



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΚΑΙ  
ΒΙΩΣΙΜΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΑΠΟ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΦΟΙΝΙΚΕΛΑΙΟ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΤΟΥ ΓΚΕΖΕΡΛΗ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗ

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

**Καθηγητής ΘΕΟΧΑΡΗΣ ΤΣΟΥΤΣΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)**

**Επίκουρη Καθηγήτρια ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ**

**ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΠΟΥΛΟΥ**

**Επίκουρος Καθηγητής ΠΕΤΡΟΣ ΓΚΙΚΑΣ**

**ΧΑΝΙΑ, 2015**



Copyright © Panagiotis Gkezerlis, 2015

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ' ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης.

## **Ευχαριστίες**

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια των Προπτυχιακών σπουδών για την απόκτηση του Διπλώματος Μηχανικού Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η εκπόνηση των πειραμάτων της εργασίας έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Ανανεώσιμων και Βιώσιμων Ενεργειακών Συστημάτων κατά την χρονική περίοδο Νοέμβριος 2014 έως Ιούνιος 2015. Την ευθύνη της επίβλεψης των εργασιών είχε ο Καθηγητής κ. Θεοχάρης Τσούτσος.

Με την ολοκλήρωση της εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς ευχαριστίες μου στον κ. Θεοχάρη Τσούτσο για την καθημερινή υποστήριξη που παρείχε, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την διάρκεια της εκπόνησης των εργασιών αλλά και για ευκαιρία που μου έδωσε για την ενασχόληση με το συγκεκριμένο θέμα, το οποίο ήταν άκρως ενδιαφέρον και διδακτικό. Η καθοδήγηση του συνέβαλλε τα μέγιστα στην ολοκλήρωση της εργασίας. Έπειτα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Καθηγητές κ. Παρασκευή Παναγιωτοπούλου και κ. Πέτρο Γκίκα για την αξιολόγηση της διπλωματικής εργασίας μου.

Επίσης, τις θερμές μου ευχαριστίες στην Εργαστηριακή Βοηθό κ. Αριάδνη Παντίδου για την άψογη συνεργασία μας, τον προσωπικό χρόνο που διέθεσε πολύτιμη βοήθεια και υποστήριξη της σε τεχνικά θέματα για την ολοκλήρωση των πειραμάτων, όπως και την κ. Χαμηλάκη Ελένη και τον κ. Πασαδάκη Νικόλαο για την πολύτιμη εξυπηρέτηση σε κάποιες μετρήσεις που έγιναν.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να παραλείψω τους δικούς μου ανθρώπους για τη βοήθεια και εμπύχωση τους όλη αυτή την περίοδο, αλλά και τους γονείς μου που με στηρίζουν σε όλα μου τα βήματα.

*Γκεζερλής Παναγιώτης*

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Όλο και περισσότερο τα τελευταία χρόνια, πάρα πολλοί ερευνητές δίνουν βάση στην παραγωγή και κατανάλωση βιοκαυσίμων που προέρχονται από φυτικά ελαία ή ζωικά λίπη με σκοπό την απαγκίστρωση από τα προβλήματα, οικονομικά και κυρίως περιβαλλοντικά, που δημιουργεί η συνεχής χρήση των ορυκτών καυσίμων. Από την άλλη, η χρήση των αγνών φυτικών ελαίων ως πρώτη ύλη για βιοκαύσιμα δημιουργεί ανθρωπιστικά ζητήματα διότι η καλλιέργειές θα πρέπει πρωτίστως να αξιοποιούνται για την κάλυψη των αναγκών του πληθυσμού της Γης.

Στην παρούσα εργασία μελετάτε η δημιουργία βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα φυτικά ελαία και πιο συγκεκριμένα φοινικέλαιο. Το φοινικέλαιο είναι ένα γοργά αναπτυσσόμενο προϊόν, το οποίο τα τελευταία χρόνια έχει πολύ μεγάλη ζήτηση.

Κυρίως άξονας της εργασίας ήταν η παραγωγή βιοντίζελ με την μέθοδο της βασικής μετεστεροποίησης και η αξιολόγηση της επίδρασης των παραγόντων που επηρεάζουν την διεργασία. Οι παράγοντες που εξετάστηκαν ήταν η αναλογία του βασικού καταλυτή, η θερμοκρασία αντίδρασης και ο χρόνος της αντίδρασης. πραγματοποιήθηκαν 8 δοκιμές με διαφορετικές συνθήκες η καθεμία.

Πειραματικά, η μέγιστη περιεκτικότητα μεθυλεστέρων (92,4%) επετεύχθη σε συνθήκες  $\text{KOH}=0,6\%$  κ.β.,  $T=40^{\circ}\text{C}$  και  $t=30\text{min}$ . Από την άλλη μέσω της στατιστικής ανάλυσης που έγινε, για περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες ίση με το όριο του Ευρωπαϊκού Προτύπου EN 14214:2012 (96,5%) δόθηκε για:  $\text{KOH}=0,861\%$  κ.β.,  $T=36,11^{\circ}\text{C}$  και  $t=24,1\text{min}$ . Τέλος μέρος, από το βιοντίζελ που παράχθηκε από το εργαστήριο, εστάλη σε εξωτερική πηγή ανάλυσης, για διασταύρωση και σύγκριση των αποτελεσμάτων.

## **ABSTRACT**

In recent years, many researchers focus their attention to the production and consumption of biofuels from vegetable oils or animal fats in order to be released from the problems, both economic and environmental, which are created by the constant use of fossil fuels. On the other hand, the use of pure vegetable oils as feedstock for biofuels raises humanitarian issues because cultivate should primarily be utilized to meet the needs of the world population.

This paper study the production of biodiesel from used vegetable oil and in particular used palm oil. Palm oil is a rapidly developing product, which in the last year has been very much on demand.

Main target of the works was the biodiesel production with basic transesterification method and the evaluation of the effects of the factors influencing the process. The factors considered were the ratio of the basic catalyst, the reaction temperature and the reaction time. 8 tests were performed with different conditions each.

Experimentally, the maximum methyl content (92.4%) was achieved within a KOH=0.6 wt. %, T=40°C and t=30min. On the other hand, the statistical analysis done showed that for methyl ester content at the limit of European Standard EN 14214: 2012 (96.5%) was given for: KOH=0.861 wt.%, T=36,11°C and t=24,1min. Finally part of the biodiesel produced in the laboratory, was sent to an external source of analysis for crossing and comparing the results.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 <sup>ο</sup> : ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 <sup>ο</sup> : Η παραγωγή του βιοντίζελ .....	6
2.1 Γενικά για το βιοντίζελ.....	6
2.1.1 Ορισμός του βιοντίζελ.....	6
2.1.2 Χρήση βιοντίζελ.....	6
2.1.3 Ιστορική αναδρομή .....	7
2.1.4 Ιδιότητες – Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα Βιοντίζελ .....	10
2.1.5 Βιοντίζελ από φυτικά ελαία .....	13
2.2 Παραγωγή βιοντίζελ από χρησιμοποιημένο φυτικό έλαιο (φοινικέλαιο) .....	16
2.3 Διεργασίες παραγωγής βιοντίζελ .....	21
2.4 Βασική καταλυόμενη μετεστεροποίηση .....	22
2.5 Παράγοντες επίδρασης κατά την βασική μετεστεροποίηση .....	24
2.5.1 Περιεκτικότητα σε ΕΛΟ και υγρασία πρώτης ύλης .....	24
2.5.2 Θερμοκρασία αντίδρασης.....	25
2.5.3 Αναλογία μεθανόλης :ελαίου .....	26
2.5.4 Είδος – αναλογία καταλυτή .....	26
2.5.5 Χρόνος αντίδρασης .....	27
2.5.6 Ταχύτητα ανάδευσης .....	27
2.6 Η διεθνής επιστημονική εμπειρία για την διαδικασία παραγωγής.....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 <sup>ο</sup> : ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ .....	33
3.1 Πρώτες ύλες – Εργαστηριακός εξοπλισμός – Όργανα μέτρησης .....	33
3.1.1 Φοινικέλαιο .....	33
3.1.2 Παρουσίαση εξοπλισμού εργαστηρίου .....	36
i Σταθερός εξοπλισμός εργαστηρίου .....	36
ii Αναλώσιμα εργαστηρίου - πρότυπα.....	37

3.2	Αναλυτικές μέθοδοι.....	38
3.2.1	Μέτρηση Αριθμού οξύτητας (Α.Ο.) – Ελευθέρων λιπαρών οξέων (Ε.Λ.Ο.).....	38
i	Προσδιορισμός ΑΟ.....	38
ii	προσδιορισμός ΕΛΟ.....	39
3.2.2	Υπολογισμός ποσότητας μεθανόλης για μετεστεροποίηση.....	40
3.2.3	Αέρια χρωματογραφία – προσδιορισμός περιεκτικότητας σε μεθυλεστέρες.....	40
3.2.4	Ανάλυση ιδιοτήτων βιοντίζελ.....	42
3.3	Πειραματική διαδικασία.....	44
3.3.1	Προεπεξεργασία δείγματος.....	44
3.3.2	Αντίδραση βασικής καταλυόμενης μετεστεροποίησης.....	45
3.3.3	Στάδιο εξευγενισμού.....	48
i	Υγρή πλύση.....	48
ii	Ξηρή πλύση.....	49
3.4	Μελέτη Κινητικής Αντιδράσεων.....	52
3.5	Ποιοτικός Έλεγχος.....	52
3.5.1	Μέτρηση Πυκνότητας - EN ISO 3675.....	53
3.5.2	Μέτρηση Ιξώδους – EN ISO 3104.....	53
3.5.3	Προσδιορισμός ΜΛΟ – EN 14103.....	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 <sup>ο</sup> : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....		55
4.1	Χαρακτηριστικά πρώτης ύλης.....	55
4.2	Στάδιο διερεύνησης.....	56
4.2.1	Αποτελέσματα αναλύσεων.....	56
4.2.2	Μελέτη κινητικής βασικής μετεστεροποίησης.....	60
4.3	Αποτελέσματα αναλύσεων από εξωτερικό εργαστήριο.....	64
4.4	Στατιστική ανάλυση δοκίμων – μοντελοποίηση αντίδρασης.....	66
4.5	Ποιοτικός έλεγχος.....	69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 <sup>ο</sup> : ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....		71
5.1	Στάδιο διερεύνησης.....	71

5.1.1	Βασική καταλυόμενη μετεστεροποίηση.....	71
5.1.2	Μελέτη κινητικής μετεστεροποίησης.....	72
5.2	Στατιστική ανάλυση .....	73
5.3	Ποιοτικός έλεγχος.....	75
5.4	Προτάσεις για περαιτέρω αξιοποίηση των αποτελεσμάτων.....	76
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 <sup>ο</sup> : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....		78
6.1	Γενικά συμπεράσματα .....	78
6.1.1	Συμπεράσματα ως προς την πρώτη ύλη.....	78
6.1.2	Συμπεράσματα ως προς την διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας .....	79
6.1.3	Συμπεράσματα ως προς τον ποιοτικό έλεγχο και την ανάλυση.....	80
6.2	Περιοριστικοί παράγοντες της ερευνάς.....	82
6.3	Προτάσεις για μελλοντική ερευνά .....	83
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....		85
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....		93



## ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 : Ποσοστά χρήσης ενέργειας παγκοσμίως.....	1
Εικόνα 2 : Ποσοστά χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας .....	3
Εικόνα 3 : Παραγωγή βιοντίζελ παγκοσμίως και σε διάφορες άλλες περιοχές (ΠΗΓΗ: <a href="http://www.intechopen.com/">http://www.intechopen.com/</a> ) .....	9
Εικόνα 4: Αποδόσεις ελαίου διαφόρων καλλιεργειών (ΠΗΓΗ: <a href="http://www.grist.org/article/biofuel-some-numbers">www.grist.org/article/biofuel-some-numbers</a> ).....	17
Εικόνα 5: Αριστερά: φοινικόδεντρο, πάνω δεξιά: "fruit bunch" φοίνικα και κάτω δεξιά: το προφίλ του καρπού (ΠΗΓΗ: <a href="http://greenpalm.org/">http://greenpalm.org/</a> ) .....	18
Εικόνα 6: Διαδικασία παραγωγής ελαίου από καρπούς φοίνικα [Mekhilef et al., 2011] ....	19
Εικόνα 7: Αντίδραση μετεστεροποίησης (ΠΗΓΗ: <a href="http://kfch.upce.cz/">http://kfch.upce.cz/</a> ) .....	21
Εικόνα 8: Τυπική αντίδραση εστεροποίησης (ΠΗΓΗ: <a href="http://www2.ucdsb.on.ca/">http://www2.ucdsb.on.ca/</a> ).....	23
Εικόνα 9: Διάγραμμα ροής διεργασιών μετεστεροποίησης (ΠΗΓΗ: [Knothe, 2005]) .....	23
Εικόνα 10: Αντίδραση σαπωνοποίησης (ΠΗΓΗ: <a href="https://commons.wikimedia.org">https://commons.wikimedia.org</a> ) .....	24
Εικόνα 11: Παραγωγή ελαίων παγκόσμια (ΠΗΓΗ: <a href="http://www.ufop.de/">http://www.ufop.de/</a> ) .....	34
Εικόνα 12: Παραγωγή φοινικέλαιου το έτος 2013(ΠΗΓΗ: <a href="http://www.slideshare.net/">http://www.slideshare.net/</a> ) .....	34
Εικόνα 13: Περιστροφικός εξατμιστήρας εργαστηρίου.....	45
Εικόνα 14: Αντίδραση βασικής μετεστεροποίησης .....	47
Εικόνα 15: Διαχωρισμός ελαίου – νερού 3 <sup>ης</sup> πλύσης.....	49
Εικόνα 16: Όργανο φυγοκέντρωσης που χρησιμοποιήθηκε .....	50
Εικόνα 17: Διάγραμμα ροής βασικής μετεστεροποίησης .....	51
Εικόνα 18: Προφίλ αέριας χρωματογραφίας βιοντίζελ .....	60
Εικόνα 19: στάδια μετατροπής ΕΛΟ σε ΜΛΟ.....	103

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Μείωση εκπομπών στοιχείων σε σχέση με το συμβατικό ντίζελ.....	11
Πίνακας 2: Αναλογίες αντιδράσεων (η ποσότητα ελαίου που αντιδρά είναι 1000 kg) [Sani, 2012] .....	31
Πίνακας 3: προφίλ ΕΛΟ φοινικέλαιου (Πηγή: <a href="http://www.chempro.in/">http://www.chempro.in/</a> ) .....	35
Πίνακας 4: εργαστηριακός εξοπλισμός.....	36
Πίνακας 5: Αναλώσιμα – πρότυπα .....	37
Πίνακας 6: Ιδιότητες βιοντίζελ κατά EN 14214: 2012.....	42
Πίνακας 7: Πειραματικές μεταβλητές κάθε δοκιμής.....	46
Πίνακας 8: Ιδιότητες χρησιμοποιημένου φοινικέλαιου.....	55
Πίνακας 9: Χαρακτηριστικά δοκίμων και αρχική μάζας στην αντίδραση.....	56
Πίνακας 10: Χαρακτηριστικά βιοντίζελ.....	57
Πίνακας 11: Μεταβολές ιδιοτήτων βιοντίζελ σε σχέση με την πρώτη ύλη .....	58
Πίνακας 12: Μελέτη κινητικής μετεστεροποίησης .....	61
Πίνακας 13: Αποτελέσματα μετρήσεων Ελίν .....	64
Πίνακας 14: Μεταβλητές στατιστικής ανάλυσης .....	67
Πίνακας 15: αποτελέσματα γραμμικού μοντέλου παλινδρόμησης .....	68
Πίνακας 16: Στατιστικά παλινδρόμησης .....	69
Πίνακας 17: Ανάλυση διακύμανσης.....	69
Πίνακας 18: Ποιοτικός έλεγχος μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο.....	70
Πίνακας 19: Σύγκριση μετρήσεων Π.Κ. - Ελίν .....	76
Πίνακας 20: Προφίλ ΕΛΟ φυτικών ελαίων.....	94
Πίνακας 21: Προδιάγραφες βιοντίζελ κατά EN 14214:2012.....	96
Πίνακας 22: Σύγκριση ιδιοτήτων ντίζελ και βιοντίζελ .....	98
Πίνακας 23: Μείωση εκπομπών προσμίξεων βιοντίζελ σε σχέση με το ντίζελ .....	101

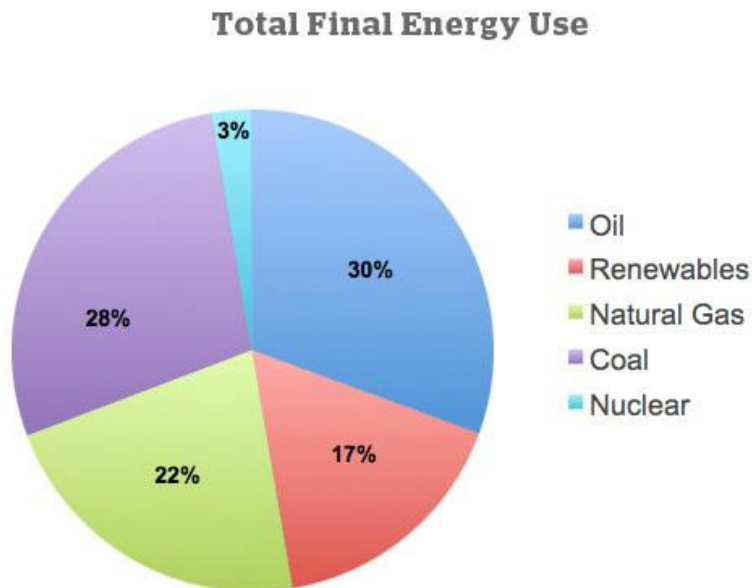
## ΛΙΣΤΑ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ

ΑΠΕ.....	Ανανεώσιμες Πηγες Ενέργειας
ΑΟ.....	Αριθμός Οξύτητας
ΑΧ.....	Αέρια Χρωματογραφία
ΕΕ.....	Ευρωπαϊκή Ένωση
ΕΛΟ.....	Ελεύθερα Λιπαρά Οξέα
ΜΛΟ (FAME)...	Μεθυλεστέρες Λιπαρών Οξέων
ASTM.....	American Society for Testing and Material
B100 . . . . .	100% biodiesel
B20 . . . . .	20% biodiesel, 80% petroleum diesel
CFPP.....	cold filter plug point
C.....	Αιθάλη
CO.....	Μονοξείδιο του άνθρακα
CO <sub>2</sub> .....	Διοξείδιο του άνθρακα
CPO .....	Ακατέργαστο φοινικέλαιο
EPA .....	Environmental Protection Agency
H/C .....	Υδρογονάνθρακες
KOH . . . . .	Υδροξείδιο του καλίου
PAHs .....	Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες
PM .....	Αιωρούμενα σωματίδια
RPO .....	Εξευγενισμένο φοινικέλαιο
URO .....	Χρησιμοποιημένο φοινικέλαιο

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είναι γεγονός ότι προϊόντος του χρόνου υπάρχει έντονα αυξανόμενη ζήτηση για ενέργεια σε παγκόσμιο επίπεδο. Η αύξηση αυτή της ζήτησης της ενέργειας μπορεί να μεταφραστεί σε αύξηση της ζήτησης σε καύσιμα, όλων των ειδών, είτε για βιομηχανική χρήση, είτε για κοινωνική χρήση είτε για οποιαδήποτε άλλη χρήση μπορούν να έχουν.

Κατά κύριο λόγο, τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως, είναι τα ορυκτά καύσιμα σε διάφορες μορφές τους (πετρέλαιο, λιγνίτης, φυσικό αέριο, μαζούτ κλπ.) και μάλιστα σε πολύ μεγάλο ποσοστό (Εικόνα 1)



Εικόνα 1 : Ποσοστά χρήσης ενέργειας παγκοσμίως

(ΠΗΓΗ: <http://www.bu.edu/today/2013/the-climate-crisis-breaking-the-fossil-fuel-habit/>)

Το ενεργειακό υπόδειγμα αυτό ξεκίνησε από τις αρχές τους 20<sup>ου</sup> αιώνα έχοντας ως αποτέλεσμα την ραγδαία οικονομική και κοινωνική ανάπτυξη για πάρα πολλές δεκαετίες. Τα τελευταία χρόνια όμως, έχουν συντελέσει πολλοί λόγοι στο να αμφισβητηθεί αν αυτό το συγκεκριμένο υπόδειγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω με την σημερινή μορφή. Μερικοί ενδεικτικοί λόγοι είναι η εξής:

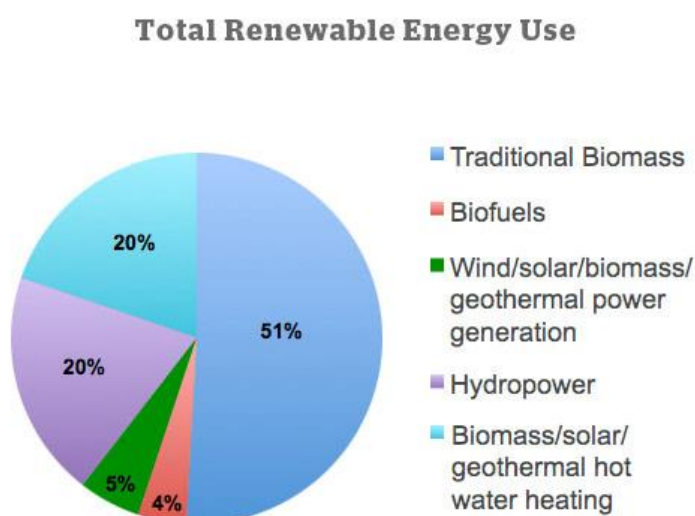
- Η αύξηση της τιμής του πετρελαίου
- Η μη-ανανεωσιμότητα των ορυκτών καυσίμων
- Η εξάρτηση στην εισαγωγή ορυκτών από συγκεκριμένα κράτη
- Οι τεράστιες επιπτώσεις που έχει στο περιβάλλον η χρήση των ορυκτών όπως η εκπομπή αερίων θερμοκηπίου και κατ' επέκταση το «φαινόμενο του θερμοκηπίου», η ρύπανση της ατμοσφαιράς, των υδάτων όπως και του εδάφους
- Τέλος, η ανθρωπιστική κρίση που μπορεί να προκύψει αθροίζοντας όλα τα παραπάνω.

Επειδή κανείς δεν μπορεί να παραβλέψει τη σημαντικότητα των λόγων για τους οποίους η παγκόσμια οικονομία και κοινωνία πρέπει να απαγκιστρωθεί από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων σε τόσο μεγάλο βαθμό, οφείλουμε να στραφούμε στις λεγόμενες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας(ΑΠΕ). Σύμφωνα με την ΟΔΗΓΙΑ 2001/77/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ Της 27<sup>ης</sup> Σεπτεμβρίου 2001 ορίζονται ως ανανεώσιμες πηγές ενέργειας: «οι μη ορυκτές ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (αιολική, ηλιακή και γεωθερμική ενέργεια, ενέργεια κυμάτων, παλιρροϊκή ενέργεια, υδραυλική ενέργεια, βιομάζα, αέρια εκλυόμενα από

χώρους υγειονομικής ταφής, από εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού και βιοαέριο)».

(ΠΗΓΗ:[http://www.desmie.gr/fileadmin/user\\_upload/Files/adeiodotisi/2001.09.27\\_L.283\\_Directive.77.pdf](http://www.desmie.gr/fileadmin/user_upload/Files/adeiodotisi/2001.09.27_L.283_Directive.77.pdf))

Μια ενδεικτική εικόνα της χρήσης των ΑΠΕ φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 2 : Ποσοστά χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας

(ΠΗΓΗ: <http://www.bu.edu/today/2013/the-climate-crisis-breaking-the-fossil-fuel-habit/>)

Στην προσπάθεια της να σταματήσει την εξάρτησή της από τα ορυκτά, η Ευρωπαϊκή Ένωση, η οποία είναι από τους μεγαλύτερους εισαγωγείς ορυκτών, έχει θεσπίσει κάποιες οδηγίες με τις οποίες τα Κράτη – Μέλη της υποχρεούνται να χρησιμοποιούν ΑΠΕ σε μεγαλύτερο ποσοστό. Με την οδηγία 2001/77/ΕΚ της 27<sup>ης</sup> Σεπτεμβρίου 2001 τα κράτη – μέλη υποχρεώθηκαν να παράγουν το 12% της συνολικής ακαθάριστης ενέργειας που καταναλώνουν από ΑΠΕ κάθε χρόνο και συγκεκριμένα το 22% της ηλεκτρικής ενέργειας από ΑΠΕ έως το 2010. Έπειτα, μέσω της οδηγίας

2003/30/EK της 8<sup>ης</sup> Μαΐου 2003 αποφασίστηκε το 2% των καυσίμων που καταναλώνονται για μετακινήσεις κάθε χρόνο να προέρχεται από βιοκαύσιμα ως την 1/1/2006 με την προοπτική το ποσοστό αυτό να αυξηθεί στο 5,75% ως τις αρχές του 2011. Πιο πρόσφατη Οδηγία είναι η 2009/08/EK της 23<sup>ης</sup> Απριλίου 2009 που ορίζει ως στόχους: το 20% της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας εντός της ΕΕ να προέρχεται από ΑΠΕ ως το 2020 και επίσης, κάθε Κράτος – Μέλος να μεριμνά ώστε το μερίδιο της ενέργειας από ΑΠΕ σε όλες τις μορφές μεταφορών να αντιπροσωπεύει, το 2020, ποσοστό τουλάχιστον 10 % της τελικής κατανάλωσης ενέργειας στις μεταφορές στο εν λόγω Κράτος – Μέλος.

Φαίνεται, δηλαδή, ότι υπάρχει μια γενική στροφή προς τη σταδιακή απαγκίστρωση από τις συμβατικές μορφές παραγωγής ενέργειας και ταυτόχρονη αντικατάσταση της από εναλλακτικές πηγές τόσο σε επίπεδο κρατών όσο και σε επίπεδο ευαισθητοποίησης της κοινωνίας. Με την πάροδο των χρόνων, όλο και μεγαλύτερο μερίδιο της κοινωνίας παγκοσμίως αποκτά περιβαλλοντική συνείδηση, είτε χρησιμοποιώντας ΑΠΕ, είτε ανακυκλώνοντας, είτε σταματώντας την σπάταλη των φυσικών πόρων που γινόταν κατά βάση όλα τα προηγούμενα χρόνια.

Στα πλαίσια που έχει θέσει η ΕΕ με την πρόσφατη Οδηγία της, αλλά και λόγο της γενικής αυτής στροφής στην ΑΠΕ είναι πολύ σημαντικό να προωθηθεί η παραγωγή βιοντίζελ ώστε να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για οποιαδήποτε χρήση.

Ο σκοπός αυτής της έρευνας ήταν να διερευνηθεί το χρησιμοποιημένο φοινικέλαιο ως πρώτη ύλη χαμηλού κόστους για παραγωγή βιοντίζελ. Παράλληλα, θα μελετηθεί η επίδραση παραγόντων που συμβάλλουν στην αντίδραση της μετεστεροποίησης, όπως αναλογία μεθανόλης: ελαίου αλλά και του καταλυτή, ο χρόνος αντίδρασης και η θερμοκρασία της αντίδρασης καθώς και αξιολόγηση του βέλτιστου συνδυασμού

των παραπάνω παραγόντων για την παραγωγή του βιοντίζελ. Τέλος, θα μετρηθούν βασικές παράμετροι του τελικού προϊόντος όπως η περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες, το κινηματικό ιξώδες, η πυκνότητα ώστε να συγκριθούν με τα όρια που έχουν τεθεί για την χρήση του σε κινητήρες.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>: Η παραγωγή του βιοντίζελ

### 2.1 Γενικά για το βιοντίζελ

#### 2.1.1 Ορισμός του βιοντίζελ

Σύμφωνα με το Υπουργείο Περιβάλλοντος και Κλιματικής Αλλαγής το βιοντίζελ ορίζεται ως «οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (ΜΛΟ – FAME) που παράγονται από φυτικά ή ζωικά έλαια και λίπη και είναι ποιότητας πετρελαίου ντίζελ, για χρήση ως Βιοκαύσιμο».

(ΠΗΓΗ: <http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=292&language=el-GR> ).

Βασική διεργασία παραγωγής του βιοντίζελ είναι η μετεστεροποίηση, η αντίδραση δηλαδή, των τριγλυκεριδίων (TG) των λιπών η των ελαίων με κάποια αλκοόλη, παρουσία καταλυτή, με αποτέλεσμα την παραγωγή των μεθυλεστέρων (ΜΛΟ) και της γλυκερίνης η οποία είναι το παραπροϊόν της αντίδρασης. [Van Gerpen, 2005]

#### 2.1.2 Χρήση βιοντίζελ

Η συνήθης χρήση του είναι ως καύσιμο σε ντιζελοκινητήρες διότι η χημική του σύσταση είναι παραπλήσια με αυτή του ορυκτού ντίζελ, δηλαδή του πετρελαίου κίνησης από την διύλιση του αργού πετρελαίου. Η καύση του σε κινητήρες οχημάτων υποκαθιστά το πετρέλαιο κίνησης στις μεταφορές, με ευεργετικές για τους κινητήρες, την ατμόσφαιρα και το περιβάλλον επιδράσεις. Θεωρείται το καθαρότερο καύσιμο μετά το φυσικό αέριο, λόγω των μειωμένων ρύπων που εκλύονται με την καύση του.

Χρησιμοποιείται είτε ως πρόσμικτο στο πετρέλαιο κίνησης, είτε ως αυτούσιο βιοντίζελ με απόλυτη ασφάλεια για τον κινητήρα αναλόγως της κατασκευής του. Η αυξημένη διαλυτική του ικανότητα έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση των κατάλοιπων καύσης και των επικαθίσεων στον κινητήρα. Εν γένει δρα ως βελτιωτικό καύσης. (ΠΗΓΗ: <http://www.ypeka.gr/>).

Γι' αυτό έχει καταχωρηθεί και ως καύσιμο και ως πρόσθετη ουσία από την υπηρεσία προστασίας περιβάλλοντος της Αμερικής (EPA) (ΠΗΓΗ: <http://www.epa.gov/>) αλλά και από την Αμερικανική Εταιρεία Δοκιμών και Υλικών (ASTM). (ΠΗΓΗ: <http://www.astm.org/>)

### 2.1.3 Ιστορική αναδρομή

Η ιδέα της χρήσης βιοκαυσίμων όσο και αν φαίνεται πρόσφατη στην πραγματικότητα είναι αρκετά παλιά. Ο Rudolf Diesel είχε οραματιστεί ως πηγή καυσίμων για τον κινητήρα του τα φυτικά ελαία. Στην πραγματικότητα, μεγάλο μέρος της πρότερου έργου του περιστράφηκε γύρω από τη χρήση των βιοκαυσίμων. Το 1900, για παράδειγμα, στην Παγκόσμια Έκθεση του Παρισίου, παρουσίασε έναν κινητήρα ο οποίος λειτούργησε με φυσικέλαιο. Ομοίως, ο Henry Ford σχεδίασε το μοντέλο T του να κινείται με αιθανόλη. Τελικά, και στις δύο περιπτώσεις αποδείχτηκε πως το πετρέλαιο είναι η πιο λογική πηγή καυσίμου, κυρίως λόγω προσφοράς, τιμής και της αποδοτικότητας, μεταξύ άλλων. Αν και δεν ήταν κοινή πρακτική, τα φυτικά έλαια χρησιμοποιήθηκαν επίσης ως καύσιμο κίνησης κατά τη διάρκεια του 1930 και του 1940, όπως και κατά την διάρκεια του 2<sup>ου</sup> Παγκοσμίου Πολέμου όπου υπάρχουν παραδείγματα χρήσης φυτικών ελαίων ως καύσιμο από της χώρες του Άξονα.

Στη δεκαετία του 1970 και του 1980, η ιδέα της χρήσης βιοκαυσίμων επανεξετάστηκε στις Ηνωμένες Πολιτείες. Ένα από τα πιο σημαντικά γεγονότα συνέβησαν το 1970 με την ψήφιση του νόμου περί καθαρής ατμοσφαίρας από την EPA. Αυτό επέτρεψε στην EPA να ρυθμίζει πιο στενά τα πρότυπα εκπομπών για τους ρύπους, όπως το διοξείδιο του θείου, το μονοξείδιο του άνθρακα, το όζον και τα οξειδία του αζώτου (NO<sub>x</sub>). Αυτό ήταν το έναυσμα για την ανάπτυξη καθαρότερων καυσίμων.

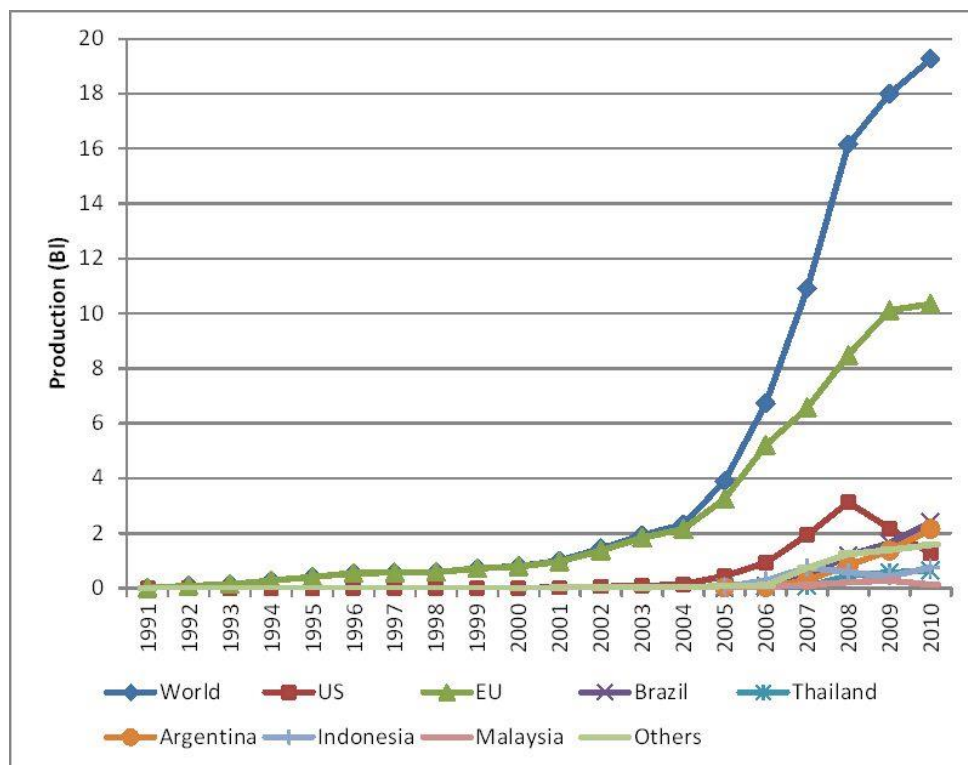
Διάφορα γεγονότα ανά τον κόσμο, όπως το αραβικό εμπάργκο πετρελαίου του 1973-1974 και η Ιρανική Επανάσταση 1978-1979, σε συνδυασμό με τη μείωση της εγχώριας παραγωγής πετρελαίου, οδήγησε σε αύξηση των τιμών. Με αυτές τις τιμές του πετρελαίου, οι ερευνητές άρχισαν να αναζητούν άλλες λύσεις. Τον Αύγουστο του 1982, διοργανώθηκε το πρώτο Διεθνές Συνέδριο για τα φυτικά έλαια που πραγματοποιήθηκε στο Fargo, ND. Αυτό το συνέδριο ασχολήθηκε με θέματα όπως, το κόστος των καυσίμων και τις επιπτώσεις της ανάμειξης του φυτικού ελαίου ως πρόσθετο καύσης.

Το 1992, η EPA ψήφισε το νόμο ενεργειακής πολιτικής (EPAAct). Αυτό είχε ως στόχο την αύξηση της ποσότητας των εναλλακτικών καυσίμων που χρησιμοποιούνται από τον στόλο της κυβέρνησης των ΗΠΑ, προκειμένου να μειωθεί η εξάρτηση από το εισαγόμενο πετρέλαιο. Η τροπολογία EPAAct 1998 περιλάμβανε τη χρήση βιοντίζελ στα υπάρχοντα οχήματα της κυβέρνησης ως αποδεκτή εναλλακτική λύση για την αγορά οχημάτων εναλλακτικών καυσίμων. (ΠΗΓΗ: <http://auto.howstuffworks.com/>)

Όσον αφορά την Ευρώπη, η οποία είναι απ' τους μεγαλύτερους εισαγωγείς πετρελαίου παγκοσμίως, υπάρχει έντονη δραστηριότητα για την παραγωγή βιοντίζελ ακόμα και από την δεκαετία του 1980. Πιο συγκεκριμένα, στην Αυστρία

πραγματοποιήθηκε το 1985 η παραγωγή του πρώτου βιοντίζελ, ενώ το 1990 ξεκίνησε η εμπορευματοποίηση του. Το 1991 το πρώτο βιοντίζελ έγινε ευρέως αποδεκτό εξασφαλίζοντας υψηλή ποιότητα καυσίμου. Στην πρώτη δεκαετία του 2000, η παραγωγή του βιοντίζελ σχεδόν 10πλασιάστηκε εφόσον πλέον χρησιμοποιούταν σχεδόν σε όλους κινητήρες καύσης. Η χώρα με την μεγαλύτερη παραγωγή είναι κυρίως η Γερμανία, η Ισπανία και η Αυστρία.

Ενδεικτικά παρακάτω φαίνονται η παραγωγή βιοντίζελ από το 2000-2010 παγκοσμίως και στη ΕΕ



Εικόνα 3 : Παραγωγή βιοντίζελ παγκοσμίως και σε διάφορες άλλες περιοχές (ΠΗΓΗ:

<http://www.intechopen.com/>)

#### 2.1.4 Ιδιότητες – Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα Βιοντίζελ

Ως προϊόν από ΑΠΕ το βιοντίζελ είναι καθαρό, μη τοξικό και βιοαποικοδομήσιμο καύσιμο, δεν περιέχει αρωματικές ενώσεις και οι εκπομπές των ρυπαντών οξειδίων του θείου, μονοξειδίου του άνθρακα, άκαυστων υδρογονανθράκων και αιθάλης που προέρχονται από την καύση του στις μηχανές ντίζελ είναι πολύ χαμηλές. Η παρουσία του θείου στα ορυκτά καύσιμα ευθύνεται για τα οξείδια του θείου ( $\text{SO}_x$ ) στα καυσαέρια τα οποία αποτελούν έναν από τους κυριότερους ρύπους του ντίζελ. Στο βιοντίζελ η περιεκτικότητα σε θείο είναι σχεδόν μηδενική. Επίσης, το βιοντίζελ περιέχει σημαντικά ποσοστά οξυγόνου (περίπου 10 % κ. β.) που καθιστά την καύση του λιγότερο ατελή, με αποτέλεσμα η περιεκτικότητα των καυσαερίων σε μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ), σε άκαυστους υδρογονάνθρακες ( $\text{H/C}$ ) και σε αιθάλη ( $\text{C}$ ) να είναι πολύ μικρότερη από ότι στο συμβατικό ντίζελ.

Επιπλέον, η καύση του βιοντίζελ δεν αυξάνει το επίπεδο του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα (το οποίο είναι υπεύθυνο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου), αφού η ποσότητα του  $\text{CO}_2$  που απελευθερώνεται κατά την καύση του αφομοιώνεται στη συνέχεια από το φυτό κατά τη φωτοσύνθεση. Ο πίνακας 1 συνοψίζει το τυπικό προφίλ εκπομπών από την καύση του καθαρού βιοντίζελ (B100), αλλά και ενός από τα πλέον συνηθισμένα μίγματά του με συμβατικό ντίζελ το οποίο αποτελείται από 20% βιοντίζελ και 80% ντίζελ (B20), χρησιμοποιώντας ως αναφορά τις εκπομπές από την καύση του πετρελαϊκού ντίζελ.

Πίνακας 1: Μείωση εκπομπών στοιχείων σε σχέση με το συμβατικό ντίζελ

Είδος εκπομπής	B100	B20
Μονοξείδιο άνθρακα	-47%	-12%
Υδρογονάνθρακες	-67%	-20%
Αιωρούμενα σωματίδια	-48%	-12%
Θειικές ενώσεις	-100%	-20%
Μονοξείδιο αζώτου	+/- ?	+/- ?
O <sub>3</sub> (speculated H/C)	-50%	-10%
Αρωματικοί υδρογονάνθρακες	-80%	-13%

(ΠΗΓΗ: <http://www.slideshare.net/saurabhkumarverma19/biofuel-33608124>)

Ορισμένα από τα πλεονεκτήματα που χαρακτηρίζουν το βιοντίζελ, είναι τα ακόλουθα:

- Το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) που παράγεται από την καύση του βιοντίζελ είναι τόσο όσο έχουν απορροφήσει προηγουμένως από την ατμόσφαιρα τα φυτά που χρησιμοποιούνται για τη παραγωγή του. Επομένως το βιοντίζελ όπως και λοιπά βιοκαύσιμα δεν επιφέρει αύξηση των συγκεντρώσεων του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα, άρα και διεύρυνση του φαινομένου του θερμοκηπίου.
- Είναι βιοαποικοδομήσιμο. Σε περίπτωση διαρροής του δε ρυπαίνει το έδαφος, το υπέδαφος και τον υδροφόρο ορίζοντα.
- Περιέχει μικρές ποσότητες θείου (max. 10 mg / kg). Οπότε, κατά την καύση του, δεν παράγεται διοξείδιο του θείου, SO<sub>2</sub>, (αέριο υπεύθυνο για την όξινη βροχή).

- Λόγω καλύτερης καύσης, τα καυσαέρια του περιέχουν λιγότερο αιθάλη και ΡΜ.
- Έχει αυξημένη λιπαντική ικανότητα με αποτέλεσμα να συμβάλει στη καλύτερη λίπανση του κινητήρα, πρόβλημα ιδιαίτερα έντονο τελευταία, λόγω της μείωσης του θείου στο πετρελαϊκό ντίζελ.
- Έχει "απορρυπαντικές" ιδιότητες καθώς μειώνει τα κατάλοιπα της καύσης, τις επικαθίσεις δηλαδή στον κινητήρα.
- Συμβάλλει στη μείωση της εξάρτησης μίας χώρας από εισαγόμενα καύσιμα και στη βελτίωση του εμπορικού ισοζυγίου.
- Συμβάλλει στην τόνωση και ανάπτυξη της αγροτικής οικονομίας μέσω των ενεργειακών καλλιεργειών.
- Με σύγχρονες μεθόδους μπορεί να μετατραπούν σε βιοντίζελ απόβλητα έλαια και λίπη (π.χ. τηγανέλαια, χαμηλής ποιότητας ζωικά λίπη, λίπη από λιποσυλλέκτες) τα οποία έως σήμερα κατέληγαν και ρύπαιναν τον υδροφόρο ορίζοντα

Τα μειονεκτήματα του βιοντίζελ έχουν να κάνουν κυρίως με οικονομικές παραμέτρους, όπως:

- Το υψηλό κόστος τελικού βιοκαυσίμου (βιοντίζελ) σε σχέση με το αρκετά φθηνότερο ντίζελ. Σε αυτό συμβάλλει το υψηλό κόστος της πρώτης ύλης (ελαίων και λιπών).
- Σε ορισμένες περιπτώσεις αλόγιστες εισαγωγές βρώσιμων ελαίων από τρίτες χώρες, για την παραγωγή βιοκαυσίμου, καθώς επίσης και καταστροφή

οικοσυστημάτων για την καλλιέργεια φτηνών τροπικών ελαιούχων φυτών όπως π.χ. φοινικέλαιο.

- Παραγωγή γλυκερίνης ως παραπροϊόν.
- Κατανάλωση μεθανόλης για την παραγωγή του.

Για την αντιμετώπιση των προβλημάτων αυτών, απαιτείται η στόχευση της βιομηχανίας αλλά και της κοινωνίας σε διεργασίες παραγωγής φτηνότερου βιοντίζελ, διεργασίες αξιοποίησης απόβλητων ελαίων και λιπών ως πρώτες ύλες και διεργασίες συνεκμετάλλευσης των παραπροϊόντων όπως η γλυκερίνη.

(ΠΗΓΗ: <http://www.biofuels.gr/> )

#### 2.1.5 Βιοντίζελ από φυτικά ελαία

Όπως προαναφέρθηκε, το βιοντίζελ μπορεί να παραχθεί είτε από φυτικά ελαία είτε από ζωικά λίπη. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής θα μελετήσουμε την παραγωγή από φυτικά ελαία. Σήμερα υπάρχουν περισσότερες από 350 ελαιούχες καλλιεργούμενες ποικιλίες, εκ των οποίων το 84% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής βιοντίζελ παράγεται από έλαιο ελαιοκράμβης, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό καλύπτεται από έλαιο ηλίανθου (13%), φοινικέλαιο (1%) ενώ το σογιέλαιο και τα υπόλοιπα έλαια καλύπτουν το (2%) [Thoenes, 2007]. Δεδομένου ότι περισσότερο από το 95% του βιοντίζελ παράγεται από βρώσιμα έλαια, δημιουργούνται έντονοι ισχυρισμοί αφενός για την πρόκληση προβλημάτων που σχετίζονται άμεσα με ανθρωπιστικούς παράγοντες, αφού ρεαλιστικά αναφερόμαστε στην μετατροπή τροφής σε καύσιμα κινήσεως και αφετέρου για το υψηλό κόστος που σχετίζεται με τη συνολική παραγωγή και διάθεση αυτών των υλών.



Τα βιοκαύσιμα που παράγονται από πρώτη ύλη ανταγωνιστική με τις πρώτες ύλες παραγωγής τροφίμων έχουν κατά καιρούς προβληματίσει την διεθνή κοινότητα, αφού αποτελούν ανταγωνιστικό περιορισμό στη διαθεσιμότητα εδάφους με τη βιομηχανία τροφίμων, δεδομένου ότι το καλλιεργήσιμο έδαφος πλέον διεκδικείται τόσο από για τις καλλιέργειες όσο και από τις “καλλιέργειες καυσίμων”. Η συνεχής και σε μεγάλη κλίμακα παραγωγή βιοντίζελ από το βρώσιμα έλαια, δίχως κατάλληλο προγραμματισμό μπορεί να επιφέρει αρνητικό αντίκτυπο. Πολλοί πιστεύουν ότι η χρήση καλλιεργειών όπως το σιτάρι και το καλαμπόκι για την παραγωγή βιοκαυσίμων θέτει σε κίνδυνο την επάρκεια σε γεωργικά τρόφιμα και κατ' επέκταση συντελεί στην άνοδο των τιμών τους.

Προκειμένου να ξεπεραστούν οι περιορισμοί που σχετίζονται με την καλλιέργεια βρώσιμων φυτών, τα τελευταία χρόνια πραγματοποιούνται σημαντικές προσπάθειες για την παραγωγή βιοντίζελ από μη φαγώσιμα έλαια, όπως *Jatropha curcas*, *Brassica carinata*, *J. Curcas (ratanjyot)*, *P. pinnata (karanj)*, *C. inophyllum (nagchampa)*, *R. communis (castor)*, *Argemone mexicana (Mexican prickly poppy)*, *C. odollam (sea mango)*, *Putranjiva roxburghii (Lucky bean tree)*, *Sapindus mukorossi (soapnut)*, *H. brasiliensis (rubber tree)*, *C. Inophyllum (polanga)*, *Melia azedarach (syringa)*, *S. chinensis (jojoba)*, *M. indica (mahua)*, *Schleichera triguga (kusum)*, *T. Peruviana (yellow oleander)*, κ.α, τα οποία είναι ακατάλληλα για βρώση λόγω της υψηλής οξύτητας τους [Ουαχάμπ, 2011]. Σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί το χαμηλότερο κόστος των ελαίων αυτών αλλά και η ικανότητα τους να καλλιεργούνται ακόμη και σε ρυπασμένα εδάφη. Η χρήση όμως μη βρώσιμων ελαίων δεν αποτελεί οριστική λύση στο πρόβλημα, αφού η εντατικοποίηση της παραγωγής βιοκαυσίμων οδηγεί στη αποψίλωση μεγάλων δασικών περιοχών για

την εξεύρεση νέων καλλιεργήσιμων εκτάσεων. Το φαινόμενο λαμβάνει ανησυχητικές διαστάσεις σε Λατινική Αμερική, Αμαζόνιο, Μαλαισία και Ινδονησία.

Είναι ξεκάθαρο ότι η παραγωγή βιοντίζελ από ενεργειακές καλλιέργειες, είτε αυτές είναι εδώδιμες είτε όχι, δεν επιλύουν ριζικά το πρόβλημα αφού η επιλογή τέτοιων ελαίων δεν εξασφαλίζει την βιωσιμότητα της διαδικασίας. Για τη μείωση των ανθρωπιστικών, περιβαλλοντικών και οικονομικών περιορισμών που δημιουργούνται η ερευνητική κοινότητα έχει στρέψει το ενδιαφέρον της στην παραγωγή βιοκαυσίμων από απόβλητα έλαια όπως τα ζωικά λίπη, τα χρησιμοποιημένα απόβλητα τροφίμων και παραπροϊόντα ελαίων ραφινάρισματος.

Είναι βέβαιο ότι όσο βαθαίνει η κρίση του περιβάλλοντος, οι δραστηριότητες αντίστροφης εφοδιαστικής,

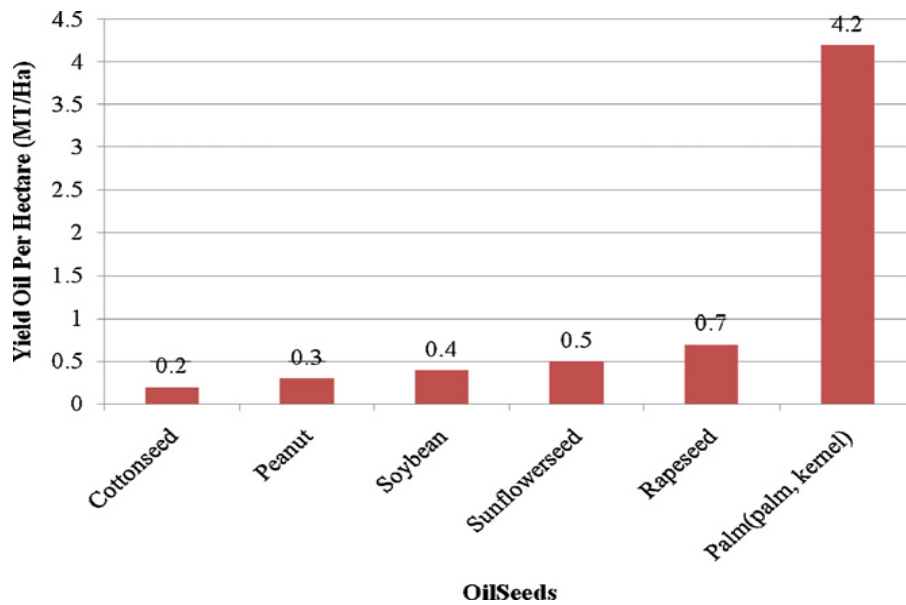
(ΠΗΓΗ:<http://nefeli.lib.teicrete.gr/browse/sdo/log/2011/KavalliAikaterini/attached-document-1310133395-303445-7926/Kavalli2011.pdf>) θα αποκτούν όλο και μεγαλύτερη σημασία τόσο για τις κοινωνίες, όσο και για κάθε φορέα, οργανισμό, επιχείρηση για την εξασφάλιση συνεχούς και αξιόπιστου ανταγωνιστικού πλεονεκτήματος και την δημιουργία μιας συνολικής στρατηγικής φιλικής προς το περιβάλλον. Τα βιοκαύσιμα αν και θεωρούνται καθαρότερη εναλλακτική λύση από τα ορυκτά καύσιμα, δημιουργούν με τη σειρά τους και αυτά προβλήματα. Για το λόγο αυτό μια νέα μέθοδος παραγωγής θα μπορούσε να ξεκινήσει με κεντρικό άξονα την παραγωγή βιοκαυσίμων από χρησιμοποιημένα προϊόντα και απόβλητα.

Μια ευρεία ποικιλία αποβλήτων μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Όλο και περισσότερες ερευνητικές αλλά και επιχειρηματικές προσπάθειες στρέφονται στην παραγωγή βιοντίζελ κυρίως από τα μη ραφινάρισμένα φυτικά έλαια και ζωικά λίπη, από χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια,

από έλαια κακής ποιότητας (όξινα και υπερόξινα λάδια με σημαντική περιεκτικότητα σε νερό) και από απόβλητα σφαγείων- ζωικά λίπη. Στόχος είναι η ανακύκλωση και η ενεργειακή αξιοποίηση των “άχρηστων” ελαίων, μειώνοντας άμεσα τα περιβαλλοντικά και οικονομικά προβλήματα που σχετίζονται με την ορθή διαχείριση τους ενώ ταυτόχρονα περιορίζουν την ανάγκη ενεργειακών καλλιεργειών, καθιστώντας τα πραγματικά βιώσιμη και πράσινη λύση.

## 2.2 Παραγωγή βιοντίζελ από χρησιμοποιημένο φυτικό έλαιο (φοινικέλαιο)

Υπάρχουν διάφορα φυτικά ελαία που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ, όπως η ελαιοκράμβη και το σογιέλαιο. Ωστόσο, σε σύγκριση με αυτά, το φοινικέλαιο έχει πολύ μεγαλύτερο πλεονέκτημα και το δυναμικό ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ. Η παραγωγή φοινικέλαιου είναι συνεχής κατά τη διάρκεια τους έτους, σε αντίθεση με άλλες καλλιέργειες, διότι ο φοίνικας παράγει καρπούς κάθε εποχή του έτους, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι ο ετήσιος κύκλος παραγωγής δεν έχει εποχιακή αιχμή. Η φυτεία φοινίκων έχει την υψηλότερη απόδοση από την άποψη της παραγωγής φοινικέλαιου ανά εκτάριο φυτείας. Η απόδοση μιας φυτείας σε ελαίου είναι δέκα φορές υψηλότερη από τις αντίστοιχες αποδόσεις ελαίου από τη σόγια, ηλίανθο ή σπόρων κράμβης (ΠΗΓΗ: <http://www.icis.com>) όπως φαίνεται και στην εικόνα παρακάτω. Οι εισαγωγές φοινικέλαιου από τη Μαλαισία στην ΕΕ ισοδυναμούν με 4,9 εκατομμύρια εκτάρια σόγιας ή 1,7 εκατομμύρια εκτάρια ελαιοκράμβης.



Εικόνα 4: Αποδόσεις ελαίου διαφόρων καλλιεργειών (ΠΗΓΗ: [www.grist.org/article/biofuel-some-numbers](http://www.grist.org/article/biofuel-some-numbers))

Το φοινικέλαιο είναι η πιο πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη για βιοντίζελ σε σύγκριση με άλλους ελαιούχους σπόρους. Όπως αναφέραμε νωρίτερα, το φοινικέλαιο έχει υψηλότερη απόδοση παραγωγής, χαμηλή απαίτηση λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων και νερού για την φυτεία. Η παραγωγή ελαίου χρειάζεται λιγότερο φως του ήλιου από την άποψη της ενεργειακής ισορροπίας για την παραγωγή μιας μονάδας ελαίου, δεδομένου ότι παράγει περισσότερο έλαιο ανά εκτάριο. Ωστόσο, όσον αφορά το ανθρώπινο δυναμικό η απόδοση ελαίου ανά άτομο και ανά ημέρα, δεν είναι τόσο ανταγωνιστική όσο στους άλλους σπόρους, λόγω της δυσκολίας της εργασίας και της συγκομιδή των καρπών. Μεταξύ των φυτικών ελαίων στην παγκόσμια αγορά σήμερα, το ακατέργαστο φοινικέλαιο (Crude Palm Oil, CPO) και το διυλισμένο φοινικέλαιο (Refined Palm Oil, RPO) βρίσκονται στην κορυφή της λίστας. Το φοινικέλαιο είναι γνωστό για τις θρεπτικές ουσίες του γεγονός που το καθιστά κατάλληλο ως φυτικό έλαιο για την καθημερινή χρήση στο μαγείρεμα. Οι καρποί του φοίνικα είναι γνωστοί ως *Elaeis Guineensis*. Το εσωτερικό τοίχωμα του

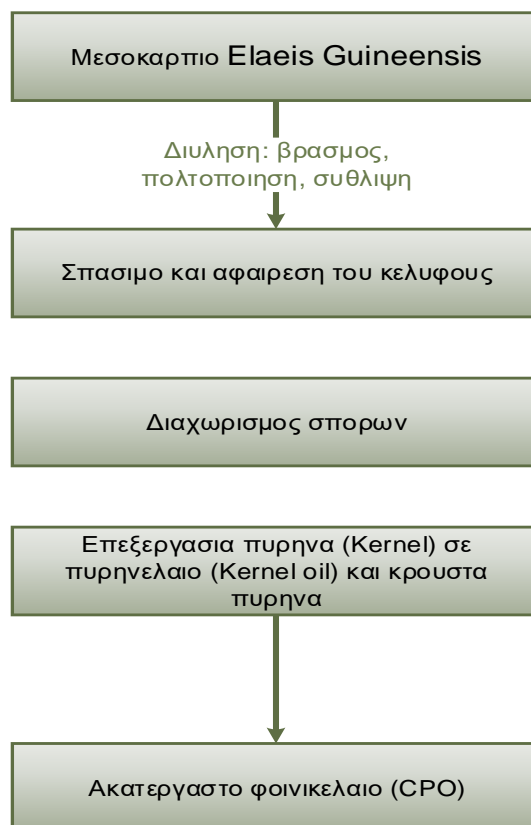
καρπού που ονομάζεται μεσοκάρπιο, είναι σαρκώδες και απαιτείται η επεξεργασία του με σκοπό να παραχθεί το φοινικέλαιο (Εικόνα 5).



Εικόνα 5: Αριστερά: φοινικόδεντρο, πάνω δεξιά: "fruit bunch" φοίνικα και κάτω δεξιά: το προφίλ του καρπού (ΠΗΓΗ: <http://greenpalm.org/>)

Η εικόνα 6 παρακάτω, δείχνει βήμα προς βήμα την διαδικασία μετατροπής του φοινικέλαιου σε ακατέργαστο φοινικέλαιο. Η ποσότητα σε ακατέργαστο φοινικέλαιο που λαμβάνεται από το φυτό εξαρτάται από την ποικιλία και την ηλικία του δέντρου. Από έναν καρπό φοίνικα, μπορεί να ληφθεί περίπου 25-28% του ακατέργαστου φοινικέλαιου.

[Πηγή: Διάφοροι, A Renewable Energy Technologies Company, [www.cogeneration.net](http://www.cogeneration.net), 04/2015]



Εικόνα 6: Διαδικασία παραγωγής ελαίου από καρπούς φοίνικα [Mekhilef et al., 2011]

Παρ όλα αυτά, η παραγωγή βιοντίζελ από εδώδιμα φυτικά έλαια έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή τιμή του βιοντίζελ. Κατά συνέπεια, ερευνώνται τρόποι για τη μείωση του κόστους. Υπάρχουν μεγάλες ποσότητες μικρότερων κλασμάτων φοινικέλαιου που μπορούν να είναι κατάλληλες για μετατροπή σε βιοντίζελ, όπως το χρησιμοποιημένο φοινικέλαιο(UPO), ένα παραπροϊόν της διαδικασίας της χρήσης του φοινικέλαιου σε εστιατόρια και γενικά σε ανάγκες εστίασης. Οι ιδιότητες του UPO διαφέρουν από εκείνες του ακατέργαστου και εξευγενισμένου φοινικέλαιου. Η παρουσία θερμότητας και νερού επιταχύνει την υδρόλυση των τριγλυκεριδίων του ελαίου και αυξάνει τα ΕΛΟ [Fennema, 1985]. Τα ΕΛΟ και η περιεκτικότητα σε νερό επηρεάζουν σημαντικά την διαδικασία της μετέπειτα μετεστεροποίησης. Για τους σκοπούς της παρούσας

διπλωματικής, θα μελετήσουμε την διαδικασία παραγωγής βιοντίζελ από χρησιμοποιημένο φοινικέλαιο.

Γενικά, τα 2 κυριότερα πλεονεκτήματα που προσφέρει η παραγωγή βιοντίζελ από χρησιμοποιημένο φοινικέλαιο είναι:

- η μείωση του κόστους της πρώτης ύλης, σε πολλές περιπτώσεις και ως το 70% από ότι σε ελαιοειδές καλλιεργείς (μιας και η μονή προϋπόθεση είναι η συλλογή των χρησιμοποιημένων ελαίων)
- η λύση που δίνεται στην διαχείριση των αποβλήτων των εστιατορίων, ξενοδοχείων και γενικά χωρών εστίασης. Πολλά από τα έλαια που χρησιμοποιούνται, καταλήγουν είτε στο έδαφος είτε σε υδροφόρους ορίζοντες, με αποτέλεσμα την ρύπανση τους η οποία μπορεί να έχει σημαντικές επιπτώσεις μεταγενέστερα και στον άνθρωπο. [Zhang et al. 2003]

Απ' την άλλη τα μειονεκτήματα του χρησιμοποιημένου φοινικέλαιου ως πρώτη ύλη είναι:

- Η αυξημένη περιεκτικότητά του ελαίου σε νερό
- Η παρουσιάσιμά πολλών ΕΛΟ στο έλαιο (ενδέχεται να προσεγγίζει και το 70% σε ΕΛΟ)
- Ενδέχεται να περιέχει στερεά υπολείμματα

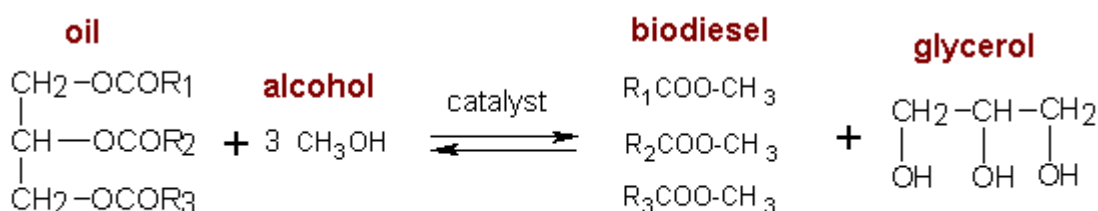
Για την αντιμετώπιση αυτών των πρακτικών ζητημάτων, το έλαιο χρειάζεται να περάσει από μια σειρά διεργασιών ώστε να μετατραπεί στο τελικό προϊόν, το βιοντίζελ.

## 2.3 Διεργασίες παραγωγής βιοντίζελ

Οι διεργασίες παραγωγής υγρών βιοκαυσίμων που έχουν την πιο κοινή αποδοχή παγκοσμίως κατά την εποχή μας είτε για οικονομικούς λόγους είτε για λειτουργικούς λόγους είναι κυρίως οι εξής:

- Η πυρόλυση
- Η ζύμωση
- Η μετεστεροποίηση

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα ασχοληθούμε εξ ολοκλήρου με την διεργασία της μετεστεροποίησης. Η μετεστεροποίηση είναι η κυριότερη διεργασία παραγωγής βιοντίζελ που χρησιμοποιείται παγκοσμίως. Αυτή η χημική αντίδραση μετατρέπει τα τριγλυκερίδια του φυτικού ελαίου σε ένα μίγμα εστέρων των ΕΛΟ που αποτελούν το λάδι. Το τελικό βιοντίζελ λαμβάνεται από τον καθαρισμό του μίγματος των ΜΛΟ. Σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις, χρησιμοποιείται κάποιος καταλύτης για να επιταχύνει την αντίδραση (Εικόνα 10). Ανάλογα με τον καταλύτη που χρησιμοποιείται, μετεστεροποίηση μπορεί να είναι βασική, όξινη ή ενζυμική. Η γενική αντίδραση της μετεστεροποίησης φαίνεται στην εικόνα παρακάτω.



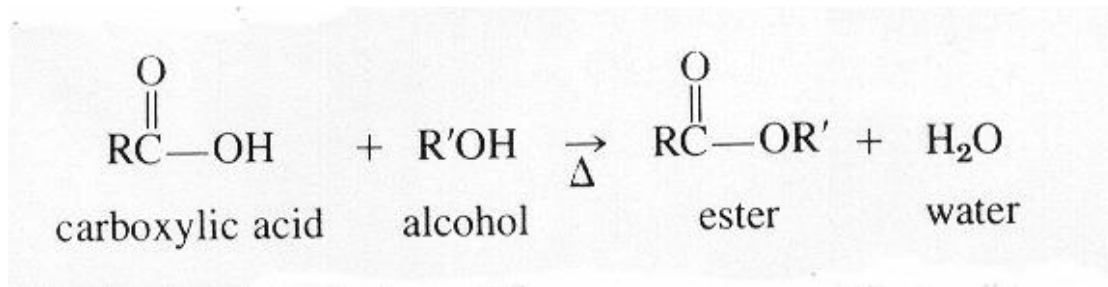
$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$  are hydrophobic rest of fatty acids

Εικόνα 7: Αντίδραση μετεστεροποίησης (ΠΗΓΗ: <http://kfch.upce.cz/>)



## 2.4 Βασική καταλυόμενη μετεστεροποίηση

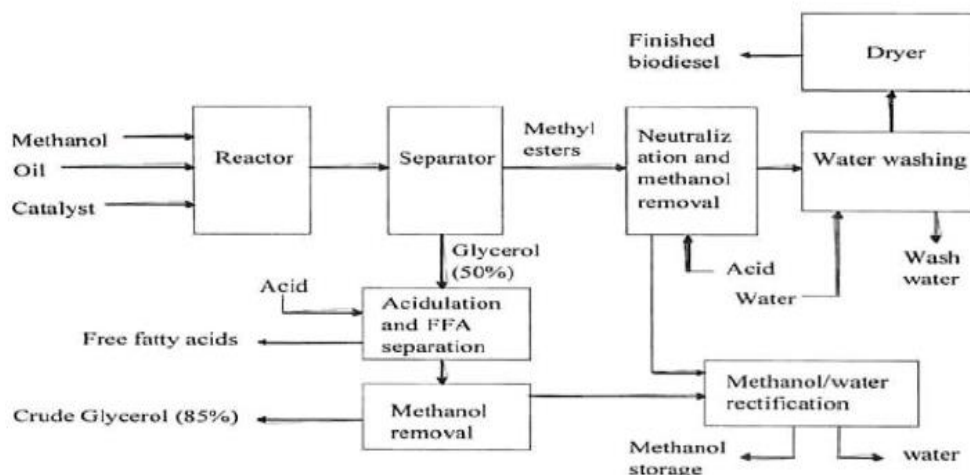
Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, η μετεστεροποίηση είναι η βασική αντίδραση μετατροπής των τριγλυκεριδίων των φυτικών ελαίων σε βιοντίζελ. Υπάρχουν διάφορες εκδοχές μετεστεροποίησης οι οποίες διαφέρουν αναλόγως με την ποιότητα και τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης. Το βασικότερο χαρακτηριστικό που μας “δείχνει” ποια παραλλαγή της αντίδρασης να χρησιμοποιήσουμε είναι η περιεκτικότητα σε ΕΛΟ. Έρευνες έχουν δείξει [Dhanasekaran, 2014] ότι σε πρώτες ύλες όπου η περιεκτικότητα σε ΕΛΟ ξεπερνά το 1-1.5% χρειάζονται όξινη εστεροποίηση πριν την μετεστεροποίηση. Η όξινη εστεροποίηση αποτελεί μια τυπική μέθοδο προεπεξεργασίας των ελαίων υψηλής περιεκτικότητας σε ΕΛΟ. Μέσω της εστεροποίησης επιτυγχάνεται η εξουδετέρωση των ΕΛΟ σε ποσοστό < 1%, ώστε να αποφευχθούν τα προβλήματα σαπωνοποίησης και εμφανίσεις γαλακτωμάτων κατά το στάδιο της βασικής μετεστεροποίησης. Σημαντικό μειονέκτημα της διεργασίας εξουδετέρωσης των ελαίων είναι ότι επηρεάζεται σημαντικά το συνολικό κόστος της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ. Η όξινη ομογενής κατάλυση, παρά το γεγονός ότι δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από το ποσοστό των ΕΛΟ της πρώτης ύλης, αρχικά είχε παραμεριστεί εξαιτίας του σχετικού αργού ρυθμού αντίδρασης της αλλά και της υψηλής ζήτησης σε πρώτες ύλες [Zhang et al., 2003 ; Ramadhas et al., 2005], πλέον όμως χρησιμοποιείται ευρέως ως στάδιο προεπεξεργασίας για τη μείωση της περιεκτικότητας των ΕΛΟ. Η βασική αντίδραση της εστεροποίησης είναι η εξής:



Εικόνα 8: Τυπική αντίδραση εστεροποίησης (ΠΗΓΗ: <http://www2.ucdsb.on.ca/>)

Έπειτα από την εστεροποίηση, το μίγμα που έχουμε πρέπει να εξουδετερωθεί ώστε να απομακρυνθούν οι προσμίξεις όπως ο όξινος καταλυτής, το παραγόμενο νερό κλπ. Αυτό συνήθως επιτυγχάνεται με τον διαχωρισμό των φάσεων στην διαχωριστική χοάνη. Εφόσον συλλέξουμε το προϊόν της εστεροποίησης, είναι έτοιμο να περάσει στο στάδιο της μετεστεροποίησης.

Το στάδιο της βασικής μετεστεροποίησης περιλαμβάνει αρκετά επιμέρους στάδια, κάποια τα οποία φαίνονται και παρακάτω στο διάγραμμα ροής:



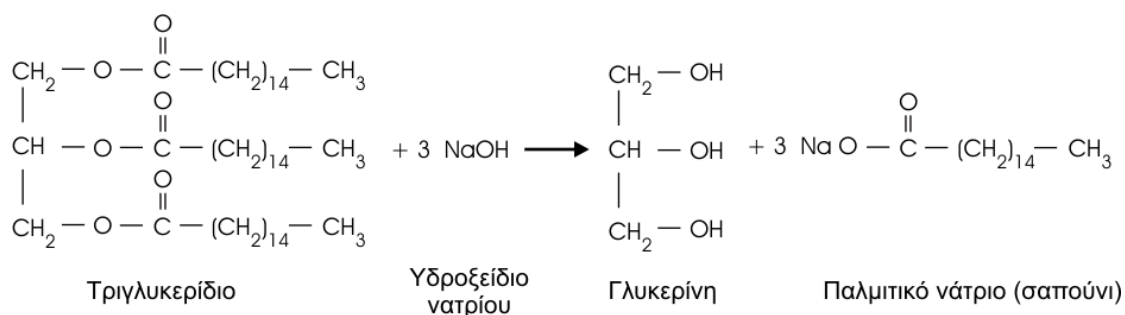
Εικόνα 9: Διάγραμμα ροής διεργασιών μετεστεροποίησης (ΠΗΓΗ: [Knothe, 2005])

## 2.5 Παράγοντες επίδρασης κατά την βασική μετεστεροποίηση

Η μετεστεροποίηση είναι μια αντίδραση, η οποία επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες ως προς την αποτελεσματικότητα της. Οι παράγοντες αυτοί αναφέρονται παρακάτω αναλυτικά.

### 2.5.1 Περιεκτικότητα σε ΕΛΟ και υγρασία πρώτης ύλης

Στην περίπτωση της βασικής καταλυόμενης μετεστεροποίησης, τα ΕΛΟ είναι δυνατόν να μετατραπούν σε σάπωνες, εάν βρίσκονται σε μεγάλη περιεκτικότητά, όπως φαίνεται στην εικόνα παρακάτω.



Εικόνα 10: Αντίδραση σαπωνοποίησης (ΠΗΓΗ: <https://commons.wikimedia.org>)

Όσο υψηλότερη είναι η οξύτητα σε μια συγκεκριμένη πρώτη ύλη, τόσο λιγότερο ευνοϊκή είναι η παραγωγή βιοντίζελ. Έρευνες έχουν δείξει [May, 2004] ότι για περιεκτικότητα σε ΕΛΟ >1%, θα πρέπει να μετατραπούν σε εστέρες με την εφαρμογή της εστεροποίησης για αποφυγή σχηματισμού γαλακτωμάτων.

Όσον αφορά την υγρασία, δεν διαφέρει και πολύ με ότι ισχύει για τα ΕΛΟ. Δηλαδή, όσο αυξάνεται το περιεχόμενο της υγρασίας μειώνεται η μετατροπή των ΕΛΟ και των τριγλυκεριδίων σε ΜΛΟ. Ακόμη και στην περίπτωση που η περιεχόμενη υγρασία του ελαίου είναι 1%, το νερό παρεμποδίζει τη διεργασία εστεροποίησης, διευκολύνοντας την αντίστροφη αντίδραση. Στην περίπτωση αυτή η προσθήκη επιπλέον ποσότητας όξινου καταλύτη λειτουργεί ευεργετικά. Η αντίδραση εστεροποίησης επηρεάζεται αρνητικά και από το νερό που παράγεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Στην περίπτωση αυτή η προσθήκη περίσσειας μεθανόλης μπορεί να αποτρέψει την παραγωγή ύδατος από την αντίστροφη αντίδραση εστεροποίησης.

### 2.5.2 Θερμοκρασία αντίδρασης

Η θερμοκρασία της αντίδρασης διατηρείται σύμφωνα με πολλούς ερευνητές κατά τη διάρκεια των διαφόρων σταδίων μεταξύ 45-65 °C. Ο λόγος που το όριο είναι κοντά στους 60°C είναι ακριβώς λίγο κάτω από το σημείο βρασμού της μεθανόλης (64,7 °C) [Shakhashiri, 1989]. Ως εκ τούτου, σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 64,7°C, η μεθανόλη εξατμίζεται και αυτή είναι η αιτία που η αντίδραση έχει χαμηλότερη απόδοση σε θερμοκρασίες της τάξης των 70 °C και 80 °C. Συγκεκριμένη μελέτη [Leung & Guo, 2006] έδειξε ότι θερμοκρασία υψηλότερη από 50 °C είχε αρνητικό αντίκτυπο σχετικά με την απόδοση για κάποιες πρώτες ύλες, αλλά είχε μια θετικό αντίκτυπο για χρησιμοποιημένα ελαία με υψηλότερα ιξώδη. Ωστόσο, με γνώμονα την μείωση της ενέργειας που καταναλώνεται, θα πρέπει να εφαρμόζονται και χαμηλότερες θερμοκρασίες. [Hayyan et al., 2010]

### 2.5.3 Αναλογία μεθανόλης :ελαίου

Μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν την απόδοση σε εστέρα είναι η στοιχειομετρική αναλογία αλκοόλης /ελαίου. Η στοιχειομετρική αναλογία για την αντίδραση μετεστεροποίησης σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις απαιτεί τρία mole αλκοόλης και ένα mole τριγλυκερυδίου για να παραχθούν τρία mole των αλκυλεστέρων λιπαρών οξέων και ένα mole γλυκερίνης. Ωστόσο, η μετεστεροποίηση είναι μια αντίδραση ισορροπίας για την οποία απαιτείται μεγάλη περίσσεια αλκοόλης ώστε να μετατοπιστεί η αντίδραση προς τα δεξιά. Για την επίτευξη της μέγιστης μετατροπής σε μεθυλεστέρες απαιτείται μοριακή αναλογία τουλάχιστον 6:1. Η μοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου δεν επηρεάζει την οξύτητα, το βαθμό υπεροξειδίου, τη σαπωνοποίηση και το βαθμό ιωδίου των μεθυλεστέρων [Tomasevic et al., 2003]. Ωστόσο, η υψηλή μοριακή αναλογία της αλκοόλης στο φυτικό έλαιο λειτουργεί κατασταλτικά παρεμποδίζοντας το διαχωρισμό της γλυκερίνης λόγω αύξησης της διαλυτότητας. Η παρουσία της γλυκερίνης στο διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη παραγωγή εστέρων.[ Dhanasekaran, 2014]

### 2.5.4 Είδος – αναλογία καταλύτη

Διάφοροι καταλύτες έχουν χρησιμοποιηθεί κατά τη μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων, όπως είναι τα αλκαλικά οξέα, ένζυμα ή ετερογενείς καταλύτες, μεταξύ των οποίων αποτελεσματικότεροι είναι, το  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , το  $\text{CH}_3\text{ONa}$ , το  $\text{CH}_3\text{OK}$ . Εάν το έλαιο περιέχει υψηλή περιεκτικότητα σε ΕΛΟ και περίσσεια νερού, καταλληλότερος για τη μετεστεροποίηση είναι ο όξινος καταλύτης. Οξέα όπως,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  ή οργανικά  $-\text{SO}_3\text{H}$ , χρησιμοποιούνται ως καταλύτες για την αντίδραση μετεστεροποίησης. Από μελέτες έχει βρεθεί ότι το  $\text{H}_2\text{SO}_4$  παρουσιάζει καλύτερη

καταλυτική ενεργότητα συγκριτικά με το HCl. Ως καταλύτης στη διαδικασία της μεθανόλυσης καταλυόμενη από αλκάλιο, κυρίως έχουν χρησιμοποιηθεί το NaOH και το KOH, σε συγκεντρώσεις 0,4 έως 2 % w.t. σε έλαιο. Εξευγενισμένα και ακατέργαστα έλαια με προσθήκη 1 % w.t. NaOH ή KOH οδηγούν σε υψηλή μετατροπή.

### 2.5.5 Χρόνος αντίδρασης

Ο χρόνος αντίδρασης αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τον καθορισμό της απόδοσης των αντιδράσεων. Για βασική μετεστεροποίηση συνήθως ο χρόνος αντίδρασης κυμαίνεται στα 30–120 min. Κατά την όξινη εστεροποίηση απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι με τη χημική αντίδραση όμως να προχωρά πολύ γρήγορα από τα πρώτα min ενώ μετά τη 1 h δεν παρατηρείται σημαντική μετατροπή σε εστέρες. Παρόλα αυτά, δεν υπάρχει κάποιο συγκεκριμένο πρότυπο αφού ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και σε κάθε περίπτωση πρέπει να μελετάται διεξοδικά.

### 2.5.6 Ταχύτητα ανάδευσης

Η ανάμιξη είναι πολύ σημαντική στις αντιδράσεις εστεροποίησης και μετεστεροποίησης, δεδομένου ότι τα έλαια και τα λίπη είναι μη αναμίξιμα με το διάλυμα καταλύτη–αλκοόλης. Από μελέτες έχει παρατηρηθεί ότι ταχύτητες περιστροφής από 350 – 600 rpm παρουσιάζουν το μέγιστο ποσοστό αντίδρασης αντίστοιχο χρόνο από 30 – 60min και σε θερμοκρασίες 40-60 °C. Μεγαλύτερες ταχύτητες περιστροφής όμως ίσως προσθέτουν μεγαλύτερο ποσοστό οξυγόνο στο αντιδρών μείγμα κάτι που δεν είναι επιθυμητό. Επίσης, απ' την άλλη ο χρόνος για

την ολοκλήρωση της αντίδρασης ενδέχεται να αυξηθεί με την μείωση της ταχύτητας ανάδευσης, γι' αυτό και είναι πολύ σημαντικό να βρεθεί ο κατάλληλος ρυθμός ανάμιξης της αντίδρασης μας.

## 2.6 Η διεθνής επιστημονική εμπειρία για την διαδικασία παραγωγής

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η διαδικασία παραγωγής βιοντίζελ μέσω μετεστεροποίησης είναι αυτή που χρησιμοποιείται κατά κόρον παγκοσμίως. Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν πολλές παραλλαγές που έχουν εφαρμοσθεί ανάλογα με κάθε περίπτωση.

Πολύ συνήθης περίπτωση είναι και η περίπτωση όξινης και βασικής μετεστεροποίησης 2 βημάτων [Charoenchaitrakool & Thienmethagkoon, 2011] όπου αρχικά στο πρώτο βήμα, το έλαιο θερμάνθηκε στην επιθυμητή θερμοκρασία χρησιμοποιώντας λουτρό ύδατος και ένα μαγνητικό αναδευτήρα. Η ταχύτητα του αναδευτήρα διατηρήθηκε σταθερή στους 400 rpm. Στη συνέχεια προστέθηκαν οι υπολογισμένες ποσότητες  $H_2SO_4$  και μεθανόλης. Η αντίδραση σταμάτησε στον προκαθορισμένο χρόνο αντίδρασης. Η φιάλη στη συνέχεια γρήγορα βυθίστηκε σε κρύο νερό για να σταματήσει η αντίδραση. Το μείγμα αφέθηκε να καθιζάνει για 1h καταλήγοντας σε δύο διακριτές υγρές φάσεις. Η περίσσεια μεθανόλης αφαιρέθηκε από την διαχωριστική χοάνη, ενώ οι ΜΛΟ και τα τριγλυκερίδια που δεν αντέδρασαν πέρασαν στο δεύτερο βήμα όπου αντιδρούν περαιτέρω με  $KOH$ . Μετά το πέρας της αντίδρασης στο δεύτερο βήμα, το λαμβανόμενο μείγμα αφέθηκε να κατακαθίσει όλη

τη νύκτα καταλήγοντας σε δύο ξεχωριστές υγρές φάσεις, του βιοντίζελ πάνω και της γλυκερίνης κάτω. Το βιοντίζελ πλένεται με απιονισμένο νερό αρκετές φορές μέχρι να διαυγαστεί. Στη συνέχεια προστίθεται  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ώστε να προσροφήσει την περίσσεια του νερού. Στις αναλύσεις που έγιναν, στην βέλτιστη περιοχή της αντίδρασης, η περιεκτικότητα σε ΜΛΟ ήταν περίπου 90,5%.

Σε άλλη περίπτωση [Zhang et al. 2003] μετατροπής χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων σε βιοντίζελ, σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής έλαβε χώρα αντίδραση όξινης μετεστεροποίησης **μόνο** με συνθήκες: 50:1 στοιχειομετρική αναλογία μεθανόλης ελαίου, 1,3:1 αναλογία  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : ελαίου, θερμοκρασία αντίδρασης  $80^\circ\text{C}$ , πίεση 400kPa και θερμοκρασία ελαίου στους  $60^\circ\text{C}$ . παρατηρήθηκε ότι σε 4h αντίδρασης η μετατροπή σε ΜΛΟ προσέγγιζε το 97%.

Επίσης, είχε εξεταστεί βασική μετεστεροποίηση σε δείγμα χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων με αρχική περιεκτικότητα σε ΕΛΟ 2% [Subudak, Yildiz, 2010]. Αρχικά, το έλαιο φιλτραρίστηκε για την απομάκρυνση των στέρεων κατάλοιπων και στη συνέχεια θερμάνθηκε στους  $105\text{-}110^\circ\text{C}$  για να απομακρυνθεί το νερό. Η περιεκτικότητα του σε νερό ήταν 7% και 1% σε στερεά σωματίδια. Οι παράμετροι της αντίδρασης ήταν 35:1 αναλογία μεθανόλης: ελαίου, 0,02% w/w καταλυτής (μονοξειδίο του νατρίου), θερμοκρασία αντίδρασης  $58^\circ\text{C}$  και χρόνος 2h. Ανάλογα με τον τρόπο εξευγενισμού του τελικού προϊόντος η περιεκτικότητα σε ΜΛΟ έφτανε μέχρι το 85%.

Βλέποντας ότι η βασική μετεστεροποίηση ενός βήματος δεν έχει καλά αποτελέσματα σε ελαία με ΕΛΟ  $>1\%$ , μπορεί να εφαρμοστεί βασική μετεστεροποίηση 2 βημάτων, όπου αφαιρεί την πλειοψηφία των μόνο-, δι- και τρι-



γλυκερίδια κατά το πρώτο στάδιο και εκείνα που παραμένουν αφαιρούνται στο δεύτερο στάδιο, με αποτέλεσμα πιο καθαρό προϊόν.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε [Predojevic, 2008] είναι η εξής: η γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης προς έλαιο είναι 6:1 εξίσου και στα δύο στάδια. Επιπλέον, αναμίχθηκε με 2,0 g KOH (η αλλιώς 1% κ.β.). το μίγμα μεθανόλης – KOH προστέθηκε στο έλαιο και αναδεύτηκε έντονα για 30 min στους 30°C με ρυθμό 400 rpm. Μετά από διαχωρισμό 1h σε διαχωριστική χοάνη, το ανώτερο στρώμα εστέρα περνάει στο δεύτερο στάδιο, όπου θερμάνθηκε στους 60°C και αναμίχθηκε με άλλο ένα μίγμα μεθανόλης – KOH για 30 min σε 400 rpm. Στη συνέχεια, αφέθηκε να διαχωριστεί για 12 h. Το τελικό ακατέργαστο βιοντίζελ μεταφέρθηκε στο περιστροφικό εξατμιστήρα για την απομάκρυνση μεθανόλης στους 65° C και 20 kPa. Έπειτα, πάρθηκε στον εξευγενισμό για την περαιτέρω απομάκρυνση των υπολειμμάτων. Οι τελικές αναλύσεις έδειξαν ότι επιτυγχάνεται πολύ υψηλή περιεκτικότητά σε ΜΛΟ (>96,7%).

Μια ακόμα περίπτωση εστεροποίησης πριν από την βασική μετεστεροποίηση είναι αυτή της χρήσης PTSA( P-toluensulfonic acid) για κατάλυση [Hayyan et al. 2010]. Τα βέλτιστα χαρακτηριστικά ήταν: για την εστεροποίηση 0,75% κ.β. PTSA, 10:1 αναλογία μεθανόλης ελαίου, 60°C θερμοκρασία αντίδρασης και 60 λεπτά χρόνος με την μετατροπή σε ΜΛΟ να φτάνει στο 90,9%. Στην μετεστεροποίηση είχαμε 1% w/w KOH, 10:1 αναλογία μεθανόλης ελαίου, 60°C θερμοκρασία αντίδρασης 60 min χρόνο αντίδρασης και 400 rpm ανάδευση με την τελική μετατροπή σε ΜΛΟ να είναι 93%.

Σε μελέτη όπου έπρεπε να επιτευχθεί το ελάχιστο επιτρεπτό όριο σε ΜΛΟ (96,5%) [Sani et al. 2012] πραγματοποιήθηκαν μια διεργασία εστεροποίησης με PTSA και

2 βήματα μετεστεροποίησης με NaOMe σε αναλογίες όπως φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2: Αναλογίες αντιδράσεων (η ποσότητα ελαίου που αντιδρά είναι 1000 kg) [Sani, 2012]

Τύπος αντίδρασης	Αναλογία με έλαιο		
	Μεθανόλη (mole)	PTSA (%κ.β.)	NaOMe (kg)
<b>Εστεροποίηση</b>	3	0,3	-
<b>Πρώτο βήμα μετεστεροποίησης</b>	1,25	-	17,7
<b>Δεύτερο βήμα μετεστεροποίησης</b>	1,25	-	5

Σε χρόνο αντίδρασης 1h για κάθε διεργασία η περιεκτικότητα σε ΜΛΟ ήταν 81, 88 και 95%. Παρατηρήθηκε όμως πως με μια μικρή παράταση στον χρόνο της 2<sup>ης</sup> μετεστεροποίησης φτάνει το επιθυμητό όριο του 96,5%.

Τέλος, μια διεργασία που δεν είναι κ τόσο δημοφιλής όσο η κλασσική μετεστεροποίηση, είναι η ενζυμική μετεστεροποίηση [Alam et al. 2013]. Σε πρώτες ύλες με περιεκτικότητα σε ΕΛΟ >1% γνωρίζουμε ότι χρειάζεται προεπεξεργασία με όξινο καταλυτή κ ύστερα μετεστεροποίηση. Αντ' αυτού, η μετεστεροποίηση ελαίου με υψηλά ΕΛΟ μπορεί να γίνει απ' ευθείας με τη χρήση της λιπάσης *Candida cylindracea* στην ενζυμική μετεστεροποίηση. Ο λόγος που χρησιμοποιείται είναι επειδή δεν προωθεί τις δευτερεύουσες αντιδράσεις, δεν σχηματίζει σάπωνες και δεν περιορίζεται από την υψηλή περιεκτικότητα σε ΕΛΟ [Ghaly et al., 2010], αποφεύγοντας έτσι τα δύο στάδια μετεστεροποίησης. Ωστόσο, η ενζυμική διεργασία δεν λαμβάνει ακόμα πολύ εμπορική προσοχή λόγω του υψηλού κόστους των ενζύμων αλλά και ενζυμικής αναστολής που προκαλείται από την αλκοόλη, το νερό

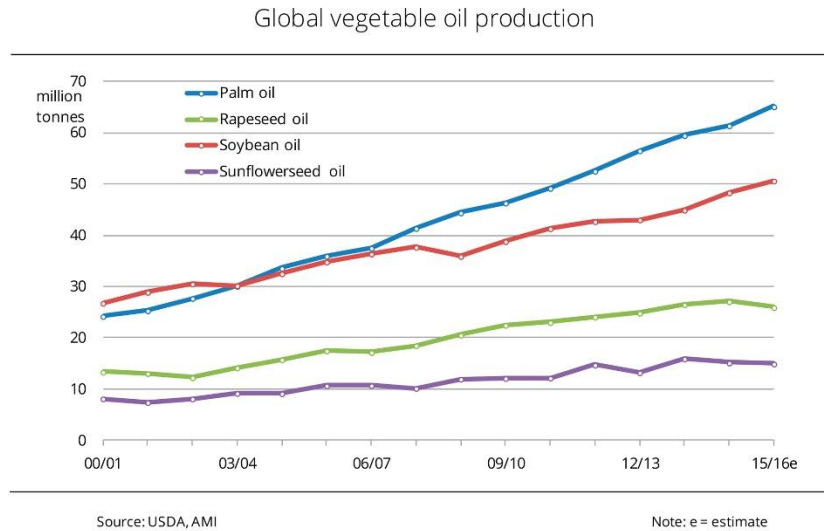
και την γλυκερίνη. Η αρχική περιεκτικότητα σε ΕΛΟ του ελαίου ήταν 51,8% περίπου. Με χαρακτηριστικά αντίδρασης: 4:1 αιθανόλη :έλαιο, 1:10 λιπάση : έλαιο, 40°C θερμοκρασία 200 rpm ανάδευση και 5h χρόνο αντίδρασης η μετατροπή σε ΜΛΟ ήταν περίπου 35% στην καλύτερη περίπτωση. Σιγουρά είναι χαμηλό το ποσοστό αλλά σε συνδυασμό με την πολύ υψηλή αρχική τιμή ΕΛΟ η μετατροπή ήταν αρκετά καλή. [Alam, 2012]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

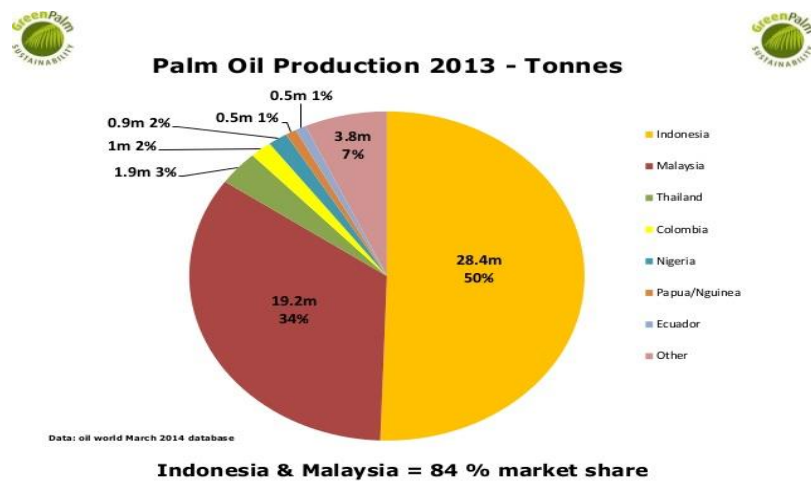
### 3.1 Πρώτες ύλες – Εργαστηριακός εξοπλισμός – Όργανα μέτρησης

#### 3.1.1 Φοινικέλαιο

Το φοινικέλαιο (*Elaeis guineensis*) είναι τροπικό έλαιο, το οποίο ευδοκimeί μόνο ανάμεσα σε 10 μοίρες βόρεια ή νότια του Ισημερινού. Αυτές οι περιοχές όπου καλλιεργείται είναι κυρίως τεράστιες εκτάσεις τροπικών δασών πλούσιες σε βιοποικιλότητα στις ηπείρους της Ασίας, της Αφρικής και της Νότιας Αμερικής. Εκτιμάται ότι υπάρχουν 13 με 14 εκατομμύρια εκτάρια φυτειών φοινικέλαιου γύρω από τον Ισημερινό, παράγοντας συνολικά 56,2 εκατομμύρια τόνους φοινικέλαιο το 2013, το οποίο αντιστοιχεί στο 35% της παγκόσμιας ζήτησης φυτικού ελαίου(πλέον κατέχει την 1<sup>η</sup> θέση στην παγκόσμια ζήτηση φυτικού ελαίου). Στις εικόνες που ακολουθούν παρακάτω φαίνονται η παραγωγή κάθε φυτικού ελαίου ανά χρόνο όπως και η ποσοστιαία παραγωγή φοινικέλαιου σε κάθε χώρα.



Εικόνα 11: Παραγωγή ελαίων παγκόσμια (ΠΗΓΗ: <http://www.ufop.de/>)



Εικόνα 12: Παραγωγή φοινικέλαιου το έτος 2013(ΠΗΓΗ: <http://www.slideshare.net/>)

Υπάρχουν 2 είδη φοινικέλαιου:

- το ακατέργαστο φοινικέλαιο(Crude Palm Oil, CPO) το οποίο εξάγεται από τους καρπούς του φρούτου του φοίνικα και
- το πυρηνέλαιο του φοίνικα(Palm Kernel Oil, PKO) το οποίο εξάγεται από τους πυρήνες(κουκούτσι) του φρούτου του φοίνικα

Υπολογίζεται, ότι η κατά μέσο όρο παραγωγή των 2 αυτών ειδών φοινικέλαιου είναι 3.9 τόνοι ακατέργαστο CPO και 0,5 τόνοι PKO ανά εκτάριο.

(πηγή: <http://greenpalm.org/>).

Το φοινικέλαιο χρησιμοποιείται κυρίως για μαγειρικές χρήσεις ή για κατασκευή φαγώσιμων ειδών. Άρα καταλαβαίνουμε ότι είναι λογικό ότι θα ναι αρκετά μεγάλη η ποσότητα χρησιμοποιημένου φοινικέλαιου που προκύπτει. Στην παρούσα πειραματική μελέτη η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε είναι το χρησιμοποιημένο φοινικέλαιο από CPO. Να σημειωθεί πάλι, ότι η πρώτη ύλη προμηθεύτηκε από γνωστή καφετέρια – εστιατόριο στο Παλιό Λιμάνι Χανίων. Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται το προφίλ των Ελευθέρων Λιπαρών Οξέων (ΕΛΟ) του CPO.

Πίνακας 3: προφίλ ΕΛΟ φοινικέλαιου (Πηγή: <http://www.chempro.in/>)

Ονομασία ΕΛΟ	Χημικός τύπος	Περιεκτικότητα (%)
Μυριστικό οξύ	C14:0	0.5-2.0
Παλμιτικό οξύ	C16:0	32.0-45.0
Στεαρικό οξύ	C18:0	2.0-7.0
Ολεϊκό οξύ	C18:1	38.0-52.0
Λινολεϊνικό οξύ	C18:3	-
Λινολεϊκό οξύ	C18:2	5.0-11.0
Αραχιδικό οξύ	C20:0	-

### 3.1.2 Παρουσίαση εξοπλισμού εργαστηρίου

Αρχικά, να αναφερθεί ότι η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε στο «Εργαστήριο Ανανεώσιμων και Βιώσιμων Ενεργειακών Συστημάτων» που στεγάζεται στο Κτήριο Κ1 του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

#### ι Σταθερός εξοπλισμός εργαστηρίου

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Πίνακας 4: εργαστηριακός εξοπλισμός

Είδος εξοπλισμού	Εταιρία παραγωγής
Ποτήρια ζέσεως όγκου 50,100,250,400,1000 mL	ISOLAB Laborgeräte GmbH
Κωνική φιάλη 250 mL	PYREX™
Διαχωριστικές χοάνες 100,250,500 mL	Lenz Laborglas
Σφαιρικές φιάλες 50,100,500 mL	Kimble Chase
Ογκομετρικοί κύλινδροι 5,50,250,500 mL	Simax
Αποστακτική στήλη 25 mL	-
Πιπέτες 1,10,20 mL	Precicolor HBG W-Germany
Φιάλες αποθήκευσης με καπάκι 400,1000 mL	Schott AG
Πλαστικές φιάλες φυγοκέντρωσης 10,50 mL	Sarstedt
Μαγνήτες ανάδευσης	-
Κάθετη ψήκτρα	-

Μαγνητικός αναδευτήρας	Velp Scientifica
Περιστροφικός εξατμιστήρας	Heidolph
Όργανο φυγοκεντρησης	Heraeus
Ένεση 1μL	Restek
Μικρά δοχεία αποθήκευσης 5 mL	Restek
<b>Όργανα μέτρησης</b>	<b>Εταιρία παραγωγής</b>
Θερμόμετρο	Brannan
2 ψηφιακές ζυγαριές	Scaltek
Αέριος χρωματογράφος GC-17A	Shimadzu

## ii Αναλώσιμα εργαστηρίου - πρότυπα

Στον παρακάτω πίνακα εμφανίζονται αναλυτικά τα αναλώσιμα καθώς κ τα πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία

Πίνακας 5: Αναλώσιμα – πρότυπα

Είδος χημικού	Κατάσταση χρήσης	Εταιρία παραγωγής
Methanol 99,8%	Υγρό	Fluka
Sulfuric acid 95%	Υγρό	Fluka
Potassium Hydroxide 85%	Σε μορφή pellet	Panreac Quimica Sau
Ethanol 99,9%	Υγρό	Fisher Scientific, P.A.
Diethylester 99,5%	Υγρό	Panreac Quimica Sau
Acetone	Υγρό	BDH Prolabo Chemicals
Magnesium silicate	Σε μορφή σκόνης	Magnesol D-Sol, Dallas Group
Phenolphthalein 98-100%	Υγρό	Riedel-de Haën
Sodium Sulfate anhydrous	Σε μορφή σκόνης	Fluka



n-Heptane	Υγρό	PESTANAL®, solvent for residue analysis
<b>Πρότυπα ανάλυσης</b>		
Methyl heptadecanoate	Σε μορφή σκόνης	Fluka analytical standard (≥99%)

## 3.2 Αναλυτικές μέθοδοι

### 3.2.1 Μέτρηση Αριθμού οξύτητας (Α.Ο.) – Ελευθέρων λιπαρών οξέων (Ε.Λ.Ο.)

Ο υπολογισμός του ΑΟ και των ΕΛΟ φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών γίνεται σύμφωνα με την μέθοδο EN ISO 660.

#### i Προσδιορισμός ΑΟ

Η μεθοδολογία που ακολουθείται είναι η εξής:

- Ζυγίζουμε 10 g δείγματος σε κωνική φιάλη.
- Στην κωνική φιάλη, Προσθέτουμε 100 mL διαλύματος αιθανόλης-αιθέρα σε αναλογία 1:1 και 2-3 σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλείνης
- Στην στήλη απόσταξης, τοποθετούμε πιπέτα το διάλυμα ΚΟΗ 0,1 mole/L σε αιθανόλη που χρειάζεται για την εξουδετέρωση.
- Κατόπιν και με προσοχή ξεκινά η διαδικασία τιτλοδότησης (προσθέτουμε το διάλυμα εξουδετέρωσης σταγόνα-σταγόνα) με παράλληλη ανάδευση (με το χέρι) κυκλικά.

- όταν το διάλυμα αποκτήσει ένα έντονο μωβ χρώμα, σταματάμε και μετράμε τον όγκο του διαλύματος εξουδετέρωσης που προσθέσαμε. Καταγράφουμε την μέτρηση.

Ο ΑΟ υπολογίζεται ως:

$$AO(mgKOH / g) = \frac{56,1 \frac{g}{mol} \cdot 0,1 \cdot V}{m} \quad (3.1)$$

Όπου:

V: όγκος δ/τος που χρειάστηκε για την εξουδετέρωση (mL)

m: αρχική μάζα δείγματος (g)

## ii προσδιορισμός ΕΛΟ

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε ΕΛΟ% υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$Acidity(\%) = \frac{M_{oleic} \cdot 0,1 \cdot V \cdot 0,1}{m} \quad (3.2)$$

Όπου

M<sub>oleic</sub>: η περιεκτικότητα σε Ολεϊκό οξύ του ΚΟΗ η οποία είναι: 282 g/mole

V: όγκος δ/τος που χρειάστηκε για την εξουδετέρωση (mL)

(ΠΗΓΗ: ΕΛΟΤ ISO 150660)

### 3.2.2 Υπολογισμός ποσότητας μεθανόλης για μετεστεροποίηση

Έστω  $m$  η μάζα του δείγματος που έχουμε να εξετάσουμε και  $x$  η μάζα μεθανόλης που πρέπει να προσθέσουμε. Όπως έχουμε αναφέρει και σε προηγούμενο κεφάλαιο η στοιχειομετρική αναλογία μεθανόλης: ελαίου που έχουμε στην αντίδραση είναι 6:1. Αρά, για να βρούμε την  $x$  ποσότητα μεθανόλης εργαζόμαστε ως εξής:

$$\frac{n_{Methanol}}{n_{oil}} = 6 \Rightarrow \frac{x}{Mr_{methanol}} = 6 \cdot \frac{m}{Mr_{oil}} \Rightarrow \frac{x}{32,04} = 0,021m \Rightarrow x = 0,682m \quad (3.3)$$

Έτσι για κάθε ποσότητα ελαίου που θέλουμε για την διαδικασία της μετεστεροποίησης μπορούμε να υπολογίσουμε την ποσότητα μεθανόλης που πρέπει να προσθέσουμε.

Τέλος, η (3.3) βγάζει αποτέλεσμα σε g. Από την εταιρία παραγωγής της μεθανόλης όμως δίνεται πως η πυκνότητα της είναι 1 (1g→1mL). Αρά η (3.3) εξάγει αποτέλεσμα και σε mL.

### 3.2.3 Αέρια χρωματογραφία – προσδιορισμός περιεκτικότητας σε μεθυλεστέρες

Οι χρωματογραφικές μέθοδοι αποτελούν το σημαντικότερο μέσο για την ανάλυση του βιοντίζελ. Οι περισσότερες αναλύσεις πραγματοποιούνται μέσω Υγρής ή Αέριας χρωματογραφίας, ενώ αναφορές υπάρχουν και στη χρήση χρωματογραφίας πηκτής γέλης (Gel Permeation Chromatography, GPC) για την ταυτοποίηση των προϊόντων της μετεστεροποίησης. Η πρώτη αναφορά στην ανάλυση σε ΑΧ σημειώνεται [Freedman et al., 1986] για τον προσδιορισμό των μεθυλικών και βουτυλικών εστέρων του σογιέλαιου. Στην πρώτη αναφορά χρωματογραφικής τεχνικής

[Freedman et al., 1984] σχετικά με τη μετεστεροποίηση, χρησιμοποιήθηκε λεπτή στιβάδα (Thin-Layer Chromatography, TLC) με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (Flame Ionization Detector, FID). Μέχρι σήμερα η αέρια χρωματογραφία αποτελεί την πιο διαδεδομένη τεχνική εξαιτίας της γενικά μεγαλύτερης ακρίβειας στην ποσοτικοποίηση των εστέρων αλλά και των επιμέρους συστατικών του βιοντίζελ, όπως μόνο-, δι- και τριγλυκεριδίων αλλά και προσμίξεων του καυσίμου όπως της ελεύθερης γλυκερίνης και της μεθανόλης. Η ακρίβεια της μεθόδου μπορεί να επηρεαστεί από παράγοντες όπως την αστάθεια της βασικής γραμμής και υπερκαλυπτόμενων σημάτων. Σημαντικά μειονεκτήματα της τεχνικής αυτής αποτελούν η χαμηλή ακρίβεια στην εύρεση των μεθυλεστέρων κατά την ανάλυση, η ευαισθησία της στην υγρασία, η μη συμβατότητα των υλικών καθώς και το υψηλό κόστος του οργάνου [Cvengros et al., 1997].

Η περιεκτικότητα των ΜΛΟ σε σχέση με τα δεδομένα που πήραμε από τον αέριο χρωματογράφο, τα οποία φαίνονται με την μορφή κορυφών εμφάνισης κάθε μεθυλεστέρα (AREA%) σε κάποιον συγκεκριμένο χρόνο παραμονής (retention time) ανάλογα με το θερμοκρασιακό πρόγραμμα, υπολογίζεται σύμφωνα με την μέθοδο EN ISO 14214:2012 ως εξής:

$$C = \frac{\sum A - A_{EI}}{A_{EI}} \cdot \frac{C_{EI} \cdot V_{EI}}{m} \% \quad (3.4)$$

Όπου:

C: περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες

$\sum A$ : σύνολο των μεθυλεστέρων εκφρασμένο ως Area(%) που καταγράφηκαν στην χρωματογραφία

A<sub>ΕΙ</sub>: η κορυφή του προτύπου που χρησιμοποιήθηκε (methyl heptadecanoate)  
εκφρασμένη ως Area (%)

C<sub>ΕΙ</sub>: συγκέντρωση του προτύπου =10mg/mL

V<sub>ΕΙ</sub>: όγκος προτύπου που χρησιμοποιείται για την δημιουργία του δείγματος που εισέρχεται στο AX (mL)

m: μάζα του βιοντίζελ στο δείγμα(mg)

### 3.2.4 Ανάλυση ιδιοτήτων βιοντίζελ

Οι προδιαγραφές και οι μέθοδοι ελέγχου για την ποιότητα του βιοντίζελ ορίζονται σύμφωνα με το πρότυπο EN 14214: 2012. Οι ιδιότητες πρέπει να ελέγχονται και τα τυπικά όρια και οι μέθοδοι προσδιορισμού παρουσιάζεται στον Πίνακα παρακάτω.

Πίνακας 6: Ιδιότητες βιοντίζελ κατά EN 14214: 2012

Ιδιότητα	Μονάδα μέτρησης	Όριο		Μέθοδος προσδιορισμού
		Min.	Max.	
Περιεχόμενοι Εστέρες	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675 / EN ISO 12185
Ιξώδες στους 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,5	5,0	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	°C	> 101	-	ISO 3679
Περιεχόμενο σε Θείο	mg/kg	-	10	-
Υπόλειμμα Άνθρακα (σε 10% υπόλειμμα απόσταξης)	% (m/m)	-	0,3	EN ISO 10370
Αριθμός Κετανίου	-	51,0	-	EN ISO 5165

<b>Περιεχόμενο Τέφρας σε Θειικά</b>	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
<b>Περιεχόμενο Ύδωρ</b>	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
<b>Συνολική Ρύπανση</b>	mg/kg	-	24	EN 12662
<b>Διάβρωσης Λωρίδας Χαλκού (3 h σε 50 °C)</b>	rating	1	1	EN ISO 2160
<b>Θερμική Σταθερότητα</b>	-	-	-	-
<b>Οξειδωτική Σταθερότητα, 110°C</b>	h	6	-	EN 14112
<b>Αριθμός Οξύτητας</b>	mg KOH/g	-	0,5	EN 14104
<b>Ποσότητα Ιωδίου</b>	-	-	120	EN 14111
<b>Λινολενικός Μεθυλεστέρας</b>	% (m/m)	-	12	EN 14103
<b>Πολυακόρεστοι (&gt;=4 διπλοί δεσμοί) Μεθυλεστέρες</b>	% (m/m)	-	1	-
<b>Περιεχόμενο Μεθανόλης</b>	% (m/m)	-	0,2	EN 14110
<b>Περιεχόμενο σε Μονογλυκερίδια</b>	% (m/m)	-	0,8	EN 14105
<b>Περιεχόμενο σε Διγλυκερίδια</b>	% (m/m)	-	0,2	EN 14105
<b>Περιεχόμενο σε Τριγλυκερίδια</b>	% (m/m)	-	0,2	EN 14105
<b>Ελεύθερη Γλυκερίνη</b>	% (m/m)	-	0,02	EN 14105 / EN 14106
<b>Συνολική Γλυκερίνη</b>	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
<b>Μέταλλα Αλκαλίων (Na+K)</b>	mg/kg	-	5	EN 14108 / EN 14109
<b>Περιεχόμενο Φωσφόρου</b>	mg/kg	-	10	EN 14107

### 3.3 Πειραματική διαδικασία

Παρακάτω γίνεται λεπτομερής καταγραφή όλων των επιμέρους διεργασιών που διενεργήθηκαν μέχρι την παραγωγή του τελικού βιοντίζελ. Να αναφερθεί ότι, κατά την διάρκεια του διαστήματος που έγιναν οι δοκιμές, υπήρξαν διάφορες παραλλαγές σε βήματα ή ποσότητες αναλώσιμων μέχρι να επιλεγεί η τελική 'συνταγή'. Οι παραλλαγές και οι παρατηρήσεις καταγράφονται σε παρακάτω κεφάλαιο.

#### 3.3.1 Προεπεξεργασία δείγματος

Στο στάδιο αυτό το δείγμα μας προετοιμάζεται για το κύριο μέρος της διαδικασίας, την βασική μετεστεροποίηση αλλά και μας δίνει κάποιες πληροφορίες σχετικά με το ποια βήματα θα ακολουθήσουμε παρακάτω. Αναλυτικότερα:

- Μέτρηση ΑΟ – ΕΛΟ

Εδώ υπολογίζουμε τα ΑΟ και ΕΛΟ με τον τρόπο που περιγράφεται στην ενότητα 3.2.1. Είναι πολύ σημαντικό να πάρουμε αυτές τις μετρήσεις διότι ανάλογα με το αποτέλεσμα που θα πάρουμε θα αποφασίσουμε εάν προχωρήσουμε σε όξινη εστεροποίηση πριν από την μετεστεροποίηση. Πολλοί ερευνητές [Ghadge, 2006 ; Tiwari et al., 2007] ανέφεραν ότι δείγματα περιεκτικότητας πάνω από 1% w/w σε ΕΛΟ μπορούν να σχηματίσουν σάπωνες κατά την μετεστεροποίηση. Επιπλέον, [Zhang et al. 2003] έχει αναφερθεί ότι μόνο το καλά εξευγενισμένα ελαία με λιγότερο από 0,5% ΕΛΟ ή αντίστοιχα σε μια τιμή ΑΟ της τάξης του 1 mg KOH/g

μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατ' ευθείαν στην διαδικασία της μετεστεροποίησης [Charoenchaitrakool, 2011].

- Απομάκρυνση υγρασίας στο αρχικό δείγμα

Μεθοδολογία: τοποθετούμε το δείγμα σε σφαιρική φιάλη, ζυγίζοντας το καθαρό βάρος του ελαίου. Τοποθετούμε την φιάλη στον περιστροφικό εξατμιστήρα (φαίνεται στην εικόνα 13 ) και το βάζουμε συνθήκες 100°C απιονισμένο νερού, 100 rpm περιστροφή για μια ώρα. Μετά το τέλος αποσύρουμε και ζυγίζουμε ξανά το τελικό δείγμα. Καταγράφουμε το ποσοστό (%) της υγρασίας που περιείχε αρχικά το δείγμα.



Εικόνα 13: Περιστροφικός εξατμιστήρας εργαστηρίου

### 3.3.2 Αντίδραση βασικής καταλυόμενης μετεστεροποίησης

Αποτελεί την κύρια διεργασία για την παραγωγή βιοντίζελ. Στο στάδιο αυτό, πραγματοποιούνται διάφορες δοκιμές, ώστε να μελετηθεί η απόδοση της αντίδρασης μέσω της μέγιστης περιεκτικότητας μεθυλεστέρων του τελικού προϊόντος σε σχέση με τις μεταβλητές που εναλλάσσουμε κάθε φορά. Στον Πίνακα



παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά οι πειραματικές μεταβλητές κάθε δοκιμής. Να αναφέρουμε πως σε όλες τις δοκιμές κρατήθηκαν σταθεροί οι παράμετροι της αναλογίας μεθανόλης: ελαίου στο 6:1 και της ταχύτητας ανάδευσης στα 300rpm.

Πίνακας 7: Πειραματικές μεταβλητές κάθε δοκιμής

Α/Α	Παράμετρος		
	Αναλογία ΚΟΗ (%) w/w ελαίου)	Θερμοκρασία αντίδρασης (°C)	Χρόνος αντίδρασης (min)
1	0,6	60	60
2	0,6	40	60
3	0,6	40	30
4	0,4	60	60
5	0,4	40	60
6	0,4	40	30
7	0,4	60	30
8	0,6	60	30

#### Μεθοδολογία μετεστεροποίησης

Σε τρίλαιμη κυκλική φιάλη τοποθετείται το δείγμα ελαίου από το οποίο έχει απομακρυνθεί η υγρασία του μέσω του περιστροφικού εξατμιστήρα. Εγκαθιστούμε την φιάλη κάτω από την κάθετη ψήκτρα και μέσα στο υδατόλουτρο σε θερμοκρασία απιονισμένου νερού ίση με την θερμοκρασία που θέλουμε να επιτύχουμε σε κάθε μια από τις αντιδράσεις. Ρυθμίζουμε τον μαγνητικό αναδευτήρα και έπειτα προσθέτουμε την μεθανόλη (έχοντας υπολογίσει την ποσότητα σύμφωνα με την

σχέση (3.3) της ενότητας 3.2.2) και το KOH στην περιεκτικότητά που επιθυμούμε κάθε φορά. Συνδέουμε την ψήκτρα με την παροχή νερού ώστε να αποφευχθεί η εξάτμιση της μεθανόλης. Όταν η θερμοκρασία στην φιάλη φτάσει στην επιθυμητή, αρχίζουμε να μετρούμε τον χρόνο της αντίδρασης. Η διάταξη του αντιδραστήρα φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 14: Αντίδραση βασικής μετεστεροποίησης

- Διαχωρισμός φάσεων

Μετά το πέρας του χρόνου αντίδρασης, η φιάλη αποσύρεται και μεταγγίζεται σε διαχωριστική χοάνη ώστε να διαχωριστεί το βιοντίζελ από την γλυκερίνη. Ο χρόνος παραμονής του στην χοάνη είναι 24h. έπειτα από τις 24h συλλέγεται σε ποτήρι

ζέσεως η γλυκερίνη και σε άλλο ποτήρι ζέσεως το διαχωρισμένο βιοντίζελ το οποίο είναι έτοιμο για το στάδιο του εξευγενισμού.

### 3.3.3 Στάδιο εξευγενισμού

Ο εξευγενισμός του βιοντίζελ γίνεται κυρίως με τις πλύσεις. Οι πλύσεις αποτελούν πολύ βασικό στάδιο καθώς συνδέονται άμεσα με την καθαρότητα του παραγόμενου προϊόντος. Στο παρών στάδιο, πραγματοποιούνται 2 ειδών πλύσεις: η υγρή πλύση και η ξηρή πλύση. Παρακάτω επεξηγούνται λεπτομερώς.

#### i Υγρή πλύση

Κατά την διάρκεια της υγρής πλύσης πραγματοποιούνται 3 πλύσεις με την ακόλουθη σειρά:

- πρώτη πλύση γίνεται με θερμό απιονισμένο νερό σε θερμοκρασία 50°C,
- δεύτερη πλύση με θερμό όξινο διάλυμα το οποίο περιέχει 1% w/w  $H_2SO_4$  επίσης σε 50°C και
- τρίτη με τα ίδια χαρακτηριστικά της πρώτης

Η διαδικασία της υγρής πλύσης πραγματοποιείται ως εξής: Μετά τον διαχωρισμό από το προηγούμενο στάδιο, το βιοντίζελ, το οποίο έχει μεταγγιστεί σε ποτήρι ζέσεως, τοποθετείται σε θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα σε θερμοκρασία περίπου 50 °C. Στο μεταξύ το απιονισμένο νερό με το οποίο θα γίνει η πλύση, έχει θερμανθεί στην ίδια θερμοκρασία. Ξεκινάμε αναδεύοντας στον θερμαινόμενο αναδευτήρα. Έχει πολύ μεγάλη σημασία η ανάδευση να είναι εξαιρετικά χαμηλή, για την αποφυγή δημιουργίας γαλακτώματος (<100rpm).

Έπειτα, προστίθεται θερμό νερό σε εξαιρετικά χαμηλή ροή με πιπέτα (έτσι ώστε να τρέχει σιγά-σιγά από τα τοιχώματα του ποτηριού). Μετά από 15-20 min το μίγμα μεταγγίζεται σε διαχωριστική χοάνη. Η μετάγγιση πρέπει επίσης να γίνει με προσεκτικούς και πολύ αργούς ρυθμούς (να κυλάει στα τοιχώματα). Αφήνουμε σε ηρεμία να διαχωριστεί και στη συνέχεια απομακρύνεται το νερό από τη βάση της χοάνης. Συλλέγουμε το βιοντίζελ και ακολουθείται ομοίως η παραπάνω διαδικασία για τις επόμενες δύο πλύσεις. Χαρακτηριστική η παρακάτω εικόνα που δείχνει τον διαχωρισμό του βιοντίζελ από το νερό κατά την τρίτη πλύση.



Εικόνα 15: Διαχωρισμός ελαίου – νερού 3<sup>ης</sup> πλύσης

## ii Ξηρή πλύση

Η διαδικασία αυτή γίνεται ώστε να απομακρυνθούν τα υπολείμματα υγρασίας που έχουν παραμείνει από την προηγούμενη διαδικασία πλύσης. Η ξηρή πλύση περιλαμβάνει 2 επιμέρους βήματα:

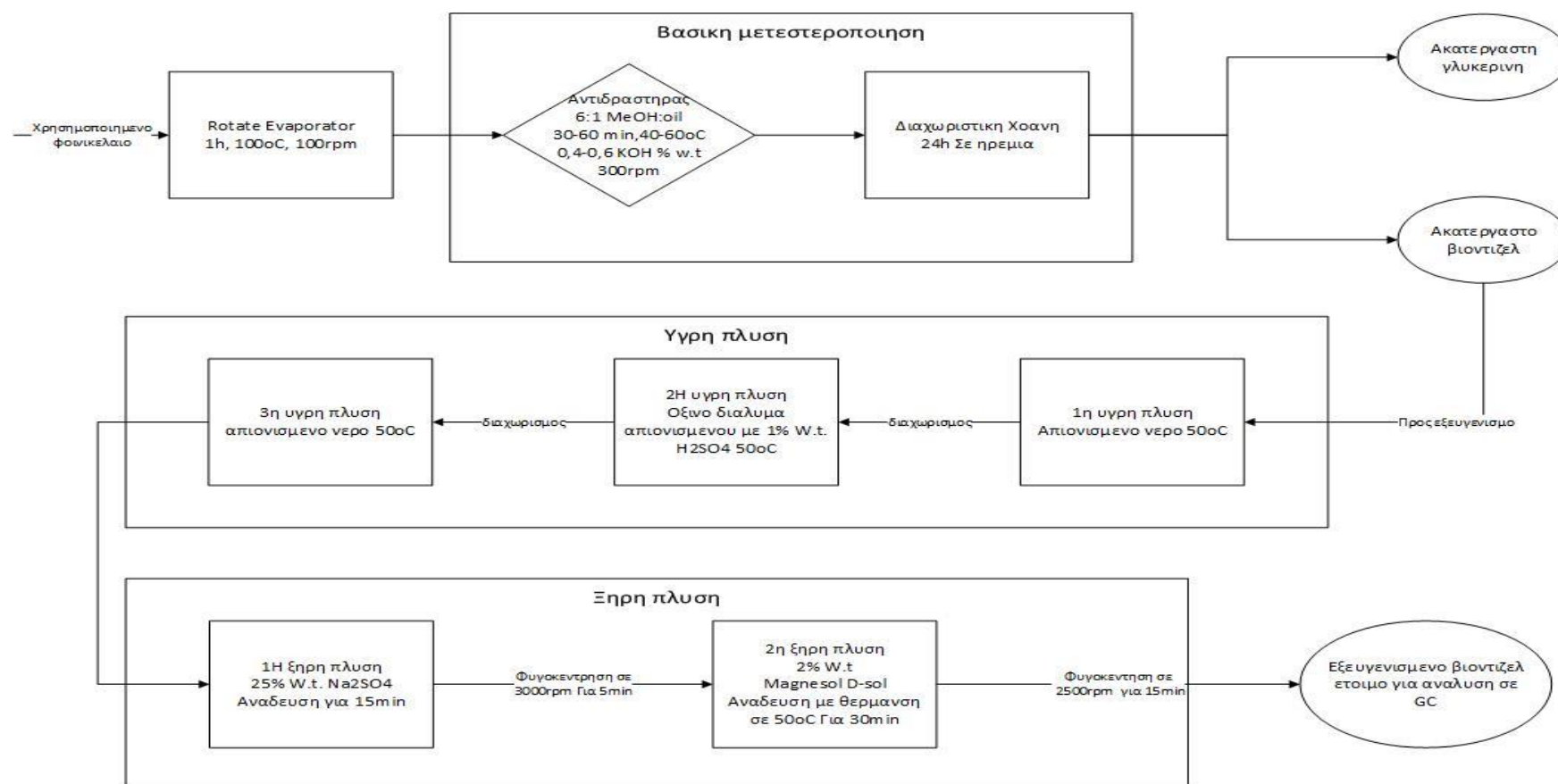
- Αρχικά, το βιοντίζελ ξηραίνεται με την προσθήκη 25% w/w άνυδρου  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  
Εν συνεχεία, τοποθετείται στη φυγόκεντρο στα 3.000 rpm για χρόνο 5 min, ώστε να απομακρυνθεί το  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- Τέλος, για την βελτιστοποίηση της καθαρότητας του παραγόμενου προϊόντος προστίθεται 2% w/w Magnesol D-Sol το οποίο έχει ως βάση το οξείδιο του πυριτίου, και τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα στους 60 °C για περίπου 10min. Έπειτα, τοποθετείται στη φυγόκεντρο σε 2500rpm για 15min. Συλλέγουμε το τελικό προϊόν.

Η φυγοκέντρωση έγινε στο όργανο που φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 16: Όργανο φυγοκέντρωσης που χρησιμοποιήθηκε

Παρακάτω φαίνεται το διάγραμμα ροής με όλες τις επιμέρους διεργασίες της παραγωγής.



Εικόνα 17: Διάγραμμα ροής βασικής μετεστεροποίησης

### 3.4 Μελέτη Κινητικής Αντιδράσεων

Εκτός από την αξιολόγηση της απόδοσης της εκάστοτε αντίδρασης που λαμβάνει χώρα κατά τη βασική μετεστεροποίηση, ενδιαφέρον σημείο αποτελεί και η μελέτη της συμπεριφοράς αυτών συναρτήσει του χρόνου. Για τη μελέτη της κινητικής της αντίδρασης λαμβάνονται μικροί όγκοι δείγματος των 10 mL από το κέντρο του αντιδραστήρα σε διάφορους χρόνους, κατά στους οποίους υπολογίζεται το περιεχόμενο σε ΜΛΟ.

### 3.5 Ποιοτικός Έλεγχος

Στην παρούσα εργασία, λόγω έλλειψης πλήρους εξοπλισμού δεν επιτεύχθηκε ο πλήρης ποιοτικός έλεγχος όλων των ιδιοτήτων του βιοντίζελ που φαίνεται και στον πίνακα. Οι ιδιότητες που μελετήθηκαν στο εργαστήριο είναι η πυκνότητα στους 15 °C, το κινηματικό ιξώδες στους 40°C, ο ΑΟ και η περιεκτικότητα σε ΕΛΟ, η περιεκτικότητα σε ΜΛΟ καθώς και η κατά βάρος μετατροπή του ελαίου σε βιοντίζελ. Να αναφέρουμε επίσης ότι οι μετρήσεις για το ιξώδες και την πυκνότητα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και να ευχαριστήσουμε την κ. Χαμηλάκη Ελένη για την εξυπηρέτηση . Εκτός από τις μετρήσεις που έγιναν στο εργαστήριο όμως, έγιναν και μετρήσεις στο δείγμα με την βέλτιστη περιεκτικότητα σε ΜΛΟ από τα εργαστήρια των

διυλιστηρίων της Ελίν στον Βόλο, οπότε έχουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα για την ποιότητα του βιοντίζελ που παράχθηκε.

### 3.5.1 Μέτρηση Πυκνότητας - EN ISO 3675

Η πυκνότητα είναι φυσικό μέγεθος του καυσίμου το οποίο προδιαγράφεται από την νομοθεσία. Σύμφωνα με τις Ευρωπαϊκές Οδηγίες 2003/17/EK και 1998/70/EK η πυκνότητα των καυσίμων τα οποία προορίζονται για κινητήρες έναυσης με συμπίεση δεν πρέπει να υπερβαίνει τα  $845 \text{ kg/m}^3$  σε θερμοκρασία  $15^\circ\text{C}$ . Η μέτρηση της πυκνότητας πραγματοποιήθηκε σε γυάλινο αραιόμετρο στους  $15^\circ\text{C}$ .

### 3.5.2 Μέτρηση Ιξώδους – EN ISO 3104

Το ιξώδες προδιαγράφεται από την νομοθεσία τόσο ως προς την κατώτατη όσο και ως προς την ανώτατη τιμή του. Οι μετρήσεις του ιξώδους πραγματοποιήθηκαν με ιξωδόμετρα τύπου U σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM-D445. Η μέθοδος αυτή αφορά τον προσδιορισμό του κινηματικού ιξώδους υγρών προϊόντων του πετρελαίου, δηλαδή για την ίδια θερμοκρασία υπάρχει σταθερή σχέση μεταξύ τάσης απόσχισης και ταχύτητας απόσχισης για διάφορα ιξωδόμετρα. Η αρχή της ανάλυσης βασίζεται στη μέτρηση του χρόνου (s) που απαιτείται για τη ροή σε καθορισμένη θερμοκρασία ορισμένου όγκου του υγρού μέσα στον τριχοειδή σωλήνα του ιξωδομέτρου, υπό την επίδραση της βαρύτητας και ωθούσας πίεσης. Το κινηματικό ιξώδες είναι το γινόμενο του μετρηθέντος χρόνου ροής επί τη σταθερά του ιξωδομέτρου. Η προδιαγραφή της ελάχιστης τιμής εξασφαλίζει την ύπαρξη επαρκούς λίπανσης μεταξύ των



ολισθαινόντων μερών του συστήματος έγχυσης, ώστε να περιορίζεται η φθορά. Η μέγιστη τιμή διασφαλίζει τη δυνατότητα επαρκούς διαμερισμού του καυσίμου σε σταγονίδια κατά την έγχυση ώστε να επιτυγχάνεται βέλτιστη εκμετάλλευση του ενεργειακού του περιεχομένου και καλύτερη λειτουργία του κινητήρα. Στην παρούσα εργασία η μέτρηση του ιξώδους πραγματοποιείται στους 40°C. Η επιλογή του κατάλληλου ιξωδομέτρου (viscometer) γίνεται σύμφωνα με το αναμενόμενο ιξώδες. Το ιξώδες του βιοντίζελ κυμαίνεται μεταξύ 3,5-5 mm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup> και σύμφωνα με κατάλληλους πίνακες επιλέγεται ιξωδομετρικός σωλήνας No. 100.

### 3.5.3 Προσδιορισμός ΜΛΟ – EN 14103

Το περιεχόμενο σε εστέρες καθώς και σε λινολενικούς και πολυακόρεστους ( $\geq 4$  διπλούς δεσμούς) μεθυλεστέρες προσδιορίζεται σύμφωνα με το αναλυτικό πρότυπο EN 14103. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε αέριο χρωματογράφο (Shimadzu, μοντέλο GC-17A) εξοπλισμένο με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) και με τριχώδη στήλη Mega Biodiesel 103 0,2 mm x 0,25  $\mu$ m x 30 m. Ως φέρον αέριο, χρησιμοποιήθηκε το ήλιο (He).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Σ' αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά όλα τα αποτελέσματα που εξήχθησαν κατά την εκπόνηση των πειραμάτων σε όλα τα στάδια της διαδικασίας.

### 4.1 Χαρακτηριστικά πρώτης ύλης

Στον πίνακα 8, φαίνονται τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης για τα οποία πήραμε μέτρηση.

Πίνακας 8: Ιδιότητες χρησιμοποιημένου φοινικέλαιου

Ιδιότητα	Μονάδα μέτρησης	Τιμή
ΑΟ	mg KOH/g oil	1,07
ΕΛΟ	%	0,536
Περιεχομένη υγρασία	%	1,2
Κινηματικό ιξώδες	mm <sup>2</sup> /s	28,2
Πυκνότητα	Kg/m <sup>3</sup>	935

Επίσης στον επόμενο πίνακα φαίνεται ο σχεδιασμός των δοκίμων και η αρχική μάζα, από την οποία είχε απομακρυνθεί η υγρασία, που ζυγίστηκε για την κάθε δοκιμή.

Πίνακας 9: Χαρακτηριστικά δοκίμων και αρχική μάζας στην αντίδραση

Α/Α	Παράμετρος			
	Αναλογί α ΚΟΗ (% w/w ελαίου)	Θερμοκ ρασία αντίδρα σης (°C)	Χρόνος αντίδρασης (min)	Αρχική μάζα (gr)
1	0,6	60	60	149,86
2	0,6	40	60	149,56
3	0,6	40	30	117,60
4	0,4	60	60	112,60
5	0,4	40	60	99,93
6	0,4	40	30	99,99
7	0,4	60	30	60,09
8	0,6	60	30	50,54

## 4.2 Στάδιο διερεύνησης

### 4.2.1 Αποτελέσματα αναλύσεων

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που πήραμε κατά την βασική καταλυόμενη μετεστεροποίηση. Αρχικά, στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι ιδιότητες του βιοντίζελ κάθε δοκιμής.

Πίνακας 10: Χαρακτηριστικά βιοντίζελ

Αριθμός δοκιμής	ΑΟ (mg KOH/g oil)	ΕΛΟ (%)	Ιξώδες (mm <sup>2</sup> /s)	Πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> )	Μάζα βιοντίζελ (gr)
1	0,820	0,410	5,43	881	123,9
2	0,448	0,224	5,49	882	123,8
3	0,364	0,182	5,55	882,3	84,9
4	0,476	0,238	5,6	881,5	89,4
5	0,382	0,190	6,6	884,6	76,1
6	0,512	0,256	6,55	885	80,4
7	0,423	0,211	5,45	881,6	45,9
8	0,466	0,233	5,40	881,4	43,9

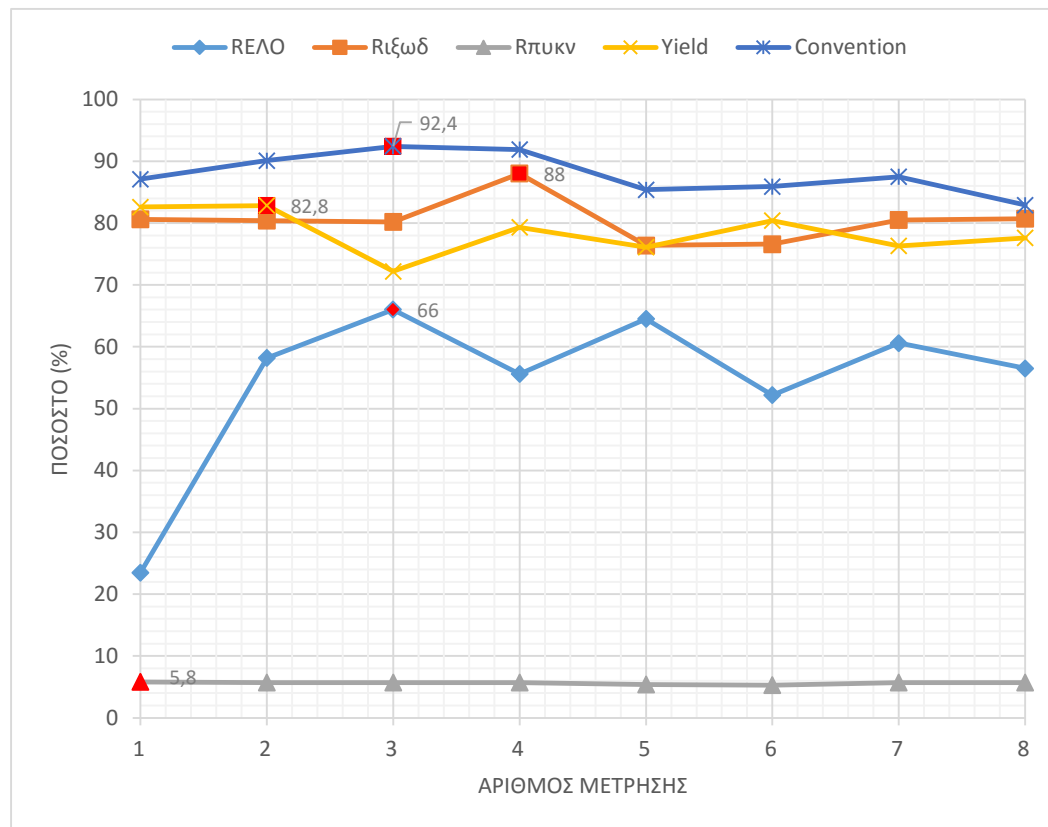
Είναι γνωστό ότι, η αποτελεσματικότητα της βασικής μετεστεροποίησης κρίνεται από το περιεχόμενο των ΜΛΟ του τελικού παραγόμενο προϊόντος, ο προσδιορισμός των οποίων επιτεύχθηκε μέσω αέριας χρωματογραφίας. Σε κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν δυο μετρήσεις προσδιορισμού των ΜΛΟ, ώστε να υπάρχει μεγαλύτερη ακρίβεια στα αποτελέσματα και να μετριάσει το σφάλμα των μετρήσεων. Το τελικό περιεχόμενο των μεθυλεστέρων παρουσιάζεται στον Πίνακα 11, μαζί με της εκατοστιαίες μεταβολές των ιδιοτήτων του βιοντίζελ.

Πίνακας 11: Μεταβολές ιδιοτήτων βιοντίζελ σε σχέση με την πρώτη ύλη

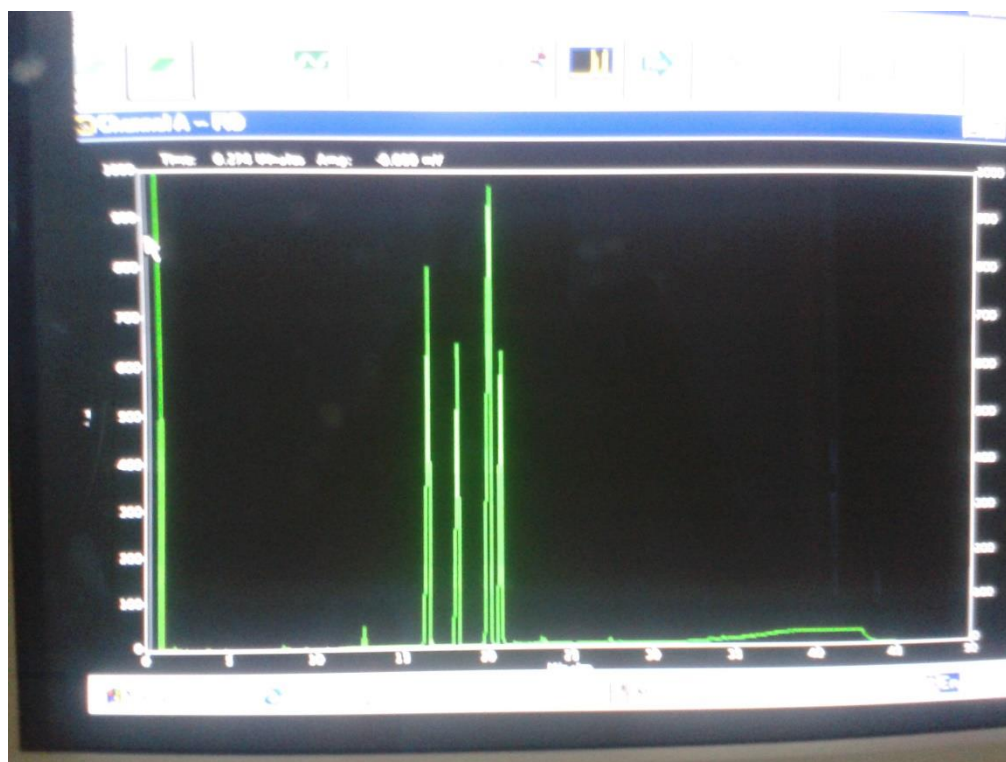
Αριθμός δοκιμής	R <sub>ΕΛΑΟ</sub> %	R <sub>ΑΟ</sub> %	R <sub>Ιξωδ</sub> %	R <sub>ΠΥΚΝ</sub> %	Μετατροπή σε βιοντίζελ %	Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες %
1	23,5	23,3	80,6	5,8	82,6	87,1
2	58,2	58,1	80,4	5,7	82,8	90,1
3	66	65,8	80,2	5,7	72,2	92,4
4	55,6	55,4	88,0	5,7	79,3	91,9
5	64,5	64,4	76,4	5,4	76,1	85,4
6	52,2	52	76,6	5,3	80,4	85,9
7	60,6	60,5	80,5	5,7	76,3	87,5
8	56,5	56,4	80,7	5,7	77,6	82,9

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η σχηματική αναπαράσταση του παραπάνω πίνακα.

Διάγραμμα 1: Διάγραμμα μεταβολών των ιδιοτήτων του βιοντίζελ



Τέλος, στην εικόνα παρακάτω φαίνεται μια τυπική χρωματογραφία του βιοντίζελ που εγχύθηκε στο ΑΧ. Λόγο της παλιάς τεχνολογίας του υπολογιστή δεν ήταν δυνατή η εξαγωγή των χρωματογραφιών και γι' αυτό το προφίλ της χρωματογραφίας παρατίθεται σε εικόνα.



Εικόνα 18: Προφίλ αέριας χρωματογραφίας βιοντίζελ

#### 4.2.2 Μελέτη κινητικής βασικής μετεστεροποίησης

Για την κινητική της αντίδρασης της μετεστεροποίησης, μελετήθηκαν οι πρώτες 4 δοκιμές όπου αναλογικά είχαν μεγαλύτερο ποσοστό περιεκτικότητας σε ΜΛΟ από την ΑΧ σε σχέση με τις υπόλοιπες 4. Ο χρόνος της αντίδρασης ορίστηκε σε 90min. Δείγματα από το μείγμα πάρθηκαν στις χρονικές στιγμές: 0, 15, 30, 60, 90min. Να αναφερθεί ότι το εκάστοτε δείγμα πριν εξεταστεί για την περιεκτικότητα σε ΜΛΟ στον ΑΧ ξηραίνονταν με προσθήκη  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  σε αναλογία 25% κ.β. αρχικά και Magnesol D-sol σε αναλογία 2% κ.β. έπειτα, ώστε να απομακρυνθούν οι προσμίξεις. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που μας έδωσε η μελέτη.

Πίνακας 12: Μελέτη κινητικής μετεστεροποίησης

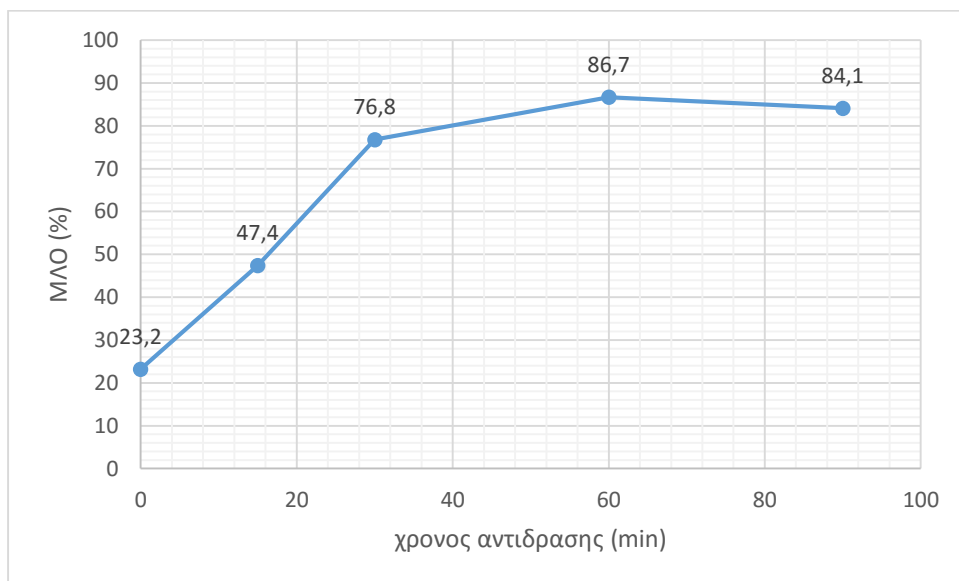
Μεθανόλη: έλαιο	KOH (% w.t.)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος αντίδρασης(min)	Περιεκτικότητα σε ΜΛΟ (%)
Δοκιμή 1				
6:1	0,6	60	0	23,2
			15	47,4
			30	76,8
			60	86,7
			90	84,1
Δοκιμή 2				
6:1	0,6	40	0	26,5
			15	50,2
			30	87,2
			60	89,4
			90	90,8
Δοκιμή 3				
6:1	0,6	40	0	28,3
			15	50,9
			30	91,2
			60	91,8
			90	93,7
Δοκιμή 4				
6:1	0,6	60	0	25,4
			15	48,8
			30	88,9
			60	90,2



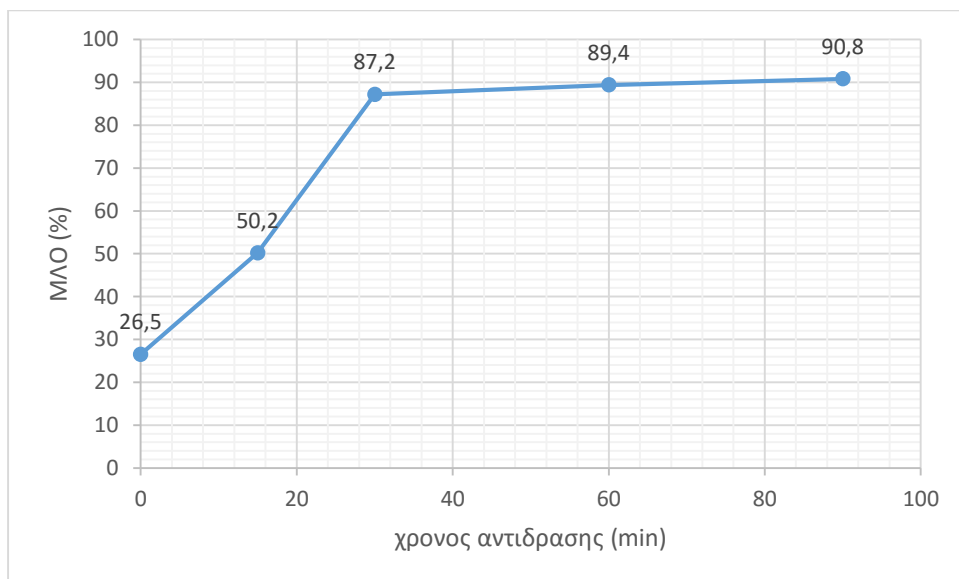
			90	91,8
--	--	--	----	------

Από τα δεδομένα του πίνακα κατασκευάζουμε τα διαγράμματα της μετατροπής του ελαίου σε ΜΛΟ συναρτήσει του χρόνου.

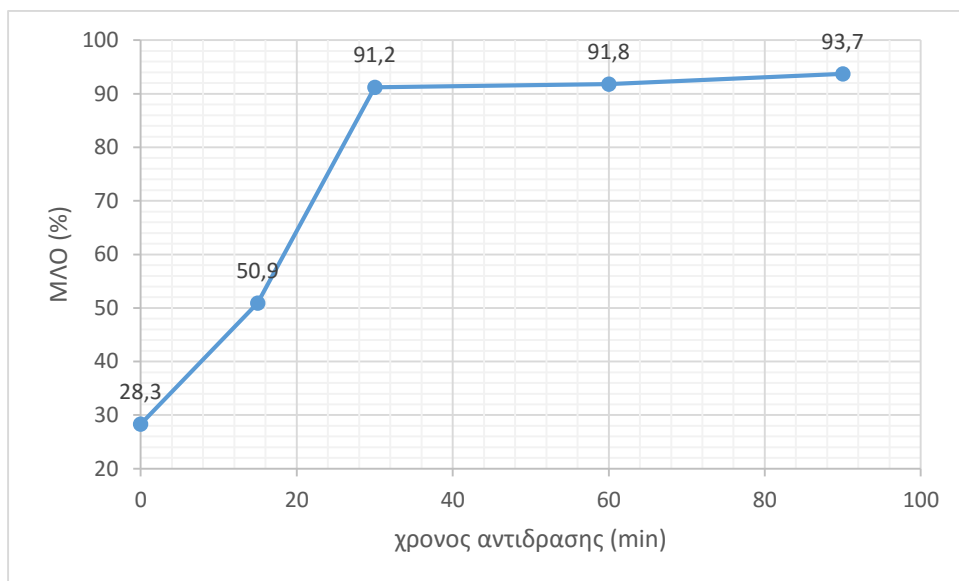
Διάγραμμα 2: Κινητική δοκιμής 1



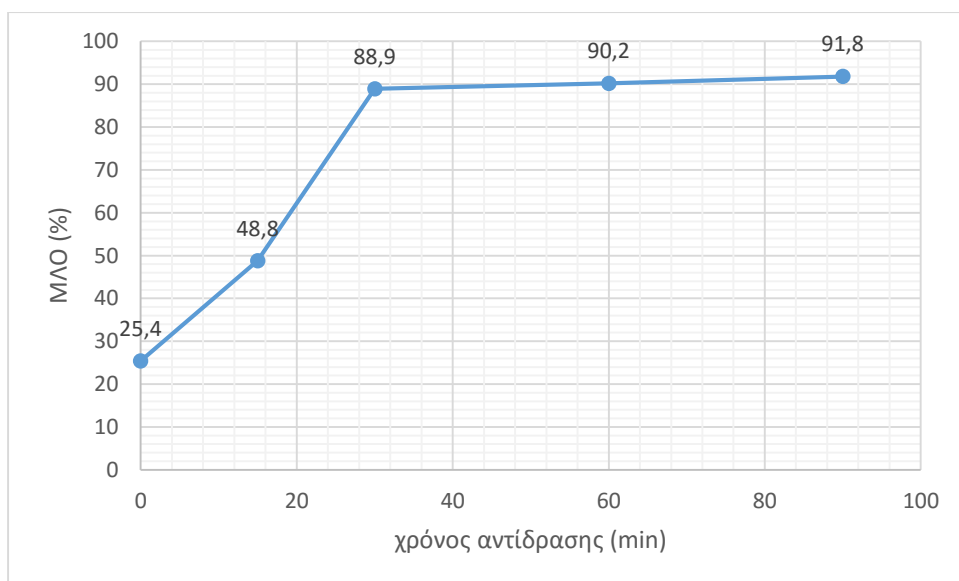
Διάγραμμα 3: κινητική δοκιμής 2



Διάγραμμα 4: Κινητική δοκιμής 3



Διάγραμμα 5: Κινητική δοκιμής 4



### 4.3 Αποτελέσματα αναλύσεων από εξωτερικό εργαστήριο

Εκτός των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του Πολυτεχνείου, κάποια ποσότητα από το παραγόμενο βιοντίζελ εστάλη και σε εξωτερική πηγή ανάλυσης στα διυλιστήρια της Ελίν στον Βόλο. Αυτό έγινε, αφενός, διότι δυστυχώς στο Πολυτεχνείο δεν υπήρχε η κατάλληλη υποδομή για την ανάλυση του πλήρους προφίλ του βιοντίζελ και αφετέρου για την σύγκριση των αναλύσεων του δικούς μας εργαστηρίου με του εξωτερικού.

Αρχικά, να αναφέρουμε πως η ποσότητα του βιοντίζελ που παράχθηκε ώστε να σταλεί στην Ελίν, η οποία ήταν 1kg βιοντίζελ, είχε τα χαρακτηριστικά της δοκιμής 3, η οποία, όπως αναφέραμε και σε προηγούμενη ενότητα μας έδωσε την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ΜΛΟ. Το προφίλ του βιοντίζελ που αναλύθηκε από το διυλιστήριο όπως και τα όρια σύμφωνα με το EN 14214:2012 φαίνονται στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 13: Αποτελέσματα μετρήσεων Ελίν

Ιδιότητα	Μονάδα μέτρησης	Μέτρηση	Όριο		Μέθοδος προσδιορισμού κατά EN 14214:2012
			Min.	Max.	
Περιεχόμενοι Εστέρες	% (m/m)	91,2	96,5	-	EN 14103
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m <sup>3</sup>	888,2	860	900	EN ISO 3675 / EN ISO 12185

<b>Ιξώδες στους 40°C</b>	mm <sup>2</sup> /s	5,33	3,5	5,0	EN ISO 3104
<b>Σημείο Ανάφλεξης</b>	°C	88	> 101	-	ISO 3679
<b>Περιεχόμενο σε Θείο</b>	mg/kg	12	-	10	-
<b>Υπόλειμμα Άνθρακα (σε 10% υπόλειμμα απόσταξης)</b>	% (m/m)		-	0,3	EN ISO 10370
<b>Αριθμός Κετανίου</b>	-	53,4	51,0	-	EN ISO 5165
<b>Περιεχόμενο Τέφρας σε Θειικά</b>	% (m/m)	-	-	0,02	ISO 3987
<b>Περιεχόμενο Ύδωρ</b>	mg/kg	1413	-	500	EN ISO 12937
<b>Συνολική Ρύπανση</b>	mg/kg	22,3	-	24	EN 12662
<b>Διάβρωσης Λωρίδας Χαλκού (3 h σε 50 °C)</b>	rating	1	1	1	EN ISO 2160
<b>Θερμική Σταθερότητα</b>	-		-	-	-
<b>Οξειδωτική Σταθερότητα, 110°C</b>	h	4,7	6	-	EN 14112
<b>Αριθμός Οξύτητας</b>	mg KOH/g	0,16	-	0,5	EN 14104
<b>Ποσότητα Ιωδίου</b>	-	112	-	120	EN 14111
<b>Λινολενικός Μεθυλεστέρας</b>	% (m/m)	1,9	-	12	EN 14103
<b>Πολυακόρεστοι (&gt;=4 διπλοί δεσμοί) Μεθυλεστέρες</b>	% (m/m)	<0,6	-	1	-
<b>Περιεχόμενο Μεθανόλης</b>	% (m/m)	-	-	0,2	EN 14110

<b>Περιεχόμενο σε Μονογλυκερίδια</b>	% (m/m)	0,97	-	0,8	EN 14105
<b>Περιεχόμενο σε Διγλυκερίδια</b>	% (m/m)	1,823	-	0,2	EN 14105
<b>Περιεχόμενο σε Τριγλυκερίδια</b>	% (m/m)	4,125	-	0,2	EN 14105
<b>Ελεύθερη Γλυκερίνη</b>	% (m/m)	0,009	-	0,02	EN 14105 / EN 14106
<b>Συνολική Γλυκερίνη</b>	% (m/m)	0,947	-	0,25	EN 14105
<b>Μέταλλα Αλκαλίων (Na+K)</b>	mg/kg	-	-	5	EN 14108 / EN 14109
<b>Περιεχόμενο Φωσφόρου</b>	mg/kg	<0,5	-	10	EN 14107

#### 4.4 Στατιστική ανάλυση δοκίμων – μοντελοποίηση αντίδρασης

Τα αποτελέσματα της παραγωγής βιοντίζελ, μέσω της βασικής μετεστεροποίησης, για την εκάστοτε δοκιμή της διεργασίας παρουσιάστηκαν αναλυτικά στην ενότητα 4.2.1. τα αποτελέσματα που εξάχθηκαν χρησιμοποιούνται για την εξέταση της αλληλεπίδρασης των υπό μελέτη παραγόντων στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας μετεστεροποίησης μέσω της στατιστικής ανάλυσης. Έτσι, μπορούμε να δημιουργήσουμε το μοντέλο της αντίδρασης το οποίο δίνει την βέλτιστη περιεκτικότητα σε ΜΛΟ. Για

την δημιουργία του μοντέλου, γίνεται η κωδικοποίηση των ανεξάρτητων μεταβλητών ως εξής:

- C: Βασικός καταλύτης
- t: χρόνος
- T: Θερμοκρασία
- Ως C\*T, C\*t, T\*t και C\*T\*t ορίζονται οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις.

Ως απόκριση της μεθόδου ορίζεται η περιεκτικότητα σε ΜΛΟ(%). Στον Πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι κωδικοποιημένες τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών καθώς το αντίστοιχο ποσοστό παραγωγής μεθυλεστέρων που προέκυψε για κάθε δοκιμή.

Πίνακας 14: Μεταβλητές στατιστικής ανάλυσης

	Μεταβλητές							
A/A	C	T	t	C*T	C*t	C*T*t	C*T*t	FAME
1	0,6	60	60	36	36	2160	2160	87,1
2	0,6	40	60	24	36	1440	1440	90,1
3	0,6	40	30	24	18	720	720	92,4
4	0,4	60	60	24	24	1440	1440	91,9
5	0,4	40	60	16	24	960	960	85,4
6	0,4	40	30	16	12	480	480	85,9
7	0,4	60	30	24	12	720	720	87,5
8	0,6	60	30	36	18	1080	1080	82,9

Το μοντέλο που θα δημιουργήσουμε, θα έχει γραμμική μορφή, του οποίου η εξίσωση είναι της μορφής:

$$FAME = B_0 + B_1 \cdot C + B_2 \cdot T + B_3 \cdot t + B_4 \cdot C \cdot T + B_5 \cdot C \cdot t + B_6 \cdot T \cdot t + B_7 \cdot C \cdot T \cdot t$$

(4.1)

Όπου:  $B_0, B_1, \dots, B_7$  : οι συντελεστές επίδρασης που εξάγονται από το μοντέλο.

Η στατιστική ανάλυση έγινε στο Excel με την μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης. Μετά από δοκιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών στο πρόγραμμα δεδομένων, βρέθηκε ότι η βέλτιστη συσχέτιση δίνεται από τον συνδυασμό που φαίνεται στους πίνακες παρακάτω.

Πίνακας 15: αποτελέσματα γραμμικού μοντέλου παλινδρόμησης

	Συντελεστές	Τυπικό σφάλμα	t-stat	τιμή-P	Κατώτερο 95%	Υψηλότερο 95%
<b>Τεταγμένη επί την αρχή</b>	44,35	6,829	6,494	0,023	14,97	73,73
<b>C</b>	131	11,543	11,348	0,008	81,33	180,68
<b>T</b>	0,805	0,134	6,011	0,026	0,23	1,38
<b>C*T</b>	-2,58	0,226	-11,374	0,008	-3,55	-1,60
<b>T</b>	-0,43	0,077	-5,544	0,031	-0,76	-0,09
<b>T*t</b>	0,001	0,0015	6,295	0,024	0,003	0,016

Τα στατιστικά δεδομένα της ανάλυσης φαίνονται παρακάτω

Πίνακας 16: Στατιστικά παλινδρόμησης

<b>Πολλαπλό R</b>	0,995
<b>R<sup>2</sup></b>	0,989
<b>Προσαρμοσμένο R<sup>2</sup></b>	0,963
<b>Τυπικό σφάλμα</b>	0,640
<b>Μέγεθος δείγματος</b>	8

Πίνακας 17: Ανάλυση διακύμανσης

	<b>βαθμοί ελευθερίας</b>	<b>SS</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>Σημαντικότητα F</b>
<b>Παλινδρόμηση</b>	5	76,32	15,264	37,229	0,0264
<b>Υπόλοιπο</b>	2	0,82	0,41		
<b>Σύνολο</b>	7	77,14			

## 4.5 Ποιοτικός έλεγχος

Σ αυτήν την ενότητα γίνεται παράθεση των ιδιοτήτων του βιοντίζελ που παράχθηκε και αναλύθηκε στο εργαστήριο μας αλλά και σύγκριση με τα όρια του EN 14214:2012. Τα δεδομένα φαίνονται στον πίνακα 18.



Πίνακας 18: Ποιοτικός έλεγχος μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο

Ιδιότητα	Μονάδα μέτρησης	Όριο	Τιμή
<b>ΑΟ</b>	mg KOH/g oil	<b>&lt;0,5</b>	0,364
<b>ΜΛΟ</b>	% (m/m)	<b>&gt;96,5</b>	92,4
<b>Κινηματικό ιξώδες</b>	mm <sup>2</sup> /s	<b>3,5 – 5,0</b>	5,55
<b>Πυκνότητα</b>	Kg/m <sup>3</sup>	<b>860 – 900</b>	882,3

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup> : ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σ αυτό το κεφάλαιο γίνεται ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων που παρατέθηκαν στο κεφάλαιο 4 και η όσο το δυνατόν καλύτερη ερμηνεία τους σε σχέση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία.

### 5.1 Στάδιο διερεύνησης

#### 5.1.1 Βασική καταλυόμενη μετεστεροποίηση

Βασικό σκοπός του σταδίου της βασικής μετεστεροποίησης αποτέλεσε η μελέτη της αντίδρασης κατά τη μεταβολή σημαντικών παραμέτρων της, όπως η συγκέντρωση του καταλύτη, της θερμοκρασίας αλλά και του χρόνου αντίδρασης, με απώτερο στόχο τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών για μέγιστη μετατροπή σε ΜΛΟ, αλλά και το μέγεθος της επίδρασης των παραγόντων αυτών στην βελτιστοποίηση της διεργασία μέσω της στατιστικής ανάλυσης (η οποία αναλύεται σε επόμενη ενότητα).

Μελετώντας τα αποτελέσματα της βασικής μετεστεροποίησης, τα οποία παρατίθενται στον Πίνακα 11, συμπεραίνουμε ότι: η αποτελεσματικότητα της διεργασίας εξαρτάται εξίσου και από τους 3 παράγοντες που αναφέραμε παραπάνω. Η μέγιστη μετατροπή σε ΜΛΟ επιτεύχθηκε στην δοκιμή 3, στην οποία οι συνθήκες ήταν οι εξής:

**ΚΟΗ=0,6% w.t. T=40°C και t=30min.**

Η περιεκτικότητα σε ΜΛΟ ήταν 92,4%. Παρατηρούμε ότι παρ όλα αυτά ότι δεν προσέγγισε το επιθυμητό ελάχιστο όριο του  $> 96,5 \%$  που θεσπίζεται από το Ευρωπαϊκό Πρότυπο ΕΛΟΤ EN 14212: 2012. Συγκρίνοντας την δοκιμή αυτή με τις υπόλοιπες, δεν είναι δυνατόν να εξάγουμε κάποιο ασφαλές συμπέρασμα για την επίδραση των παραγόντων, αλλά και για τη μεταξύ τους αλληλεπίδραση στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Πιο ασφαλή συμπεράσματα πιθανόν να εξάγονται μέσω της στατιστικής ανάλυσης που αναλύεται σε παρακάτω ενότητα.

### 5.1.2 Μελέτη κινητικής μετεστεροποίησης

Η αντίδρασης μετεστεροποίησης μελετήθηκε ως προς την κινητική της συμπεριφορά για τις πειραματικές δοκιμές 1 ως 4 όπως φαίνονται και στο πίνακα 7. Ο χρόνος αντίδρασης της βασικής μετεστεροποίησης ορίστηκε στα 90min. Κατά τη διάρκεια της, λαμβάνονταν σταδιακά δείγμα όγκου 10 mL από το μίγμα και μετά τον εξευγενισμό του, αναλυόταν ως προς το περιεχόμενο του σε ΜΛΟ μέσω ΑΧ. Από τα Διαγράμματα 2 ως 5, μια κοινή παρατήρηση που μπορούμε να κάνουμε είναι ότι η αντίδραση καταλύεται με ιδιαίτερα γρήγορο ρυθμό μέσα στο χρονικό διάστημα των 30 min. Μετά το πέρας των 30 min ο ρυθμός παραγωγής ΜΛΟ μειώνεται σημαντικά, με την αντίδραση να πραγματοποιείται με ιδιαίτερα αργούς ρυθμούς. Μάλιστα, βλέπουμε ότι στην δοκιμή 1 μετά την μέτρηση των 60min η περιεκτικότητα μειώνεται. Επίσης, παρατηρώντας τις κινητικές των δοκιμών 3 και 4, η περιεκτικότητα σε ΜΛΟ στο τέλος της μελέτης είναι μεγαλύτερη απ' ό,τι στην αρχική μέτρηση (ή ιδία στην 4<sup>η</sup> δοκιμή). Παρ όλα αυτά όμως, δεν μπορούμε να βγάλουμε κάποιο συμπέρασμα σε σχέση με τις παραμέτρους που επηρεάζουν την αντίδραση, διότι η 3<sup>η</sup> με την

4<sup>η</sup> δοκιμή δεν έχουν καμία κοινή παράμετρο. Το ότι η περιεκτικότητα έχει την τάση να αυξάνεται, βέβαια, μας δείχνει ότι ίσως σε βάθος χρόνου αντίδρασης να μπορούσε να επιτευχθεί το επιθυμητό ποσοστό του 96,5%. Βέβαια ενδέχεται να υπάρχουν άλλοι επιβραδυντικοί παράγοντες που καθιστούν δύσκολη αυτήν την διαδικασία (σπάταλη ενέργειας για μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης).

## 5.2 Στατιστική ανάλυση

Η παρούσα ενότητα περιλαμβάνει την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων με κύριο στόχο τον προσδιορισμό της ποσοτικής σημασίας των ανεξάρτητων πειραματικών παραγόντων της αντίδρασης ώστε να εκτιμηθεί η επίδραση τους στην διεργασία. Να αναφέρουμε ότι τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης για την επίδραση του κάθε παράγοντα καλύπτουν μόνο την προεπιλεγμένη περιοχή μελέτης και δεν είναι αντιπροσωπευτικά σε οποιοδήποτε εύρος τιμών. Τέλος, τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης για όλα τα στάδια διεξάγονται με επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.

Η εκτίμηση της επίδρασης του κάθε ανεξάρτητου παράγοντα, όπως προαναφέραμε, υπολογίζονται με την παλινδρόμηση του πακέτου ανάλυσης δεδομένων του Excel. Ο έλεγχος της συσχέτισης της ανεξάρτητης μεταβλητής με τις εξαρτημένες δίνεται από παράγοντα συσχέτισης  $R^2$ . Όσο πιο κοντά στο 100% τόσο το καλύτερο. Η στατιστική σημασία της εξίσωσης του μοντέλου αξιολογείται επίσης από την τιμή του F-significance. Υποδεικνύει το ποσοστό κατά το οποίο υπάρχει περίπτωση η συσχέτιση των μεταβλητών να έχει επιτευχθεί κατά τύχη. Ποσοστό μικρότερο από 10%(0,1) σημαίνει ότι η

παλινδρόμηση είναι στατιστικά σημαντική με επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Όσον αφορά την εκτίμηση της σημαντικότητας του κάθε παράγοντα αυτή προκύπτει από την εκτίμηση της τιμής  $p$ , η οποία στις περιπτώσεις που λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες από 0,05 η επίδραση του παράγοντα θεωρείται ασήμαντη.

Από την παλινδρόμηση που πραγματοποιήθηκε στο Excel, η αλληλεπίδραση καταλυτή – χρόνου καθώς επίσης και η αλληλεπίδραση τρίτης τάξης χαρακτηρίζονται ασήμαντης επιρροής στηριζόμενοι στα αποτελέσματα της τιμής  $p$  τα οποία είναι  $> 0,05$ . Όσον αφορά την ποσοτικοποίηση της επίδρασης, επίσης από τον πίνακα φαίνεται πως η επίδραση του καταλυτή είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από τις υπόλοιπες μεταβλητές.

Παράλληλα, όπως βλέπουμε από τους πίνακες 16 και 17, ο παράγοντας συσχέτισης  $R^2$  είναι αρκετά υψηλός (98,9%) και η τιμή  $F$ -significance είναι αρκετά μικρή (0,026 ή 2,6%). Οι 2 αυτές μεταβλητές οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το γραμμικό μοντέλο της συμπεριφοράς της μετεστεροποίησης συμπεριφέρεται πολύ σωστά και μπορούμε να βγάλουμε ασφαλή συμπεράσματα για την αποτελεσματικότερη πραγματοποίηση της.

Η γραμμική εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση μπορεί να σχηματιστεί με τον συνδυασμό της σχέσης (4.1) από το προηγούμενο κεφάλαιο και την πίνακα 4.8. αρά έχουμε:

$$FAME = 44,35 + 131 \cdot C + 0,805 \cdot T - 0,43 \cdot t - 2,58 \cdot C \cdot T + 0,001 \cdot T \cdot t$$

(5.3)

### 5.3 Ποιοτικός έλεγχος

Ο ποιοτικός έλεγχος εκπονήθηκε για το βιοντίζελ το οποίο εξήχθη υπό τις πειραματικές συνθήκες της δοκιμής 3. Αρχικά να πούμε ότι έχουμε 2 σκέλη ποιοτικού ελέγχου. Ένα για τις αναλύσεις που έγιναν από τα εργαστήρια του Πολυτεχνείου Κρήτης και από τις αναλύσεις που έγιναν στο διυλιστήριο της Ελίν. Πρώτα από όλα για τις δικές μας αναλύσεις, από τα πειραματικά αποτελέσματα του ποιοτικού ελέγχου, που παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 18, οι ιδιότητες που ελέγχθηκαν και είναι εντός των ορίων που καθορίζονται από το Ευρωπαϊκό Πρότυπο, είναι η πυκνότητα και ο ΑΟ. Η περιεκτικότητα σε ΜΛΟ είναι κάτω από το όριο ενώ το ιξώδες είναι πάνω από το όριο. Το γεγονός αυτό δεν αποτελεί ουσιαστικό πρόβλημα, αφού οι ιδιότητες του καυσίμου μπορούν να βελτιωθούν είτε με την ανάμειξη διαφορετικών υλών τροφοδοσίας πριν τη μετεστεροποίηση είτε με τη δημιουργία μιγμάτων βιοκαυσίμων. Για τον πλήρη ποιοτικό έλεγχο απαιτείται η μέτρηση και των λοιπών ιδιοτήτων του βιοκαυσίμου, η έλλειψη όμως κατάλληλου εργαστηριακού εξοπλισμού δεν επιτρέπει την περεταίρω ανάλυση ιδιοτήτων.

Έπειτα, για την ανάλυση του βιοντίζελ από την Ελίν, όπως φαίνεται και στον πίνακα 4.6, υπήρχαν 6 ιδιότητες, οι οποίες ήταν εκτός ορίων. Αυτές ήταν:

- Ιξώδες → μεγαλύτερο
- Περιεκτικότητα σε ΜΛΟ → μικρότερη
- Περιεκτικότητα σε νερό → μεγαλύτερη
- Αντοχή σε οξείδωση (110°C) → μικρότερη

- Περιεκτικότητα σε μόνο- δι- τρι-γλυκερίδια→ μεγαλύτερη
- Ολική γλυκερίνη→ μεγαλύτερη

Παράλληλα, μια σύγκριση που μπορεί να γίνει είναι μεταξύ των μετρήσεων που εκπονήθηκαν εργαστηριακά από το Πολυτεχνείο με αυτές που πραγματοποιήθηκαν από την Ελίν. Η σύγκριση φαίνεται στο πίνακα 19.

Πίνακας 19: Σύγκριση μετρήσεων Π.Κ. - Ελίν

Ιδιότητα	Μονάδα μέτρησης	Όριο	Μέτρηση Π.Κ.	Μέτρηση Ελίν
<b>ΑΟ</b>	mg KOH/g oil	<b>&lt;0,5</b>	0,364	0,16
<b>ΜΛΟ</b>	% (m/m)	<b>&gt;96,5</b>	92,4	91,2
<b>Κινηματικό ιξώδες</b>	mm <sup>2</sup> /s	<b>3,5 – 5,0</b>	5,55	5,33
<b>Πυκνότητα</b>	kg/m <sup>3</sup>	<b>860 – 900</b>	882,3	888,2

## 5.4 Προτάσεις για περαιτέρω αξιοποίηση των αποτελεσμάτων

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που είχαμε κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων και από το πειραματικό μέρος των δοκίμων και από την εύρεση του μοντέλου της αντίδρασης μπορούμε να κάνουμε τις παρακάτω προτάσεις:

- Εφόσον η σε καμία από τις δοκιμές η περιεκτικότητα σε ΜΛΟ δεν έπιασε το όριο, για τη μεγιστοποίηση της έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές η πραγματοποίησης της βασικής μετεστεροποίησης δυο βημάτων. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει συνήθως τη μισή προσθήκη αντιδρώντων στην αρχή της αντίδρασης. Σε κάποιο καθορισμένο χρονικό διάστημα η αντίδραση τερματίζεται και απομακρύνεται η παραγόμενη γλυκερίνη. Στη συνέχεια προστίθενται οι υπολειπόμενες ποσότητες μεθανόλης και καταλύτη και ακολουθεί η έναρξη της αντίδρασης έως το τελικό σημείο.
- Κάτι που δεν πραγματοποιήθηκε κατά την διάρκεια των δοκίμων στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής, ήταν η παραγωγή βιοντίζελ σύμφωνα με τα βέλτιστα χαρακτηριστικά από το μοντέλο της στατιστικής ανάλυσης. Θα μπορούσε να αξιοποιηθεί το μοντέλο ώστε να παραχθεί βιοντίζελ και να αναλυθεί πειραματικά για να επιβεβαιωθεί ή όχι η αξιοπιστία του μοντέλου.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### 6.1 Γενικά συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια αναδρομή σ όλα τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας ώστε να σημειωθούν τα συμπεράσματα και να γίνουν κάποιες παρατηρήσεις.

#### 6.1.1 Συμπεράσματα ως προς την πρώτη ύλη

Η αντίδραση της μετεστεροποίησης πραγματοποιήθηκε έχοντας ως πρώτη ύλη το χρησιμοποιημένο φοινικέλαιο. Να αναφέρουμε άλλη μια φορά πως προμήθεια της πρώτης ύλης έγινε από την καφετέρια «ΑΠΟΘΗΚΗ CAFÉ» στο Παλιό Λιμάνι Χανίων την οποία και ευχαριστούμε θερμά για την συνεργασία της. Το φοινικέλαιο ως μαγειρική πρώτη ύλη έχει τύχει μεγάλης αποδοχής και χρησιμοποιείτε πλέον ευρύτατα παγκοσμίως, λόγο της μεγάλης παραγωγής κ εξαγωγής του κυρίως από χώρες που βρίσκονται κοντά στο Ισημερινό (Μαλαισία, Ινδονήσια, Νιγηρία κλπ.). [Mekhilef et al, 2011] Κρίνοντας από το χρησιμοποιημένο φοινικέλαιο που είχαμε ως πρώτη ύλη στο πείραμα μας, μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπεράσματα ότι έχει πολύ καλές προοπτικές για την μετατροπή του βιοντίζελ, βάσει της ανάλυσης που έγινε στην πρώτη ύλη. Πιο συγκεκριμένα, δηλαδή, είναι πολύ χαμηλό σε περιεκτικότητα ΕΛΟ όπως και σε υγρασία. Αυτό μας υποδεικνύει ότι δεν χρειάζεται και προεπεξεργασία όξινης εστεροποίησης το οποίο με την σειρά του είναι

σημαντικό πλεονέκτημα, στην κατεύθυνση της πιο βιώσιμης παραγωγής ανανεώσιμων βιοκαυσίμων.

### 6.1.2 Συμπεράσματα ως προς την διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας

Τα συμπεράσματα που μπορούμε να εξάγουμε από την διαδικασία παραγωγής είναι τα εξής:

- Η μετεστεροποίηση είναι μια διαδικασία που χρειάζεται αρκετή προσοχή και μεγάλη ακρίβεια ώστε να έχει την όσο το δυνατόν μεγαλύτερη απόδοση, διότι είναι αρκετοί η παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση.
- Έγιναν αρκετές παραλλαγές στην αρχή (όπου υπήρχαν και αρκετές αποτυχίες) ώστε να καταλήξουμε στην τελική φόρμουλα της αντίδρασης, την οποία και χρησιμοποιήσαμε για τις δοκιμές που παρουσιάστηκαν.
- Η πιο λεπτή φάση κατά την πειραματική διαδικασία ήταν αυτή της υγρής πλύσης. Η πλύση του βιοντίζελ έπρεπε να είναι πάρα πολύ ακριβής και αργή, διότι σε διαφορετική περίπτωση το βιοντίζελ σχημάτιζε σάπωνες και ήταν στην ουσία ακατάλληλο για περαιτέρω ανάλυση.

Όπως έχουμε αναφέρει και προηγουμένως, η δοκιμή 3 ήταν αυτή με τη μεγαλύτερη μετατροπή του ελαίου σε ΜΛΟ (92,4%). Συγκρίνοντας τις παραμέτρους της με αυτές της δοκιμής 4 η οποία είχε την αμέσως μικρότερη απόδοση (91,9%), παρατηρούμε ότι:

Η δοκιμή 3 υπερτερεί σε αναλογία καταλυτή ενώ πραγματοποιείται σε μικρότερο χρόνο και χαμηλότερη θερμοκρασία από τη δοκιμή 4. Αυτός μας αποδεικνύει πειραματικά ότι η βασικότερη παράμετρος της αντίδρασης είναι ο καταλυτής κ επίσης επιβεβαιώνει και τη μελέτη κινητικής της ενότητας 4.2.2 όπου βρέθηκε ότι σχεδόν όλοι οι ΜΛΟ είχαν παραχθεί σε χρόνο 30min. Για την θερμοκρασία αυτό που μπορούμε να πούμε σαν συμπέρασμα είναι ότι η αντίδραση ήταν αρκετά ευαίσθητη στην θερμοκρασία, ίσως λόγο ελαίου και έτσι είχε μεγαλύτερη απόδοση.

Τέλος, το ευχάριστο συμπέρασμα είναι ότι η μέγιστη απόδοση επετεύχθη σε συνθήκες που επικροτούν την εξοικονόμηση πόρων και ενέργειας και αυτός είναι και ένας παραπάνω λόγος που θα πρέπει να προωθηθεί η χρήση του χρησιμοποιημένου φοινικέλαιου ως πρώτη ύλη.

### 6.1.3 Συμπεράσματα ως προς τον ποιοτικό έλεγχο και την ανάλυση

Για τον ποιοτικό έλεγχο του βιοντίζελ, η αλήθεια είναι ότι από τις αναλύσεις του εργαστήριου δεν μπορούμε να εξάγουμε πολλά συμπεράσματα λόγω των περιορισμένων μετρήσεων που έγιναν. Έτσι θα προσπαθήσαμε να ερμηνεύσουμε τις μετρήσεις που έγιναν από το εργαστήριο της Ελίν. Βλέποντας ξανά τον πίνακα 4.6, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι:

- Σε γενικές γραμμές, το βιοντίζελ από χρησιμοποιημένο φοινικέλαιο πληροί τις περισσότερες από τις προδιαγραφές εκτός αυτών που παρουσιάστηκαν στην ενότητα 5.3. Η απόκλιση από τα θεσπισμένα όρια των ιδιοτήτων δεν αποτελεί βασικό πρόβλημα, αφού η βελτιστοποίηση

της ποιότητας των βιοκαυσίμων μπορεί να επιτευχθεί είτε με την ανάμειξη διαφορετικών πρώτων υλών, είτε με τη δημιουργία μιγμάτων βιοκαυσίμων.

- Παράλληλα, με την προϋπόθεση της ύπαρξης κατάλληλου εξοπλισμού για την πιο ολοκληρωμένη και διεξοδική εξέταση των δειγμάτων, θα μπορούσαμε να είμαστε εντός ορίων σε περισσότερες προδιαγραφές σύμφωνα με το EN 14214:2012.
- Πιο συγκεκριμένα, για την περιεκτικότητα σε ΜΛΟ, ίσως εάν χρησιμοποιούταν μια άλλη φόρμουλα για την παραγωγή βιοντίζελ, όπως η βασική μετεστεροποίηση 2 βημάτων να ήταν εντός ορίων η τιμή.
- Τέλος, βλέποντας επίσης και τις τιμές της περιεχομένης υγρασίας αλλά και της ολικής γλυκερίνης στο βιοντίζελ, ίσως ήταν αναγκαίος ο περαιτέρω εξευγενισμός του είτε με επιπλέον υγρή είτε με ξηρή πλύση.

Όσον αφορά τώρα την στατιστική ανάλυση. Αναφέραμε σε προηγούμενο κεφάλαιο πως από τους στατιστικούς δείκτες, το μοντέλο είναι πολύ σωστά σχεδιασμένο και μπορούμε να εξάγουμε πολύ χρήσιμα συμπεράσματα ως προς την μεγιστοποίηση της περιεκτικότητας σε ΜΛΟ. Αν θέλαμε δηλαδή να βρούμε της συνθήκες εκείνες κατά τις οποίες επιτυγχάνεται περιεκτικότητα ίση με 96,5%, από την εξίσωση 4.1 και δοκιμάζοντας διάφορες τιμές για τον καταλυτή, την θερμοκρασία αντίδρασης και τον χρόνο αντίδρασης, καταλήγουμε στις εξής βέλτιστες τιμές:

**Περιεκτικότητα ΚΟΗ (% w.t.): 0,861**

**Θερμοκρασία αντίδρασης(°C):36,11**

**Χρόνος αντίδρασης (min): 24,1**

Συγκρίνοντας την βέλτιστη περιοχή αυτής της αντίδρασης με πρώτη ύλη το χρησιμοποιημένο φοινικέλαιο με διάφορες άλλες έρευνες που έχουν γίνει με παρόμοια πρώτη ύλη, παρατηρούμε ότι χρειάζεται λιγότερο χρόνο και λιγότερη θερμοκρασία για την επίτευξη του ζητημένου αποτελέσματος. Το συμπέρασμα αυτό μας δείχνει ότι η συγκεκριμένη πρώτη ύλη θα ήταν καλό να προωθηθεί για την παραγωγή βιοντίζελ.

## 6.2 Περιοριστικοί παράγοντες της ερευνάς

Οι δυσκολίες και οι περιορισμοί που τέθηκαν να αντιμετωπιστούν κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας οφείλονται κυρίως στην έλλειψη υποδομής. Οι μεγαλύτερες δυσκολίες που κρίθηκε να αντιμετωπιστούν ήταν:

- Απουσία κατάλληλου εργαστηριακού εξοπλισμού για την ακριβή και ελεγχόμενη πραγματοποίησης της αντίδρασης (θερμοκρασία, ταχύτητα ανάδευσης, πίεση κλπ.).
- Έλλειψη κατάλληλου εξοπλισμού για τον προσδιορισμό όλων των ιδιοτήτων του ποιοτικού ελέγχου των βιοκαυσίμων (περιεχόμενο

υγρασίας, περιεχόμενο μεθανόλης, μόνο- δι- τρι- γλυκερίδια, ποιοτικά χαρακτηρίστηκα ΜΛΟ κλπ.).

- Περιορισμένη πρόσβαση σε αναλυτικές προδιαγραφές για τον προσδιορισμό της πρώτης ύλης αλλά και το μέγιστο προσδιορισμό της ποιότητας του βιοντίζελ υπό της υπάρχουσες συνθήκες.
- Έλλειψη κατάλληλου χώρου αποθήκευσης του προϊόντος με σκοπό την μεγαλύτερη σε διάρκεια διατήρηση του για τυχόν επιπλέον μελέτη.

### 6.3 Προτάσεις για μελλοντική ερευνά

Όπως προαναφέραμε, το χρησιμοποιημένο φοινικέλαιο αποτελεί μια πολύ ελπιδοφόρα πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ, του οποίου δίνεται η δυνατότητα πληθώρας προτάσεων για μελλοντική έρευνα βελτιστοποιώντας της διεργασίας παραγωγής, την ποιότητα του καυσίμου με κύριο στόχο την εδραίωση του στο χώρο των βιοκαυσίμων. Μελλοντικές πειραματικές προσπάθειες μπορούν να επικεντρωθούν στα εξής:

- βελτιστοποίηση της παρούσα εργασίας συμπεριλαμβάνοντας στη μελέτη την επίδραση και άλλων παραγόντων όπως η αναλογία της μεθανόλης, η ταχύτητα ανάδευσης, ή η πίεση.
- Διεύρυνση του εύρους τιμών των παραγόντων που επιδρούν στην μετεστεροποίησης σε μεγαλύτερο εύρος

- Μελέτη κάποιας παραλλαγής της μεθόδου όπως, για παράδειγμα, την μετεστεροποίηση 2 βημάτων ή την όξινη προεπεξεργασία πριν την βασική μετεστεροποίηση.
- Ανάλυση όλων των ιδιοτήτων του παραγόμενου προϊόντος που θεσπίζονται από τα πρότυπα ποιοτικού ελέγχου των βιοκαυσίμων. Σε περίπτωση απόκλισης κάποιων ιδιοτήτων ή βελτιστοποίηση του προϊόντος μπορεί να επιτευχθεί με εναλλακτικές μεθόδους εξευγενισμού όπως η χρήση silica gel ή πραγματοποίηση ξηρής πλύσης σε μεγαλύτερες αναλογίες
- Η χρήση διαφορετικών υλικών κατά την αντίδραση, δηλαδή αντί για KOH προτείνεται η χρήση NaOH ή στην θέση της μεθανόλης να χρησιμοποιηθεί αιθανόλη.
- Πολύ ενδιαφέρουσα πρόταση είναι η επεξεργασία και ανάκτηση της καθαρής γλυκερίνης από το μίγμα που απομακρύνεται κατά τον διαχωρισμό του βιοντίζελ μετά την μετεστεροποίηση
- Σύγκριση των αποτελεσμάτων με παρόμοια βιοντίζελ που παράχθηκαν από άλλες πρώτες ύλες (πυρηνέλαιο, ακατέργαστα ελαία, ζωικά λίπη) ή από άλλες μεθόδους (πυρόλυση κλπ.)

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Alam Z., R. R. Nasaruddin, M. S. Jami and M. S. Uddin, 2012, Investigation of solvent system for the production of biodiesel from Sludge Palm Oil (SPO) by enzymatic transesterification, Bioenvironmental Engineering Research Centre (BERC)
- Atadashi I. M., M.K. Aroua, A. A. Aziz, 2011, Biodiesel separation and purification: A review, *Renewable Energy* 36, pp. 437-443
- Aworanti O. A., Agarry S. E. and Ajani A. O., 2013, Statistical Optimization of Process Variables for Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using Heterogeneous Base Catalyst, *British Biotechnology Journal* 3(2), pp. 116-132,
- Berrios M., M.A. Martin, A.F. Chica, A. Martin, 2011, Purification of biodiesel from used cooking oils, *Applied Energy* 88, pp. 3625–3631
- Charoenchaitrakool M., Thienmethangkoon J., 2011, Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process, *Fuel Processing Technology* 92, pp. 112–118
- Chew T. L., S. Bhatia, 2008, Catalytic processes towards the production of biofuels in a palm oil and oil palm biomass-based biorefinery, *Bioresource Technology* 99, pp. 7911–7922
- Cvengroš J. and Z. Cvengrošová, 1997, Quality control of rapeseed oil methyl esters by determination of acyl conversion, *Journal of the American Oil Chemists' Society* Volume 71, Number 12, pp. 1349-1352.
- Demirbas A., 2003, Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other



methods: a survey, *Energy Conversion and Management* 44, pp. 2093–2109.

- Demirbas A., 2006b, Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics, *Energy Conversion and Management* 47, pp. 2271–2282.
- Demirbas A., 2007, The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio oil obtained from biomass samples via pyrolysis, *Fuel Processing Technology* 88, pp. 591–597.
- Kamper, S. L., and O. Fennema. "Use of an edible film to maintain water vapor gradients in foods." *Journal of Food Science* 50.2 (1985): 382-384
- Freedman H.M., Cohen G.H., Eisenberg R.J., Siedel C.A. & Cines D.B., 1984, Glycoprotein C of herpes simplex virus 1 acts as a receptor for the C3b complement component on infected cells, *Nature*, London 309, 633-637
- Freedman H.M., Glorioso J., Cohen G.H., Hastings J.C., Harris S.L. & Eisenberg R.J., 1986, Binding of complement component C3b to glycoprotein gC of herpes simplex virus type 1 : mapping of gC-binding sites and demonstration of conserved C3b binding in low-passage clinical isolates, *Journal of Virology* 60, pp. 470-475.
- Ghadge S. V. and H. Raheman, 2005, Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids, *Biomass and Bioenergy* 28, pp. 601–605.

- SV Ghadge, H Raheman, 2006, Process optimization for biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil using response surface methodology, *Bioresource technology* 97 (3), pp. 379-384
- Hayyan A., M.Z. Alam, M.E.S. Mirghani, N.A. Kabbashi, N.I.N. M. Hakimi, Y.M. Siran and S. Tahiruddin, 2010, Production of Biodiesel from Sludge Palm Oil by Esterification Process, *Volume 4, No.1 (Serial No.26) Journal of Energy and Power Engineering*, pp. 11-17
- Khalid K. and Khalid K., 2011, Transesterification of Palm Oil for the Production of Biodiesel, *American Journal of Applied Sciences* 8 (8), pp. 804-809
- Khan M. A., S. Yusup, M.M. Ahmad, 2010, Acid esterification of a high free fatty acid crude palm oil and crude rubber seed oil blend: Optimization and parametric analysis, *Biomass and Bioenergy* XXX, pp. 1-6.
- Knothe G., J. Kahl and J. Van Gerpen, 2005, *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, Champaign, IL.
- Knothe G., C.A. Sharp and T.W. Ryan III, 2006, Exhaust emissions of biodiesel, petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine, *Energy and Fuels* 20, pp. 403–408.
- Knothe G., 2006, Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods, *JAOCS*, Vol. 83, no. 1o.
- May C. Y., 2004, Transesterification Of Palm Oil: Effect Of Reaction Parameters, *Journal of Oil Palm Research* Vol. 16 No. 2, pp. 1-11

- Mekhilef S., S. Sigaa, R. Saidurb, 2011, A review on palm oil biodiesel as a source of renewable fuel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, pp. 1937–1949
- Necati Ozsezen A., Canakci M., 2011, Determination of performance and combustion characteristics of a diesel engine fueled with canola and waste palm oil methyl esters, *Energy Conversion and Management* 52, pp. 108–116
- Nievs-Soto M., Oscar M. Hernández-Calderón, C. A. Guerrero-Fajardo, M. A. Sánchez-Castillo, T. Viveros-García and I. Contreras-Andrade, 2013, Biodiesel Current Technology: Ultrasonic Process a Realistic Industrial Application, Biodiesel - Feedstocks, Production and Applications, pp.177-207
- Pleanjai S., S. H. Gheewala, and S. Garivait, 2007, Environmental Evaluation of Biodiesel Production from Palm Oil in a Life Cycle Perspective, *Asian J. Energy Environ.*, Vol. 8, Issue 1 and 2, pp. 15-32
- Ramadhas, A.S., S. Jayaraj and C. Muraleedharan. 2005. Biodiesel production from FFA rubber seed oil. *Fuel*, 84: 335-340
- Rashida W. N. W. A., Yoshimitsu Uemuraa, Katsuki Kusakabec, Noridah B Osmana, Bawadi Abdullah, 2014, Synthesis of Biodiesel from Palm Oil in Capillary Millichannel Reactor: Effect of Temperature, Methanol to Oil Molar Ratio, and KOH Concentration on FAME Yield, *Procedia Chemistry* 9, pp 165 – 171
- Sabudak a T., M. Yildiz, 2010, Biodiesel production from waste frying oils and its quality control, *Waste Management* 30, pp. 799–803

- Saifuddin M., P. E. Goh, W. S. Ho, K. M. Moneruzzaman and A. Fatima, 2014, Biodiesel Production From Waste Cooking Palm Oil And Environmental Impact Analysis, *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 20 (No 1), pp. 186-192
- Saifuddin M., H. Refal and P. Kumaran, 2014, Rapid Purification of Glycerol by-product from Biodiesel Production through Combined Process of Microwave Assisted Acidification and Adsorption via Chitosan Immobilized with Yeast, *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology* 7(3): pp. 593-602
- Sani W., K. Hasnan, M. Z. Yusof, 2012, Process Analysis for Esterification and Two-step Transesterification in the Biodiesel Production Plant, *International Journal of Mechanical & Mechatronics Engineering IJMME-IJENS Vol:12 No:06*, pp. 41- 46
- Thoenes P., 2007, Biofuels and commodity markets—palm oil focus, FAO, *Commodities and Trade Division*, November 2007.
- Tiwari et al., 2007: A.K. Tiwari, A. Kumar and H. Raheman, Biodiesel production from Jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: an optimized process, *Biomass Bioenerg.* 31, pp. 569–575.
- Tomasevic A.V., Siler-Marinkovic S.S., 2003, Methanolysis of used frying oil, *Fuel Process Technol* 81, pp. 1-6.
- Yuste A.J., Dorado M.P., 2006, A Neural Network Approach to Simulate Biodiesel Production from Waste Olive Oil, *Energy and Fuels* 20, pp. 399-402.
- Van Gerpen J., Shanks B., Pruszko R., Clements D., Knothe G., 2004, *Biodiesel Production Technology*, NREL/SR-510-36244, Colorado.

- Van Gerpen J., 2005, Biodiesel processing and production, *Fuel Processing Technology* 86, pp. 1097– 1107.
- Veljkovic V. B., S.H. Lakicevic, O.S. Stamenkovic, Z.B. Todorovic, M.L. Lazic, 2006, Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids, *Fuel* 85, p.p. 2671– 2675.
- Wang Y., Ou S., Liu P., Xue F., Tang F., 2006, Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 252, pp. 107–112
- Wang Y., S. Ou, P. Liu and Z. Zhang, 2007, Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two step catalyzed process, *Energy Conversion Manage.* 48, pp. 184-188.
- Zhang Y, M.A. Dub, D.D. McLean and M. Kates, 2003, Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis, *Bioresource Technology* 90, pp. 229–240.
- Κολαϊτή Τ., 2015, *Πυρόλυση φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών κάτω από διαφορετικές συνθήκες για την παραγωγή ανανεώσιμων καυσίμων*, διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης
- Ουαχάμπ Ν, 2011, *μελέτη όξινης προεπεξεργασίας και παραγωγή βιοντίζελ από το πυρηνέλαιο της ελιάς*, μεταπτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης
- Σαραντόπουλος Γ, 2011, *optimization of biodiesel production from waste lard by a two-step process*, μεταπτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης

- Ζαρκαδουλα Μ., 2006, «Βιοντίζελ»-επισκόπηση: ιδιότητες – Ευρωπαϊκή προοπτική – δυνατότητες παραγωγής στην Ελλάδα, διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- International biodiesel markets: Developments in production and trade, 2011, UFOP-Schriften, BIODIESEL & CO
- Τσούτσος Θ, Κανάκης Ι., 2013, *Ανανεώσιμες Πηγες Ενέργειας*, Εκδόσεις Παπασωτηρίου
- <http://www.bu.edu/today/2013/the-climate-crisis-breaking-the-fossil-fuel-habit/>
- <http://www.ebb-eu.org/legis/OJ%20promotion%20EL.pdf>
- <http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=fIZekDiD%2Brg%3D&tabid=446&language=el-GR>
- [http://www.desmie.gr/fileadmin/user\\_upload/Files/adeiodotisi/2001.09.27\\_L.283\\_Directive.77.pdf](http://www.desmie.gr/fileadmin/user_upload/Files/adeiodotisi/2001.09.27_L.283_Directive.77.pdf)
- <http://www.agroenergy.gr>
- [http://www.ren21.net/Portals/0/REN21\\_GFR\\_2013\\_print.pdf](http://www.ren21.net/Portals/0/REN21_GFR_2013_print.pdf)
- <http://www.epa.gov/>
- <http://www.astm.org/>
- <http://auto.howstuffworks.com/>
- <http://www.slideshare.net>
- <http://www.biofuels.gr/>
- <http://nefeli.lib.teicrete.gr/browse/sdo/log/2011/KavalliAikaterini/attached-document-1310133395-303445-7926/Kavalli2011.pdf>
- <http://www.icis.com>
- [www.cogeneration.net](http://www.cogeneration.net)

- <http://greenpalm.org/>
- <http://www.chempro.in/>
- <http://www.intechopen.com/>
- [www.grist.org/article/biofuel-some-numbers](http://www.grist.org/article/biofuel-some-numbers)
- <http://kfch.upce.cz/>
- <http://www2.ucdsb.on.ca/>
- <https://commons.wikimedia.org>
- <http://www.ufop.de/>

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Εδώ αναφέρονται τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία και παρατίθενται κάποια στοιχεία σχετικά με την παραγωγή βιοντίζελ και το τελικό προϊόν.

### Τι είναι το βιοντίζελ

Το βιοντίζελ είναι ένα καύσιμο που χρησιμοποιείται σαν αντικατάστατο του συμβατικού ντίζελ σε κινητήρες εσωτερικής καύσης. Μπορεί να είναι κατασκευασμένο από φυτικά έλαια (σογιέλαιο, βαμβακέλαιο, canola), ανακυκλωμένα μαγειρικά λίπη ή έλαια ή ζωικά λίπη. Η διαδικασία παρασκευής του βιοντίζελ μετατρέπει έλαια και λίπη σε μεγάλες αλυσίδες μόνο - αλκυλεστέρων. Αυτές οι χημικές ουσίες αναφέρονται επίσης και ως μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (ΜΛΟ) και η διαδικασία παρασκευής τους αναφέρεται ως μετεστεροποίηση.

Κάποια από τα πλεονεκτήματα του βιοντίζελ είναι τα εξής:

- Είναι ανανεώσιμο
- Είναι ενεργειακά αποδοτικό
- Αντικαθιστά το ντίζελ πετρελαϊκής παραγωγής
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα μίγμα 20% στις περισσότερες μηχανές ντίζελ χωρίς ή με μικρές μόνο τροποποιήσεις.
- Μπορεί να μειώσει τις παγκόσμιες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου.



- Είναι μη τοξικό, βιοδιασπώμενο, και είναι κατάλληλο για ευαίσθητα περιβάλλοντα.

### Ιδιότητες βιοντίζελ – χημική σύσταση

Όπως είπαμε το βιοντίζελ απαρτίζεται από μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων. Τα οξέα αυτά που εμφανίζονται στο βιοντίζελ φαίνονται στον πίνακα παρακάτω.

Πίνακας 20: Προφίλ ΕΛΟ φυτικών ελαίων

Ονομασία οξέος	Αριθμός C και διπλών δεσμών	Χημικός τύπος
Καπρικό οξύ	6:0	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_4 \text{COOH}$
Καπριλικό οξύ	8:0	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_6 \text{COOH}$
Καπρικό οξύ	10:0	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_8 \text{COOH}$
Λαυρικό οξύ	12:0	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{10} \text{COOH}$
Μυριστικό οξύ	14:0	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{12} \text{COOH}$
Παλμιτικό οξύ	16:0	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{14} \text{COOH}$
Παλμιτολεϊκό οξύ	16:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Στεαρικό οξύ	18:0	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16} \text{COOH}$
Ολεϊκό οξύ	18:1	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$

<b>Λινολεϊκό οξύ</b>	18:2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
<b>Λινολεϊνικό οξύ</b>	18:3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
<b>Αραχιδικό οξύ</b>	20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
<b>Εικοσιενικό οξύ</b>	20:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$
<b>Μπεχενικό οξύ</b>	22:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
<b>Εουρισικό οξύ</b>	22:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$

Προφανώς, τα οξέα αυτά δεν υπάρχουν σε όλα τα φυτικά ελαία η ζωικά λίπη.

Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται ενδεικτικά οι περιεκτικότητες κάθε οξέος σε κάποια φυτικά οξέα και ζωικά λίπη.

Oil	C 16:0	C 16:1	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	C 20:0	C 20:1	Others	Ratio SFA/UFA
Almond	6,5	0,5	1,4	70,7	20			3,5	0,9	7,9/91,2
Borage	12,9	0,2	4,3	19,1	39	18,7	0,3		2	17,5/82,5
Corn	11,7		1,9	25,2	60,5	0,5	0,2			13,8/86,2
Cotton seed	28,3		0,9	13,3	57,5					29,2/70,8
Jatropha	16,4	1	6,2	37	39,2		0,2			22,8/77,2
Olive	11,8	1,5	2,7	74,1	8,5	0,7	0,4	0,3		14,9/85,1
Palm	42,6	0,3	4,4	40,5	10,1	0,2			1,9	47/51,1
Canola	3,5		0,9	64,4	22,3	8,2			0,7	4,4/94,9
Soybean	11,4		4,4	20,8	53,8	9,3	0,3			16,1/83,9
Sunflower	7,1		4,7	25,5	62,4		0,3			12,1/87,9

Υψηλά επίπεδα κορεσμένων αλυσίδων (C16:0, C18:0) ανυψώνει το σημείο ζέσης, αυξάνει τον αριθμό κετανίου μειώνει τα οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>), και βελτιώνει τη σταθερότητα. Περισσότερα πολυακόρεστα (C18:2, C18:3) θα μειώσουν το σημείο ζέσης και τον αριθμό κετανίου, θα μειώσουν τη σταθερότητα (εκτός αν χρησιμοποιηθούν πρόσθετες ουσίες σταθεροποίησης), και θα αυξήσουν τα οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>).

### Ιδιότητες βιοντίζελ

το οποιοδήποτε παραγόμενο βιοντίζελ θα πρέπει να ελέγχεται εάν πληροί τις προδιαγραφές που φαίνονται στο πίνακα παρακάτω:

Πίνακας 21: Προδιαγραφές βιοντίζελ κατά EN 14214:2012

Ιδιότητα	Μονάδα μέτρησης	Οροί		Μέθοδος προσδιορισμού
		Min.	Max.	
Περιεχόμενοι Εστέρες	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675 / EN ISO 12185
Ιξώδες στους 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,5	5,0	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	°C	> 101	-	ISO 3679
Περιεχόμενο σε Θείο	mg/kg	-	10	-
Υπόλειμμα Άνθρακα (σε 10% υπόλειμμα απόσταξης)	% (m/m)	-	0,3	EN ISO 10370
Αριθμός Κετανίου	-	51,0	-	EN ISO 5165

<b>Περιεχόμενο Τέφρας σε Θειικά</b>	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
<b>Περιεχόμενο Ύδωρ</b>	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
<b>Συνολική Ρύπανση</b>	mg/kg	-	24	EN 12662
<b>Διάβρωσης Λωρίδας Χαλκού (3 h σε 50 °C)</b>	rating	1	1	EN ISO 2160
<b>Θερμική Σταθερότητα</b>	-	-	-	-
<b>Οξειδωτική Σταθερότητα, 110°C</b>	h	6	-	EN 14112
<b>Αριθμός Οξύτητας</b>	mg KOH/g	-	0,5	EN 14104
<b>Ποσότητα Ιωδίου</b>	-	-	120	EN 14111
<b>Λινολενικός Μεθυλεστέρας</b>	% (m/m)	-	12	EN 14103
<b>Πολυακόρεστοι (&gt;=4 διπλοί δεσμοί) Μεθυλεστέρες</b>	% (m/m)	-	1	-
<b>Περιεχόμενο Μεθανόλης</b>	% (m/m)	-	0,2	EN 14110
<b>Περιεχόμενο σε Μονογλυκερίδια</b>	% (m/m)	-	0,8	EN 14105
<b>Περιεχόμενο σε Διγλυκερίδια</b>	% (m/m)	-	0,2	EN 14105
<b>Περιεχόμενο σε Τριγλυκερίδια</b>	% (m/m)	-	0,2	EN 14105

<b>Ελεύθερη Γλυκερίνη</b>	% (m/m)	-	0,02	EN 14105 / EN 14106
<b>Συνολική Γλυκερίνη</b>	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
<b>Μέταλλα Αλκαλίων (Na+K)</b>	mg/kg	-	5	EN 14108 / EN 14109
<b>Περιεχόμενο Φωσφόρου</b>	mg/kg	-	10	EN 14107

Σύμφωνα με τον πίνακα , μπορεί να γίνει μια τυπική σύγκριση των ιδιοτήτων του βιοντίζελ με τις αντίστοιχες του ντίζελ πετρελαίου. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 22: Σύγκριση ιδιοτήτων ντίζελ και βιοντίζελ

Ιδιότητες καυσίμου	Ντίζελ	Βιοντίζελ
Στάνταρ	ASTM D975	ASTDM PS 121
Σύνθεση καυσίμου	C10-C21 Y/A	C12-C22 ΜΛΟ
Ελάχιστη θερμαντική αξία(Btu/gal)	131.295	117.093
Κινηματικό ιξώδες σε 40°C	1,3-4,0	1,9-6,0
Πυκνότητα σε 15°C (lb/gal)	7,079	7,328

Νερό (ppm w.t.)	161	0,5% max
Άνθρακας % κ. β.	87	77
Υδρογόνο % κ. β.	13	12
Οξυγόνο % κ. β.	0	11
Θείο % κ. β.	0,05 max	0,0-0,0024
Σημείο ζέσης °C	188-343	182-338
Σημείο ανάφλεξης °C	60-80	100-170
Σημείο Θόλωσης °C	-15 έως 5	-3 έως 12
Σημείο Απόχυσης °C	-35 έως -15	-15 έως 10
Αριθμός κετανίου	40-55	48-65
Στοιχειομετρική αναλογία αέρα / καυσίμου κ. β.	15	13,8

### Προσμίξεις βιοντίζελ

Γενικά, το βιοντίζελ αναφέρεται σε καθαρό καύσιμο. Παρ όλα αυτά υπάρχουν και μίγματα βιοντίζελ και πετρέλαιο ντίζελ, τα οποία αναφέρονται ως B-XX όπου XX η περιεκτικότητα βιοντίζελ στο μίγμα (%). Υπάρχουν διάφορες γνωστές προσμίξεις που χρησιμοποιούνται όπως το B5, B6, B15, B20. Το πιο

δημοφιλές είναι το B20. Οι λόγοι για τους οποίους χρησιμοποιείται ευρέως είναι οι εξής:

- Ελαχιστοποιεί το κόστους του βιοντίζελ για χρήστη
- Είναι η μέγιστη πρόσμιξη κατά την οποία δεν χρειάζεται μετατροπή στον κινητήρα στον οποίο χρησιμοποιείται.
- Συγκρατεί τις εκπομπές NO<sub>x</sub> μέσα στα επιτρεπόμενα όρια εκπομπής για τις μηχανές εσωτερικής καύσης.
- Μειώνει τις εκπομπές της αιθάλης, των P.M., των H/C, του CO, και του CO<sub>2</sub> (πίνακας )
- Το B20 ελέγχει την αύξηση στο σημείο θόλωσης (cloud point) και το σημείο απόχυσης (pour point)
- δεν δημιουργεί σημαντικά προβλήματα με βούλωμα φίλτρων και το σχηματισμό ιζήματος που μπορούν να προκύψουν από την αλληλεπίδραση μεταξύ του βιοντίζελ και των συσσωρευμένων ιζημάτων και της λάσπης που σχηματίζεται στις δεξαμενές αποθήκευσης

Η χρήση του μίγματος B20 επιφέρει μια εξισορρόπηση μεταξύ του κόστους, των εκπομπών, των καιρικών συνθήκων, της συμβατότητας των υλικών, και των ζητημάτων διαλυτικής ικανότητας. Μίγματα με περιεκτικότητες 35%, 50% και υψηλότερες μπορούν να παράσχουν σημαντικά οφέλη από τη μείωση της εκπομπής του μονοξειδίου του άνθρακα ,των στερεών ρύπων, της αιθάλης και των υδρογονανθράκων. Πλουσιότερα μίγματα μειώνουν σημαντικά τις εκπομπές PAHs και άλλων τοξικών ή καρκινογόνων ουσιών (πίνακας ). Τα

πλουσιότερα μίγματα παρέχουν επίσης σημαντικές μειώσεις των εκπομπών των αερίων του φαινομένου του θερμοκηπίου και αυξάνουν τον ανανεώσιμο χαρακτήρα του καυσίμου.

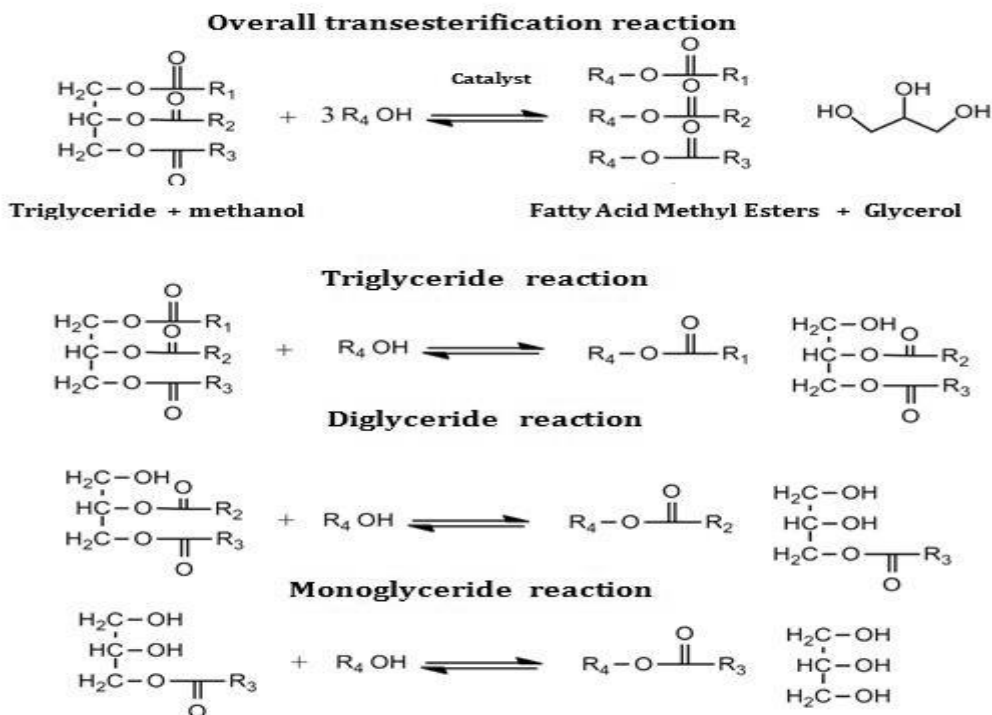
Πίνακας 23: Μείωση εκπομπών προσμίξεων βιοντίζελ σε σχέση με το ντίζελ

Είδος εκπομπής	B100	B20
CO	-47%	-12%
H/C	-67%	-20%
P. M.	-48%	-12%
Sulfates	-100%	-20%
NO <sub>x</sub>	+/- ?	+/- ?
O <sub>3</sub> (speculated H/C)	-50%	-10%
PAH	-80%	-13%



## Βασική μετεστεροποίηση

Το Βιοντίζελ παράγεται μέσω της μετεστεροποίησης. Σε αυτή την αντίδραση, φυτικά έλαια (κατά προτίμηση μη-βρώσιμα έλαια) ή ζωικά λίπη αντιδρούν με σημαντική περίσσεια αλκοόλης (μεθανόλη ή αιθανόλη), παρουσία ενός καταλύτη (ομοιογενή, ετερογενή ή ενζυμικό), για να σχηματιστούν μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (ΜΛΟ) και γλυκερίνη, ένα πολύτιμο παραπροϊόν για τη βιομηχανία. Στη συνέχεια, οι εστέρες υποβάλλονται σε διαδικασία εξευγενισμού, που αποτελείται από πλύσιμο με νερό, ξήρανση και επακόλουθη διήθηση. Σε αυτή τη διαδικασία, το έλαιο που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη πρέπει να έχει καθαριστεί από τα ΕΛΟ. Σε κάθε άλλη περίπτωση, πρέπει να πραγματοποιηθεί μια προεπεξεργασία. Στη συνέχεια, το έλαιο αναμιγνύεται με την αλκοόλη γραμμομοριακή αναλογία 6:1 (τυπική τιμή), και 1 έως 3% κ. β. ομογενής καταλύτης (ΚΟΗ ή ΝΑΟΗ) προστίθεται στο μίγμα της αντίδρασης. Η αντίδραση στη συνέχεια αναδεύεται για 40 έως 60min, κατά θερμοκρασίας μεταξύ 30 και 60 ° C. Η γενική λογική της μετεστεροποίηση βασίζεται στην ανταλλαγή μεταξύ της αλκοόλης (μεθανόλη ή αιθανόλη) και της γλυκερίνης, σε δεδομένες συνθήκες αντίδρασης, για να παραχθούν ΜΛΟ. Κάθε μόριο λιπαρού οξέος έχει την ίδια χημική διαμόρφωση και διαφέρει από άλλα μόρια μόνο στο μήκος της αλυσίδας του άνθρακα, η οποία οδηγεί σε παράγουν ΜΛΟ με διαφορετικές ιδιότητες στα χαρακτηριστικά του βιοντίζελ όπως το σημείο τήξης, η σταθερότητα στην οξείδωση κλπ. Στην εικόνα παρουσιάζεται η πλήρης αντίδρασης της μετεστεροποίησης που λαμβάνει χώρα. [Nievs-Soto, 2013]



Εικόνα 19: στάδια μετατροπής ΕΛΟ σε ΜΛΟ

Η αντίδραση της μετεστεροποίησης των φυτικών ελαίων με καταλύτη βάση προχωρά γρηγορότερα από την αντίστοιχη με καταλύτη οξύ. Για αυτό το λόγο, μαζί με το γεγονός ότι οι αλκαλικοί καταλύτες είναι λιγότερο διαβρωτικές ουσίες από τους όξινους, σε βιομηχανική κλίμακα προτιμούν συνήθως τους βασικούς καταλύτες, όπως τα υδροξείδια των αλκαλίων καθώς επίσης και τα ανθρακικά άλατα νατρίου ή καλίου.

Σημαντική παρατήρηση είναι ότι ακόμα κι αν χρησιμοποιηθεί ένα άνυδρο μίγμα αλκοόλης- ελαίου, κάποια ποσότητα νερού παράγεται στο σύστημα από την αντίδραση του υδροξειδίου με την αλκοόλη. Η παρουσία ύδατος προκαλεί την υδρόλυση μιας ποσότητας από τον παραχθέντα εστέρα, οδηγώντας στον σχηματισμό σαπουνιών.