική σταθερότητα με το ποσοστό αύξησης να κυμαίνεται μεταξύ 63-71%. Ωστόσο, παρατηρώντας τις τιμές του παράγοντα $\Delta IP\%$, γίνεται κατανοητό ότι παρουσία των μετάλλων η ουσία BHT δεν είναι αποτελεσματική στο να καταστείλει ουσιαστικά την προ-οξειδωτική δράση.



	FAME4 + Cu	FAME4 + Zn	FAME4 + Sn
$\Delta IP\%$	-89,0%	-25,6%	-16,1%
$\Delta IP\%$ (BHT)	-94,3%	-22,8%	-6,2%

Σχήμα 2.57. Επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα του FAME-4

Ο χαμηλότερος βαθμός ιωδίου στο FAME-4 σε συνδυασμό με τη μικρότερη περιεκτικότητα σε πολυ-ακόρεστα συντελεί στην επίτευξη ενός σημαντικά καλλίτερου χρόνου οξείδωσης σε σύγκριση με το FAME-3, που υπερκαλύπτει την προδιαγραφή παρά την απουσία

αντιοξειδωτικού μέσου. Υπό την επίδραση του χαλκού, ο ρυθμός οξείδωσης αυξάνει ταχύτατα οδηγώντας και εδώ σε κατακόρυφη πτώση του χρόνου επαγωγής. Ο ψευδάργυρος και ο κασσίτερος είναι, εκ νέου, ήσσονος δραστηριότητας προ-οξειδωτικά σε σχέση με το χαλκό, αν και η καταλυτική τους δράση είναι πιο έντονη στην περίπτωση του FAME-4. Περαιτέρω, ο κασσίτερος καταλύει την οξείδωση του FAME-4 με συγκριτικά μικρότερο ρυθμό σε σχέση με τον ψευδάργυρο, αναστρέφοντας, την σχετική δραστηριότητα των δύο αυτών μετάλλων που παρατηρήθηκε στο FAME-3. Όπως έχει φανεί και παραπάνω στην περίπτωση των μεθυλεστέρων η σχετική δραστηριότητα του ψευδάργυρου και του κασσίτερου μεταβάλλεται αναλόγως της πρώτης ύλης και συνεπώς η διαφοροποίηση των αρχικών υλικών παραγωγής των FAME-3 και FAME-4 να εξηγεί τη συμπεριφορά αυτή. Η προσθήκη του BHT τριπλασίασε σχεδόν την απόλυτη τιμή στους χρόνους επαγωγής. Εντούτοις, όπως φαίνεται από τις τιμές ΔIP% η δράση του υπήρξε θετική μόνο στην περίπτωση του κασσίτερου, ενώ ήταν αρνητική στο χαλκό.

Συμπερασματικά, από τη μελέτη της επίδρασης των μετάλλων στα εμπορικά δείγματα βιοντήζελ γίνεται κατανοητό ότι:

- Όλα τα μέταλλα που διερευνήθηκαν εκδηλώνουν καταλυτική δράση στην οξείδωση των μεθυλεστέρων. Ωστόσο ο χαλκός είναι πολύ πιο ισχυρό προ-οξειδωτικό μέσο σε σχέση με τον κασσίτερο ή τον ψευδάργυρο.
- Το αντιοξειδωτικό BHT δεν έχει την ικανότητα να εξουδετερώνει τη προ-οξειδωτική δράση και ειδικότερα αυτή του χαλκού. Η προσθήκη του BHT φαίνεται να αναστέλλει μόνο το ρυθμό οξείδωσης μόνο στην περίπτωση του κασσίτερου αλλά και αυτό σε σχετικά μικρό βαθμό. Γενικά κατά την παρουσία μετάλλων, η δράση των αντιοξειδωτικών που λειτουργούν ως δέκτες ελευθέρων ριζών υποβαθμίζεται καθώς η ενεργότητά τους ως προς τα RO* είναι μόνο μίας τάξης μεγέθους υψηλότερη από αυτή των ακόρεστων λιπιδίων [Zuleta et al, 2012].

2.5.3.2 Επίδραση στη λιπαντική ικανότητα.

Στην παρούσα σειρά περαμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα προαναφερθέντα οξειδωμένα δείγματα FAME-3 και FAME-4 με σκοπό να εκτιμηθεί εάν και σε ποιο βαθμό επιδρά η ενδεχόμενη παρουσία των μετάλλων - κατά τη διαδικασία της οξείδωσης - στη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου.

Για την αποτίμηση της μεταβολής των τριβολογικών ιδιοτήτων τόσο τα αρχικά όσο και τα οξειδωμένα εμπορικά δείγματα βιοντήζελ αναμειχτήκαν με ένα ντήζελ κίνησης πολύ χαμηλού θείου (ULSD-2) σε συγκέντρωση 5% v/v. Το καύσιμο βάσης είναι διυλιστηριακό

δείγμα προερχόμενο από τη μονάδα υδρογονοαπωθείωσης. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του παρατίθενται στον Πίνακα III.5 του Παραρτήματος III.

Οι μετρήσεις λιπαντική ικανότητας διεξήχθησαν με χρήση της εργαστηριακής συσκευής υψηλών συχνοτήτων HFRR (High Frequency Reciprocating Rig), ακολουθώντας τη μεθοδολογία του προτύπου CEC-F-06-A-92. (Λεπτομερής περιγραφή της συσκευής, της μεθόδου και των συνθηκών μέτρησης βρίσκονται στο Παράρτημα IV). Από τις πειραματικές μετρήσεις, η εκτίμηση της λιπαντική ικανότητας πραγματοποιείται μέσω των αποτελεσμάτων:

- της Μέσης Διάμετρο Φθοράς διορθωμένης ως προς την τάση ατμών του νερού σε 1.4kPa (WS.1.4 - μm),
- του μέσου συντελεστή τριβής (CoF)

Αρχικά το καύσιμο βάσης (ULSD) αναλύθηκε με σκοπό τον προσδιορισμό της λιπαντικής του ικανότητας. Η φθορά WS.1.4 που προέκυψε δίνεται στον Πίνακα... και αποδεικνύεται ότι πρόκειται για ένα ντήζελ με ικανοποιητικές λιπαντικές ιδιότητες καθώς η τιμή των 392 μm είναι χαμηλότερη από το ανώτατο επιτρεπτό όριο των 460 μm που ορίζει το πρότυπο EN590. Ο μέσος συντελεστής τριβής του ULSD-2 υπολογίστηκε ίσος με 0.160.

Στους Πίνακες 2.8 και 2.9 παρατίθενται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τις τριβολογικές μετρήσεις στα συστήματα με 5% FAME/ULSD, καθώς και το κινηματικό ιξώδες του εκάστοτε μείγματος. Τα Σχήματα 2.58 και 2.59 απεικονίζουν σε μορφή διαγράμματος τις τιμές της διορθωμένης φθοράς WS.1.4 που αφορούν στα μείγματα του ULSD-2 με FAME-3 και FAME-4 αντίστοιχα.

Όσον αφορά στα αρχικά μείγματα, η προθήκη των μη οξειδωμένων βιοντήζελ σε συγκέντρωση 5% v/v, βελτίωσε αισθητά τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου βάσης. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του FAME-3 η τιμή WS1.4 μειώθηκε από τα 392 μm στα 254 μm , ενώ με την προσθήκη του FAME-4 η λιπαντική ικανότητα αυξήθηκε περαιτέρω φτάνοντας στα 225 μm . Επιπροσθέτως, όταν το ULSD-2 αναμείχθηκε με τα μη-οξειδωμένα FAME που περιείχαν 0.1% κ.β. BHT, οι αντίστοιχες τιμές της φθοράς εμφανίστηκαν σχετικά πιο βελτιωμένες. Αντίστοιχη συμπεριφορά έχει επισημανθεί και στις τριβολογικές μελέτες που έχουν αναλυθεί σε προηγούμενες ενότητες του βιβλίου, οπότε ενισχύεται η παρατήρηση ότι η ουσία BHT εκτός από αντιοξειδωτική δράση, δυνητικά να δρα - ως ένα βαθμό - και σαν βελτιωτικό της λιπαντικής ικανότητας, τουλάχιστον όσον αφορά τα φρέσκα (μη-οξειδωμένα) μείγματα.

Πίνακας 2.8. Τριβολογικές και ιξωδομετρικές ιδιότητες των μειγμάτων FAME-3 /ULSD-2

Μείγμα με ULSD	FAME 3 (0.0% BHT)			FAME 3 (0.1% BHT)		
	WS 1.4 (μm)	Συντ. Τριβής	K.I. @40°C (cSt)	WS 1.4 (μm)	Συντ. Τριβής	K.I. @40°C (cSt)
5% Αρχικό	254	0.102	2.90	230	0.117	2.97
5% Οξειδωμένο	281	0.111	3.04	292	0.105	2.98
5% Οξειδωμένο (Cu)	270	0.129	2.92	282	0.149	2.98
5% Οξειδωμένο (Zn)	291	0.148	2.94	241	0.148	3.03
5% Οξειδωμένο (Sn)	311	0.148	2.96	261	0.156	3.02

Πίνακας 2.9. Τριβολογικές και ιξωδομετρικές ιδιότητες των μειγμάτων FAME-4 /ULSD-2

Μείγμα με ULSD	FAME 4 (0.0% BHT)			FAME 4 (0.1% BHT)		
	WS 1.4 (μm)	Συντ. Τριβής	K.I. @40°C (cSt)	WS 1.4 (μm)	Συντ. Τριβής	K.I. @40°C (cSt)
5% Αρχικό	225	0.094	2.86	219	0.097	2.85
5% Οξειδωμένο	391	0.102	2.91	248	0.123	2.99
5% Οξειδωμένο (Cu)	267	0.136	2.94	409	0.104	2.92
5% Οξειδωμένο (Zn)	403	0.112	2.94	284	0.110	2.92
5% Οξειδωμένο (Sn)	412	0.100	2.91	349	0.091	2.96

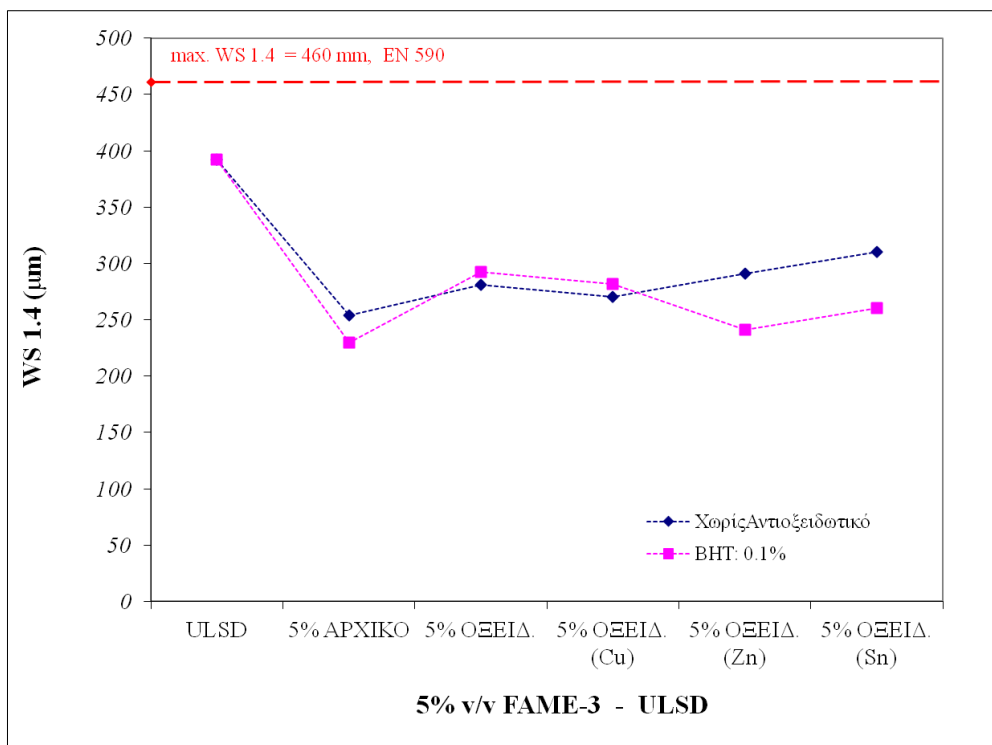
Η προσθήκη στο καύσιμο βάσης των οξειδωμένων (απουσία προ-οξειδωτικών) δειγμάτων βιοντήζελ, είχε ως αποτέλεσμα και πάλι τη βελτίωση της λιπαντικής ικανότητας του ULSD-2, ωστόσο σε μικρότερη κλίμακα σε σύγκριση με την αναβάθμιση που παρέχει η προσθήκη των "φρέσκων". Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τις προηγούμενες παρατηρήσεις, ότι δηλαδή η οξείδωση του βιοντήζελ και των μειγμάτων χειροτερεύει τη λιπαντική ικανότητα σε οριακές συνθήκες λίπανσης, και επίσης έρχεται να επιβεβαιώσει την υπόθεση ότι στην περίπτωση των οξειδωμένων μειγμάτων οι αυξημένες τιμές της φθοράς οφείλονται μάλλον στα προϊόντα οξείδωσης του βιοντήζελ παρά στα αντίστοιχα του πετρελαϊκού ντήζελ.

Αναφορικά με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις λιπαντικής ικανότητας των μειγμάτων ULSD με βιοντήζελ που έχει υποστεί οξείδωση παρουσία προ-οξειδωτικού παράγοντα ισχύουν τα παρακάτω. Τα μείγματα με 5% v/v οξειδωμένο (Cu) βιοντήζελ

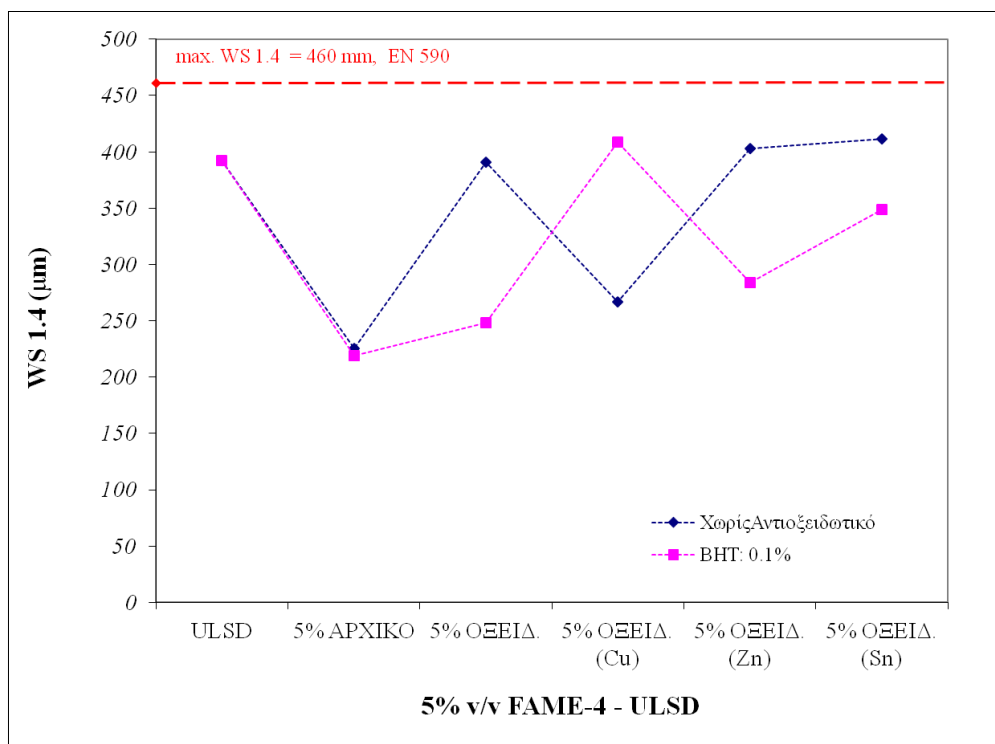
παρουσιάζουν χειρότερη τριβολογική συμπεριφορά σε σχέση με τα αντίστοιχα μείγματα με μη-οξειδωμένο βιοντήζελ. Αντιθέτως, όπως φαίνεται και από τα Σχήματα 2.58 και 2.59, σε όλες τις περιπτώσεις - εκτός μίας- η λιπαντική τους ικανότητα είναι ανώτερη από αυτή των μειγμάτων που περιέχουν μη καταλυτικά οξειδωμένο βιοντήζελ. Αυτό ενδεχομένως θα μπορούσε να αποδοθεί στο σχηματισμό διαφόρων αλάτων χαλκού κατά τη διαδικασία της οξείδωσης. Γενικά αρκετά μεταλλικά άλατα, συμπεριλαμβανομένων και των αλάτων χαλκού, είναι γνωστό ότι δρουν ευεργετικά στην ικανότητα λίπανσης [Choudhary and Jha, 2004; Bhushan, 2001]. Το μείγμα που δεν ακολουθεί την παραπάνω συμπεριφορά είναι αυτό που περιέχει το οξειδωμένο (Cu) 5% FAME-4(BHT). Η χρήση του καυσίμου αυτού στη συσκευή HFRR είχε ως αποτέλεσμα την καταγραφή μιας πολύ υψηλής τιμής WS1.4 ίσης με 408μm, μεγαλύτερης και από τη φθορά του αμιγούς καυσίμου βάσης. Πάντως στο ίδιο δείγμα έχει καταγραφεί στη μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας αρνητική επίδραση του BHT κατά την οξείδωση παρουσία του χαλκού. Πιθανότατα να υφίσταται κάποιου είδους συσχέτιση μεταξύ της πορείας οξείδωσης αυτού του δείγματος και της ιδιόμορφης συμπεριφοράς τους στη μέτρηση της λιπαντικής ικανότητας.

Από τη άλλη μεριά τα μείγματα που περιέχουν βιοντήζελ που οξειδώθηκε παρουσία είτε του ψευδάργυρου είτε του χαλκού, φαίνεται πως ακολουθούν ομοιογενή συμπεριφορά αναφορικά με τα αποτελέσματα της λιπαντικής τους ικανότητας. Ανεξαρτήτου FAME η τιμή της διορθωμένης διαμέτρου φθοράς WS1.4 των μειγμάτων 5% Οξειδωμένου (Sn) είναι υψηλότερη από αυτή που προκύπτει από την εξέταση των μειγμάτων με 5% Οξειδωμένο (Zn) βιοντήζελ. Περαιτέρω, αξίζει να αναφερθεί πως όταν το καύσιμο βάσης αναμείχθηκε με τα αντίστοιχα οξειδωμένα βιοντήζελ στα οποία είχε προστεθεί BHT 0.1% κ.β., παρατηρήθηκε αισθητή βελτίωση της λιπαντικής ικανότητας.

Συγκρίνοντας συνολικά - με τη βοήθεια των Σχημάτων 2.58 και 2.59 - τη λιπαντική ικανότητα των μειγμάτων του FAME-3 και του FAME-4 γίνεται αντιληπτό ότι στην δεύτερη περίπτωση οι διακυμάνσεις στη τιμή της φθοράς μεταξύ του μη-καταλυτικά οξειδωμένου και των οξειδωμένων υπό την επίδραση χαλκού, ψευδάργυρου και κασσίτερου δειγμάτων είναι μεγαλύτερου εύρους. Πάντως, καμία από τις μετρήσεις λιπαντικής ικανότητας δεν έδωσε τιμή που να ξεπερνάει το ανώτατο όριο των 460μm.



Σχήμα 2.58. Φθορά WS.1.4 σε συστήματα που λιπαίνονται με τα διάφορα μίγματα FAME-3 /ULSD-2



Σχήμα 2.59. Φθορά WS.1.4 σε συστήματα που λιπαίνονται με τα διάφορα μίγματα FAME-4 /ULSD-2

Συμπερασματικά από τη μελέτη της επίδρασης των μετάλλων στην λιπαντική ικανότητα των μειγμάτων βιοντήζελ/ πετρελαϊκού ντήζελ δύναται να υποστηριχθούν τα παρακάτω:

- Τα οξειδωμένα υπό τη δράση του χαλκού δείγματα FAME επιδεικνύουν βελτιωμένη λιπαντική ικανότητα σε σύγκριση πάντα με τα μη-καταλυτικά οξειδωμένα αντίστοιχα.
- Τα οξειδωμένα υπό τη δράση του ψευδάργυρου δείγματα FAME παρουσιάζουν συνολικά μικρότερη μέση διάμετρο φθοράς σε σύγκριση με αυτά που έχουν υποστεί οξείδωση παρουσία του κασσίτερου.
- Σε γενικές γραμμές τα δείγματα στα οποία έχει προστεθεί η αντιοξειδωτική ουσία BHT καταδεικνύουν ελαφρώς βελτιωμένη ικανότητα λίπανσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Επίδραση του Βιοντήζελ στην Ανάπτυξη Μικροβιολογικού Φορτίου στην Εφοδιαστική Αλυσίδα Πετρελαίου Ντήζελ

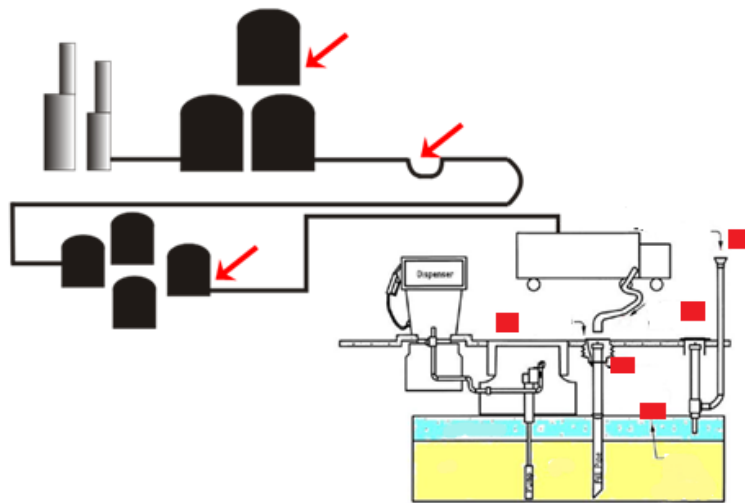
3.1 Εισαγωγή

3.1.1 Προϋποθέσεις ανάπτυξης μικροοργανισμών σε συστήματα καυσίμων

Η δυνατότητα ανάπτυξης μικροοργανισμών στους παραφινικούς υδρογονάνθρακες είναι καταγεγραμμένη ήδη από τα τέλη του 19ου αιώνα. [Miyoshi, 1895]. Εντούτοις, το πρόβλημα και οι συνέπειές της μικροβιακής δραστηριότητας στα πετρελαϊκά προϊόντα άρχισαν να δημιουργούν ανησυχία κατά τα μέσα της δεκαετίας του 1950 όταν η Πολεμική Αεροπορία των Η.Π.Α αντιμετώπισε προβλήματα μικροβιακής επιμόλυνσης σε καύσιμο JP-4 με αποκορύφωμα την πτώση ενός B-52 η οποία ευθέως αποδόθηκε σε απόφραξη των φίλτρων καυσίμου λόγω ανάπτυξης μικροοργανισμών. Ακόμα περισσότερες περιπτώσεις επιμόλυνσης και διάβρωσης παρουσιάστηκαν από τέλη της δεκαετίας του '50 μέχρι και αρχές της δεκαετίας του '60, και οι οποίες έφτασαν σχεδόν σε σημείο επιδημίας σε δεξαμενές αποθήκευσης καυσίμων και θαλάμους καυσίμων των αεροπλάνων. Στις αρχές του 1962, περίπου 52 κυβερνητικές και μη υπηρεσίες των Η.Π.Α. ξεκίνησαν έρευνες πάνω στη μικροβιακή μόλυνση των καυσίμων [Graf, 2003; Hill and Hill 2008].

Μέχρι και τις αρχές της δεκαετίας του 1980 η εξέλιξη στον τομέα της μελέτη και της πρόληψης του φαινομένου ήταν σχετικά βραδεία, από αυτή την περίοδο και μετά, εντούτοις, διάφοροι παράγοντες συνέκλιναν στο να υπάρξει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον στο θέμα της βιο-υποβάθμισης των συστημάτων καυσίμου. Στις μέρες μας είναι πλέον γνωστό ότι τα μεσαία κλάσματα του πετρελαίου (καύσιμο αεροπορίας & ντήζελ) είναι πιο ευάλωτα στην μικροβιακή επιμόλυνση, καθώς οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες με αριθμό ανθράκων C₁₀-C₁₈ είναι άμεσα αξιοποιήσιμες ως πηγές άνθρακα από τους μικροοργανισμούς [IP, 1989; Hill and Hill, 1993; Hill 2003; Bento and Gaylarde 1996; Gaylarde et al 1999] - χωρίς βέβαια αυτό να εξαιρεί τα κλάσματα στο εύρος της βενζίνης (C₅-C₁₂), στα οποία, μετά την αφαίρεση του τετρααιθυλιούχου μολύβδου (TEL,) έχουν παρατηρηθεί επίσης περιπτώσεις μικροβιακής επιμόλυνσης [Passman, 2011].

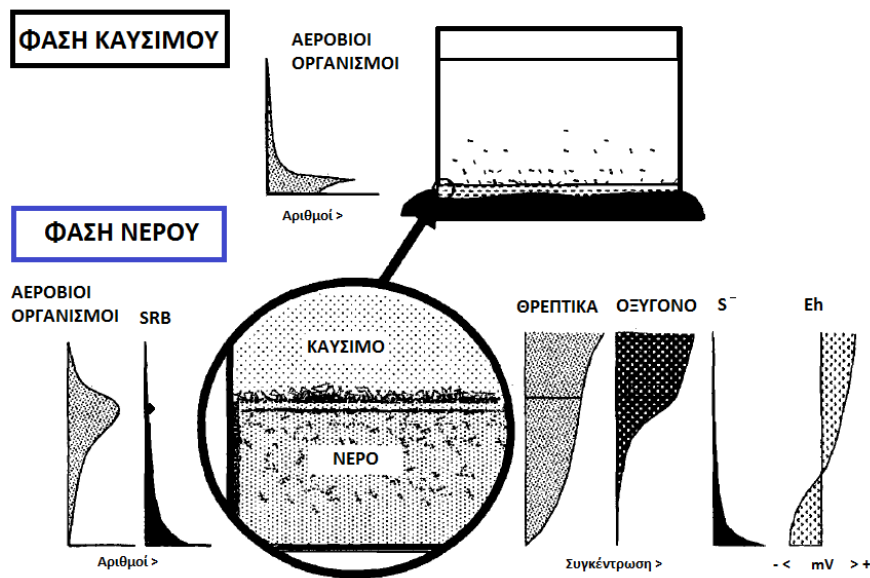
Οι πρωταρχικοί παράγοντες που είναι αναγκαίοι για την ανάπτυξη και των πολλαπλασιασμό των μικροοργανισμών στα συστήματα καύσιμου είναι το νερό, τα θρεπτικά συστατικά και το θερμοκρασιακό εύρος. Η μικροβιακή ανάπτυξη συνδέεται πρωτίστως με την παρουσία νερού και με τη δυσκολία να κρατηθεί η εφοδιαστική αλυσίδα αποστειρωμένη. Παρότι οι υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν κατά τη διύλιση «αποστειρώνουν» το καύσιμο, εντούτοις νερό και σωματίδια σκόνης που περιέχουν μικροοργανισμούς μπορούν εύκολα να εισαχθούν στο σύστημα αποθήκευσης και διακίνησης με διάφορους τρόπους. Μέσω των οπών εξαερισμού και των οροφών των δεξαμενών, λόγω συμπυκνώσεων, κατά τη διαδικασία ανάληψης/διακίνησης, λόγω της χρήσης νερού για πλήρη απομάκρυνση του προϊόντος ή ως έρμα σε πλοία. Ακόμα και αμελητέα ίχνη νερού είναι αρκετά για να υποστηρίξουν τους μικροβιακούς πληθυσμούς. Εν προκειμένο στο ντήζελ η ανάπτυξη μικροοργανισμών είναι ικανή με περιεκτικότητες νερού τουλάχιστον 60 ppm - αυτή είναι μέγιστη διαλυτότητα του νερού στο ντήζελ [Siegert, 2013]. Στο Σχήμα 3.1 αποδίδεται μια απλοποιημένη εκδοχή της εφοδιαστικής αλυσίδας καυσίμων όπου επισημαίνονται τα σημεία στα οποία υπάρχει τάση συσσώρευσης νερού και βιολογικών παραγόντων.



Σχήμα 3.1. Απλοποιημένη απεικόνιση της εφοδιαστικής αλυσίδας πετρελαίου ντήζελ.
(Με κόκκινο χρώμα σημειώνονται τα κυριότερα σημεία συγκέντρωσης νερού και κατά συνέπεια ύποπτα ανάπτυξης μικροβιακού φορτίου)

Η άντληση των θρεπτικών συστατικών γίνεται κατά πρώτον από τους υδρογονάνθρακες του καυσίμου και δευτερευόντως από τα περιεχόμενα πρόσθετα. Οι θρεπτικές ουσίες μπορούν να διαιρεθούν σε μακρο-θρεπτικές και μικρο-θρεπτικές. Ο άνθρακας, το υδρογόνο, το οξυγόνο, το άζωτο, το θείο και ο φώσφορος (CHONSP) αποτελούν τις μακρο-θρεπτικές ουσίες και οι περισσότερες από αυτές είναι διαθέσιμες στα καύσιμα. Μόνο ο φώσφορος είναι πιθανό να υπάρχει σε πολύ μικρές ποσότητες σε συστήματα καυσίμων. Στοιχεία, όμως, όπως το

ασβέστιο, το κάλιο, το νάτριο, ο σίδηρος, το μαγνήσιο, το μαγγάνιο, ο χαλκός, το κοβάλτιο, το νικέλιο και άλλα μέταλλα χρειάζονται σε ποσότητες ιχθών. Κανένα από αυτά τα στοιχεία δεν είναι περιοριστικό σε συστήματα καυσίμων. Αυτά, λοιπόν, τα συστήματα καυσίμων που παρέχουν και νερό και θρεπτικά συστατικά, υποστηρίζουν την ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό των μικροβίων. Τέλος οι μικροοργανισμοί που ανιχνεύονται στα συστήματα καυσίμων χαρακτηρίζονται ως μεσόφιλοι καθώς το φυσιολογικό τους θερμοκρασιακό εύρος έγκειται μεταξύ 0°C έως 35°C, με τη βέλτιστη ανάπτυξη να παρατηρείται μεταξύ 25°C και στους 35°C.

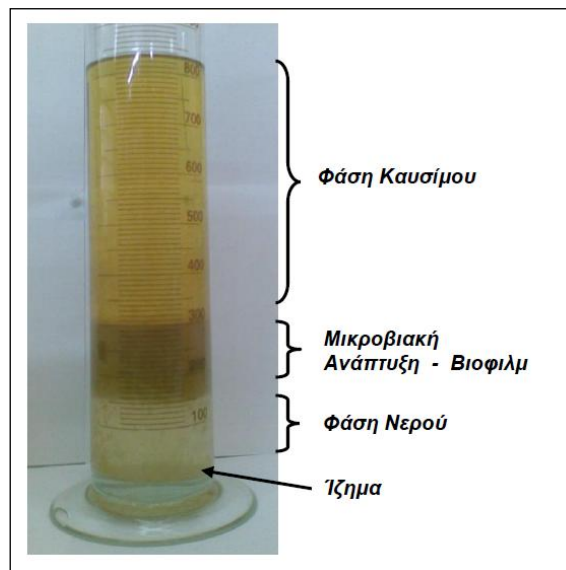


Σχήμα 3.2. Κατανομή του μικροβιακού φορτίου σε μία δεξαμενή καυσίμου

Η μικροβιακή δραστηριότητα λαμβάνει χώρα κυρίως στη διεπιφάνεια νερού-καυσίμου όπου η διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών αφενός και νερού αφετέρου είναι η βέλτιστη (Σχήμα 3.2). Αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μίας ενδιάμεσης τρίτης φάσης κολλώδους υφής που ονομάζεται βιοφίλμ (biofilm). Το βιοφίλμ αποτελείται από μικροοργανισμούς, προϊόντα του μεταβολισμού τους (βιοπολυμερή), νερό καθώς και παρελκόμενες οργανικές και ανόργανες ύλες. Με την πάροδο του χρόνου και εφόσον η δράση των μικροοργανισμών δεν περιοριστεί, το βιοφίλμ αναπτύσσεται πλήρως δημιουργώντας μια ευδιάκριτη μεμβρανοειδή ανομοιογενή φάση αποτελούμενη τόσο από βιολογικό υλικό όσο και από γαλακτώματα νερού-καυσίμου. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα επιμολυσμένου καυσίμου απεικονίζεται στο Σχήμα 3.3 όπου διακρίνονται σαφώς οι φάσεις καυσίμου, η φάση νερού και το βιοφίλμ. Στις περιπτώσεις των δεξαμενών σε μικρότερο βαθμό έχει επίσης παρατηρηθεί ανάπτυξη μικροοργανισμών στον πυθμένα, στα τοιχώματα και στο εσωτερικό της οροφής δεξαμενών αποθήκευσης καθώς και στο εσωτερικό των σωληνώσεων με αντίστοιχη δημιουργία βιοφίλμ. Η γενικότερη εμφάνιση ενός βιοφίλμ μαρτυρά και τις συνθήκες κάτω από τις οποίες έχει

δημιουργηθεί. Επί παραδείγματι σε αγωγούς διακίνησης όπου η ροή είναι συνεχής τα βιοφίλμ τείνουν να είναι λεία και συμπαγή. Αντιθέτως σε πιο αδρανές περιβάλλον (π.χ. τοιχώματα δεξαμενών) αποκτούν νηματώδη όψη. Σε μία δεξαμενή καυσίμου, το μικροβιακό φορτίο παρουσιάζει μέγιστη τιμή στον πυθμένα (φάση νερού και διεπιφάνεια καυσίμου-νερού), ενώ στον κύριο όγκο του καυσίμου συνήθως μειώνεται αισθητά καθ' ύψος προς την επιφάνεια του καυσίμου.

Στα είδη των μικροοργανισμών που έχουν τη δυνατότητα να αναπτυχθούν σε συστήματα καυσίμων περιλαμβάνονται βακτήρια, ζυμομύκητες και νηματοειδής μύκητες. Επίσης, δύναται να αναπτυχθούν αναερόβιοι μικροοργανισμοί όπως τα βακτήρια αναγωγής θείου (sulphate reducing bacteria - SRB) κυρίως στις λάσπες των πυθμένων των δεξαμενών. Η φάση του καυσίμου γενικά περιέχει μόνο αερόβιους μικροοργανισμούς. Στο Παράρτημα VI επισυνάπτεται ένας κατάλογος με τους μικροοργανισμούς που έχουν απομονωθεί και ταυτοποιηθεί από συστήματα καυσίμων.



Σχήμα 3.3. Τοπικό παράδειγμα ενός επιμολυσμένου δείγματος καυσίμου

3.1.2 Επιπτώσεις μικροβιακής ανάπτυξης

Η μη ελεγχόμενη μικροβιακή δράση υποβαθμίζει σταδιακά την ποιότητα του καυσίμου καθώς συντελεί στην αποδόμηση του. Εκτός από τη δημιουργία του βιοφίλμ, οπτικά παρατηρείται συνήθως θόλωση της φάσης του καυσίμου, σχηματισμός ιζήματος και εναποθέσεις λασπώδους υφής στον πυθμένα των δεξαμενών. Σε ακραίες περιπτώσεις, πιθανόν τα ανώτερα να συνοδεύονται και από ύπαρξη δυσάρεστης οσμής. Εάν δεν ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα, είναι δυνατή η διάδοση της επιμόλυνσης σε διάφορα σημεία κατά μήκος της εφοδιαστικής αλυσίδας μέσω των συστημάτων διανομής του καυσίμου. Οι περισσότερο εμφανείς επιπτώσεις, πάντως, προκύπτουν από τα προϊόντα του μεταβολισμού

των μικροοργανισμών. Στον Πίνακα 3.1 αναφέρονται κάποια χαρακτηριστικά συμπτώματα της ανάπτυξης μικροβιακού φορτίου στα καύσιμα σε αντιστοιχία με τους μικροοργανισμούς που εκτιμάται ότι συντελούν σε αυτά.

Πίνακας 3.1. Συνέπειες ανάπτυξης μικροοργανισμών στα καύσιμα

Πρόβλημα	Κύριοι τύποι μικροοργανισμών
Απόφραξη φίλτρων, βαλβίδων, σωληνώσεων και λάθος ενδείξεις από όργανα ελέγχου του συστήματος καυσίμου	Μύκητες, βακτήρια παραγωγής πολυμερών
Υψηλή περιεκτικότητα σε νερό	Όλα
Σχηματισμός λασποειδών επικαθίσεων	Όλα
Παραγωγή επιφανειοδραστικών ουσιών	Μύκητες και αερόβια βακτήρια
Διάβρωση δεξαμενών αποθήκευσης και σωληνώσεων	Μύκητες και αναερόβια βακτήρια
Παραγωγή αιωρούμενων στερεών μέσα στο καύσιμο	Όλα
Αποδόμηση υδρογονανθράκων	Μύκητες και αερόβια βακτήρια
Μείωση χρόνου ζωής φίλτρων	Όλα
Δυσλειτουργία συστήματος ψεκασμού	Αερόβια βακτήρια και μύκητες
Αυξημένη περιεκτικότητα θείου στο καύσιμο	Βακτήρια αναγωγής θείου (SRB)
Μείωση χρόνου ζωής μηχανικών εξαρτημάτων	Αδιευκρίνιστο
Διείσδυση στην προστατευτική επένδυση των δεξαμενών	Μύκητες
Προβλήματα υγείας	Βακτήρια που παράγουν ενδοτοξίνες, SRB

[Gaylarde,1999, Bento,2001,Passman 2003]

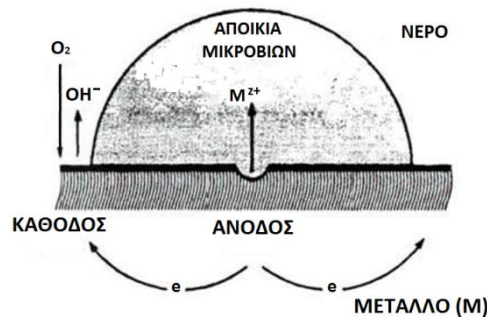
Το πρόβλημα που συνήθως αντιλαμβάνεται ο τελικός καταναλωτής είναι η απόφραξη των φίλτρων του καυσίμου. Η απόφραξη μπορεί να προκληθεί μέσω δύο μηχανισμών: είτε με μεταφορά μέσω του συστήματος διακίνησης ακαθόριστων μαζών βιολογικού υλικού τα οποία κατακρατούνται στο φίλτρο περιορίζοντας σταδιακά τη ροή είτε, εναλλακτικά, μέσω δημιουργίας αποικιών στο φίλτρο από μεμονωμένους μικροοργανισμούς. Τα βιοπολυμερή που παράγουν εντός του πλέγματος των φίλτρων τελικά οδηγούν στην απόφραξή του. Άλλα συμπτώματα που αποδίδονται στη μικροβιακή δράση αφορούν σε διαρροές καυσίμων οφειλόμενες στην ηλεκτροχημική βιο-διάβρωση των τοιχωμάτων των δεξαμενών και των σωληνώσεων (MIC - Microbiologically Induced Corrosion) κυρίως σε ανοξικό περιβάλλον και συνήθως από τους μεταβολίτες των SRB μικροοργανισμών [Videla and Herrera 2005; Kakooei et al, 2012]. Σχετικά με το μηχανισμό της διάβρωσης MIC στα συστήματα καυσίμων/νερού έχει προταθεί οι Videla et. al (1993) έχουν προτείνει συνοπτικά την παρακάτω αλληλουχία: (α) τοπική αύξηση της συγκέντρωσης πρωτονίων λόγω όξινων οργανικών μεταβολιτών, (β) αύξηση των οξειδωτικών χαρακτηριστικών του μέσου, (γ) η παραγωγή των μεταβολιτών μειώνει την επιφανειακή ενέργεια του φιλμ παθητικοποίησης/ηλεκτρολυτικής διεπιφανείας, (δ) η προσκόλληση των μικροοργανισμών ευνοεί τη διάλυση των μετάλλων και (ε) λαμβάνει χώρα η μικροβιακή κατανάλωση των προσθέτων, συμπεριλαμβανοντας και τους αναστολείς διάβρωσης. Το μοντέλο της καθοδικής αναγωγής

θειωδών μέσω βιοκατάλυσης (Biocatalytic Cathodic Sulfate Reduction - BCSR) υποθέτει ότι σε επαφή με τη μεταλλική επιφάνεια (σίδηρος) σχηματίζεται ένα διαβρωτικό βιοφίλμ από τους μικροοργανισμούς SRB προκαλώντας τις παρακάτω αντιδράσεις λόγω μηχανισμών βιοκατάλυσης:

Άνοδος: $4\text{Fe} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{e}^-$ (Διάλυση σιδήρου)

Κάθοδος: $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{HS}^- + \text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ (BCSR)

Μία απλουστευμένη απεικόνιση του μηχανισμού της μικροβιακής διάβρωσης μετάλλου κάτω από μία αποικία μικροβίων φαίνεται στο Σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4. Πιθανολογούμενος μηχανισμός της μικροβιακής διάβρωσης (απλουστευμένη απεικόνιση)

Τέλος, η παρατεταμένη χρήση επιμολυσμένου καυσίμου έχει συνδεθεί με εμφάνιση δυσλειτουργιών και μειωμένου χρόνου ζωής των διαφόρων εξαρτημάτων στο σύστημα διανομής καυσίμου ενός νηζελοκίνητου οχήματος.

Γίνεται φανερό επομένως ότι η ανεξέλεγκτη μικροβιακή δράση μπορεί να επιφέρει δραματική αύξηση του κόστους και του χρόνου συντήρησης του μηχανολογικού εξοπλισμού. Επιπλέον, σε περιπτώσεις διαρροών λόγω διάβρωσης, θα πρέπει να συνυπολογίζεται και η ανάληψη κόστους για τη διαχείριση ενδεχόμενων περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Στις Η.Π.Α. η οικονομική επιβάρυνση λόγω μικροβιακής διάβρωσης έχει υπολογιστεί ότι ανέρχεται στο ιλιγγιώδες ποσό των \$138 δισεκατομμυρίων το χρόνο, με την εφοδιαστική αλυσίδα των καυσίμων να επωμίζεται το μεγαλύτερο μέρος του κόστους [Passman, 2009].

3.1.3 Βιοντήζελ και Ανάπτυξη μικροοργανισμών

Μέχρι πριν λίγα χρόνια το θέμα την μικροβιακής επιμόλυνσης απασχολούσε σχεδόν αποκλειστικά τα καύσιμα της αεροπορίας και αυτό στα πλαίσια των αυστηρών κανόνων ασφαλείας που υφίστανται. Στο συμβατικό πετρέλαιο ντήζελ η ανάπτυξη μικροοργανισμών στην εφοδιαστική αλυσίδα - στις περιπτώσεις που υφίστατο - βρισκόταν σε μικρή κλίμακα για να εμπνέει ανησυχία. Η έλευση των βιοκαυσίμων και συγκεκριμένα του βιοντήζελ

επικαιροποίησε το ενδιαφέρον αναφορικά με το ζήτημα της μικροβιακής δραστηριότητας στο ντήζελ κίνησης. Η χρήση του βιοντήζελ (FAME) ως συστατικού ανάμειξης του συμβατικού ντήζελ κίνησης θεσμοθετήθηκε το 2003 σύμφωνα με την κοινοτική οδηγία 2003/30/EK. Στην τελευταία αναθεώρηση των ευρωπαϊκών προδιαγραφών που αφορούν στο πετρέλαιο κίνησης (EN 590:2009) η μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σε βιοντήζελ ανέρχεται πλέον σε 7% v/v, ενώ η αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης στο 10% v/v πιθανότητα να υιοθετηθεί στο προσεχές διάστημα υπό το πρίσμα της περαιτέρω μείωσης των εκπομπών αερίου του θερμοκηπίου.

Το βιοντήζελ, όπως έχει προαναφερθεί, είναι ένα ανανεώσιμο καύσιμο, μη τοξικό και βιοαποικοδομήσιμο που αποτελείται από μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME). Η χημική του σύσταση και ο υγροσκοπικός του χαρακτήρας το καθιστούν περισσότερο "βιολογικά ενεργό" και επομένως τα τελικά μείγματα δύναται να είναι πιο επιρρεπή στην μικροβιακή επιμόλυνση. Επίσης δεν θα πρέπει να παραβλέπεται και η μεγαλύτερη διαλυτική δράση του βιοντήζελ σε σχέση με το πετρελαϊκό ντήζελ λόγω της πολικής δομής του εστέρα. Εξαιτίας αυτού του χαρακτηριστικού εκτός από την πιθανή δυνατότητα προώθησης της μικροβιακής επιμόλυνσης, υπάρχει το ενδεχόμενο η προσθήκη του βιοντήζελ να συνεισφέρει στη διάδοση ήδη προϋπάρχουσας δραστηριότητας λόγω διάλυσης των επικαθίσεων/λασπών και μεταφοράς τους σε άλλα σημεία της εφοδιαστικής αλυσίδας.

Γενικά το βιοντήζελ θεωρείται άμεσα βιοαποικοδομήσιμο έως και τέσσερις φορές γρηγορότερα σε σχέση με το συμβατικό ντήζελ. Στις δοκιμαστικές μεθόδους εξέλιξης του CO₂, ο ρυθμός αποικοδόμησης καταγράφεται μεταξύ 76-98% σε διάστημα 28 ημερών με άμεση εξάρτηση από την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του [Demirbas,2008; Peterson and Möller 2005; Corseuil et al 2011]. Οι Pasqualino et al (2006) αναφέρουν επίσης ότι η προσθήκη του βιοντήζελ τόσο στο συμβατικό ντήζελ όσο και σε άλλα πετρελαιοειδή, είναι ικανή να επιταχύνει τη διαδικασία βιοεξυγίανσης ακόμα και στο 100%. Από την άλλη μεριά υφίστανται και μελέτες όπως αυτή των Owsianiak et al. (2009) στην οποία αναφέρεται αντιθέτως ότι η προσθήκη βιοντήζελ σε ορυκτό ντήζελ με συγκέντρωση μέχρι 30% v/v δεν επιφέρει την αναμενόμενη βελτίωση στο ρυθμό αποικοδόμησης. Όσον αφορά στην τοξικότητα του βιοντήζελ, αυτή έχει αποδειχθεί ότι είναι σημαντικά χαμηλότερη από αυτή του ντήζελ [Lapinskien et al. 2006; Demirbas 2008]. Τέλος, σχετικά με τον υγροσκοπικό του χαρακτήρα, οι He et al.(2007) έχουν υπολογίσει ότι σε θερμοκρασίες μεταξύ 4°C με 35°C η προσρόφηση υγρασίας από το βιοντήζελ είναι περίπου 15 έως 20 φορές υψηλότερη από αυτή του ντήζελ.

Από τη σκοπιά της μικροβιακής οικολογίας θεωρείται ότι ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης μιας ουσίας δεν διαφέρει αρκετά από το ρυθμό βιο-υποβάθμισης της [Passman, 2011], ήτοι από

την αυθόρμητη ανάπτυξη μικροοργανισμών κατά την αποθήκευση/διακίνηση του καυσίμου. Παρ' όλα αυτά, ενώ στη βιβλιογραφία απαντώνται αρκετές μελέτες σχετικά με την επίδραση του βιοντήζελ στη διαδικασία βιοαποικοδόμησης, εντούτοις οι δημοσιευμένες εργασίες που αναλύουν τις επιδράσεις του βιοντήζελ στην ανάπτυξη μικροοργανισμών στην εφοδιαστική αλυσίδα είναι σχετικά περιορισμένες.

Από τα έως τώρα γνωστά δεδομένα, φαίνεται αρχικά ότι η παρουσία του βιοντήζελ στα στο καύσιμο ντήζελ ευνοεί και ενδεχομένως επιταχύνει την ανάπτυξη μικροοργανισμών και μάλιστα σε βαθμό ανάλογο με το ποσοστό υποκατάστασης. Οι *Schleicher et al. (2009)* έδειξαν ότι στα μείγματα με 20%v/v βιοντήζελ η μικροβιακή ανάπτυξη ήταν ισχυρότερη σε σύγκριση με τα μείγματα που περιείχαν 5%v/v βιοντήζελ. Μάλιστα στα πρώτα το μικροβιακό φορτίο ήταν 1700 φορές υψηλότερο, ενώ στο δεύτερο 20 φορές μετά από 89 ημέρες επώασης. Επίσης η προσθήκη του βιοντήζελ διαφοροποιεί ως ένα βαθμό το είδος και το γένος των βακτηρίων που αναπτύσσονται [*Sorensen et al. 2011*]. Η ποικιλομορφία δείχνει να επηρεάζεται τόσο από την περιεκτικότητα του βιοντήζελ όσο και από την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του. Στην εργασία των *Schleicher et al. (2009)* ο πληθυσμός των βακτηρίων ήταν μεγαλύτερος σε χαμηλές συγκεντρώσεις υποκατάστασης. Σε άλλη μελέτη [*Wiese, 1996*] βρέθηκε ότι συγκεντρώσεις μέχρι 40% v/v μεθυλεστέρων κραμβελαιίου ευνοούν την ανάπτυξη βακτηρίων, ενώ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις προκαλούν τον πολλαπλασιασμό μυκήτων. Η απομόνωση και ο προσδιορισμός των μικροοργανισμών από τα δείγματα βιοντήζελ είναι μια καλή προσέγγιση για να κατανοηθεί καλύτερα η μικροβιακή επιμόλυνση στα βιοκαύσιμα. Οι *Lutterbach και Galvao (2011)* αναφέρουν ότι οι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται στους μεθυλεστέρες του καστορέλαιου διαφοροποιούνται από αυτούς που αναπτύσσονται στους μεθυλεστέρες του σογιέλαιου, ενώ ταυτόχρονα ταυτοποίησαν δύο είδη βακτηρίων διαφορετικών σε σχέση με αυτά που ανακτώνται από δείγματα συμβατικού ντήζελ. Οι *Chao et al.(2010)* απομόνωσαν τρία είδη μικροοργανισμών από λάσπες προερχόμενες από δεξαμενή καυσίμου ντήζελ με περιεκτικότητα 5% v/v σε βιοντήζελ. Κανένα από αυτά δεν είχε απαντηθεί στο παρελθόν σε συστήματα συμβατικών καυσίμων ενώ η ταυτοποίησή τους έδειξε ότι είναι δυνητικά παθογόνα βακτήρια της πνευμονίας. Αναφορικά με θέματα που άπτονται της μικροβιακής βιο-διαβρωσης και της επίδρασης του βιοντήζελ σε αυτή, πειράματα έχουν διεξάγει οι *Lee et al. (2010)* και οι *Wang et al. (2011)*. Η εργασία των πρώτων έδειξε ότι ο ανθρακούχος χάλυβας υπέστη ομοιόμορφη διάβρωση στο επιμολυσμένο πετρελαϊκό ντήζελ, ενώ αντίθετα κατέδειξε παθητική συμπεριφορά στην περίπτωση επιμολυσμένων δειγμάτων με 5%, 20% και 100% v/v βιοντήζελ. Η δεύτερη μελέτη κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η κατανομή του δυναμικού της ανόδου δείχνει να συσχετίζεται (θετικά) με τη βαθμίδα της περιεκτικότητας βιοντήζελ στη φάση νερού.

Τα παραπάνω στοιχεία αποδεικνύουν το έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον που υφίσταται σε παγκόσμιο επίπεδο αναφορικά με τις συνθήκες ανάπτυξης μικροοργανισμών και στα συστήματα ντήζελ - βιοντήζελ. Παρ' όλα αυτά θέματα που σχετίζονται με την επίπτωση της μικροβιακής ανάπτυξης σε ποιοτικές παραμέτρους των μειγμάτων ντήζελ-βιοντήζελ δεν έχουν μελετηθεί επαρκώς ενώ πεδίο διερεύνησης συνιστά και η επίδραση του είδους του βιοντήζελ στην δυνατότητα ανάπτυξης μικροοργανισμών στα συστήματα ντήζελ-βιοντήζελ. Περαιτέρω, κατά την αποθείωση του ντήζελ απομακρύνονται τόσο οι θειούχες ενώσεις όσο και οι περιεχόμενες αρωματικές/φαινολικές ενώσεις που έχουν αναφερθεί ως αναστολείς της μικροβιακής δραστηριότητας [Charman, 2011; Gaylarde et al. 1999]. Η σημαντική μείωση του ποσοστού του περιεχόμενου θείου στο ντήζελ στα επίπεδα των 10ppm, αναφέρεται ότι έχει θετική επίδραση στη ανάπτυξη μικροοργανισμών χωρίς όμως να στοιχειοθετείται από κάποια συγκεκριμένη ερευνητική μελέτη.

Η συντριπτική πλειοψηφία των αναφορών που υφίστανται στη βιβλιογραφία συμβαδίζει χρονικά με την περίοδο εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής και αποδεικνύει αφενός τον επίκαιρο χαρακτήρα του θέματος και αφετέρου τη συνεισφορά στη γενικότερη κατανόηση του ζητήματος που επιδιώκεται μέσω του σχετικού ερευνητικού έργου που περιγράφεται στις επόμενες ενότητες.

3.1.4 Αντιμετώπιση μικροβιακής δραστηριότητας

Με τη διαφαινόμενη αύξηση της κατανάλωσης βιοντήζελ καθώς και τη σταδιακή εισαγωγή νέων πηγών τροφοδοσίας, η επιδείνωση των προβλημάτων της βιο-υποβάθμισης των καυσίμων θεωρείται αναπόφευκτη. Τα παραπάνω, σε συνδυασμό με τη συνεχή μεταβολή των προδιαγραφών, καταδεικνύουν ότι οι μέχρι τώρα καθιερωμένες πρακτικές και διαδικασίες διακίνησης του πετρελαίου ντήζελ κίνησης, χρήζουν αναθεώρησης.

Η αντιμετώπιση του προβλήματος σχετίζεται αρχικά με την κατανόηση των παραγόντων που ευνοούν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών υπό το πρίσμα του νέου τύπου καυσίμου. Σε την κατεύθυνση επιχειρείται να συνεισφέρουν και τα συμπεράσματα από το προκείμενο ερευνητικό έργο. Το βιοντήζελ είναι ένα ανανεώσιμο καύσιμο με φυσικοχημικές ιδιότητες που προσομοιάζουν αυτές του συμβατικού πετρελαίου κίνησης. Εντούτοις οι ομοιότητες με το πετρελαϊκό ντήζελ σταματούν στο γεγονός ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατό του.

Δευτερευόντως, απαιτείται μια σειρά ενεργειών που αφορούν στον έλεγχο της μικροβιακής επιμόλυνσης με σκοπό την αποφυγή ή τον περιορισμό της έκτασης του προβλήματος. Ο σωστός σχεδιασμός των συστημάτων αποθήκευσης και διακίνησης, ελαχιστοποίηση των σημείων που μπορεί να υπάρξει συσσώρευση νερού, είναι από τους πιο σημαντικούς

παράγοντες για την πρόληψη της ανάπτυξης μικροοργανισμών. Επί παραδείγματι όλες οι δεξαμενές - υπέργειων κατά προτίμηση όπου είναι δυνατόν - θα πρέπει να είναι σχεδιασμένες ώστε να διευκολύνεται η απομάκρυνση νερού και στερεών του πυθμένα από αυτές, να ελαχιστοποιείται η μόλυνση και να διευκολύνεται η δειγματοληψία. Επίσης η γεωμετρία του πυθμένα της δεξαμενής θα πρέπει να είναι κωνική, με ικανοποιητική κλίση που θα επιτρέπει στη φάση νερού και στο ίζημα να απομακρυνθεί προς ένα κεντρικό φρεάτιο. Επειδή όμως σε ήδη υπάρχουσες εγκαταστάσεις η επανασχεδίαση είναι πιθανότατα μη εφικτή, ιδιαίτερη βαρύτητα αποκτά η εφαρμογή καλού housekeeping και προληπτικής συντήρησης, όπως επί παραδείγματι η εξυδάτωση των συστημάτων και ο καθαρισμός των δεξαμενών σε τακτά διαστήματα. Είναι απαραίτητο να καταρτιστεί σχέδιο εποπτείας στα κρίσιμα σημεία της εφοδιαστικής αλυσίδας με αυξημένη πιθανότητα εμφάνισης μικροβιακού φορτίου ώστε ο εντοπισμός της επιμόλυνσης να πραγματοποιείται στα αρχικά του στάδια προτού μετατραπεί σε ζήτημα άμεσης αντιμετώπισης. Για την αξιοπιστία των μετρήσεων είναι σημαντικό να τηρούνται αυστηρά τα πρωτόκολλα δειγματοληψιών (π.χ. ASTM D7464) και τα δείγματα να εξετάζονται το συντομότερο δυνατό. Αντιπροσωπευτικότερα δείγματα προς εξέταση θεωρούνται αυτά που προέρχονται από τη φάση του νερού και από την υπερκείμενη της φάσης νερού φάση του καυσίμου.

3.1.5 Βιοκτόνα

Η εφαρμογή βιοκτόνων (biocides) γίνεται σε εκείνες τις περιπτώσεις που ανιχνεύεται υψηλό επίπεδο μικροβιακού φορτίου και απαιτείται άμεση αντιμετώπιση. Ταξινομούνται ως βακτηριοκτόνα (bactericides), μυκητοκτόνα (fungicides) ή συνολικά μικροβιοκτόνα (microbiocides) ανάλογα με το είδος των μικροοργανισμών που στοχεύουν να καταπολεμήσουν. Επίσης ταξινομούνται ως υδροδιαλυτά (water-soluble), διαλυτά στη φάση καυσίμου (fuel-soluble) ή διαλυτά και στις δύο φάσεις (dual soluble). Η χημική τους σύσταση ποικίλει και στον Πίνακα 3.2 δίνονται μερικοί χαρακτηριστικοί τύποι χημικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται (ή έχουν χρησιμοποιηθεί) σε συστήματα καυσίμων.

Πίνακας 3.2. Ενώσεις που έχουν βιοκτόνο δράση στα συστήματα καυσίμων

Διαλυτές στη φάση καυσίμου	Διαλυτές στη φάση καυσίμου
Isothiazolines	Morpholines
Organoborinanes	Oxazolidines
Pyridinethione	Halides
Hexahydrotriazines	Aldehydes
Imidazolcarbamate	Phenolics

[Gaylarde, 1999, Siegert, 2013, Passman et al 2011]

Η επιλογή του βιοκτόνου πραγματοποιείται με βάση τις παραμέτρους και τα χαρακτηριστικά του συστήματος καυσίμου/ νερού, το επίπεδο και το είδος του μικροβιακού φορτίου και φυσικά με γνώμονα τις εγκρίσεις που φέρει, ενώ ταυτόχρονα θα πρέπει να χρησιμοποιείται στην προτεινόμενη δοσολογία λαμβάνοντας όλα τα μέτρα ασφαλείας όπως αναφέρονται στο Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας (Safety Data Sheets). Η αποτελεσματικότητα των βιοκτόνων εξασφαλίζεται μόνον εφόσον η χρήση τους συνοδεύεται και από περαιτέρω ενέργειες καθαρισμού του συστήματος ιδιαίτερα (αλλά όχι περιοριστικά) στις περιπτώσεις όπου απαιτείται το λεγόμενο shock treatment [Passman 2003, Siebert, 2013]. Σε αντίθετη περίπτωση το πιθανότερο σενάριο είναι η επανεμφάνιση μικροβιακού φορτίου σε σύντομο χρονικό διάστημα. Από την άλλη μεριά η χρήση τους απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή και δεν προβλέπεται από το υπάρχον θεσμικό πλαίσιο. Η εφαρμογή βιοκτόνων σε περιοδική ή μόνιμη βάση είναι ένα ζήτημα που προβληματίζει ιδιαίτερα τους εμπλεκόμενους φορείς. Αφενός μεν εγείρονται αμφισβητήσεις λόγω δυνητικών επιπτώσεών τους στο οικολογικό προφίλ προϊόντων όπως το βιοντήζελ. Αφετέρου, εκφράζονται επιφυλάξεις από την αυτοκινητοβιομηχανία αναφορικά με πιθανές επιδράσεις στις προδιαγραφές του καυσίμου και στους κινητήρες καθώς εκτός από κάποιες εγκρίσεις από μεμονωμένους φορείς δεν υπάρχει ένα συνολικό θεσμικό πλαίσιο ή προδιαγραφή που να καλύπτει τη χρήση των προϊόντων αυτών στο καύσιμο ντήζελ. Επίσης η χρήση τους αντιμετωπίζει αυξανόμενους περιορισμούς λόγω του αυστηρού ελέγχου που επιβάλλεται από τις ρυθμιστικές διατάξεις. Στην Ευρώπη το νέος κανονισμός για τα βιοκτόνα (BPR Biocidal Products Regulation, (EU) 528/2012), εγκρίθηκε στις 22 Μαΐου 2012 και πρόκειται να τεθεί σε ισχύ την 1η Σεπτεμβρίου 2013 και αποσκοπεί στο να ασκήσει αυστηρό έλεγχο στα προϊόντα που προορίζονται για βιοκτόνα απαιτώντας αδειδότηση και προηγούμενη έγκριση των δραστικών ουσιών πραγματοποιείται σε επίπεδο E.E.

Σχετικά με τα βιοκτόνα υπάρχουν κάποια δεδομένα που έχουν αντληθεί από την εφοδιαστική αλυσίδα των αεροπορικών καυσίμων και τα οποία ενισχύουν την επιχειρηματολογία αναφορικά με την αμφιβολία για τη χρήση τους. Κατά πρώτον παρά το γεγονός ότι μεγάλος αριθμός βιοκτόνων έχει αδειοδοτηθεί στις Η.Π.Α. από την αντίστοιχη ομοσπονδιακή υπηρεσία (U.S. Federal Insecticide) εντούτοις, μόνο δύο προϊόντα έχουν την έγκριση για χρήση σε αεροπορικά καύσιμα από τον IATA [Erre, 2007; Jones, 2007]. Από την άλλη μεριά παρά το γεγονός ότι ο IATA επιτρέπει (και επιβάλλει ενίοτε) τη χρήση των βιοκτόνων αυτών, η πρακτική των αεροπορικών εταιριών είναι κατά βάση να αποστραγγίζουν την παρτίδα του καυσίμου με το βιοκτόνο και να την αντικαθιστούν με άλλη "φρέσκια". Τέλος δεδομένης της επικινδυνότητας που ενέχει η διαχείριση των μικροβιοκτόνων, οι ισχύουσες στρατιωτικές οδηγίες απαγορεύουν τη χρήση βιοκτόνου στα πολεμικά αεροπλάνα της U.S. Airforce [Passman et al 2011].

3.1.6 Μέθοδοι ανίχνευσης του μικροβιακού φορτίου

Η εξέταση των δειγμάτων που είναι ύποπτα μικροβιακής επιμόλυνσης περιλαμβάνει συνήθως την οπτική αξιολόγηση, τον έλεγχο φυσικοχημικών χαρακτηριστικών (π.χ. ιξώδες, πυκνότητα, αριθμός οξύτητας, περιεκτικότητα σε νερό, pH φάσης νερού) καθώς και μικροβιολογικούς ελέγχους ανίχνευσης. Επειδή ενίοτε η βιολογική υποβάθμιση έχει τα ίδια συμπτώματα με άλλες διαδικασίες υποβάθμισης του καυσίμου ή του συστήματος καυσίμων, είναι σημαντικό να υποβάλλονται τα δείγματα σε έναν επαρκή αριθμό ελέγχων ώστε να υπάρχει όσο το δυνατόν ακριβέστερη η διάγνωση του προβλήματος.

Σε αντίθεση, πάντως, με τους περισσότερους οργανοληπτικούς, φυσικούς και χημικούς ελέγχους, δεν υπάρχουν γενικώς αποδεχόμενα κριτήρια για τα όρια της μικροβιακής μόλυνσης παρά μόνο - σε κάποιες περιπτώσεις - σχετικές υποδείξεις που συνιστούν την ανάληψη κάποιας δράσης.

Για την ανίχνευση του μικροβιακού φορτίου στα καύσιμα υπάρχουν διάφορες μέθοδοι προσδιορισμού οι οποίες ταξινομούνται συνοπτικά στις εξής κατηγορίες:

- Τεχνική επώασης και απαρίθμησης αποικιών - Colony Forming Unit (CFU)
- Μικροσκοπία
- Τεχνική ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης του ATP (ATP Bioluminescence)
- Μοριακές τεχνικές

Οι περισσότερες από αυτές τις μεθόδους είναι εγκεκριμένες από τον IATA (International Air Transport Association) για την ανίχνευση μικροβιακού φορτίου σε καύσιμα αεροπορίας για τα οποία υπάρχουν όρια πάνω από τα οποία πραγματοποιούνται συγκεκριμένες ενέργειες σύμφωνα με ένα ολοκληρωμένο σχέδιο δράσης.

Η τεχνική της επώασης (CFU) συνιστά την πιο διαδεδομένη μέθοδο για την ανίχνευση του επιπέδου του μικροβιακού φορτίου βάση των περισσότερων πρότυπων μικροβιολογικών εξετάσεων. Ανάλογα με το θρεπτικό υπόστρωμα μπορεί να ανιχνεύσει συγκεκριμένους τύπους μικροοργανισμών. Η καταλληλότητά της για τους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται στα συστήματα καυσίμων έχει αποδειχθεί εδώ και δεκαετίες [Bailey and May, 1979] και ως εκ τούτου στην αγορά υφίστανται πολυάριθμες παραλλαγές τους σε μορφή κιτ με έτοιμο θρεπτικό υλικό. Εκτός από τα έτοιμα προς χρήση εμπορικά δοκίμια υφίστανται και οι παρακάτω πρότυπες μέθοδοι:

- IP 385/99: Determination of the Viable Microbial Content of Fuels and Fuel Components Boiling Below 390°C - Filtration and Culture Method
- ASTM D6974 - 09 Standard Practice for Enumeration of Viable Bacteria and Fungi in Liquid Fuels—Filtration and Culture Procedures

Η *τεχνική του μικροσκοπίου* μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εξετάσει, ταυτοποιήσει και κάποιες φορές να απαριθμήσει μικροβιακά σωματίδια. Θεωρείται ο καλλίτερος τρόπος για να διαφοροποιήσει τους τύπους και την πολυπλοκότητα ενός μικροβιακού πληθυσμού. Αυτό συνήθως γίνεται είτε με απευθείας εξέταση του δείγματος, είτε με εξέταση των φιλτραρισμένων σωματιδίων του δείγματος. Η ανάλυση δεν διακρίνει πάντοτε τα ζωντανά από τα νεκρά μικρόβια. Η αντίστοιχη πρότυπη μέθοδος που αφορά στον προσδιορισμό μυκήτων μέσω μικροσκοπίου είναι η εξής:

- IP 472-02: Determination of Fungal Fragment Content of Fuels Boiling Below 390°C

Οι *τεχνικές ανίχνευσης του ATP* θεωρούνται νεοεισερχόμενες στον τομέα των καυσίμων αν και χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία των τροφίμων. Η μέθοδος ανίχνευσης ουσιαστικά βασίζεται στον προσδιορισμό της τρι-φωσφορικής αδενοσίνης (ATP), μίας ουσίας που υπάρχει σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Μολονότι η εφαρμογή της μεθόδου στα συστήματα των καυσίμων είναι σχετικά πρόσφατη, εντούτοις κερδίζει συνεχώς έδαφος και θεωρείται πλέον από τις αξιόπιστες μεθόδους ανίχνευσης του μικροβιακού φορτίου όπως αποδεικνύουν και οι πρότυπες μέθοδοι που έχουν υιοθετηθεί από το 2008 και μετά και έχουν εφαρμογή και στα συστήματα που περιέχουν βιοκαύσιμα.

- ASTM D7463 - 08: Standard Test Method for Adenosine Triphosphate (ATP) Content of Microorganisms in Fuel, Fuel/Water Mixtures and Fuel Associated Water
- ASTM D7687 - 11 Standard Test Method for Measurement of Cellular Adenosine Triphosphate in Fuel, Fuel/Water Mixtures, and Fuel-Associated Water with Sample Concentration by Filtration

Η βασική διαφορά μεταξύ των δύο μεθόδων συνίσταται στο πρωτόκολλο (και όχι στη βασική τεχνική) μέτρησης του ATP, με τη δεύτερη να αναφέρεται και ως μέθοδος ATP 2ης γενιάς.

Οι *μοριακές τεχνικές*, τέλος, έχουν ως βάση την εκτίμηση της παρουσίας συγκεκριμένων αλληλουχιών γενετικού υλικού (π.χ. 16s RNA). Ένα παράδειγμα είναι ο άμεσος ή έμμεσος εντοπισμός της αλυσιδωτής αντίδρασης πολυμεράσης (PCR). [Sufliata et al. 2012].

Ουσιαστικά πρόκειται για τεχνικές οι οποίες βρίσκονται ακόμα σε ερευνητικό επίπεδο όσον αφορά στα συστήματα καυσίμων. Οι αρχικές μελέτες πάντως καταδεικνύουν θετική προοπτική, αλλά ταυτόχρονα με τα τεχνικά θέματα θα πρέπει να λυθούν και θέματα που σχετίζονται με το κόστος των μεθόδων.

Υφίστανται επομένως αρκετές διαθέσιμες τεχνικές που δύναται να εφαρμοστούν στα συστήματα καυσίμων και βιοκαυσίμων. Εντούτοις όμως, παρά το γεγονός ότι τόσο για το πετρελαϊκό ντήζελ όσο και για το βιοντήζελ σε παγκόσμιο επίπεδο υπάρχουν διεθνή πρότυπα προδιαγραφών, σε κανένα από αυτά δεν υιοθετείται κάποια από τις παραπάνω μεθόδους, πολλώ μάλλον κάποια ανώτερα ή κατώτερα αποδεκτά όρια. Πιθανότατα αυτό να γίνεται αφενός μεν λόγω της ποικιλομορφίας των μικροβιακών πληθυσμών και αφετέρου δε λόγω του συμπληρωματικού χαρακτήρα πολλών από τις μεθόδους. Σε κάθε περίπτωση, συνεπώς, επαφίεται στον εκάστοτε αναλυτή/χειριστή, το ποιά μέθοδο θα επιλέξει για τον προσδιορισμό του μικροβιακού φορτίου.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση της μικροβιακής δραστηριότητας έγινε χρήση των παρακάτω τεχνικών

- Μέθοδος επώασης και καταμέτρησης CFU
- Προσδιορισμός της Τρι-φωσφορικής αδενοσίνης.

Παρακάτω, γίνεται μια σύντομη ανάλυση των δύο τεχνικών.

3.1.6.1 Μέθοδος επώασης και καταμέτρησης CFU

Χρησιμοποιήθηκαν διάφορα εμπορικά κιτ CFU. Σε κάθε περίπτωση, η μέθοδος αυτή αποτελείται από ένα αποστειρωμένο φιαλίδιο το οποίο φέρει κάποιο κατάλληλο θρεπτικό υπόστρωμα (συνήθως TTC ή Potato Dextrose Agar) το οποίο διαβρέχεται ή αναμειγνύεται με το προς εξέταση δείγμα καυσίμου ή νερού. Εν συνεχεία φιαλίδια τοποθετούνται για χρονικό διάστημα από 24h μέχρι 3 ημέρες σε θάλαμο επώασης με θερμοκρασία μεταξύ 28-30°C. Μετά το πέρας της επώασης παρατηρείται η πυκνότητα των μικροοργανισμών που έχουν αναπτυχθεί στο εκάστοτε μέσο και είτε γίνεται καταμέτρηση αυτού είτε αντιπαραβολή με πρότυπα διαγράμματα της πυκνότητας. Τα αποτελέσματα αναφέρονται ως cfu/ml. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατός ο εντοπισμός και διαχωρισμός μεταξύ αερόβιων βακτηρίων (total aerobic bacteria), ζυμομυκήτων (yeast) και μυκήτων νηματοειδούς μορφής. Είναι μια γενικά χαμηλού κόστους τεχνική που μπορεί να δώσει ένα αξιόπιστο ημι-ποσοτικό ή ποσοτικό αποτέλεσμα του περιεχόμενου μικροβιακού φορτίου. Από την άλλη μεριά είναι σχετικά χρονοβόρα μέθοδος και η σύγκριση με τα πρότυπα διαγράμματα ενίοτε δεν είναι αμερόληπτη. Επίσης, το κάθε θρεπτικό μέσο είναι περιοριστικό ως προς κάποιους

μικροοργανισμούς και δεν είναι δυνατή η ανίχνευση των SRB. Τέλος, απαιτείται συγκεκριμένη διαδικασία διάθεσης και απόρριψης των δειγμάτων.

Η έκταση της βακτηριακής μόλυνσης καθορίζεται εμπειρικά ως εξής:

Αριθμός βακτηρίων (cfu/ml)	10^4	Ελαφριά μόλυνση
	10^5 έως 10^6	Μέση μόλυνση
	10^6 ή παραπάνω	Υψηλή μόλυνση

3.1.6.2 Προσδιορισμός της Τρι-φωσφορικής Αδενοσίνης (ATP)

Στις μεθόδους αυτές ακολουθούνται κάποια πρωτόκολλα αναφορικά με την δέσμευση, την εκχύλιση και την ποσοτικοποίηση του περιεχόμενου ATP ώστε να εκτιμηθεί το επίπεδο της μικροβιακής δραστηριότητας. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω στα συστήματα καυσίμων αυτό πραγματοποιείται σύμφωνα με τις μεθόδους ASTM D7463 ή ASTM D7687. Παρά τις όποιες διαφορές στο επιμέρους πρωτόκολλο που ακολουθείται, και οι δύο μέθοδοι το σύστημα λειτουργεί με την ανίχνευση του ATP και βασίζεται στη βιοχημική αντίδραση που καθιστά ικανές τις πυγολαμπίδες να εκπέμπουν φως. Η δοκιμή έχει τη δυνατότητα να ανιχνεύει τη μεταβολική δραστηριότητα βακτηρίων, μυκήτων καθώς και αναερόβιων οργανισμών όπως τα SRB. Γενικά η μέθοδος του ATP δίνει συνήθως υψηλότερα αποτελέσματα σε σχέση με μεμονωμένες δοκιμές CFU λόγω της δυνατότητας προσδιορισμού μεγαλύτερου εύρους μικροοργανισμών. Εν προκειμένω, από το υπό επιμολυσμένο δείγμα καυσίμου εκχυλίζεται με κατάλληλα αντιδραστήρια το ATP και στη συνέχεια αναμειγνύεται με το ένζυμο luciferase το οποίο αντιδρά με το ATP και έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή φωτός. Το ποσό του φωτός που εκπέμπεται μετράται σε ένα φωτόμετρο (luminometer) και τα αποτελέσματα δίνονται σε μονάδες RLU/ml (Relative Light Units/ml). Οι μεγαλύτερες ενδείξεις εκπεμπόμενου φωτός είναι ενδεικτικές του ισχυρότερου μικροβιακού φορτίου. Τα αποτελέσματα RLU μπορούν να μετατραπούν σε g ATP καθώς τα μεγέθη είναι ανάλογα (1 RLU ισούται περίπου με 5×10^{-15} g ATP). Η μέτρηση του ATP θεωρείται πλέον μια πολύ αξιόπιστη μέθοδος της μικροβιακής επιμόλυνσης των καυσίμων ειδικότερα μετά την εμφάνιση της μεθόδου 2ης γενιάς. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι αφενός η ταχύτητα της κάθε μέτρησης (10-15 λεπτά) και το γεγονός ότι δεν απαιτείται ιδιαίτερη μεταχείριση των απορριπτόμενων δοκιμίων. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγεται το υψηλότερο κόστος και η μεγαλύτερη ποσότητα δείγματος καυσίμου που απαιτείται (≥ 500 ml, ισχύει μόνο για την 1ης γενιάς μέθοδο - στη 2ης γενιάς απαιτούνται ≤ 20 ml). Τέλος τα ζητήματα που αφορούν τη μη δυνατότητα εντοπισμού των αδρανών μικροβίων (dormant microbes) και του

μη διαχωρισμού μεταξύ βακτηρίων και μυκήτων σύντομα φαίνεται ότι θα διευθετηθούν [Passman, 2013]. Αναφορικά με τη ερμηνεία των αποτελεσμάτων δίνονται οι παρακάτω γενικές συμβουλευτικές κατευθύνσεις,

Περιεκτικότητα σε ATP (pg ATP/ml)	< 10	Καλός έλεγχος
	10 -100	Προληπτική Δράση
	> 100	Διορθωτική Δράση

3.2 Καταγραφή περιστατικών ανάπτυξης μικροοργανισμών στην ελληνική εφοδιαστική αλυσίδα ντήζελ

Ταυτόχρονα με την εισαγωγή του βιοντήζελ στην εφοδιαστική αλυσίδα του πετρελαίου κίνησης σε ολοένα υψηλότερες συγκεντρώσεις (max 7% FAME) και τη χαμηλότερη περιεκτικότητα περιεχόμενου θείου (max 10ppm) άρχισε να διαφαίνεται μια κατακόρυφη αύξηση στην καταγραφή περιστατικών στα οποία παρατηρήθηκαν συμπτώματα που σχετίζονταν με ανάπτυξη μικροοργανισμών στο καύσιμο. Η ελληνική εφοδιαστική αλυσίδα του ντήζελ ήταν από τις πρώτες σε ευρωπαϊκό επίπεδο στις οποίες εκδηλώθηκαν τέτοιου είδους προβλήματα πιθανότατα και λόγω των κλιματικών συνθηκών της χώρας που προσεγγίζει το βέλτιστο θερμοκρασιακό εύρος ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Τα περιστατικά προέρχονταν είτε από τελικούς καταναλωτές είτε από ενδιάμεσους φορείς (εμπορικούς προμηθευτές - σταθμοί/πρατήρια ανεφοδιασμού - αμαξοστάσια) της εφοδιαστικής αλυσίδας και είχαν να κάνουν κυρίως με εμφράξεις φίλτρων και δημιουργία ασυνήθιστων ιζημάτων και λάσπης στις δεξαμενές αποθήκευσης. Στη συντριπτική πλειοψηφία των περιπτώσεων τα συμπτώματα αυτά ήταν φυσική συνέπεια της έντονης μικροβιακής δραστηριότητας. Την ίδια στιγμή, η απρόσμενη αυτή κλιμάκωση των κρουσμάτων κατέδειξε σε μεγάλο βαθμό την ελλιπή ενημέρωση των εμπλεκόμενων φορέων κυρίως στα τελευταία στάδια της εφοδιαστικής αλυσίδας. Εκτός από την παρουσία του βιοντήζελ στην εφοδιαστική αλυσίδα, σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η εφαρμογή (ή μη) διαδικασιών προληπτικής συντήρησης που δεν λαμβάνουν υπ' όψιν τις προκλήσεις και απαιτήσεις που θέτει ο νέος αυτός τύπος καυσίμου. Ελλείψει έγκαιρης αντιμετώπισης η μικροβιακή δραστηριότητα προχωράει ανεξέλεγκτη με αποτέλεσμα αφενός μεν το κόστος συντήρησης ή/και επανόρθωσης να αυξάνεται κατακόρυφα, και αφετέρου δε η εμπιστοσύνη του τελικού καταναλωτή να κλονίζεται.

Στην ενότητα αυτή, συνεπώς, επιχειρείται μια μικρή ανασκόπηση των συμβάντων ώστε να αναδειχθεί το ζήτημα και να γίνει αντιληπτή η ύπαρξη και το μέγεθος του προβλήματος που δικαιολογεί την ενδελεχή εξέταση του αντικειμένου σε ερευνητικό επίπεδο. Παρατίθεται αρχικά μία επιλογή αντιπροσωπευτικών περιστατικών έντονης ανάπτυξης μικροβιακής δραστηριότητας σε διάφορα σημεία/στάδια της ελληνική εφοδιαστική αλυσίδα ντήζελ, ώστε να καταδειχθεί η πολυσυλλεκτικότητα του ζητήματος και η δυνατότητα διάδοσής του κατά μήκος της αλυσίδας. Περαιτέρω, παρουσιάζεται μια από τις πιο χαρακτηριστικές περιπτώσεις ανεξέλεγκτης και διάχυτης μικροβιακής ανάπτυξης σε μία "κλειστή" εφοδιαστική αλυσίδα όπως αυτής που συνέβη στο αμαξοστάσιο των αστικών λεωφορείων (Ε.Θ.Ε.Λ.). Τα περιστατικά - που στο σύνολό τους εκτείνονται σε ένα χρονικό εύρος 4-5 χρόνων, όσο δηλαδή και το διάστημα που ισχύει η αυξημένη περιεκτικότητα σε βιοντήζελ - επιλήφθηκε το

Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Ε.Μ.Π. και εξετάστηκαν στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής.

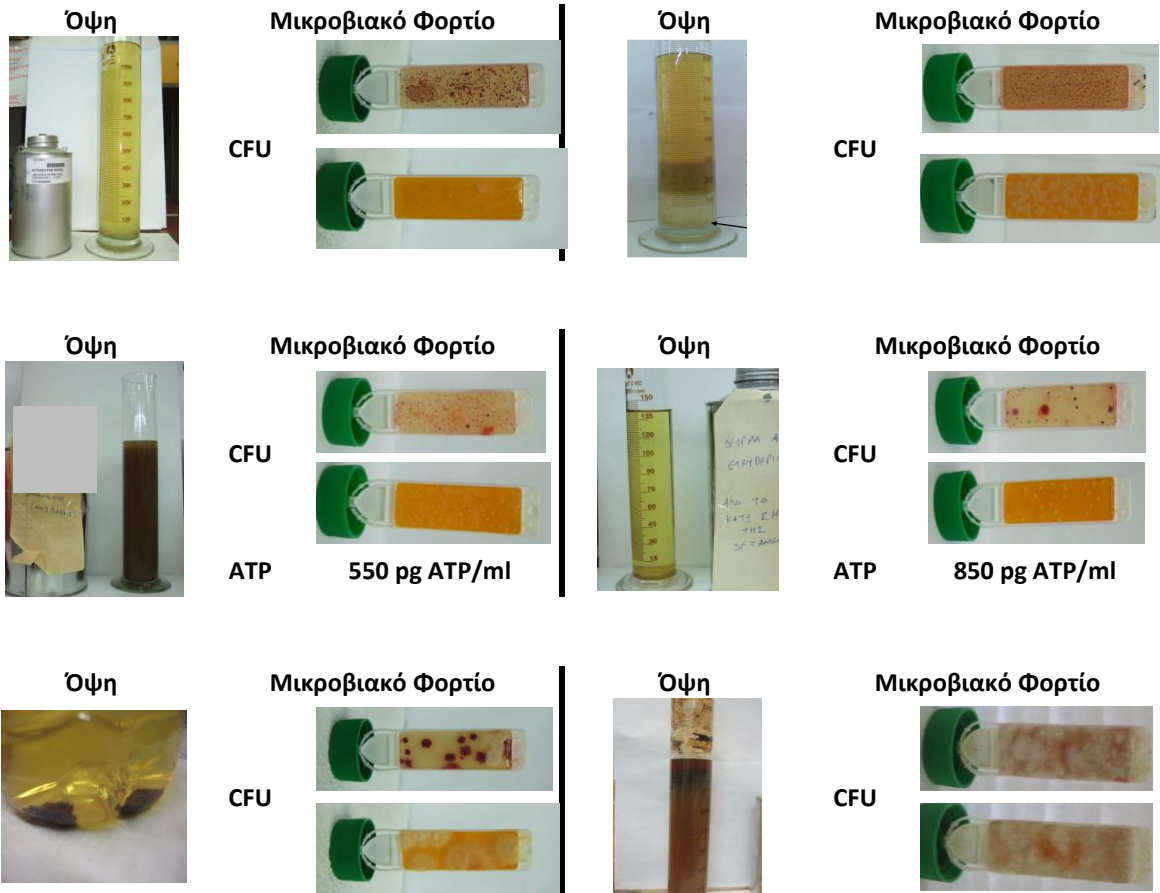
3.2.1 Εντοπισμός του προβλήματος στην εφοδιαστική αλυσίδα

Τα προβλήματα που σχετίζονται με την ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου στο ντήζελ έχουν γίνει περισσότερο εμφανή κυρίως σε πρατήρια υγρών καυσίμων και γενικά σε εγκαταστάσεις ανεφοδιασμού. Απαρτίζουν τα τελευταία στάδια της εφοδιαστικής αλυσίδας και συνήθως συνιστούν πρόσφορο έδαφος συσσωρευμένης διάδοσης όποιας επιμόλυνσης από προηγούμενα στάδια. Περαιτέρω το πρόβλημα διογκώνεται διότι, ακριβώς επειδή οι εγκαταστάσεις αυτές είναι από τους τελευταίους κρίκους της αλυσίδας, οι εκάστοτε χειριστές ενίοτε είναι ελάχιστα ενημερωμένοι για ζητήματα μικροβιακού φορτίου και επομένως δεν έχουν τη δυνατότητα είτε να αποτρέψουν, είτε να αναγνωρίσουν και να αντιμετωπίσουν αποτελεσματικά την εμφάνιση μικροβιολογικής δραστηριότητας. Μεγάλο ποσοστό, λοιπόν, των επιμολυσμένων δειγμάτων που καταφθάνουν στο εργαστήριο προέρχονται από πρατήρια ανεφοδιασμού υγρών καυσίμων. Τα παράπονα περιλαμβάνουν το σχηματισμό λασπώδους υφής ιζημάτων με ταχύτερο ρυθμό καθώς και δυσλειτουργία των αντλιών του καυσίμου. Αναπόφευκτα, το μικροβιακό φορτίο μεταφέρεται στους τελικούς χρήστες - κυρίως σε επαγγελματικά οχήματα - και είναι αναρίθμητα τα περιστατικά φραγής του φίλτρου καυσίμου ή διάβρωσης του συστήματος διανομής λόγω της επιμόλυνσης του καυσίμου. Πάντως δεν απουσιάζουν και προβληματικά δείγματα από βυτιοφόρα ή ενδιάμεσες εγκαταστάσεις, γεγονός που καταδεικνύει τη διασπορά του προβλήματος. Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται εμπορικά καύσιμα ντήζελ-βιοντήζελ καθώς και δείγματα από λασπώδους φύσης υλικά που έχουν συλλεχθεί από πρατήρια υγρών καυσίμων, βυτιοφόρα, δεξαμενές καυσίμου οχημάτων (ρεζερβουάρ), φίλτρα καυσίμων κ.α. Για κάθε ένα δείγμα επισυνάπτεται το αποτέλεσμα που προέκυψε από τον εργαστηριακό έλεγχο. Είναι φανερό από τα αντίστοιχα αποτελέσματα ότι τα δείγματα αυτά εμφανίζουν ισχυρή μικροβιακή επιμόλυνση, ακόμα και στις περιπτώσεις εκείνες όπου αρχικά η οπτική αξιολόγηση δεν υποδήλωνε δραστηριότητα μικροοργανισμών.

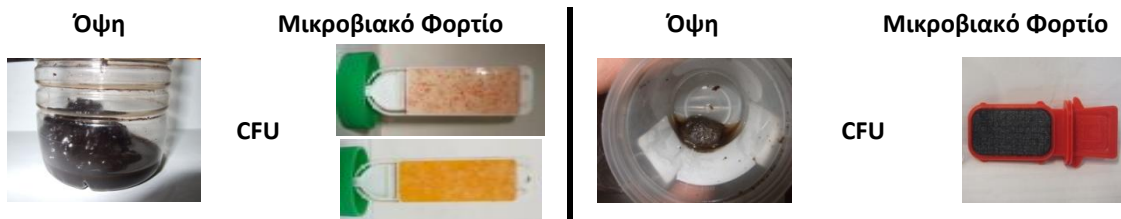
3.2.2 Η περίπτωση του επιμολυσμένου καυσίμου στα αστικά λεωφορεία

Πρόσφατα ο τομέας των μέσων μαζικής μεταφοράς και συγκεκριμένα τα αστικά λεωφορεία (Ε.Θ.Ε.Λ.) αντιμετώπισαν σοβαρότατα προβλήματα στην εύρυθμη λειτουργία των οχημάτων και την απρόσκοπτη εξυπηρέτηση του επιβατικού κοινού, καθώς μεγάλος αριθμός λεωφορείων άρχισε ταυτόχρονα να εμφανίζει πρόωρη βλάβη στα φίλτρα καυσίμου και δυσλειτουργία των αντλιών καυσίμου.

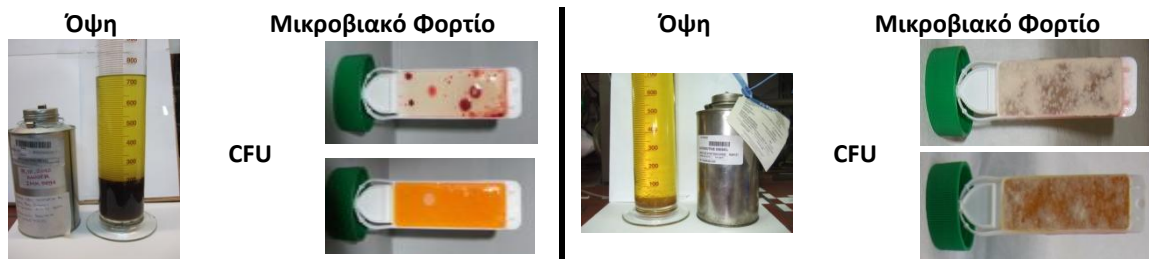
Προβληματικά δείγματα από δεξαμενές εγκαταστάσεων ανεφοδιασμού



Προβληματικά δείγματα από φίλτρα αντλιών εγκαταστάσεων ανεφοδιασμού



Προβληματικά δείγματα από ρεζερβουάρ οχημάτων



Στην κορύφωση του προβλήματος κάθε 5-10 μέρες λειτουργίας έφραζαν τα φίλτρα, ενώ χαρακτηριστική ήταν η περίπτωση λεωφορείου που ακινητοποιήθηκε εν ώρα τακτικού δρομολογίου, επέστρεψε (με O.B.B.O.) στο αμαξοστάσιο όπου πραγματοποιήθηκε αλλαγή φίλτρου καυσίμου και την επόμενη μέρα ακινητοποιήθηκε εκ νέου κατά την υπηρεσία. Γενικά η δυσλειτουργία εστιαζόταν σε όλα τα μέρη του συστήματος καυσίμου. Από τις αντλίες (άξονες και βαλβίδες τους), στα προ-φίλτρα που βρίσκονται πριν την αντλία και στα φίλτρα του καυσίμου. Μάλιστα στα τελευταίας τεχνολογίας οχήματα τύπου SOLARIS που διαθέτουν ηλεκτρονικό σύστημα έγχυσης και αντλία σε κάθε εγχυτήρα εκτός από τη κύρια αντλία καυσίμου, εμφάνιζαν προβλήματα και στις επιμέρους αντλίες. Πραγματοποιήθηκε αυτοψία στο χώρο του αμαξοστασίου και διενεργήθηκαν δειγματοληψίες από διάφορα σημεία. Αρχικά έγινε δειγματοληψία από λεωφορείο από τη κύρια δεξαμενή καυσίμου (Δείγμα D8). Παρατηρήθηκε ότι σε όλο το ρεζερβουάρ του οχήματος υπήρχε συσσωρευμένο υλικό κολλώδους υφής το οποία παρέπεμπε σαφώς (τόσο οπτικά όσο και λόγω οσμής) σε δημιουργία βιοφίλμ και συνεπώς έντονης μικροβιακής δραστηριότητας. Στο Σχήμα 3.5 παρατίθενται οι σχετικές φωτογραφίες. Επίσης δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε και από το δείγμα καυσίμου που περιεχόταν σε φίλτρο καυσίμου ενός οχήματος (Σχήμα 3.6 - Δείγμα D5) στο οποίο παρομοίως ήταν εμφανή τα σημάδια της συσσώρευσης των προϊόντων του μεταβολισμού των μικροοργανισμών, και πουν τελικά ευθύνονταν για την επανειλημμένη απόφραξη τους. Στο Σχήμα. 3.6 επισυνάπτεται φωτογραφία του φίλτρου καυσίμου.



Σχήμα 3.5. Δείγματα του βιολογικού υλικού που είχε δημιουργηθεί στα ρεζερβουάρ των λεωφορείων

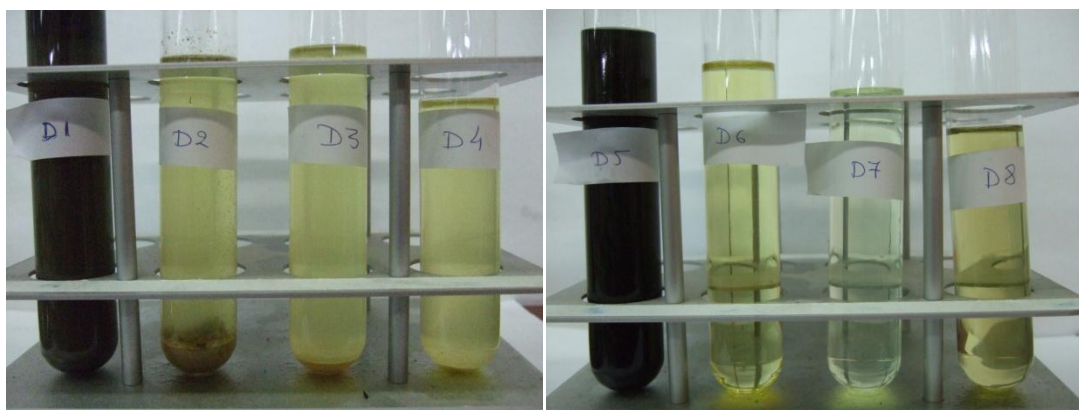
Στο αμαξοστάσιο υπάρχουν 4 μεγάλες υπόγειες δεξαμενές (>7000 λίτρων έκαστη) από τις οποίες πραγματοποιείται μέσω του συστήματος τροφοδοσίας ο ανεφοδιασμός των λεωφορείων. Αναφέρθηκε ότι τα χρονοδιαγράμματα των εξυδατώσεων και γενικά της προληπτικής συντήρησης δεν τηρούνταν με ιδιαίτερη συνέπεια γεγονός που σίγουρα επιδείνωσε το πρόβλημα. Από τις δεξαμενές αυτές συλλέχθηκαν 4 διαφορετικά δείγματα καυσίμων από διαδοχικά επίπεδα. Τα δείγματα αυτά αντιστοιχούν στα D1-D4 του Σχήματος

3.7 Τέλος παρελήφθησαν για εξέταση δύο σφραγισμένα αντιδείγματα καυσίμου που δίδει ο προμηθευτής κατά την παράδοση του καυσίμου (D6 και D7).



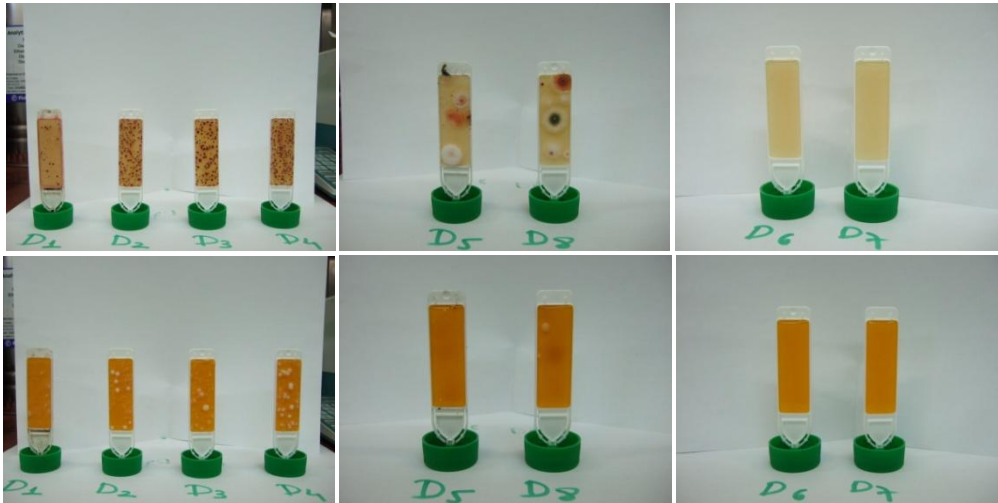
Σχήμα 3.6. Φραγμένο φίλτρο καυσίμου λεωφορείου λόγω μικροβιακής δραστηριότητας

Συνολικά λοιπόν εξετάστηκαν 8 διαφορετικά δείγματα από διάφορα σημεία του αμαξοστασίου. Αρχικά έγινε οπτική αξιολόγηση των δειγμάτων και είναι ενδεικτικό ότι όλα τα δείγματα από τις δεξαμενές ανεφοδιασμού δεν ήταν στο ελάχιστο διαυγή ενδεικτικό της πολύ μεγάλης περιεκτικότητας σε νερό. Επίσης παρατηρήθηκαν αιωρούμενα στερεά και σχηματισμός ιζήματος. Ειδικότερα το δείγμα D1 το οποίο αποτελείτο σχεδόν αποκλειστικά από νερό ήταν σκούρο και ανέδνε μια χαρακτηριστική δυσσομία. Από τα υπόλοιπα δείγματα το D5 επίσης αποτύγχανε στην οπτική εξέταση ενώ τα υπόλοιπα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως λαμπερά και διαυγή.



Σχήμα 3.7. Δείγματα καυσίμου που παρελήφθησαν κατά την αυτοψία στο αμαξοστάσιο της Ε.Θ.Ε.Λ. (D1-D4: Δεξαμενές αποθήκευσης, D5: Φίλτρο καυσίμου, D8: Ρεζερβουάρ, D6-D7: Αντιδείγματα προμηθευτή)

Πραγματοποιήθηκε έλεγχος του μικροβιακού φορτίου με τις μεθόδους καταμέτρησης CFU καθώς και με τη μέθοδο προσδιορισμού του ATP σε κάποια δείγματα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.8 και στον Πίνακα 3.3 Επίσης διενεργήθηκαν μετρήσεις της περιεκτικότητας σε θείο και άζωτο.



Σχήμα 3.8. Μικροβιακή δραστηριότητα στα διάφορα δείγματα που ελήφθησαν από το αμαξοστάσιο των λεωφορείων.

Από τις φωτογραφίες του Σχήματος 3.8 είναι εμφανές ότι η μικροβιακή δραστηριότητα στις δεξαμενές του καυσίμου είναι ανεξέλεγκτη. Το μικροβιακό φορτίο τόσο όσον αφορά στα βακτήρια όσο και αναφορικά με τους μύκητες είναι αρκετά ισχυρό ιδιαίτερα στα δείγματα D2-D3. Αυτό επαληθεύεται επίσης από τις πολύ υψηλές τιμές που μετρήθηκαν στα δείγματα D2 και D4 με τη μέθοδο του ATP. Το δείγμα D1 μπορεί να μην επιδεικνύει τόσο αυξημένη πυκνότητα αποικιών με τη μέθοδο CFU, εντούτοις, οι τιμές του θείου και του άζωτο είναι τέτοιες που μαρτυρούν την ύπαρξη βακτηρίων αναγωγής θείου (SRB) και αζωτοβακτηρίων, τα οποία δεν είναι καλλιεργήσιμα στο υπόστρωμα της μεθόδου.

Πίνακας 3.3. Μετρήσεις μικροβιακού φορτίου (ATP), θείου και αζώτου

Δείγμα	Μικροβιακό Φορτίο pg ATP/ ml	Θείο (s) (mg/kg)	Άζωτο (N) (mg/kg)
D1	-	29.5	133
D2	1700	7.42	4.23
D3	-	5.19	3.98
D4	850	5.14	5.92
D5	155	3.74	2.53
D6	-	6.15	3.87
D7	-	4.79	9.52
D8	90	6.91	4.01

Αναφορικά με τα υπόλοιπα, στα δείγματα καυσίμου που λήφθηκαν από το φίλτρο καυσίμου και από το ρεζερβουάρ αντίστοιχα ανιχνεύεται μεν μικρότερης τάξης μεγέθους μικροβιακό φορτίο, όχι ευκαταφρόνητο δε. Τέλος τα δείγματα καυσίμου από τον προμηθευτή δεν κατέδειξαν κάποιο ίχνος μικροβιακής δραστηριότητας.

Από τα παραπάνω γίνεται κατανοητό ότι το πρόβλημα που εμφανίστηκε στο αμαξοστάσιο και στα λεωφορεία της ΕΘΕΛ προέκυψε εξαρχής λόγω της πλημμελούς φροντίδας και της μη καλής πρακτικής αναφορικά με τη συντήρηση/εξυδάτωσης των δεξαμενών και γενικά του συστήματος τροφοδοσίας. Η αυξημένη, πλέον, περιεκτικότητα σε βιοντήζελ στο ντήζελ κίνησης πιθανότητα ευνόησε περαιτέρω τη μικροβιακή ανάπτυξη και ενίσχυσε την παρουσία του μικροβιακού φορτίου. Καθώς λοιπόν η δράση των μικροοργανισμών δεν παραμένει επικεντρωμένη σε ένα σημείο ουσιαστικά διαδόθηκε μέσω των συστημάτων τροφοδοσίας από τις δεξαμενές ανεφοδιασμού στα ρεζερβουάρ των οχημάτων με επίλογο τη συστηματική απόφραξη των φίλτρων που τελικά αποτέλεσε και το έναυσμα για τη διερεύνηση του προβλήματος. Αποδεικνύεται επίσης, κάτι το οποίο έχει αναφερθεί και στη σχετική βιβλιογραφία [Passman, 2011] ότι δηλαδή το σύμπτωμα της απόφραξη των φίλτρων δεν θεωρείται πρόωμη ένδειξη ανάπτυξης μικροοργανισμών, αλλά είναι δείγμα εκτεταμένης, μη ελεγχόμενης επιμόλυνσης.

3.3 Εξέταση της επίδρασης του βιοντήζελ στο μικροβιακό φορτίο

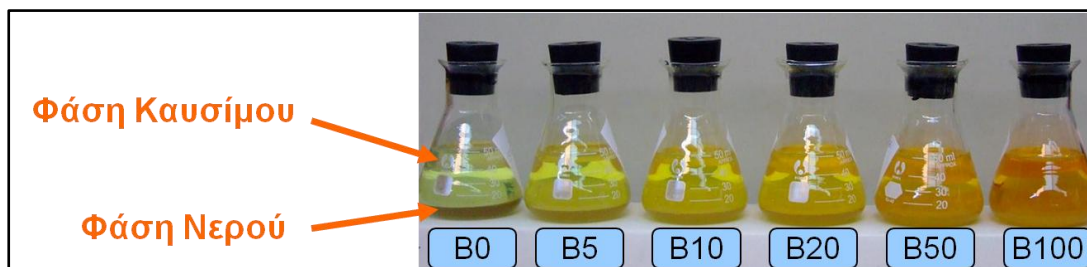
Λαμβάνοντας υπ' όψιν το πλήθος των καταγεγραμμένων περιστατικών στην εφοδιαστική του πετρελαίου ντήζελ επιχειρήθηκε σε πρωταρχικό στάδιο η διενέργεια μιας σειράς εργαστηριακών πειραματικών μετρήσεων με σκοπό την κατανόηση των διαφορών πτυχών του προβλήματος που φαίνεται να υφίσταται καθώς και τη μελέτη της επίδρασης του βιοντήζελ στη δυνατότητα ανάπτυξης μικροβιακού φορτίου.

Δείγματα

Προκειμένου να διερευνηθεί η ενδεχόμενη επίδραση της συγκέντρωσης βιοντήζελ (FAME) στο μικροβιακό φορτίο διεξήχθησαν πειράματα σε δείγμα πετρελαϊκού ντήζελ, το οποία αναμείχθηκε με FAME και εν συνεχεία επιμολύνθηκε με ποσότητα μικροοργανισμών γνωστού αριθμού αποικιών. Ως καύσιμα βάσης χρησιμοποιήθηκαν αφενός μεν διυλιστηριακό δείγμα ντήζελ κίνησης πολύ χαμηλού θείου (ULSD) - το οποίο δεν περιείχε βιοντήζελ - και αφετέρου εμπορικά διαθέσιμο FAME με αναλογία πρώτων υλών: 65% Κραμβέλαιο (Rapeseed Oil) και 35% Χρησιμοποιημένα Τηγανέλαια (Used Frying Oil - UFO). Προηγήθηκε έλεγχος αναφορικά με το μικροβιακό φορτίο των καυσίμων βάσης κατά τον οποίο δεν ανιχνεύθηκε επιμόλυνση. Παρασκευάστηκαν έξι δείγματα με περιεκτικότητα σε

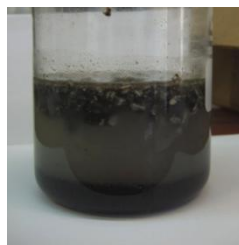
FAME από 0%-100% v/v. Συγκεκριμένα προετοιμάστηκαν τα εξής δείγματα σε ποσότητα των 50ml έκαστο:

- B0 (100% ULSD)
- B5 (5% v/v FAME - 95% ULSD)
- B10 (10% v/v FAME - 90% ULSD)
- B20 (20% v/v FAME - 80% ULSD)
- B50 (50% v/v FAME - 50% ULSD)
- B100 (100% FAME).



Σχήμα 3.9. Επιμολυσμένα μείγματα B0-B100 FAME/Ντήζελ

Για την επιμόλυνση των προς εξέταση δειγμάτων ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Από μολυσμένο δείγμα πετρελαίου κίνησης του εμπορίου, διαχωρίστηκε η φάση του νερού (βλ. Σχήμα 3.10), η οποία εν συνεχεία διηθήθηκε ώστε να απομακρυνθούν τυχόν στερεά ιζήματα. Το διήθημα εξετάστηκε αναφορικά με την μικροβιακή του δραστηριότητα η οποία βρέθηκε να είναι της τάξης των 10^6 cfu/ml. Σε καθένα από τα προς εξέταση δείγματα προστέθηκαν 10ml του άνωθεν διηθήματος. Στο Σχήμα 3.9 παρατίθεται φωτογραφία από τα υπό εξέταση δείγματα.



Σχήμα 3.10. Η φάση του νερού επιμόλυνσης (πριν τη διήθηση) και η ένδειξη του μικροβιακού του φορτίου.

3.3.1 Έλεγχος μικροβιακής δραστηριότητας

Τα δείγματα αφήθηκαν σε ηρεμία και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για διάστημα 4 εβδομάδων τουλάχιστον. Ο αερισμός των δειγμάτων πραγματοποιούνταν με φυσικό τρόπο μέσω μιας μικρής οπής στο άνω μέρος. Ο προσδιορισμός της διάδοσης της μικροβιακής δραστηριότητας πραγματοποιήθηκε μετά από δειγματοληψία κατά τη 2η και 4η εβδομάδα αποθήκευσης/"επώασης" στην κατώτατη φάση του καυσίμου, κοντά στη διεπιφάνεια καυσίμου-νερού. (βιοφίλμ).

Για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν δύο εμπορικές παραλλαγές της μεθόδου καταμέτρησης του αριθμού των αποικιών CFU (colony forming units)/ml δείγματος, της επώασης δηλαδή μικροοργανισμών με εναπόθεση ή ανάμειξη σε υπόστρωμα θρεπτικών συστατικών. Παράλληλα διενεργήθηκε οπτικός έλεγχος των δειγμάτων ώστε να αξιολογηθούν τυχών μεταβολές στην εμφάνιση των υπό εξέταση καυσίμων. Για τις ανάγκες της οπτικής αξιολόγησης το χρονικό διάστημα αποθήκευσης επεκτάθηκε και πέραν των 4 εβδομάδων.

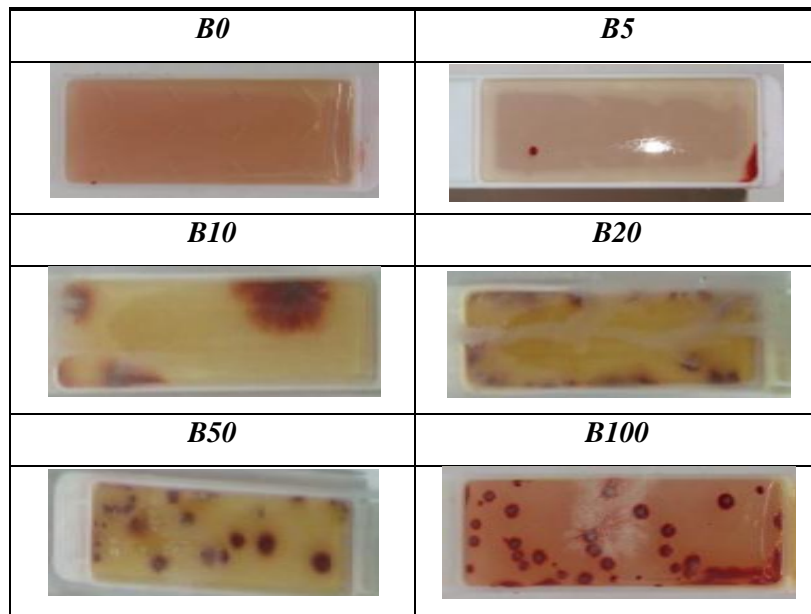
Πίνακας 3.4. Μικροβιακό φορτίο (βακτήρια) δειγμάτων B0-B100 μετά από 2 και 4 εβδομάδες αντίστοιχα.

Δείγμα	Αρ. Αποικιών (cfu/ml)	
	Μετά από 2 εβδομάδες	Μετά από 4 εβδομάδες
B0	0	Αμελητέες
B5	0	$\ll 10^3$
B10	$\ll 10^3$	$< 10^3$
B20	$\ll 10^3$	10^3
B50	10^3	10^3 - 10^4 (+fungi)
B100	10^3 - 10^4	10^4 (+ fungi)

3.3.1.1 Αποτελέσματα ανάπτυξης μικροβιακού φορτίου

Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που παρελήφθησαν μετά από χρονικό διάστημα 2 και 4 εβδομάδων, ενώ στο Σχήμα 3.11 απεικονίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων στα δείγματα μετά από 4 εβδομάδες τα οποία αφορούν στην πρώτη μέθοδο. Ήδη μετά τις δύο πρώτες εβδομάδες τα δείγματα B50 και B100 έχουν παρουσιάσει κάποια αξιολογη μικροβιακή δραστηριότητα, ενώ μετά τις τέσσερις εβδομάδες στα δείγματα B10 και B20 η ανάπτυξη μικροοργανισμών είναι επίσης εμφανής. Υπό την επίδραση, επομένως, των μικροοργανισμών παρατηρείται αυξημένη επιδεκτικότητα των δειγμάτων που περιέχουν FAME σε μικροβιακή επιμόλυνση. Η αύξηση, επίσης, της

συγκέντρωσης του FAME σε ένα μείγμα φαίνεται να ελαττώνει περαιτέρω τη σταθερότητα του μείγματος έναντι της ανάπτυξης μικροοργανισμών (βακτήρια). Μέχρι και συγκεντρώσεις 20% v/v FAME η μικροβιακή δραστηριότητα φαίνεται να είναι σε χαμηλό επίπεδο μεν, ανιχνεύσιμη δε. Από την άλλη μεριά οι τιμές του αριθμού αποικιών που προέκυψαν αναφορικά κυρίως με τα δείγματα B50 και B100 είναι αξιοσημείωτες λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι τα αποτελέσματα αφορούν σε μετρήσεις που έγιναν στην κατώτατη φάση του καυσίμου. Πάντως συγκριτικά με τις αποικίες βακτηρίων που αναπτύσσονται μέχρι και το μείγμα B50, θα ανέμενε κανείς η δραστηριότητα στο δείγμα B100 να ήταν άλλης τάξης μεγέθους από αυτή που ανιχνεύθηκε. Εντούτοις στα δύο αυτά τελευταία δείγματα παρατηρήθηκε και ανάπτυξη μυκήτων (fungi) με πιο εμφανή παρουσία στο δείγμα B100. Ίσως σε αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις βιοντήζελ να ευνοείται περισσότερο ο σχηματισμός μικροοργανισμών που ανήκουν στη κατηγορία των μυκήτων.



Σχήμα 3.11. Προσδιορισμοί του μικροβιακού φορτίου των δειγμάτων, μετά την πάροδο 4 εβδομάδων.

Με τη δεύτερη επίσης εμπορική παραλλαγή της μεθόδου CFU πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του μικροβιακού φορτίου μετά από 4 εβδομάδες αποθήκευσης και τα αποτελέσματα συμβαδίζουν με αυτά της πρώτης μεθόδου. Δηλαδή και σε αυτή την περίπτωση φαίνεται να ισχύει ότι η προσθήκη βιοντήζελ ευνοεί τη μικροβιακή ανάπτυξη με τη συγκέντρωση να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον πληθυσμό των μικροοργανισμών. Στο Σχήμα 3.12 παρουσιάζονται οι προσδιορισμοί του μικροβιακού φορτίου στα δείγματα

B20 και B100 και είναι σαφές ότι στο αμιγές βιοντήζελ η δραστηριότητα είναι αισθητά εντονότερη.



(α)

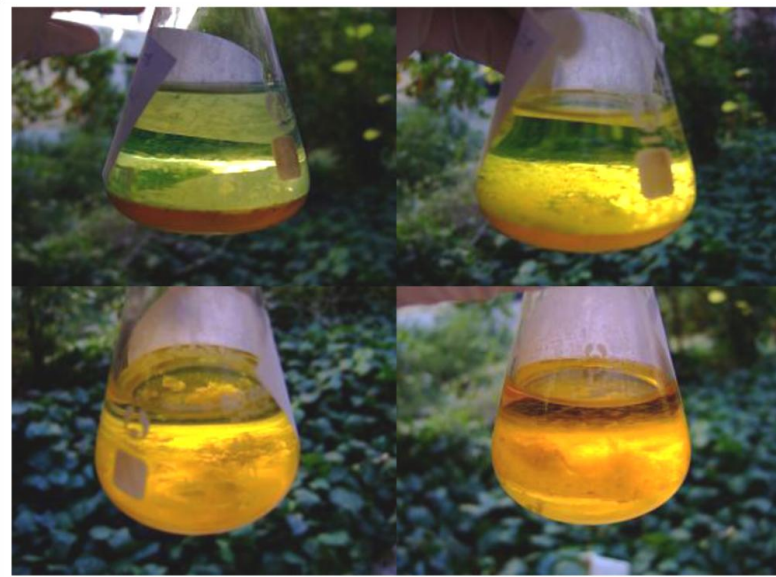


(β)

Σχήμα 3.12. Προσδιορισμοί του μικροβιακού φορτίου στα μείγματα (α) B20 και (β) B100, μετά την πάροδο 4 εβδομάδων

3.3.1.2 Οπτική Αξιολόγηση

Παράλληλα με τις μετρήσεις του μικροβιακού φορτίου πραγματοποιήθηκε και οπτική αξιολόγηση των εξεταζόμενων δειγμάτων. Αρχικά όλα τα δείγματα χαρακτηρίζονταν ως διαυγή και λαμπερά (bright and clear). Ένα μήνα μετά την έναρξη των πειραμάτων, η διεπιφάνεια νερού - καυσίμου των δειγμάτων B20 - B100 παρουσιάζει αξιοσημείωτη θόλωση και εριώδη εμφάνιση με τα οπτικά αυτά χαρακτηριστικά να εμφανίζονται εντονότερα αυξανόμενης της συγκέντρωσης των μεθυλεστέρων. Ειδικότερα στο δείγμα B100 η μείωση της διαύγειας της κατώτερης φάσης του καυσίμου ήταν τέτοια που καθιστούσε δύσκολο τον οπτικό διαχωρισμό του καυσίμου από τη φάση νερού όπως φαίνεται παραστατικά και στις φωτογραφίες του Σχήματος 3.13. Στα μείγματα B5 και B10 παρατηρήθηκε μείωση της διαύγειας, εντούτοις σε πολύ μικρότερο βαθμό. Αναφορικά με το δείγμα B0 δεν παρατηρήθηκε θόλωση του κατώτερου στρώματος του καυσίμου. Μετά το πέρας των 8 εβδομάδων (Σχήμα 3.14) παρατηρήθηκε ότι στα δείγματα με συγκέντρωση FAME άνω του 5% η φάση του νερού καθώς και το στρώμα καυσίμου κοντά στη διεπιφάνεια παρουσίαζε κομμωδή υφή σε αντίθεση με τη φάση νερού στα δείγματα B0 και B5. Η κομμωδής αυτή υφή αποδίδεται πιθανότητα σε διεργασίες οξείδωσης του καυσίμου οφειλόμενες στη μικροβιακή δραστηριότητα. Σημειώνεται ότι το βιοντήζελ που χρησιμοποιήθηκε δεν περιείχε αντιοξειδωτικό πρόσθετο.



Σχήμα 3.13. Διαφοροποιήσεις στην όψη των δειγμάτων (α) B0, (β) B5, (γ) B20 και (δ) B100 μετά από 1 μήνα. Η μικροβιακή δραστηριότητα στη διεπιφάνεια νερού-καυσίμου είναι εμφανέστερη όσο η συγκέντρωση βιοντήζελ αυξάνει.



Σχήμα 3.14. Επιμολυσμένα μείγματα B0-B100 FAME/Ντήζελ μετά από τουλάχιστον 8 εβδομάδες.

Από την προκαταρκτική μελέτη φανερώνεται εξαρχής ότι η παρουσία των μεθυλεστέρων καθιστά το τελικό μείγμα πιο ευάλωτο στην ανάπτυξη μικροοργανισμών. Η επιδεικτικότητα αυτή των μεθυλεστέρων στη μικροβιακή επιμόλυνση, όπως αναφέρεται και στην εισαγωγή του κεφαλαίου, δύναται να αποδοθεί στον ανανεώσιμο χαρακτήρα τους στην αυξημένη ικανότητα βιοαποικοδόμησης που παρουσιάζουν σε σχέση με τα συμβατικά πετρελαιοειδή. Επίσης δίνονται αρχικά σημάδια ότι η συγκέντρωση του FAME είναι ανάλογη του επίπεδου της μικροβιακής δραστηριότητας με την παρατήρηση ότι σε μεγάλες συγκεντρώσεις πιθανότατα να ευνοείται η ανάπτυξη μυκήτων σε αντίθεση με πιο χαμηλές συγκεντρώσεις, όπου παρατηρείται μόνο βακτηριακό φορτίο. Τέλος η συγκριτική οπτική αξιολόγηση και οι εμφανείς μεταβολές στην όψη των αποθηκευμένων μειγμάτων φαίνεται επί του πρακτέου να επαληθεύουν τις πειραματικές μετρήσεις.

3.4 Μελέτη μικροβιακής δραστηριότητας σε μείγματα ντήζελ-βιοντήζελ

Σκοπός της παρούσας σειράς πειραμάτων είναι η μελέτη της ανάπτυξης μικροβιακού φορτίου σε μείγματα πετρελαϊκού ντήζελ με βιοντήζελ (FAME) υπό την επίδραση των εξής μεταβλητών:

- Συγκέντρωση του τελικού μείγματος σε βιοντήζελ
- Περιεκτικότητα του πετρελαϊκού ντήζελ σε θείο.

Ταυτόχρονα διερευνάται η επίπτωση της μικροβιακής δραστηριότητας στην οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων. Ένα εμπορικά διαθέσιμο βιοντήζελ (FAME) αναμείχθηκε με δυο δείγματα συμβατικού ντήζελ κίνησης διαφορετικής περιεκτικότητας σε θείο σε συγκεντρώσεις 5% v/v, 10% v/v, 20% v/v και 50% v/v. Τα μείγματα επιμολύνθηκαν με ποσότητα νερού γνωστού αριθμού αποικιών μικροοργανισμών και αποθηκεύτηκαν για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα 16 εβδομάδων κατά το οποίο παρακολουθούνταν η εξέλιξη του μικροβιακού φορτίου καθώς και η μεταβολή της οξειδωτικής σταθερότητας. Παράλληλα με τα επιμολυσμένα δημιουργήθηκε και μια ισοδύναμη σειρά δειγμάτων με προσθήκη νερού απουσία μικροοργανισμών. Παρακάτω αναλύονται: τα χαρακτηριστικά του βιοντήζελ και των καύσιμων βάσης που χρησιμοποιήθηκαν, η προετοιμασία των δειγμάτων καθώς και η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε.

Βιοντήζελ

Χρησιμοποιήθηκε ένα εμπορικά διαθέσιμο FAME (FAME-5) προερχόμενο από ελληνική μονάδα παραγωγής βιοντήζελ. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και το προφίλ των λιπαρών οξέων του FAME-5 αναγράφονται στους Πίνακες III.3 και III.4 του Παραρτήματος III αντίστοιχα. Το συγκεκριμένο βιοντήζελ αποτελείται κυρίως από μεθυλεστέρες λινελαϊκού (53.7% κ.β.) και ελαϊκού (28.3% κ.β.) οξέος. Τα υπόλοιπα κύρια λιπαρά οξέα είναι το παλμιτικό (8.9% κ.β.) και το στεατικό (3.8% κ.β.), ενώ ανιχνεύθηκαν μόνο ίχνη λινολενικού οξέος (0.1%). Όσον αφορά στις ποιοτικές παραμέτρους, το FAME ικανοποιεί τις συγκεκριμένες παραμέτρους του ευρωπαϊκού προτύπου EN14214, με εξαίρεση την οξειδωτική σταθερότητα η οποία ανέρχεται σε 3.7h. Η μειωμένη οξειδωτική σταθερότητα οφείλεται αφενός μεν στην υψηλή περιεκτικότητα σε λινελαϊκό οξύ όσο και στο γεγονός ότι δεν περιέχεται αντιοξειδωτικό πρόσθετο.

Συμβατικά Ντήζελ

Όπως αναφέρθηκε, δύο διαφορετικοί τύποι διυλιστηριακού καυσίμου ντήζελ κίνησης χρησιμοποιήθηκαν ως καύσιμα βάσης, ένα ντήζελ πολύ χαμηλού θείου (ULSD-3) και ένα ντήζελ χαμηλού θείου (LSD). Και τα δυο είδη προέρχονταν από τη μονάδα υδρογοναποθείωσης και δεν περιείχαν πρόσθετα. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες παρατίθενται

στον Πίνακα III.5 του Παραρτήματος III από τον οποίο γίνεται αντιληπτό ότι η κύρια διαφοροποίηση μεταξύ των δύο καυσίμων συνίσταται στην περιεκτικότητα σε θείο. Το LSD είναι ένα καύσιμο το οποίο πλέον είναι εκτός προδιαγραφών καθώς η μέγιστη περιεκτικότητα σε θείο 50ppm έπαυσε να έχει ισχύ από 1-1-2009. Παρόλα αυτά χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων με σκοπό να διερευνηθεί κατά πόσο η ελαχιστοποίηση του θείου έχει επίπτωση στη μικροβιακή σταθερότητα του καυσίμου.

Μείγματα FAME/ULSD και FAME/LSD

Το δείγμα FAME-5 αναμείχθηκε τόσο με το καύσιμο βάσης ULSD-3 όσο και με το LSD σε συγκεντρώσεις 5% v/v (B5), 10% v/v (B10), 20% v/v (B20) και 50% v/v (B50). Όλα τα ανωτέρω δείγματα αναλύθηκαν ως προς τις αρχικές ποιοτικές τους παραμέτρους και συγκεκριμένα το ιξώδες, την πυκνότητα, την περιεκτικότητα σε νερό, και την περιεκτικότητα σε θείο. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στους Πίνακες 3.5 - 3.6 για τα μείγματα FAME/ULSD και FAME/LSD αντίστοιχα.

Πίνακας 3.5. Αρχικές μετρήσεις ιδιοτήτων των μειγμάτων FAMES/ ULSD-3

ULSD	Κινηματικό ιξώδες στους 40°C (mm ² /s)	Πυκνότητα στους 15°C (kg/m ³)	Περιεκτικότητα σε νερό(ppm)	Περιεκτικότητα σε θείο(ppm)
B0	2.80	828.0	24	6
B5	2.99	833.4	33	5.5
B10	3.04	836.4	47	5
B20	3.12	849.8	103	4.5
B50	3.53	858.7	268	4

Πίνακας 3.6. Αρχικές μετρήσεις ιδιοτήτων των μειγμάτων FAMES/ LSD

LSD	Κινηματικό ιξώδες στους 40°C (mm ² /s)	Πυκνότητα στους 15°C (kg/m ³)	Περιεκτικότητα σε νερό(ppm)	Περιεκτικότητα σε θείο (ppm)
B0	2.68	830.1	25	31
B5	2.73	831.5	34	30
B10	2.77	834.4	51	28
B20	2.89	839.3	96	25
B50	3.33	856.2	256	16

3.4.1 Προετοιμασία Δειγμάτων

Αρχικά προηγήθηκε έλεγχος αναφορικά με την ύπαρξη ενδεχόμενου μικροβιακού φορτίου σε κάποιο από τα τρία καύσιμα (FAME και δύο πετρελαϊκά καύσιμα βάσης). Η εξέταση κατέδειξε μηδενικά επίπεδα επιμόλυνσης και τα δείγματα κρίθηκαν κατάλληλα για περαιτέρω χρήση. Ως εκ τούτου καθένα από τα παραπάνω μείγματα B0 - B50 - τόσο με

ULSD όσο και με LSD - τοποθετήθηκε σε αποστειρωμένο διαφανές δοχείο και δημιουργήθηκαν δύο σειρές δειγμάτων

1. Επιμολυσμένα Δείγματα (*Contaminated Samples*)

Όλα τα δείγματα "εμβολιάστηκαν" με κάτω-φάση νερού (bottom water) που είχε απομονωθεί από επιμολυσμένο εμπορικό ντήζελ κίνησης, με αναλογία καυσίμου - νερού 4:1. Η συγκεκριμένη φάση νερού ήταν γνωστής περιεκτικότητας σε μικροοργανισμούς καθώς πριν την προσθήκη στα μείγματα είχε φιλτραριστεί, και το μικροβιακό φορτίο είχε προσδιοριστεί ίσο με 10^6 cfu/ml, με τη μέθοδο των καταμέτρησης του CFU. Το φορτίο αυτό αντιστοιχεί αποκλειστικά σε αποικίες βακτηρίων καθότι δεν ανιχνεύθηκαν κατά την εξέταση ούτε ζυμομύκητες ούτε νηματοειδής μύκητες.

2. Τυφλά Δείγματα (*Blank Samples*)

Σε απόλυτη αντιστοιχία με τα επιμολυσμένα δείγματα, σε όλα τα μείγματα B0-B50 προστέθηκε σε αναλογία 4:1 ποσότητα νερού με μηδενική μικροβιολογική δραστηριότητα - μετά από έλεγχο με τη μέθοδο CFU.

Αποθήκευση / Εξέταση των δειγμάτων

Οι δύο σειρές δειγμάτων πωματίστηκαν και αποθηκεύτηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος για μια περίοδο 16 εβδομάδων. Ο αερισμός των δειγμάτων πραγματοποιούνταν με φυσικό τρόπο μέσω μιας μικρής οπής στο άνω μέρος. Τα δείγματα υφίσταντο ήπια ανατάραξη σε περιοδική βάση, ενώ το υπόλοιπο διάστημα αφήνονταν σε ηρεμία. Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα μικρή ποσότητα δείγματος συλλέγονταν είτε από τη φάση καυσίμου κοντά στην δι-επιφάνεια καυσίμου-νερού (αφορά στα επιμολυσμένα δείγματα), είτε από τη φάση νερού (αφορά στα τυφλά δείγματα) και πραγματοποιούνταν προσδιορισμοί αναφορικά με την ανάπτυξη του μικροβιακού φορτίου καθώς και τη μεταβολή της οξειδωτικής σταθερότητα. Όσον αφορά στην οξειδωτική σταθερότητα εκτός από τις δύο σειρές δειγμάτων (επιμολυσμένα και τυφλά) πραγματοποιούνταν μετρήσεις και σε μια τρίτη σειρά αναφοράς (*reference*) η οποία ήταν αποθηκευμένη για το ίδιο χρονικό διάστημα και υπό τις ίδιες συνθήκες. Η σειρά αυτή εμπεριέχει όλα τα μείγματα Bxx/ULSD-3 και Bxx/LSD χωρίς προσθήκη οποιοσδήποτε ποσότητας νερού.

Για την παρακολούθηση της μικροβιακής δραστηριότητα χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδο:

- Τεχνική CFU
- Μέθοδος ανίχνευσης της Τριφωσφορικής Αδενοσίνης (ATP bioluminescence)

Οι προσδιορισμοί της οξειδωτικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκαν στη συσκευή επιταχυνόμενης οξείδωσης Rancimat σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN 15751. Οι





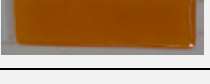
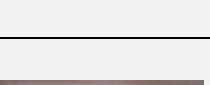










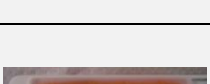








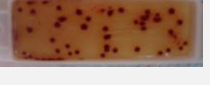
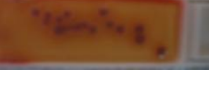

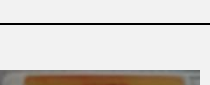

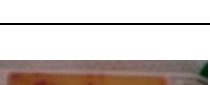





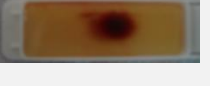



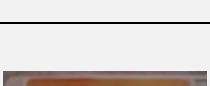
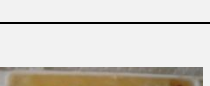

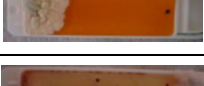




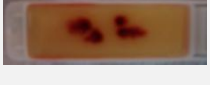



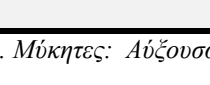
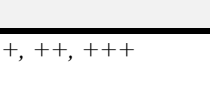
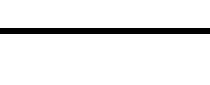





μετρήσεις περιελάμβαναν όλα τα υπό εξέταση δείγματα εξαιρουμένων των B0 καθώς η παραπάνω μέθοδος δεν βρίσκει εφαρμογή στα αμιγή πετρελαιοειδή (βλ. Παράρτημα IV)

3.4.2 Εξέλιξη Μικροβιακού Φορτίου

Όσον αφορά στην παρακολούθηση της μικροβιακής δραστηριότητας με την τεχνική dip slide, προσδιορισμοί πραγματοποιήθηκαν μετά από 4, 8 και 16 εβδομάδες αποθήκευσης. Τα αποτελέσματα που παρελήφθησαν τόσο από τα επιμολυσμένα μείγματα όσο και από τα τυφλά είναι συγκεντρωμένα στους Πίνακες 3.7 και 3.8 και αφορούν στα μείγματα με ULSD-3 και LSD αντίστοιχα. Κατά την πρώτη σειρά μετρήσεων μετά από 4 εβδομάδες, το επίπεδο του μικροβιακού φορτίου που ανιχνεύθηκε ήταν αμελητέο ή μηδενικό και ως εκ τούτου τα συγκεκριμένα αποτελέσματα δεν περιλαμβάνονται στους πίνακες.





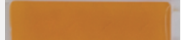
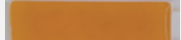
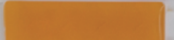
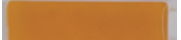
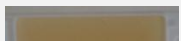















































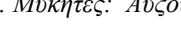



Αναφορικά με τα μείγματα με ULSD-3 παρατηρούνται τα εξής. Αξιοσημείωτο μικροβιακό φορτίο - κυρίως βακτήρια - αρχίζει να ανιχνεύεται μετά την 8η εβδομάδα τόσο στα επιμολυσμένα όσο και στα τυφλά δείγματα με εξαίρεση το B0. Στα επιμολυσμένα δείγματα δεν παρατηρούνται ουσιαστικές διαφοροποιήσεις στον αριθμό των καταμετρούμενων αποικιών καθώς το βακτηριακό φορτίο είναι μόλις χαμηλότερο από το κατώτατο όριο ανίχνευσης της μεθόδου, ήτοι μικρότερο από 10^3 cfu/ml. Την ίδια στιγμή η μικροβιακή δραστηριότητα στη φάση νερού των αντίστοιχων τυφλών δειγμάτων είναι της τάξης των 10^3 cfu/ml για τα δείγματα B5, B10 και B50, ενώ παρουσιάζεται πιο αυξημένη στο δείγμα B20 με τιμή μεταξύ 10^3 - 10^4 cfu/ml. Επισημαίνεται το γεγονός της εμφάνισης αξιόλογου μικροβιακού φορτίου στη φάση νερού, η οποία σημειώνεται ότι αρχικά ήταν ελεύθερη μικροοργανισμών. Μετά το πέρας 16 εβδομάδων η εξέλιξη του μικροβιακού φορτίου είναι εμφανής και στις δύο σειρές δειγμάτων, ενώ ταυτόχρονα έχει εμφανιστεί μικρής κλίμακας επιμόλυνση και στο B0 - μικρότερης από 10^3 cfu/ml σε κάθε περίπτωση. Στα επιμολυσμένα δείγματα B5-B50 οι αποικίες των βακτηρίων κυμαίνονται μεταξύ 10^4 - 10^6 cfu/ml, ενώ στα τυφλά μεταξύ 10^3 - 10^5 . Σε γενικές γραμμές παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του βιοντήζελ έχει ως επί το πλείστον αρνητική επίδραση στην μικροβιολογική σταθερότητα των μειγμάτων καθώς στα δείγματα B20 ανιχνεύεται υψηλότερη δραστηριότητα βακτηρίων ή/και μυκήτων σε σχέση με τα δείγματα B5 και B10 τα οποία έχουν κατά το μάλλον ή ήττον παρεμφερές φορτίο. Από την άλλη μεριά τα δείγματα B50 μπορεί να επιδεικνύουν μεν μικρότερη βακτηριακή πυκνότητα σε σχέση με το B20 εντούτοις τόσο στην περίπτωση του επιμολυσμένου όσο και στου τυφλού δείγματος εμφανίζεται σημαντική ανάπτυξη μυκήτων.

Πίνακας 3.7. Ανάπτυξη μικροοργανισμών στα μείγματα FAME/ ULSD - μετρήσεις με τη μέθοδο CFU

Μικροβιακό Φορτίο μειγμάτων FAME5ULSD-3									
Μείγμα ULSD	Είδος Μικροοργανισμού	Επιμολυσμένα				Τυφλά			
		8 εβδομάδες		16 εβδομάδες		8 εβδομάδες		16 εβδομάδες	
B0	Βακτήρια	-		<10 ³		-		<10 ³	
	Ζυμομύκητες	-		-		-		-	
	Νημ. Μύκητες	-		-		-		-	
B5	Βακτήρια	<10 ³		10 ⁴		10 ³		10 ³	
	Ζυμομύκητες	-		-		-		-	
	Νημ. Μύκητες	+		-		-		+	
B10	Βακτήρια	<10 ³		10 ⁴		10 ³		10 ³ -10 ⁴	
	Ζυμομύκητες	-		-		-		-	
	Νημ. Μύκητες	-		-		-		-	
B20	Βακτήρια	<10 ³		10 ⁵ -10 ⁶		10 ³ -10 ⁴		10 ⁴ -10 ⁵	
	Ζυμομύκητες	-		-		-		-	
	Νημ. Μύκητες	-		-		-		+	
B50	Βακτήρια	<10 ³		<10 ³		10 ³		10 ⁴	
	Ζυμομύκητες	-		-		-		-	
	Νημ. Μύκητες	-		++		-		++	

Βακτήρια: cfu/ml / Ζυμομύκητες: cfu/ml / Νημ. Μύκητες: Αύξουσα κατάταξη ως +, ++, +++

Πίνακας 3.8. Ανάπτυξη μικροοργανισμών στα μείγματα FAME/ LSD - μετρήσεις με τη μέθοδο CFU

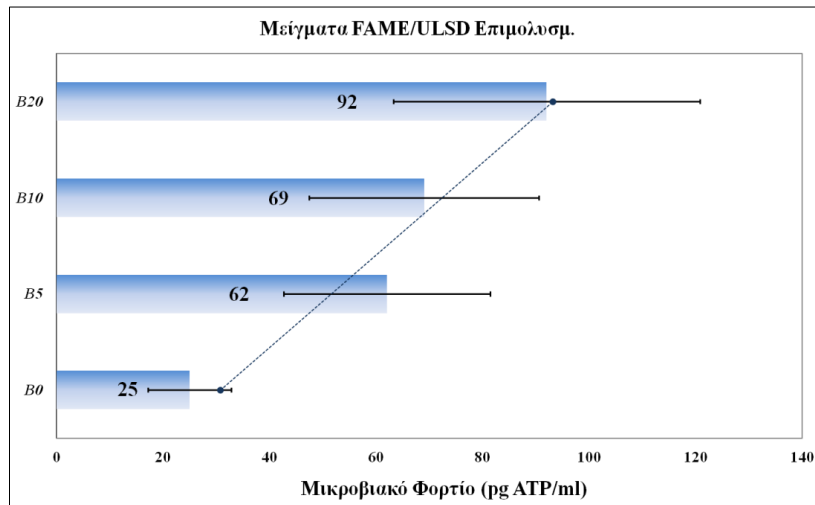
Μικροβιακό Φορτίο μειγμάτων FAMES/LSD									
Μείγμα LSD	Είδος Μικροοργανισμού	Επιμολυσμένα				Τυφλά			
		8 εβδομάδες		16 εβδομάδες		8 εβδομάδες		16 εβδομάδες	
B0	Βακτήρια	-		-		-		-	
	Ζυμομύκητες	-		-		-		-	
	Νημ. Μύκητες	-		-		-		-	
B5	Βακτήρια	-		<10 ³		-		-	
	Ζυμομύκητες	-		-		-		-	
	Νημ. Μύκητες	-		+		-		-	
B10	Βακτήρια	-		-		-		-	
	Ζυμομύκητες	-		-		-		-	
	Νημ. Μύκητες	-		-		-		-	
B20	Βακτήρια	-		-		-		-	
	Ζυμομύκητες	-		-		-		-	
	Νημ. Μύκητες	-		-		-		-	
B50	Βακτήρια	-		-		-		-	
	Ζυμομύκητες	-		-		-		-	
	Νημ. Μύκητες	-		-		-		-	

Βακτήρια: cfu/ml / Ζυμομύκητες: cfu/ml / Νημ. Μύκητες: Αύξουσα κατάταξη ως +, ++, +++

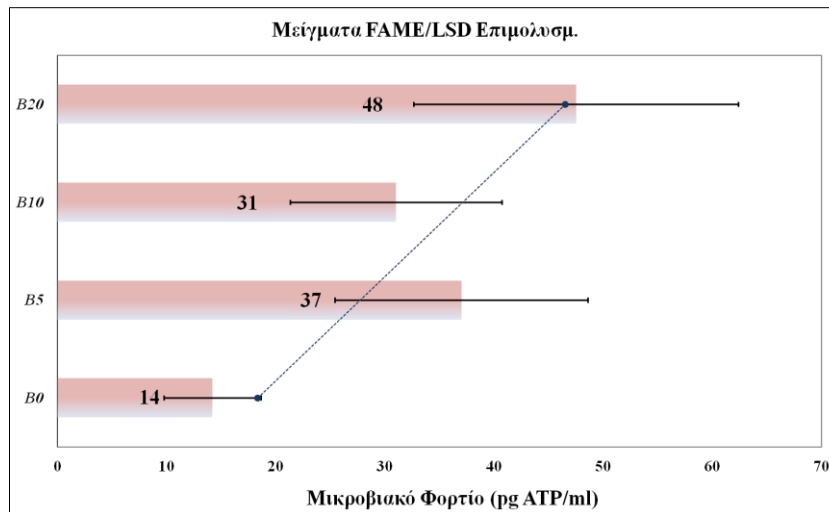
Αυτή η παρατήρηση υποδηλώνει μία αλλαγή στο προφίλ των μικροοργανισμών που αναπτύσσονται από ένα ποσοστό υποκατάστασης και άνω σε σχέση με τις μικρότερες συγκεντρώσεις βιοντήζελ. Συγκεκριμένα φαίνεται ότι μέχρι τις συγκεντρώσεις του 20% v/v υπερισχύουν μικροοργανισμοί που ανήκουν στην κατηγορία των βακτηρίων ενώ στο ποσοστό του 50% v/v αρχίζουν να προκρίνονται οι μύκητες. Αυτό πάντως φαίνεται να συμφωνεί με όσα αναφέρονται και στην εισαγωγή του κεφαλαίου ότι δηλαδή οι μικροβιακοί πληθυσμοί που αναπτύσσονται στις υψηλές περιεκτικότητες βιοντήζελ διαφοροποιούνται σε σχέση με τους πληθυσμούς που ανιχνεύονται στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις [Chao et al. 2010].

Από την άλλη μεριά η εξέταση του μικροβιακού φορτίου των μειγμάτων του FAME με LSD έδωσε αποτελέσματα που χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής. Κατά πρώτον, μετά το πέρας των 8 αρχικών εβδομάδων αποθήκευσης, η μικροβιακή δραστηριότητα παρεμποδίζεται ουσιαστικά καθώς τα αντίστοιχα δοκίμια των επιμολυσμένων και τυφλών δειγμάτων δεν εμφάνισαν σε καμία περίπτωση ίχνη είτε βακτηρίων είτε μυκήτων. Ακόμα και μετά τη 16η εβδομάδα αποθήκευσης η ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου στα μείγματα με LSD φαίνεται να καταστέλλεται, με μόνη εξαίρεση το επιμολυσμένο μείγμα B5 στο οποίο ανιχνεύτηκε μικρού επιπέδου επιβάρυνση κυρίως μυκήτων. Η συμπεριφορά αυτή των μειγμάτων FAME/LSD είναι αξιοσημείωτη και μια ενδεχόμενη εξήγηση είναι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε θείο των δειγμάτων αυτών, πάντα σε σύγκριση με τα μείγματα FAME/ULSD-3. Γενικά η μεγαλύτερη συγκέντρωση θείου στο πετρελαϊκό ντήζελ αυτομάτως σημαίνει υψηλότερη περιεκτικότητα σε αρωματικές/φαινολικές ενώσεις που δρουν ανταγωνιστικά ως προς τη μικροβιακή ανάπτυξη. Σημειώνεται βέβαια ότι το συμπέρασμα αυτό αφορά στους μικροοργανισμούς που είναι δυνατό να αναπτυχθούν στο υπόστρωμα των συγκεκριμένων δοκιμών που έχουν χρησιμοποιηθεί.

Οι δοκιμές της ανίχνευσης του μικροβιακού φορτίου με τη μέθοδο του ATP διεξήχθησαν μετά το πέρας των 16 εβδομάδων και πραγματοποιήθηκαν μόνο στη φάση καυσίμου των επιμολυσμένων δειγμάτων και μάλιστα στα μείγματα μέχρι 20%v/v. Τα σχετικά αποτελέσματα δίνονται με μορφή διαγραμμάτων στα Σχήματα 3.15 και 3.16. Αναφορικά με την επίδραση της περιεκτικότητας σε FAME, παρατηρείται ότι η γενική τάση των αποτελεσμάτων καταδεικνύει ότι το επίπεδο της μικροβιακής επιβάρυνσης αυξάνει με το αυξανόμενο ποσοστό βιοντήζελ. Αυτό είναι πιο εμφανές στις μετρήσεις των μειγμάτων με ULSD. Και στις δύο περιπτώσεις πάντως, τα μείγματα B20 επιδεικνύουν την ισχυρότερη μικροβιακή δράση καθώς σε αυτά υπολογίζονται οι υψηλότερες τιμές pg ATP/ml. Μόνη απόκλιση από τον κανόνα συνιστά το δείγμα B5/LSD καθώς παρουσιάζει σχετικά μεγαλύτερο μικροβιακό φορτίο σε σχέση με το B10/LSD. Εντούτοις, το αποτέλεσμα είναι ίσως αναμενόμενο εφόσον ληφθούν υπόψη τα αντίστοιχα της μεθόδου CFU.



Σχήμα 3.15. Ανίχνευση μικροβιακού φορτίου στα επιμολυσμένα μείγματα FAME5/ULSD-3 μετά από 16 εβδομάδες, με τη μέθοδο του ATP



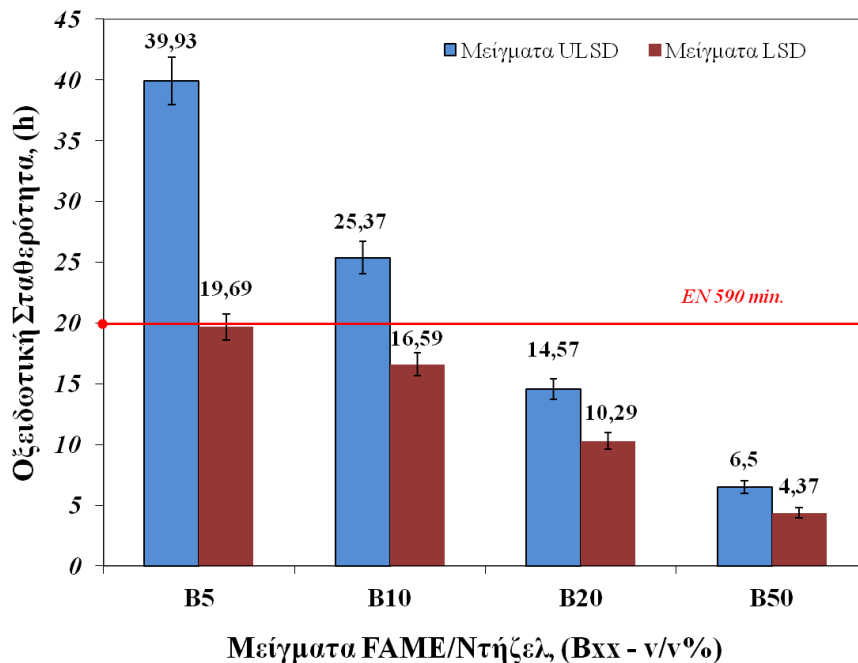
Σχήμα 3.16. Ανίχνευση μικροβιακού φορτίου στα επιμολυσμένα μείγματα FAME5/LSD μετά από 16 εβδομάδες, με τη μέθοδο του ATP

Αυτό που γίνεται επίσης αντιληπτό και αξίζει να σημειωθεί είναι ότι στα μείγματα με LSD - σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της μεθόδου CFU - ανιχνεύεται σε όλες τις περιπτώσεις μικροβιακό φορτίο το οποίο δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως αμελητέο. Η ανομοιομορφία αυτή των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η μέθοδος του ATP έχει τη δυνατότητα να ανιχνεύει μεγαλύτερο εύρος μικροοργανισμών. Εν πάση περιπτώσει, σε σύγκριση με τα μείγματα ULSD, τα αντίστοιχα με LSD δίνουν σε όλες τις περιπτώσεις σημαντικά χαμηλότερες τιμές pg ATP/ml, ενδεικτικό των χαμηλότερων επιπέδων μικροβιακού φορτίου που υφίσταται στα καύσιμα με υψηλότερο ποσοστό θείου. Η

διαπίστωση αυτή ενισχύει την παραπάνω αναφερθείσα παρατήρηση σχετικά με την επίπτωση της μείωσης του θείου στην μικροβιολογική αστάθεια του καυσίμου.

3.4.3 Μεταβολή της οξειδωτικής σταθερότητας

Παράλληλα με της μετρήσεις του μικροβιακού φορτίου πραγματοποιούνταν και οι προσδιορισμοί της οξειδωτικής σταθερότητας των μειγμάτων. Πριν από την έναρξη του χρονικού διαστήματος αποθήκευσης έγινε αποτίμηση της αρχικής οξειδωτικής σταθερότητας των υπό εξέταση ULSD και LSD μειγμάτων. Οι χρόνοι επαγωγής που προέκυψαν παρατίθενται στο διάγραμμα του Σχήματος 3.17



Σχήμα 3.17. Αρχική οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων FAME5/ULSD-3 και FAME5/LSD

Αναφορικά με τα μείγματα FAME/ULSD-3 παρατηρείται ότι επιδεικνύουν ανώτερη οξειδωτική σταθερότητα σε σύγκριση τα αντίστοιχα FAME/LSD. Είναι χαρακτηριστικό ότι τα δείγματα B5-B10/ULSD-3 υπερκαλύπτουν την ελάχιστη (μεταβατική για μείγματα B2-B7) απαίτηση των 20h του ευρωπαϊκού προτύπου EN590 όταν αντιθέτως το δείγμα B5/LSD οριακά ικανοποιεί τη συγκεκριμένη προδιαγραφή. Σε κάθε περίπτωση πάντως, όπως αναμένεται, η αύξηση της συγκέντρωσης του βιοντήζελ οδηγεί σε κλιμακωτή μείωση της οξειδωτικής σταθερότητα καθώς και σε ελάττωση της διαφοράς στους χρόνους επαγωγής μεταξύ των μειγμάτων ULSD και LSD.

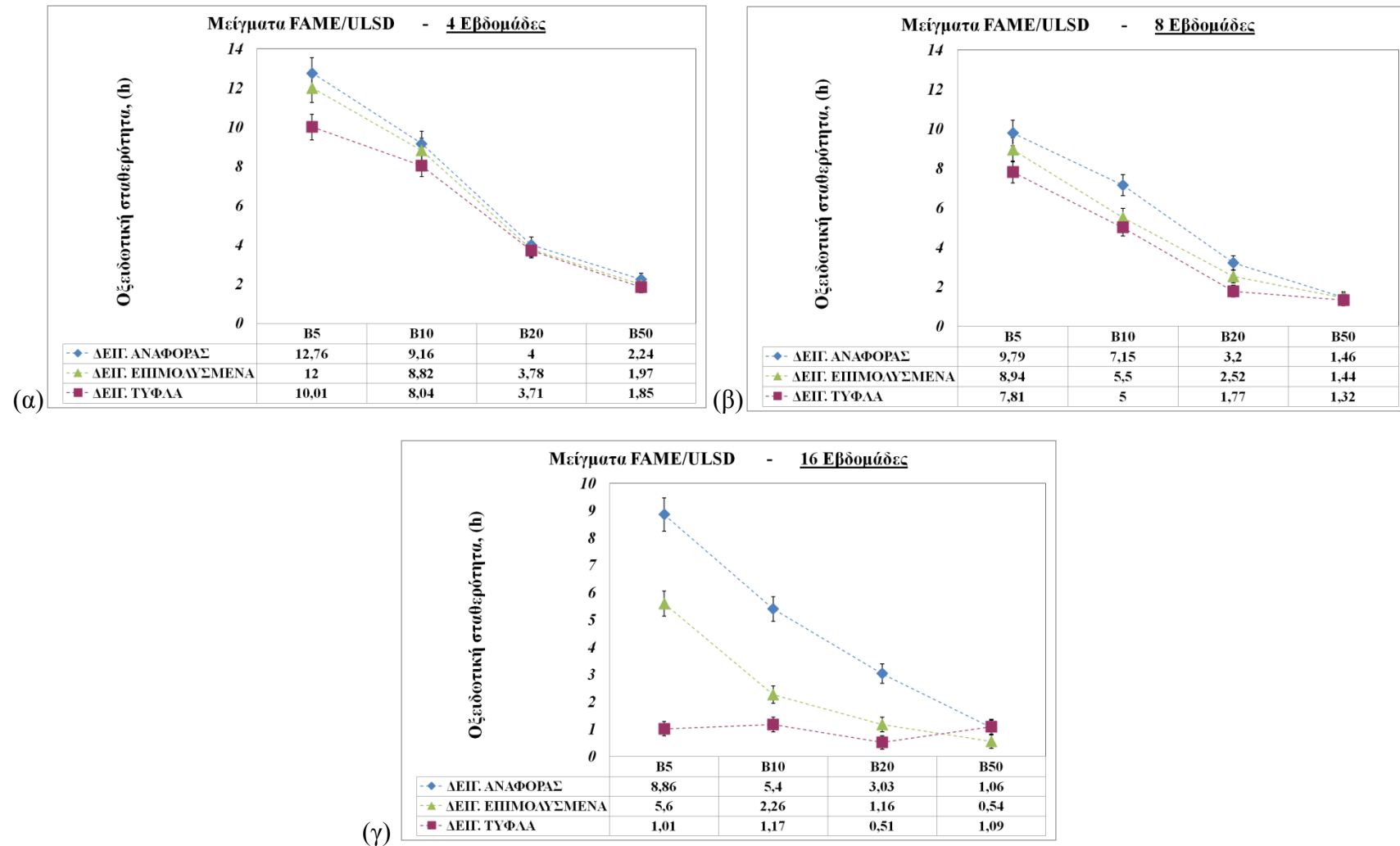
Καθ όλη τη διάρκεια του χρόνου αποθήκευσης μελετήθηκε η μεταβολή της οξειδωτικής σταθερότητας και στις τρεις σειρές δειγμάτων, τουτέστιν στα δείγματα αναφοράς - που είναι

δείγματα χωρίς οποιαδήποτε προσθήκη - στα επιμολυσμένα δείγματα - στα οποία έχει προστεθεί ποσότητα νερού με μικροβιακό φορτίο - και στα τυφλά δείγματα - αυτά δηλαδή με προσθήκη φάσης νερού ελεύθερης μικροοργανισμών. Προσδιορισμοί της οξειδωτικής σταθερότητας διεξήχθησαν στους εξής χρόνους:

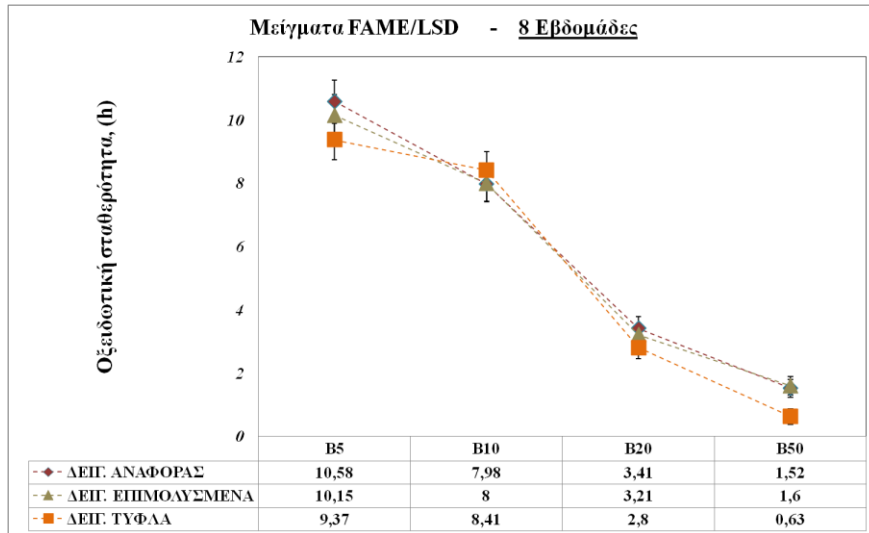
- *Μείγματα FAME/ULSD-3*: Μετά την πάροδο 4, 8 και 16 εβδομάδων
- *Μείγματα FAME/LSD*: Μετά την πάροδο 4 και 16 εβδομάδων

Τα Σχήματα 3.18 και 3.19 αναπαριστούν τα συνολικά αποτελέσματα των μετρήσεων της οξειδωτικής σταθερότητας που πραγματοποιήθηκαν σε όλες τις χρονικές στιγμές στα μείγματα με ULSD-3 και LSD αντίστοιχα. Επίσης στο Σχήμα 3.20 παρατίθενται τα διαγράμματα που απεικονίζουν για κάθε ένα από τα μείγματα B5-B50 την επί τοις εκατό μεταβολή (ως ΔIP%) του χρόνου οξείδωσης των δειγμάτων αναφοράς συγκριτικά με αυτή που παρατηρείται από τα επιμολυσμένα δείγματα.

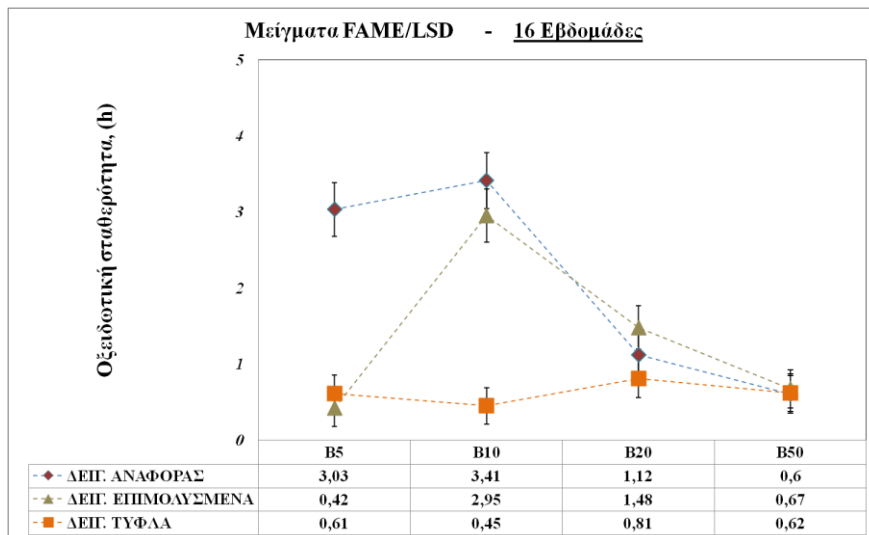
Για τα μείγματα με ULSD-3 παρατηρούνται τα εξής. Μετά το πέρας των 4 αρχικών εβδομάδων αποθήκευσης, η οξειδωτική τους σταθερότητα έχει γενικά μειωθεί σε σημαντικό βαθμό και σε ποσοστό άνω του 65% σε κάθε περίπτωση. Εντούτοις αυτό που επισημαίνεται είναι η παρεμφερής μείωση που παρουσιάζεται και στις τρεις σειρές δειγμάτων (αναφοράς, επιμολυσμένα και τυφλά) καθώς με μια μικρή εξαίρεση στο μείγμα B5 στα υπόλοιπα οι διαφοροποιήσεις είναι εντός των ορίων της επαναληψιμότητας της μεθόδου EN15751. Αυτό πάντως φαίνεται να είναι σε συμφωνία με το αντίστοιχο επίπεδο του μικροβιακού φορτίου καθώς οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν το ίδιο χρονικό διάστημα ανίχνευσε αμελητέα ή μηδενική ανάπτυξη μικροοργανισμών. Στις μετρήσεις που έλαβαν χώρα μετά από συνολικά 8 εβδομάδες είναι εμφανές ότι έχει αρχίσει να υφίσταται μια αισθητή διαφοροποίηση της οξειδωτικής σταθερότητα μεταξύ των μειγμάτων που έχουν εμφανίζει μικροβιακό φορτίο και των δειγμάτων αναφοράς. Συγκεκριμένα οι χρόνοι επαγωγής των επιμολυσμένων και των τυφλών δειγμάτων - κυρίως στα μείγματα B5-B20 - παρουσιάζονται χαμηλότεροι από τους αντίστοιχους χρόνους των δειγμάτων αναφοράς. Η απόκλιση αυτή γίνεται ακόμα εντονότερη μετά τη μεσολάβηση των επόμενων 8 εβδομάδων (16 εβδομάδες συνολικά) καθώς ο ρυθμός οξείδωσης των επιμολυσμένων δειγμάτων είναι μεγαλύτερης τάξης μεγέθους σε σύγκριση πάντα με τα δείγματα αναφοράς που ενώ παρουσιάζουν και αυτά με τη σειρά τους μια ελάττωση στη σταθερότητα, αυτή μπορεί να θεωρηθεί πιο αντιπροσωπευτική της διαδικασίας αυτο-οξείδωσης. Επιπλέον στα τυφλά δείγματα όπου τη 16η εβδομάδα ανιχνεύεται ανάπτυξη μυκήτων η πτώση της οξειδωτικής σταθερότητας, ιδιαίτερα στο δείγμα B5 είναι κατακόρυφη.



Σχήμα 3.18. Αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας των μειγμάτων FAME5/ULSD-3 μετά το πέρας (α) 4, (β) 8, (γ) 16 εβδομάδων



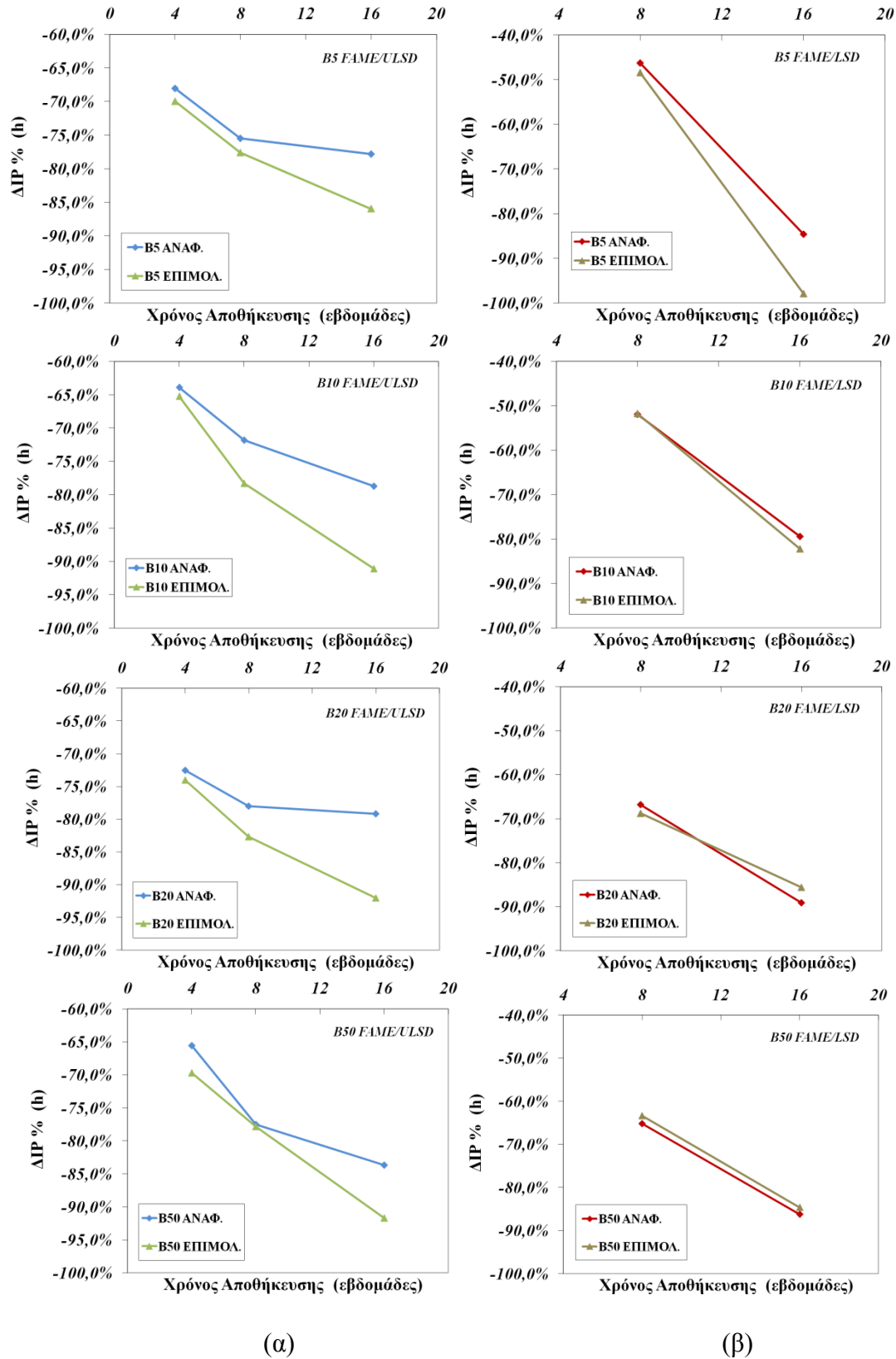
(α)



(β)

Σχήμα 3.19. Αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας των μειγμάτων FAME5/LSD μετά το πέρας (α) 4, (β) 16 εβδομάδων

Η διαφοροποίηση στην επί τοις εκατό μείωση της οξειδωτικής σταθερότητας με το χρόνο γίνεται αντιληπτή και από τα επιμέρους διαγράμματα του Σχήματος 3.20. Ο ρυθμός απομείωσης στα επιμολυσμένα δείγματα είναι γρηγορότερος και ιδιαίτερα στα μείγματα B10 και B20 που εμφανίζουν υψηλότερο επίπεδο μικροβιολογικής επιβάρυνσης κατά την εβδομάδα 16. Διαφορετική συμπεριφορά πάντως επιδεικνύει το μείγμα B50/ULSD-3, όπου οι διαφοροποιήσεις στους χρόνους επαγωγής είναι σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις εντός επαναληψιμότητας. Πιθανότατα λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης βιοντήζελ, οι διεργασίες αυτό-οξείδωσης να υπερισχύουν.



Σχήμα 3.20. Ποσοστιαία μεταβολή της οξειδωτικής σταθερότητας των επιμολυσμένων δειγμάτων και των δειγμάτων αναφοράς (α) FAME5/ULSD-3 (β) FAME5/LSD κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης

Όσον αφορά στην οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων LSD γίνεται αντιληπτό από το Σχήμα 3.20 ότι κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης των 8 εβδομάδων και οι τρεις σειρές δειγμάτων παρουσιάζουν παρόμοιο ρυθμό οξειδωσης, που συμφωνεί και εδώ με τη μη ανίχνευση μικροβιακού φορτίου. Την εβδομάδα 16 σε γενικές γραμμές τα επιμολυσμένα και τα δείγματα αναφοράς συνεχίζουν να παρουσιάζουν παρεμφερή συμπεριφορά, ενώ τα τυφλά δείγματα για κάποιο λόγο, ο οποίος δεν είναι δυνατό να εξηγηθεί με βάση το μικροβιακό φορτίο καθώς το τελευταίο ήταν μηδενικό στις δοκιμές με τη μέθοδο CFU. Πάντως η μη ανίχνευση μικροβιολογικής επιβάρυνσης στη φάση καυσίμου των επιμολυσμένων B10-B50 μειγμάτων φαίνεται να συμφωνεί με το γεγονός ότι η πτώση της οξειδωτικής τους σταθερότητας ακολουθεί την ίδια κλίση με τη μείωση της σταθερότητας των δειγμάτων αναφοράς, όπως αποδεικνύεται από τα διαγράμματα του Σχήματος 3.20. Μοναδική εξαίρεση συνιστά το επιμολυσμένο δείγμα B5 το οποίο παρουσίασε δραματική πτώση του χρόνου επαγωγής κατά την 16η εβδομάδα. Με βάση και τα παραπάνω αποτελέσματα αυτό ίσως να οφείλεται στην εμφάνιση μικροβιακών πληθυσμών στη φάση του καυσίμου, καθώς όπως αναφέρθηκε και παραπάνω είναι το μοναδικό μείγμα με LSD στο οποίο ανιχνεύθηκε αξιοσημείωτη μικροβιολογική δραστηριότητα.

3.4.4 Μεταβολή ποιοτικών παραμέτρων

Μετά το πέρας της χρονικής περιόδου αποθήκευσης, όλα τα δείγματα εξετάστηκαν εκ νέου ως προς τα βασικά φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά ώστε να γίνει συγκριτική αξιολόγηση και να φανούν ενδεχόμενες διαφοροποιήσεις μεταξύ των δειγμάτων. Στους παρακάτω Πίνακες 3.9 και 3.10 δίνονται οι μετρήσεις του κινηματικού ιξώδους της πυκνότητας και της περιεκτικότητας σε νερό όλων των δειγμάτων μετά από χρονικό διάστημα 16 εβδομάδων. Παρουσιάζονται επομένως στους παρακάτω πίνακες οι μετρήσεις για τα: δείγματα αναφοράς, τα επιμολυσμένα δείγματα, και τα τυφλά δείγματα. Σύμφωνα με τις μετρήσεις που έγιναν παρατηρείται πως το κινηματικό ιξώδες στους 40^ο C, η πυκνότητα στους 15^οC κι η περιεκτικότητα σε νερό όλων των δειγμάτων που εξετάστηκαν, αυξάνονται με την πάροδο του χρόνου όπως ήταν αναμενόμενο αφού τα περισσότερα δείγματα έχουν οξειδωθεί πλήρως ενώ άλλα έχουν οξειδωθεί σε μεγάλο βαθμό. Επίσης παρατηρείται πως τα ιξώδη των μειγμάτων του LSD με το FAME αυξήθηκαν περισσότερο σε σχέση με τα αντίστοιχα των μειγμάτων του ULSD-3 με το FAME στο ίδιο χρονικό διάστημα. Τέλος, στο μείγμα LSD/FAME B50 (αύξηση ιξώδους για το δείγμα αναφοράς κατά 3,68%) εμφανίζεται μικρότερη αύξηση του ιξώδους σε αντίθεση με τα μίγματα LSD/FAME B5, B10, B20 (αύξηση ιξώδους κατά 8,05% , 9,54% , 24,04% αντίστοιχα). Αντίστοιχα, παρατηρείται αύξηση του ιξώδους της ίδιας τάξης μεγέθους με τα δείγματα αναφοράς και για τα αντίστοιχα επιμολυσμένα αλλά και για τα τυφλά. Με διαφοροποίηση σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα όσον αφορά στο ιξώδες και την περιεκτικότητα σε νερό εμφανίζονται τα δείγματα LSD B20

τα οποία εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερη αύξηση στα ιξώδη (της τάξεως του 20%) καθώς και στις περιεκτικότητες τους σε νερό σε σχέση με τις αυξήσεις των υπολοίπων.

Πίνακας 3.9. Τελικές μετρήσεις ιδιοτήτων των μειγμάτων FAME5/ ULSD-3

ULSD	Σειρά δείγματος	Κινηματικό ιξώδες στους 40°C (mm ² /s)	Πυκνότητα στους 15°C (kg/m ³)	Περιεκτικότητα σε νερό(ppm)
B0	Αναφοράς	2.74	830.0	25
	Επιμολυσμένο	2.77	830.5	28
	Τυφλό	2.82	831.5	38
B5	Αναφοράς	2.87	833.9	35
	Επιμολυσμένο	2.89	834.4	76
	Τυφλό	3.05	837.4	236
B10	Αναφοράς	2.92	835.4	46
	Επιμολυσμένο	2.96	836.9	123
	Τυφλό	3.12	838.3	327
B20	Αναφοράς	3.01	840.8	103
	Επιμολυσμένο	3.07	842.3	188
	Τυφλό	3.21	844.8	551
B50	Αναφοράς	3.48	858.7	259
	Επιμολυσμένο	3.54	859.2	441
	Τυφλό	3.56	859.7	410

Πίνακας 3.10. Τελικές μετρήσεις ιδιοτήτων των μειγμάτων FAME5/ LSD

LSD	Σειρά δείγματος	Κινηματικό ιξώδες στους 40°C (mm ² /s)	Πυκνότητα στους 15°C (kg/m ³)	Περιεκτικότητα σε νερό(ppm)
B0	Αναφοράς	3.08	833.4	30
	Επιμολυσμένο	3.06	832.5	44
	Τυφλό	3.10	833.4	35
B5	Αναφοράς	3.22	836.4	101
	Επιμολυσμένο	3.21	836.4	215
	Τυφλό	3.22	835.9	111
B10	Αναφοράς	3.33	838.8	234
	Επιμολυσμένο	3.27	837.8	431
	Τυφλό	3.25	837.4	246
B20	Αναφοράς	3.87	849.8	1398
	Επιμολυσμένο	3.77	847.3	1522
	Τυφλό	3.80	848.8	1402
B50	Αναφοράς	3.66	858.7	259
	Επιμολυσμένο	3.71	859.7	588
	Τυφλό	3.66	859.2	456

Συμπερασματικά, από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων που παρελήφθησαν κατά τη μελέτη της ανάπτυξης του μικροβιακού φορτίου και της μεταβολής της οξειδωτικής

σταθερότητας των μειγμάτων B5-B50 με καύσιμο ULSD και LSD, είναι δυνατόν να εξαχθούν τα εξής:

- Αναφορικά με την επίδραση της περιεκτικότητας σε FAME, παρατηρείται ως γενική τάση το η μικροβιακή δραστηριότητα να εντείνεται όσο αυξάνει η συγκέντρωση του βιοντήζελ τουλάχιστον όσον αφορά στα μείγματα με ULSD. Ειδικότερα, στα μείγματα B5- B20 παρατηρείται αύξηση της βακτηριακής δράσης, ενώ στα μείγματα B50 η βακτηριακή δράση φαίνεται να υποχωρεί με ταυτόχρονα εμφάνιση μυκήτων.
- Η ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου φαίνεται να επιδρά αρνητικά στην οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων ντήζελ/βιοντήζελ. Ο ρυθμός οξείδωσης εμφανίζεται ταχύτερος στις περιπτώσεις όπου ανιχνεύεται αξι�σημείωτη μικροβιακή ανάπτυξη
- Ενισχύεται το επιχείρημα ότι η μείωση της περιεκτικότητας του θείου (ULSD) θέτει πρόσφορο έδαφος για την ανάπτυξη μικροοργανισμών στο καύσιμο ντήζελ και στα μείγματα αυτού με βιοντήζελ.

3.5 Μικροβιακή ανάπτυξη σε μείγματα ντήζελ-βιοντήζελ με εργαστηριακούς μεθυλεστέρες

Στην παρούσα μελέτη εξετάζεται η ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου σε μείγματα ντήζελ/βιοντήζελ διαφόρων τύπων καθώς και αλληλεπιδράσεις ποιοτικών τους χαρακτηριστικών όπως η οξύτητα και η περιεκτικότητα σε θείο. Συγκεκριμένα η μελέτη αποσκοπεί στο να διερευνήσει τη μικροβιακή σταθερότητα και συμπεριφορά διαφόρων τύπων βιοντήζελ που προέρχονται από πρώτες ύλες με διαφορετικό προφίλ λιπαρών οξέων και διαφορετικές ιδιότητες. Αρχικά παρασκευάστηκαν τα δείγματα βιοντήζελ (FAME) από διαφορετικές πρώτες ύλες και εν συνεχεία έγινε ανάμειξη αυτών με συμβατικό ντήζελ κίνησης ULSD σε συγκεντρώσεις 10% και 20% v/v.. Στα μείγματα ντήζελ/βιοντήζελ προστέθηκε ποσότητα επιμολυσμένου νερού γνώστης περιεκτικότητας σε μικροβιακό φορτίο ενώ επίσης δημιουργήθηκε μια παρόμοια σειρά τυφλών δειγμάτων με προσθήκη ποσότητας νερού (πόσιμου) χωρίς μικροβιακό φορτίο. Τα παραπάνω δείγματα αποθηκευτήκαν και αφέθηκαν σε ηρεμία σε συνθήκες περιβάλλοντος για χρονική περίοδο 12 εβδομάδων. Στο διάστημα αυτό γίνονταν παρακολούθηση της μικροβιακής ανάπτυξης καθώς και προσδιορισμοί που αφορούν σε ποιοτικές παραμέτρους, όπως η οξύτητα και η περιεκτικότητα σε θείο. Παρακάτω αναλύεται λεπτομερώς η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.

3.5.1 Παραγωγή μεθυλεστέρων

Για τις ανάγκες των πειραμάτων έγινε παραγωγή έξι (6) διαφορετικών μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME) σε εργαστηριακή κλίμακα. Καθώς το ζητούμενο ήταν να παραχθούν μεθυλεστέρες με διαφορετικές ιδιότητες - και προφίλ λιπαρών οξέων -, ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν μεμονωμένα τα εξής λιπαρά έλαια:

- Ηλιέλαιο (sunflower oil)
- Σογιέλαιο (soybean oil)
- Πυρηνέλαιο (pomace olive oil)
- Φοινικέλαιο (palm oil)
- Καστορέλαιο (castor oil)
- Χρησιμοποιημένα τηγανόλαδα (used frying oils- UFO)

Τα πέντε πρώτα έλαια ήταν εμπορικά διαθέσιμα ενώ το τηγανέλαιο συλλέχθηκε ως απόβλητο έλαιο από καταστήματα ταχυφαγίας. Τα βασικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των παραπάνω πρώτων υλών καθώς και το προφίλ των λιπαρών οξέων παρουσιάζονται στο Παράρτημα II. Η παράγωγή βιοντήζελ έγινε μέσω αντιδράσεων αλκαλικής μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων με βάση τη μεθοδολογία που αναπτύσσεται στο Παράρτημα III Με το

τέλος της παραγωγικής διαδικασίας έγινε έλεγχος των ποιοτικών παραμέτρων τους σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN14214. Παρήχθησαν, συνεπώς τα παρακάτω FAME:

- Μεθυλεστέρες Ηλιέλαιου (SUNME-1)
- Μεθυλεστέρες Σογιέλαιου (SOYME-1)
- Μεθυλεστέρες Πυρηνέλαιου (POME-1)
- Μεθυλεστέρες Φοινικέλαιου (PALME-1)
- Μεθυλεστέρες Καστορέλαιου (CAME-1)
- Μεθυλεστέρες Χρησιμοποιημένων τηγανόλαδων (UFOME-1)

Τα χαρακτηριστικά τους παρατίθενται στον Πίνακα III.2 του Παραρτήματος III. Όπως αναμενόταν οι μεθυλεστέρες του ηλιέλαιου και του σογιέλαιου έχουν υψηλό ποσοστό πολυακόρεστων λιπαρών οξέων και συγκεκριμένα λινελαϊκού οξέος (C18:2) σε συγκέντρωση πάνω από 50% κ.β. Αντιθέτως οι μεθυλεστέρες του φοινικέλαιου παρουσιάζουν συγκριτικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε κορεσμένα λιπαρά οξέα (παλμιτικό οξύ-C16:0) και αρκετά μειωμένη συγκέντρωση σε λινελαϊκό οξύ. Οι μεθυλεστέρες του πυρηνελαίου έχουν πολύ υψηλή συγκέντρωση ελαϊκού οξέος (C18:1) της τάξης του 72.5% κ.β. Αυτό είναι φυσιολογικό καθώς το πυρηνέλαιο προέρχεται από την επεξεργασία του καρπού της ελιάς. Αναφορικά με τους μεθυλεστέρες του καστορέλαιου αυτοί αποτελούνται σχεδόν αποκλειστικά από ρικινελαϊκό οξύ (C18:1-OH) σε ποσοστό περίπου 90% κ.β. Το ρικινελαϊκό οξύ είναι το χαρακτηριστικό συστατικό του καστορέλαιου και δεν απαντάται σε κανένα από τα υπόλοιπα λίπη και έλαια. Τα υπόλοιπα λιπαρά οξέα βρίσκονται σε περιεκτικότητες κάτω του 4% κ.β. έκαστο. Τέλος στους μεθυλεστέρες του τηγανελαίου προσδιορίστηκε υψηλή περιεκτικότητα σε ελαϊκό οξύ (63.5% κ.β) και συγκέντρωση σε λινελαϊκό οξύ της τάξης του 18%. Αναφορικά με την περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος (C18:3) αξίζει να σημειωθεί ότι σε όλους τους παραχθέντες μεθυλεστέρες βρέθηκε να είναι εντός προδιαγραφής και μάλιστα πολύ χαμηλότερη από τη μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή του 12% κ.β. Συγκεκριμένα σε όλες τις περιπτώσεις προσδιορίστηκε κάτω από 1% κ.β με εξαίρεση τους μεθυλεστέρες σογιέλαιου που η συγκέντρωση βρέθηκε να είναι στο 6% κ.β.

Παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις το ιξώδες, η πυκνότητα και η περιεκτικότητα σε νερό είναι εντός των προδιαγραφών που ορίζει το ευρωπαϊκό πρότυπο για το βιοντήζελ EN14214. Εξαίρεση αποτελεί το βιοντήζελ με πρώτη ύλη το καστορέλαιο (CAME), στο οποίο οι τιμές της πυκνότητας, του ιξώδους και της περιεκτικότητας σε νερό υπερβαίνουν τη μέγιστη τιμή της προδιαγραφής.

Αυτό αιτιολογείται από την πολύ υψηλή τιμή της πυκνότητας και του ξώδους του καστορέλαιου, καθώς και από τον αρκετά υγροσκοπικό του χαρακτήρα. Οι εκτός προδιαγραφών ποιοτικές παράμετροι των μεθυλεστέρων του καστορέλαιου συμφωνούν επίσης και με δεδομένα της βιβλιογραφίας [*Canoira et al 2010; Berman et al 2011*]. Η περιεκτικότητα σε θείο ανιχνεύεται σε χαμηλά επίπεδα εκτός πάλι από τους μεθυλεστέρες καστορέλαιου όπου μετρήθηκε σε συγκέντρωση 38.5% κ.β. Αναφορικά με την περιεκτικότητα σε εστέρες παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις αυτή βρίσκεται πάνω από το ελάχιστο όριο του 96.5%.

Μείγματα των μεθυλεστέρων με συμβατικό ντήζελ

Οι παραπάνω παραχθέντες μεθυλεστέρες αναμείχθηκαν με πετρελαϊκό καύσιμο ντήζελ πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (Ultra Low Sulfur Diesel - ULSD-4). Το συμβατικό ντήζελ ήταν διυλιστηριακό δείγμα από τη μονάδα υδρογονοαποθείωσης και δεν περιείχε πρόσθετα. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του καύσιμου βάσης παρουσιάζονται στον Πίνακα III.5 του Παραρτήματος III. Για κάθε τύπο βιοντήζελ παρασκευάστηκαν τα αντίστοιχα μείγματα με συγκέντρωση FAME 10% v/v (B10) και 20% v/v (B20).

Σε όλα τα μείγματα B10 και B20 πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις βασικών φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους, που φαίνονται στον Πίνακα III.8 του Παραρτήματος III. Είναι εμφανές ότι όλα τα μείγματα B10, παρότι υπερβαίνουν την μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση βιοντήζελ - ήτοι 7% v/v - εντούτοις ικανοποιούν τις βασικές απαιτήσεις του ευρωπαϊκού προτύπου EN590 αναφορικά με την ποιότητα του ντήζελ κίνησης. Μόνη εξαίρεση η περιεκτικότητα σε θείο στο μείγμα B10 CAME που μετρήθηκε στα 17,2 ppm και υπερβαίνει κατά πολύ τη μέγιστη τιμή των 10ppm. Η υψηλή αυτή τιμή του θείου οφείλεται στην αντίστοιχα υψηλή περιεκτικότητα σε θείο του αμιγούς μεθυλεστέρα καστορέλαιου (38,5ppm). Τα μείγματα B20 λόγω του αρκετά υψηλού ποσοστού ανάμειξης, δεν μπορούν να χαρακτηριστούν με βάση το πρότυπο EN590. Αξίζει πάντως να υπογραμμιστεί η υψηλή περιεκτικότητα του μείγματος B20 CAME σε θείο και νερό καθώς και η αισθητά υψηλότερη τιμή του δείκτη κετανίου, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα B20 μείγματα.

Αποσκοπώντας στη συγκριτική αξιολόγηση αναφορικά με την δυνατότητα ανάπτυξης μικροβιακού φορτίου παρουσία αντιοξειδωτικού προστέθηκε σε όλα τα FAME - εκτός των μεθυλεστέρων καστορέλαιου (CAME) - η ουσία TBHQ (tert-butyl-hydroquinone) σε συγκέντρωση 1000ppm (0.1% wt) και εν συνεχεία παρασκευάστηκαν τα αντίστοιχα μείγματα B10 και B20.

3.5.2 Προετοιμασία των προς εξέταση δειγμάτων

Πριν την διαδικασία επιμόλυνσης πραγματοποιήθηκε αρχικός μικροβιακός έλεγχος όλων των FAME που παρασκευάστηκαν καθώς και του συμβατικού καύσιμου βάσης με την μέθοδο CFU. Σε καμία των περιπτώσεων δεν ανιχνεύτηκε μικροβιακό φορτίο και επομένως τα δείγματα θεωρήθηκαν κατάλληλα για το σκοπό της συγκεκριμένης σειράς πειραμάτων. Όλα τα μείγματα B10-B20 τοποθετήθηκαν σε αποστειρωμένες διαφανείς φιάλες και δημιουργήθηκαν οι παρακάτω σειρές δειγμάτων:

Επιμολυσμένα Δείγματα (Contaminated Samples)

Σε κάθε ένα από τα παραπάνω μείγματα (με και χωρίς TBHQ) προστέθηκε νερό πυθμένα (bottom-water) γνώστης περιεκτικότητας σε μικροβιακή επιβάρυνση σε αναλογία 3:1 (καύσιμο:νερό). Το νερό είχε συλλεχθεί ως κάτω φάση από επιμολυσμένο δείγμα εμπορικά διαθέσιμου καύσιμου ντήζελ κίνησης και κατά τη μέτρηση της πυκνότητας των μικροοργανισμών ανιχνεύτηκε βακτηριακό φορτίο της τάξης των 10^5 cfu/ml.

Τυφλά Δείγματα (Blank Samples)

Αναλόγως δημιουργήθηκε η σειρά των τυφλών δειγμάτων με προσθήκη σε όλα τα δείγματα ποσότητας μη επιμολυσμένου νερού σε αναλογία επίσης 3:1. Τυφλά δείγματα προετοιμάστηκαν μόνο με τα μείγματα τα οποία δεν περιείχαν το πρόσθετο TBHQ.

Επισημαίνεται ότι λόγω περιορισμένης διαθεσιμότητας ως προς την πρώτη ύλη, προετοιμάστηκαν συγκριτικά μικρότερες ποσότητες των δειγμάτων του CAME γεγονός το οποίο επέδρασε στο συνολικό χρόνο αποθήκευσής τους. Εν πάση περιπτώσει, στα Σχήματα 3.21-3.24 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες των διαφόρων σειρών δειγμάτων.

Τα δείγματα πωματίστηκαν και αποθηκεύτηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος. Ο αερισμός των δειγμάτων πραγματοποιούνταν με φυσικό τρόπο μέσω μιας μικρής οπής στο άνω μέρος. Σε τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν ήπια ανάδευση των δειγμάτων, ενώ το υπόλοιπο διάστημα αφήνονταν σε ηρεμία. Η περίοδος αποθήκευσης διαμορφώθηκε ως εξής ανάλογα με το είδος των δειγμάτων.

- Επιμολυσμένα (χωρίς TBHQ) και Τυφλά μείγματα B10-B20 των SUNME, SOYME, PALME, POME, UFOME, για **12 εβδομάδες**
- Επιμολυσμένα με TBHQ και όλα τα δείγματα που βασίζονται στους μεθυλεστέρες καστορέλαιου (CAME) για **6 εβδομάδες**



Σχήμα 3.21.Επιμολυσμένα δείγματα



Σχήμα 3.22. Δείγματα με προσθήκη νερού (Τυφλά)



Σχήμα 3.23. Δείγματα B10 & B20 CAME επιμολυσμένα και τυφλά



Σχήμα 3.24. Επιμολυσμένα δείγματα παρουσία αντιοξειδωτικού TBHQ 0.1%wt.

3.5.3 Αποθήκευση / Εξέταση των δειγμάτων

Σε συγκεκριμένες χρονικές περιόδους πραγματοποιούνταν προσδιορισμός της μικροβιακής ανάπτυξης αφενός με τη μέθοδο CFU και αφετέρου με τη μέθοδο ανίχνευσης της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP). Οι μετρήσεις διενεργούνταν σε ποσότητες που λαμβάνονταν από τη φάση καυσίμου (κοντά στην διεπιφάνεια καυσίμου/νερού) καθώς και από τη φάση νερού αναφορικά με τα επιμολυσμένα δείγματα, και από τη φάση νερού όσον αφορά τα τυφλά δείγματα.

Ταυτόχρονα με τις μετρήσεις ανίχνευσης του μικροβιακού φορτίου, κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης εξετάστηκε η μεταβολή κάποιων επιλεγμένων ποιοτικών παραμέτρων των δειγμάτων, και συγκεκριμένα των εξής:

- Περιεκτικότητα σε Θείο (S) τόσο στη φάση καυσίμου όσο και στη φάση νερού των δειγμάτων σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D6920 και με μεθοδολογία που αναφέρεται στη βιβλιογραφία αντίστοιχα [Dorgerloh et al. 2008].
- Αριθμός Οξύτητας στη φάση καυσίμου με βάση τη μέθοδο EN14104 καθώς και μετρήσεις του αριθμού pH στη φάση νερού.

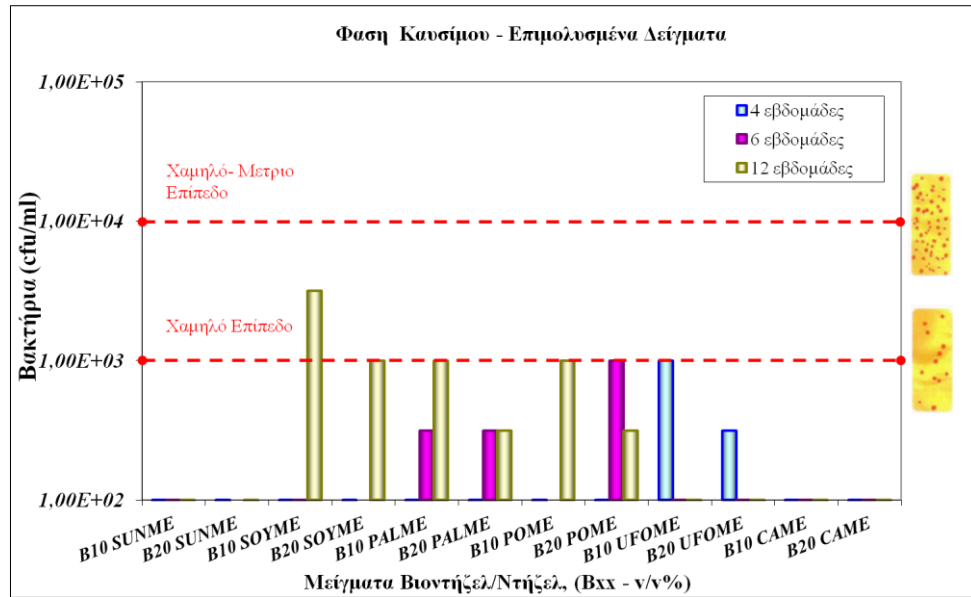
3.5.4 Εξέλιξη Μικροβιακού Φορτίου

Μετρήσεις του μικροβιακού φορτίου πραγματοποιήθηκαν για κάθε σειρά δειγμάτων σε τρεις διαφορετικές χρονικές περιόδους κατά τη φάση της αποθήκευσης/επώασης. Συγκεκριμένα, δειγματοληψίες και προσδιορισμοί έγιναν μετά από 4, 6 και 12 εβδομάδες. Αντίστοιχα στα δείγματα που η μελέτη τους διήρκεσε 6 εβδομάδες οι μετρήσεις περιορίστηκαν στις 4 και 6 εβδομάδες. Παρακάτω παρατίθενται τα σχετικά αποτελέσματα ανά κατηγορία δειγμάτων.

3.5.4.1 Επιμολυσμένα Δείγματα (απουσία αντιοξειδωτικού)

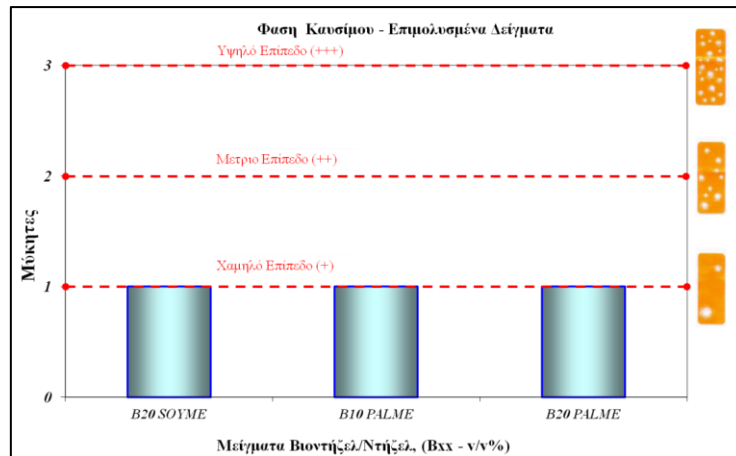
Φάση Καυσίμου

Στη φάση καυσίμου έγινε δειγματοληψία και εξέταση του μικροβιακού φορτίου από την περιοχή κοντά στη διεπιφάνεια νερού-καυσίμου. Στον Πίνακα 3.11 απεικονίζονται οι ενδείξεις όσων δειγμάτων εμφάνισαν αξιοσημείωτη μικροβιακή ανάπτυξη με τη μέθοδο CFU. Επίσης, στα Σχήματα 3.25 και 3.26 αναπαριστώνται γραφικά τα αποτελέσματα του μικροβιακού φορτίου στη φάση καυσίμου των επιμολυσμένων B10 & B20 δειγμάτων κατά τη διάρκεια επώασης 12 εβδομάδων ως προς την ανάπτυξη βακτηρίων και μυκήτων αντίστοιχα.



Σχήμα 3.25. Συνολικό διάγραμμα μικροβιακού φορτίου (βακτήρια) στη φάση καυσίμου των επιμολυσμένων B10 & B20 δειγμάτων κατά τη διάρκεια 12 εβδομάδων








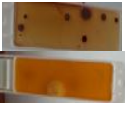








Μετά από χρονικό διάστημα αποθήκευσης 4 εβδομάδων (1^η μέτρηση) μόνο 3 από τα προς εξέταση επιμολυσμένα δείγματα εμφάνισαν ύπαρξη μικροβιακού φορτίου στη φάση καυσίμου. Συγκεκριμένα, στα δείγματα B10 και B20 UFOME προσδιορίστηκε χαμηλό επίπεδο βακτηριακής επιμόλυνσης ενώ στο δείγμα B10 PALME παρουσιάστηκε επίσης ελαφριά επιμόλυνση από μύκητες. Μετά από 6 εβδομάδες επώασης (2^η μέτρηση) παρουσιάστηκε μικροβιακό φορτίο σε 6 από τα 12 δείγματα όπως φαίνεται και στις παρακάτω εικόνες. Εντούτοις, μόνο 2 από αυτά τα δείγματα παρουσιάζουν αξιοσημείωτη μικροβιακή ανάπτυξη (10^3 - 10^4 Cfu/ml) και συγκεκριμένα το B20 POME και το B10 PALME. Στο B10 PALME υπήρξε αύξηση του μικροβιακού φορτίου (βακτήρια) παρότι δεν εντοπίστηκαν αυτή τη φορά μύκητες. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα δείγματα B10 και B20 UFOME παρουσίασαν μηδενικό μικροβιακό φορτίο σε αντίθεση με τα αποτελέσματα από τη 4^η εβδομάδα. Σε όλες τις περιπτώσεις πάντως το φορτίο που ανιχνεύτηκε αφορούσε στα βακτήρια και μόνο. Τέλος, στις 12 εβδομάδες αξιοσημείωτο μικροβιακό φορτίο ανιχνεύτηκε σε 7 δείγματα, το οποίο κυμαινόταν από χαμηλό ως μέτριο. Συγκεκριμένα τα δείγματα B20 SOYME, B10 & B20 PALME και B10 & B20 POME εμφάνισαν βακτηριακό φορτίο της τάξης των 10^3 cfu/ml ενώ στο δείγμα B10 SOYME το επίπεδο της επιμόλυνσης από βακτήρια προσδιορίστηκε στο 10^4 cfu/ml. Χαμηλό επίπεδο μυκήτων ανιχνεύθηκε μόνο στα δείγματα B20 SOYME & B20 PALME.



Σχήμα 3.26. Συνολικό διάγραμμα εμφάνισης μικροβιακού φορτίου (μύκητες) στη φάση καυσίμου των επιμολυσμένων δειγμάτων σε διάστημα 12 εβδομάδων

Συμπερασματικά για τη φάση καυσίμων των επιμολυσμένων δειγμάτων μπορούν να αναφερθούν τα εξής. Γενικά μετά από 12 εβδομάδες επώασης το μικροβιακό φορτίο που εμφανίζεται χαρακτηρίζεται ως χαμηλό προς χαμηλό-μέτριο σε κάποιες περιπτώσεις. Η συνολική εξέταση της φάσης καυσίμου των επιμολυσμένων δειγμάτων υποδηλώνει ότι - τουλάχιστον για μείγματα B10 και B20 - ο τύπος ή/και οι ιδιότητες του κάθε βιοντήζελ ίσως είναι πιο καθοριστικός παράγοντας, συγκριτικά με τη συγκέντρωση των μεθυλεστέρων, όσον αφορά στην περίπτωση της διάδοσης της μικροβιακής δραστηριότητας από μία επιμολυσμένη φάση νερού σε μία αρχικά "καθαρή" φάση καυσίμου. Το προφίλ των λιπαρών οξέων και πιθανών παράγοντες όπως η σταθερότητα ή η οξύτητα του καυσίμου να διαδραματίζουν κάποιο ρόλο. Παρατηρείται ότι στα μίγματα που περιέχουν τους μεθυλεστέρες POME, UFOME και PALME η εμφάνιση μικροβιακού φορτίου στη φάση του καυσίμου φαίνεται να γίνεται νωρίτερα. Αναλύοντας τη σύστασή τους το χαρακτηριστικό των συγκεκριμένων μεθυλεστέρων είναι η συγκριτικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα (κυρίως ελαϊκό οξύ) και μικρότερη σε λινελαϊκό οξύ. Πιθανόν η σύσταση σε λιπαρά οξέα να έχει κάποια συσχέτιση με τη μικροβιακή δράση -όπως επισημαίνεται και στη βιβλιογραφία [Pollock et al 1949; Feldlaufer et al 1993; Zheng et al 2005; Desbois and Smith,2010] - εντούτοις από τη στιγμή που δεν πραγματοποιείται απομόνωση/ ταυτοποίηση των επιμέρους μικροοργανισμών η παρατήρηση καταγράφεται ως ένας από τους πιθανούς παράγοντες επίδρασης. Από την άλλη μεριά αξιοσημείωτο μικροβιακό (βακτηριακό) φορτίο παρατηρείται μόνο μετά από σχεδόν 12 εβδομάδες στα μίγματα SOYME (μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα) ή δεν παρατηρείται σχεδόν καθόλου (αμελητέο) όπως στην περίπτωση των μιγμάτων SUNME. Τέλος, άξια προσοχής είναι η συμπεριφορά των μιγμάτων

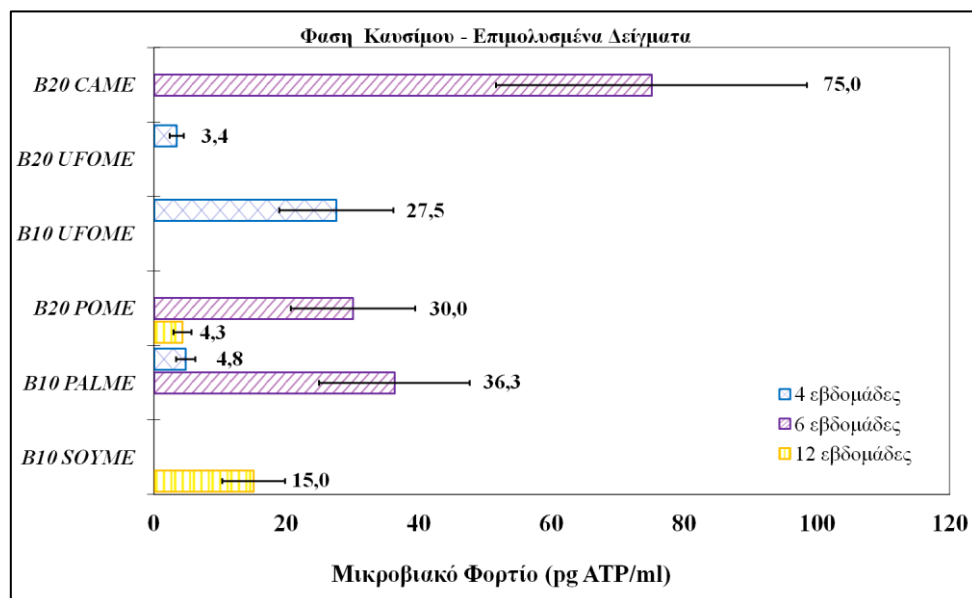
Πίνακας 3.11. Ανάπτυξη μικροοργανισμών στη φάση καυσίμου των επιμολυσμένων μείγματα (χωρίς πρόσθετο) - μετρήσεις με τη μέθοδο CFU

Μικροβιακό Φορτίο - Επιμολυσμένα Δείγματα (χωρίς α/ο) - Φάση Καυσίμου													
Εβδομάδες	Μικρο-οργανισμού	B10 SUNME		B20 SUNME		B10 SOYME		B20 SOYME		B10 PALME		B20 PALME	
4 Εβδομάδες	Βακτήρια	-		-		-		-		<<10 ³		-	
	Ζυμομύκητες	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-
	Νημ. Μύκητες	-		-		-		-		+		-	
6 Εβδομάδες	Βακτήρια	-		<<10 ³		-		<<10 ³		10 ³		<10 ³	
	Ζυμομύκητες	-	-	-		-	-	-		-		-	
	Νημ. Μύκητες	-		+		-		-		-		-	
12 Εβδομάδες	Βακτήρια	-		-		10 ³ -10 ⁴		10 ³		10 ³		10 ³	
	Ζυμομύκητες	-	-	-		-		-		-		-	
	Νημ. Μύκητες	-		-		-		-		-		+	
		B10 POME		B20 POME		B10 UFOME		B20 UFOME		B10 CAME		B20 CAME	
4 Εβδομάδες	Βακτήρια	-		-		10 ³		< 10 ³		-		-	
	Ζυμομύκητες	-	-	-	-	-		-		-	-	-	-
	Νημ. Μύκητες	-		-		-		-		-		-	
6 Εβδομάδες	Βακτήρια	<< 10 ³		10 ³		-		-		-		-	
	Ζυμομύκητες	-		-		-	-	-	-	-	-	-	-
	Νημ. Μύκητες	-		-		-		-		-		-	
12 Εβδομάδες	Βακτήρια	10 ³		< 10 ³		-		-					
	Ζυμομύκητες	-		-		-	-	-	-		n/a		n/a
	Νημ. Μύκητες	-		-		-		-					

Βακτήρια: cfu/ml / Ζυμομύκητες: cfu/ml / Νημ. Μύκητες: Αύξουσα κατάταξη ως +, ++, +++

B10 και B20 UFOME καθώς παρά το γεγονός ότι παρουσίασαν μικροβιακό φορτίο μετά από 4 εβδομάδες εν τούτοις η μικροβιακή ανάπτυξη στο υπόλοιπο χρονικό διάστημα της αποθήκευσης φαίνεται να παρεμποδίζεται σύμφωνα με τα σχετικά αποτελέσματα. Η συμπεριφορά των UFOME και SUNME ίσως να σχετίζεται και με τη μειωμένη οξειδωτική σταθερότητα των δειγμάτων αυτών. Στα μείγματα CAME, τέλος δεν ανιχνεύθηκε ανάπτυξη φορτίο είτε βακτηρίων είτε μυκήτων κατά την περίοδο των 6 εβδομάδων.

Προσδιορισμοί με τη μέθοδο ανίχνευσης του ATP πραγματοποιήθηκαν σε χρονικά διαστήματα 4, 6 και 12 εβδομάδων αναφορικά με τα επιμολυσμένα δείγματα. Σε αντίθεση βέβαια με τις μετρήσεις με τη μέθοδο CFU που πραγματοποιούνταν σε όλα τα υπό εξέταση δείγματα, Επισημαίνεται ότι με την προκειμένη μέθοδο οι προσδιορισμοί περιορίστηκαν σε επιλεγμένα δείγματα, με την επιλογή να γίνεται κατά κύριο λόγο με βάση τα αποτελέσματα της μεθόδου CFU. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων που έγιναν σε δείγματα από τη φάση καυσίμου των επιμολυσμένων δειγμάτων (χωρίς αντιοξειδωτικό) δίνονται στο Σχήμα 3.27.



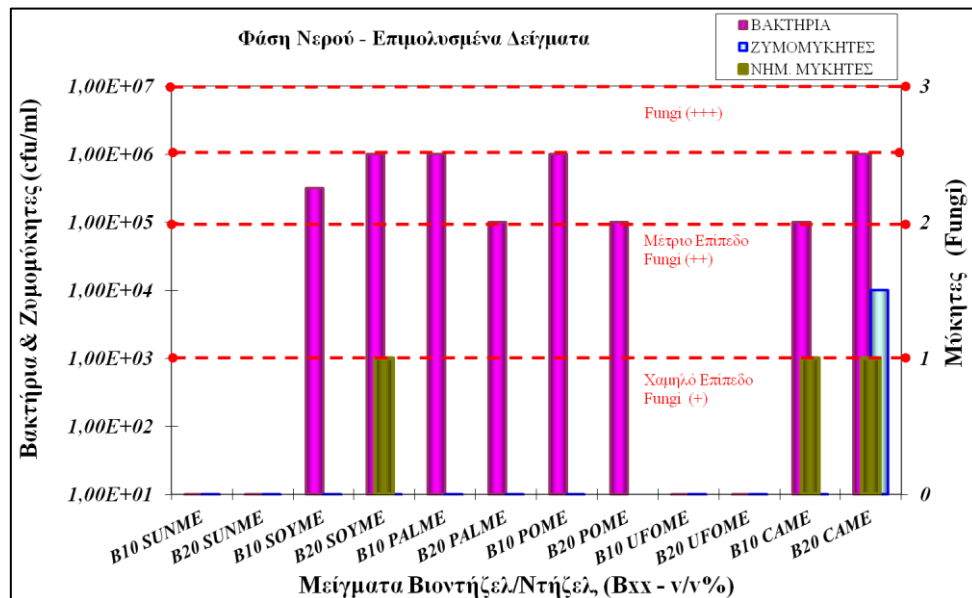
Σχήμα 3.27. Προσδιορισμοί μικροβιακού φορτίου με τη μέθοδο του ATP σε επιλεγμένα επιμολυσμένα δείγματα κατά τη διάρκεια της επώασης κατά τη διάρκεια 12 εβδομάδων.

Αρχικά (4 εβδομάδες) εξετάστηκαν τα δείγματα B10 PALME καθώς και B10 & B20 UFOME. Παρατηρείται ότι το επίπεδο της μικροβιακής επιμόλυνσης στα μίγματα αυτά είναι συγκριτικά παρόμοιας τάξης μεγέθους με αυτό που μετρήθηκε με τη μέθοδο CFU. Συγκεκριμένα το δείγμα B10 UFOME με φορτίο 10^3 cfu/ml έδωσε αποτέλεσμα 27.5 pg ATP ενώ στα B20 UFOME και B10 PALME με φορτίο μικρότερο από 10^3 cfu/ml η τιμή που υπολογίστηκε ήταν αντίστοιχα 3.4 pg ATP και 4.8 pg ATP. Η μικρή διαφορά μεταξύ των δύο τελευταίων ίσως οφείλεται στην παρουσία μυκήτων στο τελευταίο. Ο χαρακτηρισμός Το

επίπεδο της επιβάρυνσης στα τρία αυτά δείγματα μπορεί να χαρακτηριστεί ως μικρό για τα B20 UFOME και B10 PALME και ως μέτριο για το δείγμα B10 UFOME. Μετά από 6 εβδομάδες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα B10 PALME και B20 POME. Και στις δύο περιπτώσεις η μικροβιακή επιβάρυνση χαρακτηρίζεται ως μέτρια και ανάλογη με τα αποτελέσματα από τη μέθοδο CFU. Τέλος μετά από 12 εβδομάδες προσδιορίστηκε το μικροβιακό φορτίο στα δείγματα B10 SOYME, B20 POME και B20 CAME. Η μικροβιακή δραστηριότητα στο B20 POME έχει μειωθεί αισθητά, κάτι το οποίο είχε παρατηρηθεί και στην περίπτωση των τη μεθόδου CFU. Αίσθηση πάντως προκαλεί το πολύ υψηλό μικροβιακό φορτίο που ανιχνεύθηκε την 6η εβδομάδα στο δείγμα B20 CAME καθώς στο δείγμα αυτό η επιμόλυνση τόσο σε βακτήρια όσο και σε μύκητες ήταν μηδενική στη μέθοδο CFU.

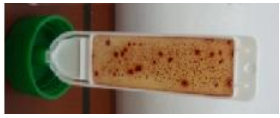







Φάση Νερού

Μετρήσεις στη φάση νερού των επιμολυσμένων δειγμάτων (χωρίς αντιοξειδωτικό) πραγματοποιήθηκαν μετά το πέρας 12 εβδομάδων αποθήκευσης - 6 εβδομάδες για τα μείγματα CAME). Ο σκοπός αυτών των μετρήσεων ήταν να γίνει σύγκριση της μικροβιακής πυκνότητας με το αρχικό μικροβιακό φορτίο του νερού επιμόλυνσης. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στον Πίνακα 3.12 καθώς και στο Σχήμα 3.28 με μορφή διαγράμματος.



Σχήμα 3.28. Συνολικό διάγραμμα μικροβιακού φορτίου στη φάση νερού των επιμολυσμένων B10 & B20 δειγμάτων μετά το πέρας 12 εβδομάδων (6 εβδομάδες για CAME)

Πίνακας 3.12. Μέτρηση μικροβιακού φορτίου στη φάση νερού των επιμολυσμένων μειγμάτων (χωρίς πρόσθετο) μετά από 12 εβδομάδες (6 εβδομάδες για CAME)

Μικροβιακό Φορτίο - Επιμολυσμένα Δείγματα (χωρίς α/ο) - Φάση Νερού				
Είδος	B10 SOYME		B20 SOYME	
Βακτήρια		10 ⁵ -10 ⁶		10 ⁶
Ζυμομύκητες		-		-
Νημ. Μύκητες		-		(+)
Είδος	B10 PALME		B20 PALME	
Βακτήρια		10 ⁶		10 ⁵
Ζυμομύκητες		-		-
Νημ. Μύκητες		-		-
Είδος	B10 POME		B20 POME	
Βακτήρια		10 ⁶		10 ⁵
Ζυμομύκητες		-		-
Νημ. Μύκητες		-		-
Είδος	B10 CAME		B20 CAME	
Βακτήρια		10 ⁵		10 ⁶
Ζυμομύκητες		-		10 ⁴
Νημ. Μύκητες		(+)		(+)

Βακτήρια: cfu/ml / Ζυμομύκητες: cfu/ml / Νημ. Μύκητες: Αύξουσα κατάταξη ως +, ++, +++

Αρχικά υπενθυμίζεται ότι στο αρχικό νερό επιμόλυνσης, πριν από την προσθήκη στα μείγματα, είχε ανιχνευτεί μικροβιακή δραστηριότητα ίση με 10⁵ cfu/ml. Αυξημένο μικροβιακό φορτίο (βακτήρια) στη φάση νερού σε σχέση με τον αρχικό προσδιορισμό παρουσίασαν τα δείγματα B10 - B20 SOYME, B10 PALME, B10 POME και B20 CAME. Επίσης στα δείγματα B20 SOYME και B10 και B20 CAME ανιχνεύτηκε επιμόλυνση μυκήτων που δεν φάνηκε να υπάρχουν στο αρχικό νερό επιμόλυνσης. Ειδικότερα το δείγμα B20 CAME εμφάνισε αξιοσημείωτη επιβάρυνση τόσο σε ζυμομύκητες όσο και σε νηματοειδείς μύκητες. Η διάχυτη επιβάρυνση της φάσης νερού του δείγματος αυτού ίσως να συνδυάζεται και με το σχετικά υψηλό αποτέλεσμα που καταγράφηκε στη φάση καυσίμου του κατά τη μέτρηση με τη μέθοδο του ATP. Από την άλλη μεριά αξίζει να σημειωθεί ότι μετά από 12 εβδομάδες σε αποθήκευση, η κάτω φάση νερού των επιμολυσμένων δειγμάτων SOYME και UFOME δεν φαίνεται να εμφανίζει κάποιο ίχνος μικροβιακής δραστηριότητας. Για κάποιο λόγο η δραστηριότητα δεν μειώθηκε απλώς, αλλά εντούτοις παρεμποδίστηκε ουσιαστικά με αποτέλεσμα μία φάση νερού που αρχικά εμφάνιζε μικροβιολογική πυκνότητα

ίση με 10^5 cfu/ml πλέον να μην δίνει κάποιο σημάδι ανάπτυξης τουλάχιστον με τη μέθοδο δοκιμής CFU. Σε κάθε περίπτωση πάντως η μη παρουσία μικροβιακού φορτίου στη φάση νερού αυτών των δειγμάτων φαίνεται να συνδυάζεται και να δικαιολογεί ταυτόχρονα τη μηδενική μικροβιακή δραστηριότητα που υπήρχε στη φάση καυσίμου των αντίστοιχων δειγμάτων στο τέλος της περιόδου των 12 εβδομάδων. Συμπερασματικά, μικροβιακή ανάπτυξη ουσιαστικά ανιχνεύτηκε, στη φάση νερού εκείνων των δειγμάτων που εμφανίστηκε μικροβιακό φορτίο στη φάση καυσίμου τους κατά το τέλος του χρόνου αποθήκευσής τους.

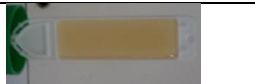
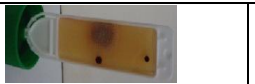






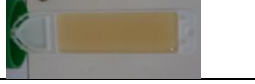

3.5.4.2 Επιμολυσμένα Δείγματα (παρουσία TBHQ)

Φάση Καυσίμου

Στα επιμολυσμένα δείγματα στα οποία είχε προστεθεί ποσότητα αντιοξειδωτικού TBHQ σε συγκέντρωση 0,1% κ.β. (ως προς τους μεθυλεστέρες) πραγματοποιήθηκαν προσδιορισμοί του μικροβιακού φορτίου στη φάση καυσίμου μετά από 4 και 6 εβδομάδες αποθήκευσης. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων που αφορούν στο χρονικό διάστημα των 6 εβδομάδων απεικονίζονται στον Πίνακα 3.13 σε αντιπαραβολή με τα αποτελέσματα που έδωσαν τα αντίστοιχα δείγματα χωρίς αντιοξειδωτικό μετά από το ίδιο χρονικό διάστημα. Αρχικά παρατηρείται ότι αξιόλογο μικροβιακό φορτίο ανιχνεύτηκε μόνο στο B10 PALME. Στα υπόλοιπα 4 δείγματα το επίπεδο της επιμόλυνσης χαρακτηρίζεται αμελητέο ή μηδενικό, ενώ για τα δείγματα που δεν αντιστοιχούν εικόνες το φορτίο ήταν μηδενικό. Συγκριτικά τώρα με τα αντίστοιχα δείγματα που δεν περιείχαν αντιοξειδωτικό η βακτηρίαση δραστηριότητα παρουσιάζεται πιο περιορισμένη - με εξαίρεση το δείγμα B10 PALME.

Γενικά είναι γνωστό ότι οι φαινολικές ενώσεις διαθέτουν αντιμικροβιακή δράση ενώ ειδικά για το TBHQ έχουν αναφερθεί αντιμικροβιακές ιδιότητες τουλάχιστον όσον αφορά στα βακτήρια που εμφανίζονται σε τρόφιμα καθώς και σε προπιονο-βακτήρια [Fitzgerald et al, 2009, Davidson et al. 1981, Raccach, 1984]. Η ανασταλτική δράση των φαινολών εξαρτάται εν μέρει από την τάση τους να μεταφέρονται από την υδατική στη λιποειδή φάση της βακτηριακής μεμβράνης [Bennett, 1959]. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τα συγκεκριμένα πειράματα υποδηλώνουν πως η ουσία TBHQ - που χρησιμοποιείται ευρέως ως αντιοξειδωτικό στη βιομηχανία του βιοντήζελ - ίσως να έχει αντιμικροβιακές ιδιότητες και απέναντι στα βακτήρια και γενικά τους μικροοργανισμούς που απαντώνται στα συστήματα καυσίμων. Περαιτέρω διερεύνηση πάντως κρίνεται απαραίτητη καθώς και διεύρυνση της μελέτης σε μεγαλύτερο φάσμα φαινολικών (και όχι μόνο) ουσιών (π.χ. BHT, BHA, Thymol, Catechol κ.α.).

Πίνακας 3.13. Μικροβιακό φορτίο στη φάση καυσίμου των επιμολυσμένων μειγμάτων (με TBHQ) μετά από 6 εβδομάδες - Αντιπαράθεση με αντίστοιχα χωρίς TBHQ

Μικροβιακό Φορτίο - Επιμολυσμένα Δείγματα (χωρίς α/α) - Φάση Νερού				
	Με TBHQ		Χωρίς TBHQ	
Είδος	B20 SUNME			
Βακτήρια		-		<10 ³
Είδος	B10 PALME			
Βακτήρια		10 ⁴		10 ³
Είδος	B20 PALME			
Βακτήρια		-		<10 ³
Είδος	B10 POME			
Βακτήρια		-		<10 ³
Είδος	B20 POME			
Βακτήρια		-		10 ³
















Βακτήρια: cfu/ml

3.5.4.3 Τυφλά Δείγματα - Φάση Νερού

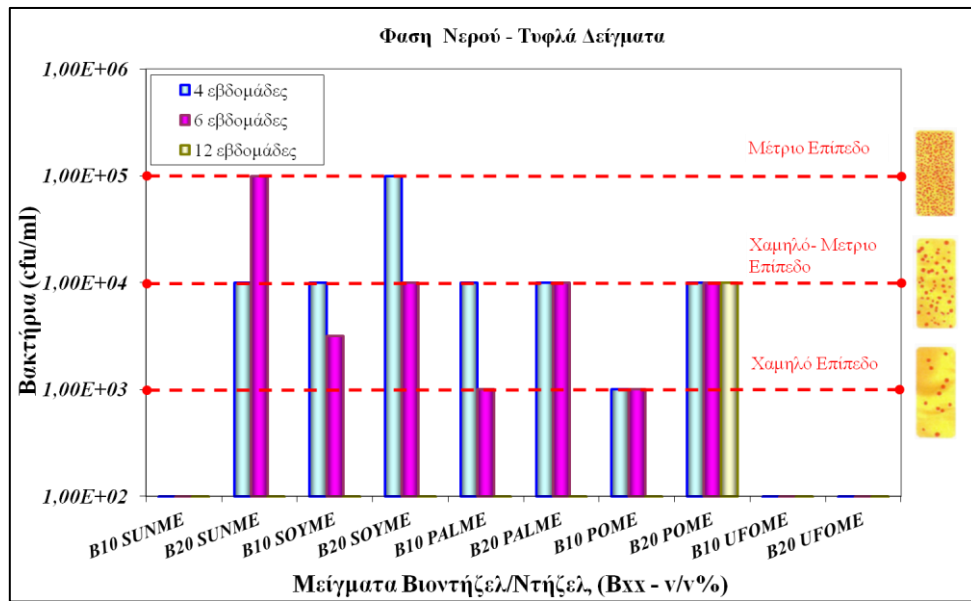
Στα τυφλά δείγματα η μελέτη επικεντρώθηκε στην διεξαγωγή μετρήσεων στη φάση νερού καθώς θεωρήθηκε πιο αντιπροσωπευτική της εξέλιξης του μικροβιακού φορτίου. Επομένως, πραγματοποιήθηκαν προσδιορισμοί του μικροβιακού φορτίου με την μέθοδο CFU μετά από χρονικό διάστημα αποθήκευσης 4, 6 και 12 εβδομάδων κατά απόλυτη αντιστοιχία με τους προσδιορισμούς των επιμολυσμένων δειγμάτων. Η δειγματοληψία πραγματοποιούνταν στη φάση νερού με ιδιαίτερη προσοχή ώστε να μην συλληφθεί και φάση καυσίμου. Στον Πίνακα 3.14 απεικονίζονται τα αποτελέσματα και οι φωτογραφίες όσων δειγμάτων εμφάνισαν μικροβιακή ανάπτυξη. Επίσης, στο Σχήμα 3.29 αναπαριστώνται γραφικά τα αποτελέσματα της εξέλιξης του βακτηριακού φορτίου στη φάση νερού των τυφλών B10 & B20 δειγμάτων κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης.

Από την πρώτη σειρά μετρήσεων (1 μήνα) γίνεται αντιληπτό ότι σε όλα τα δείγματα εμφανίζεται αξιοσημείωτο μικροβιακό φορτίο με εξαίρεση τα δείγματα B10 SUNME, B10 & B20 UFOME και B10 & B20 CAME. Σε γενικές γραμμές τα μίγματα B20 παρουσιάζουν υψηλότερο επίπεδο επιμόλυνσης από τα αντίστοιχα B10 με το δείγμα B20 SOYME να καταδεικνύει τη μεγαλύτερη μικροβιακή ανάπτυξη της τάξης του 10⁵ cfu/ml. Σημειώνεται ότι το μικροβιακό φορτίο που ανιχνεύτηκε στα δείγματα αφορούσε μόνο στα βακτήρια.

Πίνακας 3.14. Ανάπτυξη μικροοργανισμών στη φάση νερού των τυφλών μείγματα (χωρίς πρόσθετο) - μετρήσεις με τη μέθοδο CFU

Μικροβιακό Φορτίο - Τυφλά Δείγματα (χωρίς α/ο) - Φάση Νερού													
Εβδομάδες	Μικρο-οργανισμού	B10 SUNME		B20 SUNME		B10 SOYME		B20 SOYME		B10 PALME		B20 PALME	
		4 Εβδομάδες	Βακτήρια	-		10 ⁴		10 ⁴		10 ⁵		10 ⁴	
Ζυμομύκητες	-		-	-		-		-		-		-	
Νημ. Μύκητες	-			-		-		-		+		-	
6 Εβδομάδες	Βακτήρια	-		10 ⁵		10 ³ -10 ⁴		10 ⁴		10 ³		10 ⁴	
	Ζυμομύκητες	-	-	-		-		-		-		-	
	Νημ. Μύκητες	-		+		-		-		-		-	
12 Εβδομάδες	Βακτήρια	-		-		-		-		-		-	
	Ζυμομύκητες	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Νημ. Μύκητες	-		-		-		-		-		-	
		B10 POME		B20 POME		B10 UFOME		B20 UFOME		B10 CAME		B20 CAME	
4 Εβδομάδες	Βακτήρια	10 ³		10 ⁴		-		-		-		-	
	Ζυμομύκητες	-		-		-	-	-	-	-	-	-	-
	Νημ. Μύκητες	-		-		-		-		-		-	
6 Εβδομάδες	Βακτήρια	10 ³		10 ⁴		-		-		-		?	
	Ζυμομύκητες	-		-		-	-	-	-	-	-	?	
	Νημ. Μύκητες	-		-		-		-		-		+++	
12 Εβδομάδες	Βακτήρια	-		10 ⁴		-		-		-		n/a	
	Ζυμομύκητες	-	-	-		-	-	-	-	-	n/a	-	n/a
	Νημ. Μύκητες	-		-		-		-		-		-	

Βακτήρια: cfu/ml / Ζυμομύκητες: cfu/ml / Νημ. Μύκητες: Αύξουσα κατάταξη ως +, ++, +++



Σχήμα 3.29. Συνολικό διάγραμμα εξέλιξης μικροβιακού φορτίου (βακτήρια) στη φάση νερού των τυφλών B10 & B20 δειγμάτων κατά τη διάρκεια των 12 εβδομάδων

Ζυμομύκητες και νηματοειδής μύκητες δεν ανιχνεύτηκαν. Μετά το πέρας 6 εβδομάδων αποθήκευσης παρατηρείται ότι μικροβιακό φορτίο (βακτήρια) συνεχίζει να εμφανίζεται μόνο στα δείγματα στα οποία είχε ανιχνευτεί και κατά την πρώτη σειρά μετρήσεων με διαφοροποιήσεις, όμως, στο επίπεδο της επιμόλυνσης. Στα μείγματα POME και B20 PALME παρέμεινε στα ίδια επίπεδα ενώ στα μείγματα SOYME και B10 PALME σημειώνεται ελάττωση της δραστηριότητας. Μόνο το B20 SUNME επιδεικνύει αύξηση στην μικροβιακή ανάπτυξη κατά μία τάξη μεγέθους. Από την άλλη μεριά εμφανίζεται πλέον στο δείγμα B20 CAME η ανάπτυξη μικροοργανισμών και μάλιστα μυκήτων σε βαθμό που η επιμόλυνση μπορεί να χαρακτηριστεί ως ισχυρή.

Είναι χαρακτηριστικό ότι αυτό είναι το μόνο από τα δείγματα φάσης νερού των τυφλών δειγμάτων στο οποίο εμφανίστηκε μικροβιακό φορτίο τύπου μυκήτων. Μετά από 12 εβδομάδες αποθήκευσης πλέον μόνο το δείγμα B20 POME συνεχίζει να εμφανίζει μικροβιακό φορτίο και μάλιστα αμετάβλητο. Στα υπόλοιπα δείγματα που είχε ανιχνευθεί μικροβιακή επιμόλυνση στη φάση νερού στις προηγούμενες 2 σειρές μετρήσεων η μικροβιακή δραστηριότητα φαίνεται πλέον να έχει παρεμποδιστεί καθώς τα αποτελέσματα κατέδειξαν μηδενικό φορτίο. (Το μείγμα CAME δεν μετρήθηκαν μετά από 12 εβδομάδες).

Συμπερασματικά για τη φάση νερού των τυφλών δειγμάτων μπορούν να αναφερθούν τα εξής. Κατά πρώτον τα δείγματα που περιέχουν μεθυλεστέρες από UFO φαίνεται να ανθίστανται

στην ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου διότι καθ' όλη τη διάρκεια αποθήκευσης (12 εβδομάδες) δεν ανιχνεύτηκε μικροβιακή δραστηριότητα. Το ίδιο ισχύει και για το δείγμα B10 SUNME. Το δείγμα B20 POME είναι το μόνο στο οποίο ανιχνεύτηκε μικροβιακό φορτίο και στις 3 σειρές μετρήσεων και μάλιστα αμετάβλητο. Στα υπόλοιπα δείγματα η μικροβιακή δραστηριότητα μετά τις 6 εβδομάδες φαίνεται να παρεμποδίζεται δίνοντας μηδενικά αποτελέσματα. Γενικά πάντως αξιοσημείωτη ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου στη φάση νερού εμφανίζεται ήδη από τον πρώτο μήνα αποθήκευσης παρά το γεγονός ότι στο αρχικό νερό που προστέθηκε δεν υπήρχαν μικροοργανισμοί. Περαιτέρω, στη συγκεκριμένη σειρά μετρήσεων - όπου το αρχικό νερό δεν περιείχε μικροοργανισμούς - διαφαίνεται η συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του βιοντήζελ και του αναπτυσσόμενου μικροβιακού φορτίου. Γενικά η μικροβιακή δραστηριότητα εμφανίζεται εντονότερη στη φάση νερού των μειγμάτων B20 σε σύγκριση με τη φάση νερού των μειγμάτων B10 με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε βιοντήζελ. Τέλος θα πρέπει να υπογραμμιστεί η δυνατότητα ανάπτυξης μυκήτων στο δείγμα B20 CAME. Πιθανότατα αυτό να οφείλεται στα διαφορετικά χαρακτηριστικά του καστορέλαιου σε σχέση με τους υπόλοιπους μεθυλεστέρες. Από τα αποτελέσματα γενικά μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ο τύπος και οι ιδιότητες του μεθυλεστέρα φαίνεται να επηρεάζουν τη δυνατότητα ανάπτυξης μικροβιακού φορτίου.

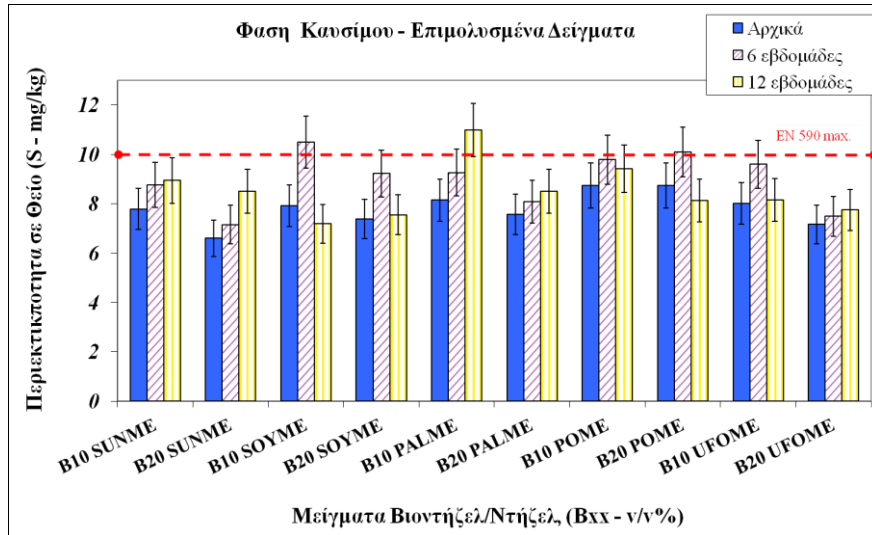
3.5.5 Παρακολούθηση ποιοτικών παραμέτρων

3.5.5.1 Περιεκτικότητα σε Θείο (S)

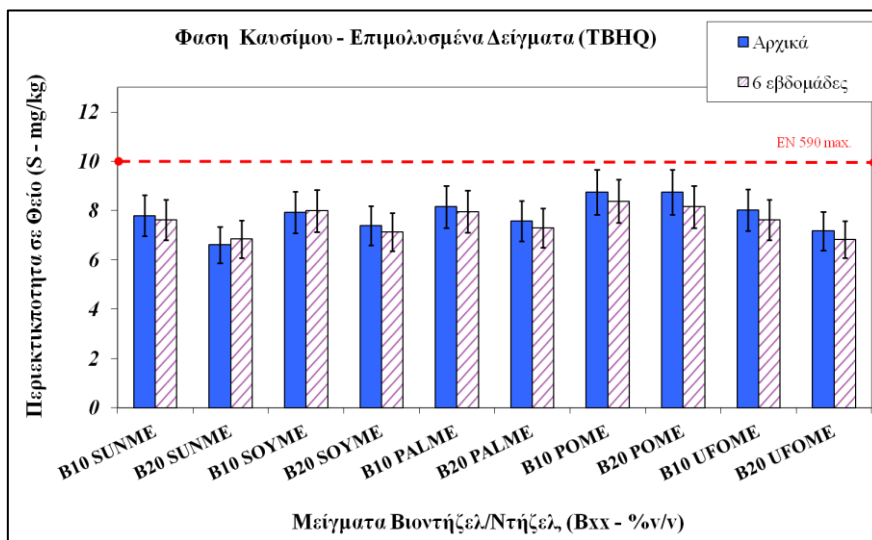
Οι μετρήσεις για τον προσδιορισμό του θείου μπορούν να προσφέρουν αξιολογή πληροφόρηση για ενδεχόμενη ανάπτυξη μικροοργανισμών, διότι οι αξιοσημείωτες μεταβολές στην περιεκτικότητα αυτών των στοιχείων πιθανότατα υποδηλώνουν την παρουσία μικροοργανισμών SRB που έχουν τη δυνατότητα αναγωγής των ιόντων θείου σε υδρόθειο (H_2S). Γενικότερα αυξημένες συγκεντρώσεις θεικών στη φάση νερού θεωρείται χαρακτηριστική της υποβάθμισης του καυσίμου [Passman 2003].

Η περιεκτικότητα σε θείο προσδιορίστηκε στη φάση καυσίμου (χωρίς/και με αντιοξειδωτικό), στη φάση νερού των επιμολυσμένων δειγμάτων και στη φάση νερού των τυφλών. Οι μετρήσεις έγιναν μετά από χρονικό διάστημα αποθήκευσης 6 και 12 εβδομάδων με εξαίρεση τα δείγματα με TBHQ καθώς και όλα τα δείγματα με μεθυλεστέρες καστορέλαιου που εξετάστηκαν μόνο μετά από χρονικό διάστημα 6 εβδομάδων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά και ανά κατηγορία δειγμάτων στα Σχήματα 3.30-3.34. Στη φάση καυσίμου των επιμολυσμένων δειγμάτων (χωρίς αντιοξειδωτικό) μετά τις πρώτες 6 εβδομάδες αποθήκευσης καταγράφεται σε όλα τα δείγματα αύξηση στο περιεχόμενο ποσοστό θείου και η οποία στην πλειοψηφία των περιπτώσεων είναι μεγαλύτερη από την ακρίβεια της μεθόδου παρατηρήθηκε σχετική αύξηση της περιεκτικότητας σε θείο μετά τις πρώτες 6

εβδομάδες αποθήκευσης. Στη δεύτερη σειρά μετρήσεων που πραγματοποιήθηκε μετά από 12 εβδομάδες επώασης στα μείγματα POME, SOYME καθώς και στο 10 UFOME παρατηρήθηκε μείωση στην περιεκτικότητα σε θείο - με τάση επαναφοράς στο αρχικό επίπεδο συγκέντρωσης - ενώ στα υπόλοιπα δείγματα οι μετρούμενες τιμές ήταν υψηλότερες με αποκορύφωμα στο δείγμα B10 .



Σχήμα 3.30. Μεταβολή της περιεκτικότητας σε θείο στη φάση καυσίμου των επιμολυσμένων μειγμάτων B10 και B20 (χωρίς αντιοξειδωτικό).

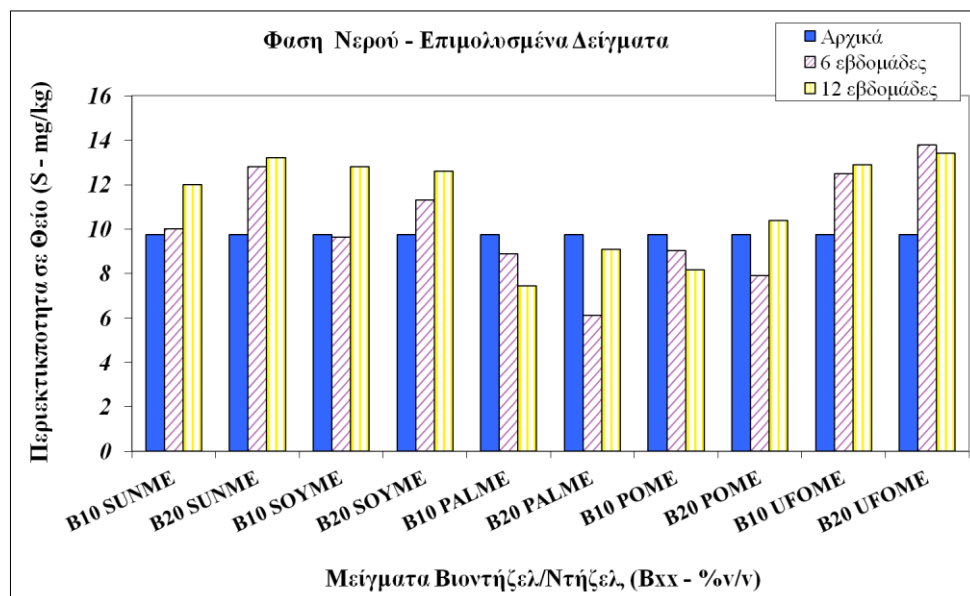


Σχήμα 3.31. Μεταβολή της περιεκτικότητας σε θείο στη φάση καυσίμου των επιμολυσμένων μειγμάτων B10 και B20 (με TBHQ).

Στα επιμολυσμένα δείγματα παρουσία του αντιοξειδωτικού TBHQ η περιεκτικότητα σε θείο μετρήθηκε μόνο μετά από 6 εβδομάδες. Συγκριτικά με τις τιμές του θείου που μετρήθηκαν στη φάση καυσίμου των μειγμάτων χωρίς πρόσθετο, είναι αντιληπτό ότι στα μείγματα με

αντιοξειδωτικό οι διαφοροποιήσεις είναι αρκετά μικρότερου εύρους. Συνολικά οι μεταβολές που παρατηρούνται είναι τέτοιας τάξεως ώστε οι τιμές να μπορούν να χαρακτηριστούν ως σχετικά αμετάβλητες καθώς σε όλες τις περιπτώσεις είναι εντός της επαναληψιμότητας της μεθόδου. Πάντως στα δείγματα όπου η περιεκτικότητα σε θείο ήταν εξ αρχής εντός προδιαγραφής, μετά το πέρας 12 εβδομάδων - στις περιπτώσεις που παρατηρήθηκε αύξηση - η τιμή του θείου δεν ξεπέρασε το όριο της τεχνικής προδιαγραφής EN590 (λαμβάνεται υπ' όψιν και η ακρίβεια της μεθόδου).

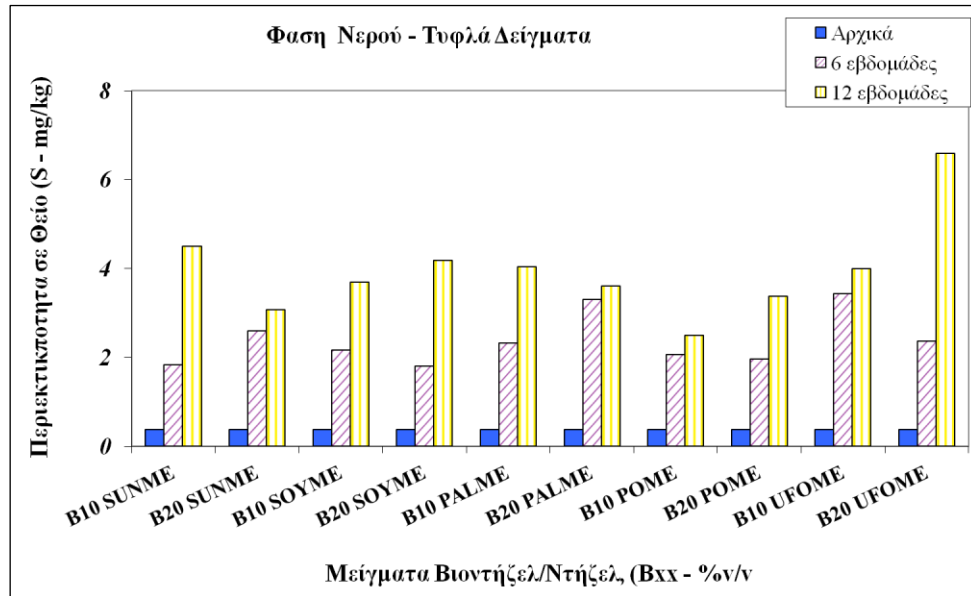
Αναφορικά με τη φάση νερού των επιμολυσμένων δειγμάτων (Σχήμα 3.32) η αρχική μέτρηση θείου του νερού επιμόλυνσης έδωσε συγκέντρωση ίση με 9.75 ppm. Μετά από τις πρώτες 6 εβδομάδες στη φάση νερού των επιμολυσμένων δειγμάτων η περιεκτικότητα σε θείο δεν παρουσιάζει ομοιόμορφη συμπεριφορά. Στα μείγματα B20 PALME και B20 POME φαίνεται μείωση της περιεκτικότητας ενώ τα μείγματα B20 SUNME, B20 SOYME και B10-B20 UFOME παρουσιάζουν σημαντικά αύξηση. Στα υπόλοιπα το περιεχόμενο θείο παραμένει σχετικά αμετάβλητο. Μετά τον 3ο μήνα αποθήκευσης παρατηρείται η ίδια ανομοιόμορφη συμπεριφορά. Υπάρχει γενικά αυξητική τάση με εξαίρεση τα δείγματα B10 PALME και POME στα οποία η περιεκτικότητα σε θείο έχει μειωθεί.



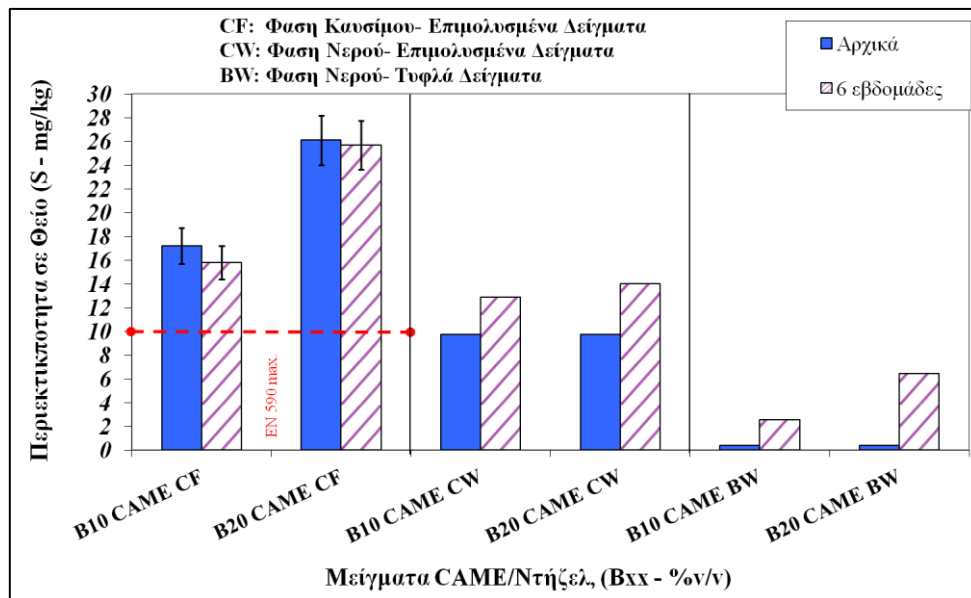
Σχήμα 3.32. Μεταβολή της περιεκτικότητας σε θείο στη φάση νερού των επιμολυσμένων μειγμάτων B10 και B20 (χωρίς αντιοξειδωτικό).

Η αρχική περιεκτικότητα σε θείο της μη επιμολυσμένης φάσης νερού που προστέθηκε στα τυφλά δείγματα προσδιορίστηκε, ως αναμενόταν, σχεδόν μηδενική - ίση περίπου με 0.4 ppm. Από τις μετρήσεις θείου στη φάση νερού των τυφλών δειγμάτων κατά την 6η και 12η εβδομάδα η γενική παρατήρηση που μπορεί να εξαχθεί βλέποντας και το διάγραμμα του

Σχήματος 3.33 είναι η εξής. Η περιεκτικότητα σε θείο παρουσιάζει δραματική αύξηση σε όλα τα δείγματα κατά τη διάρκεια των 6 αρχικών εβδομάδων αποθήκευσης. Η αυξητική τάση συνεχίζει και στις επόμενες 6 εβδομάδες με τα δείγματα B20 UFOME και B10 SUNME να επιδεικνύουν τις υψηλότερες τιμές περιεχόμενου θείου.



Σχήμα 3.33. Μεταβολή της περιεκτικότητας σε θείο στη φάση νερού των τυφλών μειγμάτων B10 και B20.



Σχήμα 3.34. Μεταβολή της περιεκτικότητας σε θείο για όλα τα δείγματα με μεθυλεστέρες καστορέλαιου

Τέλος όλες οι μετρήσεις που αφορούν στα μίγματα με μεθυλεστέρες καστορελαίου παρουσιάζονται συνολικά στο Σχήμα 3.34. Η περίπτωση του καστορέλαιου είναι ιδιαίτερη καθώς λόγω υψηλής περιεκτικότητας σε θείο της αρχικής πρώτης ύλης τόσο οι μεθυλεστέρες όσο και τα τελικά μείγματα με πετρελαϊκό ντήζελ δεν πληρούν τη μέγιστη προδιαγραφή των 10ppm. Αναφορικά, τώρα με τις μεταβολές που καταγράφονται μετά από 6 εβδομάδες αποθήκευσης ισχύουν τα εξής. Στη φάση καυσίμου των επιμολυσμένων μιγμάτων (CF) η περιεκτικότητα σε θείο τόσο στο B10 όσο και στο B20 παραμένει πρακτικά αμετάβλητη. Αντιθέτως στη φάση νερού τόσο των επιμολυσμένων όσο και των τυφλών δειγμάτων παρατηρείται αύξηση η οποία είναι συγκριτικά μεγαλύτερη στα δείγματα B20 σε σύγκριση με τα B10.

3.5.5.2 Οξύτητα

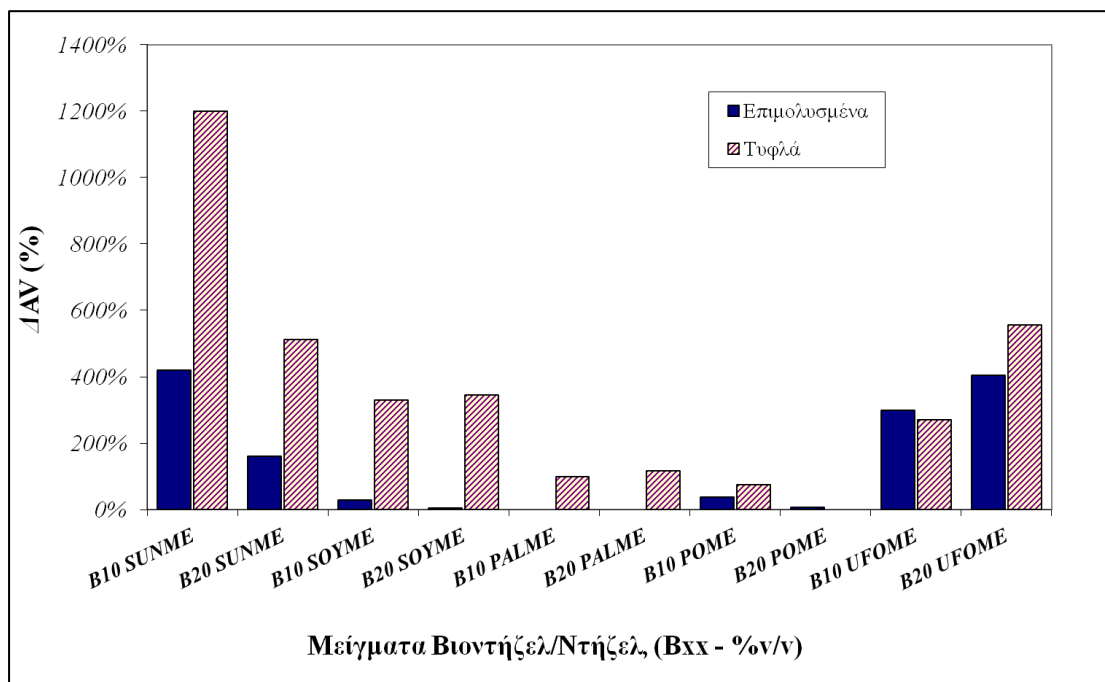
Η διερεύνηση της οξύτητας τόσο του καυσίμου όσο και της υποκείμενης φάσης νερού έχει τη δυνατότητα να παρέχει ενδείξεις αναφορικά με ενδεχόμενη μικροβιακή δραστηριότητα σε ένα σύστημα. Για το μεν καύσιμο η ιδιότητα που προσδιορίζεται είναι ο αριθμός οξύτητας (acid value), ενώ για το νερό η τιμή του pH. Ο αριθμός οξύτητας είναι άμεσα συνδεδεμένος με την παρουσία όξινων συστατικών στο καύσιμο και στην περίπτωση των μεθυλεστέρων είναι συνυφασμένος με την περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα. Δύναται, όμως, να είναι ενδεικτικός και του βαθμού μεταβολής της σύστασης του καυσίμου λόγω των προϊόντων μεταβολισμού των μικροοργανισμών. Από τη άλλη μεριά το pH της φάσης νερού μπορεί να είναι ενδεικτικό της ανάπτυξης μικροοργανισμών. Για συστήματα συμβατικών καυσίμων αναφέρεται ότι φάση νερού με $\text{pH} < 7$ είναι ενδεχομένως "ύποπτη" μικροβιολογικής δραστηριότητας [Passman, 2003].

Προσδιορισμοί αναφορικά με τον αριθμό οξύτητας των υπό εξέταση δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν μετά το πέρας το χρόνου αποθήκευσης, δηλαδή μετά από 6 εβδομάδες για τα δείγματα με TBHQ, και μετά από 12 εβδομάδες για όλα τα υπόλοιπα. Δεν διενεργήθηκαν μετρήσεις στα μείγματα B10 και B20 CAME. Αυτές καθ' αυτές οι τιμές των μετρήσεων παρατίθενται στον Πίνακα 3.15 ενώ στο Σχήμα 3.35. δίνεται ένα διάγραμμα που απεικονίζει την επί τοις εκατό μεταβολή του αριθμού οξύτητας ως προς τις αρχικές μετρήσεις. Το διάγραμμα δεν περιλαμβάνει τα δείγματα με TBHQ καθότι λόγω διαφορετικού χρόνου αποθήκευσης δεν είναι άμεσα συγκρίσιμα. Ο παράγοντας που θα πρέπει βέβαια να ληφθεί υπ' όψιν είναι ότι με την πάροδο του χρόνου οι μεθυλεστέρες τείνουν να οξειδώνονται γρηγορότερα από τα συμβατικά πετρελαιοειδή με άμεσο αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού οξύτητας λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων και της ταυτόχρονης δημιουργίας μικρομοριακών οργανικών οξέων.

Πίνακας 3.15. Προσδιορισμοί αριθμού οξύτητας σε φάση καυσίμου επιμολυσμένων και τυφλών μειγμάτων μετά από 12 εβδομάδες (6 για τα δείγματα με TBHQ)

Αριθμός Οξύτητας (mg KOH/g)										
Δείγματα	SUNME		SOYME		PALME		POME		UFOME	
	B10	B20	B10	B20	B10	B20	B10	B20	B10	B20
Επιμολυσμένα	0.78	0.39	0.22	0.23	0.17	0.22	0.22	0.18	0.8	1.26
Επιμολυσμένα (TBHQ)	0.12	0.12	0.18	0.22	0.18	0.18	0.18	0.23	0.22	0.22
«Τυφλά»	1.95	0.92	0.73	0.98	0.34	0.48	0.28	0.17	0.74	1.64

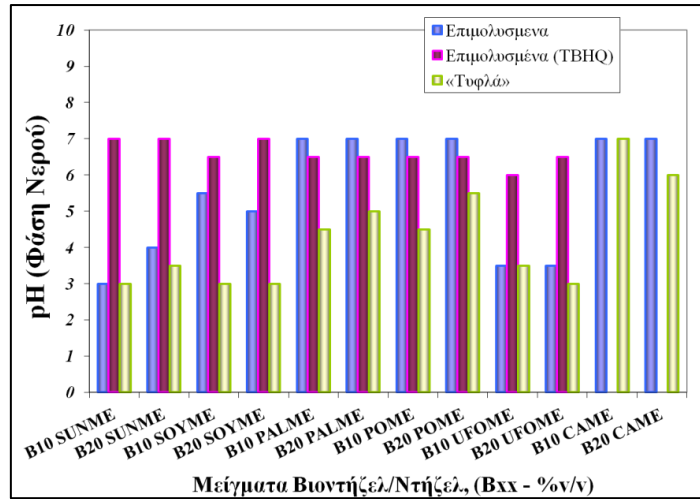
Αρχικά, γίνεται αντιληπτό ότι στα δείγματα που περιείχαν TBHQ ο αριθμός οξύτητας μετά από 6 εβδομάδες παραμένει σε χαμηλά επίπεδα και στις περισσότερες των περιπτώσεων παραμένει σχεδόν αμετάβλητος. Μόνο στο δείγμα B20 POME παρατηρήθηκε μια μικρή αύξηση. Σε αυτό συνεισφέρει η δράση του TBHQ που καταστέλλει το ρυθμό οξείδωσης των μεθυλεστέρων.



Σχήμα 3.35. Ποσοστιαία μεταβολή αριθμού οξύτητας στα επιμολυσμένα (χωρίς αντιοξειδωτικό) και στα τυφλά δείγματα μετά από 12 εβδομάδες.

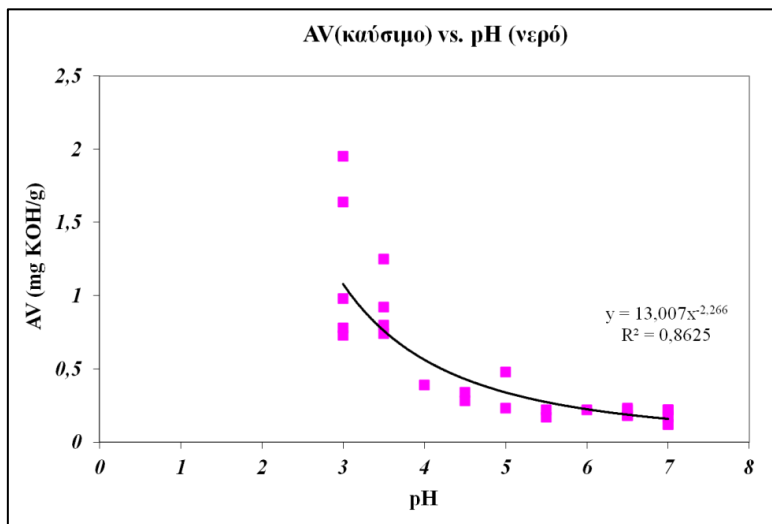
Από την άλλη μεριά, μεγάλες ποσοστιαίες μεταβολές παρατηρούνται στα επιμολυσμένα δείγματα και ιδιαίτερα σε αυτά που η αρχική οξειδωτική σταθερότητα των περιεχόμενων μεθυλεστέρων ήταν ανεπαρκής. Στα «τυφλά» δείγματα οι αυξήσεις που παρουσιάζονται στον αριθμό οξύτητας είναι σε γενικές γραμμές μεγαλύτερες σύγκριση με τα επιμολυσμένα. Σε μια προσπάθεια συνδυασμού των δεδομένων αυτών με τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών, κάποιος θα μπορούσε να αντιληφθεί ότι τα δείγματα με αμελητέα ή μηδενική μικροβιακή ανάπτυξη (με τη μέθοδο CFU) στη διάρκεια των 12 εβδομάδων καταδεικνύουν τη μεγαλύτερη επί τοις εκατό αύξηση στον αριθμό οξύτητας. Αυτό υποδηλώνει, ίσως, ότι μια αρκετά υψηλή συγκέντρωση όξινων ουσιών πιθανόν να δρα ανασταλτικά στην εξάπλωση της μικροβιακής δραστηριότητας. Είναι επίσης αξιοσημείωτο ότι στο δείγμα B20 POME - που συνιστά το μόνο από τα «τυφλά» στο οποίο ανιχνεύτηκε μικροβιακή δραστηριότητα μετά από 12 εβδομάδες επώασης - ουσιαστικά η τιμή του αριθμού οξύτητας έχει παραμείνει αμετάβλητη. Γενικά θα μπορούσε να υποθεθεί ότι τα λιγότερο σταθερά μείγματα ντήζελ/βιοντήζελ - όπως επί παραδείγματι τα Bxx UFOME και SUNME δεν διαμορφώνουν ιδιαίτερα ευνοϊκό περιβάλλον για τη μικροβιακή ανάπτυξη. Ίσως η δημιουργία διαφόρων ελεύθερων λιπαρών οξέων είτε κατά την υποβάθμιση κάποιων μεθυλεστέρων είτε κατά το μεταβολισμό των μικροοργανισμών να δρα παρεμποδιστικά στη μικροβιακή ανάπτυξη. [Debois and Smith, 2010, Pohl et al.2011, Corseuil et al. 2011].

Οι μετρήσεις που αφορούν στο pH της φάσης νερού διεξήχθησαν μετά το πέρας του χρονικού διαστήματος αποθήκευσης/επώασης. Οι προσδιορισμοί έγιναν τόσο στα επιμολυσμένα δείγματα με και χωρίς TBHQ όσο και στα τυφλά δείγματα, χρησιμοποιώντας πεχαμετρικό χαρτί. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στο Σχήμα 3.36. Αρχικά παρατηρείται ότι στα δείγματα με παρουσία TBHQ το pH στη φάση νερού είναι σε κάθε περίπτωση μεταξύ των τιμών 6 και 7 και μπορεί να χαρακτηριστεί ως ουδέτερο. Αντιθέτως στα επιμολυσμένα δείγματα χωρίς TBHQ φαίνεται πως σε εκείνα που η μικροβιακή δραστηριότητα στη φάση νερού ανιχνεύτηκε μηδενική (Bxx -SUNME, UFOME) μετά το πέρας των 12 εβδομάδων η αντίστοιχη τιμή του pH βρίσκεται κάτω του 4. Η υδατική φάση των υπολοίπων επιμολυσμένων δειγμάτων είναι λιγότερο όξινη ενώ ουδέτερο pH ανιχνεύεται μόνο στα μείγματα με PALME, POME και CAME. Παρόμοια συμπεριφορά ακολουθείται και στις μετρήσεις της υδατικής φάσης των τυφλών δειγμάτων όπου στα δείγματα B20 POME και CAME επαληθεύεται πάλι ο συνδυασμός μικροβιακού φορτίου - χαμηλού pH. που βάση τα όσα έχουν αναφερθεί στις προηγούμενες παραγράφους συμπεραίνεται ότι στα δείγματα που το pH βρέθηκε να είναι μεταξύ 3-4, η μικροβιακή δραστηριότητα (με τη μέθοδο CFU) είναι αμελητέα ή παρεμποδίζεται τελείως, με αυτή τη διαπίστωση, πάντως, να μην ανατρέπει εν μέρει κάποιες βιβλιογραφικές αναφορές- τουλάχιστον όσον αφορά στα συμβατικά καύσιμα.



Σχήμα 3.36. Μετρήσεις pH στη φάση νερού των επιμολυσμένων και τυφλών μειγμάτων μετά από 12 εβδομάδες (6 για τα δείγματα με TBHQ)

Συνδυάζοντας τα δεδομένα από τις μετρήσεις που αφορούν στην οξύτητα, βρέθηκε ότι ο υψηλός αριθμός οξύτητας στη φάση καυσίμου σχετίζεται με χαμηλό pH στη φάση νερού. Ομόλογα, το pH προσεγγίζει την τιμή 7 (ουδέτερο) όσο χαμηλότερος είναι ο αριθμός οξύτητας στη φάση καυσίμου. Η δυναμική συσχέτιση απεικονίζεται στο γράφημα του Σχήματος 3.37



Σχήμα 3.37. Συσχετισμός του αριθμού οξύτητας στη φάση καυσίμου με το pH στην αντίστοιχη φάση νερού

Συμπερασματικά από το σύνολο των προκειμένων πειραματικών μετρήσεων και προσδιορισμών είναι δυνατό τα υποστηριχθούν τα παρακάτω:

- Η προέλευση ή/και οι ιδιότητες του βιοντήζελ (FAME) φαίνεται να επηρεάζουν το ρυθμό εμφάνισης/ εξέλιξης του μικροβιακού φορτίου. Κάποια συγκεκριμένη συσχέτιση του προφίλ των λιπαρών οξέων με το μέγεθος της μικροβιακής δραστηριότητας δεν υποδηλώνεται, εντούτοις παρατηρήθηκε ότι σε επιμολυσμένα δείγματα που περιείχαν μεθυλεστέρες με αυξημένη συγκέντρωση σε ελαϊκό οξύ, η εμφάνιση μικροοργανισμών έλαβε χώρα σε μικρότερο χρονικό διάστημα.
- Δείγματα στα οποία μετά το πέρας του χρόνου αποθήκευσης ανιχνεύεται αμελητέα ή μηδενική μικροβιακή ανάπτυξη (με τη μέθοδο CFU) επιδεικνύουν, όσον αφορά στη φάση καυσίμου, τη μεγαλύτερη ποσοστιαία αύξηση του αριθμού οξύτητας και, όσον αφορά στη φάση νερού αρκετά ελαττωμένη τιμή pH. Ως εκ τούτου, τα μειωμένης οξειδωτικής σταθερότητας μείγματα ντήζελ/βιοντήζελ - που περιλαμβάνουν επί παραδείγματι μεθυλ-εστέρες ηλιέλαιου ή χρησιμοποιημένων τηγανόλαδων - πιθανόν να μην διαμορφώνουν ιδιαίτερα ευνοϊκό περιβάλλον για την ανάπτυξη μικροοργανισμών (τουλάχιστον αυτών που ανιχνεύονται με τη μέθοδο CFU).
- Η παρουσία του αντιοξειδωτικού TBHQ φαίνεται να περιορίζει, ως ένα βαθμό, τη μικροβιακή δραστηριότητα στο καύσιμο. Η ενδεχομένη αντι-μικροβιακή δράση των διαφόρων φαινολικού τύπου - κυρίως - αντιοξειδωτικών που προστίθενται στο βιοντήζελ συνιστά πεδίο διερεύνησης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Σύνθεση και Αξιολόγηση Βιολιπαντικών από Ανανεώσιμες Πρώτες Ύλες

4.1 Εισαγωγή

Τις τελευταίες δεκαετίες η περιβαλλοντική επαγρύπνηση, οι γεωπολιτικές στρατηγικές όσον αφορά στο συμβατικό πετρέλαιο καθώς και η ανάγκη αξιοποίησης εναλλακτικών πρώτων υλών οδήγησε στην ανάπτυξη των λιπαντικών από ανανεώσιμες πρώτες ύλες ή αλλιώς των βιο-λιπαντικών (biobased lubricants - biolubricants). Είναι γεγονός ότι παγκοσμίως από το σύνολο των καταναλισκόμενων λιπαντικών - πετρελαϊκής βάσης στη συντριπτική πλειοψηφία - σχεδόν 10 -12 εκατ. τόνοι/έτος απορρίπτονται στο περιβάλλον, κυρίως μέσω της λεγόμενης μη ανακτώμενης λίπανσης (loss- lubrication) και των εφαρμογών υψηλής επικινδυνότητας (high risk applications), με άμεσες επιπτώσεις στα οικοσυστήματα και τους υδάτινους ορίζοντες. [Bartz 1998].

Ιδιαίτερα έντονη ερευνητική δραστηριότητα υφίσταται στις μέρες μας αναφορικά με την παραγωγή και αξιολόγηση βιολιπαντικών από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, όπως τα φυτικά έλαια, τα λίπη και τα παράγωγα αυτών. Η ιδέα της αξιοποίησης των λιπιδίων ως λιπαντικών δεν είναι πρόσφατη. Μέχρι το 19^ο αιώνα τα λιπαντικά παρασκευάζονταν με τη χρήση κυρίως ή σχεδόν αποκλειστικά φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών. Με την ανακάλυψη του πετρελαίου, την εμφάνιση και ανάπτυξη των μηχανών εσωτερικής καύσης, η διαθεσιμότητα των φθηνών πετρελαϊκών προϊόντων μετέτρεψε τα ως τότε χρησιμοποιούμενα λιπαντικά μη ελκυστικά με συνέπεια να περιθωριοποιηθούν και εν τέλει να εγκαταλειφθούν. Η επανεξέταση των φυτικών ελαίων ως πρώτης ύλης για την παραγωγή λιπαντικών κρίθηκε αναγκαία κατά τις πολεμικές περιόδους του 20^{ου} αιώνα. Είναι χαρακτηριστικό ότι στη διάρκεια των Παγκοσμίων Πολέμων η χρήση των φυτικών ελαίων ως πηγή καυσίμων, υγρών λιπαντικών και γράσων αυξήθηκε ραγδαία για να ατονήσει και πάλι με τη λήξη τους. Περαιτέρω, το πετρελαϊκό εμπάργκο του 1973 κατέδειξε την ανάγκη εξεύρεσης εναλλακτικών πηγών. Ως αποτέλεσμα της περιβαλλοντικής ανησυχίας και της - τότε θεωρούμενης - εξάντλησης των πετρελαϊκών αποθεμάτων, το πρώτο βιοαποικοδομήσιμο λιπαντικό εισήχθη στην ευρωπαϊκή αγορά το 1975 και αφορούσε λιπαντικό εξωλέμβιων κινητήρων. Ο κύριος λόγος για την πρόωρη ανάπτυξη των βιοαποικοδομήσιμων λιπαντικών

στην Ευρώπη οφείλεται αφενός μεν στην αυξημένη πυκνότητα του πληθυσμού και αφετέρου δε στις υψηλά βιομηχανοποιημένες χώρες όπως η Μεγάλη Βρετανία και η Γερμανία [Voltz et al. 1995; Honary and Richter, 2011]. Επίσης δεν θα πρέπει να παραβλέπεται και το γεγονός ότι η Ευρώπη είναι μια ήπειρος εξαρτημένη ενεργειακά από άλλες πετρελαιοπαραγωγές χώρες.

Στις μέρες μας πάντως η χρήση αυτών των ανανεώσιμων πρώτων υλών συνάδει με τις προσταγές της αειφόρου ανάπτυξης και συνεισφέρει τόσο στη μερική απεξάρτηση από τα πετρελαϊκά παράγωγα όσο και στο μειωμένο "αποτύπωμα" CO₂ αυτών των προϊόντων. Η αντικατάσταση 1 τόνου λιπαντικού με βάση το ορυκτέλαιο από 1 τόνο λιπαντικού από παράγωγο φυτικού ελαίου λέγεται ότι σχετίζεται με την εξοικονόμηση 31 GJ μη ανανεώσιμης ενέργειας και 2,4 τόνων CO₂. [Theodori et al. 2004].

4.1.1 Φυτικά Έλαια

Τα φυτικά έλαια (τριγλυκερίδια) θεωρούνται μία αρκετά ελκυστική τροφοδοσία για την παραγωγή βιολιπαντικών καθώς διαθέτουν εξαιρετική λιπαντική ικανότητα, ενώ ταυτόχρονα είναι άμεσα βιοαποικοδομήσιμα και πολύ χαμηλής - αν όχι μηδενικής - τοξικότητας. [Gerbig et al. 2004; Erhan 2005; Gunstone et al. 2007;]. Παρόλα αυτά η χρήση τους υπόκειται σε περιορισμούς λόγω των αδυναμιών που επιδεικνύουν ως προς τη οξειδωτική σταθερότητα και τη συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Παρακάτω αναλύονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της χρήσης αμιγών φυτικών ελαίων ως βασικών λιπαντικών [Honary and Richter, 2011; Castro 2005; Battersby 2000; Stachowiak 2005; Willing 2001; Gardner 1989; Erhan and Asadauskas 2000; Havet et al. 2001; Schneider 2006]

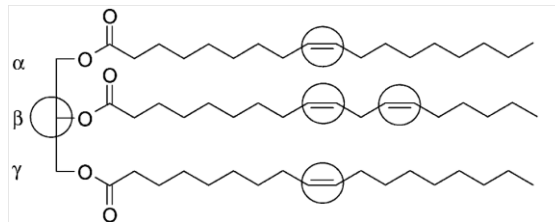
Πλεονεκτήματα

- **Εξαιρετική λιπαντική ικανότητα.** Η λιπαντική ικανότητα των φυτικών ελαίων οφείλεται στην υψηλή πολικότητα των μορίων του εστέρα με αποτέλεσμα να προσροφάται μέσω φυσικών ή χημικών δεσμών στην μεταλλική επιφάνεια δημιουργώντας ένα προστατευτικό φιλμ.
- **Πολύ υψηλός δείκτης ιξώδους (VI).** Έχουν μέσο δείκτη ιξώδους της τάξης του 200. Αυτό συνιστά ένα πλεονέκτημα στις περιπτώσεις σχεδιασμού λιπαντικών για χρήση σε ευρύ θερμοκρασιακό φάσμα.
- **Υψηλό σημείο ανάφλεξης.** Το χαρακτηριστικό τους αυτό συνεισφέρει στη μεγαλύτερη ασφάλεια κατά τη λειτουργία.
- **Μικρότερη απώλεια εξάτμισης.** Ο βαθμός πτητικότητάς τους είναι έως και 10 φορές χαμηλότερος από τα συμβατικά ορυκτέλαια

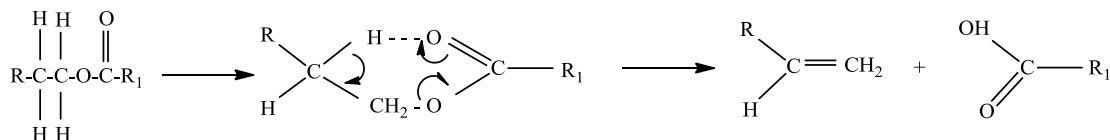
- **Χαμηλή Οικο-τοξικότητα.** Αναπόφευκτα λόγω της πολύ χαμηλής τους υδατοδιαλυτότητας επιδεικνύουν μικρές δυσμενείς επιπτώσεις στις δοκιμές οξείας και χρόνιας οικοτοξικότητας
- **Υψηλός βαθμός βιοαποικοδόμησης.** Αποικοδομούνται σε ποσοστό > 80% σε δοκιμές αρχικής βιοαποικοδόμησης (μέθοδος CEC) και σε ποσοστό >70% στις δοκιμές τελικής βιοαποικοδόμησης (μέθοδοι OECD)

Μειονεκτήματα

- **Περιορισμένη οξειδωτική σταθερότητα** και γρήγορη «γήρανση». Η αιτία για αυτή τη θερμική και οξειδωτική αστάθεια την οποία επιδεικνύουν τα φυτικά έλαια απαντάται στο γεγονός της ύπαρξης διπλών δεσμών στη δομή των λιπαρών οξέων και επίσης στη β-CH ομάδα. (Σχήμα 4.1) Το β-υδρογονοάτομο αποσπάται εύκολα από τη μοριακή δομή με αποτέλεσμα τη διάσπαση των εστέρων. Από την άλλη μεριά όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα ενός φυτικού ελαίου σε ακόρεστα λιπαρά οξέα τόσο μειώνεται και η οξειδωτική του σταθερότητα. Η επιδεκτικότητα στην οξείδωση των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων είναι συνάρτηση του αριθμού των δισ-αλλυλικών μεθυλενίων που υπάρχουν σε αυτό. Ο μηχανισμός οξείδωσης είναι παρόμοιος με αυτόν που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 2. Για μονοακόρεστα λιπαρά οξέα όπως το ελαϊκό οξύ, η οξείδωση που παρουσιάζει είναι πολύ μικρότερη και αυτό διότι τα μονο-αλλυλικά υδρογόνα είναι περισσότερο ανθεκτικά στην απόσπαση.



(α)



(β)

Σχήμα 4.1. (α) Κρίσιμα σημεία στη χημική δομή ενός τριγλυκεριδίου (β) Θερμική διάσπαση φυτικών ελαίων με β-υδρογόνο

- **Περιορισμοί στη συμπεριφορά σε συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών.** Τα φυτικά έλαια περιέχουν συνήθως υψηλότερο ποσοστό ακόρεστων λιπαρών οξέων, με αποτέλεσμα να έχουν και χαμηλό σημείο τήξης. Παρά το γεγονός ότι το σημείο ροής τους είναι ενίοτε παρεμφερές με αυτό των ορυκτελαίων εντούτοις αυτό δεν παρέχει μια σαφή εικόνα για το τι συμβαίνει πραγματικά στις χαμηλές θερμοκρασίες αν ληφθεί υπ' όψη ότι το κραμβέλαιο στερεοποιείται μετά από 7 ημέρες ψυχρής αποθήκευσης στους -10°C . Αυτό οδηγεί και σε προβλήματα κατά το φιλτράρισμα στις χαμηλές θερμοκρασίες.
- **Περιορισμένη υδρολυτική σταθερότητα.** Η υδρόλυση των φυτικών ελαίων είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη χημική τους δομή και είναι δεδομένη για τους εστέρες. Οφείλεται στα γραμμικά λιπαρά οξέα τα οποία έχουν μικρή στερεοχημική παρεμπόδιση όσο και στη δομή της γλυκερίνης.

Σε κάθε περίπτωση λοιπόν η περιορισμένη θερμική σταθερότητα κατά πρώτον και οι μη ικανοποιητικές ιδιότητες ψυχρής ροής των φυτικών ελαίων καθιστούν στις περισσότερες περιπτώσεις αναγκαία είτε τη μετατροπή τους είτε τη σταθεροποίηση τους ούτως ώστε να ικανοποιούν τις βασικές προδιαγραφές ως βασικά λιπαντικά. Οι διαθέσιμες τεχνικές βελτίωσης των χαρακτηριστικών περιλαμβάνουν τα εξής:

- Τεχνολογία προσθέτων
- Γενετική τροποποίηση ελαιούχων φυτών
- Τεχνολογίες χημικής μετατροπής

4.1.2 Πρόσθετα

Τα έτοιμα προς χρήση λιπαντικά είναι σκευάσματα που αποτελούνται από το βασικό λιπαντικό και από αναλογία προσθέτων που βασίζεται στις επιθυμητές τελικές ιδιότητες. Σε γενικές γραμμές η χρήση προσθέτων (π.χ. αντιοξειδωτικών, ταπείνωσης του σημείου ροής) μπορεί να βελτιώσει τα χαρακτηριστικά των φυτικών ελαίων, όμως η επίδρασή τους είναι πεπερασμένη. Θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι σε σύγκριση με τα ορυκτέλαια και γενικά τα συμβατικά βασικά λιπαντικά απαιτείται μεγαλύτερη συγκέντρωση προσθέτων ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητική παρεμφερής επίδοση. Από την άλλη μεριά θα πρέπει να είναι ουσίες (ή πακέτα προσθέτων) που δεν διαταράσσουν τη δυνατότητα αποικοδόμησης των προϊόντων. Γενικά έχουν εξελιχθεί πρόσθετα που να απευθύνονται αποκλειστικά σε βιολιπαντικά όμως για την ώρα η διαθεσιμότητα και η ποικιλία είναι περιορισμένες. Η ύπαρξη πάντως περιορισμένων ποσοτήτων προσθέτων στο τελικό προϊόν είναι μια προοπτική που επιδιώκεται.

4.1.3 Γενετικά τροποποιημένα φυτικά έλαια

Η υψηλή περιεκτικότητα των φυτικών ελαίων σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (λινελαϊκό-λινολενικό) τα κάνει επιρρεπή στην οξειδωση και στη θερμική καταπόνηση. Η μετατροπή αυτών σε κορεσμένα λιπαρά οξέα βελτιώνει σημαντικά την οξειδωτική σταθερότητα, εντούτοις, η απουσία διπλών δεσμών επιδεινώνει τη συμπεριφορά στις χαμηλές θερμοκρασίες. Τα φυτικά έλαια με αυξημένη περιεκτικότητα σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα παρέχουν βελτιστοποιημένη οξειδωτική σταθερότητα και ικανοποιητική συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Μέσα από τη γενετική τροποποίηση των ελαιοσπόρων είναι δυνατή η καλλιέργεια φυτικών οργανισμών οι οποίοι να αποδίδουν φυτικά έλαια με υψηλή περιεκτικότητα σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα όπως το ελαϊκό και το ερουκικό οξύ. Αναπτύχθηκαν επομένως κατά παραγγελία ποικιλίες όπως:

- Ελαιοκράμβη με > 70% ελαϊκό οξύ (HORO)
- Ελαιοκράμβη με > 40% ερουκικό οξύ (HEAR)
- Ηλιέλαιο με > 90% ελαϊκό οξύ (HOSO)
- Σογιέλαιο με > 80 % ελαϊκό οξύ (HOSbO)

στις οποίες η περιεκτικότητα σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα έχει μειωθεί δραματικά με παράλληλη αύξηση σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα. Ως αποτέλεσμα η σταθερότητα στην οξειδωση αυξάνεται κατά 3 με 6 φορές σε σχέση με τα συμβατικά φυτικά έλαια και τα παραγόμενα λιπαντικά επιδεικνύουν βελτιωμένες τεχνικές επιδόσεις χωρίς να θυσιάζουν τον οικολογικό τους χαρακτήρα. Εντούτοις, η χρήση τους περιορίζεται σε εφαρμογές στις οποίες οι θερμοκρασιακές απαιτήσεις είναι χαμηλές. Σε περισσότερο απαιτητικές εφαρμογές, η οξειδωτική σταθερότητα και η συμπεριφορά στις χαμηλές θερμοκρασίες θα πρέπει να βελτιωθούν περαιτέρω. Στην Ευρώπη πάντως, η γενική κοινή άποψη για τη γενετική μηχανική και τα γενετικώς τροποποιημένα φυτά είναι αρνητική. Εγείρονται ανησυχίες τόσο για την ασφάλεια όσο και για την κατανάλωση των διατροφικών προϊόντων που βασίζονται σε γενετικώς τροποποιημένους οργανισμούς (GMOs), καθώς και για τις μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στο περιβάλλον από την καλλιέργεια τέτοιου είδους φυτών. [Honary and Richter,2011;Gunstone et al 2007; Birova et al. 2002].

4.1.4 Χημική μετατροπή των λιπιδίων

Η χημική μετατροπή των φυτικών ελαίων βασίζεται στην ελαιοχημική τεχνολογία και σε αντιδράσεις οι οποίες βελτιώνουν αισθητά τα χαρακτηριστικά τους. Οι χημικές αντιδράσεις ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες. Σε εκείνες που αφορούν στην τροποποίηση της καρβοξυλικής ομάδας των λιπαρών οξέων και σε εκείνες που τροποποιούν την

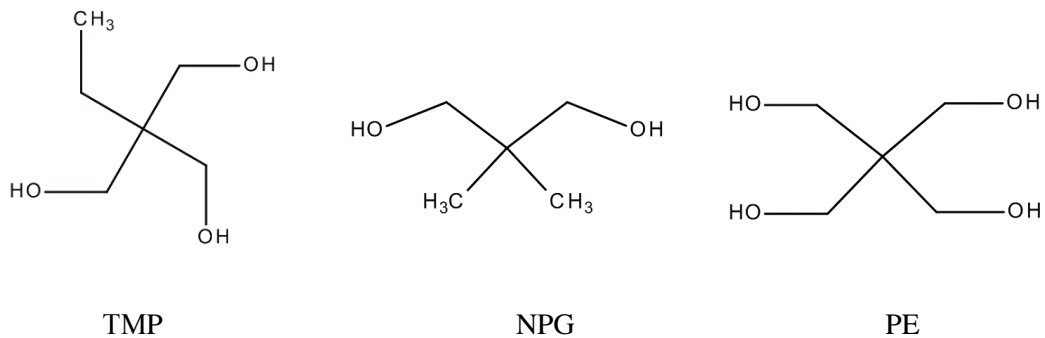
υδρογονανθρακικής αλυσίδα των λιπαρών οξέων. Η πρώτη κατηγορία ουσιαστικά περιλαμβάνει τις αντιδράσεις (μετ-) εστεροποίησης των φυτικών ελαίων ή των λιπαρών οξέων αυτών και παραγωγή των λεγόμενων ελαιοχημικών εστέρων (απλών ή σύνθετων) που έχουν ευρύ πεδίο εφαρμογών. Ειδικότερα ο ελαϊκός τριμεθυλοπροπυλεστεράς (TMP oleate) χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή στην παρασκευή λιπαντικών. Στη δεύτερη κατηγορία, εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι λόγω της υψηλής τους δραστηριότητας, οι διπλοί δεσμοί των ακόρεστων λιπαρών οξέων και τα παράγωγά τους αποτελούν εξαιρετικές αφετηρίες για περαιτέρω μετατροπές. Συνεπώς πραγματοποιούνται αντιδράσεις όπως επιλεκτικής υδρογόνωσης, διμερισμού, μετάθεσης, ενδομοριακής εστεροποίησης, υδροφορμυλίωσης, αλκυλίωσης, εποξειδίωσης κ.α. Ένα από τα προϊόντα αυτού του είδους των αντιδράσεων που βρίσκουν εφαρμογή στη βιομηχανία λιπαντικών είναι τα εστολίδια (estolides). [Birova et al. 2002; Wagner et al 2001; Honary and Richter, 2011; Schneider, 2006; Cermak and Isbell 2009; Salimon et al. 2010, 2012; Lathi and Mattiasson 2006; Erhan and Sharma 2006; Eastwood and Swallow 2004; Campanella et al. 2010]. Στον Πίνακα 4.1 παρατίθενται οι διαφοροποιήσεις που προκύπτουν στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των λιπαρών οξέων ανάλογα με τη δομή που έχει προκύψει από τις εκάστοτε αντιδράσεις.

Πίνακας 4.1. Διαφοροποίηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων ανάλογα με τη δομή

Υψηλός βαθμός διακλαδώσεων	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Εξαιρετική Συμπεριφορά σε Χαμηλές Θερμοκρασίες ⇒ Υψηλή Υδρολυτική Σταθερότητα ⇒ Χαμηλός Δείκτης Ιξώδους ⇒ Υψηλότερη Τιμή του Συντελεστή Τριβής ⇒ Μείωση Βαθμού Βιοαποικοδόμησης
Υψηλός βαθμός γραμμικότητας	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Υψηλός Δείκτης Ιξώδους ⇒ Ανεπαρκής Επίδοση σε Χαμηλές Θερμοκρασίες ⇒ Περιορισμένη Οξειδωτική Σταθερότητα ⇒ Αύξηση της Λιπαντικής Ικανότητας ⇒ Αύξηση του Σημείου Ανάφλεξης
Χαμηλός βαθμός κορεσμού	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Εξαιρετική Συμπεριφορά σε Χαμηλές Θερμοκρασίες ⇒ Περιορισμένη Οξειδωτική Σταθερότητα
Υψηλός βαθμός κορεσμού	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Εξαιρετική Οξειδωτική Σταθερότητα ⇒ Ανεπαρκής Επίδοση σε Χαμηλές Θερμοκρασίες ⇒ Χαμηλότερες Τιμή του Συντελεστή Τριβής
Υψηλό M.B.	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Αύξηση Ιξώδους ⇒ Αύξηση Σημείου Ροής ⇒ Αύξηση Σημείου Ανάφλεξης ⇒ Αύξηση Υδρολυτικής Σταθερότητας
Χαμηλό M.B.	<ul style="list-style-type: none"> ⇒ Μείωση Ιξώδους ⇒ Ταπείνωση Σημείου Ροής ⇒ Μείωση Σημείου Ανάφλεξης

4.1.4.1 Ελαιοχημικοί Εστέρες

Οι ελαιοχημικοί εστέρες συνιστούν μία κλάση προϊόντων που λαμβάνεται μέσω διεργασιών χημικής τροποποίησης των τρικλυκεριδίων με πιο διαδεδομένους στη βιομηχανία λιπαντικών τους ελαιοχημικού εστέρες πολυ (αλκο-)όλης. Ουσιαστικά απομακρύνεται η γλυκερόλη και τα λιπαρά οξέα προσδένονται σε μια νεο-πεντυλο-αλκοόλη με τεταρτοταγές άτομο άνθρακα, όπως είναι η τριμεθυλοπροπανόλη (Trimethylolpropanol - TMP), η νεοπεντυλογλυκόλη (Neopentylglycol - NPG) και η πενταερυθρίτολη (Pentaerythritol - PE) που φαίνονται στο Σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.2. Συνήθειες πολυαλκοόλες προς παραγωγή ελαιοχημικών εστέρων για εφαρμογές λίπανσης

Σε γενικές γραμμές οι εστέρες αυτοί διατηρούν μεν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά των φυτικών ελαίων - όπως πολύ καλά τριβολογικά χαρακτηριστικά, υψηλό δείκτη ιξώδους, υψηλό σημείο ανάφλεξης και αυξημένη βιοαποικοδόμηση [Erhan, 2005] - εντούτοις μπορούν να ικανοποιήσουν τις κύριες απαιτήσεις ως βασικά λιπαντικά (lubricant basestocks). Η κατηγορία αυτή των προϊόντων προσφέρει σε σχέση με τα τριγλυκερίδια πολύ καλλίτερη σταθερότητα λόγω της απουσίας του β-υδρογόνου καθώς και της παρουσίας του τεταρτοταγούς ατόμου άνθρακα στο μόριο.

Ειδικά στην περίπτωση της TMP πρόκειται για την αντικατάσταση της γλυκερόλης πάλι από μία τρι-όλη η οποία ουσιαστικά διατηρεί τη δομή του τρι-εστέρα (επομένως και το ιξώδες περίπου στο ίδιο επίπεδο) δίνει όμως καλλίτερα χαρακτηριστικά ως εξής [Boyde, 2000; Miles, 1998]:

- Αυξημένη υδρολυτική σταθερότητα καθώς η τριμεθυλοπροπανόλη έχει τρεις πρωτοταγείς υδροξυλομάδες σε σύγκριση με τη γλυκερόλη που έχει δύο πρωτοταγείς και μία δευτεροταγή (γενικά οι εστέρες δευτεροταγών αλκοολών είναι πιο επιρρεπής στην υδρόλυση)

- Χαμηλότερο σημείο ροής (η TMP είναι διακλαδισμένη με ασύμμετρη δομή)
- Βελτιωμένη θερμική σταθερότητα.

Οι ελαιοχημικοί εστέρες αυτοί δεν μπορούν βέβαια να χρησιμοποιηθούν σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες όμως θεωρούνται κατάλληλοι στην παρασκευή τελικών προϊόντων για εφαρμογές μέτριων σχετικά θερμικών απαιτήσεων. Σημαντικό ρόλο επίσης διαδραματίζει και η περιεκτικότητα σε πολυακόρεστα της πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται. Σε κάθε περίπτωση πάντως η θερμική και οξειδωτική τους σταθερότητα είναι ένα πεδίο που χρήζει περαιτέρω διερεύνησης και αναβάθμισης και ως εκ τούτου περαιτέρω ερευνητικές μελέτες είναι δυνατές.

Η σύνθεση των ελαιοχημικών εστέρων πολυόλης μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε αντιδράσεις αλκαλικής είτε όξινης (μετ-) εστεροποίησης. Οι αλκαλικοί καταλύτες είναι κατά κανόνα λιγότερο διαβρωτικοί σε σχέση με τους όξινους και επομένως ενίοτε η βιομηχανικές διεργασίες του προτιμούν. Παραδείγματα αποδοτικών αλκαλικών καταλυτών όπως επί παραδείγματι το μεθοξείδιο του νατρίου, το μεθοξείδιο του ασβεστίου και το υδροξείδιο του καλίου αναφέρονται στη βιβλιογραφία και έχουν μελετηθεί σε ένα εύρος πρώτων υλών όπως [Bondioli et al. 1999; Schuchardt et al. 1998; Gryglewicz 2000a, 2003; Masood et al 2012; Uosukainen et al. 1998; Sulaiman et al;2007; Yunus et al. 2003, 2004].

Αναφορικά με την όξινη εστεροποίηση, ως καταλύτη έχει αναφερθεί η χρήση θειικού οξέος, Amberlist-15, καταλυτών πυριτίου-θείου, χλωρίδια μετάλλων καθώς και ετεροπολυοξικών (HPA) αλάτων [Arbain and Salimon 2010; Akerman et al. 2011a; Li et al. 2011; Padmaja et al.2012]. Επιπλέον η ενζυμική σύνθεση με χρήση βιοκαταλυτών σταδιακά αποκτά ενδιαφέρον παρά το γεγονός ότι πολλές φορές η δραστηριότητα των τελευταίων αποκλίνει σημαντικά ανάλογα με την τροφοδοσία ή τον τύπο της αλκοόλης [Akerman et al.2011b; Kiriliauskaitė et al. 2011; Happe et al.2012]. Σε κάθε περίπτωση πάντως, η ερευνητική δραστηριότητα είναι σε εξέλιξη αναφορικά με τον τύπο και την επίδοση του καταλυτικού συστήματος. Επομένως, ένας καταλύτης ο οποίος θα είχε τη δυνατότητα να συνδυάζει την υψηλή καταλυτική δράση στις αντιδράσεις αυτές ενώ ταυτόχρονα θα βελτιώνε ουσιαστικά τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος θα ήταν πολλά υποσχόμενος.

Γενικά είναι φανερό ότι τα ζητήματα που αφορούν στην οξειδωτική - θερμική σταθερότητα καθώς και στην ανεύρεση νέων καταλυτικών συστημάτων χαρακτηρίζονται ως θέματα αιχμής των ελαιοχημικών εστέρων.

4.1.5 Εφαρμογές - Αγορά Βιολιπαντικών

Στην Ευρώπη η κατανάλωση των βιολιπαντικών υπολογίστηκε σε περίπου 170 χιλ τόνους το 2004 (3.6 % μερίδιο αγοράς) και αναμένεται να φθάσει του 240 χιλ, τόνους το 2017 [Krop 2011; GIA]. Συχνά αξιώνεται ότι το 90% των λιπαντικών θα μπορούσαν να παραχθούν από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Αυτό όμως δεν θα μπορέσει να πραγματοποιηθεί έως ότου γίνουν ευρέως διαθέσιμα και αποδεκτά λιπαντικά τετράχρονων Μ.Ε.Κ. Οι αυστηρές προδιαγραφές και η χαμηλή τιμή των ήδη υφιστάμενων λιπαντικών με βάση τα ορυκτέλαια δυσκολεύει τη διείσδυση των βιολιπαντικών σε αυτή την κατηγορία [Theodori et al. 2004]. Προς τα παρόν η αγορά των βιολιπαντικών εντοπίζεται κατά κύριο λόγο σε εφαρμογές υψηλής επικινδυνότητας και μη ανακτώμενης λίπανσης και σε συγκεκριμένες κατηγορίες λιπαντικών όπως επί παραδείγματι υδραυλικών συστημάτων, αλυσίδων και αλυσοπρίονων, κατεργασίας μετάλλων, αντικολλητικών σκυροδέματος, δίχρονων εξωλέμβιων κινητήρων, και γενικά λιπαντικών για τη βιομηχανία τροφίμων. Επίσης τα γράσσα συνιστούν μια κατηγορία προϊόντων όπου η διείσδυση των βιολιπαντικών έχει τη δυναμική να αποκτήσει σημαντικό μερίδιο αγοράς. Πάνω σε αυτόν τον τομέα η ομάδα του L.Honary έχει πραγματοποιήσει σημαντική έρευνα έχοντας μάλιστα εισάγει και μια πρωτοποριακή μέθοδο για την παραγωγή βιο-γράσσων με χρήση μικροκυμάτων [Honary, 2010].

Εκτός των άλλων, παρ' ότι έχουν αναπτυχθεί πρόσθετα για βιολιπαντικά τα οποία δεν μειώνουν το περιβαλλοντικό προφίλ των βασικών υγρών, εντούτοις, η ανάπτυξη νέων προσθέτων για αυτόν τον τομέα αξιολογούνταν μέχρι πρότινος ως χαμηλής προτεραιότητας από τις αντίστοιχες βιομηχανίες λόγω της περιορισμένης αγοράς. Η διαθεσιμότητα λίγων μόνο προσθέτων εμποδίζει τους παρασκευαστές λιπαντικών να διαφοροποιήσουν τα προϊόντα τους από τον ανταγωνισμό σε επίπεδο τεχνικών επιδόσεων. Αναμένεται, πάντως, περαιτέρω εξέλιξη του τομέα των προσθέτων όσο αυξάνει το μερίδιο αγοράς των βιολιπαντικών, και κυρίως στα υψηλής απόδοσης αντιοξειδωτικά πρόσθετα. [Schneider 2006; Honary 2007].

Ένας άλλος παράγοντας που θα πρέπει να υπολογίζεται είναι ότι κατά κανόνα τα βιολιπαντικά έχουν μεγαλύτερο κόστος από τα συμβατικά λιπαντικά πετρελαϊκής βάσης. Εντούτοις αφενός μεν η αυξημένη εμπορική τιμή αντισταθμίζεται από έμμεσα οφέλη όταν γίνει συνολική θεώρηση του κόστους (κεφάλαιο + λειτουργία+ περιβαλλοντικό κόστος). Αφετέρου δε τόσο η αυξανόμενη τιμή του πετρελαίου όσο και η επικείμενη μείωση των παραγόμενων ποσοτήτων των βασικών λιπαντικών της Ομάδας Ι δύναται να συνεισφέρουν στη σταδιακή αντιστροφή αυτής της εικόνας.

Ωθηση στην αγορά πάντως αναμένεται να δοθεί και από την επίλυση θεμάτων που σχετίζονται με τις τεχνικές προδιαγραφές καθώς και με τις μεθόδους που μπορούν να

χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση των βιολιπαντικών. Η ανεύρεση κατάλληλων δοκιμαστικών μεθόδων έχει ιδιαίτερη σημασία για τη διάδοση των βιολιπαντικών καθώς πολλές από τις πρότυπες μεθόδους που εφαρμόζονται στα συμβατικά πετρελαιοειδή δεν είναι τεχνικά εφαρμόσιμες στα βιολιπαντικά. Η ευρωπαϊκή επιτροπή τυποποίησης (CEN) αναγνωρίζοντας τον κρίσιμο ρόλο τον οποίο τα ανανεώσιμα βιολογικής βάσης προϊόντα δύναται να διαδραματίσουν στην οικονομία και το περιβάλλον κινείται προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης ενός προτύπου για τα βιολιπαντικά το οποίο θα εναρμονίζει τόσο τη χρησιμοποιούμενη ορολογία όσο και τις τεχνικές προδιαγραφές και μεθόδους που μπορούν να εφαρμοστούν για την αποτίμηση των ποιοτικών τους παραμέτρων (CEN/TC 19 Working Group 33). Σε παρόμοια πλαίσια -επικεντρωμένη στα θέματα των γράσσων - κινείται και η ομάδα εργασίας (WG Biobased Greases) που έχει δημιουργηθεί από το ευρωπαϊκό ινστιτούτο γράσσων (ELGI).

4.1.6 Οικολογική σήμανση λιπαντικών

Η οικολογική σήμανση είναι από τις πιο σημαντικές μεθόδους ενθάρρυνσης για τη χρήση περιβαλλοντικά αποδεκτών προϊόντων. Χρησιμοποιεί ουσιαστικά την αγοραστική δύναμη του κοινού ώστε να επιβραβευτούν τα προϊόντα εκείνα που με κάθε τρόπο προξενούν την ελάχιστη των επιπτώσεων στο περιβάλλον. Πέρα από τις επιμέρους περιπτώσεις διάφορων οικολογικών σημάνσεως, υφίστανται και κριτήρια απονομής οικολογικού σήματος της Ε.Ε. σε συγκεκριμένες κατηγορίες λιπαντικών γεγονός που εκλαμβάνεται ως πρόθεση της Ευρωπαϊκής επιτροπής να προωθηθεί η αγορά των βιολιπαντικών.

Στις 26.04.2005 (2005/360/EC) η Ευρωπαϊκή Επιτροπή εξέδωσε την απόφαση για τον καθορισμό οικολογικών κριτηρίων και των σχετικών απαιτήσεων για την απονομή κοινοτικού οικολογικού σήματος στα λιπαντικά, και τα οποία επικαιροποιήθηκαν στις 24.6.2011 Τα κριτήρια καλύπτουν τις εξής πέντε κατηγορίες λιπαντικών:

1. Υδραυλικά υγρά και λιπαντικά συστημάτων μετάδοσης κίνησης αγροτικών μηχανημάτων
2. Γράσσα
3. Λιπαντικά αλυσοπρίονων, αντικολλητικά σκυροδέματος,
4. λιπαντικά συρματόσχοινων, και άλλα μη ανακτώμενα λιπαντικά
5. Λιπαντικά για δίχρονους κινητήρες
6. Λιπαντικά κιβωτίων ταχυτήτων για βιομηχανικές και θαλάσσιες εφαρμογές

Τα οικολογικά κριτήρια για τα λιπαντικά αντικατοπτρίζουν τη φιλοσοφία των οδηγιών της Ε.Ε. για τα χημικά προϊόντα (REACH) και αποσκοπούν ιδιαίτερος στην προώθηση εκείνων

των προϊόντων τα οποία προξενούν μειωμένες επιπτώσεις στο νερό και το έδαφος κατά τη χρήση τους και έχουν ως αποτέλεσμα μειωμένες εκπομπές CO₂. Οι απαιτήσεις αφορούν επιγραμματικά στα εξής:

- Φράσεις κινδύνων (φράσεις R) που υποδεικνύουν απειλές για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία
- Απαιτήσεις για την υδατική τοξικότητα
- Βιοαποικοδομησιμότητα και βιοσυσσωρευτική ικανότητα
- Εξαίρεση συγκεκριμένων ουσιών
- Περιεκτικότητα σε ανανεώσιμες πρώτες ύλες
- Τεχνικές επιδόσεις

Γενικά κρίνονται ως ιδιαίτερα αυστηρά, όπως και στις λοιπές κατηγορίες προϊόντων, και έχουν θεσπιστεί με σκοπό να μπορεί να ανταποκριθεί ένα ποσοστό της τάξης του 5 – 25% της αγοράς. Η απαίτηση, πάντως, του κριτηρίου για αυξημένη χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών ουσιαστικά αποσκοπεί στην προώθηση και διεύρυνση της αγοράς των βιολιπαντικών. Η ελάχιστη απαιτούμενη περιεκτικότητα σε ανανεώσιμες πρώτες ύλες ανά κατηγορία προϊόντων είναι:

Κατηγορία 1: $\geq 50\%$ κ.β.

Κατηγορία 2: $\geq 45\%$ κ.β.

Κατηγορία 3: $\geq 70\%$ κ.β.

Κατηγορία 4: $\geq 50\%$ κ.β.

Κατηγορία 5: $\geq 50\%$ κ.β.

Η μεγάλη αναγνωρισιμότητα πάντως της κοινοτικής οικολογικής σήμανσης έχει τη δυναμική να διαδραματίσει καθοριστικό ρόλο στο μερίδιο αγοράς των βιολιπαντικών [2011/381/EE].

4.2 Παραγωγή ελαιοχημικών εστέρων τριμεθυλοπροπανόλης

Σκοπός της παρούσας σειράς πειραμάτων είναι η σύνθεση ελαιοχημικών εστέρων νεο-πεντυλο αλκοόλης - και συγκεκριμένα τριμεθυλοπροπανόλης - και η αξιολόγησή τους ως βιολιπαντικών, ήτοι ανανεώσιμων υποκατάστατων των συμβατικών ορυκτελαίων (biobased lubricants basestock). Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν διάφορα εγχώρια - ως επί το πλείστον - προέλευσης φυτικά έλαια τα οποία αντικατοπτρίζουν καλλιέργειες που έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την ελληνική οικονομία. Συγκεκριμένα αξιοποιήθηκαν συνολικά οι εξής πρώτες ύλες :

- Βαμβακέλαιο (Cottonseed Oil - CO)
- Έλαιο Λουνάριας (Lunaria Oil - LUNO)
- Ηλιέλαιο (Sunflower Oil - SUNO)
- Καστορέλαιο (Castor Oil - CAO)
- Πυρηνέλαιο (Pomace Olive Oil - POMO)
- Σησαμέλαιο (Sesame Oil - SEO)
- Σογιέλαιο (Soybean Oil - SBO)
- Φοινικέλαιο (Palm Oil - PALO)

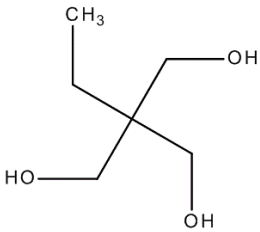
και επίσης:

- Χρησιμοποιημένα Τηγανόλαδα (Used Frying Oil - UFO)
- Ελαϊκό Οξύ (Oleic Acid)

Τα φυτικά έλαια ήταν εμπορικά διαθέσιμα ενώ από αυτά το έλαιο λουνάριας και το καστορέλαιο δεν συνιστούν εδώδιμα προϊόντα. Τα τηγανόλαδα συλλέχθηκαν ως απόβλητα έλαια από τοπικά καταστήματα ταχυφαγίας. Ανάλογα με τα αρχικά ποιοτικά τους χαρακτηριστικά τα έλαια χρησιμοποιήθηκαν είτε όπως παραλήφθηκαν, είτε μετά από περαιτέρω εξευγενισμό, όπως στην περίπτωση του καστορέλαιου και των τηγανόλαδων, προκειμένου να μειωθεί η περιεκτικότητά τους σε νερό και ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA). Οι ιδιότητες των φυτικών ελαίων καθώς και των τηγανόλαδων παρατίθενται στο Παράρτημα II. Τέλος, για την παραγωγή ελαιοχημικών εστέρων του ελαϊκού οξέος, ουσιαστικά χρησιμοποιήθηκε εμπορικός ελαϊκός μεθυλεστέρας (Methyl Oleate) βιομηχανικής καθαρότητας ($\geq 70\%$ C18:1). Οι ιδιότητες του ελαϊκού μεθυλεστέρα δίνονται στον Πίνακα III.3 του Παραρτήματος III.

Σε όλες τις αντιδράσεις σύνθεσης των ελαιοχημικών εστέρων η αλκοόλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Τριμεθυλοπροπανόλη (Trimethylolpropanol - TMP). Στον Πίνακα 4.2 δίνονται τα χαρακτηριστικά τη αλκοόλης αυτής.

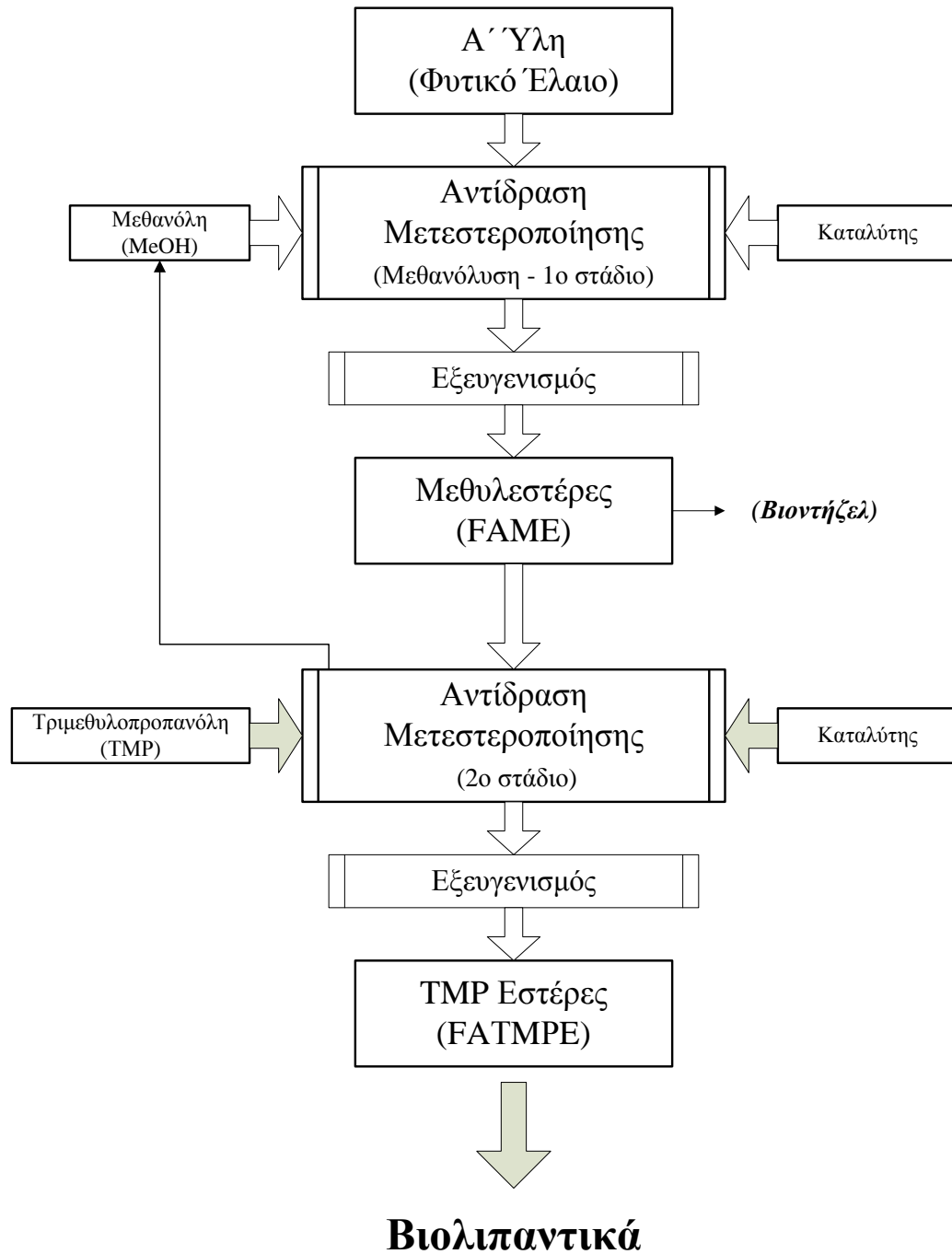
Πίνακας 4.2. Χαρακτηριστικά της τριμεθυλοπροπανόλης

Ονοματολογία	UIPAC	2-αιθύλο-2-(υδροξυ- μέθυλο)-1,3-προπανοδιόλη
	Συνώνυμα	1-1-1 Τριμεθυλοπροπανόλη (TMP)
CAS No		77-99-6
EC No		201-074-9
Μοριακός τύπος		C ₆ H ₁₄ O ₃
Συντακτικό τύπος		
Μοριακό βάρος		134.17
Σημείο Τήξης		57 - 61 °C
Καθαρότητα		> 99%

Συνεπώς, σε γενική μορφή τα προς αξιολόγηση, βιολιπαντικά αποτελούνται από τριμεθυλοπροπυλεστέρες των λιπαρών οξέων (*Fatty Acid TMP Esters - FATMPE*)

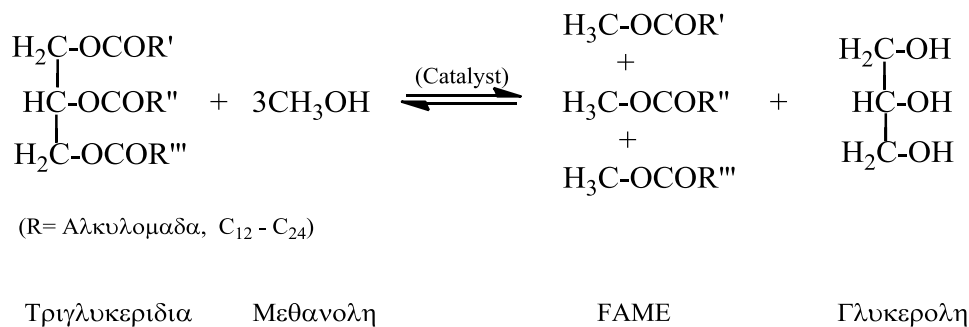
4.2.1 Μέθοδος Παραγωγής

Για την παραγωγή των TMP εστέρων των διαφόρων λιπαρών ουσιών εφαρμόστηκε μια μεθοδολογία με αντιδράσεις μετεστεροποίησης δύο σταδίων όπως απεικονίζεται στο απλοποιημένο διάγραμμα ροής της διαδικασίας στο Σχήμα 4.3 Αρχικά η πρώτη ύλη (τριγλυκερίδια) μετατράπηκε στους αντίστοιχους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME) και εν συνεχεία οι παραχθέντες μεθυλεστέρες μετεστεροποιήθηκαν με TMP προς παραγωγή των επιθυμητών τριμεθυλοπροπυλεστέρων των λιπαρών οξέων. Μόνη εξαίρεση στη μεθοδολογία αποτέλεσε η παραγωγή του ελαϊκού τριμεθυλοπροπυλεστέρα όπου το πρώτο στάδιο παραλήφθηκε καθότι, όπως αναφέρθηκε, χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη εμπορικός μεθυλεστέρας του ελαϊκού οξέος.



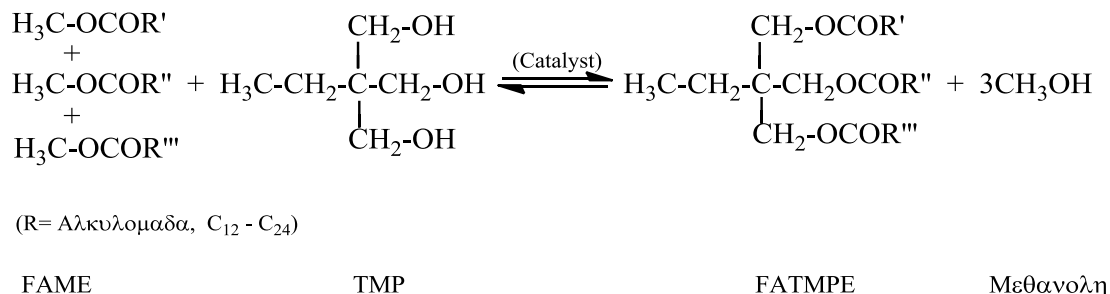
Σχήμα 4.3. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής παραγωγής βιολιπαντικών (TMP Εστέρων)

Η μετεστεροποίηση των αρχικών φυτικών ελαίων πραγματοποιήθηκε με βασική κατάλυση και σύμφωνα με τη γενική αντίδραση μεθανόλυσης που παρατίθεται στο Σχήμα 4.4. Λεπτομερής περιγραφή της διαδικασίας παραγωγής μεθυλεστέρων δίνεται στο Παράρτημα III.

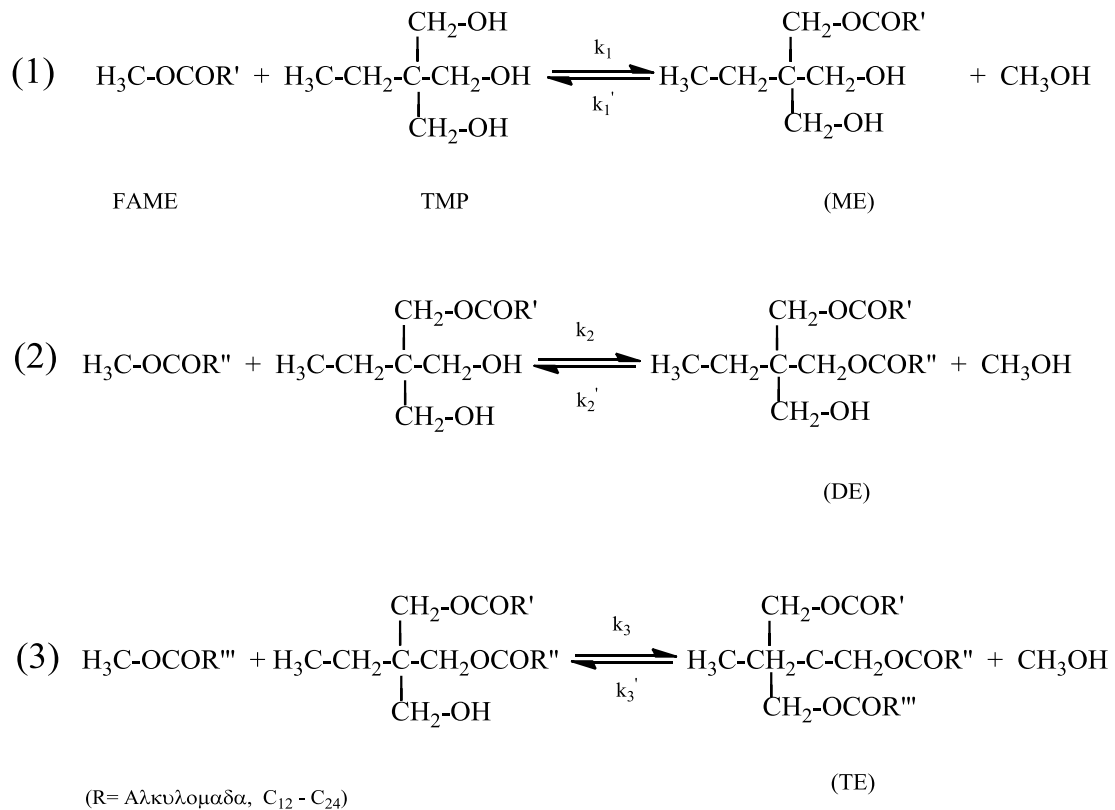


Σχήμα 4.4. Γενικός τύπος αντίδρασης παραγωγής μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME)

Για την τελική παραγωγή των βιολιπαντικών, πραγματοποιήθηκε σε επακόλουθο στάδιο μια δεύτερη αντίδραση μετεστεροποίησης, με το γενικό τύπο του Σχήματος 4.5 χρησιμοποιώντας τους προηγουμένως παραχθέντες μεθυλεστέρες. Τα αντιδρώντα εισάγονταν σε στοιχειομετρική αναλογία (3:1) και η αντίδραση πραγματοποιούνταν σε ατμοσφαιρική πίεση παρουσία αλκαλικού καταλύτη και κατάλληλης ποσότητας ενός διαλύτη. Ο διαλύτης ήταν είτε το ισο-οκτάνιο (C₈H₁₈) είτε το εξάνιο (C₆H₁₄) και συντελούσε στην συνεχή απομάκρυνση της παραγόμενης μεθανόλης με αζεοτροπική απόσταξη. Η απομάκρυνση της μεθανόλης αφενός μεν μετατοπίζει την αντίδραση προς τα δεξιά, αφετέρου δε, ήταν ένα μέσο για τον υπολογισμό της μετατροπής της αντίδρασης καθότι γινόταν συλλογή της σε παγίδα Dean Stark. Υπογραμμίζεται ότι η ποσότητα αυτή της μεθανόλης μπορούσε να απομονωθεί μετά το πέρας της αντίδρασης και να επαναχρησιμοποιηθεί στο πρώτο στάδιο της διαδικασίας. Το στάδιο του εξευγενισμού περιελάμβανε το διαχωρισμό του καταλύτη από τον εστέρα μέσω διήθησης υπό κενό ή φυγοκέντρισης, και την απομάκρυνση του διαλύτη με απόσταξη υπό κενό.



Σχήμα 4.5. Γενικός τύπος αντίδρασης παραγωγής τριμεθυλοπροπυλεστέρων λιπαρών οξέων (FATMPE)



Σχήμα 4.6. Σταδιακός σχηματισμός των μόνο-εστέρων (ME), δι-εστέρων (DE) και τρι-εστέρων (TE) κατά την αντίδραση παραγωγής των TMP εστέρων

Γίνεται αντιληπτό ότι η σύνθεση των TMP εστέρων με τον τρόπο που διεξάγεται, συνδυάζει την παραγωγή τόσο των βιολιπαντικών όσο και του βιοντήζελ και μπορεί να προσαρμοστεί ανάλογα με τις ανάγκες της παραγωγής στη σύνθεση είτε βιοντήζελ, είτε βιολιπαντικών είτε συνολικά και των δύο. Η προσαρμοστικότητα αυτή μπορεί να έχει θετική επίδραση στην οικονομία κλίμακας των διεργασιών καθώς η παραγωγή ενός αειφόρου προϊόντος όπως τα βιολιπαντικά με μεγάλη προστιθέμενη αξία μεν, με συγκριτικά χαμηλούς όγκους παραγωγής δε, συνδυάζεται με την παραγωγή ενός ανανεώσιμου καυσίμου, όπως το βιοντήζελ με αντιδιαμετρικά χαρακτηριστικά, ήτοι χαμηλή προστιθέμενη αξία αλλά πολλαπλάσιο όγκο παραγωγής. Η δυνατότητα ταυτόχρονης παραγωγή βιοκαυσίμων και βιολιπαντικών συνεισφέρει στη γενικότερη τεχνολογική πλατφόρμα ενός βιο-διυλιστηρίου.

4.2.2 Σύνθεση με χρήση μεθοξειδίου του νατρίου ως καταλύτη

Αρχικά η παραγωγή των βιολιπαντικών (τριμεθυλοπροπυλέστων λιπαρών οξέων) διενεργήθηκε με χρήση του μεθοξειδίου του νατρίου (CH_3ONa) ως καταλύτη στην αντίδραση μετεστεροποίησης του δεύτερου σταδίου. Η μελέτη περιελάμβανε την παραγωγή των τριμεθυλοπροπυλεστέρων του βαμβακελαίου (COTMPE), του καστορέλαιου (CATMPE), του πυρηνέλαιου (POMTMPE), του σησαμελαίου (SEOTMPE) και του σογιέλαιου (SBOTMPE). Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκαν τα αντίστοιχα φυτικά έλαια τα οποία αρχικά μετατράπηκαν σε FAME. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των αρχικών υλών και των ενδιάμεσων μεθυλεστέρων, καθώς και η περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα δίνονται στα Παραρτήματα II και III.

Το μεθοξείδιο του νατρίου (CH_3ONa) ήταν εμπορικά διαθέσιμο σε μορφή σκόνη υψηλής καθαρότητας και χρησιμοποιήθηκε χωρίς να υποστεί περαιτέρω εξευγενισμό. Η καταλυτική του συμπεριφορά εξετάστηκε σε συγκεντρώσεις 1% και 2% κ.β. - ως προς την ποσότητα των FAME - και στις συνθήκες αντίδρασης που περιγράφηκαν στην προηγούμενη παράγραφο.

Στον Πίνακα 4.3. παρουσιάζεται ο βαθμός μετατροπής που επετεύχθη ως προς κάθε TMP εστέρα συναρτήσει της συγκέντρωσης του καταλύτη.

Πίνακας 4.3. Παράμετροι αντίδρασης παραγωγής τριμεθυλοπροπυλεστέρων των φυτικών ελαίων με CH_3ONa ως καταλύτη.

TMP Εστέρας (βιολιπαντικό)	Συγκέντρωση CH_3ONa (%κ.β.)	Βαθμός Μετατροπής	Διάρκεια Αντίδρασης (ώρες)
POMTMPE	1	96.0	12
	2	98.5	8
COTMPE	1	96.5	12
	2	98.5	8
SBOTMPE	1	97.0	12
	2	98.0	8
SETMPE	1	97.5	12
	2	98.0	8
CATMPE	1	97.0	12
	2	97.0	8

Και στις δύο εξεταζόμενες συγκεντρώσεις το CH_3ONa καταλύει επιτυχώς την αντίδραση μετεστεροποίησης των μεθυλεστέρων σε TMP εστέρες. Σχεδόν ολοκληρωτική μετατροπή (>96%) παρατηρείται παρότι τα αντιδρώντα βρίσκονταν σε στοιχειομετρική αναλογία. Ο βαθμός μετατροπής κατά το μάλλον ή ήττον μπορεί να θεωρηθεί παραπλήσιος, κάτι που επιβεβαιώθηκε και από τις μετρήσεις των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών που δεν είχαν

ουσιαστική διαφορά συναρτήσει της συγκέντρωσης του καταλύτη. Η βασική διαφοροποίηση, συνεπώς, απαντάται στη διάρκεια της αντίδρασης. Με 1% κ.β. η μετατροπή επιτυγχάνεται μετά από περίπου 12 ώρες χρόνο αντίδρασης, ενώ αντιθέτως ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης έδειξε να αυξάνει το ρυθμό της αντίδρασης με την τελευταία να ολοκληρώνεται σε διάστημα περίπου 8 ωρών. Σε παρόμοιες μελέτες παραγωγής TMP εστέρων με χρήση CH_3ONa έχει επιτευχθεί μετατροπή περίπου 99% των μεθυλεστέρων του κραμβελαίου [Uosukainen et al. 1998], ενώ 86% και 98% αντίστοιχα είναι οι αποδόσεις στις περιπτώσεις μεθυλεστέρων του φοινικέλαιου και του φοινικο-καρυδέλαιου [Sulaiman et al, 2007; Yunus et al, 2003]. Στις αναφερόμενες περιπτώσεις οι μεθυλεστέρες είχαν χρησιμοποιηθεί σε περίσσεια με αποτέλεσμα να απαιτείται κατά τον εξευγενισμό εφαρμογή απόσταξης υψηλού κενού, κάτι που δεν ήταν αναγκαίο να γίνει στην διαδικασία που παρουσιάζεται.

Σε κάθε περίπτωση το μεθοξείδιο του νατρίου (CH_3ONa) είναι μεταξύ των πιο δραστικών σε συστήματα αλκαλικής μετεστεροποίησης [Schuchardt,1998]. Ασχέτου της χρησιμοποιούμενης συγκέντρωσης θα πρέπει βέβαια να υπογραμμιστεί ότι η παρατηρούμενη υψηλή δραστικότητα του CH_3ONa σε μεγάλο βαθμό οφείλεται και στον πολύ καλό εξευγενισμό που εφαρμοζόταν κατά την παραγωγή των ενδιάμεσων μεθυλεστέρων. Αυτό ήταν απαραίτητο ώστε και οι δύο βασικοί παράγοντες που δύναται να παρεμποδίσουν την καταλυτική δράση του CH_3ONa - δηλαδή ο αριθμός των ελευθέρων λιπαρών οξέων (FFA) και η περιεκτικότητα σε νερό - να ελαχιστοποιηθούν.

Η ταυτοποίηση των παραχθέντων εστέρων καθώς και ο βαθμός καθαρότητας τους επιχειρήθηκε να επαληθευτεί διεξάγοντας τις εξής αναλύσεις:

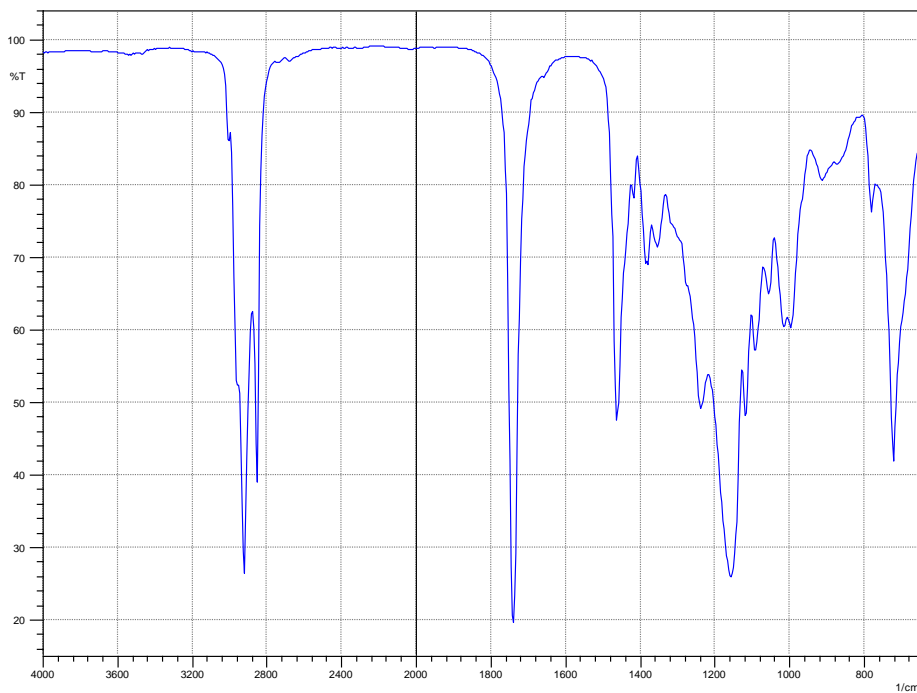
- Δείκτης Διάθλασης (n_D^{20})
- Υπέρυθρη Φασματομετρία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

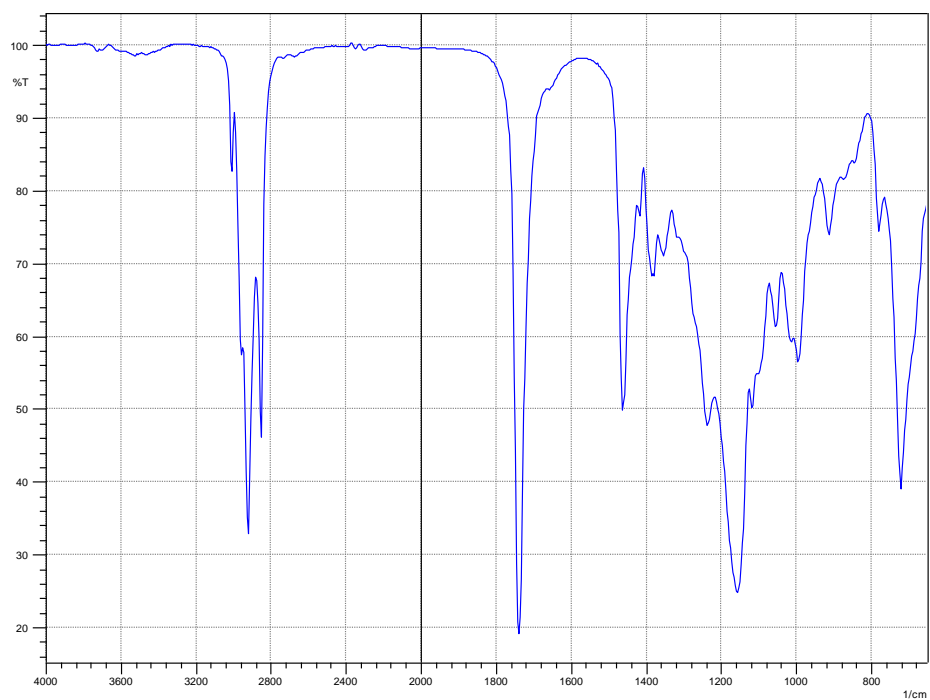
Στον Πίνακα 4.4 δίνονται οι τιμές του δείκτη διάθλασης στους 20°C , όπως μετρήθηκαν για τους παραπάνω παραχθέντες TMP εστέρες. Επίσης δίνονται και δύο βιβλιογραφικές τιμές που αντιστοιχούν στους τριμεθυλοπροπυλεστέρες του ελαϊκού οξέος [Harpe et al. 2012] καθώς και σε τριεστέρες τριμεθυλοπροπανόλης [Polymer Handbook, 2005]. Τιμές του δείκτη διάθλασης για αυτές καθαυτές τις ουσίες δεν είναι δυνατόν να ανευρεθούν καθώς πρόκειται για χημικές ενώσεις που περιέχουν σε διάφορες αναλογίες μια ποικιλία λιπαρών οξέων στο μόριό τους. Παρατηρείται, πάντως, ότι σύμφωνα με τις τιμές των συγγενικών αυτών ενώσεων μπορεί με σχετική βεβαιότητα να θεωρηθεί ότι οι ενώσεις όντως ταιριάζουν σε TMP εστέρες λιπαρών οξέων.

Πίνακας 4.4. Τιμές του δείκτη διάθλασης των τριμεθυλοπροπυλεστέρων στους 20°C

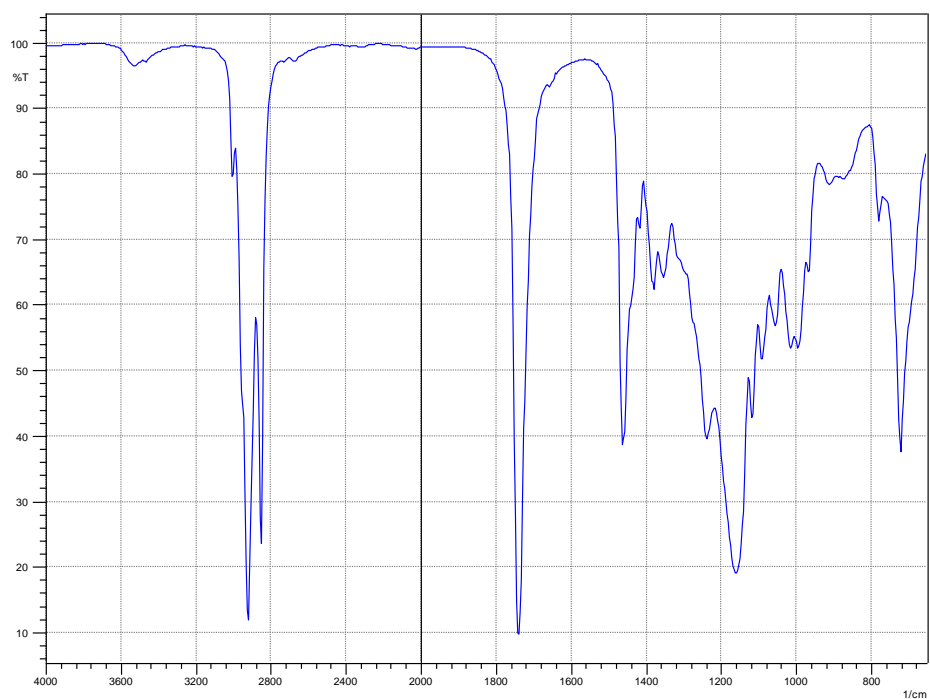
TMP Εστέρας (βιολιπαντικό)	Δείκτης Διάθλασης (n_D^{20})
POMTMPE	1.4724
COTMPE	1.4755
SBOTMPE	1.4751
SEOTMPE	1.4745
CATMPE	1.4781
<i>Ελαϊκός τριμεθυλοπροπυλεστέρας</i>	<i>1.4700 (25°C)</i>
<i>Τριεστέρας Τριμεθυλοπροπανόλης</i>	<i>1.4736</i>

Όσον αφορά στην ανάλυση FTIR στα Σχήματα 4.7-4.11 δίνονται τα γραφήματα που παρελήφθησαν με τεχνική εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflection - ATR) για τις ενώσεις POMTMPE, COTMPE, SBOTMPE, SEOTMPE, και CATMPE αντίστοιχα.

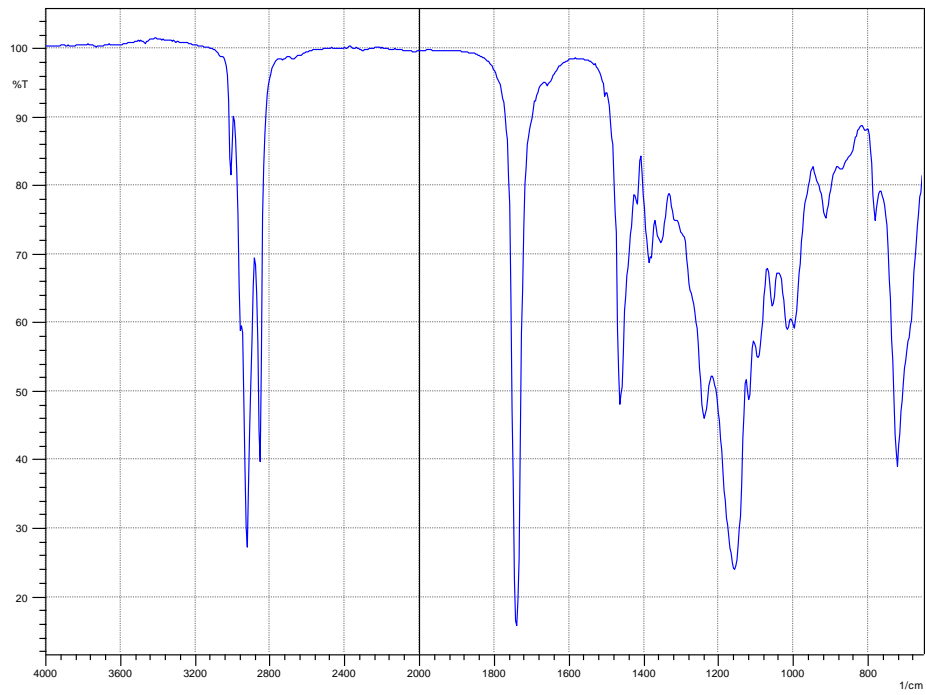
**Σχήμα 4.7.** Υπέρυθρο φάσμα του POMTMPE



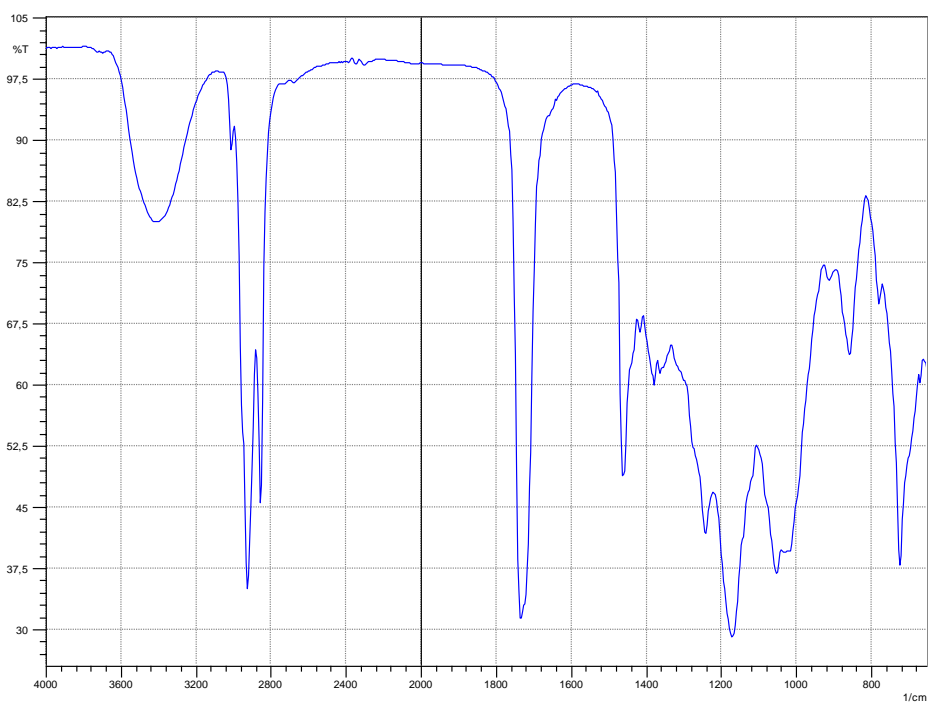
Σχήμα 4.8. Υπέρυθρο φάσμα του COTMPE



Σχήμα 4.9. Υπέρυθρο φάσμα του SBOTMPE

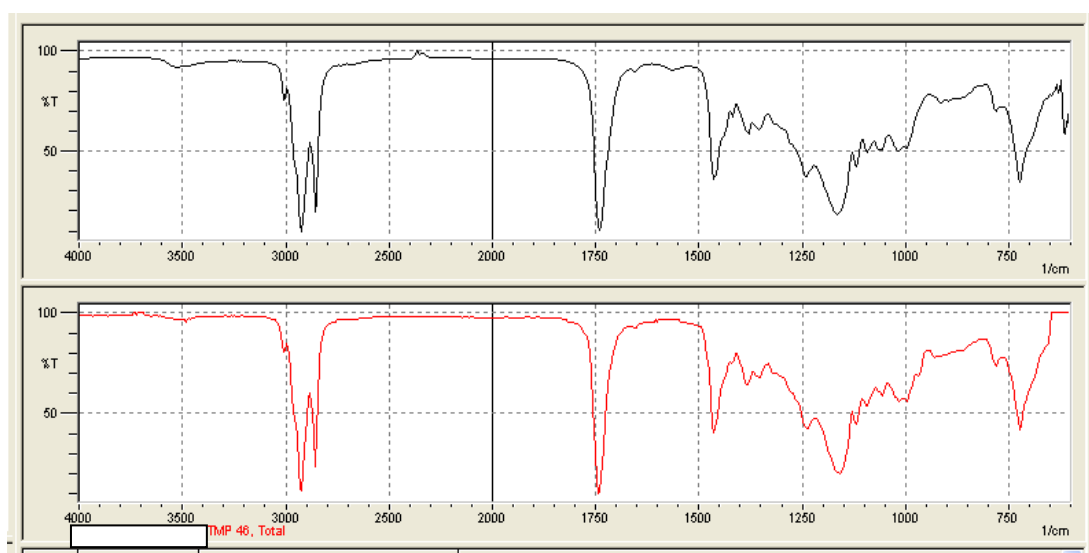


Σχήμα 4.10. Υπέρυθρο φάσμα του SEOTMPE



Σχήμα 4.11. Υπέρυθρο φάσμα του CATMPE

Η ανάλυση FTIR των παραχθέντων TMP εστέρων έδωσε κατά κύριο λόγο παρόμοια φάσματα. Σε κάθε περίπτωση παρουσιάζονται δονήσεις τάσεις C-H των μεθυλίων και μεθυλενίων με ισχυρή ζώνη απορρόφησης μεταξύ των κυματαριθμών 2970-2850 cm^{-1} . Επίσης στη ζώνη 1730-1750 cm^{-1} εμφανίζεται έντονη κορυφή η οποία είναι χαρακτηριστική των εστερομάδων. Η εμφάνιση μιας χαρακτηριστικής κορυφής μεταξύ των κυματαριθμών 1060-1050 cm^{-1} - που παρατηρείται σε όλα τα δείγματα - αντιστοιχεί δε δονήσεις C-O και θεωρείται ότι οφείλεται στο σχηματισμό των TMP (τρι-) εστέρων [Arbain and Salimon 2010; Eychenne et al. 1998]. Η μόνη αισθητή διαφοροποίηση παρατηρείται στο φάσμα του CATMPE και συγκεκριμένα η ύπαρξη μιας φαρδιάς ζώνης απορρόφησης στην περιοχή του 3400 cm^{-1} και μεταξύ 1060 - 1000 cm^{-1} , όπου είναι οι περιοχές δονήσεων τάσης O-H και στη συγκεκριμένη περίπτωση οφείλονται στους διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των υδροξυλίων στον άνθρακα 12 του ρικινελαϊκού (οξέος) εστέρα. Για περαιτέρω επιβεβαίωση των παραχθέντων ενώσεων έγινε σύγκριση με υφιστάμενα σε βιβλιοθήκη φασμάτων οργανικών ενώσεων και λιπαντικών. Στο Σχήμα 4.12 δίνεται σε αντιπαραβολή ένα φάσμα από τους παραχθέντες TMP εστέρες (πάνω φάσμα) με το φάσμα που αντιστοιχεί στη βιβλιοθήκη σε λιπαντικό που αποτελείται από τριμεθυλοπροπυλεστέρες. Τα δύο φάσματα έχουν σχεδόν ίδια κατανομή και εύρος κορυφών, τόσο στις συχνότητες των χαρακτηριστικών ομάδων (4000-1400 cm^{-1}), όσο και στην περιοχή αποτύπωσης (1400-400 cm^{-1}), με βαθμό ομοιότητας 98.5%.



Σχήμα 4.12. Σύγκριση φάσματος ενός από τους παραχθέντες TMP εστέρα (άνω) με φάσμα βιβλιοθήκης που αντιστοιχεί σε τριμεθυλοπροπυλεστέρα.

4.2.3 Αξιολόγηση των ποιοτικών παραμέτρων.

Οι παραχθέντες TMP εστέρες υποβλήθηκαν σε μια σειρά προσδιορισμών ώστε να αξιολογηθεί η δυνατότητά τους να αξιοποιηθούν ως ανανεώσιμα υποκατάστατα των συμβατικών βασικών λιπαντικών.

4.2.3.1 Εξέταση Φυσικοχημικών χαρακτηριστικών

Στον Πίνακα 4.5 συνοψίζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των POMTMPE, COTMPE, SBOTMPE, SEOTMPE, και CATMPE. Επίσης παρατίθενται και τα χαρακτηριστικά ενός SN -150 ορυκτελαίου της Ομάδος I που χρησιμοποιήθηκε ως βασικό λιπαντικό αναφοράς σε κάποιες από τις μετρήσεις. Αρχικά παρατηρείται ότι οι τιμές που αφορούν στις φυσικοχημικές ιδιότητες της πυκνότητας και του κινηματικού ιξώδους είναι σε παραπλήσιο εύρος για όλους του TMP εστέρες εκτός από το CATMPE. Συγκεκριμένα η πυκνότητα είναι της τάξης των 0.91 - 0.92 g/cm³, ενώ το κινηματικό ιξώδες στους 40°C κυμαίνεται μεταξύ 30 - 42 cSt. Οι αντίστοιχες τιμές για το CATMPE είναι της τάξης των 0.95 g/cm³ και 200 cSt αντίστοιχα και έχουν να κάνουν με τη δομή των εστέρων του καστορέλαιου όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες παραγράφους. Επίσης όλοι οι εστέρες με εξαίρεση το CATMPE επιδεικνύουν πολύ υψηλό δείκτη ιξώδους, σε κάθε περίπτωση > 190, που όχι μόνο είναι υψηλότερος του συγκεκριμένου SN - 150 αλλά γενικά οι τιμές αυτές είναι μακράν εκτός του εύρους που μπορούν να επιτύχουν τα συμβατικά ορυκτέλαια αλλά και πολλά από τα συνθετικά (μη ανανεώσιμα) βασικά λιπαντικά. Γενικά ο υψηλός δείκτης ιξώδους είναι ένα από τα επιδιωκόμενα χαρακτηριστικά των λιπαντικών και συνιστά και έναν από τους παράγοντες σχεδιασμού των διεργασιών παραγωγής βασικών λιπαντικών. Ο δείκτης ιξώδους εκφράζει την αντίσταση του λιπαντικού στη μεταβολή του ιξώδους του, κατά την αλλαγή της θερμοκρασίας λειτουργίας του εξοπλισμού και συνεπώς η υψηλή τιμή σημαίνει ότι συγκρατείται η δραστηκή μείωση του ιξώδους κατά την αύξηση της θερμοκρασίας, - γεγονός που έχει σημασία ιδιαίτερα στην περίπτωση ελαστοϋδροδυναμικής λίπανσης. Μία επίσης σημαντική ιδιότητα των βασικών λιπαντικών είναι το σημείο ροής, ήτοι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία το λιπαντικό έχει τη δυνατότητα να ρέει. Σε γενικές γραμμές το σημείο ροής θα πρέπει να είναι χαμηλό ώστε να εξασφαλίζεται η αντλησιμότητα του λαδιού στις κρύες εκκινήσεις. Παρατηρείται ότι όλοι οι εστέρες έχουν ικανοποιητικά έως πολύ καλά χαρακτηριστικά ψυχρής ροής με τα παρατηρούμενα σημεία ροής να κυμαίνονται μεταξύ των -9°C και -24°C. Το COTMPE διαθέτει το υψηλότερο σημείο ροής πιθανότατα λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητας σε παλμιτικό οξύ (C16:0), ενώ η καλλίτερη συμπεριφορά επιδεικνύεται από το CATMPE. Οι υπόλοιποι ελαιοχημικοί εστέρες έχουν παρόμοιο σημείο ροής ίσο με -12°C.

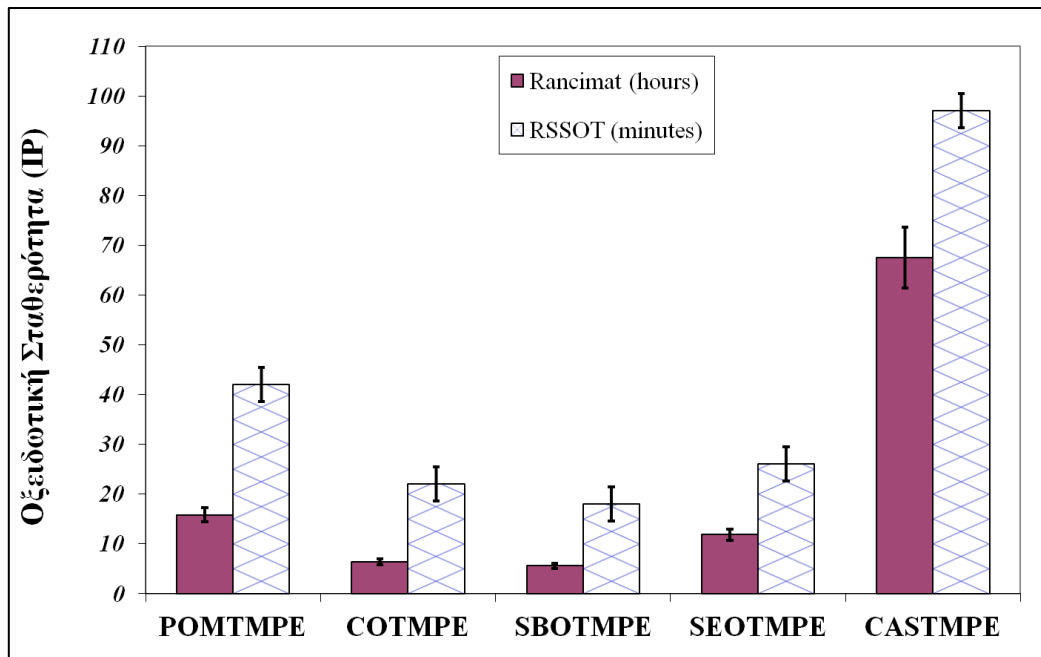
Πίνακας 4.5. Συγκενρωτικός πίνακας με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των παραχθέντων TMP εστέρων (με μεθοξείδιο του νατρίου)

Ιδιότητα	Μονάδες	POMTMPE	COTMPE	SBOTMPE	SEOTMPE	CATMPE	SN-150	Μέθοδος
Πυκνότητα @ 15°C	g/cm ³	0.9142	0.9167	0.9188	0.9194	0.9525	0.8620	ASTM D 7042
Κ. Ιξώδες @ 40°C	mm ² /s (cSt)	42.71	33.45	27.57	35.43	201.2	28.10	ASTM D 7042
Κ. Ιξώδες @ 100°C	mm ² /s (cSt)	8.938	7.724	6.75	7.93	16.87	5.07	
Δείκτης Ιξώδους (VI)	-	197	212	219	206	88	108	ASTM D 2270
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	<100	<100	<100	<100	200	15	EN ISO 12937
Σημείο Ανάφλεξης	°C	> 260	> 260	> 260	> 260	> 260	216	ASTM D 92
Σημείο Ροής	°C	-12	-9	-12	-12	-24	-6	ASTM D 97
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	0.18	0.22	0.11	0.10	0.27	0.01	EN 14104
Οξειδωτική Σταθερότητα								
Rancimat IP (110°C)	h	15.8	6.4	5.6	11.8	67.5	n/a	EN 14112
RSSOT IP (140°C, 700kPa)	min	42	22	18	26	97	1020	ASTM D 7545

Όσον αφορά στα υπόλοιπα χαρακτηριστικά οι εστέρες έχουν πολύ υψηλό σημείο ανάφλεξης καθώς και αριθμό οξύτητας που παραμένει σε χαμηλά επίπεδα. Συνολικά πάντως οι τιμές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων που επιδεικνύονται, καθιστούν τους παραχθέντες τριμεθυλοπροπυλεστέρες ικανούς να χρησιμοποιηθούν ως βιολογικής βάσης βασικά λιπαντικά.

4.2.3.2 Οξειδωτική σταθερότητα

Η συγκριτική αξιολόγηση της οξειδωτικής σταθερότητας των TMP εστέρων πραγματοποιήθηκε με δύο τρόπους. Αφενός μεν στη συσκευή Rancimat σύμφωνα με τη πρότυπη μέθοδο EN14112 και αφετέρου δε στη συσκευή PetroOxy (RSSOT) σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D 7545. Λεπτομερής περιγραφή των μεθόδων δίνεται στο Παράρτημα IV. Στο Σχήμα 4.13 αναπαριστώνται τα αποτελέσματα που αφορούν στις δύο μεθόδους σε κοινό διάγραμμα, ενώ οι προσδιορισμένες τιμές αναγράφονται στον Πίνακα 4.5.



Σχήμα 4.13. Αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας των TMP εστέρων με τις μεθόδους Rancimat και RSSOT (Τα αποτελέσματα με τη μέθοδο Rancimat αντιστοιχούν σε ώρες, ενώ με τη μέθοδο RSSOT σε λεπτά)

Με βάση τα αποτελέσματα από τη μέθοδο Rancimat η σειρά αυξανόμενης οξειδωτικής σταθερότητας είναι: SBOTMPE < COTMPE < SEOTMPE < POMTMPE < CAMTMPE, με το τελευταίο να διαθέτει πολύ μεγαλύτερη σταθερότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα. Η κατάταξη αυτή πάντως είναι λογική αν ληφθεί υπ' όψιν το προφίλ των λιπαρών οξέων των πρώτων υλών. Με αυτό τον τρόπο το SBOTMPE με συνολικά αυξημένο πολυ-ακόρεστο περιεχόμενο (52% κ.β. λινελαικό και 6% κ.β. λινολενικό) έχει το μικρότερο χρόνο επαγωγής,

και εν συνεχεία ακολουθεί το COTMPE το οποίο διαθέτει παραπλήσια μεν περιεκτικότητα σε λινελαϊκό οξύ (53% κ.β.) αλλά υψηλότερο ποσοστό σε παλμιτικό οξύ δε. Στο άλλο άκρο βρίσκεται το CASTMPE με ποσοστό ρικινελαϊκού οξέος άνω του 85% κ.β. και το POTMPE με υψηλή περιεκτικότητα σε ελαϊκό οξύ (>70% κ.β.). Και τα δύο δηλαδή φαίνεται να ευνοούνται σε μεγάλο βαθμό από την αφθονία σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα (στο CATMPE ρόλο διαδραματίζει και η δομή του υδροξυ-οξέος). Τέλος υπάρχει το SEOTMPE το οποίο παρά το γεγονός ότι απαρτίζεται σε ποσοστό άνω του 80% από ακόρεστα λιπαρά οξέα (41% κ.β. ελαϊκό και 42% κ.β. λινελαϊκό) εντούτοις παρουσιάζει αξιολογη οξειδωτική σταθερότητα, επαληθεύοντας την αναφορά για την αντιοξειδωτική δράση διαφόρων ενδογενών ουσιών που περιέχονται στο φυσικό σησαμέλαιο (σεσαμίνη, σεσαμολίνη και φαινολικές ενώσεις) και που ενδεχομένως να παραμένουν ως ένα βαθμό στον τελικό τριμεθυλοπροπυλεστέρα παρά τη χημική διεργασία [Konsoula and Liakopoulou, 2010]. Πάντως, όσον αφορά στην αρνητική επίδραση των ακόρεστων λιπαρών οξέων στην οξειδωτική σταθερότητα σε αρχική ανάγνωση φαίνεται να ισχύει και στην περίπτωση των TMP εστέρων η σειρά ελαϊκό < λινελαϊκό < λινολενικό που έχει αναφερθεί για τους μεθυλεστέρες.

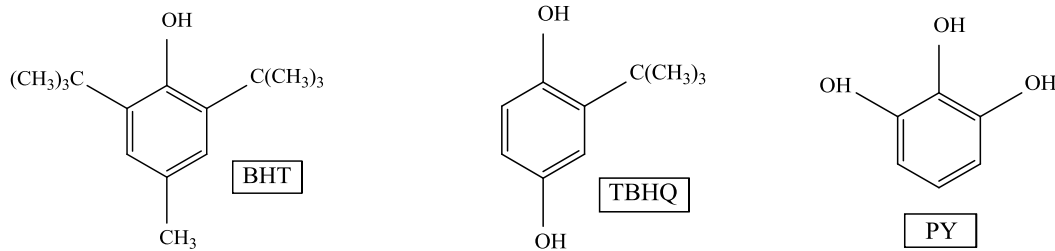
Παρόμοια τάση παρατηρείται και στα αποτελέσματα από τη μέθοδο RSSOT η οποία σημειωτέων υποβάλλει τα δείγματα σε πιο έντονες συνθήκες οξείδωσης (140°C αντί για 110°C και 700kPa, αντί για 100 kPa). Πάντως τα οι μετρήσεις των δύο μεθόδων φαίνεται - τουλάχιστον για τα δείγματα που μετρήθηκαν - να είναι σε ομοφωνία. Η οξειδωτική σταθερότητα του ορυκτέλαιου μετρήθηκε με τη μέθοδο RSSOT (η μέθοδος Rancimat δεν είναι δόκιμη για τα πετρελαιοειδή) και βρέθηκε - ως αναμενόταν - ασυγκρίτως υψηλότερη από αυτή των TMP εστέρων. Επομένως οι συγκεκριμένοι παραχθέντες εστέρες παρότι δεν μπορούν να υποκαταστήσουν σε όλο το φάσμα χρήσης τα ορυκτέλαια, εντούτοις υπογραμμίζεται το γεγονός ότι η οξειδωτική τους σταθερότητα είναι τέτοια ώστε μπορούν αναλόγως να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές με χαμηλό έως και μέτριο θερμικό φορτίο. Επίσης η προσθήκη αντιοξειδωτικών ουσιών δύναται να βελτιώσει σημαντικά την οξειδωτική συμπεριφορά των εστέρων αυτών.

4.2.3.3 Αντιοξειδωτική δράση φαινολικων ενώσεων

Η προσθήκη αντιοξειδωτικών στα λιπαντικά δεν συνιστά απλά μια συνήθη πρακτική όπως στην περίπτωση των βιοκαυσίμων, αλλά αντιθέτως αυτά συνιστούν ένα από τα βασικά συστατικά που απαρτίζουν ένα τελικό εμπορικό προϊόν. Μελετήθηκε, επομένως, η δυνατότητα κάποιων επιλεγμένων εμπορικών αντιοξειδωτικών (ΑΟ) προσθέτων να καταστείλουν το ρυθμό οξείδωσης των παραχθέντων βιολιπαντικών. Οι ουσίες που

δοκιμάστηκαν ανήκουν στην κατηγορία των πρωτογενών αντιοξειδωτικών και είναι φαινολικού τύπου. Συγκεκριμένα προστέθηκαν οι ουσίες:

- BHT (butylated hydroxy toluene)
- TBHQ (tert- butyl hydroquinone)
- PY (pyrogallol)



ως εξής: το BHT προστέθηκε αυτούσιο σε συγκέντρωση 0.5% κ.β., ενώ το TBHQ με την PY αναμειχτηκαν σε αναλογία 2:1(κατά βάρος) και προστέθηκαν παρομοίως σε συγκέντρωση 0.5% κ.β. Το BHT είναι ένα διαδεδομένο αντιοξειδωτικό που χρησιμοποιείται τόσο στη βιομηχανία του βιοντήζελ όσο και σε προϊόντα λιπαντικών. Από την άλλη η ανάμειξη του TBHQ με το PY έχει αναφερθεί ότι δημιουργεί συνέργια μεταξύ των επιμέρους προσθέτων δίνοντας πολύ καλή αύξηση του χρόνου επαγωγής στο βιοντήζελ [Guzman et al, 2009].

Για την αξιολογηθεί η οξειδωτική δράση των προσθέτων στα παραχθέντα βιολιπαντικά χρησιμοποιήθηκαν δυο τύποι από τους ελαιοχημικούς εστέρες και συγκεκριμένα οι εστέρες τριμεθυλοπροπανόλης του βαμβακέλαιου (COTMPE) και οι εστέρες τριμεθυλοπροπανόλης του σογιέλαιου (SBOTMPE) καθώς αυτοί έχουν επιδείξει τη χαμηλότερη οξειδωτική σταθερότητα. Για λόγους σύγκρισης χρησιμοποιήθηκε επίσης το εμπορικό ορυκτέλαιο του Group I, SN-150 ως βασικό λιπαντικό αναφοράς. Επίσης, στις μετρήσεις συμμετείχε και ένας TMP εστέρας που παρασκευάστηκε αναμειγνύοντας ως τροφοδοσία μεθυλεστέρα βαμβακέλαιου και ελαϊκό μεθυλεστέρα (technical grade >70%) σε αναλογία 1:1 Ο ελαιοχημικός αυτός εστέρας ονομάστηκε CO/OLEIC TMPE και παρασκευάστηκε με σκοπό να προσομοιάσει ένα βιολιπαντικό με αυξημένη περιεκτικότητα ελαϊκού οξέος και να μελετηθεί ενδεχόμενη διαφοροποίηση στην οξειδωτική του συμπεριφορά. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του παρατίθενται στον Πίνακα 4.6

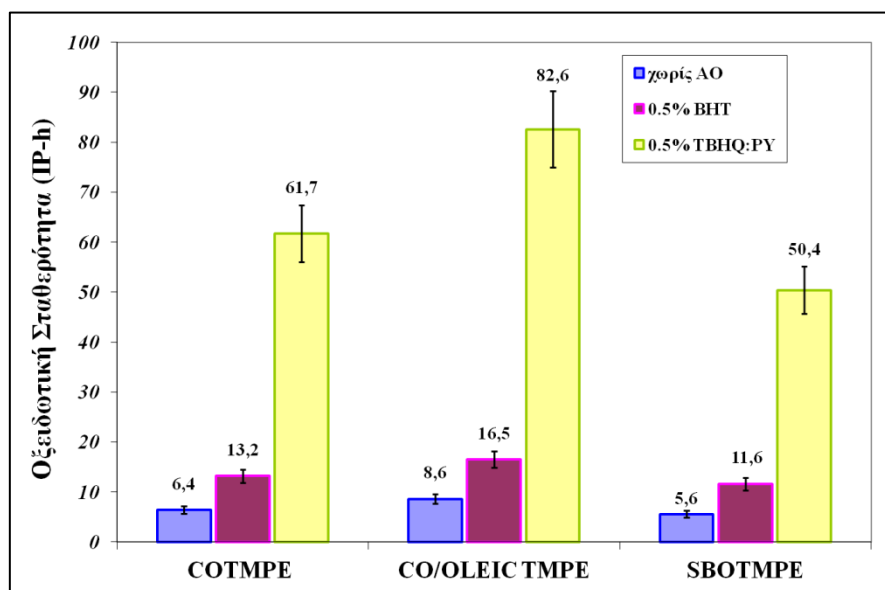
Η αποτίμηση της επίδρασης των προσθέτων στην οξειδωτική σταθερότητα διενεργήθηκε με δύο μεθόδους:

1. EN14112 (Rancimat)
2. IP 48

Πίνακας 4.6. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του CO/OLTMPE

Ιδιότητα	Μονάδες	CO/OLTMPE	Μέθοδος
Πυκνότητα @ 15°C	g/cm ³	0.9328	ASTM D 7042
Κ. Ιξώδες @ 40°C	mm ² /s (cSt)	33.87	ASTM D 7042
Κ. Ιξώδες @ 100°C	mm ² /s (cSt)	7.35	
Δείκτης Ιξώδους (VI)	-	192	ASTM D 2270
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	<100	EN ISO 12937
Σημείο Ανάφλεξης	°C	> 260	ASTM D 92
Σημείο Ροής	°C	-12	ASTM D 97
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	0.1	EN 14104

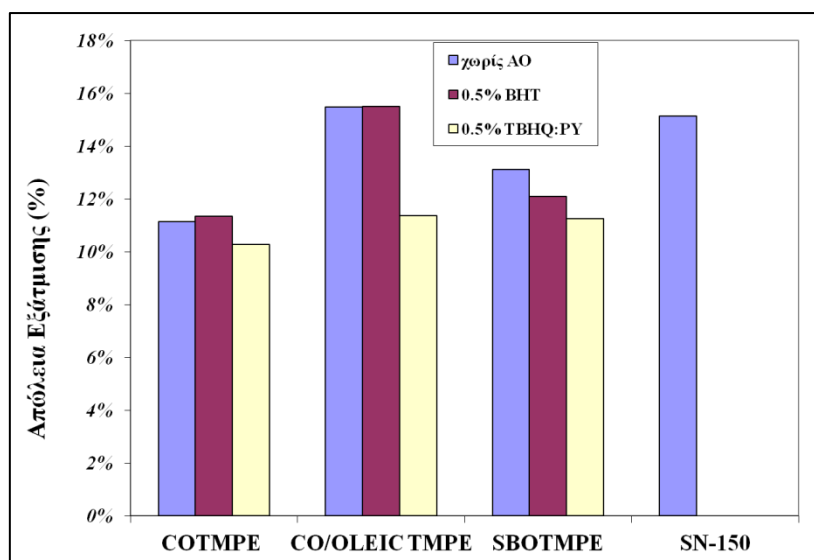
Με τη μέθοδο Rancimat η οξειδωτική σταθερότητα υπολογίζεται ως χρόνος επαγωγής. Με την μέθοδο IP48 ουσιαστικά υπολογίζεται ο λόγος της διαφοράς του ιξώδους πριν και μετά τη δοκιμή (viscosity ratio- V_R) καθώς και η απώλεια εξάτμισης (evaporation loss). Η μέθοδος περιγράφεται στο Παράρτημα IV.



Σχήμα 4.14. Επίδραση των προσθέτων στην οξειδωτική σταθερότητα των TMP εστέρων

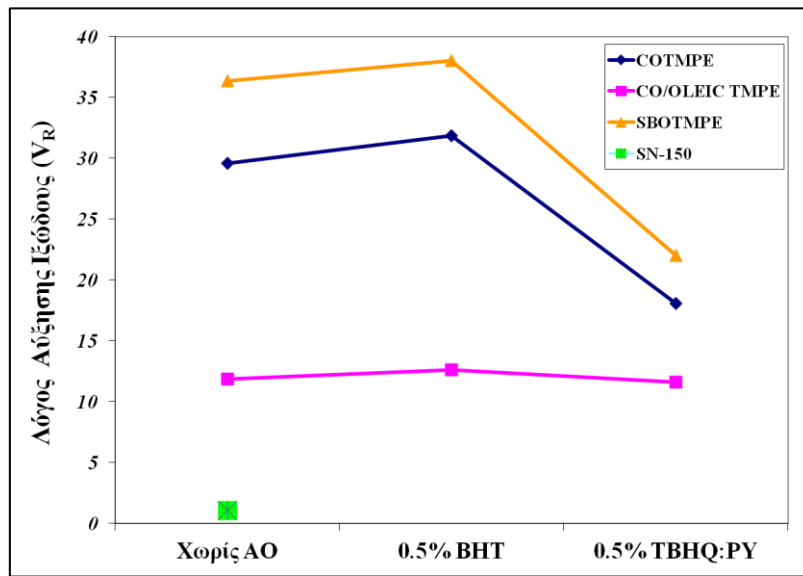
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.14 αρχικά οι εστέρες CO/OLEIC TMPE παρουσιάζουν σχετικά πιο υψηλή οξειδωτική σταθερότητα στη μέθοδο Rancimat λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας σε ελαϊκό οξύ. Η προσθήκη του BHT σε συγκέντρωση 0.5% κ.β. ουσιαστικά διπλασίασε το χρόνο επαγωγής των βιολιπαντικών σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις. Ο συνδυασμός πάντως των αντιοξειδωτικών TBHQ:PY και η προσθήκη τους σε ποσοστό

επίσης 0.5% αποδεικνύεται αρκετά πιο αποτελεσματικός καθώς η οξειδωτική σταθερότητα σχεδόν δεκαπλασιάζεται φθάνοντας τις 61.7h για το COTMPE, τις 50.4h για το SBOTMPE, ενώ το CO/OLEIC TMPE παρουσιάζει χρόνο επαγωγής ίσο με 82.6h. Γενικά η καλλίτερη οξειδωτική σταθερότητα του COTMPE σε σχέση με το SBOTMPE συνεχίζει να προβάλλεται και στα δείγματα με τα αντιοξειδωτικά. Από την άλλη μεριά, σε όλες τις περιπτώσεις ο τριμεθυλοπροπυλεστέρας του βαμβακέλαιου με την αυξημένη περιεκτικότητα σε ελαϊκό παρουσιάζει μεταξύ των τριών τη βέλτιστη συμπεριφορά.



Σχήμα 4.15. Επίδραση των προσθέτων στην απώλεια εξάτμιση των TMP εστέρων

Τα Σχήματα 4.15 και 4.16 δίνουν τα αποτελέσματα των υπολογισμών που πραγματοποιήθηκαν με βάση τα αποτελέσματα της μεθόδου IP48. Όσον αφορά στην απώλεια εξάτμισης αυτή είναι σημαντικά χαμηλότερη στα COTMPE και SBOTMPE σε σύγκριση με το συμβατικό ορυκτέλαιο, ενώ αντίθετα η παρουσία των TMP εστέρων του ελαϊκού οξέος στο CO/OLEIC TMPE φαίνεται πως επηρεάζει αρνητικά την απώλεια καθώς ισοφαρίζει αυτή του ορυκτελαίου. Από τα δύο αντιοξειδωτικά, ο συνδυασμός του TBHQ:PY μειώνει αισθητά την τάση εξάτμισης, με την πιο εντυπωσιακή μεταβολή παρουσιάζεται στο δείγμα CO/OLEIC TMPE. Αντιθέτως, το BHT δεν φαίνεται ιδιαίτερα αποτελεσματικό στη μέτρηση αυτή. Τέλος το διάγραμμα του Σχήματος 4.16 αποτυπώνει με τον καλλίτερο τρόπο τα συμπεράσματα που εξάγονται από αυτή τη μελέτη. Αφενός μεν την ανώτερη σε κάθε περίπτωση οξειδωτική σταθερότητα του CO/OLTMPE καθώς η μεταβολή του ιξώδους παρέμεινε σε χαμηλά επίπεδα ακόμα και απουσία προσθέτων. Αφετέρου δε την αποτελεσματικότητα του συνδυασμού των προσθέτων TBHQ:PY να καταστέλλει σε μεγάλο βαθμό το ρυθμό οξείδωσης όπως φαίνεται και από τη δραματική μείωση στην τιμή του λόγου ιξώδους που παρατηρήθηκε.



Σχήμα 4.16. Επίδραση των προσθέτων στη οξειδωτική αύξηση του ιξώδους των TMP εστέρων

4.2.3.4 Λιπαντική ικανότητα

Η λιπαντική ικανότητα των παραχθέντων TMP εστέρων μελετήθηκε με τη διενέργεια προσδιορισμών που αφορούν στα τριβολογικά χαρακτηριστικά (CoF, lubricating film), στα χαρακτηριστικά πρόληψης φθοράς (Antiwear- AW) και στις ιδιότητες υψηλών πιέσεων (Extra pressure properties) στις εξής διατάξεις:

- Τετράσφαιρο Συσκευή (Four Ball)
- Συσκευή παλινδρόμησης υψηλών συχνοτήτων (HFRR)

Στην Τετράσφαιρο εκτιμήθηκαν τα χαρακτηριστικά πρόληψης της φθοράς και οι ιδιότητες υψηλών πιέσεων, ενώ στη συσκευή HFRR τα χαρακτηριστικά πρόληψης φθοράς και οι τριβολογικές παράμετροι όπως ο συντελεστής τριβής και η δημιουργία του λιπαντικού φιλμ.

Η τετράσφαιρος είναι από τι πιο καταξιωμένες συσκευές για τη μελέτη της οριακής λίπανσης και της λίπανσης σε υψηλές πιέσεις. Παρά το γεγονός ότι η γεωμετρία της δεν προσομοιώνει κάποια πραγματική λειτουργία, έχει χρησιμοποιείται ευρέως για την αξιολόγηση λιπαντικών γραναζοκιβωτίων, μεταλλοκατεργασίας κ.α. [Chandrasekaran et. al, 1985; Dorinson, 1981].

Αντιθέτως η συσκευή HFRR είναι περισσότερο διαδεδομένη στις μετρήσεις λιπαντικής ικανότητας των καυσίμων. Εντούτοις χρησιμοποιείται συχνά και για τη μέτρηση των τριβολογικών χαρακτηριστικών των λιπαντικών [Reid Peters, 2011].

Χαρακτηριστικά Πρόληψης Φθοράς

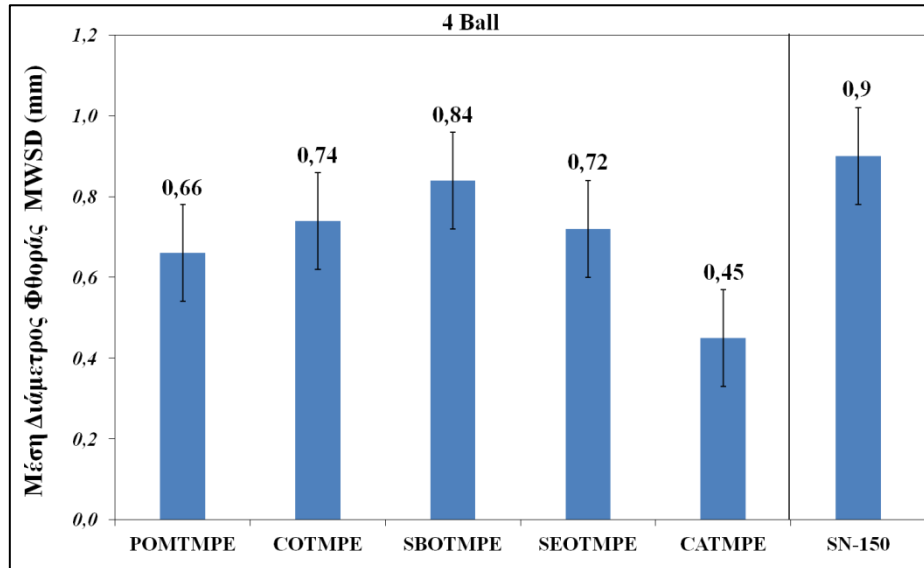
Σε γενικές γραμμές ο μηχανολογικός εξοπλισμός είναι σχεδιασμένος ώστε υπό την παρεμβολή λιπαντικού συγκεκριμένης βαθμίδας ιξώδους να λειτουργεί στην περιοχή δημιουργίας υδροδυναμικού ή ελατοϋδροδυναμικού λιπαντικού φιλμ. Εντούτοις στην πράξη και υπό την επίδραση διαφόρων παραγόντων το λιπαντικό αυτό φιλμ μπορεί να μειωθεί περὰ από το ιδανικό. Στις περιπτώσεις αυτές υφίσταται η μεγάλη πιθανότητα επαφής μετάλλου - μετάλλου όπου τα εξογκώματα (asperities) των δύο λιπαινόμενων μερών διατμώνται απομακρύνοντας το προστατευτικό φιλμ των οξειδίων του μετάλλου και φέρνοντας στο προσκήνιο "μη οξειδωμένη" επιφάνεια μετάλλου. Η επαφή των μετάλλων προχωράει στην αρχή μέσω μικρο-ελαστοϋδροδυναμικής λίπανσης και στη συνέχεια σε συνθήκες οριακής λίπανσης. Ο ρόλος του λιπαντικού σε αυτή την περίπτωση - που καθορίζει και τα χαρακτηριστικά πρόληψης φθοράς - είναι να αντιδράσει με την νέα επιφάνεια του μετάλλου και να δημιουργήσει ένα προστατευτικό φιλμ. Επομένως, γίνεται κατανοητό ότι στην οριακή λίπανση η επίδοση της λιπαινόμενης επαφής καθορίζεται από τη χημική σύσταση του λιπαντικού και τις ιδιότητες των μετάλλων [Bhushan 2001; Rudnick 2009].

Στην τετράσφαιρο οι μετρήσεις έγιναν σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο IP 239 και εκφράζονται ως μέση διάμετρος φθοράς (MWSD) σε χιλιοστά. Στην HFRR έγινε τροποποίηση της μεθόδου CEC- F-06-A που αφορά στο ντήζελ κίνησης, ώστε να προσαρμοστεί στις απαιτήσεις του λιπαντικού. Συγκεκριμένα το φορτίο αυξήθηκε στο 1kg, η θερμοκρασία στους 100°C, ενώ ο χρόνος μειώθηκε στα 60min. Η συχνότητα και το πλάτος ταλάντωσης παρέμειναν αμετάβλητα στα 50Hz και 1mm αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα της φθοράς δίνονται ως διορθωμένη διάμετρος φθοράς μικρόμετρα (WS1.4).

Στα Σχήματα 4.17 και 4.18 δίνονται τα αποτελέσματα που παρελήφθησαν από την τετράσφαιρο και τη συσκευή HFRR αντίστοιχα όσον αφορά στην ικανότητα πρόληψης φθοράς. Επίσης στον Πίνακα 4.7 δίνονται οι τιμές του συντελεστή τριβής και του λιπαντικού φιλμ που προέκυψαν από τις μετρήσεις στην HFRR.

Οι μετρήσεις στη τετράσφαιρο συσκευή κατέδειξαν τις ανώτερες ιδιότητες πρόληψης φθοράς που διαθέτουν τα υποψήφια βιολιπαντικά σε σύγκριση με το εμπορικό ορυκτέλαιο. Από τους TMP εστέρες η μικρότερη μέση φθορά προκαλείται από το CATMPE και είναι κατανοητό λόγω των υδροξυλίων τα οποία λόγω των δαίμονιακών δυνάμεων που αναπτύσσονται έχουν τη δυνατότητα να δημιουργούν πολυμερισμό (cross polymerization) στο προστατευτικό φιλμ

του λιπαντικού που έχει προσροφηθεί στην μεταλλική επιφάνεια με αποτέλεσμα να παρατηρείται σημαντική μείωση των τριβών [Stachowiak and Batchelor, 2005].

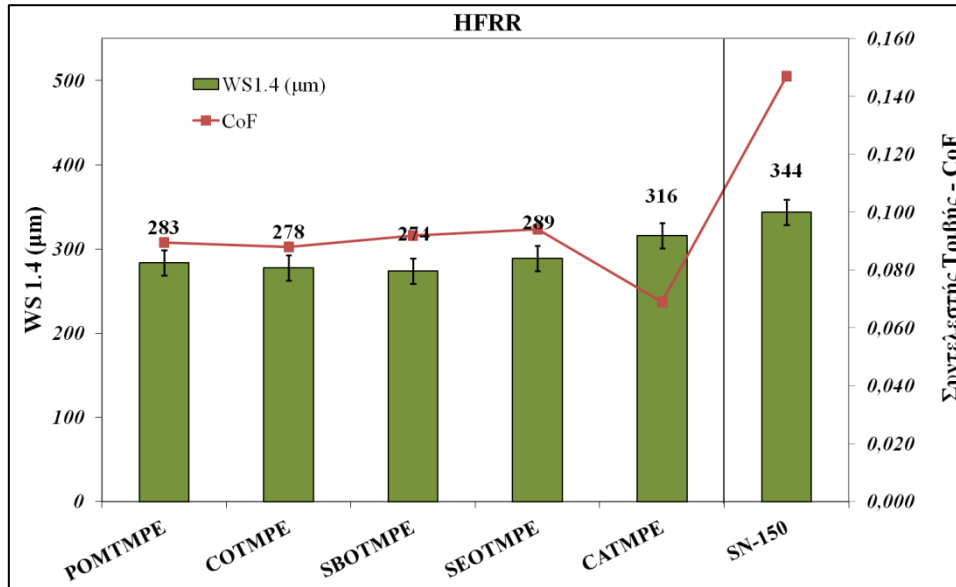


Σχήμα 4.17. Μετρήσεις της μέση διαμέτρου φθοράς των TMP εστέρων στην τετράσφαιρο.

Από την άλλη μεριά τη χειρότερη συμπεριφορά δείχνει να έχει το SBOTMPE με τους υπόλοιπους εστέρες να είναι μεταξύ αυτών των δύο. Η κατάταξη αυξανόμενης φθοράς είναι η εξής: CATMPE < POMTMPE < SEOTMPE < COTMPE < SBOTMPE. Αξίζει να σημειωθεί ότι η κατάταξη αυτή ακολουθεί την ταξινόμηση της μειούμενης οξειδωτικής σταθερότητας. Παρατηρείται δηλαδή ότι οι εστέρες με υψηλότερη οξειδωτική σταθερότητα παράγουν μικρότερη φθορά στην τετράσφαιρο. Αυτό ίσως να σχετίζεται με ενδεχόμενες μεταβολές που υφίστανται τα δείγματα κατά τη διάρκεια της μέτρησης και ενδεχομένως και με την περιεκτικότητα τους σε λιπαρά οξέα.

Κοιτώντας κανείς τις μετρήσεις διορθωμένης φθοράς από τη συσκευή HFRR διακρίνει πάλι τα σχετικά καλλίτερα λιπαντικά χαρακτηριστικά των βιολιπαντικών σε σχέση το ορυκτέλαιο αναφοράς, αν και δεδομένων των συνθηκών της μέτρησης οι διαφοροποιήσεις είναι μικρότερης κλίμακας. Εντούτοις η κατάταξη που παρατηρήθηκε στην περίπτωση της τετράσφαιρου δεν διαφαίνεται σε αυτή την περίπτωση. Αντιθέτως παρατηρείται ότι το CATMPE δίνει τη μεγαλύτερη φθορά μεταξύ των TMP εστέρων. Ρόλο στις αποκλίσεις αυτές πιθανόν να διαδραματίζει και η διαφορά στη θερμοκρασία μέτρησης που μεταβάλλει τα χαρακτηριστικά λίπανσης του συστήματος. Πάντως η πιο σημαντική διαφορά μεταξύ των βιολιπαντικών και του ορυκτελαίου φαίνεται στα τριβολογικά χαρακτηριστικά. Η επαφή

μετάλλου-μετάλλου ήταν υψηλότερη όταν το σύστημα λιπαινόταν με το ορυκτέλαιο καθώς ο συντελεστής τριβής ήταν 0.147 και το μέσο λιπαντικό φιλμ που διαμορφώθηκε ανήλθε στο 19%, όταν για τα βιολιπαντικά ο CoF ήταν σε κάθε περίπτωση μικρότερος του 0.092 και το φιλμ μεγαλύτερο από 71%.

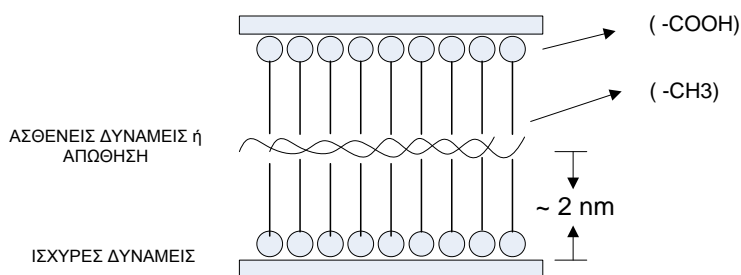


Σχήμα 4.18. Μετρήσεις της διορθωμένης διαμέτρου φθοράς και του συντελεστή τριβής των TMP εστέρων στην HFRR.

Συνολικά οι ανώτερες λιπαντικές και τριβολογικές ιδιότητες των TMP εστέρων αποδίδονται στη δομή του εστέρα. Οι παραχθέντες εστέρες περιέχουν λιπαρά οξέα που είναι οργανικές ουσίες με πολική χαρακτηριστική ομάδα. Η τελευταία έχει τη δυνατότητα να προσροφηθεί με φυσική ρόφηση (δυνάμεις Van der Waals ή/και διασποράς) ή/και με χημική ρόφηση (ισχυρός δεσμός μέσω ανταλλαγής ηλεκτρονίων) στην μεταλλική επιφάνεια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μονοστρωματικού φιλμ με τα μη πολικά άκρα στο οποίο ελαχιστοποιείται η δι-επιφανειακή διατμητική τάση και οδηγεί συνεκδοχικά σε μείωση του συντελεστή τριβής. (βλ Σχήμα 3.19) [Arngelk and Vitintin 2002; Stachowiak and Batchelor, 2005].

Πίνακας 4.7. Τριβολογικά χαρακτηριστικά των TMP εστέρων

Δείγμα	CoF	Φιλμ
POMTMPE	0.090	79%
COTMPE	0.088	81%
SBOTMPE	0.092	74%
SEOTMPE	0.094	93%
CATMPE	0.096	71%
SN-150	0.147	19%



Σχήμα 4.19. Μειωμένης τριβής μονο-μοριακό στρώμα προσροφημένων πολικών οργανικών μορίων σε μεταλλικές επιφάνειες

Εξέταση των ιδιοτήτων υψηλών πιέσεων

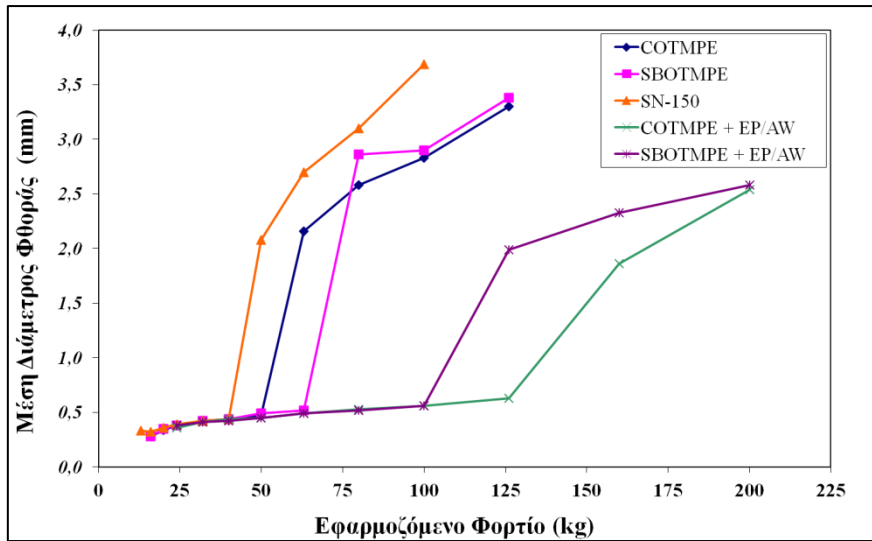
Οι ιδιότητες υψηλών πιέσεων (Extra Pressure-EP properties) διαφοροποιούνται από τα χαρακτηριστικά πρόληψης φθοράς (Antiwear-AW properties) καθώς ουσιαστικά σχετίζονται με την ικανότητα του λιπαντικού όχι μόνο να ελαχιστοποιεί τη φθορά αλλά και ακολούθως να αποτρέπει τη συγκόλληση κατά την επίδραση αυξανόμενων εφαρμοζόμενων φορτίων (load-carrying properties), επομένως με την ικανότητα να παρέχει και να διατηρεί υπό συνθήκες πίεσης (ή και υψηλής θερμοκρασίας ή περιστροφής) ένα ομοιόμορφο και ενιαίο λιπαντικό φιλμ μεταξύ των επιφανειών. Ουσιαστικά αναδεικνύεται το κατά πόσο ένα λιπαντικό περιέχει δραστικά συστατικά τα οποία μπορούν να αποθέσουν ένα προστατευτικό φιλμ (θυσιάζόμενο φιλμ μέσω χημικής αντίδρασης με τη μεταλλική επιφάνεια) στις περιπτώσεις εκείνες όπου ο βαθμός επαφής των επιφανειών είναι τέτοιος ώστε το "φυσικό" προστατευτικό στρώμα των οξειδίων απομακρύνεται [Rudnick, 2009; Budinski, 2007].

Για να αξιολογηθούν οι ιδιότητες υψηλών πιέσεων των βιολιπαντικών χρησιμοποιήθηκαν δυο τύποι από τους παραχθέντες ελαιοχημικούς εστέρες και συγκεκριμένα οι εστέρες τριμεθυλοπροπανόλης του βαμβακέλαιου (COTMPE) και οι εστέρες τριμεθυλοπροπανόλης του σογιέλαιου (SBOTMPE). Και σε αυτή την περίπτωση για λόγους σύγκρισης χρησιμοποιήθηκε το εμπορικό ορυκτέλαιο του Group I, SN-150 ως βασικό λιπαντικό αναφοράς. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υπό εξέταση βασικών βιολιπαντικών έχουν αναφερθεί προηγουμένως. Περαιτέρω, προκειμένου να εξεταστεί η απόκριση των παραπάνω βιολιπαντικών στην παρουσία προσθέτων βελτίωσης των ιδιοτήτων υψηλών πιέσεων/πρόληψης φθοράς (EP/AW), και στα δύο έγινε προσθήκη ενός εμπορικά διαθέσιμου προϊόντος στην προτεινόμενη συγκέντρωση 1.5 % κ.β. Το πρόσθετο αποτελείται από ένα συνδυασμό ενώσεων του θείου και του φωσφόρου και χαρακτηρίζεται ως άνευ τέφρας (ashless).

Οι ιδιότητες των σε συνθήκες υψηλών πιέσεων (EP) εξετάστηκαν υπό συνθήκες μεταξύ οριακής λίπανσης και ολοκληρωτικής συγκόλλησης (boundary lubrication → incipient scuffing → full scale scuffing) σε τετράσφαιρο συσκευή (Four ball test machine) σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται στην πρότυπη μέθοδο ASTM D 2783 της οποίας περιγραφή δίνεται στο Παράρτημα IV. Για κάθε ένα από τα δείγματα Διεξήχθησαν προσδιορισμοί αναφορικά με το Δείκτη Φορτίου-Φθοράς (Load Wear Index - LWI) και το Σημείο Συγκόλλησης (Weld Point - WP) ενώ επίσης καταστρώθηκε το διάγραμμα Μέσης Διαμέτρου Φθοράς (mm) - Φορτίου (kgf).

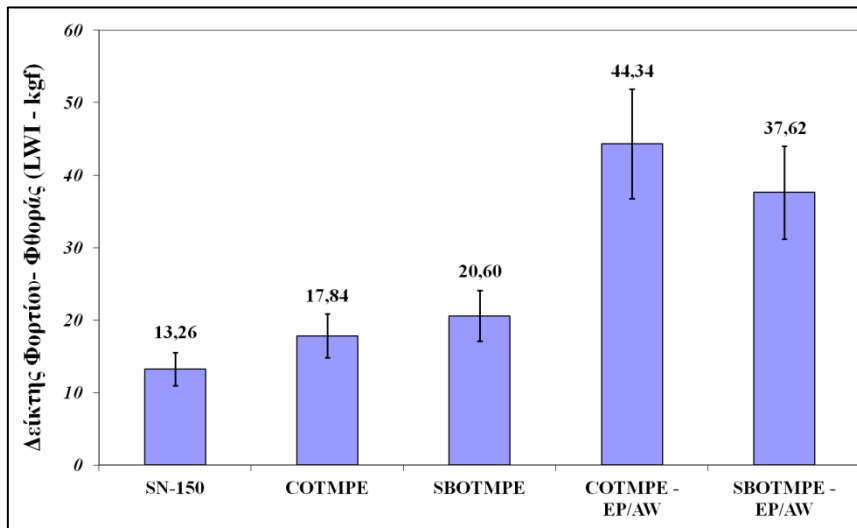
Στο Σχήμα 4.20 δίνεται το συνολικό διάγραμμα φθοράς-φορτίου και αναπαριστά τη συσχέτιση μεταξύ των αυξανόμενων εφαρμοζόμενων φορτίων στην τετράσφαιρο συσκευή και την αντίστοιχη διαφοροποίηση στη μέση διάμετρο φθοράς και για τα πέντε εξεταζόμενα δείγματα. Σε κάθε περίπτωση η παρατηρούμενη φθορά αυξάνει με πολύ αργό ρυθμό μέχρι το επονομαζόμενο τελευταίο φορτίο μη εμπλοκής (last nonseizure load - LNSL). Το σημείο αυτό είναι χαρακτηριστικό του κάθε λιπαντικού και έχει ιδιαίτερη σημασία για τη συνολική συμπεριφορά του, καθώς με την εφαρμογή του επόμενου κλιμακούμενου φορτίου, αυτομάτως παρατηρείται μια απότομη αύξηση στη μετρούμενη φθορά, ενδεικτικής της στιγμιαίας διάσπασης του λιπαντικού φιλμ. Αυτή είναι η λεγόμενη αρχική περιοχή εμπλοκής (initial seizure region) η οποία ακολουθείται από την άμεση περιοχή εμπλοκής (immediate seizure region) η οποία χαρακτηρίζεται από ευμεγέθεις διαμέτρους φθοράς μέχρι να επέλθει η τελική συγκόλληση. Στο διάγραμμα φαίνονται ευκρινώς τα εκάστοτε φορτία που αντιστοιχεί το LNSL. Στο ορυκτέλαιο το σημείο LNSL είναι τα 46kg ενώ αντίθετα, σε όλες τις άλλες περιπτώσεις τα εξεταζόμενα βιολιπαντικά επιδεικνύουν καλλίτερη συμπεριφορά, με αυτά φυσικά που περιέχουν το πρόσθετο να διαθέτουν ιδιαίτερα βελτιωμένα χαρακτηριστικά με $LNSL \geq 100 \text{ kg}$.

Στα Σχήματα 4.21 και 4.22 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της τετράσφαιρου συσκευής αναφορικά με το Δείκτη φορτίου-φθοράς (LWI) καθώς και Σημείο Συγκόλλησης (WP) αντίστοιχα. Γίνεται αντιληπτό ότι τα παραχθέντα βιολιπαντικά διαθέτουν συνολικά ανώτερα χαρακτηριστικά υψηλών πιέσεων σε σχέση με το συμβατικό ορυκτέλαιο. Συγκεκριμένα όσον αφορά το LWI οι TMP εστέρες παρουσιάζουν μικρότερες διαμέτρους φθοράς στα επιβαλλόμενα φορτία με αποτέλεσμα να πλεονεκτούν σε υψηλές πιέσεις. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο δείκτης φορτίου-φθοράς να ανέρχεται σε 20.60 και 17.84 για το SBOTMPE και το COTMPE, ενώ αντίθετα η αντίστοιχη τιμή του SN-150 δεν ξεπερνάει την τιμή 13.84 με το ρυθμό αύξησης της φθοράς να είναι πιο απότομος στην περιοχή άμεσης εμπλοκής.



Σχήμα 4.20. Διάγραμμα Μέσης Διαμέτρου Φθοράς - Εφαρμοζόμενου Φορτίου (kgf).

Η συγκριτικά παρατηρούμενη καλλίτερη συμπεριφορά του SBOTMPE σε σχέση με το COTMPE δύναται να αποδοθεί εν μέρει στα υψηλότερα επίπεδα λινολενικού οξέος που περιέχει, καθώς έχει αναφερθεί ότι τα πολυ-ακόρεστα λιπαρά οξέα επιδεικνύουν καλλίτερες λιπαντικές ιδιότητες στις υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις σε σχέση με τα λιγότερα κορεσμένα ισοδύναμα [Fox and Stachowiak, 2007]. Εντούτοις θα πρέπει να επισημανθεί ότι η διαφορά είναι εντός των ορίων της επαναληψιμότητας της μεθόδου.

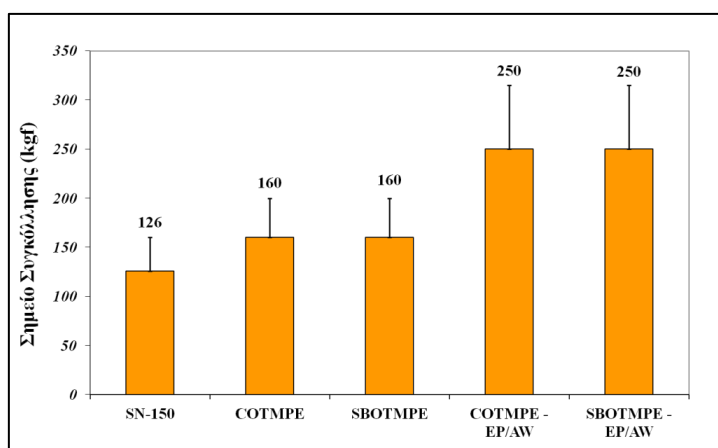


Σχήμα 4.21. Προσδιορισμοί του Δείκτη Φορτίου-Φθοράς (LWI)

Πάντως κοιτώντας και στο διάγραμμα φθοράς-φορτίου του Σχήματος 4.20 η - έστω και μικρή - διαφοροποίηση δύναται να εξηγηθεί από το γεγονός ότι το LNSL του SBOTMPE είναι 63kg, ενώ του COTMPE εντοπίζεται χαμηλότερα στα 50 kg. Από εκεί και πέρα στην περιοχή

άμεσης εμπλοκής οι καταγεγραμμένες διάμετροι φθοράς του COTMPE ήταν για όλα τα εφαρμοζόμενα φορτία κατά το μάλλον ή ήττον παρεμφερείς με του SBOTMPE, με μια μικρή απόκλιση στο φορτίο των 80 kg υπέρ του COTMPE. Όσον αφορά στο επίπεδο αντοχής, στα υπό εξέταση βιολιπαντικά εμφανίζεται υψηλότερα όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.22 καθώς το σημείο συγκόλλησης ανέρχεται τόσο στο COTMPE όσο και στο SBOTMPE στα 160kg σε αντίθεση με την τιμή των 126kg του συμβατικού ορυκτελαίου.

Η εισαγωγή του EP/AW προσθέτου αύξησε σημαντικά το σημείο LNSL και στους δύο ελαιοχημικού εστέρες, μειώνοντας ταυτόχρονα τις παρατηρούμενες διαμέτρους φθοράς τόσο στην αρχική όσο και στην άμεση περιοχή εμπλοκής. Επιπλέον το σημείο συγκόλλησης ανήλθε και στις δυο περιπτώσεις στα 250 kg από τα 160 kg που ήταν η αρχική τιμή. Τα παραπάνω έχουν, συνεπώς, θετική επίδραση στις τιμές του δείκτη φορτίου-φθοράς. Το COTMPE φαίνεται πως ανταποκρίθηκε καλλίτερα στην προσθήκη του βελτιωτικού καθώς παρατηρείται μια αναστροφή της σχετικής ικανότητας των δύο βιολιπαντικών όπως φανερώνουν οι αντίστοιχες τιμές LWI οι οποίες είναι οριακά εντός επαναληψιμότητας. Πάντως το διάγραμμα του Σχήματος 4.20 επεξηγεί και πάλι αυτή την τιμή καθότι αφενός μεν η τιμή του LNSL είναι ίση με 125kg (εν αντιθέσει με 100kg) και αφετέρου δε στο φορτίο των 160kg το COTMPE παρουσίασε αισθητά χαμηλότερη φθορά.



Σχήμα 4.22. Προσδιορισμοί Σημείου Συγκόλλησης (WP)

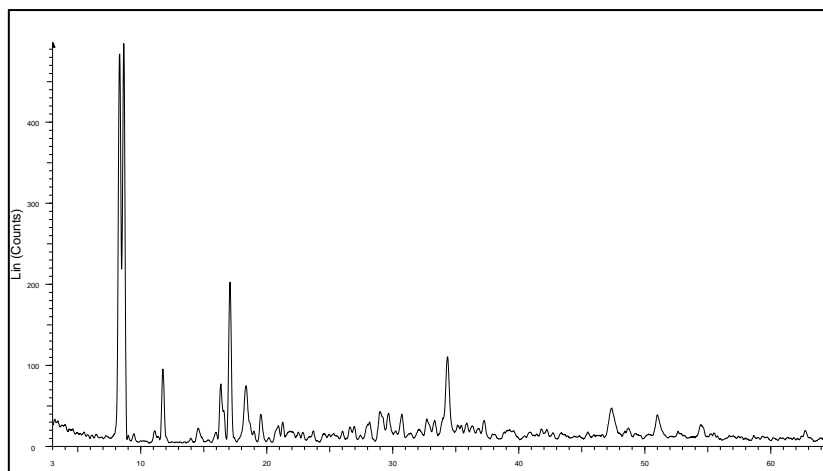
Συνολικά παρατηρείται ότι οι ελαιοχημικοί εστέρες του βαμβακέλαιου και του σογιέλαιου καταδεικνύουν ανώτερα χαρακτηριστικά υψηλών πιέσεων σε σχέση με τα συμβατικά ορυκτέλαια τόσο όσον αφορά στο Δείκτη φορτίου φθοράς όσο και στο σημείο συγκόλλησης. Οι τριβολογικές ιδιότητες των δύο εξεταζόμενων βιολιπαντικών ουσιαστικά δεν παρουσιάζουν αξιόλογες διαφοροποιήσεις, παρά μόνο μια καλλίτερη ανταπόκριση του COTMPE στο εμπορικό EP πρόσθετο.

4.3 Σύνθεση βιολιπαντικών με αναβαθμισμένα χαρακτηριστικά

Οι τριμεθυλοπροπυλεστέρες των διαφόρων φυτικών ελαίων που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη ενότητα μπορούν να αξιοποιηθούν ως ανανεώσιμα υποκατάστατα των ορυκτελαίων με τον περιορισμό, όμως, του θερμικού φορτίου στο οποίο θα υποβληθούν κατά τη διάρκεια της εφαρμογής τους στα λιπαινόμενα συστήματα. Η οξειδωτική τους σταθερότητα είναι ένα πεδίο το οποίο επιδέχεται βελτίωσης ειδικότερα για τις περιπτώσεις πιο απαιτητικών χρήσεων.

Στη σειρά πειραμάτων που ακολουθεί επιχειρήθηκε η παραγωγή βιολιπαντικών (τριμεθυλοπροπυλεστέρων λιπαρών οξέων) με χρήση ενός αλκοξειδίου του ασβεστίου ως αλκαλικού καταλύτη στην αντίδραση μετεστεροποίησης του δεύτερου σταδίου. Η μελέτη περιελάμβανε αφενός μεν την παραγωγή των τριμεθυλοπροπυλεστέρων του βαμβακελαίου (COTMPE), του καστορέλαιου (CATMPE), του πυρηνέλαιου (POMTMPE), του σησαμελαίου (SEOTMPE) που έχουν παρασκευαστεί και με χρήση του μεθοξειδίου του νατρίου. Επίσης παρήχθησαν οι τριμεθυλοπροπυλεστέρες του ελαϊκού οξέος (OLTMPE), του ελαίου λουνάριας (LUNTMPE), του ηλιέλαιου (SUNTMPE) και του φοινικέλαιου (PALTMPE). Τέλος για να εξεταστεί η δυνατότητα αξιοποίησης ενός φθηνού - και πρακτικά χωρίς εμπορική αξία - υλικού παρήχθησαν οι τριμεθυλοπροπυλεστέρες των χρησιμοποιημένων τηγανέλαιων (UFOTMPE). Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκαν τα αντίστοιχα φυτικά έλαια τα οποία αρχικά μετατράπηκαν σε FAME. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των αρχικών υλών και των ενδιάμεσων μεθυλεστέρων, καθώς και η περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα δίνονται στο Παράρτημα II αντίστοιχα.

Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε είναι ένα ασβεστούχο αμινο-αλκοξειδίο της τριαιθανολαμίνης (Calcium Triethanolamine Alkoxide - CTA) το οποίο παρασκευάστηκε εργαστηριακά με επίδραση της τριαιθανολαμίνης σε ασβεστούχο ένωση. Ο καταλύτης αναλύθηκε με περίθλαση ακτινών X (X-Ray Diffraction - XRD) και συγκρίθηκε με μορφές της βάσης δεδομένων του XRD. Στο Σχήμα 4.23 φαίνεται το ακτινογράφημα που προέκυψε. Οι έντονες κορυφώσεις στο $2\theta \sim 8,21^\circ$, $16,37^\circ$ και $18,42^\circ$, αντιστοιχεί στη 1,3- δι-ο-τολυλογουανιδίνη ($C_{15}H_{17}N_3$), ενώ οι κορυφές στο $2\theta \sim 29,53^\circ$ και $34,19^\circ$ αντιστοιχούν στο αζίδιο του ασβεστίου ($Ca(N_3)_2$), η κορυφή στο $2\theta \sim 29,01^\circ$ αντιστοιχεί στο $Ca(N(CN)_2)_2$, η κορυφή στο $2\theta \sim 11,82^\circ$ αντιστοιχεί στη 1,1,2,4,4,7-εξαμεθυλο-5,6-δινιτροτετραλινίνη ($C_{16}H_{21}N_2O_4$) και τέλος οι κορυφές στο $2\theta \sim 8,62^\circ$ και $18,01^\circ$ αντιστοιχούν στο N-((αιθυλαμινο)καρβονύλιο)-2-κυανο-2-μεθοξυ-ιμινοακεταμίδιο ($C_7H_{10}N_4O_3$). Το βήμα σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε είναι: εύρος: $3-65^\circ 2\theta$ με βήμα $0,002^\circ$, χρόνος ανάμεσα στις μετρήσεις: 1sec και έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Σχήμα 4.23. Ακτινογράφημα XRD του Καταλύτη CTA

Η καταλυτική του συμπεριφορά εξετάστηκε σε συγκέντρωση 2% κ.β. - ως προς την ποσότητα των FAME - και στις συνθήκες αντίδρασης που περιγράφηκαν στην αρχή του κεφαλαίου. Στον Πίνακα. 4.8 παρουσιάζεται ο βαθμός μετατροπής που επετεύχθη ως προς κάθε TMP εστέρα μετά από 8 ώρες αντίδρασης συναρτήσει της συγκέντρωσης του καταλύτη.

Πίνακας 4.8. Βαθμός μετατροπής της αντίδρασης παραγωγής τριμεθυλοπροπυλεστέρων των φυτικών ελαίων με καταλύτη CTA (2% κ.β., 8h)

TMP Εστέρας (βιολιπαντικό)	Βαθμός Μετατροπής
POMTMPE	98.5
COTMPE	98.0
SEOTMPE	98.0
CATMPE	97.0
LUNTMPE	97.0
OLTMPE	99.0
PALTMPE	98.5
SUNTMPE	97.5
UFOTMPE	98.5

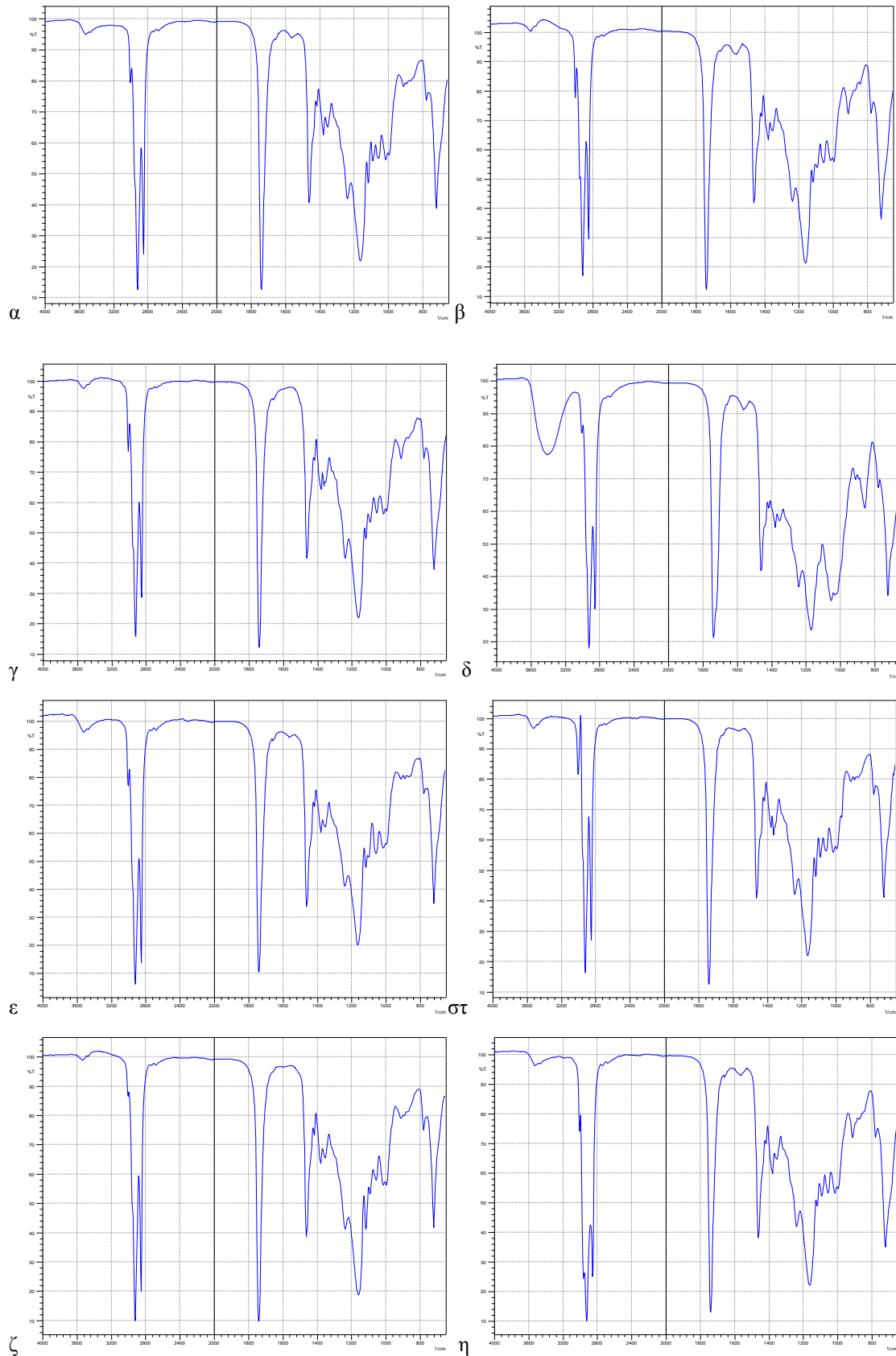
Παρατηρείται ότι ο CTA επιδεικνύει υψηλή καταλυτική δραστηριότητα εξασφαλίζοντας υψηλό ποσοστό μετατροπής ($\geq 97\%$) ανεξάρτητα, επί του πρακτέου, από την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται και συνεπώς δύναται να χαρακτηριστεί ως ένας αποτελεσματικός καταλύτης για αυτή την κατηγορία συνθέσεων τριμεθυλοπροπυλεστέρων των λιπαρών οξέων με αλκαλική μετεστεροποίηση. Σε σύγκριση με το μεθοξείδιο του νατρίου που αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα φαίνεται να διαθέτει παρόμοια δραστηριότητα καθότι οι βαθμοί μετατροπής είναι κατά το μάλλον ή ήττον ισότιμοι.

Η ταυτοποίηση των παραχθέντων εστέρων, ομοίως με τα προηγούμενα, επαληθεύτηκε διεξάγοντας αφενός μεν προσδιορισμό του Δείκτης Διάθλασης (n_D^{20}) και αφετέρου δε ανάλυση σε υπέρυθη φασματομετρία FTIR με τεχνική εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflection - ATR). Στον Πίνακα 4.9 δίνονται οι τιμές του δείκτη διάθλασης στους 20°C, όπως μετρήθηκαν για τους παραπάνω παραχθέντες TMP εστέρες, ενώ στο Σχήμα 4.24 δίνονται τα φάσματα FTIR των εστέρων POMTMPE, COTMPE, SEOTMPE, CATMPE, LUNTMPE, OLTMPE, PALTMPE, SUNTMPE και UFOTMPE αντίστοιχα.

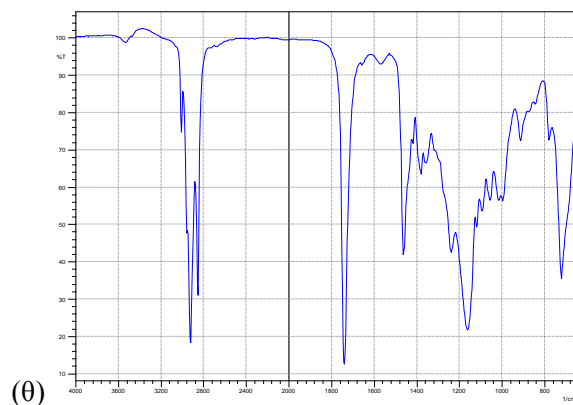
Πίνακας 4.9. Τιμές του δείκτη διάθλασης των τριμεθυλοπροπυλεστέρων (CTA) στους 20°C

TMP Εστέρας (βιολιπαντικό)	Δείκτης Διάθλασης (n_D^{20})
POMTMPE	1.4715
COTMPE	1.4735
SETMPE	1.4725
CATMPE	1.4798
LUNTMPE	1.4724
OLTMPE	1.4715
PALTMPE	1.4687
SUNTMPE	1.4750
UFOTMPE	1.4757

Οι τιμές του δείκτη διάθλασης κυμαίνονται μεταξύ 1.4687 μέχρι 1.4798 και είναι παρόμοιοι με τους δείκτες διάθλασης των TMP εστέρων που παρασκευάστηκαν με το μονοξείδιο του νατρίου (για όσα δείγματα υφίστανται ισοδύναμα), ενώ συμφωνούν και με τους βιβλιογραφικούς δείκτες διάθλασης των συγγενών ενώσεων (βλ. Πίνακα 4.4). Από την ανάλυση των φασμάτων FTIR δεν προκύπτει κάποια σημαντική διαφοροποίηση στο είδος και το μέγεθος των κορυφών σε σχέση με τα αντίστοιχα φάσματα των TMP εστέρων που παρήχθησαν με μεθοξείδιο του νατρίου. Συνεπώς, αναγνωρίζονται και εδώ οι δονήσεις τάσης C-H των μεθυλίων και μεθυλενίων ($2970-2850\text{ cm}^{-1}$), η χαρακτηριστική έντονη κορυφή των εστέρων ($1730-1750\text{ cm}^{-1}$) καθώς και η κορυφή μεταξύ των κυματαριθμών $1065-1050\text{ cm}^{-1}$ (δονήσεις C-O) η οποία, όπως έχει αναφερθεί, θεωρείται ότι οφείλεται στο σχηματισμό των TMP (τρι-) εστέρων [Arbain, 2011; Eychenne et al 1998]. Σε σχέση με την τελευταία κορυφή εμφανίζεται μια μικρή διαφοροποίηση καθώς σε όλα τα δείγματα είναι πιο φαρδιά από ότι στους εστέρες που παρήχθησαν με CH_3ONa . Τέλος και εδώ παρατηρείται στο φάσμα του CATMPE η ύπαρξη ζωνών απορρόφησης στις περιοχές δονήσεων τάσης O-H λόγω των διαμοριακών δεσμών υδρογόνου.



Σχήμα 4.24. Υπέρυθρα φάσματα των (α)POMTMPE, (β)COTMPE, (γ)SEOTMPE, (δ)CATMPE, (ε)LUNTMPE, (στ)OLTMPE, (ζ)PALTMPE, (η)SUNTMPE που παρήχθησαν με καταλύτη CTA.



Σχήμα 3.24 (συνέχεια) Υπέρυθρο φάσμα του UFOTMPE

4.3.1 Αξιολόγηση των ποιοτικών παραμέτρων.

Οι παραχθέντες TMP εστέρες με καταλύτη CTA υποβλήθηκαν σε μια σειρά προσδιορισμών ώστε να αξιολογηθεί η δυνατότητά τους να αξιοποιηθούν ως βιολιπαντικά αλλά και να αποτιμηθεί η ενδεχόμενη βελτιωμένη συμπεριφορά τους σε σχέση με τους αντίστοιχους TMP εστέρες που παρήχθησαν με το CH_3ONa . Επίσης έγινε συγκριτική αξιολόγηση των ιδιοτήτων τους με ένα συνθετικό βασικό λιπαντικό πολυ- α -ολεφίνης (PAO 6) καθώς και με ένα εμπορικά διαθέσιμο βιολιπαντικό (BIOL) που βασίζεται στη χημεία των ελαϊκών εστολιδίων (oleic acid based estolides).

4.3.1.1 *Εξέταση Φυσικοχημικών χαρακτηριστικών*

Στον Πίνακα 4.10 παρατίθενται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά όλων των TMP εστέρων που παρήχθησαν σε αντιδράσεις καταλυόμενες από το CTA. Επίσης δίνονται οι ιδιότητες των εμπορικών βασικών λιπαντικών που χρησιμοποιήθηκαν ως προϊόντα αναφοράς. Αρχικά παρατηρείται ότι σε γενικές γραμμές οι ιδιότητες όπως η πυκνότητα, το κινηματικό ιξώδες, ο δείκτης ιξώδους και η περιεκτικότητα σε νερό φαίνεται να μην επηρεάζονται από τον τύπο του καταλύτη που χρησιμοποιείται καθώς οι διαφοροποιήσεις σε σχέση με τα δεδομένα του Πίνακα 4.5 σε κάθε περίπτωση είναι μικρές ή αμελητέες (με εξαίρεση το ιξώδες του POMTMPE). Παρόμοια σχόλια μπορούν να γίνουν τόσο για το σημείο ροής όσο και για το σημείο ανάφλεξης. Μεταξύ των παραχθέντων τριμεθυλοπροπυλεστέρων τα καλύτερα χαρακτηριστικά ψυχρής ροής κατέχουν τα CATMPE και OLTMPE (έκαστο -24°C), ακολουθούμενα από το LUNTMPE (-18°C). Το υψηλότερο σημείο ροής επιδεικνύει το PALTMPE, όπως και ήταν αναμενόμενο λόγω της υψηλής περιεκτικότητας ($\sim 36\%$) σε παλμιτικό οξύ.

Πίνακας 4.10. Συγκενρωτικός πίνακας με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των παραθθέντων TMP εστέρων με καταλύτη CTA

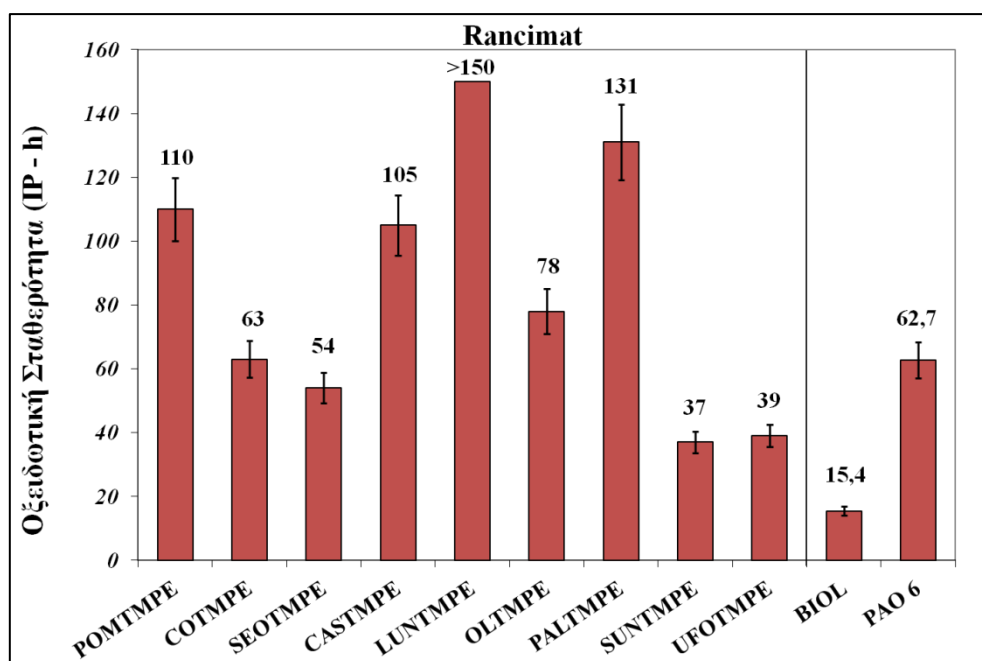
Ιδιότητα	Μονάδες	POMTMPE	COTMPE	SEOTMPE	CATMPE	LUNTMPE	OLTMPE	Μέθοδος
Πυκνότητα @ 15°C	g/cm ³	0.9157	0.9219	0.9162	0.9608	0.9077	0.9170	ASTM D 7042
Κ. Ιξώδες @ 40°C	mm ² /s (cSt)	37.24	30.26	31.65	211.6	29.965	36.26	ASTM D 7042
Κ. Ιξώδες @ 100°C	mm ² /s (cSt)	8.026	6.947	7.545	17.20	6.53	7.901	
Δείκτης Ιξώδους (VI)	-	196	202	220	85	181	198	ASTM D 2270
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	<100	<100	<100	200	<100	<100	EN ISO 12937
Σημείο Ανάφλεξης	°C	> 260	> 260	> 260	> 260	> 260	> 280	ASTM D 92
Σημείο Ροής	°C	-12	-9	-12	-24	-18	-24	ASTM D 97
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	< 0.02	<0.02	< 0.02	<0.02	<0.02	< 0.02	EN 14104

Ιδιότητα	Μονάδες	PALTMPE	SUNTMPE	UFOMPE	BIOL	PAO 6	SN-150	Μέθοδος
Πυκνότητα @ 15°C	g/cm ³	0.9247	0.9213	0.9232	<i>0.9053</i>	<i>0.8279</i>	<i>0.8620</i>	ASTM D 7042
Κ. Ιξώδες @ 40°C	mm ² /s (cSt)	41.63	30.77	30.83	<i>84.65</i>	<i>30.23</i>	<i>28.10</i>	ASTM D 7042
Κ. Ιξώδες @ 100°C	mm ² /s (cSt)	8.772	7.244	7.169	<i>14.03</i>	<i>5.87</i>	<i>5.07</i>	
Δείκτης Ιξώδους (VI)	-	197	213	208	<i>171</i>	<i>142</i>	<i>108</i>	ASTM D 2270
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	<100	<100	<100	<i>200</i>	<i><50</i>	<i>15</i>	EN ISO 12937
Σημείο Ανάφλεξης	°C	> 260	> 260	> 260	<i>>250</i>	<i>245</i>	<i>216</i>	ASTM D 92
Σημείο Ροής	°C	-3	-12	-12	<i><-20</i>	<i><-50</i>	<i>-6</i>	ASTM D 97
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	<0.02	< 0.02	<0.02	<i>0.2</i>	<i><0.05</i>	<i>0.01</i>	EN 14104

Μελετώντας τις τιμές του αριθμού οξύτητας παρατηρείται μια ιδιαίτερα θετική επίδραση από τη χρήση του καταλύτη CTA. Σε όλες τις περιπτώσεις η οξύτητα ελαχιστοποιείται με αποτέλεσμα οι τιμές να είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου - πρακτικά μηδενικές. Η ύπαρξη αυτού του χαρακτηριστικού έχει σπουδαία σημασία και μεγιστοποιεί τη δυνατότητα χρήσης αυτών των εστέρων ως βιολιπαντικών. Ο εξαιρετικά χαμηλός αριθμός οξύτητας συνεισφέρει σε βελτιωμένη αντιδιαβρωτική ικανότητα και σε υψηλότερη αντίσταση στην οξείδωση και επομένως έχει ευεργετική επίδραση κατά τη διάρκεια χρήσης των λιπαντικών αυτών.

4.3.1.2 Οξειδωτική σταθερότητα

Λόγω της ιδιαίτερης σημασίας που έχει στη συγκεκριμένη περίπτωση η διερεύνηση της οξειδωτικής σταθερότητας η συγκριτική αξιολόγηση των TMP εστέρων πραγματοποιήθηκε με τρεις τρόπους. Ο χρόνος επαγωγής μετρήθηκε αφενός μεν στη συσκευή Rancimat σύμφωνα με τη πρότυπη μέθοδο EN14112 και αφετέρου δε στη συσκευή PetroOxy (RSSOT) σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D 7545. Περαιτέρω σε επιλεγμένους TMP εστέρες προσδιορίστηκε ο λόγος μεταβολής του ιξώδους καθώς και η μεταβολή του Δείκτη ιξώδους σύμφωνα με την τροποποιημένη μέθοδο IP48 (βλ. Παράρτημα IV). Στα Σχήματα 4.25 και 4.26 αναπαριστώνται τα αποτελέσματα που αφορούν στις μεθόδους Rancimat και RSSOT.

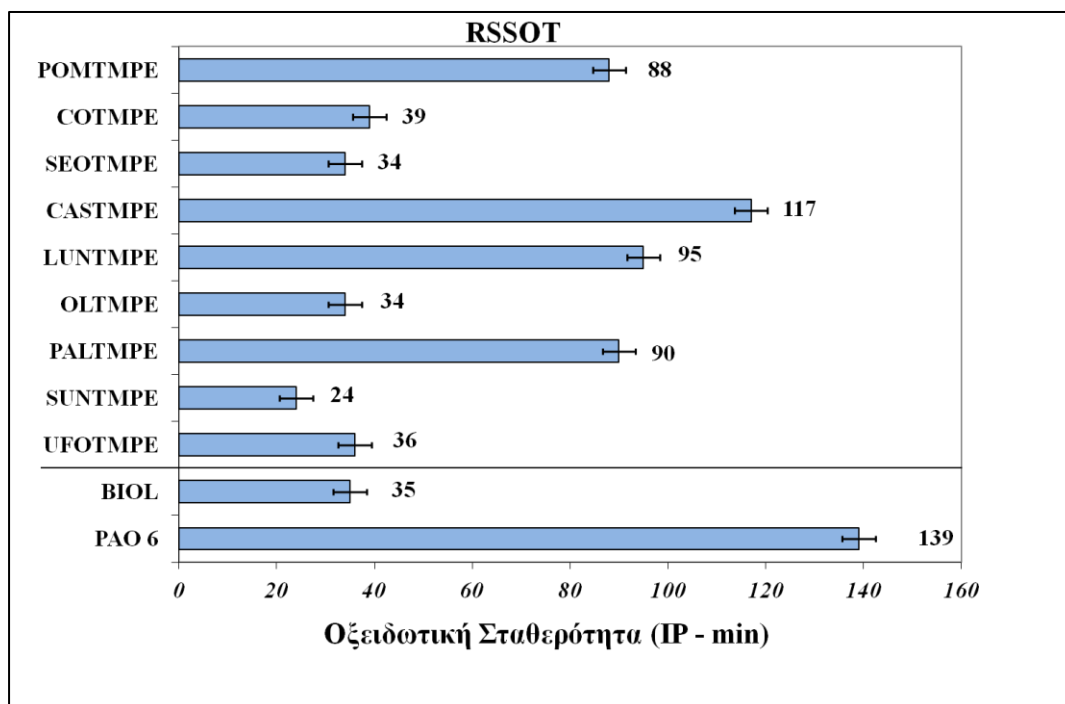


Σχήμα 4.25. Αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας των TMP εστέρων (CTA) με τη μέθοδο Rancimat

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τους προσδιορισμούς στη συσκευή Rancimat σαφώς καταδεικνύουν την ικανότητα του καταλυτικού αυτού συστήματος να αναβαθμίζει ουσιαστικά την οξειδωτική σταθερότητα των TMP εστέρων. Σε κάθε περίπτωση ο ρυθμός οξειδωσης ελαττώνεται σημαντικά οδηγώντας σε εντυπωσιακή αύξηση στους χρόνους επαγωγής σε σχέση με αυτούς που επιτυγχάνουν οι αντίστοιχοι TMP εστέρες που παρήχθησαν με τον εμπορικό καταλύτη του μεθοξειδίου του νατρίου. Οι χρόνοι επαγωγής κυμαίνονται σε υψηλά επίπεδα με αρκετούς από τους εστέρες να ξεπερνούν τις 100h. Η παρατηρούμενη κατάταξη μειούμενης οξειδωτικής σταθερότητας είναι $LUNTMPE > PALTMPE > POMTMPE \approx CATMPE > OLTMPE > COTMPE > SEOTMPE > UFOTMPE > SUNTMPE$. Οι εστέρες που έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα ή/και κορεσμένα σε σχέση με πολυ-ακόρεστα λιπαρά οξέα, δίνουν τους υψηλότερους χρόνους επαγωγής. Συγκεκριμένα το LUNTMPE με >75% κ.β. περιεκτικότητα σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα ξεπερνάει τις 150h, το PALME με σύνολο κορεσμένων και μονοακόρεστων >80% κ.β. επιτυγχάνει 131h, το POTMPE με ~ 70% ελαϊκό οξύ φθάνει τις 110h και το CATMPE είναι σε παρόμοια επίπεδα. Για λόγους σύγκρισης υπενθυμίζεται ότι η επίδοση της οξειδωτικής σταθερότητας των δύο τελευταίων ήταν 15.8 και 67.5 h αντίστοιχα όταν παρήχθησαν με χρήση του μεθοξειδίου του νατρίου ως καταλύτη. Αξίζει επίσης να σημειωθεί και η συμπεριφορά του COTMPE το οποίο έδωσε χρόνο επαγωγής 63h, αγγίζοντας το χρόνο που είχε επιτευχθεί με τη χρήση 0.5% κ.β. αντιοξειδωτικού TBHQ:PY. Η χαμηλότερη οξειδωτική σταθερότητα παρατηρήθηκε στα SUNTMPE και UFOTMPE με χρόνους επαγωγής 37h και 39h αντίστοιχα, οι οποίοι όμως σε κάθε περίπτωση θεωρούνται αρκετά ικανοποιητικοί. Αναφορικά με τα λιπαντικά αναφοράς παρατηρείται ότι όλοι οι εστέρες διαθέτουν πολύ καλύτερα χαρακτηριστικά από το BIOL, ενώ ιδιαίτερη εντύπωση προκαλεί ότι το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση του PAO - εξαιρουμένων των SEOTMPE, SUNTMPE και UFOTMPE.

Υπό την επίδραση των εντονότερων συνθηκών (θερμοκρασία και πίεση) που επικρατούν στη μέθοδο RSSOT, τα αναβαθμισμένα χαρακτηριστικά των TMP εστέρων που παρήχθησαν με CAT γίνονται και πάλι αντιληπτά καθώς ο ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου μειώνεται αισθητά. Παρατηρείται ότι σε γενικές γραμμές η κατάταξη σταθερότητας που αναφέρθηκε παραπάνω δεν μεταβάλλεται, με εξαίρεση το CATMPE - που σε αυτή τη δοκιμή έχει την καλλίτερη επίδοση - ,και το OLTMPE που έχει πλέον τη δεύτερη χειρότερη επίδοση μεταξύ των TMP εστέρων. Με εξαίρεση επίσης το SUNTMPE όλοι οι εστέρες έχουν παρόμοια ή καλλίτερα χαρακτηριστικά από το BIOL, ενώ όσον αφορά το PAO σε αυτή τη δοκιμαστική μέθοδο έδωσε αποτέλεσμα υψηλότερο από τους εστέρες. Αυτό δεν είναι παράλογο καθώς τα συνθετικά αυτά λιπαντικά είναι σχεδιασμένα για να ανταπεξέρχονται σε πιο απαιτητικές

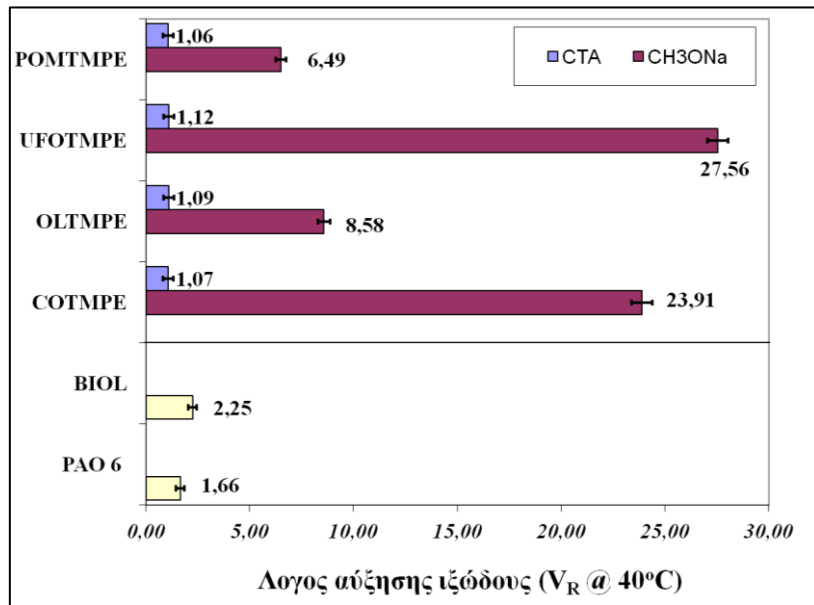
συνθήκες. Πάντως η επίδοση των 139 λεπτών δεν απέχει πολύ από τις τιμές που μετρήθηκαν για τους παραχθέντες TMP εστέρες.



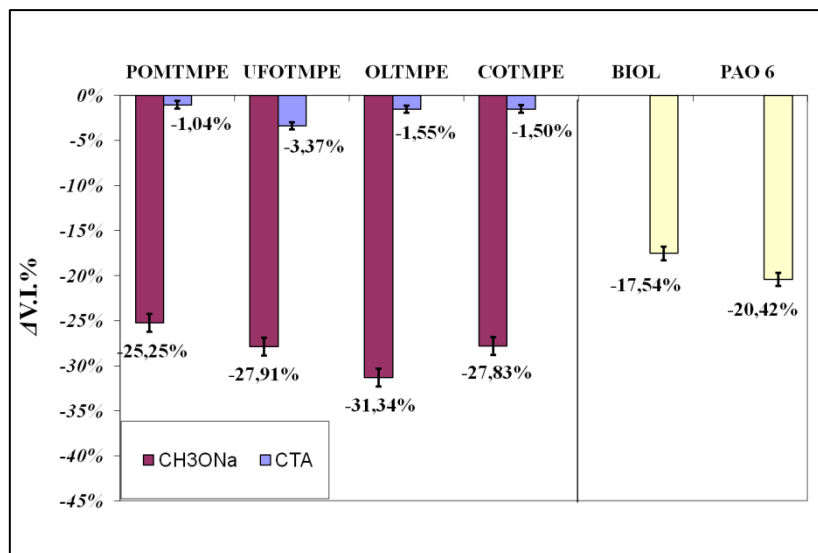
Σχήμα 4.26. Αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας των TMP εστέρων (CTA) με τη μέθοδο RSSOT.

Αποσκοπώντας αφενός μεν στο να κατανοηθεί σε μεγαλύτερο βαθμό η οξειδωτική συμπεριφορά των εστέρων που παράγονται με τη χρήση του καταλύτη CTA, και αφετέρου δε να καταδειχθεί η σαφής υπεροχή αυτών σε σχέση με του αντίστοιχους τους που συντίθενται χρησιμοποιώντας το CH_3ONa , επελέγησαν τα POMTMPE, COTMPE, OLTMPE και UFOTMPE ώστε να υποβληθούν σε διαδικασία επιταχυνόμενης οξείδωσης σύμφωνα με την τροποποιημένη μέθοδο IP 48. Η σύνθεση των TMP εστέρων καταλύθηκε τόσο με CTA όσο και με CH_3ONa . Επίσης στην ίδια διαδικασία υποβλήθηκαν τα εμπορικά βασικά λιπαντικά αναφοράς. Μετά το πέρας της δοκιμής στα δείγματα αποτιμήθηκε η μεταβολή του κινηματικού τους ιξώδους στους 40°C και η απόκλιση του δείκτη ιξώδους. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα απεικονίζονται στα Σχήματα 4.27 και 4.28. Η κατά πολύ ανώτερη συμπεριφορά των CTA - TMP εστέρων επιβεβαιώθηκε και σε αυτή τη σειρά πειραμάτων. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τις τιμές του V_R , δεν παρατηρείται ιδιαίτερη υποβάθμιση τους. Ο πολυμερισμός τους παρεμποδίστηκε σε μεγάλο βαθμό και η σχετική αύξηση του ιξώδους κυμάνθηκε μεταξύ 6-12% με την εξής κατάταξη $\text{POMTMPE} < \text{COTMPE} < \text{OLTMPE} < \text{UFOTMP}$. Επίσης παρατηρήθηκε οριακή πτώση στην τιμή του δείκτη ιξώδους τους. Τέλος η οξειδωτική τους συμπεριφορά αποδείχθηκε σε αυτή τη δοκιμή καλύτερη τόσο από το εμπορικό βιολιπαντικό, όσο και από το PAO, γεγονός που θα αξίζει να υπογραμμιστεί. Από

την άλλη μεριά, η γήρανση των CH₃ONa - TMP εστέρων ήταν εμφανής ακόμα και με την αρχική οπτική αξιολόγηση και αυτό αντικατοπτρίζεται και στις μετρήσεις του ιξώδους μετά τη διαδικασία οξείδωσης. Ειδικότερα οι εστέρες που απαρτίζονται κυρίως από λινελαϊκό οξύ (UFOTMPE & COTMPE) αποδείχθηκαν οι πιο επιρρεπείς σε οξειδωτική υποβάθμιση και σε αντιδράσεις πολυμερισμού. Παρομοίως, η οξειδωτική διαδικασία επέφερε σε αυτή την κατηγορία προϊόντων δραματική πτώση στο δείκτη ιξώδους.



Σχήμα 4.27. Υπολογισμός της αύξησης του ιξώδους μετά τη διεργασία οξείδωσης (IP48 τροπ.)



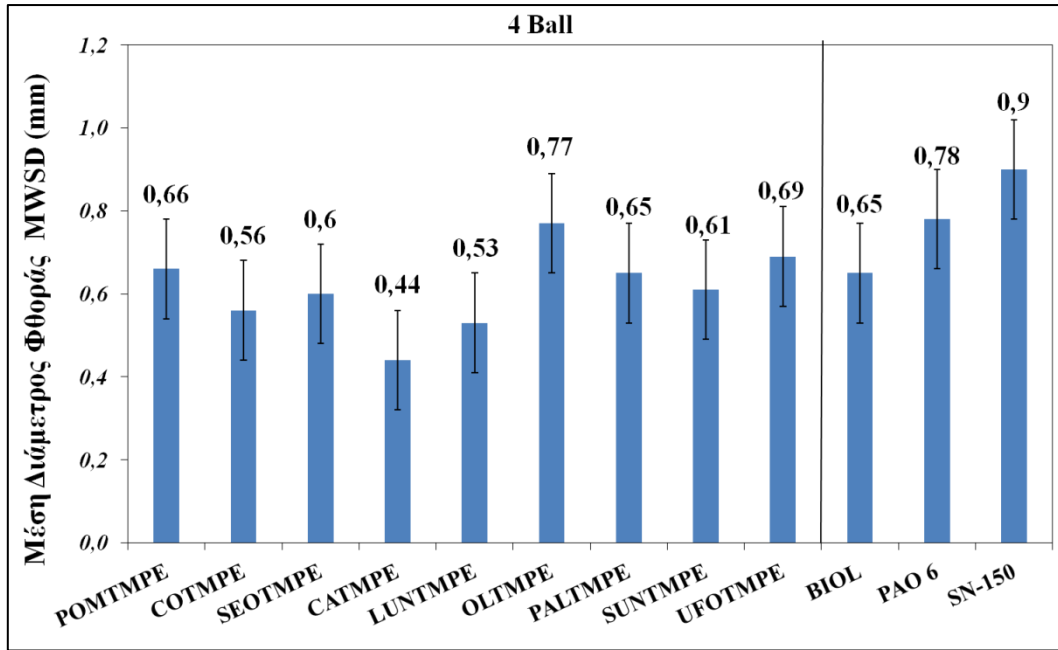
Σχήμα 4.28. Ποσοστιαία μείωση του δείκτη ιξώδους μετά τη διεργασία οξείδωσης (IP48 τροπ.)

Συνολικά, τα αποτελέσματα όλων των προσδιορισμών οξειδωτικής σταθερότητα συγκλίνουν στην ανώτερη επίδοση των εστέρων που παράγονται με χρήση του καταλύτη CTA. Οι θερμικές και οξειδωτικές τους ιδιότητες δίνουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ως ανανεώσιμα βασικά λιπαντικά σε εφαρμογές με συγκριτικά αυξημένες θερμοκρασιακές απαιτήσεις. Επίσης λαμβάνοντας υπ' όψιν τη - συχνά αναφερόμενη στη βιβλιογραφία - γενικευμένη παραδοχή ότι απαιτείται υψηλότερη συγκέντρωση προσθέτων ώστε τα βιολιπαντικά να ανταγωνιστούν τα συμβατικά λιπαντικά [Honary and Richter, 2011, Florea et al. 2003], η χρήση του συγκεκριμένου καταλύτη μπορεί να συνεισφέρει σε χρήση μικρότερου ποσοστού προσθέτων στο τελικό προϊόν και ιδιαίτερα αυτών που αποσκοπούν στην ενίσχυση τα θερμικά-οξειδωτικά χαρακτηριστικά. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα είναι η δυναμική που παρέχεται για αξιοποίηση πρώτων υλών χαμηλής ποιότητας (π.χ. με μεγάλη περιεκτικότητα σε πολυακόρεστα) ή ακόμα και απόβλητων ελαίων όπως τα τηγανόλαδα για την παραγωγή ανανεώσιμων και περιβαλλοντικά αποδεκτών λιπαντικών. Αυτά οι ύλες μπορούν να μετατραπούν σε υψηλής προστιθέμενης αξίας αγαθά με αναβαθμισμένες ιδιότητες, χωρίς να τροποποιηθεί το προφίλ των λιπαρών οξέων.

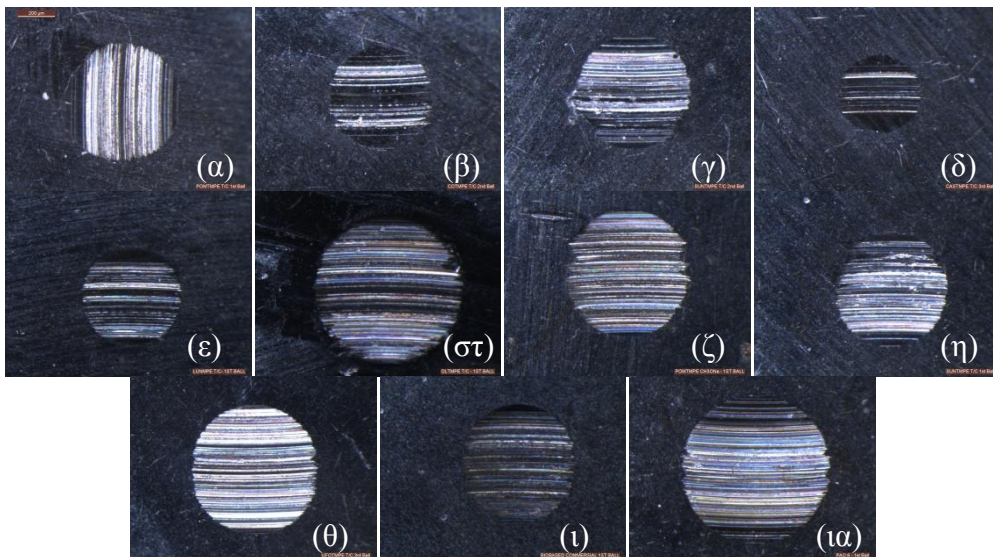
4.3.1.3 Λιπαντική ικανότητα

Η λιπαντική ικανότητα των παραχθέντων TMP εστέρων εξετάστηκε διεξάγοντας μετρήσεις στην Τετράσφαιρο Συσκευή και στην HFRR αναφορικά με τα χαρακτηριστικά πρόληψης φθοράς (AW) και τα τριβολογικά χαρακτηριστικά (CoF, lubricating film). Οι μεθοδολογία είναι παρόμοια με αυτή που αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα.

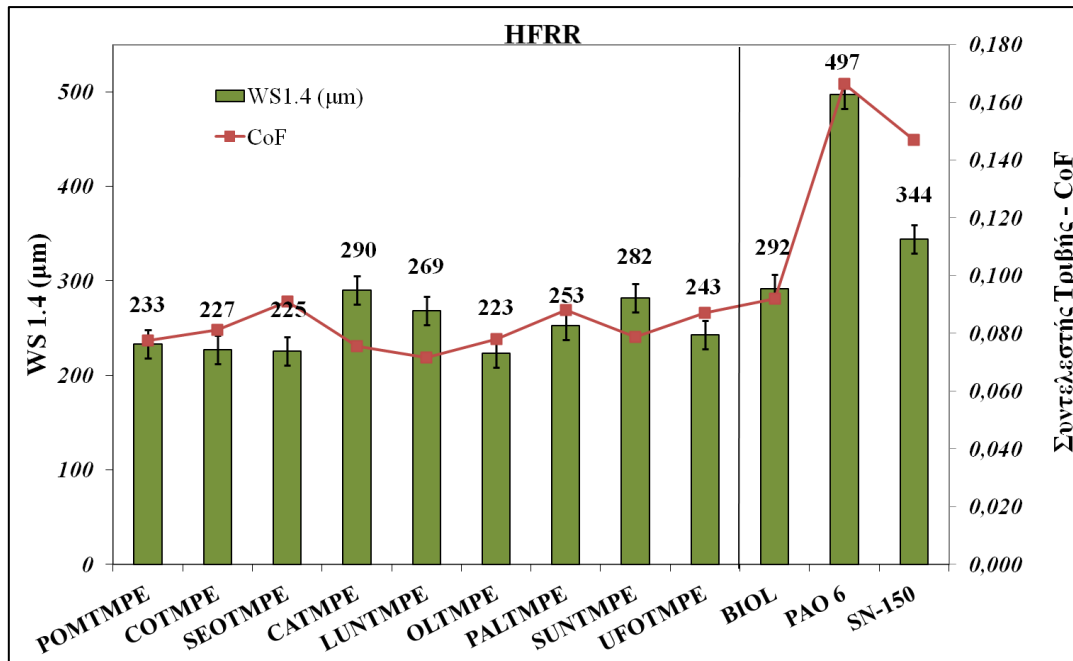
Στο Σχήμα 4.29 δίνονται τα αποτελέσματα της μέσης διαμέτρου φθοράς που ελήφθησαν από την τετράσφαιρο συσκευή. Κατά πρώτων συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της μέσης διαμέτρου φθοράς των εστέρων που έχουν παραχθεί με τον καταλύτη CTA σχέση με αυτούς που έχουν παραχθεί με μεθοξείδιο του νατρίου παρατηρείται ότι οι τιμές είναι παρόμοιες ή βελτιωμένες. Συγκεκριμένα ενώ το POMTMPE και το CATMPE παρουσιάζουν αδιαφοροποίητα χαρακτηριστικά πρόληψης φθοράς, αντιθέτως στα COTMPE και SEOTMPE οι τιμές MSWD έχουν αισθητή μείωση. Σε δεύτερη ανάγνωση παρατηρείται ότι όλοι οι εν προκειμένω παραχθέντες εστέρες, δίνουν αποτελέσματα μεταξύ 0.53 -0.69 mm με εξαίρεση το CATMPE και το OLTMPE που επιδεικνύουν την καλλίτερη (0.44mm) και τη χειρότερη συμπεριφορά (0.77mm) αντίστοιχα. Πάντως εκτός από το OLTMPE όλα τα υπόλοιπα δυνητικά βιολιπαντικά είναι στα ίδια επίπεδα με τον εμπορικό βιολιπαντικό αλλά σχετικά καλλίτερα από το PAO και πολύ καλλίτερα από το ορυκτέλαιο. Σε γενική θεώρηση όλοι οι παραχθέντες εστέρες καταδεικνύουν ιδιαίτερα ικανοποιητικά χαρακτηριστικά πρόληψης της φθοράς. Φωτογραφίες από τις παρατηρούμενες φθορές παρατίθενται στο Σχήμα 4.30



Σχήμα 4.29. Μέση διάμετρος φθοράς των TMP εστέρων (CTA) - Αποτελέσματα Τετράσφαιρου



Σχήμα 4.30. Φωτογραφίες φθοράς από την τετράσφαιρο που αντιστοιχούν στα δείγματα(α)POMTMPE, (β)COTMPE, (γ)SEOTMPE, (δ)CATMPE, (ε)LUNTMPE, (στ)OLTMPE, (ζ)PALTMPE, (η)SUNTMPE (θ) UFOTMPE, (ι) BIOL (ια) PAO (Leica Stereoscope, M165C, 100x μεγέθυνση)



Σχήμα 4.31. Μετρήσεις της διορθωμένης διαμέτρου φθοράς και του συντελεστή τριβής των TMP εστέρων (CAT) στην HFRR

Όσον αφορά στα δεδομένα που ελήφθησαν από τη συσκευή HFRR αυτά δίνονται συνολικά στο Σχήμα 4.31 και στον Πίνακα 4.11 Τόσο τα τριβολογικά δεδομένα όσο και τα δεδομένα της διορθωμένης φθοράς επιδεικνύουν την πολύ καλές λιπαντικές ιδιότητες των TMP εστέρων σε συνθήκες οριακής λίπανσης. Οι τιμές WS1.4 είναι σε κάθε περίπτωση κάτω των 300μm, ο συντελεστής τριβής μικρότερος του 0.1, ενώ η ικανότητα σχηματισμού και διατήρησης λιπαντικού φιλμ κυμαίνεται μεταξύ 77% - 96%. Πάντως είναι άξιο προσοχής το γεγονός ότι στο CATMPE και το OLTMPE αντιστρέφεται η σχετική αποτελεσματικότητα στην πρόληψη της φθοράς που παρατηρείται στις μετρήσεις της τετράσφαιρου. Σε σχέση με τα λιπαντικά αναφοράς οι υπό εξέταση εστέρες παρέχουν παρόμοιο επίπεδο προστασίας με το εμπορικό βιολιπαντικό, ενώ σε σύγκριση με το ορυκτέλαιο και δη με την πολυ-α-ολεφίνη τα τριβολογικά τους χαρακτηριστικά καταδεικνύουν σαφώς ανώτερη λιπαντική ικανότητα. Εντύπωση προξενεί πάντως η συμπεριφορά του PAO που ενώ παρείχε ένα ικανοποιητικό επίπεδο προστασίας στην τετράσφαιρο, εντούτοις στην HFRR παρουσίασε εκτεταμένη φθορά και φτωχά τριβολογικά χαρακτηριστικά.

Τέλος η συγκριτική αξιολόγηση μεταξύ των δύο καταλυτικών συστημάτων (CTA vs. CH₃ONa) όσον αφορά στην επίδραση στα χαρακτηριστικά λίπανσης δείχνει ότι οι εστέρες των TMP εστέρων που παράγονται με καταλύτη CTA επιδεικνύουν σχετικά βελτιωμένα τριβολογικά χαρακτηριστικά, αν και οι αποκλίσεις των αποτελεσμάτων της HFRR δεν είναι δεν είναι ιδιαίτερα ουσιώδεις.

Πίνακας 4.11. Τριβολογικά χαρακτηριστικά των TMP εστέρων (CTA)

Δείγμα	CoF	Φίλμ
POMTMPE	0.078	94%
COTMPE	0.081	88%
SETMPE	0.094	93%
CATMPE	0.076	77%
LUNTMPE	0.072	85%
OLTMPE	0.078	96%
PALTMPE	0.088	94%
SUNTMPE	0.079	89%
UFOTMPE	0.087	94%
BIOL	0.092	95%
PAO	0.166	7%
SN-150	0.147	19%

Συμπερασματικά από τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν μπορεί να εξαχθούν τα κάτωθι:

- Η ουσία CTA επιδεικνύει υψηλή καταλυτική δράση στις αντιδράσεις μετεστεροποίησης για παραγωγή βιολιπαντικών. Ο βαθμός μετατροπής ήταν σε κάθε περίπτωση παρεμφερής με του μεθοξειδίου του νατρίου.
- Η χρήση του καταλύτη CTA έχει ως αποτέλεσμα τη θεαματική βελτίωση των θερμικών-οξειδωτικών χαρακτηριστικών καθώς την ελαχιστοποίηση της οξύτητας των παραγόμενων τριμεθυλοπροπυλεστέρων. Αυτό δύναται να συνεισφέρει σε μικρότερη συγκέντρωση προσθέτων στο τελικό προϊόν ενώ ταυτόχρονα καθιστά ικανά αυτά τα ανανεώσιμα βασικά λιπαντικά να αξιοποιηθούν σε εφαρμογές με μεγαλύτερες θερμικές απαιτήσεις όπως επίσης και να επεκτείνει το χρόνο χρήσης τους.
- Χρησιμοποιώντας τον καταλύτη αυτό, πρώτες ύλες χαμηλής ποιότητα ή ακόμα και απόβλητα έλαια μπορούν να αποτελέσουν χρήσιμες πρώτες ύλες για την παραγωγή υψηλής προστιθέμενης αξίας λιπαντικών με βελτιωμένες ιδιότητες
- Συνοπτικά ο CTA φαίνεται να είναι ένας πολλά υποσχόμενος καταλύτης για τη σύνθεση βιολιπαντικών με αναβαθμισμένα χαρακτηριστικά.

4.4 Εργαστηριακή παραγωγή ενός βιολιπαντικού γράσσου

Στη μελέτη αυτή το Σησαμέλαιο αξιοποιήθηκε ως βασικό λιπαντικό - είτε αμιγές είτε έπειτα από μετατροπή του σε ελαιοχημικό εστέρα πολυόλης - αποσκοπώντας στην παραγωγή ενός βιολογικής βάσης (bio-based) φιλικού προς το περιβάλλον, ανανεώσιμου λιπαντικού γράσσου με (άνυδρο) σάπωνα ασβεστίου. Η παραγωγή πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της κλασσικής μεθόδου παραγωγής του σάπωνα και διασποράς του στο βασικό λιπαντικό (μέσο διασπορά). Τα παραχθέντα βιο-γράσσα αξιολογήθηκαν αναφορικά με στοιχειώδεις ποιοτικές παραμέτρους όπως η συνεκτικότητα, το σημείο στάξης, η σταθερότητα στη διάτμηση, η οξειδωτική σταθερότητα, η διάβρωση του χάλκινου ελάσματος και οι τριβολογικές ιδιότητες. Η αποτίμηση των παραπάνω ιδιοτήτων διενεργήθηκε τόσο στα αυτούσια παραχθέντα βιο-γράσσα, όσο και στα ισοδύναμά τους στα οποία είχε εισαχθεί αντιοξειδωτικό πρόσθετο και πρόσθετο μείωσης της φθοράς σε συγκέντρωση 0.5% έκαστο.

4.4.1 Μέσο Διασποράς

Ως μέσο διασποράς (βασικό λιπαντικό) για τη σύνθεση των βιολιπαντικών γράσσων χρησιμοποιήθηκαν διακριτά τα εξής:

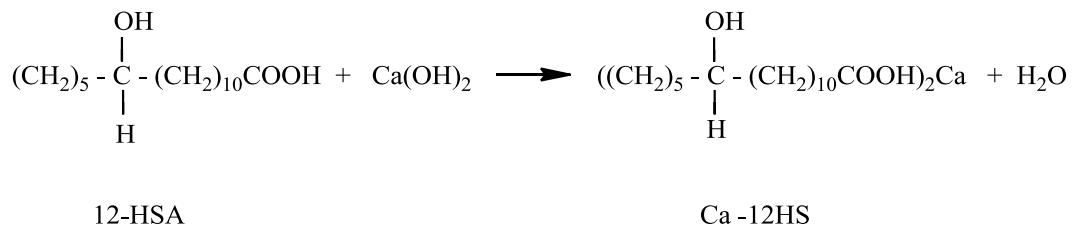
- Εξευγενισμένο Σησαμέλαιο - (SEO)
- Εστέρας πολυόλης - τριμεθυλοπροπανόλης - του Σησαμελαίου (SEPOE)

Η παραγωγή του ελαιοχημικού εστέρα τριμεθυλοπροπανόλης (TMP) πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακό επίπεδο σύμφωνα με τη μεθοδολογία δυο σταδίων που αναπτύχθηκε στις προηγούμενες παραγράφους, με τη διαφοροποίηση της ταυτόχρονης πρόσθετης χρήσης του αδιπικού (δι-)-μεθυλεστέρα (dimethyl adipate - DMA), σε αναλογία 1:2 και 1:4 ως προς τα υπόλοιπα αντιδρώντα, προς σχηματισμό ενός λεγόμενου σύνθετου ελαιοχημικού εστέρα πολυόλης (complex polyol ester) [Gryglewicz,2000b]. Η κατάλυση της αντίδρασης μετεστεροποίησης πραγματοποιήθηκε με χρήση του αμινοαλκοξειδίου του ασβεστίου (CTA) που αναλύθηκε στην προηγούμενη ενότητα. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των χρησιμοποιούμενων βασικών λιπαντικών παρατίθενται για λόγους σύγκρισης στον Πίνακα V.1 του Παραρτήματος V. Η ουσιαστική διαφοροποίηση των δύο μέσων διασποράς συνίσταται κατά κύριο λόγο εκ στα χαρακτηριστικά της οξειδωτικής σταθερότητας, καθώς το SEPOE είναι λιγότερο δεκτικό στην οξειδωτική υποβάθμιση σε σχέση με το αμιγές σησαμέλαιο.

4.4.2 Πυκνωτικό Μέσο (Παγυντής)

Ως πυκνωτικό μέσο επελέγη ένας σάπωνας του ασβεστίου και συγκεκριμένα το 12-υδροξυστεατικό ασβέστιο (Calcium 12-Hydroxystearate, Ca-12HS) με σκοπό την παραγωγή

του λεγόμενου άνυδρου γράσσου ασβεστίου. Ο σάπωνας παρήχθη *in situ* μέσω της αντίδρασης εξουδετέρωσης του υδροξειδίου του ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) με το 12-υδροξυστεατικό οξύ (12-Hydroxystearic Acid - 12HSA). Στο Σχήμα 4.32 δίνεται ο γενικός τύπος της αντίδρασης σχηματισμού του σάπωνα. Το λιπαρό οξύ 12-HSA χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή σαπώνων στη βιομηχανία γράσσου. Προκύπτει από το καστορέλαιο μέσω υδρογόνωσης του ρικινελαϊκού οξέος (C18:1-OH). [Pushcar *et al.* 2005]. Πρόκειται στην ουσία για ένα υδροξύ-οξύ και η παρουσία της υδροξυλομάδας προσδίδει ιδιαίτερη συμπεριφορά στο σχηματιζόμενο σάπωνα λόγω της εμφάνισης δεσμών υδρογόνου.



Σχήμα 4.32. Αντίδραση σχηματισμού του 12- υδροξυστεατικού ασβεστίου (Ca-12HS)

Οι σάπωνες ασβεστίου (Ca soaps) συνιστούν σε παγκόσμιο επίπεδο τη δεύτερη πιο δημοφιλή κατηγορία παχυντών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή λιπαντικών γράσων μετά τους σάπωνες λιθίου (Li soaps). Από την άλλη μεριά το μερίδιο που αντιστοιχεί στο άνυδρο γράσσο ασβεστίου (anhydrous calcium grease) παρουσιάζει τα τελευταία χρόνια μια αύξηση στον όγκο παραγωγής κατά 63%. [Coe, 2012]. Τα γράσσα με σάπωνα ασβεστίου ήταν τα πρώτα που διατέθηκαν στο εμπόριο, εντούτοις χρησιμοποιούνται ευρέως μέχρι τις μέρες μας και συχνά και σε εφαρμογές μη ανακτώμενης λίπανσης. Λόγω της εξαιρετικής αντοχής τους στην απόπλυση, τα γράσσα αυτής της κατηγορίας βρίσκουν εφαρμογή στη λίπανση αξόνων, σαν λιπαντικά σιδηροτροχιών, σε αντλίες νερού, συρματόσχοινα, θαλάσσιο εξοπλισμό, εξοπλισμό μονάδων επεξεργασίας αστικών λυμάτων καθώς και στη βιομηχανία τροφίμων. [Syed and Rizvi, 2009; Ishchuk 2005].

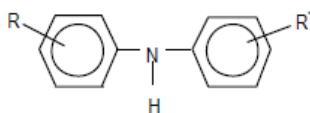
4.4.3 Σύνθεση του γράσσου

Για την παραγωγή των επιθυμητών γράσων ακολουθήθηκε η σχετική διαδικασία όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [Ishchuk 2005, Honary, 2009, Στούρνας και συν, 2007] και η οποία περιελάμβανε τα εξής στάδια:

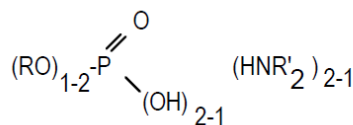
1. Σχηματισμός σάπωνα
2. Διασπορά - Αφύγρανση
3. Ψύξη
4. Ομογενοποίηση

Σε κάθε περίπτωση η αναλογία των εκάστοτε αρχικών συστατικών επελέγη με γνώμονα τη τελική περιεκτικότητα του γράσσου σε 15% κ.β. σάπωνα Ca-12HS.

Περαιτέρω, αποσκοπώντας στην εξέταση και σύγκριση της επίδοσης των παραχθέντων βιογράσσων παρουσία προσθέτων, σε μέρος των παραπάνω δειγμάτων προστέθηκε αντιοξειδωτικό πρόσθετο (ΑΟ) και πρόσθετο κατά της φθοράς (ΑW) κατά τη στάδιο της ψύξης. Και τα δύο πρόσθετα είναι εμπορικά διαθέσιμα, αμινικής βάσης, και εγκεκριμένα από τον οργανισμό FDA (U.S. Food and Drug Administration) για χρήση σε λιπαντικά που προορίζονται για τη βιομηχανία τροφίμων (foodgrade). Προστέθηκε έκαστο στην προτεινόμενη συγκέντρωση του 0.5% κ.β. Στο Σχήμα 4.33 δίνεται ο γενικός χημικός τύπος του κάθε προσθέτου.



(α) Οκτυλο-/βουτυλο Διφαινυλαμίνη



(β) Μείγμα φωσφατικών αμινών

Σχήμα 4.33. Γενικός χημικός τύπος των εμπορικών προσθέτων (α) αντιοξειδωτικού, (β) πρόληψης της φθοράς

4.4.4 Αποτίμηση των χαρακτηριστικών των γράσσων

Τα εργαστηριακά παραχθέντα βιολιπαντικά γράσσα αξιολογήθηκαν αναφορικά με θεμελιώδεις φυσικοχημικές, μηχανικές και τριβολογικές ιδιότητές τους. Για λόγους σύγκρισης ένα εμπορικά διαθέσιμο συμβατικό (με ορυκτέλαιο ως βασικό λιπαντικό) γράσσο βάσεως ασβεστίου (άνυδρου) και συνεκτικότητας NLGI 2, χρησιμοποιήθηκε ως προϊόν αναφοράς και υποβλήθηκε στην ίδια σειρά δοκιμών. Επίσης, στη δοκιμή της οξειδωτικής σταθερότητας έγινε συγκριτική αξιολόγηση με δύο διαφορετικούς τύπους εμπορικών βιολιπαντικών γράσσων που χρησιμοποιούνται σε σιδηροτροχιές. (BIOG1 και BIOG2). Μία συνοπτική περιγραφή των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν δίνεται στο Παράρτημα V. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των δοκιμών παρατίθενται στον Πίνακα 4.12. Συνολικά τα βιο-γράσσα αξιολογήθηκαν αναφορικά με τις εξής ποιοτικές παραμέτρους όπως η συνεκτικότητα, το σημείο στάξης, η σταθερότητα στη διάτμηση, η διάβρωση χάλκινου ελάσματος, η οξειδωτική σταθερότητα και τα τριβολογικά χαρακτηριστικά.

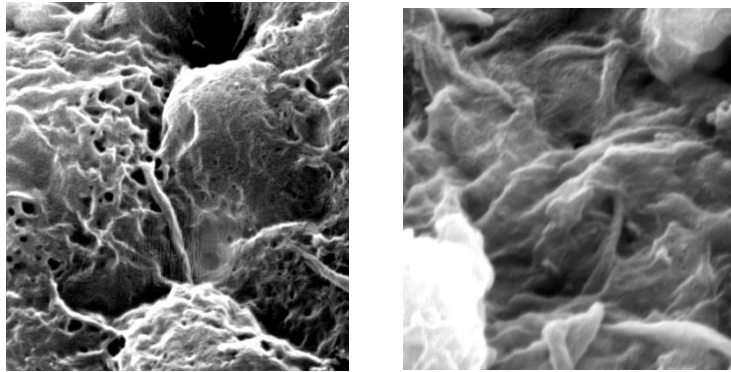
Πίνακας 4.12. Ιδιότητες των παραχθέντων βιολιπαντικών γράσσων βάσεως ασβεστίου

Σάπωνας	Βιολιπαντικά γράσσα ασβεστίου				Συμβατικό γράσσο Ca-12HS	Μέθοδος
	Ca- 12HS	- 15% w/w				
Βασικό Λιπαντικό	SEO	SEO	SEPOE	SEPOE		
Πρόσθετα	-	1% (AO+AW)	-	1% (AO+AW)	Ναι	
Σημείο Διείσδυσης (1/10 mm)	269	268	245	244	280	ASTM D217
Βαθμίδα NLGI (κατάταξη)	2	2	3	3	2	
Σημείο Στάξης (°C)	149	148	153	151	153	ASTM D2265
Σταθερότητα στη Διάτμηση (1/10 mm)	-11	-2	-11	2	6	ASTM D1831
Διάβρωση Χαλκού (κατάταξη)	1a	1a	1a	1a	1b	ASTM D4048
RSSOT (min)	57	157	121	433	>700	Mod. ASTM D7545
Φθορά (4-ball) (mm)	0.57	0.44	0.64	0.61	0.65	ASTM D2266
Σ. Τριβής (HFRR)	0.067	0.061	0.096	0.085	0.118	Mod. CEC F-06-A

4.4.4.1 Συνεκτικότητα

Όλα τα βιο-γράσσα παρήχθησαν με το σάπωνα Ca -12HS σε συγκέντρωση 15% w/w. Αρχικά η χρήση του αμιγούς σησαμελαίου (SEO) ως βασικού λιπαντικού είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός γράσσου με συνεκτικότητα κοντά στο κατώτερο όριο της βαθμίδας NLGI 2, το οποίο είχε κρεμώδη υφή και σημείο διείσδυσης ίσο με 269 δέκατα του χιλιοστού. Αντιθέτως, όταν ο πολυολεστέρας του σησαμελαίου (SEPOE) χρησιμοποιήθηκε σαν βασικό λιπαντικό, δημιουργήθηκε ένα σχετικά πιο "σκληρό" γράσσο, παρότι η συγκέντρωση του σάπωνα δεν άλλαξε. Στην περίπτωση αυτή το σημείο διείσδυσης ήταν 245 δέκατα του χιλιοστού και το γράσσο επομένως κατετάγη ως κλάσης NLGI 3. Οι διαφοροποιήσεις στις αλληλεπιδράσεις των κολλοειδών σωματιδίων καθώς και στη διαλυτότητα/πολικότητα μεταξύ του σάπωνα και του εκάστοτε μέσου διασποράς, στοιχειοθετούν ίσως κάποιους λόγους για αυτή τη συμπεριφορά. Όπως έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία, μεγαλύτερη σχετική διαλυτότητα μεταξύ του σάπωνα και του βασικού ελαίου δημιουργεί μία ισχυρά διασυνδεδεμένη μικρο-δομή και, συνεπώς, ένα πιο ισχυρό και αποτελεσματικό δίκτυο [Delgado et al. 2005]. Στο Σχήμα 4.34 απεικονίζονται δύο φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM, σε μεγέθυνση 6000x, που αφορούν στα δύο βιολιπαντικά γράσσα. Και στις δύο περιπτώσεις αποκαλύπτεται ο σχηματισμός ενός περίπλοκου δικτύου των διαφόρων

δομικών μονάδων. Εντούτοις στην περίπτωση του γράσσο με βάση το SEPOE (Σχήμα 4.34β), παρατηρείται μια πιο συμπαγής δομή, με μικτότερου μήκους ίνες και μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια των κρυσταλλιτών, πράγμα που θα μπορούσε να αποτελεί την εξήγηση για τη συγκριτικά υψηλότερη συνεκτικότητα αυτού του γράσσο.



Σχήμα 4.34. Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM σε μεγέθυνση 6000x των βιο-γράσσο αβεστίου (α) με βάση το σησαμέλαιο και (β) με βάση τον πολυλεστέρα του σησαμέλαιου. (FEI Quanta 200 SEM)

4.4.4.2 Σημείο στάξης

Το σημείο στάξης (dropping point) ενός γράσσο είναι ενδεικτικό της θερμικής αντοχής του. Καθορίζει, ουσιαστικά, τη θερμοκρασία κατά την οποία το γράσσο χάνει τη δομική του ακεραιότητα και όχι τη μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας του. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές που αφορούν στα γράσσα βάσεως 12-υδροξυστεατικού αβεστίου, το τυπικό εύρος του σημείου στάξης τους είναι μεταξύ 135-150°C. Τα αποτελέσματα που αφορούν στους προσδιορισμούς του σημείου στάξης δίνονται στον Πίνακα 4.12. Περιέχοντας σε κάθε περίπτωση 15% κ.β. σάπωνα τα βιογράσσα καταδεικνύουν κατά το μάλλον ή ήττον παρόμοια θερμική αντοχή με αυτή του συμβατικού γράσσο, επιτυγχάνοντας τιμές ≥ 148 °C. Παρά το γεγονός ότι τα γράσσα που προετοιμάστηκαν με SEPOE έδωσαν σχετικά υψηλότερες τιμές, εντούτοις κάποιο σαφές συμπέρασμα σχετικά με την επίδραση του βασικού λιπαντικού δεν μπορεί να εξαχθεί, καθώς όλες οι μετρήσεις είναι στα όρια της επαναληψιμότητας των μετρήσεων. Πάντως το σησαμέλαιο - είτε αμιγές είτε χημικά τροποποιημένο - φαίνεται να είναι ένα αποδοτικό φυτικό έλαιο για την παραγωγή άνυδρου γράσσο αβεστίου με υψηλό σημείο στάξης, και σε κάθε περίπτωση καλλίτερο σε σύγκριση με τις τιμές στάξης < 135 °C

που επιδεικνύει ένα βιογράσσο Ca-12HS φοινικέλαιου με ίδια περιεκτικότητα σε παχυντή [Sukirno et al. 2010].

4.4.4.3 Σταθερότητα στη διάτμηση

Η σταθερότητα στη διάτμηση (shear stability) δείχνει την ικανότητα ενός γράσσου να ανθίσταται στις μεταβολές της συνεκτικότητάς του κατά τη διάρκεια μηχανικής κατεργασία/καταπόνησης και διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στα χαρακτηριστικά χρήσης του. Κατά τη διάρκεια της εφαρμογής του ένα γράσσο υπόκειται σε παραμόρφωση και ο βαθμός των αλλαγών στη δομή του δύναται να επηρεάσει τη συνεκτικότητά του. Σε γενικές γραμμές ένα γράσσο θεωρείται σταθερό σε συνεχή διάτμηση από περιστροφικά εξαρτήματα, όταν η απόκλιση από το αρχικό σημείο διείδυσης είναι κοντά στο μηδέν. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.12 τα βιογράσσα χωρίς την παρουσία προσθέτων και στις δύο περιπτώσεις παρουσίασαν μια σχετική αύξηση στη συνεκτικότητα μετά από 2 ώρες περιστροφής στη δοκιμαστική μέθοδο. Αυτό πάντως φαίνεται να συμφωνεί με τις παρατηρήσεις άλλων σχετικών μελετών γράσσων ασβεστίου στη βιβλιογραφία, εντούτοις αντίκειται με την ψευδοπλαστική συμπεριφορά που υποτίθεται ότι επιδεικνύουν τα γράσσα με σάπωνα ως πυκνωτικό μέσο [Syed and Rizvi, 2009, Chtourou et al, 2004]. Παρ όλα αυτά μπορούν να χαρακτηριστούν ως γράσσα που διαθέτουν γερή δομή καθώς αφενός μεν η προσαύξηση της συνεκτικότητας είναι μικρότερη από 5% και αφετέρου δε, οι προσδιορισθείσες τιμές είναι οριακά εντός της επαναληψιμότητας της μεθόδου. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τα δείγματα των βιογράσσων με 1% περιεκτικότητα σε πρόσθετα χαρακτηρίζονται ως σχεδόν μηδενικά, καθώς η διαφοροποίηση της συνεκτικότητας θεωρείται αμελητέα. Μια πιθανή εξήγηση για αυτή τη συμπεριφορά θα μπορούσε να είναι αυτή καθαυτή η παρουσία των προσθέτων καθώς υποστηρίζεται ότι τα τελευταία έχουν τη δυνατότητα να επηρεάσουν μέχρι κάποιου βαθμού τη δομή του σάπωνα, μεταβάλλοντας το μήκος των ινών και την κατανομή τους στο πλέγμα του γράσσου [Adhvaryu et al., 2005].

4.4.4.4 Διάβρωση χαλκού

Τα γράσσα, ως γνωστόν, θα πρέπει να παράγονται κατά τρόπο τέτοιο ώστε να μην δρουν διαβρωτικά σε λιπαινόμενα μέρη που περιέχουν κράματα χαλκού, όπως επί παραδείγματι στα ορειγάλκινα εξαρτήματα, γρανάζια και ρουλεμάν. Γενικά οι σάπωνες του ασβεστίου έχει θεωρείται ότι δεν προσβάλλουν το χαλκό [Syed and Rizvi, 2009], οπότε το κύριο υπό εξέταση στοιχείο είναι το βασικό λιπαντικό. Οι προσδιορισμοί της διάβρωσης του χάλκινου ελάσματος κατέδειξαν ότι όλα τα παραχθέντα γράσσα δεν επηρεάζουν το χαλκό, παρά το γεγονός ότι δεν περιέχουν πρόσθετα που δρουν ως αναστολείς διάβρωσης. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.35 τα αντίστοιχα ελάσματα χαλκού κατατάσσονται ως 1a σύμφωνα με την ταξινόμηση της ASTM, καθότι ο χρωματισμός τους είναι "ανοιχτόχρωμο

πορτοκαλί", σχεδόν παρεμφερές με το χρώμα του φρεσκογουαλισμένου χαλκού. Συγκριτικά το συμβατικό γράσσο ασβεστίου εμφάνισε ένα χάλκινο έλασμα ελαφρώς πιο υποβαθμισμένο που κατατάσσεται ως 1b μεν, εντός αποδεκτών ορίων για τις εφαρμογές λίπανσης δε.



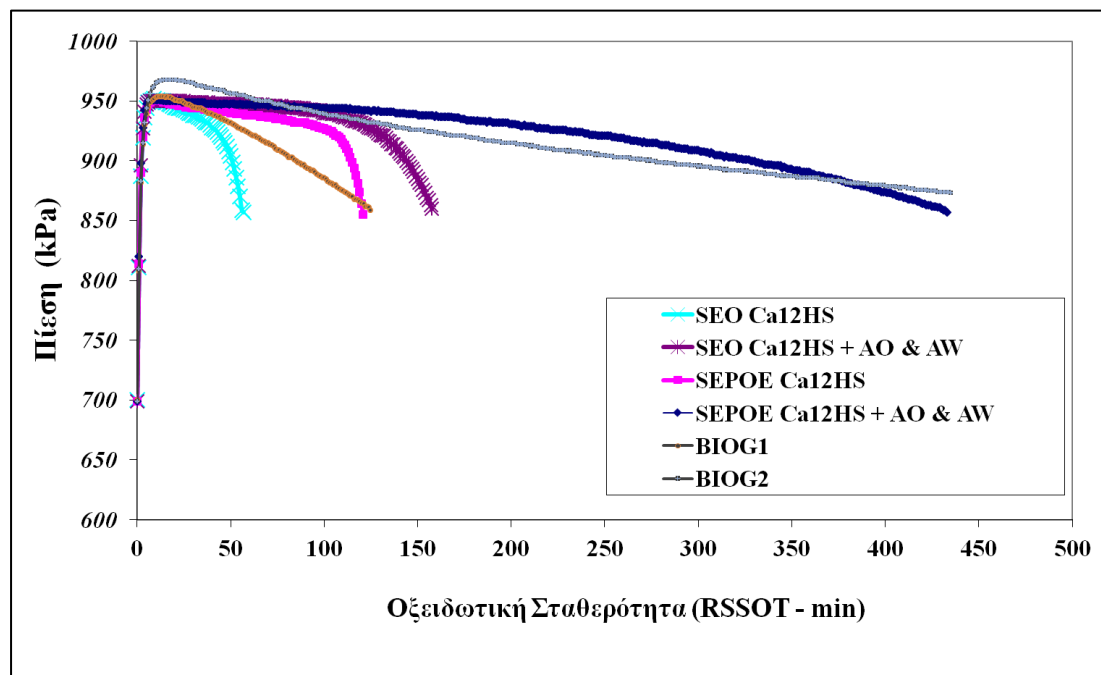
¹ Σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D-4048 (100°C, 24h)

Σχήμα 4.35. Αποτελέσματα διάβρωσης χαλκού

4.4.4.5 Οξειδωτική σταθερότητα (RSSOT)

Η οξειδωτική σταθερότητα και η θερμοκρασία αποσύνθεσης του βασικού λιπαντικού έχουν άμεση επίπτωση της μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας και το χρόνο ζωής/χρήσης ενός γράσσου. Τα φυτικά έλαια, όπως έχει αναφερθεί είναι περισσότερο επιρρεπή σε οξειδωτική υποβάθμιση σε σχέση με τα ορυκτέλαια λόγω, κατά κύριο λόγο, της παρουσίας ακόρεστων δεσμών στο μόριο [Erhan, 2005]. Στο Σχήμα 4.36 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της οξειδωτικής σταθερότητας των παραχθέντων, όσο και των δύο εμπορικών βιογράσσων όπως μετρήθηκαν στη μέθοδο RSSOT (Rapid Small Scale Oxidation Test) σε θερμοκρασία 120 °C και πίεση 700kPa. Το αποτέλεσμα που αφορά στο συμβατικό γράσσο δίνεται στον Πίνακα 4.12 και όπως αναμενόταν αποδείχθηκε ιδιαίτερα σταθερό - και εκτός συναγωνισμού - στην οξείδωση κατά τη διάρκεια της δοκιμής με όχι τόσο σημαντικά σημάδια κατανάλωσης οξυγόνου μέχρι τουλάχιστον χρόνου 700 λεπτών. Από την άλλη μεριά το γράσσο με βάση το αμιγές σησαμέλαιο -χωρίς πρόσθετα - κατέδειξε τη χαμηλότερη οξειδωτική σταθερότητα από όλα τα δείγματα καθώς το σημείο λήξης σημειώθηκε μετά από 57 λεπτά. Το αντίστοιχο βιο-γράσσο με βάση τον πολυολεστέρα του σησαμέλαιου διαθέτει αρκετά καλλίτερα χαρακτηριστικά οξείδωσης με χρόνο επαγωγής ίσο με 121 λεπτά. Η προσθήκη του αντιοξειδωτικού προσθέτου σε συγκέντρωση 0.5% κ.β. βελτίωσε αισθητά την οξειδωτική σταθερότητα των γράσσων με το χρόνο επαγωγής του γράσσου με SEO να επεκτείνεται στα

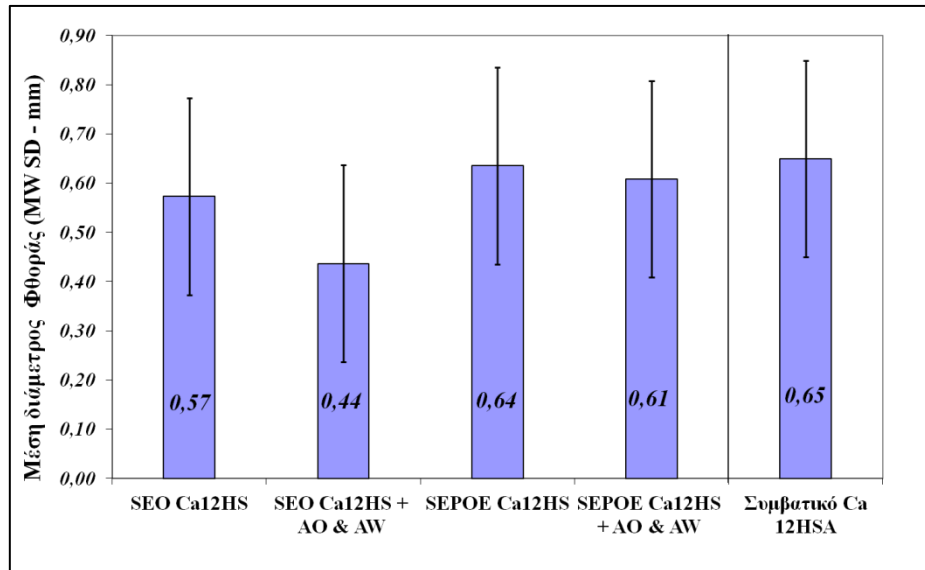
157 λεπτά. Το αντιοξειδωτικό πάντως φάνηκε να είναι πιο αποδοτικό στην περίπτωση του γράσσου με SEPOE καθώς ο ρυθμός οξείδωσης μειώθηκε δραματικά και ο χρόνος επαγωγής ανήλθε σε 433 λεπτά. Η επίδοση των δύο εμπορικών βιολιπαντικών γράσσων όσον αφορά στην οξειδωτική τους σταθερότητα είναι 125 λεπτά και 435 λεπτά αντίστοιχα στην ίδια μέθοδο. Αποδεικνύεται, λοιπόν, ότι τα παραχθέντα γράσσα στα οποία προστέθηκε ποσότητα 0.5% κ.β. αντιοξειδωτικό μπορούν ευθέως να συναγωνιστούν προϊόντα τα οποία βρίσκονται αυτή τη στιγμή στο εμπόριο και ειδικά το γράσσο με βάση τον πολυολεστέρα του σησαμελαίου. Αυτό είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικό για δύο λόγους. Κατά πρώτον επιτυγχάνεται μια επίδοση εφάμιλλη έτοιμου εμπορικού προϊόντος χωρίς στην περίπτωση της χημικής τροποποίησης να εφαρμοστούν ιδιαίτερα απαιτητικές ή ενεργοβόρες διεργασίες αντιδράσεις, όπως σε άλλες περιπτώσεις [Cermak and Isbell 2009; Salimon et al. 2010]. Από την άλλη μεριά η προσθήκη του αντιοξειδωτικού έγινε σε δοσολογία που προτείνεται για την ενίσχυση των ορυκτών/συμβατικών λιπαντικών. Πάντως καθώς θεωρείται ότι αρκετά υψηλότερη συγκέντρωση προσθέτων είναι απαραίτητη ώστε να βιολιπαντικά να προσεγγίσουν την επίδοση των ορυκτελαίων [Florea et al. 2003; Sharma et al. 2005], υφίσταται πεδίο διερεύνησης της αναλογίας των προσθέτων.



Σχήμα 4.36. Αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας των βιο-γράσσων

4.4.4.6 Τριβολογικά χαρακτηριστικά

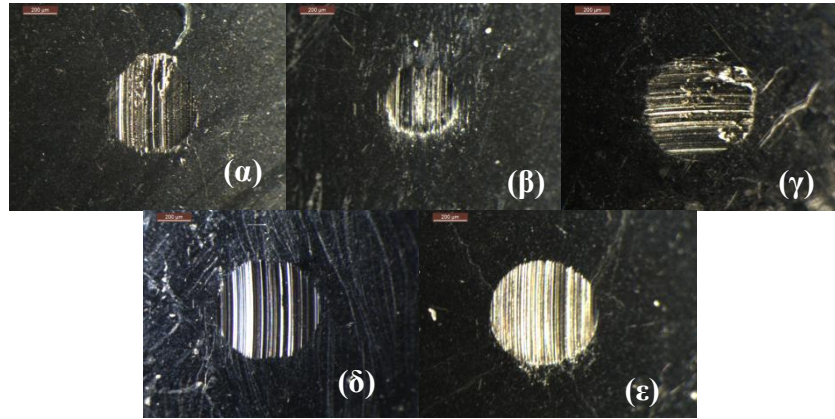
Στο Σχήμα 4.37 αναπαρίστανται τα αποτελέσματα των χαρακτηριστικών πρόληψης φθοράς των παραχθέντων βιο-γράσσων καθώς και του συμβατικού γράσσου αναφοράς, που μετρήθηκαν στην τετράσφαιρο συσκευή. Επίσης στο Σχήμα 4.38 δίνονται αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες της φθοράς όπως αυτές παρατηρήθηκαν στο στερεοσκόπιο. Τέλος στον Πίνακα 3.12 δίνεται ο μέσος συντελεστής τριβής (CoF) που προσδιορίστηκε στη συσκευή παλινδρόμησης υψηλών συχνοτήτων HFRR.



Σχήμα 4.37. Αποτελέσματα τριβολογικών μετρήσεων στην Τετράσφαιρο συσκευή

Τα καλλίτερα συνολικά τριβολογικά χαρακτηριστικά διαθέτει το γράσσο αμιγούς σησαμελαίου με 0.5% κ.β AW πρόσθετο. Συγκεκριμένα η μέση διάμετρος φθοράς (MWSD) ανέρχεται σε 0.44mm και ο CoF στις συνθήκες παλινδρόμησης είναι 0.061. Σε γενικές γραμμές όλα τα παραχθέντα γράσσα επιδεικνύουν βελτιωμένη ή παρεμφερή λιπαντική ικανότητα σε σχέση με το γράσσο αναφοράς. Η παρουσία του εμπορικού προσθέτου κατά της φθοράς αποδείχθηκε ευεργετική στην περίπτωση των γράσσων με σησαμέλαιο (SEO), αλλά φάνηκε να έχει περιορισμένη δραστηριότητα στη μείωση της διαμέτρου φθοράς στα γράσσα με το εστέρα πολυόλης (SEPOE). Στην τελευταία αυτή περίπτωση ίσως μεγαλύτερη συγκέντρωση ίσως να είναι πιο αποδοτική. Παρά το γεγονός ότι οι διαφοροποιήσεις των αποτελεσμάτων της Τετράσφαιρου δεν είναι και τόσο ουσιαστικές - δεδομένης της ακρίβειας στη μέθοδο - εντούτοις σε όλες τις περιπτώσεις τα γράσσα με συνεκτικότητα NLGI 2 έχουν καλλίτερα χαρακτηριστικά πρόληψης της φθοράς σε σχέση με τα γράσσα συνεκτικότητας NLGI 3. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε, επίσης, στις τιμές του CoF. Η διαφορά στη συνεκτικότητα και τη μικροδομή όσο και τα τριβολογικά χαρακτηριστικά του SEPOE πιθανών να συνεισφέρουν σε αυτό. Εξάλλου, η λιπαντική ικανότητα του γράσσου εξαρτάται

σε μεγάλο βαθμό και από τη συνεκτικότητα λόγω της μικροδομής του σάπωνα. Συνεπώς, συγκριτικά "μαλακότερα" γράσσα πιθανολογείται ότι δύναται να έχουν καλλίτερα χαρακτηριστικά της τάσης εξάπλωσης και προσκόλλησης στην μεταλλική επιφάνεια [Sharma et al. 2005].



Σχήμα 4.38. Φωτογραφίες των διαμέτρων φθοράς από τους προσδιορισμούς στην Τετράσφαιρο των γράσσων με τα εξής βασικά λιπαντικά (α) SEO (β) SEO + AO & AW (γ) SEPOE (δ) SEPOE + AO & AW (ε) Ορυκτέλαιο (Leica Stereoscope, M165C, 100x μεγέθυνση)

Συμπερασματικά από τα πειραματικά δεδομένα της παραπάνω ερευνητικής εργασίας υπογραμμίζονται τα κάτωθι:

- Η χρήση του σύνθετου TMP εστέρα του σησαμελαίου ως βασικού λιπαντικού στην παραγωγή γράσσου με 15% σάπωνα ασβεστίου έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία προϊόντος με υψηλότερη συνεκτικότητα σε σχέση με αυτή που παρατηρείται ότι γράσσο με βασικό λιπαντικό το σησαμέλαιο και ίση ποσότητα του ίδιου σάπωνα.
- Τα παραχθέντα γράσσα καταδεικνύουν εξαιρετική θερμική αντοχή, ικανότητα προστασίας του χαλκού και πολύ καλή διατμητική σταθερότητα και τριβολογικά χαρακτηριστικά.
- Με προσθήκη 0.5% εμπορικού αντιοξειδωτικού προσθέτου η οξειδωτική σταθερότητα των υπό εξέταση βιολιπαντικών γράσσων αυξάνει αισθητά και δύναται να συναγωνιστεί εμπορικά διαθέσιμα έτοιμα βιο-γράσσα. Περαιτέρω ανάλυση θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί ώστε να βελτιστοποιηθούν οι συγκεντρώσεις των προσθέτων και οι γενικότερες επιδόσεις του γράσσου.

- Συνολικά, η εργαστηριακής κλίμακας παραγωγή και η συνακόλουθα εξέταση των χαρακτηριστικών δείχνουν ότι το σησαμέλαιο μπορεί να αποτελέσει μια ανταγωνιστική πρώτη ύλη για την παραγωγή τεχνικά βιώσιμων βιο-γράσων με αρκετά ικανοποιητικό επίπεδο επιδόσεων και δυνητικά ικανού να εγκριθεί με οικολογική σήμανση. Θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή σε ειδικές και περιβαλλοντικά ευαίσθητες εφαρμογές όπως σε αγροτικές εργασίες όπου θα μπορούσαν να υποστηρίξουν και τις πρακτικές της βιολογικής γεωργίας συμβάλλοντας ευνοϊκά στην ανάλυση του κύκλου ζωής.
- Τέλος τα παραπάνω θα μπορούσαν να εφαρμοστούν και σε πρώτες ύλες που εξετάστηκαν στην προηγούμενη ενότητα, καθώς αποδεικνύεται η δυνατότητα των ελαιοχημικών εστέρων - που παράγονται παρουσία του αμινοαλκοξειδίου ως καταλύτη - να διατηρούν τη σταθερότητά τους κατά την παραγωγή υψηλής προστιθέμενης αξίας βιολιπαντικών γράσων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Συμπεράσματα

Η παρούσα διδακτορική διατριβή επικεντρώθηκε στη μελέτη του βιοντήζελ (μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων) και των βιολιπαντικών (ελαιοχημικών εστέρων) που συνιστούν ανανεώσιμα υποκατάστατα του πετρελαίου ντήζελ και των συμβατικών λιπαντικών αντίστοιχα. Στόχος ήταν αφενός μεν η διερεύνηση των επιδράσεων του βιοντήζελ σε ποιοτικές παραμέτρους όπως η λιπαντική ικανότητα, η σταθερότητα στην οξειδωση και η ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου και αφετέρου δε η αξιολόγηση και ανάδειξη προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας με αυξημένο περιβαλλοντικό προσανατολισμό όπως τα βιολιπαντικά. Συνολικά η διερεύνηση των επιδράσεων της υποκατάστασης των συμβατικών πετρελαιοειδών συνεισφέρει στη βελτιστοποίηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών και στην προσαρμογή των συστημάτων διασφάλισης ποιότητας στα νέα δεδομένα προάγοντας την ευρεία αποδοχή των εναλλακτικών προϊόντων.

Οξειδωτική - Λιπαντική συμπεριφορά του Βιοντήζελ και επίδραση μετάλλων

Στην πρώτη ενότητα διενεργήθηκε μια σειρά πειραμάτων η οποία επικεντρώθηκε σε θέματα που άπτονται της επίδρασης του βιοντήζελ στην οξειδωση και στη λιπαντική ικανότητα. Η μελέτη των διαφόρων επιδράσεων στην οξειδωτική σταθερότητα και την ικανότητα λίπανσης συνεισφέρει στην κατανόηση της συμπεριφοράς και των μηχανισμών δράσης του βιοντήζελ και μπορεί να συμβάλει στην εξέλιξη και αναπροσαρμογή των δοκιμαστικών μεθόδων και των προδιαγραφών. Αξιοποιήθηκαν διαφορετικές πρώτες ύλες -μερικές από τις οποίες εξετάζονται για πρώτη φορά - από τις οποίες παρασκευάστηκαν μεθυλεστέρες που να καλύπτουν όσο το δυνατόν μεγαλύτερο φάσμα λιπαρών οξέων, ενώ παράλληλα χρησιμοποιήθηκαν και εμπορικά βιοντήζελ.

Η μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά με τη συσκευή PetroOxy - αλλά και με τη μέθοδο Rancimat. Καθώς η συσκευή PetroOxy δύναται να εφαρμοστεί και στα συμβατικά πετρελαιοειδή, δόθηκε η δυνατότητα να γίνει άμεση εκτίμηση της επίδρασης του βιοντήζελ στην οξειδωτική σταθερότητα. Ταυτόχρονα επιχειρήθηκε και μια συγκριτική αξιολόγηση των δύο μεθόδων. Η λιπαντική ικανότητα εκτιμήθηκε τόσο πριν όσο και μετά την οξειδωση των δειγμάτων. Από τα αποτελέσματα προκύπτουν τα εξής:

- Η αναλογία και η περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην οξειδωτική σταθερότητα των καθαρών μεθυλεστέρων με τις υψηλές συγκεντρώσεις σε

μονοακόρεστα λιπαρά οξέα να οδηγούν σε γενικές γραμμές σε αυξημένους χρόνους επαγωγής. Από την άλλη μεριά ο αριθμός ιωδίου δεν φαίνεται να είναι πάντα ανάλογος της οξειδωτικής συμπεριφοράς.

- Η προσθήκη των μεθυλεστέρων στο συμβατικό ντήζελ επηρεάζει αναλόγως την οξειδωτική συμπεριφορά των μειγμάτων και μειώνει την οξειδωτική σταθερότητα του πετρελαϊκού καυσίμου. Εντούτοις παρατηρήθηκαν δύο περιπτώσεις που δεν ακολουθούν τον κανόνα. Τα CAME (μεθυλεστέρες καστορέλαιου) και LUNME (μεθυλεστέρες λουναρίας) επιδεικνύουν υψηλότερη οξειδωτική σταθερότητα από τα συμβατικά ντήζελ στη συσκευή PetroOxy και αυτό έχει ως αποτέλεσμα όχι μόνο η προσθήκη τους να αυξάνει το χρόνο επαγωγής του ντήζελ αλλά και στις περισσότερες περιπτώσεις να λειτουργεί αθροιστικά. Πάντως φαίνεται πως η σύσταση του καυσίμου βάσης διαδραματίζει και αυτή ρόλο στην οξειδωτική σταθερότητα του μείγματος.
- Παρατηρείται μια σχετική ομοιογένεια στις μετρήσεις των δύο μεθόδων με εξαίρεση τις περιπτώσεις των πολύ υψηλών χρόνων επαγωγής όπου τα αποτελέσματα παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις. Η συσχέτιση των δύο μεθόδων παρά το γεγονός ότι θεωρητικά μπορεί να υπάρξει εντούτοις υπόκειται σε περιορισμούς που έχουν κατά βάση να κάνουν με την αρχή λειτουργίας και με τις διαφορετικές συνθήκες οξείδωσης της κάθε μεθόδου. Περαιτέρω παράγοντες όπως η παρουσία ή μη προσθέτων στα δείγματα θα πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν.
- Η μέθοδος RSSOT μπορεί να θεωρηθεί πιο αντιπροσωπευτική για τη μέτρηση της οξειδωτικής συμπεριφοράς των καυσίμων σε σχέση με τη μέθοδο Rancimat.
- Εξετάζοντας τα χαρακτηριστικά των οξειδωμένων καυσίμων γίνεται αντιληπτό ότι η οξειδωτική υποβάθμιση επιφέρει αλλαγή σε βασικές ιδιότητες όπως το ιξώδες, η πυκνότητα και ο αριθμός οξύτητας.
- Ενώ οι μη οξειδωμένοι μεθυλεστέρες είχαν ιδιαίτερα θετική επίδραση στη λιπαντική ικανότητα των καυσίμων βάσης, τα προϊόντα της οξείδωσης του βιοντήζελ επιδεινώνουν τα τριβολογικά χαρακτηριστικά (διάμετρο φθοράς και συντελεστή τριβής). Αντιθέτως τα οξειδωμένα πετρελαϊκά ντήζελ παρουσιάζουν βελτιωμένα χαρακτηριστικά λίπανσης. Από το σύνολο των μετρήσεων γίνεται αντιληπτό ότι η μείωση της λιπαντικής ικανότητας οφείλεται στην υποβάθμιση του βιοντήζελ με αποτέλεσμα να είναι εντονότερη σε υψηλές συγκεντρώσεις. Αναλύοντας τα υπέρυθρα φάσματα των οξειδωμένων δειγμάτων αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στα δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης (οξέα, αλδεΰδες κετόνες) που σχηματίζονται και στην ταυτόχρονη αποδόμηση των μεθυλεστέρων.

- Από τη μελέτη αναδεικνύονται και κάποιες ειδικές περιπτώσεις πρώτων υλών που θα μπορούσαν υπό προϋποθέσεις να αξιοποιηθούν για τη βελτιστοποίηση συγκεκριμένων χαρακτηριστικών του βιοντήζελ όπως το καστορέλαιο, το έλαιο λουναρίας και το πυρηνέλαιο. Επισημαίνεται ότι το βιοντήζελ που προκύπτει από το τελευταίο υπερκαλύπτει την πλειονότητα των προδιαγραφών του EN14214.

Η διερεύνηση της προ-οξειδωτικής δράσης των μετάλλων (χαλκός, κασσίτερος ψευδάργυρος, χάλυβας) πραγματοποιήθηκε με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων αναφορικά με τη συμβατότητα του βιοντήζελ με υλικά που υπάρχουν στα διάφορα τμήματα/εξαρτήματα των συστημάτων διανομής και διακίνησης του καυσίμου. Συνοπτικά μπορούν να διατυπωθούν τα εξής:

- Όλα τα μέταλλα που εξετάστηκαν - με εξαίρεση το χάλυβα - εκδηλώνουν καταλυτική δράση στην οξείδωση του βιοντήζελ με τη σχετική δραστηριότητα να εξαρτάται και από τον τύπο του μεθυλεστέρα. Ωστόσο ο χαλκός είναι πολύ πιο ισχυρό προ-οξειδωτικό μέσο σε σχέση με τον κασσίτερο ή τον ψευδάργυρο. Το αντιοξειδωτικό BHT σε γενικές γραμμές δεν έχει την ικανότητα να αναστείλει τη προ-οξειδωτική δράση και ειδικότερα αυτή του χαλκού.
- Είναι χρήσιμο να εξεταστεί το κατά πόσο δοκιμαστικές μέθοδοι όπως αυτή της διάβρωσης ελάσματος χαλκού είναι αποτελεσματικές στην περίπτωση του βιοντήζελ και έχουν τη δυνατότητα να παρέχουν στοιχεία που να ταιριάζουν με τα πραγματικά δεδομένα.

Επίδραση του Βιοντήζελ στην ανάπτυξη μικροοργανισμών

Η ανάπτυξη μικροοργανισμών στα συστήματα καυσίμου ντήζελ -βιοντήζελ είναι ένα από τα πιο κρίσιμα ζητήματα που αντιμετωπίζουν τη χρονική αυτή περίοδο όλοι οι εμπλεκόμενοι φορείς της εφοδιαστικής αλυσίδας και μάλιστα σε παγκόσμιο επίπεδο. Η αύξηση των κρουσμάτων συνέπεσε χρονικά με την προσθήκη αυξημένων συγκεντρώσεων βιοντήζελ γεγονός κατέδειξε και την ανάγκη διερεύνησης των επιπτώσεων και των επιμέρους παραμέτρων. Η μελέτη που παρουσιάστηκε σε αυτή την ενότητα είναι μία από τις πρώτες ερευνητικές εργασίες που εμβαθύνουν στο θέμα της ανάπτυξης μικροοργανισμών στο καύσιμο ντήζελ υπό την επίδραση των νέων συνθηκών που δημιουργεί η παρουσία του βιοντήζελ σε αυτό.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε μια ανασκόπηση της υφιστάμενης κατάστασης στην ελληνική εφοδιαστική αλυσίδα από την οποία προέκυψαν επιγραμματικά τα παρακάτω:

- Κλιμάκωση των περιστατικών με συμπτώματα που σχετίζονται άμεσα με μικροβιακή επιμόλυνση του καυσίμου. Η ελληνική εφοδιαστική αλυσίδα ήταν από τις πρώτες - τουλάχιστον σε ευρωπαϊκό επίπεδο - που εκδηλώθηκε έντονα το φαινόμενο ίσως και λόγω κλιματολογικών συνθηκών.
- Ελλιπής ενημέρωση των εμπλεκόμενων φορέων της εφοδιαστικής αλυσίδας - κυρίως στα τελευταία στάδιά της. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μη έγκαιρη αντιμετώπιση του προβλήματος και την επακόλουθη διάδοση της επιμόλυνσης.
- Μη τήρηση της ορθής πρακτικής προληπτικής συντήρησης που σε συνδυασμό με την παρουσία του βιοντήζελ πολλαπλασιάζει τις πιθανότητες μικροβιακής ανάπτυξης και διογκώνει το πρόβλημα.

Τα παραπάνω δεδομένα που προέκυψαν ουσιαστικά καταδεικνύουν την ύπαρξη του προβλήματος και τις διαστάσεις που αυτό έχει λάβει. Συνεπώς καταδείχθηκε η ανάγκη για τη διερεύνηση σε πειραματικό επίπεδο ώστε να κατανοηθούν οι παράγοντες που επιδρούν στην ανάπτυξη μικροοργανισμών καθώς και οι επιπτώσεων του μικροβιακού φορτίου στην ποιότητα του καυσίμου. Συμπερασματικά από το σύνολο των πειραματικών μετρήσεων και προσδιορισμών είναι δυνατό τα υποστηριχθούν τα παρακάτω:

- Η προσθήκη του βιοντήζελ στο συμβατικό ντήζελ κίνησης δημιουργεί πιο ευνοϊκές συνθήκες για την ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου και καθιστά το μείγμα πιο ευάλωτο στη μικροβιακή δραστηριότητα
- Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε μίγματα πετρελαίου με διάφορες συγκεντρώσεις σε βιοντήζελ έδειξαν ότι η μικροβιακή σταθερότητα του τελικού μείγματος εξαρτάται από το ποσοστό του βιοντήζελ. Συνολικά τα μίγματα B20 έδειξαν συγκριτικά μεγαλύτερη επιβάρυνση σε σχέση με τα μίγματα με μικρότερο ποσοστό υποκατάστασης. Η συγκριτική οπτική αξιολόγηση και οι εμφανείς μεταβολές στην όψη των αποθηκευμένων μειγμάτων επαληθεύουν επί του πρακτέου τις πειραματικές μετρήσεις. Φαίνεται επίσης να υπάρχει κάποια συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του βιοντήζελ και του είδους των μικροοργανισμών που αναπτύσσονται, εντούτοις τα αποτελέσματα αυτή της μελέτης δεν επαρκούν ώστε να διατυπώσουν ένα σίγουρο συμπέρασμα.
- Η προέλευση ή/και οι ιδιότητες τόσο του βιοντήζελ όσο και του συμβατικού ντήζελ επηρεάζουν τον ρυθμό εμφάνισης/ανάπτυξης της μικροβιακής δραστηριότητας. Τα μειωμένης οξειδωτικής σταθερότητας βιοντήζελ πιθανόν να δυσχεραίνουν εν τέλει τη μικροβιακή ανάπτυξη. Από την άλλη μεριά η ελαχιστοποίηση του θείου στο πετρελαϊκό ντήζελ φαίνεται να δρα αρνητικά στη αντοχή απέναντι στην εξέλιξη του μικροβιακού φορτίου. Η παρουσία επίσης αντιοξειδωτικών προσθέτων φαινολικού

τύπου έδειξε κάποια θετικά αποτελέσματα ως προς την καταστολή της μικροβιακής δραστηριότητας και γι αυτό η περαιτέρω μελέτη των αλληλεπιδράσεων θα ήταν πολύ χρήσιμη ώστε να εξαχθούν κάποιες ισχυρές συσχετίσεις.

- Τέλος, η ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου επιδρά αρνητικά στην οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων ντήζελ/βιοντήζελ με το ρυθμός οξείδωσης να εμφανίζεται ταχύτερος στις περιπτώσεις όπου ανιχνεύεται αξιοσημείωτη μικροβιακή ανάπτυξη

Συνολικά η εφοδιαστική αλυσίδα του καυσίμου ντήζελ είναι αντιμετώπιη με τις προκλήσεις που σχετίζονται με την ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου στο βιοντήζελ. Η αυξημένη καταγραφή περιστατικών από τη μία και τα πειραματικά αποτελέσματα από την άλλη συγκλίνουν στην αυξημένη επιδεκτικότητα του βιοντήζελ σε ανάπτυξη μικροοργανισμών. Για το ντήζελ κίνησης - σε αντίθεση με τα καύσιμα αεροπορίας - δεν υφίσταται κάποιο σχέδιο δράσης ούτε κάποια κριτήρια για ανάληψη δράσης ανάλογα με το επίπεδο της μικροβιακής επιμόλυνση διότι, όπως αναφέρθηκε, μέχρι τώρα η ανάπτυξη μικροοργανισμών στην εφοδιαστική αλυσίδα ακόμα και αν υπήρχε βρισκόταν σε πολύ μικρή κλίμακα για να εμπνέει ανησυχία. Με την αύξηση των κρουσμάτων και των προβλημάτων η απουσία καθολικού σχεδίου δράσης επί του πρακτέου δυσκολεύει την ανάληψη ενεργειών οι οποίες βασίζονται για την ώρα περισσότερο σε μεμονωμένη πρακτική γνώση και εμπειρία. Όσον αφορά στην αντιμετώπιση, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα η χρήση βιοκτόνων σε περιοδική ή μόνιμη βάση είναι ένα ζήτημα που προβληματίζει ιδιαίτερα τους εμπλεκόμενους φορείς. Από τη άλλη μεριά υπάρχει έντονη συζήτηση για το κατά πόσο είναι δόκιμο να υπάρξει κάποια προδιαγραφή αναφορικά με το επίπεδο της αποδεκτής μικροβιακής επιμόλυνσης. Σχετικά με αυτό η άποψη που κατατίθεται είναι ένα τέτοιο όριο προδιαγραφής δεν θα μπορούσε να είναι ρεαλιστικό καθώς η ανάπτυξη μικροοργανισμών - παρότι επηρεάζεται άμεσα από το καύσιμο - είναι ιδιότητα της εφοδιαστικής αλυσίδας και όχι του καυσίμου.

Σε κάθε περίπτωση πάντως η μικροβιακή δράση στο πετρέλαιο ντήζελ απασχολεί σε παγκόσμιο επίπεδο πλέον τον τομέα των πετρελαιοειδών/βιοκαυσίμων καθώς και τις αυτοκινητοβιομηχανίες και συνιστά ένα σύγχρονο πρόβλημα που χρήζει άμεσης παρέμβασης. Οι βιβλιογραφικές αναφορές που υπάρχουν σχετικά με το θέμα είναι περιορισμένες και ο ρόλος της παρούσας εργασίας είναι να συμβάλλει με τη σειρά της στη γενικότερη κατανόηση των επιπτώσεων του βιοντήζελ στο μικροβιακό φορτίο των τελικών μειγμάτων. Υπό το πρίσμα της αυξανόμενης υποκατάστασης του ντήζελ κρίνεται απαραίτητη αρχικά η ενημέρωση των εμπλεκόμενων φορέων στην εφοδιαστική του αλυσίδα. Σε επόμενο στάδιο διαφαίνεται η ανάγκη να καταρτιστεί μια κοινή πλατφόρμα δράσης και αντιμετώπισης

προσαρμοσμένη στη φύση και τη χρήση των νέων καυσίμων ντήζελ με ταυτόχρονη αναθεώρηση μεθόδων ποιοτικού ελέγχου και βελτιστοποίηση των διαδικασιών πρόληψης και ανίχνευσης του μικροβιακού φορτίου.

Σύνθεση και αξιολόγηση βιολιπαντικών

Το κεφάλαιο αυτό πραγματεύεται τη σύνθεση και αξιολόγηση βιολιπαντικών ως ανανεώσιμων υποκατάστατων των συμβατικών ορυκτελαίων. Έμφαση δόθηκε στην διερεύνηση εγχώριων πρώτων υλών οι οποίες θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν προς παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας όπως είναι τα βιολιπαντικά. Επιπλέον επιχειρήθηκε σύνθεση ανανεώσιμων λιπαντικών βιολογικής βάσης τα οποία να διαθέτουν αναβαθμισμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά.

Επικεντρώνοντας στα αποτελέσματα, αρχικά παρατηρείται ότι στο σύνολό τους οι παραχθέντες ελαιοχημικοί εστέρες παρουσιάζουν φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και λιπαντικές ιδιότητες που επιτρέπουν την αξιοποίησή τους ως ανανεώσιμων υποκατάστατων των ορυκτελαίων για την παραγωγή τελικών λιπαντικών για ειδικές χρήσεις και κατ' αρχάς σε μη-ανακτόμενη λίπανση και εφαρμογές υψηλής επικινδυνότητας. Τα χαρακτηριστικά πρόληψης φθοράς και οι ιδιότητες στις υψηλές πιέσεις είναι ανώτερες των ορυκτελαίων, ενώ και στις περιπτώσεις όπου η οξειδωτική-θερμική σταθερότητα είναι περιορισμένη η επιλογή των κατάλληλων προσθέτων ενδεχομένως να καθίστα εφικτή την χρήση τους σε συγκεκριμένες εφαρμογές με χαμηλές θερμικές απαιτήσεις.

Φυτικά έλαια όπως το βαμβακέλαιο, το σησαμέλαιο και το ηλιέλαιο δείχνουν ότι μπορούν να αξιοποιηθούν στην παραγωγή βιολιπαντικών ενώ την ίδια στιγμή αναδεικνύονται πρώτες ύλες όπως το πυρηνέλαιο και το έλαιο λουναρίας με χαρακτηριστικά τέτοια που προσδίδουν συγκριτικά πλεονεκτήματα στα τελικά προϊόντα. Το πυρηνέλαιο περιέχει ιδιαίτερα υψηλά επίπεδα ελαϊκού οξέος γεγονός που του δίνει πολύ καλή σταθερότητα και το καθιστά άμεσα συγκρίσιμο με τις κατά παραγγελία ποικιλίες γενετικά τροποποιημένων ελαιούχων σπόρων. Από την άλλη μεριά το έλαιο της λουναρίας, - ενός μη εδώδιμου φυτού - με μεγάλη περιεκτικότητα σε μεγαλομοριακά μονο-ακόρεστα λιπαρά οξέα φαίνεται να έχει σημαντικές προοπτικές ως μια μη-διατροφική πρώτη ύλη προς παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Χρήζει, συνεπώς, ενδεδειγμένης διερεύνησης ώστε να γίνουν γνωστά και να βελτιστοποιηθούν και τα ζήτημα που έχουν να κάνουν με την αποδοτική καλλιέργεια του φυτού προς βιομηχανική χρήση.

Όσον αφορά, τώρα, στη σύνθεση βιολιπαντικών με αναβαθμισμένα χαρακτηριστικά η χρήση του εναλλακτικού αλκαλικού καταλύτη CTA φαίνεται να είναι πολλά υποσχόμενη και με δυνατότητα εφαρμογής σε μεγάλο εύρος όσον αφορά στην τροφοδοσία. Αρχικά επιδεικνύει

υψηλή καταλυτική δράση στις αντιδράσεις μετεστεροποίησης για παραγωγή βιολιπαντικών ενώ επιπλέον φαίνεται να ελαχιστοποιεί τα προϊόντα των παράπλευρων αντιδράσεων (π.χ. σάπωνες). Το βασικότερο όμως είναι η θεαματική βελτίωση των θερμικών-οξειδωτικών χαρακτηριστικών που επιφέρει καθώς και η ελαχιστοποίηση της οξύτητας των παραγόμενων τριμεθυλοπροπυλεστέρων. Αυτό δύναται να έχει πολλαπλά οφέλη σε τεχνικό-οικονομικό επίπεδο. Αφενός μεν μπορεί να συνεισφέρει σε μικρότερη συγκέντρωση προσθέτων στο τελικό προϊόν - που γενικά είναι κάτι το επιθυμητό - και αφετέρου δε, καθιστά ικανά αυτά τα ανανεώσιμα βασικά λιπαντικά να αξιοποιηθούν σε εφαρμογές με μεγαλύτερες θερμικές απαιτήσεις όπως επίσης και να επεκταθεί ο χρόνος χρήσης τους. Επιπλέον πρώτες ύλες χαμηλής ποιότητα ή ακόμα και απόβλητα έλαια (π.χ. χρησιμοποιημένα τηγανέλαια) μπορούν να αποτελέσουν αξιοποιήσιμη τροφοδοσία για την παραγωγή υψηλής προστιθέμενης αξίας ανανεώσιμων λιπαντικών με βελτιωμένες ιδιότητες.

Τέλος σε μια προσπάθεια για την παραγωγή ενός τελικού έτοιμου προς χρήση βιολιπαντικού, παρασκευάστηκε σε εργαστηριακό επίπεδο - χρησιμοποιώντας είτε αμιγές είτε χημικά τροποποιημένο σησαμέλαιο με βάση τα παραπάνω - ένα βιο-γράσο. Η εξέταση των χαρακτηριστικών του δείχνει ότι δύναται να είναι τεχνικά βιώσιμο με αρκετά ικανοποιητικό επίπεδο επιδόσεων. Η προσθήκη εμπορικού αντιοξειδωτικού προσθέτου (0.5% κ.β) έδειξε ότι τα παραγόμενα αυτά βιογράσα μπορούν να συναγωνιστούν εμπορικά προϊόντα σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Περαιτέρω ανάλυση πάντως θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί ώστε να βελτιστοποιηθούν οι συγκεντρώσεις των προσθέτων και οι γενικότερες επιδόσεις του γράσου. Συνολικά, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το σησαμέλαιο μπορεί να αποτελέσει μια ανταγωνιστική πρώτη ύλη για την παραγωγή τεχνικά βιώσιμων βιο-γράσων και δυνητικά ικανών να εγκριθούν με οικολογική σήμανση. Σε κάθε περίπτωση πάντως η ανωτέρω παρασκευή θα μπορούσε να επεκταθεί και σε άλλες πρώτες ύλες - καθώς αποδεικνύεται η δυνατότητα των ελαιοχημικών εστέρων που παράγονται παρουσία του αμινοαλκοξειδίου ως καταλύτη να διατηρούν τη σταθερότητά - με τα τελικά προϊόντα να βρίσκουν εφαρμογή σε ειδικές και περιβαλλοντικά ευαίσθητες εφαρμογές όπως σε αγροτικές εργασίες όπου θα μπορούσαν να υποστηρίξουν και τις πρακτικές της βιολογικής γεωργίας συμβάλλοντας ευνοϊκά στην ανάλυση του κύκλου ζωής.

Συνολικά η παρούσα εργασία ανοίγει ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον πεδίο έρευνας με τεχνολογικές, οικονομικές και κοινωνικές προεκτάσεις. Ο σαφώς υποπολλαπλάσιος όγκος παραγωγής των λιπαντικών σε σχέση με αυτόν των καυσίμων - σε επίπεδο πετρελαϊκών παραγώγων τα λιπαντικά αντιστοιχούν περίπου στο 1% των καταναλισκόμενων καυσίμων - δίνει άλλη δυναμική στην ευχέρεια αξιοποίησης πρώτων υλών για την σύνθεση βιολιπαντικών. Ταυτόχρονα, όμως, η δυνατότητα χρήσης παραπλήσιας τροφοδοσίας καθώς

και η συνδυασμένη παραγωγή βιολιπαντικών και βιοκαυσίμων συμβάλλει στην εξέλιξη και εδραίωση του βιο-διυλιστηρίου και κατ' επέκταση στην επίτευξη της αειφόρου ανάπτυξης.

Προϊόντα όπως τα βιολιπαντικά επιδεικνύουν αυξημένη ικανότητα βιοαποικοδόμησης και μειωμένη οικο-τοξικότητα. Η υποκίνηση της χρήσης βιολιπαντικών σε ευαίσθητες δραστηριότητες στην ενδοχώρα και στις παράκτιες περιοχές συμβάλλει στη μείωση της διάχυσης της υδατικής ρύπανσης καθώς και την προστασία των βιοτόπων δημιουργώντας τις κατάλληλες συνθήκες που μπορούν να συμβάλλουν μαζί και με άλλους παράγοντες σε οικονομική και κοινωνική ανάπτυξη. Οι περιβαλλοντικές απαιτήσεις και η ανάγκη για παραγωγή και διάθεση βιοπροϊόντων ενέχει τη δυναμική αναβάθμισης και αναδιάρθρωσης της γεωργίας με την ανάπτυξη εναλλακτικών καλλιεργειών. Περαιτέρω, η ανάπτυξη των καλλιεργειών για τον μη διατροφικό τομέα προάγει την τοπική ανάπτυξη και δίνει επίσης τη δυνατότητα για μείωση των πλεονασματικών ποσοτήτων συγκεκριμένων σοδειών, γεγονός που θα έχει άμεσο θετικό οικονομικό και κοινωνικό αντίκτυπο πρωτίστως στον γεωργικό πληθυσμό. Η ενίσχυση των ενεργειακών καλλιεργειών και με τη συμμετοχή μικροκαλλιεργητών, χωρίς να διακυβεύεται η διαθεσιμότητα τροφίμων σε χαμηλές τιμές και χωρίς να διαταράσσεται η βιοποικιλότητα, διευρύνει τη δυνατότητα για αξιοποίηση ανανεώσιμων πρώτων υλών στη βιομηχανία λιπαντικών. Σημειώνεται επίσης ότι η δυνατότητα μερικής απεξάρτησης από εισαγόμενες και πρώτες ύλες δύναται να συμβάλλει στην οικονομική ανάπτυξη λιγότερο ανεπτυγμένων περιοχών.

Συνοψίζοντας, η παραγωγή υψηλής προστιθέμενης αξίας βιολιπαντικών με κατά το δυνατόν αξιοποίηση των εγχώριων πρώτων υλών δύναται να συνεισφέρει στην καθετοποίηση της οικονομίας και στη στήριξη της αγροτικής παραγωγής, παρέχοντας αναπτυξιακές προοπτικές με γνώμονα την αειφορία. Παρά το γεγονός ότι οι υπεραισιόδοξες προβλέψεις - που ανέμεναν μερίδιο αγοράς των βιολιπαντικών στην Ευρώπη γύρω στο 35% το 2010 - δεν ευδοκίμησαν, εντούτοις θεωρείται ότι η διείσδυσή τους τα επόμενα χρόνια θα είναι σημαντική.

Αυτό προϋποθέτει βέβαια την ανάληψη δράσεων ενημέρωσης καθώς και τη θεσμοθέτηση οδηγιών και σε εθνικό επίπεδο που να υποκινούν ή/και να παρέχουν κίνητρα για τη χρήση τέτοιων βιοπροϊόντων. Απαραίτητη επίσης κρίνεται η εναρμόνιση της ορολογίας και των τεχνικών προδιαγραφών που διέπουν τις διάφορες κατηγορίες των βιολιπαντικών καθώς και η ανεύρεση/εξέλιξη δοκιμαστικών μεθόδων που να είναι προσαρμοσμένες στη φύση και τα χαρακτηριστικά αυτών των προϊόντων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 2009/28/EK Οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23ης Απριλίου 2009 σχετικά με την προώθηση της χρήσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές και την τροποποίηση και τη συνακόλουθη κατάργηση των οδηγιών 2001/77/EK και 2003/30/EK
- 2009/30/EK Οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23ης Απριλίου 2009 με την οποία τροποποιείται η οδηγία 98/70/EK όσον αφορά τις προδιαγραφές για τη βενζίνη, το ντίζελ και το πετρέλαιο εσωτερικής καύσης και την καθιέρωση μηχανισμού για την παρακολούθηση και τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, τροποποιείται η οδηγία 1999/32/EK του Συμβουλίου όσον αφορά την προδιαγραφή των καυσίμων που χρησιμοποιούνται στα πλοία εσωτερικής ναυσιπλοΐας και καταργείται η οδηγία 93/12/EOK
- 2011/381/EE Απόφαση της Επιτροπής της 24ης Ιουνίου 2011 περί καθορισμού οικολογικών κριτηρίων για την απονομή του οικολογικού σήματος της ΕΕ σε λιπαντικά
- Abbaszaadeh A., Ghobadian B., Omidkhan M.R., Najafi G.(2012), Current biodiesel production technologies: A comparative review, *Energy Conversion and Management* 63 138–148
- Adhvaryu A. Sung C., Erhan S.Z.(2005) Fatty acids and antioxidant effects on grease micro structures, *Ind. Crop. Prod* 21 285-291
- Agarwal S., Chhibber V.K. , Bhatnagar A.K.(2013), Tribological behavior of diesel fuels and the effect of anti-wear additives, *Fuel* 106. 21–29
- Akerman C.O., Gabera Y., Ghanid N.A., Lamsae M. and Hatti-Kaul R.(2011a), Clean synthesis of biolubricants for low temperature applications using heterogeneous catalysts, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 72 263-269
- Akerman C.O., Hagstrom A.E.V., Mollaahmad, M.A., Karlsson S., Hatti-Kaula R. (2011b), Biolubricant synthesis using immobilised lipase: Process optimisation of trimethylolpropane oleate production, *Process Biochemistry* 46 2225–2231
- Alewijn, Smit B.A., Sliwinski E.L., Wouters J.T.M.,(2007) The formation mechanism of lactones in Gouda cheese, *International Dairy Journal* 17 59–66
- Anastasakos A., Deligiannis A., Dodos G.S., Karonis D., Zannikos F.(2013), Proceedings of the 9th International Colloquium, Germany, TAE 2013 651-657
- Anastopoulos G., Dodos G.S., Kalligeros S., Zannikos F (2013a): Biodiesel Production by Ethanolysis of Various Vegetable Oils Using Calcium Ethoxide as a Solid Base Catalyst, *International Journal of Green Energy*, 10 (5), 468-481
- Anastopoulos G, Lois E., Karonis D., Kalligeros S., Zannikos F.(2005): Impact of oxygen and nitrogen compounds on the lubrication properties of low sulfur diesel fuels. *Energy* 30, 415–426.
- Anastopoulos G., Dodos G.S., Kalligeros S., Zannikos F. (2013b), Methanolysis of sunflower oil and used frying oil using LiNO₃/CaO as a solid base catalyst, *International Journal of Ambient Energy*, DOI:10.1080/01430750.2012.740420
- Anastopoulos G., Dodos G.S., Kalligeros S., Zannikos F. (2013c), CaO Loaded with Sr(NO₃)₂ as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production from Cotton Seed Oil and Waste frying Oil, *Biomass Conversion and Biorefinery* DOI10.1007/s13399-012-0070-2
- Anastopoulos G., Lois E., Serdari A., Zanikos F., Stournas S., Kalligeros S. (2001a), Lubrication Properties of Low-Sulfur Diesel Fuels in the Presence of Specific Types of Fatty Acid Derivatives, *Energy & Fuels* 15, 106-112.
- Anastopoulos G., Lois E., Zanikos F., Karonis D., Kalligeros S. (2001b) A Preliminary Evaluation of Esters of Monocarboxylic Fatty Acid on the Lubrication Properties of Diesel Fuel. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 , 452-456
- Anastopoulos G., Lois E., Zannikos F., Kalligeros S., Teas C.(2001c), Influence of aceto acetic esters and di-carboxylic acid esters on diesel fuel lubricity. *Tribology International* 34 749–755
- Anastopoulos G., Deligiannis A., Kalligeros, S., Karonis D., Zannikos, F., Lois, E. (2010), Synthesis of biodiesel from tobacco and waste frying oil using heterogeneous KHCO₃/Al₂O₃ catalyst *Journal of ASTM International (JAI)* 7 (3)
- Anastopoulos G., Dodos G.S., Deligiannis A., Chilari D., Karonis D, Zannikos F. (2011), Lewis Acid-Catalyzed Transesterification of Waste Frying Oil, Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes 2011
- Araújo S.V., Rocha B.S., Murilo F., Luna T., Rola E.M. Jr., Azevedo D.C.S., Cavalcante C.L. Jr (2011), FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods, *Fuel Processing Technology* 92, 1152–1155

- Arbain N.R. and Salimon J. (2010), Synthesis And Characterization Of Ester Trimethylolpropane Based Jatropa Curcas Oil As Biolubricant Base Stocks, *Journal of Science and Technology*, 2 (2), 47-58
- Arnggek A. and Vitintin J.(2002), Lubricating Properties of Rapeseed-Based Oils, *Journal of Synthetic Lubrication*, 16 4, 281-296
- Bailey C.A., May M.E. (1979), Evaluation of Microbiological Test Kits for Hydrocarbon Fuel Systems, *Applied and Environmental Microbiology* 37 (5) 871-877
- Balat M., Balat H.(2010), Progress in biodiesel processing, *Applied Energy* 87, 1815–1835
- Bannister C.D., Chuck C.J., Bounds M., Hawley J.G.(2011), Oxidative stability of biodiesel fuel, *Proc. IMechE Part D: J. Automobile Engineering*, 225 , 99-114
- Barriga J., Aranzabe A., Galda P., Kruse M., Jumaine S., Andret M.(2006), Sunflower Based Grease For Heavy Duty Applications, *Mecanica Experimental* 13, 129-133
- Bartz W. J.(1998), Lubricants and the environment *Tribology International* 31 (1–3), 35–47,
- Battersby N.S. (2000), The biodegradability and microbial toxicity testing of Lubricants-some recommendations, *Chemosphere* 41, 1011-1027
- Bennett E.O. (1959), *Advances in Applied Microbiology*, Vol. 1, edited by WW Umbreit
- Bento F.M and Gaylarde C.C. (2001), Biodeterioration of stored diesel oil: studies in Brazil, *International Biodeterioration & Biodegradation* 47, 107–112.
- Bento, F.M. and Gaylarde, C.C. (1996) Microbial contamination of stored diesel oil in Brazil. *Rev. Microbiol.*, 27 192-196
- Berman P., Nizri S., Wiesman Z.(2011), Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel, *Biomass and bioenergy* 35, 2861-2866
- Bhushan B.(2001), *Modern Tribology Handbook*, 2001 by CRC Press LLC. ISBN: 0-8493-8403-6
- Bhuyan S., Sundararajan S., Yao L., Hammond E.G. Wang T.(2006), Boundary lubrication properties of lipid-based compounds evaluated using microtribological methods, *Tribology Letters*, 22 (2) 167-172
- Birova A., Pavlovicova A., Cvengros J.(2002), Lubricating Oils Based on Chemically Modified Vegetable Oils, *Journal of Synthetic Lubrication* 18 (4), 291–299,
- Bondioli P, Bella L.D Rivolta G.(2013), Evaluation of total and saturated monoglyceride content in biodiesel at low concentration. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* DOI:10.1002/ejlt.2012003
- Bondioli P., Gasparoli A., Bella L.D., Tagliabue S.(2002), Evaluation of biodiesel storage stability using reference methods, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104 (12), 777–784
- Bondioli P., Gasparoli A., Bella L.D., Tagliabue S., Toso G.(2003) , Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105, 735–741
- Bondioli P., Inzaghi L., Postorino G., Quartuccio P.(1999), Crambe Abyssinica Oil and its Derivatives as Renewable Lubricants: Synthesis and Characterisation of Different Esters Based on Crambe Fatty Acids, *Journal of Synthetic Lubrication* 15 (4), 271–283,
- Bovington C., Caprotti R. Spikes H.A.(1995),Development of Laboratory Tests to Predict the Lubricity Properties of Diesel Fuels and their Application to the Development of Highly Refined Diesel Fuels, *Tribotest* 2-2, 93-112
- Boyde S.(2000), Hydrolytic Stability of Synthetic Ester Lubricants, *Journal of Synthetic Lubrication* 16 (4), 297–312,
- Budinski, K. G (2007).*Guide to friction, wear and erosion testing*, 2007 ASTM International, ISBN 978-0-8031-4269-5,
- Campanella A., Rustoy E., Baldessari A., Baltanás M.A. (2010), Lubricants from chemically modified vegetable oils, *Bioresource Technology* 101 245–254
- Canoira L., Galeán J.G., Alcántara R., Lapuerta M., Garcia-Conteras R.(2010) Fatty acid methyl esters (FAMES) from castor oil: Production process assessment and synergistic effects in its properties, *Renewable Energy* 35 (2010) 208-217
- Castro W., Weller D. E., Cheenkachorn K., Perez J. M. (2005), The effect of chemical structure of basefluids on antiwear effectiveness of additives, *Tribology International* 38,321–326
- CEN TC19/JWG 1. Report study on oxidation stability. October 2012
- Cermak S.C., Isbell T.A.(2009), Synthesis and physical properties of mono-estolides withvarying chain lengths, *Industrial crops and products* 29, 205–213
- Chandrasekaran S., Khemchandani M. V., Sharma J. P. (1985), Studies on the boundary lubrication regime in a four-ball machine, *Wear*, 105 145 - 152
- Chao, Y., Nan, L., Zhang, T. and Chen, S.(2010), Isolation and Characterization of Bacteria from Engine Sludge Generated from Biodiesel-Diesel Blends, *Fuel* 89, 3358-3364
- Chapman R.L. (2011), ULSD Corrosion. Finally, an answer?, *Petroleum Equipment Institute (PEI) Journal* 2nd Quarter, 61-63.

- Chapotin S.M., Wolt J.D.(2007), Genetically modified crops for the bioeconomy: meeting public and regulatory expectations *Transgenic Res* 16, 675–688
- Choudhary R.B. , Jha M.K. (2004) Action mechanisms of boundary lubrication additives, *Lubrication Science* 16-4,. 406-419
- Chtourou M., Trabelsi M., and Frikha M.H.(2004), Utilization of Olive-Residue Oil in the Formulation of Lubricating Calcium Greases, *JAOCS* 81 (8) , 809-812.
- Clark B.R., Wang A., Salley S.O. and Simon Ng K. Y. (2007), Catalytic Effects of Transition Metals on the Oxidative Stability of Various Biodiesels, *Proceedings of the AIChE Annual Meeting*
- Coe C.(2012), 2010 NLGIGrease Production Survey,24th ELGI Annual General Meeting Munich, Germany
- COM(2012) 595 final, Proposal for a directive of the European Parliament and of the Council amending directive 98/70/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels and amending Directive 2009/28/EC on the promotion of the use of energy from renewable sources, 2012/0288 (COD). Brussels, 17.10.2012
- Conceicua M.M., Fernandes V.J. Jr, Araujo A.S., Farias M.F., Santos I.M.G., Souza A.G, (2007) Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel, *Energy & Fuels* 21, 1522-1527
- Corseuil H.X., Monier A.L., Gomes A.P.N., Chiaranda H.S., do Rosario M., Alvarez P.J.J.(2011), Biodegradation of Soybean and Castor Oil Biodiesel: Implications on the Natural Attenuation of Monoaromatic Hydrocarbons in Groundwater, *Ground Water Monitoring & Remediation* 31 (3) 111–118
- Cosgrove J.P., D.F. Church, Pryor W.A.,(1987), The kinetics of the autooxidation of polyunsaturated fatty acids, *Lipids* 22 (5), 299–304
- Davidson, P. M., Brekke, C. J. And Branen, A. L. (1981), Antimicrobial Activity of Butylated Hydroxyanisole, Tertiary Butylhydroquinone, and Potassium Sorbate in Combination. *Journal of Food Science* 46, 314–316
- Delgado M.A, Sanchez M. C., Valencia C., Franco J. M., Gallegos C.(2005),Relationship among microstructure, rheology and processing of a lithium lubricating grease. *Chem. Eng. Res. Des.* 83, 1085-1092
- Demirbas A.,(2008) Biodiesel : a realistic fuel alternative for diesel engines, Springer-Verlag London, ISBN 978-1-84628-994-1
- Denisov E. T., Afanas'ev I. B., (2005), Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology CRC Press. ISBN: 978-0-8247-5356-6
- Desbois A.P., Smith V.J. (2010), Antibacterial free fatty acids: activities, mechanisms of action and biotechnological potential, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85 1629–1642
- Di Serio M., Cozzolino M., Giordano M., Tesser R., Patrono P. Santacesaria E. (2007) From Homogeneous to Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 6379-6384
- Díaz-Ballote L., López-Sansores J.F., Maldonado-López L., Garfías-Mesias L.F. (2009), Corrosion behavior of aluminum exposed to a biodiesel, *Electrochemistry Communications* 11, 41–44
- Di-Hua T., Bin Y.(2004), Modification of the Chemical Structure of an Environmentally-Friendly Castor Oil Lubricant, *J. Synthetic Lubrication* 21 (1) 59-64
- Dinkov R., Hristov G., Stratiev D., Boinova V. (2009), Effect of commercially available antioxidants over biodiesel/diesel blends stability, *Fuel* 88, 732–737
- Dorgerloh U., Becker R., Nehls I. (2008), Determination of volatile organic sulfur compounds in contaminated groundwater, *Environ Chem Lett* 6, 101–106
- Dokos L., European Biolubricant Market, Frost & Sullivan Report, 2007
- Domingos A.K., Saad E.B., Vechiatto W.W.D., Wilhelm H.M., Ramos L.P.(2007), The Influence of BHA, BHT and TBHQ on the Oxidation Stability of Soybean Oil Ethyl Esters (Biodiesel), *J. Braz. Chem. Soc.*, 18 (2), 416-423
- Dorinson A.(1981), The nature of the wear process in the four-ball lubricant test, *wear*, 68, 109 - 127
- Dwivedi M.C. and Sapre S.(2002), Total Vegetable Oil Based Greases Prepared from Castor Oil, *J.Syn. Lubrication* 19 (3) 229-241
- Dzięgielewski W. and Sarnecki J. (2009) Discussion on microbial contamination of naval fuels, *Polish Maritime Research* 3 (61), 41-44.
- Eastwood J., Swallow A.(2004), Selection Criteria Of Esters In Environmentally Acceptable Hydraulic fluids Uniqema, Presented at 16th AGM ELGI, Nice
- EN 14214:2009 Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods, European Committee for Standardization (CEN)
- EN 14214:2012 Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods, European Committee for Standardization (CEN)

- EN 590:2009, Automotive fuels-Diesel-Requirements and test methods, European Committee for Standardization (CEN)
- Erhan S. Z., Asadauskas S.(2000), Lubricant basestocks from vegetable oils Industrial Crops and Products 11, 277–282
- Erhan S.Z -ed.(2005), Industrial uses of vegetable oils AOCS Press ISBN 1-893997-84-7
- Erhan S.Z., Sharma B.K., Perez J.M.(2006), Oxidation and low temperature stability of vegetable oil-based lubricants, Industrial Crops and Products 24, 292–299
- Erhan, S.Z., Sharma, B.K. (2006). Modification of vegetable oils for use as industrial lubricants. Proceedings of the International Conference on Automotive Technologies (ICAT06) 252-258.
- Erre A., Microbial Contamination in Aircraft Fuel Tanks, Airbus, Presented at IATA Symposium, Panama 13 - 14 March 2007.
- Eychenne V. Mouloungui Z., Gaset, A.(1998), Total and partial erucate of pentaerythritol. Infrared spectroscopy study of relationship between structure, reactivity, and thermal properties, Journal of the American Oil Chemists' Society 75 (2), 293-299
- Fazal M.A., Haseeb A.S.M.A., Masjuki H.H.(2010), Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials, Fuel Processing Technology 91 1308–1315
- Feldlaufer M.F., Knox D.A., Lusby W.R., Shimanuki H.(1993), Antimicrobial activity of fatty acids against *Bacillus larvae*, the causative agent of American foulbrood disease, Apidologie 24 95-99
- Fioriti J. A., Krampfl V., Sims R. J.(1967), Lactones in Autoxidized Vegetable Oils , Journal of the American Oil Chemists' Society, 44 (9), 534-538
- Fitzgerald D. J, Gottardello P., Seville S., Eady E.A., Cove J.H. (2009), Antimicrobial activity of 2-tert-butylhydroquinone (TBHQ), American Association of Dermatology Summer Meeting 2009
- Florea O., Luca M., Constantinescu A. and Florescu D.(2003), “The Influence of Lubricating Fluid Type on the Properties of Biodegradable Greases”, J. Synthetic Lubrication 19 (4) 303-313
- Focke W.W., van der Westhuizen I., Lofté Grobler A.B., Nshoane K.T., Reddy J.K., Luyt A.S.(2012), The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel, Fuel 94 227–233
- Fox N.J, Stachowiak G.W. (2007), Vegetable oil-based lubricants—A review of oxidation”, Tribology International 40 1035–1046
- Fox N.J., Tyrer B., Stachowiak G.W., (2004), Boundary lubrication performance of free fatty acids in sunflower oil, Tribology Letters, 16 (4), 275-280
- Fox, N. J., Stachowiak G. W. (2003), Boundary Lubrication Properties of Oxidized Sunflower Oil, Lubrication Engineering, 59 15-20
- Frankel E.N.(1980), Lipid Oxidation, Pray. Lipid Res. 19. 1-22
- Frankel E.N.(1984) Lipid Oxidation: Mechanisms, Products and Biological Significance, Journal of the American Oil Chemists' Society, 61 (12), 1908-1917
- Gardner H. W.(1989), Oxygen Radical Chemistry Of Polyunsaturated Fatty Acids, Free Radical Biology & Medicine, Vol. 7, pp. 65-86, 1989.
- Gaylarde C.C., Bento F.M. and Kelley J. (1999) Microbial contamination of stored hydrocarbon fuels and its control , Revista de Micriobiologia 30, 1-10.
- Geller D.P., Goodrum J.W.(2004), Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity, Fuel 83, 2351–2356
- Gerbig Y., Ahmed, S.I.U., Gerbig F.A., Haetke H.(2004), Suitability of Vegetable Oils as Industrial Lubricants, Journal of Synthetic Lubrication 21 (3), 177–191
- Giannelos P.N., Sxizas S., Lois E., Zannikos F., Anastopoulos G (2005), Physical, chemical and fuel related properties of tomato seed oil for evaluating its direct use in diesel engines, Industrial Crops and Products 22, 193–199
- Giannelos, P.N., Zannikos, F., Stournas, S., Lois, E., Anastopoulos,G., (2002). Tobacco seed oil as an alternative diesel fuel: physical and chemical properties. Ind. Crops Prod. 16, 1–9.
- Global Industry Analysts (GIA) Biolubricants - A North American and European Market Report, 2012
- Goodrum J.W., Geller D.P.(2005), Influence of fatty acid methyl esters from hydroxylated vegetable oils on diesel fuel lubricity, Bioresource Technology 96, 851 -855.
- Graef, H.W.(2003), An Analysis of Microbial Contamination in Military Aviation Fuel Systems, Ph.D thesis, Air Force Institute Of Technology, USA,
- Granata A., Sauriol F.O., Perlin A.S.(1994), Acid-catalysed transformation of oleic acid, and 12-hydroxystearic acid, into γ -octadecanolactone. Evidence for the occurrence of a novel side reaction, Can. J. Chem. 72, 1684-1690

- Gryglewicz S. (2000a), "Alkaline-earth metal compounds as alcoholysis catalysts for ester oils synthesis", *Applied Catalysis A: General* 192, 23–28
- Gryglewicz S.(2000b), Synthesis of dicarboxylic and complex esters by transesterification, *Journal of Synthetic Lubrication* 17 (3), 191–200,
- Gryglewicz S., Piechocki W., Gryglewicz G.(2003), Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats, *Bioresource Technology* 87, 35–39
- Gunstone F.D., Harwood J.L., Dijkstra A.J.(2007), *The lipid handbook - 3rd ed.*, Taylor & Francis Group, LLC, ISBN-13: 978-0-8493-9688-5
- Guzman R., Tang H., Salley S., Simon K.Y.(2009), Synergistic effects of antioxidants on the oxidative stability of soybean oil- and poultry fat-based biodiesel, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86, 459–467
- Hamamat A.A. and Nawar W.W.(1991), Thermal Decomposition of Some Phenolic Antioxidants. *J. Agr. Food Chem.* 39, 1063-1069
- Happe M. et al. (2012), Microwave barrel reactor use in trimethylolpropane oleate synthesis by *Candida antarctica* lipase in a biphasic non-solvent process, *Green Chem.* 14, 2337- 2345
- Haseeb A.S.M.A., Fazal M.A., Jahirul M.I., Masjuki H.H.(2011), Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review, *Fuel* 90, 922–931
- Havet L., Blouet J., Valloire F. R., Brasseur E., Slomka D. (2001), Tribological characteristics of some environmentally friendly lubricants, *Wear* 248, 140–146
- He B.B., Thompson J.C., Routt D.W. and Van Gerpen, J. H. (2007), "Moisture Absorption in Biodiesel and its Petro-Diesel Blends. *Applied Engineering in Agriculture* 23(1): 71-76
- Hill G. (2006), Aviation Fuel Committee – Microbiological Tests for Aviation Fuel and the Supply Chain", presentation
- Hill T. (2003) Microbial growth in aviation fuel, *Aircraft Engineering and Aerospace Technology* 75 (5), 497–502.
- Hill, E.C. Hill, G. C. (2008), Microbial contamination and associated corrosion in fuels during storage distribution and use. *Advanced Materials Research* 38, 257-268
- Hill, E.C., Hill, G.C.(1993), Microbiological problems in distillate fuels. *Trans. Inst. Marine Eng.*, 104 119-130
- Hoekman S.K., Broch A., Robbins C., Ceniceros E., Natarajan M. (2012), Review of biodiesel composition, properties, and specifications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 143–169
- Honary L.A.T, Richter E. (2011), *Biobased Lubricants and Greases: Technology and Products*, 2011 John Wiley & Sons, ISBN: 978-0-470-74158-0
- Honary L.A.T. (2009), New Developments in Biobased and Conventional Grease Manufacturing Processes, *Proceedings of 21st ELGI Annual Meeting*
- Honary L.A.T.(2007), Market Opportunities for Biobased Lubricants, *NLGI Spokesman*, 70
- Honary L.A.T.(2010), Microwave Based Grease Manufacturing Now a Reality, *Proceedings of 22nd ELGI Annual Meeting*,
- Hu J., Du Z., Li C., Min E.(2005), Study on the lubrication properties of biodiesel as fuel lubricity enhancers, *Fuel*, 84, 1601–1606
- Institute of Petroleum (IP), *Proceedings of 3rd International on Stability and Handling of Liquid Fuels*, London, 1989
- Ishchuk Y.L (2005), *Lubricating Grease Manufacturing Technology*, New Age International (P) Ltd., Publishers, ISBN (13) : 978-81-224-2648-9
- Jain S., Sharma M.P.(2010), Stability of biodiesel and its blends: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 667–678
- Jones M., Microbial Contamination Aircraft Maintenance Prevention & Testing, Boeing Service Engineering, Presented at IATA Symposium, Panama, 13 - 14 March 2007.
- Kakooei S., Ismail M.C. and Ariwahjoedi B.(2012), Mechanisms of Microbiologically Influenced Corrosion: A Review, *World Applied Sciences Journal* 17 (4) 524-531
- Kalitchin, Z. D., Ivanov, S. K., Tanielyan, S. K., Boneva, M. I., Georgiev, P. T., Ivanov, A., Kanariev, K. (1992), Chemical-stability of diesel fuels and sediment formation therein.1. Evaluation of the chemical-stability of diesel fuels by following the kinetics of sediment formation, *Fuel* 71,437–442.
- Karavalakis G., Anastopoulos A., Karonis D., Stournas S. (2010a), Biodiesel production using tetramethyl- and benzyltrimethyl ammonium hydroxides as strong base catalysts, *Fuel Processing Technology* 91, 1585–1590

- Karavalakis G., Bakeas E. and Stournas S. (2010b), Influence of Oxidized Biodiesel Blends on Regulated and Unregulated Emissions from a Diesel Passenger Car , *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 5306–5312
- Karavalakis G., Hilari D., Givalou L., Karonis D., Stournas S.(2011), Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants. *Energy* 36 369-374
- Karavalakis G., Karonis D., Stournas S.(2009): Evaluation of the Oxidation Stability of Diesel/Biodiesel Blends using the Modified Rancimat Method, SAE Technical Paper 2009-01-1828 - SAE International Journal of Fuels and Lubricants 2, 1839-1849, doi: 10.4271/2009-01-1828
- Karonis D., Anastopoulos G., Zannikos F., Lois E., Stournas S. (2009): Determination of Physicochemical Properties of Fatty Acid Ethyl Esters (FAEE) Diesel Fuel Blends ,SAE Technical Paper 2009-01-1788
- Kaul S, Saxena R.C., Kumar A., Negi M.S., Bhatnagar A.K., Goyal H.B., Gupta A.K. (2007), Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts, *Fuel Processing Technology* 88 303–307
- Kawashima A., Matsubara K., Honda K.(2008), Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production, *Bioresource Technology* 99, 3439–3443
- Kiriliauskaitė V., Bendikienė V., Juodka B.(2011), Synthesis of trimethylolpropane esters of oleic acid by Lipoprime 50T, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 38 (9) 1561-1566
- Klocke F., Maßmann T., Gerschwiler K. (2005), Combination of PVD tool coatings and biodegradable lubricants in metal forming and machining *Wear* 259, 1197-1206
- Knothe G.(2002), Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine number. *Am. Oil Chem Soc* 79, 847–54
- Knothe G.(2005), Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology* 86, 1059– 1070
- Knothe G.(2007), Some Aspects of Biodiesel Oxidative Stability, *Fuel Processing Technology*, 88, 669–677
- Knothe G., Steidley K R.(2005), Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel. The Origin of Biodiesel Lubricity, *Energy Fuel*, 19 (3), 1192-1200
- Knothe G., Steidley K R.(2011), Kinematic viscosity of fatty acid methyl esters: Prediction, calculated viscosity contribution of esters with unavailable data, and carbon–oxygen equivalents, *Fuel* 90, 3217–3224
- Knothe G., Van Gerpen JH, Krahl J.(2005) *The biodiesel handbook* ,AOCS Press
- Kono, N., Yamamori, K., Furukawa, T., and Noorman, M. (2012), FAME Blended Diesel Fuel Impacts on Engine/Vehicle Systems, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 5(1), 163-179, doi:10.4271/2011-01-1944.
- Konsoula Z., Liakopoulou-K.M.(2010), Effect of endogenous antioxidants of sesame seeds and sesame oil to the thermal stability of edible vegetable oils, *LWT - Food Science and Technology* 43 (9) 1379-1386
- Krop H.(2011), “Biolubricants: Requirements of the EU-Marguerite” presented at OilDOC Conference, Germany, February 1-3, 2011
- Lacoste F, Lagardere L. (2003), Quality parameters evolution during biodiesel oxidation using Rancimat test, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105, 149–155
- Lapinskien, A., Martinkus, P. and Rezbdaite, V.(2006), "Eco-toxicological Studies of Diesel and Biodiesel Fuels in Aerated Soil", *Environmental Pollution* 142: 432-437
- Lathi P.S., Mattiasson B.(2006), Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil, *Applied Catalysis B: Environmental* 69 207–212
- Lee J.S., Ray I.R., Little B.J. (2010), An assessment of alternative diesel fuels: microbiological contamination and corrosion under storage conditions, *Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, 26 (6), 623-635
- Leung D.Y.C , Wu X., Leung M.K.H., (2010), A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Applied Energy* 87, 1083–1095
- Li K., Chen L., Wang H., Lin W. and Yan Z. (2011), Heteropolyacid salts as self-separation and recyclable catalysts for transesterification of trimethylolpropane”, *Applied Catalysis A: General* 392: 233–237.
- Lin L., Cunshan Z., Vittayapadung S., Xiangqian S., Mingdong D., (2011) Opportunities and challenges for biodiesel fuel, *Applied Energy* 88, 1020–1031
- Lutterbach, M.T.S. and Galvao, M.M.(2011), Fuel for the Future. Biodiesel-A Case Study, Chapter 27 in *Applied Microbiology and Molecular Biology in Oilfield Systems* 229-235, Springer Netherlands, ISBN: 978-90-481-9252-6,

- Masood H., Yunus R., Choong T.S.Y., Rashid U., Taufiq Yap Y.H (2012), Synthesis and characterization of calcium methoxide as heterogeneous catalyst for trimethylolpropane esters conversion reaction, *Applied Catalysis A: General* 425– 426, 184– 190
- McCormick R.L., Alleman T.L., Waynick A. and Westbrook S.R., Porter S. (2006), Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends: Interim Report, Technical Report NREL/TP-540-39721
- McCormick R.L., Westbrook S.R. (2007), Empirical Study of the Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends, Milestone Report NREL/TP-540-41619
- McCormick R.L., Ratcliff M., Moens L., Lawrence R., (2007) Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests, *Fuel Processing Technology* ,88 651–657
- Miles P. (1998), Synthetics versus Vegetable Oils: Applications, Options, and Performance, *Journal of synthetic lubrication*, 15 (1), 43–52
- Mittelbach M. and Schober S.(2003), The Influence of Antioxidants on the Oxidation Stability of Biodiesel, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 80, 817–823
- Miyoshi, M. (1895), Die Durchbohrung von Membranen durch Pilzfäden. *Jahrb. Wiss Botan.* 28, 269-289.
- Moser B.R., Vaughn S.F. (2010), Evaluation of alkyl esters from *Camelina sativa* oil as biodiesel and as blend components in ultra low-sulfur diesel fuel, *Bioresource Technology* 101, 646–653
- Moser B.R. (2011), Influence of extended storage on fuel properties of methyl esters prepared from canola, palm, soybean and sunflower oils, *Renewable Energy* 36, 1221-1226
- Murakami T., Sakamoto H.(2003), Lubricating Properties of Vegetable Oils and Paraffinic Oils with Unsaturated Fatty Acids under High-Contact-Pressure Conditions in Four-Ball Tests, *J. Synthetic Lubrication*, 20 (3) 183-201
- No S.-Y.(2011), Inedible vegetable oils and their derivatives for alternative diesel fuels in CI engines: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 131–149
- Owsianiak, M., Chrzanowski, L., Szulc, A., Staniewski, J., Olszanowski, A., Olejnik-Schmidt, A.K., Heipieper, H.J., (2009). Biodegradation of diesel/biodiesel blends by a consortium of hydrocarbon degraders: effect of the type of blend and the addition of biosurfactants. *Bioresour. Technol.* 100, 1497–1500.
- Padmaja K. V., Rao B.V.S.K., Reddy R. K., Bhaskar P. S., Singh A. K., Prasad R.B.N. (2012), 10-Undecenoic acid-based polyol esters as potential lubricant base stocks, *Industrial Crops and Products* 35 237– 240
- Park J-Y, Kim D-K, Lee J-P, Park S-C, Kim Y, Lee J-S.(2008), Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties, *Bioresource Technology* 99 1196–1203
- Pasqualino, J.C., Montane, D. , Salvado J. (2006), Synergic Effects of Biodiesel in the Biodegradability of Fossil-Derived Fuels, *Biomass and Bioenergy* 30: 874–879,
- Passman F.J, Maradukhel G., Merks M.(2013), Recent Advances in the Detection and Quantification of Microbial Contamination in Fuel Systems, *Proceedings of the 9th International Colloquium Fuels - Conventional and Future Energy for Automobiles*, 399-403
- Passman F.J. editor (2003) *Fuel and fuel system microbiology, fundamentals, diagnosis, and contamination control*, ASTM International, ISBN 0-8031-3357-X
- Passman F.J., Munson G.L., Kauffman R.E.(2011), Can non-chemical antimicrobial devices replace or augment fuel treatment microbicides? Presented at IASH 2011, the 12TH International Conference on Stability, Handling And Use Of Liquid Fuels Sarasota, Florida USA 16-20 October 2011
- Passman F. J. (2009), Using Adenosine Triphosphate to Quantify Bioburdens in Various Liquid Fuels, Presented at 7th International Colloquium Fuels, Technische Akademie Esslingen, Ostfildern, Germany
- Passman, F. J.(2011), Microbial Contamination Control in Fuels and Fuel Systems Since 1980 – A Review, presented at 3rd International Symposium on Applied Microbiology and Molecular Biology in Oil Systems (ISMOS-3), Calgary, Alberta, 13-15 June, 2011
- Peterson, C.L., Möller, G. (2005), Biodiesel Fuels: Biodegradability, Biological and Chemical Oxygen Demand, and Toxicity, in *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, ISBN 978-1-893997-79-0
- Pohl C.H., Kock J.L.F., Thibane V.S. (2011), Antifungal free fatty acids: A Review, 61-71, in the *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances* Vol. 1 ISBN (13): 978-84-939843-1-1 - A. Méndez-Vilas (Ed.)
- Pollock M. R., Howard G. A., Boughton B. W. (1949), Long-chain Unsaturated Fatty Acids as Essential Bacterial Growth Factors, *Biochem.*, 45 417-422
- Polymer Handbook*, 4th Edition, (2005) Edited by: Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke E.A., Abe A., Bloch D.R. John Wiley & Sons

- Pushkar A.V., Stakhursky O.D., Sergiyev S.L, Makedonsky, O.O. (2005), Continuous Process of Castor Oil Hydrogenation, , NLGI Spokesman, 69 (6), 16-21
- Raccach, M. (1984), The antimicrobial activity of phenolic antioxidants in foods: A review. *Journal of Food Safety* 6: 141–170.
- Ramos M.J. , Fernandez C.M., Casas A., Rodrviguez L., Pirez A.(2009), Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties, *Bioresource Technology* 100, 261–268
- Rangkadilok N., Pholphana N., Mahidol C., Wongyai W., Saengsooksree K., Nookabkaew S., Satayavivad J.(2010), Variation of sesamin, sesamol and tocopherols in sesame (*Sesamum indicum* L.) seeds and oil products in Thailand. *Food Chemistry* 122, 724-730
- Reda S.Y. (2011), Evaluation of antioxidants stability by thermal analysis and its protective effect in heated edible vegetable oil, *Ciênc. Tecnol. Aliment.*. Campinas. 31(2), 475-480.
- Reid-Peters S.(2011), Using Alkylated Naphthalene to Improve Lubricant Performance, Presented at UNITI Mineral Oil Technology Congress, Stuttgart
- Ross L., Barclay R. and Vinqvist M.L.(2003), Phenols as antioxidants, In the Chemistry of Phenols, John Wiley & Sons. ISBN: 0-471-49737-1
- Rudnick L.R. (2009), *Lubricant Additives Chemistry and Applications*, 2nd Edition, , CRC Press, ISBN: 13: 978-1-4200-5964-9
- SalimonJ, Salih N. Yousif E. (2012), Industrial development and applications of plant oils and their biobased oleochemicals, *Arabian Journal of Chemistry* 5, 135–145
- SalimonJ, Salih N. Yousif E.(2010), Biolubricants: Raw materials, chemical modifications and environmental benefits, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 112, 519–530
- Schinas P., Karavalakis G., Davaris C., Anastopoulos G., Karonis D., Zannikos F., Stournas S., Lois E.,(2009), Pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) seed oil as an alternative feedstock for the production of biodiesel in Greece, *Biomass and Bioenergy* 33, 44–49
- Schleicher T., Werkmeister R., Russ W. and Meyer-Pittroff R. (2009) Microbiological stability of biodiesel–diesel-mixtures, *Bioresource Technology* 100, 724–730
- Schneider M. P. (2006), “Plant-oil-based lubricants and hydraulic fluids”, *J Sci Food Agric* 86 1769–1780
- Scholz V., da Silva J.N. (2008), Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel, *Biomass and Bioenergy* 32, 95 – 100
- Schuchardt U., Sercheli R., and Vargas R.M. (1998), Transesterification of Vegetable Oils: a Review, *J. Braz. Chem. Soc.*, 9 (1) 199-210
- Semwal S., Arora A.K., Badoni R.P., Tuli D.K. (2011), Biodiesel production using heterogeneous catalysts, *Bioresource Technology* 102, 2151–2161
- Serdari A., Lois E., Stournas S (1999)., Impact of Esters of Mono- and Dicarboxylic Acids on Diesel Fuel Quality, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 3543-3548
- Sharma B.K., Adhvaryu, Perez J.M, Erhan S..(2005), Soybean Oil Based Greases: Influence of Composition on Thermo-oxidative and Tribochemical Behavior, *J. A. Food Chem.* 53, 2961-2968
- Shuff P.J., Clarke L.J.(1991), The Structure of Grease via Electron Microscopy and Image Analysis, *Lubrication Science* 4-1, 35-50
- Siegert W. (2013), Microbial Contamination in Diesel Fuel – Are New Problems Arising from Biodiesel Blends, *Proceedings of the 9th International Colloquium Fuels - Conventional and Future Energy for Automobiles*, 405-415
- Singh S.P., Singh D. (2010), Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 200–216
- Sorensen G., Pedersen D.V., Norgaard A.K., Sorensen K.B. and Nygaard S.D. (2011) Microbial growth studies in biodiesel blends, *Bioresource Technology* 102, 5259–5264.
- Stachowiak G., Batchelor A.W. (2005), *Engineering Tribology*, Third Edition Elsevier. ISBN: 978-0-7506-7836 0
- Stromberg N., Saramat A., Eriksson H. (2013), Biodiesel degradation rate after refueling. *Fuel* 105 301-305
- Suflita J.M., Aktas D.F., Oldham A.L.,Perez-Ibarra B.M., Duncan K. (2012): Molecular tools to track bacteria responsible for fuel deterioration and microbiologically influenced corrosion, *Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, 28 (9), 1003-1010
- Sukirno, Ludi, Rizqon, Bismo, Nasikin (2010) Anti-wear properties of bio-grease from modified palm oil and calcium soap thickener. *Agric Eng Int: CIGR Journal* 12 (2) 64-69
- Sulaiman S.Z, Chuah A.L., Fakhru'l-Razi A.(2007), Batch Production of Trimethylolpropane Esters from Palm Oil as Lubricant Base-Stock, *Journal of Applied Sciences* 7 2002-2205

- Syed Q., Rizvi A.(2009), A comprehensive review of lubricant chemistry, technology, selection, and design, ASTM International
- Theodori D., Saft R.J., Krop H., van Broekhuizen P.(2004), Background Document-Development of criteria for the award of the European Eco-label to lubricants Amsterdam
- Uosukainen E., Linko Y.Y, Lämsä M., Tervakangas T., Linko P. (1998), Transesterification of Trimethylolpropane and Rapeseed Oil Methyl Ester to Environmentally Acceptable Lubricants, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 75 1557-1563
- Videla H.A., Guiamet P.S., DoValle S., Reinoso E.H. (1993). Effects of fungal and bacterial contaminants of kerosene fuels on the corrosion of storage and distributionsystems. In: Kobrin G, editor. A practical manual on microbiologically influenced corrosion. Houston, TX: NACE International. 125–139
- Videla H.A., Herrera L.K. (2005) Microbiologically influenced corrosion; looking to the future, *International Microbiology* 8, 69-180.
- Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th Edition (1989) Revised by Furniss B.S., Hannaford, A.J., Smith W.G.P., Tatchell A.R., John Wiley and Sons, ISBN: 0-582-46236-3
- Voltz M., Yates N.C., Gegner E.(1995), Biodegradability of lubricant base stocks and fully formulated products. *J. Synth. Lubr.* 12, 215-230
- Wagner H., Luther R., Mang T.(2001), Lubricant base fluids based on renewable raw materials - Their catalytic manufacture and modification, *Applied Catalysis A: General* 221, 429–442.
- Wang W., Jenkins P.E., Ren Z. (2011), Heterogeneous corrosion behaviour of carbon steel in water contaminated biodiesel, *Corrosion Science* 53 845–849
- Waynick J.A. (2005), Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products: CRC Project no. AVFL-2b. National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-540-39096,
- Wei D., Spikes H.A.(1986), The Lubricity of Diesel Fuels, *Wear* 111, 217 - 235
- Westbrook S.R. (2005), An Evaluation and Comparison of Test Methods to Measure the Oxidation Stability of Neat Biodiesel. Sub. report NREL/SR-540-38983.
- Wiese, J., (1996). Biodeterioration and Biodegradation. In: Papers of the 10th International Biodeterioration and Biodegradation Symposium, Hamburg.
- Willing A.(2001), Lubricants based on renewable resources - an environmentally compatible alternative to mineral oil products, *Chemosphere* 43, 89-98.
- Wilson B. (1996), Fuel lubricity, *Industrial Lubrication and Tribology* 48 (1) 10-14
- Xin J., Imahara H., Saka S. (2009), Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant, *Fuel* 88, 282–286
- Yang F.Z., Hollebone B.P., Wang Z., Yang C., Landriault M.(2013), Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products, *Fuel Processing Technology* 106 366–375
- Yunus R., Fakhru'l-Razi A., Ooi T.L, Biak D. R. A., Iyuke S. E.(2004), Kinetics of transesterification of palm-based methyl esters with trimethylolpropane, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 81 (5) 497-503
- Yunus R., Fakhru'l-Razi A., Ooi T.L., Iyuke S.E. and Idris A. (2003), Preparation and Characterization of Trimethylolpropane Esters from Palm Kernel Oil Methyl Esters, *Journal of Oil Palm Research* 15 (2) 42-49
- Zheng, C.J., Yooa J.S., Leeb T.G., Choc H.Y., Kimd Y.H, Kim W.G. (2005), Fatty acid synthesis is a target for antibacterial activity of unsaturated fatty acids, *FEBS Letters* 579, 5157–5162
- Zuleta E.C., Baena L., Rios L.A., Calderón J.A. (2012), The oxidative stability of biodiesel and its impact on the deterioration of metallic and polymeric materials: a review, *J. Braz. Chem. Soc.* 23 (12) 2159-2175,
- Καρόνης Δ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., *Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου*, Αθήνα 2011
- Στούρνας Σ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών*, Αθήνα 2007

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΕΥΡΩΠΑΪΚΕΣ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΝΤΗΖΕΛ ΚΑΙ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΩΝ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΩΝ -

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΩΝ, ΤΩΝ
ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΒΑΣΗΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΟΥΣ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ
ΛΙΠΑΝΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V

ΕΠΙΜΕΡΟΥΣ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ
ΒΙΟΓΡΑΣΣΟΥ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VI

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΑΠΟΜΩΝΩΘΕΙ ΑΠΟ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι
ΕΥΡΩΠΑΪΚΕΣ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΝΗΖΕΛ ΚΑΙ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΩΝ

Πίνακας Ι.1: Προδιαγραφές Καυσίμου Ντίζελ Κίνησης (EN 590: 2009)

Παράμετρος	Μονάδες	Όρια		Μέθοδοι Ελέγχου
		Ελάχιστο	Μέγιστο	
Αριθμός Κετανίου	-	51.0	-	EN ISO 5165 EN 15195
Δείκτης Κετανίου	-	46.0	-	EN ISO 4265
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m ³	820.0	845.0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	% (m/m)	-	11	EN 12916
Θείο	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Σημείο Ανάφλεξης	°C	>55	-	EN ISO 2719
Ανθρακούχο Υπόλειμμα (επί 10% υπολείμματος αποστάξεως)	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Τέφρα	% (m/m)	-	0,01	EN ISO 6245
Νερό	mg/kg	-	200	EN ISO 12937
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3h στους 50°C)	(κατάταξη)	Κλάση 1		EN ISO 2160
Μεθυλεστέρες Λιπαρών Οξέων (FAME)	% (v/v)	-	7,0 ^a	EN 14078
Αντοχή στην οξείδωση	g/m ³ h	- 20 ^b	25 -	EN ISO 12205 EN 15751
Αιωρούμενα σωματίδια	mg/kg	-	24	EN 12662
Λιπαντικότητα, διορθωμένη διάμετρος φθοράς σφαιριδίου (wsd 1,4) στους 60°C	μm	-	460	ISO 12156-1
Ιξώδες στους 40°C	mm ² /s	2,00	4,50	EN ISO 3104
Απόσταξη: Απόσταγμα στους 250°C Απόσταγμα στους 350°C Απόσταγμα 95% (v/v)	% (v/v) % (v/v) °C	- 85 -	65 - 360	EN ISO 3405
Θερμοκρασία αποφράξεως ψυχρού φίλτρου (CFPP)	°C	-	-5/+5 ^c	EN 116

a: Πιθανή μελλοντική αύξηση στο 10% v/v

b: Επιπρόσθετη απαίτηση για μείγματα με συγκέντρωση FAME άνω του 2% v/v.

c: 1.10-1.3/ 1.4-30.9 (αφορά στην ελληνική επικράτεια)

Πίνακας Ι.2: Προδιαγραφές Μεθυλεστερων Λιπαρών Οξέων - FAME
(EN 14214:2009/2012)

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Όρια		Μέθοδοι Μέτρησης
		Ελάχιστο	Μέγιστο	
Περιεκτικότητα σε Εστέρες	% (m/m)	96.5	-	EN 14103
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Ιξώδες στους 40°C	mm ² /s	3.50	5.00	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	°C	101	-	EN ISO 3679 EN ISO 2719
Θείο	mg/Kg	-	10.0	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN ISO 13032
Ανθρακούχο Υπόλειμμα (επί 10% υπολείμματος αποστάξεως)	% (m/m)	-	0.30	EN ISO 10370
Αριθμός Κετανίου		51.0		EN ISO 5165
Τέφρα	% (m/m)	-	0.02	ISO 3987
Νερό	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Αιωρούμενα σωματίδια	mg/kg	-	24	EN 12662
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3h στους 50°C)	(κατάταξη)	Κλάση 1		EN ISO 2160
Οξειδωτική Σταθερότητα, 110°C	hours	6.0 /8.0	-	EN 14112
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	-	0.5	EN 14104
Αριθμός Ιωδίου		-	120	EN 14111 EN 16300
Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες λινολενικού οξύ	% (m/m)	-	12	EN 14103
Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες με ≥ 4 διπλούς δεσμούς	% (m/m)	-	1	EN15779
Περιεκτικότητα σε μεθανόλη	% (m/m)	-	0.2	EN 14110
Περιεκτικότητα σε μονο- γλυκερίδια	% (m/m)	-	0.8/0.7	EN 14105
Περιεκτικότητα σε δι- γλυκερίδια	% (m/m)	-	0.2	EN 14105
Περιεκτικότητα σε τρι- γλυκερίδια	% (m/m)	-	0.2	EN 14105
Ελεύθερη γλυκερίνη	% (m/m)	-	0.02	EN 14105 EN 14106
Συνολική γλυκερίνη	% (m/m)	-	0.25	EN 14105
Μέταλλα (Na + K)	mg/kg	-	5.0	EN 14108 EN 14109
Αλκαλικές Γαιες (Ca + Mg)	mg/kg	-	5.0	EN 14538
Περιεκτικότητα σε φώσφορο	mg/kg	-	4.0	EN 14107 FprEN 16294

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II

ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

II.1. Γενικές πληροφορίες σχετικά με την προέλευση των πρώτων υλών

Βαμβακέλαιο (Cottonseed Oil)

Βαμβάκι (Gossypium L. spec.) Το βαμβάκι έχει 20% περιεκτικότητα σε έλαιο και εξαιτίας του υψηλού αριθμού ιωδίου είναι από τα πιο κατάλληλα για την παρασκευή βιοντήζελ. Καλλιεργείται στην Ινδία, Πακιστάν, Κίνα και Βραζιλία και κατέχει την τέταρτη θέση (από πλευράς σοδειάς) μετά τη σόγια, το φοινικέλαιο και την ελαιοκράμβη.

Ηλιέλαιο (Sunflower Oil)

Ηλιάνθος (Helianthus annuus). Ο ηλιάνθος είναι μονοετής καλλιέργεια, κατάγεται από την Κ. και Ν. Αμερική και μεταφέρθηκε στην Ευρώπη από Ισπανούς εξερευνητές. Η καλλιέργεια του, έγινε ιδιαίτερα δημοφιλής το 18^ο αιώνα. Η Ρωσία παράγει τις μεγαλύτερες ποσότητες ηλιόσπορου και ακολουθούν η Ανατολική Ευρώπη, η Αργεντινή και η ΕΕ. Η τελευταία, παράγει 2,7 εκατ. τόνους ηλιόσπορου /έτος, ενώ εισάγει 1,6 εκατ. τόνους. Η Ιταλία που είναι η τρίτη μεγαλύτερη παραγωγός χώρα βιοντήζελ στην Ευρώπη, χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη, κυρίως ηλιάνθο.

Καστορέλαιο (Castor Oil)

Ρίκινος (Ricinus communis). Είναι φυτό πολυετές, αλλά καλλιεργείται ως ετήσιο φυτό επειδή είναι πολύ ευαίσθητο στον παγετό. Στα τροπικά κλίματα μπορεί να φθάσει ως κα 12 m ύψος. Οι σπόροι, οι βλαστοί και τα φύλλα του είναι δηλητηριώδη. Καλλιεργείται από αρχαιοτάτων χρόνων στην Ινδία για τους σπόρους του, που περιέχουν 50-55% λάδι. Οι μέσες αποδόσεις είναι 90-270 κιλά σπόρου/στρ. Η παγκόσμια παραγωγή σε καστορέλαιο ή αλλιώς ρετσινόλαδο φθάνει το 1 εκατομμύριο τόνους. Οι χώρες με την μεγαλύτερη παραγωγή είναι η Ινδία, η Κίνα, η Βραζιλία και οι χώρες της πρώην Σοβ. Ένωσης. Είναι ένα από τα σημαντικότερα βιομηχανικά έλαια και υπήρξε από τα πρώτα εξαγωγίμα διεθνή εμπορικά προϊόντα

Κραμβέλαιο Υψηλού ερουκικού οξέος (High Erucic Acid Rapeseed Oil)

Ελαιοκράμβη (Brassica napus). Η ελαιοκράμβη είναι ετήσιο πλατύφυλλο φυτό που ανήκει στην οικογένεια των σταυρανθών. Πολλαπλασιάζεται με σπόρο και καλλιεργείται συνήθως σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή ελαίου και σε μικρότερη έκταση για τα φύλλα της (ανθρώπινη κατανάλωση, ζωοτροφή, λίπανση). Η ελαιοκράμβη καλλιεργείται στις περισσότερες χώρες της Ευρώπης, στον Καναδά, στην Ρωσία και γενικά σε χώρες με εύκρατο κλίμα. Θεωρείται παγκοσμίως ως το τρίτο σημαντικότερο ελαιοπαραγωγό φυτό, μετά την σόγια και τον φοίνικα. Οι τεχνικές καλλιέργειας είναι όμοιες με εκείνες των χειμερινών

σιτηρών. Στην Κεντρική Ευρώπη έχει την υψηλότερη απόδοση για βιομηχανική παραγωγή. Το κάθε εκτάριο αποδίδει 2-4 τόνους και το περιεχόμενο έλαιο κυμαίνεται από 40% μέχρι 50% που αποδίδει 900-1700 λίτρα μεθυλεστέρες κραμβελαιίου Το κραμβέλαιο υψηλού ερουκικού οξέος είναι μια ποικιλία με μεγάλη περιεκτικότητα (>40% κ.β.) σε ερουκικό οξύ όπως υποδηλώνει και το όνομά του.

Πυρηνέλαιο (Pomace Olive Oil)

Ελιά (Olea europaea). Το ακατέργαστο πυρηνέλαιο προέρχεται από την επεξεργασία του πυρήνα (pomace) και της ψίχας της ελιάς μέσω εκχύλισης. Ο πυρήνας της ελιάς περιέχει περίπου 5% έλαιο ενώ γενικά 100 tη καρπού ελιάς αποδίδουν περίπου 2tη ακατέργαστο πυρηνέλαιο. Το πυρηνέλαιο είναι πλούσιο σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα και συγκεκριμένα σε ελαϊκό οξύ και από αυτό παράγονται σαπούνια και "ραφινέ" πυρηνέλαιο. Η παραγωγή ακατέργαστου πυρηνελαίου στην Ελλάδα αγγίζει περίπου τις 40.000 τόνους το οποίο κυρίως εξάγεται ακατέργαστο και πολύ λίγο εξευγενίζεται. Το ελληνικό πυρηνέλαιο εξάγεται κατά κύριο λόγο στην Ιταλία και Ισπανία με μόνο ένα κατά μέσο όρο 3.000 τόνων να διοχετεύεται στη σαπωνοποιία ή να μεταποιείται στην ποιοτική κατηγορία «Πυρηνέλαιο» (εξευγενισμένο πυρηνέλαιο αναμεμιγμένο με παρθένο ελαιόλαδο) ως εδώδιμο έλαιο.

Έλαιο Λουναρίας (Lunaria Oil)

Λουναρία (Honesty - Lunaria annua.) Είναι πόα 30-80 εκ με βλαστό τριχωτό, όρθιο και διακλαδισμένο. Τα φύλλα είναι μεγάλα, ωοειδή, καρδιοειδή στη βάση, τα κατώτερα μακρόμισχα, τα ανώτερα άμισχα. Τα άνθη είναι ιώδη. Είναι αυτοφυές στην ΝΑ. Ευρώπη, κοινή σε όλη την Ελλάδα και συχνά καλλιεργούμενο συχνά και ως καλλωπιστικό. Χρησιμοποιούνται αποξηραμένες ταξιανθίες ως διακοσμητικές ανθοδέσμες για τον δισκοειδή καρπό που εμφανίζεται μετά την ανθοφορία. Ο σπόρος έχει περιεκτικότητα σε έλαιο περίπου 30-40% το οποίο είναι πλούσιο σε ερουκικό και νερβονικό οξύ. Έχει έρθει στο προσκήνιο ως δυνητική βιομηχανική καλλιέργεια το τελευταίο καιρό και γι αυτό το λόγο οι γνώσεις σχετικά με αποδόσεις και τρόπους καλλιέργειας είναι περιορισμένες. Επίσης ο διετής χαρακτήρας ορισμένων ποικιλιών ενίοτε αναφέρεται ως μειονέκτημα για τη βιομηχανική αξιοποίηση του. Παρ όλα αυτά τα χαρακτηριστικά του είναι τέτοια που το καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστική πρώτη ύλη.

Σησαμέλαιο (Sesame Oil)

Σουσαμιά (Sesamum indicum). Η σουσαμιά, είναι μονοετές φυτό και ο σπόρος του περιέχει μέχρι 50% έλαιο (ανάλογα με την ποικιλία). Το φυτό καλλιεργείται από τους Πέρσες από το 4000 π.Χ. Τόσο ο σπόρος όσο και το έλαιο έχουν υψηλή διατροφική αξία λόγω και των φυσικών αντιοξειδωτικών ουσιών που περιέχουν. Λέγεται ότι οι αρχαίοι Έλληνες πρόσθεταν μικρές ποσότητες σησαμελαίου σε άλλα έλαια εν είδη αντιοξειδωτικού. Σήμερα καλλιεργείται σε τροπικές και υποτροπικές περιοχές, κυρίως στην Ινδία, την Κίνα, το Σουδάν, τη Νιγηρία, το Μεξικό και τη Γουατεμάλα. Θεωρείται φυτό το οποίο δεν έχει μεγάλες ανάγκες άρδευσης ενώ είναι ανθεκτικό στα παράσιτα. Οι αποδόσεις κυμαίνονται μεταξύ 150-200 κιλών ανά στρέμμα.

Σογιέλαιο (Soybean Oil)

Σόγια (Glycane max). Η σόγια καλλιεργείται στην Ανατολική Ασία, στις Η.Π.Α. και στη Βόρεια Λατινική Αμερική, ενώ δεν ευδοκιμεί στην Κεντρική και Βόρεια Ευρώπη. Η απόδοση της σε έλαιο είναι μόλις 12% και για αυτό δεν συμπεριλαμβάνεται στα πιο αποδοτικά φυτά για την παραγωγή ελαίων. Ένα ακόμη μειονέκτημα της, ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ, είναι οι πολλές και σημαντικές εναλλακτικές της χρήσεις. Παρ' όλα αυτά αποτελεί την κύρια πρώτη ύλη για παραγωγή βιοντήζελ και βιολιπαντικών στις Η.Π.Α. λόγω της τεράστιας παραγωγής του φυτού στην συγκεκριμένη χώρα.

Φοινικέλαιο (Palm Oil)

Ο *φοίνικας (Elaeis guineensis)* βρίσκεται στη κορυφή των ελαιοπαραγωγικών φυτών με απόδοση 595 λίτρα /στρ. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή σαπουνιών, κεριών, μαργαρίνης και μαγειρικών ελαίων. Το βιοντήζελ που παράγεται από φοινικέλαιο παρουσιάζει σημαντικά προβλήματα όσον αφορά την συμπεριφορά του σε χαμηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η χρήση του σε χώρες με ψυχρό κλίμα. Το φοινικέλαιο αποτελεί τη κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ στην Μαλαισία.

Πινάκας II.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά πρώτων υλών

Ιδιότητα	Μονάδες	Βαμβακέλαιο (CO)	Ηλιέλαιο (SUNO)	Καστορέλαιο (CAO)	Κραμβέλαιο Υψηλού ερουκικού οξέος (HEAR)	Πυρηνέλαιο (POMO)	Μέθοδος
Πυκνότητα @ 15°C	kg/m ³	922.0	922.8	962.7	915.4	918.3	EN ISO 12185
Κ. Ιξώδες @ 40°C	mm ² /s	34.85	32.10	253.5	45.13	40.27	ASTM D 7042
Κ. Ιξώδες @ 100°C	mm ² /s	7.995	7.718	19.45	9.848	8.570	
Δείκτης Ιξώδους (VI)	-	213	224	87	213	198	ASTM D 2270
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	300	350	>1000	200	400	EN ISO 12937
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	0.45	0.30	7	1.45	0.35	EN 14104
Αριθμός Σαπωνοποίησης	mg KOH/g	201	193	183	179	195	AOAC CD3-25

Ιδιότητα	Μονάδες	Λουναρία (LUNO)	Σησαμέλαιο (SEO)	Σογιέλαιο (SBO)	Φοινικέλαιο (PALO)	Χρησιμοποιημένα Τηγανόλαδα		Μέθοδος
						(UFO-1)	(UFO-2)	
Πυκνότητα @ 15°C	kg/m ³	897.6	923.0	923.0	916.0	926	922.8	EN ISO 12185
Κ. Ιξώδες @ 40°C	mm ² /s	37.18	34.95	31.70	40.32	40.2	32.78	ASTM D 7042
Κ. Ιξώδες @ 100°C	mm ² /s	8.383	8.030	7.665	8.468	8.380	7.742	
Δείκτης Ιξώδους (VI)	-	212	214	220	194	190	219	ASTM D 2270
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	200	200	300	250	>1000	700	EN ISO 12937
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	2.7	0.5	0.30	0.39	2.6	2.8	EN 14104
Αριθμός Σαπωνοποίησης	mg KOH/g	167	192	201	199	194	195	AOAC CD3-25

Πινάκας II.2: Περικτικότητα σε λιπαρά οξέα των πρώτων υλών (φυτικά έλαια)

<i>Προφίλ Λιπαρών Οξέων</i>		<i>% κ.β. περιεκτικότητα</i>										
		<i>CO</i>	<i>SUNO</i>	<i>CAO</i>	<i>HEAR</i>	<i>POMO</i>	<i>LUN</i>	<i>SEO</i>	<i>SBO</i>	<i>PALO</i>	<i>UFO-1</i>	<i>UFO-2</i>
Μυριστικό	C14:0	-	0.10	-	0.13	-	0,24	0.11	-	1.00	0.10	-
Παλμιτικό	C16:0	22.66	6.80	1.00	3.25	10.18	1.17	8.96	10.19	36.58	11.65	10.69
Παλμιτελαϊκό	C16:1	0.58	0.25	-	0.22	0.89	0.28	0.15	-	0.24	0.95	0.15
Στεατικό	C18:0	2.47	2.85	1.00	0.98	3.15	0.2	6.16	4.04	4.17	2.94	1.99
Ελαϊκό	C18:1	16.36	36.57	2.30	15.25	72.49	23.00	40.98	22.56	44.44	63.51	30.05
Ρικινελαϊκό	C18:1-OH	-	-	89.5	-	-	-	-	-	-	-	-
Λινελαϊκό	C18:2	53.75	51.42	4.20	14.63	10.01	6.31	42.06	52.63	11.85	18.17	53.82
Λινολενικό	C18:3	0.47	0.10	0.30	9.70	0.66	0.95	0.33	6.06	0.22	0.76	0.80
Αραχιδικό	C20:0	0.27	0.23	0.30	0.65	0.48	-	0.67	-	0.39	0.42	0.45
Γαδελαιϊκό	C20:1	-	0.16	0.51	6.97	0.38	0.5	0.21	-	0.18	0.33	0.37
Μπεχενικό	C22:0	0.13	0.77	-	0.50	0.19	-	0.13	-	-	0.25	0.21
Ερουκικό	C22:1	-	-	-	44.00	-	43.25	-	-	-	-	-
Νερβονικό	C24:1	-	-	-	1.04	-	23.01	-	-	-	-	-

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΩΝ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΩΝ, ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΒΑΣΗΣ
ΚΑΙ ΤΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΟΥΣ

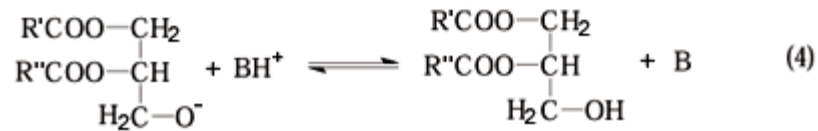
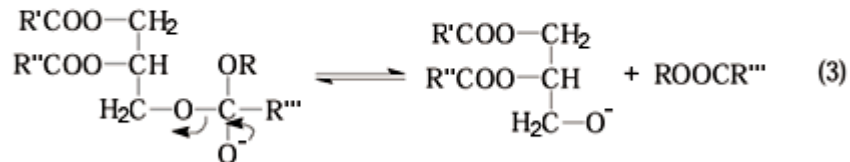
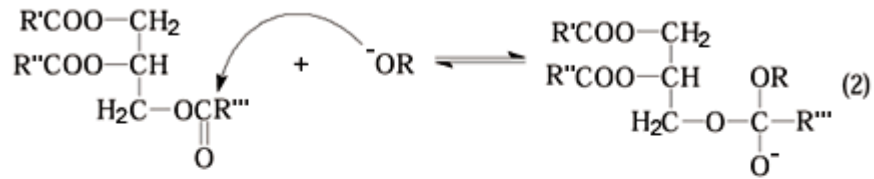
ΙΙΙ.2. Παραγωγική Διαδικασία Μεθυλεστέρων των Λιπαρών Οξέων (FAME)

Επεξεργασία πρώτων υλών

Στην πλειονότητα των περιπτώσεων οι πρώτες ύλες αξιοποιήθηκαν ως είχαν χωρίς περαιτέρω εξευγενισμό καθώς η περιεκτικότητα σε νερό και σε ελεύθερα λιπαρά οξέα ήταν σε ικανοποιητικά επίπεδα. Όπου απαιτήθηκε εξευγενισμός (π.χ. UFO, καστορέλαιο, έλαιο λουναρίας) πραγματοποιήθηκε αντίδραση όξινης εστεροποίησης με σκοπό τη μείωση της περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA). Η αντίδραση γινόταν παρουσία θειικού οξέος ως καταλύτη σε συγκέντρωση 2% w/w και με μοριακή αναλογία μεθανόλης/ελαίου 3:1. Μετά το πέρας της αντίδρασης ακολουθούσαν εκπλύσεις με κρύο νερό και αραιό διάλυμα ανθρακικού νατρίου για την απομάκρυνση του καταλύτη. Εξαιρέση αποτελεί η επεξεργασία του καστορέλαιου όπου χρησιμοποιήθηκε όξινος ετερογενής καταλύτης (Amberlyst 15) με σκοπό την αποφυγή του σταδίου των εκπλύσεων λόγω του έντονου υγροσκοπικού χαρακτήρα του καστορέλαιου.

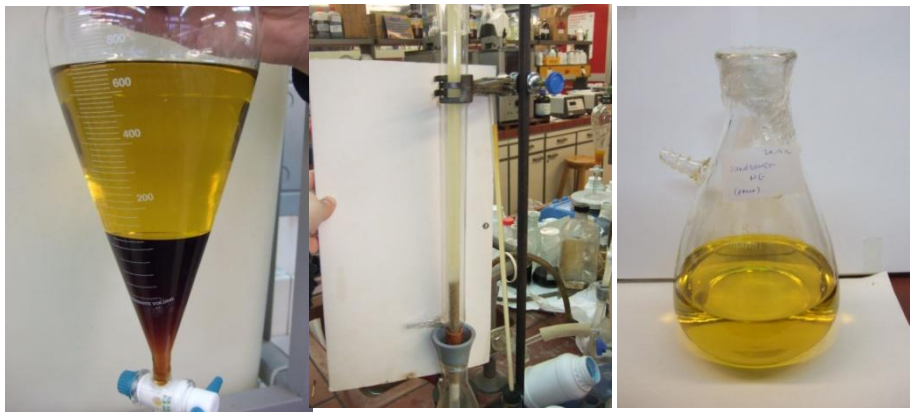
Αντίδραση παραγωγής μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (βιοντήζελ)

Η παραγωγή των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων πραγματοποιήθηκε μέσω αλκαλικής αντίδρασης μετεστεροποίησης - βλ. Μηχανισμό στο Σχήμα ΙΙ.1 - με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 6:1 και καταλύτη μονοξειδίου του νατρίου (CH_3ONa) σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0.7% και 1% κ.β. ανάλογα με την πρώτη ύλη. Η θερμοκρασία της αντίδρασης ήταν κοντά στο σημείο ζέσης της μεθανόλης (~ 65°C), ενώ ο χρόνος στις 2 ώρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης η υπερκείμενη φάση των μεθυλεστέρων διαχωρίζονταν από τη γλυκερίνη και εξευγενιζόταν μέσω εκπλύσεων με θερμό νερό και με αραιό διάλυμα θειικού οξέος (5%w/w H_2SO_4). Η περίσσεια της μεθανόλης απομακρυνόταν μέσω απόσταξης υπό κενό και τέλος πραγματοποιούνταν ξήρανση των μεθυλεστέρων με άνυδρο θειικό νάτριο (Na_2SO_4). Σε κάποιες περιπτώσεις - και ιδιαίτερα στην περίπτωση του καστορέλαιου λόγω υγροσκοπικού χαρακτήρα - ο υγρός εξευγενισμός αντικαταστάθηκε από διαδικασία ξηρού εξευγενισμού. Συγκεκριμένα αντί για εκπλύσεις με νερό και θειικό οξύ η απομάκρυνση του καταλύτη και των σαπώνων έγινε σε στήλη εξευγενισμού με silica gel. Το πλεονέκτημα της διαδικασίας αυτής είναι ότι δεν υπεισέρχεται νερό στο σύστημα - και άρα δεν υπάρχουν υγρά απόβλητα αλλά από την άλλη μεριά η στήλη χρειάζεται αναγέννηση σε τακτά διαστήματα.



Σχήμα III.1. Μηχανισμός αλκαλικής μετεστεροποίησης

Το πρώτο στάδιο (Εξίσωση 1) αφορά την αντίδραση μεταξύ βάσης και αλκοόλης προς σχηματισμό αλκοξειδίου και πρωτονιομένου καταλύτη. Ακολουθεί η νουκλεοφιλική επίθεση του αλκοξειδίου στις καρβονυλικές ομάδες του τριγλυκεριδίου προς ανάπτυξη ενός τετραεδρικού ενδιάμεσου (Εξίσωση 2), από το οποίο παράγεται ο αλκυλεστέρας και το αντίστοιχο ανιόν (Εξίσωση 3). Το τελευταίο συμμετέχει στην αποπρωτονίωση του καταλύτη (Εξίσωση 4), βελτιώνοντας την ενεργότητα του, έτσι ώστε αυτός να αντιδράσει με δεύτερο μόριο αλκοόλης, ξεκινώντας ένα νέο καταλυτικό κύκλο. Διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια μετατρέπονται με τον ίδιο μηχανισμό σε ένα μίγμα αλκυλεστέρων και γλυκερίνης.



Πίνακας III.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά παραχθέντων μεθυλεστερων λιπαρών οξέων (βιοντήζελ)

Ιδιότητα	Μονάδες	CAME	COME	HEARME	LUNME	PALME	POME	SEME	SUNME	Μέθοδος
Περιεκτικότητα σε Εστέρες	% m/m	97.5	97.0	98.0	96.6	97.9	97.9	98.2	96.8	EN 14103
Πυκνότητα @ 15°C	kg/m ³	927.6	883.4	880.6	877.3	876.0	879.7	885.1	866.7	EN ISO 12185
Κ. Ιξώδες @ 40°C	mm ² /s	15.72	4.188	5.596	6.823	4.532	4.769	4.420	4.297	ASTM D 7042
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	350	300	200	220	350	150	140	395	EN ISO 12937
CFPP	°C	-12	1	-5	-12	9	-4	-1	-3	EN 116
Οξειδωτική Σταθερότητα										
Rancimat (140°C)	h	49.90	2.45	5.70	30.50	14.04	10.53	5.62	2.30	EN 14112
RSSOT (110°C, 700kPa)	min	113	13	19	165	39	32	20	12	ASTM 7545
Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος	% m/m	0.30	0.38	9.7	0.95	0.25	0.67	0.33	0.10	EN 14103
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	0.4	0.35	0.39	0.42	0.25	0.20	0.27	0.22	EN 14104
Αριθμός Ιωδίου	g I ₂ /100g	87	109	102	(80)	60	83	109	121	EN 14111
Μono-γλυκερίδια	% m/m	0.361	0.296	0.141	N/A	0.198	0.267	0.250	0.267	EN 14105
Δι-γλυκερίδια	% m/m	0.034	0.068	0.045	0.056	0.043	0.142	0.042	0.063	EN 14105
Τρι-γλυκερίδια	% m/m	0.018	0.004	0.023	0.037	0.004	0.071	0.096	0.060	EN 14105
Ελεύθερη γλυκερόλη	% m/m	0.001	0.005	0.01	0.007	0.002	0.003	0.010	0.003	EN 14106
Συνολική γλυκερόλη	% m/m	0.099	0.091	0.054	N/A	0.060	0.099	0.090	0.087	EN 14105

Πίνακας III.1 (Συνέχεια): Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά παραχθέντων μεθυλεστερων λιπαρών οξέων (βιοντήζελ)

Ιδιότητα	Μονάδες	SOYME	UFOME-2	Μέθοδος
Περιεκτικότητα σε Εστέρες	% m/m	98.7	97.2	EN 14103
Πυκνότητα @ 15°C	kg/m ³	884.5	885.0	EN ISO 12185
Κ. Ιξώδες @ 40°C	mm ² /s	4.103	4.289	ASTM D 7042
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	230	350	EN ISO 12937
CFPP	°C	-2	-6	EN 116
Οξειδωτική Σταθερότητα				
Rancimat (140°C)	h	3.77	0.71	EN 14112
RSSOT (110°C, 700kPa)	min	-	8	ASTM 7545
Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος	% m/m	6.06	0.80	EN 14103
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	0.11	0.39	EN 14104
Αριθμός Ιωδίου	g I ₂ /100g	126	122	EN 14111
Μονο-γλυκερίδια	% m/m	0.220	0.252	EN 14105
Δι-γλυκερίδια	% m/m	0.050	0.066	EN 14105
Τρι-γλυκερίδια	% m/m	0.080	0.032	EN 14105
Ελεύθερη γλυκερόλη	% m/m	0.003	0.014	EN 14106
Συνολική γλυκερόλη	% m/m	0.076	0.091	EN 14105

Πίνακας III.2: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά παραχθέντων μεθυλεστερων λιπαρών οξέων (βιοντήζελ) που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ανάπτυξης μικροβιακού φορτίου

Ιδιότητα	Μονάδες	SUNME-1	SOYME-1	PALME-1	POME-1	CAME-1	UFOME-1	Μέθοδος
Πυκνότητα @ 15°C	kg/m ³	882.6	885.5	876.1	879.6	926.8	879.6	EN ISO 12185
Κ. Ιξώδες @ 40°C	mm ² /s	4.22	4.18	4.66	4.86	17.23	4.58	ASTM D 7042
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	208	397	195	215	650	295	EN ISO 12937
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	2.9	2.7	3.98	9.5	38.5	1.57	EN ISO 20846
Περιεκτικότητα σε Εστέρες	% m/m	97.7	98.7	97.7	96.7	97.5	97.8	EN 14103
Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος	% m/m	0.24	6.06	0.22	0.66	0.30	0.76	EN 14103
Οξειδωτική Σταθερότητα (110°C)	h	1.65	3.81	11.16	7.98	11.61	0.51	EN 14112
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	0.18	0.25	0.3	0.22	0.2	0.44	EN 14104
Αριθμός Ιωδίου		123	125	60	81	87	89	EN 14111
Μονο-γλυκερίδια	% m/m	0.31	0.29	0.20	0.35	0.330	0.31	EN 14105
Δι-γλυκερίδια	% m/m	0.07	0.07	0.04	0.10	0.094	0.05	EN 14105
Τρι-γλυκερίδια	% m/m	0.02	<0.01	<0.01	0.02	0.087	0.01	EN 14105
Ελεύθερη γλυκερόλη	% m/m	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.003	n/d	EN 14106
Συνολική γλυκερόλη	% m/m	0.09	0.09	0.06	0.11	0.11	0.09	EN 14105

Πίνακας III.3: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά εμπορικών μεθυλεστερων λιπαρών οξέων (βιοντήζελ)

Ιδιότητα	Μονάδες	FAME-1	FAME -2	FAME-3	FAME-4	FAME-5	Ελαιικός Μεθυλεστέρας	Μέθοδος
Πυκνότητα @ 15°C	kg/m ³	883	876	884	879	885	839.3	EN ISO 12185
Κ. Ιξώδες @ 40°C	mm ² /s	4.34	3.64	4.42	3.65	4.25	4.67	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	°C	174	160	175	>140	>140	120	EN ISO 3679
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	290	417	300	730	377	100	EN ISO 12937
Διάβρωση Χαλκού	(κατάταξη)	1A	1A	1A	1A	1A	-	EN ISO 2160
CFPP	°C	-2	+2	-10	-7	-2	-	EN 116
Περιεκτικότητα σε Εστέρες	% m/m	98.4	96.8	97.9	98.5	98.6	>97%	EN 14103
Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες λινελαϊκού οξέος	% m/m	0.11	0.10	4.4	0.10	0.1	0.65	EN 14103
Οξειδωτική Σταθερότητα (110°C)	h	6.25	10.39	5.19	7.26	3.7	-	EN 14112
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	0.22	0.33	0.14	0.22	0.30	-	EN 14104
Αριθμός Ιωδίου	g I ₂ /100g	115.3	70.5	116	71	118	84	EN 14111
Μονο-γλυκερίδια	% m/m	0.30	0.56	0.33	0.57	0.33	-	EN 14105
Δι-γλυκερίδια	% m/m	0.06	0.04	0.05	0.08	0.09	-	EN 14105
Τρι-γλυκερίδια	% m/m	0.09	0.08	0.09	0.02	0.09	-	EN 14105
Ελεύθερη γλυκερόλη	% m/m	0.006	0.002	0.006	0.00	0.007	-	EN 14106
Συνολική γλυκερόλη	% m/m	0.100	0.158	0.107	0.159	0.119	-	EN 14105

Πίνακας ΙΙΙ.4: Περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα των εμπορικών μεθυλεστερων λιπαρών οξέων (βιοντήζελ)

<i>Προφίλ Λιπαρών Οξέων</i>	<i>% κ.β. περιεκτικότητα</i>					
	FAME-1	FAME -2	FAME-3	FAME-4	FAME-5	Ελαϊκός Μεθυλεστέρας
Καπρικό C8:0	-	2.60	-	2.46	-	-
Καπριλικό C10:0	-	-	-	1.99	-	-
Λαυρικό C12:0	-	26.08	-	22.72	-	-
Μυριστικό C14:0	0.43	7.26	0.16	6.61	0.02	-
Παλμιτικό C16:0	13.78	21.52	8.68	6.31	8.90	4.37
Παλμιτελαϊκό C16:1	0.05	0.13	0.22	-	0.20	5.30
Στεατικό C18:0	4.98	2.79	2.52	2.30	3.80	1.43
Ελαϊκό C18:1	34.45	27.57	34.93	22.09	28.3	67.54
Λινελαϊκό C18:2	38.65	7.92	30.33	18.38	53.7	11.36
Λινολενικό C18:3	0.11	0.10	4.40	0.10	0.10	0.65
Αραχιδικό C20:0	3.30	-	0.36	-	1.10	0.04
Μπεχενικό C22:0	0.43	0.11	0.30	-	0.60	-

Πίνακας III.5: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά πετρελαϊκών Ντήζελ (καύσιμα βάσης)

Ιδιότητα	Μονάδες	ULSD (H/C)	ULSD (S/R)	ULSD-1	ULSD-2	ULSD-3	ULSD-4	LSD	Μέθοδος
Κ. Ιξώδες @ 40°C	mm ² /s	4.15	3.72	3.64	2.85	2.80	3.48	2.68	EN 3104
Πυκνότητα @ 15 °C	kg/m ³	827.2	836.4	838.8	836.4	828.0	835.4	830.1	EN 3675
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	<1	9	4.6	4	6	7.8	31	EN 20846
Περιεκτικότητα σε νερό	mg/kg	12	100	31	31	24	40	25	EN 12937
C.F.P.P.	°C	-14	-	-3	-20	-9	-4	0	EN 116
Απόσταξη	°C								EN 3405
IBP		207	197	197	164	196	-	177	
10%		246	238	246	202	241	-	213	
20%		258	253	261	219	255	-	230	
50%		296	282	291	272	284	-	277	
65%		316	296	304	297	296	-	299	
85%		342	321	329	332	329	-	336	
90%		349	333	339	342	337	-	348	
95%		357	353	356	355	354	346	363	
FBP		364	367	367	363	368	-	370	
Ανάκτηση (%)		-	97.8	97.6	98.7	98.7	-	97.8	
Ανάκτηση 250 °C	% v/v	-	-	-	-	-	15.5	-	
Ανάκτηση 350 °C	% v/v	-	-	-	-	-	96	-	
Δείκτης κετανίου	-	46	58.3	58.6	52.3	52.3	58.7	56.1	EN 4264
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος	(κατάταξη)	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	EN ISO 2160
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	mg/kg	-	4.5	4	1.2	4.3	3.0	2.98	EN 12916
Λιπαντική Ικανότητα, WS 1.4	µm	504	496	658	392	-	390	-	CEC F-06-A-96

Πίνακας III.6: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μειγμάτων B7 FAME/ULSD-H/C (Hydrocracked)

Ιδιότητα	Μονάδες	B7 CAME	B7 COME	B7 HEARME	B7 LUNME	B7 PALME	B7 POME	B7 SEME	B7 SUNME	Μέθοδος
Πυκνότητα @ 15°C	kg/m ³	836.4	833.9	833.9	833.4	833.4	832.8	833.4	833.9	EN ISO 12185
Κ. Ιξώδες @ 40°C	mm ² /s	4.769	4.452	4.593	4.661	4.489	4.478	4.458	4.477	ASTM D 7042
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	<2	<2	<2	>15	<2	<2	<2	<2	EN ISO 20846
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	0.15	0.12	0.13	0.15	0.12	0.07	0.13	0.11	EN 14104
Οξειδωτική Σταθερότητα										
Rancimat (140°C)	h	82.35	16.64	39.64	132	52.33	38.5	34.52	8.94	EN 14112
RSSOT (110°C, 700kPa)	min	230	36	82	288	106	74	66	30	ASTM 7545
Λιπαντική Ικανότητα WS1.4	µm	129	182	200	217	198	182	184	192	EN 14103

Πίνακας III.7: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μειγμάτων B7 FAME/ULSD-S/R (Straight Run)

Ιδιότητα	Μονάδες	B7 CAME	B7 COME	B7 HEARME	B7 LUNME	B7 PALME	B7 POME	B7 SEME	B7 SUNME	Μέθοδος
Πυκνότητα @ 15°C	kg/m ³	841.8	839.3	839.3	838.8	838.3	839.3	839.3	839.3	EN ISO 12185
Κ. Ιξώδες @ 40°C	mm ² /s	3.965	3.734	3.817	3.890	3.754	3.770	3.741	3.758	ASTM D 7042
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	9.1	9.1	8.6	>15	8.5	8.6	8.5	8.5	EN ISO 20846
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	0.22	0.21	0.21	0.22	0.15	0.15	0.2	0.15	EN 14104
Οξειδωτική Σταθερότητα										
Rancimat (140°C)	h	53.71	13.75	12.55	86.36	43.04	36.04	31.32	9.93	EN 14112
RSSOT (110°C, 700kPa)	min	144	41	54	305	98	79	78	37	ASTM 7545
Λιπαντική Ικανότητα WS1.4	µm	137	158	186	228	157	182	184	198	EN 14103

Πίνακας III.8: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μειγμάτων B10 και B20 με ULSD-4

Ιδιότητες	B10 SUNME -1	B20 SUNME -1	B10 SOYME -1	B20 SOYME -1	B10 PALME -1	B20 PALME -1	B10 POME-1	B20 POME-1	B10 UFOME -1	B20 UFOME -1	B10 CAME-1	B20 CAME-1	Μέθοδος
Πυκνότητα στους 15°C (kg/m ³)	840.8	847.8	839.8	845.3	833.9	843.3	839.3	843.8	842.8	843.8	844.2	865.1	EN ISO 12185
Ιξώδες στους 40°C (mm ² /s)	3.57	3.66	3.51	3.60	3.56	3.61	3.57	3.72	3.63	3.73	4.08	5.31	EN ISO 3104
Θείο (mg/Kg)	7.79	6.61	7.92	7.39	8.15	7.58	8.75	8.75	8.02	7.17	17.2	26.1	ASTM D6920
Νερό (mg/Kg)	123	215	163	206	48	78.7	52	93	130	210	160	490	EN ISO 12937
Ολικά Αρωματικά	17.4	19.8	16.6	18.1	14.9	14.6	16.3	16.2	16.8	16.9	16.9	15.6	(IROX)
Ολικά Πολυαρωματικά	1	0.1	1	0.5	1.7	0.6	0.9	1.2	0.7	0.5	0	0	(IROX)
Δείκτης Κετανίου	63.6	76.2	62.1	69	62.6	73.2	64.6	73.9	60.4	76.5	65.1	86.7	(IROX)
Αριθμός Οξύτητας (mg KOH/g)	0.15	0.15	0.17	0.22	0.17	0.28	0.16	0.17	0.2	0.25	0.09	0.17	EN14104

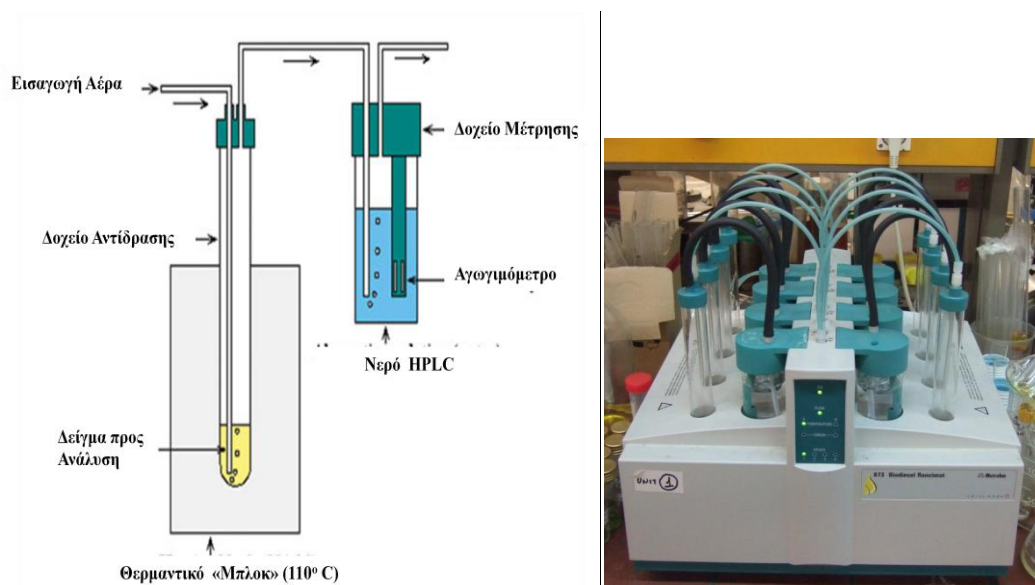
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΗΣ
ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ

IV.1 Προσδιορισμός Οξειδωτικής Σταθερότητας

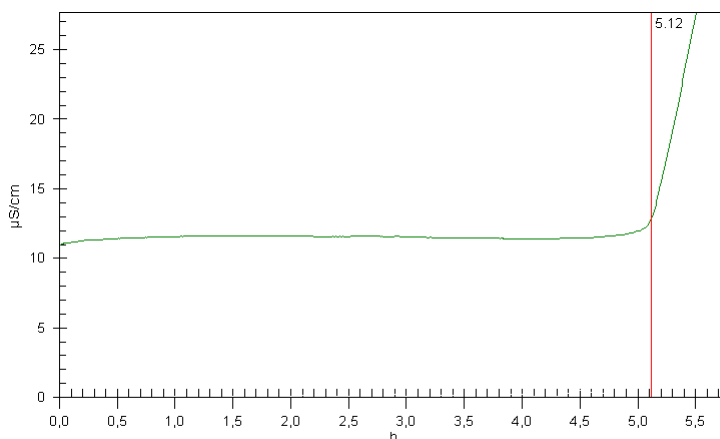
Μέθοδος Rancimat

Η μέθοδος επιταχυνόμενης οξείδωσης Rancimat εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντήζελ και των μειγμάτων του βιοντήζελ με πετρελαϊκό ντήζελ σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα EN14112 και EN15751 αντίστοιχα. Και στις δυο δοκιμαστικές μεθόδους η αρχή λειτουργίας είναι πανομοιότυπη και αναπαριστάται στο Σχήμα IV.1.



Σχήμα IV.1: Αρχή λειτουργίας της μεθόδου προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας Rancimat.

Το προς ανάλυση δείγμα τοποθετείται στο δοχείο αντίδρασης και υπόκειται σε επιταχυνόμενη οξείδωση υπό σταθερή παροχή αέρα στα 10L/h και θερμοκρασία 110°C. Κατά τη διάρκεια των οξειδωτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα τα πτητικά δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης (κυρίως μυρμηκικό και οξικό οξύ) διοχετεύονται στο δοχείο αντίδρασης το οποίο περιέχει δια-απεσταγμένο νερό με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η αγωγιμότητα του τελευταίου. Η οξειδωτική σταθερότητα καθορίζεται ως ο Χρόνος Επαγωγής σε ώρες (Induction Period -hours) που παρέρχεται από την έναρξη της δοκιμής μέχρι του χρονικού σημείου όπου παρατηρείται κατακόρυφη αύξηση της αγωγιμότητας. Στο Σχήμα IV.2 δίνεται ένα τυπικό διάγραμμα που προκύπτει από τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας με τη μέθοδο Rancimat.



Σχήμα IV.2: Τυπικό διάγραμμα του χρόνου επαγωγής από τη συσκευή Rancimat.

Μεταξύ των προτύπων EN14112 και EN15751 υπάρχουν ορισμένες διαφοροποιήσεις, οι οποίες κυρίως αντισταθμίζουν την υψηλότερη πτητικότητα του πετρελαίου συγκριτικά με το βιοντήζελ. Ο παρακάτω πίνακας συνοψίζει τις κύριες διαφορές.

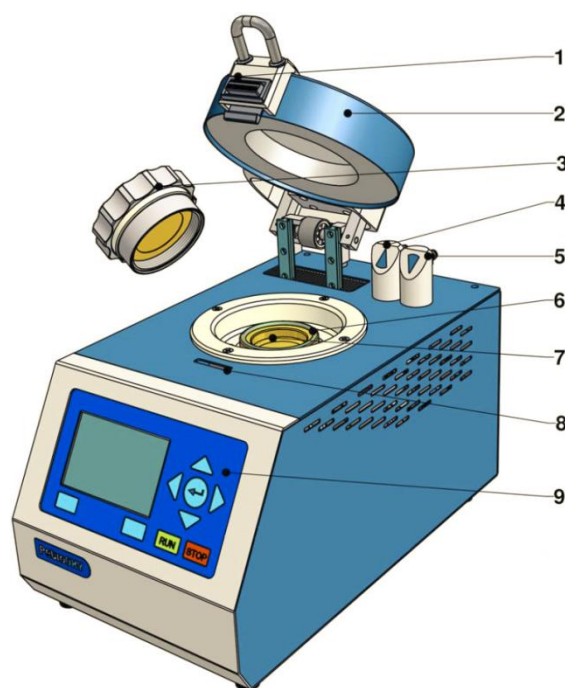
	EN 14112 (Αμιγές βιοντήζελ)	EN 15751 (Μίγμα πετρελαίου-βιοντήζελ)
Μάζα δείγματος, g	3	7.5
Δοχεία αντίδρασης, mm	150 x 24	250 x 24
Ποσότητα νερού, mL	50	60
Καταγραφή αποτελέσματος	Αυτόματα (2 ^η παράγωγος)	Χειροκίνητα (προσδιορισμός με 2 εφαπτόμενες)
Επαναληψιμότητα (r)	$0.09 \cdot IP + 0.16$	$0,22027 + 0.04344 \cdot IP$

Τα βασικά μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η αδυναμία της - λόγω της αρχής λειτουργίας - να μετρήσει την οξειδωτική σταθερότητα σε πετρελαιοειδή καθώς και τα μη αξιόπιστα αποτελέσματα που δίνει για μείγματα με συγκέντρωση βιοντήζελ μικρότερη από 2% v/v.

Τέλος επισημαίνεται ότι παρά το γεγονός ότι δεν υπάρχει πρότυπη διαδικασία για τη μέτρηση τη οξειδωτικής σταθερότητας των βιολιπαντικών με τη μέθοδο Rancimat εντούτοις η τελευταία εφαρμόζεται πολύ συχνά για τη συγκριτική αξιολόγηση αυτής της κατηγορίας προϊόντων.

Μέθοδος RSSOT (PetroOxy)

Η ταχεία μέθοδος προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας σε μικρή κλίμακα (Rapid Small Scale Oxidation Test) συνιστά και αυτή μία δοκιμή επιταχυνόμενης οξείδωσης η οποία πραγματοποιείται στη συσκευή PetroOxy σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους EN 16091 και ASTM D 7545. Η συσκευή αναπαριστάται στο Σχήμα IV.3.



Σχήμα IV.3: Η συσκευή προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας PetroOxy

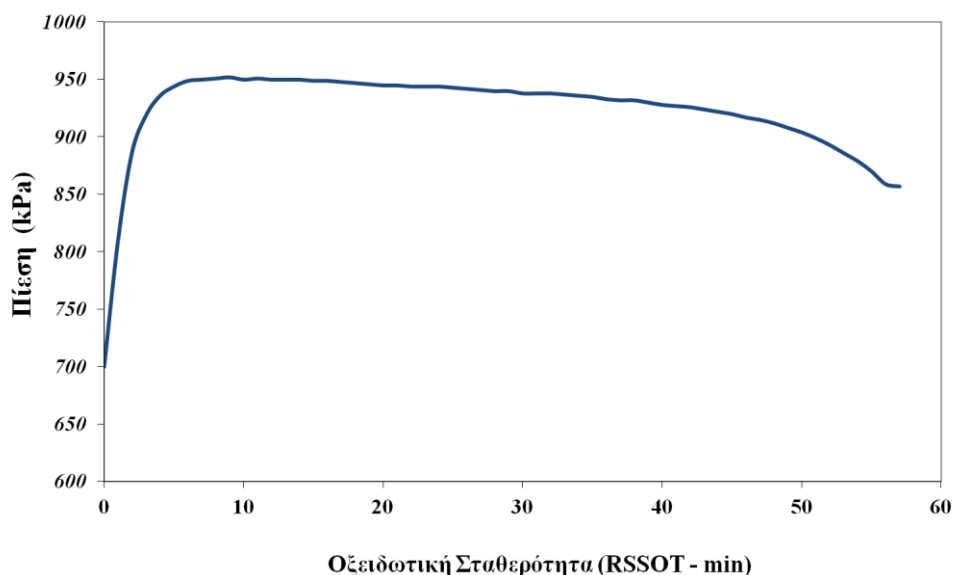
1. Μηχανισμός ξεκλειδώματος καλύμματος, 2. Προστατευτικό κάλυμμα, 3. Καπάκι θαλάμου πίεσης, 4. Έξοδος οξυγόνου 5. Παροχή οξυγόνου 6. Παρέμβυσμα 7. Υποδοχέας δείγματος, 8. Κλείδωμα ασφαλείας, 9 Οθόνη και πλήκτρα λειτουργίας

Η λειτουργία αυτής της μεθόδου βασίζεται στην αρχή ότι οποιαδήποτε ουσία οξειδώνεται καταναλώνει οξυγόνο ανεξάρτητα από το μηχανισμό που ακολουθείται και τα προϊόντα που παράγονται. Ένα δείγμα 5ml εισάγεται στο θάλαμο πίεσης της συσκευής και η οποία εν συνεχεία πληρώνεται με οξυγόνο σε πίεση 700kPa. Ο θάλαμος θερμαίνεται στους 140°C και η πίεση καταγράφεται συνεχώς. Μόλις η πτώση πίεσης ξεπεράσει το 10% της μέγιστης τιμής τότε η δοκιμή τερματίζεται και ο χρόνος που έχει παρέλθει συνιστά ουσιαστικά την οξειδωτική σταθερότητα του δείγματος και καταγράφεται ως Χρόνος Επαγωγής σε λεπτά.

Αυτό επομένως δίνει στη μέθοδο RSSOT συγκριτικό πλεονέκτημα σε σχέση με τη συσκευή Rancimat καθώς η πρώτη μπορεί να προσδιορίσει την οξειδωτική σταθερότητα όχι μόνο σε αμιγή βιοντήζελ και μείγματα με συμβατικό ντήζελ αλλά και σε καθαρά πετρελαιοειδή. Επομένως δίνει τη δυνατότητα για άμεση συγκριτική αξιολόγηση της επίδρασης των

βιοκαυσίμων. Επιπλέον λόγω των πιο έντονων συνθηκών στις οποίες υποβάλλεται το προς εξέταση δείγμα η δοκιμή είναι σημαντικά γρηγορότερη. Περαιτέρω γίνεται κατανοητό ότι η εφαρμογή της μπορεί να επεκταθεί και σε άλλες ουσίες όπως σε βιολιπαντικά, σε συμβατικά υγρά λιπαντικά και σε γράσσα.

Στα μειονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγεται - για την ώρα - η μη ύπαρξη θεσμοθετημένου ορίου για την οξειδωτική σταθερότητα. Η επαναληψιμότητα (r) έχει προκαταρκτικά οριστεί στα 3.4 λεπτά. Στο Σχήμα IV.4 δίνεται ένα τυπικό δίνεται ένα τυπικό διάγραμμα που προκύπτει από τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας με τη μέθοδο RSSOT.



Σχήμα IV.4: Τυπικό διάγραμμα του χρόνου επαγωγής από τη συσκευή RSSOT

Μέθοδος IP 48 (τροποποιημένη)

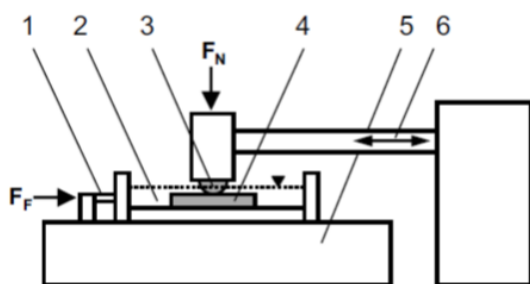
Η δοκιμαστική μέθοδος προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας IP 48 (Determination Characteristics of Lubricating oils) έχει αναπτυχθεί ώστε να αξιολογεί την οξειδωτική υποβάθμιση των συμβατικών λιπαντικών. Ένα δείγμα 40ml υπόκειται σε ιδιαίτερα έντονες συνθήκες οξείδωσης μέσω θέρμανσης στους 200°C και με παροχή αέρα 15L/h για διάστημα 12 ωρών (6+6). Με το πέρας της δοκιμής μετράται το κινηματικό ιξώδες και η απόκλιση από την αρχική τιμή δίδεται ως Λόγος Αύξησης Ιξώδους (Viscosity Ratio). Επίσης δίνεται και η δυνατότητα μέτρησης των απωλειών εξάτμισης. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Rancimat στην οποία - με αλλαγές στις συνθήκες λειτουργίας - εφαρμόστηκε μία

τροποποιημένη μεθοδολογία της IP48. Κατά βάση διατηρήθηκε η χρονική διάρκεια της δοκιμής καθώς και η συγκεκριμένη τιμή της παροχής του αέρα, όμως λαμβάνοντας υπ' όψιν τη διαφορετική συμπεριφορά των βιολιπαντικών στην οξείδωση η θερμοκρασία μειώθηκε στους 140°C. Επίσης η ποσότητα του δείγματος προσαρμόστηκε στα δεδομένα του Rancimat ήτοι στα 7.5g. Η έκταση της υποβάθμισης των βιολιπαντικών αποτιμήθηκε μέσω του βαθμού μεταβολής του κινηματικού ιξώδους και του δείκτη ιξώδους.

IV.2 Προσδιορισμός Λιπαντικής Ικανότητας

Συσκευή HFRR

Η εργαστηριακή συσκευή υψηλών συχνοτήτων παλινδρόμησης HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) εφαρμόζεται κατά κόρον για την αξιολόγηση της λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου ντήζελ σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ISO 12156-1, CEC-F-06-A και ASTM 6079. Η λιπαντική ικανότητα προσδιορίζεται μέσω της μέτρησης των χαρακτηριστικών πρόληψης φθοράς στη διάταξη του οργάνου όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα. IV.5.



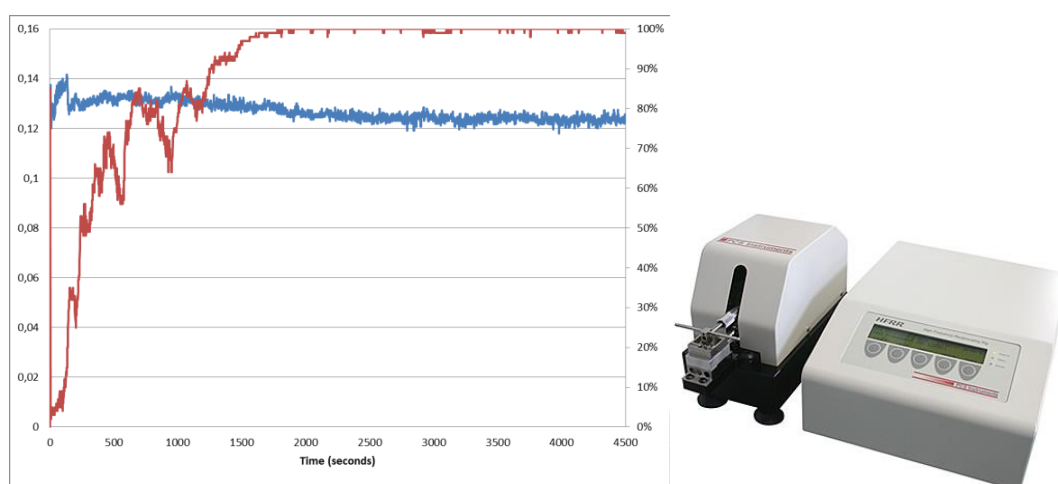
1. Αισθητήρας Τριβής
2. Καύσιμο προς εξέταση
3. Σφαιρικό δοκίμιο
4. Επίπεδο δοκίμιο

5. Θερμαντική πλάκα
6. Ηλεκτρομαγνητικός Ταλαντωτής

Σχήμα IV.5 Περιγραφή της συσκευής μέτρησης λιπαντικής ικανότητας HFRR

Ένα σφαιρικό δοκίμιο διαμέτρου 6mm υπόκειται σε παλινδρομική κίνηση με συχνότητα 50Hz και πλάτος ταλάντωσης 1mm με τη βοήθεια ενός ηλεκτρομαγνητικού ταλαντωτή. Το σφαιρικό δοκίμιο εφάπτεται σε επίπεδο δοκίμιο υπό την εφαρμογή βάρους 200g ενώ το σημείο επαφής είναι καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής εμβαπτισμένο σε ποσότητα 2ml του

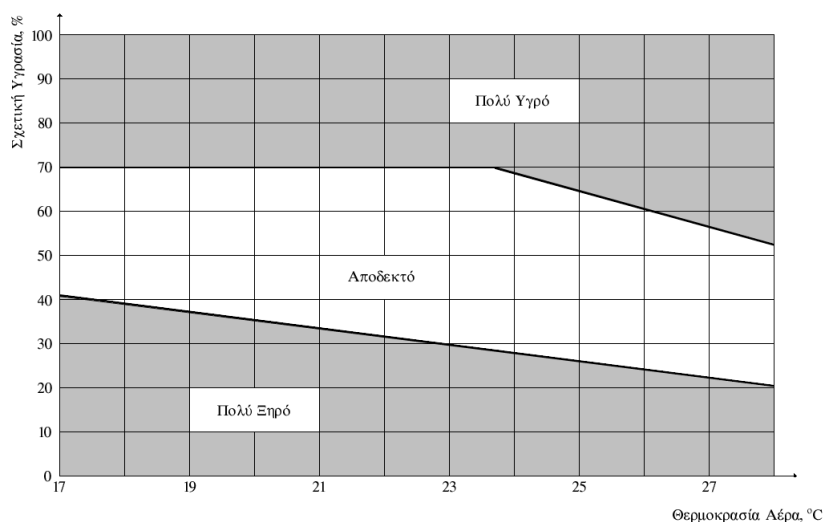
υπό εξέταση καυσίμου. Το καύσιμο προθερμαίνεται σε θερμοκρασία 60°C και η δοκιμή διαρκεί 75 λεπτά. Μετά το πέρας της δοκιμής μετράται σε στερεοσκόπιο η μέση φθορά (MWSd) που έχει προκληθεί στο σφαιρικό δοκίμιο και με βάση αυτή υπολογίζεται η διορθωμένη - ως προς την πρότυπη τάση ατμών του νερού σε 1.4kPa - διάμετρος φθοράς (WS 1.4). Η τελευταία αυτή τιμή εκφρασμένη σε μικρόμετρα (μm) συνιστά τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου. Η συσκευή έχει επίσης τη δυνατότητα να υπολογίζει την δύναμη τριβής που αναπτύσσεται ανάμεσα στα μεταλλικά δείγματα καθώς και το ηλεκτρικό δυναμικό επαφής (ECP). Από αυτά υπολογίζεται ο μέσος συντελεστής τριβής και το επί τοις εκατό πάχος της οριακής λιπαντικής στοιβάδας (λιπαντικό φιλμ) αντίστοιχα. Στο Σχήμα IV.7 δίνεται ένα τυπικό διάγραμμα της εξέλιξης της τιμής του συντελεστή τριβής και του λιπαντικού φιλμ κατά τη διάρκεια μιας μέτρησης. Η καταμέτρηση της μέσης διαμέτρου φθοράς πραγματοποιούνταν σε στερεοσκόπιο (Leica M165C) και σε μεγέθυνση 120x.



Σχήμα IV.7. Τυπικό διάγραμμα της εξέλιξης του συντελεστή τριβής (μπλε γραμμή) και του λιπαντικού φιλμ (κόκκινη γραμμή) κατά τη διάρκεια της μέτρησης λιπαντικής ικανότητας στη συσκευή HFRR.

Οι παράμετροι της δοκιμαστικής μεθόδου είναι τέτοιες ώστε να προσομοιάζουν συνθήκες οριακής λίπανσης και φθοράς συγκόλλησης. Οι μετρήσεις θα πρέπει να πραγματοποιούνται μόνο εντός των επιτρεπτών συνθηκών περιβάλλοντος που απεικονίζονται στο Σχήμα IV.7, και τα οποία μπορούν να δοθούν με τον ακόλουθο τρόπο:

- Για θερμοκρασία 17.0°C-23.5°C απαιτείται πίεση ≥ 0.8 kPa και σχετική υγρασία $.RH \leq 70\%$
- Για θερμοκρασία 23.5°C-28.0°C πρέπει η πίεση να κυμαίνεται μεταξύ 0.8 – 2.0 kPa.



Σχήμα IV.7. Επιτρεπτές Συνθήκες Διεξαγωγής πειραματικών μετρήσεων.

Στα πλαίσια της διατριβής η συσκευή HFRR χρησιμοποιήθηκε επίσης και για την αξιολόγηση των τριβολογικών χαρακτηριστικών των βιολιπαντικών σε συνθήκες οριακής λίπανσης. Η μέθοδος σε αυτή την περίπτωση προσαρμόστηκε -λαμβάνοντας υπ' όψιν και τις παραμέτρους από μεθόδους όπως η ASTM D 6425 (SRV test) - ώστε τα δείγματα να δοκιμάζονται σε πιο απαιτητικές συνθήκες δοκιμής όπως αυτές συνοψίζονται στον παρακάτω Πινάκα IV.1.

Πινάκας IV.1: Παράμετροι που εφαρμόστηκαν κατά τη διεξαγωγή μετρήσεων στα τριβολογικά χαρακτηριστικά των βιολιπαντικών στη συσκευή HFRR

Παράμετρος	Τιμή
Όγκος υγρού, ml	2 ± 0.2
Πλάτος Ταλάντωσης, mm	1 ± 0.02
Συχνότητα, Hz	50 ± 1
Περιβάλλον εργαστηρίου	(Σχήμα IV.7)
Θερμοκρασία Υγρού, °C	100 ± 2
Φορτίο, g	1000 ± 1
Διάρκεια ελέγχου, min	60 ± 0.1

Τετράσφαιρος (Four Ball tester)

Η τετράσφαιρος (Σχήμα IV.8) είναι μια από τις πιο καταξιωμένες συσκευές για την αξιολόγηση των λιπαντικών και συγκεκριμένα για τη μελέτη της οριακής λίπανσης και της λίπανσης σε υψηλές πιέσεις. Παρά το γεγονός ότι η γεωμετρία της δεν προσομοιώνει κάποια

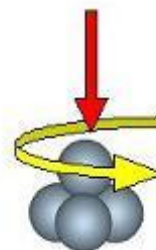
πραγματική λειτουργία, εντούτοις χρησιμοποιείται ευρέως για την αποτίμηση των λιπαντικών ιδιοτήτων τόσο υγρών λιπαντικών όσο και γράσσων. Στην τετράσφαιρο πραγματοποιήθηκαν οι προσδιορισμοί αναφορικά με την ικανότητα πρόληψης φθοράς και τις ιδιότητες σε υψηλές πιέσεις των βιολιπαντικών.



Σχήμα IV.8: Η τετράσφαιρος συσκευή

Χαρακτηριστικά πρόληψης φθοράς

Οι ιδιότητες πρόληψης της φθοράς (Wear Preventive Characteristics) των λιπαντικών εξετάζονται στην τετράσφαιρο συσκευή σύμφωνα με τις μεθόδους IP 239, ASTM 2266 (γράσσα) και ASTM 4172 (υγρά). Μία ποσότητα του προς εξέταση δείγματος τοποθετείται σε υποδοχέα ο οποίος περιέχει τρεις στατικές μεταλλικές σφαίρες ενώ μία τέταρτη περιστρέφεται σε επαφή με τις πρώτες υπό την επιβολή φορτίου 40kg και με ταχύτητα 1200rpm. Η διάρκεια τη δοκιμής είναι 1 ώρα και η θερμοκρασία συνήθως 75 °C, αν και μπορούν να εφαρμοστούν και άλλες θερμοκρασίες, όπως και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά το πέρας της δοκιμής μετράται η διάμετρος φθοράς στις τρεις στατικές σφαίρες με χρήση μικροσκοπίου και εξάγεται η μέση διάμετρος φθοράς (Mean Wear Scar Diameter) σε mm, που συνιστά και το αποτέλεσμα της μέτρησης. Στο Σχήμα Σχήμα IV.9 απεικονίζεται ο υποδοχής του δείγματος με τις τρεις στατικές σφαίρες μετά το τέλος της δοκιμής.





Σχήμα IV.9 Φθορά στις στατικές σφαίρες της τετράσφαιρου μετά το τέλος της δοκιμής αξιολόγησης των χαρακτηριστικών πρόληψης φθοράς (το εξεταζόμενο δείγμα έχει αφαιρεθεί)

Προσδιορισμός Ιδιοτήτων σε Υψηλές Πιέσεις

Στην περίπτωση των λιπαντικών που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλών πιέσεων (EP-Extra Pressure) η ικανότητά τους να λιπαίνουν σε αυξημένο φορτίο ελέγχεται στην τετράσφαιρο σύμφωνα με τις μεθόδους ASTM D-2783 και ASTM D-2596. Στη μέθοδο αυτή μια ποσότητα του προς εξέταση λιπαντικού παρεμβάλλεται μεταξύ μιας περιστρεφόμενης μεταλλικής σφαίρας και τριών σταθερών μεταλλικών σφαιρών υπό την επιβολή φορτίου. Το λιπαντικό υπόκειται σε μια σειρά δοκιμών - χρονικής διάρκειας 10 sec έκαστη - με αυξανόμενο κάθε φορά φορτίο μέχρι να επέλθει συγκόλληση των τεσσάρων σφαιρών. Μετά το πέρας κάθε δοκιμής μετράται με τη βοήθεια μικροσκοπίου η διάμετρος της φθοράς (mean wear scar diameter) σε κάθε μία από τις τρεις στατικές σφαίρες και εξάγεται η μέση τιμή αυτών (average scar diameter). Είναι αυτονόητο ότι στην περίπτωση συγκόλλησης δεν υπάρχει δυνατότητα μέτρησης φθοράς. Με την παραπάνω δοκιμαστική μέθοδο κατά συνέπεια προσδιορίζονται δυο ιδιότητες για κάθε λιπαντικό:

- **Ο Δείκτης Φορτίου-Φθοράς (Load-Wear Index - LWI)**

Είναι ένα μέγεθος [kgf] ενδεικτικό της ικανότητας ενός λιπαντικού να ελαχιστοποιεί τη φθορά σε σταδιακά αυξανόμενα εφαρμοζόμενα φορτία. Για τον υπολογισμό του χρησιμοποιούνται οι τιμές της μέσης φθοράς των δέκα (10) προηγούμενων δοκιμών-φορτίων πριν το φορτίο συγκόλλησης. Ο Δείκτης υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Load-Wear Index, [kgf]} = \frac{\sum_{i=1}^{10} (L_i \cdot Dh_i / X_i)}{10}$$

όπου:

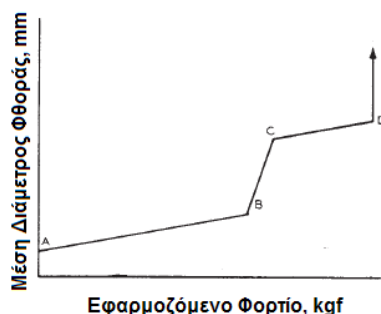
L = εφαρμοζόμενο φορτίο (kgf)
 X = Μέση διάμετρος φθοράς (mm)
 Dh = Διάμετρος Hertz (mm)

$$Dh = 8.73 \cdot 10^{-2} \cdot (L)^{1/3}$$

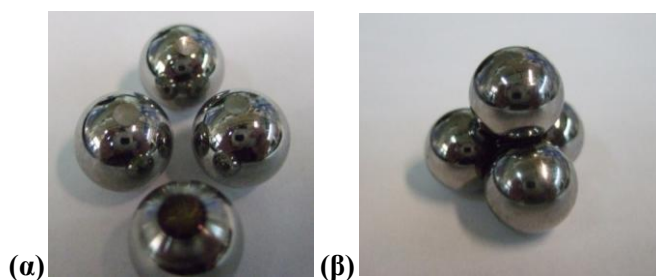
- **Το Σημείο Συγκόλλησης (Weld Point - WP)**

Είναι το φορτίο [kgf] στο οποίο η περιστρεφόμενη σφαίρα της συσκευής συγκολλάται με τις τρεις ακίνητες σφαίρες σε λιγότερο από 10s χρόνο και καταδεικνύει ότι τα επίπεδα αντοχής υψηλών πιέσεων του συστήματος λιπαντικού-φορτίου έχουν ξεπεραστεί.

Επίσης αθροίζοντας τα δεδομένα της κάθε μέτρησης είναι δυνατό να καταρτιστεί το διάγραμμα Φορτίου-Φθοράς (Σχήμα IV.10) το οποίο είναι χαρακτηριστικό για κάθε λιπαντικό και παρέχει χρήσιμες πληροφορίες όσον αφορά στη συμπεριφορά του κατά την αύξηση των φορτίων. Τέλος στο Σχήμα IV.11 δίνονται δύο αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες από μετρήσεις που έχουν ως αποτέλεσμα μεγάλη φθορά και συγκόλληση



Σχήμα IV.10. Πρότυπο διάγραμμα φορτίου φθοράς. Το σημείο Β αντιστοιχεί στο λεγόμενο τελικό φορτίο μη εμπλοκής (last non-seizure load) ενώ το σημείο D στη σημείο συγκόλλησης.



Σχήμα IV.11. Παραδείγματα (α) μεγάλης διαμέτρου φθοράς και (β) συγκόλλησης των μεταλλικών σφαιρών σε δοκιμές υψηλών πιέσεων στην τετράσφαιρο

Σε κάθε περίπτωση μετά το πέρας της κάθε μέτρησης η διάμετρος της φθοράς σε κάθε μία από τις στατικές σφαίρες προσδιοριζόταν με χρήση στερεοσκοπίου Leica M165C σε μεγένθυση 80x και εξαγόταν η μέση τιμή αυτών.



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V

ΕΠΙΜΕΡΟΥΣ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΓΡΑΣΣΟΥ

Πίνακας V.1: Βασικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μέσων διασποράς που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των βιολιπαντικών γράσων βάσεως ασβεστίου.

Ιδιότητα	Μονάδες	SEO	SEPOE	Μέθοδος
Πυκνότητα @ 15°C	g/cm ³	0.9230	0.9480	EN ISO 12185
Κ. Ιξώδες @ 40°C	mm ² /s	34.97	42.40	EN ISO 3104
Κ. Ιξώδες @ 100°C	mm ² /s	8.03	8.42	
Δείκτης Ιξώδους (VI)	-	214	180	ASTM D 2270
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	215	100	EN ISO 12937
Σημείο Ροής	°C	-9	-15	ASTM D 97
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	0.5	0.07	EN 14104
Οξειδωτική Σταθερότητα				
Rancimat IP (110°C)	h	10.52	79.5	EN 14112
RSSOT IP (140°C, 700kPa)	min	34	68	ASTM D 7545

Ανάλυση των μεθόδων αξιολόγησης των βιολιπαντικών γράσων

Συνεκτικότητα

Η συνεκτικότητα (consistency) ενός γράσσου ορίζεται η αντίσταση που αυτό προβάλλει στην παραμόρφωση όταν ασκηθεί μία δύναμη. Ο προσδιορισμός της συνεκτικότητας των παραχθέντων γράσων βάσει της κατάταξης του NLGI (National Lubricating Grease Institute) πραγματοποιήθηκε σε ημι-αυτόματο πενετρόμετρο σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D 217. Προτού διεξαχθεί η μέτρηση το δείγμα είχε προθερμανθεί στους 25°C και είχε κατεργαστεί με 60 διπλούς εμβολισμούς. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου είναι 7 δέκατα του χιλιοστού.

Σημείο στάξης

Το σημείο στάξης (dropping point) είναι η θερμοκρασία στην οποία το γράσσο χάνει τη δομική του συνοχή και τυπικά υγροποιείται. Οι προσδιορισμοί του σημείου στάξης πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή με αλουμινένιο μπλοκ θέρμανσης σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D 2265 με ακρίβεια 8°C.

Σταθερότητα στη διάτμηση

Η σταθερότητα στη διάτμηση (roll/shear stability) καθορίζεται μέσω των μεταβολών που παρατηρούνται στη συνεκτικότητα. Το γράσσο υπόκειται σε χαμηλό ρυθμό διάτμησης σε

θερμοκρασία περιβάλλοντος για 2h σε συσκευής Roll stability σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D 1813. Πριν και μετά τη δοκιμή προσδιορίζεται η κατηργασμένη διεισδυτικότητα (συνεκτικότητα) με την πρότυπη μέθοδο ASTM D1403 του κώνου με κλίμακα ¼ και μετατρέπεται σε τιμές της πλήρους κλίμακας. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου είναι 11 μονάδες διείσδυσης (δέκατα του χιλιοστού).

Διάβρωση χάλκινου ελάσματος

Για την αξιολόγηση της ικανότητας προστασίας που μπορούν να παρέχουν τα παραχθέντα βιο-γράσσα έναντι της διάβρωσης του χαλκού ακολουθήθηκε η μεθοδολογία που περιγράφεται στη μέθοδο ASTM D 4048. Ένα προσφάτως γυαλισμένο έλασμα χαλκού βυθίζεται στο προς εξέταση δείγμα και τοποθετείται σε φούρνο για 24 ώρες στους 100°C. Στο τέλος της δοκιμής ο βαθμός διάβρωσης του ελάσματος συγκρίνεται με πρότυπο πίνακα

Οξειδωτική σταθερότητα

Η οξειδωτική σταθερότητα των γράσων εκτιμήθηκε στη συσκευή RSSOT (βλ. Παράρτημα IV) και σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D 7545 με τη μόνη διαφορά ότι η θερμοκρασία μέτρησης μειώθηκε στους 120°C ώστε να μην προσεγγίζει τη θερμοκρασία του σημείου στάξης. Το δείγμα τοποθετήθηκε στο θάλαμο της συσκευής μέσα σε υάλινο υποδοχέα. Η ποσότητα ήταν περίπου 5g.

Χαρακτηριστικά πρόληψης φθοράς

Η λιπαντική ικανότητα των βιο-γράσων εξετάστηκε σε τετράσφαιρο συσκευή σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D 2266 που αναλύθηκε στο Παράρτημα IV. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου είναι 0.2mm.

Προσδιορισμός του Συντελεστή Τριβής

Ο συντελεστής τριβής των γράσων μετρήθηκε στη συσκευή HFRR με τροποποίηση της μεθόδου CEC-F-06-A που περιελάμβανε την αύξηση του βάρους στο 1kg και την επέκταση του χρόνου δοκιμής στις 2 ώρες.

Εξέταση δομής

Η μικροδομή των παρασκευασθέντων γράσων μελετήθηκε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Scanning Electron Microscope - SEM). Πριν από την ανάλυση προηγήθηκε απομάκρυνση του μέσου διασποράς με ήπια εκχύλιση και τα παραληφθέντα δείγματα του σάπωνα επιχρυσώθηκαν ώστε να καταστούν αγωγά.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VI

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΑΠΟΜΩΝΩΘΕΙ ΑΠΟ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Πίνακας VI.1 Μικροοργανισμοί που έχουν απομονωθεί από συστήματα καυσίμων

Βακτήρια (Bacteria)		
Acinetobacter*	Brevibacteriumammoniagenes	Pasteurella sp.
Acinetobactercalcoaceticus	Clostridium sporogenes	Pseudomonas sp.*
Acenitobactercerificans	Corynebacterium sp.	Pseudomonas aeruginosa*
Actinomycetes	Enterobacter cloacae	Pseudomonas fluorescens
Aerobacteraerogenes	Enterobacterglomerans	Pseudomonas maliphora
Alcaligenes*	Flavobacteriumarborescens	Pseudomonas oleovorans*
Bacillus sp.*	Flavobacteriumdiffusum	Pseudomonas putida*
Bacillus acidocaldarius	Micrococcus sp.	Serratiamarcescens
Bacillus megatherium	Moraxella sp.	Serratiaodorifera
Bacillus subtilis	Ochrobactrumanthropii	SRB*
Ζυμομύκητες (Yeasts)		
Aureobasidiumpullulans	Candida guilliermondii*	Candida zeylanoides
Candida sp.*	Candida lipolytica*	Hansenulamrakii
Candida famata*	Candida rugosa	Rhodotorula sp.*
Candida fluviatilis	Candida tropicalis	Saccharomyces sp.
Νηματοειδής μύκητες (Filamentous fungi)		
Acremonium sp.	Fusarium sp.*	Penicillium hirsutum
Acremoniumstrictum*	Fusarium acuminatum	Penicillium minioluteum
Alternatia sp.	Fusarium moniliforme*	Penicillium notatum#
Alternaria alternate	Fusarium oxysporum*	Penicillium spinulosum
Aspergillus sp.*	Fusarium sambucinum	Penicillium thomii
Aspergillus clavatus	Geomyces cretaceus	Penicillium waksmanii
Aspergillus fischeri	Geotrichumcandidum	Pestalotiopsisaquatica
Aspergillus flavus	Gliomastix sp.	Phialophora sp.
Aspergillus fumigatus*	Helminthosporium sp.	Phialophorarichardsiae
Aspergillus niger*	Hormoconis resinae*	Phoma sp.
Aspergillus nidulans	Humicolagrisea	Phomopsis sp.
Aspergillus ochraceus	Mucorsp	Pseudallescheriaboydii
Aspergillus paradoxus	Paecilomyces sp.	Rhinocladiella sp.*
Aspergillus sejunctus#	Paecilomyces lilacinus	Rhizopusoryzae
Aspergillus sydowi	Paecilomyces variotii*	Sordariafimicola
Aspergillus versicolor	Paecilomyces virvus	Stemphyliumbotryosum
Aspergillus tamari	Penicillium sp.*	Thielavia sp.
Botrytis cinerea	Penicillium brevicompactum	Trichoderma sp.
Cephalosporium sp.	Penicillium canescens	Trichodermaharzianum
Chaetonium dolichotirichum	Penicillium citrinum	Trichodermakoningii
Chaetonium globosum	Penicillium corylophilum*	Trichodermaviride*
Cladospodium sp.	Penicillium cyclopium**	Trichosporon sp.*
Cladospodium cladosporoides*	Penicillium digitatum	Trichotheciumroseum
Cladospodium herbarum	Penicillium echinulatum	Tritirachiumoryzae
Cladospodiumsphaerospermum	Penicillium expansum	Ulocladium sp.
Curvularialunatus	Penicillium frequentans#	Ulocladiummatrum
Drechsleracynodontis	Penicillium funiculosm	Ulocladiumchartarum
Epicoccumpurpurascens	Penicillium glabrum#	

[Gaylarde, 1999]

*: μικροοργανισμοί για τους οποίους έχει αναφερθεί ότι αναπτύσσονται στα καύσιμα

#: Συνώνυμα: Aspergillussejunctus = A. rubrobrunneus, Penicilliumfrequentans = P. gladrum, Penicilliumcyclopium = P. aurantiogriseum, P.notatum = P. Chrysogenum

