



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΚΑΙ  
ΒΙΩΣΙΜΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

# ΜΕΛΕΤΗ ΟΞΙΝΗΣ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΑΠΟ ΤΟ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΟΥΑΧΑΜΠ ΝΑΤΑΣΑ

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

**Αναπλ. Καθηγητής ΘΕΟΧΑΡΗΣ ΤΣΟΥΤΣΟΣ  
(ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)**

**Επ. Καθηγητής ΠΕΤΡΟΣ ΓΚΙΚΑΣ**

**Αναπλ. Καθηγητής ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ**

ΧΑΝΙΑ, 2011





*"The use of vegetable oils for engine fuels may seem insignificant today. But such oils may become in the course of time as important as the petroleum and coal tar products of the present time"*

**Rudolph Diesel, 1912**

## *Ευχαριστίες*

Η παρούσα ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια των Μεταπτυχιακών μου σπουδών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης με τίτλο “ Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική”. Η εκπόνηση του εργαστηριακού μέρους πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανανεώσιμων και Βιώσιμων Ενεργειακών Συστημάτων κατά τη χρονική περίοδο Αύγουστος 2010 έως το Μάρτιο 2011, υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Θεοχάρη Τσούτσο.

Με την ολοκλήρωση της εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω τις ελικρινείς ευχαριστίες μου προς τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Θεοχάρη Τσούτσο, για την ουσιαστική υποστήριξη, καθοδήγηση και εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ’ όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αλλά και για την ευκαιρία που μου δόθηκε για την ενασχόληση μου με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα όπως είναι ο τομέας των βιοκαυσίμων. Τις θερμές μου ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω επίσης στους Καθηγητές κ. Πέτρο Γκίκα και κ. Νικόλαο Πασαδάκη, για την αξιολόγηση της διπλωματική μου εργασίας, αλλά και τη συνεργασία και βοήθεια από τους Εργαστηριακούς τους Βοηθούς.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στον κ. Ιωάννη Σαραντόπουλο, για την άψογη συνεργασία μας, την ουσιαστική καθοδήγηση του αλλά τον προσωπικό χρόνο που αφιέρωσε για την επιτυχή διεκπεραίωση του πειραματικού μέρους της έρευνας.

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.

*Ουαχάμπ Νατάσα*

## Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια δίνεται αυξανόμενη προσοχή στην εύρεση και αξιοποίηση εναλλακτικών πρώτων υλών για την παραγωγή βιοκαυσίμων από χρησιμοποιημένα προϊόντα και απόβλητα, με απώτερο σκοπό το μετριασμό των περιβαλλοντικών και οικονομικών προβλημάτων που προκαλούνται από τη χρήση ελαίων ενεργειακών καλλιεργειών. Στην παρούσα ερευνητική εργασία μελετάται η παραγωγή βιοντίζελ από το πυρηνέλαιο της ελιάς, το οποίο αποτελεί παραπροϊόν κατά τη διεργασία παραγωγής ελαιολάδου, με την ετήσια παραγωγή του να αξίζει τους 40.000 t.

Στόχο της έρευνας αποτέλεσε η μελέτη της βασικής ομογενούς καταλυόμενης μετεστεροποίησης δυο βημάτων, με απώτερο σκοπό την παραγωγή βιοντίζελ στις ηπιότερες συνθήκες αντίδρασης μέσω της βελτιστοποίησης της διεργασίας. Η βελτιστοποίηση της πειραματική διαδικασία διεξάχθηκε με παραγοντικό σχεδιασμό  $2^3$ , μέσω της αξιολόγησης της επίδρασης της μεταβολής των εξεταζόμενων παραγόντων τόσο κατά το όξινο στάδιο προεπεξεργασίας όσο και κατά τη βασική μετεστεροποίηση.

Η βέλτιστη παραγωγή μεθυλεστέρων (97,8%) επιτεύχθηκε για τις πειραματικές συνθήκες  $H_2SO_4=20$  w.t %/ $CH_3OH=35:1/T=40$  °C και  $KOH=0,6+FAV/CH_3OH=9:1/T=60$ °C, κατά το όξινο και βασικό στάδιο διεργασίας, αντίστοιχα. Κάποιες ιδιότητες του παραγόμενου βιοκαυσίμου, βάσει των αποτελεσμάτων του ποιοτικού ελέγχου, φαίνεται να αποκλίνουν οριακά από τα θεσπιζόμενα όρια νομοθεσίας. Τέλος, για την ορθή αξιολόγηση της ποιότητας του παραγόμενου βιοκαυσίμου προτείνεται ο προσδιορισμός όλων των ιδιοτήτων που θεσπίζονται από το Ευρωπαϊκό Πρότυπο. Η βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων μπορεί να επιτευχθεί με την με τη ανάμειξη μιγμάτων βιοκαυσίμων που παράγονται επίσης από απόβλητα τοπικής παραγωγής (π.χ. ζωικό λίπος, χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια).

## Abstract

In recent years increasing attention is given to researching and developing on biodiesel production from alternative feedstocks, such as recycled products and waste oils. Ultimate aim of this effort is the mitigation of environmental and economic problems which related with biodiesel production from energy crops. This research project studies the production of biodiesel from olive-pomace oil which is a byproduct during the production of olive oil, with an annual production worth 40.000 t. Recent years have seen reduced market demand, leading to a deterioration of its economic value.

The objective of the research was to study the two-step basic homogenous catalyzed transesterification, with the ultimate purpose of producing biodiesel under milder reaction conditions by optimizing the process. The optimization of the experimental procedure was conducted by a factorial design of  $2^3$ , by assessing the effect of the change under the considered factors, such as the acidic pre-treatment step, and during the basic transesterification.

The optimal production of methyl esters (97.8%) was achieved for the experimental conditions  $H_2SO_4=20w.t \ %/CH_3OH=35:1/T=40^\circ C$  and  $KOH=0,6+FAV/CH_3OH=9:1/T=60^\circ C$ , in the acidic and basic stage of the process, respectively. Some properties of the produced biodiesel, based on the results of quality control, seem to differ slightly from those of the adopted legal limits. Finally, to properly assess the quality of the produced biofuel, it is proposed to identify all the properties established by European standards. The optimization of properties can be achieved by batch-mixing biofuels which are also produced from wastes from local products (e.g. animals' fat, used cooking oils).

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> : Εισαγωγή.....</b>	<b>10</b>
1.1. Ιστορική Αναδρομή .....	11
1.2. Εξελικτική Πορεία Επιλογής Κατάλληλων Φυτικών Ελαίων .....	12
1.3. Μετρίασμός του Προβλήματος .....	14
1.4. Λόγοι Μελέτης Πυρηνέλαιου Ελιάς για την Παραγωγή Βιοντίζελ.....	15
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>: Διεθνής Επιστημονική Εμπειρία .....</b>	<b>17</b>
2.1. Βιοντίζελ (Biodiesel).....	17
2.1.1. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα του Βιοντίζελ.....	17
2.2. Διεργασίες Παραγωγής Βιοντίζελ.....	19
2.3. Πρώτες Ύλες Ελαίων για την Παραγωγή Βιοντίζελ.....	21
2.4. Βασική Καταλυόμενη Μετεστεροποίηση Δυο Βημάτων .....	23
2.4.1. Βήμα 1 <sup>ο</sup> : Όξινη Καταλυόμενη Εστεροποίηση .....	24
2.4.2. Βήμα 2 <sup>ο</sup> : Βασική Καταλυόμενη Μετεστεροποίηση.....	25
2.5. Παράγοντες Επίδρασης Διεργασίας Μετεστεροποίησης.....	26
2.5.1. Επίδραση ΕΛΟ και Υγρασίας .....	26
2.5.2. Αναλογία Αλκοόλης/ Ελαίου.....	27
2.5.3. Τύπος Αλκοόλης.....	28
2.5.4. Είδος Καταλύτη.....	29
2.5.5. Άλλοι Παράγοντες.....	30
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>: Μεθοδολογία .....</b>	<b>32</b>

3.1.	Σκοπός της Εργασίας.....	32
3.2.	Υλικά και Μέθοδοι.....	32
3.2.1.	Πυρηνέλαιο (Crude Olive Kernel Oil- COKO).....	32
3.2.2.	Αντιδραστήρας.....	35
3.2.3.	Αντιδραστήρια και Πρότυπα.....	36
3.2.4.	Αναλυτικές Μέθοδοι.....	37
3.3.	Πειραματική Διαδικασία.....	42
3.3.1.	Στάδιο Διερεύνησης.....	42
3.3.2.	Στάδιο Βελτιστοποίησης.....	48
3.4.	Μελέτη Κινητικής Αντιδράσεων.....	54
3.5.	Ποιοτικός Έλεγχος.....	54
3.5.1.	Μέτρηση Πυκνότητας - EN ISO 3675.....	54
3.5.2.	Μέτρηση Ιξώδους - EN ISO 3104.....	55
3.5.3.	Προσδιορισμός Μεθυλεστέρων - EN 14103.....	55
3.5.4.	Προσδιορισμός Επιμέρους Συστατικών και Προσμίξεων Βιοντίζελ - EN 14105.....	56
3.5.5.	Αριθμός Οξύτητας - EN 14104.....	56
3.6.	Στατιστική Ανάλυση ANOVA.....	56
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο: Αποτελέσματα.....</b>		<b>59</b>
4.1.	Προσδιορισμός Α.Ο. και Περιεχομένου ΕΛΟ Πρώτης Ύλης.....	59
4.2.	Στάδιο Διερεύνησης.....	59
4.2.1.	Όξινη Καταλυόμενη Επεξεργασία.....	59
4.2.2.	Βασική Καταλυόμενη Επεξεργασία.....	61
4.3.	Στάδιο Βελτιστοποίησης.....	62

4.4. Μελέτη Κινητικής Αντιδράσεων.....	63
4.4.1. Μελέτη Κινητικής Όξινης Προεπεξεργασίας.....	63
4.4.2. Μελέτη Κινητικής Βασικής Μετεστεροποίησης.....	65
4.5. Στατιστική Ανάλυση ANOVA .....	67
4.5.1. Αποτελέσματα ANOVA Όξινης Καταλυόμενης Εστεροποίησης.....	67
4.5.2. Αποτελέσματα ANOVA Βασικής Καταλυόμενης Μετεστεροποίησης .....	74
4.6. Ποιοτικός Έλεγχος .....	78
<b>Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>: Συζήτηση .....</b>	<b>79</b>
5.1. Στάδιο Διερεύνησης.....	79
5.1.1. Όξινη Καταλυόμενη Εστεροποίηση.....	79
5.1.2. Βασική Καταλυόμενη Μετεστεροποίησης.....	81
5.2. Στάδιο Βελτιστοποίησης.....	82
5.3. Μελέτη Κινητικής Αντιδράσεων.....	84
5.3.1. Μελέτη Κινητικής Όξινης Προεπεξεργασίας.....	84
5.3.2. Μελέτη Κινητικής Βασικής Μετεστεροποίησης.....	85
5.4. Στατιστική Ανάλυση ANOVA Πειραματικών Αποτελεσμάτων .....	86
5.4.1. Στατιστική Ανάλυση ANOVA Όξινης Εστεροποίησης.....	86
5.4.2. Στατιστική Ανάλυση ANOVA Βασικής Μετεστεροποίησης .....	87
5.4.3. Βελτιστοποίηση Διεργασίας Παράγωγης Βιοντίζελ Μέσω ANOVA .....	88
5.5. Ποιοτικός Έλεγχος Παραγόμενου Βιοντίζελ .....	91
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>: Συμπεράσματα .....</b>	<b>92</b>
6.1. Γενικά Συμπεράσματα.....	92
6.2. Δυσκολίες και Περιοριστικοί Παράγοντες της Έρευνας.....	94



6.3. Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα .....	96
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	98
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....	106

### **ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ :**

Πίνακας 3.1: Προφίλ ΕΛΟ Πυρηνελαίου .....	34
Πίνακας 3.2: Πίνακας Αντιδραστηρίων - Πρότυπων .....	36
Πίνακας 3.3: Ευρωπαϊκές Προδιαγραφές Βιοντίζελ: EN 14214 .....	41
Πίνακας 3.4: Πειραματικές Συνθήκες Εστεροποίησης.....	43
Πίνακας 3.5: Πειραματικές Συνθήκες Βασικής Μετεστεροποίησης.....	45
Πίνακας 3.6: Συνθήκες Μελέτης Εύρεσης Βέλτιστης Διεργασίας.....	49
Πίνακας 3.7: Πειραματικές Δοκιμές για τη Βελτιστοποίηση της Διεργασίας.....	53
Πίνακας 3.8: Πειραματικά Δεδομένα Ανεξάρτητων Μεταβλητών .....	58
Πίνακας 4.1: Προσδιορισμός Α.Ο. και Περιεχόμενο ΕΛΟ Πυρηνελαίου .....	59
Πίνακας 4.2: Ποσοστό Μείωσης ΕΛΟ Μέσω Όξινης Εστεροποίησης.....	60
Πίνακας 4.3: Έλεγχος Επαναληψιμότητας Όξινης Καταλυόμενης Επεξεργασίας.....	61
Πίνακας 4.4: Περιεχόμενο Μεθυλεστέρων Βιοντίζελ.....	62
Πίνακας 4.5: Περιεχόμενο Μεθυλεστέρων κατά το Στάδιο Βελτιστοποίησης.....	62
Πίνακας 4.6: Μελέτη Κινητικής Εστεροποίησης.....	63
Πίνακας 4.7: Μελέτη Κινητικής Μετεστεροποίησης .....	66

<b>Πίνακας 4.8:</b> ΦΑΣΗ I - Φυσικές και Κωδικοποιημένες Τιμές Ανεξάρτητων Μεταβλητών και Απόκριση Εστεροποίησης.....	68
<b>Πίνακας 4.9:</b> ΦΑΣΗ II - Φυσικές και Κωδικοποιημένες Τιμές Ανεξάρτητων Μεταβλητών και Απόκριση Εστεροποίησης.....	69
<b>Πίνακας 4.10:</b> ΦΑΣΗ I - Αποτελέσματα Γραμμικού Μοντέλου Επίδρασης του Παράγοντα και Ανάλυση της Διακύμανσης .....	70
<b>Πίνακας 4.11:</b> ΦΑΣΗ II - Αποτελέσματα Γραμμικού Μοντέλου Επίδρασης του Παράγοντα και Ανάλυση της Διακύμανσης .....	71
<b>Πίνακας 4.12:</b> Φυσικές και Κωδικοποιημένες Τιμές Ανεξάρτητων Μεταβλητών και Απόκριση Βασικής Μετεστεροποίησης.....	75
<b>Πίνακας 4.13:</b> Αποτελέσματα Γραμμικού Μοντέλου Επίδρασης του Παράγοντα και Ανάλυσης της Διακύμανσης.....	76
<b>Πίνακας 4.14:</b> Ποιοτικός Έλεγχος Βιοκαυσίμου .....	78

### **ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ:**

<b>Διάγραμμα 3.1:</b> Διάγραμμα Ροής Παραγωγής Βιοντίζελ.....	53
<b>Διάγραμμα 4.1:</b> Ρυθμός Μετατροπής ΕΛΟ Συναρτήσει του Χρόνου .....	64
<b>Διάγραμμα 4.2:</b> Προσδιορισμός Σταθεράς Αντίδρασης Εστεροποίησης .....	65
<b>Διάγραμμα 4.3:</b> Μετατροπή Βιοντίζελ Συναρτήσει του Χρόνου.....	66
<b>Διάγραμμα 4.4:</b> ΦΑΣΗ I - Διάγραμμα Pareto Όξινης Εστεροποίησης.....	73
<b>Διάγραμμα 4.5:</b> ΦΑΣΗ II - Διάγραμμα Pareto Όξινης Εστεροποίησης .....	73
<b>Διάγραμμα 4.6:</b> Διάγραμμα Pareto Βασικής Μετεστεροποίησης.....	77

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> : Εισαγωγή

Η αύξηση του πληθυσμού καθώς και οι επιστημονικές και τεχνολογικές εξελίξεις σχετίζονται άμεσα με την αυξανόμενη ζήτηση ενέργειας σε παγκόσμια κλίμακα. Τα συμβατικά καύσιμα αποτελούν ένα μη ανανεώσιμο ενεργειακό πόρο και σχετίζονται άμεσα με σοβαρές επιπτώσεις στην παγκόσμια οικονομική ασφάλεια αλλά και την πολιτική σταθερότητα. Σήμερα, σε παγκόσμιο επίπεδο η ενέργεια παράγεται κυρίως μέσω της καύσης ορυκτών καυσίμων. Ωστόσο το ενεργειακό μοντέλο που ξεκίνησε από της αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα, και συνεχίζεται έως και σήμερα, δημιουργεί δύο σημαντικά προβλήματα: Την επάρκεια εφοδιασμού και την περιβαλλοντική επιβάρυνση.

Τα περιβαλλοντικά προβλήματα εκδηλώνονται με τη διαφαινόμενη κλιματική αλλαγή, η οποία έχει αποτελέσει μείζον θέμα πολιτικής, επιστημονικής, οικονομικής και αναπτυξιακής αντιπαράθεσης. Κύρια αιτία της κλιματικής αλλαγής είναι το “Φαινόμενο του θερμοκηπίου”, το οποίο είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με την ανθρώπινη δραστηριότητα και ειδικότερα με τις ανεξέλεγκτες εκπομπές αέριων ρύπων. Αέριες εκπομπές εκλύονται από το στάδιο παραγωγής, μεταφοράς, διανομής αλλά και χρήσης της ενέργειας, καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό της προέρχεται από τα ορυκτά καύσιμα.

Συνεπώς, αφού το μεγαλύτερο μέρος των περιβαλλοντικών προβλημάτων προέρχεται από τον τομέα της ενέργειας, κύριοι στόχοι είναι η παραγωγή καθαρής ενέργειας για τον περιορισμό των εκπομπών καυσαερίων, καθώς και η βέλτιστη αξιοποίηση των καυσίμων και της διατιθέμενης ενέργειας. Η μείωση των αποθεμάτων του πετρελαίου και οι αυξανόμενες περιβαλλοντικές ανησυχίες έχουν υποκινήσει την αναζήτηση εναλλακτικών ανανεώσιμων καυσίμων.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση και ασφαλώς η Ελλάδα εξαρτώνται σημαντικά από μεγάλες εισαγωγές ορυκτών καυσίμων. Έτσι, σύμφωνα με το Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας, γενάτε η ανάγκη προώθησης όλων των εναλλακτικών καυσίμων στον τομέα των μεταφορών και όχι μόνο. Στην Ευρώπη είχε προγραμματιστεί η χρήση βιοκαυσίμων στα καύσιμα κίνησης σε ποσοστό τουλάχιστον 2 % από 1/1/2006 με στόχο την αύξηση τους σε ποσοστό 5,75 % μέχρι 31/12/2010 βάση της οδηγίας 2003/30/EC της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ενώ η νέα *Ευρωπαϊκή Οδηγία 2009/28/EC* έχει ως στόχο τη χρήση βιοκαυσίμων σε ποσοστό 10% έως το 2020. Αυτό σημαίνει ότι το βιοντίζελ θα πρέπει να προστεθεί στο ντίζελ κίνησης τουλάχιστον στα ποσοστά αυτά, αφού είναι πρακτικά το μόνο χρησιμοποιούμενο βιοκαύσιμο που προσφέρεται για ανάμιξη με το συμβατικό ντίζελ.

### 1.1. Ιστορική Αναδρομή

Τα τελευταία χρόνια δίνεται αυξανόμενη προσοχή στην ανάπτυξη τεχνολογιών παραγωγής βιοντίζελ, το οποίο κερδίζει συνεχώς έδαφος στο χώρο των καυσίμων, κυρίως λόγω της παραγωγής του από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αλλά και των μειωμένων εκπομπών ρύπων έναντι του συμβατικού ντίζελ. Παρόλα αυτά, η χρήση των φυτικών ελαίων ως εναλλακτικό καύσιμο δεν αποτελεί πρόσφατη καινοτομία, αφού η χρήση τους γράφει πάνω από ένα αιώνα. Η εφεύρεση της μηχανής diesel ανακαλύφθηκε στην τελευταία δεκαετία του 19<sup>ου</sup> αιώνα από τον ομώνυμο ερευνητή Dr.Rudolf Diesel εξετάζοντας το έλαιο φιστικιάς σε μηχανή συμπίεσης αναφέροντας ότι *“ Η χρήση των φυτικών ελαίων ως καύσιμα μηχανών μπορεί να φαντάζει σήμερα ασήμαντη, αλλά τέτοια έλαια στο μέλλον μπορεί να γίνουν τόσο σημαντικά όσο και τα πετρελαιικά καύσιμα ”* με τα λόγια του να αναδεικνύονται προφητικά κατά την πάροδο του χρόνου. Εξετάζοντας το παρελθόν της παραγωγής του βιοντίζελ παρατηρείται ότι οι πρώτες ενέργειες πραγματοποιήθηκαν το 1981 στη Νότια Αφρική. Στην Ευρώπη, οι χώρες μεγαλύτερης παραγωγής είναι η Αυστρία και η Γερμανία. Στην Αυστρία, η παραγωγή

του πρώτου βιοντίζελ πραγματοποιήθηκε σε μια πιλοτική μονάδα το 1985, ενώ το 1990 ξεκίνησε η εμπορευματοποίησή του. Το 1991 το πρώτο βιοντίζελ έγινε ευρέως αποδεκτό εξασφαλίζοντας υψηλή ποιότητα καυσίμου. Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του βιοντίζελ ήταν κυρίως το έλαιο ελαιοκράμβης, που θεωρείται ιδανική πρώτη ύλη για το Ευρωπαϊκό κλίμα. Επίσης χρησιμοποιήθηκε το ηλιέλαιο, κυρίως στη Γαλλία και την Ιταλία. Σε άλλες περιοχές χρησιμοποιήθηκε το φοινικέλαιο (Μαλαισία) και το σογιέλαιο (Αμερική).

## 1.2. Εξελικτική Πορεία Επιλογής Κατάλληλων Φυτικών Ελαίων

Σήμερα υπάρχουν περισσότερες από 350 ελαιούχες καλλιεργούμενες ποικιλίες, εκ των οποίων το 84% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής βιοντίζελ παράγεται από έλαιο ράπας, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό καλύπτεται από έλαιο ηλιανθου (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 συνεχή 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 εδώδιμων 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. κυρίως σε περιοχές της Ινδίας, τα οποία είναι ακατάλληλα για βρώση λόγω της υψηλής οξύτητας του. 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 εδώδιμη 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 υποπροϊόντα ελαίων ραφινάρισματος. Η διαδικασία αυτή στηρίζεται στην έννοια της “Αντιστροφής Εφοδιαστικής” για την παραγωγή βιοκαυσίμων και εκφράζει όλες

εκείνες τις δραστηριότητες και διαδικασίες που αφορούν την αξιοποίηση χρησιμοποιημένων υλικών, στερεών ή υγρών, που μπορούν υπό προϋποθέσεις να χρησιμοποιηθούν αυτούσια ή μετά από ειδική επεξεργασία στη παραγωγή βιοκαυσίμων.

### **1.3. Μετριασμός του Προβλήματος**

Είναι βέβαιο ότι όσο βαθαινει η κρίση του περιβάλλοντος, οι δραστηριότητες Αντίστροφης Εφοδιαστικής 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 δυνητικά 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 ραφιναρισμένα φυτικά έλαια και ζωικά λίπη, από χρησιμοποιημένα φυτικά λάδια, 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.

#### 1.4. Λόγοι Μελέτης Πυρηνέλαιου Ελιάς για την Παραγωγή Βιοντίζελ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου << BIONTIZEΛ ΑΠΟ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ ΕΛΙΑΣ - ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΡΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ>> (Έργο ΕΛΚΕ), μετά από διαγωνισμό του ΕΛΚΕ με στόχο την αξιοποίηση του πυρηνελαίου της ελιάς για την παραγωγή βιοντίζελ.

Η Ελλάδα κατατάσσεται τρίτη σε παγκόσμιο επίπεδο βάσει της παραγωγής ελαιολάδου, δεύτερη σε ευρωπαϊκό επίπεδο βάσει παραγωγής ελιών, ενώ καταλαμβάνει μία από τις πρώτες θέσεις στην Ευρωπαϊκή Ένωση βάσει της παραγωγής πυρηνελαίου (πηγή: ICAP - ΚΛΑΔΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ Ελαιόλαδο-Πυρηνέλαιο-Επιτραπέζιες Ελιές, 2006). Πυρηνέλαιο ονομάζεται το προϊόν που λαμβάνεται από το υπόλειμμα του κυρίως ελαιόλαδου μετά από επεξεργασία του πυρήνα του ελαιόκαρπου. Δεδομένου ότι ο πυρήνας της ελιάς περιέχει μίγμα πυρηνελαίου (~5%), πυρηνόξυλου (~45%) και νερού (~50%), το πρώτο στάδιο παραγωγής είναι η ξήρανση σε κυλινδρικά ξηραντήρια με σκοπό την αφαίρεση της μεγαλύτερης ποσότητας του περιεχόμενου νερού. Το πυρηνέλαιο απομακρύνεται στο δεύτερο στάδιο με εκχύλιση με εξάνιο, διθειάνθρακα ή τριχλωροαιθυλένιο και στη συνέχεια με απόσταξη του μίγματος, από όπου λαμβάνεται το πυρηνέλαιο (πηγή: <http://el.wikipedia.org/wiki/Πυρηνέλαιο>). Χαρακτηρίζεται από σκούρο πράσινο ή καστανό χρώμα και χρησιμοποιείται κυρίως στη σαπωνοποιία, καθώς και για βρώση μετά από ειδική κατεργασία (ραφινάρισμα). Η ετήσια παραγωγή πυρηνέλαιου στην Ελλάδα εκτιμάται σημαντική.

Στον Ελλαδικό χώρο λειτουργούν 35 μονάδες πυρηνελαιουργίας με τον μεγαλύτερο αριθμό συγκεντρωμένο στην Κρήτη (11) και την Πελοπόννησο (10). Η παραγωγή ακατέργαστου πυρηνελαίου αγγίζει περίπου τους 40.000 t (πηγή: *Report on the status of the olive oil sector in Greece, 2009*) εκ των οποίων ελάχιστο μέρος ακατέργαστο εξευγενίζεται. Το ελληνικό πυρηνέλαιο εξάγεται κατά κύριο λόγο στην Ιταλία και



Ισπανία με μόνο ένα κατά μέσο όρο 3.000 tn να μεταποιείται στην ποιοτική κατηγορία «Πυρηνέλαιο» (εξευγενισμένο πυρηνέλαιο αναμεμιγμένο με παρθένο ελαιόλαδο) και διοχετεύεται στο ελληνικό λιανεμπόριο.

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται σημαντική μείωση στην εμπορική ζήτηση του πυρηνελαίου τόσο για την εξαγωγή του σε Ευρωπαϊκές χώρες όσο και στον κλάδο της εγχώριας σαπωνοποιίας. Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει σαφώς σε σημαντική μείωση της οικονομικής του αξίας, με την ενεργό αγοραία τιμή του να κυμαίνεται από 0,6-0,7 €/L, αλλά και στη δημιουργία σημαντικών ανεκμετάλλευστων ποσοτήτων, οι οποίες στην παρούσα κατάσταση αποτελούν σημαντικό ρύπο για τα πυρηνελαιουργεία λόγω της ανεπαρκούς εκμετάλλευσής του.

Για τους προαναφερθέντα λόγους η παρούσα ερευνητική εργασία μελετά την παραγωγή βιοντίζελ από το πυρηνέλαιο, σε μια ελπιδοφόρο προσπάθεια μετατροπής του από “ενεργό ρύπο” τόσο στην περιοχή της Κρήτη όσο και σε όλο τον Ελλαδικό χώρο, σε πραγματικά “πράσινη λύση” στον τομέα των βιοκαυσίμων.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο: Διεθνής Επιστημονική Εμπειρία

### 2.1. Βιοντίζελ (Biodiesel )

Το βιοντίζελ προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (βιομάζα) και παράγεται μέσω της αντίδρασης μετεστεροποίησης, εν αντιθέσει με το πετρελαϊκό ντίζελ το οποίο παράγεται από τη διύλιση του αργού (ορυκτού) πετρελαίου. Βιοντίζελ επίσης μπορεί να παραχθεί από άχρηστα αγροτικά παραπροϊόντα, όπως χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια, από διάφορων ειδών σπόρους αλλά και από ζωικά λίπη. Η μετεστεροποίηση είναι η χημική αντίδραση μεταξύ των τριγλυκεριδίων (TG) των φυτικών ελαίων και μιας αλκοόλης, παρουσία καταλύτη, μέσω της οποίας παράγονται μεθυλικοί εστέρες. Οι παραγόμενοι εστέρες καλούνται βιοντίζελ (Van Gerpen, 2005).

Το βιοντίζελ μπορεί χρησιμοποιηθεί χωρίς προσμίξεις είτε να αναμειχθεί σε οποιαδήποτε αναλογία με το συμβατικό ορυκτό. Για το λόγο αυτό έχει καταχωρηθεί ως καύσιμο και πρόσθετη ουσία καυσίμων από την υπηρεσία προστασίας περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA) και ανταποκρίνεται στα πρότυπα καθαρού ντίζελ που καθιερώνονται από το Air Resources Board CARB. Ακόμη και το "καθαρό" βιοντίζελ (B100) έχει υποδειχθεί ως εναλλακτικό καύσιμο από το Τμήμα Ενέργειας (DOE) καθώς και από το Αμερικανικό Υπουργείο Συγκοινωνιών (DOT).

#### 2.1.1. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα του Βιοντίζελ

Αν και το βιοντίζελ δεν μπορεί να αντικαταστήσει πλήρως τις ενεργειακές απαιτήσεις που καλύπτονται από το πετρέλαιο, υπάρχουν αρκετοί λόγοι που δικαιολογούν τη ραγδαία ανάπτυξη του (Van Gerpen, 2005).

1. Παρέχει μια αγορά για την πλεονάζουσα παραγωγή των φυτικών ελαίων και των ζωικών λιπών.
2. Μειώνει, αν και δεν εξαλείφει την εξάρτηση των χωρών από το εισαγόμενο πετρέλαιο.
3. Είναι ανανεώσιμο και δεν συμβάλλει στη παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας λόγω του κλειστού κύκλου του άνθρακα. Μια ανάλυση του κύκλου ζωής του βιοντίζελ έδειξε ότι οι συνολικές εκπομπές του CO<sub>2</sub> μειώθηκαν κατά 78% έναντι των καυσίμων που βασίζονται στο πετρέλαιο.
4. Οι εκπομπές εξάτμισης του μονοξειδίου του άνθρακα και των αιωρούμενων σωματιδίων από το βιοντίζελ είναι χαμηλότερες από ότι αυτές των ορυκτών καυσίμων.
5. Κατά την πρόσμιξη του με συμβατικά καύσιμα ακόμη και σε χαμηλό ποσοστό της τάξεως 1-2% μπορεί να μετατρέψει τα καύσιμα που χαρακτηρίζονται από χαμηλή λιπαντική ικανότητα, όπως τα σύγχρονα καύσιμα με ελάχιστο θείο (ultra-low-sulfurdiesel fuel), σε αποδεκτά καύσιμα.

Σε πρόσφατη βιβλιογραφική μελέτη (*Dermibas, 2007*) παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα πλεονεκτήματα του βιοντίζελ έναντι των καυσίμων τα οποία προέρχονται από ορυκτά καύσιμα. Τα πλεονεκτήματα αυτά είναι η άμεση διαθεσιμότητα, η ανανεωσιμότητα, η υψηλή αποδοτικότητα καύσης, το χαμηλότερο ποσοστό θείου και αρωματικών ενώσεων (*Ma and Hanna, 1999· Knothe et al., 2006*), ο υψηλότερος αριθμός κανονικού εξαδεκανίου και η υψηλότερη βιοαποδομησιμότητα (*Mudge and Pereira, 1999· Speidel et al., 2000· Zhang et al., 2003*). Τα κύρια πλεονεκτήματα του βιοντίζελ που παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία περιλαμβάνουν την εγχώρια προέλευση του, μέσω της οποίας μειώνεται η εξάρτηση του από το εισαγόμενο πετρέλαιο, τη

βιοδιασπασιμότητα του, το υψηλό σημείο ανάφλεξης και τη φυσική λιπαντική ιδιότητα κατά την επεξεργασμένη του μορφή (Mittelbach and Remschmidt, 2004. Knothe et al., 2005). Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ παρουσιάζεται η σύγκριση των χημικών ιδιοτήτων μεταξύ των καυσίμων βιοντίζελ και του συμβατικού ντίζελ.

Σημαντικά μειονεκτήματα του βιοντίζελ είναι αναπόφευκτα η υψηλότερη τιμή του, η οποία σε πολλές χώρες αντισταθμίζεται από νομικές παρεμβάσεις και κανονισμούς υπό τη μορφή μείωσης φόρων και επιχορηγήσεων σε ποσοστό επί της παραγωγής και των αρχικών επενδύσεων. Σχετικά με τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του βιοντίζελ μειονεκτήματα αποτελούν το υψηλότερο ιξώδες, το χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο, τα υψηλότερα σημεία ροής και θόλωσης (Prakash, 1998). Το “καθαρό” βιοντίζελ και τα μίγματα του αυξάνουν τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NOx), έναντι των καυσίμων ντίζελ, όταν χρησιμοποιούνται σε κινητήρες ντίζελ χωρίς μετατροπή (EPA, 2002). Σημαντικά λειτουργικά μειονεκτήματα του βιοντίζελ επίσης είναι τα προβλήματα ψυχρής εκκίνησης, η ταχύτερη διάβρωση/οξείδωση κατά τη δοκιμασία της λωρίδας χαλκού καθώς και η δυσκολία άντλησης του καυσίμου λόγω μεγαλύτερου ιξώδους. Επιπρόσθετα, η χαμηλότερη δύναμη και ταχύτητα του κινητήρα (το βιοντίζελ κατά μέσο όρο μειώνει τη δύναμη κατά 5 % (Demirbas, 2006b)), η επικάθιση άνθρακα στον εγχυτήρα της μηχανής, η μη συμβατότητα των κινητήρων και το υψηλότερο κόστος κινητήρων αποτελούν σημαντικούς περιοριστικούς παράγοντες. Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ δίνεται ο πίνακας πρότυπων καυσίμων ASTM του βιοντίζελ και του ντίζελ.

## 2.2. Διεργασίες Παραγωγής Βιοντίζελ

Τα τελευταία χρόνια δίνεται αυξανόμενη προσοχή στην ανάπτυξη τεχνολογιών παραγωγής βιοντίζελ, το οποίο κερδίζει συνεχώς έδαφος στο χώρο των καυσίμων,

κυρίως λόγω της παραγωγής του από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αλλά και των μειωμένων εκπομπών ρύπων έναντι του συμβατικού ντίζελ. Η παραγωγή βιοκαυσίμων με τη χρήση ελαίων δεν αποτελεί νέο εγχείρημα, αφού η πρώτη προσπάθεια χρονολογείται στα τέλη του 19ου αιώνα και επιτεύχθηκε από τον Dr. Rudolf Diesel εξετάζοντας το έλαιο φιστικιάς ως καύσιμο σε μηχανή συμπίεσης (*Shay et al., 1993*). Τα κύρια πλεονεκτήματα των φυτικών ελαίων, ως καυσίμου ντίζελ, είναι η άμεση διαθεσιμότητα, η ανανεωσιμότητα τους, το χαμηλότερο περιεχόμενο θείου και αρωματικών υδρογονανθράκων και η βιοδιασπασιμότητα τους (*Goering et al., 1982*). Τα κύρια μειονεκτήματα φυτικών ελαίων ως καυσίμου ντίζελ είναι το υψηλό ιξώδες, η χαμηλή πτητικότητα τους καθώς και η ικανότητα τους να αντιδρούν με τους ακόρεστους υδρογονάνθρακες.

Τα φυτικά έλαια μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας ως καύσιμα κινητήρων ντίζελ, αλλά λόγω του υψηλότερου ιξώδες από αυτό των κοινών καυσίμου ντίζελ, απαιτείται η τροποποίηση των κινητήρων (*Kerschbaum et al., 2004*). Η άμεση χρήση φυτικών ελαίων μπορεί να αντικαταστήσει μόνο ένα πολύ μικρό κλάσμα των καυσίμων μεταφορών.

Υπάρχουν τουλάχιστον τέσσερις τρόποι με τους οποίους τα έλαια και τα λίπη μπορούν να μετατραπούν σε βιοντίζελ, μέσω της μείωσης του ιξώδους, όπως είναι η μετεστεροποίηση, η ζύμωση, η μικρογαλακτοματοποίηση (ανάμειξη με διαλύτες) και η πυρόλυση. Η διεργασία πυρόλυσης φυτικών ελαίων ερευνάται πάνω από 100 έτη για την παραγωγή πετρελαίου. Μέσω της πυρόλυσης παράγεται περισσότερο biogasoline από τα καύσιμα βιοντίζελ και αντιμετωπίζεται από μερικές επιχειρήσεις ως οικονομική μέθοδος για την παραγωγή πολύτιμων εναλλακτικών βιολογικών καυσίμων. Μεταξύ όλων των προτεινόμενων μεθόδων, η μετεστεροποίηση TG αποτελεί με διαφορά την πιο κοινή μέθοδος, καθώς είναι η μόνη διεργασία που οδηγεί σε προϊόντα βιοντίζελ αλλά και μέσω της οποίας παράγεται η γλυκερίνη, προϊόν με εμπορική αξία.

Μετεστεροποίηση καλείται, η χημική αντίδραση των TG του ελαίου και της αλκοόλης, παρουσία καταλύτη. Περιλαμβάνει τρεις διαδοχικές αντιστρέψιμες αντιδράσεις, οι οποίες οδηγούν στη μετατροπή των TG σε διγλυκερίδια (DG), εν συνεχεία τη μετατροπή των DG σε μονογλυκερίδια (MG) και τέλος τα MG μετατρέπονται σε γλυκερίνη. Σε κάθε βήμα της αντίδρασης παράγεται ένας εστέρας, επομένως τρία μόρια εστέρων παράγονται από κάθε TG (Sharma et al., 2008).

### 2.3. Πρώτες Ύλες Ελαίων για την Παραγωγή Βιοντίζελ

Σήμερα υπάρχουν περισσότερες από 350 ελαιούχες καλλιεργούμενες ποικιλίες φυτών, όπως είναι η σόγια, η ελαιοκάμψη, ο ηλιανθος, ο φοίνικας κ.α.. Τα έλαια αυτά είναι κατά κύριο λόγο εδώδιμα στη φύση, αλλά η χρήση τους έχει επιφέρει σημαντικά μειονεκτήματα. Ο ανταγωνισμός που έχει δημιουργηθεί με τον τομέα τροφίμων, οι απαιτήσεις μεγάλων εκτάσεων γης αλλά και το υψηλό κόστος αυτών των ελαίων αποτελούν τους σημαντικότερους κατασταλτικούς παράγοντες. Οι παραπάνω λόγοι, έχουν οδηγήσει την ερευνητική κοινότητα στη μελέτη μη βρώσιμων ελαίων ως εναλλακτική λύση για την παραγωγή βιοντίζελ. Αρκετές είναι οι προσπάθειες που έχουν σημειωθεί τα τελευταία χρόνια 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. κυρίως σε περιοχές της Ινδίας, τα οποία είναι ακατάλληλα για βρώση λόγω της υψηλής οξύτητας του. Σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των βρώσιμων ελαίων, αποτελεί το χαμηλότερο κόστος τους καθώς και η άμεση διαθεσιμότητα τους (Karmee et al., 2005) αλλά και η ικανότητα τους να καλλιεργούνται ακόμη και σε ρυπασμένα εδάφη. Η χρήση όμως μη βρώσιμων

ελαίων δεν αποτελεί οριστική λύση του προβλήματος, κυρίως λόγω της εντατικοποίησης της παραγωγής βιοκαυσίμων. Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει στη αποψίλωση σημαντικών δασικών περιοχών, λόγω των υψηλών απαιτήσεων για την εξεύρεση νέων καλλιεργήσιμων εκτάσεων, προκαλώντας περιβαλλοντικά προβλήματα που σχετίζονται με τη διατάραξη της ισορροπίας των εκάστοτε οικοσυστημάτων.

Είναι ξεκάθαρο ότι η παραγωγή βιοντίζελ από ενεργειακές καλλιέργειες, είτε αυτές αφορούν εδώδιμα φυτά είτε όχι, δεν επιλύουν ριζικά το πρόβλημα αφού με την επιλογή τέτοιων ελαίων δεν εξασφαλίζεται η αειφορία της διεργασίας παραγωγής βιοκαυσίμων. Για το μετριασμό των ανθρωπιστικών, περιβαλλοντικών και οικονομικών περιορισμών που δημιουργούνται, η ερευνητική κοινότητα έχει στρέψει το ενδιαφέρον της στην παραγωγή βιοκαυσίμων μέσω της αξιοποίησης απόβλητων ελαίων. Χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια, ζωικά λίπη, υποπροϊόντα ραφίναρισμένων ελαίων καθώς και υπολείμματα τροφίμων όπως του καφέ, προσελκύουν συνεχώς την προσοχή.

Κύριο πλεονέκτημα είναι η σημαντική μείωση του κόστους, συμπεριλαμβανομένου ότι περίπου το 75% του κόστους αποδίδεται στο κόστος της πρώτης ύλης (*Ma et al., 1999; Zhang et al., 2003*). Η διαδικασία αυτή στηρίζεται στην έννοια της “Αντιστροφής Εφοδιαστικής” για την παραγωγή βιοκαυσίμων και εκφράζει όλες εκείνες τις δραστηριότητες και διαδικασίες που αφορούν την αξιοποίηση χρησιμοποιημένων υλικών, στερεών ή υγρών, που μπορούν υπό προϋποθέσεις να χρησιμοποιηθούν αυτούσια ή μετά από ειδική επεξεργασία στη παραγωγή βιοκαυσίμων.

Η αξιοποίηση τέτοιων ελαίων αποτελεί ελπιδοφόρο λύση στον τομέα των βιοκαυσίμων, κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους αλλά των περιβαλλοντικών οφελών, αφού έμμεσα μέσω της αξιοποίησης τους ξεπερνάτε η ανάγκη διαχείρισης τους ως απόβλητα. Κατασταλτικό παράγοντα, εν αντιθέσει με τα εξευγενισμένα έλαια, αποτελεί το υψηλό περιεχόμενο τους σε ΕΛΟ. Το περιεχόμενο των ΕΛΟ σε ακατέργαστα φυτικά έλαια,

χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια, ζωικά λίπη καθώς και από λιποσυλλέκτες κυμαίνεται από 0,3-0,7, 2-7, 5-30 και 40-100%, αντίστοιχα (Van Gerpen et al., 2004). Ερευνητικές μελέτες έχουν δείξει ότι η απόδοση της διεργασία μετεστεροποίησης μειώνεται σημαντικά όταν το περιεχόμενο σε ΕΛΟ είναι μεγαλύτερο από 2%, ενώ από άλλες πειραματικές μελέτες διαπιστώθηκε ότι η μετεστεροποίηση δεν μπορεί να επιτευχθεί όταν το περιεχόμενο των ΕΛΟ είναι περίπου 3% (Canakci & Van Gerpan, 1999 & 2001).

Συνεπώς, το κύριο πρόβλημα αυτών των υλών εντοπίζεται στο υψηλό περιεχόμενο τους σε ΕΛΟ, καθιστώντας τα ακατάλληλα για παραγωγή βιοντίζελ μέσω βασικής μετεστεροποίησης, λόγω του σχηματισμού σαπουνιών μεταξύ των ΕΛΟ και του βασικού καταλύτη (Vicente et al., 2004). Η παρουσία σαπουνιών μπορεί να αποτρέψει το διαχωρισμό του βιοντίζελ από το μέρος γλυκερίνης (Demirbas, 2003), προκαλεί το σχηματισμό γαλακτωμάτων (Marchetti et al, 2007), αύξηση του ιξώδους του προϊόντος και σημαντική αύξηση του κόστους διαχωρισμού και καθαρισμού.

Η σαπωνοποίηση μπορεί να αποφευχθεί μέσω της προεπεξεργασίας του ελαίου με όξινο καταλύτη, μετατρέποντας έτσι τα περιεχόμενα ΕΛΟ σε εστέρες, πριν της εφαρμογή της βασικής μετεστεροποίησης. Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή ως βασική καταλυόμενη μετεστεροποίηση δυο βημάτων και έχει μελετηθεί ως εναλλακτική διαδικασία για την παραγωγή βιοντίζελ από έλαια με υψηλό περιεχόμενο σε ΕΛΟ (Canakci and Van Gerpen, 2003; Ghadge and Raheman, 2005 & 2006; Zullaikah et al., 2005; Thaweessinsopha et al., 2005 & 2006; Veljkovic' et al., 2006; WANG et al., 2007; Tiwari et al., 2007; Berchmans and Hirata, 2008).

#### **2.4. Βασική Καταλυόμενη Μετεστεροποίηση Δυο Βημάτων**

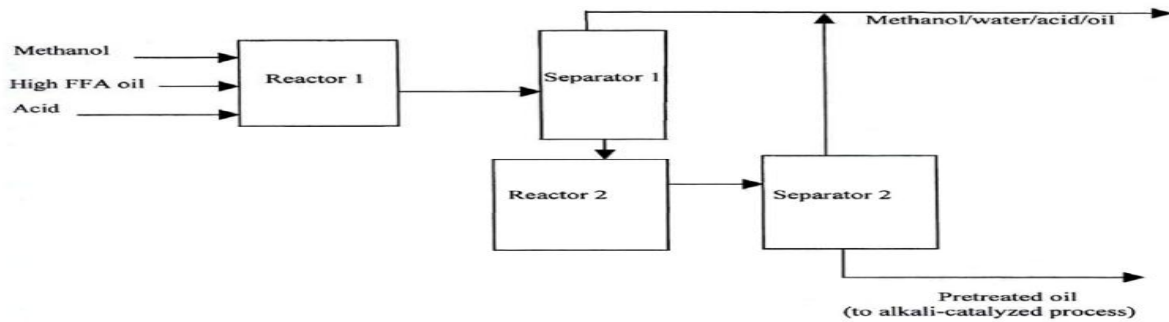


Η βασική καταλυόμενη μετεστεροποίησης δυο βημάτων χρησιμοποιείται πλέον ευρέως για την παραγωγή βιοντίζελ από έλαια με υψηλό περιεχόμενο σε ΕΛΟ. Η διεργασία αυτή περιλαμβάνει δυο στάδια επονομαζόμενα ως , όξινη καταλυόμενη εστεροποίηση και βασική καταλυόμενη μετεστεροποίηση.

#### **2.4.1. Βήμα 1<sup>ο</sup>: Όξινη Καταλυόμενη Εστεροποίηση**

Η όξινη εστεροποίηση αποτελεί μια τυπική μέθοδο προεπεξεργασίας των ελαίων που περιέχουν υψηλό περιεχόμενο σε ΕΛΟ. Μέσω της εστεροποίησης επιτυγχάνεται η εξουδετέρωση των ΕΛΟ σε ποσοστό < 1%, ώστε να αποφευχθούν τα προβλήματα σαπωνοποίησης κατά το βασικό στάδιο μετεστεροποίησης. Η μετατροπή των ΕΛΟ και των TG σε FAME (Fatty Acid Methyl Ester), επιτυγχάνεται κυρίως με την παρουσία οξέων κατά Brønsted ως καταλύτη. Σημαντικό μειονέκτημα της διεργασίας εξουδετέρωσης των ελαίων είναι ότι επηρεάζεται σημαντικά το συνολικό κόστος της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ.

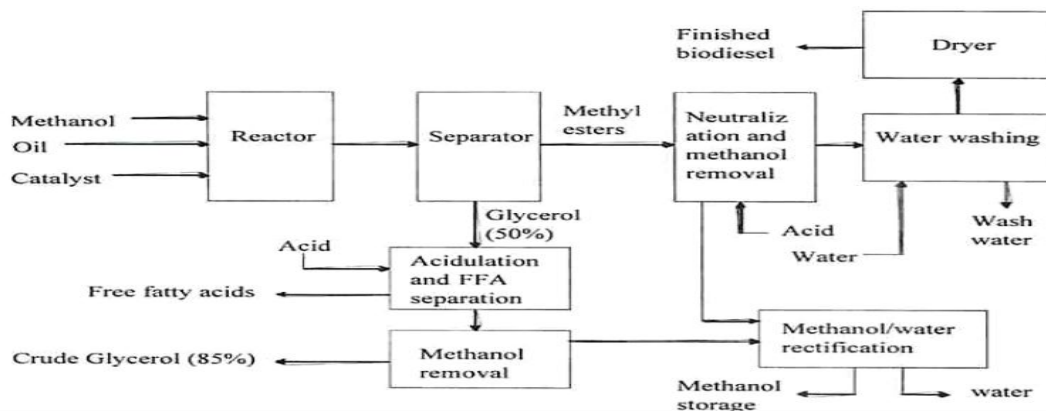
Η όξινη ομογενής κατάλυση, παρά το γεγονός ότι δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από το ποσοστό των ΕΛΟ της πρώτης ύλης, αρχικά είχε παραμεριστεί εξαιτίας του σχετικού αργού ρυθμού αντίδρασης της (Zhang *et al.*, 2003a ; Ramadhas *et al.*, 2005), πλέον όμως χρησιμοποιείται ευρέως ως στάδιο προεπεξεργασίας για τη μείωση της περιεκτικότητας των ΕΛΟ σύμφωνα με τη διαδικασία που παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα ροής όξινης κατάλυσης (Πηγή: The biodiesel handbook, 2005)

#### 2.4.2. Βήμα 2<sup>ο</sup>: Βασική Καταλύσιμη Μετεστεροποίηση

Μετά το στάδιο της προεπεξεργασίας και αφού έχουν απομακρυνθεί οι προσμίξεις (μεθανόλη, όξινος καταλύτης και παραγόμενο νερό), στη συνέχεια ακολουθεί το δεύτερο βήμα της διεργασίας, μέσω της οποίας το εξουδετερωμένο έλαιο μετεστεροποιείται με αλκαλικό καταλύτη για την μετατροπή των MG σε εστέρες. Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζεται ένας διαγραμματικός τρόπος των διαδικασιών που εμπλέκονται κατά την παραγωγή βιοντίζελ μέσω της βασικά καταλύσιμης μετεστεροποίησης.



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα ροής Βασικής μετεστεροποίησης (Πηγή: The biodiesel handbook, 2005)

## 2.5. Παράγοντες Επίδρασης Διεργασίας Μετεστεροποίησης

Διάφοροι παράγοντες όπως ο τύπος του καταλύτη (αλκαλικός ή όξινος), η αναλογία αλκοόλης/φυτικού ελαίου, οι συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης αλλά και ο χρόνος αντίδρασης, καθώς επίσης το περιεχόμενο σε ΕΛΟ και η καθαρότητα των αντιδραστηρίων (κυρίως η περιεκτικότητα σε νερό) επηρεάζουν άμεσα την αντίδραση μετεστεροποίησης.

### 2.5.1. Επίδραση ΕΛΟ και Υγρασίας

Η περιεκτικότητα σε ΕΛΟ και νερό, είναι οι βασικές παράμετροι οι οποίες καθορίζουν την βιωσιμότητα της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ. Στη περίπτωση της όξινης εστεροποίησης η απόδοση της διεργασίας δεν επηρεάζεται από το περιεχόμενο σε ΕΛΟ του ελαίου, αλλά μπορεί να επηρεαστεί από την περιεχόμενο της υγρασίας της πρώτης ύλης. Όσο αυξάνεται το περιεχόμενο της υγρασίας μειώνεται η μετατροπή των ΕΛΟ και των TG σε FAME. Ακόμη και στην περίπτωση που το περιεχόμενο σε νερό 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.

Από πειραματικές μελέτες έχει παρατηρηθεί ότι για να ολοκληρωθεί η αντίδραση παρουσία βάσης απαιτείται η περιεκτικότητα σε ΕΛΟ να είναι χαμηλότερη του 3%. Όσο υψηλότερη είναι η οξύτητα του ελαίου, τόσο χαμηλότερη είναι η αποτελεσματικότητα της μετατροπής. Τόσο η περίσσεια, όσο και η μη επαρκής

ποσότητα του καταλύτη μπορεί να οδηγήσουν σε σχηματισμό σαπουνιών (*Dorado et al. 2002*).

Σε πειραματική μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους *Ma et al. (1998)* μελετήθηκε η βασική μετεστεροποίηση βόειου λίπους παρουσία NaOH, εξετάζοντας την επίδραση των ΕΛΟ και της υγρασίας στην απόδοση της διεργασίας. Στην περίπτωση απουσίας νερού και ΕΛΟ, σημειώθηκε η υψηλότερη μετατροπή FAME, ενώ στην περίπτωση που μελετήθηκε άνυδρο βόειο λίπος με 0,6% ΕΛΟ η απόδοση της διεργασίας μειώθηκε κατά 5%. Τέλος, κατά την πειραματική δοκιμή που μελετήθηκε η αντίδραση μετεστεροποίησης παρουσία 0,9% νερού και μηδενική περιεκτικότητα σε ΕΛΟ, η απόδοση της διεργασίας ήταν περίπου 17%.

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την αλκοόλυση καταλυόμενη από βάση πρέπει να ανταποκρίνονται σε ορισμένες προδιαγραφές. Τα TG πρέπει να έχουν χαμηλή οξύτητα και όλα τα υλικά πρέπει να είναι άνυδρα. Προσθήκη περίσσειας βασικού καταλύτη αντισταθμίζει την υψηλότερη οξύτητα, αλλά το σαπούνι που προκύπτει προκαλεί αύξηση του ιξώδους ή το σχηματισμό πηκτωμάτων που παρεμποδίζει την αντίδραση καθώς επίσης και το διαχωρισμό της γλυκερίνης (*Freedman et al., 1984*). Οι βασικοί καταλύτες πρέπει να είναι όσο το δυνατόν περισσότερο άνυδροι και να φυλάσσονται αεροστεγώς, διότι η επαφή τους με τον αέρα μειώνει την αποτελεσματικότητά τους, μέσω της αλληλεπίδρασης της περιεκτικότητά τους σε υγρασία και του διοξειδίου του άνθρακα. Όταν οι συνθήκες αντίδρασης δεν καλύπτουν τις παραπάνω απαιτήσεις, η απόδοση μετατροπής σε μεθυλεστέρες μειώνεται σημαντικά.

### **2.5.2. Αναλογία Αλκοόλης/ Ελαίου**

Μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν την απόδοση σε εστέρα είναι η μοριακή αναλογία αλκοόλης /ελαίου. Η στοιχειομετρική αναλογία για την αντίδραση μετεστεροποίησης απαιτεί τρία γραμμομόρια αλκοόλης και ένα γραμμομόριο TG για να παραχθούν τρία γραμμομόρια των αλκύλ-εστέρων λιπαρών οξέων και ένα γραμμομόριο 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 γλυκερίνη στο διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη παραγωγή εστέρων.

### 2.5.3. Τύπος Αλκοόλης

Σημαντικό ρόλο στη διεργασία μετεστεροποίησης παίζει και ο τύπος της αλκοόλης. Η μεθανόλη και η αιθανόλη αποτελούν τις κύριες μορφές αλκοόλης, συνήθως όμως χρησιμοποιείται η μεθανόλη λόγω του χαμηλότερου κόστους. Από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν παρατηρήθηκε ότι ο σχηματισμός του αιθυλικού εστέρα με βασικό καταλύτη καθιστάτε δυσκολότερος σε σχέση το σχηματισμό των μεθυλικών εστέρων. Συγκεκριμένα, το πρόβλημα εντοπίζεται στο σχηματισμό ενός σταθερού γαλακτώματος κατά την διάρκεια της αιθανόλυσης.

Στην περίπτωση της μεθανόλης τα γαλακτώματα διαλύονται εύκολα και γρήγορα, σχηματίζοντας ένα χαμηλότερο στρώμα πλούσιο σε γλυκερίνη και ένα ανώτερο

στρώμα πλούσιο σε εστέρα. Αντίστοιχα, στην περίπτωση της αιθανόλης τα γαλακτώματα είναι περισσότερο σταθερά παρεμποδίζοντας το διαχωρισμό και τον καθαρισμό των εστέρων (Zhou et al., 2003), λόγω της μεγαλύτερης μη πολικής ομάδα της αιθανόλης σε σχέση με της μεθανόλης, η οποία θεωρείται κρίσιμος παράγοντας για τη σταθεροποίηση των γαλακτωμάτων. Όσο χαμηλότερες είναι οι συγκεντρώσεις των MG και DG τόσο πιο ασταθή είναι τα γαλακτώματα

#### 2.5.4. Είδος 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 ελεύθερα λιπαρά οξέα 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  $\text{HCl}$ . Ως καταλύτης στη διαδικασία της μεθανόλυσης καταλυόμενη από αλκάλιο, κυρίως έχουν χρησιμοποιηθεί το  $\text{NaOH}$  και το  $\text{KOH}$ , σε συγκεντρώσεις 0,4 έως 2 % w.t. σε έλαιο. Εξευγενισμένα και ακατέργαστα έλαια με προσθήκη 1 % w.t.  $\text{NaOH}$  ή  $\text{KOH}$  οδηγούν σε υψηλή μετατροπή.

Παρότι η μετεστεροποίηση με χρήση αλκαλικού καταλύτη οδηγεί σε υψηλές μετατροπές TG στους μεθυλικούς εστέρες σε σύντομα χρονικά διαστήματα, η αντίδραση έχει σημαντικά μειονεκτήματα κάποια από τα οποία είναι: η υψηλή ενεργειακή απαίτηση, η δυσκολία ανάκτησης της γλυκερίνης, η υποχρεωτική απομάκρυνση του καταλύτη από το προϊόν και η επεξεργασία των αλκαλικών υγρών αποβλήτων καθώς και η παρεμπόδιση της αντίδρασης από υψηλές συγκεντρώσεις ΕΛΟ

και νερού. Ενζυμικοί καταλύτες, όπως λιπάσες, είναι σε θέση να καταλύσουν αποτελεσματικά την μετεστεροποίηση TG σε υδάτινα ή μη συστήματα και να υπερνικήσουν τα προαναφερθέντα προβλήματα. Ειδικότερα τα παραπροϊόντα γλυκερίνης μπορούν να αφαιρεθούν εύκολα χωρίς οποιαδήποτε σύνθετη διαδικασία, ενώ τα ΕΛΟ που περιλαμβάνονται στα χρησιμοποιημένα λίπη και έλαια μπορούν να μετατραπούν πλήρως σε αλκυλικούς εστέρες. Παρόλα αυτά το κόστος παραγωγής ενός καταλύτη λιπάσης είναι πολύ μεγαλύτερο από του αλκαλικού καταλύτη.

### 2.5.5. Άλλοι Παράγοντες

Σύμφωνα με τις περισσότερες αναφορές η μέγιστη παραγωγή εστέρων έχει περιγραφεί σε θερμοκρασίες μεταξύ 50 -70 °C. Η αντίδραση μετεστεροποίησης συνήθως επιλέγεται να πραγματοποιηθεί στη θερμοκρασία των 60 °C διότι, πάνω από τους 60 °C ενοείται η κινητική αντίδρασης σαπωνοποίησης ενώ η μεθανόλη βράζει στους 64,6 °C αυξάνοντας τις πιθανότητες ύπαρξης απωλειών ενώ σε θερμοκρασίες κάτω από 50 °C απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι αντίδρασης καθιστώντας τη διεργασία ιδιαίτερα χρονοβόρα.

Για την περίπτωση της όξινης εστεροποίησης, αρχικά οι περισσότερες αντιδράσεις πραγματοποιούνταν σε θερμοκρασίες μεταξύ 60-65 °C, αλλά τα τελευταία χρόνια η αντίδραση μελετάται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (45-50 °C) με ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα. Από τις μελέτες αυτές παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας το παραγόμενο προϊόν παρουσιάζει σκουρότερο χρώμα ενώ επίσης ελλοχεύει ο κίνδυνος καταστροφής διάφορων συστατικών της πρώτης ύλης. Συνεπώς, το ποσοστό αντίδρασης και η απόδοση σε εστέρες επηρεάζεται από τη θερμοκρασία (*Schuchardt et al., 1998*).

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 πάνω από 500 rpm παρουσιάζουν το μέγιστο ποσοστό αντίδρασης μετά από 1 h, σε θερμοκρασίες 50-60 °C. Μεγαλύτερες ταχύτητες περιστροφής όμως ίσως προσθέτουν μεγαλύτερο ποσοστό οξυγόνο στο αντιδρών μείγμα κάτι που δεν είναι επιθυμητό.

Τέλος, ο χρόνος αντίδρασης αποτελεί καθοριστικός παράγοντας για καθορισμό της απόδοσης των αντιδράσεων. Για βασική μετεστεροποίηση συνήθως ο χρόνος αντίδρασης κυμαίνεται στα 30-60 min, με την μεγαλύτερη μετατροπή να παρουσιάζεται στα 15 min. Κατά την όξινη εστεροποίηση απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι με τη χημική αντίδραση όμως να προχωρά πολύ γρήγορα από τα πρώτα λεπτά 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 μελετηθεί διεξοδικά.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο: Μεθοδολογία

### 3.1. Σκοπός της Εργασίας

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, μελετάται η απόδοση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα για την παραγωγή βιοντίζελ από το πυρηνέλαιο της ελιάς. Κύριο στόχο αποτελεί η βελτιστοποίηση της συνολική διαδικασίας, μέσω της μελέτης και της τροποποίησης, τόσο της όξινης προεπεξεργασίας όσο και της βασικής μετεστεροποίησης, αλλά και των επιμέρους διεργασιών. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία αλλά και οι τεχνικές που ακολουθήθηκαν για την επίτευξη του σκοπού.

### 3.2. Υλικά και Μέθοδοι

#### 3.2.1. Πυρηνέλαιο (Crude Olive Kernel Oil- COKO)

Το πυρηνέλαιο αποτελεί παραπροϊόν της επεξεργασίας παρθένου ελαιολάδου, αφού η όλη εμπειρία στον τομέα ελαιοπαραγωγής έχει δείξει ότι από 100 t ελιάς παράγονται 35-45 t πυρηνελαίου. Το πυρηνέλαιο, εξάγεται από τους πυρήνες της ελιάς κατόπιν επεξεργασίας με διαλύτες (συνήθως εξάνιο) ή με φυσικά μέσα με την σύσταση του να αποτελείται από 2,5 - 5% έλαιο, 45 - 57,5% πυρήνα και 47,5 - 52,5% νερό (Muiik *et al.*, 2004). Χαρακτηρίζεται από σκούρο πράσινο ή καφέ χρώμα και ιδιαίτερα έντονη μυρωδιά. Το πυρηνέλαιο σύμφωνα με την ΚΥΑ 487/ΦΕΚ 1219Β 4.10.2000 χωρίζεται στις εξής κατηγορίες:

➤ **Ακατέργαστο Πυρηνέλαιο:**

Έλαιο που λαμβάνεται από τους πυρήνες της ελιάς κατόπιν επεξεργασίας με διαλύτες ή με φυσικά μέσα ή έλαιο που αντιστοιχεί, με εξαίρεση ορισμένα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, σε ελαιόλαδο λαμπάντε. Εξαιρούνται τα έλαια που λαμβάνονται με διεργασίες επανεστεροποίησης και κάθε πρόσμειξης με έλαια άλλης φύσης και των οποίων τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή.

➤ **Εξευγενισμένο Πυρηνέλαιο:**

Έλαιο που λαμβάνεται από τον εξευγενισμό του ακατέργαστου πυρηνελαιίου, του οποίου η περιεκτικότητα σε ΕΛΟ, εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, δεν είναι δυνατό να υπερβαίνει τα 0,3 g ανά 100 g και του οποίου τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή.

➤ **Πυρηνέλαιο:**

Έλαιο που αποτελείται από μείγμα εξευγενισμένου πυρηνελαιίου και παρθένων ελαιολάδων, εκτός από το ελαιόλαδο λαμπάντε, του οποίου η περιεκτικότητα σε ΕΛΟ, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, δεν είναι δυνατό να υπερβαίνει το 1 g ανά 100 g και του οποίου τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή.

Το ακατέργαστο πυρηνέλαιο αποτελείται κυρίως από ελαϊκό οξύ και αποτελεί έλαιο με υψηλό περιεχόμενο σε ΕΛΟ (> 25%). Στον Πίνακα 3.1. που ακολουθεί δίνεται το προφίλ των λιπαρών οξέων πυρηνελαιίου, το οποίο προσδιορίστηκε μέσω αέριας χρωματογραφίας (GC). Ο αέριος χρωματογράφος (*Shimadzu*, μοντέλο GC-17A) είναι εξοπλισμένος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) και με τριχώδη στήλη Mega

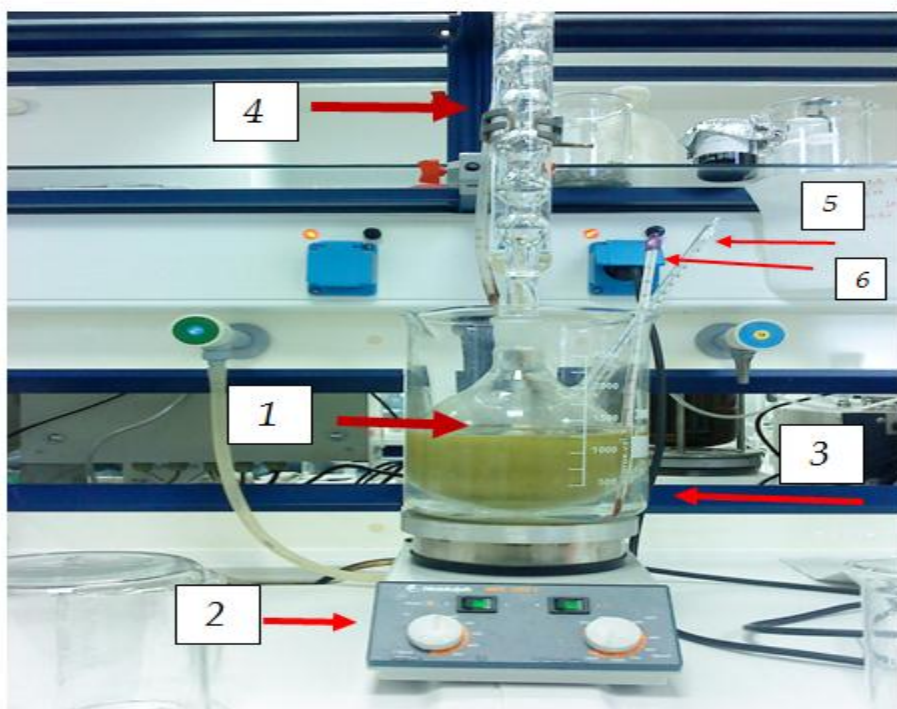
Biodiesel 103 0,2 mm x 0,25 μm x 30 m. Ως φέρον αέριο, χρησιμοποιήθηκε το ήλιο (He), το οποίο ρυθμίστηκε σε κατάλληλες συνθήκες ροής. Η θερμοκρασία εισαγωγής του συστήματος καθώς και η θερμοκρασία του ανιχνευτή παρέμειναν σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια της ανάλυσης στους 300 °C. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου τίθεται σε λειτουργία με αρχική θερμοκρασία τους 200 °C. Στη συνέχεια ακολουθεί αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 5 °C/min έως τους 240 °C με χρόνο παραμονή 5 min και έπειτα ακολουθεί αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 260 °C, με ρυθμό αύξησης 5 °C /min, με χρόνο παραμονής 5 min.

**Πίνακας 3.1:** Προφίλ ΕΛΟ Πυρηνελαίου

Λιπαρό Οξύ	Χημική Δομή	Σύσταση (%)
Myristic acid	C14:0	0.03
Palmitic acid	C16:0	13
Palmitoleic acid	C16:1	0.94
Margaric acid	C17:0	0.07
Heptadecanoic acid	C17:1	0.15
Stearic acid	C18:0	3
Oleic acid	C18:1	70
Linoleic acid	C18:2	11.5
Linolenic acid	C18:3	0.73
Arachidic acid	C20:0	0.33
Gadoleic acid	C20:1	0.08
Behenic acid	C22:0	0.16

### 3.2.2. Αντιδραστήρας

Το σύστημα στο οποίο μελετήθηκε η παραγωγή βιοντίζελ αποτελείται από θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα (*Heidolph τύπου MR 3001*) πάνω στον οποίο έχει τοποθετηθεί κυλινδρική φιάλη 5 L, η οποία λειτουργεί ως υδατόλουτρο. Ο πυρήνας του αντιδραστήρα, στον οποίο περιέχεται το αντιδρών μίγμα, αποτελείται από γυάλινη δилаιμη σφαιρική φιάλη όγκου 0,5 L, στην κεφαλή της οποίας έχει τοποθετηθεί κάθετος ψόκτρα για την συμπύκνωση των ατμών της μεθανόλης ώστε να αποφευχθεί απώλεια μέρους της κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Η πειραματική διάταξη του αντιδραστήρα παρουσιάζεται αναλυτικά στην Εικόνα 3.1.



**Εικόνα 3.1:** Πειραματική Διάταξη (1.Αντιδραστήρας, 2.Μαγνητικός Αναδευτήρας, 3.Υδατόλουτρο, 4.Ψήκτρα, 5.Έλεγχος θερμοκρασίας αντιδρώντος μίγματος, 6. Έλεγχος θερμοκρασίας υδατόλουτρου).

### 3.2.3. Αντιδραστήρια και Πρότυπα

Στον Πίνακα 3.2. που ακολουθεί παρουσιάζονται αναλυτικά τα αντιδραστήρια και τα πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν καθ' όλη την πειραματική διαδικασία.

**Πίνακας 3.2:** Πίνακας Αντιδραστηρίων - Πρότυπων

Χημικά Αντιδραστήρια	Εταιρία
Methanol 99,8%	Fluka
Sulfuric acid 95-97%	Fluka
Potassium Hydroxide 85%, pellet	Panreac Quimica Sau
Ethanol 99,9%	Fisher Scientific, P.A.
Diethylester 99,5%	Panreac Quimica Sau
<i>Potassium hydroxide standard solution 0.1M</i>	<i>Sigma-Aldrich Fluka, denatured ethanol with toluene</i>
Magnesium silicate	<i>Magnesol D-Sol, Dallas Group</i>
Phenolphthalein 98-100%	Riedel-de Haën
Sodium Sulfate anhydrous	Fluka
n-Heptane	PESTANAL®, solvent for residue analysis
Πρότυπα Ανάλυσης	
Methyl heptadecanoate	Fluka analytical standard (≥99%)
N-methyl-N-trimethylsilyl trifluoroacetamide (MSTFA)	Restek Inc., USA
Stock Solution Monopalmitin Std, in Pyridine	Restek Inc., USA
Stock Solution (s)-(-)1,2,4,-butanetriol Std	Restek Inc., USA

Όλα τα συστατικά του αντιδρώντος μίγματος καθώς και τα χρησιμοποιούμενα σκεύη πρέπει να είναι όσο το δυνατόν απαλλαγμένα από υγρασία.

### 3.2.4. Αναλυτικές Μέθοδοι

Οι αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται έχουν ως σκοπό αφενός τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του αντιδρώντος μίγματος (οξύτητα και περιεχόμενο σε ΕΛΟ), για την πιστοποίηση των παραγόμενων ενώσεων, αλλά και τον έλεγχο της καθαρότητας αυτών και των ιδιοτήτων τους.

#### i. Προσδιορισμός Αριθμού Οξύτητας (Α.Ο.) και Περιεχόμενου σε ΕΛΟ

Ο προσδιορισμός του Αριθμού Οξύτητας (Acid Value) και της Οξύτητας (Acidity) των ελαίων και των ζωικών λιπών, υπολογίζονται σύμφωνα με τη μέθοδο *EN ISO 660*.

#### Μεθοδολογία:

- Ζύγιση 10 g δείγματος σε κωνική φιάλη.
- Πρόσθεση 100 mL διαλύματος 1:1 αιθανόλης-αιθέρα, στο οποίο έχει προστεθεί δείκτης φαινολοφθαλείνης και έχει εξουδετερωθεί με διάλυμα KOH 0,1 mol/L in ethanol.
- Σε πιπέτα γνωστού όγκου με βαλβίδα προστίθεται το διάλυμα KOH 0,1 mol/l in ethanol.
- Κατόπιν και με προσοχή ξεκινά η διαδικασία τιτλοδότησης (σταγόνα-σταγόνα) ενώ παράλληλα αναδεύεται (με το χέρι) κυκλικά η κωνική φιάλη, μέχρι το διάλυμα να έλθει στο τελικό σημείο (κόκκινο χρώμα διαλύματος).

Οι τιμές A.O. (Acid Value) εκφράζονται σε mg KOH ανά g λιπαρής ουσίας και υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση (Πηγή: ΕΛΟΤ ISO 150660):

$$\text{Acid Value (mg KOH/g}_{\text{oil}}) = M_{\text{oleic acid}} * V * C_{\text{KOH}} / m$$

Όπου:  $M_{\text{oleic acid}} = 56,1 \text{ g/mol}$

$V =$  Ο όγκος του τιτλοδότη (mL)

$m =$  Η μάζα δείγματος ελαίου που ζυγίστηκε (g)

Η περιεκτικότητα σε ΕΛΟ ταυτίζεται με την οξύτητα του υπό μελέτη διαλύματος και υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση (Πηγή: ΕΛΟΤ ISO 150660):

$$\text{Acidity (\%)} = M_{\text{oleic acid}} * V * 0,1 * C_{\text{KOH}} / m$$

Όπου:  $M_{\text{oleic acid}} = 282 \text{ g/mol}$

$V =$  ο όγκος του τιτλοδότη (mL)

$m =$  η μάζα δείγματος ελαίου που ζυγίστηκε (g)

## ii. Αέρια Χρωματογραφία

Οι χρωματογραφικές μέθοδοι αποτελούν σημαντικό “εργαλείο” για την ανάλυση του βιοντίζελ. Οι περισσότερες ανάλυσης 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 Αέρια Χρωματογραφία σημειώνεται (Freedman *et al.*, 1986) για τον προσδιορισμό των μέθυλ 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). Σημαντικά μειονεκτήματα της τεχνικής αυτής αποτελούν η χαμηλή ακρίβεια της μεθόδου, η ευαισθησία της στην υγρασία, η μη συμβατότητα των υλικών καθώς και το υψηλό κόστος του οργάνου (Cvengros *et al.*, 1997).

Μέχρι σήμερα η GC αποτελεί την πιο διαδεδομένη τεχνική εξαιτίας της γενικά μεγαλύτερης ακρίβειας στην ποσοτικοποίηση των εστέρων αλλά και των επιμέρους συστατικών του βιοντίζελ, όπως μονο- 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.

### **iii. Ανάλυση της Διακύμανσης (ANOVA)**

Η ανάλυση της διακύμανσης (Analysis Of Variance - ANOVA) είναι μία στατιστική μέθοδος με την οποία η μεταβλητότητα που υπάρχει σε ένα σύνολο δεδομένων διασπάται στις επιμέρους συνιστώσες της, με στόχο την κατανόηση της σημαντικότητας των διαφορετικών πηγών προέλευσης της. Στην πραγματικότητα η ANOVA περιλαμβάνει μία ομάδα στατιστικών μεθόδων καταλλήλων για την ανάλυση δεδομένων που προκύπτουν από πειραματικούς σχεδιασμούς.



Τα δεδομένα ενός δείγματος ανάλογα με την προέλευση τους διακρίνονται σε παρατηρήσεις (observational sampling) ή σε πειραματικά (designed sampling). Στην πρώτη κατηγορία ο στατιστικός ερευνητής απλά παρατηρεί τις τιμές που εμφανίζονται χωρίς να έχει δυνατότητα επέμβασης στις αντίστοιχες μεταβλητές. Αντίθετα, στη δεύτερη κατηγορία ο στατιστικός ερευνητής προσπαθεί να ελέγξει τα επίπεδα μιας ή περισσότερων ανεξάρτητων (independent) μεταβλητών προκειμένου να προσδιορίσει την επίδραση που έχουν πάνω στην υπό μελέτη μεταβλητή που καλείται εξαρτημένη (dependent) ή απόκριση (response).

Στόχος κάθε στατιστικού πειράματος είναι ο προσδιορισμός της επίδρασης μιας ή περισσότερων ανεξάρτητων μεταβλητών πάνω στην απόκριση. Οι μεταβλητές αυτές αναφέρονται συνήθως σαν παράγοντες (factors) και μπορεί να είναι είτε ποσοτικές είτε ποιοτικές. Οι τιμές του παράγοντα που προσδιορίζονται στο πείραμα λέγονται επίπεδα (levels). Σε ένα πείραμα με ένα παράγοντα οι μεταχειρίσεις (treatments) του πειράματος είναι τα επίπεδα του παράγοντα ενώ σε ένα πείραμα με δύο ή περισσότερους παράγοντες οι μεταχειρίσεις είναι οι συνδυασμοί παραγόντων-επιπέδων.

#### **iv. Μεθοδολογία Αναλύσεων Ιδιοτήτων Βιοκαυσίμου**

Οι προδιαγραφές και οι μέθοδοι ελέγχου για την ποιότητα των βιοκαυσίμων ορίζονται σύμφωνα με το πρότυπο *ΕΛΟΤ EN 14214: 2003*. Οι ιδιότητες του βιοκαυσίμου που πρέπει να ελέγχονται, τα τυπικά όρια και οι μέθοδοι προσδιορισμού παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3: Ευρωπαϊκές Προδιαγραφές Βιοντίζελ: EN 14214

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

### **3.3. Πειραματική Διαδικασία**

Στόχο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η διερεύνηση της βασικής καταλυόμενης μετεστεροποίησης δυο βημάτων, εστιάζοντας κυρίως στη μελέτη αλλά και την κατάλληλη τροποποίηση των σταδίων αυτών, με απώτερο σκοπό τη βελτιστοποίηση της συνολικής διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ. Για την επίτευξη του σκοπού η πειραματική διαδικασία μπορεί να χωριστεί σε δυο βασικά στάδια: 1<sup>ο</sup> Στάδιο Διερεύνησης και 2<sup>ο</sup> Στάδιο Βελτιστοποίησης.

#### **3.3.1. Στάδιο Διερεύνησης**

##### **i. Απομάκρυνση Υγρασίας Πρώτης Ύλης**

Αποτελεί το αρχικό, αλλά και ένα από τα βασικότερα στάδια για την αποδοτικότητα στις συνολικής διεργασίας. Συνήθως, λάδια όπως το ακατέργαστο πυρηνέλαιο, περιέχουν υψηλή υγρασία (>1.000 ppm) με αποτέλεσμα να επηρεάζεται αρνητικά η διεργασία παραγωγής βιοντίζελ. Για την απομάκρυνση της υγρασίας της πρώτης ύλης, το έλαιο τοποθετείται σε rotate evaporator, εντός υδατόλουτρου, στους 100 °C για 1 h.

##### **ii. Προσδιορισμός Α.Ο. και Περιεχόμενο ΕΛΟ Πρώτης Ύλης**

Ο υπολογισμός τους πραγματοποιείται σύμφωνα με τη μέθοδο *EN14104* που αναλύθηκε παραπάνω.

##### **iii. Όξινη Καταλυόμενη Επεξεργασία**

Όπως προαναφέρθηκε, το πυρηνέλαιο περιέχει υψηλή περιεκτικότητα σε ΕΛΟ (>25%). Για το λόγο αυτό, πριν τη διεργασία βασικής μετεστεροποίησης απαιτείται η διεργασία εξουδετέρωσης (caustic refining) του ελαίου, δηλαδή η μείωση του περιεχομένου των ΕΛΟ σε επίπεδο κάτω του 1%. Η μείωση των ΕΛΟ στην παρούσα μελέτη επιτυγχάνεται μέσω της όξινης καταλυόμενης προεπεξεργασίας. Για την διεργασία εστεροποίησης χρησιμοποιήθηκε το θειικό οξύ ( $H_2SO_4$ ) ως όξινος καταλύτης, ενώ ως πηγή αλκοόλης χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη ( $CH_3OH$ ).

Στο στάδιο αυτό μελετάται η τροποποίηση της όξινης καταλυόμενης προεπεξεργασίας, με στόχο την εύρεση κατάλληλου εύρος τιμών, στο οποίο η αντίδρασης εστεροποίησης μπορεί να πραγματοποιηθεί ικανοποιητικά. Για το λόγο αυτό διεξάχθηκαν διάφορες σειρές δοκιμών, στις οποίες μεταβάλλονταν συγκεντρώσεις του καταλύτη, της αλκοόλης και η θερμοκρασία ενώ ο χρόνος αντίδρασης παραμένει κοινός στη 1 h για όλα τα πειράματα. Στον Πίνακα 3.4. παρουσιάζονται αναλυτικά τα στοιχεία κάθε δοκιμής.

**Πίνακας 3.4:** Πειραματικές Συνθήκες Εστεροποίησης

A/A	$H_2SO_4$ (w.t.%)	$CH_3OH$ (Molar ratio)	Θερμοκρασία (°C)
1	20	15:1	40±1
2	20	25:1	
3	30	15:1	
4	30	25:1	
5	20	15:1	60±1
6	20	25:1	
7	30	15:1	
8	30	25:1	
9	20	25:1	40±1
10	20	35:1	
11	30	25:1	
12	30	35:1	
13	20	25:1	60±1
14	20	35:1	
15	30	25:1	
16	30	35:1	

## **Μεθοδολογία:**

Μάζα δείγματος πυρηνελαιίου 100 g ζυγίζεται σε γυάλινη σφαιρική δίλαιμη φιάλη. Η φιάλη τοποθετείται εντός υδατόλουτρο και εφαρμόζεται πάνω της κάθετος ψήκτρα, ώστε να αποφευχθεί τυχόν εξάτμιση της αλκοόλης κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Αφού επιτευχθεί η πλήρη θέρμανση του λαδιού στην απαιτούμενη θερμοκρασία (έλεγχος με θερμόμετρο), ακολουθεί η προσθήκη των αντιδραστηρίων συμφωνά με τις συνθήκες μελέτης της κάθε δοκιμής. Η αντίδραση εστεροποίησης πραγματοποιείται σε υψηλές συνθήκες ανάμιξης (500 rpm), σε σταθερή θερμοκρασία και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης και χρόνο αντίδρασης 1h.

### **iv. Διαχωρισμός Φάσεων**

Μετά το πέρας της αντίδρασης, το αντιδρών μίγμα τοποθετείται σε διαχωριστική χοάνη για 24 h. Το προεπεξεργασμένο έλαιο, λόγω μεγαλύτερης πυκνότητας, παραμένει κάτω από το στρώμα μεθανόλης/νερού και απομακρύνεται μέσω ειδικής βαλβίδας που βρίσκεται στη βάση της φιάλης.

### **v. Ξήρανση Ελαίου**

Κατά την αντίδραση όξινης εστεροποίησης των TG του ελαίου, εκτός από την παραγωγή μεθυλεστέρων παράγονται και σημαντικές ποσότητες νερού. Επομένως, πριν τη βασική μετεστεροποίηση του προεπεξεργασμένου λαδιού απαιτείται η απομάκρυνση της υπάρχουσας υγρασίας για την αποφυγή σχηματισμού σάπωνα και γαλακτωμάτων κατά το επόμενο στάδιο. Για την απομάκρυνση της υγρασίας το έλαιο τοποθετείται σε rotate evaporator, εντός υδατόλουτρο, στους 100 °C για 1 h.

#### vi. Έλεγχος Αποτελεσματικότητας Όξινης Εστεροποίησης

Εκτός από την απομάκρυνση της υγρασίας, η παρουσία της οποίας λειτούργει κατασταλτικά στη διεργασία βασικής μετεστεροποίησης, πριν την έναρξη της αντίδρασης πρέπει να ελεγχθεί ότι το περιεχόμενο των ΕΛΟ του προεπεξεργασμένου ελαίου έχει μειωθεί αποτελεσματικά (< 1% w/w). Ο έλεγχος πραγματοποιείται μέσω του προσδιορισμού του Α.Ο. και της Οξύτητας του.

#### vii. Βασική Καταλυόμενη Μετεστεροποίηση

Αποτελεί το 2<sup>ο</sup> βήμα της κύριας διεργασίας για την παραγωγή βιοντίζελ. Κατά το παρόν στάδιο πραγματοποιούνται διάφορες δοκιμές, ώστε να μελετηθεί η απόδοση της αντίδρασης μέσω της μέγιστης περιεκτικότητας μεθυλεστέρων του τελικού προϊόντος. Στον Πίνακα 3.5. παρουσιάζονται αναλυτικά τα πειραματικά δεδομένα κάθε δοκιμής.

**Πίνακας 3.5:** Πειραματικές Συνθήκες Βασικής Μετεστεροποίησης

A/A	KOH (w.t.%)	CH <sub>3</sub> OH <sub>(Molar ratio)</sub>	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (min)
1	0,4+FAV	6:1	40±1	60
2	0,4+FAV	9:1		
3	0,6+FAV	6:1		
4	0,6+FAV	9:1		
5	0,4+FAV	6:1	60±1	
6	0,4+FAV	9:1		
7	0,6+FAV	6:1		
8	0,6+FAV	9:1		
9	0,5+FAV	7,5:1		

Για όλες τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν κατά τη μελέτη της βασικής μετεστεροποίησης, χρησιμοποιήθηκε κοινό προεπεξεργασμένο πυρηνέλαιο, για το οποίο επιτεύχθηκε η μεγαλύτερη μετατροπή ΕΛΟ σε εστέρες, στις ηπιότερες συνθήκες μελέτης της όξινης εστεροποίησης.

### **Μεθοδολογία:**

Μάζα δείγματος πυρηνελαίου 50 g ζυγίζεται σε γυάλινη σφαιρική δίλαιμη φιάλη. Η φιάλη τοποθετείται εντός υδατόλουτρο και εφαρμόζεται πάνω της κάθετος ψήκτρα, ώστε να αποφευχθεί τυχόν εξάτμιση της αλκοόλης κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Αφού επιτευχθεί η πλήρη θέρμανση του λαδιού στην απαιτούμενη θερμοκρασία (έλεγχος με θερμόμετρο), ακολουθεί η προσθήκη των αντιδραστηρίων συμφωνά με τις συνθήκες μελέτης της κάθε δοκιμής. Η αντίδραση μετεστεροποίησης πραγματοποιείται σε υψηλές συνθήκες ανάμιξης (500 rpm), σε σταθερή θερμοκρασία και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης, με χρόνο αντίδρασης 1 h.

### **viii. Διαχωρισμός Φάσεων**

Μετά το πέρας της αντίδρασης, το αντιδρών μίγμα τοποθετείται σε διαχωριστική χοάνη για 24 h. Η γλυκερίνη λόγω μεγαλύτερης πυκνότητας κάθεται κάτω από το στρώμα του βιοντίζελ και απομακρύνεται μέσω ειδικής βαλβίδας που βρίσκεται στη βάση της φιάλης.

### **ix. Εξευγενισμός Βιοντίζελ**

Ο εξευγενισμός περιλαμβάνει όλες της διεργασίες απομάκρυνσης καταλοίπων της αντίδρασης και των παραπροϊόντων και αποτελεί καθοριστικό στάδιο για την καθαρότητα του τελικού προϊόντος. Κατά τη διαδικασία του εξευγενισμού λαμβάνουν χώρα διάφορες διεργασίες με την ακόλουθη σειρά:

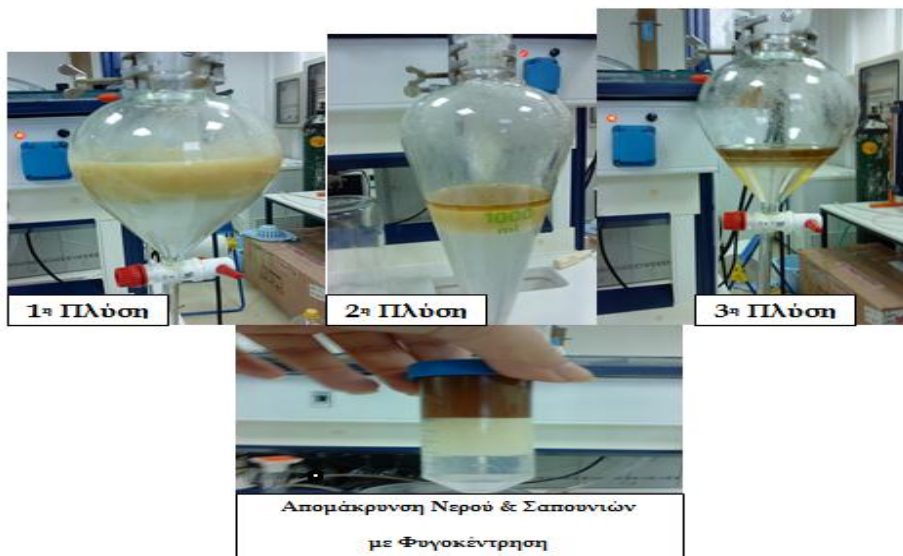
➤ **Διεργασία Ξηράς Πλύσης (Dry Washing)**

Μετά το στάδιο απομάκρυνσης της γλυκερίνης ακολουθεί η απομάκρυνση καταλοίπων της αντίδρασης, όπως τη μεθανόλη και το νερό, μέσω της προσρόφησης. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως διεργασία ξηράς πλύσης (dry washing). Ως προσροφητικό υλικό χρησιμοποιήθηκε MagnesolD-Sol, ουσία που περιέχει οξείδια του πυριτίου, και προστίθεται σε αναλογία 0,2 % w.t. του βιοντίζελ. Το μίγμα τοποθετείται σε θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα, στους 60 °C για 30 min και στη συνέχεια αφού ολοκληρωθεί η προσρόφηση, το προσροφητικό υλικό αφαιρείται με φυγοκέντρηση στα 3.000 rpm για χρόνο 15 min.

➤ **Διεργασία Υγρής Πλύσης (Wet Washing)**

Στη συνέχεια ακολουθεί το στάδιο της υγρής πλύσης (wet washing), το οποίο βασίζεται στην υδατοδιαλυτότητα των καταλοίπων. Συνήθως απαιτούνται τουλάχιστον έξι καθαρισμοί υγρής πλύσης με θερμό νερό για την απομάκρυνση όλων των προσμίξεων. Το νερό εισάγεται στη διαχωριστική φιάλη με τη μορφή σταγονιδίων με ήπιο ψεκασμό. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν 3 πλύσεις, μέχρι το εκχυλιστικό μέσο να μην είναι πλέον θολό, με αναλογία όγκου θερμού νερού/ελαίου 3:1 για κάθε πλύση. Μετά το τέλος της κάθε πλύσης ακολουθεί φυγοκέντρηση για την απομάκρυνση του νερού και των σαπουνιών. Στην Εικόνα 3.2. παρουσιάζονται τα στάδια της υγρής πλύσης.





Εικόνα 3:2: Διεργασία Υγρής Πλύσης

#### ➤ Διεργασία Ξηράς Πλύσης (Dry Washing)

Τέλος, για τη βελτιστοποίηση της καθαρότητας του βιοντίζελ επαναλαμβάνεται η διεργασία της ξηράς πλύσης με Magnesol D-Sol.

### 3.3.2. Στάδιο Βελτιστοποίησης

Στο παρόν υποκεφάλαιο διερευνώνται οι πιθανές αιτίες αναποτελεσματικότητας της μεθοδολογίας που εφαρμόστηκε, αναλύονται οι αποτυχίες της διεργασίας και παρουσιάζονται οι τροποποιήσεις που διεξάχθηκαν στα σημεία υστέρησης. Η ανάγκη βελτίωσης στηρίχθηκε τόσο στα ποσοτικά αποτελέσματα που εξάχθηκαν, όσο και στα ποιοτικά.

Τα πειράματα για την εύρεση της βέλτιστης διεργασίας πραγματοποιήθηκαν μόνο για τις δοκιμές όπου η όξινη προεπεξεργασία και η βασική μετεστεροποίηση επέφεραν τη μέγιστη απόδοση. Στον Πίνακα 3.6. παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες των δοκιμών αυτών.

**Πίνακας 3.6:** Συνθήκες Μελέτης Εύρεσης Βέλτιστης Διεργασίας

Όξινη Εστεροποίηση	20 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  (w.t.)	35:1 CH <sub>3</sub> OH  (Molar ratio)	Θερμοκρασία  40 °C	Χρόνος Αντίδρασης  60 min
Βασική Μετεστεροποίηση	0,6+FAV KOH  (w.t. %)	9:1 CH <sub>3</sub> OH  (Molar ratio)	Θερμοκρασία  60 °C	Χρόνος Αντίδρασης  60 min

#### i. Ενδείξεις Αστοχίας Διεργασίας

Πρώτη και κύρια ένδειξη αστοχίας της διεργασίας, αποτελεί η μη επίτευξη του επιθυμητού περιεχομένου σε μεθυλεστέρες (>96,5%) του τελικού προϊόντος (αναλυτικά τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>). Η απόκλιση αυτή μπορεί να οφείλεται σε διάφορους παράγοντες όπως η μη ολοκλήρωση των αντιδράσεων, η προσθήκη ανεπαρκή ποσοτήτων αντιδρώντων, ο χρόνος αντίδρασης κ.α.

Δεύτερη ένδειξη αστοχίας αποτέλεσε το υψηλό περιεχόμενο σαπουνιών. Τα σαπούνια μπορεί να οφείλονται κυρίως στην ύπαρξη υγρασίας και ΕΛΟ του προεπεξεργασμένου ελαίου.

Για τον έλεγχο των αιτιών που οδήγησαν την διεργασία παραγωγή βιοντίζελ σε αστοχία, διεξάγονται διάφορα πειράματα σύμφωνα με τα όσα αναλύονται στην παρακάτω υποενότητα.

## ii. Διεργασίες Βελτιστοποίησης

Για την αντιμετώπιση των αστοχιών εισάγονται νέες βελτιωτικές τεχνικές σε διάφορα στάδια της διεργασίας.

### ➤ Βελτιστοποίηση Απομάκρυνση Υγρασίας

Στο στάδιο διερεύνησης η απομάκρυνση της υγρασίας πραγματοποιήθηκε με εμπειρικό τρόπο, με τη θέρμανση του λαδιού σε rotate evaporator, εντός υδατόλουτρου, στους 100 °C. Η μέθοδος αυτή τίθεται υπό μελέτη, εξαιτίας της δημιουργίας γαλακτωμάτων τόσο στο στάδιο όξινης προεπεξεργασίας, όσο και στη βασική μετεστεροποίηση.

Για την αποτελεσματική ξήρανση του ελαίου μετά την εξαγωγή του από το rotate evaporator πραγματοποιείται μια απλή προεπεξεργασία: Σε ένα γυάλινο ποτήρι προστίθεται το έλαιο και 25% w/w άνυδρο θειικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Το  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  βρίσκεται σε μορφή σκόνης και έχει την ικανότητα να προσροφά την υγρασία. Το ποτήρι τοποθετείται σε θερμαινόμενο πιάτο στους 50-60 °C με συνεχή μαγνητική ανάδευση για 30 min. Κατόπιν ακολουθεί η φίλτραση του ελαίου υπό κενό και τελικά η φυγοκέντρηση του για την αποτελεσματική απομάκρυνση του προσροφητή. Η τεχνική αυτή πραγματοποιήθηκε αρχικά μόνο για την ξήρανση του προεπεξεργασμένου έλαιο, αλλά τελικά η εφαρμογή της κρίθηκε αναγκαία για όλες τις φάσεις όπου απαιτείται απομάκρυνση της υγρασίας.

### ➤ Βελτιστοποίηση Εξευγενισμού

Οι πλύσεις αποτελούν πολύ βασικό στάδιο καθώς συνδέονται άμεσα με την καθαρότητα του παραγόμενου προϊόντος. Στο στάδιο της διερεύνησης, κατά το στάδιο υγρής πλύσης, παρουσιάστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις σαπουνιών και γαλακτωμάτων. Στο σημείο αυτό ακολουθείτε μια εντελώς διαφορετική τεχνική υγρού πλυσίματος στο παραγόμενο προϊόν κατά την οποία πραγματοποιούνται 3 πλύσεις με την ακόλουθη σειρά: η πρώτη πλύση γίνεται με θερμό απιονισμένο νερό, η δεύτερη με θερμό αραιό όξινο διάλυμα το οποίο αποτελείται από νερό και 1% w/w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και η τρίτη με θερμό απιονισμένο νερό. Η διαδικασία πλύσης πραγματοποιείται ως εξής: Μετά τον διαχωρισμό φάσεων βιοντίζελ -γλυκερίνης, ο μεθυλεστέρας μεταγγίζεται σε ποτήρι ζέσεως και τοποθετείται σε θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα (50 °C). Η ανάδευση πρέπει να είναι εξαιρετικά χαμηλή, για την αποφυγή δημιουργίας γαλακτώματος. Κατόπιν προστίθεται θερμό νερό σε εξαιρετικά χαμηλή ροή (να τρέχει σιγά-σιγά από τα τοιχώματα του ποτηριού). Μετά από 15-20 min το μίγμα μεταγγίζεται σε διαχωριστική χοάνη. Η μετάγγιση θα πρέπει επίσης να γίνει με προσεκτικούς και πολύ αργούς ρυθμούς (να κυλάει στα τοιχώματα). Στη συνέχεια απομακρύνεται το νερό από τη βάση της χοάνης και ακολουθείται ομοίως η παραπάνω διαδικασία για τις επόμενες δύο πλύσεις.

Μετά τις πλύσεις ο μεθυλεστέρας μεταγγίζεται σε ποτήρι ζέσεως και τοποθετείται σε θερμαινόμενο πιάτο τους 120 °C, ώστε να απομακρυνθούν τα υπολείμματα μεθανόλης και υγρασίας. Για την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων, το προϊόν στεγνώνεται με την προσθήκη 25% w/w Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Εν συνεχεία, τοποθετείται στη φυγόκεντρο στα 3.000 rpm για χρόνο 5 min, ώστε να απομακρυνθεί το Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Τέλος, για την βελτιστοποίηση της καθαρότητας του παραγόμενου προϊόντος προστίθεται 2% Magnisol D-Sol και τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα στους 60 °C

για 30 min. Μετά την ολοκλήρωση της προσρόφησης, το προσροφητικό υλικό αφαιρείται με φυγοκέντρηση στα 2.500 rpm για χρόνο 15 min.

#### ➤ Χρόνος Αντίδρασης

Στο στάδιο διερεύνησης, ο χρόνος αντίδρασης ορίστηκε στη 1 h. Με την προσθήκη  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , για την ξήρανση της ύλης τροφοδοσίας, παρατηρήθηκε ότι μεταβάλλεται πλήρως η συμπεριφορά της αντίδρασης εστεροποίησης και η επιθυμητή μείωση των ΕΛΟ (<1 %) επιτυγχάνεται περίπου στις 2 h.

#### ➤ Ύλη Τροφοδοσίας

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν δύο δείγματα ακατέργαστου πυρηνελαίου, φρέσκο και οξειδωμένο, με το περιεχόμενο τους σε ΕΛΟ να κυμαίνεται σε κοντινές συγκεντρώσεις.

### iii. Εύρεση Βέλτιστης Παραγωγικής Διαδικασίας

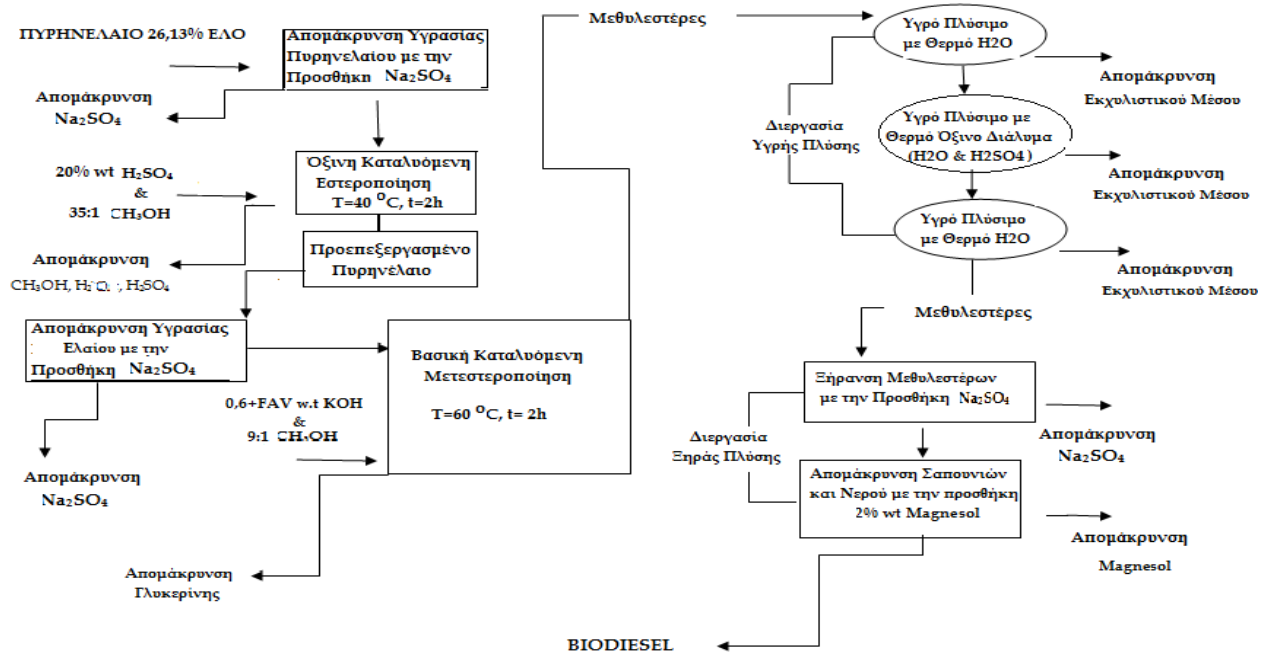
Για την επίτευξη της αποδεκτής περιεκτικότητας σε μεθυλεστέρες του παραγόμενου βιοντίζελ, που προάγεται από την νομοθεσία, διεξάχθηκε πληθώρα πειραμάτων. Ουσιαστικά σε όλες τις δοκιμές επαναλαμβάνεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στο στάδιο διερεύνησης και σταδιακά προσθέτονται τα βελτιστοποιημένα στάδια, ώστε να μελετηθεί η επίδραση τους στη συνολική διεργασία. Στον Πίνακα 3.7. που ακολουθεί παρουσιάζονται οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν για την εύρεση της βέλτιστης πειραματικής διαδικασίας.

Πίνακας 3.7: Πειραματικές Δοκιμές για τη Βελτιστοποίηση της Διεργασίας

% ΕΛΟ Πυρηνελαιίου	Απομάκρυνση Υγρασίας Πρώτης Υλής με την $\text{Na}_2\text{SO}_4$	Χρόνος Εστεροποίησης (min)	Απομάκρυνση Υγρασίας Προεπεξεργασμένου Ελαίου με την $\text{Na}_2\text{SO}_4$	Βελτιστοποιημένο Στάδιο Εξευγενισμού Βιοντιζελ
28,2	✗	60	✗	✗
28,2	✗	60	☑	☑
28,2	☑	120	☑	☑
26,1	☑	120	☑	☑

Στηριζόμενοι στην παραπάνω διαδικασία που ακολουθήθηκε, προκύπτει το διάγραμμα ροής για την παραγωγή βιοντιζελ, μέσω του οποίου επιτυγχάνεται η βελτιστοποίηση της διεργασίας.

Διάγραμμα 3.1: Διάγραμμα Ροής Παραγωγής Βιοντιζελ



### 3.4. Μελέτη Κινητικής Αντιδράσεων

Εκτός από την αξιολόγηση της απόδοσης της εκάστοτε αντίδρασης του λαμβάνει χώρα κατά τη βασική καταλυόμενη διεργασία δυο βημάτων, ενδιαφέρον σημείο αποτελεί και η μελέτη της συμπεριφοράς αυτών συναρτήσει του χρόνου. Για τη μελέτη της κινητικής των αντιδράσεων λαμβάνονται μικροί όγκοι δείγματος των 5 mL από το κέντρο του αντιδραστήρα σε διάφορους χρόνους, κατά στους οποίους υπολογίζεται το περιεχόμενο σε ΕΛΟ και σε μεθυλεστέρες για τις αντιδράσεις εστεροποίησης και μετεστεροποίησης, αντίστοιχα.

### 3.5. Ποιοτικός Έλεγχος

Στην παρούσα διπλωματική εργασία λόγω έλλειψης κατάλληλου εξοπλισμού δεν επιτεύχθηκε ο πλήρης ποιοτικός έλεγχος του παραγόμενου βιοκαυσίμου. Τα χαρακτηριστικά του βιοκαυσίμου που μελετήθηκαν είναι η πυκνότητα στους 15 °C, το ιξώδες στους 40°C, ο αριθμός οξύτητας, το περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες, το περιεχόμενο σε MG, DG και TG καθώς και η συνολική και ελεύθερη γλυκερίνη.

#### 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 kg/m<sup>3</sup> σε θερμοκρασία 15°C. Η μέτρηση της πυκνότητας πραγματοποιήθηκε σε γυάλινο αραιόμετρο στους 15 °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 (sec) 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. Λόγω έλλειψης του κατάλληλου ιξωδομέτρου επιλέγεται το πλησιέστερο σε αυτό, viscometer No. 150.

### 3.5.3. Προσδιορισμός Μεθυλεστέρων - 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*) εξοπλισμένος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) και με τριχώδη στήλη *Mega Biodiesel 103* 0,2 mm x 0,25  $\mu\text{m}$  x 30 m. Ως φέρον αέριο, χρησιμοποιήθηκε το ήλιο (He),

#### **3.5.4. Προσδιορισμός Επιμέρους Συστατικών και Προσμίξεων Βιοντίζελ - EN 14105**

Ο προσδιορισμός των μονο-, δι-, τριγλυκεριδίων καθώς και της ελεύθερης και συνολικής γλυκερίνης επιτυγχάνεται μέσω GC σύμφωνα με το πρότυπο *EN 14105*. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε αέριο χρωματογράφο GC-FID SRI 8610C με ενσωματωμένη τριχοειδή στήλη εξειδικευμένη για αέρια χρωματογραφία βιοντίζελ *Restek MXT 500* εσωτερικής διαμέτρου 0,53 mm, πάχους φιλμ 0,15  $\mu\text{m}$  και μήκος 15 m. Ως φέρον αέριο, για την αέρια χρωματογραφία, χρησιμοποιήθηκε το He.

#### **3.5.5. Αριθμός Οξύτητας - EN 14104**

Ο Α.Ο. του βιοντίζελ εκφράζεται σε mg KOH που απαιτούνται ώστε να εξουδετερωθεί 1 g βιοντίζελ. Η οξύτητα του βιοντίζελ οφείλεται στην παρουσία ΕΛΟ και σε ανόργανα όξινα κατάλοιπα από τα στάδια προεπεξεργασίας. Ο Α.Ο. του καυσίμου συνδέεται άμεσα με την ηλικία και την οξείδωση και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ως δείκτης ηλικίας του καυσίμου. Ο προσδιορισμός του Α.Ο. πραγματοποιείται σύμφωνα με τη μέθοδο *EN 14104*, η οποία είναι όμοια με τη μέθοδο *EN ISO 660* που αναλύθηκε λεπτομερώς στην υποενότητα 3.2.4.

### **3.6. Στατιστική Ανάλυση ANOVA**

Τα πειράματα που διεξάχθηκαν κατά το στάδιο διερεύνησης είχαν ως απώτερο στόχο την εύρεση του κατάλληλου εύρους τιμών για τους παράγοντες μεθανόλης, θερμοκρασίας και καταλύτη, κατά την εξουδετέρωση των ΕΛΟ και τη μετατροπή σε βιοντίζελ, κατά την όξινη προεπεξεργασία και τη βασική μετεστεροποίηση αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν επίσης για τον έλεγχο της επιρροής του κάθε παράγοντα μέσω της ANOVA και για τα δυο στάδια της διεργασίας. Η ANOVA αποτελεί στατιστική μέθοδο μέσω της οποίας εξετάζεται η επιρροή των εξεταζόμενων παραγόντων, δηλαδή της μοριακής αναλογίας μεθανόλης/ ελαίου, το ποσοστό του καταλύτη και της θερμοκρασίας, τα οποία αποτελούν τις ανεξάρτητες μεταβλητές (independent), στη μείωση των ΕΛΟ κατά την όξινη επεξεργασία και της μετατροπής του βιοντίζελ κατά την βασική μετεστεροποίηση τα οποία αποτελούν την λεγόμενη απόκριση (response). Τα υπό εξέταση δεδομένα προέρχονται από την πειραματική διαδικασία και εύλογα χαρακτηρίζονται ως πειραματικά (signed sampling). Ο πειραματικός σχεδιασμός είναι  $2^3$  για κάθε βήμα, κατά τον οποίο η κάθε δοκιμή πραγματοποιείται δυο φορές ώστε να ελαχιστοποιηθούν τυχόν πειραματικά σφάλμα και να αυξηθεί η ακρίβεια του μοντέλου.

Η μέθοδος του παραγοντικού σχεδιασμού αναπτύχθηκε αρχικά από τους *Box et al.* (1978) και χρησιμοποιείται ευρέως κυρίως για τους εξής λόγους:

1. Απαιτούνται σχετικά λίγες πειραματικές δοκιμές για την μελέτη κάθε παράγοντα και παρόλο που δεν είναι σε θέση, λόγω του μικρού πλήθους δοκιμών, να διερευνηθεί πλήρως μια ευρεία περιοχή, μπορεί όμως να προσδιοριστεί η τάση που ακολουθεί ο κάθε εξεταζόμενος παράγοντας.
2. Στις περιπτώσεις που απαιτείται διεξοδικότερη διερεύνηση, αυτό επιτυγχάνεται μέσω της ικανότητας της μεθόδου να μελετά πιο σύνθετους σχεδιασμούς.
3. Η ερμηνεία αποτελεσμάτων που διεξάγονται από τον παραγοντικό σχεδιασμό στηρίζονται περισσότερο στη χρήση κοινής λογικής και της βασικής αριθμητικής.

Στον Πίνακα 3.8. παρουσιάζεται το εύρος τιμών που έλαβαν οι ανεξάρτητες μεταβλητές κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

**Πίνακας 3.8:** Πειραματικά Δεδομένα Ανεξάρτητων Μεταβλητών

Στάδιο	Ανεξάρτητες Μεταβλητές	Εύρος Τιμών	
		Min.	Max.
Προεπεξεργασίας	Αναλογία Μεθανόλης/ ΕΛΟ (mole MeOH/mole ΕΛΟ)	15:1	35:1
	Συγκέντρωση Όξινου Καταλύτη (% w.t. ΕΛΟ)	20	30
	Θερμοκρασία (°C)	40	60
Μετεστεροποίησης	Αναλογία Μεθανόλης/ Ελαίου (mole/mole ελαίου)	6:1	9:1
	Συγκέντρωση Βασικού Καταλύτη (% w.t. ελαίου)	0,4	0,6
	Θερμοκρασία (°C)	40	60

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο: Αποτελέσματα

Στο παρόν Κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα πειραματικά αποτελέσματα που διεξάχθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία παραγωγής βιοντίζελ από το πυρηνέλαιο της ελιάς, για όλα τα στάδια μελέτης.

### 4.1. Προσδιορισμός Α.Ο. και Περιεχομένου ΕΛΟ Πρώτης Ύλης

Στον Πίνακα 4.1. που ακολουθεί, δίνονται τα αποτελέσματα του Α.Ο. και του περιεχομένου σε ΕΛΟ που προέκυψαν από τη μέτρηση οξύτητας της πρώτης ύλης.

**Πίνακας 4.1:** Προσδιορισμός Α.Ο. και Περιεχόμενο ΕΛΟ Πυρηνελαίου

Πυρηνέλαιο	Α.Ο. (mgKOH/g <sub>ελαίου</sub> )	Οξύτητα (%)
Οξειδωμένο	56,1	28,2
Φρέσκο	51,9	26,1

### 4.2. Στάδιο Διερεύνησης

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που διεξάχθηκαν κατά το στάδιο διερεύνησης της βασικής καταλυόμενης μετεστεροποίησης δυο βημάτων.

#### 4.2.1. Όξινη Καταλυόμενη Επεξεργασία

Για την εκτίμηση του κατάλληλου εύρος συνθηκών μελέτης της διεργασίας εστεροποίησης πραγματοποιήθηκαν διάφορες σειρές πειραμάτων. Στον Πίνακα 4.2.

που ακολουθεί παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα εξουδετέρωσης των ΕΛΟ για όλες τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν. Ο ρυθμός εξουδετέρωσης ( $R_{ΕΛΟ}$ ) υπολογίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$R_{ΕΛΟ} = \frac{Χ_{Α(1)} - Χ_{Α(2)}}{Χ_{Α(1)}} \cdot 100$$

Όπου:

$Χ_{Α(1)}$  = Οξύτητα πυρηνελαιίου τροφοδοσίας (%)

$Χ_{Α(2)}$  = Οξύτητα προεπεξεργασμένου ελαιίου (%)

**Πίνακας 4.2:** Ποσοστό Μείωσης ΕΛΟ Μέσω Όξινης Εστεροποίησης

A/A	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (w.t.%)	CH <sub>3</sub> OH (Molar ratio)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (min)	A.O. (mg KOH/g <sub>ελαιίου</sub> )	Οξύτητα (%)	R <sub>ΕΛΟ</sub> (%)
1	20	15:1	40±1	60	4.60	2.31	91.14
2	20	25:1			2.35	1.18	95.50
3	30	15:1			5.55	2.79	89.33
4	30	25:1			4.80	2.41	90.77
5	20	15:1	60±1		9.77	4.91	81.21
6	20	25:1			1.97	0.99	96.23
7	30	15:1			7.06	3.55	86.42
8	30	25:1			2.79	1.40	94.64
9	20	25:1	40±1		1.37	0.69	97.55
10	20	35:1			<b>1.20</b>	<b>0.61</b>	<b>97.84</b>
11	30	25:1			4.61	2.32	91.77
12	30	35:1			1.20	0.61	97.84
13	20	25:1	60±1		1.90	0.96	96.60
14	20	35:1			1.37	0.69	97.55
15	30	25:1			2.24	1.12	96.03
16	30	35:1			1.37	0.69	97.55

Βασικό σημείο για τον έλεγχο μιας διεργασίας αποτελεί και ο παράγοντας της επαναληψιμότητας. Ο έλεγχος επαναληψιμότητας πραγματοποιείται για την πειραματική δοκιμή στην οποία επιτεύχθηκε αποτελεσματικά η εξουδετέρωση των ΕΛΟ στις ηπιότερες συνθήκες μελέτης εστεροποίησης (Α/Α: 10). Για το λόγο αυτό πραγματοποιούνται 3 σειρές πειραμάτων, στις ίδιες ακριβώς πειραματικές συνθήκες, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.

**Πίνακας 4.3:** Έλεγχος Επαναληψιμότητας Οξινής Καταλυόμενης Επεξεργασίας

A/A	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (w.t. %)	CH <sub>3</sub> OH (Molar ratio)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (min)	A.O. (mg KOH/g <sub>ελαίου</sub> )	Οξύτητα (%)
10					1.20	0.61
1 <sup>η</sup> Επανάληψη	20	35:1	40	60	1.23	0.62
2 <sup>η</sup> Επανάληψη					1.23	0.62
3 <sup>η</sup> Επανάληψη					1.26	0.63

#### 4.2.2. Βασική Καταλυόμενη Επεξεργασία

Η αποτελεσματικότητα της βασικής μετεστεροποίησης κρίνεται από το περιεχόμενο μεθυλεστέρων του τελικού παραγόμενου προϊόντος, ο προσδιορισμός των οποίων επιτεύχθηκε μέσω GC. Σε κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν δυο μετρήσεις προσδιορισμού των μεθυλεστέρων, ώστε να υπάρχει μεγαλύτερη ακρίβεια στα αποτελέσματα και να μετριάσει το σφάλμα των μετρήσεων. Το τελικό περιεχόμενο των μεθυλεστέρων προκύπτει από το άθροισμα των μέσων όρων τα αποτελέσματα των οποίων δίνονται στον Πίνακα 4.4.

**Πίνακας 4.4:** Περιεχόμενο Μεθυλεστέρων Βιοντίζελ

A/A	KOH (w.t. %)	CH <sub>3</sub> OH (Molar ratio)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (min)	Μεθυλεστέρες (%)
1	0,4+FAV	6:1	40±1	120	76,4
2	0,4+FAV	9:1			78,1
3	0,6+FAV	6:1			86,7
4	0,6+FAV	9:1			84,2
5	0,4+FAV	6:1	60±1	120	74,8
6	0,4+FAV	9:1			79,0
7	0,6+FAV	6:1			82,8
8	0,6+FAV	9:1			86,7
9	0,5+FAV	7,5:1	50±1	120	84,1

### 4.3. Στάδιο Βελτιστοποίησης

Όπως προαναφέρθηκε στο *Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>* για την επίτευξη της επιθυμητής περιεκτικότητας σε μεθυλεστέρες του παραγόμενου βιοντίζελ, πραγματοποιήθηκαν διάφορες σειρές πειραμάτων προσθέτοντας σταδιακά τα βελτιστοποιημένα στάδια, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5.

**Πίνακας 4.5:** Περιεχόμενο Μεθυλεστέρων κατά το Στάδιο Βελτιστοποίησης

% ΕΛΟ Πυρηνελαιίου	Απομάκρυνση Υγρασίας Πρώτης Υλης με την Προσθήκη Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	T <sub>Εστεροποίησης</sub> (min)	Απομάκρυνση Υγρασίας Προεπεξεργασμένου Ελαίου με την Προσθήκη Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Βελτιστοποιημένο Στάδιο Εξευγενισμού Βιοντίζελ	Μεθυλεστέρες (%)
28,2	✘	60	✘	✘	86,7
28,2	✘	60	☑	☑	90,3
28,2	☑	120	☑	☑	92,3
26,1	☑	120	☑	☑	97,8

## 4.4. Μελέτη Κινητικής Αντιδράσεων

### 4.4.1. Μελέτη Κινητικής Οξίνης Προεπεξεργασίας

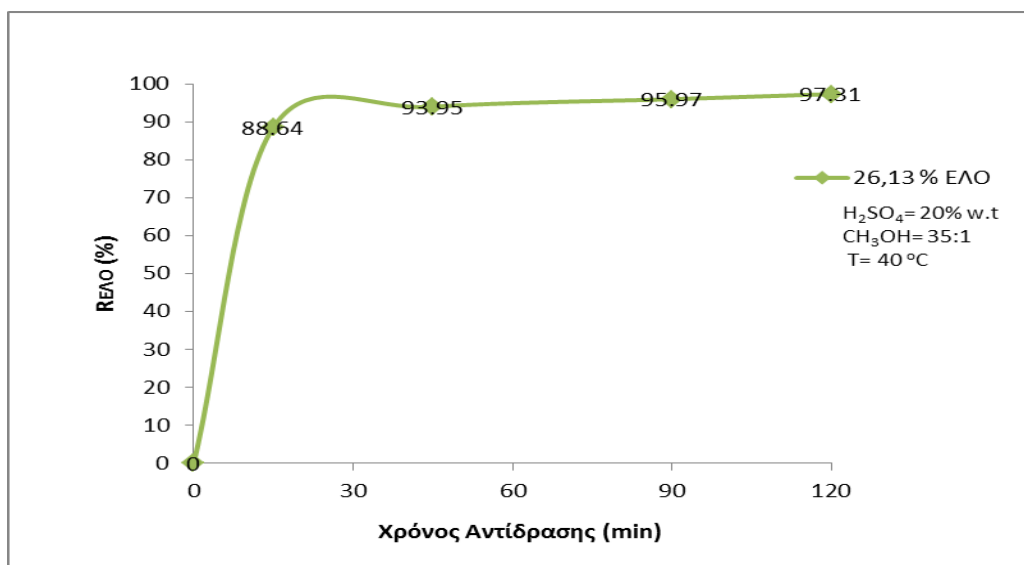
Πριν την έναρξη της διεργασίας εξουδετέρωσης απαιτείται η απομάκρυνση της υγρασίας της πρώτης ύλης με την προσθήκη 2% w.t.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ο χρόνος αντίδρασης της όξινης προεπεξεργασίας ορίζεται στις 2 h, κατά τη διάρκεια της οποίας λαμβάνονται σταδιακά δείγματα όγκου 20 mL του αντιδρώντος μίγματος. Τα δείγματα τοποθετούνται σε συνθήκες ηρεμίας για 2 h, ώστε να επιτευχθεί ο διαχωρισμός του ελαίου από τη φάση μεθανόλης. Έπειτα ακολουθεί ο προσδιορισμός του Α.Ο. καθώς και της οξύτητας του κάθε δείγματος. Στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ρυθμού εξουδετέρωσης των ΕΛΟ συναρτήσει του χρόνου.

**Πίνακας 4.6:** Μελέτη Κινητικής Εστεροποίησης

% ΕΛΟ Πυρηνελαίου	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (w.t.%)	$\text{CH}_3\text{OH}$ (Molar ratio)	Θερμοκρασία ( $^{\circ}\text{C}$ )	Χρόνος (min)	Α.Ο. (mgKOH/goil)	Οξύτητα (%)	$R_{\text{ΕΛΟ}}$ (%)
26,13	20	25:1	40	15	5,91	2,97	88,64
				45	3,15	1,58	93,95
				90	2,09	1,05	95,97
				120	1,40	0,70	97,31
				Μ.Ε.Ε.	1,24	0,62	96,62
Εξήραση Ελαίου Με Προσθήκη $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (Μ.Ε.Ε)							

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.8. κατασκευάζεται το Διάγραμμα 4.1. στο οποίο αναπαρίσταται γραφικά η εξουδετέρωση των ΕΛΟ μέσω του ρυθμού μετατροπής τους σε FAME.



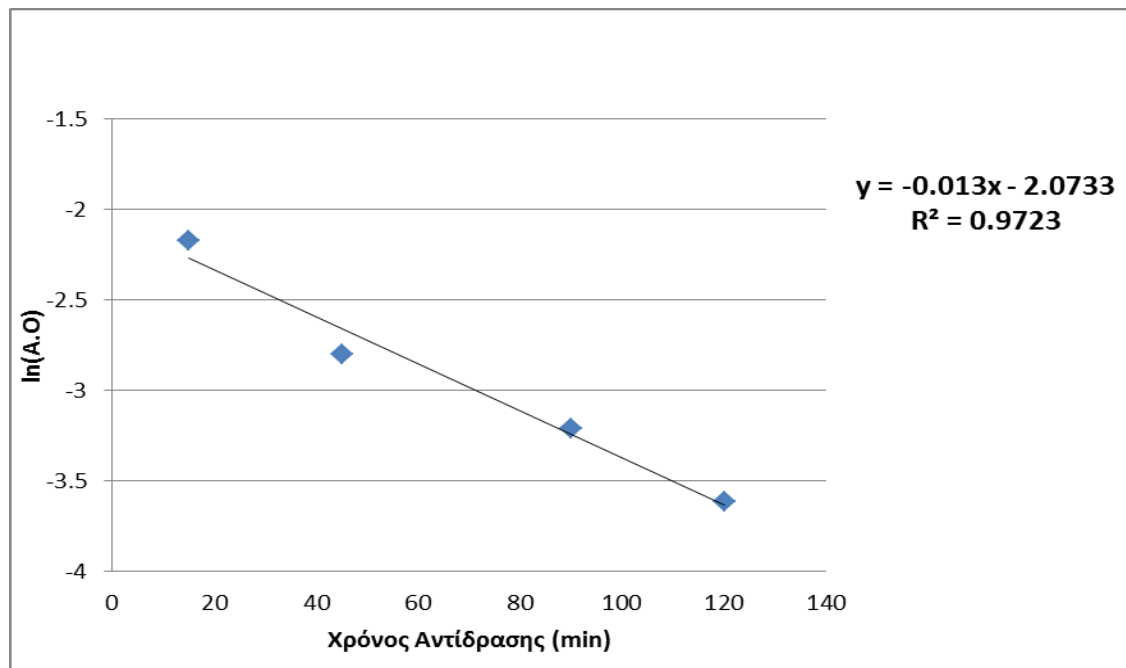
**Διάγραμμα 4.1:** Ρυθμός Μετατροπής ΕΛΟ Συναρτήσεϊ του Χρόνου

Για τον καθορισμό της σταθεράς ταχύτητας, γίνεται η προσέγγιση ότι η αντίδραση εστεροποίησης συμπεριφέρεται ως ψευδο-πρώτης τάξης. Ο νόμος ταχύτητας ψευδο-πρώτης τάξεως δίνεται ως εξής:

$$d[C]/dt = -k[C]$$

$$\rightarrow C=C_0 e^{-kt} \rightarrow \ln(C / C_0) = \ln(e^{-kt}) \rightarrow \ln(C/C_0) = -kt$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο υπολογισμός της σταθεράς ταχύτητας γίνεται από τα αντίστοιχα διαγράμματα του  $\ln(C) = \ln_{A.O.}$  συναρτήσεϊ του χρόνου.

**Διάγραμμα 4.2:** Προσδιορισμός Σταθεράς Αντίδρασης Εστεροποίησης

#### 4.4.2. Μελέτη Κινητικής Βασικής Μετεστεροποίησης

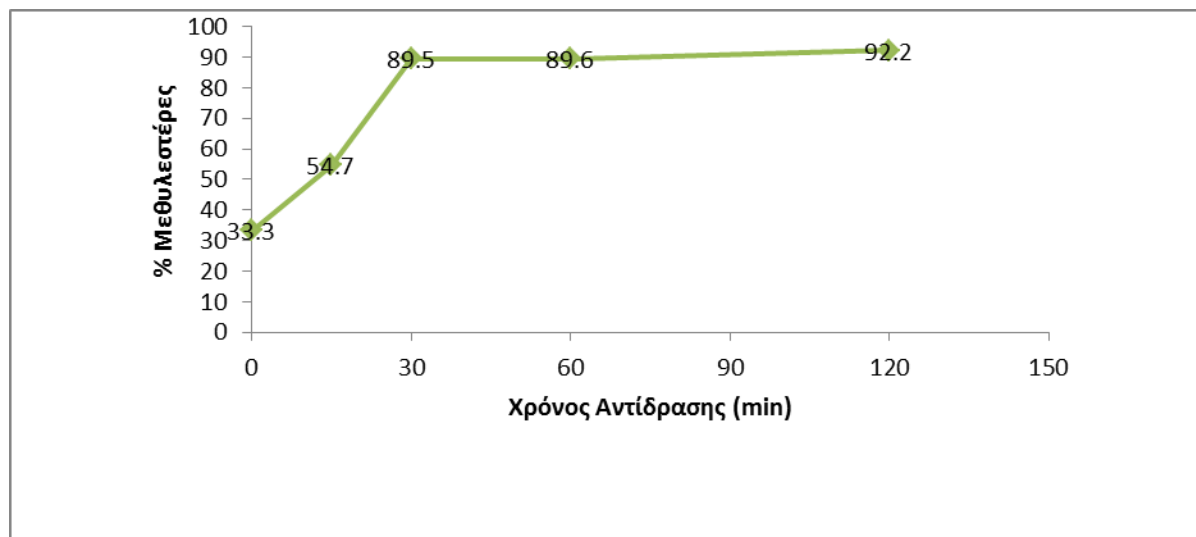
Πριν την έναρξη της διεργασίας απαιτείται η απομάκρυνση της υγρασίας και τυχόν υπολειμμάτων όξινου καταλύτη και μεθανόλης του προεπεξεργασμένου ελαίου με την προσθήκη  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ο χρόνος αντίδρασης της βασικής μετεστεροποίησης ορίστηκε στις 2 h, κατά την οποία σταδιακά λαμβάνονται δείγματα του αντιδρώντος μίγματος και έπειτα προσδιορίζεται το περιεχόμενό τους σε μεθυλεστέρες μέσω GC. Πριν τη εισαγωγή τους στο GC, τα δείγματα εξευγενίζονται για την απομάκρυνση καταλοίπων όπως μεθανόλης, γλυκερίνης και σαπουνιών. Στον Πίνακα 4.7. παρουσιάζονται τα αποτελέσματα κάθε δειγματοληψίας.

Πίνακας 4.7: Μελέτη Κινητικής Μετεστεροποίησης

% ΕΛΟ Προεπεξεργασμένου Ελαίου	ΚΟΗ (w.t. %)	CH <sub>3</sub> OH (Molar ratio)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (min)	Μεθυλεστέρες (%)
0,63	0,6+FAV	9:1	60	0	33,3
				15	54,7
				30	89,5
				60	89,6
				120	92,2

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.7. κατασκευάζεται το Διάγραμμα 4.3. στο οποίο αναπαριστάται γραφικά η μετατροπή του ελαίου σε βιοντίζελ.

Διάγραμμα 4.3: Μετατροπή Βιοντίζελ Συναρτήσεσι του Χρόνου



#### 4.5. Στατιστική Ανάλυση ANOVA

Τα αποτελέσματα της ANOVA διεξάγονται με τη βοήθεια του στατιστικού πακέτου MINITAB 14.0., μέσω του οποίου υποστηρίζεται η πλήρη ανάπτυξη και επεξεργασία των αποτελεσμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού που ακολουθήθηκε. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με τυχαία σειρά ώστε να ελαχιστοποιούν πειραματικά σφάλμα εξαιτίας της ενδεχόμενης προκατάληψης του πειραματιστή.

##### 4.5.1. Αποτελέσματα ANOVA Όξινης Καταλυόμενης Εστεροποίησης

Οι πειραματικές συνθήκες και τα αποτελέσματα της εξουδετέρωσης των ΕΛΟ, κατά την διεργασία της όξινης προεπεξεργασίας, παρουσιάστηκαν αναλυτικά στην υποενότητα 4.2.1. Τα αποτελέσματα που διεξάχθηκαν χρησιμοποιούνται για την εξέταση της αλληλεπίδρασης των υπό μελέτη παραγόντων στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας μέσω της στατιστικής ανάλυσης. Για τη ν εφαρμογή της ANOVA απαιτείται η κωδικοποίηση των ανεξάρτητων μεταβλητών ως εξής:  $X_1$ - Όξινος καταλύτης,  $X_2$ - Μεθανόλη,  $X_3$ - Θερμοκρασία, ενώ ως  $X_1X_2$ ,  $X_1X_3$ ,  $X_2X_3$  και  $X_1X_2X_3$  ορίζονται οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις. Ως απόκριση της μεθόδου ορίζεται ο ρυθμός εξουδετέρωσης των ΕΛΟ και συμβολίζεται με  $Y$ . Για τη πραγματοποίηση της στατιστικής ανάλυσης των αποτελεσμάτων μέσω της ANOVA, στηριζόμενοι στο εύρος των τιμών που επιλέχθηκε να μελετηθεί η όξινη εστεροποίηση, απαιτείται ο διαχωρισμός της διεργασίας σε δυο φάσεις. Η ΦΑΣΗ I περιλαμβάνει τις πειραματικές δοκιμές της προεπεξεργασίας A/A: 1-8, ενώ η ΦΑΣΗ II περιλαμβάνει τις δοκιμές A/A: 9-16. Στους Πίνακες 4.8. και 4.9 που ακολουθούν παρουσιάζονται οι φυσικές και κωδικοποιημένες τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών καθώς και η αντίστοιχη μείωση της οξύτητας για κάθε δοκιμή, για τη ΦΑΣΗ I και τη ΦΑΣΗ II αντίστοιχα.

Πίνακας 4.8: ΦΑΣΗ Ι - Φυσικές και Κωδικοποιημένες Τιμές Ανεξάρτητων Μεταβλητών και Απόκριση Εστεροποίησης

	No.	A/A	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (w.t %)	CH <sub>3</sub> OH (Molar ratio)	Θερμοκρασία (°C)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	Y(%)
Αρχικά Πειράματα	1	1	20	15:1	40	-1	-1	-1	1	1	1	-1	91.14
	2	2	20	25:1	40	1	-1	-1	-1	-1	1	1	95.50
	3	3	30	15:1	40	-1	1	-1	-1	1	-1	1	89.33
	4	4	30	25:1	40	1	1	-1	1	-1	-1	-1	90.77
	5	5	20	15:1	60	-1	-1	1	1	-1	-1	1	81.21
	6	6	20	25:1	60	1	-1	1	-1	1	-1	-1	96.23
	7	7	30	15:1	60	-1	1	1	-1	-1	1	-1	86.42
	8	8	30	25:1	60	1	1	1	1	1	1	1	94.64
Επαναληπτικά	9	1	20	15:1	40	-1	-1	-1	1	1	1	-1	90,82
	10	2	20	25:1	40	1	-1	-1	-1	-1	1	1	95,01
	11	3	30	15:1	40	-1	1	-1	-1	1	-1	1	89,34
	12	4	30	25:1	40	1	1	-1	1	-1	-1	-1	90,70
	13	5	20	15:1	60	-1	-1	1	1	-1	-1	1	81,94
	14	6	20	25:1	60	1	-1	1	-1	1	-1	-1	86,03
	15	7	30	15:1	60	-1	1	1	-1	-1	1	-1	89,85
	16	8	30	25:1	60	1	1	1	1	1	1	1	94,45

Πίνακας 4.9: ΦΑΣΗ II - Φυσικές και Κωδικοποιημένες Τιμές Ανεξάρτητων Μεταβλητών και Απόκριση Εστεροποίησης

	No.	A/A	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (w.t %)	CH <sub>3</sub> OH (Molar ratio)	Θερμοκρασία (°C)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	Y(%)
Αρχικά Πειράματα	1	9	20	25:1	40	-1	-1	-1	1	1	1	-1	97.55
	2	10	20	35:1	40	1	-1	-1	-1	-1	1	1	97.84
	3	11	30	25:1	40	-1	1	-1	-1	1	-1	1	91.77
	4	12	30	35:1	40	1	1	-1	1	-1	-1	-1	97.84
	5	13	20	25:1	60	-1	-1	1	1	-1	-1	1	96.60
	6	14	20	35:1	60	1	-1	1	-1	1	-1	-1	97.55
	7	15	30	25:1	60	-1	1	1	-1	-1	1	-1	96.03
	8	16	30	35:1	60	1	1	1	1	1	1	1	97.55
Επανάληπτικά	9	9	20	25:1	40	-1	-1	-1	1	1	1	-1	97,74
	10	10	20	35:1	40	1	-1	-1	-1	-1	1	1	97,44
	11	11	30	25:1	40	-1	1	-1	-1	1	-1	1	91,70
	12	12	30	35:1	40	1	1	-1	1	-1	-1	-1	97,41
	13	13	20	25:1	60	-1	-1	1	1	-1	-1	1	96,04
	14	14	20	35:1	60	1	-1	1	-1	1	-1	-1	97,63
	15	15	30	25:1	60	-1	1	1	-1	-1	1	-1	96,23
	16	16	30	35:1	60	1	1	1	1	1	1	1	95,70

Ουσιαστικά οι Πίνακες 4.8 και 4.9 αποτελούν τα δεδομένα εισαγωγής του στατιστικού προγράμματος. Οι Πίνακες 4.10 και 4.11 που ακολουθούν παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης ANOVA και της επίδρασης του κάθε παράγοντα, έτσι όπως διεξάχθηκαν από το MINITAB 14.0, ώστε εν συνεχεία να αξιολογηθεί η επίδραση του κάθε παράγοντα στη συμπεριφορά της αντίδρασης, η οποία περιγράφεται από το γραμμικό μοντέλο σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_4x_1x_2 + \beta_5x_1x_3 + \beta_6x_2x_3 + \beta_7x_1x_2x_3 \quad (1)$$

**Πίνακας 4.10:** ΦΑΣΗ Ι - Αποτελέσματα Γραμμικού Μοντέλου Επίδρασης του Παράγοντα και Ανάλυση της Διακύμανσης

Estimated Effects and Coefficients						
Term	Coefficient	Effect	Coef. value	SE Coef	T	P
Constant	$\beta_0$		89,627	0,07190	1246,61	0,000
Catalyst	$\beta_1$	1,334	0,667	0,07190	9,28	0,000
Methanol	$\beta_2$	5,029	2,514	0,07190	34,97	0,000
Temperature	$\beta_3$	-3,154	-1,557	0,07190	-21,93	0,000
Catalyst*Methanol	$\beta_4$	-0,336	-0,168	0,07190	-2,34	0,048
Catalyst*Temperature	$\beta_5$	3,336	1,668	0,07190	23,20	0,000
Methanol*Temperature	$\beta_6$	3,271	1,636	0,07190	22,75	0,000
Catalyst*Methanol*Temperature	$\beta_7$	0,356	0,178	0,07190	2,48	0,038
S = 0,287587	R <sup>2</sup> =99,72%					

ANOVA					
Source	Degrees of Freedom	Sum of Squares	Mean Square	F	P
<b>Main Effects</b>	3	148,053	148,053	596,70	0,000
<b>2-Way Interactions</b>	3	87,779	29,2596	353,78	0,000
<b>3-Way Interactions</b>	1	0,508	0,5077	6,14	0,038
<b>Residual Error</b>	8	0,662	0,0827		
<b>Pure Error</b>	8	0,662	0,0827		
<b>Total</b>	15	237,002			

Πίνακας 4.11: ΦΑΣΗ II - Αποτελέσματα Γραμμικού Μοντέλου Επίδρασης του Παράγοντα και Ανάλυση της Διακύμανσης

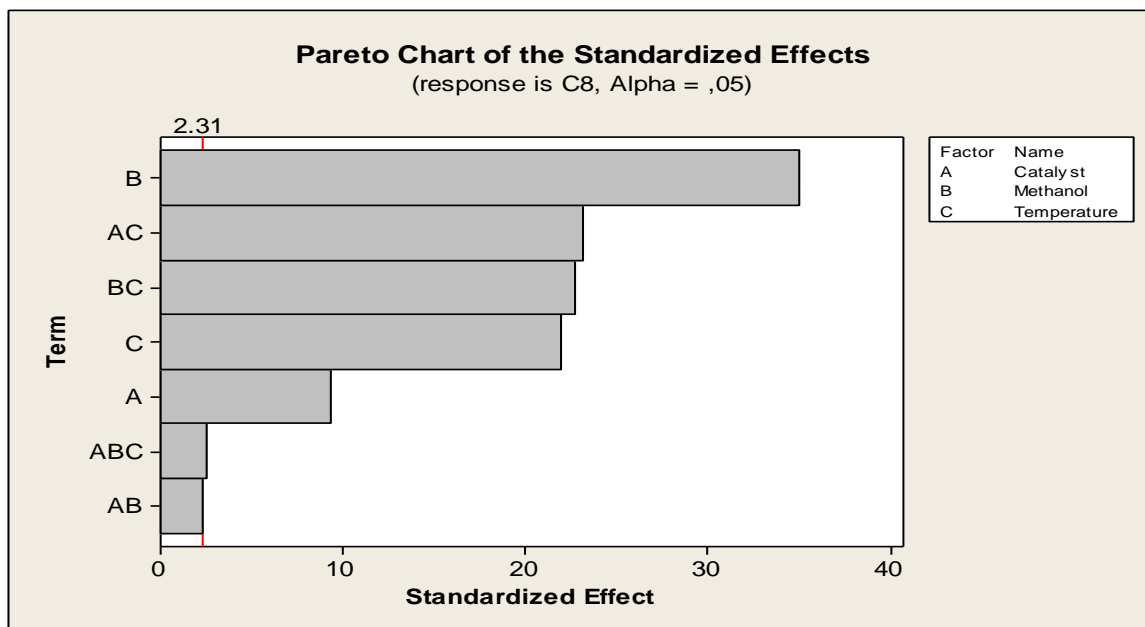
Estimated Effects and Coefficients						
Term	Coefficient	Effect	Coef. value	SE	T	P
				Coef		
Constant	$\beta_0$		96,043	0,02578	3725,92	0,0000
Catalyst	$\beta_1$	-2,281	-1,141	0,02578	-44,25	0,0000
Methanol	$\beta_2$	1,826	0,913	0,02578	35,42	0,0000
Temperature	$\beta_3$	0,159	0,079	0,02578	3,08	0,0015
Catalyst*Methanol	$\beta_4$	1,149	0,574	0,02578	22,28	0,0000
Catalyst*Temperature	$\beta_5$	0,831	0,416	0,02578	16,12	0,0000
Methanol*Temperature	$\beta_6$	-1,616	-0,808	0,02578	-31,35	0,0000
Catalyst*Methanol*Temperature	$\beta_7$	-1,964	-0,982	0,02578	-38,09	0,0000
S = 1,103108	R <sup>2</sup> = 99,88%					



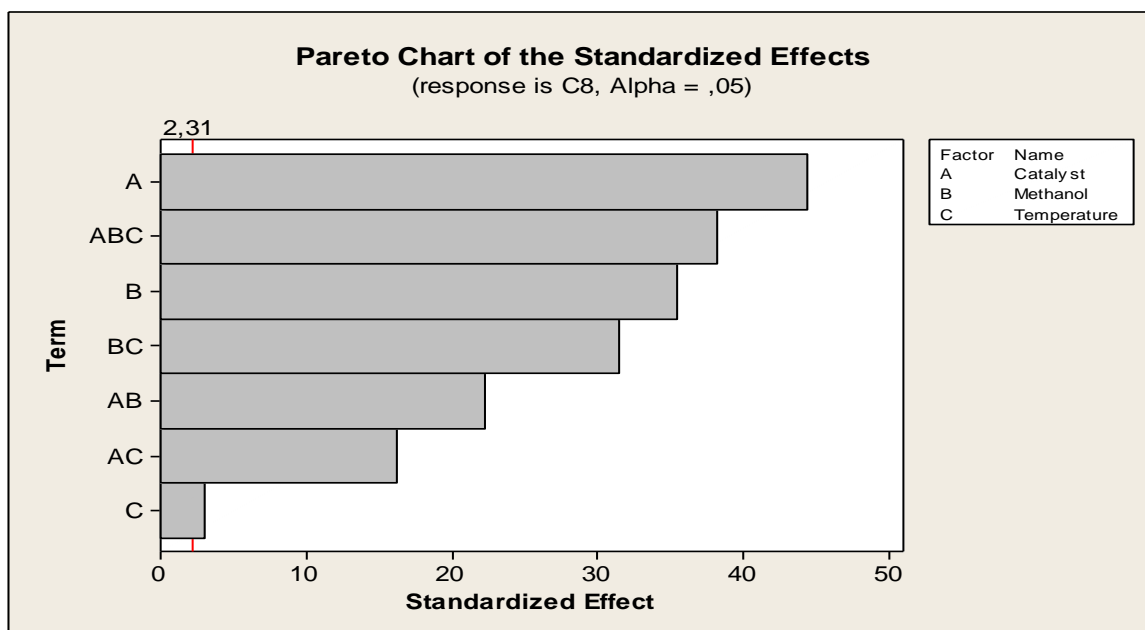
ANOVA					
Source	Degrees of Freedom	Sum of Squares	Mean Square	F	P
<b>Main Effects</b>	3	34,2580	11,4193	1074,13	0,000
<b>2-Way Interactions</b>	3	18,4915	6,1638	579,78	0,000
<b>3-Way Interactions</b>	1	15,4253	15,4253	1450,94	0,000
<b>Residual Error</b>	8	0,0850	0,0106		
<b>Pure Error</b>	8	0,0850	0,0106		
<b>Total</b>	15				

Εκτός από τα αποτελέσματα της επίδρασης του κάθε παράγοντα και της ANOVA που προέκυψαν από το στατιστική ανάλυση του προγράμματος που χρησιμοποιήθηκε, διεξάγονται επίσης και τα διαγράμματα Pareto. Τα διαγράμματα αυτά ουσιαστικά αποτελούν οπτική απεικόνιση της ποσοτικοποίησης της επίδρασης του κάθε παράγοντα αλλά και των μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων, για την εξέλιξη της διεργασίας. Στα Διαγράμματα 4.2 και 4.3 που ακολουθούν παρουσιάζονται τα διαγράμματα Pareto που προέκυψαν για τη ΦΑΣΗ Ι και ΙΙ αντίστοιχα.

**Διάγραμμα 4.4:** ΦΑΣΗ I - Διάγραμμα Pareto Όξινης Εστεροποίησης



**Διάγραμμα 4.5:** ΦΑΣΗ II - Διάγραμμα Pareto Όξινης Εστεροποίησης



#### 4.5.2. Αποτελέσματα ANOVA Βασικής Καταλύμενης Μετεστεροποίησης

Τα αποτελέσματα που ποσοστό παραγωγής βιοντίζελ, μέσω της βασικής μετεστεροποίησης, για τις εκάστοτε συνθήκες μελέτης της διεργασίας παρουσιάστηκαν αναλυτικά στην υποενότητα 4.2.2. Όπως στο στάδιο της προεπεξεργασίας έτσι και στο σημείο αυτό, τα αποτελέσματα που διεξάχθηκαν χρησιμοποιούνται για την εξέταση της αλληλεπίδρασης των υπό μελέτη παραγόντων στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας μετεστεροποίησης μέσω της στατιστικής ανάλυσης. Για την εφαρμογή της ANOVA η κωδικοποίηση των ανεξάρτητων μεταβλητών έχει ως εξής:  $X_1$ - Βασικός καταλύτης,  $X_2$ - Μεθανόλη,  $X_3$ - Θερμοκρασία, ενώ ως  $X_1X_2$ ,  $X_1X_3$ ,  $X_2X_3$  και  $X_1X_2X_3$  ορίζονται οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις. Ως απόκριση της μεθόδου ορίζεται το ποσοστό παραγωγής μεθυλεστέρων και συμβολίζεται με  $Y$ . Στον Πίνακα 4.12 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι φυσικές και κωδικοποιημένες τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών καθώς το αντίστοιχο ποσοστό παραγωγής μεθυλεστέρων που προέκυψε για κάθε δοκιμή.

Πίνακας 4.12: Φυσικές και Κωδικοποιημένες Τιμές Ανεξάρτητων Μεταβλητών και Απόκριση Βασικής Μετεστεροποίησης

	No.	A/A	KOH (w.t %)	CH <sub>3</sub> OH (Molar ratio)	Θερμοκρασία (°C)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	Y(%)
Αρχικά Πειράματα	1	1	0,4+FAV	6:1	40	-1	-1	-1	1	1	1	-1	76,62
	2	2	0,4+FAV	9:1	40	1	-1	-1	-1	-1	1	1	86,60
	3	3	0,6+FAV	6:1	40	-1	1	-1	-1	1	-1	1	78,30
	4	4	0,6+FAV	9:1	40	1	1	-1	1	-1	-1	-1	84,20
	5	5	0,4+FAV	6:1	60	-1	-1	1	1	-1	-1	1	75,10
	6	6	0,4+FAV	9:1	60	1	-1	1	-1	1	-1	-1	82,80
	7	7	0,6+FAV	6:1	60	-1	1	1	-1	-1	1	-1	78,80
	8	8	0,6+FAV	9:1	60	1	1	1	1	1	1	1	86,50
Κεντρικό Σημείο	9	9	0,5+FAV	7,5:1	50	0	0	0	0	0	0	0	84,00
Επαναληπτικά	10	1	0,4+FAV	6:1	40	-1	-1	-1	1	1	1	-1	76,16
	11	2	0,4+FAV	9:1	40	1	-1	-1	-1	-1	1	1	86,80
	12	3	0,6+FAV	6:1	40	-1	1	-1	-1	1	-1	1	77,90
	13	4	0,6+FAV	9:1	40	1	1	-1	1	-1	-1	-1	84,20
	14	5	0,4+FAV	6:1	60	-1	-1	1	1	-1	-1	1	74,50
	15	6	0,4+FAV	9:1	60	1	-1	1	-1	1	-1	-1	82,80
	16	7	0,6+FAV	6:1	60	-1	1	1	-1	-1	1	-1	79,20
	17	8	0,6+FAV	9:1	60	1	1	1	1	1	1	1	86,90
Κεντρικό Σημείο	18	9	0,5+FAV	7,55:1	50	0	0	0	0	0	0	0	84,20

Ομοίως με την στατιστική ανάλυση του όξινου σταδίου, στον Πίνακα 4.13 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης ANOVA και της επίδρασης του κάθε παράγοντα, έτσι όπως διεξάχθηκαν από το MINITAB 14.0, ώστε εν συνεχεία να αξιολογηθεί η επίδραση του κάθε παράγοντα στη συμπεριφορά της αντίδρασης η οποία περιγράφεται από το γραμμικό μοντέλο σύμφωνα με την εξίσωση (1) που περιγράφηκε προηγουμένως.

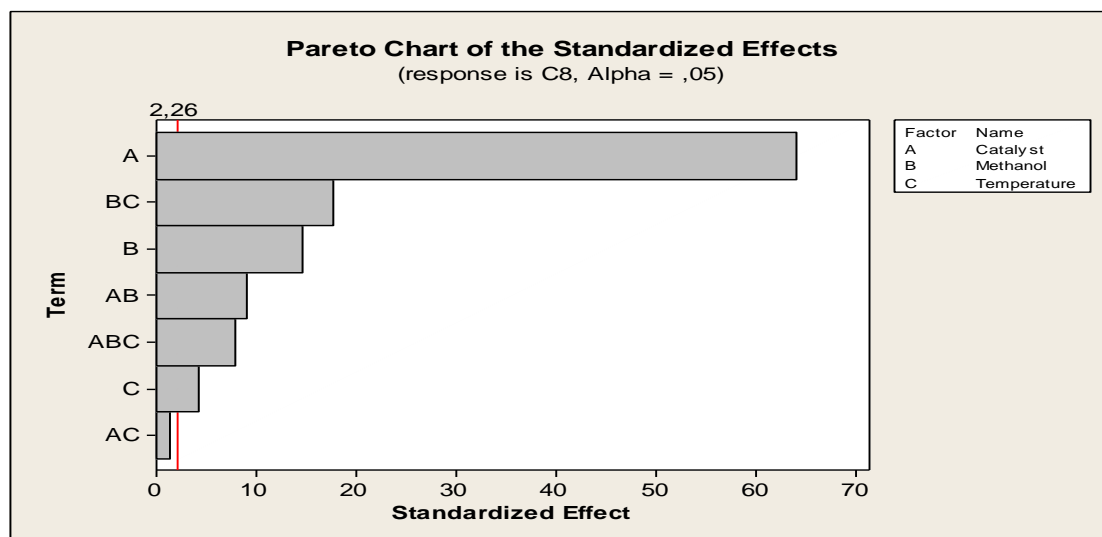
**Πίνακας 4.13:** Αποτελέσματα Γραμμικού Μοντέλου Επίδρασης του Παράγοντα και Ανάλυσης της Διακύμανσης

Estimated Effects and Coefficients						
Term	Coefficien t	Effect	Coef. value	SE Coef	T	P
Constant	$\beta_0$		81,4211	0,3047	267,21	0,000
Catalyst	$\beta_1$	8,0275	4,0137	0,3232	12,42	0,000
Methanol	$\beta_2$	1,8275	0,9138	0,3232	2,83	0,018
Temperature	$\beta_3$	- 0,5225	-0,2613	0,3232	-0,81	0,438
Catalyst*Methanol	$\beta_4$	- 1,1275	-0,5637	0,3232	-1,74	0,112
Catalyst*Temperature	$\beta_5$	- 0,1775	-0,0887	0,3232	-0,27	0,789
Methanol*Temperature	$\beta_6$	2,2225	1,1113	0,3232	3,44	0,006
Catalyst*Methanol*Temperature	$\beta_7$	0,9775	0,4887	0,3232	1,51	0,161
S = 1,29278	R <sup>2</sup> =	94,7 %				

ANOVA					
Source	Degrees of Freedom	Sum of Squares	Mean Square	F	P
Main Effects	3	272,214	90,7380	54,29	0,000
2-Way Interactions	3	24,969	8,3230	4,98	0,23
3-Way Interactions	1	3,822	3,8220	2,29	0,161
Residual Error	10	16,713	1,6713		
Curvature	1	16,147	16,1470	256,85	0,000
Pyre Error	9	0,566	0,0629		
Total	17	317,718			

Στο Διάγραμμα 4.4. που ακολουθεί παρουσιάζεται το διάγραμμα Pareto για τη βασική μετεστεροποίηση που προέκυψε μέσω του MINITAB 14.0.

**Διάγραμμα 4.6:** Διάγραμμα Pareto Βασικής Μετεστεροποίησης



#### 4.6. Ποιοτικός Έλεγχος

Στην Πίνακα 4.13 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ποιοτικού ελέγχου του βιοντίζελ για την αξιολόγηση των ιδιοτήτων του παραγόμενου βιοκαυσίμου.

**Πίνακας 4.14:** Ποιοτικός Έλεγχος Βιοκαυσίμου

Ιδιότητα	Μονάδα	Πυρηνέλαιο	Όρια
Περιεχόμενο σε Μεθυλεστέρες	% (m/m)	97,8	>96,5
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m <sup>3</sup>	883,5	860- 900
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	0,03	< 0,5
Περιεχόμενο σε Μονογλυκερίδια	% (m/m)	0,0352	< 0,8
Περιεχόμενο σε Διγλυκερίδια	% (m/m)	0,0214	< 0,2
Περιεχόμενο σε Τριγλυκερίδια	% (m/m)	0,0234	< 0,2
Ελεύθερη Γλυκερίνη	% (m/m)	0	< 0,02
Συνολική Γλυκερίνη	% (m/m)	0,014	< 0,25

## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>: Συζήτηση

### 5.1. Στάδιο Διερεύνησης

#### 5.1.1. Όξινη Καταλυόμενη Εστεροποίηση

Στόχο του σταδίου της όξινης προεπεξεργασίας αποτέλεσε η μελέτη της συμπεριφοράς της αντίδρασης εστεροποίησης κατά τη μεταβολή σημαντικών παραμέτρων της αντίδρασης, όπως η ποσότητα του όξινου καταλύτη, της μεθανόλης αλλά και της θερμοκρασίας, με απώτερο σκοπό τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών αντίδρασης αλλά και το επίπεδο επίδρασης αυτών των παραγόντων για την αριστοποίηση της διεργασία μέσω της στατιστικής ανάλυσης.

Μελετώντας τα αποτελέσματα της όξινης προεπεξεργασίας, τα οποία παρατίθενται στον Πίνακα 4.2, συμπεραίνεται ότι η αποτελεσματικότητα της διεργασίας εξαρτάται κυρίως από την προστιθέμενη ποσότητα μεθανόλης. Για τις πειραματικές δοκιμές A/A: 1-8, οι οποίες μελετώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις μοριακής αναλογίας μεθανόλης/ ελαίου, η αποτελεσματικότητα της διεργασίας καθιστάτε αναποτελεσματική, αφού σε καμιά δοκιμή δεν επιτεύχθηκε ικανοποιητική εξουδετέρωση των ΕΛΟ σε ποσοστό < 1%. Για τις πειραματικές δοκιμές A/A: 9-16, κατά τις οποίες αυξάνεται η προστιθέμενη ποσότητα της μεθανόλης παρατηρείται σημαντική αλλαγή στη συμπεριφορά της αντίδρασης, με τη διεργασία εξουδετέρωσης να καταλύεται ικανοποιητικά για το μεγαλύτερο μέρος των πειραμάτων.

Η μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα της διεργασίας προέκυψε από τις πειραματικές δοκιμές A/A: 10 και 12, με πειραματικές συνθήκες μελέτης  $H_2SO_4=20$  w.t. %/ $CH_3OH=35:1/T=40$  °C και  $H_2SO_4=20$  w.t. %/ $CH_3OH=35:1/T=60$  °C, αντίστοιχα. Οι παραπάνω



πειραματικές δοκιμές, όπως μπορεί να παρατηρηθεί, πραγματοποιήθηκαν σε κοινές συνθήκες μεθανόλης και θερμοκρασίας, με την αύξηση της συγκέντρωσης του όξινου καταλύτη από 20 σε 30 w.t.% να μην επιφέρει καμία αλλαγή στην απόδοση της διεργασίας. Όμοια είναι και τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εξέταση των πειραματικών δοκιμών A/A: 14 και 16, όπου ουσιαστικά μελετούνται οι ίδιες συνθήκες πειραμάτων, όσον αναφορά τις ποσότητες καταλύτη και μεθανόλης, σε υψηλότερες συνθήκες θερμοκρασίας. Συγκρίνοντας τα δυο αυτά σετ πειραμάτων, A/A: 10 και 12 με τα A/A: 14 και 16, παρατηρείται ότι με τη μεταβολή της θερμοκρασία από τους 40 στους 60 °C προκαλείται μικρή μείωση της απόδοσης της διεργασίας. Το συμπέρασμα αυτό έρχεται σε αντίθεση με τις περισσότερες αναφορές στις οποίες υποστηρίζεται ότι η αντίδραση εστεροποίησης είναι συνήθως ενδοθερμική (*Trubiano et al., 2007*), δηλαδή ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αποφέρει μεγαλύτερη μετατροπή του ελαϊκό οξέος σε σταθερή ώρα αντίδρασης, υπό όμοιες συνθήκες.

Για τις πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στους 60 °C παρατηρήθηκε ότι το επεξεργασμένο έλαιο παρουσίαζε σκουρότερο χρώμα, συμπέρασμα που εξάγεται και στις περισσότερες αναφορές μελέτης της όξινης εστεροποίησης. Το φαινόμενο αυτό πιθανολογείτε ότι οφείλεται στην καταστροφής διάφορων συστατικών της πρώτης ύλης, το οποίο μπορεί να αποτελεί πιθανή απάντηση για την μείωση της απόδοσης της διεργασίας κατά την αύξηση της θερμοκρασίας. Δυστυχώς η έλλειψη βιβλιογραφικών αναφορών πάνω στην μελέτη παραγωγής βιοντίζελ από το πυρηνέλαιο της ελιάς, οδηγεί στην αδυναμία σύγκρισης όμοιων αποτελεσμάτων.

Η απόδοση της διεργασίας εστεροποίησης ελέγχεται μέσω του προσδιορισμού της οξύτητας του προεπεξεργασμένου ελαίου σύμφωνα με τη μέθοδο *EN14104*. Σκοπός κάθε αναλυτικής μεθόδου κατά την ποσοτική ανάλυση, είναι η εξαγωγή της τιμής μιας ιδιότητας του αναλυόμενου δείγματος με σκοπό την χρησιμοποίηση της για τον υπολογισμό κάποιου άλλου μεγέθους. Στο σημείο αυτό όμως τίθεται το ζήτημα όσον

αφορά την αξιοπιστία της μέτρησης που πραγματοποιήθηκε, προκειμένου να μετρηθεί η επιθυμητή ιδιότητα.

Η αξιοπιστία μιας αναλυτικής μεθόδου καθορίζεται από την ακρίβεια και την επαναληψιμότητα. Η επαναληψιμότητα μιας σειράς μετρήσεων χαρακτηρίζει την συμφωνία των αποτελεσμάτων μεταξύ τους, δείχνει δηλαδή πόσο κοντά μεταξύ τους βρίσκονται τα αποτελέσματα. Καλή επαναληψιμότητα δηλώνει ότι η διασπορά των μετρήσεων είναι μικρή, δηλαδή τα πειραματικά αποτελέσματα βρίσκονται κοντά το ένα στο άλλο.

Για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας της μεθόδου πραγματοποιήθηκαν 3 σειρές πειραμάτων, στις ίδιες ακριβώς πειραματικές συνθήκες, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 4.3. Από τα αποτελέσματα που διεξάχθηκαν κατά τη μέτρησης της οξύτητας συμπεραίνεται ότι η μέθοδος προσδιορισμού της οξύτητας που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζει ικανοποιητική επαναληψιμότητα, αφού τα αποτελέσματα των διεξαγόμενων τιμών συγκλίνουν ικανοποιητικά.

Παρόλα αυτά πρέπει να σημειωθεί ότι καλή επαναληψιμότητα δεν συνεπάγεται αναγκαστικά και καλή ακρίβεια, αφού είναι δυνατό να υπεισέρχεται στις μετρήσεις κάποιο καθορισμένο σφάλμα, το οποίο μπορεί να επιδρά σε όλες τις μετρήσεις με τον ίδιο τρόπο, χωρίς όμως να αλλοιώνει την επαναληψιμότητα τους. Σύμφωνα με τα παραπάνω η ακρίβεια της μεθόδου μπορεί να τεθεί υπό εξέταση, λόγω έλλειψης αυτοματοποιημένου συστήματος τιτλοδότησης.

### **5.1.2. Βασική Καταλύσιμη Μετεστεροποίησης**

Βασικό στόχο του σταδίου της βασικής μετεστεροποίησης επέλεξε η μελέτη της συμπεριφοράς της αντίδρασης κατά τη μεταβολή σημαντικών παραμέτρων, όπως η συγκέντρωση του βασικού καταλύτη, της μεθανόλης αλλά και της θερμοκρασίας, με

απώτερο σκοπό τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών αντίδρασης για τη μέγιστη παραγωγή μεθυλεστέρων, αλλά και το επίπεδο επίδρασης αυτών των παραγόντων για την αριστοποίηση της διεργασία μέσω της στατιστικής ανάλυσης.

Μελετώντας τα αποτελέσματα της βασικής μετεστεροποίησης, τα οποία παρατίθενται στον Πίνακα 4.4, συμπεραίνεται ότι η αποτελεσματικότητα της διεργασίας εξαρτάται όσο από τις συγκεντρώσεις μεθανόλης τόσο και του βασικού καταλύτη. Για τις πειραματικές δοκιμές A/A: 3 και 8, σε πειραματικές συνθήκες KOH=0,4+FAV/CH<sub>3</sub>OH=6:1/T=40°C και KOH=0,6+FAV/CH<sub>3</sub>OH=9:1/T=60°C αντίστοιχα, επιτεύχθηκε η μεγαλύτερη μετατροπή σε μεθυλεστέρες. Παρόλα αυτά σε καμιά πειραματική δοκιμή δεν επιτεύχθηκε το επιθυμητό περιεχόμενο του βιοντίζελ σε μεθυλεστέρες σε ποσοστό > 96,5 % που θεσπίζεται από το Ευρωπαϊκό Πρότυπο ΕΛΟΤ EN 14212: 2003. Επιπρόσθετα, από μια απλή παρατήρηση των αποτελεσμάτων δεν προάγεται κάποιο σαφή αποτέλεσμα για την επίδραση των παραγόντων, αλλά και για τη μεταξύ τους αλληλεπίδραση στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Τα συμπεράσματα αυτά διεξάγονται μέσω των αποτελεσμάτων της στατιστικής ανάλυσης που αναλύεται σε παρακάτω υποενότητα.

## 5.2. Στάδιο Βελτιστοποίησης

Η ανικανότητα επίτευξης του επιθυμητού περιεχομένου σε μεθυλεστέρες οδήγησε στην ανάγκη εύρεσης των πιθανών αστοχιών της διεργασίας που ακολουθήθηκε κατά το στάδιο διερεύνησης. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν διάφορες σειρές πειραμάτων προσθέτοντας σταδιακά τα βελτιστοποιημένα στάδια, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάστηκαν αναλυτικά στον Πίνακα 4.5. Σύμφωνα με τη μεθοδολογία που ακολουθήθηκε, ως 1<sup>ο</sup> Βελτιωτικό Στάδιο αποτέλεσε η απομάκρυνση της υγρασίας του προεπεξεργασμένου ελαίου με την προσθήκη 25% w/w Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> καθώς ο εξευγενισμός του παραγόμενου βιοντίζελ ακολουθώντας το βελτιστοποιημένο στάδιο πλύσης.

Ακολουθώντας την παραπάνω μεθοδολογία εκτός από την αύξηση του ποσοστού των παραγόμενων μεθυλεστέρων από 86,7 σε 90,3 %, πρέπει να σημειωθεί ότι δεν παρατηρήθηκε ο έντονος σχηματισμός γαλακτωμάτων και σαπουνιών κατά τη διεργασία πλύσης.

Η απόκλιση από το επιθυμητό ποσοστό περιεχόμενων μεθυλεστέρων οδήγησε στην αναγκαιότητα προσθήκης 2<sup>ov</sup> Βελτιωτικού Σταδίου. Το στάδιο αυτό περιλαμβάνει την απομάκρυνση της υγρασίας από την πρώτη ύλη με την προσθήκη 25% w/w Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Κατά τη διάρκεια όμως της αντίδρασης εστεροποίησης παρατηρείται ότι για την επίτευξη του τελικού σημείου (ΕΛΟ<1%) απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος αντίδρασης. Στις περισσότερες μελέτες έχει βρεθεί ότι η παρουσία νερού κατά την ομογενή καταλυόμενη όξινη εστεροποίηση επιδρά ανασταλτικά στη διεργασία (Janulis et al., 2004· Ghadge et al., 2006· Keskin et al., 2008· Hass, 2005). Στην παρούσα μελέτη με την απομάκρυνση της υγρασίας παρατηρήθηκε το αντίθετο.

Λίγες είναι οι μελέτες που επικεντρώνονται στο πότε και κατά πόσο το νερό επηρεάζει πραγματικά τη συμπεριφορά της αντίδρασης. Στις περισσότερες μελέτες η μείωση της κινητικής της αντίδρασης εστεροποίησης παρουσία νερού αποδίδεται στο ότι υπό την παρουσία νερού ευνοείται η αντίδραση της υδρόλυσης (Aafaqi et al., 2004· Kusdiana et al., 2004), ενώ σε παλαιότερη μελέτη (Smith et al., 1939) αναφέρεται ότι η κατασταλτική επίδραση του νερού κατά την αντίδραση εστεροποίησης αποδίδεται στον ανταγωνισμό μεταξύ των πρωτονίων του νερού και της μεθανόλης. Σε πιο πρόσφατη έρευνα υποστηρίζεται ότι η μείωση στη δραστηριότητα του καταλύτη οφείλεται στην εξουδετέρωση της ισχύος του καταλύτη εξαιτίας της ικανότητας ελέγχου του νερού στα πρωτόνια (Keskin A. et al., 2008). Στο σημείο αυτό επειδή δεν λαμβάνεται κάποιο ικανοποιητικό αποτέλεσμα κρίνεται σκόπιμο σε μελλοντική έρευνα να εξεταστούν οι λόγοι στους οποίους οφείλονται οι μεγαλύτεροι χρόνοι αντίδρασης. Η απομάκρυνση

της υγρασίας στηρίχθηκε σε εμπειρικούς τρόπους και οι ακριβείς συγκεντρώσεις της δεν μπόρεσαν να μετρηθούν λόγω έλλειψης κατάλληλου εξοπλισμού.

Τέλος, το τελικό στάδιο βελτιστοποίησης περιλαμβάνει τη χρήση μη οξειδωμένου ελαίου, για το οποίο και επιτεύχθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες (97,8%). Πιθανώς, η μεγάλη αυτή διαφορά στο τελικό περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες του οξειδωμένου και μη πυρηνελαίου, 92,3 και 97,8 % αντίστοιχα, στηριζόμενοι ακριβώς την ίδια διεργασία να οφείλεται σε περιεχόμενα συστατικά του οξειδωμένου πυρηνελαίου τα οποία δεν μπορούν να μετεστεροποιηθούν βάσει της μεθόδου που ακολουθήθηκε.

### 5.3. Μελέτη Κινητικής Αντιδράσεων

#### 5.3.1. Μελέτη Κινητικής Όξινης Προεπεξεργασίας

Η αντίδρασης εστεροποίησης μελετήθηκε για την πειραματική δοκιμή A/A: 10 ( $H_2SO_4=20$  w.t. %/ $CH_3OH=35:1/T=40$  °C) κατά την οποία επιτεύχθηκε η μεγαλύτερη εξουδετέρωση των ΕΛΟ στις ηπιότερες συνθήκες αντίδρασης. Ο χρόνος αντίδρασης της όξινης προεπεξεργασίας ορίστηκε στις 2 h, κατά τη διάρκεια της οποίας λαμβάνονται σταδιακά δείγματα όγκου 20 mL του αντιδρώντος μίγματος και μετράται το ποσοστό μείωσης των ΕΛΟ. Από το Διάγραμμα 4.1. παρατηρείται ότι η αντίδραση καταλύεται με ιδιαίτερα γρήγορο ρυθμό από τα πρώτα 30 min. Μετά το πέρας των 30 min ο ρυθμός εξουδετέρωσης των ΕΛΟ μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, έως το σημείο σταθεροποίησης το οποίο βρίσκεται προφανώς μετά την πάροδο των 2h.

Εν συνεχεία, ο καθορισμός της σταθεράς αντίδρασης εστεροποίησης ( $K_A$ ) προκύπτει από το αντίστοιχο διάγραμμα  $\ln_{A.O.}$  συναρτήσεως του χρόνου. Από το Διάγραμμα 4.2. προκύπτει η γραμμική εξίσωση μέσω της οποίας περιγράφεται η κινητική της όξινης εστεροποίησης. Η γραμμική εξίσωση της μορφής  $y = -0,013x - 2,0733$  που εξάγεται

περιγράφει ικανοποιητικά την αντίδραση εστεροποίησης ( $R^2=97,23 \%$ ), μέσω της οποίας προκύπτει και η  $K_A=0,013 \text{ min}^{-1}$ .

### 5.3.2. Μελέτη Κινητικής Βασικής Μετεστεροποίησης

Η αντίδραση εστεροποίησης μελετήθηκε για την πειραματική δοκιμή A/A: 8 ( $\text{KOH}=0,6+\text{FAV}/\text{CH}_3\text{OH}= 9:1/\text{T}=60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) κατά την οποία επιτεύχθηκε το μέγιστο περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες του παραγόμενου προϊόντος. Ο χρόνος αντίδρασης της βασικής μετεστεροποίησης ορίστηκε στις 2 h, κατά τη διάρκεια της οποίας λαμβάνονται σταδιακά δείγματα όγκου 20 mL του αντιδρώντος μίγματος και μετά τον εξευγενισμό τους μετράται το περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες μέσω GC. Από το Διάγραμμα 4.3. παρατηρείται ότι η αντίδραση καταλύεται με ιδιαίτερα γρήγορο ρυθμό μέσα στο χρονικό διάστημα των 30 min. Μετά το πέρας των 30 min ο ρυθμός παραγωγής μεθυλεστέρων μειώνεται σημαντικά, με την αντίδραση να πραγματοποιείται με ιδιαίτερα αργούς ρυθμούς. Το χαμηλότερο περιεχόμενο μεθυλεστέρων στο τελικό σημείο της αντίδρασης οφείλεται προφανώς στις απώλειες ποσοτήτων μεθανόλης και βασικού καταλύτη κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών.

Για τη μεγιστοποίηση του περιεχόμενου σε μεθυλεστέρες από πολλούς ερευνητές αναφέρεται η πραγματοποίησης της καταλύομενης 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. Σε κάποια μελλοντική έρευνα, η μελέτη της βασικής καταλύομενης μετεστεροποίησης δυο βημάτων θα αποτελούσε ενδιαφέρον σημείο διερεύνησης κατά την μελέτη της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από το πυρηνέλαιο της ελιά. Η ίδια μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοστεί και κατά το στάδιο της όξινης

προεπεξεργασίας με την αρχική απομάκρυνση του παραγόμενου νερού ώστε να μελετηθεί η συμπεριφορά της αντίδρασης εστεροποίησης.

#### **5.4. Στατιστική Ανάλυση ANOVA Πειραματικών Αποτελεσμάτων**

Η παρούσα υποενότητα περιλαμβάνει την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων με κύριο στόχο τον προσδιορισμό της ποσοτικής σημασίας των ανεξάρτητων πειραματικών παραγόντων που εξετάστηκαν ώστε να εκτιμηθεί η επίδραση τους στην διεργασία. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης για την επίδραση του κάθε παράγοντα καλύπτουν μόνο την προεπιλεγμένη περιοχή μελέτης και πιθανόν να μην είναι αντιπροσωπευτικά σε οποιοδήποτε εύρος τιμών. Τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης για όλα τα στάδια διεξάγονται με επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.

##### **5.4.1. Στατιστική Ανάλυση ANOVA Όξινης Εστεροποίησης**

Η εκτίμηση της επίδρασης του κάθε εξεταζόμενου παράγοντα και η ανάλυση της διακύμανσης, όπως προαναφέρθηκε, υπολογίστηκαν μέσω του στατιστικού προγράμματος MINITAB 14.0. Ο έλεγχος του μοντέλου πραγματοποιείται σύμφωνα με τον παράγοντα συσχέτισης  $R^2$ . Από τα αποτελέσματα των Πινάκων 4.10 και 4.11 προκύπτει ότι ο συντελεστής συσχέτισης  $R^2$  ισούται με 99,72% και 99,88%, για τη ΦΑΣΗ I και II αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ικανοποιητική περιγραφή της διεργασίας από το μοντέλο. Η στατιστική σημασία της εξίσωσης του μοντέλου αξιολογείται επίσης από την τιμή F. Οι υψηλές τιμές F ίσες με 596,70 και 1074,13 που προέκυψαν από τη ΦΑΣΗ I και II αντίστοιχα, υποδεικνύουν 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. Σύμφωνα με αυτό για τη ΦΑΣΗ I όλοι οι παράγοντες χαρακτηρίζονται υψηλής σημασίας, με την αλληλεπίδραση του χρόνου-μεθανόλη καθώς και την αλληλεπίδραση των τριών παραγόντων να χαρακτηρίζονται ως μείζονος σημασίας έναντι των άλλων παραγόντων. Αντίστοιχα, όσον αφορά τα αποτελέσματα επίδρασης των παραγόντων κατά τη ΦΑΣΗ II, προκύπτει ότι όλοι οι εξεταζόμενοι παράγοντες επιδρούν σημαντικά στην διεργασία.

Τέλος, η ποσοτικοποίηση της σημασίας του κάθε παράγοντα, μέσω της επίδραση του στην εξέλιξη της διεργασίας, μπορεί να προκύψει από τα αντίστοιχα διαγράμματα Pareto. Από το Διάγραμμα 4.2 είναι εμφανές ότι η μεθανόλη έχει το σημαντικότερο ρόλο στην αντίδραση εστεροποίησης κατά τη πρώτη φάση μελέτης. Μικρότερη επιρροή από αυτή της μεθανόλης παρουσιάζουν οι αλληλεπιδράσεις καταλύτη-θερμοκρασίας καθώς και μεθανόλης-θερμοκρασίας, η θερμοκρασία ενώ με μικρότερο ποσοστό επίδρασης ακολουθεί η επιρροή του καταλύτη. Η αλληλεπίδραση των τριών παραγόντων αλλά και του καταλύτη-μεθανόλης φαίνεται να μην είναι υψηλής σημασίας, οδηγώντας τα αποτελέσματα σε συμφωνία με αυτά που προέκυψαν από την αξιολόγηση της τιμής  $p$ .

Αντίστοιχα από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του διαγράμματος Pareto για τη ΦΑΣΗ II (Διάγραμμα 4.2), προκύπτει ότι ο καταλύτης έχει τη μεγαλύτερη επιρροή στην αντίδραση εστεροποίησης. Ακολουθεί η αλληλεπίδραση των τριών παραγόντων και εν συνεχεία της μεθανόλης. Οι αλληλεπιδράσεις δεύτερης τάξης είναι χαμηλότερης σημασίας, ενώ ο παράγοντας της θερμοκρασίας μπορεί να θεωρηθεί σύμφωνα με το διάγραμμα αμελητέος.

#### **5.4.2. Στατιστική Ανάλυση ANOVA Βασικής Μετεστεροποίησης**



Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων της στατιστικής ανάλυσης για τη βασική μετεστεροποίηση, στηρίζεται ομοίως στη λογική που ακολουθήθηκε για το στάδιο προεπεξεργασίας. Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.13, η επίδραση της θερμοκρασίας, η αλληλεπίδραση του καταλύτη με τη μεθανόλη αλλά και με τη θερμοκρασία, καθώς επίσης και η αλληλεπίδραση τρίτης τάξης χαρακτηρίζονται ασήμαντης επιρροής στηριζόμενοι στα αποτελέσματα της τιμής  $p$  τα οποία είναι  $> 0,05$ . Εν αντιθέσει η επίδραση του καταλύτη, της μεθανόλης αλλά και η αλληλεπίδραση μεθανόλης-θερμοκρασίας θεωρούνται σημαντικές για την εξέλιξη της διεργασίας. Όσον αναφορά την ποσοτικοποίηση της επίδρασης, αυτή προκύπτει από το διάγραμμα Pareto (Διάγραμμα 4.4.) από το οποίο εμφανώς διακρίνεται ότι ο βασικός παράγοντας επίδρασης της διεργασίας είναι ο καταλύτης. Αρκετά μικρότερη επιρροή κατέχουν η αλληλεπίδραση μεθανόλης-θερμοκρασίας και η μεθανόλη, ενώ οι λοιποί παράγοντες φαίνεται να μην έχουν καμία επιρροή για την εξέλιξη της αντίδρασης.

Παρόλα αυτά, ο χαμηλός παράγοντας συσχέτισης ( $R^2=94,7\%$ ) αλλά και η υψηλή τιμή  $F$  (256,85) της καμπυλότητας, λόγω ύπαρξης κεντρικών σημείων κατά την ανάλυση, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η συμπεριφορά της αντίδρασης μετεστεροποίησης ίσως μπορεί να ερμηνευτεί καλύτερα από την ανάπτυξη ενός μη γραμμικό μοντέλο για την ορθότερη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

### 5.4.3. Βελτιστοποίηση Διεργασίας Παραγωγής Βιοντίζελ Μέσω ANOVA

Δεδομένου ότι η παραγωγή βιοντίζελ πραγματοποιείται μέσω βιομηχανικής δραστηριότητας, η κατανόηση του τρόπου επίδρασης των παραγόντων κατά την εκτέλεση της αντίδρασης αποτελεί βασικό στοιχείο για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας. Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε οι επιρροή τριών παραγόντων ανά στάδιο διεργασίας, οι οποίοι θεωρούνται ιδιαίτεροι σημαντικοί για την διεργασία παραγωγής βιοντίζελ. Αν και η μελέτη πραγματοποιήθηκε σε συγκεκριμένο εύρος

τιμών τα αποτελέσματα θα μπορούσαν να είναι αντιπροσωπευτικά και για άλλες πειραματικές συνθήκες. Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης προκύπτει ότι:

- ❖ Η γραμμική εξίσωση του μοντέλο περιγράφει ικανοποιητικά την επίδοση της αντίδρασης για το στάδιο της όξινης προεπεξεργασίας βάση των υψηλών τιμών του παράγοντα συσχέτισης (99,72% και 99,88%) που προέκυψαν. Εν αντιθέσει, η συσχέτιση των πειραματικών αποτελεσμάτων της βασικής μετεστεροποίησης με την εξίσωση μοντέλου που χρησιμοποιήθηκε δεν είναι τόσο υψηλή (94,7 %). Η περιγραφή της αντίδρασης μετεστεροποίησης με τη χρήση μη γραμμικού μοντέλου πιθανώς να προάγει αντιπροσωπευτικότερα αποτελέσματα για την επίδραση των παραγόντων στο υπό μελέτη εύρος τιμών.
- ❖ Η αντίδραση εστεροποίησης, κατά την ΦΑΣΗ I, επηρεάζεται κυρίως από την μοριακή αναλογία της μεθανόλης. Σημαντική επίδραση προκαλούν επίσης οι αλληλεπιδράσεις καταλύτη-θερμοκρασίας, μεθανόλης-θερμοκρασίας, καθώς και ο παράγοντας της θερμοκρασίας και του καταλύτη. Η αλληλεπίδραση τρίτης τάξης αλλά και του καταλύτη-μεθανόλης δεν είναι υψηλής σημασίας. Αντίστοιχα, για την αντίδραση εστεροποίησης κατά τη ΦΑΣΗ II προκύπτει ότι ο καταλύτης έχει τη μεγαλύτερη επιρροή ενώ σημαντικές θεωρούνται και η αλληλεπίδραση των τριών παραγόντων και της μεθανόλης. Οι αλληλεπιδράσεις δεύτερης τάξης είναι χαμηλότερης σημασίας, ενώ ο παράγοντας της θερμοκρασίας μπορεί να θεωρηθεί ασήμαντος.
- ❖ Για την αντίδραση μετεστεροποίησης, οι συγκεντρώσεις του καταλύτη έχουν τη μεγαλύτερη επίδραση στη διεργασία. Η αλληλεπίδραση μεθανόλης-θερμοκρασίας και η μεθανόλη προκαλούν αρκετά μικρότερη επιρροή, ενώ οι λοιποί παράγοντες φαίνεται να μην έχουν καμία επίδραση πάνω στην εξέλιξη της αντίδρασης.

- ❖ Οι γραμμικές εξισώσεις που προκύπτουν περιλαμβάνοντας μόνο τους παράγοντες στατιστικής σημασίας είναι:

i. Στάδιο Όξινης Εστεροποίησης:

$$\text{ΦΑΣΗ I} \rightarrow Y = 89,63 + 0,67 C + 2,51 M - 1,56 T - 1,17 C * M + 1,67 C * T + 1,64 M * T + 1,18 C * M * T$$

&

$$\text{ΦΑΣΗ II} \rightarrow Y = 96,04 - 1,14 C + 0,91 M + 0,08 T + 0,56 C * M + 0,42 C * T - 0,81 M * T - 0,98 C * M * T$$

Όπου:

- C: Συγκέντρωση Όξινου Καταλύτη (% w.t. ΕΛΟ)
- M: Μοριακή Συγκέντρωση Μεθανόλης/ΕΛΟ
- T: Θερμοκρασία σε °C

ii. Στάδιο Βασικής Μετεστεροποίησης

Παρόλο που η εξίσωση του μοντέλου δεν βρίσκεται σε απόλυτη συσχέτιση με τα πειραματικά αποτελέσματα ( $R^2=94,7\%$ ), οι βέλτιστες συνθήκες που διεξάγονται από το μοντέλο έχουν ως εξής:

$$\rightarrow Y = 81,42 + 4,01 C + 0,91 M + 1,1 C * T$$

Όπου:

- C: Συγκέντρωση Όξινου Καταλύτη (% w.t. ελαίου)
- M: Μοριακή συγκέντρωση Μεθανόλης/ Τριγλυκεριδίων
- T: Θερμοκρασία σε °C

### 5.5. Ποιοτικός Έλεγχος Παραγόμενου Βιοντίζελ

Ο ποιοτικός έλεγχος εκπονήθηκε για το βιοντίζελ το οποίο εξάχθηκε υπό τις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες που καθορίστηκαν προηγουμένως. Από τα πειραματικά αποτελέσματα του ποιοτικού ελέγχου, που παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 4.13, οι ιδιότητες που ελέγχθηκαν είναι εντός των ορίων που καθορίζονται από το Ευρωπαϊκό Πρότυπο, με εξαίρεση το περιεχόμενο των δι- και τριγλυκεριδίων, τα οποία βρίσκονται οριακά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. 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 περαιτέρω ανάλυση ιδιοτήτων.

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

### 6.1. Γενικά Συμπεράσματα

Η παραγωγή βιοντίζελ από το πυρηνέλαιο της επιτεύχθηκε αποτελεσματικά μέσω της ομογενούς βασικής καταλυόμενης μετεστεροποίησης δυο βημάτων. Για την επίτευξη του σκοπού μελετήθηκαν διεξοδικά τόσο το όξινο όσο και το βασικό στάδιο της διεργασίας. Από τα πειραματικά αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης υποδεικνύεται ότι πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη σημασία στην αξιολόγηση της επίδρασης των εξεταζόμενων παραγόντων (μεθανόλη, καταλύτης, θερμοκρασία) στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας, καθώς επιδρούν ποικιλοτρόπως αναλόγως το στάδιο (όξινο, βασικό) αλλά και το επιλεγμένο εύρος τιμών μελέτης αυτών και των λοιπών παραγόντων. Για το εξεταζόμενο εύρος τιμών που επιλέχθηκε πρέπει να σημειωθεί ότι κατά την μελέτη της όξινης προεπεξεργασίας σε γενικές γραμμές υπήρξε υψηλή αποτελεσματικότητα για τις περισσότερες πειραματικές δοκιμές, ενώ κατά τη βασική μετεστεροποίηση το επιθυμητό περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες επιτεύχθηκε μόνο για τις συνθήκες μιας πειραματικής δοκιμής.

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια μιας συνολικής προσπάθειας της ερευνητικής κοινότητας του Εργαστηρίου εύρεσης και μελέτης μη συμβατικών ελαίων για την παραγωγή βιοντίζελ, προερχόμενα κυρίως από την περιφέρεια της Κρήτης. Σύμφωνα με τα στατιστικά στοιχεία, στην Ελλάδα παράγονται ετησίως περίπου 400.000 t ελαιοπυρήνα εκ των οποίων η Κρήτη κατεξοχήν ελαιοκομική περιοχή παράγει 118.180 t, ποσότητα που την κατατάσσει δεύτερη μετά από την Πελοπόννησο με 135.000 t (πηγή: [ecocrete.gr/](http://ecocrete.gr/) ΔΙΑΧΕΙΡΗΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΙΑΣ Μέρος 8<sup>ο</sup>). Η υψηλή παραγωγή του σε συνδυασμό πλέον με τη χαμηλή αγοραστική του αξία, λόγω μειωμένης ζήτησης

από της βιομηχανία σαπωνοποιίας, το καθιστούν βιώσιμη πρώτη ύλη τόσο από οικονομικής όσο και από περιβαλλοντικής πλευράς μέσω της άμεσης αξιοποίησης ενός σημαντικού “ενεργού ρύπου”. Στην Κρήτη λειτουργούν 11 μονάδες πυρηνελαιουργείας οπότε μέσω σωστού σχεδιασμού μπορεί να συλλέγεται το πυρηνέλαιο σε κεντρικά σημεία μειώνοντας το κόστους συλλογής. Η παραγωγή βιοντίζελ από το πυρηνέλαιο της ελιάς αποτελεί νέο εγχείρημα και παρά την έλλειψη σχετικών αναφορών για τη συσχέτιση των αποτελεσμάτων, από την παρούσα μελέτη προκύπτουν τα εξής σημαντικά συμπεράσματα:

- ❖ Το πυρηνέλαιο αποτελεί μια ελπιδοφόρα πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ, τόσο για την περιοχή της Κρήτης όσο και σε άλλες περιοχές της Ελλάδος όπου ευδοκμεί η ελαιουργεία. Η έλλειψη τοπικού αλλά και εθνικού σχεδιασμού για την επεξεργασία και τη διαχείριση των παραπροϊόντων της ελαιουργείας έχει οδηγήσει στην υποβάθμιση του ρόλου των ελαιουργείων και πυρηνελαιουργείων, θέτοντας σε κίνδυνο τη βιωσιμότητα του κλάδου. Συνεπώς η παραγωγή βιοντίζελ από το πυρηνέλαιο εκτός από τη φιλική συμβολή της στο χώρο των βιοκαυσίμων στηριζόμενοι στην οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας, συσχετίζεται και με περιβαλλοντικά και κοινωνικά οφέλη όπως:

- Ορθή διαχείριση αποβλήτων ελαιουργείας.
- Λύση αντιρρόπησης στο πρόβλημα που αντιμετωπίζει ο κλάδος της πυρηνελαιουργείας.
- Περιορισμό στη χρήση μη συμβατικών καυσίμων.
- Θετική συμβολή στο μετριασμό των προβλημάτων που σχετίζονται με την κλιματική αλλαγή.
- Ενεργειακή ανεξαρτησία.

- ☑ Δημιουργία νέων θέσεων εργασίας.
- ☑ Κοινωνική ευαισθητοποίηση προς τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.
- ❖ Από τον ποιοτικό έλεγχο προκύπτει ότι το παραγόμενο βιοντίζελ από το πυρηνέλαιο της ελιάς πληροί τις περισσότερες ιδιότητες που προσδιορίστηκαν, ενώ αποκλίνει οριακά ως προς το περιεχόμενο των DG και TG. Η έλλειψη κατάλληλου εργαστηριακού εξοπλισμού δεν επιτρέπει τον καθολικό ποιοτικό έλεγχο, ο οποίος κρίνεται απαραίτητος.
- ❖ Η απόκλιση από τα θεσπισμένα όρια των ιδιοτήτων δεν αποτελεί βασικό πρόβλημα, αφού η βελτιστοποίησης της ποιότητας των βιοκαυσίμων μπορεί να επιτευχθεί είτε με την ανάμειξη διαφορετικών πρώτων υλών, είτε με τη δημιουργία μιγμάτων βιοκαυσίμων.
- ❖ Η παρούσα μελέτη αποτέλεσε την πρώτη ολοκληρωμένη προσπάθεια για την παραγωγή βιοντίζελ από το πυρηνέλαιο της ελιάς. Τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά και βάσει αυτού η περαιτέρω βελτιστοποίηση της διεργασίας κρίνεται ελπιδοφόρα και σημαντική για την ένταξη μιας πραγματικής “πράσινης” πρώτης ύλης στο χώρο των βιοκαυσίμων.
- ❖ Μέσω της στατιστικής ανάλυσης παρουσιάστηκε μια σαφή εικόνα για την επίδραση των εξεταζόμενων παραγόντων (μεθανόλη, καταλύτης, θερμοκρασία) κατά τη διεξαγωγή της διεργασίας. Για την επίτευξη της βέλτιστης διεργασίας παράγοντες όπως ο χρόνος αντίδρασης, το ποσοστό ανάδευσης, ο αριθμός σταδίων της διεργασίας πρέπει να εξεταστούν επίσης.

## 6.2. Δυσκολίες και Περιοριστικοί Παράγοντες της Έρευνας

Οι δυσκολίες και οι περιορισμοί που τέθηκαν να αντιμετωπιστούν κατά τη διάρκεια της μελέτης οφείλονται κυρίως στην έλλειψη υποδομής. Κατά την προσπάθεια δημιουργίας της πιλοτικής μονάδας παραγωγής βιοντίζελ απαιτήθηκε σαφώς αρκετός χρόνος, μεγάλη προσωπική προσπάθεια της ερευνητικής κοινότητας αλλά και η συμβολή και η συνεργασία με άλλα εργαστήρια και καθηγητές ήταν αναγκαία. Οι μεγαλύτερες δυσκολίες που κρίθηκε να αντιμετωπιστούν ήταν:

- ✘ Απουσία κατάλληλου εργαστηριακού υλικού για την επακριβή και ελεγχόμενη πραγματοποίησης της αντίδρασης (θερμοκρασία, ταχύτητα ανάδευσης, πίεση).
- ✘ Έλλειψη κατάλληλου εξοπλισμού για τον προσδιορισμό όλων των ιδιοτήτων του ποιοτικού ελέγχου των βιοκαυσίμων (περιεχόμενο υγρασίας, περιεχόμενο μεθανόλης, σημείο ανάφλεξης κτλ).
- ✘ Περιορισμένος χώρος αλλά και περιορισμένη διάθεση εξοπλισμού (μαγνητικοί αναδευτήρες, ψήκτρες, υδατόλουτρο, φυγόκεντρος) περιορίζοντας άμεσα την εκτέλεση άλλων πειραματικών εργασιών.
- ✘ Περιορισμένος χρόνος, χημικών και υαλικών για την εξυπηρέτηση των συνεργατών.

Παρά τις σημαντικές δυσκολίες του έπρεπε να αντιμετωπιστούν και να ξεπεραστούν η επίτευξη του στόχου πραγματοποιήθηκε επιτυχώς. Ως καταξίωσης της παρούσας μελέτης μέσω της απόλυτης συνεργασίας και στήριξης της κοινότητας του εργαστηρίου αλλά και του επιβλέποντος μπορούν να αναφερθούν τα εξής:

- ☑ Εγκατάσταση εργαστηριακής μονάδας παραγωγής βιοκαυσίμων ικανή για περαιτέρω ερευνητικές μελέτες.



- ☑ Απόκτηση και συλλογή όλων των επίσημων αναλυτικών προδιαγραφών για τον προσδιορισμό της πρώτης ύλης αλλά και το μέγιστο προσδιορισμό της ποιότητας του βιοντίζελ υπό της υπάρχουσες συνθήκες.
- ☑ Απόκτηση και λειτουργία αέριου χρωματογράφου για τον προσδιορισμό των εστέρων του βιοντίζελ, ρυθμισμένος ειδικά σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο Ανάλυσης EN 14105.
- ☑ Απόκτηση και λειτουργία χρωματογράφου για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των μονο- δι- και τριγλυκεριδίων, συνολικής και ελεύθερης γλυκερίνης σύμφωνα με τις επίσημο αναλυτικό Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14108.
- ☑ Δημιουργία κατάλληλης πειραματικής υποδομής για τον προσδιορισμό του Α.Ο. και του περιεχομένου σε ΕΛΟ των πρώτων υλών αλλά και των παραγόμενων προϊόντων.
- ☑ Απόκτηση κατάλληλου εξοπλισμού υαλικών για τη βέλτιστη διεξαγωγή της πειραματικής διεργασίας.

### 6.3. Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

Το πυρηνέλαιο αποτελεί νέα, ελπιδοφόρα και ανεξερεύνητη πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Όπως προαναφέρθηκε η παρούσα εργασία αποτελεί την πρώτη ολοκληρωμένη προσπάθεια παραγωγής βιοντίζελ από το πυρηνέλαιο συνεπώς 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:

1. Περαιτέρω βελτιστοποίηση της παρούσα εργασίας συμπεριλαμβάνοντας στη μελέτη την επίδραση και άλλων παραγόντων (χρόνο, ταχύτητα ανάδευσης, πίεση).
2. Μελέτη της αποτελεσματικότητας της αντίδρασης μετεστεροποίησης σε μεγαλύτερο εύρος τιμών, καθώς και μελέτη της συμπεριφορά της ακολουθώντας τη διεργασία μετεστεροποίησης δυο βημάτων.
3. Ανάλυση όλων των ιδιοτήτων του παραγόμενου προϊόντος που θεσπίζονται από τα πρότυπα ποιοτικού ελέγχου των βιοκαυσίμων. Σε περίπτωση απόκλισης κάποιων ιδιοτήτων η βελτιστοποίηση του προϊόντος μπορεί να επιτευχθεί με το συνδυασμό άλλων απόβλητων ελαίων τοπικής διάθεσης όπως τα ζωικά λίπη, τα τηγανέλαια και τα έλαια από τα υπολείμματα καφέ.
4. Μελέτη της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ με τη χρήση και ταυτόχρονη ανάκτηση των ετερογενών καταλυτών, μειώνοντας σημαντικά το κόστος διεργασίας αφού εκτός από την επαναχρησιμοποίηση των καταλυτών οι αντιδράσεις επιτυγχάνονται γρηγορότερα εξοικονομώντας σημαντικά ποσά ενέργειας.
5. Μελέτη της απόδοσης διεργασίας παραγωγής με τη χρήση άλλων μεθόδων εκτός της μετεστεροποίησης (π.χ. αντιδραστήρες υπερήχων, αντιδραστήρες υπερκρίσιμων συνθηκών).

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- **Balat et al., 2010:** M. Balat, H. Balat, *Progress in biodiesel processing*, Applied Energy 87, pp. 1815–1835.
- **Berchmans & Hirata, 2008:** H.J. Berchmans and S. Hirata, *Biodiesel production from crude Jatropha curcas L. seed oil with a high content of free fatty acids*, Bioresour. Technol. 99, pp. 1716–1721.
- **Box et al., 1987:** E.P.G., Hunter, W.G. and Hunter, J.S., *Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Development*, s.l.: John Wiley & Sons, Inc., 1978, ISBN 0-471-09315-7.
- **Canakci and Van Gerpan, 1999:** M. Canakci and J. Van Gerpan, *Biodiesel production via acid catalysis*, Trans. ASAE 42, pp. 1203–1210.
- **Canakci and Van Gerpan, 2001:** M. Canakci and J. Van Gerpan, *Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids*, Trans. ASAE 44, pp. 1429–1436.
- **Cvengros et al., 1997:** Ján Cvengroš and Zuzana Cvengrošová, *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, 2003:** A. Demirbas, *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, 2006b:** A. Demirbas, *Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics*, Energy Conversion and Management 47, pp. 2271–2282.

- **Dermibas, 2007:** A. Demirbas, *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.
- **Dorado et al., 2002:** Dorado M.P., Ballesteros E., de Almeida J.A., Schellert C., Löhrlein H.P., Krause R., *Transesterification of karanja (Pongamia pinnata) oil by solid basic catalyst.*, Am. Soc. Agr. Biol. Eng., 45 (3), pp. 525-529.
- **Freedman et al., 1984:** Freedman H.M., Cohen G.H., Eisenberg R.J., Siedel C.A. & Cines D.B., *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 et al., 1986:** Freedman H.M., Glorioso J., Cohen G.H., Hastings J.C., Harris S.L. & Eisenberg R.J., *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 and Raheman, 2005:** S.V. Ghadge and H. Raheman, *Biodiesel production from mahua (Madhuca indica) oil having high free fatty acids*, Biomass and Bioenergy 28, pp. 601-605.
- **Ghadge and Raheman, 2005:** S.V. Ghadge and H. Raheman, *Biodiesel production from mahua (Madhuca indica) oil having high free fatty acids*, Biomass and Bioenergy 26, pp. 601-605.
- **Ghadge and Raheman, 2006:** S.V. Ghadge and H. Raheman, *Process optimization for biodiesel production from mahua (Madhuca indica) oil using response surface methodology*, Bioresource Technology 97, pp. 379-384.

- **Goering et al., 1982:** E. Goering, W. Schwab, J. Daugherty, H. Pryde and J. Heakin, *Fuel properties of eleven vegetable oils*, Transactions of the ASAE 25, pp. 1472-1483.
- **Gui et al., 2008:** M.M. Gui, K.T. Lee, S. Bhatia, *Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock*, Energy 33, pp. 1646-1653.
- **Hamed et al.2008:** Hamed M. El-Mashad, Ruihong Zhanga, Roberto J. Avena-Bustillos, *A two-step process for biodiesel production from salmon oil*, Biosystem Engineering 99, pp. 220 - 227.
- **Jansir et al., 2007:** S. Jansri, G. Prateepchaikul, S.B. Ratanawilai, *Acid-Catalyzed Esterification: A Technique for Reducing High Free Fatty Acid in Mixed Crude Palm Oil*, Kasetsart J. (Nat. Sci.) 41, pp. 555 - 560.
- **Karmakan et al., 2010:** A. Karmakar, S. Karmakar, S. Mukherjee, *Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production*, Bioresource Technology 101, pp. 7201- 7210.
- **Karmee & Chadha, 2005:** S.K. Karmee and A. Chadha, *Preparation of biodiesel from crude oil of Pongamia pinnata*, Bioresour. Technol. 96, pp. 1425-1429.
- **Kerschbaum et al.,2004:** F. Kerschbaum, M.J. Atallah, D. M'Raihi and J.R. Rice, *Prinate fingerprint verification without local storage*, in Proc. Int. Conf. on Biometrics Authentication (1<sup>st</sup>) LNCS 3072, pp. 387-394.
- **Khan et al., 2010:** M. A. Khan, S. Yusup, M.M. Ahmad, *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 et al., 2005**: G. Knothe, J. Krahl and J. Van Gerpen, *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, Champaign, IL.
- **Knothe et al., 2006**: G. Knothe, C.A. Sharp and T.W. Ryan III, *Exhaust emissions of biodiesel, petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine*, Energy and Fuels 20 (2006), pp. 403–408.
- **Knothe, 2006**: G. Knothe, *Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods*, JAOCS, Vol. 83, no. 1o.
- **Liu et al, 2006**: Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin Jr., *Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 245, pp. 132–140.
- **Liu et al., 2010**: S.Liu, T. McDonald, Y. Wang, *Producing biodiesel from high free fatty acids waste cooking oil assisted by radio frequency heating*, Fuel 89, pp. 2735–2740.
- **Ma et al., 1998**: Hanna MA, Clements LD, *The effects of catalyst, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow*, Transaction of the. ASAE, 41, pp. 1261-1264.
- **Ma and Hanna, 1999**: F. Ma and M.A. Hanna, *Biodiesel production: a review*, Bioresource Technology 70, pp. 1–15.
- **Meher et al., 2006b**: Meher, L. C., Sagar, D. V., Naik S. N., *Technical aspects of biodiesel production by transesterification: A review*, Renew Sust. Energ. Rev., 10 (3), pp. 248-268.

- **Mittelbach and Remschmidt, 2004**: M. Mittelbach and C. Remschmidt, *Biodiesels-The Comprehensive Handbook*, Karl-Franzens University, Graz, Austria.
- **Mudge and Pereira, 1999**: S.M. Mudge and G. Pereira, *Stimulating the biodegradation of crude oil with biodiesel preliminary results*, Spill Science and Technology Bulletin 5, pp. 353–355.
- **Muik et al., 2004**: B. Muik, B. Lendl, A. Molina-Díaz, L. Pérez-Villarejo and M.J. Ayora- Cañada, *Determination of oil and water content in olive pomace using near infrared and Raman spectrometry: A comparative study*, Analytical and Bioanalytical Chemistry 379, pp. 34–41.
- **Naik et al., 2008**: M. Naik, L.C. Meher, S.N. Naik, L.M. Das, *Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (Pongamia pinnata) oil*, Biomass and Bioenergy 32, pp. 354-357.
- **Nakpong et al., 2010**: P. Nakpong, S. Wootthikanokkhan, *High free fatty acid coconut oil as a potential feedstock for biodiesel production in Thailand*, Renewable Energy 35, pp. 1682–1687.
- **Park et al., 2010**: J.Y. Park, Z.M. Wang, D.K. Kim, J.S. Lee, *Effect of water on the esterification of free fatty acids by acid catalyzed*, Renewable Energy 35, pp. 614-618.
- **Prakash, 1998**: Prakash C.B., *A critical review of biodiesel as a transportation fuel in Canada*, A Technical Report, GCSI–Global Change Strategies International Inc., Canada.
- **Ramadhas et al., 2005**: A.S. Ramadhas, S. Jayaraj and C. Muraleedharan, *Biodiesel production from FFA rubber seed oil*, Fuel, 84: pp. 335-340.

- **Sharma et al., 2008:** Y.C. Sharma, B. Singh, S.N. Upadhyay, *Advancements in development and characterization of biodiesel: A review*, Fuel 87, pp. 2355–2373.
- **Schuchardt et al., 1998:** Schuchardt U., Serchelia R., Matheus R., *Transesterification of vegetable oils: A review*, J. Brazil. Chem. Soc., 9 (1), pp. 199-210.
- **Shay, 1993:** E.G. Shay, *Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities*, Biomass and Bioenergy 4, pp. 227–242.
- **Speidel et al., 2000:** H.K. Speidel, R.L. Lightner and I. Ahmed, *Biodegradability of new engineered fuels compared to conventional petroleum fuels and alternative fuels in current use*, Applied Biochemistry and Biotechnology 84–86, pp. 879–897.
- **Thaweesinsopha et al., 2005:** K. Thaweesinsopha, G. Prateepchaikul and W. Wisutmathakul, *Methyl ester production from mixed crude palm oil by using esterification-transesterification process*, In ME-NETT. 9th ed, pp. 301-304.
- **Thaweesinsopha 2006:** K. Thaweesinsopha, *Methyl Ester Production from Mixed Crude Palm Oil by Using Esterification-Transesterification Process*, M.Eng.Thesis, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkla.
- **Thoenes, 2007:** Thoenes P., *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 et al., 2003:** Tomasevic A.V., Siler-Marinkovic S.S., *Methanolysis of used frying oil*, Fuel Process Technol 81, pp. 1-6.
- **Yuste et al., 2006:** Yuste A.J., Dorado M.P., *A Neural Network Approach to Simulate Biodiesel Production from Waste Olive Oil*, Energy and Fuels 20, pp. 399-402.
- **Van Gerpen et al., 2004:** Van Gerpen J., Shanks B., Pruszko R., Clements D., Knothe G., *Biodiesel Production Technology*, NREL/SR-510-36244, Colorado.
- **Van Gerpen, 2005:** J. Van Gerpen, *Biodiesel processing and production*, Fuel Processing Technology 86, pp. 1097– 1107.
- **Veljkovic´ et al., 2006:** V.B. Veljkovic´, S.H. Lakićevic´, O.S. Stamenkovic´, Z.B. Todorovic´, M.L. Lazic, *Biodiesel production from tobacco (Nicotiana tabacum L.) seed oil with a high content of free fatty acids*, Fuel 85, p.p. 2671–2675.
- **Wang et al, 2007:** Y. Wang, S. Ou, P. Liu and Z. Zhang, *Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two step catalyzed process*, Energy Conversion Manage. 48, pp. 184-188.
- **Zhang et al., 2003:** Y. Zhang, M.A. Dub, D.D. McLean and M. Kates, *Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis*, Bioresource Technology 90, pp. 229–240.
- **Zhang et al., 2010:** Y. Zhang, S. Chen, R. Yang, Y. Yan, *Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst*, Fuel 89, pp. 2939–2944.
- **Zhou et al., 2003:** Zhou C., Wee S., Rhee E., Naumann M., Dubiel W., Wolf DA., *Fission yeast COP9/signalosome suppresses cullin activity through recruitment of the deubiquitylating enzyme Ubp12p*, Mol Cell 11, pp. 927–938.

- **Zullaikah et al., 2005:** S. Zullaikah, C.C. Lai, S.R. Vali, Y.H. Ju, *A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil*, Bioresource Technology 96, pp. 1889–1896.

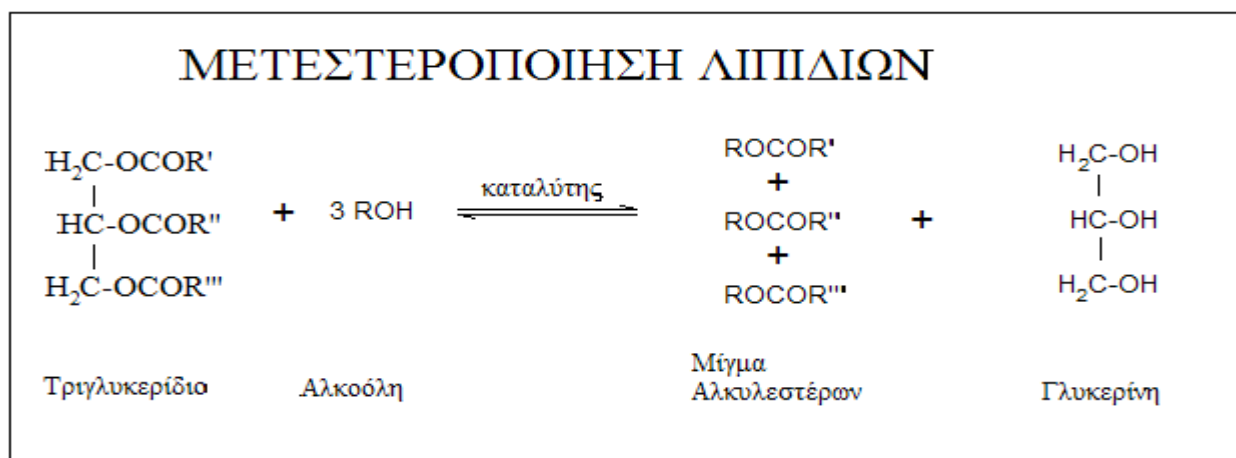
#### ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ:

- <http://users.rod.sch.gr/kefkleidou/METESTER/met003.htm>
- <http://asaha.com/ebook/zMTU1MTM4/GREEK-OLIVE-OIL-SECTOR-OVERVIEW.pdf>
- <http://www.e-toon.net/gr/doc/Sector%20Overview%20%28Greek%29.pdf>
- <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CF%85%CF%81%CE%B7%CE%BD%CE%AD%CE%BB%CE%B1%CE%B9%CE%BF>
- <http://www.agrotypos.gr/index.asp?mod=articles&id=10992>
- [www.chania.teiher.gr/docs/fp/vourdoubas/pirineleourgia.doc](http://www.chania.teiher.gr/docs/fp/vourdoubas/pirineleourgia.doc)

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### 1. Μετεστεροποίηση Λιπών και Ελαίων

Κατά την μετεστεροποίηση των λιπών και ελαίων, ένα τριγλυκερίδιο αντιδρά με μια αλκοόλη παρουσία ενός ισχυρού οξέος ή μιας βάσης, παράγοντας ένα μίγμα αλκυλεστέρων λιπαρών οξέων και της γλυκερίνης. Η γενική διαδικασία είναι μια ακολουθία τριών διαδοχικών και αντιστρέψιμων αντιδράσεων, στις οποίες τα διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια σχηματίζονται ως ενδιάμεσα προϊόντα.



Η στοιχειομετρία της αντίδρασης απαιτεί 1 mol τριγλυκεριδίου και 3 mol αλκοόλης. Εντούτοις χρησιμοποιείται περίσσεια αλκοόλης για να αυξήσει την απόδοση, επιτρέποντας το διαχωρισμό από την γλυκερίνη που σχηματίζεται.

Διάφοροι παράγοντες, συμπεριλαμβανομένου του τύπου καταλύτη (αλκαλικού ή όξινου), της μοριακής αναλογίας φυτικού ελαίου-αλκοόλης, της θερμοκρασία, της καθαρότητας των αντιδραστηρίων (κυρίως η περιεκτικότητα σε ύδωρ) και της περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα επιδρούν σημαντικά στην πορεία της μετεστεροποίησης.

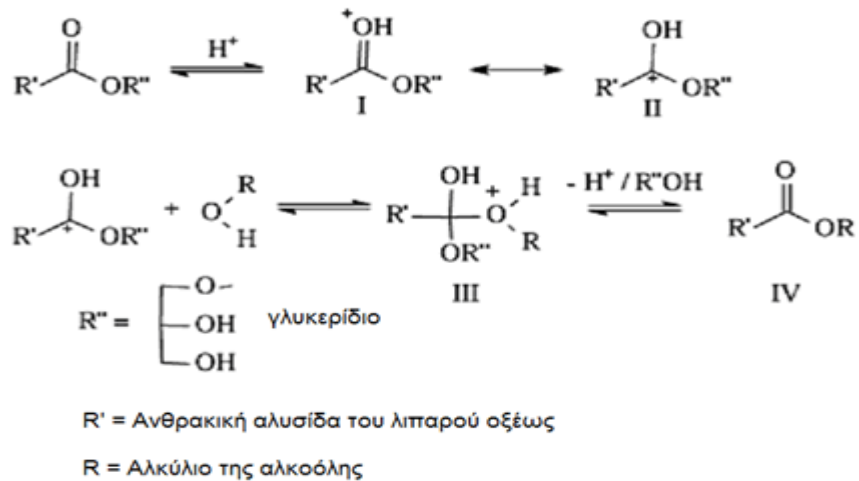
## 1.2. Διαδικασία Όξινης Κατάλυσης

Η διαδικασία της μετεστεροποίησης καταλύεται από οξέα κατά Bronsted, κατά προτίμηση από σουλφονικό και θειικό οξύ. Αυτοί οι καταλύτες δίνουν πολύ υψηλές αποδόσεις, αλλά οι αντιδράσεις είναι αργές, απαιτώντας θερμοκρασίες επάνω από 100°C και περισσότερο χρόνο από 3 ώρες για να φθάσουν σε πλήρη μετατροπή.

Μελέτες έδειξαν (*Freedman, B.; Pryde, E.H.; Mounts, T.L. J. Am. Oil Chem. Soc. 1984, 61, 1638*), ότι η μεθανόλυση του ελαίου σόγιας, παρουσία 1 mol% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, με μοριακή αναλογία ελαίου- αλκοόλης 1:30 σε 65°C, παίρνει 50 ώρες για να φθάσει στην πλήρη μετατροπή του φυτικού ελαίου (> 99%), ενώ η βουτανόλυση (σε 117°C) και η αιθανόλυση (σε 78°C), που χρησιμοποιούν τις ίδιες ποσότητες καταλύτη και αλκοόλης, παίρνει 3 και 18 ώρες, αντίστοιχα.

Η μοριακή αναλογία ελαίου-αλκοόλης είναι ένας από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζει τη μετεστεροποίηση. Περίσσεια αλκοόλης ευνοεί τον σχηματισμό των προϊόντων ενώ η υπερβολική ποσότητα αλκοόλης καθιστά την παραλαβή της γλυκερίνης δύσκολη. Για το λόγο αυτό η ιδανική αναλογία ελαίου- αλκοόλης πρέπει να καθοριστεί εμπειρικά, εξετάζοντας κάθε διαδικασία χωριστά.

Ο μηχανισμός της μετεστεροποίησης των μονογλυκεριδίων φυτικών ελαίων παρουσία όξινου καταλύτη παρουσιάζεται παρακάτω. Εντούτοις, μπορεί να επεκταθεί για τη μετατροπή δι- και τριγλυκεριδίων.

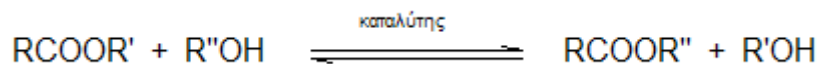


Η πρωτονίωση του καρβονυλίου του εστέρα οδηγεί στο καρβοκατιόν II που, μετά από μια πυρηνόφιλη προσβολή της αλκοόλης, παράγει την τετραεδρική ενδιάμεση μορφή III, η οποία αποβάλλει τη γλυκερίνη για να διαμορφώσει τον νέο εστέρα IV, και να αναπαραγάγει τον καταλύτη H<sup>+</sup>.

Σύμφωνα με τον παραπάνω μηχανισμό, μπορούν να σχηματιστούν καρβοξυλικά οξέα από την αντίδραση του καρβοκατιόντος II παρουσίας νερού στο μίγμα της αντίδρασης. Αυτό προϋποθέτει ότι η μετεστεροποίηση με όξινη κατάλυση πρέπει να πραγματοποιηθεί απουσία ύδατος, προκειμένου να αποφευχθεί ο ανταγωνιστικός σχηματισμός των καρβοξυλικών οξέων που μειώνουν την παραγωγή του αλκυλεστέρα.

Ο γενικός όρος μετεστεροποίηση χρησιμοποιείται για να περιγράψει την σημαντική κατηγορία οργανικών αντιδράσεων κατά τις οποίες ένας εστέρας μετασχηματίζεται σε άλλο μέσω της ανταλλαγής ομάδας αλκοξυλίου.

Όταν ο αρχικός εστέρας αντιδρά με μία αλκοόλη, η διαδικασία μετεστεροποίησης καλείται αλκοόλυση και πραγματοποιείται κατά το γενικό σχήμα:



Σε αυτήν την περίπτωση, ο όρος μετεστεροποίηση είναι συνώνυμος της αλκοόλυσης των καρβοξυλικών εστέρων.

Η μετεστεροποίηση είναι μια αντίδραση που καταλήγει σε ισορροπία και ο μετασχηματισμός πραγματοποιείται ουσιαστικά με τη μίξη των αντιδραστηρίων.

Εντούτοις, η παρουσία ενός καταλύτη (συνήθως ένα ισχυρό οξύ ή μια βάση) επιταχύνει αρκετά την διαδικασία. Προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης και επομένως να επιτευχθεί υψηλή παραγωγή του εστέρα, η αλκοόλη πρέπει να είναι σε περίσσεια.

Η δυνατότητα εφαρμογής της διαδικασίας της μετεστεροποίησης δεν είναι περιορισμένη σε εργαστηριακή κλίμακα. Διάφορες σχετικές βιομηχανικές διαδικασίες χρησιμοποιούν αυτήν την αντίδραση να παραχθούν οι διαφορετικοί τύποι προϊόντων.

### 1.3. Διαδικασία Βασικής Κατάλυση



Κατά το πρώτο στάδιο (εξίσωση 1) αντιδρά η βάση Β με την αλκοόλη παράγοντας αλκοξειδίο και πρωτονιομένο καταλύτη. Η πυρηνόφιλη προσβολή του αλκοξειδίου στο καρβονύλιο του τριγλυκεριδίου παράγει ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο (εξίσωση 2) από το οποίο σχηματίζονται ο αλκυλεστέρας και το αντίστοιχο ανιόν του διγλυκεριδίου (εξίσωση 3). Το τελευταίο αφαιρεί το πρωτόνιο από τον καταλύτη, αναπαράγοντας κατά συνέπεια τα δραστικά συστατικά (εξίσωση 4), που είναι τώρα ικανά να αντιδράσουν με ένα δεύτερο μόριο αλκοόλης αρχίζοντας έναν άλλο καταλυτικό κύκλο.

Διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια μετατρέπονται με τον ίδιο μηχανισμό σε ένα μίγμα αλκυλεστέρων και γλυκερίνης. Τα αλκοξειδία των αλκαλίων (όπως το  $\text{CH}_3\text{ONa}$  για την μεθανόλυση) είναι οι πιο δραστικοί καταλύτες, αφού δίνουν υψηλές αποδόσεις (>98%) με μικρούς χρόνους αντίδρασης (30 min) ακόμα κι αν εφαρμόζονται σε χαμηλές μοριακές συγκεντρώσεις (0,5 mol%). Εντούτοις, απαιτούν την απουσία ύδατος που τους καθιστά ακατάλληλους για τις χαρακτηριστικές βιομηχανικές διαδικασίες.

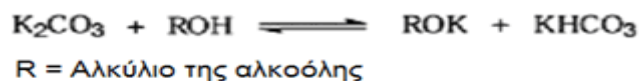
Τα υδροξειδία των αλκαλίων ( $\text{KOH}$  και  $\text{NaOH}$ ) είναι φτηνότερα από τα αντίστοιχα αλκοξειδία, αλλά λιγότερο δραστικά. Εντούτοις, είναι μια καλή εναλλακτική λύση δεδομένου ότι μπορούν να δώσουν τις ίδιες υψηλές μετατροπές των φυτικών ελαίων με την αύξηση της συγκέντρωσης καταλυτών σε 1 ή 2 mol%.

Εντούτοις, 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, με τον επακόλουθο σχηματισμό σαπουνιών.

Αυτή η ανεπιθύμητη σαπωνοποίηση μειώνει την παραγωγή εστέρα και δυσκολεύει αρκετά την παραλαβή της γλυκερίνης λόγω του σχηματισμού γαλακτωμάτων



Το ανθρακικό άλας καλίου, που χρησιμοποιείται σε μια συγκέντρωση 2 ή 3 mol% δίνει υψηλή παραγωγή των αλκυλεστέρων και μειώνει το σχηματισμό σαπουνιού. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τον σχηματισμό του διττανθρακικού άλατος αντί του ύδατος, το οποίο δεν υδρολύει τους εστέρες.



## 2. Βιοντίζελ

### 2.1. Χημική Σύσταση

Το βιοντίζελ είναι καύσιμο που κατασκευάζεται από τα φυτικά έλαια, ανακυκλωμένα μαγειρικά λίπη, ή ζωικά λίπη. Τα καύσιμα περιέχουν χαρακτηριστικά μέχρι 14 διαφορετικούς τύπους λιπαρών οξέων που μετασχηματίζονται χημικά στους μεθυλικούς εστέρες λιπαρών οξέων.

ΔΟΜΗ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΠΟΥ ΕΜΦΑΝΙΖΟΝΤΑΙ ΣΤΟ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ			
ΟΝΟΜΑ ΟΞΕΩΣ	ΛΙΠΑΡΟΥ	ΑΡΙΘ. ΑΤΟΜΩΝ C ΚΑΙ ΔΕΣΜΩΝ	ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ
Καπρυλικό(Caprylic)		C8:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH
Καπρικό (Capric)		C10:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH

Λαουρικό (Lauric)	C12 :0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH
Μυριστικό (Myristic)	C14:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH
Παλμιτικό (Palmitic)	C16:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH
Παλμιτολεϊκό(Palmitoleic)	C16:1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Στεαρικό(Stearic)	C18:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH
Ολεϊκό (Oleic)	C18:1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Λινολεϊκό (Linoleic)	C18:2	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Λινολεϊνικό (Linolenic)	C18:3	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Αραχιδικό (Arachidic)	C20:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH
Εικοσιενικό (Eicosenoic)	C20:1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> COOH
Μπεχενικό (Behenic)	C22:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COOH
Εουρσικό (Eurcic)	C22:1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH

Κάθε τύπος λιπαρού οξέως εμφανίζεται με διαφορετικό ποσοστό στις διάφορες πρώτες ύλες επηρεάζοντας επομένως τις ιδιότητες του καυσίμου.

		Τύποι περιεχόμενων Λιπαρών Οξέων												
		C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0 C22:0	C20:1 C22:1	Άλλα
Πηγές λιπών και ελαίων	Ζεαρά Λίπη (Tallow)	--	--	0.2	2-3	25-30	2-3	21-26	39-42	2	--	0.4-1	0.3	0.5
	Λαρδί (Lard)	--	--	--	1	25-30	2-5	12-16	41-51	4-22	--	-	2-3	0.2
	Κοκοφοίνικας (Coconut)	5-9	4-10	44-51	13-18	7-10	--	1-4	5-8	1-3	--	--	--	--
	Φοίνικας Κέρναλ (Palm Kernel)	2-4	3-7	45-52	14-19	6-9	0-1	1-3	10-18	1-2	--	1-2	--	--
	Φοίνικας (Palm)	--	--	--	1-6	32-47	--	1-6	40-52	2-11	--	--	--	--
	Κάρδαμο Safflower	--	--	--	--	5.2	--	2.2	763	162	--	--	--	--
	φαστίγια (Peanut)	--	--	--	0.5	6-11	1-2	3-6	39-66	17-38	--	5-10	--	--
	Βαμβάκοςπορος (Cottonseed)	--	--	--	0-3	17-23	--	1-3	23-41	34-55	--	--	2-3	--
	Αραβόσιτος (Corn)	--	--	--	0-2	8-10	1-2	1-4	30-50	34-56	--	--	0-2	--
	Ηλιάνθος (Sunflower)	--	--	--	--	6.0	--	4.2	18.7	693	0.3	1.4	--	--
	Σπόροι Σόγιας (Soybean)	--	--	--	0.3	7-11	0-1	3-6	22-34	50-60	2-10	5-10	--	--
	Σπόροι Κράμβης (Rapeseed)	--	--	--	--	2-5	0.2	1-2	10-15	10-20	5-10	.9	50-60	--
	Σπόροι Λιναριού (Linseed)	--	--	--	0.2	5-9	--	0-1	9-29	8-29	45-67	--	--	--
	Σπόροι Σινναπού (Mustard)	--	--	--	--	3.0	--	1.5	15-60	12	5-10	--	10-60	--

Πηγή: Biodiesel Handling and Use Guidelines K. Shaine Tyson, National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-580-30004, September 2001

Υψηλά επίπεδα κορεσμένων αλυσίδων (C14:0, 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>).

Το βιοντίζελ αναφέρεται πάντα στα καθαρά καύσιμα. Τα μίγματα του βιοντίζελ BXX αναφέρονται σε καύσιμα που αποτελούνται από τα καύσιμα βιοντίζελ XX% και πετρέλαιο ντίζελ 1-XX%. Παραδείγματος χάριν, B100 είναι το καθαρό βιοντίζελ και B20 είναι ένα μίγμα των καυσίμων βιοντίζελ 20% και πετρελαίου ντίζελ 80%.

Το βιοντίζελ και τα μίγματα βιοντίζελ πρέπει μόνο να χρησιμοποιηθούν στις μηχανές

ανάφλεξης με συμπίεση που σχεδιάστηκαν για να χρησιμοποιούν καύσιμα ντίζελ. Δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα καύσιμα ή τα μίγματα βιοντίζελ στις μηχανές βενζίνης. Το βιοντίζελ και τα μίγματα βιοντίζελ μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις μηχανές ντίζελ σε αυτοκίνητα, φορτηγά, τρακτέρ, βάρκες, πλοία, συστήματα άρδευσης, εξοπλισμούς μεταλλείων, ηλεκτρικές γεννήτριες και στις περισσότερες εφαρμογές όπου συνήθως χρησιμοποιείται το πετρέλαιο ντίζελ.

## 2.2. Ιδιότητες

Το βιοντίζελ έχει πυκνότητα 0,88 kg/L έναντι 0,85 kg/L για το πετρέλαιο ντίζελ . Επειδή το βιοντίζελ είναι ελαφρώς βαρύτερο από το πετρέλαιο ντίζελ, η κοινή διαδικασία μίξης είναι η προσθήκη του βιοντίζελ στο πάνω μέρος του πετρελαίου ντίζελ. Το βιοντίζελ δεν περιέχει άζωτο ή αρωματικές ουσίες και περιέχει χαρακτηριστικά λιγότερο από 15 ppm θείου.

ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΝΤΙΖΕΛ ΚΑΙ ΤΟ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ		
Ιδιότητες καυσίμου	Ντίζελ	Βιοντίζελ
Στάνταρ	ASTM D975	ASTM PS 121
Σύνθεση Καυσίμου	C10-C21 HC	C12-C22 FAME
Ελάχιστη Θερμαντική Αξία (Btu/gal)	131,295	117,093
Κινηματικό Ιξώδες σε 40°C	1.3-4.1	1.9-6.0

Ειδικό βάρος σε 60°F (Kg/l)	0.85	0.88
Πυκνότητα σε 15°C (lb/gal)	7.079	7.328
Νερό (ppm w.t.)	161	.05% max
Άνθρακας % w.t.	87	77
Υδρογόνο % w.t.	13	12
Οξυγόνο % w.t.	0	11
Θείο % w.t.	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 w.t.	15	13.8

Πηγή: Biodiesel Handling and Use Guidelines ,K. Shaine Tyson, National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-580-30004,September 2001.

Το βιοντίζελ περιέχει οξυγόνο 11% κατά βάρος, στο οποίο οφείλεται η ελαφρώς χαμηλότερη θερμαντική αξία του (ενεργειακό περιεχόμενο) όπως και οι χαρακτηριστικά χαμηλές εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα, αιθάλης, και υδρογονανθράκων. Το ενεργειακό περιεχόμενο του βιοντίζελ είναι κατά προσέγγιση 10% λιγότερο από το ντίζελ Νο. 2 και συγκρίσιμος με το ντίζελ Νο.1. (κηροζίνη) η αποδοτικότητα καυσίμων βιοντίζελ είναι η ίδια με τα καύσιμα ντίζελ. Η οικονομία, η ισχύς, και η ροπή είναι ανάλογες προς την θερμαντική αξία του βιοντίζελ ή του μίγματος βιοντίζελ.

ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΤΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΤΟ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΚΑΙ ΤΟ ΝΤΙΖΕΛ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ			
Ντίζελ πετρελαίου	129.500 Btu/gal	Ντίζελ πετρελαίου	129.500 Btu/gal
Βιοντίζελ από ζωικά λίπη	115.720 Btu/gal	Βιοντίζελ από φυτικά έλαια	119.216 Btu/gal
Διαφορά	-10,6%		-7,9%

Πηγή: A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions, EPA420-P-02-001, October 2002

### 2.3. Μίγματα

Το βιοντίζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί καθαρό ή μίγμα σε οποιαδήποτε αναλογία με το ντίζελ Νο2 ή το ντίζελ Νο1 (κηροζίνη). Οι περισσότεροι χρήστες χρησιμοποιούν ένα μίγμα 20% βιοντίζελ με 80% ντίζελ (B20) για ποικίλους λόγους: Το B20 ελαχιστοποιεί

τον αντίκτυπο του κόστους του βιοντίζελ στον χρήστη. Ένα μίγμα 20% κρατά τις αυξήσεις των εκπομπών NOx μικρό (1-4%) και μέσα στα επιτρεπόμενα όρια εκπομπής για τις μηχανές εσωτερικής καύσης. Ένα μίγμα 20% δίνει τα οφέλη της μείωσης των ρύπων με τη μείωση της αιθάλης, των στερεών ρύπων, των υδρογονανθράκων, του μονοξειδίου του άνθρακα, και του διοξειδίου του άνθρακα κατά τουλάχιστον 10% σε κάθε ένα. Το B20 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 ντίζελ. Το B20 ελέγχει την αύξηση στο σημείο θόλωσης (cloud point) και το σημείο απόχυσης (pour point) ως ένα σημείο που μπορούν να ελέγξουν οι πρόσθετες ουσίες κρύας εκκίνησης. Θα προκύψουν λίγα προβλήματα συμβατότητας με υλικά με μίγμα B20.. Τα ποιό πλούσια μίγματα θα προκαλέσουν περισσότερα προβλήματα με τις λαστιχένιες τσιμούχες, φλάντζες και μάνικες εκτός αν έχουν αντικατασταθεί με υλικά ανθεκτικά στο βιοντίζελ.

Η χρήση του μίγματος B20 επιφέρει μια εξισορρόπηση μεταξύ του κόστους, των εκπομπών, του κρύου καιρού, της συμβατότητας των υλικών, και των ζητημάτων διαλυτικής ικανότητας. Είναι μια καλή αφετηρία για τους νέους χρήστες επειδή αντιμετωπίζουν προβλήματα σπάνια. Οι χρήστες πρέπει να είναι προσεκτικοί κατά την μετάβαση από το B20 προς τα υψηλότερα μίγματα δεδομένου ότι ο κίνδυνος για εμφάνιση προβλημάτων αυξάνεται. Αυτά τα προβλήματα μπορούν να ρυθμιστούν αλλά πρέπει να σχεδιαστούν με προσοχή οι στρατηγικές για την επίλυση τους. Υψηλότερα μίγματα έχουν χρησιμοποιηθεί κατά τη διάρκεια εκτεταμένων χρονικών περιόδων και μερικοί εμπορικοί στόλοι χρησιμοποιούν B100.

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 πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και άλλων τοξικών ή καρκινογόνων ουσιών. Τα πλουσιότερα μίγματα παρέχουν επίσης σημαντικές μειώσεις των εκπομπών των αερίων του φαινομένου του θερμοκηπίου και αυξάνουν τον ανανεώσιμο χαρακτήρα του καυσίμου.

<b>ΔΙΑΦΟΡΑ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΣΤΗΝ ΕΞΑΤΜΙΣΗ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΤΟ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΚΑΙ ΤΟ ΝΤΙΖΕΛ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ</b>		
Εκπομπές	<b>B100</b>	<b>B20</b>
Μονοξείδιο του άνθρακα	-43.2%	-12.6%
Υδρογονάνθρακες	-56.3%	-11.0%
Στερεά	-55.4%	-18.0%
Οξείδια του αζώτου	+5.8%	+1.2%
Τοξικά αέρια	-60% έως -90%	-12% έως -20%
Μεταλαξιγόνα	-80% έως -90%	-20%
Διοξείδιο του άνθρακα	-78.3%	-15.7%

**Πηγή:** Biodiesel Handling and Use Guidelines ,K. Shaine Tyson, National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-580-30004,September 2001



Ένα μειονέκτημα των πλουσίων μιγμάτων είναι μια αύξηση στις εκπομπές οξειδίων αζώτου (NO<sub>x</sub>). Βιοντίζελ που περιέχει υψηλά επίπεδα πολυακόρεστων παράγει περισσότερα NO<sub>x</sub> από άλλο που περιέχει υψηλά επίπεδα κορεσμένων. Η άλλη άποψη σε αυτό το ζήτημα είναι ότι τα καύσιμα με υψηλά επίπεδα πολυακόρεστων έχουν καλύτερη συμπεριφορά στις κρύες καιρικές συνθήκες σε αντίθεση με τα καύσιμα με υψηλά επίπεδα κορεσμένων. Τα θερινά μίγματα και τα χειμερινά μίγματα μπορούν να είναι μια στρατηγική για τον χρήστη, αλλά αυτό δεν είναι μια τυποποιημένη πρακτική για την βιομηχανία βιοντίζελ αυτή τη στιγμή. Η έρευνα έχει προσδιορίσει μια πρόσθετη ουσία που παρέχει ένα περιορισμένο επίπεδο ελέγχου στις εκπομπές NO<sub>x</sub>.

Προσθήκη ένα τοις εκατό DTBP (διτριτοταγές βουτυλικό υπεροξείδιο) κατά όγκο στο B20 μπορεί να περιορίσει εντελώς τις εκπομπές NO<sub>x</sub>. Η προσθήκη πέντε τοις εκατό DTBP στο B100 έχει διαφορετικά αποτελέσματα σε διαφορετικά είδη βιοντίζελ. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να επιλυθεί στο εγγύς μέλλον καθώς άλλες πρόσθετες ουσίες ή λύσεις βρίσκονται στο στάδιο της εξέλιξης. Τα πλουσιότερα μίγματα του βιοντίζελ είναι δημοφιλή για χρήση σε παρθένα ή ευαίσθητα περιβάλλοντα, επειδή είναι βιοδιασπάσιμα και μειώνουν την τοξικότητα που πετρελαίου ντίζελ. Το B100 χρησιμοποιείται σε εμπορικούς στόλους, θαλάσσια σκάφη, και στον εξοπλισμό μεταλλείων. Σ' αυτή την περίπτωση πρέπει να ληφθούν πρόσθετα μέτρα για την επίλυση των προβλημάτων που σχετίζονται με τις χαμηλές θερμοκρασίες, συμβατότητας υλικών και διαλυτότητας.

### 3. Ανάμιξη

Το βιοντίζελ είναι ελαφρώς βαρύτερο από το ντίζελ πετρελαίου. Το βιοντίζελ έχει ειδικό βάρος 0,88 έναντι 0,85 του ντίζελ πετρελαίου. Το βιοντίζελ πρέπει να προστεθεί κατά

την ανάμιξη του πάνω από το ντίζελ πετρελαίου, διαφορετικά τα καύσιμα μπορεί να μην αναμιχθούν. Τα μίγματα του βιοντίζελ δεν διαχωρίζονται στα συστατικά τους με την παρουσία νερού. Όμως για σωστή αποθήκευση η παρουσία νερού πρέπει να ελεγχθεί και να ελαχιστοποιηθεί.

Το βιοντίζελ μπορεί να αποθηκευτεί στις τυποποιημένες δεξαμενές αποθήκευσης ντίζελ. Τμήματα από χαλκό, ορείχαλκο, ψευδάργυρο, μόλυβδο και κασίτερο πρέπει να αντικατασταθούν από αργίλιο ή χάλυβα δεδομένου ότι αυτά τα μέταλλα οξειδώνουν και τα καύσιμα ντίζελ και το βιοντίζελ.

#### **4. Ανάμιξη και Αποθήκευση Σε χαμηλές Θερμοκρασίες**

Όπως οποιαδήποτε καύσιμα ντίζελ, το βιοντίζελ μπορεί να πήξει στις χαμηλές θερμοκρασίες. Μερικοί τύποι βιοντίζελ παγώνουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες από άλλες, ανάλογα με το επίπεδο κορεσμένων συστατικών στα καύσιμα.

Το καθαρό βιοντίζελ πρέπει να αποθηκεύεται σε θερμοκρασίες τουλάχιστον 8°C υψηλότερες από το σημείο πήξης των καυσίμων (-1°C ως 7°C). Θερμοκρασίες αποθήκευσης 7°C ως 10°C είναι κατάλληλες για τα περισσότερα είδη καθαρού βιοντίζελ. Επίσης και για τα μίγματα απαιτούνται θερμοκρασίες αποθήκευσης τουλάχιστον 8°C υψηλότερες από το σημείο πήξης των καυσίμων.

Το καθαρό βιοντίζελ όπως και τα μίγματα μπορούν να αποθηκευτούν σε υπόγειες δεξαμενές στα περισσότερα κρύα κλίματα, αλλά για υπέργεια αποθήκευση τα συστήματα καυσίμων πρέπει να προστατευθούν με μόνωση, με συστήματα ανάδευσης και θέρμανσης. Αυτή η προφύλαξη περιλαμβάνει τις δεξαμενές, τον εξοπλισμό των

αντλιών και τα ίδια τα οχήματα.

Το βιοντίζελ μπορεί να αναμιχθεί με ντίζελ πετρελαίου χωρίς προβλήματα εάν η θερμοκρασία καυσίμων ντίζελ είναι 50°F ή υψηλότερη. Εάν η θερμοκρασία των καυσίμων είναι λιγότερο από 45 °F σε 50°F, οι κορεσμένες ενώσεις στο βιοντίζελ μπορούν να κρυσταλλωθούν και να βουλώσουν τα φίλτρα και τις σωληνώσεις.

Η μεταφορά του βιοντίζελ σε χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να γίνει με βυτιοφόρα οχήματα που είναι εφοδιασμένα με σπείρες στις οποίες διοχετεύεται ατμός ώστε να ανεβεί η θερμοκρασία κατά την παραλαβή.

#### 4.1. Σταθερότητα

Η οξειδωτική σταθερότητα είναι ένα σημαντικό ζήτημα της βιομηχανίας για τα καύσιμα ντίζελ και βιοντίζελ. Μερικά είδη βιοντίζελ είναι σταθερότερα από άλλα και τα ασταθή μίγματα βιοντίζελ περιέχουν πρόσθετες ουσίες για την αύξηση της σταθερότητας που αποδίδουν πολύ καλά. Η τάση καυσίμων να είναι ασταθή μπορεί να προβλεφθεί από τον αριθμό ιωδίου αλλά η μέθοδος προσδιορισμού μπορεί να μην υπολογίσει την παρουσία πρόσθετων ουσιών σταθερότητας. Ο αριθμός ιωδίου μετρά στην πραγματικότητα την παρουσία δεσμών C=C που είναι επιρρεπής σε οξείδωση. Εμπειρικά είναι γνωστό ότι η αστάθεια αυξάνεται κατά έναν παράγοντα 1 για κάθε δεσμό C=C στη αλυσίδα λιπαρού οξέος έτσι, το 18:3 είναι τρεις φορές πιο ενεργό από το C18:0. Η σταθερότητα μπορεί να προβλεφθεί από τη γνώση της πρώτης ύλης μόνο εάν γνωρίζουμε το ποσοστό των λιπαρών οξέων C18:2 και C18:3 και εάν γνωρίζουμε αν τα καύσιμα έχουν περιέχουν πρόσθετα σταθερότητας. Υψηλά ποσοστά αυτών των δύο τύπων λιπαρών οξέων μπορούν να επηρεάσουν δυσμενώς τη σταθερότητα καυσίμων

εάν δεν χρησιμοποιηθούν πρόσθετες ουσίες

Χαμηλή σταθερότητα μπορεί να οδηγήσει σε όλο και μεγαλύτερες ποσότητες οξέων, αυξάνοντας το ιξώδες, και τον σχηματισμό ρητινών και ιζημάτων που μπορούν να φράξουν τα φίλτρα. Η σύγκριση του αριθμού των οξέων και του ιξώδους των καυσίμων κατά τακτά χρονικά διαστήματα μπορεί μας υποψιάσει για εάν τα καύσιμα οξειδώθηκαν ή όχι, αλλά πρέπει να πάρουμε ένα δείγμα στη αρχή όταν τα καύσιμα είναι φρέσκα. Η μακρόχρονη αποθήκευση των καυσίμων με παρουσία ντίζελ, πρόσθετων ουσιών ντίζελ, ύδατος, ιζημάτων, θερμότητας και αέρα δεν έχει τεκμηριωθεί επαρκώς προς το παρόν. Το βιοντίζελ και τα μίγματα του δεν πρέπει να αποθηκευτούν για περισσότερο από 6 μήνες είτε στις δεξαμενές είτε τα οχήματα έως ότου μελετηθεί επαρκώς το θέμα.

Εάν είναι απαραίτητο να αποθηκευτεί το βιοντίζελ για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από 6 μήνες, ή οι συνθήκες αποθήκευσης είναι κακές, πρέπει να χρησιμοποιηθούν αντιοξειδωτικά. Τα κοινά αντιοξειδωτικά που λειτουργούν με το βιοντίζελ είναι το TBHQ (τ-βουτυλική υδροκινόνη), τενοχ 21, και τοκοφερόλη (βιταμίνη E). Τα περισσότερα πωλούνται από τις εταιρίες πρόσθετων ουσιών για τρόφιμα. Τα κονιοποιημένα αντιοξειδωτικά είναι δύσκολο να αναμιχθούν στο βιοντίζελ. Ένα τέχνασμα που χρησιμοποιείται είναι να θερμανθεί ένα μικρό ποσό βιοντίζελ (γύρω στα 5 L) μέχρι 38-40°C ή μέχρι όλο το κονιοποιημένο αντιοξειδωτικό διαλυθεί. Κατόπιν αναμιγνύουμε αυτή την ποσότητα με το υπόλοιπο καύσιμο βιοντίζελ.

Βιοκτόνα μπορούν να χρησιμοποιηθούν οπουδήποτε η αύξηση βιολογικών παραγόντων στα καύσιμα δημιουργεί πρόβλημα. Εάν η βιολογική μόλυνση είναι πρόβλημα, πρέπει να βελτιωθούν οι συνθήκες αποθήκευσης και η περιεκτικότητα του ύδατος πρέπει να μειωθεί, δεδομένου ότι οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται στο νερό

και όχι ίδια τα στα καύσιμα.

#### **4.2. Διαλυτική Ικανότητα**

Το βιοντίζελ είναι ένας ήπιος διαλύτης. Σε παρατεταμένη επαφή με χρωματισμένες επιφάνειες, μπορεί να παραμορφώσει μερικά χρώματα.

Το πρόβλημα που συνήθως σχετίζεται με τη διαλυτική ικανότητα του βιοντίζελ είναι η τάση "να καθαρίζει" τις δεξαμενές αποθήκευσης, συμπεριλαμβανομένων των δεξαμενών και των συστημάτων καυσίμων των οχημάτων. Το πετρέλαιο ντίζελ τείνει να διαμορφώσει ιζήματα που κολλούν και συσσωρεύονται στα συστήματα αποθήκευσης, σχηματίζοντας στρώματα λάσπης ή γλίτσας στα συστήματα καυσίμων. Το βιοντίζελ θα διαλύσει αυτά τα ιζήματα και θα φέρει τα διαλυμένα στερεά στα συστήματα καυσίμων των οχημάτων. Τα φίλτρα καυσίμων θα συλλέξουν το μεγαλύτερο μέρος του, αλλά σε βαριές περιπτώσεις, τα διαλυμένα ιζήματα έχουν προκαλέσει την βλάβες στους εγχυτήρες των μηχανών.

#### **4.3. Συμβατότητα Υλικών**

Ο ορείχαλκος, ο χαλκός, ο μόλυβδος, ο κασσίτερος, και ο ψευδάργυρος θα οξειδώσουν τα καύσιμα ντίζελ και βιοντίζελ και θα δημιουργήσουν ιζήματα. Τα υλικά συγκολλησεως από μόλυβδο και οι επενδύσεις ψευδάργυρου πρέπει να αποφευχθούν, όπως επίσης οι χάλκινοι σωλήνες και εξαρτήματα και οι ρυθμιστές ορείχαλκου. Τα καύσιμα ή τα εξαρτήματα θα τείνουν να αλλάξουν χρώμα και θα σχηματιστούν ιζήματα, με συνέπεια να βουλώσουν τα φίλτρα των καυσίμων. Ο εξοπλισμός που

επιηρεάζεται πρέπει να αντικατασταθεί με ανοξειδωτο χάλυβα ή αργίλιο. Τα αποδεκτά υλικά δεξαμενών αποθήκευσης περιλαμβάνουν το αργίλιο, το χάλυβα, το φθοριωμένο πολυαιθυλένιο, το φθοριωμένο πολυπροπυλένιο και το τεφλόν.

Η επίδραση B20 στα ευπρόσβλητα υλικά είναι αμβλυμμένη έναντι των πλουσιότερων μιγμάτων. Κάποια αργή οξείδωση μπορεί να εμφανιστεί, αν και μπορεί να πάρει περισσότερο χρόνο για να υλοποιηθεί. Το βιοντίζελ μπορεί επίσης να επηρεάσει μερικές φλάντζες, τσιμούχες, και κόλλες, ιδιαίτερα εκείνες που κατασκευάστηκαν πριν από το 1993 και εκείνες που γίνονται από φυσικό ελαστικό. Οι περισσότερες μηχανές που κατασκευάστηκαν μετά από το 1994 περιέχουν φλάντζες, τσιμούχες και κόλλες που είναι γενικά ανθεκτικά στο βιοντίζελ.

## 5. Ενεργειακό Ισοζύγιο CO<sub>2</sub>

Ένα σημαντικό θέμα που πρέπει να εξεταστεί είναι το ενεργειακό ισοζύγιο των βιοκαυσίμων, δηλαδή πόση ενέργεια απαιτείται για να τα παράγουμε σε σχέση με αυτή που αποδίδουν. Όπως φαίνεται από τον παρακάτω πίνακα για το βιοντίζελ έχουμε ένα εξαιρετικά θετικό ισοζύγιο 1:4,3 που φτάνει στο 1: 7,4 αν υπολογίσουμε τη συνολική ενέργεια που αποδίδει η βιομάζα.

ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΡΑΜΒΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ			
Φάσεις Παραγωγής	Απαιτούμενη ενέργεια: GJ ανά τόνο προϊόντος		Παρατηρήσεις
	Κραμβέλαιο	Βιοντίζελ	
Καλλιέργεια. (Το 70% για το έλαιο, το 30% για τα άχυρα. Δεν υπολογίζονται τα άχυρα)	5,0	5,0	Από 5,3 έως 13,6 GJ/ha Μ.Ο. 11 GJ/ha. (3,7 t/ha καρπός με περιεκτικότητα 40% σε έλαιο = Περίπου 1.550 L FAME* ανά εκτάριο)
Ξήρανση	0,4	0,4	
Σύνθλιψη καρπών	2,2	2,2	4,3 GJ/ha: 1.369 t έλαιο/ha * 70%
Καθαρισμός (refinery)	0,7	0,7	0,0 έως 0,1,0 GJ/ha
Μετεστεροποίηση	0,0	1,3	1,7 GJ/ha: 1.369 t έλαιο/ha * 100%
Μεθανόλη	0,0	2,3	3,1 GJ/ha
Γλυκερίνη	0,0	-3,3	-4,5 GJ/ha (πίστευση)
Διάφορα	0,5	0,0	Κυρίως για το κραμβέλαιο
<b>ΣΥΝΟΛΟ ΑΠΑΙΤΗΣΕΩΝ</b>	<b>8,8</b>	<b>8,6</b>	<b>Σύνολο απαιτήσεων περ. 21,6 GJ/ha</b>
Θερμαντική Αξία καυσίμου	37,3	37,2	
Θερμαντική Αξία συνολικής Βιομάζας	160,0	160,0	
<b>ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΠΡΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗ 1:</b>	<b>4,2</b>	<b>4,3</b>	Μόνο για το Βιοντίζελ
<b>ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΠΡΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗ 1:</b>	<b>7,4</b>	<b>7,4</b>	Συνολικά για τη βιομάζα

\*FAME: Εστέρες Λιπαρών Οξέων με Μεθανόλη (Fat Acid Methyl Esters)

Πηγή: J Connemann, Biodiesel in Europa 1998, Fat Sci. Technol. 96, 536

## 6. Ευρωπαϊκές Προδιαγραφές για το Βιοντίζελ

ΕΥΡΩΠΑΪΚΕΣ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ: DIN EN 14214				
Ιδιότητα	Μονάδα	Όρια		Μέθοδος προσδιορισμού
		Min.	Max.	
Περιεχόμενοι εστέρες	% (m/m)	96,5		pr EN 14103
Πυκνότητα σε 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Ιξώδες σε 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,5	5,0	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	°C	120	-	ISO/CD 3679
Περιεχόμενο θείου	mg/kg	-	10	
Υπόλειμμα Άνθρακα (σε 10% υπόλειμμα απόσταξης)	% (m/m)	-	0,3	EN ISO 10370
Αριθμός κετανίου		51,0		EN ISO 5165
Περιεχόμενο τέφρας σε θεικά	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Περιεχόμενο ύδαρ	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Συνολική μόλυνση (Total contamination)	mg/kg	-	24	EN 12662
Διάβρωση λωρίδας χαλκού (3h σε 50 °C)	rating	1		EN ISO 2160
Θερμική σταθερότητα				
Οξειδωτική σταθερότητα, 110 °C	hours	6,0	-	pr EN 14112
Ποσότητα Οξέων (Acid value)	mg KOH/g		0,5	pr EN 14104
Ποσότητα Ιωδίου (Iodine value)			120	pr EN14111
Δινολενικός μεθυλεστέρας	% (m/m)		12	pr En 14103
Πολυακόρεστοι (>=4 διπλοί δεσμοί) μεθυλεστέρες	% (m/m)		1	
Περιεχόμενο μεθανόλης	% (m/m)		0,2	pr EN 14110
Περιεχόμενο σε μονογλυκερίδια	% (m/m)		0,8	pr EN 14105
Περιεχόμενο σε διγλυκερίδια	% (m/m)		0,2	pr EN 14105
Περιεχόμενο σε τριγλυκερίδια	% (m/m)		0,2	pr EN 14105
Ελεύθερη γλυκερίνη	% (m/m)		0,02	pr EN 14105
Συνολική γλυκερίνη	% (m/m)		0,25	pr EN 14106 pr EN 14105
Μέταλλα Αλκαλίων (Na+K)	mg/kg		5	pr EN 14108 pr EN 14109
Περιεχόμενο φωσφόρου	mg/kg		10	pr EN 14107