



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**

Διπλωματική εργασία:  
‘Εργαστηριακή παραγωγή και χαρακτηρισμός  
βιοντήζελ από βιομηχανικά έλαια’

**Στάθη Ιωάννα**

Εξεταστική Επιτροπή:

Πασαδάκης Νικόλαος, Επικ. Καθηγητής (επιβλέπων)

Βάμβουκα Δέσποινα, Αναπ. Καθηγήτρια

Τσούτσος Θεοχάρης, Επικ. Καθηγητής

Χανιά,  
Οκτώβριος 2008

## Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Ευχαριστώ θερμά τον επίκουρο καθηγητή κ. Ν. Πασαδάκη για την επιλογή του θέματος, τη συμπαράσταση και τη γενικότερη καθοδήγησή του κατά τη εκτέλεση των πειραμάτων, την ανάλυση και την αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων και τη συγγραφή του κειμένου. Ευχαριστώ επίσης την αναπληρώτρια καθηγήτρια κ. Δ. Βάμβουκα και τον επίκουρο καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος κ. Θ. Τσούτσο, για τη γενικότερη καθοδήγησή τους ως μέλη της κριτικής επιτροπής.

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

## Περίληψη

Η ανάγκη για εναλλακτικά και ανανεώσιμα καύσιμα έχει γίνει επιτακτική στις μέρες μας κι έχει αρχίσει να παίζει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στον ανεπτυγμένο κόσμο, τόσο για περιβαλλοντικούς όσο και για οικονομικούς λόγους. Σύμφωνα με το Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας υπάρχει ανάγκη προώθησης όλων των εναλλακτικών καυσίμων στον τομέα των μεταφορών κι όχι μόνο. Η Ευρωπαϊκή ένωση έχει προτείνει ήδη ένα ποσοστό συμμετοχής των βιοκαυσίμων στην αγορά καυσίμων μέχρι το 20% έως το 2010.

Ένα εμπορικό προϊόν, που μπορεί να λειτουργήσει ως υποκατάστατο του συμβατικού ντήζελ είναι το βιοντήζελ. Το βιοντήζελ αποτελεί ένα καθαρό βιοκαύσιμο που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (βιομάζα). Λόγω του οξυγόνου που περιέχει, όταν χρησιμοποιείται είτε αυτούσιο, είτε αναμεμιγμένο με πετρελαϊκό ντήζελ, έχει θετική επίδραση στις εκπομπές καυσαερίων σε σχέση με το πετρελαϊκό ντήζελ, με το οποίο έχει παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η παραγωγή βιοντήζελ, με μετεστεροποίηση σογιέλαιου. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η συγκεκριμένη διεργασία μπορεί να δώσει βιοντήζελ που ανταποκρίνεται στα ποιοτικά χαρακτηριστικά που θέτουν οι οργανισμοί προτυποποίησης. Μετεστεροποίηση ή αλκοόλυση είναι η αντίδραση ενός τριγλυκεριδίου με μία αλκοόλη προς σχηματισμό εστέρων και γλυκερίνης. Ως αλκοόλη χρησιμοποιείται η μεθανόλη εξαιτίας του χαμηλού της κόστους, ενώ η αντίδραση καταλύεται από βάσεις, οξέα και ένζυμα και πραγματοποιείται σε διάφορες θερμοκρασίες.

## Περιεχόμενα

Πρόλογος .....	i
Περίληψη .....	iii
Κεφάλαιο 1 .....	1
Εναλλακτικά καύσιμα.....	1
1.1. Ιστορική αναδρομή .....	1
1.1.1. Γενικά για το ντήζελ .....	2
1.1.2. Λειτουργία του ντηζελοκινητήρα .....	3
1.1.3. Η απ' ευθείας χρήση φυτικών ελαίων .....	4
1.2. Βιοκαύσιμα .....	6
1.3 Αντικείμενο και σκοπός της εργασίας .....	8
Κεφάλαιο 2 .....	9
Εισαγωγή στο βιοντήζελ.....	9
2.1 Ορισμός του βιοντήζελ .....	9
2.2. Λόγοι στροφής προς το βιοντήζελ.....	10
2.2.1. Περιβαλλοντικά οφέλη .....	10
2.2.2. Η τιμή του πετρελαίου .....	12
2.3. Αντίθετη άποψη .....	14
2.4. Οικονομία του βιοντήζελ.....	15
2.5. Συμπέρασμα.....	18
Κεφάλαιο 3 .....	19
Το βιοντήζελ στην Ελλάδα .....	19
3.1. Εισαγωγή .....	19
3.2. Κύριες καλλιέργειες παραγωγής βιοελαίων .....	20
3.2.1. Ο ηλιάνθος (sunflower) .....	20
3.2.2. Η ελαιοκράμβη (rapeseed).....	21
3.2.3. Η σόγια (soybean).....	22
3.2.4. Σουσαμιά (Sesame).....	23
3.2.5. Αγριαγκινάρα (Cardoon) .....	24
3.2.6. Αραχίδα (cynara) .....	25
3.2.7. Βαμβάκι (cotton).....	25
3.2.8. Καλλιέργειες παραγωγής βιοελαίων στο εξωτερικό .....	26
3.3. Μονάδες παραγωγής βιοντήζελ.....	28
Κεφάλαιο 4 .....	31
Περιβαλλοντικές επιπτώσεις της χρήσης του βιοντήζελ.....	31
4.1. Εισαγωγή .....	31
4.2. Διοξείδιο του άνθρακα (CO <sub>2</sub> ).....	31
4.3. Μονοξείδιο του Άνθρακα (CO).....	32
4.4. Οξείδια του αζώτου .....	34
4.5. Οξείδια του θείου.....	35
4.6. Αιθάλη – Καπνός – Σωματίδια .....	36
4.7.1. Υδρογονάνθρακες.....	37
4.7.2. Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH).....	38
4.8. Βιοαποικοδομησιμότητα του βιοντήζελ .....	39
4.9. Συμπέρασμα.....	40
Κεφάλαιο 5 .....	41

5.1. Χημική σύσταση λιπών και ελαίων .....	41
5.2. Μέθοδοι παρασκευής βιοντήζελ.....	43
5.2.1. Μικρογαλακτώματα.....	44
5.2.2. Πυρόλυση .....	45
5.2.3. Μετεστεροποίηση .....	47
2. Είδος αλκοόλης και μοριακή αναλογία .....	53
3. Χρόνος και θερμοκρασία αντίδρασης .....	54
4. Καθαρότητα των αντιδρώντων .....	54
5.3. Χρησιμοποιημένα έλαια .....	56
5.3.1. Φυσικές και χημικές αλλαγές στα φυτικά έλαια κατά το τηγάνισμα .....	57
5.3.2. Ποιότητα βιοντήζελ προερχόμενου από τηγανέλαια.....	58
5.3.3. Συμπεράσματα και μελλοντικές προοπτικές.....	59
Κεφάλαιο 6 .....	60
Ιδιότητες του βιοντήζελ .....	60
6.1. Εισαγωγή .....	60
6.2. Εργαστηριακή μέτρηση ιδιοτήτων του βιοντήζελ .....	60
6.2.1. Ιξώδες.....	61
6.2.2. Πυκνότητα .....	61
6.2.3. Αριθμός Οξύτητας .....	62
6.2.4. Προσδιορισμός μεθυλεστέρων .....	63
6.3. Άλλες ιδιότητες του βιοντήζελ .....	65
Κεφάλαιο 7 .....	68
Εργαστηριακή παραγωγή και χαρακτηρισμός βιοντήζελ.....	68
7.1. Εισαγωγή .....	68
7.2. Παραγωγή βιοντήζελ .....	71
7.2.1 Διαδικασία παραγωγής βιοντήζελ .....	71
7.2.2. Σύγκριση αποτελεσμάτων.....	75
7.3. Αποτελέσματα μετρήσεων ιδιοτήτων του βιοντήζελ.....	76
7.3.1 Ιξώδες.....	76
7.3.2 Η πυκνότητα .....	78
7.3.3. Αριθμός Οξύτητας .....	80
7.3.4. Προσδιορισμός μεθυλεστέρων .....	81
7.4.1. Ποσοστιαία απόδοση βιοντήζελ από ραφινρισμένο σογιέλαιο .....	85
7.4.2. Ποσοστιαία απόδοση σε μεθυλεστέρες (FAME), από ραφινρισμένο σογιέλαιο.....	87
7.4.3 Ιξώδες βιοντήζελ από ραφινρισμένο σογιέλαιο.....	90
7.4.5 Αριθμος οξύτητας βιοντήζελ από ραφινρισμένο σογιέλαιο .....	91
7.4.8. Ιξώδες βιοντήζελ από ακατέργαστο σογιέλαιο.....	94
7.4.9. Πυκνότητα βιοντήζελ από ακατέργαστο σογιέλαιο .....	95
7.4.10. Αριθμός οξύτητας βιοντήζελ από ακατέργαστο λάδι .....	96
7.5. Συμπέρασμα.....	98
Κεφάλαιο 8 .....	99
Συμπεράσματα .....	99
Βιβλιογραφία .....	101

# Κεφάλαιο 1

## Εναλλακτικά καύσιμα

### 1.1. Ιστορική αναδρομή

Η ιστορία καταγράφει ότι ο Rudolf Diesel, ένας γερμανός μηχανικός, παρουσίασε τη μηχανή εσωτερικής καύσης πριν από έναν αιώνα περίπου. Από τότε, έχει σημειωθεί μεγάλη ανάπτυξη όχι μόνο από σχεδιαστικής άποψης αλλά και στην κατεύθυνση εύρεσης του καταλληλότερου καυσίμου ή και εναλλακτικών. Οι μηχανές εσωτερικής καύσης (μηχανές ντήζελ) χρησιμοποιούνται ευρέως ως δυναμικές πηγές για μέτριας και σκληρής χρήσης εφαρμογές εξαιτίας της χαμηλότερης κατανάλωσης καυσίμου και των χαμηλότερων εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και άκαυστων υδρογονανθράκων (HC), συγκρινόμενες με τις βενζινοκίνητες μηχανές.

Για πολλά χρόνια, η διαθεσιμότητα των οικονομικών πετρελαϊκών καυσίμων που προέρχονταν από τα μεσαία στάδια της απόσταξης δεν έδινε αφορμή για στροφή και πειραματισμό με εναλλακτικά ανανεώσιμα καύσιμα για τις μηχανές εσωτερικής καύσης. Όμως, μετά από την κρίση του πετρελαίου το 1970 κι έπειτα, το ερευνητικό ενδιαφέρον επεκτάθηκε στο χώρο των εναλλακτικών καυσίμων. Από τότε έχουν γίνει πολλές προτάσεις που αφορούσαν τη διαθεσιμότητα και παραγωγή ενός φιλικού προς το περιβάλλον καυσίμου που θα μπορούσε να παραχθεί εγχώρια. Πολλά εναλλακτικά καύσιμα προτάθηκαν, συμπεριλαμβανομένων της μεθανόλης, της αιθανόλης, του συμπιεσμένου φυσικού αερίου (compressed natural gas-CNG), το υγροποιημένο πετρελαϊκό αέριο (liquefied petroleum gas-LPG), το υγρό φυσικό αέριο (liquid natural gas-LNG) καθώς και τα φυτικά έλαια. Τα καύσιμα αυτά, εκτός των φυτικών ελαίων, είναι εναλλακτικά της βενζίνης.

Η χρήση των φυτικών ελαίων σε μηχανές ντήζελ είναι τόσο παλιά όσο και η ίδια η μηχανή πετρελαίου. Κι αυτό γιατί ο εφευρέτης της πετρελαιομηχανής Rudolf Diesel, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, σύμφωνα με αναφορές χρησιμοποίησε φιστικέλαιο για καύσιμο για επιδεικτικούς σκοπούς (1900). Ο ίδιος είχε πει: “Η χρήση των φυτικών

ελαίων ως καύσιμα μπορεί να μοιάζει ευκαταφρόνητη αυτή τη στιγμή. Τέτοια έλαια όμως μπορεί με το πέρασμα του χρόνου να γίνουν τόσο σημαντικά όσο είναι το πετρέλαιο και το κάρβουνο σήμερα” κι απ’ ότι έδειξε το μέλλον τα λεγόμενά του δικαιώθηκαν. Το 1930 – 1940 έγιναν και κάποιες άλλες επιτυχημένες δοκιμές με τη χρήση φυτικών ελαίων. Τα καύσιμα και η ενεργειακή κρίση στα τέλη της δεκαετίας του 1970 και στις αρχές του 1980, όπως επίσης και οι συνοδευόμενες ανησυχίες για την εξάντληση των μη ανανεώσιμων πηγών παγκοσμίως, παρήχαν το ερέθισμα για την αναζήτηση εναλλακτικών έναντι των συμβατικών και βασισμένων στο πετρέλαιο καυσίμων. Εκατοντάδες επιστημονικά άρθρα και ποικίλλες άλλες αναφορές απ’ όλο τον κόσμο που ασχολούνταν με τα φυτικής προέλευσης καύσιμα έκαναν την εμφάνισή τους (*Gerhard Knothe et al*). Εξελίχθηκαν από απλώς πειραματικά καύσιμα σε αρχικά στάδια εμπορευματοποίησης. Παρά ταύτα, οι οικονομικές και τεχνικές όψεις που απαιτούν περαιτέρω ανάπτυξη και έρευνα είναι ποικίλλες.

### **1.1.1. Γενικά για το ντήζελ**

Το πετρέλαιο-ντήζελ ή πετρέλαιο για μηχανές εσωτερικής καύσης είναι το καύσιμο που χρησιμοποιείται στους κινητήρες εσωτερικής καύσης όπου η ανάφλεξη προκαλείται από τη συμπίεση του καυσίμου. Η άλλη κύρια χρήση του ντήζελ, είναι σαν καύσιμο σε εγκαταστάσεις κεντρικής θέρμανσης. Το ντήζελ είναι σύνθετο μίγμα υδρογονανθράκων που σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο παρασκευάζεται από την ανάμιξη των διαθέσιμων αεριοελαίων, έτσι ώστε το τελικό ντήζελ να ικανοποιεί τις αντίστοιχες προδιαγραφές.

Το ντήζελ όπως και η βενζίνη λαμβάνεται από την απόσταξη των υδρογονανθράκων του πετρελαίου. Είναι ένα κλάσμα σε αρχική θερμοκρασία απόσταξης 160 °C (90 % μεταξύ 290-360 °C) και ονομάζεται μεσαίο απόσταγμα, λόγω του ότι το σημείο βρασμού του ποικίλλει στα μεσαία επίπεδα διακύμανσης των αποσταγμένων προϊόντων. Η ποιότητα ανάφλεξης του πετρελαίου μετρείται με την ASTM D613, αναφέρεται ως αριθμός κετανίου και καθορίζεται από το χρόνο καθυστέρησης της ανάφλεξης του καυσίμου στον κινητήρα. Όσο μικρότερη είναι η χρονική καθυστέρηση τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός κετανίου. Οι προδιαγραφές του ASTM για το συμβατικό καύσιμο απαιτούν αριθμό κετανίου τουλάχιστον 40.

Σε αντίθεση με τη βενζίνη που αναφλέγεται με σπινθήρα στον κινητήρα, το ντήζελ μετά την έγχυση αναφλέγεται με τη θερμότητα της συμπίεσης. Γι' αυτό και η ντηζελομηχανή αναφέρεται και ως μηχανή συμπίεσης – ανάφλεξης. Οι διαφορές στις διαδικασίες ανάφλεξης οφείλονται στις σημαντικές διαφορές στη χημική σύσταση και τις φυσικές ιδιότητες των καυσίμων.

Το ντήζελ ταξινομείται σε διαφορετικούς βαθμούς με την ASTM D975. Η ταξινόμηση αυτή είναι η ακόλουθη:

1. Το No1: μη παχύρρεστο απόσταγμα για εφαρμογές που απαιτούν καύσιμο μεγαλύτερης πτητικότητας. Μια σημαντική χρήση του No1 ντήζελ, είναι η ανάμιξή του με το No2 ντήζελ το χειμώνα, για την παροχή βελτιωμένων ιδιοτήτων ροής στις χαμηλές θερμοκρασίες.
2. Το No2: καύσιμο μεσαίας απόσταξης για εφαρμογές που δεν απαιτούν υψηλής πτητικότητας καύσιμο. Τυπική εφαρμογή αυτού του τύπου ντήζελ, είναι οι κινητήρες υψηλής ταχύτητας, που λειτουργούν για συνεχείς περιόδους με υψηλό φορτίο.
3. Το No4: περιλαμβάνει τα πιο παχύρρευστα αποστάγματα.

### **1.1.2. Λειτουργία του ντηζελοκινητήρα**

Η βασική αρχή λειτουργίας του ντηζελοκινητήρα είναι η συμπίεση αέρα σε υψηλό βαθμό (σχέσεις συμπίεσης μεγαλύτερες από 15:1) και η εισαγωγή ενός εκνεφώματος υγρού καυσίμου υπό υψηλή πίεση προς το τέλος της φάσης συμπίεσης. Το καύσιμο αυταναφλέγεται ερχόμενο σε επαφή με το θερμό συμπιεσμένο αέρα και μετακινεί το έμβολο του κινητήρα, με αποτέλεσμα την παραγωγή έργου. Η απόδοση ενός κινητήρα εξαρτάται από την σχέση συμπίεσης, το πόσο δηλαδή θα συμπιέσει ο κινητήρας το μίγμα αέρα / καυσίμου πριν αυτό εκτονωθεί.

Ανάλογα με τη σχεδίαση του θαλάμου καύσης, υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες ντηζελοκινητήρων:

- α) Άμεσου ψεκασμού, όπου το καύσιμο εισάγεται απ' ευθείας στο θάλαμο καύσης, λίγο πριν το άνω νεκρό σημείο, (είναι το πιο ψηλό σημείο του κυλίνδρου στο οποίο φτάνει η πάνω επιφάνεια του εμβόλου) και έχουν τυπική σχέση συμπίεσης 18:1.
- β) Έμμεσου ψεκασμού, όπου υπάρχει ένας προθάλαμος συνδεδεμένος με τον κύλινδρο με μια στενή οπή. Το ακροφύσιο ψεκασμού, συνήθως μιας οπής, ψεκάζει το καύσιμο



στον προθάλαμο, όπου αναμιγνύεται με το θερμό συμπιεσμένο αέρα και αναφλέγεται. Τυπική σχέση συμπίεσης είναι 22:1. Συγκρινόμενοι με τους κινητήρες άμεσου ψεκασμού επιτρέπουν λειτουργία σε υψηλότερες στροφές και τη χρήση απλούστερου και φθηνότερου εξοπλισμού ψεκασμού.

Οι ντηζελοκινητήρες είναι οι πιο οικονομικές μηχανές εσωτερικής καύσης, επειδή μεταξύ άλλων η μετατροπή ενέργειας λαμβάνει χώρα κάτω από υψηλές πιέσεις σε συνεχώς αυξανόμενη θερμοκρασία. Η αναγκαία προϋπόθεση για αυτό είναι η υψηλή συμπίεση και αυτό μπορεί να εκπληρωθεί μόνο όταν έχουμε συμπίεση καθαρού αέρα, αντί για μείγμα καυσίμου-αέρα, όπως έχουμε στους βενζινοκινητήρες.

### 1.1.3. Η απ' ευθείας χρήση φυτικών ελαίων

Η απ' ευθείας χρήση των φυτικών ελαίων ή μιγμάτων τους έχει γενικά χαρακτηριστεί μη ικανοποιητική και μη πρακτική τόσο για ντηζελοκινητήρες άμεσου όσο και έμμεσου ψεκασμού. Παρολαυτά, παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα, τα οποία είναι:

- Αρκετά υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο (80 % του ενεργειακού περιεχομένου του diesel), περίπου 40 MJ/kg.
- Άμεση διαθεσιμότητα προς χρήση
- Ανανεώσιμη πηγή ενέργειας
- Υγρή φάση, εύκολη μεταφορά

Η αποτυχία των καθαρών λιπών και ελαίων ως καύσιμα ντήζελ ήταν αποτέλεσμα της δομής και των χαρακτηριστικών τους τα οποία διαφέρουν κατά πολύ από το κλασικό πετρελαιικό ντήζελ. Όσον αφορά τη δομή, το ντήζελ περιέχει μόνο υδρογονάνθρακες (δηλαδή ουσίες που περιέχουν μόνο άνθρακα και υδρογόνο), ευθείας αλυσίδας, διακλαδισμένης ή αρωματικούς. Όσο μεγαλύτερο το ποσοστό των υδρογονανθράκων ευθείας αλυσίδας, τόσο καλύτερη η ποιότητα ανάφλεξης του καυσίμου. Τα φυτικά έλαια έχουν έως και τέσσερις φορές μεγαλύτερα μόρια και εκτός των τριγλυκεριδίων που δεν είναι υδρογονάνθρακες, αλλά εστέρες (οπότε περιέχουν και οξυγόνο), περιέχουν και μια σειρά άλλων οργανικών ενώσεων, που επίσης περιέχουν διάφορα ετεροάτομα.

Τα βασικότερα χαρακτηριστικά στα οποία διαφέρουν τα φυτικά έλαια από το ντήζελ, συνοψίζονται στα εξής:

- ✦ Υψηλό ιξώδες

- ✦ Χαμηλή πτητικότητα
- ✦ Τα περιεχόμενα ελεύθερα λιπαρά οξέα
- ✦ Η δραστηριότητα των ακόρεστων υδρογονανθρακικών αλυσίδων

Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει τις διαφορές μεταξύ ντήζελ και φυτικών ελαίων-καυσίμων σε μερικές από τις ιδιότητές τους.

**Πίνακας 1.1.: Ιδιότητες ντήζελ και φυτικών ελαίων ως καύσιμα σε ντηζελοκινητήρα**

	<b>ντήζελ</b>	<b>φυτικά καύσιμα</b>
<b>κινηματικό ιξώδες</b>	2-4,5 cSt στους 40° C	30-40 cSt στους 38° C
<b>σημείο ανάφλεξης</b>	55-100° C	>200° C
<b>θερμογόνος δύναμη</b>	45 MJ/kg	39-40 MJ/kg
<b>αριθμός κετανίου</b>	>50	32-40
<b>πυκνότητα</b>	0,82-0,86kg/l	0,90-0,92kg/l

(Πηγή: Καλογεράτος Φάνης, Διπλωματική εργασία, Βιοντήζελ)

Λόγω του υψηλού ιξώδους των φυτικών ελαίων, το οποίο είναι έως και είκοσι φορές μεγαλύτερο του ντήζελ No2, έχουμε προβλήματα στην ανάφλεξη (π.χ. καθυστέρηση) όσο και στην καύση, εξαιτίας της ανεπαρκούς ανάμιξης με τον αέρα. Γενικά, το υψηλό ιξώδες ενός καυσίμου σε ντηζελοκινητήρα έχει ως συνέπεια τη φτωχή εκνέφωση, την ατελή καύση, το σχηματισμό ανθρακούχων αποθέσεων στο ακροφύσιο ψεκασμού και το θάλαμο καύσης και την επιμόλυνση του λιπαντικού με άκαυστα υπολείμματα.

Τα μεγάλα μοριακά βάρη έχουν σαν αποτέλεσμα την πολύ χαμηλή πτητικότητα σε σχέση με το ντήζελ, δηλαδή υψηλό σημείο ανάφλεξης, το οποίο οδηγεί σε δυσκολίες στην εκκίνηση, σε αποθέσεις άνθρακα στα τοιχώματα των κυλίνδρων και γενικότερα σε κακής ποιότητας καύση.

Τα περιεχόμενα ελεύθερα λιπαρά οξέα, λόγω της οξειδωτικής ικανότητάς τους, μπορεί να προκαλέσουν φθορά της μηχανής (διάβρωση των τοιχωμάτων του κινητήρα). Έτσι, προκύπτει αυξημένο κόστος λειτουργίας εξαιτίας πιθανής χρήσης πρόσθετων για αναστολή της οξείδωσης.

Εξαιτίας της δραστηριότητας των ακόρεστων υδρογονανθρακικών αλυσίδων, τα λάδια υφίστανται οξειδωτικούς και θερμικούς πολυμερισμούς (ακόμα και κατά την αποθήκευση), δημιουργώντας έτσι αποθέσεις κόμμεων που σχηματίζουν ένα φιλμ που

εμποδίζει την ομαλή ροή του καυσίμου και οδηγεί σε ατελή καύση. Ως συνέπεια των παραπάνω είναι η μόλυνση και αποσύνθεση του λιπαντικού ελαίου και η κακή λιπαντική ικανότητα, δηλαδή η αύξηση των τριβών και η φθορά του κινητήρα.

Γενικότερα μπορούμε να πούμε ότι τα φυτικά έλαια διαφέρουν από το πετρελαϊκό ντήζελ στα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τον ψεκασμό, την ανάφλεξη και την καύση σε έναν ντηζελοκινητήρα.

Όλες οι παραπάνω επιδράσεις μπορούν να ελαττωθούν διαμέσου της μετατροπής των φυτικών ελαίων σε εστέρες. Η διαδικασία της μετεστεροποίησης αφαιρεί τη γλυκερόλη από τα τριγλυκερίδια και την αντικαθιστά με ρίζες αλκοόλης που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία μετατροπής. Αυτή η διαδικασία μειώνει το ιξώδες αλλά διατηρεί σταθερό τον αριθμό κετανίου και τη θερμογόνο δύναμη.

Γι' αυτό το λόγο εδώ και μερικά χρόνια το ενδιαφέρον και οι έρευνες έχουν στραφεί προς την πλευρά των βιοκαυσίμων, οι συνέπειες των οποίων στις πετρελαϊκές μηχανές είναι μηδαμινές ή ελάχιστες και μπορούν πολύ εύκολα να ξεπεραστούν.

## 1.2. Βιοκαύσιμα

### Ορισμός

Με τον όρο βιοκαύσιμα εννοούμε όλα εκείνα τα καύσιμα στερεά, υγρά ή αέρια που προέρχονται από τη βιομάζα, το βιοδιασπώμενο δηλαδή κλάσμα προϊόντων ή αποβλήτων διαφόρων ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Για να γίνει πιο κατανοητό, με τον όρο βιομάζα ονομάζουμε οποιοδήποτε υλικό παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς (όπως είναι το ξύλο και άλλα προϊόντα του δάσους, υπολείμματα καλλιεργειών, κτηνοτροφικά απόβλητα, απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων κ.λπ.) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας. Ως πλεονεκτήματα της βιομάζας μπορούν να αναφερθούν τα παρακάτω:

1. Η καύση της βιομάζας έχει μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>). Δε συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου - επειδή οι ποσότητες του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) που απελευθερώνονται κατά την καύση της βιομάζας δεσμεύονται πάλι από τα φυτά για τη δημιουργία της βιομάζας, σε χρόνους συγκρίσιμους με τους ρυθμούς της ανθρώπινης δραστηριότητας στη γη.

2. Η μηδαμινή ύπαρξη του θείου στη βιομάζα συμβάλλει σημαντικά στον περιορισμό των εκπομπών του διοξειδίου του θείου (SO<sub>2</sub>) που είναι υπεύθυνο για την όξινη βροχή.
3. Εφόσον η βιομάζα είναι εγχώρια πηγή ενέργειας, η αξιοποίησή της σε ενέργεια συμβάλλει σημαντικά στη μείωση της εξάρτησης από εισαγόμενα καύσιμα και βελτίωση του εμπορικού ισοζυγίου, στην εξασφάλιση του ενεργειακού εφοδιασμού και στην εξοικονόμηση του συναλλάγματος.
4. Η ενεργειακή αξιοποίησή της σε μια περιοχή, αυξάνει την απασχόληση στις αγροτικές περιοχές με τη χρήση εναλλακτικών καλλιεργειών (διάφορα είδη ελαιοκράμβης, σόργο, καλάμι) τη δημιουργία εναλλακτικών αγορών για τις παραδοσιακές καλλιέργειες (ηλίανθος κ.ά.), και τη συγκράτηση του πληθυσμού στις εστίες τους, συμβάλλοντας έτσι στη κοινωνικο-οικονομική ανάπτυξη της περιοχής.

Η μεγάλη ανάγκη όμως σε φθηνά καύσιμα μεγάλου ενεργειακού περιεχομένου μετά την βιομηχανική επανάσταση, ενίσχυσε σημαντικά τη χρήση ορυκτών καυσίμων, άνθρακα αρχικά και πετρελαϊκών παραγώγων αργότερα, σε βάρος των παραδοσιακών βιοκαυσίμων. Ωστόσο, τα προβλήματα υπερθέρμανσης του πλανήτη, τα οποία σχετίζονται άμεσα με το περιεχόμενο των καυσίμων σε άνθρακα και το εκπεμπόμενο κατά την καύση διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) έχουν δημιουργήσει κατά τα τελευταία χρόνια ένα κλίμα στροφής προς τα βιοκαύσιμα, τα οποία καλούνται να υποκαταστήσουν σταδιακά τα συμβατικά καύσιμα. Τα βιοκαύσιμα προερχόμενα από οργανικά προϊόντα θεωρούνται ανανεώσιμα καύσιμα. Ως ανανεώσιμα καύσιμα έχουν το χαρακτηριστικό των χαμηλότερων εκπομπών CO<sub>2</sub> στο συνολικό κύκλο ζωής τους σε σχέση με τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα, στοιχείο που εξαρτάται άμεσα από την προέλευση τους, τη χρήση τους αλλά και τον τρόπο παραγωγής και διανομής τους.

Σε μια προσπάθεια να προωθήσει την χρήση των βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών στην Ευρώπη, η Ευρωπαϊκή Ένωση υιοθέτησε την Κοινοτική Οδηγία 2003/30/EK. Σύμφωνα με αυτή, βιοκαύσιμο θεωρείται κάθε υγρό ή αέριο καύσιμο που χρησιμοποιείται στις μεταφορές και στη θέρμανση το οποίο παράγεται από βιομάζα. Σύμφωνα με την ίδια οδηγία στην κατηγορία των βιοκαυσίμων εμπίπτουν το βιοντήζελ (μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων), η βιοαιθανόλη, το βιοαέριο, η βιομεθανόλη, ο βιοδιμεθυλαιθέρας, ο βιο-ETBE (αιθυλοτριτοβουτυλαιθέρας, ο βιο-MTBE (μεθυλοτριτοβουτυλαιθέρας), τα συνθετικά βιοκαύσιμα (συνθετικοί υδρογονάνθρακες ή μείγματα συνθετικών υδρογονανθράκων που έχουν παραχθεί από βιομάζα), το βιοϋδρογόνο και τα καθαρά φυτικά έλαια

Επίσης η νομοθεσία προβλέπει ότι τα κράτη μέλη οφείλουν να διασφαλίσουν ότι μια ελάχιστη αναλογία βιοκαυσίμων και άλλων ανανεώσιμων καυσίμων διατίθεται στις αγορές τους, αναλογία η οποία για το 2005 ορίζεται στο 2 %, υπολογιζόμενη βάσει του ενεργειακού περιεχομένου, επί του συνόλου της βενζίνης και του πετρελαίου ντήζελ που διατίθεται στις αγορές τους προς χρήση στις μεταφορές. Η αναλογία αυτή οφείλει να αυξηθεί στο 5,75 % έως το τέλος του 2010, ενώ για το 2020 στο 20 %. Η Ελλάδα το καλοκαίρι του 2005 ενσωμάτωσε την οδηγία αυτή στην εθνική νομοθεσία αλλά δεν κατάφερε να επιτύχει το στόχο του 2 % στο τέλος του 2005.

### **1.3 Αντικείμενο και σκοπός της εργασίας**

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αποτελεί η παραγωγή βιοντήζελ από σογιέλαιο, ο προσδιορισμός των περιεκτικοτήτων σε εστέρες και μεθυλικούς εστέρες του λινολενικού οξέος, καθώς και η μέτρηση ορισμένων από τις ιδιότητες του βιοντήζελ.

Σκοπός της εργασίας, είναι η εξαγωγή συμπερασμάτων που αφορούν τη μεταβολή ή μη των ιδιοτήτων του με αλλαγή ενός εκ των παραγόντων που επηρεάζουν την αντίδραση μετεστεροποίησης, και η διαπίστωση με βάση τις ιδιότητές του και τις επιπτώσεις του στο περιβάλλον, της καταλληλότητας ή όχι για χρήση του ως καύσιμο σε μηχανές εσωτερικής καύσης.

Στη συνέχεια θα γίνει εκτενής αναφορά στο βιοντήζελ, στους λόγους που οδήγησαν στην επιλογή του, στους τρόπους παραγωγής του, καθώς επίσης θα περιγραφεί η αλκαλική μετεστεροποίηση η οποία χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή βιοντήζελ εργαστηριακά. Επιπροσθέτως, θα επεξηγηθούν αναλυτικά οι παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση μετεστεροποίησης.

## Κεφάλαιο 2

### Εισαγωγή στο βιοντήζελ

#### 2.1 Ορισμός του βιοντήζελ

Με το γενικό όρο βιοντήζελ (biodiesel), αναφερόμαστε σε κάθε εναλλακτικό καύσιμο ντηζελοκινητήρα που προέρχεται από ανανεώσιμες βιολογικές πηγές. (π.χ. φυτικά έλαια και ζωικά λίπη). Συγκεκριμένα όμως, ως βιοντήζελ εννοούμε τους μεθυλεστέρες που παρασκευάζονται με μετεστεροποίηση από τα τριγλυκερίδια που περιέχονται στα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη. Το βιοντήζελ είναι βιοαποικοδομήσιμο, μη τοξικό και παρουσιάζει χαμηλές εκπομπές.

Πολυάριθμα διαφορετικά φυτικά καύσιμα δοκιμάστηκαν ως βιοντήζελ. Τα φυτικά έλαια που συχνότερα ερευνώνται για την καταλληλότητά τους είναι εκείνα τα οποία βρίσκονται σε αφθονία στην εκάστοτε χώρα. Ωστόσο το σογιέλαιο είναι πρωταρχικής σημασίας ως πηγή βιοντήζελ στις Η.Π.Α., ενώ πολλές ευρωπαϊκές χώρες δείχνουν ενδιαφέρον για το κραμβέλαιο ενώ χώρες με τροπικό κλίμα προτιμούν την αξιοποίηση του φοινικέλαιου και το καρυδέλαιο.

Στη χώρα μας τα λεγόμενα ενεργειακά φυτά είναι το καλαμπόκι, η ελαιοκράμβη, το βαμβακέλαιο, ο ηλίανθος και ο αραβόσιτος. Εκτός από τις προαναφερόμενες καλλιέργειες, σημαντικό ρόλο στην εξασφάλιση εγχώριων πρώτων υλών για την παραγωγή βιοντήζελ, έχουν και τα φυτικά σπορέλαια που είναι διαθέσιμα στην ελληνική αγορά. Από αυτά, το σογιέλαιο και το ηλιέλαιο υπάρχουν σε σημαντικές ποσότητες. Επιπροσθέτως, άλλες πηγές βιοντήζελ που έχουν ερευνηθεί περιλαμβάνουν τα ζωϊκά λίπη και τα χρησιμοποιημένα λάδια του μαγειρέματος. Στο σχήμα 2.1. φαίνονται σχηματικά οι πηγές του βιοντήζελ.



Σχήμα 2.1. : Σχηματική απεικόνιση των πηγών του βιοντήζελ

(Πηγή: Διαδικτυακός τόπος [www.bioenergynews.blogspot.com](http://www.bioenergynews.blogspot.com))

## 2.2. Λόγοι στροφής προς το βιοντήζελ

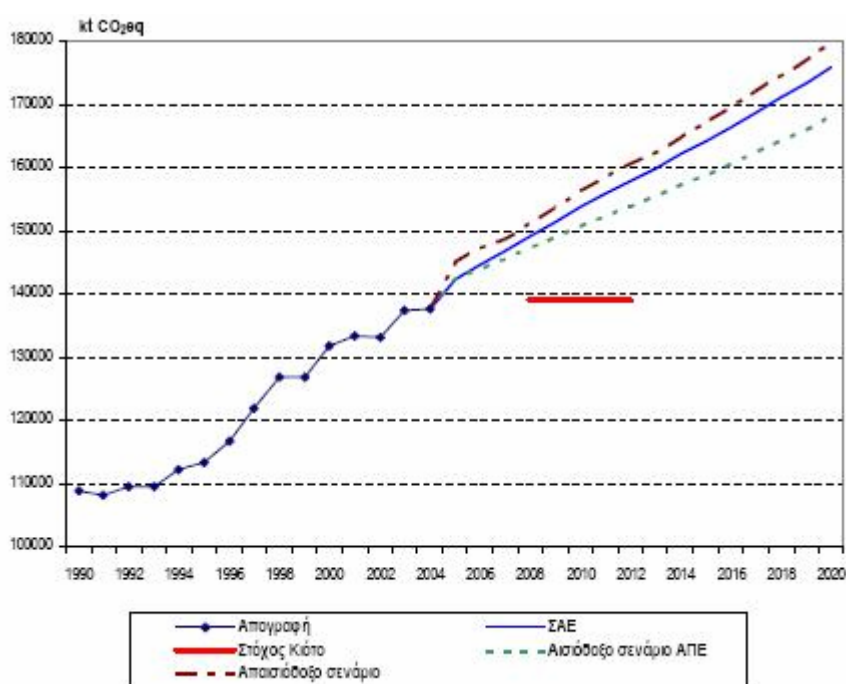
Το βιοντήζελ είναι ελκυστικό καύσιμο για πολλούς λόγους. Εκτός του ότι αποτελεί ανανεώσιμο πόρο, δημιουργεί ανεξαρτησία από το εισαγόμενο εμπόριο πετρελαίου και δεν εξαντλεί τους φυσικούς πόρους, το ενδιαφέρον για την υγεία και το περιβάλλον είναι οι κύριοι παράγοντες που το καθιστούν γενικά αποδεκτό.

Οι συνεχώς και αυστηρότεροι κανονισμοί στις εκπομπές αερίων ανάγκασαν τους ερευνητές να αναζητήσουν τρόπους μείωσης των εκπομπών μέσω της τροποποίησης των καυσίμων. Βρέθηκε ότι η προσθήκη οξυγόνου μπορεί να μειώσει τις εκπομπές από τα αυτοκίνητα. Οι λόγοι λοιπόν που συνέβαλαν στη συστηματική έρευνα γύρω από την ενεργειακή αξιοποίηση ανανεώσιμων πρώτων υλών είναι η επιτακτική ανάγκη να αντιμετωπισθεί η ατμοσφαιρική ρύπανση, η πίεση να δημιουργηθούν νέες αγορές για την απορρόφηση της αγροτικής υπερπαραγωγής, η δυνατότητα να αξιοποιηθούν οι μη καλλιεργούμενες αγροτικές εκτάσεις και τέλος η ανάγκη να αντιμετωπισθεί το πρόβλημα των διαρκώς φθινόντων ενεργειακών αποθεμάτων .

### 2.2.1. Περιβαλλοντικά οφέλη

Μία παγκόσμια απειλή για το περιβάλλον αποτελεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Τα τελευταία χρόνια γίνεται συχνά λόγος για υπερθέρμανση του πλανήτη, λιώσιμο των πάγων και αύξηση του επιπέδου των θαλασσών. Όλα τα παραπάνω

οφείλονται στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Κατά τη διάρκεια αυτού του φαινομένου ένα μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στη γη, επανακτινοβολείται με τη μορφή υπέρυθρης ακτινοβολίας και διαφεύγει στο διάστημα. Σε φυσιολογικές συνθήκες ένα ποσοστό αυτής της υπέρυθρης ακτινοβολίας δεσμεύεται από τους υδρατμούς και το διοξείδιο του άνθρακα που υπάρχει στον ατμοσφαιρικό αέρα και επανεκπέμπεται προς τη γη θερμαίνοντας την επιφάνειά της. Σε περίπτωση όμως που στον ατμοσφαιρικό αέρα υπάρχει το CO<sub>2</sub> σε μεγαλύτερες ποσότητες λόγω ατμοσφαιρικής ρύπανσης, δεσμεύεται πολύ μεγαλύτερο μέρος της υπέρυθρης ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας. Το παρακάτω σχήμα παριστάνει τη συνεχόμενη αύξηση του επιπέδου του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα, καθώς και την προβλεπόμενη αύξησή του, μέχρι το 2020. Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει το στόχο του Κιότο, για σταθεροποίηση των εκπομπών του.



**Σχήμα 2.2.: Διάγραμμα ανάλυσης ευαισθησίας σχετικά με τη μελλοντική εξέλιξη των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, στο χρονικό ορίζοντα του 2020**  
(Πηγή: [www.climatechange.gr](http://www.climatechange.gr))

Στο μείζον αυτό πρόβλημα, τα βιοκαύσιμα μπορεί να αποτελέσουν τη λύση. Η καύση της βιομάζας δεν επιβαρύνει το φαινόμενο του θερμοκηπίου, αφού έχει μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα. Αυτό συμβαίνει διότι το βιοντήζελ είναι καύσιμο οργανικής προέλευσης, ο άνθρακας δηλαδή ο οποίος περιέχει έχει δεσμευτεί από την



ατμόσφαιρα κατά την ανάπτυξη της οργανικής ύλης (δηλ. την ανάπτυξη των οργανισμών που χρησιμοποιούνται ως βιομάζα). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το ισοζύγιο εκπομπών σε όλο τον κύκλο παραγωγής – κατανάλωσης του καυσίμου να είναι θεωρητικά μηδενικό, για μικρό σχετικά χρονικό διάστημα. Το CO<sub>2</sub> που απελευθερώνεται δεσμεύεται πάλι από τα φυτά. Δε συντελεί έτσι στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Εκτός από το φαινόμενο του θερμοκηπίου ένα ακόμη φαινόμενο που συμβάλλει στην αλλοίωση του περιβάλλοντος και την υποβάθμιση της ποιότητας της ζωής μας, είναι η όξινη βροχή. Οφείλεται στο διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>), που εκλύεται από τα εργοστάσια και τα αυτοκίνητα και το οποίο αφού ενωθεί με τους υδρατμούς της ατμόσφαιρας μετατρέπεται σε οξέα, κυρίως θειικό οξύ. Τα οξέα αυτά μαζί με άλλες ενώσεις διαλυόμενες στο νερό της βροχής δημιουργούν την όξινη βροχή, η οποία είναι άμεσα τοξική και ρυπαίνει τα νερά και το έδαφος. Στη βιομάζα δεν υπάρχει θείο, άρα περιορίζονται σημαντικά οι εκπομπές διοξειδίου του θείου.

Στο πνεύμα μείωσης της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος και βελτίωσης της ποιότητας ζωής στις βιομηχανικά αναπτυγμένες χώρες εντάσσεται και η Οδηγία 2003/30/EK/O8.05.03 της Ε.Ε. με την οποία καλούνται τα κράτη μέλη να μεριμνήσουν ώστε το ελάχιστο ποσοστό βιοκαυσίμων το 2010 και το 2020 να είναι αντίστοιχα 5,75 % και 20 %.

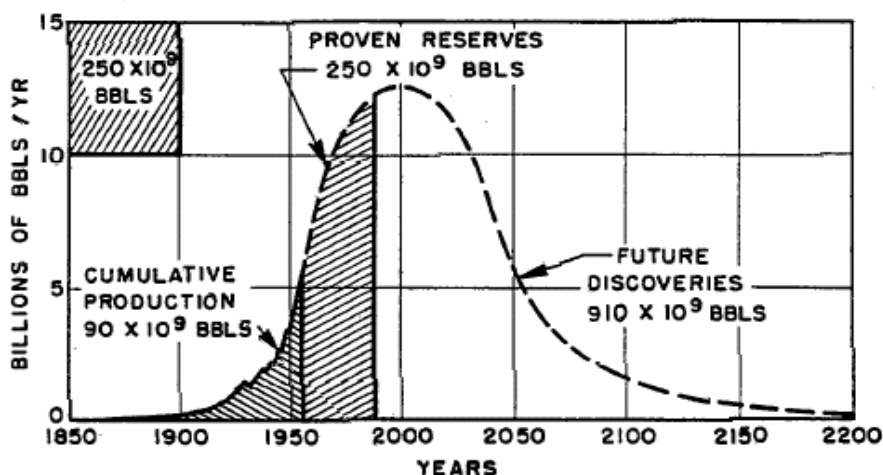
### **2.2.2. Η τιμή του πετρελαίου**

Τα τελευταία χρόνια σημειώνεται διαρκής άνοδος της τιμής του πετρελαίου και από 20 δολάρια που στοίχιζε το βαρέλι το 2002, σήμερα στοιχίζει 130 δολάρια και αναμένεται περαιτέρω αύξησή του. Αλλά ας κάνουμε μια ιστορική ανασκόπηση του θέματος.

Υπάρχει μια θεωρία, η λεγόμενη θεωρία ‘peak oil’, η οποία εκτιμά ότι η παγκόσμια παραγωγή πετρελαίου θα αγγίξει σύντομα το σημείο κορύφωσής της. Η θεωρία ‘peak oil’, διατυπώθηκε για πρώτη φορά από τον γεωλόγο Μάριον Κινγκ Χάμπερτ (M.K. Hubbert), ο οποίος το 1956 προέβει στην εκτίμηση ότι η παραγωγή πετρελαίου στις Η.Π.Α. θα αγγίξει το σημείο κορύφωσής της μεταξύ 1965 και 1970 κι έπειτα θα ακολουθούσε πτωτική καμπύλη γνωστή τώρα ως, η ‘καμπύλη του Χάμπερτ’.

Η καμπύλη κορύφωσης Χάμπερτ είναι ένα κωδωνοειδές μοντέλο παραγωγής μιας συγκεκριμένης χώρας, περιοχής ή του πλανήτη στη βάση της υπόθεσης ενός συνόλου

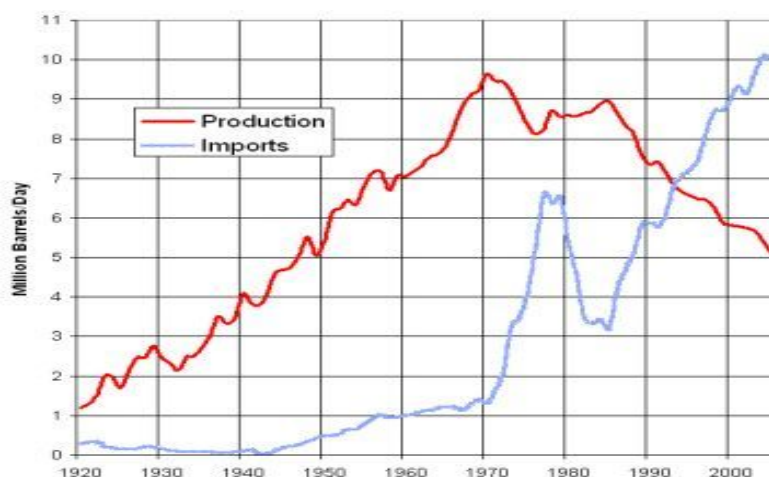
ανακτήσιμων ποσοτήτων αργού πετρελαίου. Το σχήμα 2.2 παριστάνει την καμπύλη του Χάμπερτ που συσχετίζει το έτος με την παραγωγή πετρελαίου και στο οποίο φαίνονται οι περιοχές της συνολικής παραγωγής πετρελαίου (accumulative productions) έως το 1960 περίπου, τις πηγές αποθεμάτων (proven reserves) και τις μελλοντικές ανακαλύψεις του πετρελαίου (future discoveries).



Σχήμα 2.3.: Η καμπύλη του Χάμπερτ και η θεωρία ‘peak oil’

(Πηγή: Διαδικτυακός τόπος [www.commonswikimedia.org](http://www.commonswikimedia.org))

Σήμερα πλέον, τα στοιχεία της Energy Information Administration, της στατιστικής υπηρεσίας του Υπουργείου Ενέργειας των ΗΠΑ, δείχνουν ότι όντως η αμερικανική παραγωγή πετρελαίου έφθασε στην κορύφωσή της το 1970, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 2.1 που ακολουθεί:



Σχήμα 2.4.: Διάγραμμα παραγωγής και εισαγωγών πετρελαίου των ΗΠΑ την περίοδο 1920-2005

(Πηγή: EIA)

Η παραπάνω καμπύλη (σχ. 2.3.) επιβεβαιώνει την πρόβλεψη του Χάμπερτ. Μάλιστα, το 2005 οι εισαγωγές πετρελαίου των ΗΠΑ ήταν διπλάσιες από την εγχώρια παραγωγή πετρελαίου. Ωστόσο ‘peak oil’ δε σημαίνει εξάντληση του πετρελαίου, αλλά εξάντληση του φθηνού πετρελαίου. Πρακτικά θα ισχύσει όταν δαπανήσουμε τις μισές ποσότητες πετρελαίου του πλανήτη και πολλοί ειδικοί έχουν αποφανθεί ότι ήδη έχει γίνει αυτό οπότε σύντομα, αρχίζει η αντίστροφη πορεία.

Οι πετρελαϊκές εταιρείες έχουν εξορύξει το πετρέλαιο που ήταν εύκολο και οικονομικό να εξορυχθεί. Αυτό το πετρέλαιο βρισκόταν στο έδαφος και σχετικά κοντά στην επιφάνεια και ήταν χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, γεγονός που έκανε εύκολη τη διύλισή του. Το πετρέλαιο που έχει απομείνει στον πλανήτη είναι πιθανό να βρίσκεται σε απόμακρες περιοχές, μακριά από τις αγορές, σε μικρά ή χαμηλής ποιότητας πεδία και γι’ αυτό απαιτούνται περισσότερα χρήματα και ενέργεια για την εξόρυξη και διύλισή του. Επιπλέον, όλα τα πετρελαϊκά πεδία φθάνουν κάποια στιγμή στο σημείο όπου η περαιτέρω εκμετάλλευσή τους δεν είναι ενεργειακά και οικονομικά βιώσιμη. Αν δηλαδή απαιτείται η δαπάνη ενός βαρελιού πετρελαίου για την εξόρυξη ενός βαρελιού πετρελαίου, τότε η περαιτέρω εξόρυξη δεν έχει νόημα ανεξάρτητα από την τιμή του πετρελαίου.

Δεδομένου επίσης του γεγονότος ότι υπάρχει αύξηση της ζήτησης ενέργειας από χώρες με τεράστιο πληθυσμό, όπως η Κίνα, συμπεραίνεται ότι το πετρέλαιο αποτελεί μια πεπερασμένη πηγή ενέργειας. Η παραπάνω καταγεγραμμένη πραγματικότητα καθιστά αναγκαία την έρευνα, βελτίωση και χρησιμοποίηση εναλλακτικών μορφών ενέργειας.

### **2.3. Αντίθετη άποψη**

Παρ’ όλη όμως την πραγματικότητα που αναφέρθηκε παραπάνω, είναι έντονη η υποστήριξη της αντίθετης γνώμης. Ένα κεντρικό ερώτημα που τίθεται από τις περιβαλλοντικές οργανώσεις είναι το εάν όντως τα βιοκαύσιμα είναι πράσινα. Από τη μία μεριά, το βιοντήζελ και η βιοαιθανόλη εκπέμπουν όταν καίγονται, λιγότερα αέρια θερμοκηπίου (διοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του θείου), αλλά από την άλλη εκπέμπουν περισσότερους υδρογονάνθρακες και τοξικά συστατικά. Έτσι, το τελικό αποτέλεσμα στο περιβάλλον είναι πολύπλοκο.

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση έχει δημιουργηθεί μια συμφωνία με το όνομα ‘biofuelwatch’, σύμφωνα με την οποία ζητείται να εγκαταλειφθούν οι στόχοι της

Ευρωπαϊκής Ένωσης, δηλαδή η αντικατάσταση κατά ένα ποσοστό 10 % του συμβατικού καυσίμου από καύσιμα φυτικής προέλευσης έως το 2020. Ο στόχος αυτός σύμφωνα με οικολόγους ερευνητές θα προωθήσει ποικιλίες με χαμηλές ενεργειακές αποδόσεις, ενώ θα έχει ως αποτέλεσμα την αποψίλωση των δασών και την απώλεια της βιοποικιλότητας, ενώ συγχρόνως θα ενισχύσει τοπικές διενέξεις για τη χρήση των εδαφών.

Θεωρείται ότι ο ρυθμός καταστροφής των δασικών οικοσυστημάτων χωρίς την άμεση αποκατάστασή τους, δε θα είχε καμία επίδραση στη μείωση των επιπέδων του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, ακόμα και με τη χρήση των βιοκαυσίμων. Υποστηρίζεται επίσης, ότι η ενεργειακή απόδοση των βιοκαυσίμων είναι άниση καθώς η ευδοκίμηση των φυτών που είναι πραγματικά αποδοτικά παρατηρείται μόνο σε τροπικές περιοχές, όπως τα φοινικόδεντρα για την παραγωγή βιοντήζελ και το ζαχαροκάλαμο για την παραγωγή βιοαιθανόλης.

Σήμερα, παρόλο που λιγότερο από το 1 % της παραγόμενης ενέργειας στον κόσμο αντιπροσωπεύεται από τα βιοκαύσιμα, η επιρροή τους στις τιμές των αγροτικών προϊόντων έχει γίνει αισθητή. Αναφέρεται από τους ειδικούς, ότι «θα ήταν οικονομικά παρανοϊκό να αφιερωθεί πολλή ενέργεια μέσω της εντατικής παραγωγής και χρήσης λιπασμάτων, ώστε να παραχθεί ενέργεια μέσω των βιοκαυσίμων» όπως και ότι «θα χρειάζονταν δύο πλανήτες για να γεμίσουν και τα στομάχια και τα ρεζερβουάρ αλλά και για να διατηρηθεί η βιοποικιλότητα στο μέλλον». Η αύξηση στις τιμές των γεωργικών προϊόντων είναι ένα ακόμη παρελκόμενο της χρήσης γης για την καλλιέργεια των ενεργειακών φυτών.

Γεγονός αποτελεί και η εγκατάλειψη των παραδοσιακών καλλιεργειών, με σκοπό την καλλιέργεια φυτών που θα χρησιμοποιηθούν ως βιοκαύσιμα. Συνέπεια αυτών, είναι ο διπλασιασμός της τιμής του καλαμποκιού στις αρχές του 2006, η αύξηση της τιμής του σιταριού στα υψηλότερα επίπεδα της τελευταίας δεκαετίας, όπως και η μείωση της βιοποικιλότητας.

## **2.4. Οικονομία του βιοντήζελ**

Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, τα πλεονεκτήματα του βιοντήζελ είναι η μείωση των εκπομπών αερίων, η συνεισφορά στη μείωση της εξάρτησης της χώρας από την εισαγωγή πετρελαίου και προϊόντων του, η υποστήριξη της γεωργίας με την προσφορά ευκαιριών αγοράς για ανάπτυξη της εγχώριας καλλιέργειας καθώς και η συνεχώς

αυξανόμενη αποδοχή του από τους κατασκευαστές των μέσων μεταφοράς. Ο σημαντικότερος οικονομικός παράγοντας προς μελέτη για το κόστος της παραγωγής βιοντήζελ, είναι η πρώτη ύλη, που αποτελεί το 80 % περίπου του συνολικού κόστους του.

Το κόστος του βιοντήζελ ποικίλλει βασιζόμενο στα κύρια αποθέματα, τη γεωγραφική περιοχή, τη διακύμανση στην παραγωγή σοδειάς από εποχή σε εποχή, την τιμή του ακατέργαστου πετρελαίου και άλλους παράγοντες. Το κόστος του βιοντήζελ μπορεί να ανέλθει σε τιμές υπερδιπλάσιες του πετρελαϊκού ντήζελ. Η μεγάλη τιμή του οφείλεται κατά ένα μεγάλο ποσοστό στην υψηλή τιμή της πρώτης ύλης. Εν τούτοις, μπορεί να παραχθεί κι από άλλες πρώτες ύλες είναι τα ζωικά λίπη (βοδινό λίπος, χοιρινό λαρδί) καθώς και από χρησιμοποιημένα λάδια βιομηχανιών και εστιατορίων.

Το βιοντήζελ από ζωικά λίπη έχει το χαμηλότερο κόστος παραγωγής που κυμαίνεται από 0.4-0.5 \$ ανά ισοδύναμο λίτρο πετρελαίου κίνησης. Το βιοντήζελ που παράγεται από καλλιέργειες (ελαιούχοι σπόροι) έχει αντίστοιχο κόστος 0.6-0.8 \$ ενώ αναμένεται να μειωθεί μελλοντικά κατά 0.1-0.3 \$. Το βιοντήζελ δεύτερης γενιάς που παράγεται από βιομάζα έχει προς το παρόν υψηλό κόστος παραγωγής, 0.9 \$ ανά ισοδύναμο λίτρο πετρελαίου κίνησης, με το κόστος τα επόμενα χρόνια να διαμορφώνεται σε 0.7- 0.8 \$.

Η πλέον ελπιδοφόρα προσέγγιση για τη μείωση του κόστους παραγωγής βιοντήζελ στο κοντινό μέλλον, είναι η χρησιμοποίηση πιο φτηνής πρώτης ύλης όπως για παράδειγμα η χρήση των ποσοτήτων της χαλασμένης σόγιας, το ζωικό λίπος του βοδινού και χοιρινού κρέατος, το τηγανισμένο λίπος και τα χρησιμοποιημένα λάδια εστιατορίων και άλλα παρόμοια υποπροϊόντα. Σ' αυτή την περίπτωση όμως παρουσιάζονται προβλήματα συλλογής, αποθήκευσης και ομοιογένειας της πρώτης ύλης.

Με τη χρήση των μαγειρικών ελαίων σαν πρώτη ύλη, η βιωσιμότητα μιας συνεχούς διαδικασίας μετεστεροποίησης και η ανάκτηση της γλυκερίνης ως υποπροϊόν του βιοντήζελ, είναι βασικές παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπ' όψη για την ελάττωση του κόστους παραγωγής του. Με τις πρόσφατες αυξήσεις στις τιμές του πετρελαίου και τις αβεβαιότητες όσον αφορά τη διαθεσιμότητα του πετρελαίου, υπάρχει ένα ανανεωμένο ενδιαφέρον στα καύσιμα φυτικής προέλευσης για τις μηχανές εσωτερικής καύσης.

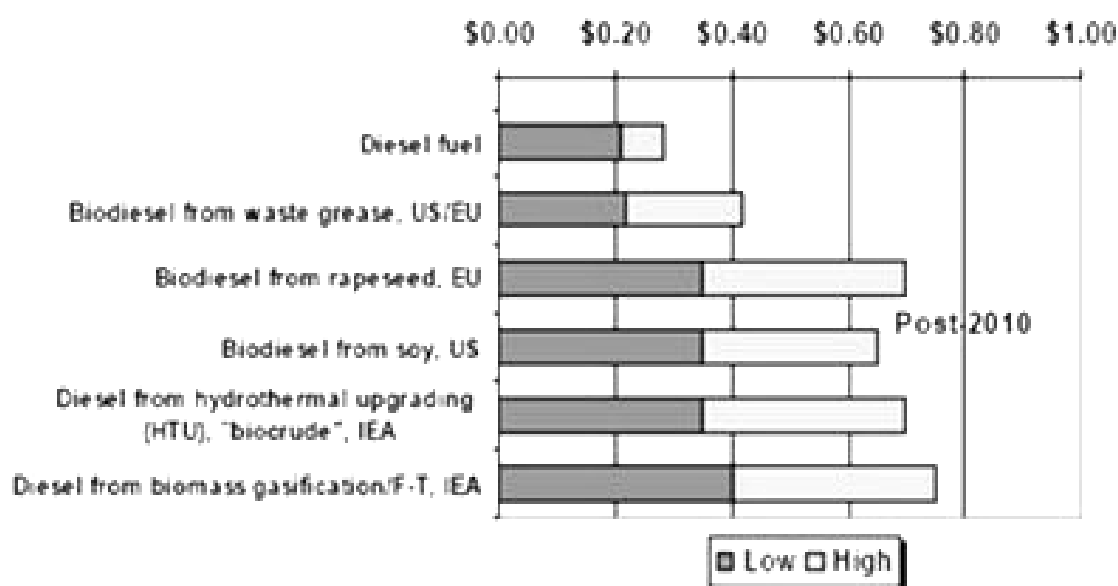
Το κόστος της διάθεσης των βιοκαυσίμων στην ελληνική αγορά έγκειται στην απώλεια εισόδων του Κρατικού Προϋπολογισμού, λόγω αποφορολόγησης αυτών, δηλαδή απαλλαγής τους, μερικώς ή ειδικώς, από την επιβολή του Ειδικού Φόρου

Κατανάλωσης. Αντίθετα, τα οφέλη από τη διάθεση των βιοκαυσίμων στην ελληνική αγορά είναι μαγαλύτερα και διακρίνονται σε :

1. σημαντικό συναλλαγματικό όφελος, λόγω μείωσης των εισαγωγών πετρελαίου,
2. όφελος από μείωση εκπομπών CO<sub>2</sub>, που μεταφράζεται και σε οικονομική ωφέλεια λόγω των δεσμεύσεων της χώρας από το πρωτόκολλο του Κιότο,
3. οφέλη από νέες θέσεις εργασίας και επιδοτήσεις ενεργειακών καλλιεργειών.

Στα παραπάνω οφέλη από τη χρήση των βιοκαυσίμων πρέπει να συνυπολογιστούν κι αυτά για την ελληνική αγροτική οικονομία μέσω της αναδιάρθρωσης των καλλιεργειών, με αποτέλεσμα όχι μόνο την ενίσχυση του αγροτικού εισοδήματος, αλλά και τη συγκράτηση του πληθυσμού της υπαίθρου, την ενδυνάμωση της περιφερειακής ανάπτυξης και εν κατακλείδι την αύξηση του Α.Ε.Π. Επιπλέον, σημαντικά θα είναι τα οφέλη στο περιβάλλον και στη δημόσια υγεία.

Μία εκτίμηση για τη διαμόρφωση του κόστους παραγωγής βιοντήζελ μετά το 2010 παρουσιάζεται στο παρακάτω ραβδόγραμμα. Στο διάγραμμα, η δεύτερη, τρίτη, τέταρτη και τελευταία ράβδος αναφέρονται στο κόστος παραγωγής βιοντήζελ από λίπη (Ε.Ε. και ΗΠΑ), ελαιοκράμβη (Ε.Ε.), σόγια (ΗΠΑ) και βιομάζα, αντίστοιχα.



**Σχήμα 2.5.: Διάγραμμα προβλεπόμενου κόστους παραγωγής βιοντήζελ σε Ε.Ε και ΗΠΑ**

(Πηγή: EIA)

## 2.5. Συμπέρασμα

Αδιαμφισβήτητα, το βιοντήζελ είναι ένα καύσιμο που έχει θετικές προοπτικές διότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις μεταφορές με σημαντικά οφέλη για το περιβάλλον. Δεν μπορεί να ισχυριστεί κανείς ότι αποτελεί μοναδική λύση στο ενεργειακό πρόβλημα ούτε καν μόνο στις μεταφορές. Σε συνδυασμό όμως με άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας συμβάλλει στη μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα και στη μείωση της ρύπανσης κι αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη λύση στο πρόβλημα εξάνλησης των ενεργειακών αποθεμάτων. Οι κανονισμοί για τις εκπομπές αερίων γίνονται ολοένα και πιο αυστηροί, συνεπώς κάθε χώρα πρέπει να μεριμνήσει προς την κατεύθυνση μείωσής τους, με τη χρήση βιοκαυσίμων.

Τα παραπάνω όμως δεν οδηγούν στο συμπέρασμα, ότι το βιοντήζελ είναι μονοσήμαντα καλή επιλογή, αφού παρόλα τα θετικά του αποτελέσματα, υπάρχει και η αρνητική πλευρά του. Συνεπώς ο τρόπος με τον οποίο θα επιτευχθούν τα βέλτιστα αποτελέσματα για την εκάστοτε χώρα, εξαρτάται από παράγοντες που αφορούν την οικονομία της, τις υπάρχουσες καλλιεργήσιμες εκτάσεις της και τον τρόπο εκμετάλλευσής τους, είτε ως παραδοσιακές καλλιέργειες, είτε ως καλλιέργειες φυτών για βιοκαύσιμα.

## **Κεφάλαιο 3**

### **Το βιοντήζελ στην Ελλάδα**

#### **3.1. Εισαγωγή**

Η εξέλιξη της παραγωγής των βιοκαυσίμων στην Ελλάδα τα τελευταία χρόνια δεν ήταν η αρμόζουσα, αφού όπως αναφέρθηκε στο πρώτο κεφάλαιο, η Ελλάδα δεν κατάφερε να επιτύχει το στόχο της 2 % αναλογίας βιοκαυσίμων, μέχρι το τέλος του 2005, όπως είχε προβλεφθεί. Αυτό οφείλεται κυρίως στην έλλειψη μακροπρόθεσμου σχεδιασμού και συντονισμού και στην απουσία μιας σταθερής και ισχυρής πολιτικής βούλησης.

Η γεωργία είναι ένας από τους σημαντικότερους τομείς της οικονομικής δραστηριότητας στην Ελλάδα και συνεισφέρει στο 6 % του ΑΕΠ και στο 20 % της απασχόλησης (*διαδικτυακός τόπος [www.cres.gr](http://www.cres.gr)*). Παρόλ' αυτά η συνεισφορά της γεωργίας στο ΑΕΠ, παρουσιάζει συνεχή πτώση, καθώς η γεωργική απασχόληση εκφρασμένη σε μερίδιο της συνολικής απασχόλησης μειώθηκε κατά 5 %, από τις αρχές της δεκαετίας του '90. Από τη συνολική έκταση της γης των 13,2 εκατομμυρίων εκταρίων, τα 9,2 είναι δοσμένα στη γεωργία, εκ των οποίων τα 5,2 είναι βοσκοτόπια, τα 3,9 καλλιεργήσιμα και περίπου 0,5 εκατομμύρια εκτάρια αφήνονται προς αγρανάπαυση κάθε χρόνο.

Οι καλλιέργειες παραγωγής βιοελαίων στην Ελλάδα είναι το βαμβάκι, ο ηλίανθος, η ελαιοκράμβη, η σόγια, η σουσαμιά, η αγριοαγκινάρα και η αραχίδα, ενώ στο εξωτερικό είναι ο φοίνικας, η καρύδα και η *jatropha*. Περαιτέρω ανάλυση γίνεται στην επόμενη παράγραφο. Στον παρακάτω πίνακα, φαίνονται εκτενώς οι στόχοι της χώρας μας για τα επόμενα χρόνια:



**Πίνακας 3.1.: Ποσοστό βιοντήζελ που απαιτείται ως αναλογία επί του συνόλου του ντήζελ**

Year	Estimated Automotive Diesel Consumption (000 tons)	Percentage of Biodiesel used	Biodiesel Required (tons)
2005	2.084	2,00%	46.976
2006	2.125	3,00%	71.851
2007	2.167	4,00%	97.695
2008	2.208	4,50%	111.986
2009	2.249	5,00%	126.739
2010	2.290	5,75%	148.407

(Πηγή: 4<sup>η</sup> Εθνική έκθεση σχετικά με την προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για μεταφορές στην Ελλάδα την περίοδο 2005-2010)

## **3.2. Κύριες καλλιέργειες παραγωγής βιοελαίων**

### **3.2.1. Ο ηλίανθος (sunflower)**

Το 2001, περίπου το 13 % της παγκόσμιας παραγωγής ελαιόσπορων ήταν ηλιέλαιο, με την Ευρωπαϊκή Ένωση να είναι μία από τις πρωτοπόρες παραγωγούς. Η περιεκτικότητα του σπόρου σε λάδι ποικίλλει από 25 έως 48 % και η ακατέργαστη πρωτεΐνη από 15 έως 20 %. Η περιεκτικότητα σε λάδι των ποικιλιών που καλλιεργούνται στην Ελλάδα κυμαίνεται από 40 έως 45 % και η ακατέργαστη πρωτεΐνη από 15 μέχρι 20 %. Οι αντίστοιχες αποδόσεις σε σπόρο ποικίλλουν από 1,3 έως 3 tn/ha (τόνους ανά εκτάριο).

Το ηλιέλαιο είναι η κύρια αγροτική παραγωγή μεταξύ των ελαϊκών φυτών που καλλιεργούνται σήμερα στην Ελλάδα και ευδοκμεί κυρίως στις βορειότερες περιοχές της χώρας (Μακεδονία, Θράκη). Πρέπει να σημειωθεί ότι η καλλιεργούμενη έκταση και η παραγωγή σπόρου σημείωσε σπουδαία άνοδο την τελευταία δεκαετία. Σύμφωνα με τα μέχρι στιγμής αποτελέσματα, είναι η καταλληλότερη καλλιέργεια για παραγωγή βιοντήζελ στην Ελλάδα. Από ένα στρέμμα ηλίανθο παράγονται κατά μέσο όρο 1120-2100 kg σπόρου με αντίστοιχη παραγωγή 43-75 l βιοντήζελ.



**Εικόνα 3.1.: Ηλιάνθος**

(Πηγή: [www.bioenergynews.blogspot.com](http://www.bioenergynews.blogspot.com))

### **3.2.2. Η ελαιοκράμβη (rapeseed)**

Το 2001, περίπου 12 % της παγκόσμιας παραγωγής ελαίου ήταν κραμβέλαιο, από το οποίο το 26 % καλλιεργούνταν στην Ευρώπη. Η παγκόσμια παραγωγή κραμβέλαιου ανερχόταν σε 38,5 Mtons το 2001 – 2002, με τη Γαλλία και τη Γερμανία να είναι οι κύριοι παραγωγοί, αφού συνεισφέραν με ποσοστό 11 % και 9 % αντίστοιχα στην παγκόσμια παραγωγή.

Ο σπόρος της ελαιοκράμβης περιέχει συνήθως 30 – 50 % λάδι και ακατέργαστη πρωτεΐνη 10 – 45 %.

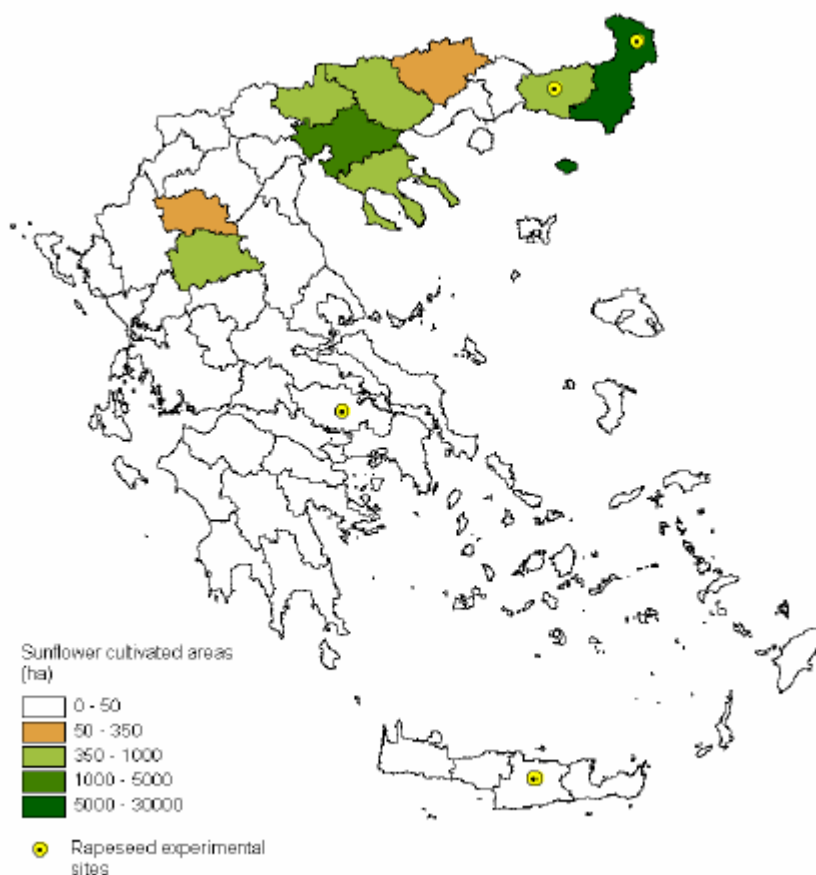
Στην Ελλάδα, ελαιοκράμβη μπορεί να καλλιεργηθεί το χειμώνα ή την άνοιξη. Άρχισε να καλλιεργείται τα τελευταία 2 - 3 χρόνια, για τη χρήση του κραμβέλαιου στην παραγωγή βιοντήζελ. Στη χώρα μας η απόδοση σε σπόρο κυμαίνεται από 50 - 350 κιλά/στρέμμα που συνεπάγεται μέγιστη παραγωγή βιοκαυσίμου περί τα 120 l. Σύμφωνα με τα πρώτα αποτελέσματα, η ελαιοκράμβη ενδείκνυται για καλλιέργεια μόνο στη βόρεια Ελλάδα. Από ένα στρέμμα ελαιοκράμβη παράγονται κατά μέσο όρο 120-250 κιλά σπόρος με αντίστοιχη παραγωγή 43 - 90 l βιοντήζελ.



**Εικόνα 3.2.: Ελαιοκράμβη**

(Πηγή: [www.bioenergynews.blogspot.com](http://www.bioenergynews.blogspot.com))

Ο χάρτης που ακολουθεί δείχνει τις περιοχές που καλλιεργείται ηλιάνθος, καθώς επίσης και σπόροι ελαιοκράμβης.

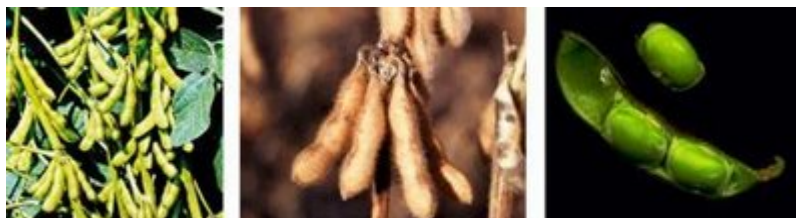


**Σχήμα 3.1.: Περιοχές της Ελλάδας όπου καλλιεργούνται ορισμένα ενεργειακά φυτά** (Πηγή: 4<sup>η</sup> Εθνική έκθεση σχετικά με την προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για μεταφορές στην Ελλάδα την περίοδο 2005-2010)

### 3.2.3. Η σόγια (soybean)

Η παγκόσμια παραγωγή σόγιας ανήλθε στους 156 Mtons το 1999–2000, με αποδόσεις που κυμαίνονταν από 2,3 έως 4 tn/εκτάριο παραγωγή που αντιπροσωπεύει το 52 % της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής ελαιόσπορων. Το σογιέλαιο καλλιεργείται κυρίως για τους σπόρους του οι οποίοι χρησιμοποιούνται εμπορικά για ανθρώπινη κατανάλωση, ζωοτροφή και εκχύλιση λαδιού. Οι σπόροι της περιέχουν συνήθως 15–22 % λάδι, ενώ η πρωτεΐνη κυμαίνεται από 40 μέχρι 50 %. Η μέση απόδοση από την καλλιέργεια της σόγιας είναι 1,5–3,5 tn/εκτάριο.

Στην Ελλάδα, η σόγια ευδοκμεί στην Ήπειρο και στη νότια Πελοπόννησο. Πρέπει να αναφερθεί ότι η καλλιεργούμενη έκταση όπως και η παραγωγή σόγιας μειώθηκε δραματικά την τελευταία δεκαετία, ενώ αντίστοιχα αυξήθηκαν οι εισαγωγές της.



**Εικόνα 3.3.: Λοβοί και σπόροι σόγιας**

(Πηγή: [www.bioenergynews.blogspot.com](http://www.bioenergynews.blogspot.com))

#### **3.2.4. Σουσαμιά (Sesame)**

Η σουσαμιά, είναι μονοετές φυτό και ο σπόρος του περιέχει από 44 μέχρι και 63 % έλαιο και 19-26 % ακατέργαστη πρωτεΐνη. Η σουσαμιά αποδίδει 0,5–2,5 tn/εκτάριο, αναλόγως της ποικιλίας, του κλίματος και τις τεχνικές καλλιέργειας που εφαρμόζονται. Για κερδοφόρα εμπορική παραγωγή απαιτούνται 2 tn/εκτάριο, ποσοστό που έχει επιτευχθεί σε πολλές χώρες.



**Εικόνα 3.4.: Σπόροι και άνθη σουσαμιάς**

(Πηγή: [www.bioenergynews.blogspot.com](http://www.bioenergynews.blogspot.com))

Η καλλιέργεια σουσαμιάς εξαπλώνεται σε όλη την Ελλάδα με έμφαση στα νότια και ανατολικά νησιά του Αιγαίου. Ωστόσο, η καλλιεργήσιμη έκταση με σουσαμιά μειώθηκε δραματικά την τελευταία δεκαετία φτάνοντας σήμερα να είναι πολύ μικρή.

### 3.2.5. Αγριαγκινάρα (Cardoon)

Η αγριαγκινάρα είναι πολυετές φυτό της Μεσογειακής ζώνης και ήταν γνωστή στους αρχαίους Αιγυπτίους, Έλληνες και Ρωμαίους. Σήμερα αναπτύσσεται αυτοφυώς σε πολλά μέρη του κόσμου, αλλά τα τελευταία 15 χρόνια μελετάται συστηματικά από τους επιστήμονες και φαίνεται ότι είναι ένα πολλά υποσχόμενο ενεργειακό φυτό για τις χώρες της Μεσογείου για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας από τη βιομάζα του.

Εκτός από τη βιομάζα που είναι το κύριο προϊόν της καλλιέργειας, ο σπόρος της αγριαγκινάρας περιέχει μέχρι 25 % λάδι που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή βιοντήζελ. Η καλλιέργεια παράγει 100-200 κιλά σπόρου ανά στρέμμα που μεταφράζεται σε μέγιστη παραγωγή 50 λίτρων βιοκαυσίμου ανά στρέμμα. Ήδη στην Κ. Ελλάδα καλλιεργούνται πιλοτικά 4.000 στρέμματα αγριαγκινάρας για παραγωγή βιοντήζελ από την εταιρεία Agroinvest.



**Εικόνα 3.5.: Καλλιέργεια αγριαγκινάρας, ταξιανθίες και σπόροι**

(Πηγή: [www.bioenergynews.blogspot.com](http://www.bioenergynews.blogspot.com))



### 3.2.6. Αραχίδα (cynara)

Η αραχίδα είναι το γνωστό αράπικο φιστίκι. Καλλιεργείται παγκόσμια σαν ετήσια σοδειά, κυρίως για τον καρπό του. Το περιεχόμενο λάδι στον καρπό του φιστικιού είναι 40 – 50 % και η πρωτεΐνη 25 – 40 %. Παράγονται 0,3 έως 4 tn/εκτάριο, αναλόγως κλίματος, ποικιλίας και μεθόδων καλλιέργειας. Η μέση σοδειά για το ελληνικό κλίμα είναι 2,6 tn/εκτάριο.

Στην Ελλάδα, το φιστίκι καλλιεργείται αποκλειστικά για τον καρπό του, ο οποίος καταναλώνεται κυρίως ως ξηρός καρπός και σπόρος. Η καλλιέργειά του κυριαρχεί στην Πελοπόννησο και σε μικρότερο ποσοστό στη Μακεδονία. Εδώ, πρέπει να σημειωθεί ότι η καλλιεργούμενη έκταση όπως και η παραγωγή αραχίδας μειώθηκε δραματικά την τελευταία δεκαετία.

Όπως έχει αναφερθεί στο πρώτο κεφάλαιο, ο Ρούντολφ Ντίζελ χρησιμοποίησε το αραχιδέλαιο (φιστικέλαιο) ως καύσιμο για τη λειτουργία του ομώνυμου κινητήρα του.



**Εικόνα 3.6.: Καλλιέργεια αραχίδας, καρποί και σπόροι**

(Πηγή: [www.bioenergynews.blogspot.com](http://www.bioenergynews.blogspot.com))

### 3.2.7. Βαμβάκι (cotton)

Το βαμβάκι αποτελεί μια από τις πιο δυναμικές παραγωγές στην Ελλάδα. Καλλιεργείται στην κεντρική και νότια Ελλάδα. Η καλλιεργήσιμη έκταση και η παραγωγή βαμβακόσπορου, έχει σχεδόν διπλασιαστεί την τελευταία δεκαετία. Χρησιμοποιείται στα υφάσματα, σε πλαστικά υλικά, στην παραγωγή λαδιού και στις βιομηχανίες σαπουνιών, όπως επίσης και ως ζωοτροφή και λίπασμα. Όμως, το βαμβακέλαιο θεωρείται και σαν δυνατή πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ στην Ελλάδα.

Η Κίνα έχει τη μεγαλύτερη παραγωγή στον κόσμο. Ακολουθούν η Ινδία, οι ΗΠΑ, η Ρωσία, το Πακιστάν και η Βραζιλία. Στην Ελλάδα καλλιεργούνται περίπου 1.300.000

στρέμματα και η ετήσια παραγωγή φτάνει τους 39.000 τόνους. Το μεγαλύτερο μέρος του ελληνικού βαμβακιού καταναλώνεται εγχώρια ενώ το υπόλοιπο εξάγεται κυρίως σε μορφή νημάτων. Στην Ελλάδα μια μέση παραγωγή βαμβακιού ανέρχεται στα 300 - 400 kg/στρέμμα.



**Εικόνα 3.7.: Βαμβάκι**

(Πηγή: Διαδικτυακός τόπος [www.el.wikipedia.org](http://www.el.wikipedia.org))

### **3.2.8. Καλλιέργειες παραγωγής βιοελαίων στο εξωτερικό**

Εκτός βέβαια από τα παραπάνω ελαιούχα φυτά, για παραγωγή βιοντήζελ χρησιμοποιούνται και τροπικά φυτά όπως ο φοίνικας, η καρύδα και η jatropa.

Ο φοίνικας καλλιεργείται σε τροπικές χώρες και παράγονται 200 kg φοινικέλαιο ανά στρέμμα. Όμως, λόγω της υψηλής ζήτησης του προϊόντος στην παγκόσμια αγορά, σήμερα γίνεται ένα τεράστιο περιβαλλοντικό έγκλημα σε τροπικές αναπτυσσόμενες χώρες (Μαλαισία, Ινδονησία) όπου καταστρέφονται τροπικά δάση για να καλλιεργηθεί ο φοίνικας.



**Εικόνα 3.8.: Δένδρα και καρποί του φοίνικα**

(Πηγή: [www.bioenergynews.blogspot.com](http://www.bioenergynews.blogspot.com))

Από τον καρπό του φοίνικα λαμβάνονται δύο είδη λαδιών. Το *φοινικέλαιο* (palm oil, σκούρο κίτρινο έως κίτρινο-κόκκινο χρώμα με άρωμα βιολέτας και γλυκιά γεύση), το οποίο προέρχεται από τη σάρκα του καρπού και το λάδι που προέρχεται από τους σπόρους του καρπού (palm kernel oil, λευκό ή κίτρινο με ευχάριστη οσμή και γεύση. Η σύνθεσή του τελευταίου μοιάζει με αυτή του λαδιού από καρύδα). Το φοινικέλαιο είναι πρωτογενές υλικό και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας για την παραγωγή βιοντήζελ και πρέπει πρώτα να επεξεργαστεί ή και να επανεπεξεργαστεί. Η Μαλαισία παράγει το μισό περίπου φοινικέλαιο του πλανήτη.

Σχετικά με την παραγωγή λαδιού από την *καρύδα* (*Cocos nucifera*), η ψίχα αρχικά αποξηραίνεται μέχρι η υγρασία να φθάσει 5 - 7 %. Στη συνέχεια από την αποξηραμένη ψίχα λαμβάνεται το λάδι.



**Εικόνα 3.9.: Δένδρα καρύδας και συγκομιδή καρπών**

(Πηγή: [www.bioenergynews.blogspot.com](http://www.bioenergynews.blogspot.com))

Απαιτούνται 5.000 καρύδες για την παραγωγή 1 τόνου ψίχας. Από ένα κιλό αποξηραμένης καρυδόψιχας παραλαμβάνονται 650 γραμμάρια λαδιού. Κύριες παραγωγί χώρες είναι οι Ινδονησία, Φιλιππίνες, Ινδία και Βραζιλία.

Κλείνοντας, αξίζει να αναφερθεί και ένα αμφιλεγόμενο, εν δυνάμει ενεργειακό φυτό, η *jatropha*, που είναι θάμνος με μεγάλους ελαιούχους σπόρους περιεκτικότητας σε λάδι μέχρι 40 % και μπορεί να αποτελέσει πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ. Η *jatropha* είναι ένα εξαιρετικά ανθεκτικό φυτό σε δυσμενείς συνθήκες (ξηροθερμικές & άγονες) γι' αυτό και είναι στη λίστα των χειρότερων φυτών-εισβολέων (ζιζανίων) παγκοσμίως.





**Εικόνα 3.10.: Jatropha, ένα αμφιλεγόμενο φυτό για παραγωγή βιοντήζελ**

(Πηγή: [www.bioenergynews.blogspot.com](http://www.bioenergynews.blogspot.com))

Ήδη επιχειρηματίες που επενδύουν στην παραγωγή βιοντήζελ σε τροπικές περιοχές της Αφρικής και της Ινδίας, δημιουργούν τεράστιες φυτείες jatropha σε άγονες και ξηρές περιοχές. Η βρετανική εταιρεία παραγωγής βιοντήζελ D1 Oils φύτεψε 1,5 εκατομμύρια στρέμματα jatropha στη Σουαζιλάνδη, στη Ζάμπια στη Νότια Αφρική και στην Ινδία. Η εταιρεία σχεδιάζει να διπλασιάσει το μέγεθος των καλλιεργειών της άμεσα.

Επίσης η BioKing, ολλανδική εταιρεία κατασκευής εξοπλισμού για βιοντήζελ, αναπτύσσει καλλιέργειες στη Σενεγάλη, ενώ και η Australian Biodiesel Group έχει ανακοινώσει ότι θα ξεκινήσει παραγωγή από jatropha αφού υπολογίζεται ότι στην Αυστραλία υπάρχουν 200 εκατομμύρια στρέμματα αναξιοποίητων άγονων εδαφών που μπορεί να καλλιεργηθεί το φυτό. Τέλος, η κυβέρνηση της Κίνας έχει θέσει σε εφαρμογή ένα μεγάλο πρόγραμμα εκτατικής καλλιέργειας jatropha.

### **3.3. Μονάδες παραγωγής βιοντήζελ**

Στην Ελλάδα δέκα εταιρείες δραστηριοποιούνται στον κλάδο του βιοντήζελ. Η πρώτη μονάδα με την επωνυμία ΕΛΒΙ-Ελληνικά Βιοπετρέλαια, βρίσκεται στο Κιλκίς κι έχει ετήσια δυναμικότητα 90.000 tn. Η έναρξη της παραγωγής της έγινε το Δεκέμβρη του 2005. Η άλλη μονάδα βρίσκεται στη Θεσσαλονίκη με την επωνυμία Vert Oil, με έναρξη λειτουργίας τον Ιούλιο του 2006 και ετήσια δυναμικότητα 35.000 tn. Στην Πάτρα επίσης βρίσκεται το εργοστάσιο ‘Παύλος Ν. Πέττας ΑΒΕΕ’, που ξεκίνησε την παραγωγή του επίσης τον Ιούλιο του 2006, με ετήσια δυναμικότητα 100.000 tn.

Στο νομό Φθιώτιδας λειτουργεί η Agroinvest, η οποία ξεκίνησε την παραγωγή της το Νοέμβρη του 2006, με δυναμικότητα 250.000 tn/έτος. Ακόμη, η ΕΛΙΝ-Βιοκαύσιμα λειτουργεί στο Βόλο από το Μάιο 2007, με ετήσια δυναμικότητα 40.000 tn. Επιπλέον, η ‘Staff Colour-Energy ABEE, εδράζεται στη Λάρισα κι έχει δυναμικότητα 15.000 tn/έτος και η ‘Βιοντήζελ ΕΠΕ’, στον Άσσηρο Θεσσαλονίκης με παραγωγή 20.000 tn/έτος.

Άλλες τρεις εταιρείες που δραστηριοποιούνται σε αυτόν τον τομέα είναι η εταιρεία Εκκοκιστήρια-Κλωστήρια Βορείου Ελλάδος Α.Ε. με ετήσια δυναμικότητα 10.000tn, Βιοενέργεια Παπαντωνίου Α.Ε. με 10.000 tn/έτος και τέλος η Mil Oil Hellas Α.Ε. με ετήσια δυναμικότητα 5000tn. Η συνολική δυναμικότητα ισούται με 575.000 μετρικούς τόνους βιοντήζελ. Στον παρακάτω πίνακα καταγράφονται όλες οι εταιρείες, η τοποθεσία τους, η ετήσια δυναμικότητα και ο χρόνος έναρξης της παραγωγής τους.

**Πίνακας 3.2.: Εταιρείες παραγωγής βιοντήζελ στην Ελλάδα**

A/A	Εταιρεία	Τοποθεσία μονάδας παραγωγής	Ονομαστική ετήσια δυναμικότητα (MT βιοντήζελ)	Έναρξη Παραγωγής
1	ΕΛ.ΒΙ.-ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΒΙΟΠΕΤΡΕΛΑΙΑ Α.Β.Ε.Ε.	Σταυροχώρι Κιλκίς	90.000 (αρχικά 45.000)	Δεκ.2005
2	ΠΑΥΛΟΣ Ν.ΠΕΤΤΑΣ Α.Β.Ε.Ε.	ΒΙ.ΠΕ. Πατρών	100.000 (αρχικά 50.000)	Ιουλ.2006
3	VERT OIL Α.Ε.	Αγ.Αθανάσιος Θεσσαλονίκης	35.000 (αρχικά 10.000)	Ιουλ.2006
4	AGROINVEST Α.Ε.Β.Ε.	Αχλάδι Φθιώτιδας	250.000	Νοεμ.2006
5	STAFF COLOUR-ENERGY Α.Β.Ε.Ε.	ΒΙ.ΠΕ. Λάρισας	15.000 (αρχικά 10.000)	Δεκ.2006
6	ΕΚΚΟΚΙΣΤΗΡΙΑ-ΚΛΩΣΤΗΡΙΑ ΒΟΡΕΙΟΥ ΕΛΛΑΔΟΣ Α.Ε.	Βιστωνίδα Ξάνθης	10.000	Φεβ.2007

7	ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ Ε.Π.Ε.	Άσσηρος Θεσσαλονίκης	20.000	Φεβ.2007
8	ΕΛΙΝ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ Α.Ε.	ΒΙ.ΠΕ. Βόλου	40.000	Μάιος 2007
9	ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΑΠΑΝΤΩΝΙΟΥ Α.Ε.	ΒΙ.ΠΑ. Λάκκωμα Χαλκιδικής	10.000	Ιουλ.2007
10	MIL OIL HELLAS Α.Ε.	ΒΙ.ΠΕ. Σερρών	5.000	Οκτ.2007

(Πηγή: 4<sup>η</sup> Εθνική έκθεση σχετικά με την προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για μεταφορές στην Ελλάδα την περίοδο 2005-2010)

## Κεφάλαιο 4

### Περιβαλλοντικές επιπτώσεις της χρήσης του βιοντήζελ

#### 4.1. Εισαγωγή

Η ατμοσφαιρική ρύπανση στις μέρες μας έχει φτάσει στα υψηλότερα επίπεδα της ανθρώπινης ιστορίας, και τη μεγαλύτερη ευθύνη γι' αυτό έχει η λειτουργία των κινητήρων των οχημάτων και ιδιαίτερα των ντηζελοκίνητων. Η χρήση των πετρελαϊκών καυσίμων σε αυτούς τους κινητήρες έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ρυπογόνων εκπομπών. Αυτοί οι ρύποι είναι, το διοξείδιο του άνθρακα, το μονοξείδιο του άνθρακα, τα οξειδία του αζώτου και του θείου, οι υδρογονάνθρακες, τα σωματίδια, η αιθάλη, οι αλδεΐδες και οι αρωματικοί πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες. Για μερικούς από τους παραπάνω ρύπους έχουν καθοριστεί ανώτερα επιτρεπόμενα όρια από τη νομοθεσία και ονομάζονται ρυθμισμένες εκπομπές, ενώ οι υπόλοιποι ρύποι ονομάζονται μη ρυθμισμένες εκπομπές.

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα του βιοντήζελ έναντι του πετρελαϊκού ντήζελ είναι ότι η μερική ή ολική αντικατάσταση του δεύτερου από το πρώτο στους ντηζελοκινητήρες επιφέρει τη μείωση των περισσότερων από τους ρύπους που προαναφέρθηκαν. Συνεπώς, η χρήση του βιοντήζελ ως καύσιμο στους ντηζελοκινητήρες παρουσιάζει, γενικά, πολλά πλεονεκτήματα όσον αφορά το περιβάλλον και τις επιπτώσεις του σε αυτό. Στη συνέχεια εξετάζονται αναλυτικά οι εκπομπές του βιοντήζελ και συγκρίνονται με τις αντίστοιχες του πετρελαϊκού καυσίμου και των φυτικών ελαίων.

#### 4.2. Διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>)

Το διοξείδιο του άνθρακα παράγεται από την αναπνοή των ζώων και των φυτών, από την καύση καυσίμων που περιέχουν άνθρακα, και από την αποσύνθεση των οργανικών ζωικών και φυτικών ουσιών. Είναι αέριο άχρωμο, με χαρακτηριστική

μυρωδιά και 1,5 φορές περίπου βαρύτερο του αέρα. Βρίσκεται ελεύθερο στον ατμοσφαιρικό αέρα σε αναλογία περίπου 0,04 % κατ.όγκο. Διαλύεται εύκολα στο νερό δίνοντάς του μια υπόξινη γεύση. Είναι αδρανές αέριο. Όταν διαλυθεί στο νερό σχηματίζει το ανθρακικό οξύ το οποίο είναι πολύ ασταθές και διασπάται πάλι σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. *(Καλογεράτος Φάνης, Διπλωματική Εργασία)*

Η σημαντικότερη περιβαλλοντική του επίπτωση είναι η θεωρούμενη ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου (στο οποίο έχει γίνει εκτενής αναφορά στο κεφάλαιο 2) και επακόλουθη αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Το μεγαλύτερο ποσοστό CO<sub>2</sub>, στην ατμόσφαιρα προέρχεται από τις εκπομπές των οχημάτων. Η χρήση βιοντήζελ επιφέρει μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub>, η οποία όμως είναι μικρή κι όχι τόσο σημαντική όσο αυτή των εκπομπών CO, που περιγράφεται στη συνέχεια. Υπενθυμίζεται ότι το βιοντήζελ ως καύσιμο οργανικής προέλευσης, θεωρείται ότι έχει μηδενικό ισοζύγιο στον κύκλο παραγωγής-κατανάλωσής του.

### **4.3. Μονοξείδιο του Άνθρακα (CO)**

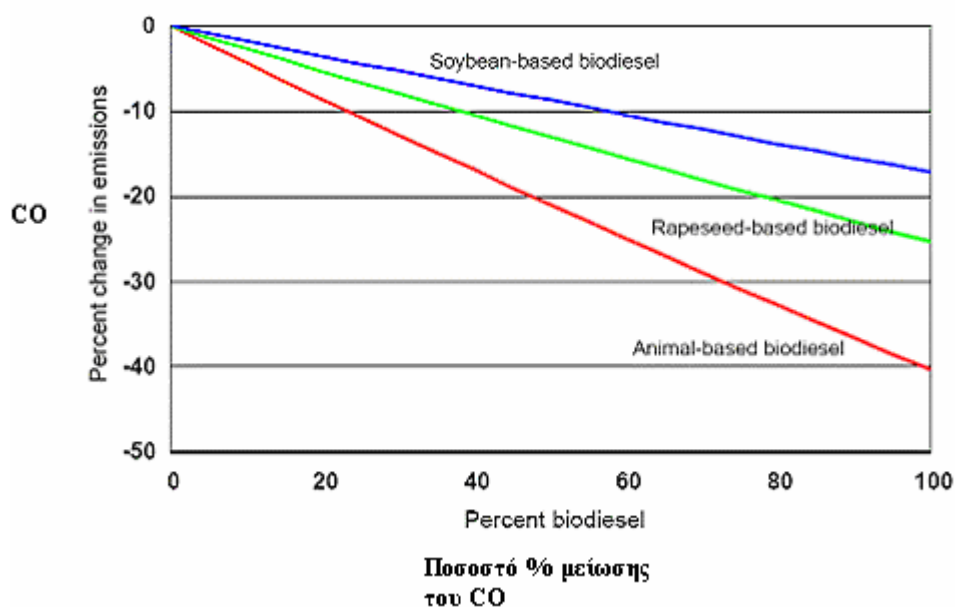
Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι ένα από τα οξείδια του άνθρακα και παράγεται από τη μερική καύση του άνθρακα. Είναι αέριο άχρωμο και άοσμο. Αποτελεί μία από τις κύριες εκπομπές των οχημάτων, τα οποία και αποτελούν την κύρια πηγή παραγωγής του (56 %). Άλλες πηγές παραγωγής CO είναι οι βιομηχανίες (μεταλλουργία, χημικές), οι πυρκαγιές των δασών, και ο καπνός του τσιγάρου. Σε εσωτερικούς χώρους οι υπεύθυνες πηγές παραγωγής του είναι κάποια από τα θερμαντικά σώματα (τζάκι αερίου ή ξύλων, φραγμένο άνοιγμα καμινάδας, θερμάστρα χώρου χωρίς αερισμό).

Τα επίπεδα του CO στην ατμόσφαιρα θεωρείται ότι επηρεάζονται από τη θερμοκρασία αφού οι υψηλότερες τιμές του παρατηρούνται συνήθως τους μήνες του χειμώνα. Αυτό εξηγείται από τη δημιουργία στρώματος θερμού αέρα κάτω από το οποίο παγιδεύονται οι ρύποι σε κοντινή απόσταση από το έδαφος. Οι επιπτώσεις του για την δημόσια υγεία είναι άμεσες. Σε υψηλά επίπεδα είναι δηλητηριώδες αφού επηρεάζει άμεσα το κεντρικό νευρικό σύστημα. Ιδιαίτερα επίσης επηρεάζει ανθρώπους με καρδιακά προβλήματα.

Το CO ανήκει στις ρυθμιζόμενες εκπομπές. Οι οριακές τιμές που έχουν θεσπίσει τα υπουργεία Υγείας και Πρόνοιας, Ανάπτυξης, Μεταφορών και ΠΕΧΩΔΕ, για το λεκανοπέδιο της Αττικής είναι 20 μg/m<sup>3</sup> (πρώτο στάδιο προειδοποίησης), 25 μg/m<sup>3</sup>,

(πρώτη βαθμίδα μέτρων) και  $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (δεύτερη βαθμίδα μέτρων). Όλες οι τιμές είναι μέσες για διάστημα 8 h.

Όπως αναφέραμε και παραπάνω το μονοξείδιο του άνθρακα είναι προϊόν ατελούς καύσης. Συνεπώς, η μερική ή ολική συμμετοχή του βιοντήζελ στην καύση μειώνει κατά πολύ τις εκπομπές CO, για λειτουργία του κινητήρα σε οποιεσδήποτε τιμές στροφών ανά λεπτό. Αυτό συμβαίνει διότι το περιεχόμενο οξυγόνο στο βιοντήζελ είναι μεγάλο με αποτέλεσμα να μη γίνεται ατελής καύση. Μάλιστα, όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του πετρελαϊκού ντήζελ που αντικαθίσταται από βιοντήζελ, τόσο περισσότερο μειώνονται οι εκπομπές CO. Στο παρακάτω διάγραμμα δείχνονται οι μειώσεις που παρατηρούνται στην εκπομπή CO, με καύση βιοντήζελ που προέρχεται από τρία διαφορετικά λάδια.



**Σχήμα 4.1.: Διάγραμμα μείωσης του CO από την καύση βιοντήζελ\***

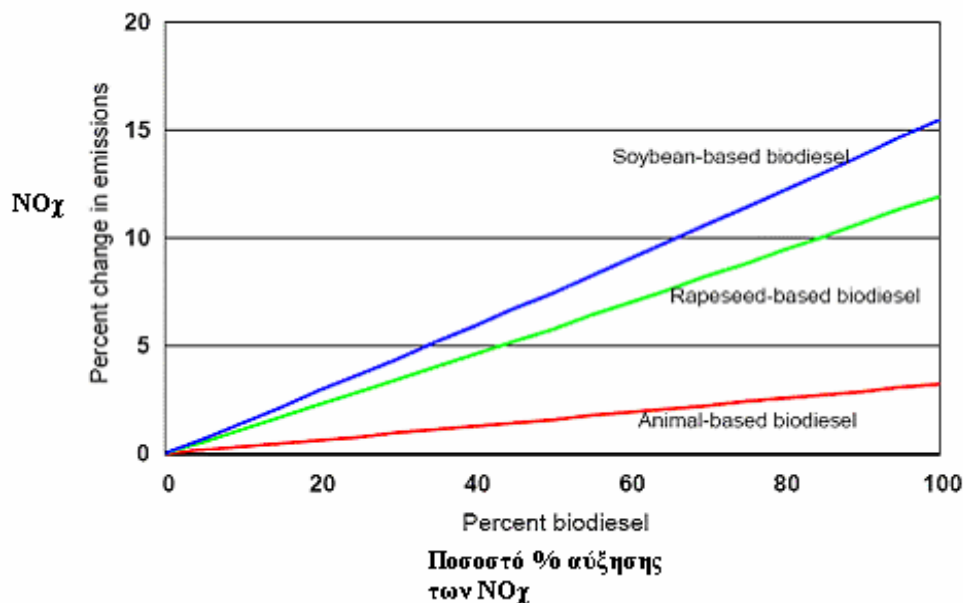
\*soybean-based biodiesel:βιοντήζελ από σογιέλαιο, rapeseed-based biodiesel:βιοντήζελ από κραμβέλαιο, animal-based biodiesel:βιοντήζελ από ζωικό λίπος  
(Πηγή: U.S. EPA, 'A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions', Draft Technical Report.)

#### 4.4. Οξείδια του αζώτου

Με το γενικό όρο οξείδια του αζώτου ορίζονται γενικά οι ενώσεις αζώτου με οξυγόνο σε διάφορες αναλογίες. Οι κυριότερες και συνηθέστερες ενώσεις από αυτές είναι το μονοξείδιο NO και το διοξείδιο του αζώτου NO<sub>2</sub>. Τα περισσότερα από αυτά είναι άχρωμα και άοσμα. Ωστόσο το διοξείδιο του αζώτου σε συνδυασμό με τα αιωρούμενα σωματίδια σκόνης της ατμόσφαιρα διακρίνεται ως ένα κόκκινο-καφέ στρώμα πάνω από πολλές αστικές περιοχές. Παράγονται κατά την καύση των καυσίμων σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Κατά συνέπεια πηγές έκλυσης οξειδίων του αζώτου είναι κυρίως τα αυτοκίνητα, οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και γενικότερα οι βιομηχανίες.

Τα οξείδια του αζώτου ευθύνονται για τη μόλυνση της ατμόσφαιρας και με έμμεσους τρόπους διότι είναι αέρια πολύ δραστικά και αντιδρούν εύκολα μέσα στην ατμόσφαιρα επηρεάζοντας τη χημεία της και κατά συνέπεια τη σύστασή της με τη δευτερογενή δημιουργία νέων ρύπων. Είναι τοξικά αέρια και επικίνδυνοι για την υγεία ρύποι, αφού προκαλούν πολλές διαταραχές στις λειτουργίες του ανθρώπινου οργανισμού. Ειδικά, το διοξείδιο του αζώτου δημιουργεί αναπνευστικά προβλήματα. Τα οξείδια του αζώτου παίζουν σημαντικό ρόλο στις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα, καθώς συμμετέχουν στο σχηματισμό του φωτοχημικού νέφους και της όξινης βροχής.

Τέλος χαρακτηρίζονται ως μία από τις βασικές συνιστώσες της αλλαγής του κλίματος και του φαινομένου του θερμοκηπίου στον πλανήτη. Τα παραπάνω φαίνονται στο διάγραμμα που ακολουθεί και στο οποίο παρατηρείται ότι τα οξείδια του αζώτου αυξάνονται κατά ένα ποσοστό 4 % περίπου με τη χρήση καθαρού βιοντήζελ από ζωικά λίπη, σε ποσοστό 12 % από ελαιοκράμβη και φτάνει σε ποσοστό αύξησης 15 %, με τη χρήση βιοντήζελ του οποίου η πρώτη ύλη είναι το σογιέλαιο. Το ποσοστό αυτό μειώνεται όσο μειώνεται και η συμμετοχή του βιοντήζελ στο μίγμα καυσίμου ντήζελ-βιοντήζελ. Η αύξηση αυτή οφείλεται στο υψηλό περιεχόμενο σε πολυακόρεστα, το οποίο παράγει περισσότερα NO<sub>x</sub> από άλλο που περιέχει υψηλά επίπεδα κορεσμένων.



**Σχήμα 4.2.: Διάγραμμα αύξησης των οξειδίων του αζώτου**

(Πηγή: U.S. EPA, ‘A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions’, Draft Technical Report.)

Οι οριακές τιμές που έχουν θεσπίσει τα υπουργεία Υγείας και Πρόνοιας, Ανάπτυξης, Μεταφορών και ΠΕΧΩΔΕ, για το λεκανοπέδιο της Αττικής είναι 400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (πρώτο στάδιο προειδοποίησης), 500  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (πρώτη βαθμίδα μέτρων) και 700  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (δεύτερη βαθμίδα μέτρων). Όλες οι τιμές είναι μέσες για διάστημα 1 h.

#### 4.5. Οξείδια του θείου

Τα οξείδια του θείου που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα είναι κατά κύριο λόγο το διοξείδιο του θείου ( $\text{SO}_2$ ) και σε μικρότερο ποσοστό το τριοξείδιο του θείου ( $\text{SO}_3$ ). Κατά την επεξεργασία των οξειδίων του θείου παράγονται τα σουλφίδια. Έτσι δημιουργούνται κατά την καύση καυσίμων που περιέχουν θείο, όπως ο άνθρακας και το πετρέλαιο, κατά τη διαδικασία εξαγωγής άνθρακα από τα ορυκτά και κατά την παραγωγή βενζίνης από το πετρέλαιο.

Στην ατμόσφαιρα το διοξείδιο του θείου αντιδρά και σχηματίζει σουλφίδια τα οποία είναι επικίνδυνα για τη δημόσια υγεία. Εξαιτίας της διαλυτότητας του στο νερό σε συνδυασμό με την υγρασία της ατμόσφαιρας παράγει όξινες ενώσεις. Οι επιπτώσεις του διοξειδίου του θείου και γενικότερα των σουλφιδίων είναι παρόμοιες με τις επιπτώσεις



των οξειδίων του αζώτου. Δημιουργούν άμεσα αναπνευστικά προβλήματα στον πληθυσμό και συνεισφέρουν στη δημιουργία τοξικής βροχής και αιωρούμενων σωματιδίων.

Η αύξηση των εκπομπών οξειδίων του θείου έχει ακολουθήσει την αύξηση της χρήσης των καυσίμων και ιδιαίτερα του ντίζελ. Το SO<sub>2</sub>, είναι φυτοτοξικό επειδή καταστρέφει τη χλωροφύλλη των φυτών. Το SO<sub>3</sub> ενυδατώνεται με τη βροχή σε H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Έτσι, σχηματίζεται η όξινη βροχή, η οποία αυξάνει τη διάβρωση του εδάφους και των κτιρίων, ενώ προσβάλλει και τα φυτά. Τα οξείδια του θείου που σχηματίζονται κατά την καύση οφείλονται στο θείο που περιέχεται στο καύσιμο είτε σε στοιχειακή μορφή είτε σε οργανικές ή ανόργανες ενώσεις. Οι οριακές τιμές SO<sub>2</sub> που έχουν θεσπίσει τα υπουργεία Υγείας και Πρόνοιας, Ανάπτυξης, Μεταφορών και ΠΕΧΩΔΕ, για το λεκανοπέδιο της Αττικής είναι 250 μg/m<sup>3</sup> (πρώτο στάδιο προειδοποίησης), 300 μg/m<sup>3</sup> (πρώτη βαθμίδα μέτρων) και 400 μg/m<sup>3</sup> (δεύτερη βαθμίδα μέτρων). Όλες οι τιμές είναι μέσες για διάστημα 24 h.

Όσον αφορά στις εκπομπές, το βιοντίζελ εμφανίζει μηδενικές τιμές, λόγω της σχεδόν μηδενικής περιεκτικότητας σε θείο. Κατά τις περιπτώσεις χρήσης του σε μίγματα με ντίζελ, οι εκπομπές αυτές είναι μειωμένες ανάλογα με το ρυθμό ανάμιξης.

#### **4.6. Αιθάλη – Καπνός – Σωματίδια**

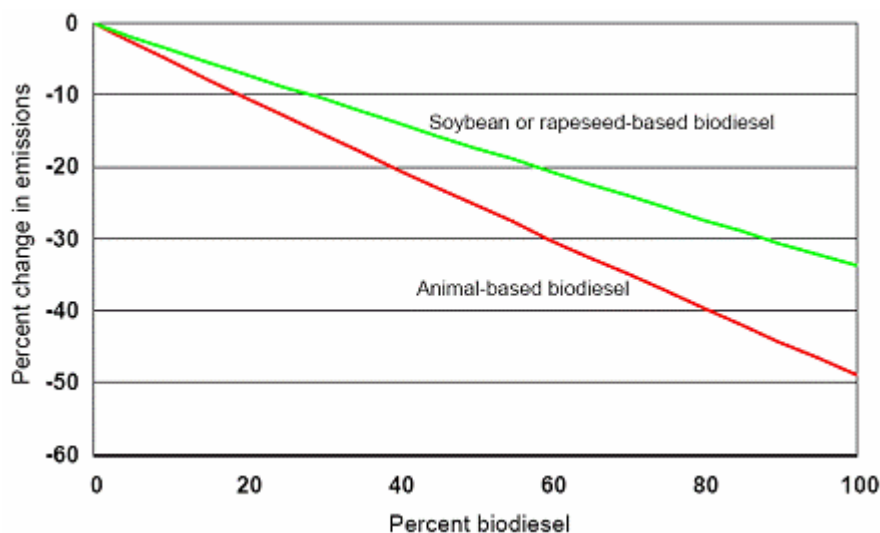
Ο όρος αιωρούμενο σωματίδιο (particulate matter - PM) περιγράφει τα διάφορα σωματίδια που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα. Σαν καπνός ορίζονται τα σωματίδια συμπεριλαμβανομένων σταγονιδίων και εκνεφωμάτων, που βρίσκονται σε αιώρηση στα καυσαέρια και απορροφούν, διαθλούν ή ανακλούν το φως. Στην ουσία πρόκειται για σωματίδια ελεύθερου άνθρακα (αιθάλη), τα οποία αποτελούνται κυρίως από συσσωματώματα και αδρομερή μικρότερων σωματιδίων. Ο σχηματισμός αιθάλης γίνεται στο πρώτο στάδιο της καύσης στους κινητήρες και οι παράγοντες που τον επηρεάζουν είναι ο χρόνος ψεκασμού, η καλή εκνέφωση, η καλή ανάμιξη με τον αέρα, η πίεση ψεκασμού και η γεωμετρία του θαλάμου καύσης.

Οι επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και στην ισορροπία του φυσικού περιβάλλοντος είναι σημαντικές. Συνδέονται με ασθένειες των πνευμόνων όπως άσθμα, χρόνια βρογχίτιδα, πνευμονικές δυσλειτουργίες. Μειώνουν την ορατότητα και προκαλούν ζημιές στο φυσικό και αστικό περιβάλλον. Δημιουργούν όξινα ποτάμια και

λίμνες, διαταράσσουν την ισορροπία σε παράκτια ύδατα και γενικά σε κάθε ευαίσθητο οικοσύστημα. Ο καπνός ευθύνεται για την καταστροφή μνημείων και αρχαιοτήτων αφού καταστρέφει και λεκιάζει υλικά, όπως η πέτρα, από τα οποία είναι φτιαγμένα τα μνημεία.

Οι οριακές τιμές σωματιδίων που έχουν θεσπίσει τα υπουργεία Υγείας και Πρόνοιας, Ανάπτυξης, Μεταφορών και ΠΕΧΩΔΕ, για το λεκανοπέδιο Αττικής, είναι  $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (πρώτο στάδιο προειδοποίησης),  $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (πρώτη βαθμίδα μέτρων) και  $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (δεύτερη βαθμίδα μέτρων). Όλες οι τιμές είναι μέσες για διάστημα 24 h. Με τη χρήση του βιοντήζελ οι τιμές αυτές μειώθηκαν στις περισσότερες περιπτώσεις, ακόμα και με τη χρήση τηγανισμένων λαδιών ή ακόμα και σε μίγματα με ντήζελ.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνεται η μείωση των αιωρούμενων σωματιδίων για βιοντήζελ από σογιέλαιο, κραμβέλαιο και από ζωικό λίπος.



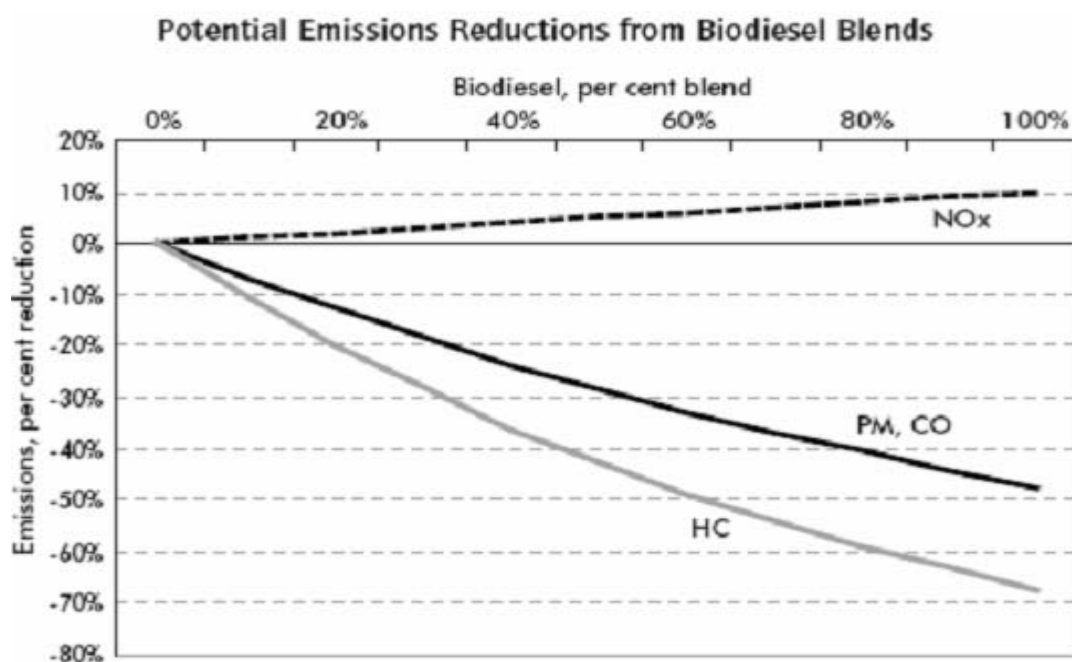
**Σχήμα 4.3.: Διάγραμμα μείωσης των σωματιδίων με χρήση βιοντήζελ από σογιέλαιο και ζωικά λίπη**

(Πηγή: U.S. EPA, 'A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions', Draft Technical Report.)

#### 4.7.1. Υδρογονάνθρακες

Οι εκπομπές υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα, χαρακτηρίζονται σαν μεθάνιο και σαν υδρογονανάνθρακες εκτός μεθανίου. Ένα μέρος των ανθρωπογενών εκπομπών προέρχεται από την ατελή καύση σε κινητήρες οχημάτων. Οι εκπεμπόμενοι υδρογονάνθρακες (κυρίως αλκάνια και αλκένια) αποτελούν έναν από τους βασικότερους παράγοντες που συντελούν στη δημιουργία του φωτοχημικού νέφους. Το μεθάνιο

συμβάλλει ισχυρά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η χρήση βιοντίζελ μειώνει κατά πολύ τους εκπεμπόμενους υδρογονάνθρακες σε σχέση με το ντίζελ. Κυριότερος λόγος είναι η αυξημένη περιεκτικότητα σε οξυγόνο, η οποία ελαχιστοποιεί την έκταση της ατελούς καύσης. Το διάγραμμα που ακολουθεί δείχνει συγκεντρωτικά, αυτή ακριβώς τη μείωση στα οξείδια του αζώτου, στα σωματίδια, στο μονοξείδιο του άνθρακα και στους υδρογονάνθρακες



**Σχήμα 4.4.: Διάγραμμα μείωσης των εκπομπών βιοντίζελ με ανάμειξή τους κατά ένα ποσοστό με πετρελαϊκό ντίζελ**

(Πηγή: EPA: A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions)

#### 4.7.2. Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH)

Όταν αναφερόμαστε στις PAH εκπομπές, εννοούμε το σύνολο των εκπεμπόμενων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, οι οποίοι ποικίλλουν. Οι ουσίες αυτές είναι τοξικές (μερικές είναι και καρκινογόνες). Σε γενικές γραμμές οι τιμές των εκπομπών τους από ντίζελοκινητήρες είναι πολύ χαμηλές.

Οι εκπομπές του βιοντίζελ, είναι συνήθως μειωμένες σε σχέση με τα πετρελαϊκά καύσιμα και μερικές φορές κατά πολύ. Ο παρακάτω πίνακας δείχνει συγκριτικά τις μειώσεις των εκπομπών σε μίγμα B20 και καθαρό βιοντίζελ. Μίγμα B20 σημαίνει

συμμετοχή του βιοντήζελ σε ποσοστό 20 % στο καύσιμο, ενώ B100 ονομάζεται το αμιγές βιοντήζελ.

**Πίνακας 4.1.: Εκπομπές καθαρού βιοντήζελ και σε μίγμα με ντήζελ σε ποσοστό 20%**

Εκπομπές % για B100 και B20 σε σύγκριση με του συμβατικού		
Εκπομπή	B100	B20
Μονοξείδιο του άνθρακα	-48%	-12%
Άκαυστοι υδρογονάνθρακες	-56,3%	-20%
Σωματίδια	-55,4%	-18%
Οξείδια του αζώτου	+15%	+2%
Οξείδια του Θείου	-100%	-20%
Τοξικά αέρια	-60% έως -90%	-12% έως -20%

( Πηγή: [www.users.rod.sch.gr](http://www.users.rod.sch.gr))

#### 4.8. Βιοαποικοδομησιμότητα του βιοντήζελ

Το βιοντήζελ είναι υψηλά βιοαποικοδομήσιμο τόσο στο νερό, όσο και στα εδαφικά περιβάλλοντα. Το 90 – 98 % του βιοντήζελ ορυκτοποιείται σε 21 - 28 ημέρες τόσο σε αερόβιες όσο και σε αναερόβιες συνθήκες. Ο Pasqualino et.al. έχει παρατηρήσει περισσότερη από 98 % αποικοδομησιμότητα του καθαρού βιοντήζελ μετά από 28 ημέρες, έναντι 50 % του καυσίμου ντήζελ και 56 % της βενζίνης. Μίγμα βιοντήζελ με ντήζελ μειώνει το χρόνο που χρειάζεται ώστε να αποικοδομηθούν ως το 50 %.

Όσον αφορά την υδατική τοξικότητα, δηλαδή την τοξικότητα που παρουσιάζει το βιοντήζελ στα υδάτινα περιβάλλοντα, αναφέρεται ότι η συγκέντρωση στην οποία είναι θανατηφόρο για τα ψάρια, είναι 1000 mg/l, επομένως χαρακτηρίζεται ως ασήμαντης τοξικότητας.

Η βελτιωμένη αποικοδομησιμότητα του βιοντήζελ έναντι του πετρελαϊκού ντήζελ οφείλεται στο ότι στα καύσιμα φυτικής προέλευσης, περιέχονται διπλοί δεσμοί και καρβοξυλικές ομάδες που διευκολύνουν την υδρόλυση και οξείδωση από βακτήρια.

## 4.9. Συμπέρασμα

Οι εκπομπές του βιοντήζελ είναι αρκετά μειωμένες σε σχέση με εκείνες του πετρελαϊκού ντήζελ, γεγονός που του δίνει προβάδισμα και κάνει την ανάγκη χρήσης του ακόμα πιο επιτακτική, αφού η αύξηση των ρύπων είναι δραματική τα τελευταία έτη. Σε αντίθεση με τα παραπάνω παρατηρείται αύξηση μόνο στις εκπομπές οξειδίων του αζώτου.

Παρόλες όμως τις θετικές του συνέπειες το βιοντήζελ δεν αποτελεί την τέλεια λύση. Οι καλλιέργειες οι οποίες απαιτούνται για την παραγωγή των πρώτων υλών είναι τεράστιες και η αντικατάσταση πολλών από τις παραδοσιακές καλλιέργειες με αντίστοιχες ενεργειακές, είναι αναπόφευκτη. Με σκοπό μάλιστα την όλο και μεγαλύτερη αντικατάσταση του πετρελαϊκού ντήζελ από βιοντήζελ, οι καλλιέργειες που θα χρησιμοποιούνται θα πληθαίνουν, με αποτέλεσμα γίνεται περισσότερο εντατική η χρήση λιπασμάτων για να παραχθεί ενέργεια, γεγονός το οποίο εκτός από μη οικονομικό, είναι και επιζήμιο για το περιβάλλον.

Με λίγα λόγια ο συνολικός περιβαλλοντικός αντίκτυπος του βιοντήζελ μπορεί να χαρακτηριστεί σημαντικός, παρόλες τις θετικές επιδράσεις του στο περιβάλλον, αν ληφθούν υπόψη οι υπόλοιπες περιβαλλοντικές παράμετροι όπως η οξύτητα των εδαφών, η χρήση λιπασμάτων, η απώλεια βιοποικιλότητας και η τοξικότητα των φυτοφαρμάκων.

## Κεφάλαιο 5

### Χημεία του βιοντήζελ

#### 5.1. Χημική σύσταση λιπών και ελαίων

Τα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη είναι κατά κύριο λόγο ουσίες διαλυτές σε οργανικούς διαλύτες και αδιάλυτες στο νερό, που συναντώνται τόσο στο φυτικό όσο και στο ζωικό βασίλειο και που αποτελούνται κατά 90 - 98 % από τριγλυκερίδια (TG), κατά 1 - 5 % από ελεύθερα λιπαρά οξέα (free fatty acids-FFA) και κατά 0,1 - 0,4 % από μονογλυκερίδια και διγλυκερίδια. Οργανικός διαλύτης είναι κάθε πτητική οργανική ένωση που χρησιμοποιείται για τη διάλυση πρώτων υλών ή ως μέσο καθαρισμού για τη διάλυση ξένων προσμίξεων.

Κατά το υπόλοιπο ποσοστό τα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη, αποτελούνται από φωσφολιπίδια ή φωσφατίδια (εστέρες που περιέχουν λιπαρά οξέα, φωσφορικό οξύ και άλλες ομάδες συνήθως αζωτούχες), στερόλες ή στερίνες (αλκοόλες μεγάλου MB που είναι παράγωγα του στερανίου), λιποχρωστικές (καροτενοειδή και χλωροφύλλη), καθώς και βιταμίνες A και D, υδρογονάνθρακες, θειϊκές ενώσεις και ίχνη νερού. Τα εξευγενισμένα λίπη και έλαια εξακολουθούν να περιέχουν μικρές ποσότητες ελεύθερων λιπαρών οξέων και νερού οι οποίες έχουν σημαντική επίδραση στην αντίδραση μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων με αλκοόλες καθώς και στο διαχωρισμό των παραγόμενων εστέρων από τη γλυκερίνη.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα εξευγενισμένα λίπη είναι τα λίπη που έχουν υποστεί ραφινάρισμα. Ραφινάρισμα ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία απομακρύνονται τα φωσφατίδια και τα ελεύθερα λιπαρά οξέα από το λάδι καθώς γίνεται και ξήρανσή του. Ακόμη γίνεται αποχρωματισμός του λαδιού για την απομάκρυνση των χρωστικών ουσιών, ενώ παράλληλα απομακρύνονται και άλλες ανεπιθύμητες ουσίες, όπως μέταλλα, φώσφορος και σαπούνια.

Τα τριγλυκερίδια είναι εστέρες της γλυκερίνης με τρία μόρια λιπαρών οξέων (ακόρεστων ή κορεσμένων). Αν και τα τρία μόρια προέρχονται από το ίδιο λιπαρό οξύ, τα τριγλυκερίδια λέγονται απλά, ενώ αν προέρχονται από διαφορετικό λιπαρό οξύ,

ονομάζονται μικτά. Στη φύση σχεδόν όλα τα τριγλυκερίδια περιέχουν μίγμα λιπαρών οξέων εστεροποιημένων με γλυκερίνη, δηλαδή είναι μικτά τριγλυκερίδια.

Τα λιπαρά οξέα αποτελούνται από μία αλκυλική αλυσίδα, η οποία είναι συνδεδεμένη με καρβοξυλοομάδα. Η χημική δομή των πλέον συνηθισμένων λιπαρών οξέων φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 5.1.: Χημική δομή των πλέον συνηθισμένων λιπαρών οξέων**

λιπαρό οξύ	δομή <sup>a</sup>	Μοριακός Τύπος
λαυρικό	12:0	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
μυριστικό	14:0	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>
παλμιτικό	16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
στεατικό	18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
αραχιδικό	20:0	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>
βεχενικό	22:0	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>
λιγνοκηρικό	24:0	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>
ελαϊκό	18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
λινολεϊκό	18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
λινολενικό	18:3	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
ερουκικό	22:1	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>

<sup>a</sup> xx:y : υποδεικνύει xx άτομα άνθρακα και y διπλούς δεσμούς στην αλυσίδα του λιπαρού οξέος.

(Πηγή: Καλογεράτος Φάνης, Διπλωματική εργασία, Βιοντήζελ)

Στα μονογλυκερίδια και διγλυκερίδια, μόνο μία ή δύο αντίστοιχα, ομάδες υδροξυλίου της γλυκερίνης είναι εστεροποιημένες με λιπαρά οξέα. Η κατανομή των λιπαρών οξέων στα τριγλυκερίδια έχει αποδειχθεί ότι διαφέρει ανάλογα με τη φύση του λίπους ή του ελαίου και έχει σχέση με τα ενζυμικά συστήματα των κυττάρων του φυτού ή του ζώου από το οποίο προέρχεται. Έτσι, στα ζωικά λίπη, τα κορεσμένα λιπαρά οξέα βρίσκονται κατά προτίμηση στο μεσαίο άτομο άνθρακα, ενώ στα φυτικά στο ακραίο άτομο άνθρακα. Η αναλογία κορεσμένων και ακόρεστων λιπαρών οξέων έχει σχέση με την προέλευση του λιπαρού σώματος, καθένα δε λιπαρό σώμα έχει χαρακτηριστική σύσταση.

Τυπικές συστάσεις φυτικών ελαίων που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή βιοντήζελ, παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 5.2.:Τυπική κατά βάρος περιεκτικότητα (%) των τριγλυκεριδίων των φυτικών ελαίων σε λιπαρά οξέα**

έλαιο	12:0	14:0	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3
αραβοσιτέλαιο	0	0	12	2	ίχνη	0	0	25	0	6	ίχνη
βαμβακέλαιο	0	0	28	1	0	0	0	13	0	58	0
κραμβέλαιο	0	0	2	1	2	1	1	19	59	9	7
λινέλαιο	0	0	5	2	0	0	0	20	0	18	55
φυστικέλαιο	0	0	11	2	1	1	1	48	0	32	1
έλαιο γογγυλόσπορου	0	0	3	1	0	0	0	64	0	22	8
αραχιδέλαιο	0	0	9	2	0	0	0	12	0	78	0
αραχιδέλαιο HO	0	ίχνη	5	2	ίχνη	0	0	79	0	13	0
σησαμέλαιο	0	0	13	4	0	0	0	53	0	30	0
σογιέλαιο	0	0	12	3	0	0	0	23	0	55	6
ηλιέλαιο	0	0	6	3	0	0	0	17	0	74	0
φοινικέλαιο	0,1	1	42,8	4,5	0	0	0	40,5	0	10,1	0,2
καρυδέλαιο	46,5	19,2	9,8	3	0	0	0	6,9	0	2,2	0
φυτικό λίπος	0,1	2,8	23	19,4	0	0	0	42,4	0	2,9	0,9
λαρδί	0,1	1,4	23,6	14,2	0	0	0	44,2	0	10,7	0,4

(Πηγή: Καλογεράτος Φάνης, Διπλωματική εργασία, Βιοντήζελ)

## 5.2. Μέθοδοι παρασκευής βιοντήζελ

Όπως προαναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1, η χρήση των φυτικών ελαίων ως καύσιμα σε ντηζελοκινητήρα απέτυχε λόγω της δομής και των χαρακτηριστικών τους που είναι διαφορετικά από εκείνα του πετρελαϊκού ντήζελ. Γι' αυτό το λόγο οι προσπάθειες έγιναν



στην κατεύθυνση δημιουργίας παραγώγων των φυτικών ελαίων, με ιδιότητες παρόμοιες με εκείνες του ντήζελ και χωρίς τα μειονεκτήματα των φυτικών ελαίων.

Υπάρχουν τρεις τρόποι παρασκευής βιοντήζελ: α) η δημιουργία μικρογαλακτωμάτων, β) η πυρόλυση και γ) η μετεστεροποίηση. Η πιο κοινή μέθοδος είναι η μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών. Η αντίδραση μετεστεροποίησης επηρεάζεται από τη μοριακή αναλογία των τριγλυκεριδίων προς την αλκοόλη, από τον καταλύτη, από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης, από τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και το περιέχομενο νερό.

### **5.2.1. Μικρογαλακτώματα**

Για την επίλυση των προβλημάτων του υψηλού ιξώδους των φυτικών ελαίων, μελετήθηκαν τα μικρογαλακτώματα με διαλύτες όπως μεθανόλη, αιθανόλη και 1-βουτανόλη. Τα μικρογαλακτώματα είναι ισοτροπικές, διαφανείς, ή ημιδιαφανείς θερμοδυναμικώς σταθερές διασπορές ελαίου, νερού και συχνά ενός αμφιφυλικού μορίου. Ένα μικρογαλάκτωμα μπορεί να παραχθεί από φυτικά έλαια με έναν εστέρα και έναν διαλύτη, ή από φυτικά έλαια, μια αλκοόλη κι ένα απολλυμαντικό, με ή χωρίς πετρελαϊκά καύσιμα .

Τα μικρογαλακτώματα έχουν χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από το πετρέλαιο No2 λόγω της περιεχόμενης αλκοόλης, καθώς και μικρό αριθμό κετανίου. Ένα μικρογαλάκτωμα μεθανόλης με φυτικά έλαια αποδίδει σχεδόν όσο και το πετρελαϊκό ντήζελ No2. Η μεθανόλη χρησιμοποιούνταν συχνά λόγω του οικονομικού της πλεονεκτήματος έναντι της αιθανόλης.

Χρησιμοποιήθηκε το διάγραμμα ισορροπίας τριών φάσεων (*Schwab et al.*) και η γραφική παράσταση του ιξώδους συναρτήσει του κλάσματος του διαλύτη για να προσδιοριστούν οι γαλακτωματοποιημένοι σχηματισμοί καυσίμου. Όλα τα μικρογαλακτώματα με βουτανόλη, εξανόλη και οκτανόλη ικανοποίησαν τη μέγιστη απαίτηση ιξώδους για το πετρέλαιο No2.

### 5.2.2. Πυρόλυση

Πυρόλυση είναι η μετατροπή μιας ουσίας σε μία άλλη μέσω της θέρμανσης ή της θέρμανσης με τη βοήθεια καταλύτη. Περιλαμβάνει τη θέρμανση απουσία οξυγόνου, ή την καύση με περιορισμένη παροχή οξυγόνου και οδηγεί στην παραγωγή ενός αερίου μίγματος υδρογονανθράκων, ενός ελαιώδους υγρού και ενός στερεού υπολλείματος μεγάλης περιεκτικότητας σε άνθρακα. Η χρήση καταλυτών μπορεί να βελτιώσει την ποιότητα των υγρών προϊόντων ελαττώνοντας την ποσότητα των καρβονυλίων και αυξάνοντας τη σταθερότητα των προϊόντων.

Η πυρόλυση βιομάζας έχει μέχρι στιγμής μελετηθεί σε διάφορους τύπους αντιδραστήρων, όπως: ρευστοστερεάς κλίνης, κυκλώνες και αντιδραστήρες κενού. Οι μεγάλης κλίμακας εφαρμογές είναι γενικά περιορισμένες εξαιτίας των σημαντικών λειτουργικών προβλημάτων που έχουν εμφανίσει αλλά και του υψηλού κόστους που απαιτείται για την αναβάθμιση των προϊόντων της πυρόλυσης.

Η πρώτη ύλη μπορεί να είναι φυτικό έλαιο, ζωικό λίπος, μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων ή φυσικό λιπαρό οξύ. Τα προϊόντα της θερμικής διάσπασης περιλαμβάνουν αλκάνια, αλκένια, αλκαδιένια, αρωματικούς υδρογονάνθρακες και καρβοξυλικά οξέα. Βέβαια, η σύσταση των προϊόντων εξαρτάται από τη σύσταση του ελαίου που χρησιμοποιήθηκε.

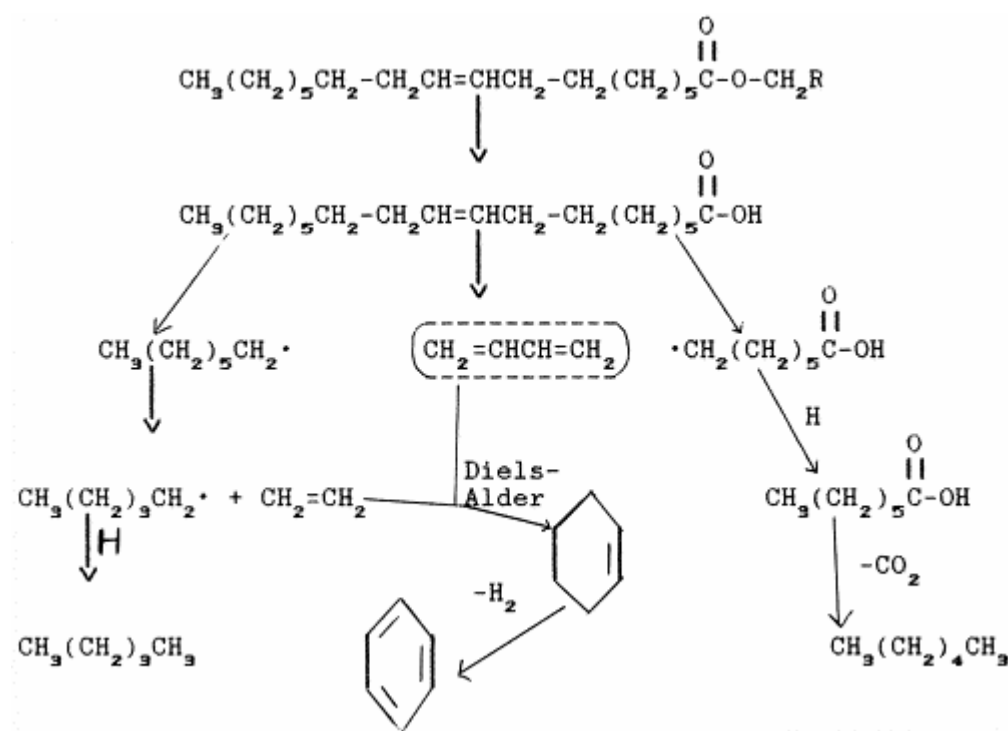
Όταν χρησιμοποιείται φυτικό έλαιο έχουμε ουσιαστικά θερμική διάσπαση των περιεχόμενων τριγλυκεριδίων. Αξίζει να σημειώσουμε ότι ο εξοπλισμός της πυρόλυσης είναι ακριβός για μικρές παραγωγές. Ένα σημείο στο οποίο η πυρόλυση παρουσιάζει πλεονέκτημα είναι, ότι λόγω της απομάκρυνσης του περιεχόμενου οξυγόνου κατά τη θερμική κατεργασία, προκύπτουν προϊόντα που είναι χημικά παρόμοια με το πετρελαϊκό ντήζελ. Ο ίδιος λόγος δίδει και το μειονέκτημα της απώλειας των όποιων περιβαλλοντικών ωφελειών προκύπτουν από τη χρήση ενός οξυγονωμένου καυσίμου.

#### 5.2.2.1. Μηχανισμός

Ο μηχανισμός της θερμικής διάσπασης των ελαίων είναι αρκετά πολύπλοκος εξαιτίας της δομής και της δραστηριότητας των περιεχόμενων μικτών τριγλυκεριδίων. Γενικά, η θερμική διάσπαση τέτοιων μορίων ακολουθεί συνήθως μηχανισμό ελεύθερων

ριζών, ο οποίος πιθανά εξηγεί τη σύνθεση αλκανίων, αλκενίων, αλκαδιενίων, αρωματικών υδρογονανθράκων και καρβοξυλικών οξέων από την πυρόλυση των τριγλυκεριδίων. Διαφορετικοί τύποι φυτικών ελαίων έχουν ως αποτέλεσμα μεγάλες διαφορές στη σύσταση των καυσίμων των προερχόμενων από την πυρόλυση.

Το σχήμα 5.1. ερμηνεύει το σχηματισμό των προϊόντων της πυρόλυσης των τριγλυκεριδίων. Οι μηχανισμοί της πυρόλυσης των τριγλυκεριδίων είναι πολύπλοκοι εξαιτίας των πολλών δομών και της ποικιλότητας των αντιδράσεων των μικτών τριγλυκεριδίων. Γενικά, η πυρόλυση αυτών των δομών γίνεται μέσω ενός μηχανισμού ελευθέρων ριζών ή ανθρακικών ιόντων.



Σχήμα 5.1. Μηχανισμοί πυρόλυσης

(Πηγή: διαδικτυακός τόπος [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com))

### 5.2.2.2. Ιδιότητες προϊόντων πυρόλυσης

Όσον αφορά την καταλληλότητα των προϊόντων της πυρόλυσης των φυτικών ελαίων για χρήση σε νηζελοκινητήρα, πρέπει να σημειωθεί ότι έχουν γίνει δοκιμές μόνο μικρής διάρκειας, οπότε πρέπει να είμαστε επιφυλακτικοί στα συμπεράσματα. Έτσι, έχει

παρατηρηθεί ότι εμφανίζουν αποδεκτές τιμές περιεκτικότητας σε θείο, νερό, υπόστημα και διαβρωτικότητα, όμως παρουσιάζουν τιμές εκτός των αποδεκτών ορίων για την τέφρα, το ανθρακούχο υπόλειμμα και τις ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το ιξώδες τους, αν και μειωμένο σε σχέση με αυτό των φυτικών ελαίων, δε χαρακτηρίζεται ως αποδεκτό, ενώ ο αριθμός κετανίου είναι αυξημένος σε σύγκριση με των φυτικών ελαίων, όχι όμως στα επίπεδα του πετρελαϊκού ντήζελ. Στον πίνακα 4.3 συγκρίνονται επιλεγμένες ιδιότητες του προϊόντος πυρόλυσης σογιέλαιου με τις αντίστοιχες του πετρελαϊκού ντήζελ και του σογιέλαιου.

**Πίνακας 5.3.: Σύγκριση ιδιοτήτων σογιέλαιου, πυρολυμένου σογιέλαιου και ντήζελ**

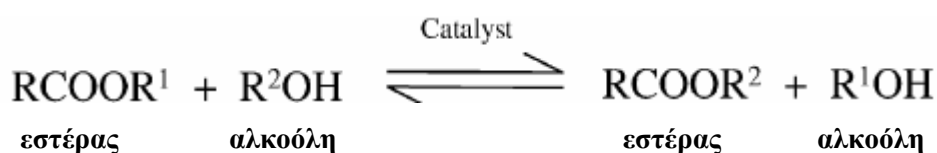
Ιδιότητα	Σογιέλαιο	Πυρολυμένο σογιέλαιο	Ντήζελ
αριθμός κετανίου	38,0	43,0	51,0
ανώτερη θερμογόνος δύναμη (MJ/kg)	39,3	40,6	45,6
σημείο ροής (°C)	-12,2	4,4	-6,7
ιξώδες (cSt) στους 37,8° C	32,6	7,74	2,82

(Πηγή: Διπλωματική εργασία, Καλογεράτος Φάνης, Biodiesel)

### 5.2.3. Μετεστεροποίηση

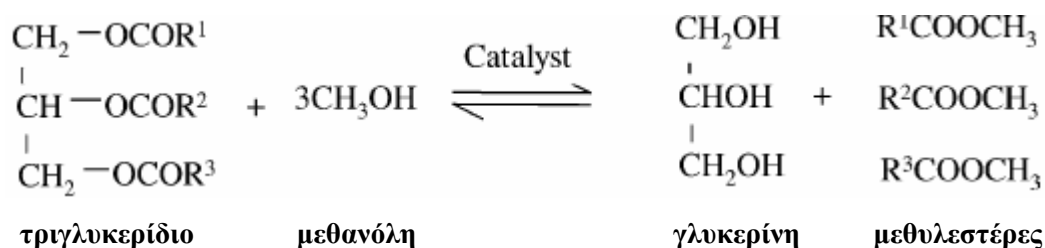
Μετεστεροποίηση ή αλκοόλυση είναι η αντίδραση ενός τριγλυκεριδίου με μία αλκοόλη προς σχηματισμό εστέρων και γλυκερίνης.

Η αντίδραση της μετεστεροποίησης περιγράφεται από την εξίσωση του σχήματος 5.2.



**Σχήμα 5.2.: Γενική εξίσωση της μετεστεροποίησης**

Όταν στην παραπάνω διαδικασία χρησιμοποιηθεί μεθανόλη, τότε η αντίδραση καλείται μεθανόλυση. Η μεθανόλυση των τριγλυκεριδίων περιγράφεται από την εξίσωση του σχήματος 5.3. Ουσιαστικά μεθανόλυση είναι η αντίδραση ενός τριγλυκεριδίου με μία αλκοόλη προς σχηματισμό εστέρων και γλυκερίνης. Έχουμε δηλαδή διάσπαση ενός μορίου τριεστέρα της γλυκερίνης (τριγλυκερίδιο) σε τρία μόρια μονοεστέρων της αλκοόλης που χρησιμοποιήθηκε. Αυτοί οι εστέρες αποτελούν το προϊόν το οποίο ονομάζουμε βιοντήζελ. Η αντίδραση είναι αμφίδρομη, οπότε καταλήγει σε χημική ισορροπία.



**Σχήμα 5.3.: Γενική εξίσωση για τη μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων**

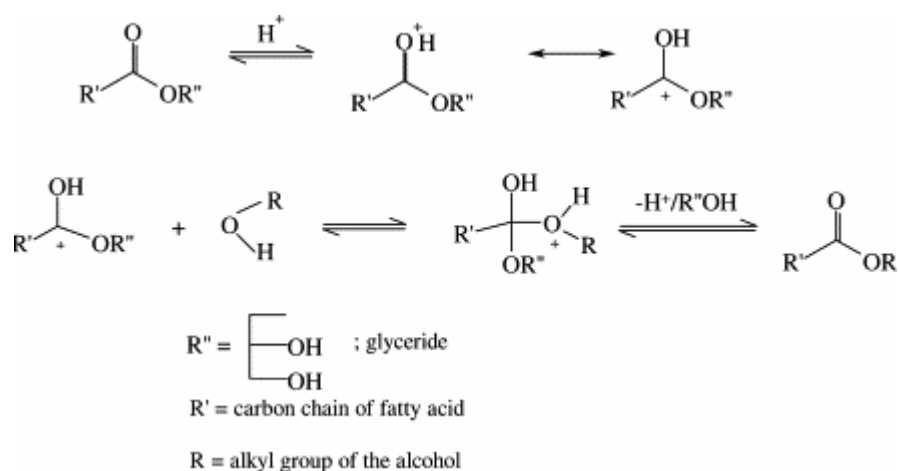
Η παραγωγή βιοντήζελ μπορεί να γίνει με χημική μετεστεροποίηση ή με ενζυμική μετεστεροποίηση. Στην πρώτη περίπτωση για τη σύνθεση των εστερικών καυσίμων χρησιμοποιείται όξιнос (όξινη μετεστεροποίηση) ή αλκαλικός καταλύτης (αλκαλική μετεστεροποίηση), ενώ στη δεύτερη γίνεται χρήση βιολογικών καταλυτών, δηλαδή ενζύμων.

Οι μηχανισμοί της αλκαλικής και της όξινης κατάλυσης της αντίδρασης μετεστεροποίησης είναι διαφορετικοί. Η αλκαλική κατάλυση βασίζεται σε ένα μηχανισμό προσθήκης-αντικατάστασης, ενώ η όξινη χαρακτηρίζεται από δύο διαφορετικές αντικαταστάσεις. Οι αλκαλικές παρουσιάζουν υψηλότερους ρυθμούς, όμως και οι όξινες μπορεί να επιταχυνθούν σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας.

Ένα μειονέκτημα της όξινης κατάλυσης είναι η διαβρωτικότητα για το χρησιμοποιούμενο εξοπλισμό, η οποία γίνεται και εντονότερη όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία. Από την άλλη όμως η όξινη πλεονεκτεί στο ότι δεν προκαλεί την εξουδετέρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων προς άλατα, κάτι που συμβαίνει με τους αλκαλικούς καταλύτες. Συνεπώς και η απόδοση σε εστέρες είναι μεγαλύτερη και οι διαχωρισμοί πιο εύκολοι. Ο συνηθέστερος όξιнос καταλύτης είναι το θειικό οξύ. Δίνει

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.

Η μοριακή αναλογία ελαίου-αλκοόλης είναι ένας από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζει τη μετεστεροποίηση. Περίσσεια αλκοόλης ευνοεί τον σχηματισμό των προϊόντων. Αφ' ετέρου, υπερβολική ποσότητα αλκοόλης καθιστά την παραλαβή της γλυκερίνης δύσκολη, έτσι ώστε η ιδανική αναλογία ελαίου- αλκοόλης πρέπει να καθοριστεί εμπειρικά, εξετάζοντας κάθε διαδικασία χωριστά. Ο μηχανισμός της μετεστεροποίησης των φυτικών ελαίων με καταλύτη οξύ παρουσιάζεται στο σχήμα 5.4 για μονογλυκερίδια. Εντούτοις, μπορεί να επεκταθεί για δι- και τριγλυκερίδια.

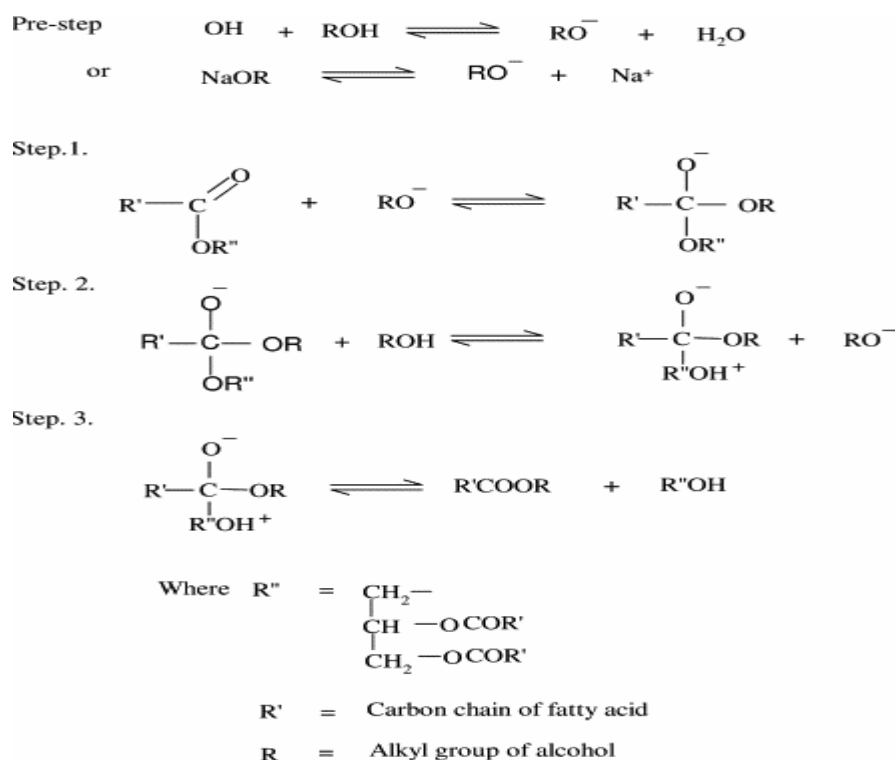


**Σχήμα 5.4.: Μηχανισμός όξινης μετεστεροποίησης**

Στο παραπάνω σχήμα παριστάνεται ο μηχανισμός μετεστεροποίησης με την όξινη κατάλυση. Συγκεκριμένα, η πρωτονίωση του καρβonyλίου του εστέρα οδηγεί στο καρβοκατιόν που, μετά από μια πυρηνόφιλη προσβολή της αλκοόλης, παράγει την τετραεδρική ενδιάμεση μορφή, η οποία αποβάλλει τη γλυκερίνη για να διαμορφώσει τον νέο εστέρα, και να αναπαραγάγει τον καταλύτη H<sup>+</sup>. Σύμφωνα με αυτόν τον μηχανισμό, μπορούν να σχηματιστούν καρβοξυλικά οξέα από την αντίδραση του καρβοκατιόντος με την παρουσία 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.

Η αντίδραση της μετεστεροποίησης των φυτικών ελαίων με βασικό καταλύτη προχωρά γρηγορότερα από την αντίστοιχη με καταλύτη οξύ. Ο μηχανισμός της

μετεστεροποίησης των φυτικών ελαίων με βασικό καταλύτη παρουσιάζεται και αναλύεται στη συνέχεια.



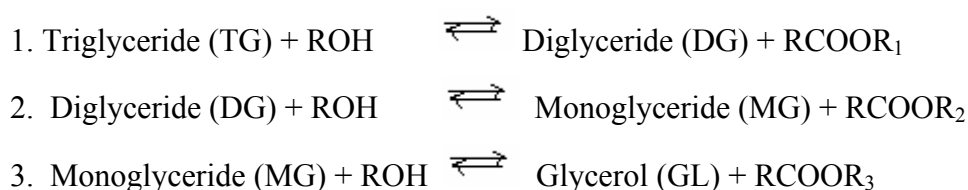
**Σχήμα 5.5.: Μηχανισμός μεταστεροποίησης με βασική κατάλυση**

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

Όσον αφορά τη μη καταλυόμενη μετεστεροποίηση, είναι μία διεργασία που απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες (220 - 240 °C) και μεγάλη περίσσεια μεθανόλης (έως και 27:1) για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Ακόμη κι υπό αυτές τις συνθήκες όμως δεν είναι ικανοποιητική, καθώς η απόδοση που επιτυγχάνεται (το πολύ 85 %) είναι μικρότερη από εκείνης της καταλυόμενης και στο τελικό προϊόν υπάρχει μεγάλο ποσοστό μονογλυκεριδίων (περίπου 20 %).

### 5.2.3.1. Κινητική και μηχανισμός της αντίδρασης μετεστεροποίησης

Όσον αφορά το μηχανισμό της αντίδρασης, πιστεύεται ότι αποτελείται από τρεις διαδοχικές και αντιστρεπτές αντιδράσεις, δηλαδή τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο της αντίδρασης έχουμε μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε διγλυκερίδια, στο δεύτερο στάδιο, έχουμε μετατροπή των διγλυκεριδίων σε μονογλυκερίδια, ενώ στο τρίτο στάδιο τα μονογλυκερίδια μετατρέπονται σε γλυκερίνη. Σε όλα τα στάδια αποδίδεται από ένα μόριο μεθυλεστέρα. Η παραπάνω περιγραφή δίνεται στο σχήμα 5.6.



#### Σχήμα 5.6.: Αντιδράσεις μετεστεροποίησης φυτικών ελαίων με αλκοόλη προς σχηματισμό εστέρων και γλυκερόλης

Όσον αφορά την κινητική της αντίδρασης μετεστεροποίησης, στην αρχή ο ρυθμός είναι μικρός, στη συνέχεια μεγαλώνει, φθάνει σε υψηλές τιμές και λίγο πριν την ολοκλήρωση της αντίδρασης χαμηλώνει πάλι. Έχουν παρατηρηθεί κινητικές διαφόρων τάξεων. Η τάξη της αντίδρασης διαφοροποιείται ανάλογα με τις συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση, το χρησιμοποιούμενο καταλύτη και τη μοριακή αναλογία αλκοόλης-ελαίου. Οι κινητικές σταθερές είναι πολύ μεγαλύτερες για αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση απ' ό τι για όξινα καταλυόμενη και αυξάνουν όταν αυξάνεται η χρησιμοποιούμενη ποσότητα καταλύτη. Οι ενέργειες ενεργοποίησης κυμαίνονται συνήθως από 8 έως 20 kcal/mol.

### 5.2.3.2. Μεταβλητές της διεργασίας μετεστεροποίησης

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση μετεστεροποίησης είναι:

1. είδος και συγκέντρωση καταλύτη
2. είδος αλκοόλης και μοριακός λόγος αλκοόλης /ελαίου



3. χρόνος και θερμοκρασία αντίδρασης
4. η καθαρότητα των αντιδρώντων (περιεχόμενα ελεύθερα λιπαρά οξέα και υγρασία)
5. η ανάμιξη

### 1. Είδος και συγκέντρωση καταλύτη

Καταλύτης είναι η ουσία που με την παρουσία της διευκολύνει μια χημική αντίδραση, χωρίς όμως να λαμβάνει μέρος σε αυτή. Ο καταλύτης δεν μπορεί να αλλάξει τη θερμοότητα της αντίδρασης, και να κάνει π.χ. μια ενδόθερμη αντίδραση να γίνει εξώθερμη. Μπορεί όμως να αλλάξει τη σταθερά της χημικής ισορροπίας, και άρα την απόδοση της αντίδρασης. Η πιο σημαντική όμως ιδιότητα του καταλύτη είναι ότι αυξάνει, συνήθως κατά πολλές τάξεις μεγέθους, την ταχύτητα της αντίδρασης, καθώς μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης (διαδικτυακός τόπος: [www.biofuels.com](http://www.biofuels.com)).

Το είδος του καταλύτη που χρησιμοποιείται στην αντίδραση μετεστεροποίησης είναι σημαντικός παράγοντας, αφού καθορίζει την ποιότητα που πρέπει να έχουν οι πρώτες ύλες. Η χρήση ισχυρών βάσεων απαιτεί σχετικά καθαρή πρώτη ύλη, δηλαδή λάδι με πάρα πολύ χαμηλή οξύτητα (περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα μικρότερη από 0,5 % κ.β.) και απαλλαγμένο από υγρασία, η οποία όχι μόνο στο λάδι αλλά και στον καταλύτη και στην χρησιμοποιούμενη αλκοόλη πρέπει συνολικά να βρίσκεται σε ποσοστό μικρότερο του 0,1 - 0,3 % κ.β., κάτι που αυξάνει σημαντικά το κόστος του παραγόμενου βιοντήζελ.

Οι συνθήκες της αντίδρασης (θερμοκρασία, πίεση και αναλογίες των ποσοτήτων των αντιδραστηρίων) καθώς και τα στάδια διαχωρισμού των προϊόντων επίσης καθορίζονται από την ποιότητα των πρώτων υλών σε συνδυασμό με το είδος του καταλύτη. Οι διεργασίες στις οποίες βασίζεται η έως τώρα ανάπτυξη των μονάδων παραγωγής βιοντήζελ πρώτης γενιάς σε ολόκληρο τον κόσμο χρησιμοποιούν ως καταλύτες κυρίως ισχυρές βάσεις ( NaOH ή KOH , NaOCH<sub>3</sub> κ.ά.), οι οποίες διαλύονται στη μεθανόλη, σπανίως δε ισχυρά οξέα (πυκνό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl ).

Στην περίπτωση των υδροξειδίων η αντίδραση γίνεται κοντά στο σημείο ζέσης της μεθανόλης, σε θερμοκρασίες 60 έως 64 °C, οπότε η πίεση στο χώρο της αντίδρασης δεν υπερβαίνει το 1 bar , ο χρόνος που απαιτείται είναι περίπου μισή με μία ώρα, ενώ η μοριακή αναλογία μεθανόλης-λαδιού που προτείνεται είναι ίση με 6:1. Ένα αδύνατο

σημείο της διεργασίας αυτής είναι η παρουσία των καταλυτών στο μίγμα. Η έκπλυση των δύο φάσεων αυξάνει το κόστος παραγωγής και δημιουργεί απόβλητα.

Ένα επιπλέον πρόβλημα σχετικό με τη χρήση των υδροξειδίων αποτελεί η αντίδραση του καταλύτη με τα ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFAs) τα οποία περιέχονται κυρίως σε έλαια χαμηλής ποιότητας (όπως είναι τα απόβλητα έλαια βιομηχανιών ραφινάρισματος λαδιών και τα τηγανέλαια) ή δημιουργούνται από την υδρόλυση των τριγλυκεριδίων λόγω του νερού που περιέχεται στα έλαια αυτά, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται σάπωνες αντί εστέρες. Η παραγωγή σαπώνων προκαλεί το σχηματισμό γέλης, αύξηση του ιξώδους του προϊόντος και σημαντική αύξηση του κόστους διαχωρισμού και καθαρισμού.

Στην περίπτωση των ισχυρών οξέων δεν εμφανίζεται το πρόβλημα της παραγωγής σαπουνιών, η αντίδραση γίνεται στους 60 έως 64 °C, αλλά απαιτεί περίπου 50 ώρες για να ολοκληρωθεί, ενώ χρειάζεται μοριακή αναλογία μεθανόλης -λαδιού ίση με 30:1. Για αυτό το λόγο καθώς και για το χαμηλό κόστος χρησιμοποιείται υδροξείδιο του νατρίου ως καταλύτης.

Όσον αφορά τα ένζυμα (βιολογικοί καταλύτες πρωτεϊνικής φύσεως), αυτά που χρησιμοποιούνται στη μετεστεροποίηση υπάγονται στην κατηγορία των λιπασών και δρουν τόσο σε συστήματα με διαλύτη (συνήθως n-εξάνιο) όσο και σε συστήματα χωρίς διαλύτη (όπου το ρόλο του διαλύτη παίζει η χρησιμοποιούμενη αλκοόλη).

## **2. Είδος αλκοόλης και μοριακή αναλογία**

Μία από τις σημαντικότερες μεταβλητές που επηρεάζουν το ποσοστό των μεθυλεστέρων είναι η μοριακή αναλογία της αλκοόλης προς τα τριγλυκερίδια. Η στοιχειομετρική αναλογία για τη μετεστεροποίηση, απαιτεί τρία moles αλκοόλης κι ένα mole τριγλυκεριδίων, για τη λήψη τριών moles μεθυλεστέρων κι ενός mole γλυκερίνης. Η στοιχειομετρικά απαιτούμενη μοριακή αναλογία αλκοόλης προς τριγλυκερίδια είναι 3:1, όμως στην πράξη χρησιμοποιείται περίσσεια αλκοόλης για να μετατοπιστεί η χημική ισορροπία προς τα προϊόντα και να επιτύχουμε μεγαλύτερη απόδοση. Η ακριβής μοριακή αναλογία, στην οποία μεγιστοποιείται ο ρυθμός της αντίδρασης διαφοροποιείται ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη.

Θέλουμε αρκετά μεγάλο λόγο ώστε να εξασφαλίζεται η περίσσεια αλκοόλης που ευνοεί παραγωγή μεθυλεστέρων αλλά όχι πολύ μεγάλο γιατί μετά η παραγόμενη

γλυκερίνη διαλύεται στο μίγμα αλκοόλης-μεθυλεστέρων και έχουμε πρόβλημα διαχωρισμού. Σε θερμοκρασίες έως 60 °C (η μέγιστη θερμοκρασία που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε είναι το σημείο βρασμού της μεθανόλης 65 °C) και καταλύτη μέχρι και 1,5 % έχουμε αυξημένα προϊόντα σαπωνοποίησης. Έτσι για όξινους καταλύτες η εν λόγω μοριακή αναλογία φθάνει ακόμη και 30:1, ενώ για βασικούς αρκεί 3.3-7:1, ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο.

Οι συνηθέστερες αλκοόλες που χρησιμοποιούνται είναι μεθανόλη, αιθανόλη, προπανόλη και βουτανόλη. Συνήθως χρησιμοποιείται μεθανόλη λόγω του χαμηλού κόστους και των φυσικών και χημικών πλεονεκτημάτων που διαθέτει (μεγάλη αποτελεσματικότητα, ήπιες συνθήκες).

### **3. Χρόνος και θερμοκρασία αντίδρασης**

Ο ρυθμός της αντίδρασης επηρεάζεται κατά πολύ από τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση, όπως επίσης επηρεάζεται και η απόδοση της αντίδρασης. Το σημείο βρασμού της μεθανόλης είναι 64 °C. Αν υπερβούμε αυτή τη θερμοκρασία η μεθανόλη θα εξατμιστεί και θα έχουμε μικρή παραγωγή βιοντήζελ.

Ως παράδειγμα μπορούμε να θεωρήσουμε, ότι με βάση πειράματα (*Freedman et al.*), στα οποία χρησιμοποιήθηκε ραφινάρισμένο σογιέλαιο και αναλογία μεθανόλης-ελαίου 6:1, με 1 % καταλύτη κατά βάρος και σε τρεις θερμοκρασίες, η απόδοση της αντίδρασης μετά από τριάντα λεπτά, ήταν 94 %, 87 % και 64 %, στους 60,45 και 32 °C, αντίστοιχα, αποδόσεις που παρέμειναν ίδιες ακόμα και μετά από μία ώρα αντίδρασης.

### **4. Καθαρότητα των αντιδρώντων**

Οι διάφορες προσμίξεις που βρίσκονται μέσα στο έλαιο επηρεάζουν την απόδοση της αντίδρασης μετεστεροποίησης. Έτσι, υπό τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης, ακατέργαστα έλαια δίνουν αποδόσεις της τάξης του 67 – 84 %, ενώ επεξεργασμένα (ραφινάρισμένα έλαια-ορισμός στην αρχή του κεφαλαίου), δίνουν 94 – 97 %. Για παράδειγμα τα περιεχόμενα ελεύθερα λιπαρά οξέα μπορεί να αντιδράσουν με το βασικό καταλύτη (οπότε απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα αυτού) ή να υδρολυθούν παρουσία ενζυμικού καταλύτη, ειδικά αν το υδατικό περιεχόμενο είναι αρκετά υψηλό. Το ποσοστό των ελεύθερων λιπαρών οξέων πρέπει να βρίσκεται κάτω από το 2 %.

Επίσης αν το υδατικό περιεχόμενο είναι αρκετά υψηλό παρατηρείται ο σχηματισμός σαπώνων ο οποίος καταναλώνει τον καταλύτη, μειώνει την αποτελεσματικότητα του, αυξάνει το ιξώδες και κάνει πιο δύσκολο το διαχωρισμό της γλυκερίνης. Γενικά, το χρησιμοποιούμενο έλαιο πρέπει να έχει μικρή οξύτητα και να είναι άνυδρο, εκτός από την περίπτωση της ενζυμικής κατάλυσης, οπότε απαιτείται ένα ποσοστό υγρασίας για να διατηρεί το ένζυμο την ενεργότητά του.

## **5. Ρυθμός ανάδευσης**

Κατά την αντίδραση της μετεστεροποίησης, πολλές φορές τα αντιδρώντα αρχικά σχηματίζουν δυο αδιάλυτες φάσεις και η αντίδραση ελέγχεται από το ρυθμό μεταφοράς μάζας μεταξύ των φάσεων, με συνέπεια να έχουμε χαμηλό ρυθμό αντίδρασης. Καθώς όμως περνά ο χρόνος και σχηματίζονται οι μεθυλεστέρες, δρουν ως κοινοί διαλύτες για τα αντιδρώντα κι έτσι δημιουργείται μία φάση. Για να καταστεί πιο γρήγορα ικανοποιητική η ταχύτητα της αντίδρασης και να επιταχυνθεί η ανάμιξη χρησιμοποιείται ανάδευση.

### **5.2.3.3. Τεχνολογίες μετεστεροποίησης**

Οι σημαντικότερες από τις τεχνολογίες μετεστεροποίησης που εφαρμόζονται στη βιομηχανική παραγωγή βιοντήζελ είναι οι ιταλικές Novamont, Ballestra και Lurgi, η γαλλική IFP και οι γερμανικές Henkel και AIT.

Στις περισσότερες από αυτές χρησιμοποιείται αλκαλικός καταλύτης και περίσσεια μεθανόλης και η αντίδραση πραγματοποιείται υπό ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασία 60 έως 70 °C. Η περίσσεια μεθανόλης διαχωρίζεται με εξάτμιση, κατόπιν συμπυκνώνεται, περνάει από στήλη καθαρισμού (rectifying), και ανακυκλώνεται. Το μίγμα των προϊόντων αφήνεται να ηρεμήσει (settling) και σχηματίζονται δύο στρώματα: το υπερκείμενο με τους μεθυλεστέρες και το άλλο με τη γλυκερίνη, το οποίο και διαχωρίζεται. Κατόπιν, το υπερκείμενο πλένεται για απομάκρυνση της γλυκερίνης που τυχόν κατακρατήθηκε και μετά επεξεργάζεται προς απομάκρυνση και των άλλων ακαθαρσιών.

Σύμφωνα με τη μέθοδο Henkel, η διεργασία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία 240 °C και πίεση 9000 kPa. Χρησιμοποιείται περίσσεια μεθανόλης και ακατέργαστο έλαιο, τα οποία προθερμαίνονται. Η περίσσεια μεθανόλης εξατμίζεται και διοχετεύεται σε στήλη bubble tray για τον καθαρισμό της. Κατόπιν ανακυκλώνεται στο σύστημα. Το μίγμα των προϊόντων εισέρχεται σε διαχωριστήρα (φυγοκεντρικό συνήθως), από όπου λαμβάνεται γλυκερίνη καθαρότητας πάνω από 90 %. Ακολούθως, οι μεθυλεστέρες τροφοδοτούνται σε αποστακτική στήλη για καθαρισμό. Αν είναι επιθυμητό μπορεί να ακολουθήσει περαιτέρω κλασμάτωση.

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου Lurgi, η αντίδραση πραγματοποιείται υπό ατμοσφαιρική πίεση και χρησιμοποιείται εξευγενισμένο έλαιο (αποκομμίωση, μείωση της οξύτητας). Η διεργασία ολοκληρώνεται σε δύο στάδια παρουσία καταλύτη. Η περίσσεια αλκοόλης και η γλυκερίνη απομακρύνονται από τους μεθυλεστέρες σε κατ' αντιρροήν πύργο απορρόφησης (scrubber). Οι μεθυλεστέρες μπορούν να καθαριστούν περισσότερο με απόσταξη.

### **5.3. Χρησιμοποιημένα έλαια**

Παράλληλα με την παρασκευή βιοντήζελ από φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη είναι δυνατή και η παρασκευή βιοντήζελ από χρησιμοποιημένα έλαια. Όπως έχει ήδη αναφερθεί η καθαρή πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ είναι ακριβή, γεγονός που καθιστά υψηλή την τελική τιμή του βιοντήζελ. Γι' αυτό το λόγο, πραγματοποιείται ήδη και ειδικά στις Ευρωπαϊκές χώρες με πρώτη τη Γερμανία, παρασκευή βιοντήζελ από μαγειρεμένα λάδια. Τα λάδια αυτά προέρχονται από εστιατόρια, ενώ η ποσότητα που παράγεται ετησίως από κάθε χώρα είναι τεράστια.

Η διάθεση των μαγειρικών αυτών ελαίων είναι προβληματική, επειδή οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται προκαλούν τη μόλυνση του νερού. Η παραγωγή βιοντήζελ από αυτά τα χρησιμοποιημένα λάδια είναι ένας από τους καλύτερους τρόπους οικονομικής και προσοδοφόρας εκμετάλλευσής τους. Μολοταύτα, η ποσότητα του βιοντήζελ που λαμβάνεται από τα χρησιμοποιημένα έλαια, δεν επαρκεί ώστε να αντικαταστήσει το καύσιμο ντήζελ πλήρως.

Μια εκτίμηση του πιθανού ποσού τηγανελαιίων που συγκεντρώνονται στην Ευρωπαϊκή Ένωση ανέρχεται στους 700.000-1.000.000 tn ετησίως. Μόνο στον Καναδά η παραγωγή κίτρινου λίπους ανέρχεται στους 120000 tn ετησίως. Σ' αυτό το σημείο

πρέπει να διευκρινιστεί ότι τα μαγειρεμένα λάδια κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το περιεχόμενό τους σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA). Αν το περιεχόμενο αυτό είναι μικρότερο από 15%, τότε καλούνται ‘κίτρινο λίπος’, διαφορετικά ‘καφέ λίπος’ (*Gerhard Knothe*).

### 5.3.1. Φυσικές και χημικές αλλαγές στα φυτικά έλαια κατά το τηγάνισμα

Οι συνθήκες (θερμοκρασία, επαναληπτική χρήση) κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται το τηγάνισμα προκαλούν σημαντικές φυσικές και χημικές αλλαγές στο λάδι, που διαφέρουν από λάδι σε λάδι ανάλογα με τη σύστασή τους. Κάποιες από τις συνθήκες φυσικές αλλαγές που συμβαίνουν στο τηγανισμένο λάδι είναι: 1) αύξηση του ιξώδους, 2) αύξηση ειδικής θερμότητας, 3) αλλαγή της επιφανειακής τάσης, 4) αλλαγή χρώματος, 5) αύξηση της τάσης του λίπους να δημιουργήσει αφρό.

Κατά το τηγάνισμα τρεις είναι οι τύποι αντίδρασης που συμβαίνουν: α) η θερμολυτική, β) η οξειδωτική και γ) η υδρολυτική. Η θερμολυτική αντίδραση συμβαίνει απουσία οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα τριγλυκερίδια που περιέχουν κορεσμένα ελεύθερα λιπαρά οξέα, όταν θερμανθούν σε υψηλή θερμοκρασία (82 °C) απουσία οξυγόνου, παράγουν μια σειρά από κανονικά αλκάνια, αλκένια, χαμηλότερα λιπαρά οξέα, συμμετρικές κετόνες, κορεσμένα διμερή και πολυκυκλικά συστατικά. Τα μη κορεσμένα λιπαρά οξέα αντιδρούν επίσης με άλλα ακόρεστα λιπαρά οξέα σχηματίζοντας διμερή και τριμερή προϊόντα συμπύκνωσης. Κατά την οξειδωτική αντίδραση τα ακόρεστα λιπαρά οξέα αντιδρούν με το μοριακό οξυγόνο διαμέσου ενός μηχανισμού και τα υδροϋπεροξειδία που σχηματίζονται από αυτήν την αντίδραση μπορούν να σχηματίσουν κι άλλα συστατικά όπως ισομερή υδροϋπεροξειδία.

Όσον αφορά την υδρολυτική αντίδραση, ο ατμός που παράγεται από την υδρόλυση των τριγλυκεριδίων έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό των ελεύθερων λιπαρών οξέων, γλυκερόλης και μονο- και διγλυκεριδίων, τα οποία είναι τοξικά. Το πολικό περιεχόμενο του λαδιού αυξάνεται όσες περισσότερες φορές θερμαίνεται το λάδι και είναι αυτό που καθορίζει την ποιότητα του τηγανισμένου λαδιού. Το πολικό περιεχόμενο του μη χρησιμοποιημένου λαδιού είναι 0,4-6,4 mg/100g, ενώ οι χώρες της Ευρώπης έχουν θέσει μέγιστο πολικό περιεχόμενο 25 % στο φαγώσιμο λάδι.

Μια έρευνα που έγινε σε ηλιέλαιο, ελαιόλαδο και μίγμα των δύο μετά από 20 φορές τηγανίσματος (*Gerhard Knothe*), το πολικό περιεχόμενο είχε φτάσει το 640

mg/100g, ενώ του ελαιόλαδου το 480 mg/100g. Μια άλλη μελέτη σε ηλιέλαιο έδειξε ότι η συχνή προσθήκη φρέσκου λαδιού κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος ελάττωσε τις θερμοοξειδωτικές και υδρολυτικές αλλαγές, ακόμα και μετά από χρήση του είκοσι φορές.

Το ποσοστό σχηματισμού και το είδος των ανεπιθύμητων προϊόντων που δημιουργούνται κατά το τηγάνισμα, επηρεάζουν είτε την αντίδραση μετεστεροποίησης, είτε τις ιδιότητες του βιοντήζελ. Γι' αυτό το λόγο είναι απαραίτητη η γνώση των ανεπιθύμητων προϊόντων καθώς και ο τύπος του σχηματιζόμενων πολικών συστατικών. Για την αφαίρεση των ανεπιθύμητων συστατικών στα τηγανέλαια είναι απαραίτητη να γίνει μια προ-κατεργασία πριν τη διαδικασία της μετεστεροποίησης. Παρ' όλο που τα τηγανέλαια αποτελούν μια οικονομικά συμφέρουσα επιλογή για την παραγωγή βιοντήζελ, η μεταφορά και η προεργασία που χρειάζονται είναι επιπρόσθετα κόστη που περιλαμβάνονται στην παραγωγή του βιοντήζελ.

### **5.3.2. Ποιότητα βιοντήζελ προερχόμενου από τηγανέλαια**

Τα πολυμερή που σχηματίζονται κατά τη θέρμανση των λαδιών διαχωρίζονται και κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μετεστεροποίησης σχηματίζουν μονομερείς και διμερείς μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων. Τα oligομερικά συστατικά που σχηματίζονται στο τηγάνισμα αυξάνουν το μοριακό βάρος και μειώνουν την πτητικότητα του λαδιού. Γι' αυτό οι εστέρες που λαμβάνονται από τέτοιου είδους λάδια επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά του καυσίμου (όπως αύξηση του ιξώδους και μείωση των χαρακτηριστικών της καύσης), οδηγώντας σε ένα υψηλότερο ποσοστό υπολειμματικού άνθρακα. Αυτό με τη σειρά του οδηγεί σε αύξηση των τριγλυκεριδίων, των ελεύθερων λιπαρών οξέων, των σαπώνων, του παραμένουτος καταλύτη καθώς και άλλων ακαθαρσιών.

Στα πρότυπα σύγκρισης του βιοντήζελ το ποσοστό του υπολειμματικού άνθρακα είναι 0,05 %. Δείχθηκε ότι στην περίπτωση των παραγόμενων από χρησιμοποιημένη ελαιοκράμβη, μεθυλεστέρων, καθώς το ποσοστό των διμερικών και πολυμερικών μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων αυξανόταν από 0,7 % κ.β. σε 5,7 % κ.β., η τιμή του παραμένουτος άνθρακα αυξήθηκε από 0,02 σε 0,17. Ωστόσο, οι διμερικοί και πολυμερικοί μεθυλεστέρες δεν επέφεραν καμία αρνητική επιρροή στη λειτουργία της

μηχανής σε μακροχρόνιες δοκιμές και με χρήση 100 % εστέρων από τηγανέλαια σε δύο αστικά λεωφορεία.

Η λειτουργία της μηχανής ήταν καλύτερη με τη χρήση βιοντήζελ από τηγανέλαια, αντί του κοινού πετρελαϊκού καυσίμου. Οι εκπομπές οι οποίες παράγονταν από τη χρήση βιοντήζελ, είναι μικρότερες από εκείνες του καυσίμου ντήζελ. Παρατηρήθηκε μονάχα μια αύξηση στα επίπεδα των οξειδίων του αζώτου με τη χρήση βιοντήζελ. Ακόμη, η κατανάλωση καυσίμου βιοντήζελ είναι μεγαλύτερη από αυτή του κλασικού ντήζελ, καθώς το βιοντήζελ έχει χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη. Παρατηρήθηκε όμως, ότι τα μίγματα εστερικών καυσίμων με ντήζελ, δίνουν μια ισορροπία στην κατανάλωση καυσίμου και στις εκπομπές.

### **5.3.3. Συμπεράσματα και μελλοντικές προοπτικές**

Τα χρησιμοποιημένα έλαια είναι μία οικονομική επιλογή για την παρασκευή βιοντήζελ, εξαιτίας της μεγάλης διαθεσιμότητας και το χαμηλού κόστους. Τα συγκεκριμένα έλαια ωστόσο, έχουν ανεπιθύμητα συστατικά, όπως πολυμερή, ελεύθερα λιπαρά οξέα κι άλλες χημικές ενώσεις που σχηματίζονται κατά το τηγάνισμα και τα οποία πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπ' όψη στην αντίδραση μετεστεροποίησης.

Αναλόγως του περιεχόμενου νερού και των ελεύθερων λιπαρών οξέων των τηγανελαιών, θα επιλεγθεί και η κατάλληλη μέθοδος μετεστεροποίησης. Εάν τα περιεχόμενα ελεύθερα λιπαρά οξέα και το νερό, είναι <1 % κ.β. και <0,5 % κ.β. αντίστοιχα, τότε προτιμάται η χρήση αλκαλικού καταλύτη. Εάν αντίθετα, το περιεχόμενο σε ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι υψηλό, χρησιμοποιείται όξινο καταλύτη.

Όμως, εξαιτίας της απαίτησης υψηλής συγκέντρωσης καταλύτη και της μεγάλης μοριακής αναλογίας και των προβλημάτων διάβρωσης που προκύπτουν, οι προαναφερθέντες καταλύτες δε συστήνονται για τη μετεστεροποίηση των χρησιμοποιημένων λαδιών. Ενδείκνυται η ενζυμική μετεστεροποίηση, η οποία αποτελεί μια καλή επιλογή για όλες τις χημικά καταλυόμενες αντιδράσεις.

Τέλος, οι επιδόσεις του καυσίμου βιοντήζελ από τα συγκεκριμένα έλαια στον τομέα της μεταφοράς, είναι καλύτερες από όλες τις απόψεις, εκτός της εκπομπής οξειδίων του αζώτου και την ύπαρξη υπολειμματικού άνθρακα.



## **Κεφάλαιο 6**

### **Ιδιότητες του βιοντήζελ**

#### **6.1. Εισαγωγή**

Για να φανεί η καταλληλότητα ή όχι του καυσίμου που παράχθηκε για χρήση σε ντηζελοκινητήρα, πραγματοποιήθηκε εργαστηριακή ανάλυση μερικών από τις ιδιότητες του βιοντήζελ, οι οποίες αφορούν το ιξώδες, την πυκνότητα, τον αριθμό οξύτητας και τον προσδιορισμό των περιεχόμενων μεθυλεστέρων. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια εισαγωγή στις ιδιότητες που μετρήθηκαν πειραματικά, γίνεται μία σύγκριση με τις αντίστοιχες ιδιότητες του πετρελαϊκού ντήζελ και τέλος αναφέρονται κι άλλες ιδιότητες του βιοντήζελ, εν συντομία.

Γενικά, μπορεί να αναφερθεί ότι το βιοντήζελ παρουσιάζει κάποιες διαφορές σε σχέση με το συμβατικό πετρελαϊκό ντήζελ, οι οποίες όμως δεν είναι τόσο σημαντικές όσον αφορά τις επιπτώσεις τους στη λειτουργία του κινητήρα. Έτσι, το βιοντήζελ είναι αποδεκτό από τους κινητήρες με μικρή ή καμία τροποποίηση, σε αντίθεση με τα φυτικά έλαια.

#### **6.2. Εργαστηριακή μέτρηση ιδιοτήτων του βιοντήζελ**

Από τη μελέτη των ιδιοτήτων του βιοντήζελ προκύπτουν συμπεράσματα που θα βοηθήσουν στη βελτίωση της λειτουργικότητάς του και την αντιμετώπιση των τυχόν προβλημάτων που παρουσιάζονται κατά τη χρήση του. Οι ιδιότητες που μετρήθηκαν στο εργαστήριο είναι:

1. ιξώδες
2. πυκνότητα
3. αριθμός οξύτητας
4. η συγκέντρωση των μεθυλεστέρων

### 6.2.1. Ιξώδες

Το ιξώδες είναι μία από τις ιδιότητες της ύλης ιδίως των υγρών και των αερίων και συγκεκριμένα χαρακτηρίζεται, ως η αντίσταση που παρουσιάζουν κατά τη ροή τους. Χαμηλό ιξώδες σημαίνει καλύτερη ροή. Σε αναφορά στις μηχανές πετρελαίου πρέπει να αναφέρουμε ότι το καύσιμο επιβάλλεται να έχει χαμηλό ιξώδες, διότι σε αντίθετη περίπτωση έχουμε σαν αποτέλεσμα ατελή καύση, σχηματισμό ανθρακούχων αποθέσεων στο ακροφύσιο ψεκασμού και το θάλαμο καύσης και επιμόλυνση του λιπαντικού με άκαυστα υπολείμματα.

Διακρίνεται το δυναμικό και το κινηματικό ιξώδες. Το ιξώδες που προσδιορίζεται με τη μέθοδο ASTM D445 είναι το κινηματικό. Το κινηματικό ιξώδες ενός ρευστού είναι ένα μέτρο της ροής ενός υγρού κάτω από την επιρροή της βαρύτητας. Υπολογίζεται από το γινόμενο του χρόνου εκροής του ρευστού  $t$  και της σταθεράς βαθμονόμησης του ιξωδομέτρου  $C$ , δηλαδή από τη σχέση  $v=C*t$  όπου  $v$ = το κινηματικό ιξώδες σε  $mm^2/s$  ή  $cSt$ .

Το δυναμικό ιξώδες προκύπτει από τη σχέση  $\eta=v*\rho$ , όπου  $\rho$  είναι η πυκνότητα σε  $kg/m^3$ ,  $v$  το κινηματικό ιξώδες σε  $mm^2/s$  και  $\eta$  σε  $mPa.s$ . Το δυναμικό ιξώδες ενός ρευστού, εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την πίεση, δηλαδή, μειώνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας και αυξάνεται με την άνοδο της πίεσης.

### 6.2.2. Πυκνότητα

Η πυκνότητα ορίζεται ως το πηλίκο της μάζας προς τον όγκο. Η μονάδα μέτρησης της πυκνότητας στο S.I. είναι το  $kg/m^3$ . Δίνει χρήσιμες ενδείξεις και χαρακτηριστικά για τη λειτουργία του ντηζελοκινητήρα, όπως είναι η ποιότητα ανάφλεξης, η ισχύς, η οικονομία, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες και η τάση για σχηματισμό καπνού (*Καλογεράτος Φάνης*).

Όσον αφορά το βιοντήζελ η πυκνότητά του κυμαίνεται μεταξύ 0,85 και 0,89  $kg/m^3$  στους 20°C, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D1298, είναι δηλαδή λίγο υψηλότερη από εκείνη του πετρελαϊκού ντήζελ που είναι 0,82 – 0,86  $kg/m^3$ .

### 6.2.3. Αριθμός Οξύτητας

Ως αριθμός οξύτητας εννοείται η ποσότητα της βάσης, εκφρασμένη σε mg/g δείγματος, που απαιτείται για να τιτλοδοτηθεί ένα δείγμα στο διαλυτικό μέσο από την αρχική τιμή ανάγνωσης σε μία ανάγνωση τιμής που ανταποκρίνεται σε ένα μη υδατικό βασικό διάλυμα.

Ο αριθμός οξύτητας χρησιμοποιείται σαν οδηγός στον έλεγχο ποιότητας της λιπαντικής ικανότητας. Μερικές φορές επίσης χρησιμοποιείται ως μέτρο του υποβιβασμού της λίπανσης κατά τη λειτουργία. Ωστόσο, δεν υπάρχει μονοσήμαντη συσχέτιση μεταξύ του αριθμού οξύτητας και της τάσης διάβρωσης των μετάλλων από τα λάδια. Εν ολίγοις, ο αριθμός οξύτητας χρησιμεύει για τον έλεγχο της ποιότητας του καυσίμου. Ο αριθμός οξύτητας περιλαμβάνεται στο ελληνικό πρότυπο EN 14103 χρησιμοποιώντας τη μέθοδο EN 14104. Για το βιοντήζελ ο αριθμός οξύτητας πρέπει να βρίσκεται κάτω από τα 0,5 mg KOH/g δείγματος.

Ο υπολογισμός του αριθμού οξύτητας του λαδιού που θα χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή βιοντήζελ είναι μέγιστης σημασίας. Αυτό συμβαίνει διότι υψηλή οξύτητα έχει σαν αποτέλεσμα την κατανάλωση μέρους του καταλύτη ο οποίος θα αντιδράσει με τα ελεύθερα λιπαρά οξέα προς σχηματισμό σαπώνων. Η παρουσία αυξημένης ποσότητας σαπώνων στο σύστημα της αντίδρασης δυσχεραίνει το διαχωρισμό των προϊόντων της αντίδρασης, δημιουργεί προβλήματα αφρισμών κατά την απόσταξη της μεθανόλης και δυσκολεύει το πλύσιμο του βιοντήζελ με νερό λόγω των γαλακτωμάτων. Επίσης μπορεί να παρουσιαστούν υψηλά επίπεδα νατρίου κι ελεύθερης γλυκερίνης στο τελικό προϊόν.

**Πίνακας 6.1.: Παράμετροι ποιότητας του ντήζελ κίνησης και του βιοντήζελ**

Ιδιότητα	Μονάδες	Όρια Ντήζελ κίνησης	Όρια Βιοντήζελ	Μέθοδος ελέγχου
Πυκνότητα στους 15° C	Kg/m <sup>3</sup>	820-845	860-890	EN ISO 3675
Αριθμός κετανίου	-	51min	51min	EN ISO 5165
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	50 (10 από 2009)	10max	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Σημείο	° C	>55	120min	EN ISO 2719

ανάφλεξης				EN ISO 3679
Ανθρακούχο υπόλειμμα	% (m/m)	0,30max	0,30max	EN ISO 10370
Νερό	mg/kg	200max	500max	EN ISO 12937
Κινηματικό ιξώδες (cSt στους 40° C)	mm <sup>2</sup> /s	2-4,5	3,5-5	EN ISO 3104

#### 6.2.4. Προσδιορισμός μεθυλεστέρων

Ο προσδιορισμός των μεθυλεστέρων γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο ΕΛΟΤ EN 14103. Σκοπός αυτού του ευρωπαϊκού προτύπου είναι ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων σε εστέρες και μεθυλικούς εστέρες του λινολενικού οξέος. Όπως αναφέραμε και παραπάνω τα προϊόντα της αντίδρασης μετεστεροποίησης είναι εστέρες που ονομάζονται μεθυλεστέρες, λόγω του ότι η χρησιμοποιούμενη αλκοόλη είναι η μεθανόλη. Ο προσδιορισμός θα γίνει με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας (Gas Chromatography-GC).

##### *Αέρια Χρωματογραφία*

Με τον όρο χρωματογραφία εννοούμε όλες εκείνες τις εργαστηριακές τεχνικές για το διαχωρισμό μιγμάτων. Στην αέρια χρωματογραφία ένα μίγμα περνάει μέσα από τη σταθερή φάση και διαλύεται στην κινητή.

Η αέρια χρωματογραφία είναι ένα είδος χρωματογραφίας στην οποία η κινητή φάση είναι ένα φέρον αέριο (carrier gas), συνήθως ένα αδρανές αέριο όπως ήλιο ή ένα αέριο που δεν αντιδρά όπως το άζωτο και η σταθερή φάση είναι ένα μικροσκοπικό στρώμα πολυμερούς μέσα σε μία αδρανή υποστήριξη, που βρίσκεται μέσα σε γυάλινη ή μεταλλική σωλήνωση και καλείται στήλη (column).

Η αέρια χρωματογραφία διαφέρει από τα άλλα είδη χρωματογραφίας (HPLC, TLC κ.λ.π) επειδή τα διαλύματα 'ταξιδεύουν' μέσα από τη στήλη σε αέρια κατάσταση. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αέριων αναλυτών με τα τοιχώματα της στήλης προκαλεί τα διάφορα συστατικά να εξαχθούν σε διαφορετικούς χρόνους οι οποίοι ονομάζονται

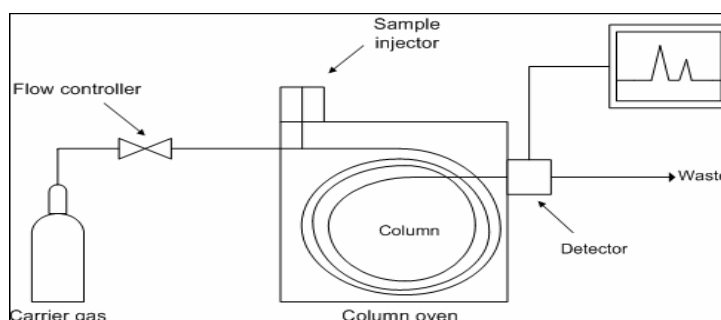
χρόνοι συγκράτησης. Η σύγκριση αυτών των χρόνων συγκράτησης είναι η αναλυτική αποτελεσματικότητα του αέριου χρωματογράφου.

Ένας αέριος χρωματογράφος είναι ένα όργανο χημικής ανάλυσης για το διαχωρισμό των χημικών συστατικών από τα οποία αποτελείται ένα σύνθετο μίγμα. Σε μια ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο, γνωστή ποσότητα αέριου ή υγρού, εγχύεται στην είσοδο της στήλης (sample injector) χρησιμοποιώντας κυρίως μικροσύριγγα. Καθώς το φέρον αέριο σαρώνει τα μόρια μέσω της στήλης, αυτή η κίνηση εμποδίζεται από την προσρόφηση των μορίων του αναλυτή, είτε πάνω στα τοιχώματα της στήλης είτε στα υλικά με τα οποία είναι πληρωμένη η στήλη.

Ο ρυθμός με τον οποίο τα μόρια αναπτύσσονται κατά μήκος της στήλης εξαρτάται από την ένταση της προσρόφησης, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από τον τύπο του μορίου και τα υλικά της σταθερής φάσης. Εφ' όσον κάθε τύπος μορίου έχει διαφορετικό ρυθμό προόδου, τα διάφορα συστατικά του μίγματος του αναλυτή διαχωρίζονται καθώς αναπτύσσονται κατά μήκος της στήλης και φτάνουν στο τέλος της στήλης σε διαφορετικούς χρόνους που όπως αναφέραμε και παραπάνω ονομάζονται χρόνοι συγκράτησης.

Στην αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιούνται διάφοροι ανιχνευτές οι πιο κοινοί από τους οποίους είναι δύο: ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (flame ionized detector-FID) και ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (thermal conductivity detector-TCD). Είναι και οι δύο ευαίσθητοι σε μια ευρεία ποικιλία συστατικών και λειτουργούν σε μία μεγάλη ποικιλία συγκεντρώσεων. Ο TCD χρησιμοποιείται για τη μέτρηση ανόργανων και οργανικών συστατικών και στηρίζεται στη διαφορετική θερμική αγωγιμότητα κάθε συστατικού. Ο FID είναι ευαίσθητος στις οργανικές ενώσεις και είναι αυτός που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυσή μας.

Ακολουθεί σχηματικό διάγραμμα του συστήματος αέριου χρωματογράφου



**Σχήμα 6.1.: Αέριος χρωματογράφος**

(Πηγή: Διαδικτυακός τόπος [www.commonswikimedia.org](http://www.commonswikimedia.org))

### 6.3. Άλλες ιδιότητες του βιοντήζελ

Για να θεωρηθεί το παραγόμενο βιοντήζελ κατάλληλο να χρησιμοποιηθεί στις μηχανές diesel, θα πρέπει να τηρεί τα όρια και κάποιων άλλων ιδιοτήτων, εκτός από αυτές που παρουσιάστηκαν παραπάνω. Θα αναφερθούν όμως εδώ για να αποκτηθεί μια γενική εικόνα για το πώς επηρεάζουν την ποιότητα του βιοντήζελ.

#### 1. Αριθμός κετανίου

Ο αριθμός κετανίου είναι το μέτρο της ετοιμότητας του καυσίμου να αυταναφλεγεί. Όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός κετανίου, τόσο ευκολότερη είναι η ανάφλεξη (καύσιμο καλής ποιότητας ανάφλεξης). Υψηλός αριθμός κετανίου σημαίνει ομαλή καύση και αντιστοιχεί σε καύσιμο με υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες ευθείας αλυσίδας. Το βιοντήζελ αναφλέγεται ιδιαιτέρως εύκολα υπό υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες χωρίς την απαίτηση φλόγα ανάφλεξης γεγονός που το κάνει ιδανικό καύσιμο για τις μηχανές πετρελαίου.

Ο αριθμός κετανίου του κοινού πετρελαίου κυμαίνεται από 50 - 52, ενώ αυξάνεται σε 53 - 54 με την προσθήκη επιταχυντών ανάφλεξης. Το βιοντήζελ έχει ένα φυσικό πλεονέκτημα ενός αριθμού κετανίου που κυμαίνεται από 56 - 58 με συνέπεια να εκπληρώνει τις επιθυμίες των κατασκευαστών αυτοκινήτων για καύσιμα υψηλής ποιότητας με μεγάλη ικανότητα ανάφλεξης χωρίς πρόσθετα.

#### 2. Σημείο ανάφλεξης

Το σημείο ανάφλεξης (flash point) είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία αναφλέγονται οι ατμοί του καυσίμου με προσαγωγή όταν αυτό θερμαίνεται υπό πρότυπες συνθήκες (ASTM D-93). Το σημείο ανάφλεξης αποτελεί μια προδιαγραφή ασφαλείας για τις συνθήκες αποθήκευσης και μεταφοράς και αποτελεί την πρώτη ένδειξη μόλυνσης με ελαφρύτερα συστατικά.

Το σημείο ανάφλεξης του βιοντήζελ είναι περίπου 100 - 150 °C, υψηλότερο από του συμβατικού ντήζελ και πολύ χαμηλότερο από εκείνο των φυτικών ελαίων (>250 °C). Η τιμή αυτή επιτρέπει στο βιοντήζελ να μην παρουσιάζει τα προβλήματα που παρουσιάζουν τα φυτικά έλαια κατά τη χρήση τους σε ντηζελοκινητήρα, λόγω πολύ χαμηλής πτητικότητας, ενώ ταυτόχρονα πλεονεκτεί του πετρελαϊκού ντήζελ στη μεγαλύτερη ασφάλεια κατά τη μεταφορά και αποθήκευση του καυσίμου.

### *3. Θερμογόνος δύναμη*

Ως θερμογόνος δύναμη αναφέρεται το ποσό της θερμότητας που εκλύεται κατά την καύση του καυσίμου και αποτελεί τη βάση για τον υπολογισμό της θερμικής απόδοσης. Μετριέται με τη χρήση ειδικού θερμιδόμετρου ή από εμπειρικές σχέσεις και διαγράμματα. Τα εστερικά καύσιμα έχουν θερμογόνο δύναμη (35 - 40 MJ/kg) λίγο μικρότερη από αυτή του συμβατικού diesel (45 MJ/kg), λόγω του υψηλού περιεχομένου σε οξυγόνο (περίπου 10 %). Για τον ίδιο λόγο όμως παρουσιάζουν το πλεονέκτημα της καλύτερης ποιότητας καύσης (μειωμένα προϊόντα ατελούς καύσης).

### *4. Ειδική κατανάλωση καυσίμου*

Η χαμηλότερη θερμογόνος δύναμη του βιοντήζελ συγκρινόμενη με την αντίστοιχη του πετρελαϊκού diesel συνεπάγεται την αυξημένη ειδική κατανάλωση καυσίμου κατά τη χρήση του στους νηζελοκινητήρες. Αυτό είναι αναμενόμενο αφού για την επίτευξη ίσης ισχύος επιβάλλεται μεγαλύτερη ροή καυσίμου. Επίσης πρέπει να σημειωθεί, ότι οι θερμότητες καύσης ανά μονάδα μάζας του βιοντήζελ, είναι λίγο μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των τριγλυκεριδίων, που έχουν την ίδια σύνθεση σε λιπαρά οξέα. Συνεπώς, η μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων προς βιοντήζελ προσφέρει το πλεονέκτημα της παραγωγής ενός καυσίμου υψηλότερης θερμογόνου δύναμης, δηλαδή μικρότερης ειδικής κατανάλωσης.

### *5. Λιπαντική ικανότητα*

Η λιπαντική ικανότητα ενός καυσίμου περιλαμβάνει το σύνολο των ιδιοτήτων που αναφέρονται στο σχηματισμό και τη διατήρηση παχιάς λιπαντικής μεμβράνης μεταξύ δύο τριβόμενων μεταλλικών επιφανειών, ώστε να μειωθεί η τριβή και η φθορά. Ένδειξη της λιπαντικής ικανότητας ενός καυσίμου είναι το ιξώδες του. Το βιοντήζελ έχει πολύ καλή λιπαντική ικανότητα και ακόμη και αν χρησιμοποιηθεί σε μικρό ποσοστό στη μηχανή μαζί με συμβατικό πετρέλαιο θα αυξήσει σημαντικά τη λίπανση.

### *6. Τέφρα*

Με τον όρο αυτό εννοούμε τα άκαυστα ανόργανα συστατικά του καυσίμου, τα οποία μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα αποθέσεων στο σύστημα ψεκασμού, καθώς και φθορά στο έμβολο ή τα ελατήρια.

### *7.Εξανθράκωμα*

Το εξανθράκωμα προσδιορίζει τη μικρή ποσότητα βαρέων συστατικών που υπάρχουν στο καύσιμο και κατά τη διάρκεια της καύσης δεν οξειδώνονται πλήρως, αλλά πολυμερίζονται σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης.

### *8. Νερό και υπόστημα*

Το νερό δεν μπορεί να απομακρυνθεί εντελώς από το καύσιμο. Η ύπαρξη νερού στο καύσιμο υποβοηθά την ανάπτυξη μυκήτων και βακτηρίων που μπορεί να οδηγήσουν σε φραγή των φίλτρων καυσίμου. Την ίδια επίπτωση στη μηχανή έχει και το υπόστημα, το οποίο είναι κυρίως ανόργανης προέλευσης σωματίδια μετάλλων και σκουριά από τις δεξαμενές αποθήκευσης. Εξαιτίας του ότι το βιοντήζελ έχει υγροσκοπικές ιδιότητες και ελκύει εύκολα το νερό, οι κατασκευαστές βιοντήζελ δίνουν μεγάλη προσοχή στη μικρή περιεκτικότητα σε νερό.

### *9. Διαβρωτικότητα*

Είναι η προσβολή των μετάλλων με τα οποία έρχεται σε επαφή το καύσιμο στο σύστημα αποθήκευσης, διανομής και τροφοδοσίας. Ορισμένες ενώσεις του θείου έχουν διαβρωτικό χαρακτήρα.

Σε όλες τις παραπάνω ιδιότητες το βιοντήζελ δε μειονεκτεί, ούτε και η χρήση του παρουσιάζει κάποιο πρόβλημα συγκριτικά με το συμβατικό ντήζελ, όμως πρέπει να δίνεται προσοχή σε όλες, καθώς δεν παύουν να καθορίζουν τα χαρακτηριστικά της λειτουργίας του ντηζελοκινητήρα.

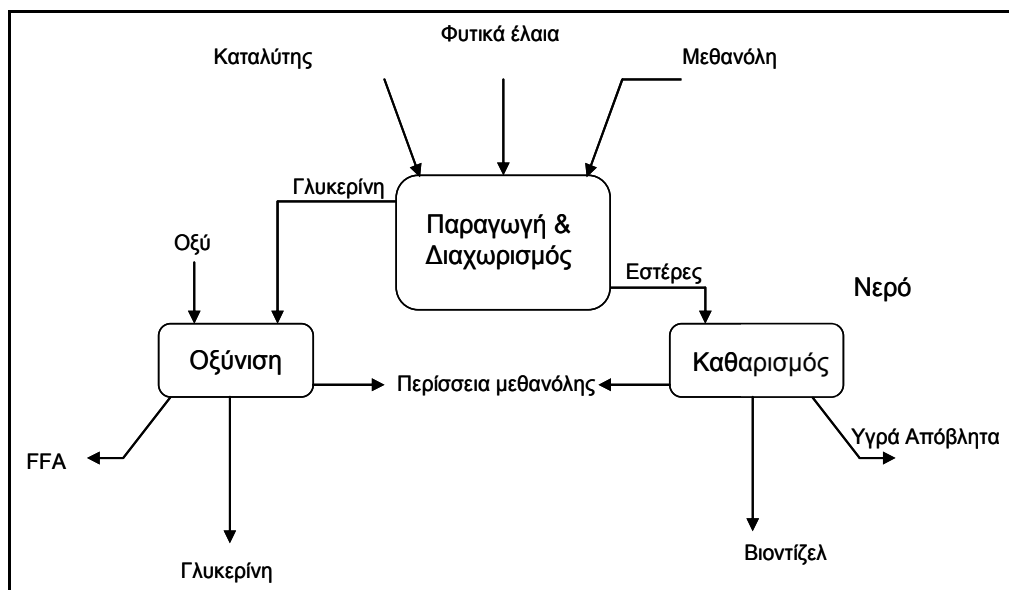


## Κεφάλαιο 7

### Εργαστηριακή παραγωγή και χαρακτηρισμός βιοντήζελ

#### 7.1. Εισαγωγή

Για την διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών παραγωγής βιοντήζελ στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκε σογιέλαιο 2 διαφορετικών ποιοτήτων. Επελέγη το σογιέλαιο καθώς είναι ένα από τα φυτικά έλαια που κυρίως χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες για την παραγωγή βιοντήζελ. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε ραφινρισμένο σογιέλαιο του εμπορίου και στη συνέχεια ακατέργαστο σογιέλαιο που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία παραγωγής βιοντήζελ. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε είναι το NaOH (υδροξείδιο του νατρίου), για τους λόγους που αναφέρθηκαν στο πέμπτο κεφάλαιο. Αναλυτικά, η επιλογή των συνθηκών παραγωγής βιοντήζελ (μοριακή αναλογία αλκοόλης-ελαίου, θερμοκρασία και ποσότητα καταλύτη) έγινε με χρήση της τεχνικής πειραματικού σχεδιασμού. Σχηματικά η διαδικασία παρασκευής βιοντήζελ, φαίνεται παρακάτω.



Σχήμα 7.1.: Διάγραμμα ροής για την παραγωγή βιοντήζελ

Ο πειραματικός σχεδιασμός αποτελεί τη μεθοδολογία κατάστρωσης πλάνου διεξαγωγής πειραμάτων με στόχο την εξαγωγή της μέγιστης δυνατής πληροφορίας, με

εφαρμογή του ελάχιστου αριθμού πειραματικών δοκιμών. Ένα στατιστικά σχεδιασμένο πείραμα αποτελείται από ένα σύνολο πειραματικών δοκιμών που είναι οι βέλτιστες δυνατές για την κάλυψη των αναγκών της ζητούμενης ανάλυσης. Στον πειραματικό σχεδιασμό, οι ανεξάρτητες μεταβλητές –ποιοτικές ή ποσοτικές-, αναφέρονται ως παράγοντες και οι μεταβολές τους καθορίζονται από τον ερευνητή, ενώ το αποτέλεσμα κάθε μεταβολής τους, αναφέρεται ως απόκριση του συστήματος.

Ο πειραματικός σχεδιασμός που εφαρμόστηκε στα πειράματά μας είναι ο παραγοντικός. Έχει ήδη αναφερθεί ότι χρησιμοποιείται περίσσεια μεθανόλης για να μετατοπιστεί η αντίδραση προς τα δεξιά και να έχουμε παραγωγή μεθυλεστέρων και γι' αυτό το λόγο επιλέξαμε την αναλογία μεθανόλης-ελαίου 6:1. Οι άλλες δύο τιμές (5:1 και 7:1) επιλέχθηκαν έτσι ώστε το πεδίο των αποτελεσμάτων να καλυφθεί ομοιόμορφα (για παράδειγμα δε χρησιμοποιήθηκαν αναλογίες 5,5:1 και 7:1).

Οι ανεξάρτητες μεταβλητές είναι η θερμοκρασία πραγματοποίησης της αντίδρασης, η περιεκτικότητα % του ελαίου σε καταλύτη και η αναλογία μεθανόλης (MeOH)-ελαίου. Οι εξαρτημένες μεταβλητές είναι το ιξώδες, ο αριθμός οξύτητας, η πυκνότητα, η ποσοτική απόδοση σε βιοντήζελ και η ποιοτική απόδοση σε μεθυλεστέρες. Η ποσότητα λαδιού που χρησιμοποιούνταν κάθε φορά παρέμενε σταθερή και ίση με 200ml. Οι ανεξάρτητες μεταβλητές των πειραμάτων παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες για τη χρήση ραφινρισμένου και ακατέργαστου σογιέλαιου, αντίστοιχα.

**Πίνακας 7.1: Ανεξάρτητες μεταβλητές παραγωγής βιοντήζελ με χρήση ραφινρισμένου σογιέλαιου**

Αριθμός δείγματος	Αναλογία μεθανόλης (MeOH)-ελαίου	Ποσότητα καταλύτη στα 200ml ελαίου (NaOH %)	Θερμοκρασία πραγματοποίησης πειράματος (T° C)
1	6:1	1	60
2	5:1	1	60
3	7:1	1	60
4	5:1	1.5	60
5	6:1	1.5	60
6	7:1	1.5	60
7	6:1	1	50

8	5:1	1	50
9	7:1	1	50
10	5:1	1.5	50
11	6:1	1.5	50
12	7:1	1.5	50

Στον παραπάνω πίνακα φαίνεται η αναλογία της μεθανόλης προς τους εστέρες. Αναλογία μεθανόλης 6:1 σημαίνει ότι χρησιμοποιείται περίσσεια μεθανόλης 100 %. Η τρίτη στήλη δείχνει την περιεκτικότητα του καταλύτη κατά βάρος, στη συνολική ποσότητα του ελαίου που χρησιμοποιείται. Για παράδειγμα περιεκτικότητα καταλύτη 1 % κ.β. σημαίνει ότι στα 200 ml λάδι, δηλαδή στα  $200 \text{ ml} * 0,916 \text{ g/cm}^3 = 183,2 \text{ g}$  λαδιού χρησιμοποιείται 1,832 g καταλύτης. Τέλος, στην τελευταία στήλη φαίνεται η θερμοκρασία πραγματοποίησης της αντίδρασης, η οποία λαμβάνει τις τιμές 50, 55 και 60 °C.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι ίδιες μεταβλητές, με τη χρήση ακατέργαστου σογιέλαιου.

**Πίνακας 7.2: Ανεξάρτητες μεταβλητές παραγωγής βιοντίζελ με τη χρήση ακατέργαστου σογιέλαιου**

Αριθμός δείγματος	Αναλογία μεθανόλης (MeOH)-ελαίου	Ποσότητα καταλύτη στα 200ml ελαίου (NaOH %)	Θερμοκρασία πραγματοποίησης πειράματος (T° C)
1	4.8:1	0.28	60
2	4.8:1	0.65	60
3	6:1	0.28	60
4	6:1	0.65	60
5	5.4:1	0.5	55
6	5.4:1	0.5	55
7	4.8:1	0.28	50
8	4.8:1	0.65	50
9	6:1	0.28	50
10	6:1	0.65	50

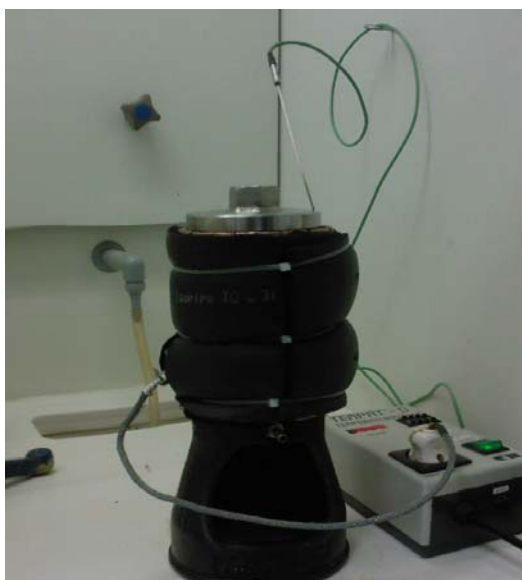
## 7.2. Παραγωγή βιοντήζελ

### 7.2.1 Διαδικασία παραγωγής βιοντήζελ

Χρησιμοποιήθηκε ο ελεγκτής θερμοκρασίας ‘Temperaturregler’, ο ρόλος του οποίου είναι η θερμοστάτηση ενός μεταλλικού αντιδραστήρα ο οποίος περιβάλλεται από αντίσταση, μέσω ενός αισθητήρα. Ο μεταλλικός αντιδραστήρας είναι χωρητικότητας 500 ml και η θέρμανσή του πραγματοποιούνταν με θερμομανδύα. Ουσιαστικά, με την τοποθέτηση του ελαίου στον αντιδραστήρα, γινόταν έναρξη της θερμοστάτησης, η οποία έληγε τη στιγμή που το έλαιο ελάμβανε την επιθυμητή θερμοκρασία.

Έγινε παρασκευή διαλύματος μεθανόλης (υγρή μορφή)-καυστικού νατρίου (pellets) με ανάδευση και στη συνέχεια προσθήκη του διαλύματος στο ήδη θερμασμένο λάδι. Προσοχή δόθηκε έτσι ώστε η παρασκευή του διαλύματος να είναι ταυτόχρονη με τη λήξη της θερμοστάτησης του ελαίου, για την αποφυγή της επαφής του στον ατμοσφαιρικό αέρα. Σκοπός αυτού είναι η αποφυγή δημιουργίας σαπώνων στο μίγμα. Αφού έγινε κι η προσθήκη του διαλύματος στο έλαιο, πραγματοποιήθηκε ανάδευση για μισή ώρα.

Στην εικόνα 7.1. παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη που περιγράφηκε παραπάνω.



**Εικόνα 7.1.: Πειραματική διάταξη**

Με το τέλος της ανάδευσης, έγινε μεταφορά του μίγματος σε μια διαχωριστική χοάνη όπου και παρέμεινε για 20 ώρες περίπου, έτσι ώστε να διαχωριστεί η φάση του

βιοντήζελ από της γλυκερίνης, όπως φαίνεται και στην εικόνα 7.2. Η πάνω φάση είναι η φάση του βιοντήζελ και η σκουρόχρωμη της γλυκερίνης.



**Εικόνα 7.2.: Σχηματισμός των φάσεων βιοντήζελ-γλυκερίνης**

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε φυσικός διαχωρισμός της γλυκερίνης και λήψη του καθαρού βιοντήζελ. Για την πλήρη απαλλαγή από τη γλυκερίνη πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρωση σε 1500 στροφές περίπου για 15 min, για την κατακάθιση της τυχόν εναπομείνουσας γλυκερίνης. Ύστερα έγινε δύο φορές έκπλυση της φάσης του βιοντήζελ με απιονισμένο νερό που είχε ήδη θερμανθεί στους 30 - 40 °C, για την απομάκρυνση της μεθανόλης. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρωση του βιοντήζελ για την απομάκρυνση του νερού σε περισσότερες από 2000 στροφές/λεπτό για 20 - 25 min. Το προκύπτον βιοντήζελ ογκομετρείται και χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση των αναλύσεων, η παρουσίαση των οποίων ακολουθεί.

Παρακάτω ακολουθούν οι συγκεντρωτικοί πίνακες στους οποίους παρατίθενται οι αναλογίες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν. Για κάθε πείραμα φαίνεται η μοριακή αναλογία της μεθανόλης σε σχέση με το έλαιο, ο χρησιμοποιούμενος καταλύτης

και η συγκέντρωσή του, η θερμοκρασία της αντίδρασης και η ποσότητα του παραγόμενου βιοντήζελ.

**Πίνακας 7.3: Συνθήκες παραγωγής βιοντήζελ από ραφινάρισμένο σογιέλαιο και απόδοση**

Αρ. Δειγ.	Μοριακή Αναλογ. μεθαν. (MeOH)-ελαίου	Αναλ. Μεθαν. (MeOH)-ελαίου (ml)	Ποσότη. καταλύτη στα 200ml ελαίου (NaOH %)	Ποσότη. καταλύτη στα 200ml ελαίου (NaOH %) (g)	Θερμοκρ. πραγματοποίησης πειράματ. (T° C)	Παραγομ. Bd(ml)	Ποσοστιαία απόδοση Bd (%)
1	6:1	50.3	1	1.832	60	120.4	60.2
2	5:1	41.9	1	1.832	60	161	80.5
3	7:1	58.67	1	1.832	60	169	84.5
4	5:1	41.9	1.5	2.748	60	130	65
5	6:1	50.3	1.5	2.748	60	108	54
6	7:1	58.67	1.5	2.748	60	102	51
7	6:1	50.3	1	1.832	50	173	86.5
8	5:1	41.9	1	1.832	50	150	75
9	7:1	58.67	1	1.832	50	149	74.5
10	5:1	41.9	1.5	2.748	50	142.5	71.25
11	6:1	50.3	1.5	2.748	50	120	60
12	7:1	58.67	1.5	2.748	50	79	39.5

Από τις τιμές του παραγόμενου βιοντήζελ που προκύπτουν παρατηρούμε ότι οι τελικές ποσότητες ποικίλλουν από 102 ml έως 173 ml. Η ποσότητα αυτή μπορεί να μην επηρεάζει καθόλου την περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε μεθυλεστέρες, ενδιαφέρει όμως τις εταιρείες παραγωγής βιοντήζελ, καθώς στόχος τους είναι η επίτευξη της μέγιστης ποσότητας βιοντήζελ, σε συνδυασμό με τη βέλτιστη ποιότητα.

Παρατηρούμε ότι υπάρχουν δείγματα που είχαν απόδοση μικρότερη των 130 ml κι αυτό γιατί ήταν δύσκολος ο διαχωρισμός της σχηματιζόμενης γλυκερίνης από το βιοντήζελ. Ακόμα και με τη διαδικασία της φυγοκέντρησης που περιγράφηκε παραπάνω,

δεν επιτεύχθηκε ικανοποιητικός διαχωρισμός, με αποτέλεσμα στην προσπάθεια λήψης απολύτως καθαρού βιοντήζελ, να έχουμε μερική απώλειά του.

Επιπροσθέτως, σε ορισμένα από τα δείγματα έντονη ήταν και η παρουσία σαπώνων στο τέλος της ανάδευσης. Η παρουσία σαπώνων μπορεί να οφείλεται στην υδρόλυση των τριγλυκεριδίων λόγω του νερού που περιέχεται στα έλαια. Η δημιουργία σαπώνων προκαλεί με τη σειρά της το σχηματισμό γέλης.

Αξίζει να σημειωθεί επίσης, ότι με την αύξηση της ποσότητας του καταλύτη ο διαχωρισμός των δύο φάσεων βιοντήζελ-γλυκερίνης γίνεται πιο δύσκολος. Αυτό επιβεβαιώνεται κι από τον πίνακα, αφού για τιμές του καταλύτη ίσες με 2.748 g το παραγόμενο βιοντήζελ έχει μικρότερες τιμές. Η μεγάλη απόκλιση του δωδέκατου δείγματος από το οποίο λάβαμε 79 ml, οφείλεται στον πολύ κακό διαχωρισμό των δύο φάσεων και συνεπώς στην κατανάλωση μεγάλης ποσότητας βιοντήζελ μαζί με γλυκερίνη. Ο διαχωρισμός της γλυκερίνης δεν έγινε εύκολα διότι ήταν αρκετά πηκτή, γεγονός που μπορεί να σημαίνει ότι η θερμοκρασία πραγματοποίησης της αντίδρασης (60 °C) είναι μάλλον υψηλή.

**Πίνακας 7.4: Συνθήκες παραγωγής βιοντήζελ από ακατέργαστο σογιέλαιο και απόδοση**

Αρ. Δειγ.	Αναλογ μεθανόλης (MeOH)-ελαίου	Αναλογία μεθανόλης (MeOH)-ελαίου (ml)	Ποσότη. καταλύτη στα 200ml ελαίου (NaOH %)	Ποσότη. καταλύτη στα 200ml ελαίου (NaOH %) (g)	Θερμ. πραγματοποίησης πειραμ. (T° C)	Παραγόμε. Bd(ml)	Ποσοστιαία απόδοση η Bd (%)
1	4.8:1	40	0.28	0.7	60	165	82.5
2	4.8:1	40	0.65	1.2	60	180	90.0
3	6:1	50	0.28	0.7	60	178	89.0
4	6:1	50	0.65	1.2	60	163	81.5
5	5.4:1	45	0.5	0.95	55	169	84.5
6	5.4:1	45	0.5	0.95	55	169	84.5
7	4.8:1	40	0.28	0.7	50	170	85.0
8	4.8:1	40	0.65	1.2	50	171	85.5

9	6:1	50	0.28	0.7	50	169	84.5
10	6:1	50	0.65	1.2	50	170	85.0

Από την εξέταση των τιμών στις ποσότητες του βιοντήζελ, που προέκυψαν από τη χρήση ακατέργαστου σογιέλαιου, παρατηρείται ομοιομορφία στα τελικά αποτελέσματα, που κυμαίνονται μεταξύ των 163 και 180 ml. Η ποσότητα αυτή σε σχέση με την αρχική ποσότητα ελαίου των 200 ml, θεωρείται ικανοποιητική.

### 7.2.2. Σύγκριση αποτελεσμάτων

Κάνοντας σύγκριση θα διαπιστωθεί ότι οι αναλογίες της πρώτης και της δεύτερης σειράς διαφέρουν. Για παράδειγμα, στην πρώτη σειρά στα 50,3 ml MeOH αντιστοιχούν 1,832 g NaOH, ενώ στη δεύτερη σειρά στα 50 ml MeOH αντιστοιχούν 0,7 g NaOH, με απόληψη 120,4 και 178 ml αντίστοιχα. Η τόσο μεγάλη διαφορά στην τελική ποσότητα μπορεί να οφείλεται στη δημιουργία αφρού εξαιτίας της πλεονάζουσας ποσότητας καυστικού νατρίου που χρησιμοποιήθηκε στην πρώτη περίπτωση. Παρατηρείται έτσι, απώλεια προϊόντος. Μπορεί ακόμη να οφείλεται στο μη καλό διαχωρισμό του βιοντήζελ από τη γλυκερίνη, με αποτέλεσμα στην προσπάθεια απαλλαγής από τη γλυκερίνη, να ληφθεί και ποσότητα από το προϊόν.

Τη δημιουργία αφρού μπορεί να ενέτεινε και το γεγονός ότι λόγω της ιδιότητας του καυστικού νατρίου να είναι υγροσκοπικό, απορροφά τους υδρατμούς της ατμόσφαιρας όταν εκτεθεί στον ατμοσφαιρικό αέρα και υγροποιείται χάνοντας έτσι τις ιδιότητές του ή προκαλώντας την αλλοίωσή τους. Γενικά πρέπει να αποφεύγεται κάθε είδους υγρασία, για παράδειγμα το NaOH να μην είναι συσσωματωμένο (ένδειξη υγρασίας) και να φυλάσσεται σε δοχεία ερμητικά κλειστά αλλιώς συνεχίζει την απορρόφηση της υγρασίας μέχρι διαλύσεώς του. Τα σκεύη πρέπει να είναι στεγνά, η αλκοόλη να είναι άνυδρη κι αυτό γιατί με το νερό ευνοείται η αντίδραση σαπωνοποίησης. Παρατηρείται ότι για καταλύτη μέχρι και 1,5 % παραλαμβάνεται μικρή ποσότητα σε βιοντήζελ λόγω του ότι ευνοείται η δημιουργία σαπώνων. Στη συνέχεια εξετάζεται ένα τμήμα του 1<sup>ου</sup> πίνακα και γίνονται κάποιες επισημάνσεις:



Αριθμός δείγματος	MeOH	MeOH(ml)	NaOH %	NaOH(g)	T° C	Παραγόμενο Bd(ml)
3	7:1	58.67	1	1.832	60	169
6	7:1	58.67	1.5	2.748	60	102
9	7:1	58.67	1	1.832	50	149
12	7:1	58.67	1.5	2.748	50	79

Για περίσσεια αλκοόλης 7:1 η οποία είναι μεγάλη και για υψηλή περιεκτικότητα σε καταλύτη 1.5 % λαμβάνεται μικρή ποσότητα βιοντήζελ ανεξαρτήτως θερμοκρασίας. Η ποσότητα αυτή όμως αυξάνεται όταν μειωθεί η περιεκτικότητα σε καταλύτη στο 1 %. Συνεπώς τόσο η ποσότητα της μεθανόλης όσο και η περιεκτικότητα του καταλύτη παίζουν ρόλο στην ποσότητα του τελικού προϊόντος.

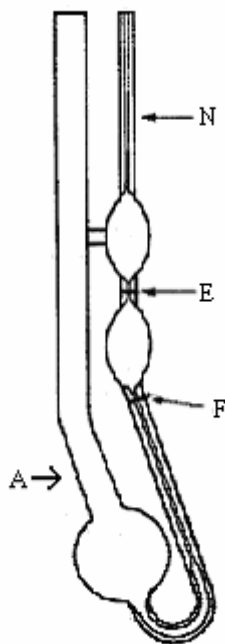
Ως αποτέλεσμα των παραπάνω γίνεται κατανοητό ότι δικαιολογημένα παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα βιοντήζελ στα πειράματα που έγιναν με ακατέργαστο σογιέλαιο (για την ίδια αρχική ποσότητα λαδιού) αφού ο διαχωρισμός μεταξύ βιοντήζελ και γλυκερίνης είναι τέλειος και δεν υπάρχει καθόλου σχηματισμός αφρού, ως επακόλουθο της μικρής περιεκτικότητας σε καταλύτη. Κατά συνέπεια η ποσοτική απόδοση αυτής της σειράς πειραμάτων είναι σταθερή και υψηλή σε αντίθεση με την απόδοση των δειγμάτων όπου χρησιμοποιήθηκε ραφινρισμένο σογιέλαιο και η οποία παρουσιάζει σημαντικές αυξομειώσεις.

### 7.3. Αποτελέσματα μετρήσεων ιδιοτήτων του βιοντήζελ

#### 7.3.1 Ιξώδες

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη μέτρηση του ιξώδους είναι η εξής:

Αρχικά εισάγεται το δείγμα στο ιξωδόμετρο, βυθίζοντας το άκρο του σωλήνα N ανεστραμμένο μες στο υγρό (βιοντήζελ). Το υγρό εισάγεται δημιουργώντας υποπίεση στο ιξωδόμετρο με τη βοήθεια σύριγγας που τοποθετείται στο άκρο του σωλήνα A. Το δείγμα εισάγεται μέχρι την ένδειξη F. Στη συνέχεια και αφού καθαριστεί το ιξωδόμετρο εξωτερικά, τοποθετείται σε κατακόρυφη θέση εντός του θερμοστατημένου λουτρού.



**Σχήμα 7.2.: Ιξωδόμετρο για διαφανή υγρά**

Αφού θερμοστατηθεί το δείγμα για περίπου 15 - 20 λεπτά, με εφαρμογή υποπίεσης στο σωλήνα N, το δείγμα οδηγείται λίγο ψηλότερα από τη στάθμη E και μετρείται ο χρόνος ροής ανάμεσα στις ενδείξεις E και F. Το κινηματικό ιξώδες υπολογίζεται ως το γινόμενο του χρόνου ροής και της σταθεράς του ιξωδομέτρου.

Το όργανο στο οποίο τοποθετήθηκε το ιξωδόμετρο για να θερμοστατηθεί, είναι το ελαιόλουτρο και παρουσιάζεται στην εικόνα 7.3.



**Εικόνα 7.3.: Ελαιόλουτρο**

Με τη διαδικασία της μετεστεροποίησης, μειώνεται το ιξώδες καταστώντας το συγκρίσιμο με εκείνο του πετρελαϊκού diesel. Το ιξώδες του βιοντήζελ κυμαίνεται από 3 έως 5 cSt στους 40 °C σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D445. Οι τιμές που προέκυψαν από τις αναλύσεις και για τις 2 σειρές πειραμάτων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 7.5.: Αποτελέσματα μέτρησης ιξώδους για τους 2 τύπους λαδιών**

<b>Αριθμός δείγματος</b>	<b>Ιξώδες (cSt) (από ραφινρισμένο σογιέλαιο)</b>	<b>Αριθμός δείγματος</b>	<b>Ιξώδες (cSt) (από ακατέργαστο σογιέλαιο)</b>
1	4,12	1	7,77
2	4,10	2	5,37
3	4,01	3	6,09
4	4,02	4	5,06
5	4,05	5	5,24
6	4,10	6	5,50
7	4,22	7	7,23
8	4,22	8	5,38
9	4,05	9	6,11
10	4,12	10	5,02
11	4,10	-	-
12	4,04	-	-

Από τον παραπάνω πίνακα είναι φανερό ότι το ιξώδες στην περίπτωση χρήσης ακατέργαστου σογιέλαιου, είναι εκτός των προβλεπόμενων ορίων και σε ορισμένα δείγματα πολύ υψηλότερο του κανονικού. Αυτό μπορεί να οφείλεται και στη μη ικανοποιητική μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε εστέρες, όπως θα δούμε και παρακάτω.

### **7.3.2 Η πυκνότητα**

Η διαδικασία μέτρησης της πυκνότητας που ακολουθήθηκε είναι η εξής: ελήφθη με σύριγγα βιοντήζελ από το αντίστοιχο δείγμα, το οποίο τοποθετήθηκε στο πυκνόμετρο,

που είχε ήδη ρυθμιστεί στη θερμοκρασία των 20 °C κι ύστερα πάρθηκε η μέτρηση. Το πυκνόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Anton Paar, DMA 38, Density meter και φαίνεται στην παρακάτω φωτογραφία:



**Εικόνα 7.4.: Πυκνόμετρο**

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα και βρίσκονται μες στα προβλεπόμενα όρια 0,86 - 0,90 g/ml.

**Πίνακας 7.6.: Αποτελέσματα μέτρησης πυκνότητας για τους 2 τύπους λαδιών**

Αριθμός δείγματος	Πυκνότητα δειγμάτων ραφινάρισμένου σογιέλαιου (g/cm <sup>3</sup> )	Αριθμός δείγματος	Πυκνότητα δειγμάτων ακατέργαστου σογιέλαιου (g/cm <sup>3</sup> )
1	0,8833	1	0,8955
2	0,8822	2	0,8856
3	0,8808	3	0,8888
4	0,8814	4	0,8848
5	0,8817	5	0,8860
6	0,8821	6	0,8868

7	0,8820	7	0,8915
8	0,8813	8	0,8866
9	0,8815	9	0,8897
10	0,8820	10	0,8851
11	0,8813	-	-
12	0,8820	-	-

### 7.3.3. Αριθμός Οξύτητας

#### *Προετοιμασία του προς εξέταση δείγματος και εύρεση της οξύτητας*

Αρχικά ζυγίζονται 20 g από κάθε δείγμα βιοντήζελ. Για την παρασκευή διαλύματος υδροξειδίου του καλίου (KOH) γίνεται ζύγιση 0,7g υδροξειδίου του καλίου το οποίο είναι σε μορφή κόκκων σε 100ml αιθανόλης κι ανακατεύονται μέχρι τη διάλυση των κόκκων. Εάν απαιτείται αραιώση του διαλύματος σε αναλογία 1:10 λαμβάνονται 10ml KOH τα οποία και αραιώνονται σε 100ml αιθανόλης σε μία ογκομετρική φιάλη.

Για να γίνει η τιτλοδότηση τοποθετούνται σε μία κωνική φιάλη των 250 ml, 50 ml τολουόλιο, 50 ml ισο-προπανόλης και 0,3 ml δείκτη φαινολοφθαλεΐνη κι όσο διάλυμα χρειάζεται έως ότου ουδετεροποιηθεί. Αφού γίνει αυτό προστίθεται η ποσότητα των 20 g από το δείγμα και γίνεται η τιτλοδότηση μετρώντας πόσος όγκος KOH καταναλώθηκε μέχρι να λάβει το διάλυμα ροζ χρώμα.

Εφαρμόζοντας στη συνέχεια τον παρακάτω τύπο προκύπτει ο αριθμός οξύτητας (Acid Value):  $A.V. = (56,1 * V * c) / m$  όπου

V είναι ο όγκος σε ml της ποσότητας καυστικού καλίου (KOH) που χρησιμοποιήθηκε

c είναι η ακριβής συγκέντρωση σε moles/l του διαλύματος καυστικού καλίου που χρησιμοποιήθηκε και ισούται με 0,01 moles/l

m είναι η μάζα του δείγματος που θα αναλυθεί σε g

56,1 είναι το μοριακό βάρος του υδροξειδίου του καλίου

Με αυτόν τον τρόπο οι αριθμοί οξύτητας που προέκυψαν είναι οι εξής και τους δύο τύπους ελαίων.

**Πίνακας 7.7.: Αποτελέσματα μετρήσεων αριθμού οξύτητας για τους 2 τύπους ελαίων**

Αριθμός δείγματος	Αριθμός οξύτητας	Αριθμός δείγματος	Αριθμός οξύτητας
1	0,04	1	0,2
2	0,05	2	0,05
3	0,09	3	0,06
4	0,14	4	0,03
5	0,06	5	0,06
6	0,06	6	0,07
7	0,05	7	0,1
8	0,05	8	0,06
9	0,06	9	0,06
10	0,06	10	0,04
11	0,05		
12	0,13		

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ο αριθμός οξύτητας των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων πρέπει να έχει τιμή μικρότερη των 0,5 mg KOH/g δείγματος. Οι τιμές που προέκυψαν από τις πειραματικές διαδικασίες είναι εντός των προβλεπόμενων ορίων.

#### **7.3.4. Προσδιορισμός μεθυλεστέρων**

Ο προσδιορισμός των μεθυλεστέρων έγινε σύμφωνα με το πρότυπο του ΕΛΟΤ EN 14103, όπως ήδη αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο ‘PERKIN ELMER-Gas Chromatograph 8700’. Οι συνθήκες πραγματοποίησης του πειράματος ήταν οι εξής:

Είσοδος στήλης: 250 °C, 8 psi

Ανιχνευτής: 250 °C

Θερμοκρασία κλιβάνου: 200 °C-ισόθερμο για μία ώρα

Χρόνος διαχωρισμού συστατικών του μίγματος: 40 ml/min

Επίσης δόθηκε πέντε λεπτά χρόνος στα μόρια να ‘ταξιδέψουν’ μέσω της στήλης χωρίς να εμποδίζονται λόγω της προσρόφησης.

Με αυτή τη μέθοδο μας επιτρέπεται να γνωρίζουμε εάν το ποσοστό του βιοντήζελ σε εστέρες είναι μεγαλύτερο από το 90 %, (ελάχιστο επιθυμητό ποσοστό) κι εάν το περιεχόμενο σε λινολενικό οξύ είναι μεταξύ 1 % και 15 %. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων, οι οποίοι περιέχουν μεθυλεστέρες μεταξύ C<sub>14</sub> και C<sub>24</sub>. Σκοπός αυτής της μεθόδου είναι συνεπώς α) ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του βιοντήζελ σε εστέρες και β) η εύρεση του περιεχόμενου λινολεϊκού οξέος.

### ***Προσδιορισμός της περιεκτικότητας του βιοντήζελ σε εστέρες***

Η περιεκτικότητα σε εστέρες βρέθηκε χρησιμοποιώντας τον τύπο:

$$L = [A_L / (\Sigma A) - A_{EI}] * 100 \%, \text{ όπου}$$

$\Sigma A$  = το συνολικό εμβαδό όλων των κορυφών

$A_{EI}$  = το εμβαδόν της κορυφής που αντιστοιχεί στο μεθυλικό επταδεκάνιο

$A_L$  = το εμβαδόν της κορυφής που αντιστοιχεί στο λινολενικό οξύ

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα αποτελέσματα για την περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες από τη χρήση ραφινρισμένου και ακατέργαστου σογιέλαιου αντίστοιχα.

**Πίνακας 7.8: Παρουσίαση της περιεκτικότητας σε μεθυλεστέρες από ραφινρισμένο σογιέλαιο**

<b>Αριθμός δείγματος</b>	<b>Συγκέντρωση μεθυλεστέρων %</b>
1	94,0
2	92,3
3	93,9
4	94,1
5	93,0
6	93,1
7	90,0
8	92,8
9	92,4

10	93,5
11	94,0
12	94,3

**Πίνακας 7.9: Παρουσίαση της περιεκτικότητας σε μεθυλεστέρες από ραφινάρισμένο σογιέλαιο**

Αριθμός δείγματος	Συγκέντρωση μεθυλεστέρων %
1	64,5
2	86,5
3	79,7
4	89,8
5	98,7
6	83,2
7	76,5
8	86,8
9	79,2
10	98,8

Τα ποσοστά μετατροπής σε μεθυλεστέρες στον πρώτο πίνακα είναι ικανοποιητικά, ενώ στο δεύτερο πίνακα στις περισσότερες των περιπτώσεων το ποσοστό μετατροπής είναι μικρότερο του 90 % και συνεπώς δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε στον τομέα της μεταφοράς, είτε για θέρμανση. Οι λόγοι που ευθύνονται γι' αυτό είναι οι αναλογίες των αντιδραστηρίων και θα εξεταστούν αναλυτικά στην επόμενη ενότητα.

#### ***Προσδιορισμός περιεχόμενου λινολενικού οξέος***

Η συγκέντρωση κάθε μεθυλεστέρα χωριστά αλλά και η συγκέντρωση του λινολεϊκού οξέος όπως αναλύθηκε με αέρια χρωματογραφία, παρουσιάζονται στους πίνακες 7.10. και 7.11. για το ραφινάρισμένο και το ακατέργαστο σογιέλαιο, αντίστοιχα. Στη συνέχεια παρατίθενται τα χρωματογραφήματα (ραφινάρισμένου και ακατέργαστου σογιέλαιου αντίστοιχα) βάση των οποίων υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις αυτές.



**Πίνακας 7.10: Σύνθεση του προϊόντος μίγματος μεθυλεστέρων (ραφινάρισμένο σογιέλαιο)**

Δομή	Λιπαρό οξύ	Εμβαδόν κορυφής	Συγκέντρωση λιπαρού οξέος %
C16	παλμιτικό	43242	9,36
C18	στεαρικό	13519	2,92
C18:1w7	ολεικό	90680	19,64
C18:1w9	ολεικό	4834.4	10,46
C18:2	λινολεϊκό	211985	45,9
C20	αραχιδικό	2385.3	0,51
<b>C18:3</b>	<b>λινολενικό</b>	<b>13953</b>	<b>3,02</b>
C20:1	γαδολεικό	2487.5	0,53

**Πίνακας 7.11. : Σύνθεση του προϊόντος μίγματος μεθυλεστέρων (ακατέργαστο σογιέλαιο)**

Δομή	Λιπαρό οξύ	Εμβαδόν κορυφής	Συγκέντρωση λιπαρού οξέος %
C16	παλμιτικό	37308	9,23
C18	στεαρικό	11701	2,89
C18:1w9	ολεικό	63831	15,88
C18:1w7	ολεικό	3864	0,95
C18:2	λινολεϊκό	183269	45,3
<b>C18:3</b>	<b>λινολενικό</b>	<b>21422</b>	<b>5,3</b>

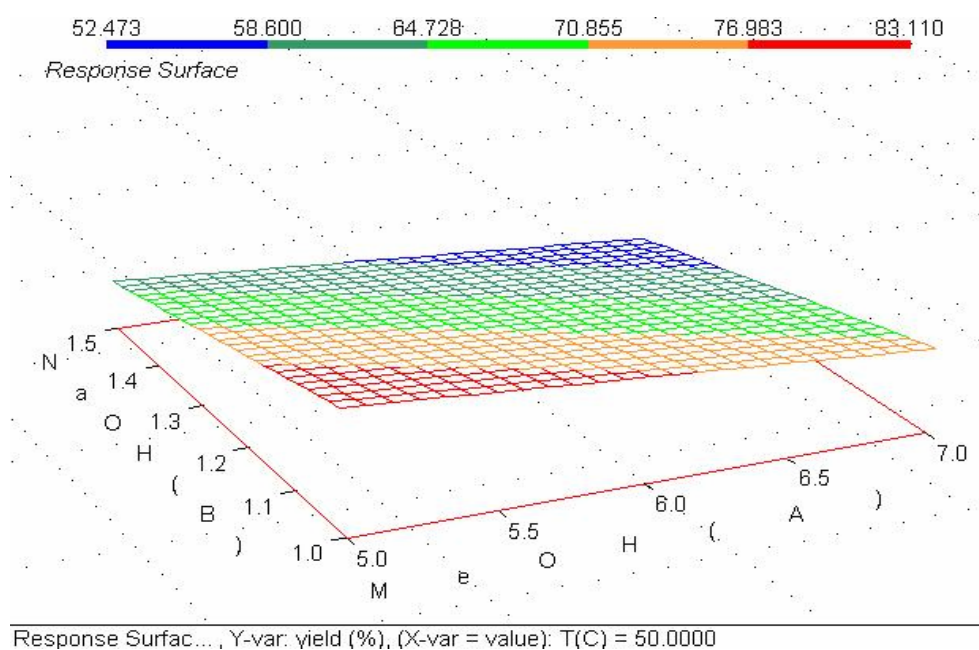
Από τη μελέτη των πινάκων διαπιστώνουμε το λινολενικό οξύ βρίσκεται μεταξύ των ορίων 1-15 %. Ακόμη, οι κορεσμένες αλυσίδες (C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>20</sub>) βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις στο βιοντήζελ, ενώ αντίθετα παρατηρείται μεγάλο ποσοστό πολυακόρεστων (C<sub>18:1w7</sub>, C<sub>18:2</sub>, C<sub>18:1w9</sub>), με συνέπεια τη μείωση του αριθμού κετανίου, της σταθερότητας του βιοντήζελ, την αύξηση των οξειδίων του νατρίου (NO<sub>x</sub>). Παρόλ' αυτά παρατηρείται ταπείνωση του σημείου θόλωσης-σημείο θόλωσης είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία, κάτω από την οποία το βιοντήζελ σχηματίζει κρυστάλλους

και δεν είναι δυνατή η καύση του καθώς οι κρύσταλλοι αυτοί φράζουν το φίλτρο καυσίμου και σταματούν τη ροή του (cold filter plug point-cfpp). Σε αντίθεση με τα παραπάνω, υψηλά επίπεδα κορεσμένων αλυσίδων θα αύξαναν τον αριθμό κετανίου, θα μείωναν τα οξείδια του αζώτου και θα βελτιώναν τη σταθερότητα του βιοντίζελ. Ωστόσο όμως, θα ανύψωναν το σημείο θόλωσης.

#### 7.4. Προσδιορισμός της επίδρασης των συνθηκών παραγωγής στις ιδιότητες του βιοντίζελ

Τα διαγράμματα που ακολουθούν περιγράφουν τις μεταβολές που παρατηρούνται στις ιδιότητες του βιοντίζελ (ιξώδες, πυκνότητα, αριθμός οξύτητας), με τη μεταβολή των συνθηκών παραγωγής (αναλογία μεθανόλης-ελαίου, ποσότητα καυστικού νατρίου, θερμοκρασία), καθώς επίσης και την ποσοτική απόδοση σε βιοντίζελ και την απόδοση σε μεθυλεστέρες. Οι επιφάνειες απόκρισης για κάθε ιδιότητα κατασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας γραμμικά μοντέλα με τη βοήθεια του λογισμικού πακέτου 'Unscrambler'.

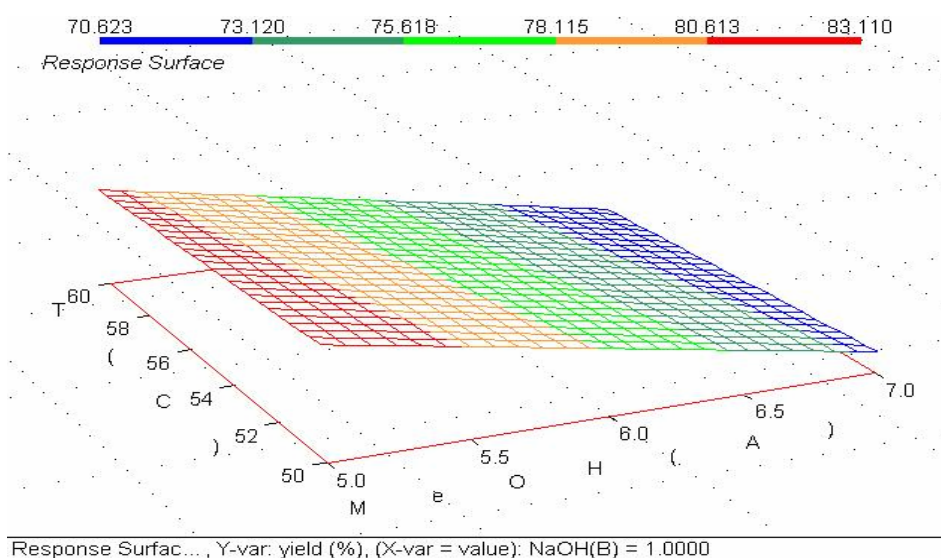
##### 7.4.1. Ποσοστιαία απόδοση βιοντίζελ από ραφινάρισμένο σογιέλαιο



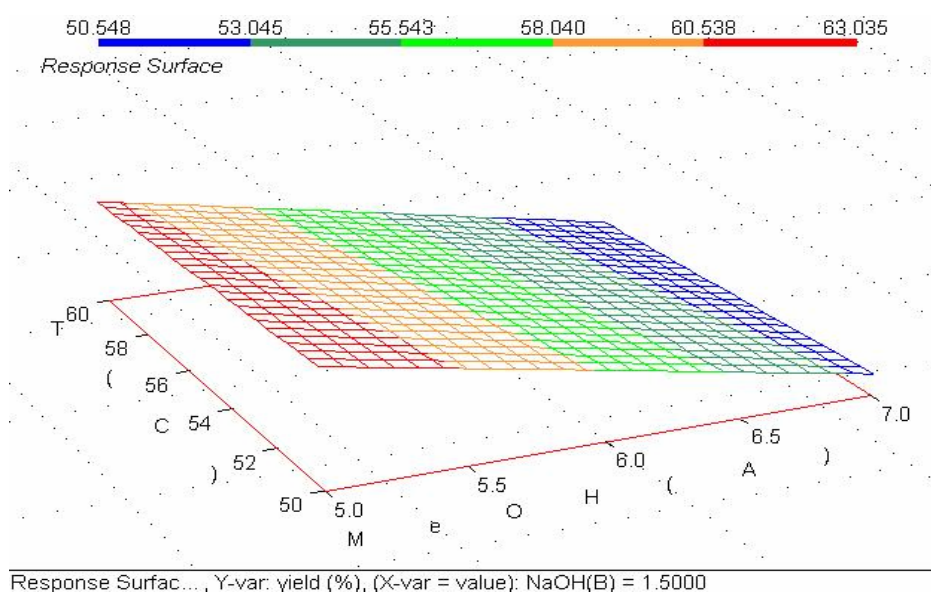
**Σχήμα 7.3.: Επίδραση της συγκέντρωσης MeOH-NaOH στην ποσοστιαία απόδοση βιοντίζελ**

Παρατηρούμε ότι με την ταυτόχρονη μείωση της αναλογίας μεθανόλης-ελαίου και του καταλύτη, σε οποιαδήποτε θερμοκρασία (π.χ. 50 °C), το ποσοστό απόδοσης σε ml βιοντήζελ, αυξάνεται ραγδαία από 52 % σε 83 %. Συνεπώς ο συνδυασμός μέγιστης αναλογίας μεθανόλης-ελαίου και μέγιστου καταλύτη, δίνει μικρή απόδοση.

Για αναλογία μεθανόλης-ελαίου 5:1 και 1 % καταλύτη λαμβάνεται περισσότερο βιοντήζελ, από ότι για αναλογία 5:1 και 1.5 % καταλύτη. Η θερμοκρασία δεν επηρεάζει πρακτικά την απόδοση. (Σχ. 7.4. και 7.5.).

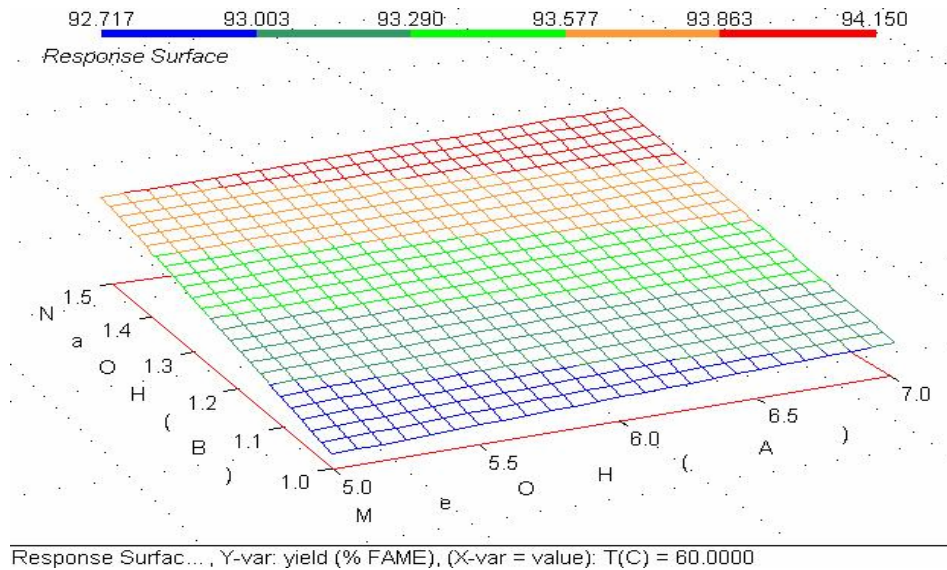


**Σχήμα 7.4.: Επίδραση της συγκέντρωσης (MeOH-Temp) στην ποσοστιαία απόδοση βιοντήζελ**

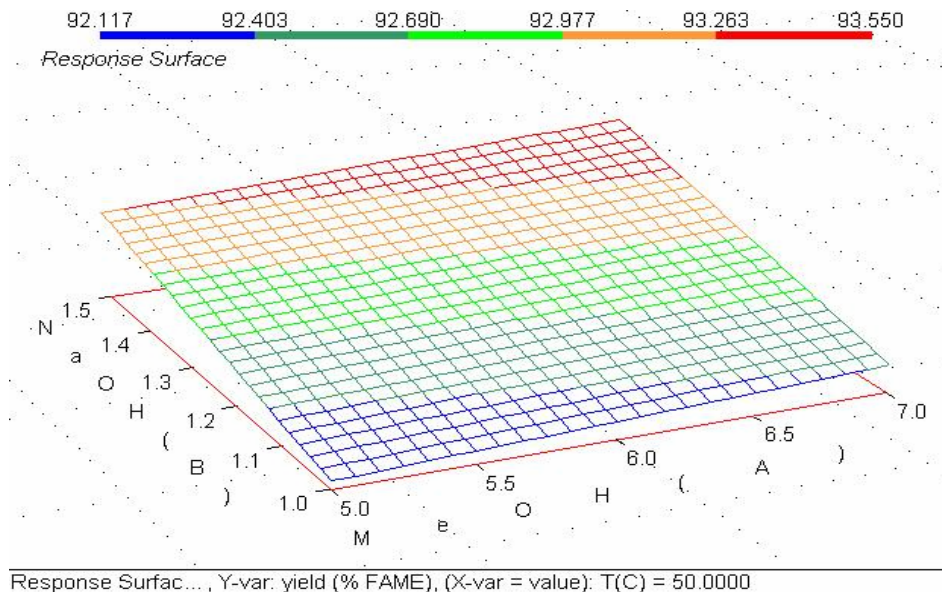


**Σχήμα 7.5.: Επίδραση της συγκέντρωσης (MeOH-Temp) στην ποσοστιαία απόδοση βιοντήζελ**

#### 7.4.2. Ποσοστιαία απόδοση σε μεθυλεστέρες (FAME), από ραφινάρισμένο σογιέλαιο



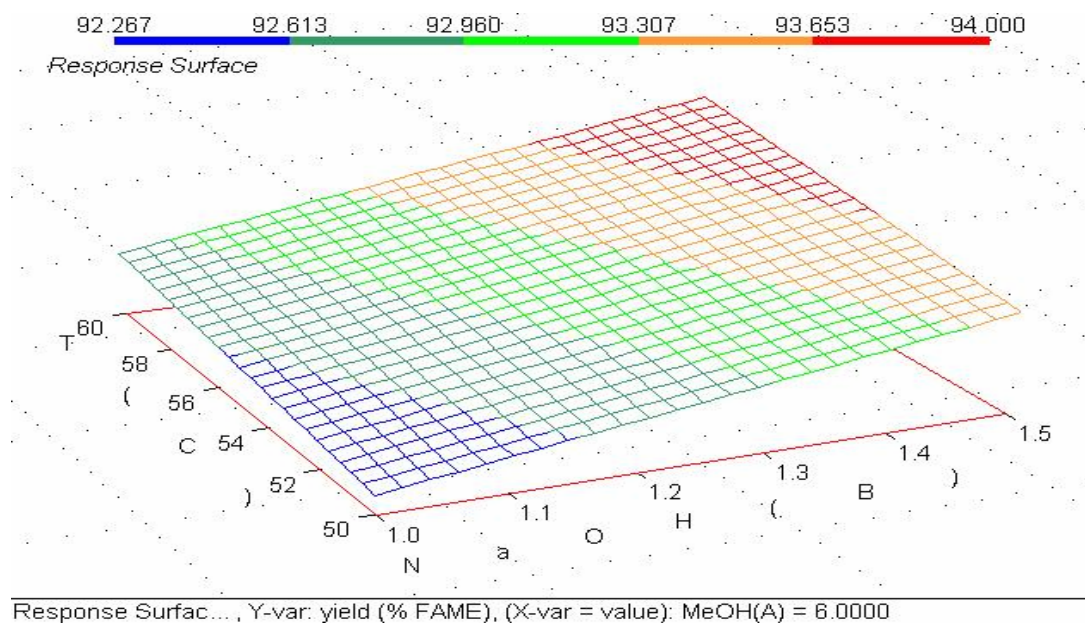
**Σχήμα 7.6.: Επίδραση της συγκέντρωσης (MeOH-NaOH) στη μετατροπή σε μεθυλεστέρες**



**Σχήμα 7.7.: Επίδραση της συγκέντρωσης (MeOH-NaOH) στη μετατροπή σε μεθυλεστέρες**

Τα αντίθετα συμπεράσματα από την ποσοτική απόδοση σε βιοντήζελ, προκύπτουν για την απόδοση σε μεθυλεστέρες. Όταν η μεθανόλη είναι 5:1 και ο καταλύτης 1.5 %, έχουμε μικρές μετατροπές των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες. Οι μετατροπές αυτές γίνονται οι μέγιστες για αναλογία μεθανόλης-ελαίου 7:1 και καταλύτη 1.5 %. Η θερμοκρασία κι εδώ δεν επηρεάζει την απόδοση.

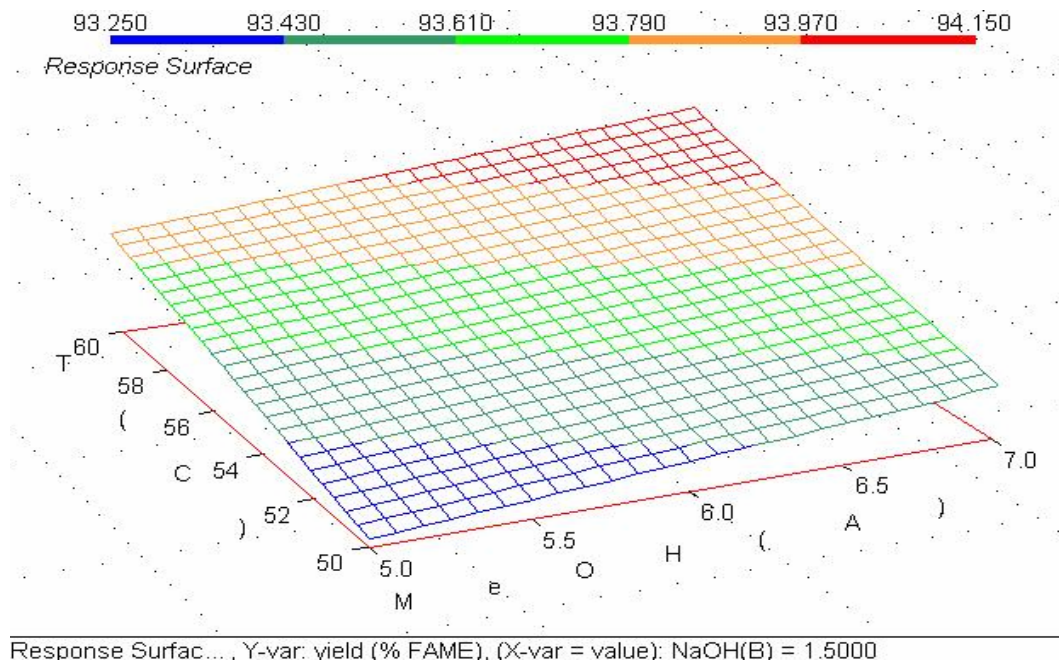
Από το σχήμα 7.8. προκύπτει ότι για καταλύτη (NaOH) και αναλογία μεθανόλης-ελαίου 6:1 έχουμε μεγάλη μετατροπή σε μεθυλεστέρες, ομοίως με το σχήμα 7.6. Αυτό επιβεβαιώνεται κι από τον L.C.Meher et.al. ο οποίος στην επισκόπησή του (L.C.Meher et.al., 2006) αναφέρει ότι απαιτείται οπωσδήποτε μια αναλογία 6:1 για την επίτευξη της μέγιστης μετατροπής σε μεθυλεστέρες. Αναφέρει επίσης ότι όσο μεγαλώνει αυτή η αναλογία τόσο αυξάνεται και η μετατροπή, κάτι που παρατηρείται στο διάγραμμα 7.7. για αναλογία αλκοόλης-ελαίου 7:1.



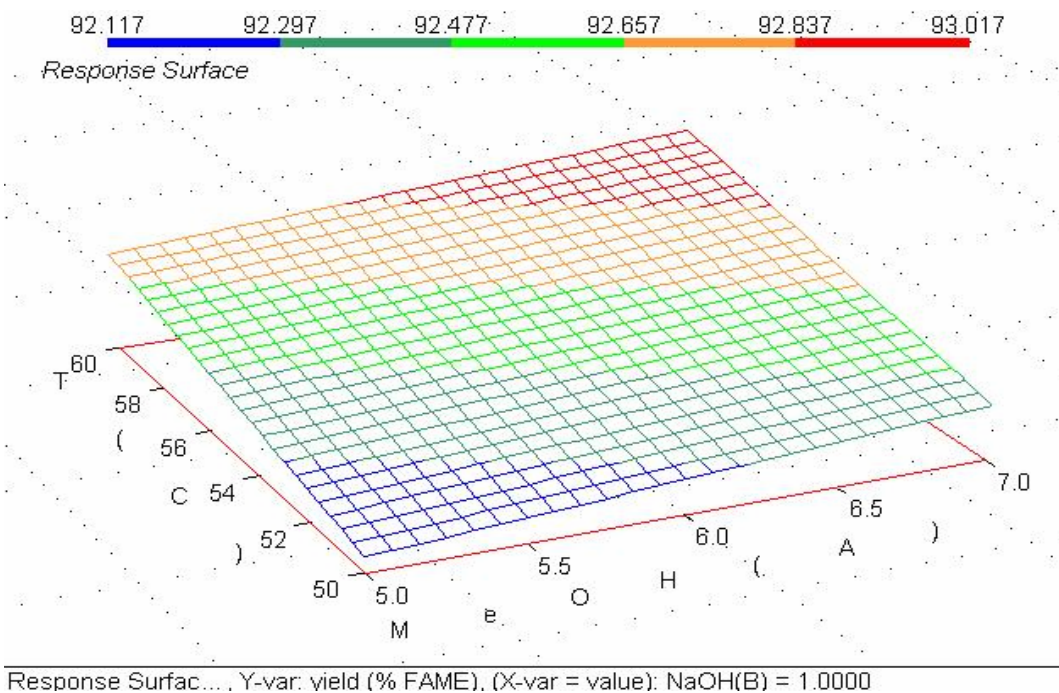
**Σχήμα 7.8.: Επίδραση της συγκέντρωσης (NaOH-Temp) στη μετατροπή σε μεθυλεστέρες**

Όσον αφορά τέλος την απόδοση σε μεθυλεστέρες, με αύξηση της αναλογίας μεθανόλης-ελαίου και της θερμοκρασίας και για ποσοστό καταλύτη 1.5 %, λαμβάνεται απόδοση 94 %, η οποία μειώνεται κατά πολύ λίγο, εάν το ποσοστό του καταλύτη γίνει 1 %. Ακολουθούν τα αντίστοιχα διαγράμματα.



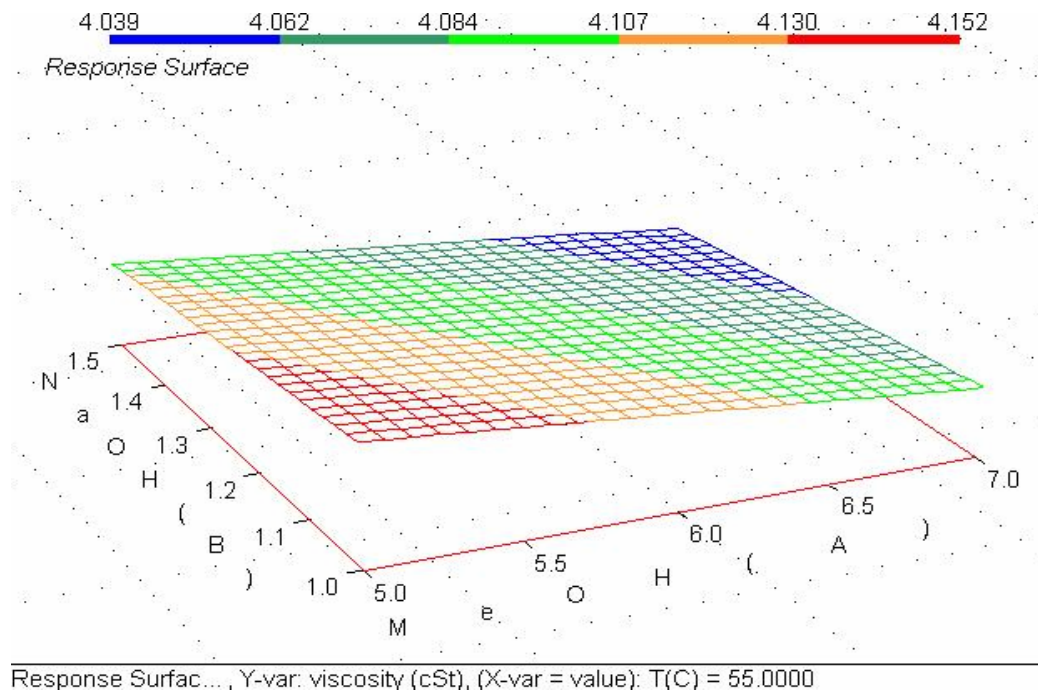


**Σχήμα 7.9.: Επίδραση της συγκέντρωσης (MeOH-Temp) στη μετατροπή σε μεθυλεστέρες**



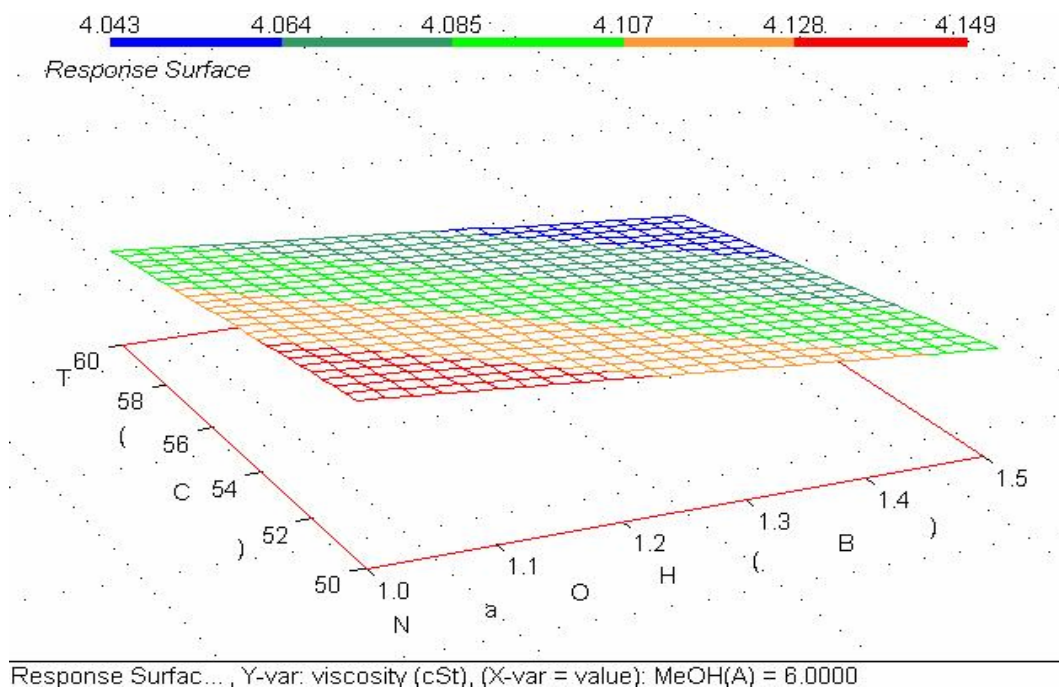
**Σχήμα 7.10.: Επίδραση της συγκέντρωσης (MeOH-Temp) στη μετατροπή σε μεθυλεστέρες**

### 7.4.3 Ιξώδες βιοντήζελ από ραφινάρισμένο σογιέλαιο



**Σχήμα 7.11.: Επίδραση της συγκέντρωσης MeOH-NaOH στο ιξώδες**

Οι τιμές για τα ιξώδη βρίσκονται μες στα όρια (3,5-5cSt), όπως αναγράφονται στα πρότυπα ΕΛΟΤ, έχοντας μικρή απόκλιση μεταξύ τους. Παρατηρούμε ότι ελάχιστο ιξώδες έχουμε για μέγιστη αναλογία μεθανόλης και μέγιστο καταλύτη, ενώ το ίδιο συμβαίνει κι όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, όπως προκύπτει από το σχήμα 7.11.



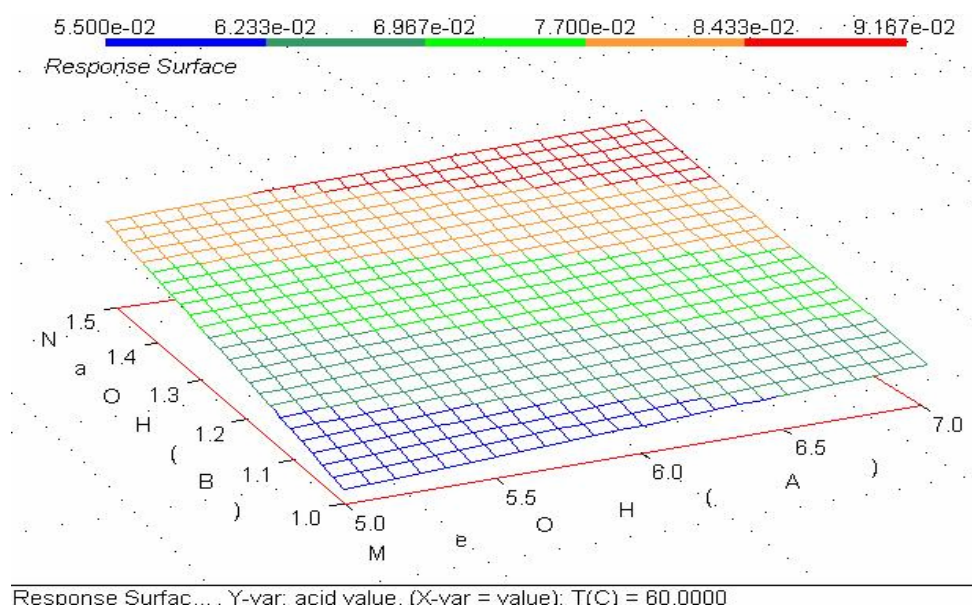
**Σχήμα 7.12.: Επίδραση της συγκέντρωσης (NaOH-Temp) στο ιξώδες**

#### 7.4.4. Πυκνότητα βιοντήζελ από ραφινάρισμένο σογιέλαιο

Η πυκνότητα παραμένει πρακτικά αμετάβλητη, ανεξαρτήτως των μεταβολών στις συνθήκες παραγωγής.

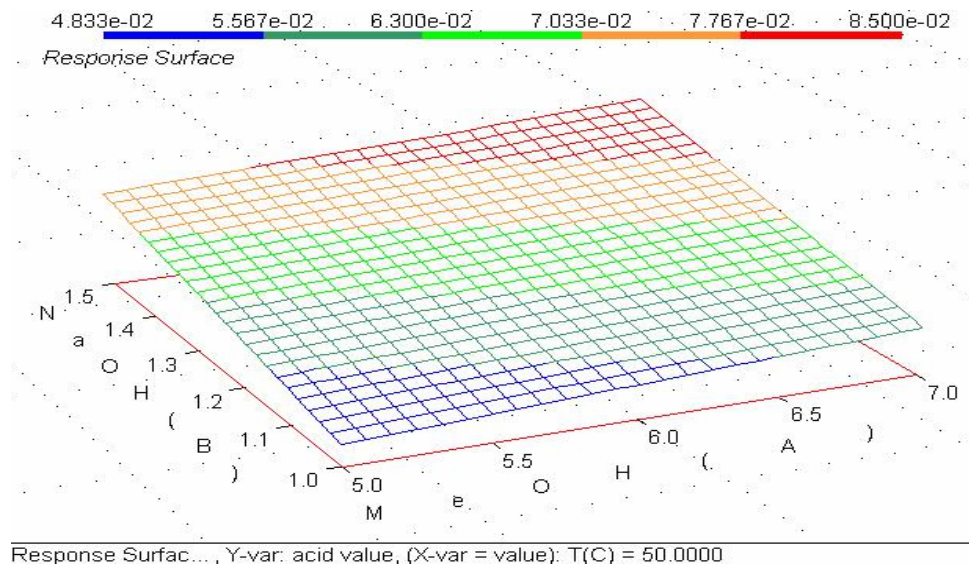
#### 7.4.5 Αριθμός οξύτητας βιοντήζελ από ραφινάρισμένο σογιέλαιο

Η μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή σύμφωνα με τα πρότυπα του ΕΛΟΤ για τον αριθμό οξύτητας είναι τα 0,5 mg KOH/g δείγματος. Οι τιμές που έχουν προκύψει από τις πειραματικές μετρήσεις είναι αρκετά μικρότερες της τιμής αυτής, με τη μέγιστη να φτάνει τα 0,13 mg KOH/g δείγματος. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται συγκριτικά, ότι η αύξηση του αριθμού οξύτητας για θερμοκρασία πραγματοποίησης πειράματος 60 °C και για μέγιστη αναλογία μεθανόλης-ελαίου και μέγιστο καταλύτη, είναι μεγαλύτερη από εκείνη που αντιστοιχεί στις ίδιες συνθήκες, αλλά σε θερμοκρασία 50 °C.



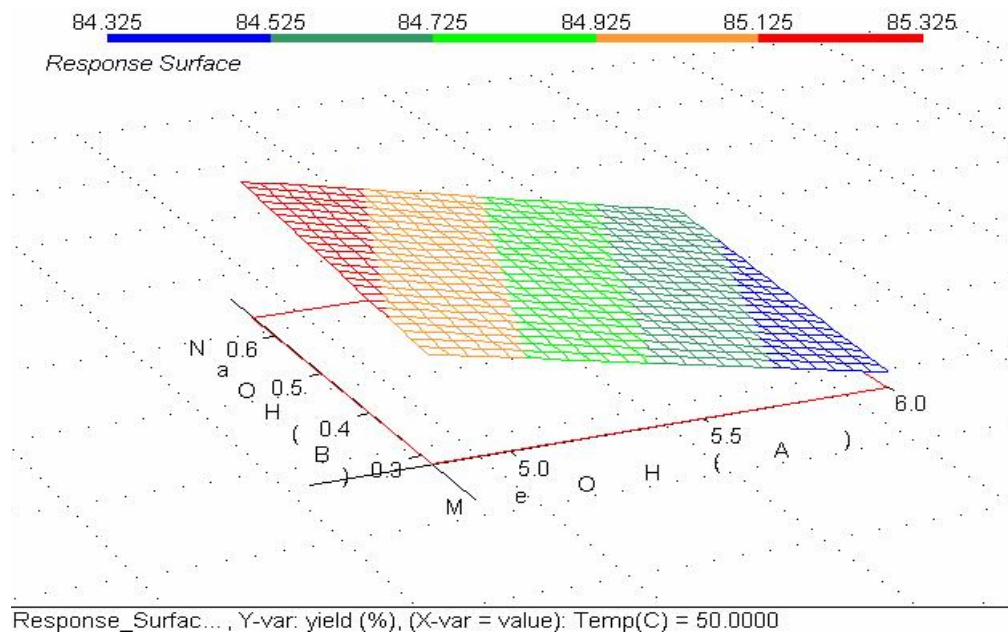
**Σχήμα 7.13.: Επίδραση της συγκέντρωσης MeOH-NaOH στον αριθμό οξύτητας, για ραφινάρισμένο λάδι**





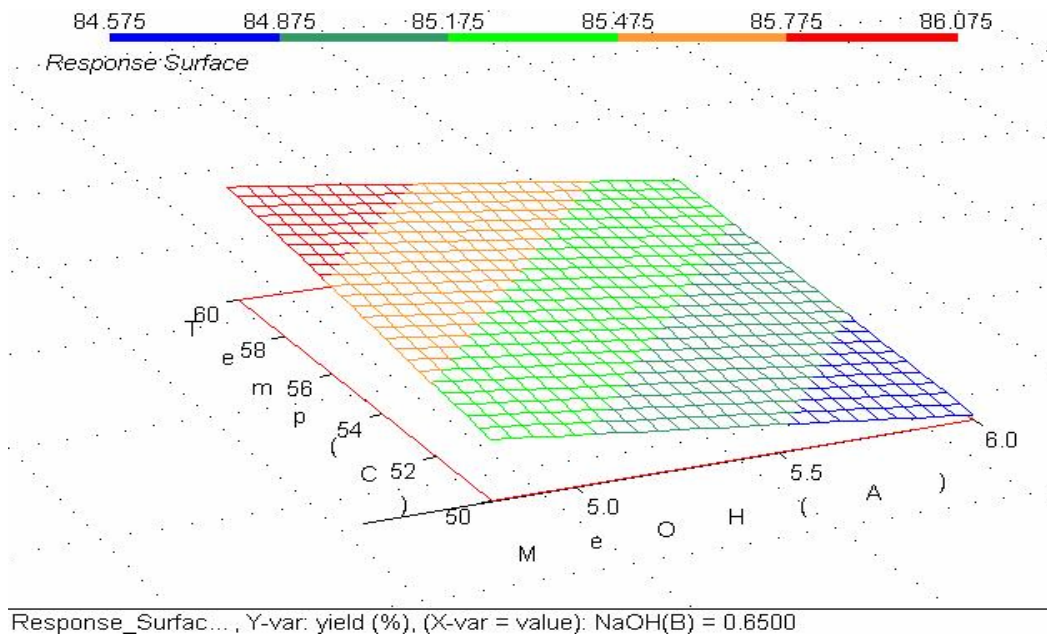
**Σχήμα 7.14.: Επίδραση της συγκέντρωσης MeOH-NaOH στον αριθμό οξύτητας, για ραφινρισμένο λάδι**

#### 7.4.6. Ποσοστιαία απόδοση βιοντήζελ από ακατέργαστο σογιέλαιο



**Σχήμα 7.15.: Επίδραση της συγκέντρωσης MeOH-NaOH στην ποσοστιαία απόδοση,**

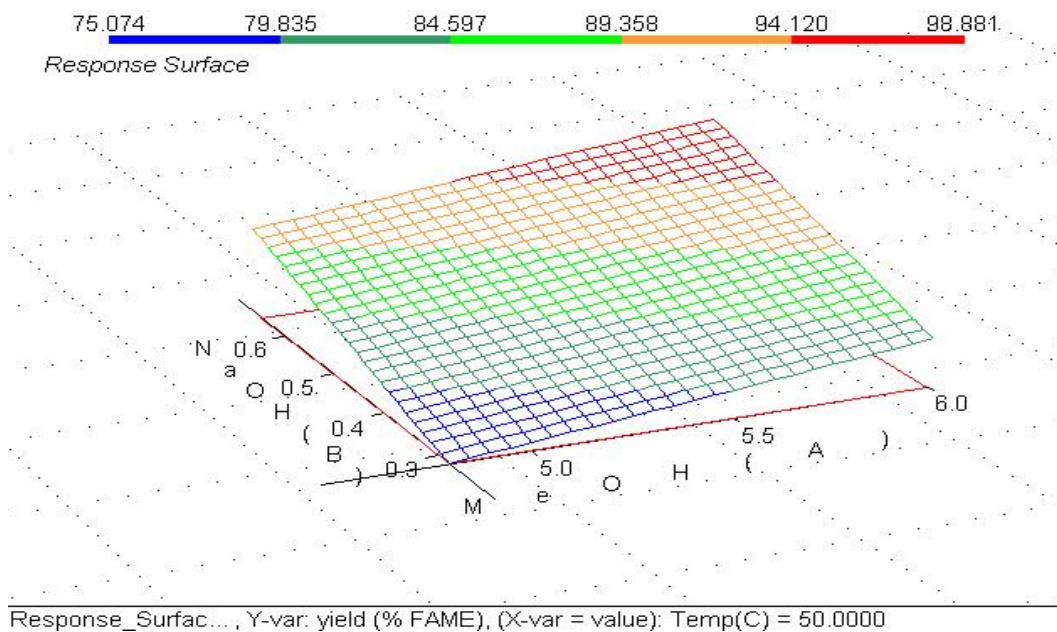
Για αναλογία μεθανόλης-ελαίου 4.8:1 και καταλύτη 0.65 %, η απόδοση σε βιοντήζελ αυξάνει. Από το σχήμα 7.13. συμπεραίνεται επίσης, με θερμοκρασία 60 °C και 4.8:1 ότι αυξάνει η απόδοση σε βιοντήζελ. Σε σύγκριση με την απόδοση από ραφινρισμένο λάδι παρατηρούμε παρόμοια συμπεριφορά, αφού η απόδοση σε βιοντήζελ αυξάνει για αναλογία μεθανόλης-ελαίου 5:1 και καταλύτη 1%.



**Σχήμα 7.16.: Επίδραση της συγκέντρωσης MeOH- Temp**

#### 7.4.7. Ποσοστιαία απόδοση σε μεθυλεστέρες (FAME) από ακατέργαστο σογιέλαιο

Η απόδοση σε μεθυλεστέρες ήταν μικρή με τη χρήση ακατέργαστου σογιέλαιου. Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι για αναλογία μεθανόλης 6:1 και καταλύτη 0.65 %, η απόδοση της αντίδρασης είναι μεγάλη. Το ίδιο συμπέρασμα είχε εξαχθεί και για το ραφινρισμένο σογιέλαιο για αναλογία μεθανόλης-ελαίου 7:1 και καταλύτη 1.5%.

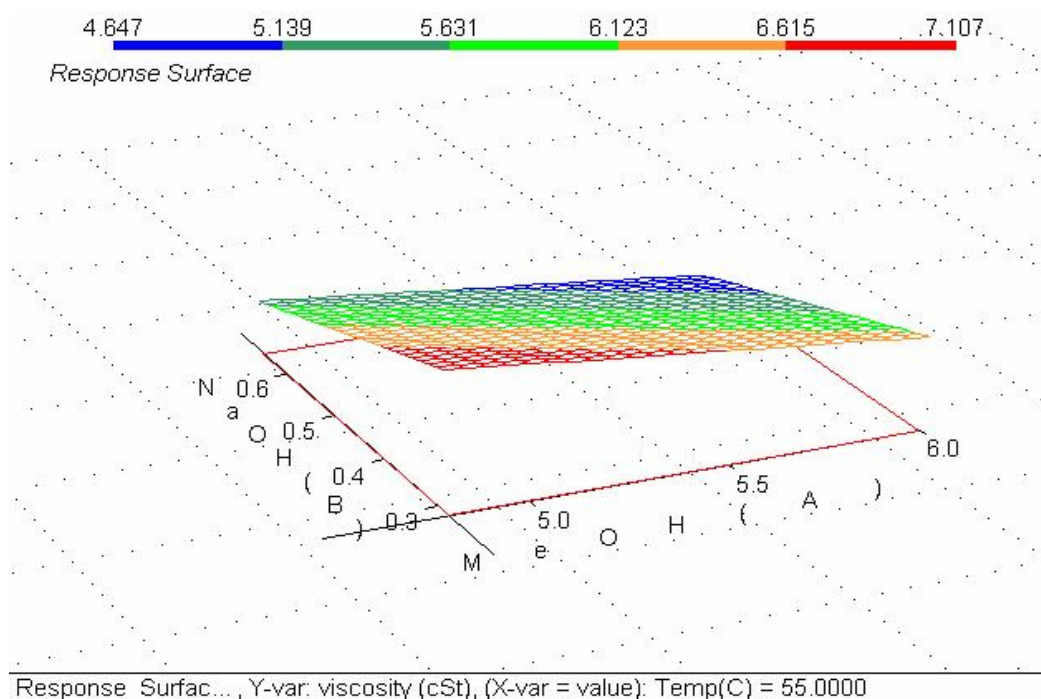


**Σχήμα 7.17.: Επίδραση της συγκέντρωσης MeOH-NaOH στην απόδοση σε μεθυλεστέρες για ακατέργαστο λάδι**

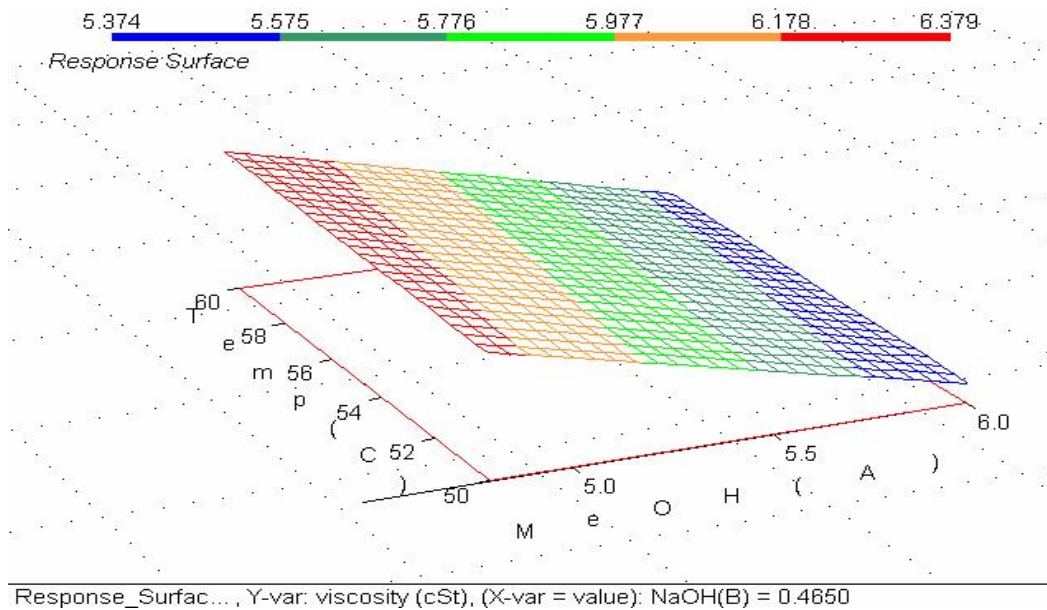
Έγινε φανερό από το παραπάνω διάγραμμα ότι με 0,65 % κατά βάρος καταλύτη και αναλογία μεθανόλης-ελαίου 6:1, δηλαδή με τα μέγιστα των αναλογιών, επιτυγχάνεται η μέγιστη απόδοση.

#### 7.4.8. Ιξώδες βιοντήζελ από ακατέργαστο σογιέλαιο

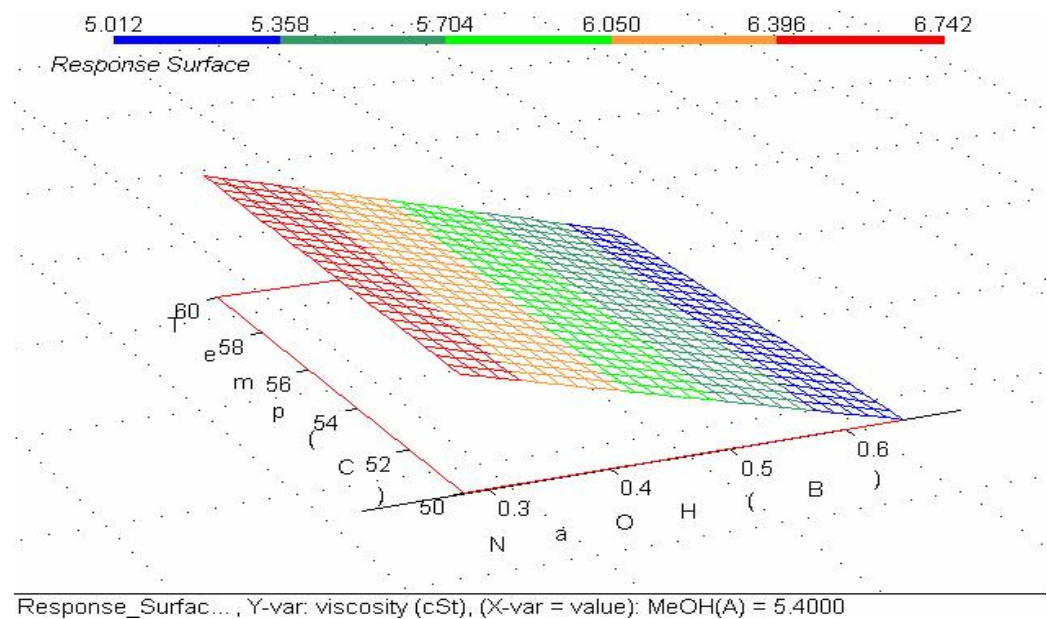
Τα ιξώδη που προέκυψαν από μετρήσεις του βιοντήζελ που παρασκευάστηκε με τη χρήση ακατέργαστου σογιέλαιου, παρουσίασαν μεγάλη απόκλιση στις τιμές, με τις περισσότερες να βρίσκονται εκτός των επιτρεπόμενων ορίων, σε μεγαλύτερα επίπεδα. Τα μεγαλύτερα ιξώδη προέκυψαν για μεθανόλη 4.8:1 και καταλύτη 0.25 %, που είναι οι μικρότερες αναλογίες. Ομοίως ωστόσο, είχε προκύψει για το ραφιναρισμένο σογιέλαιο, με την εξαίρεση ότι η αύξηση του ιξώδους ήταν ελάχιστη. Ακόμη, με την μείωση της μεθανόλης και την αύξηση της θερμοκρασίας, παρατηρήθηκε αύξηση στο ιξώδες - άλλοτε μεγαλύτερη, άλλοτε μικρότερη- ανάλογα με την ποσότητα του καταλύτη.



Σχήμα 7.18.: Επίδραση της συγκέντρωσης MeOH-NaOH στο ιξώδες



**Σχήμα 7.19.: Επίδραση της συγκέντρωσης MeOH-Temp στο ιξώδες**



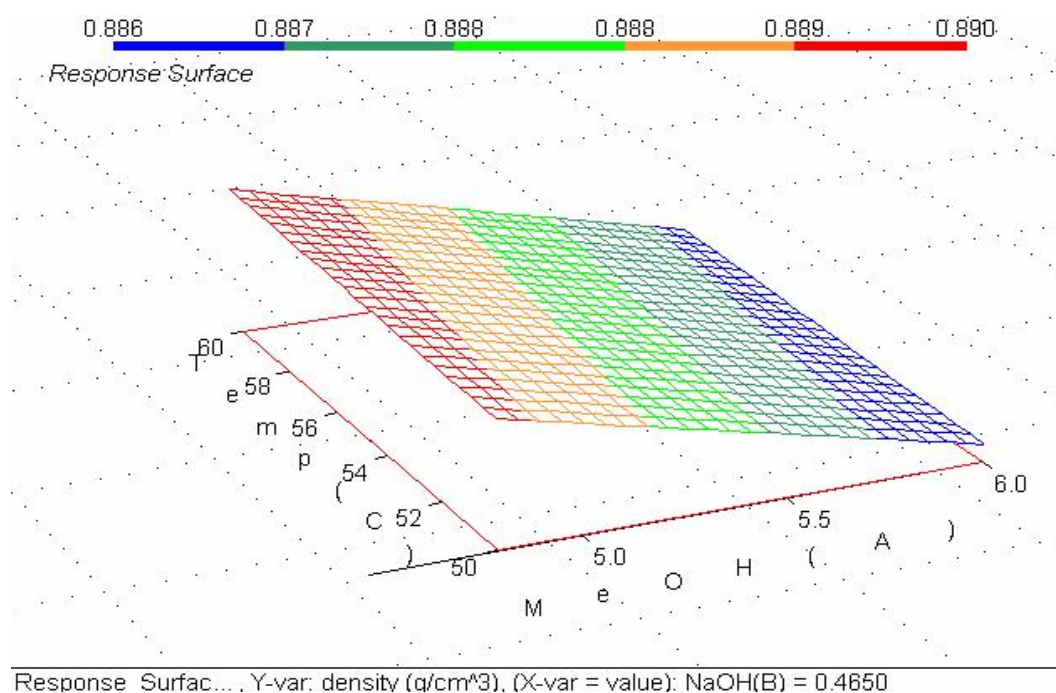
**Σχήμα 7.20.: Επίδραση της συγκέντρωσης (NaOH-Temp) στο ιξώδες**

#### 7.4.9. Πυκνότητα βιοντήζελ από ακατέργαστο σογιέλαιο

Οι τιμές της πυκνότητας βρίσκονταν μες στα προβλεπόμενα όρια, χωρίς μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ τους. Η πυκνότητα αυξάνεται με τη μείωση της μεθανόλης και την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται στο διάγραμμα. Η θερμοκρασία



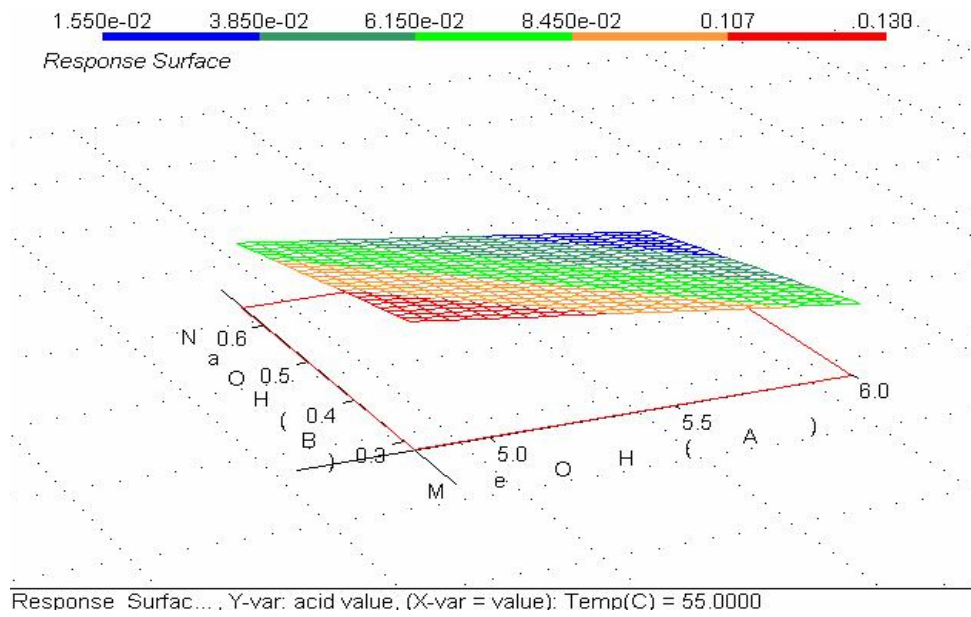
πραγματοποίησης της αντίδρασης φαίνεται να μην έχει επίπτωση στις μεταβολές της πυκνότητας.



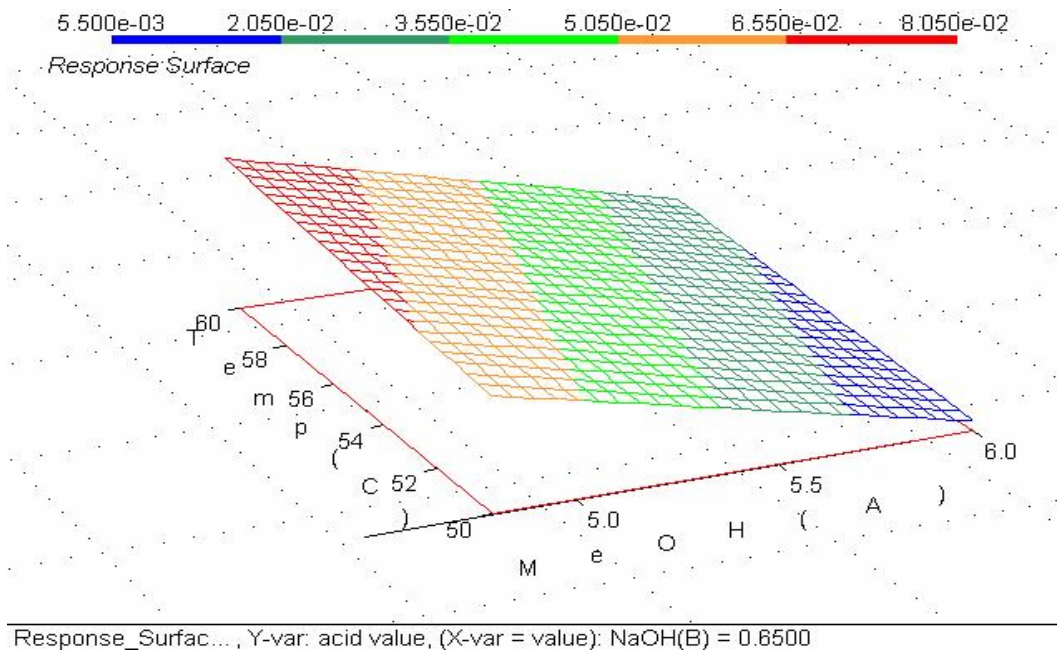
**Σχήμα 7.21.: Επίδραση της συγκέντρωσης (MeOH-Temp) στην πυκνότητα**

#### 7.4.10. Αριθμός οξύτητας βιοντήζελ από ακατέργαστο λάδι

Οι τιμές του αριθμού οξύτητας ήταν σε επίπεδα χαμηλότερα του ορίου. Από το σχήμα 7.22 διαπιστώνεται ότι με την ταυτόχρονη μείωση του καταλύτη και της μεθανόλης (4.8:1 και 0.25 %) σε 55 °C, έχουμε αύξηση του αριθμού οξύτητας. Επίσης μικρή αύξηση του αριθμού οξύτητας παρατηρείται για μεγαλύτερη θερμοκρασία (60 °C) και ελάχιστη μεθανόλη με μέγιστη ποσότητα καταλύτη.



**Σχήμα 7.22.: Επίδραση της συγκέντρωσης (MeOH-NaOH) στην πυκνότητα**



**Σχήμα 7.23.: Επίδραση της συγκέντρωσης (MeOH-Temp) στην πυκνότητα**

## 7.5. Συμπέρασμα

Από τις πειραματικές δοκιμές παραγωγής βιοντήζελ από ραφινρισμένο και βιομηχανικό σογιέλαιο αντίστοιχα ότι

1. Η μέγιστη απόδοση σε βιοντήζελ %, επιτυγχάνεται για αναλογία μεθανόλης ελαίου 5:1 και καυστικό νάτριο 1 % για το ραφινρισμένο σογιέλαιο ενώ για το ακατέργαστο απαιτείται αναλογία 4.8:1 μεθανόλη και 0,65 % καταλύτη.
2. Η μέγιστη μετατροπή σε μεθυλεστέρες λαμβάνεται για αναλογία μεθανόλης-ελαίου 7:1 και καταλύτη 1.5 %. Αντίστοιχα για το κατεργασμένο σογιέλαιο μέγιστο ποσοστό μεθυλεστέρων λαμβάνεται για 6:1 αναλογία μεθανόλης και 0,65 % κ.β. καταλύτη.
3. Χαμηλό ιξώδες παρατηρείται για μέγιστη αναλογία μεθανόλης και καταλύτη (7:1 και 1.5 %)
4. Η πυκνότητα πρακτικά δε μεταβάλλεται στην περιοχή τιμών των παραμέτρων που μελετήθηκαν
5. Ο αριθμός οξύτητας είναι ελάχιστος για ελάχιστη αναλογία μεθανόλης και καταλύτη αλλά σε όλα τα παραχθέντα βιοντήζελ βρίσκεται εντός των τιμών του ΕΛΟΤ.
6. Η θερμοκρασία πραγματοποίησης της αντίδρασης δεν επιδρά σημαντικά στη διαμόρφωση των ιδιοτήτων.

Διαπιστώθηκε ακόμη ότι συμμετοχή του καταλύτη πέρα του ποσοστού του 1.5 % κ.β., όχι μόνο δεν αυξάνει την απόδοση σε βιοντήζελ, αλλά αντίθετα αυξάνει και το κόστος της διαδικασίας διαχωρισμού από τη γλυκερίνη. Τέλος, στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με χρήση ακατέργαστου σογιέλαιου και στα οποία η μετατροπή σε μεθυλεστέρες δεν ήταν ικανοποιητική, παρατηρήθηκε αύξηση του ιξώδους τους και μάλιστα τόσο μεγαλύτερη, όσο μικρότερη ήταν η μετατροπή σε μεθυλεστέρες.

## Κεφάλαιο 8

### Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα εργασία, σχετίζονται με την καταλληλότητα του βιοντήζελ ως καύσιμο σε ντηζελοκινητήρες, η οποία εξαρτάται από τις ιδιότητές του. Επίσης, προκύπτουν συμπεράσματα για την οικονομία του βιοντήζελ, καθώς και για τις επιπτώσεις του στο περιβάλλον. Τέλος, μελετώνται οι αναλογίες των αντιδραστηρίων και γίνεται προσπάθεια προσδιορισμού του βέλτιστου συνδυασμού για την βέλτιστη τελική ποσότητα και ποιότητα βιοντήζελ.

Το βιοντήζελ αποτελεί άριστο υποκατάστατο του συμβατικού πετρελαίου ντήζελ και μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτούσιο ή σε μίγματα με αυτό στους ήδη υπάρχοντες πετρελαιοκινητήρες. Συμβάλλει στην ελάττωση των εκπομπών επικίνδυνων ρυπαντών και αερίων που ευθύνονται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου, αφού μειώνει τις εκπομπές σε διοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του θείου, με τη χρήση του είτε ως αμιγές καύσιμο, είτε ως μίγμα με ντήζελ. Μειώνει την εξάρτηση από τις εισαγωγές ορυκτών καυσίμων και παράλληλα δημιουργεί νέες ευκαιρίες απασχόλησης για τους αγρότες.

Ύστερα από μελέτη των ιδιοτήτων του βιοντήζελ και σύγκριση με εκείνες του πετρελαϊκού ντήζελ, προκύπτει ότι το βιοντήζελ έχει παραπλήσιες ιδιότητες σε σχέση με το ντήζελ και συνεπώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο στις μηχανές πετρελαίου χωρίς καμία τροποποίηση της μηχανής.

Όσον αφορά την οικονομία του, το αποτέλεσμα είναι αμφίρροπο. Η τιμή του εξαρτάται κατά 80 % από το κόστος της πρώτης ύλης και εξαιτίας του γεγονότος ότι η πρώτη ύλη είναι ακριβή (σογιέλαιο, ηλιέλαιο), η τελική τιμή του βιοντήζελ, είναι επίσης υψηλή, σε ορισμένες περιπτώσεις ξεπερνάει κι εκείνη του ντήζελ. Ελάττωση στη τιμή του τελικού προϊόντος μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση μαγειρικών χρησιμοποιημένων ελαίων.

Ύστερα από μελέτη της επίδρασης των συνθηκών παραγωγής στις ιδιότητες του βιοντήζελ, προέκυψε το συμπέρασμα ότι η μέγιστη μετατροπή σε μεθυλεστέρες



λαμβάνεται για αναλογία μεθανόλης-ελαίου 7:1 και καταλύτη 1.5 %. Γενικά, για την ικανοποιητική μετατροπή σε μεθυλεστέρες απαιτείται οπωσδήποτε μία αναλογία αλκοόλης-ελαίου 6:1. Με αυτές τις αναλογίες επιτυγχάνεται παράλληλα χαμηλό ιξώδες, ενώ μέγιστη απόδοση σε βιοντήζελ %, επιτυγχάνεται για αναλογία μεθανόλης ελαίου 5:1 και καυστικό νάτριο 1 %.

## Βιβλιογραφία

4<sup>η</sup> Εθνική έκθεση σχετικά με την προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για μεταφορές στην Ελλάδα την περίοδο 2005-2010

Καλογεράτος Φάνης, Διπλωματική εργασία, 'Βιοντήζελ', ΕΜΠ, 2001

Ατματζίδης Ιωάννης, Διπλωματική εργασία, 'Συγκέντρωση των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων από τις στρατιωτικές μονάδες σε κομβικά κέντρα με σκοπό την αξιοποίησή τους ως biodiesel', ΕΜΠ, 1999

Anjana Srivastava, Ram Prasad, Triglycerides based fuels, 2000)

Fangrui Ma, Milford A. Hanna, Biodiesel production : a review, 1999

G. Vicente et.al., Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production, 1998

Gerhard Knothe, Review: Analyzing biodiesel: Standards and other methods

Gerhard Knothe et. al., *Biodiesel: The use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels*

L.C. Meher, D. Vidya Sagar, S.N. Naik, Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review, 2006

Mangesh G. Kulkarni and Ajay K. Dalai, *Waste cooking oil - An economical source for biodiesel: a review*, 2006

### Sites

[www.actionnemesis.com](http://www.actionnemesis.com)

[www.ierapetra21.gr](http://www.ierapetra21.gr)

[www.ecotec.gr](http://www.ecotec.gr)

[www.epirus-biosis.gr](http://www.epirus-biosis.gr)

[www.ekke.gr](http://www.ekke.gr)

[www.sfrang.com](http://www.sfrang.com)  
[www.biofuels.gr](http://www.biofuels.gr)  
[www3.me.iastate.edu](http://www3.me.iastate.edu)  
[www.bioenergynews.blogspot.com](http://www.bioenergynews.blogspot.com)  
[www.climatechange.gr](http://www.climatechange.gr)  
[www.epa.gov](http://www.epa.gov)  
[www.physics4u.gr](http://www.physics4u.gr)