



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΕΠΡΟΠ (ΠΜΣ)

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΗΣ ΑΓΟΡΑΣ
ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΑΠΟ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΒΡΩΣΙΜΑ ΕΛΑΙΑ
ΣΤΗΝ ΚΡΗΤΗ

Μεταπτυχιακή φοιτήτρια

Μαραγκάκη Ε. Αγγελική

Μηχανικός Ορυκτών Πόρων, MSc

Επιβλέπων Καθηγητής

Στεφάνου Ευριπίδης

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΗΣ ΑΓΟΡΑΣ
ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΑΠΟ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΒΡΩΣΙΜΑ ΕΛΑΙΑ
ΣΤΗΝ ΚΡΗΤΗ

Εξεταστική Επιτροπή:

Καθηγητής Ε. Στεφάνου (Επιβλέπων)
Αν. Καθηγητής Θ. Μανιός (Συνεπιβλέπων)
Καθηγητής Ν. Κατσαράκης

ΠΡΟΛΟΓΟΣ - ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «Παραγωγή και Προοπτική Ανάπτυξης της Αγοράς Βιοντίζελ από Χρησιμοποιημένα Βρώσιμα Έλαια στην Κρήτη» πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος ειδίκευσης, «Τεχνολογίες Προστασίας Περιβάλλοντος» του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και της Σχολής Τεχνολογικών Εφαρμογών του ΤΕΙ Κρήτης. Το κύριο μέρος των αναλύσεων διεξήχθησαν στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Αφορμή για την πραγματοποίηση της μεταπτυχιακής αυτής εργασίας στάθηκε το ενδιαφέρον μου για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας και η εμπιστοσύνη που μου έδειξαν οι καθηγητές για την πραγματοποίηση της εργασίας αυτής.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Ευριπίδη Στεφάνου, Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την εκπλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Στην συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή κ. Νικόλαο Κατσαράκη, Καθηγητή του Γενικού Τμήματος Θετικών Επιστημών του ΤΕΙ Κρήτης, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την εκπλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας καθώς και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε γνωρίζοντας μου τον κ. Θρασύβουλο Μανιό, ο οποίος με βοήθησε στην υλοποίηση της παρούσας διπλωματικής μέσω του εξοπλισμού του εργαστηρίου του και των γνώσεων του πάνω στις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας.

Συνεπώς ευχαριστώ θερμά το συνεπιβλέποντα καθηγητή κ. Θρασύβουλο Μανιό, Αν. Καθηγητή του Τμήματος Τεχνολογίας Γεωπονίας του ΤΕΙ Κρήτης, υπεύθυνο του Εργαστηρίου Διαχείρισης και Επεξεργασίας Στερεών Υπολειμμάτων και Υγρών Αποβλήτων, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την εκπλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, τη συνεχή καθοδήγηση, τη συμβολή του στη διαμόρφωση του θέματος, την εποικοδομητική κριτική του κατά την εξέλιξη της διατριβής, καθώς επίσης την πολύτιμη και συνεχή καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Επίσης θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Νικόλαο Πασαδάκη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων στο Εργαστήριο Ανάλυσης

Ρευστών & Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων του Πολυτεχνείου Κρήτης καθώς και την εργαστηριακή συνεργατία του Ελένη Χαμηλάκη για τον χρόνο που αφιέρωσαν για την επιτυχή διεκπεραίωση των περισσότερων εργαστηριακών αναλύσεων.

Στην συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Διαχείρισης και Επεξεργασίας Στερεών Υπολειμμάτων και Υγρών Αποβλήτων, του Τμήματος Τεχνολογίας Γεωπονίας για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθώς και για την καθοδήγηση τους κατά την διεξαγωγή των πειραματικών διεργασιών. Συγκεκριμένα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Φουντουλάκη Μιχάλη, για την καθοδήγηση του σε θέματα χημικών αναλύσεων, τον κ. Σαμπαθιανάκη Γιάννη για την συμβολή του στην παραγωγή βιοντίζελ, τους Δασκαλάκη Γιώργο και Μαρκάκη Νίκο, εργαστηριακούς συνεργάτες, όπου κάθε στιγμή ήταν δίπλα μου για την ορθή χρήση του εργαστηριακού εξοπλισμού και την επιτυχή διεκπεραίωση τμήματος του πειραματικού μέρους της έρευνας.

Επίσης θέλω να ευχαριστήσω θερμά το Υπουργείο Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής και συγκεκριμένα τον κ. Μαραγκάκη Σπύρο υπεύθυνο του Τμήματος Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων, ο οποίος απέστειλε επιστολή σε όλες τις εταιρείες συλλογής της Κρήτης ώστε να μας αποσταλούν στοιχεία για τις ποσότητες που συλλέγουν.

Δεν μπορώ να μην ευχαριστήσω όλες τις επιχειρήσεις και τις οικογένειες οι οποίες απαντήσανε στα ερωτηματολόγια της παρούσας διατριβής και με εφοδίασαν με ικανή ποσότητα χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων για τις αναλύσεις οι οποίες διεξήχθησαν στην παρούσα διατριβή. Κυρίως θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ιδιοκτήτες καθώς και το προσωπικό του εστιατορίου «Νότιο Σέλας» του Νομού Ηρακλείου, το οποίο με εφοδίασε με περισσότερο από 100 λίτρα χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων για την παραγωγή βιοντίζελ μέσω της πιλοτικής μονάδας που διαθέτει το εργαστήριο Διαχείρισης και Επεξεργασίας Στερεών Υπολειμμάτων και Υγρών Αποβλήτων, του ΤΕΙ Κρήτης.

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

Μαραγκάκη Ε. Αγγελική

Ηράκλειο, Ιούλιος 2013

αφιερώνεται

στην Οικογένεια μου και κυρίως στα ανίψια μου, Βασίλη, Ελευθερία-Αγάπη και στο νέο αγέννητο ανιψάκι μου καθώς επίσης και σε όλους τους ανθρώπους που βρίσκονται πραγματικά κοντά μου και κυρίως στον άνθρωπο που κάθε μέρα μου προσφέρει νέες «Αθάνατες» στιγμές και συναισθήματα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αρκετές μελέτες έχουν τεκμηριώσει τον βιώσιμο χαρακτήρα των βιοκαυσίμων ως ανανεώσιμης πηγής καυσίμου, καθώς και τα οικονομικά, περιβαλλοντικά και κοινωνικά οφέλη που δημιουργούνται από την παραγωγή, διάθεση και χρήση τους. Τα βιοκαύσιμα που παράγονται από πρώτη ύλη ανταγωνιστική με τις πρώτες ύλες παραγωγής τροφίμων, όπως είναι τα βρώσιμα λάδια για την παραγωγή του βιοντίζελ, έχουν κατά καιρούς προβληματίσει την διεθνή κοινότητα και έχουν κατηγορηθεί ότι ανεβάζουν τις τιμές των τροφίμων. Τα χρησιμοποιημένα βρώσιμα λάδια (τηγανέλαια) είναι μια εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ που, όχι μόνο δεν επηρεάζει ούτε «ανταγωνίζεται» την τιμή των βρώσιμων λαδιών, αλλά η συλλογή τους λύνει πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα.

Το αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η παραγωγή και προοπτική ανάπτυξης της αγοράς βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια στην Κρήτη. Η παραγωγή βιοντίζελ μελετάται με τη μέθοδο της μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων μεταχειρισμένων και τηγανισμένων λαδιών.

Στόχος της εργασίας αποτελεί η καταγραφή της ποσότητας και ποιότητας των μεταχειρισμένων και τηγανισμένων λαδιών, τα οποία παράγονται στο νησί της Κρήτης, προκειμένου αυτά να αξιοποιηθούν για την παραγωγή ελληνικών βιοκαυσίμων, μετατρέποντας χαμηλού κόστους βιομάζα σε βιοντίζελ.

Η εργασία αυτή επικεντρώθηκε στην συλλογή στοιχείων από επιχειρήσεις όπως εστιατόρια, ταβέρνες, ταχυφαγεία, παρασκευαστήρια μαζικής εστίασης (catering), ξενοδοχεία, κατασκηνώσεις, κλπ. που παράγουν τέτοια απόβλητα και που, αντί να τα απορρίπτουν ανεπεξέργαστα στο περιβάλλον, μπορούν τα διαθέσουν σε συλλογείς ώστε να προστατεύεται το περιβάλλον, η υγεία των πελατών και εργαζομένων της επιχείρησης και ενδεχομένως να προκύπτουν και κάποια οικονομικά οφέλη.

Στα πλαίσια της συλλογής των στοιχείων καταγράφηκαν, μέσω ερωτηματολογίου, οι ποσότητες των τηγανισμένων λαδιών, τα οποία ανακυκλώνονται, σε όλη την Κρήτη και συγκεκριμένα σε ποσοστό 70% στον Νομό Ηρακλείου και το

υπόλοιπο 30% στους υπόλοιπους νομούς. Η έρευνα διεξήχθη κατά το χρονικό διάστημα Οκτώβριου 2012 – Μάιος 2013 και συγκεντρώθηκαν συνολικά 100 (εκατό) ερωτηματολόγια για την έρευνα των επιχειρήσεων, ενώ έξι (6) από τις δώδεκα (12) εταιρείες συλλογής και μεταφοράς χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων εκδήλωσαν θετική ανταπόκριση για την συμμετοχή τους στην έρευνα των εταιρειών.

Επίσης στα πλαίσια της παραγωγής βιοντίζελ από δύο διαφορετικά είδη χρησιμοποιημένων ελαίων, παρασκευάστηκαν περίπου 200 λίτρα βιοντίζελ στο εργαστήριο Στερεών Υπολειμμάτων και Υγρών Αποβλήτων του ΤΕΙ Κρήτης το οποίο διαθέτει μονάδα παραγωγής βιοντίζελ δυναμικότητας 100 lt.

Όσον αφορά την Ποιότητα των πρώτων υλών επιλέχθηκαν έντεκα (11) αντιπροσωπευτικά δείγματα, από κάθε είδους επιχείρηση, ώστε να καλύπτονται όλα τα είδη και οι ποιότητες των πρώτων υλών (τηγανισμένα έλαια) και πραγματοποιήθηκε μερικός χαρακτηρισμός σύμφωνα με την οδηγία EN 14214 και ASTM D 6751 για τα δύο παραγόμενα προϊόντα βιοντίζελ.

Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων υπόγειων Ταμιευτήρων του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης σε συνεργασία πάντα με την ομάδα του εργαστηρίου.

Τα τελικά συμπεράσματα για την μετατροπή χαμηλού κόστους βιομάζας σε βιοντίζελ στην Κρήτη προέκυψαν μετά την ολοκλήρωση της καταγραφής της ποσότητας των ανακυκλώσιμων τηγανισμένων ελαίων αλλά και τον ποιοτικό έλεγχο αυτών αλλά και των παραγόμενων προϊόντων βιοντίζελ.

ABSTRACT

Several studies have documented the sustainability of biofuels as a renewable fuel source, and the economic, environmental and social benefits generated by the production, distribution and their use. Biofuels produced from raw materials to compete with food production raw materials such as edible oils for biodiesel, occasionally have trouble the international communities have been accused of pushing up food prices. Waste cooking oil (frying oil) is an alternative feedstock for biodiesel production which not only affects neither "competes" the price of edible oils, but their collection solves many environmental problems.

The object of this thesis is to produce and market development prospect of biodiesel from waste cooking oils in Crete. The production of biodiesel is studied by the method of transesterification of triglycerides from waste frying oils.

The purpose of the study is to record the quantity and quality of waste frying oils, which are produced on the island of Crete, in order for them to be used to produce Greek biofuels, transforming low-cost biomass into biodiesel.

This study is focused on data collection from businesses such as restaurants, taverns, fast foods, catering, hotels, camps, etc. that produce such waste and instead reject untreated into the environment, they can provide it to the collectors that to protect the environment, the health of customers and employees of the company and may indicate some economic benefits.

Within the collection of data recorded by questionnaire, the quantities of fried oils, which are recycled throughout the island, namely 70% of the prefecture of Heraklion and the remaining 30% for other counties. The research took place from October 2012 – May 2013. Regarding the research of enterprises a total of 100 (hundred) questionnaires collected while six (6) from twelve (12) collecting and transporting waste cooking oils companies have responded positively and decided their participation to the companies research.

Also in terms of the production of biodiesel from two different kinds of oils, prepared approximately 200 liters of biodiesel in the laboratory of Solid Residues and Wastewater TEI of Crete which have biodiesel production capacity of 100 lt.

Regarding the quality of raw materials selected eleven (11) representative samples of each kind of business, to cover all types and qualities of raw materials (fried oils) and partial characterization conducted in accordance with Directive EN 14214 and ASTM D 6751 for both products produced.

Analyses were performed in the laboratory Fluid Analysis and Core groundwater reservoir of the Department of Mineral Resources TUC in collaboration with the laboratory team.

The final conclusions to convert low cost biomass into biodiesel in Crete occurred after the completion of recording the quantity of recyclable frying oils and quality control of these and of products of biodiesel.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	15
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	15
1.1 Ιστορική αναδρομή.....	17
1.2 Λόγοι Μελέτης Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Ελαίων για την Παραγωγή Βιοντίζελ.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	21
ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ - ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ.....	21
2.1 Εισαγωγή.....	21
2.2 Βιοκαύσιμα	22
2.2.1 Κατηγορίες Βιοκαυσίμων	23
2.3 Βιοντίζελ.....	26
2.3.1 Γενικά και Χημική Δομή	26
2.3.2 Φυσικές Ιδιότητες Βιοντίζελ.....	28
2.3.3 Πλεονεκτήματα βιοντίζελ	32
2.3.4 Μειονεκτήματα βιοντίζελ	34
2.4 Πρώτες Ύλες για Παραγωγή Βιοντίζελ.....	36

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	39
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΑΠΟ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΒΡΩΣΙΜΑ ΕΛΑΙΑ - ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	39
3.1 Εισαγωγή.....	39
3.2 Παραγωγή βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια.....	40
3.2.1 Σύσταση φυτικών ελαίων	41
3.2.2 Μετεστεροποίηση	44
3.2.3 Μηχανισμός και Κινητική της Αντίδρασης	45
3.3 Παράγοντες επίδρασης αντίδρασης μετεστεροποίησης	46
3.3.1 Θερμοκρασία Αντίδρασης.....	47
3.3.2 Μοριακή Αναλογία Αλκοόλης / Ελαίου	48
3.3.3 Είδος και Συγκέντρωση Καταλύτη (Αλκαλικός ή Όξινος)	48
3.3.4 Ένταση Ανάμιξης.....	49
3.3.5 Καθαρότητα Αντιδρώντων (ελεύθερα λιπαρά οξέα και νερό).....	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	51
ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΒΡΩΣΙΜΩΝ ΕΛΑΙΩΝ - ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΣΤΗΝ ΚΡΗΤΗ	51
4.1 Εισαγωγή.....	51
4.2 Πηγές Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Ελαίων (ΧΒΕ)	52
4.3 Εκτίμηση Δυναμικού Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Ελαίων στην Κρήτη	52
4.3.1 Εκτίμηση συναρτήσει του Πληθυσμού Κρήτης.....	53
4.3.2 Έρευνα βάση Επιχειρήσεων Εστίασης, Ξενοδοχείων και Στέκια Ανακύκλωσης	54
4.3.3 Έρευνα βάση Εταιρειών Συλλογής και Μεταφοράς Ελαίων	57
4.3.4 Στοιχεία βάση Προγενέστερων Μελετών και Δημόσιων Υπηρεσιών	59
4.3.5 Αποτελέσματα Ερευνών	59
4.3.6 Εκτίμηση Δυναμικού ΧΒΕ βάση της Έρευνας με την μορφή Ερωτηματολογίων	71
4.3.7 Σύγκριση αποτελεσμάτων	76

4.3.8 Συμπεράσματα για Παραγωγή Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Ελαίων	77
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	78
ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ – ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ	78
5.1 Εισαγωγή.....	78
5.2 Γενικά Χαρακτηριστικά.....	78
5.3 Προδιαγραφές – Πρότυπα Βιοντίζελ και Πρώτων υλών.....	79
5.3.1 Πρότυπα Πρώτων Υλών	79
5.3.2 Πρότυπα Βιοντίζελ.....	80
5.4 Ιδιότητες Βιοντίζελ και Πρώτων υλών	85
5.4.1 Πυκνότητα και Ιξώδες.....	85
5.4.2 Αριθμός Οξύτητας	87
5.4.3 Περιεκτικότητα σε εστέρες.....	88
5.4.4 Περιεκτικότητα σε Νερό.....	89
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	91
ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΔΕΙΞΗΣ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ.....	91
6.1 Εισαγωγή.....	91
6.2 Μονάδα Επίδειξης Παραγωγής Βιοντίζελ.....	92
6.2.1 Γενικά.....	92
6.2.2 Υλικά για Τιτλοδότηση και Μέθοδος Τιτλοδότησης.....	94
6.2.3 Δοκιμή παραγωγής βιοντίζελ	95
6.2.4 Παραγωγή βιοντίζελ.....	96
6.3 Πειραματική Παραγωγή Βιοντίζελ.....	97
6.3.1 Ηλιέλαιο με καταλύτη NaOH.....	97

6.3.2 Ελαιόλαδο με καταλύτη ΝΑΟΗ.....	106
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	113
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ - ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ.....	113
7.1 Εισαγωγή.....	113
7.2 Ποιοτικός Έλεγχος Πρώτων Υλών – Βιοντίζελ– Προσδιορισμός Ιδιοτήτων.....	117
7.2.1 Πυκνότητα	117
7.2.2 Κινηματικό Ιξώδες	119
7.2.3 Αριθμός Οξύτητας και Οξύτητα.....	122
7.2.4 Περιεκτικότητα του βιοντίζελ σε εστέρες.....	124
7.2.5 Προσδιορισμός pH δειγμάτων βιοντίζελ.....	128
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8	130
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	130
8.1 Εισαγωγή.....	130
8.2 Αποτελέσματα Ποιοτικού Ελέγχου Πρώτων Υλών – Βιοντίζελ.....	130
8.2.1 Πυκνότητα	130
8.2.2 Κινηματικό Ιξώδες	133
8.2.3 Αριθμός Οξύτητας και Οξύτητα.....	136
8.2.4 Περιεκτικότητα του βιοντίζελ σε εστέρες και μεθυλεστέρες λινολεϊνικού οξέος	139
8.2.5 Προσδιορισμός pH δειγμάτων βιοντίζελ.....	141

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9	143
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	143
9.1 Σχολιασμός αποτελεσμάτων δυναμικού ΧΒΕ για παραγωγή βιοντίζελ στην Κρήτη 143	
9.2 Σχολιασμός αποτελεσμάτων ποιοτικού ελέγχου ΧΒΕ και βιοντίζελ	144
9.3 Προοπτική ανάπτυξης βιοκαυσίμων στην Κρήτη	150
9.4 Χρήση ΧΒΕ για παραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας	151
9.5 Συγκεντρωτικά Συμπεράσματα	154
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	161
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	166

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι διαρκώς αυξανόμενες ενεργειακές ανάγκες του σύγχρονου ανθρώπου και η περιβαλλοντική επιβάρυνση που αυτές προκαλούν, έχουν οδηγήσει τα τελευταία χρόνια στην αναζήτηση και αξιοποίηση εναλλακτικών πηγών ενέργειας, ώστε να δημιουργηθεί ένα βιώσιμο μέλλον για την ανθρωπότητα.

Σήμερα, εφαρμοσμένες εναλλακτικές πηγές ενέργειας αποτελούν, η ηλιακή, η αιολική, η γεωθερμία και οι οργανικές ύλες, οι οποίες με την εφαρμογή κατάλληλων μεθόδων προσφέρουν στον άνθρωπο ανεξάντλητη ενέργεια, η οποία ανανεώνεται μέσω φυσικών κύκλων και αποτελεί την πλέον καθαρή μορφή ενέργειας, λόγω μηδενικής εκπομπής ρύπων στην ατμόσφαιρα και αποβλήτων στο περιβάλλον.

Στην κατηγορία της οργανικής ύλης, που ονομάζεται και παραγωγή ενέργειας από βιομάζα ανήκουν και τα βιοκαύσιμα όπως το βιοντίζελ, το οποίο χρησιμοποιείται αντί του πετρελαίου, και παράγεται από την χρήση χρησιμοποιημένων ή μη βρώσιμων ελαίων.

Το βασικότερο ίσως βήμα για την προοπτική ανάπτυξης της αγοράς βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια είναι η μελέτη του δυναμικού των πρώτων υλών εξετάζοντας τις υπάρχουσες πηγές λιπαρών αποβλήτων. Επόμενο και πολύ σημαντικό βήμα είναι ο ποιοτικός έλεγχος των πηγών αυτών ώστε η συλλογή και διάθεση των προϊόντων αυτών να αποτελεί βιώσιμη επένδυση για την παραγωγή βιοντίζελ.

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας αφορά την καταγραφή της ποσότητας και ποιότητας των μεταχειρισμένων και τηγανισμένων λαδιών, τα οποία παράγονται στο νησί της Κρήτης, προκειμένου αυτά να αξιοποιηθούν για την παραγωγή ελληνικών βιοκαυσίμων, μετατρέποντας χαμηλού κόστους βιομάζα σε βιοντίζελ.

Ακολουθεί περιγραφή της διάρθρωσης της εργασίας.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι κατηγορίες των βιοκαυσίμων εστιάζοντας στο βιοντίζελ και τις ιδιότητες του καθώς επίσης και τις πρώτες ύλες οι οποίες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του, παράγοντας καθοριστικός για την βιωσιμότητα της επένδυσης.

Στο Κεφάλαιο 3, περιγράφεται αναλυτικά η παραγωγή βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια, ο μηχανισμός και η κινητική της αντίδρασης καθώς και οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την αντίδραση αυτή.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, εξετάζεται το δυναμικό των πρώτων υλών, χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων, στην Κρήτη, μέσω εκτιμήσεων συναρτήσεως του πληθυσμού της Κρήτης, έρευνας που διεξήχθη, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, σε Επιχειρήσεις Εστίασης, Ξενοδοχείων και Στέκια Ανακύκλωσης, αλλά και βάση στοιχείων τα οποία συλλέχτηκαν από εταιρείες συλλογής και μεταφοράς ελαίων, οι οποίες δραστηριοποιούνται στο νησί. Μελετώνται, οι ποσότητες των ελαίων, το είδος αλλά και το αντάλλαγμα για την συλλογή τους. Τέλος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της Έρευνας για κάθε Νομό της Κρήτης αλλά και συνολικά για το νησί.

Στο Κεφάλαιο 5, παρατίθεται οι προδιαγραφές και τα πρότυπα για το βιοντίζελ και τις πρώτες ύλες, καθώς και η περιγραφή των ιδιοτήτων που εξετάζονται για τον τελικό ποιοτικό έλεγχο των πρώτων υλών και του παραγόμενου προϊόντος, του βιοντίζελ.

Στο έκτο κεφάλαιο, παρουσιάζεται η μονάδα επίδειξης καθώς και η πειραματική παραγωγή βιοντίζελ δύο διαφορετικών ειδών ελαίου, ηλιέλαιου και ελαιολάδου ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση των δύο παραγόμενων προϊόντων καθώς και των πρώτων υλών.

Στο Κεφάλαιο 7, παρουσιάζονται οι εργαστηριακές αναλύσεις των εξεταζόμενων ιδιοτήτων των πρώτων υλών και του βιοντίζελ με σκοπό τον έλεγχο της ποιότητας των υλικών και του προϊόντος.

Στο κεφάλαιο οκτώ, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ποιοτικού ελέγχου, τα οποία απεικονίζονται σε μορφή διαγραμμάτων ώστε να εξεταστούν κατά πόσο αυτά πληρούν τις προδιαγραφές.

Τέλος στο Κεφάλαιο 9 αναφέρονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την έρευνα και τις εργαστηριακές αναλύσεις για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα και παραγόμενα προϊόντα, καθώς επίσης και συζήτηση για την προοπτική ανάπτυξης των βιοκαυσίμων, αλλά και νέων προσεγγίσεων για τη χρήση των χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων ως προϊόν παραγωγής ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας.

1.1 Ιστορική αναδρομή

Εξετάζοντας το παρελθόν της παραγωγής του βιοντίζελ, παρατηρούμε ότι οι πρώτες ενέργειες έγιναν το 1981 στη Νότια Αφρική. Στην Ευρώπη, οι χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή είναι η Γερμανία, η Γαλλία και η Αυστρία. Στην Αυστρία, η παραγωγή του πρώτου βιοντίζελ πραγματοποιήθηκε σε μια πιλοτική μονάδα το 1985, ενώ το 1990 ξεκίνησε η εμπορευματοποίησή του. Το 1991 το βιοντίζελ έγινε ευρέως αποδεκτό εξασφαλίζοντας υψηλή ποιότητα καυσίμου. Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του βιοντίζελ ήταν κυρίως το έλαιο ελαιοκράμβης, το οποίο θεωρείται ως μία από τις ιδανικές πρώτες ύλες για το ευρωπαϊκό κλίμα. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε το ηλιέλαιο, κυρίως στη Γαλλία και την Ιταλία. Τέλος σε άλλες χώρες χρησιμοποιήθηκε το φοινικέλαιο (Μαλαισία) και το σογιέλαιο (Αμερική).

Ένας σημαντικός αριθμός μελετών έχει δείξει ότι τα φυτικά έλαια αλλά και τα ζωικά λίπη θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικό καύσιμο σε πετρελαιοκινητήρες (Forson, et al., 2004). Ωστόσο, η απευθείας χρήση φυτικών ελαίων ή και μιγμάτων τους με πετρελαϊκό ντίζελ ως καύσιμο δεν είναι αρκετά, γενικά, ικανοποιητική. Το υψηλό ιξώδες, η περιεκτικότητά τους σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, η κολλώδης υφή που αποκτούν λόγω του πολυμερισμού και της οξειδωσης που υφίστανται κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και της καύσης τους, όπως επίσης και οι αποθέσεις άνθρακα, είναι μερικά από τα πιο εμφανή προβλήματα που αποτρέπουν τη απ' ευθείας χρήση των φυτικών ελαίων ως καύσιμο (Srivastava & Prasad, 2000).

Η χρήση των φυτικών ελαίων ως εναλλακτικά καύσιμα έγινε πριν από 100 έτη όταν ο εφευρέτης της μηχανικής diesel, Rudolph Diesel, χρησιμοποίησε αρχικά το έλαιο από φιστίκια σε μηχανή συμπίεσης. Ο Rudolph Diesel ισχυρίστηκε ότι η χρήση των φυτικών ελαίων για τα καύσιμα μηχανών μπορεί να φαινόταν ασήμαντη τότε, αλλά τα έλαια αυτά στην πορεία του χρόνου θα μπορούσαν να γίνουν τόσο σημαντικά όσο το πετρέλαιο και ο άνθρακας. Από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα τα φυτικά έλαια

χρησιμοποιήθηκαν ως καύσιμο στη μηχανή diesel. Κατά τη διάρκεια του δεύτερου παγκόσμιου πολέμου το φυτικό έλαιο εξετάστηκε στις μηχανές diesel, ενώ στα μέσα του 1940 οι μεθυλικοί και οι αιθυλικοί εστέρες φυτικού ελαίου χρησιμοποιήθηκαν στη Γαλλία και στο Βέλγιο ως καύσιμα για τα λεωφορεία.

Τα φυτικά έλαια χρησιμοποιήθηκαν επίσης ως καύσιμα έκτακτης ανάγκης αλλά και για άλλους σκοπούς κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου. Για παράδειγμα, η Βραζιλία απαγόρευε την εξαγωγή βαμβακέλαιου έτσι ώστε να μπορούν να υποκαταστήσουν το εισαγόμενο καύσιμο ντίζελ (Thomas, 2002). Μειωμένες εισαγωγές υγρών καυσίμων είχαν αναφερθεί επίσης στην Αργεντινή, καθιστώντας έτσι απαραίτητη την εμπορική εκμετάλλευση των φυτικών ελαίων (Van Gerpen & Knothe, 2005). Η Κίνα παρήγαγε καύσιμο ντίζελ, λιπαντικά έλαια, "βενζίνη" και "κηροζίνη", με τις δύο τελευταίες να παράγονται μέσω μιας διεργασίας πυρόλυσης, από tung και άλλα φυτικά έλαια (Harwood & Moody, 1989). Το ιαπωνικό θωρηκτό Yamato χρησιμοποιούσε σύμφωνα με αναφορές εξευγενισμένο μαγειρικό σογιέλαιο για τον εφοδιασμό του.

Ο όρος βιοντίζελ παλαιότερα έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για καύσιμα που ήταν μίγματα ντίζελ με αλκοόλες ή με φυτικά έλαια, καθώς και για προϊόντα πυρόλυσης και μικρογαλακτώματα. Τα τελευταία χρόνια όμως, μετά το 1993, ο όρος βιοντίζελ αναφέρεται αποκλειστικά στους εστέρες λιπαρών οξέων που προέρχονται από τη μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών. Το 1983 στην Αυστρία ο Δρ. Mittelbach παρουσίασε την πρώτη εμπορική μέθοδο για την παραγωγή βιοντίζελ από τηγανισμένα έλαια (Mittelbach, et al., 1983). Στη συνέχεια, στην Αυστρία ξεκίνησαν τη λειτουργία τους πιλοτικές μονάδες παραγωγής βιοντίζελ δυναμικότητας 500 τόνους το έτος, από μικρές αγροτικές ενώσεις. Τέλος τον Απρίλιο του 1989 τέθηκε σε λειτουργία η πρώτη βιομηχανικής κλίμακας μονάδα με ετήσια δυναμικότητα 10.000 τόνους, με πρώτη ύλη το κραμβέλαιο (Körbitz, 1999). Καθ' όλη τη δεκαετία του 1990, διάφορες μονάδες ξεκίνησαν τη λειτουργία τους σε πολλές ευρωπαϊκές χώρες, συμπεριλαμβανομένης της Τσεχίας, της Γερμανίας, της Γαλλίας και της Σουηδίας. Την ίδια περίοδο σε διάφορα κράτη του κόσμου ξεκίνησε η παραγωγή του βιοντίζελ. Μέχρι και το 1998 το Αυστριακό Ινστιτούτο Βιοκαυσίμων είχε καταγράψει 21 χώρες με επιτυχημένες εμπορικές μονάδες βιοντίζελ (ABI, 2010 ; EBB, 2010).

Τον Σεπτέμβριο του 2005 η Μινεσότα έγινε η πρώτη πολιτεία των ΗΠΑ η οποία νομοθέτησε την προσθήκη τουλάχιστον 2% βιοντίζελ στο πωλούμενο ντίζελ. Συχνά

γίνεται χρήση μιγμάτων βιοντίζελ - ντίζελ στους πετρελαιοκινητήρες και παγκοσμίως έχουν εξεταστεί διάφορα μίγματα βιοντίζελ - ντίζελ, όπως το B5 και το B20, δηλαδή μίγματα πετρελαϊκού ντίζελ και βιοντίζελ σε ποσοστό 5% και 20% αντίστοιχα, αλλά και η χρήση καθαρού βιοντίζελ B100 (agroenergy.gr).

1.2 Λόγοι Μελέτης Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Ελαίων για την Παραγωγή Βιοντίζελ

Τα βιοκαύσιμα που παράγονται από πρώτη ύλη ανταγωνιστική με τις πρώτες ύλες παραγωγής τροφίμων, όπως είναι τα βρώσιμα λάδια για την παραγωγή του βιοντίζελ, έχουν κατά καιρούς προβληματίσει την διεθνή κοινότητα και έχουν κατηγορηθεί ότι ανεβάζουν τις τιμές των τροφίμων. Πολλοί πιστεύουν ότι η χρήση καλλιεργειών όπως το σιτάρι και το καλαμπόκι για την παραγωγή βιοκαυσίμων θέτει σε κίνδυνο την επάρκεια σε τρόφιμα, και κατ' επέκταση συντελεί στην άνοδο των τιμών. Τα χρησιμοποιημένα βρώσιμα λάδια (τηγανέλαια) είναι μια εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ που, όχι μόνο δεν επηρεάζει ούτε «ανταγωνίζεται» την τιμή των βρώσιμων λαδιών, αλλά η συλλογή τους λύνει πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα.

Η συσσώρευση λιπών και ελαίων αποτελεί μεγάλο πρόβλημα για τις επιχειρήσεις μαζικής εστίασης. Τα έλαια είναι υδρόφοβα, δηλαδή από τη φύση τους δεν διαλύονται στο νερό. Έτσι, συνηθίζουν να επιπλέουν στην επιφάνεια του νερού και να κολλάνε στα τοιχώματα των σωλήνων αποχέτευσης, των αντλιοστασίων και των ελαιο / λιποδιαχωριστών. Κάθε επιχείρηση μαζικής εστίασης οφείλει λοιπόν να ανακυκλώνει τα χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια.

Η πρόληψη για την προστασία του Περιβάλλοντος είναι ακριβώς η ανακύκλωση όσο περισσότερων τηγανισμένων ελαίων γίνεται πρακτικά. Έτσι, η ποσότητα που καταλήγει στην αποχέτευση μειώνεται στο ελάχιστο, μειώνοντας δραστικά οποιαδήποτε προβλήματα μπορεί να δημιουργήσουν τα έλαια.

Επιπλέον, με τη χρήση τους για παραγωγή βιοκαυσίμων, τα ανακυκλούμενα έλαια γίνονται πάλι χρήσιμα, για παραγωγή ενέργειας. Μάλιστα, έτσι μειώνεται η ανάγκη για εξόρυξη περισσότερων ορυκτών καυσίμων (άνθρακα, πετρελαίου, φυσικού αερίου), μειώνοντας τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις αυτών των δραστηριοτήτων και μειώνοντας την εξάρτηση της Ελλάδας από εισαγόμενα καύσιμα.

Οι επιχειρήσεις της Κρήτης παράγουν από δέκα ως εξακόσια λίτρα τηγανέλαιο το μήνα. Επομένως οι κύριοι λόγοι για την χρήση των χρησιμοποιημένων βρωσίμων ελαίων είναι:

- Επιλύονται τα μεγάλα προβλήματα που ως υγρά απόβλητα, τα έλαια αυτά, δημιουργούν όταν καταλήγουν στο αποχετευτικό δίκτυο
- Δεν ρυπαίνεται ο υδροφόρος ορίζοντας
- Μειώνεται ο όγκος των απορριμμάτων που καταλήγουν στους Χ.Υ.Τ.Α
- Εξοικονομούνται φυσικοί πόροι

Για τους προαναφερθέντα λόγους η παρούσα εργασία μελετά την παραγωγή βιοντίζελ από τα χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια, σε μια ελπιδοφόρο προσπάθεια μετατροπής του από “ενεργό ρύπο” τόσο στην περιοχή της Κρήτη όσο και σε όλο τον Ελλαδικό χώρο, σε πραγματικά “πράσινη λύση” στον τομέα των βιοκαυσίμων (revive.gr).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ - ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

2.1 Εισαγωγή

Τα βιολογικά καύσιμα ή βιοκαύσιμα προέρχονται από την βιομάζα, δηλαδή οργανισμούς που ζούσαν πρόσφατα ή τα μεταβολικά υποπροϊόντα τους. Είναι μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, αντίθετα από άλλους φυσικούς πόρους όπως είναι το πετρέλαιο, ο άνθρακας, και τα πυρηνικά καύσιμα (Δημητριάδης, κ.α., 2007).

Επιπλέον, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τα βιοδιασπώμενα απόβλητα από τη βιομηχανία, τη γεωργία, τη δασοπονία και τις οικογενειακές δραστηριότητες. Τέτοια παραδείγματα περιλαμβάνουν το άχυρο, την ξυλεία, το λίπασμα, τους φλοιούς του ρυζιού, τα λύματα, τα βιοδιασπάσιμα απόβλητα, και τα περισσεύματα των τροφίμων, που μπορούν να μετατραπούν σε βιοαέριο μέσω της αναερόβιας χώνευσης. Η βιομάζα η οποία χρησιμοποιείται ως καύσιμος ύλη αποτελείται συχνά από μερικώς χρησιμοποιούμενα υλικά, όπως είναι ο φλοιός και τα ζωικά απόβλητα. Η ποιότητα της ξυλείας ή της φυτικής βιομάζας δεν επηρεάζει άμεσα την αξία της ως πηγή ενέργειας (Francese, et al., 1991).



Εικόνα 2.1: Βιοντίζελ.

2.2 Βιοκαύσιμα

Τα βιοκαύσιμα, όπως προαναφέρεται, είναι μια μορφή ανανεώσιμης πηγής ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, είναι καύσιμα στερεής, υγρής και αέριας μορφής προερχόμενα άμεσα ή έμμεσα από βιομάζα. Με τον όρο βιομάζα εννοούμε την ύλη που προέρχεται από ζωντανούς οργανισμούς. Τα βασικότερα βιοκαύσιμα που κυκλοφορούν σήμερα στο εμπόριο είναι το βιοντίζελ, η βιοαιθανόλη και το βιοαέριο. Η βιοαιθανόλη είναι ουσιαστικά αιθυλική αλκοόλη που παράγεται με ζύμωση βιομάζας.

Πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοαιθανόλης είναι κυρίως σάκχαρα προερχόμενα από φυτά όπως ζαχαροκάλαμο, σιτάρι, καλαμπόκι και υπολείμματα δασικών και αγροτικών διεργασιών πχ. αγροτικά παραπροϊόντα. Ανάλογα με το βαθμό πολυμερισμού τα σάκχαρα υποβάλλονται σε διάφορες προεπεξεργασίες με στόχο να μετατραπούν οι πολυμερείς αλυσίδες σε απλά ζυμώσιμα σάκχαρα. Οι ζυμώσεις γίνονται μέσω μικροοργανισμών και η βιοαιθανόλη ανακτάται με απόσταξη και ακολουθείται αφυδάτωση. Η βιοαιθανόλη είναι υποκατάστατο της βενζίνης και στα λεγόμενα flexi-fuels οχήματα μπορεί να την αντικαταστήσει 100%. Το βιοαέριο ή βιομεθάνιο σχηματίζεται με αναερόβια χώνεψη οργανικής ύλης με τη βοήθεια μικροοργανισμών. Το αέριο που παράγεται είναι μίγμα μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα και χρησιμοποιείται κυρίως για θέρμανση. Το βιοντίζελ είναι ένας εστέρας που συνήθως παράγεται από φυτικά έλαια και χρησιμοποιείται ως καύσιμο οχήματος. Χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο του ντίζελ (biofuels-platform.ch).

Τα βιοκαύσιμα που παράγονται από ανανεώσιμες πηγές μπορούν να βοηθήσουν στη μείωση της χρήσης των ορυκτών καυσίμων και κατ' επέκταση στη μείωση παραγωγής του διοξειδίου του άνθρακα και στη μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα. Τα βιοκαύσιμα και τα βιοπροϊόντα έχουν τη δυνατότητα να εξομαλύνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου του πλανήτη. Αυτό προκύπτει επειδή το διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώνεται κατά την καύση ισοδυναμεί με το διοξείδιο του άνθρακα που δεσμεύεται από τα φυτά κατά τη φωτοσύνθεση με αποτέλεσμα να μην υπάρχει συσσώρευση στην ατμόσφαιρα (Naik, et al., 2010).

2.2.1 Κατηγορίες Βιοκαυσίμων

Τα βιοκαύσιμα που προορίζονται για τις μετακινήσεις διαχωρίζονται σε βιοκαύσιμα 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} γενιάς ανάλογα με τη διαθεσιμότητά τους. Τα βιοκαύσιμα 2^{ης} και 3^{ης} γενιάς ονομάζονται και προηγμένα (advanced biofuels).

Βιοκαύσιμα 1^{ης} γενιάς

Οι πρώτες ύλες των καυσίμων 1^{ης} γενιάς είναι συνήθως φυτά όπως αραβόσιπος (καλαμπόκι), ζαχαροκάλαμο, σιτάρι κ.α. Τα φυτά αυτά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοκαυσίμων είναι εδώδιμα και παράλληλα καλλιεργούνται και για τροφή. Τα καύσιμα αυτά συνεισφέρουν στο περιορισμό του διοξειδίου του άνθρακα. Υπάρχουν όμως αμφιβολίες για τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται, τι αντίκτυπο θα έχουν στη βιοποικιλότητα και στη χρησιμοποίηση της γης με στόχο την καλλιέργεια φυτών για τροφή.

Τα κύρια βιοκαύσιμα 1^{ης} γενιάς που βρίσκονται στο εμπόριο είναι το βιοντίζελ, η βιοαιθανόλη, το βιοαέριο και έχουν ως χαρακτηριστικό τη δυνατότητα να αναμιγνύονται με ορυκτά καύσιμα και να χρησιμοποιούνται στις ήδη υπάρχουσες μηχανές και υποδομές ή και σε εναλλακτικής τεχνολογίας οχήματα και οχήματα φυσικού αερίου. Παρόλα αυτά, τα καύσιμα 1^{ης} γενιάς προβληματίζουν τους επιστήμονες για τις επιπτώσεις που μπορούν να έχουν στο περιβάλλον και στις ισορροπίες του άνθρακα και αυτό περιορίζει την παραγωγή τους.

Βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς

Παράγονται από μη εδώδιμα υλικά και είναι πολύ πιο ισχυρός ο ανανεώσιμος χαρακτήρας τους. Στις πηγές καυσίμων 2^{ης} γενιάς περιλαμβάνονται απόβλητα βιομάζας, στελέχη σιταριού και καλαμποκιού, ξύλο, ειδικές ενεργειακές σοδιές, ζωικά λίπη κτλ. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα λιγνινοκυτταρινούχα υλικά τα οποία είναι άφθονα, μη εδώδιμα συστατικά φυτών. Η φυτική βιομάζα είναι μια από τις αφθονότερες πηγές στο πλανήτη και πολλά υποσχόμενη όσον αφορά την παραγωγή των υγρών βιοκαυσίμων από βιομάζα. Παρόλα αυτά, η παραγωγή βιοκαυσίμων από αγροτικά και δασικά παραπροϊόντα δεν καλύπτει παρά μόνο ένα μέρος των απαιτήσεων για υγρά βιοκαύσιμα. Για αυτό το λόγο, το ενδιαφέρον έχει στραφεί και στη καλλιέργεια σοδιών που προορίζονται αποκλειστικά και μόνο για τη παραγωγή βιοκαυσίμων (ενεργειακές σοδιές).

Τα καύσιμα 2^{ης} γενιάς συνεισφέρουν σημαντικά στη μείωση του διοξειδίου του άνθρακα – με σχεδόν ουδέτερο φορτίο άνθρακα (carbon neutral) – και δεν ανταγωνίζονται τις καλλιέργειες που προορίζονται για τροφή και μάλιστα, κάποια είδη βιοντίζελ 2^{ης} γενιάς έχουν βελτιωμένη απόδοση στους κινητήρες (κυρίως το βιοντίζελ από ζωικής προέλευσης λίπος) (Naik, et al., 2010).

Υπάρχουν πολλά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα στα βιοκαύσιμα 1^{ης} γενιάς και ξεκάθαρα πλεονεκτήματα στα βιοκαύσιμα 2^{ης} (Σχήμα 2.3). Οι προσεγγίσεις για χρησιμοποίηση ολόκληρης της φυτικής μάζας για την αειφόρο ανάπτυξη είναι πολύ πιο λογικές και αποδοτικές (Naik, et al., 2010).

Βιοκαύσιμα 3^{ης} γενιάς

Τα βιοκαύσιμα από μικροάλγες θεωρούνται βιοκαύσιμα 3^{ης} γενιάς καθώς θεωρητικά εμφανίζουν μεγαλύτερα οφέλη από αυτά της πρώτης (καλλιέργειες) και της δεύτερης γενιάς (λιγνοκυτταρινικά υλικά).

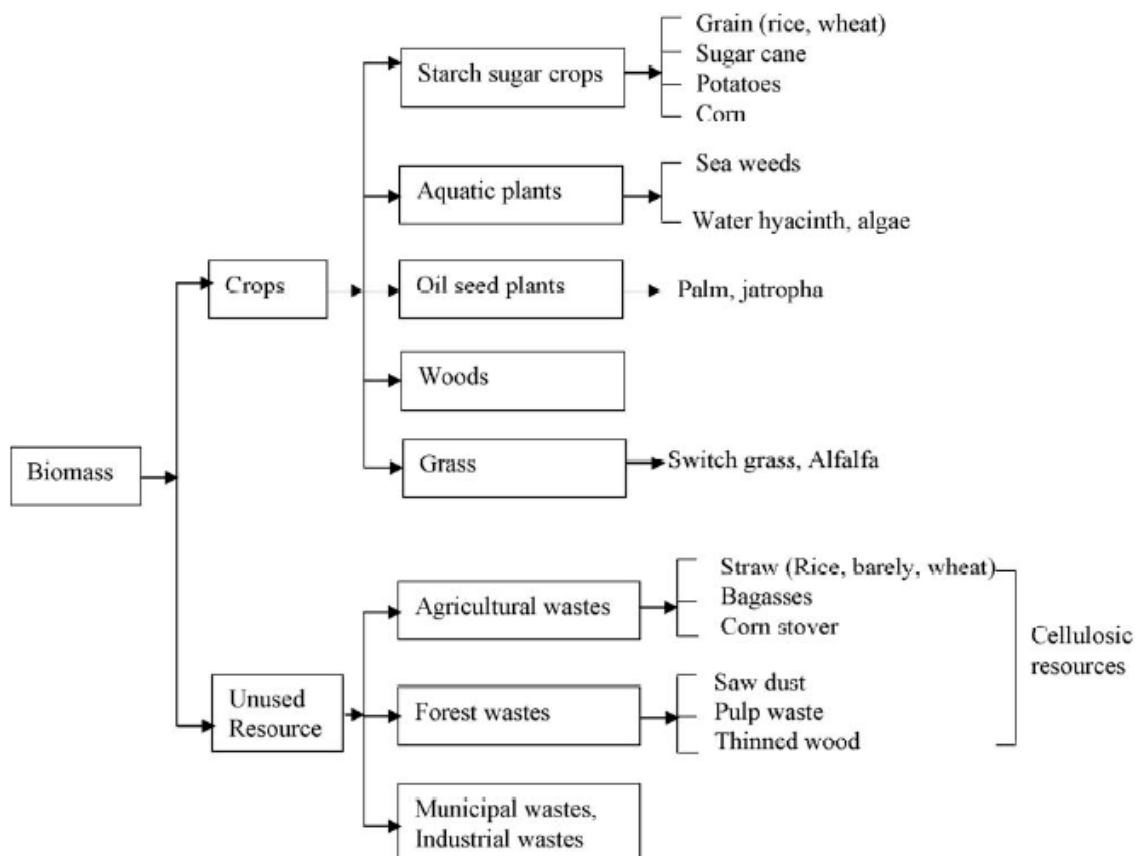
Οι άλγες χαρακτηρίζονται σαν μικροσκοπικά βιολογικά εργοστάσια που χρησιμοποιούν τη φωτοσύνθεση για να μετατρέψουν το διοξείδιο του άνθρακα και το φως του ήλιου σε ενέργεια, τόσο αποτελεσματικά που μπορούν να διπλασιάσουν το βάρος τους πολλές φορές μέσα σε μια ημέρα.

Η εκμετάλλευση της βιομάζας των άλγεων παρουσιάζεται ιδιαίτερα ελκυστική λύση, δημιουργώντας ταυτόχρονα μία νέα δυναμική στο χώρο των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, καθώς συγκεντρώνει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις υπάρχουσες τεχνολογίες παραγωγής βιοκαυσίμων (πρώτης και δεύτερης γενιάς). Η εκμετάλλευση της βιομάζας των άλγεων όμως παρουσιάζει μεγάλες τεχνολογικές προκλήσεις για τη μείωση του κόστους παραγωγής. Οι προκλήσεις που εμφανίζονται είναι πολλές και αφορούν τόσο την βελτιστοποίηση της παραγωγής βιομάζας όσο και την εξαγωγή του βιοελαίου που περιέχει και την παραγωγή φθηνού βιοντίζελ.

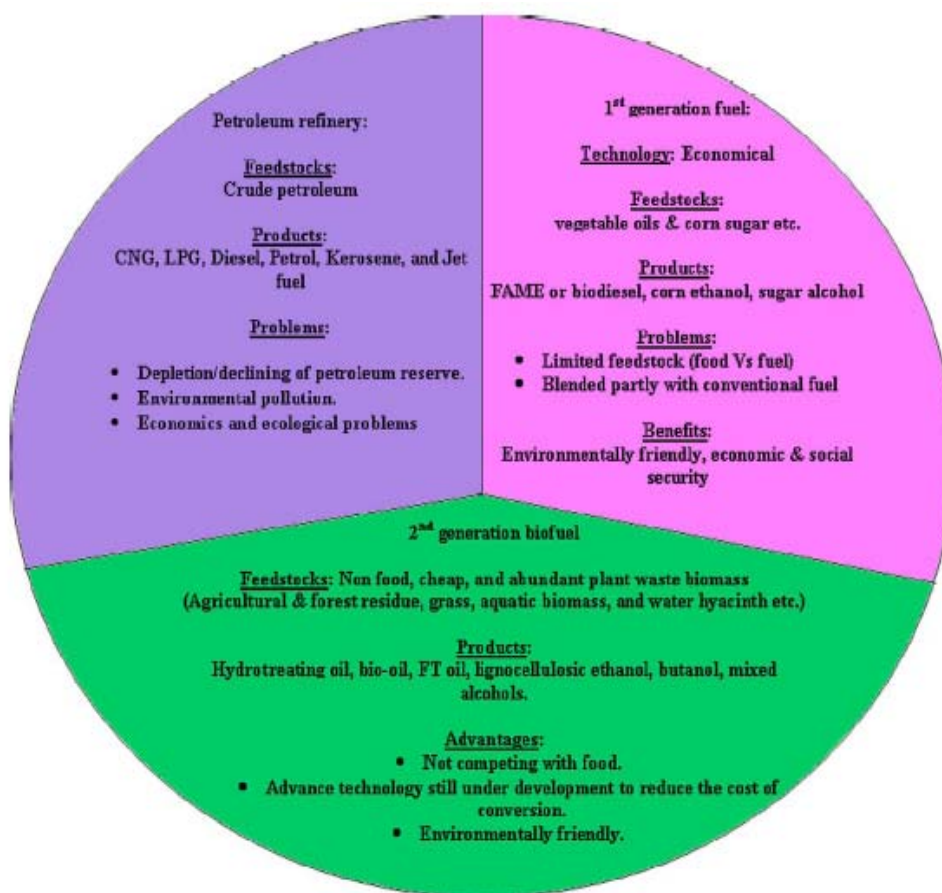


Σχήμα 2.1: Απεικόνιση μικροάλγεων – Πρώτες ύλες βιοκαύσιμα 3^{ης} γενιάς.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας θα μελετήσουμε το βιοντίζελ και την παραγωγή του από πρώτη ύλη χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια.



Σχήμα 2.2: Παραγωγή καυσίμων 2^{ης} γενιάς από βιομάζα (Naik et al., 2010).



Σχήμα 2.3: Σύγκριση 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς βιοκαυσίμων και πετρελαίου (Naik et al., 2010).

2.3 Βιοντίζελ

2.3.1 Γενικά και Χημική Δομή

Ο όρος βιοντίζελ αναφέρεται σε ένα επεξεργασμένο καύσιμο ισοδύναμο του ντίζελ που προέρχεται από βιολογικές πηγές (πχ. φυτικά έλαια και ζωικό λίπος). Το βιοντίζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε σε καθαρή μορφή απευθείας σε μηχανή είτε ως πρόσθετο συστατικό σε ορυκτό ντίζελ (diesel blend). Το βιοντίζελ είναι το καλύτερο υποψήφιο υποκατάστατο για το ντίζελ στους αντίστοιχους κινητήρες (Demirbas, 2009 ; Knothe, 2010, ; biodiesel.org).

Τα φυτικά έλαια και το ζωικό λίπος αποτελούνται κυρίως από τριγλυκερίδια (98%), διγλυκερίδια με ένα μικρό ποσοστό μονογλυκεριδίων. Δύο συνήθεις χημικοί τύποι του βιοντίζελ είναι: $C_{19}H_{34}O_2$ (μεθυλικό λινελαϊκό) και $C_{20}H_{40}O_2$ (αιθυλικό στεατικό). Ο συνήθης χημικός τύπος για το κοινό ντίζελ είναι $C_{12}H_{23}$. Το φυτικό λάδι

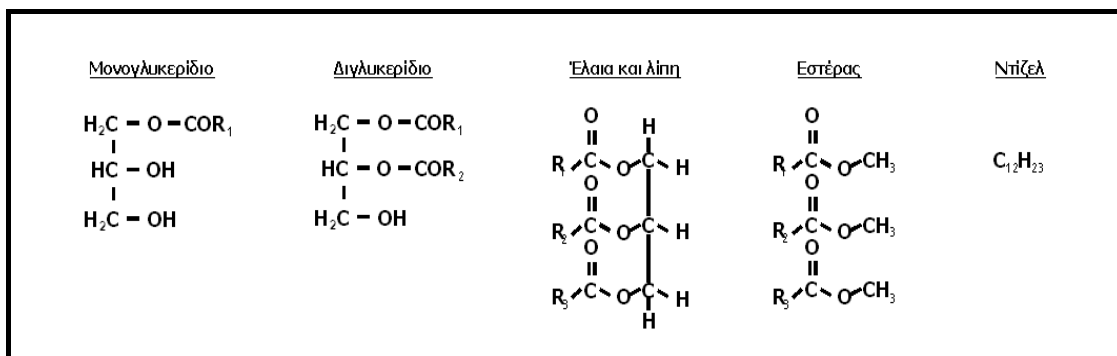
αποτελείται από μεγάλες αλυσίδες με πολλαπλές διακλαδώσεις με αποτέλεσμα το μεγάλο μέγεθος των μορίων.

Τα ορυκτά καύσιμα έχουν διαφορετικές χημικές δομές από ότι τα φυτικά έλαια και εστέρες. Τα πρώτα αποτελούνται μόνο από άτομα άνθρακα και υδρογόνου που βρίσκονται είτε σε ευθείες αλυσίδες είτε διακλαδισμένες είτε σε αρωματικούς σχηματισμούς. Το ντίζελ καύσιμο περιέχει και κορεσμένους και ακόρεστους υδρογονάνθρακες αλλά οι τελευταίοι είναι σε πολύ μικρά ποσοστά γιατί μπορούν να προκαλέσουν την οξειδωση του καυσίμου. Το ορυκτό ντίζελ αποτελείται κατά 75% από κορεσμένους υδρογονάνθρακες και 25% αρωματικούς υδρογονάνθρακες (Singh, et al., 2010).

Τα βασικά συστατικά των φυτικών ελαίων είναι τα λιπαρά οξέα, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα φωσφατίδια, τα φωσφολιπίδια, καροτενοειδή, τοκοφερόλες, θειικά συστατικά και ίχνη νερού. Τα πιο συνηθισμένα λιπαρά οξέα που απαντώνται στα φυτικά έλαια είναι το στεαρικό οξύ, το παλμιτικό οξύ, το ελαϊκό οξύ, το λινελαϊκό οξύ και το λινολενικό οξύ.

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

Τέλος το βιοντίζελ είναι ένα εναλλακτικό υγρό καύσιμο μηχανών εσωτερικής καύσης, φιλικό προς το περιβάλλον, με ελάχιστες εκπομπές ρύπων (διοξειδίο του θείου, μονοξειδίο του άνθρακα) που μειώνει τους κινδύνους βλαβών στην ανθρώπινη υγεία και προμηθεύει τους καταναλωτές με ένα καύσιμο με μια ισορροπημένη σχέση κόστους – οφέλους.



Εικόνα 2.4: Χημική δομή ελαίου, εστέρων και ντίζελ (Singh et al, 2010).

2.3.2 Φυσικές Ιδιότητες Βιοντίζελ

Το βιοντίζελ είναι ένα καθαρό κεχριμπαρένιο κίτρινο υγρό με ιξώδες παρόμοιο με αυτό του πετρελαϊκού ντίζελ. Είναι μη εύφλεκτο και σε αντίθεση με το ντίζελ είναι και μη εκρηκτικό με σημείο ανάφλεξης 150°C ενώ το ντίζελ έχει 64°C. Αντίθετα με το πετρελαϊκό ντίζελ, το βιοντίζελ είναι βιοδιασπώμενο, μη τοξικό και μειώνει σημαντικά τα τοξικά και άλλες εκπομπές όταν καίγεται ως καύσιμο. Οι ιδιότητες του βιοντίζελ είναι συγκρίσιμες με αυτές του ορυκτού ντίζελ, ενώ διαφορετικής προελεύσεως λάδια δίνουν βιοντίζελ παρόμοιων χημικών και φυσικών ιδιοτήτων όταν αυτά μετεστεροποιούνται, δεδομένου ότι έχει χρησιμοποιηθεί το κατάλληλο ποσό αλκοόλης και καταλύτη (Shahid, & Jama, 2011 ; Yusuf, et al., 2011).

Το μοριακό βάρος των φυτικών ελαίων ποικίλει από 850 έως 995, είναι πολύ μεγαλύτερο από αυτό του ντίζελ, το οποίο είναι κατά μέσο όρο 168. Το κινηματικό ιξώδες και η πυκνότητα των φυτικών ελαίων είναι πολύ πιο υψηλά από του ντίζελ εξαιτίας του μεγαλύτερου μοριακού τους βάρους και της περίπλοκης δομής τους.

Οι ιδιότητες του βιοντίζελ παρατίθενται αναλυτικότερα στον Πίνακα 2.1. Στον Πίνακα 2.2 παρατίθεται οι προδιαγραφές κατά ASTM του βιοντίζελ και του ορυκτού ντίζελ καυσίμου. Βασικό μειονέκτημα του βιοντίζελ σε σχέση με το ορυκτό ντίζελ είναι τα προβλήματα εκκίνησης μηχανών σε χαμηλές θερμοκρασίες, η χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ενέργεια, η υψηλή διάβρωση του χαλκού και η δυσκολία στην άντληση λόγω του υψηλού ιξώδους (Demirbas, 2009).

Πίνακας 2.1: Τεχνικές Ιδιότητες Βιοντίζελ (Demirbas, 2009)

Common name	-	Biodiesel (bio-diesel)
Common Chemical name	-	Fatty acid (m)ethyl ester
Chemical Formula Range	-	C ₁₄ -C ₂₄ methyl esters or C ₁₅₋₂₅ H ₂₈₋₄₈ O ₂
Kinematic Viscosity Range	[mm ² /s, at 313K]	3.3 – 5.2
Density Range	[kg/m ³ , at 288K]	860 - 894
Boiling point range	[K]	>475
Flash Point Range	[K]	420 - 450
Distillation range	[K]	470 - 600
Vapor pressure	[mm Hg, at 295K]	<5
Solubility in Water	-	Insoluble in water
Physical appearance	-	Light to dark yellow, clear liquid
Odor	-	Light musty/soapy odor
Biodegradability	-	More Biodegradable than petroleum diesel
Reactivity	-	Stable, but avoid strong oxidizing agents

Πίνακας 2.2: Σύγκριση Ιδιοτήτων Ντίζελ και Βιοντίζελ (Naik, 2010)

Fuel Property	Diesel	Biodiesel
Fuel Standard	ASTM D975	ASTM PS 121
Fuel Composition	C10 – C21 HC	C12 – C22 FAME
Lower Heating Value [Btu/gal]	131.295	117.093
Kin. Viscosity [@40 °C]	1.3 – 4.1	1.9 – 6.0
Specific Gravity [kg/l @ 60 °F]	0.85	0.88
Density [lb/gal @15 °C]	7.079	7.328
Water [ppm by wt]	161	0.05% max

Carbon [wt.%]	87	77
Hydrogen [wt.%]	13	12
Oxygen, by dif. [wt.%]	0	11
Sulfur [wt.%]	.05 max	0.0 – 0.0024
Boiling Point [°C]	188 - 343	182 – 338
Flash Point [°C]	60 - 80	100 - 170
Cloud Point [°C]	-15 to 5	-3 to 12
Pour Point [°C]	-35 to -15	-15 to 10
Cetane Number	40 - 55	48 - 65
Stoichiometric Air/ Fuel Ratio [w/w]	15	13.8
BOCLE Scuff [g]	3,600	>7,000
HFRR [μm]	685	314

Οι φυσικές ιδιότητες του βιοντίζελ είναι παρόμοιες με αυτές του ντίζελ. Το ιξώδες είναι μια από τις πιο σημαντικές ιδιότητες εφόσον επηρεάζει το ακροφύσιο ψεκασμού καυσίμου και ειδικότερα, σε χαμηλές θερμοκρασίες που επηρεάζεται το ιξώδες και η ροή του καυσίμου. Το υψηλό ιξώδες οδηγεί σε μειωμένη εκνέφωση κατά τον ψεκασμό του καυσίμου και σε πιο ανακριβή διάχυση καυσίμου. Όσο χαμηλότερο είναι το ιξώδες του βιοντίζελ τόσο πιο εύκολα εκνεφώνεται σε σταγονίδια. Ακόμη έχει παρατηρηθεί ότι το βιοντίζελ από χοίρειο και βόειο λίπος έχουν υψηλότερο ιξώδες από βιοντίζελ προερχόμενο από σόγια και ελαιοκράμβη. Σε γενικές γραμμές, όσο η θερμοκρασία του ελαίου αυξάνεται τόσο το ιξώδες μειώνεται. Το βιοντίζελ έχει υψηλότερο σημείο ανάφλεξης από το ορυκτό ντίζελ. Αυτό είναι αποτέλεσμα των διαφορετικών σημείων ζέσης που έχουν τα ξεχωριστά συστατικά του.

Τα υπολείμματα της αλκοόλης που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή του βιοντίζελ επηρεάζουν πολύ το σημείο ανάφλεξης του. Πέρα από τους εστέρες των λιπαρών οξέων, που είναι το κύριο συστατικό του βιοντίζελ, υπάρχουν και άλλα συστατικά όπως μονο- και διγλυκερίδια, τριγλυκερίδια που δεν αντέδρασαν, μεθανόλη, ελεύθερα λιπαρά οξέα, γλυκερόλη και στερόλες. Η γλυκερόλη, τα ακυλο-γλυκερίδια, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, και η μεθανόλη σύμφωνα με τις προδιαγραφές κατά ASTM πρέπει να είναι περιορισμένα. Όσον αφορά τον αριθμό κετανίου, το βιοντίζελ έχει

υψηλότερο αριθμό από ότι το συμβατικό ντίζελ. Ο αριθμός κετανίου των εστέρων του λιπαρού οξέος εξαρτάται από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και το βαθμό κορεσμού. Όσο πιο μακριά είναι η υδρογονοανθρακική αλυσίδα του λιπαρού οξέος και όσο πιο κορεσμένη είναι τόσο υψηλότερος είναι ο αριθμός κετανίου. Η αλυσίδα του λιπαρού οξέος στο βιοντίζελ αντιστοιχεί στην αλυσίδα του ελαίου από την οποία προήλθε. Τα βασικά συστατικά των καυσίμων του βιοντίζελ είναι οι αλυσίδες των λιπαρών οξέων, οι πιο συνηθισμένες έχουν μήκος 16-18 άτομα άνθρακα. Η παρουσία πολυακόρεστων εστέρων του λιπαρού οξέος στο βιοντίζελ προκαλούν προβλήματα οξειδωσης και η παρουσία πολλών κορεσμένων εστέρων του λιπαρού οξέος είναι υπεύθυνοι για τα προβλήματα ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο αριθμός κετανίου του βιοντίζελ από ζωικά λίπη είναι μεγαλύτερος από ότι του βιοντίζελ προερχόμενου από τα φυτικά έλαια.

Σπουδαίο ρόλο στην εφαρμογή του βιοντίζελ στις χαμηλές θερμοκρασίες παίζουν το σημείο θόλωσης και το σημείο ροής. Για εφαρμογές βιοντίζελ σε χαμηλές θερμοκρασίες καθοριστική παράμετρος είναι το σημείο θόλωσης. Το σημείο θόλωσης (CP) είναι η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται ο πρώτος κρύσταλλος εξαιτίας της πτώσης της θερμοκρασίας του καυσίμου και λόγω αυτού του φαινομένου μπορούν να δημιουργηθούν προβλήματα απόφραξης του φίλτρου. Για βιοντίζελ προερχόμενο από σογιέλαιο το CP είναι περίπου 0 °C και για προερχόμενο από φοινικέλαιο και ζωικό λίπος είναι περίπου 15 °C. Η διαφορά αυτή οφείλεται στη ποσότητα των κορεσμένων εστέρων λιπαρού οξέος.

Άλλη σημαντική παράμετρος είναι το σημείο ροής (PP). Στη θερμοκρασία αυτή το καύσιμο δεν μπορεί να ρεύσει ελεύθερα. Το βιοντίζελ έχει πιο υψηλό τόσο το σημείο θόλωσης όσο και το σημείο ροής του. Επειδή συνήθως στο CP υποτιμά τις ιδιότητες ψυχρής ροής του καυσίμου και αντίθετα το PP τις υπερεκτιμά, υπάρχει μια άλλη δυναμική μέθοδος δοκιμής για τη ροή καυσίμου σε χαμηλές θερμοκρασίες, το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (cold filter plugging point CFPP) η οποία είναι και πιο αντιπροσωπευτική προς την πραγματικότητα. Σύμφωνα με αυτή, μετριέται η τελευταία θερμοκρασία στην οποία ποσότητα 20ml καυσίμου μπορεί να περάσει μέσω του φίλτρου σε λιγότερο από 60 sec κάτω από τις συνθήκες της μεθόδου (Στούρνας et al., 2007).

Η περιεκτικότητα του βιοντίζελ σε οξυγόνο βελτιώνει την καύση του και ταυτόχρονα μειώνει την τάση οξειδωσης του (oxidation potential). Το δομικό οξυγόνο

που υπάρχει στο βιοντίζελ βελτιώνει την απόδοση της καύσης λόγω της ομογένειας του οξυγόνου με το καύσιμο κατά την διαδικασία της καύσης. Το βιοντίζελ περιέχει 11% οξυγόνο κατά βάρος και καθόλου θείο. Η χρήση βιοντίζελ μπορεί να επιμηκύνει το χρόνο ζωής της μηχανής γιατί έχει καλύτερες λιπαντικές ιδιότητες από ότι το ορυκτό ντίζελ. Η ανώτερη θερμογόνο δύναμη (HHV) του βιοντίζελ είναι σχετικά υψηλή. Η HHV του βιοντίζελ (39 - 41 MJ/kg) είναι ελαφρώς χαμηλότερη από αυτή της βενζίνης (46 MJ/kg) του ορυκτού ντίζελ (43 MJ/kg) αλλά υψηλότερη από τον άνθρακα (32 - 37 MJ/kg) (Demirbas, 2009), (Knothe, 2010).

2.3.3 Πλεονεκτήματα βιοντίζελ

Ως προϊόν ανανεώσιμων πηγών ενέργειας το βιοντίζελ είναι καθαρό, μη τοξικό και βιοαποικοδομήσιμο καύσιμο, δεν περιέχει αρωματικές ενώσεις και οι εκπομπές των ρυπαντών οξειδίων του θείου, μονοξειδίου του άνθρακα, άκαυστων υδρογονανθράκων και αιθάλης που προέρχονται από την καύση του στις μηχανές ντίζελ είναι πολύ χαμηλές. Η παρουσία του θείου στα καύσιμα ευθύνεται για τα οξείδια του θείου (SO_x) στα καυσαέρια τα οποία αποτελούν έναν από τους κυριότερους ρύπους του ντίζελ. Στο βιοντίζελ η περιεκτικότητα σε θείο είναι πάρα πολύ μικρή, σχεδόν μηδενική. Επίσης, το βιοντίζελ περιέχει αρκετό οξυγόνο (περίπου 10% κ.β.) που καθιστά την καύση λιγότερο ατελή, με αποτέλεσμα η περιεκτικότητα των καυσαερίων σε μονοξείδιο του άνθρακα (CO), σε άκαυστους υδρογονάνθρακες (H/C) και σε αιθάλη να είναι πολύ μικρότερη απ' ότι στο συμβατικό ντίζελ. Επιπλέον, η καύση του βιοντίζελ δεν αυξάνει το επίπεδο του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα (το οποίο είναι υπεύθυνο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου), αφού η ποσότητα του CO₂ που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της καύσης αφομοιώνεται στη συνέχεια από τα φυτά κατά τη φωτοσύνθεση. Το τυπικό προφίλ εκπομπών από την καύση του καθαρού βιοντίζελ (B100), αλλά και ενός από τα πλέον συνηθισμένα μίγματα του με συμβατικό ντίζελ το οποίο αποτελείται από 20% βιοντίζελ και 80% ντίζελ (B20), χρησιμοποιώντας ως αναφορά τις εκπομπές από την καύση του πετρελαϊκού ντίζελ παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.3: Εκπομπές % για B100 και B20 σε σύγκριση με του συμβατικού ντίζελ (biofuels.gr)

Εκπομπή	B100	B20
Μονοξείδιο του Άνθρακα	-48%	-12%
Άκαυστοι Υδρογονάνθρακες	-67%	-20%
Σωματίδια	-47%	-12%
Οξείδια του Αζώτου	+10%	+2%
Οξείδια του Θείου	-100%	-20%
Τοξικά αέρια	-60% έως -90%	-12% έως -20%

Εκτός από το γεγονός ότι πλεονεκτεί ως ανανεώσιμο καύσιμο το βιοντίζελ εμφανίζει παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες με το συμβατικό ντίζελ, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις έχει και καλύτερα χαρακτηριστικά από αυτό, όπως μεγαλύτερο σημείο ανάφλεξης οπότε είναι ασφαλέστερο στη χρήση, μικρότερη ποσότητα θείου αλλά μεγαλύτερη λιπαντική ικανότητα λόγω του οξυγόνου που περιέχει και μεγαλύτερο αριθμό κετανίου. Η μείωση του περιεχόμενου θείου που επιβάλλεται στα ορυκτά καύσιμα έχει αρνητική επίδραση στη λίπανση του κινητήρα γιατί μειώνονται οι λιπαντικές ενώσεις του θείου. Έτσι, τα διυλιστήρια κάνουν χρήση πανάκριβων και ταυτόχρονα μη βιοαποικοδομήσιμων πρόσθετων για την επαναφορά της λιπαντικότητας του καυσίμου. Η προσθήκη, όμως, του βιοντίζελ στο πετρελαϊκό ντίζελ, ακόμα και σε περιεκτικότητες μικρότερες από 1% κ.β., επαναφέρει τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου, οπότε με τη χρήση του βιοντίζελ παρατείνεται η ζωή του πετρελαιοκινητήρα. Ο μεγαλύτερος αριθμός κετανίου που παρουσιάζει το βιοντίζελ έναντι του συμβατικού ντίζελ αντισταθμίζει το γεγονός ότι κατά την καύση του το βιοντίζελ απελευθερώνει ενέργεια μικρότερη από την ενέργεια που απελευθερώνει το συμβατικό ντίζελ. Έτσι η απόδοση ενός πετρελαιοκινητήρα που κινείται με καθαρό βιοντίζελ κυμαίνεται τουλάχιστον στα επίπεδα του συμβατικού ντίζελ (biofuels.gr).

Συμπερασματικά τα κυριότερα πλεονεκτήματα του βιοντίζελ είναι:

- Λόγω της φυσικής του προέλευσης, το βιοντίζελ πρακτικά δεν περιέχει θείο και βαρέα μέταλλα. Ως αποτέλεσμα είναι ιδιαίτερα φιλικό σε συστήματα μετεπεξεργασίας καυσαερίου (καταλύτες και παγίδες αιθάλης).

- Προέρχεται από φυτικά έλαια, με αποτέλεσμα να έχει πολύ καλές λιπαντικές ιδιότητες, χωρίς τη χρήση προσθέτων και παρά το μικρό περιεχόμενο σε θείο. Ως αποτέλεσμα προστατεύει αποτελεσματικά από φθορά όλα τα εξαρτήματα που είναι σχεδιασμένα να λειτουργούν με συμβατικό ντίζελ.
- Παρουσιάζει υψηλότερο ιξώδες από το ορυκτό ντίζελ, με αποτέλεσμα να μη διαρρέει (επιστρεφόμενα) από την αντλία. Αυτό οδηγεί σε βελτίωση της απόδοσης της αντλίας και σε μείωση της κατανάλωσης.
- Λόγω των ευθύγραμμων ανθρακικών αλυσίδων και της απουσίας αρωματικών και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων έχει υψηλό αριθμό κετανίου (βελτίωση της αναφλεξιμότητας) με αποτέλεσμα τη μείωση της υστέρησης έναυσης (θόρυβος κινητήρα) και τη βελτίωση της έναυσης σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Περιέχει οξυγόνο σε ποσοστό έως 11% με αποτέλεσμα να μειώνονται οι εκπομπές καπνού και οι επικαθίσεις του κινητήρα.

2.3.4 Μειονεκτήματα βιοντίζελ

Το κύριο πρόβλημα που σχετίζεται με την χρήση του βιοντίζελ, είναι οι κακές ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι οποίες μετρώνται από το σημείο θόλωσης, το σημείο ροής και το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου. Οι ιδιότητες αυτές μπορούν να βελτιωθούν με την μίξη βιοντίζελ προερχόμενο από ακόρεστες πρώτες ύλες.

Άλλα τεχνικά μειονεκτήματα των μειγμάτων βιοντίζελ / ορυκτό ντίζελ συμπεριλαμβάνουν προβλήματα που αφορούν τη χαμηλή θερμογόνο δύναμη, τη χαμηλότερη ταχύτητα και ισχύ της μηχανής, την εξανθράκωση στον εγχυτήρα, την καταλληλότητα του κινητήρα, την υψηλή τιμή του βιοντίζελ και την υποβάθμιση του καυσίμου έπειτα από φύλαξη μεγάλης χρονικής διάρκειας. Η ικανότητα μακροχρόνιας αποθήκευσής τους είναι μειωμένη επειδή στα φυτικά έλαια εμπεριέχονται πολλές κορεσμένες και ακόρεστες ενώσεις με υψηλή τιμή ιωδίου, γεγονός που αυξάνει τον ρυθμό οξειδωσης τους.

Περαιτέρω σημαντικά λειτουργικά μειονεκτήματα του βιοντίζελ σε σχέση με το ορυκτό ντίζελ περιλαμβάνουν προβλήματα εκκίνησης στο κρύο, μεγάλη διάβρωση ελασμάτων χαλκού και δυσκολία άντλησης καυσίμου λόγω του υψηλού του ιξώδους. Το τελευταίο αυξάνει την κατανάλωση καυσίμου όταν χρησιμοποιείται βιοντίζελ σε

σχέση με το καθαρό πετρελαϊκό ντίζελ ή με μίγματά τους, σε άμεση αναλογία με το μερίδιο της περιεκτικότητάς του σε βιοντίζελ.

Το βιοντίζελ παρέχει εγγενώς καλύτερες λιπαντικές ιδιότητες. Όμως η φθορά και η τριβή αυξάνεται αν το καύσιμο είναι υγροσκοπικό από την φύση του. Το βιοντίζελ είναι τέτοιο είδος καυσίμου, που μπορεί να απορροφήσει υγρασία και επομένως να αυξήσει την φθορά διάβρωσης. Επειδή το βιοντίζελ είναι περισσότερο υγροσκοπικό από το ντίζελ, είναι και περισσότερο ηλεκτρικά αγωγίμο, έχει αυξημένη πολικότητα και διαλυτότητα. Το ελεύθερο νερό στο βιοντίζελ δεν είναι επιθυμητό γιατί μπορεί να προκαλέσει ανάπτυξη μικροβίων και διαβρώνει διάφορα συστατικά του συστήματος.

Καθώς πάνω από το 95% του βιοντίζελ παράγεται από βρώσιμα έλαια, έχουν υπάρξει κάποιοι ισχυρισμοί πως αυτό θα δημιουργήσει άλλα οικονομικά προβλήματα. Με την μετατροπή βρώσιμου λαδιού σε βιοντίζελ, τα αποθέματα τροφής χρησιμοποιούνται για τα καύσιμα των αυτοκινήτων. Θεωρείται πως η παραγωγή βιοντίζελ από βρώσιμα έλαια σε μεγάλη κλίμακα, μπορεί να διαταράξει την παγκόσμια ισορροπία της προσφοράς και ζήτησης των τροφίμων στην αγορά. Πρόσφατα περιβαλλοντολόγοι έχουν παραθέσει τις αρνητικές επιπτώσεις που μπορεί να έχει η παραγωγή του βιοντίζελ από τέτοια λάδια και συγκεκριμένα την αποψίλωση των δασών και την καταστροφή των οικοσυστημάτων.

Παρόλο που υπάρχει μια συνεχής αύξηση στην παραγωγή φυτικών ελαίων, οι αναμίξεις με φυτικά έλαια μειώνονται συνεχώς λόγω της αυξανόμενης παραγωγής βιοντίζελ. Τελικά, με την εφαρμογή του βιοντίζελ ως υποκατάστατο του πετρελαϊκού ντίζελ, μπορεί να οδηγηθούμε στην εξάντληση των προμηθειών βρώσιμου λαδιού παγκοσμίως. (Fazal, et al., 2011 ; Demirbas , 2007).

Συμπερασματικά τα κυριότερα μειονεκτήματα του βιοντίζελ είναι:

- Λόγω της παρουσίας οξυγόνου στη σύστασή του, το ενεργειακό περιεχόμενο (θερμογόνος δύναμη) είναι μικρότερο κατά 10-12% σε σχέση με ένα συμβατικό ντίζελ. Ωστόσο, λόγω της βελτίωσης της απόδοσης της αντλίας, η πραγματική αύξηση της κατανάλωσης είναι 5-7%. Αντίστοιχη είναι και η μείωση της μέγιστης ισχύος.
- Το βιοντίζελ έχει υψηλότερο σημείο νέφωσης και ροής από το ορυκτό ντίζελ, λόγω των μεγαλομορίων που περιλαμβάνει. Αυτό σημαίνει ότι στερεοποιείται σε

υψηλότερες θερμοκρασίες και για μεγάλα διαστήματα αποθήκευσης. Στην πράξη, το όριο ροής βελτιώνεται με τη χρήση προσθέτων. Τέτοιου είδους συσσωματώματα μπορούν να οδηγήσουν σε φραγή του φίλτρου καυσίμου.

- Η παρουσία οξυγόνου και άλλων ενώσεων καθιστούν το βιοντίζελ μη συμβατό με ορισμένα ελαστομερή και το φυσικό καουτσούκ. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε ταχύτερη φθορά σωληνώσεων, τσιμουχών ή ελαστικών συνδέσμων. Τα σύγχρονα ελαστικά υλικά είναι συμβατά.
- Έχει διαλυτική δράση για επικαθίσεις στον κινητήρα και στη δεξαμενή καυσίμου και για το λιπαντικό. Αλλαγή μετά από μακρόχρονη χρήση ορυκτού ντίζελ σε βιοντίζελ μπορεί να οδηγήσει σε φραγή του φίλτρου καυσίμου λόγω αποκόλλησης των επικαθίσεων. Επίσης, συνίσταται γενικά συχνότερη αλλαγή του λιπαντικού.

2.4 Πρώτες Ύλες για Παραγωγή Βιοντίζελ

Για την παραγωγή βιοντίζελ χρησιμοποιούνται: (α) παρθένα φυτικά έλαια, όπως το έλαιο από ελαιοκράμβη και σόγια (β) τα ζωικά λίπη όπως το χοίρειο και βόειο λίπος (tallow lard) (γ) τα απόβλητα φυτικά λάδια (yellow grease) (δ) τα μη βρώσιμα έλαια όπως το jatropa oil και καστορέλαιο. Επίσης, σήμερα το ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί και στη παραγωγή ελαίου από μικροφύκη και άλλους μικροοργανισμούς. Τα έλαια που αποτελούν την πρώτη ύλη για το βιοντίζελ συνήθως επιλέγονται σύμφωνα με τη διαθεσιμότητά τους. Τα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη αποτελούνται κυρίως από τριγλυκερίδια και διγλυκερίδια καθώς και ένα πολύ μικρό ποσοστό μονογλυκεριδίων (Demirbas, 2009).

Σήμερα υπάρχουν περισσότερες από 350 ελαιούχες καλλιεργούμενες ποικιλίες φυτών, όπως είναι η σόγια, η ελαιοκάμβη, ο ηλιάνθος, ο φοίνικας κ.α. Τα έλαια αυτά είναι κατά κύριο λόγο εδώδιμα στη φύση, αλλά η χρήση τους έχει επιφέρει σημαντικά μειονεκτήματα. Ο ανταγωνισμός που έχει δημιουργηθεί με τον τομέα τροφίμων, οι απαιτήσεις μεγάλων εκτάσεων γης αλλά και το υψηλό κόστος αυτών των ελαίων αποτελούν τους σημαντικότερους κατασταλτικούς παράγοντες. Οι παραπάνω λόγοι, έχουν οδηγήσει την ερευνητική κοινότητα στη μελέτη μη βρώσιμων ελαίων ως εναλλακτική λύση για την παραγωγή βιοντίζελ. Αρκετές είναι οι προσπάθειες που έχουν

σημειωθεί τα τελευταία χρόνια από μη φαγώσιμα έλαια κυρίως σε περιοχές της Ινδίας, τα οποία είναι ακατάλληλα για βρώση λόγω της υψηλής οξύτητας του. Σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των βρώσιμων ελαίων, αποτελεί το χαμηλότερο κόστος τους καθώς και η άμεση διαθεσιμότητα τους (Karmee & Chadha, 2005) αλλά και η ικανότητα τους να καλλιεργούνται ακόμη και σε ρυπασμένα εδάφη. Η χρήση όμως μη βρώσιμων ελαίων δεν αποτελεί οριστική λύση του προβλήματος, κυρίως λόγω της εντατικοποίησης της παραγωγής βιοκαυσίμων (Karmee & Chadha, 2005).



Εικόνα 2.5: Ενεργειακές καλλιέργειες για παραγωγή Βιοντίζελ.

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

Κύριο πλεονέκτημα είναι η σημαντική μείωση του κόστους, συμπεριλαμβανομένου ότι περίπου το 75% του κόστους αποδίδεται στο κόστος της πρώτης ύλης. Η διαδικασία αυτή στηρίζεται στην έννοια της "Αντιστροφής Εφοδιαστικής" για την παραγωγή βιοκαυσίμων και εκφράζει όλες εκείνες τις δραστηριότητες και διαδικασίες που αφορούν την αξιοποίηση χρησιμοποιημένων υλικών, στερεών ή υγρών, που μπορούν υπό προϋποθέσεις να χρησιμοποιηθούν αυτούσια ή μετά από ειδική επεξεργασία στη παραγωγή βιοκαυσίμων. Η αξιοποίηση τέτοιων ελαίων αποτελεί ελπιδοφόρο λύση στον τομέα των βιοκαυσίμων, κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους αλλά των περιβαλλοντικών οφελών, αφού έμμεσα μέσω της

αξιοποίησης τους ξεπερνάται η ανάγκη διαχείρισης τους ως απόβλητα (Ma & Hanna, 1999 ; Zhang et al., 2003).



Εικόνα 2.6: Χρησιμοποιημένα Βρώσιμα Έλαια.

Πίνακας 2.4: Φυτικά έλαια και Ιδιότητες τους

Φυτικό λάδι	Κινηματικό Ιξώδες [38°C, mm ² /s]	Αριθμός κετανίων	Θερμογόνος δύναμη [MJ/kg]	Σημείο Θάλωσης	Σημείο Ροής [°C]	Flash point [°C]	Πυκνότητα [kg/l]
Καλαμπόκι	34.9	37.6	39.5	-1.1	-40	277	0.9095
Ελαιοκράμβη	37.0	37.6	39.7	-3.9	-31.7	246	0.9115
Ηλιοτρόπιο	33.9	37.1	39.6	7.2	-15.0	274	0.9161
Φοίνικας	39.6	42.0	-	31.0	-	267	0.9180
Σόγια	32.6	37.9	39.6	-3.9	-12.2	254	0.9138
Ντίζελ	3.06	50.0	43.8	-	-16	76	0.8550

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΑΠΟ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΒΡΩΣΙΜΑ ΕΛΑΙΑ - ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1 Εισαγωγή

Η παραγωγή βιοντίζελ αναπτύσσεται σε όλο τον κόσμο, με την Ευρώπη να αντιπροσωπεύει το κατά πολύ μεγαλύτερο μερίδιο της παγκόσμιας παραγωγής.

Τα βιοκαύσιμα τα οποία παράγονται από πρώτη ύλη ανταγωνιστική με τις πρώτες ύλες παραγωγής τροφίμων έχουν προβληματίσει τη διεθνή κοινότητα και έχει κατηγορηθεί ότι ανεβάζουν τις τιμές των τροφίμων. Πολλοί πιστεύουν ότι η καλλιέργεια από καλαμπόκι, σιτάρι κ.α. θέτουν σε κίνδυνο την επάρκεια σε τρόφιμα και συντελούν στην άνοδο των τιμών.

Τα χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια (τηγανέλαια) είναι μια εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ, η οποία ούτε επηρεάζει ούτε ανταγωνίζεται την τιμή των βρώσιμων ελαίων, αλλά η συλλογή τους λύνει πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα. Τα έλαια τα οποία αποτίθενται στην αποχέτευση καταλήγουν είτε σε βιολογικούς καθαρισμούς είτε στον υδροφόρο ορίζοντα τα οποία καταλήγουν σε ποτάμια ή λίμνες όπου πέρα από την ρύπανση επηρεάζουν και το οικοσύστημα (saveplanet.gr).

Τα τηγανέλαια τα οποία συλλέγονται διατίθεται αποκλειστικά για την παραγωγή βιοντίζελ (ανανεώσιμου καυσίμου). Το βιοντίζελ το οποίο παράγεται στην Ελλάδα από πρωτογενή λάδια καταλήγει όλο στα διυλιστήρια πετρελαίου, όπου αναμιγνύεται με το ντίζελ και διοχετεύεται στην αγορά καυσίμων.

3.2 Παραγωγή βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια

Η μετατροπή των τηγανελαιών σε βιοντίζελ είναι μια διεργασία χημική, όπου τα μόρια των τριγλυκεριδίων των λιπαρών οξέων, τα οποία απαρτίζουν τα τηγανέλαια, μετατρέπονται καταλυτικά κάτω από κατάλληλες συνθήκες (θερμοκρασίας και πίεσης) σε μόρια μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων ενώ σαν παραπροϊόν προκύπτει γλυκερίνη.

Η απόδοση των χρησιμοποιημένων λαδιών είναι αρκετά υψηλή. Από ένα (1) λίτρο ανακυκλώσιμο λάδι παράγονται 0.80 λίτρα βιοντίζελ.

Η χρήση τηγανελαιών για την παραγωγή βιοντίζελ βοηθά το περιβάλλον και την οικονομία της χώρας μας καθώς το βιοντίζελ μειώνει την εκπομπή των αερίων του θερμοκηπίου κατά 88% σε σχέση με το συμβατικό βιοντίζελ και συμβάλλει στην οικονομική δραστηριότητα της χώρας μέσω της αύξησης της επιχειρηματικής δραστηριότητας για τη συλλογή και μετατροπή του.

Στόχος της ανακύκλωσης των τηγανισμένων ελαίων είναι η ενεργειακή αξιοποίηση των «άχρηστων» μαγειρικών ελαίων, που ως γνωστό επιβαρύνουν το περιβάλλον. Με τη χρήση τους για παραγωγή βιοκαυσίμων γίνονται πάλι χρήσιμα περιορίζοντας την ανάγκη για εξόρυξη περισσότερων ορυκτών καυσίμων και μειώνοντας παράλληλα τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις αυτών των δραστηριοτήτων και την εξάρτηση από ορυκτά καύσιμα.

Μέχρι σήμερα έχουν μελετηθεί τέσσερις μέθοδοι παραγωγής βιοντίζελ με στόχο, κυρίως, την επίτευξη μείωσης του υψηλού ιξώδους των φυτικών ελαίων, ώστε αυτά να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στους κοινούς κινητήρες ντίζελ χωρίς προβλήματα λειτουργίας, όπως για παράδειγμα εκείνα που σχετίζονται με τις επικαθίσεις στον κινητήρα.

Αυτές οι μέθοδοι είναι οι εξής: α) ανάμιξη (blending) λαδιού με πετρελαϊκό ντίζελ, β) πυρόλυση (pyrolysis), γ) μικρογαλακτωματοποίηση (microemulsification) και δ) μετεστεροποίηση (transesterification). Η τελευταία είναι η πιο κοινή και ευρύτερα εφαρμοσμένη μέθοδος. Σημειώνεται πως μόνο μέσω της αντίδρασης της μετεστεροποίησης οδηγούμαστε στα προϊόντα εκείνα που χαρακτηρίζονται ως βιοντίζελ.

Η μέθοδος παραγωγής βιοντίζελ που εφαρμόζεται παγκόσμια σε βιομηχανικό επίπεδο είναι αυτή της αλκοόλυσης (μετεστεροποίησης) των τριγλυκεριδίων που αποτελούν το κύριο συστατικό των φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών. Οι πιο συνηθισμένοι εστέρες του είδους είναι οι μεθυλεστέρες, κυρίως επειδή η μεθανόλη είναι συνήθως η φθηνότερη αλκοόλη. Η αντίδραση καταλύεται από βάσεις, οξέα και ένζυμα και πραγματοποιείται σε χαμηλές ή υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι παράγονται μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων, που συνιστούν το βιοντίζελ, και γλυκερόλη ως παραπροϊόν (biomassenergy.gr ; revive.gr).

Υπάρχουν τρεις μέθοδοι παραγωγής μεθυλεστέρων από έλαια και λίπη:

1. Απευθείας καταλυτική μετεστεροποίηση του ελαίου με μεθανόλη σε βασικό περιβάλλον
2. Απευθείας καταλυτική μετεστεροποίηση του ελαίου με μεθανόλη σε όξινο περιβάλλον
3. Μετατροπή του ελαίου σε λιπαρά οξέα, και μετά σε μεθυλεστέρες με όξινη κατάλυση.

Η πλειοψηφία των μεθυλεστέρων παράγεται σήμερα με την πρώτη μέθοδο γιατί είναι η πιο οικονομική για πολλούς λόγους (χαμηλή θερμοκρασία και πίεση, υψηλό ποσοστό μετατροπής, κοινά υλικά και αντιδραστήρια, όχι ενδιάμεσα στάδια). Στην παρούσα εργασία αναλύεται μονάχα η πρώτη μέθοδος, η οποία χρησιμοποιήθηκε και στην πειραματική διαδικασία.

3.2.1 Σύσταση φυτικών ελαίων

Το κύριο συστατικό των φυτικών ελαίων είναι τα τριγλυκερίδια, τα οποία αποτελούνται από τρεις μακριές αλυσίδες λιπαρών οξέων εστεροποιημένες σε ένα υποστήριγμα γλυκερόλης. Επίσης, κάποια είδη φυτικών ελαίων περιέχουν σε σημαντικές ποσότητες ελεύθερα λιπαρά οξέα από τριγλυκερίδια που έχουν διασπαστεί. Στον παρακάτω πίνακα 3.1 παρατίθεται τα είδη λιπαρών οξέων που απαντώνται στα φυτικά έλαια.

Τα χρησιμοποιημένα έλαια παρουσιάζουν ορισμένες διαφοροποιήσεις στη σύσταση τους εξ' αιτίας φυσικών και χημικών μεταβολών που πραγματοποιούνται κατά τη χρήση τους. Η υψηλή θερμοκρασία παίζει καταλυτικό ρόλο στις μεταβολές που υφίσταται τα

έλαια. Μερικές από τις φυσικές μεταβολές που είναι άμεσα αντιληπτές στα χρησιμοποιημένα έλαια είναι: (i) αύξηση του ιξώδους (ii) αύξηση της ειδικής θερμοχωρητικότητας (iii) μεταβολή στην επιφανειακή τάση (iv) μεταβολή στο χρώμα. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την χρήση των ελαίων είναι θερμολυτικές, οξειδωτικές και υδρολυτικές (Nawar, 1984 ; Mittelbach & Enzelsberger, 1999).

Οι θερμολυτικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες απουσία οξυγόνου. Αν τα τριγλυκερίδια που περιέχουν κορεσμένα λιπαρά οξέα θερμανθούν σε 180°C και περισσότερο, απουσία οξυγόνου, τότε παράγουν σειρές κανονικών αλκανίων, αλκενίων, χαμηλότερων λιπαρών οξέων, συμμετρικών κετονών, προπυλεστέρων, μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα. Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα σχηματίζουν κυρίως διμερείς και πολυκυκλικές ενώσεις. Ακόρεστα λιπαρά οξέα αντιδρούν επίσης με άλλα ακόρεστα λιπαρά οξέα, σύμφωνα με την αντίδραση Diels-Alder, σχηματίζοντας διμερή και τριμερή. Στην περίπτωση των γλυκεριδίων η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται μεταξύ των ομάδων αλκυλίων μέσα στο ίδιο μόριο.

Κατά τις οξειδωτικές αντιδράσεις τα ακόρεστα λιπαρά οξέα αντιδρούν με το μοριακό οξυγόνο με μηχανισμό ελεύθερης ρίζας. Κατά την αντίδραση σχηματίζονται υπεροξειδία σαν κύριο προϊόν, τα οποία στην συνέχεια μπορούν να σχηματίσουν άλλες ενώσεις όπως ισομερή υπεροξειδία. Τα υπεροξειδία, επίσης παράγουν πολλές χημικές ενώσεις με σημαντικό εύρος στο μοριακό βάρος. Η αλκόξυ – ρίζα σχηματίζεται με διάσπαση του δεσμού O – O των υπεροξειδίων. Αυτή η αλκοξυ – ρίζα μπορεί να προσλάβει ή να δώσει άτομα υδρογόνου και να σχηματίσει υδροξυ ή κετο – παράγωγα αντίστοιχα. Διάφορες χημικές ενώσεις όπως αλδεΐδες, υδρογονάνθρακες και οξέα σχηματίζονται από την αποδόμηση των αλκοξυ – ριζών.

Κατά τις αντιδράσεις υδρόλυσης, οι οποίες πραγματοποιούνται εξ' αιτίας του ατμού κατά την χρήση των ελαίων, τα τριγλυκερίδια υδρολύονται με αποτέλεσμα το σχηματισμό ελεύθερων λιπαρών οξέων, γλυκερόλης, μονογλυκεριδίων και διγλυκεριδίων. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι βασική παράμετρος στην επιλογή της μεθόδου μετατροπής των ελαίων σε βιοντίζελ.

Πίνακας 3.1: Δομή λιπαρών οξέων που εμφανίζονται στα φυτικά έλαια (Shaine Tyson, 2001)

Όνομα Λιπαρού Οξέος	Αριθμός Ατόμων C και Δεσμών	Χημική Δομή
Καπρυλικό (Caprylic)	C8:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Καπρικό (Capric)	C10:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Λαουρικό (Lauric)	C12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Μυριστικό (Myristic)	C14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Παλμιτικό (Palmitic)	C16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Παλμιτολεϊκό (Palmitoleic)	C16:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Στεαρικό (Stearic)	C18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Ολεϊκό (Oleic)	C18:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Λινολεϊκό (Linoleic)	C18:2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Λινολεϊνικό (Linolenic)	C18:3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Αραχιδικό (Arachidic)	C20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Εικοσιενικό (Eicosenoic)	C20:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$
Μπεχενικό (Behenic)	C22:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Εουρσικό (Eurcic)	C22:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$

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

Υψηλά επίπεδα κορεσμένων αλυσίδων (C14:0, C16:0, C18:0) ανυψώνουν το σημείο ζέσης, αυξάνουν τον αριθμό κετανίου, μειώνουν τα οξειδία του αζώτου (NO_x), και βελτιώνουν τη σταθερότητα. Περισσότερα πολυακόρεστα (C18:2, C18:3) θα μειώσουν

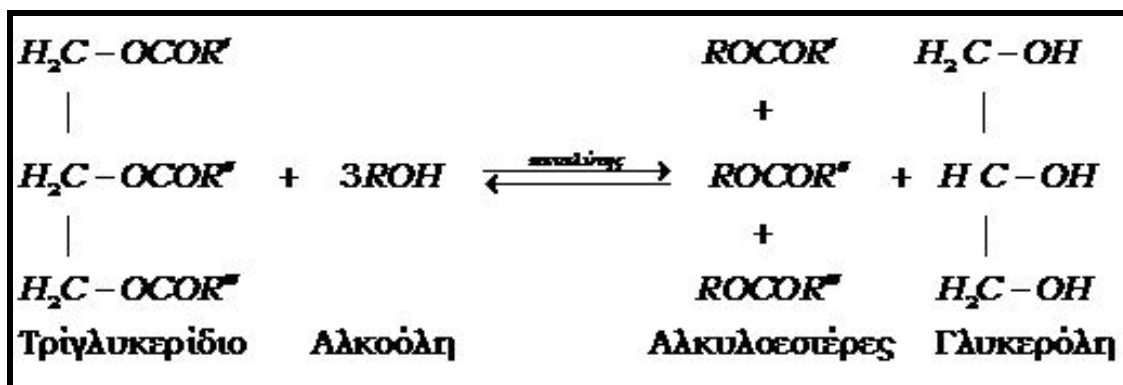
το σημείο ζέσης και τον αριθμό κετανίου, θα μειώσουν τη σταθερότητα (εκτός αν χρησιμοποιηθούν πρόσθετες ουσίες σταθεροποίησης), και θα αυξήσουν τα οξειδία του αζώτου (NO_x).

3.2.2 Μετεστεροποίηση

Μετεστεροποίηση είναι ο γενικός όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη σημαντική κατηγορία των οργανικών αντιδράσεων όπου ένας εστέρας μετατρέπεται σε έναν άλλο μέσω της ανταλλαγής των ριζών των αλκοξυλομάδων. Όταν ο εστέρας αντιδράσει με μια αλκοόλη, η διαδικασία της μετεστεροποίησης ονομάζεται αλκοόλυση. Σε αυτήν την αναθεώρηση ο όρος μετεστεροποίηση θα πρέπει να χρησιμοποιείται ως συνώνυμο για αλκοόλυση των καρβοξυλικών εστέρων, σε συμφωνία με τις περισσότερες δημοσιεύσεις στον τομέα αυτό. Η μετεστεροποίηση είναι μια αντίδραση ισορροπίας και η μετατροπή εμφανίζεται κυρίως από την ανάμειξη του αντιδρώντων. Στη μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων, ένα τριγλυκερίδιο αντιδρά με μία αλκοόλη παρουσία ενός ισχυρού οξέος ή βάσης, που παράγουν ένα μίγμα αλκυλεστέρων λιπαρών οξέων και γλυκερίνης. Οι αλκοόλες είναι πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια μονοσθενείς αλειφατικών αλκοολών που έχουν 1 έως 8 άτομα άνθρακα. Ανάμεσα στις αλκοόλες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην εστεροποίηση είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη, η προπανόλη, η βουτανόλη και η αμυλική αλκοόλη.

Η μεθανόλη και αιθανόλη χρησιμοποιούνται πιο συχνά, ιδιαίτερα η μεθανόλη λόγω του χαμηλού κόστους της και τα φυσικά και χημικά πλεονεκτήματά της (πολική και πιο κοντή αλυσίδα αλκοόλης). Μπορεί να αντιδράσει γρήγορα με τα τριγλυκερίδια και το NaOH διαλύεται εύκολα σε αυτή. Η στοιχειομετρική αντίδραση απαιτεί 1 mol τριγλυκεριδίων και 3 mol αλκοόλης. Εντούτοις, η παρουσία ενός καταλύτη (συνήθως ένα ισχυρό οξύ ή βάση) επιταχύνει σημαντικά την προσαρμογή της ισορροπίας. Προκειμένου να επιτευχθεί μια υψηλή παραγωγή του εστέρα και πιο εύκολος διαχωρισμός της σχηματιζόμενης γλυκερίνης, η αλκοόλη πρέπει να χρησιμοποιηθεί καθ' υπέρβαση (Demirbas, 2008).

Ακολούθως δίνεται η αντίδραση μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων όπου τα R' , R'' και R''' είναι μακριές αλυσίδες που περιέχουν άτομα άνθρακα και υδρογόνου (αλυσίδες λιπαρών οξέων).



Εικόνα 3.1: Αντίδραση Μετεστεροποίησης (Van Gerpen, 2004).

3.2.3 Μηχανισμός και Κινητική της Αντίδρασης

Η μετεστεροποίηση αποτελείται από ένα αριθμό συνεχόμενων, αναστρέψιμων αντιδράσεων. Τα τριγλυκερίδια μετατρέπονται σταδιακά σε διγλυκερίδια, μονογλυκερίδια και, τέλος, γλυκερίνη. Ένα μόριο μονοαλκυλικού εστέρα απελευθερώνεται σε κάθε βήμα. Οι αντιδράσεις είναι αναστρέψιμες, αν και η ισορροπία βρίσκεται προς την κατεύθυνση της παραγωγής των λιπαρών οξέων και γλυκερίνης.

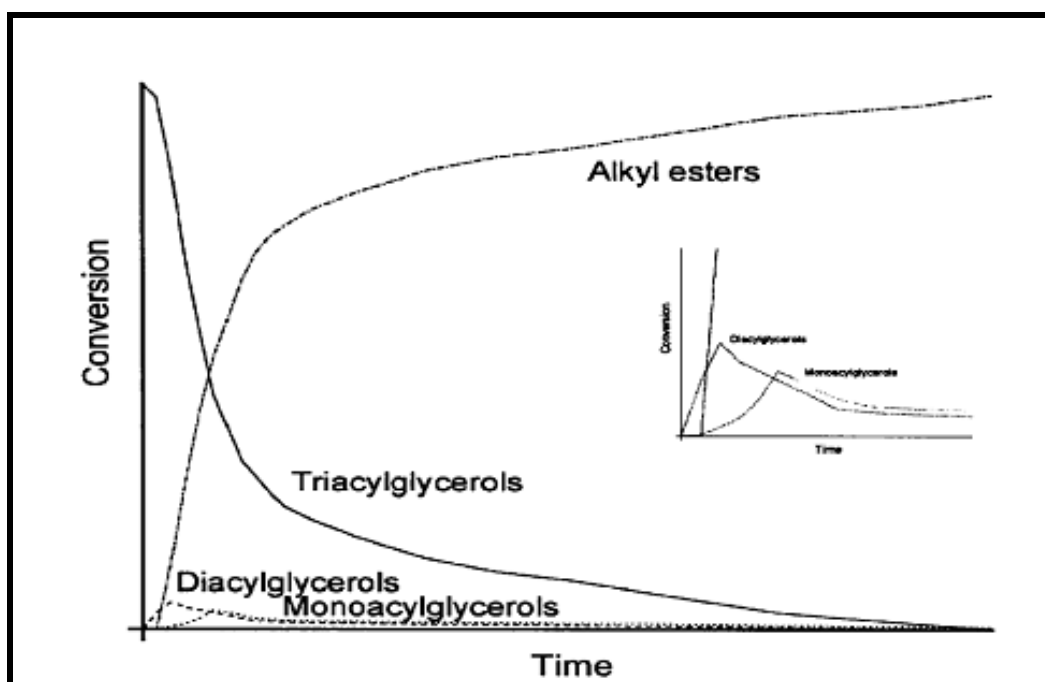
Ο μηχανισμός αντίδρασης για αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση είχε διατυπωθεί ως τρία βήματα. Το πρώτο βήμα είναι μια επίθεση στο άτομο του καρβονυλικού άνθρακα του μορίου των τριγλυκεριδίων, από το ανιόν της αλκοόλης (ιόντων μεθοξειδίου) για να διαμορφωθεί ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο. Στη δεύτερη φάση, το τετραεδρικό ενδιάμεσο αντιδρά με μία αλκοόλη (μεθανόλη) για την ανάπλαση του ανιόντος της αλκοόλης. Στο τελευταίο βήμα, η αναδιάταξη των τετραεδρικών ενδιαμέσων καταλήγει σε σχηματισμό εστέρων λιπαρών οξέων και ενός διγλυκεριδίου.

Όταν NaOH, KOH ή άλλοι παρόμοιοι καταλύτες αναμιχθήκαν με την αλκοόλη, σχηματίστηκε ο πραγματικός καταλύτης, η αλκοξειδική ομάδα. Μια μικρή ποσότητα νερού, που παράγεται κατά την αντίδραση, μπορεί να προκαλέσει σχηματισμό σαπώνων κατά τη διάρκεια της μετεστεροποίησης.

Σχετικά με την κινητική της αντίδρασης έχει παρατηρηθεί ότι στην αρχή ο ρυθμός είναι μικρός, στη συνέχεια μεγαλώνει και φθάνει σε υψηλές τιμές και λίγο πριν την ολοκλήρωση της αντίδρασης χαμηλώνει πάλι. Επίσης, έχουν παρατηρηθεί κινητικές διαφορών 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 γενικά πολύ

μεγαλύτερες για αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση από ότι για όξινα καταλυόμενη και αυξάνουν όταν αυξάνεται η χρησιμοποιούμενη ποσότητα καταλύτη (Demirbas, 2008).

Κατά την αντίδραση της μετεστεροποίησης σχηματίζονται δι- και μονο- ακυλ- γλυκερόλες ως ενδιάμεσα προϊόντα. Στο ακόλουθο διάγραμμα δίνεται ποιοτικά η συσχέτιση της μετατροπής των αλκυλεστέρων και των ενδιάμεσων προϊόντων με το χρόνο αντίδρασης της μετεστεροποίησης. Σημειώνεται πως παρατηρούνται διαφορές αναλόγως των συνθηκών της αντίδρασης.



Εικόνα 3.2: Ποιοτικό διάγραμμα της μετατροπής του φυτικού ελαίου σε μεθυλεστέρα, αλλά και σε ενδιάμεσα προϊόντα κατά την εξέλιξη της αντίδρασης (Knothe, et al, 2005).

3.3 Παράγοντες επίδρασης αντίδρασης μετεστεροποίησης

Οι σημαντικότεροι παράγοντες - μεταβλητές που επηρεάζουν το χρόνο αντίδρασης της μετεστεροποίησης και την μετατροπή είναι:

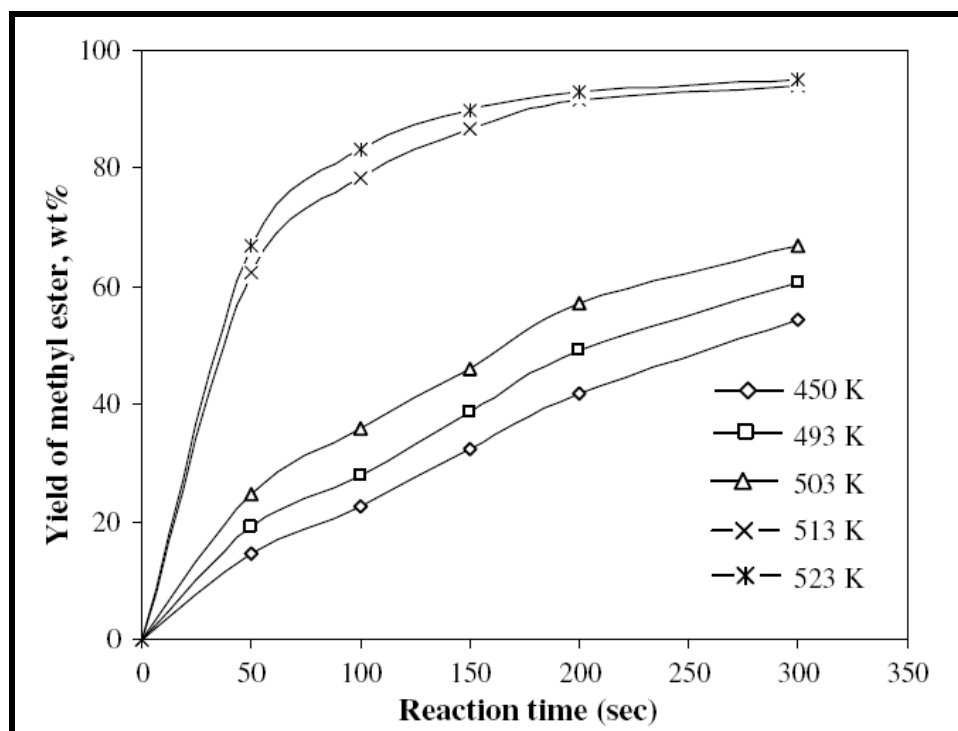
1. Η θερμοκρασία της Αντίδρασης
2. Μοριακή Αναλογία Αλκοόλης / Ελαίου
3. Είδος και Συγκέντρωση Καταλύτη

4. Ένταση Ανάμιξης και
5. Καθαρότητα Αντιδρώντων (περιεκτικότητα σε νερό και ελεύθερα λιπαρά οξέα)

3.3.1 Θερμοκρασία Αντίδρασης

Η θερμοκρασία είναι μια από τις παραμέτρους η οποία επηρεάζει τον ρυθμό της αντίδρασης. Ωστόσο δεδομένου αρκετού χρόνου, η αντίδραση θα προβεί σε σχεδόν ολοκλήρωση ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Γενικά, η αντίδραση γίνεται κοντά στο σημείο βρασμού της μεθανόλης περίπου 60 - 70 °C σε ατμοσφαιρική πίεση. Όταν οι συνθήκες της αντίδρασης είναι ήπιες απαιτείται απομάκρυνση των ελεύθερων λιπαρών οξέων από το έλαιο με εξευγενισμό ή προ - εστεροποίηση. Η μέγιστη απόδοση των εστέρων εμφανίζεται σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 60 - 80°C σε μια μοριακή αναλογία (αλκοόλης / ελαίου) της 6:1. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας αναφέρεται ότι έχει αρνητική επίδραση στη μετατροπή.

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η σχέση της θερμοκρασίας με το χρόνο αντίδρασης. Παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης, ειδικά στις υπερκρίσιμες θερμοκρασίες έχει θετικό αποτέλεσμα στη μετατροπή εστέρων (Demirbas, 2009).



Εικόνα 3.3: Αλλαγές στα ποσοστά απόδοσης μεθυλεστέρων όταν επεξεργάζονται με υπερκρίσιμη και υποκρίσιμη μεθανόλη σε διαφορετικές θερμοκρασίες συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης (Demirbas, 2009).

3.3.2 Μοριακή Αναλογία Αλκοόλης / Ελαίου

Ένας επίσης σημαντικός παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει την αντίδραση είναι η γραμμομοριακή αναλογία αλκοόλης και φυτικών ελαίων. Η στοιχειομετρία της αντίδρασης της μετεστεροποίησης απαιτεί 3 mol αλκοόλης ανά γραμμομόριο τριγλυκεριδίων σε απόδοση 3 mol λιπαρών οξέων και 1 mol γλυκερίνης. Για να στραφεί η αντίδραση της μετεστεροποίησης προς τα δεξιά, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί μεγάλη περίσσεια αλκοόλης. Η μοριακή αναλογία των 6:1 χρησιμοποιείται συνήθως στις βιομηχανικές διαδικασίες για την απόκτηση των αποδόσεων μεθυλεστέρων υψηλότερες από 98% κατά βάρος. Η μοριακή αναλογία αλκοόλης / ελαίου δεν επηρεάζει την οξύτητα, το βαθμό υπεροξειδίου, τη σαπωνοποίηση και το βαθμό ιωδίου των μεθυλεστέρων (Tomasevic et al., 2003). Ωστόσο, η υψηλή μοριακή αναλογία της αλκοόλης στο φυτικό έλαιο λειτουργεί κατασταλτικά παρεμποδίζοντας το διαχωρισμό της γλυκερίνης λόγω αύξησης της διαλυτότητας. Η παρουσία της γλυκερίνης στο διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη παραγωγή εστέρων.

3.3.3 Είδος και Συγκέντρωση Καταλύτη (Αλκαλικός ή Όξινος)

Η καταλυτική μετεστεροποίηση χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, στην ομογενή και στην ετερογενή. Η διαφοροποίηση έγκειται στη φύση του καταλύτη, όπου στην πρώτη περίπτωση αντιδρών μίγμα και καταλύτης βρίσκονται στην ίδια φάση, ενώ στη δεύτερη περίπτωση ο καταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση από τα αντιδρώντα. Σε αυτές τις περιπτώσεις ο καταλύτης βρίσκεται συνήθως σε στερεά μορφή, ενώ τα αντιδρώντα είναι σε υγρή και η καταλυτική δράση στη συντριπτική πλειοψηφία περιορίζεται στη διεπιφάνεια μεταξύ των δύο διαφορετικών φάσεων ενώ η κυρίως μάζα του στερεού καταλύτη δε συμμετέχει.

Οι καταλύτες ταξινομούνται ως βασικοί (αλκαλικοί), όξινοι και ενζυμικοί. Οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης παρουσία βασικού καταλύτη ολοκληρώνεται 4000 φορές γρηγορότερα από εκείνες που καταλύονται με ανάλογες ποσότητες όξινων καταλυτών. Γι' αυτόν το λόγο και επιπλέον επειδή οι βασικοί καταλύτες είναι λιγότερο διαβρωτικοί σε βιομηχανικούς εξοπλισμούς απ' ότι οι όξινοι καταλύτες, οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης σε βιομηχανική κλίμακα διεξάγονται με βασικούς καταλύτες. Ένα ικανοποιητικό εύρος συγκέντρωσης του καταλύτη είναι μεταξύ 0.5 και 1% κατά βάρος, με την χρήση των οποίων παίρνουμε αποδόσεις 94 - 99% σε μεθυλεστέρες. Περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του καταλύτη όχι μόνο δεν βελτιώνει την απόδοση αλλά

προσθέτει επιπλέον δαπάνες, αφού είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός του μετά το τέλος της αντίδρασης.

3.3.4 Ένταση Ανάμιξης

Η ανάμιξη είναι πολύ σημαντική στις αντιδράσεις εστεροποίησης και μετεστεροποίησης, δεδομένου ότι τα έλαια και τα λίπη είναι μη αναμίξιμα με το διάλυμα καταλύτη – αλκοόλης. Από μελέτες έχει παρατηρηθεί ότι ταχύτητες περιστροφής πάνω από 500 rpm παρουσιάζουν το μέγιστο ποσοστό αντίδρασης μετά από 1 h, σε θερμοκρασίες 50-60 °C. Μεγαλύτερες ταχύτητες περιστροφής όμως ίσως προσθέτουν μεγαλύτερο ποσοστό οξυγόνου στο αντιδρών μείγμα κάτι που δεν είναι επιθυμητό.

Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η ανάδευση θα πρέπει να' ναι τέτοια ώστε να υπάρχει ομοιογένεια στο μίγμα της αντίδρασης, χωρίς όμως να έχουμε ανεπιθύμητα φαινόμενα πολύ έντονης ανάμιξης. Όπως ο αφρισμός που μειώνουν τον ρυθμό της αντίδρασης.

3.3.5 Καθαρότητα Αντιδρώντων (ελεύθερα λιπαρά οξέα και νερό)

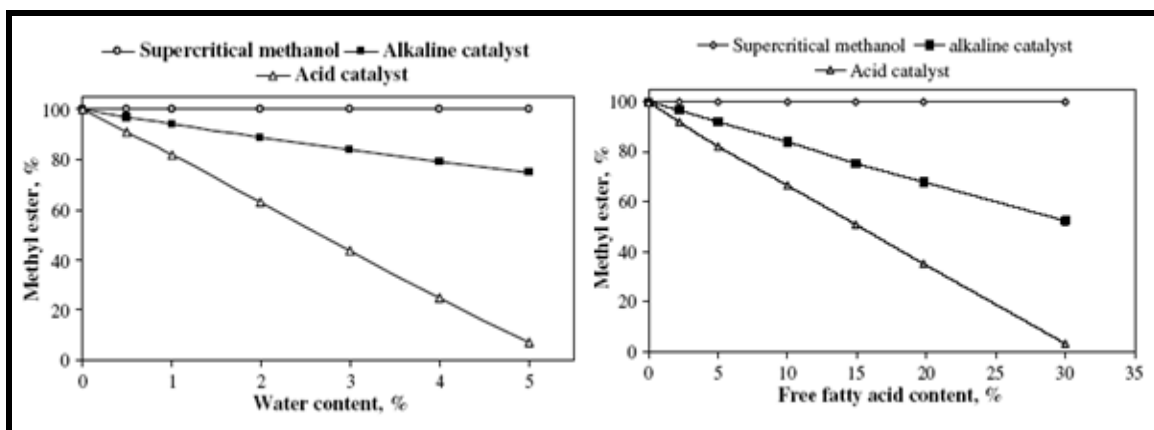
Η καθαρότητα των αντιδρώντων αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα που μπορεί να επηρεάσει κατά πολύ την απόδοση της αντίδρασης. Ενώ τα εξευγενισμένα λάδια δίνουν απόδοση 94 – 97%, τα ακατέργαστα έλαια υπό όμοιες συνθήκες δίνουν μόνο 67 – 84% αποδόσεις. Το γεγονός αυτό οφείλεται στα περιεχόμενα ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα οποία όταν χρησιμοποιείται βασικός καταλύτης, αντιδρούν με αυτόν με αποτέλεσμα να σχηματίζονται σάπωνες για την εξουδετέρωση των οποίων χρειάζεται μεγαλύτερη ποσότητα καταλύτη.

Από πειραματικές μελέτες έχει παρατηρηθεί ότι για να ολοκληρωθεί η αντίδραση παρουσία βάσης απαιτείται η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα να είναι χαμηλότερη του 3%. Όσο υψηλότερη είναι η οξύτητα του ελαίου, τόσο χαμηλότερη είναι η αποτελεσματικότητα της μετατροπής. Τόσο η περίσσεια, όσο και η μη επαρκής ποσότητα του καταλύτη μπορεί να οδηγήσουν σε σχηματισμό σαπουνιών (Dorado et al., 2002).

Τέλος η αντίδραση εστεροποίησης επηρεάζεται αρνητικά και από το νερό που παράγεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Το νερό θεωρείται ότι μπορεί να

προκαλέσει χειρότερες επιπτώσεις από ότι τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και για αυτό όλα τα συστατικά της αντίδρασης, δεν θα πρέπει να περιέχουν νερό. Στην περίπτωση αυτή η προσθήκη περίσσειας μεθανόλης μπορεί να αποτρέψει την παραγωγή ύδατος από την αντίστροφη αντίδραση εστεροποίησης.

Στα παρακάτω σχήματα φαίνονται οι αποδόσεις των μεθυλεστέρων μέσω μετεστεροποίησης τριγλυκεριδίων συνάρτηση της περιεκτικότητας του νερού και συνάρτηση της περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (Demirbas, 2009).



Εικόνα 3.4: Απόδοση μεθυλεστέρων συνάρτησε περιεκτικότητας νερού (Demirbas, 2009).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΒΡΩΣΙΜΩΝ ΕΛΑΙΩΝ - ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΣΤΗΝ ΚΡΗΤΗ

4.1 Εισαγωγή

Για το περιορισμό των ανθρωπιστικών, περιβαλλοντικών και οικονομικών προβλημάτων που δημιουργούνται, η ερευνητική κοινότητα έχει στρέψει το ενδιαφέρον της στην παραγωγή βιοκαυσίμων μέσω της αξιοποίησης αποβλήτων ελαίων. Χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια, ζωικά λίπη, υποπροϊόντα ραφιναρισμένων ελαίων προσελκύουν συνεχώς την προσοχή.

Στο συγκεκριμένο Κεφάλαιο αναλύεται το δυναμικό των χρησιμοποιημένων υλών εξετάζοντας τις υπάρχουσες πηγές λιπαρών αποβλήτων. Εξετάζονται επιχειρήσεις όπως εστιατόρια, ταβέρνες, ταχυφαγεία, παρασκευαστήρια μαζικής εστίασης (catering), ξενοδοχεία, κατασκηνώσεις, στέκια ανακύκλωσης (σούπερ μάρκετ) κλπ. που παράγουν τέτοια απόβλητα και που, αντί να τα απορρίπτουν ανεπεξέργαστα στο περιβάλλον, τα διαθέτουν σε ειδικά αδειοδοτημένες εταιρείες, οι οποίες ασχολούνται με την συλλογή, μεταφορά και αποθήκευση τέτοιου είδους αποβλήτων ώστε να προστατεύεται το περιβάλλον, η υγεία των πελατών και εργαζομένων της επιχείρησης και ενδεχομένως να προκύπτουν και κάποια οικονομικά οφέλη.

Στη συγκεκριμένη μελέτη εξετάζεται το δυναμικό των αποβλήτων και συγκεκριμένα των χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων τόσο μέσω των επιχειρήσεων οι οποίες παράγουν αυτά τα απόβλητα όσο και των εταιρειών οι οποίες ασχολούνται με την συλλογή, μεταφορά και πολλές φορές αποθήκευση αυτών. Συνεπώς εξετάζονται ποσοτικά, ποιοτικά και οικονομικά οι ποσότητες χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων

ώστε να προσδιοριστεί το δυναμικό των χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων στην Κρήτη.

4.2 Πηγές Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Ελαίων (ΧΒΕ)

Οι κύριες πηγές Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Ελαίων αυτή τη στιγμή στην Κρήτη είναι τα έλαια τα οποία παράγονται από τις επιχειρήσεις εστίασης, τα ξενοδοχεία, τις κατασκηνώσεις, τα στρατόπεδα καθώς και στέκια ανακύκλωσης τηγανελαίου τα οποία στήνονται κυρίως σε παντοπωλεία (σούπερ μάρκετ) και ανακυκλώνονται μέσω των νοικοκυριών.

Με την αξιοποίησή τους ως εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ που αποτελεί μια πολύ διαδεδομένη πρακτική παγκοσμίως, τα ΧΒΕ έχουν αποκτήσει τιμή διάθεσης από οργανωμένες εταιρείες συλλογής, μεταφοράς και αποθήκευσης.

Ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε ακαθαρσίες, νερό και ελεύθερα λιπαρά οξέα (ΕΛΟ), τα ΧΒΕ παρουσιάζουν και διαφορετική αξία. Η περιεκτικότητα σε ΕΛΟ εξαρτάται τόσο από την αρχική συγκέντρωση ΕΛΟ του ελαίου, όσο και από τις διεργασίες που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος ενώ η περιεκτικότητα σε νερό εξαρτάται κυρίως από το είδος των τροφίμων που τηγανίστηκαν.

4.3 Εκτίμηση Δυναμικού Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Ελαίων στην Κρήτη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας η εκτίμηση του δυναμικού των Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Ελαίων στην Κρήτη κατά νομό πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας συλλογή δεδομένων από τοπικές επιχειρήσεις του κάθε νομού, από τις εταιρείες συλλογής, οι οποίες δραστηριοποιούνται στην Κρήτη, και από την ελληνική και διεθνή βιβλιογραφία.

Η συλλογή των δεδομένων της παρούσας μελέτης βασίστηκε κυρίως σε τηλεφωνικές συνεντεύξεις, ηλεκτρονικό ταχυδρομείο και σε αρκετές επιτόπου επισκέψεις. Η επιλογή των επιχειρήσεων έγινε σύμφωνα με λίστες οι οποίες εξασφαλίστηκαν από τα Εμπορικά Επιμελητήρια του κάθε νομού για τις επιχειρήσεις

εστίασης (εστιατόρια, ταβέρνες, ταχυφαγεία, παρασκευαστήρια μαζικής εστίασης κ.α) και από τους συλλόγους ξενοδόχων.

Οι πληροφορίες και στις δυο περιπτώσεις συλλέχθηκαν με τη μορφή ερωτηματολογίων. Τα προαναφερθέντα ερωτηματολόγια παρατίθενται στα Παραρτήματα Α και Β.

Η έρευνα διεξήχθη κατά το χρονικό διάστημα Οκτώβριος 2012 – Μάιος 2013. Διανεμήθηκαν και αποστάλθηκαν συνολικά πάνω από 130 ερωτηματολόγια στις επιχειρήσεις, από τα οποία συμπληρώθηκαν και αποστάλθηκαν τα 100 από αυτά (ποσοστό συμμετοχής 77%). Επομένως εκατό (100) ερωτηματολόγια εξετάστηκαν στη στατιστική ανάλυση. Όσον αφορά την έρευνα στις εταιρείες συλλογής αποκρίθηκαν θετικά έξι (6) από τις δώδεκα (12) εταιρείες (ποσοστό συμμετοχής 50%), οι οποίες δραστηριοποιούνται στο νησί.

4.3.1 Εκτίμηση συναρτήσεως του Πληθυσμού Κρήτης

Σύμφωνα με την Εθνική Στατιστική Υπηρεσία Ελλάδος (ΕΣΥΕ) ο συνολικός πληθυσμός της Κρήτης το 2011 ήταν 623.065. Επίσης, σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Τροφίμων ο μέσος Έλληνας Πολίτης το 2009 κατανάλωσε συνολικά περίπου 26 (25.9) κιλά φυτικών ελαίων εκ των οποίων τα 15 (14.9) κιλά ήταν ελαιόλαδο. Θεωρώντας την ποσότητα του ελαιολάδου για απευθείας κατανάλωση απομένουν περίπου 11 κιλά ανά έτος. Κατά τη χρήση του τηγανελαίου, σύμφωνα με τους Hunter & Applewhite (1993), η ποσότητα που απομένει είναι το 60% της αρχικής, επομένως η ανά κάτοικο παραγωγή τηγανελαίων για το 2009 υπολογίζεται περίπου σε 7 κιλά ανά έτος.

Συμπερασματικά, σύμφωνα με τον συνολικό πληθυσμό της Κρήτης, η συνολική παραγόμενη ποσότητα τηγανελαίων υπολογίζεται ετησίως σε περίπου 4.360 τόνους.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται αναλυτικά τα παραπάνω στοιχεία.

Πίνακας 4.1: Πληθυσμός Κρήτης ανά νομό (ΕΣΥΕ, 2011)

Νομός	Μόνιμος Πληθυσμός	Πυκνότητα / km²
Ηράκλειο	305.490	115.66
Λασιθί	75.381	41.38

Ρέθυμνο	85.609	57.22
Χανιά	156.585	65.91
ΣΥΝΟΛΟ	623.065	-

4.3.2 Έρευνα βάση Επιχειρήσεων Εστίασης, Ξενοδοχείων και Στέκια Ανακύκλωσης

Μεγάλες ποσότητες χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων παράγονται κυρίως από τις επιχειρήσεις εστίασης όπως εστιατόρια, ψησταριές, ταβέρνες και ταχυφαγεία αλλά και ξενοδοχεία, κατασκηνώσεις, παρασκευαστήρια μαζικής εστίασης και στέκια ανακύκλωσης παντοπωλεία (σούπερ μάρκετ). Οι παραπάνω επιχειρήσεις αποτελούν σημαντική οικονομική πηγή για την Κρήτη κυρίως κατά τους θερινούς μήνες.

Η έρευνα πραγματοποιήθηκε κατά το χρονικό διάστημα Οκτώβριος - Μάιος 2012 - 2013. Για την εκτίμηση του δυναμικού των Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Ελαίων στην Κρήτη εξετάστηκαν εκατό (100) επιχειρήσεις από όλη την Κρήτη, με το 70% από τον νομό Ηρακλείου και το υπόλοιπο 30% από τους υπόλοιπους νομούς. Η επιλογή των επιχειρήσεων έγινε σύμφωνα με λίστες οι οποίες εξασφαλίστηκαν από τα Εμπορικά Επιμελητήρια και τους συλλόγους ξενοδόχων του νησιού οι οποίες ισχύουν για το 2012-2013.

Για τις ανάγκες της έρευνας και με βασικό σκοπό να συγκεντρωθούν επαρκή, ποιοτικά και σαφή στοιχεία για την διενέργεια των στατιστικών αναλύσεων και κατ' επέκταση την εξαγωγή ασφαλών αποτελεσμάτων και συμπερασμάτων, δημιουργήθηκαν δύο ειδικά διαμορφωμένα ερωτηματολόγια με βάση τις ερευνητικές απαιτήσεις και την κάθε περίπτωση.

Ο τρόπος συλλογής των δεδομένων ήταν η επιτόπου επίσκεψη και συνέντευξη καθώς και τηλεφωνική συνέντευξη του υπευθύνου για την συμπλήρωση ερωτηματολογίου συλλογής δεδομένων για τον νομό Ηρακλείου και τηλεφωνικά για τους υπόλοιπους νομούς, το οποίο παρατίθεται στο Παράρτημα Α.

Προκειμένου να διερευνηθούν οι ποσότητες, ο τρόπος συλλογής, αποθήκευσης καθώς και τα οικονομικά οφέλη από την ανακύκλωση των χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων διανεμήθηκε αρχικά ένα ερωτηματολόγιο τριών σελίδων με δώδεκα

(12) ερωτήσεις εκ των οποίων οι δύο (2) περιλάμβαναν και υποερωτήσεις (Παράρτημα Α).

Το ερωτηματολόγιο με τίτλο «Συλλογή Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Φυτικών Ελαίων» περιλαμβάνει συνοπτικά τα παρακάτω:

- Είδος Επιχείρησης
- Αριθμός πελατών (Εποχιακή Διακύμανση)
- Λειτουργία βάση προτύπων ISO ή άλλο
- Είδος Ελαίου το οποίο ανακυκλώνεται
- Συνεργαζόμενη Εταιρεία συλλογής
- Παροχή Κάδων συλλογής Ελαίων
- Ανακυκλωμένη ποσότητα (Εποχιακή Διακύμανση)
- Χωρητικότητα κάδων συλλογής ελαίων
- Συχνότητα συλλογής, αποθήκευση, Αντάλλαγμα συλλογής
- Δυνατότητα Δειγματοληψίας (για πειραματικό μέρος – ποιοτικό έλεγχο)

Ειδικότερα, το ερωτηματολόγιο ξεκινάει με την καταγραφή του είδους της εταιρείας. Η δεύτερη ερώτηση, η οποία αφορά τον αριθμό των πελατών με εποχιακή διακύμανση, δεν συγκέντρωσε θετικές απαντήσεις αφού οι περισσότεροι δεν ήταν σε θέση να απαντήσουν. Επομένως τα αποτελέσματα της ερώτησης αυτής επικεντρώνονται μονάχα στις ξενοδοχειακές επιχειρήσεις, οι οποίες είναι σε θέση να απαντήσουν σε μια τέτοια ερώτηση γνωρίζοντας πάντα των αριθμό των κλινών οι οποίες διαθέτουν και καλύπτονται. Η ορθή απάντηση της ερώτησης αυτής θα μας παρείχε πληροφορίες για την ανά πελάτη κατανάλωση ελαίου, αλλά δυστυχώς δεν καταφέραμε να εξάγουμε ένα σαφές αποτέλεσμα.

Κατά τη διανομή και συμπλήρωση των ερωτηματολογίων, δόθηκαν όλες οι απαραίτητες οδηγίες και διευκρινίσεις, καθώς και η προαιρετική τους συμμετοχή στην έρευνα, ενώ παράλληλα επισημάνθηκε ο επιστημονικός σκοπός για τη διεξαγωγή της συγκεκριμένης έρευνας.

Στον Παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η συνολική δυναμικότητα επιχειρήσεων εστίασης και Ξενοδοχείων στην Κρήτη. Οι πληροφορίες για τα ξενοδοχεία ανακτήθηκαν από τον ιστόχωρο του Ξενοδοχειακού Επιμελητηρίου της Ελλάδας (grhotels.gr). Τα στοιχεία παρέχονται από τα επιμελητήρια κάθε νομού για το έτος 2012.

Πίνακας 4.2: Δυναμικότητα επιχειρήσεων εστίασης και Ξενοδοχείων (Εμπορικά Επιμελητήρια, 2012)

Νομός	Εστιατόρια / Ψητοπωλεία / Fast Foods	Catering	Ξενοδοχεία
Ηράκλειο	1926	130	497
Λασιθι	792	-	206
Ρέθυμνο	767	11	312
Χανιά	1196	-	537

Τα ποσοστά και ο αριθμός που επιλέχθηκαν για την έρευνα ανά νομό παρατίθεται στον παρακάτω πίνακα. Συνολικά συμπληρώθηκαν περίπου εκατό (100) ερωτηματολόγια.

Πίνακας 4.3: Σύνολο ερωτηθέντων επιχειρήσεων εστίασης και Ξενοδοχείων

Νομός	Εστιατόρια	Catering	Ψητοπωλεία / Fast Foods	Ξενοδοχεία	Σούπερ Μάρκετ	Κατασκηνώσεις	Σύνολο/ Ποσοστό
Ηράκλειο	28	1	30	9	2	-	70 /70%
Λασιθι	4	-	4	2	-	-	10 / 10%
Ρέθυμνο	3	-	4	2	-	1	10 / 10%
Χανιά	3	-	4	2	1	-	10 / 10%
ΣΥΝΟΛΟ	100 / 100%						

Η συλλογή των δεδομένων αποτέλεσε μία από τις δυσκολότερες παραμέτρους της έρευνας. Ειδικότερα, στους νομούς Χανίων και Ρεθύμνου όπου η πληροφόρηση βρίσκεται σε χαμηλότερο επίπεδο από το νομό Ηρακλείου και Λασιθίου. Σε αρκετές περιπτώσεις οι υπεύθυνοι ήταν αρκετά επιφυλακτικοί. Λόγω της υψηλής τιμής του πετρελαίου και την άνθιση της αναζήτησης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας τα τελευταία

χρόνια ασχολούνται πολλοί με τη συλλογή των τηγανισμένων ελαίων όπου πολλές φορές δεν χαρακτηρίζονται ως επαγγελματίες. Αποτέλεσμα, της κατάστασης αυτής είναι η επιφυλακτικότητα των ιδιοκτητών και η καχυποψία έναντι των προθέσεων της έρευνας.

Η εκτίμηση των παραγόμενων ποσοτήτων ΧΒΕ από τις ξενοδοχειακές μονάδες και τις κατασκηνώσεις με τη μέθοδο της επίσκεψης και συνέντευξης για τη συμπλήρωση ερωτηματολογίου ήταν σχεδόν αδύνατη κατά την περίοδο εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Η χρονική περίοδος από Οκτώβριο ως Μάιο είναι ακατάλληλη, καθώς η πλειονότητα των ξενοδοχειακών μονάδων και κατασκηνώσεων έχει αναστείλει τη λειτουργία της για τη χειμερινή περίοδο. Επομένως μια πολύ μικρή μερίδα ανταποκρίθηκε στη συμπλήρωση του ερωτηματολογίου. Το ερωτηματολόγιο σε αυτές τις περιπτώσεις εστάλη με ηλεκτρονικό ταχυδρομείο.

Τα αποτελέσματα της Έρευνας παρουσιάζονται συνολικά σε επόμενη παράγραφο.

4.3.3 Έρευνα βάση Εταιρειών Συλλογής και Μεταφοράς Ελαίων

Στην Κρήτη δραστηριοποιούνται αρκετές εταιρείες στον τομέα της συλλογής, μεταφοράς και αποθήκευσης των Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Ελαίων, τα οποία κατατάσσονται στην κατηγορία μη επικίνδυνων στερεών αποβλήτων. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με την Αποκεντρωμένη Διοίκηση Ηρακλείου υφίστανται δώδεκα (12) επιχειρήσεις συλλογής και μεταφοράς ΧΒΕ από τις οποίες ύστερα από τηλεφωνική επικοινωνία και επί τόπου επίσκεψη σε κάποιες από αυτές παραχωρήθηκαν τα δεδομένα συλλογής για το έτος 2012. Και σε αυτήν την περίπτωση η συλλογή των δεδομένων έγινε μέσω νέου ερωτηματολογίου το οποίο παρατίθεται στο Παράρτημα Β.

Προκειμένου να διερευνηθούν οι ποσότητες, ο τρόπος συλλογής, αποθήκευσης, οι απαιτήσεις για μια εταιρεία συλλογής καθώς και τα οικονομικά οφέλη (τιμή αγοράς, πώλησης, μεταφοράς) από τη συλλογή των χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων διανεμήθηκε ένα ερωτηματολόγιο μιας σελίδας με έντεκα (11) ερωτήσεις (Παράρτημα Β).

Το ερωτηματολόγιο με τίτλο «Εταιρείες Συλλογής και Μεταφοράς» περιλαμβάνει τα παρακάτω:

- Στοιχεία εταιρείας συλλογής χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων
- Νομοί Συλλογής
- Ποσότητες Συλλογής (Εποχιακή Διακύμανση)
- Εξοπλισμός Εταιρείας Συλλογής
- Αριθμός Συνεργαζόμενων Εταιρειών
- Είδος και Πόλη Διάθεσης
- Τιμή Αγοράς, Πώλησης και Μεταφοράς

Τα αποτελέσματα της Έρευνας παρουσιάζονται συνολικά σε επόμενη παράγραφο.





Εικόνα 4.1: Μεγάλη Εταιρία Συλλογής, Μεταφοράς και Αποθήκευσης στο Ηράκλειο.

4.3.4 Στοιχεία βάση Προγενέστερων Μελετών και Δημόσιων Υπηρεσιών

Κάθε εταιρεία συλλογής και μεταφοράς υποχρεούται κάθε Φεβρουάριο (σύμφωνα με πληροφορίες των εταιριών) να καταθέσει τις ποσότητες συλλογής για την προηγούμενη χρονιά στον αρμόδιο δημόσιο φορέα. Μετά από επικοινωνία με το Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενεργειακής & Κλιματικής Αλλαγής και συγκεκριμένα το Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος – Τμήμα Στερεών Αποβλήτων τα στοιχεία αυτά δεν ήταν δυνατόν να δοθούν λόγω έλλειψης των στοιχείων. Παρόλα αυτά ο υπεύθυνος του τμήματος έστειλε αίτημα σε όλες τις εταιρείες συλλογής του νησιού ώστε να βοηθήσει στην έρευνα. Δυστυχώς μόνο δύο εταιρείες ανταποκριθήκανε θετικά. Επομένως τα στοιχεία συμπεριλαμβάνονται στα αποτελέσματα της έρευνας των εταιριών συλλογής.

Το Ενεργειακό Κέντρο της Περιφέρειας Κρήτης, στα πλαίσια του ευρωπαϊκού προγράμματος ALTENER II, υπολόγισε τις ποσότητες των τηγανελαιών που είναι εφικτό να συλλεχθούν στην Κρήτη. Οι συνολικές ποσότητες υπολογίστηκαν από 1370 t / έτος σε 3220t/έτος, με πιθανότερη τιμή 1990 t /έτος (Vourdoumpas, 2001).

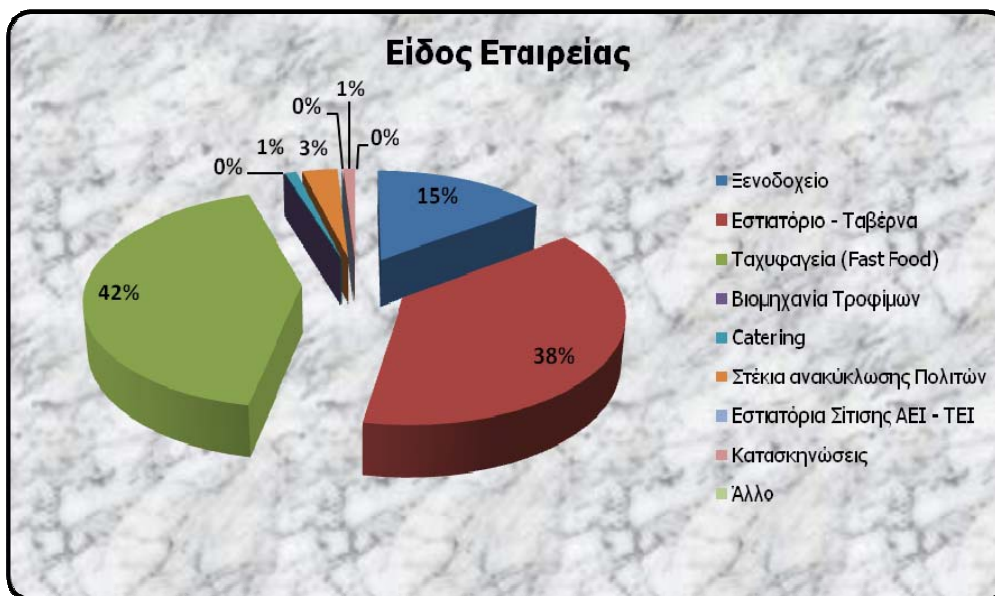
4.3.5 Αποτελέσματα Ερευνών

4.3.5.1 Αποτελέσματα Ερωτηματολογίου με τίτλο «Συλλογή Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Φυτικών Ελαίων»

Στην συγκεκριμένη παράγραφο αναλύονται τα αποτελέσματα από την έρευνα με μορφή διαγραμμάτων. Σε κάθε περίπτωση μελετάται η μέση ποσότητα σε κάθε νομό με εποχιακή διακύμανση. Επίσης ελέγχονται και τα παρακάτω:

Είδος Επιχείρησης

Η πλειονότητα των επιχειρήσεων, οι οποίες έλαβαν μέρος στην έρευνα ανήκει στα Εστιατόρια και στα ταχυφαγεία. Το είδος της επιχείρησης το οποίο ερωτήθηκε σε όλη την Κρήτη παρουσιάζεται στο παρακάτω Διάγραμμα.



Διάγραμμα 4.1: Είδος Επιχείρησης.

Αριθμός Πελατών - Εποχιακή Διακύμανση

Η ερώτηση αυτή δεν συγκέντρωσε θετικές απαντήσεις αφού οι περισσότεροι δεν ήταν σε θέση να απαντήσουν. Επομένως τα αποτελέσματα της ερώτησης αυτής επικεντρώνονται μονάχα στις ξενοδοχειακές επιχειρήσεις, οι οποίες είναι σε θέση να απαντήσουν σε μια τέτοια ερώτηση γνωρίζοντας πάντα τον αριθμό των κλινών οι οποίες διαθέτουν και καλύπτονται. Η ορθή απάντηση της ερώτησης αυτής θα μας παρείχε πληροφορίες για την ανά πελάτη (άτομο) κατανάλωση ελαίου, αλλά δυστυχώς δεν καταφέραμε να εξάγουμε ένα σαφές αποτέλεσμα. Συμπερασματικά εμφανίζεται μέση τιμή 0.4lt ή 400ml ανά πελάτη ανά μήνα.

Λειτουργία βάση Προτύπων ISO ή άλλο

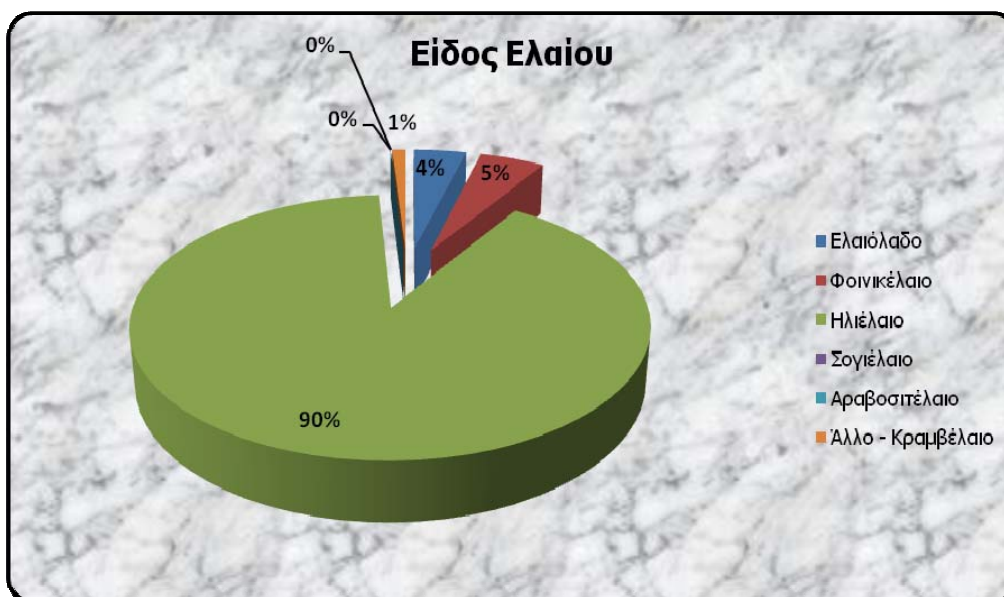
Η πλειονότητα των επιχειρήσεων, οι οποίες έλαβαν μέρος στην έρευνα δεν υποχρεούνται να λειτουργούν με πρότυπα ISO ή άλλα πρότυπα. Το σύνολο των επιχειρήσεων οι οποίες λειτουργούν με ISO ή άλλο πρότυπο είναι μόνο το 10%. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω Διάγραμμα.



Διάγραμμα 4.2: Ποσοστό εταιρειών όπου λειτουργούν με πρότυπα.

Είδος Ελαίου

Το είδος του ελαίου το οποίο χρησιμοποιούν οι επιχειρήσεις στην πλειονότητα είναι το ηλιέλαιο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω Διάγραμμα.



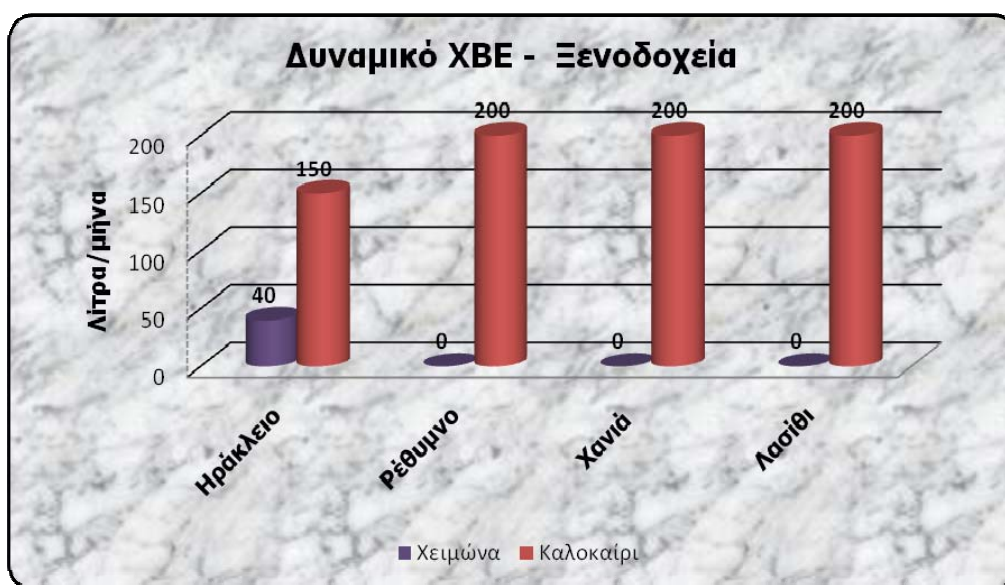
Διάγραμμα 4.3: Είδος Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Ελαίων.

Παροχή Κάδων συλλογής Ελαίων

Η παροχή κάδων συλλογής ΧΒΕ γίνεται εξολοκλήρου από τις εταιρείες συλλογής ΧΒΕ. Επομένως δεν έχει νόημα η απεικόνιση σε διάγραμμα.

Ανακυκλωμένη Ποσότητα (Εποχιακή Διακύμανση)

Αρκετές από τις επιχειρήσεις παρουσιάζουν εποχική λειτουργία. Η έρευνα διεξήχθη από Οκτώβριο ως Απρίλιο, περίοδο μη τουριστική, με αποτέλεσμα πολλές από τις επιχειρήσεις να λειτουργούν λίγες μέρες την εβδομάδα και οι παραγόμενες ποσότητες να παρουσιάζονται πολύ χαμηλές. Επομένως η ερώτηση αυτή αποτελείται από δύο υποερωτήματα τα οποία διαχωρίζουν την χειμερινή (Νοέμβριο – Απρίλιο) και καλοκαιρινή περίοδο (Μάιο – Οκτώβριο). Επίσης γίνεται διαχωρισμός στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων όσον αφορά το είδος της επιχείρησης. Τα μεγάλα ξενοδοχεία τα οποία ερωτήθηκαν μόνο στον Νομό Ηρακλείου έδωσαν στοιχεία για τη χειμερινή περίοδο. Στους υπόλοιπους νομούς δεν δραστηριοποιούνταν το Χειμώνα. Επομένως τα αποτελέσματα δείχνουν μεγαλύτερη τουριστική δραστηριότητα στους υπόλοιπους νομούς και μικρότερη στο Ηράκλειο κατά την καλοκαιρινή περίοδο. Σε αυτό το σημείο πρέπει να επισημανθεί ότι η επιλογή των επιχειρήσεων είναι τυχαία, καθώς επίσης το 70% αποτελεί επιχειρήσεις του Νομού Ηρακλείου. Πιθανόν λοιπόν τα αποτελέσματα να παρουσιάζουν κάποια μορφή αστοχίας, αλλά αυτό που παρατηρείται γενικά και μας ενδιαφέρει είναι η τάση που τα χαρακτηρίζει. Σε κάθε περίπτωση τα αποτελέσματα κατά τους θερινούς μήνες υπερδιπλασιάζουν τις παραγόμενες ποσότητες ΧΒΕ. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα παρακάτω Διαγράμματα.



Διάγραμμα 4.4: Δυναμικό Ξενοδοχείων ανά νομό.

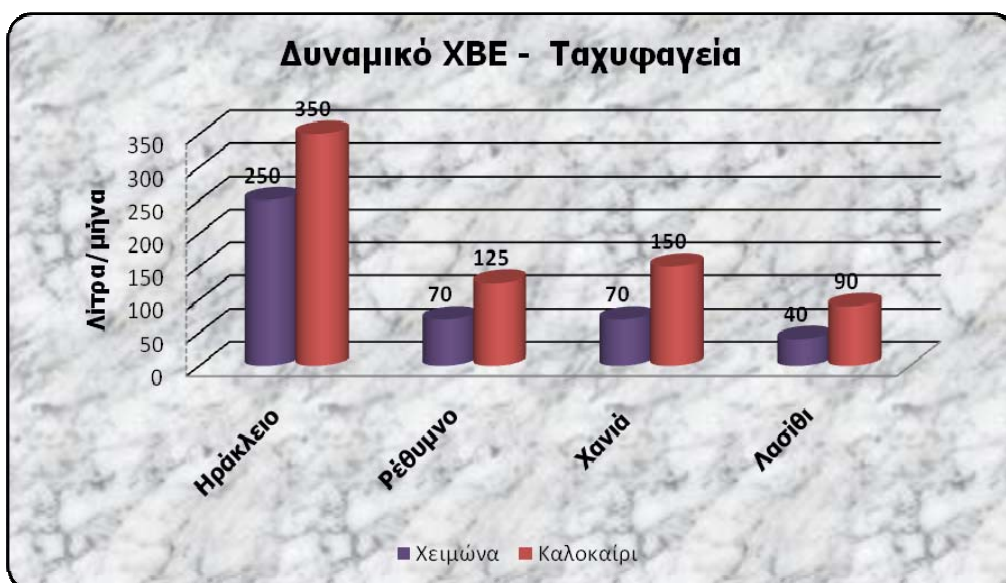
Παρατηρείται υπερδιπλασιασμός των τιμών λόγω της τουριστικής περιόδου. Όπως προαναφέρθηκε το σύνολο των ξενοδοχειακών συγκροτημάτων λειτουργούν

μονάχα κατά την καλοκαιρινή περίοδο. Τα αποτελέσματα αποτελούν μέση τιμή των αποτελεσμάτων.

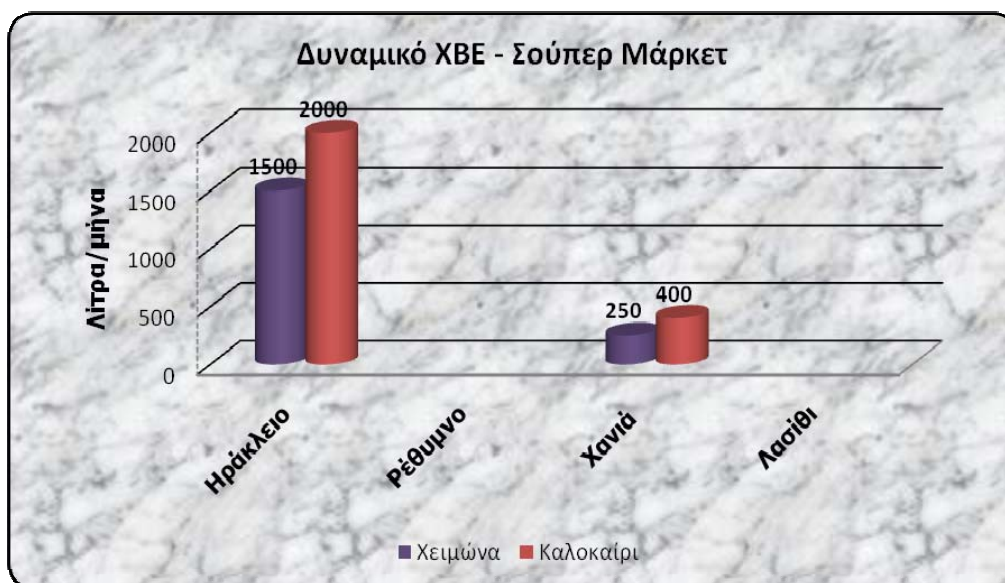


Διάγραμμα 4.5: Δυναμικό Εστιατορίων ανά νομό.

Παρατηρείται υπερδιπλασιασμός των τιμών λόγω της τουριστικής περιόδου. Μονάχα στο νομό Ηρακλείου η χειμερινή περίοδος παρουσιάζει αξιόλογες ποσότητες και είναι λογικό μιας και ο νομός Ηρακλείου αποτελείται από διπλάσιους και περισσότερους κατοίκους από τους υπόλοιπους νομούς. Οι νομοί Λασιθίου, Ρεθύμνου και Χανίων αποτελούν κατεξοχήν τουριστικούς προορισμούς γι αυτό και οι ποσότητες υπερδιπλασιάζονται κατά τους θερινούς μήνες. Τα αποτελέσματα αποτελούν μέση τιμή των αποτελεσμάτων της έρευνας.



Διάγραμμα 4.6: Δυναμικό Ταχυφαγείων ανά νομό.



Διάγραμμα 4.7: Δυναμικό Ταχυφαγείων ανά νομό.

Όσον αφορά τα στέκια ανακύκλωσης (σούπερ μάρκετ), η συλλογή των ελαίων γίνεται από τους πολίτες. Παρατηρείται αύξηση κατά τους θερινούς μήνες. Και σε αυτή την περίπτωση η αύξηση οφείλεται στην προσέλευση τουριστών. Τα αποτελέσματα αποτελούν μέση τιμή των αποτελεσμάτων.

Χωρητικότητα κάδων συλλογής ελαίων

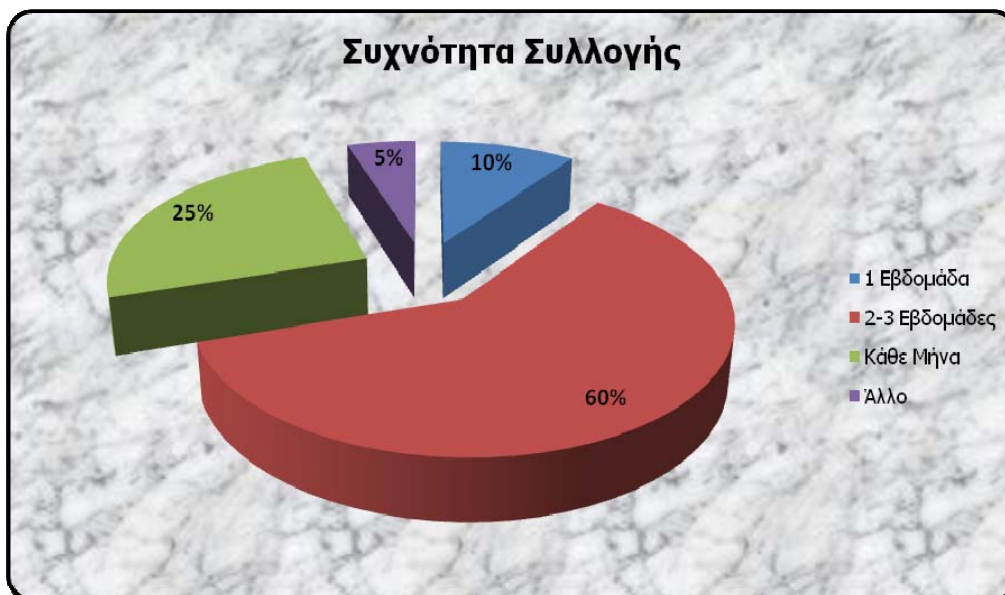
Στο σύνολο τους οι κάδοι οι οποίοι παρέχονται από τις εταιρείες συλλογής στα εστιατόρια και στα ταχυφαγεία είναι χωρητικότητας 50lt λόγω της ευκολότερης μετακίνησής τους. Τα ξενοδοχεία εφοδιάζονται κυρίως με κάδους 100lt ενώ τα στέκια ανακύκλωσης πολιτών (super markets) διαθέτουν μεγαλύτερους κάδους κυρίως 200-300lt. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω Διάγραμμα.



Διάγραμμα 4.8: Χωρητικότητα Κάδων Ανακύκλωσης Ελαίων.

Συχνότητα Συλλογής

Η συχνότητα συλλογής από τις εταιρείες γίνεται κυρίως κάθε 2-3 εβδομάδες. Αυτονόητο είναι ότι οι εταιρείες οργανώνουν σωστά τη συλλογή των ελαίων ώστε να είναι βιώσιμη η επιχείρηση και να συλλέγουν όσο περισσότερα έλαια μπορούν με τα λιγότερα δυνατά έξοδα.



Διάγραμμα 4.9: Συχνότητα Συλλογής ΧΒΕ.

Αποθήκευση

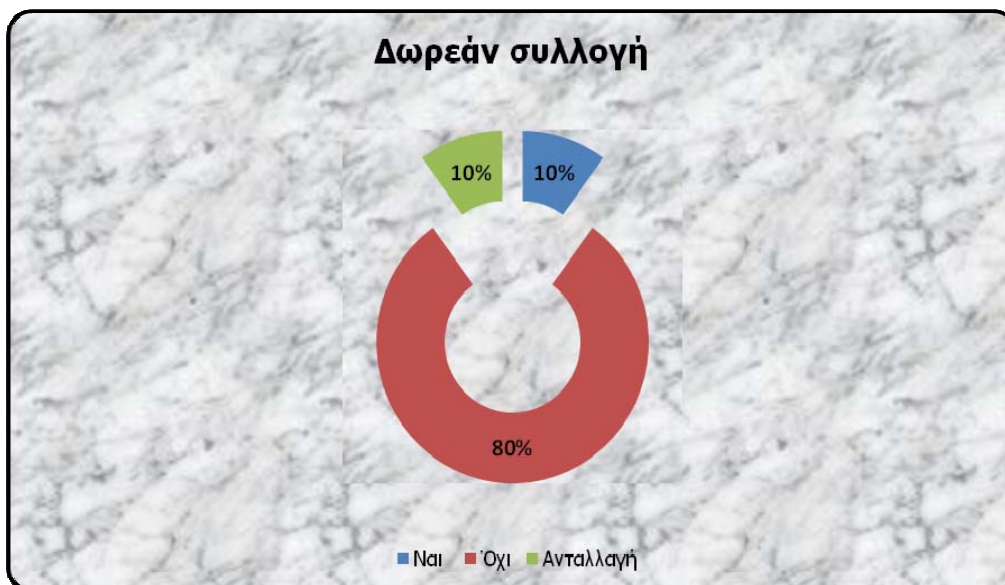
Η αποθήκευση των κάδων συλλογής γίνεται κυρίως σε εσωτερικούς χώρους, σε αποθήκες αλλά και σε ειδικά διαμορφωμένους εξωτερικούς χώρους, όπως υπόστεγα ή εξωτερικές αποθήκες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω Διάγραμμα.



Διάγραμμα 4.10: Αποθήκευση Κάδων Συλλογής.

Αντάλλαγμα Συλλογής

Η συλλογή κατά κύριο λόγο δεν γίνεται δωρεάν. Οι εταιρείες συλλογής τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί αρκετά



Διάγραμμα 4.11: Αντάλλαγμα Συλλογής.

4.3.5.2 Αποτελέσματα Ερωτηματολογίου με τίτλο «Εταιρείες Συλλογής και Μεταφοράς»

Στην συγκεκριμένη παράγραφο αναλύονται τα αποτελέσματα από την έρευνα με μορφή πινάκων αλλά απεικονίζονται και σε μορφή διαγραμμάτων.

Σύμφωνα με την Αποκεντρωμένη Διοίκηση Ηρακλείου υφίστανται δώδεκα (12) επιχειρήσεις συλλογής και μεταφοράς ΧΒΕ, καταφέραμε να επικοινωνήσουμε με τις έξι από αυτές.

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθεται τα στοιχεία τα οποία συλλέχθηκαν από την έρευνα για κάθε μία εταιρεία συλλογής χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων.

Πίνακας 4.3: Στοιχεία Έρευνας Εταιρειών Συλλογής

Εταιρεία	Έδρα	Μέση Ποσότητα / μήνα [tn]	Πόλη διάθεσης	Νομοί Συλλογής	Τιμή Αγοράς Λεπτά/lt	Μέση Τιμή Πώλησης Λεπτά/lt	Τιμή Μεταφοράς Λεπτά/lt
E1 – Φουκ.	Ηράκλειο	15	Λαμία	Η, Λ	30-50	70	**

Εταιρεία	Έδρα	Μέση Ποσότητα / μήνα [tn]	Πόλη διάθεσης	Νομοί Συλλογής	Τιμή Αγοράς Λεπτά/lt	Μέση Τιμή Πώλησης Λεπτά/lt	Τιμή Μεταφοράς Λεπτά/lt
E1 – Φουκ.	Ηράκλειο	15	Λαμία	Η, Λ	30-50	70	**
E2 – Rev.	Ρέθυμνο	40	Κόρινθος	Η, Λ, Χ, Ρ	30-60	60-65	4
E3 – Μπαρ.	Ηράκλειο	30	Βόλος / Εξωτερικό	Η, Λ, Χ, Ρ	50	70	5
E4 – Μιχαλ.	Μυτιλήνη	50	-	Η, Λ, Χ, Ρ	20-60	-	-
E5 – Σαμ.	Ηράκλειο	35	-	Η, Λ, Χ, Ρ	40-60	76	8
E6-Rec.	Ρόδος	11	-	Ρ, Χ	-	-	-

*Η: Ηράκλειο, Λ: Λασιθί, Χ: Χανιά, Ρ: Ρέθυμνο

**Συμπεριλαμβάνεται στην τιμή πώλησης.

Πίνακας 4.4: Σύνολο Ποσοτήτων Συλλογής Ελαίων

Εταιρεία	Μέση Ποσότητα / Μήνα [tn]	Ποσότητα / Χρόνο [tn]
E1 – Φουκ.	15	15*12 = 180
E2 – Rev.	40	40*12 = 480
E3 – Μπαρ.	30	30*12= 360
E4 – Μιχαλ.	50	50*12= 600
E5 – Σαμ.	35	35*12 = 420
E6-Rec.	11	11*12 = 132
Σύνολο	2172 [tn]	
Μέση Τιμή ανά Εταιρεία / μήνα	38.75 [tn]**	
Μέση Τιμή ανά Εταιρεία /Χρόνο	38.75*12 = 465 [tn]	

*Η: Ηράκλειο, Λ: Λασιθί, Χ: Χανιά, Ρ: Ρέθυμνο

***Δύο από τις έξι εταιρείες δραστηριοποιούνται μόνο στους 2 νομούς του νησιού επομένως δεν λαμβάνονται υπόψη στη μέση τιμή.*

Ενδεικτικά παρουσιάζονται στοιχεία τα οποία ανακτήθηκαν από εταιρεία μετά από αίτημα του Υπουργείου Περιβάλλοντος Ενεργειακής & Κλιματικής Αλλαγής, η οποία δραστηριοποιείται στους νομούς Ρεθύμνου και Χανίων ώστε να επισημανθεί η πτώση της παραγωγής και συλλογής τα τελευταία χρόνια λόγω της κρίσιμης οικονομικής κατάστασης όπου βρίσκεται η Χώρα μας.

Πίνακας 4.5: Καταγραφή Ποσοτήτων για 4 χρόνια

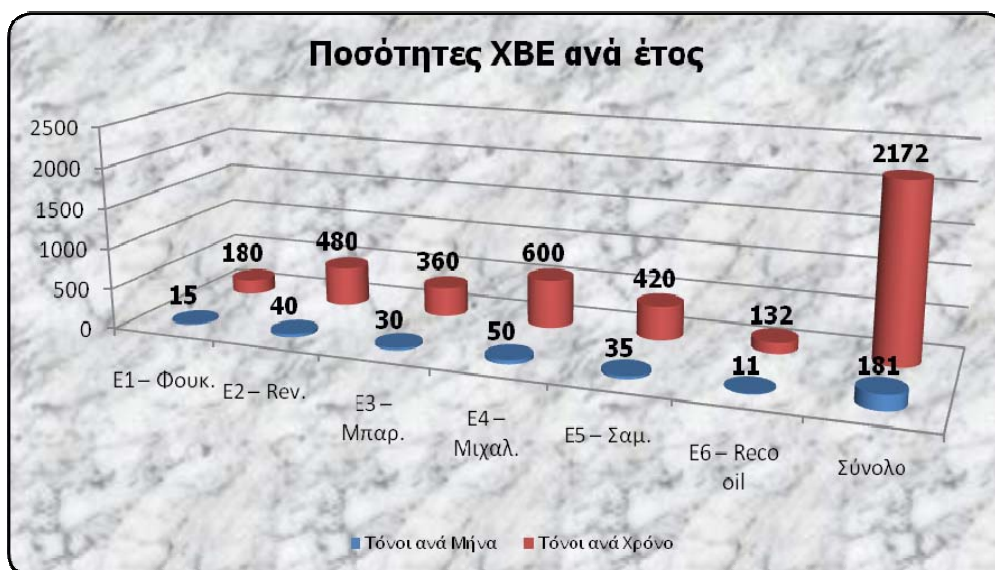
Έτος	Συνολική Ποσότητα / Έτος [kg]	Μέση Ποσότητα / Μήνα [tn]
2009	222.875	18.57
2010	186.251	15.52
2011	132.925	11.07
2012	134.510	11.20

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι από το 2009 έως το 2012 έχουμε μεγάλη πτώση στην ποσότητα συλλογής των χρησιμοποιημένων ελαίων και προφανώς αυτό οφείλεται στην οικονομική κατάσταση της Χώρας μας, όπου τα τελευταία χρόνια έχουν πέσει κατά πολύ τα έσοδα των επιχειρήσεων μαζικής εστίασης λόγω της πολύ μειωμένης κίνησης των πελατών.

Ποσότητες Συλλογής (Εποχιακή Διακύμανση)



Διάγραμμα 4.12: Ποσότητες Συλλογής ΧΒΕ ανά μήνα.



Διάγραμμα 4.13: Ποσότητες Συλλογής ΧΒΕ ανά μήνα και Έτος.

Εξοπλισμός Εταιρείας Συλλογής

Η πλειονότητα των εταιριών συλλογής ΧΒΕ, οι οποίες έλαβαν μέρος στην έρευνα είναι εξοπλισμένες με τουλάχιστον 2 οχήματα συλλογής. Οι περισσότερες των εταιριών καλύπτουν το σύνολο του νησιού, επομένως απαιτούνται τουλάχιστον 2 οχήματα τα οποία ασχολούνται με την συλλογή των ΧΒΕ. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω Διάγραμμα.



Διάγραμμα 4.14: Οχήματα συλλογής Εταιρείας.

Ποσοστό Συνεργαζόμενων Εταιρειών

Το σύνολο των επιχειρήσεων μαζικής εστίασης με τις οποίες συνεργάζονται οι εταιρείες συλλογής είναι κατά 85% εστιατόρια και ταχυφαγεία. Οι επιχειρήσεις αυτές

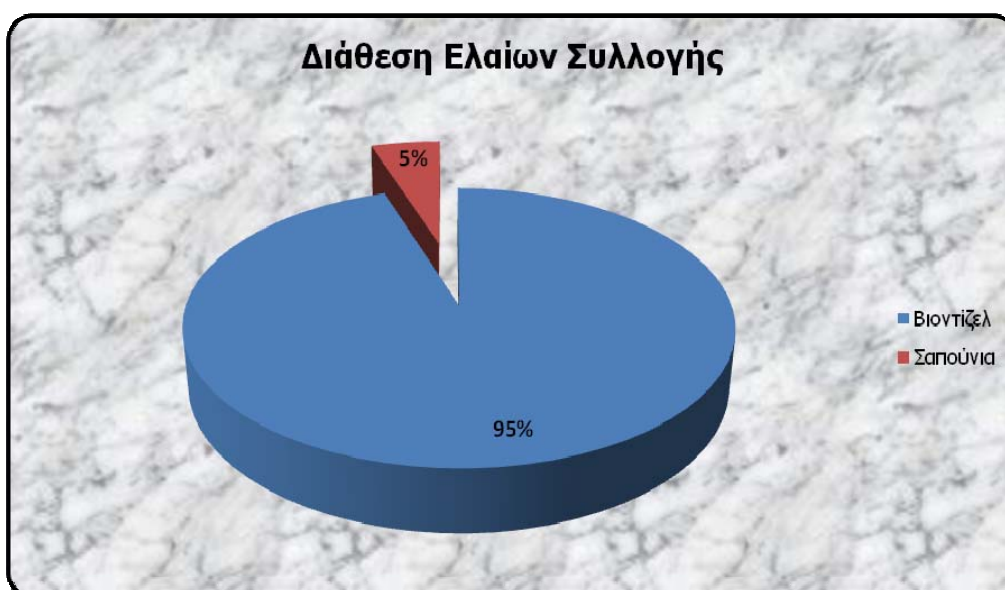
συγκεντρώνουν τις μεγαλύτερες ποσότητες ΧΒΕ, για το λόγο αυτόν και οι εταιρείες στρέφονται προς αυτούς με στόχο πάντα την αύξηση των κερδών τους. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω Διάγραμμα.



Διάγραμμα 4.15: Ποσοστό Συνεργαζόμενων Εταιριών.

Διάθεση Ελαίων Συλλογής

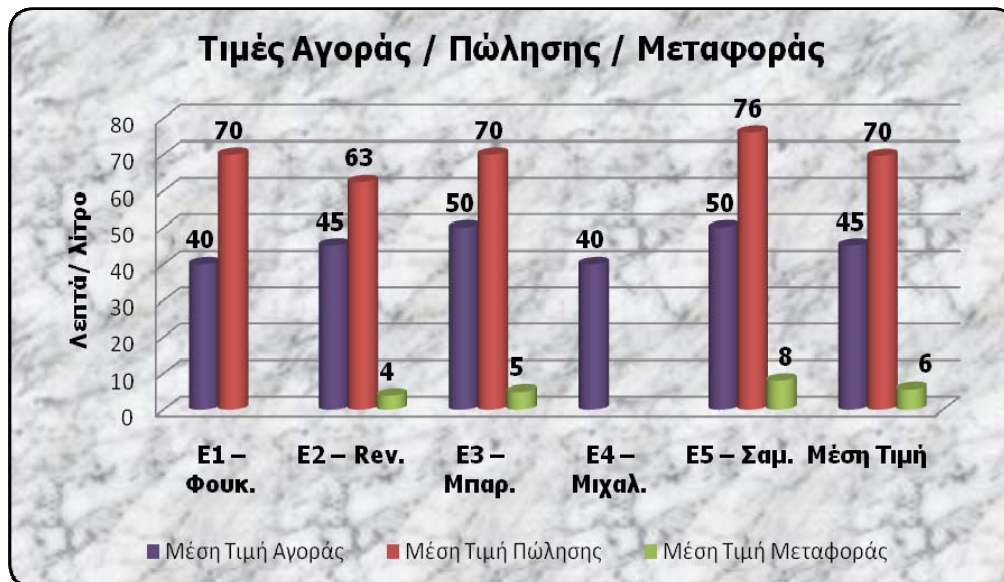
Τα ΧΒΕ από τις εταιρείες διατίθενται σε εταιρείες κυρίως της Κεντρικής και Βόρειας Ελλάδος για την παραγωγή βιοντίζελ. Μόνο μια εταιρεία η οποία δραστηριοποιείται στη Μυτιλήνη διαθέτει πολύ μικρό μέρος των ΧΒΕ στη βιομηχανία της σαπωνοποιίας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω Διάγραμμα.



Διάγραμμα 4.16: Διάθεση Ελαίων Συλλογής.

Τιμή Αγοράς, Πώλησης και Μεταφοράς

Σημαντική παράμετρος για τη βιωσιμότητα κάθε επιχείρησης είναι τα κέρδη της. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω Διάγραμμα.



Διάγραμμα 4.17: Τιμές Αγοράς / Πώλησης / Μεταφοράς.

4.3.6 Εκτίμηση Δυναμικού ΧΒΕ βάση της Έρευνας με την μορφή Ερωτηματολογίων

Από τα δεδομένα που συλλέχθηκαν από το ερωτηματολόγιο το οποίο αφορά τις επιχειρήσεις μαζικής εστίασης υπολογίζεται η συνολική παραγωγή ανά νομό και είδος επιχείρησης με χρήση μέσης τιμής, η οποία προκύπτει από τις ερωτηθείσες επιχειρήσεις σε κάθε τομέα. Το ποσοστό στο νομό Ηρακλείου στο σύνολο των ερωτηματολογίων (70%) είναι αρκετά μεγάλο, επομένως και τα αποτελέσματα θεωρούνται περισσότερο αντιπροσωπευτικά. Στους υπόλοιπους νομούς τα αποτελέσματα θεωρούνται λιγότερα αντιπροσωπευτικά λόγω του μικρότερου ποσοστού επιχειρήσεων. Για να καταλήξουμε σε εκτιμήσεις αποτελεσμάτων, γίνονται κάποιες παραδοχές οι οποίες αναλύονται παρακάτω για κάθε είδος επιχείρησης και νομό. Επίσης θεωρούμε ότι η χειμερινή περίοδος διαρκεί έξι μήνες και η καλοκαιρινή τους υπόλοιπους έξι. Παρακάτω απεικονίζονται με μορφή διαγραμμάτων τα αποτελέσματα ανά έτος για κάθε είδος επιχείρησης και αναλύονται οι παραδοχές οι οποίες λαμβάνονται υπόψη.

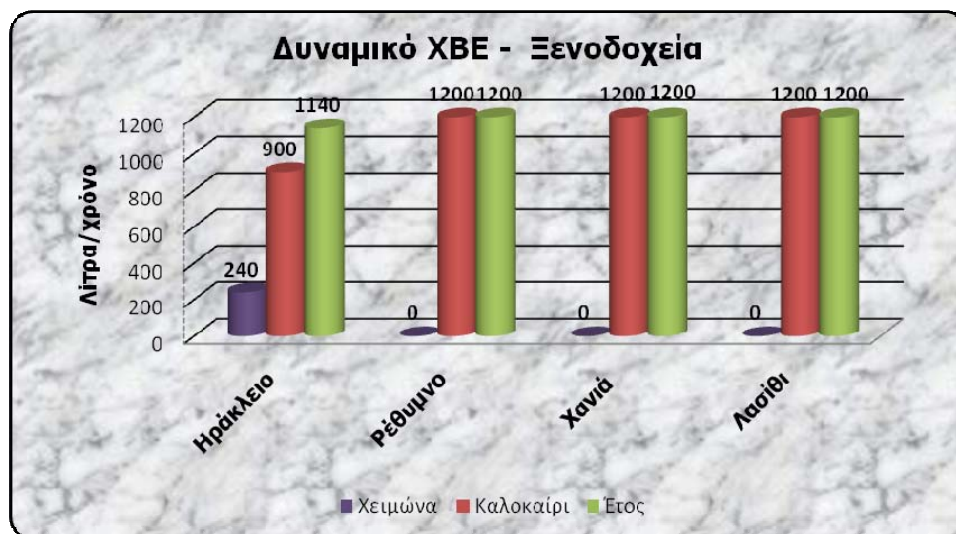
Ξενοδοχεία

Όσον αφορά τα ξενοδοχεία είναι γνωστό ότι μόνο μεγάλα ξενοδοχεία (ξενοδοχεία 5 και 4 αστέρων) προσφέρουν ολοκληρωμένες υπηρεσίες σίτισης των πελατών τους. Πολλές φορές ούτε αυτό ισχύει πάντα σύμφωνα με πληροφορίες από το Σύνδεσμο Ξενοδόχων Κρήτης.

Συνεπώς, απομονώθηκαν μονάχα τα ξενοδοχεία 5 και 4 αστέρων για κάθε νομό για να υπολογιστούν οι ποσότητες ΧΒΕ οι οποίες συλλέγονται. Επομένως ελέγχεται ένα ποσοστό περίπου 15% στον Νομό Ηρακλείου ένα 3-4 % στους υπόλοιπους νομούς. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται ο αριθμός των ξενοδοχείων για τα οποία θεωρείται ότι παράγουν την μέση τιμή των καταγραμμένων από την έρευνα ποσοτήτων. Τα στοιχεία βρεθήκαν μέσα από αναζητήσεις στο διαδίκτυο.

Πίνακας 4.6: Δυναμικό ΧΒΕ / έτος από Ξενοδοχεία Κρήτης

Νομός	Ξενοδοχεία	Ξενοδοχεία (5 αστέρων)	Ξενοδοχεία (4 αστέρων)	Σύνολο Ξενοδοχεία (5 & 4 αστέρων)	Δυναμικό ΧΒΕ [tn/έτος]
Ηράκλειο	497	11	48	59	67
Λασιθί	206	23	41	64	77
Ρέθυμνο	312	10	48	58	70
Χανιά	537	15	39	54	65
Σύνολο					278

**Διάγραμμα 4.18:** Δυναμικό Ξενοδοχείων ανά νομό / έτος.

Συνεπώς σύμφωνα με τις παραπάνω παραδοχές παράγονται περίπου **278 τόννοι / έτος ΧΒΕ** από τα **ξενοδοχεία 5 και 4 αστέρων** του νησιού της Κρήτης.

Εστιατόρια & Ταχυφαγεία

Όσον αφορά τα εστιατόρια και τα ταχυφαγεία παρόλο που εξετάστηκαν ξεχωριστά στην έρευνα και προέκυψαν διαφορετικές μέσες τιμές παραγωγής ΧΒΕ, σε αυτό το στάδιο της μελέτης εξετάζονται μαζί διότι δεν είναι εύκολο να διαχωριστούν από τα στοιχεία τα οποία δόθηκαν συνολικά από τα Επιμελητήρια.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μέσες τιμές δυναμικού ΧΒΕ ανά είδος επιχείρησης καθώς και η τελική μέση τιμή για κάθε νομό η οποία λαμβάνεται υπόψη στους υπολογισμούς. Μια ακόμη παραδοχή η οποία γίνεται είναι ότι οι μισές επιχειρήσεις σε κάθε νομό λαμβάνονται υπόψη στον τελικό υπολογισμό. Αυτό γίνεται ώστε τα αποτελέσματα να είναι περισσότερο ρεαλιστικά αφού το ποσοστό ερωτηθέντων σε κάθε νομό είναι πολύ μικρό σε σχέση με το σύνολο, αρκετές επιχειρήσεις οι οποίες βρίσκονται εκτός των ορίων των αστικών περιοχών δεν γνωρίζουν τη διαδικασία ανακύκλωσης ΧΒΕ και σίγουρα οι ποσότητες οι οποίες παράγουν είναι πολύ χαμηλότερες από την υπολογιζόμενη μέση τιμή. Επίσης πολλές επιχειρήσεις διακόπτουν την λειτουργία τους κατά τη διάρκεια του χειμώνα.

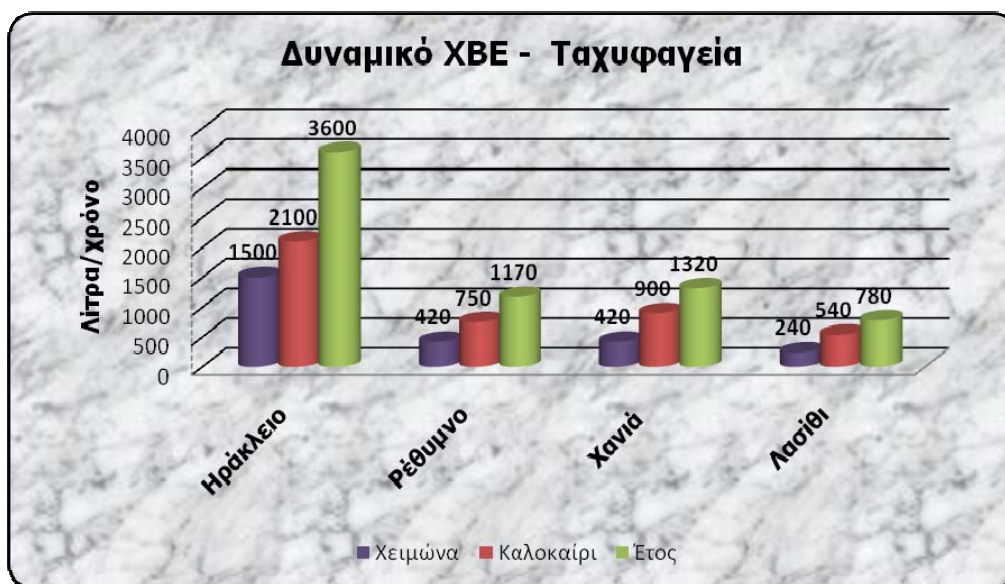
Πίνακας 4.7: Δυναμικό ΧΒΕ / έτος από Εστιατόρια & Ταχυφαγεία Κρήτης

Νομός	Εστιατόρια [tn/έτος]	Ψητοπωλεία / Fast Foods [tn/έτος]	Μέση τιμή [tn/έτος]	Σύνολο Εστιατορίων & fast food *	Δυναμικό ΧΒΕ [tn/έτος]
Ηράκλειο	2.85	3.6	3.23	963*	3105
Λασιίθι	1.2	0.78	0.99	396*	392
Ρέθυμνο	1.1	1.17	1.14	384*	435
Χανιά	1.74	1.32	1.53	598*	915
Σύνολο					4848

**Παραδοχή: Λαμβάνονται οι μισές επιχειρήσεις για τον υπολογισμό των τελικών ποσοτήτων.*



Διάγραμμα 4.19: Δυναμικό Εστιατορίων ανά νομό / έτος.



Διάγραμμα 4.20: Δυναμικό Ταχυφαγείων ανά νομό / έτος.

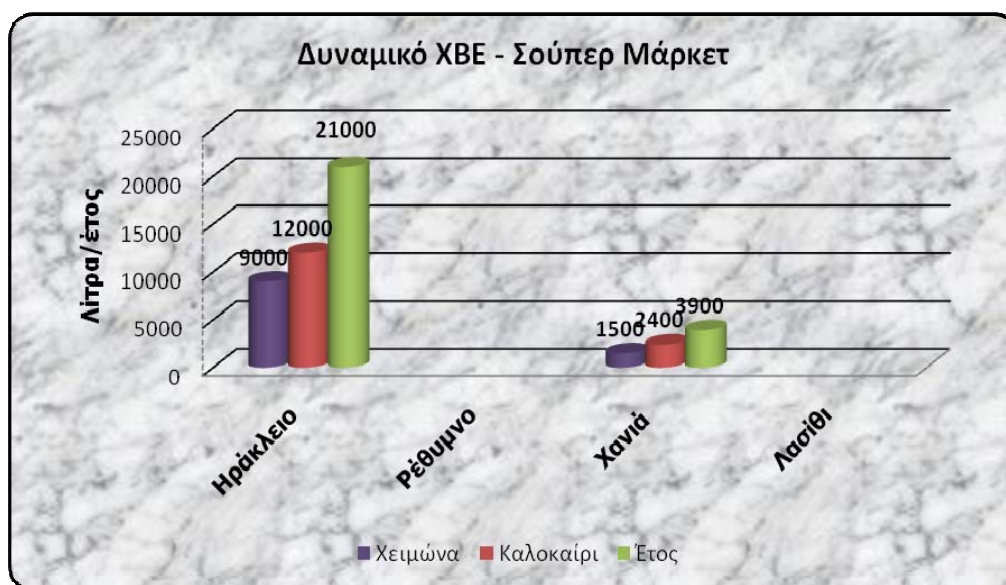
Συνεπώς σύμφωνα με τις παραπάνω παραδοχές παράγονται περίπου **4848 τόνοι / έτος ΧΒΕ** από τα **εστιατόρια και ταχυφαγεία** του νησιού της Κρήτης.

Στέκια ανακύκλωσης – Σούπερ Μάρκετ

Όσον αφορά τα στέκια ανακύκλωσης των πολιτών (σούπερ μάρκετ) στον νομό Ηρακλείου δυο (2) αλυσίδες σούπερ μάρκετ έχουν στήσει στέκια ανακύκλωσης ενώ στα Χανιά μόνο μία.

Συνεπώς, θεωρούνται ότι συλλέγονται 42 τόνοι ανά έτος στον νομό Ηρακλείου για τις δύο αλυσίδες επιχειρήσεων και περίπου 8 τόνοι ανά έτος στο νομό Χανίων.

Σίγουρα και στους άλλους νομούς γίνεται συλλογή αλλά δεν λαμβάνονται υπόψη λόγω έλλειψης στοιχείων.



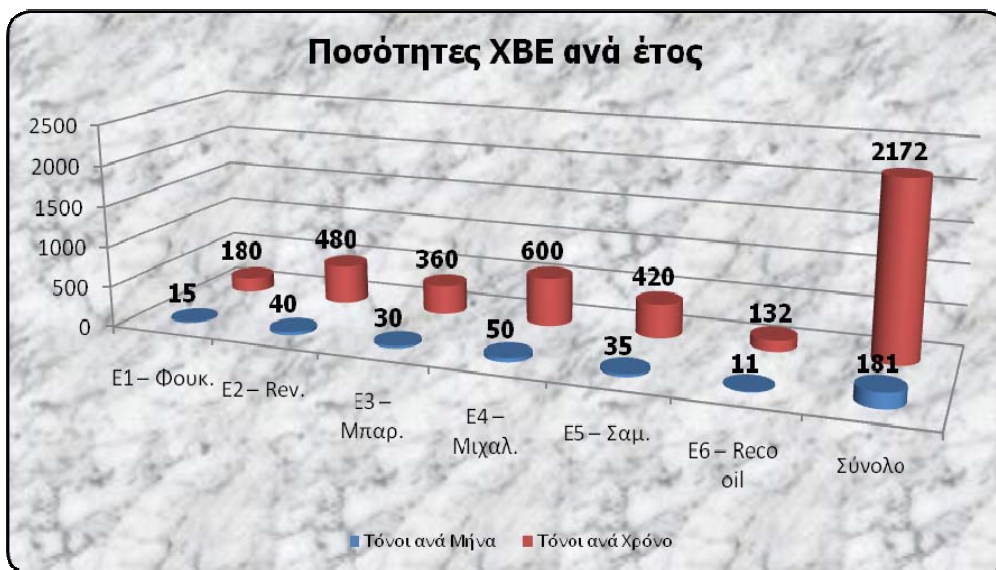
Διάγραμμα 4.20: Δυναμικό Σούπερ Μάρκετ ανά νομό / έτος.

Σύμφωνα με τις παραπάνω παραδοχές συλλέγονται περίπου **50 τόνοι / έτος ΧΒΕ** στα στέκια ανακύκλωσης του νησιού της Κρήτης.

Συμπερασματικά σύμφωνα με τις παραπάνω παραδοχές παράγονται περίπου **5180 τόνοι / έτος ΧΒΕ** από **όλες τις επιχειρήσεις μαζικής εστίασης και τα στέκια ανακύκλωσης** του νησιού της Κρήτης.

Εταιρείες Συλλογής

Όσον αφορά τις εταιρείες συλλογής, από τις δώδεκα (12) οι οποίες δραστηριοποιούνται στην Κρήτη οι τέσσερις (4), οι οποίες δραστηριοποιούνται και στους τέσσερις νομούς παρουσιάζουν μέση τιμή συλλογής περίπου 465 τόνους τον χρόνο ενώ οι υπόλοιπες δύο οι οποίες δραστηριοποιούνται μόνο στους δύο νομούς παρουσιάζουν μέση τιμή συλλογής περίπου 156 τόνους τον χρόνο. Κάνοντας την παραδοχή ότι και οι υπόλοιπες έξι (6) συλλέγουν μια μέση τιμή από τους 465 και 156 τόνους δηλαδή 310 τόνους το χρόνο έκαστη, το σύνολο αυξάνεται κατά $310 \cdot 6 = 1.860$ τόνους ακόμη.

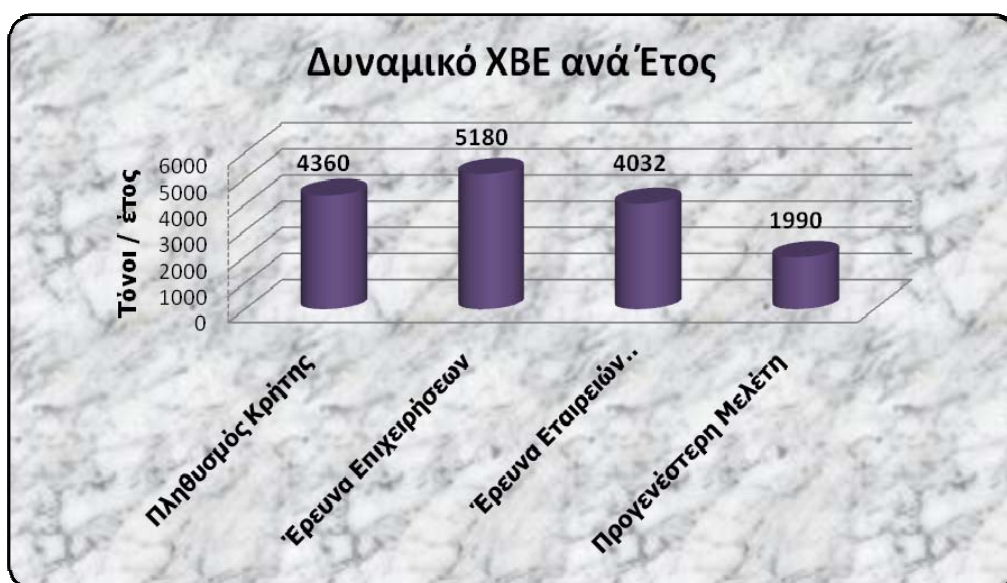


Διάγραμμα 4.21: Ποσότητες Συλλογής ΧΒΕ ανά μήνα και Έτος.

Συνεπώς σύμφωνα με τις παραπάνω παραδοχές συλλέχθηκαν από τις εταιρείες συλλογής περίπου **4032 τόνοι / έτος ΧΒΕ** από τις επιχειρήσεις μαζικής εστίασης και τα στέκια ανακύκλωσης του νησιού της Κρήτης.

4.3.7 Σύγκριση αποτελεσμάτων

Στην παρούσα παράγραφο, παρουσιάζονται συνολικά και συγκρίνονται τα αποτελέσματα από τα παραπάνω. Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζονται τα αποτελέσματα του εκτιμώμενου δυναμικού ΧΒΕ ανά μέθοδο λαμβάνοντας υπόψη πάντα τις παραδοχές οι οποίες έγιναν κατά τους τελικούς υπολογισμούς.



Διάγραμμα 4.22: Δυναμικό ΧΒΕ ανά Έτος στην Κρήτη.

Είναι φανερό ότι υπάρχουν αποκλίσεις μεταξύ των μεθόδων εκτίμησης του δυναμικού ΧΒΕ στην Κρήτη. Βέβαια οι αποκλίσεις δεν θεωρούνται πολύ μεγάλες παρά μόνο από τα αποτελέσματα από προγενέστερες μελέτες που είχαν γίνει το 2001. Η απόκλιση αυτή είναι λογική αφού το 2001 δεν ήταν τόσο αναπτυγμένη η παραγωγή βιοντίζελ από ΧΒΕ. Συνεπώς δεν λαμβάνεται υπόψη στα τελικά αποτελέσματα.

Σύμφωνα με τα παραπάνω η συνολικά παραγόμενη ποσότητα ΧΒΕ στην Κρήτη ανέρχεται ετησίως περίπου σε 4.500 τόνους.

4.3.8 Συμπεράσματα για Παραγωγή Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Ελαίων

Η επισκόπηση των επιμέρους μεθόδων υπολογισμού των διαθέσιμων ποσοτήτων ΧΒΕ υποδεικνύουν συγκρίσιμες τιμές με την τιμή που προέκυψε από την έρευνα (5180 τόνοι / έτος). Σε κάθε περίπτωση η μέση τιμή υπολογισμού από τις μεθόδους 4.500 τόνους ετησίως αποδεικνύει τη μεγάλη δύναμη του νησιού στην Παραγωγή ΧΒΕ. Από την έρευνα προέκυψαν σημαντικοί δείκτες παραγωγικότητας χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων ανά επιχείρηση για τον κάθε νομό. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι Δείκτες παραγωγικότητας ανά νομό.

Πίνακας 4.8: Δείκτες Παραγωγικότητας ΧΒΕ

Νομός	Εστιατόρια [tn/έτος]	Ψητοπωλεία / Fast Foods [tn/έτος]	Ξενοδοχεία
Ηράκλειο	2.85	3.6	1.14
Λασιόθι	1.2	0.78	1.20
Ρέθυμνο	1.1	1.17	1.20
Χανιά	1.74	1.32	1.20

Τέλος πρέπει να επισημανθεί ότι τα αποτελέσματα αυτά έχουν προκύψει μετά από έρευνα που καλύπτει το 70% τον Νομό Ηρακλείου και το υπόλοιπο 30% τους υπόλοιπους νομούς. Όσον αφορά το δυναμικό σε κάθε περίπτωση τα αποτελέσματα στηρίζονται σε παραδοχές και είναι θεωρητικά διότι δεν έχουν ληφθεί υπόψη διάφοροι παράγοντες κατά την συλλογή των ΧΒΕ, όπως η γεωγραφική κατανομή των πηγών παραγωγής και πόσο βιώσιμη είναι η συλλογή τους ειδικά στις μέρες μας όπου παρουσιάζεται μεγάλη αύξηση των καυσίμων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ – ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

5.1 Εισαγωγή

Η παραγωγή βιοντίζελ διεξάγεται σε διαφορετικού μεγέθους εγκαταστάσεις από φυτικά και ζωικά έλαια που διαφέρουν στην ποιότητα και στην προέλευση. Για τους παραπάνω λόγους ήταν απαραίτητο να καθιερωθεί μια τυποποίηση της ποιότητας των καυσίμων για να εγγυηθεί την απόδοση μηχανών χωρίς οποιαδήποτε δυσκολία. Δεδομένου ότι η τυποποίηση είναι προαπαιτούμενη για την επιτυχή εισαγωγή και διείσδυση του βιοντίζελ στην αγορά καθορίστηκαν πρότυπα ή οδηγίες για την ποιότητα του βιοντίζελ σε αρκετές χώρες.

Το καλύτερο τρέχον μέτρο για τον έλεγχο της ποιότητας βιοντίζελ είναι τα πρότυπα ASTM, και EN. Το ASTM D 6751 αποτελεί τυποποιημένη προδιαγραφή για το απόθεμα μίγματος καυσίμων βιοντίζελ (B100) για τα καύσιμα αποστάγματος καθώς και το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14214-2009.

Στο παρόν κεφάλαιο αναλύονται οι ιδιότητες του βιοντίζελ και των πρώτων υλών καθώς και οι μεθοδολογίες μέτρησης τους.

5.2 Γενικά Χαρακτηριστικά

Η ποιότητα του βιοντίζελ μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες. Οι κύριοι παράγοντες παρατίθενται παρακάτω:

- Η ποιότητα των πρώτων υλών
- Η περιεκτικότητα του φυτικού ελαίου ή του ζωικού λίπους σε λιπαρά οξέα

- Η διαδικασία παραγωγής αλλά και τα υλικά που χρησιμοποιούνται
- Παράμετροι μετα - παραγωγής (Κορωνίου, 2008).

5.3 Προδιαγραφές – Πρότυπα Βιοντίζελ και Πρώτων υλών

5.3.1 Πρότυπα Πρώτων Υλών

Οι απαιτούμενες προδιαγραφές των χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων παρατίθεται στον παρακάτω πίνακα. Οι συγκεκριμένες προδιαγραφές ισχύουν για χρήση χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Όσον αφορά την παραγωγή βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια δεν βρέθηκαν συγκεκριμένες προδιαγραφές για τις φυσικοχημικές ιδιότητες των χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων. Στον πίνακα 5.2 παρουσιάζονται προδιαγραφές κάποιων φυσικοχημικών ιδιοτήτων σύμφωνα με τις προδιαγραφές του AOCS (American Oil Chemists Society), (Uzun et al., 2012).

Πίνακας 5.1: Προδιαγραφές Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Ελαίων «Τηγανελαιών»

Ιδιότητα	Μονάδες	Όρια αποδεκτών τιμών	Μέθοδος
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m ³	min. 900/max 950	ASTMD40
Σημείο ανάφλεξης	°C	min. 200	EN ISO 2719
Καθαρή Θερμογόνος Δύναμη	kJ/kg	min. 36000	ASTM D240
Αριθμός κετανίου	-	min. 39	IP 498
Κινηματικό Ιξώδες στους 40°C	mm ² /s	max. 36	ASTM D445
Περιεκτικότητα σε τέφρα	Masse - %	max. 0.1	ISO 6884
Περιεκτικότητα θείου	mg/kg	max. 20	ASTM D5453-93
Σημείο Ροής	°C	min. +10	ASTM D97
Οξειδωτική σταθερότητα, 110°C	H	min. 5	ISO 6886
Ελεύθερα λιπαρά οξέα	Masse - %	max. 2.0	DIN EN ISO 660

Ιδιότητα	Μονάδες	Όρια αποδεκτών τιμών	Μέθοδος
Περιεκτικότητα σε νερό	mg/kg	max. 750	EN ISO 12397
Αριθμός Οξύτητας	Mg KOH/g	max. 2.0	DIN EN ISO 660
Περιεκτικότητα Φωσφόρου	mg/kg	max. 15	ASTM D3231-99
Βαθμός ακαθαρσιών	mg/kg	max. 25	DIN EN 12662

Τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά είναι τα εξής:

- Φιλτράρισμα στο 1μm
- ΕΛΟ (Ελεύθερα Λιπαρά Οξέα): < 2 – 3%
- MIU (Moisture, Insolubles, Unsaponifiables): < 1.

Πίνακας 5.2: Προδιαγραφές Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Ελαίων «Τηγανελαιών» (Uzun et al., 2012)

Ιδιότητα	Μονάδες	Όρια αποδεκτών τιμών (AOCS)
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m ³	942
Δείκτης Διάθλασης	20°C	1.422
Αριθμός υπεροξειδίων	mg peroxide/gr	2.160
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/gr	1.24
Αριθμός Ιωδίου	gI-/100g	118 - 141

5.3.2 Πρότυπα Βιοντίζελ

Το σύνηθες διεθνές πρότυπο για το βιοντίζελ είναι το EN 14214. Υπάρχουν, όμως, επιπλέον εθνικά πρότυπα για το βιοντίζελ. ASTM D 6751 είναι το συνηθέστερο πρότυπο στην ΗΠΑ και τον Καναδά. Στη Γερμανία οι προδιαγραφές για το βιοντίζελ περιγράφονται στο DIN EN 14214, ενώ στο Ηνωμένο Βασίλειο στο BS EN 14214, παρόλο που τα τελευταία δύο πρότυπα είναι ουσιαστικά ίδια με το διεθνές πρότυπο EN 14214.

Γενικά οι παράμετροι που δίνονται στα τυποποιημένα πρότυπα ASTM D 6751 και EN 14214 καθορίζονται από άλλα πρότυπα ASTM και EN. Για λόγους πληρότητας της εργασίας παρακάτω παρατίθενται και τα δύο πρότυπα.

Οι παράμετροι που καθορίζουν την ποιότητα του βιοντίζελ μπορούν να χωριστούν σε δυο ομάδες. Η μια ομάδα περιέχει τις γενικές παραμέτρους, οι οποίες χρησιμοποιούνται και για τα συμβατικά καύσιμα και η άλλη ομάδα περιγράφει ειδικά τη χημική σύσταση και την καθαρότητα των αλκυλικών εστέρων λιπαρού οξέος (Κορωνίου, 2008).

Οι προδιαγραφές διασφαλίζουν ότι ικανοποιούνται οι ακόλουθοι σημαντικοί παράγοντες στην παραγωγή του βιοντίζελ:

- Πλήρης αντίδραση
- Απομάκρυνση της γλυκερίνης
- Απομάκρυνση του καταλύτη
- Απομάκρυνση της αλκοόλης
- Απουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων
- Χαμηλή περιεκτικότητα σε Θείο

Οι τυπικοί βιομηχανικοί έλεγχοι για να καθορίσουν αν το βιοντίζελ ακολουθεί τις προδιαγραφές περιλαμβάνουν την αέρια χρωματογραφία, έλεγχος που επαληθεύει μόνο τις κυριότερες από τις προηγούμενες παραμέτρους. Υπάρχουν βέβαια και πληρέστεροι έλεγχοι οι οποίοι όμως είναι και ακριβότεροι. Το βιοντίζελ που ικανοποιεί τις προδιαγραφές ποιότητας είναι μη τοξικό με ένδειξη τοξικότητας LD50 (wikipedia, GNU Free Documentation License ; aenaon.net).

Στον παρακάτω Πίνακα παρατίθεται το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN14214 καθώς και οι μέθοδοι ανάλυσης και ο τρόπος προσδιορισμού της κάθε ιδιότητας.

Πίνακας 5.3: Ευρωπαϊκό Πρότυπο Βιοντίζελ EN14214 (Demirbas, 2009)

N_o	Ιδιότητα	Μέθοδος	Όρια αποδεκτών τιμών	Τρόπος προσδιορισμού
1	Περιεκτικότητα σε εστέρες	EN 14103	96.5 min [%, m/m]	GC
2	Πυκνότητα στους 15°C	EN ISO 3675 EN ISO 12185	860-900 [kg/m ³]	Πυκνόμετρο Προσδιορισμός πυκνότητας API

Νο	Ιδιότητα	Μέθοδος	Όρια αποδεκτών τιμών	Τρόπος προσδιορισμού
				με την υγρομετρική μέθοδο EN ISO 3675
3	Κινηματικό Ιξώδες στους 40°C	EN ISO 3104	3.50-5.00 [mm ² /s]	Ιξωδόμετρα τύπου U
4	Σημείο ανάφλεξης	EN ISO 3679	101 min [°C]	Ταχείας ισορροπίας κλειστού δοχείου
5	Περιεκτικότητα θείου	EN ISO 20846	10 max [mg/kg]	Υπεριώδη Φθορισμό
6	Υπόλειμμα Άνθρακα (στο 10% του υπολείμματος απόσταξης)	EN ISO 10370	0.30 max [%, m/m]	MCRT Micro Carbon Residue Test
7	Αριθμός κετανίου	EN ISO 5165	51 min	Μηχανή κετονίων
8	Περιεκτικότητα σε θειική τέφρα	ISO 3987	0.02 max [%, m/m]	-
9	Περιεκτικότητα σε νερό	EN ISO 12937	500 max [mg/kg]	Προσδιορισμός νερού σε προϊόντα με την κουλομετρική μέθοδο KARL-FISCHER
10	Συνολική Επιμόλυνση	EN 12662	24 max [mg/kg]	Με διήθηση
11	Διάβρωση ελάσματος χαλκού (3ώρες στους 50°C)	EN ISO 2160	Class 1 [ταξινόμηση]	-
12	Οξειδωτική σταθερότητα, 110°C	EN 14112	6 min [hours]	Rancimat, 6 ώρες απαίτηση
13	Αριθμός Οξύτητας	EN 14014	0.5 max [mg KOH/g]	PP Χρωματομετρική Τίτλοποίηση
14	Αριθμός Ιωδίου	EN 14111	120 min	Με τιτλοδότηση

Νο.	Ιδιότητα	Μέθοδος	Όρια αποδεκτών τιμών	Τρόπος προσδιορισμού
15	Μεθυλεστέρα λινολενικού οξέος	EN 14103	12 max [%, m/m]	GC
16	Πολυακόρεστοι Μεθυλεστέρες (>=4 διπλοί δεσμοί)	-	1 max	GC
17	Περιεκτικότητα σε Μεθανόλη	EN 14110	0.2 max [%, m/m]	GC
18	Περιεκτικότητα σε Μονογλυκερίδια	EN 14105	0.8 max [%, m/m]	GC
19	Περιεκτικότητα σε Διγλυκερίδια	EN 14105	0.2 max [%, m/m]	GC
20	Περιεκτικότητα σε Τριγλυκερίδια	EN 14105	0.2 max [%, m/m]	GC
21	Ελεύθερη Γλυκερίνη	EN 14105 EN 14106	0.02 max [%, m/m]	GC
22	Συνολική Γλυκερίνη	EN 14105	0.25 max [%, m/m]	GC
23	Ομάδα I Μέταλλα (Na ⁺ , K ⁺)	EN 14108 EN 14109	5 max [mg/kg]	φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS)
24	Ομάδα II Μέταλλα (Ca ²⁺ , Mg ²⁺)	EN 14538	5 max [mg/kg]	ICP Φασματομετρία μάζας
25	Περιεκτικότητα Φωσφόρου	EN 14107	10 max [mg/kg]	ICP Φασματομετρία μάζας

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι αμερικάνικες προδιαγραφές ASTM D6751. Το πρότυπο EN 14214 περιλαμβάνει προδιαγραφή για την πυκνότητα 860-900 kg/m³ και την περιεκτικότητα σε εστέρες ενώ το ASTM D6751 πρότυπο δεν περιλαμβάνει προδιαγραφές για την πυκνότητα και τους εστέρες.

Πίνακας 5.4: Αμερικάνικο Πρότυπο Βιοντίζελ ASTM D6751 (Murugesan, 2009)

№	Ιδιότητα	Μέθοδος	Όρια αποδεκτών τιμών	Τυπικά Αποτελέσματα
1	Σημείο ανάφλεξης	D93	130 min [°C]	173 [°C]
2	Ύδωρ και ίζημα	D2709	0.050 [%vol]	<0.025
3	Κινηματικό Ιξώδες στους 40°C	D445	1.9-6.0 [mm ² /s]	3.9
4	Περιεκτικότητα σε θειική τέφρα	D874	0.020 max [%mass]	0.01
5	Περιεκτικότητα θείου	D5453	0.05 max [%mass]	0
6	Διάβρωση ελάσματος χαλκού	D130	No.3 max	1a
7	Αριθμός κετανίου	D613	47 min	52
8	Σημείο θόλωσης	D2500	Report to customer	-1 [°C]
9	Υπόλειμμα Άνθρακα	D4530	0.05 max [%mass]	<0.001
10	Αριθμός Οξύτητας	D664	0.80 max [mg KOH/g]	0.14
11	Ελεύθερη Γλυκερίνη	D6584	0.020 max [%mass]	0.02
12	Συνολική Γλυκερίνη	D6584	0.240 max [%mass]	0.02
13	Περιεκτικότητα Φωσφόρου	D4951	0.001 max [%mass]	<0.000
14	Θερμοκρασία Απόσταξης	D1160	360 max [°C]	353 [°C]
15	Ειδικό Βάρος	D287	Not Required	0.86
16	Διηλεκτρική Αντοχή, KV	D877	Not Required	47

Στις παρακάτω παραγράφους αναλύονται κάποιες από τις παραπάνω ιδιότητες, οι οποίες ελέγχονται και πειραματικά.

5.4 Ιδιότητες Βιοντίζελ και Πρώτων υλών

5.4.1 Πυκνότητα και Ιξώδες

Η σημασία μέτρησης της πυκνότητας και του ιξώδους είναι μεγάλη, καταρχάς επειδή πολύ μεγάλες ή μικρές τιμές της πυκνότητας οδηγούν σε απώλεια ισχύος λόγω της αναποτελεσματικότητας στην αντλία έγχυσης της μηχανής και κατά δεύτερον η γνώση αυτών των τιμών βοηθάει στην προσδιορισμό και άλλων φυσικοχημικών ιδιοτήτων του καυσίμου, όπως η λιπαντικότητα, η ποιότητα ανάφλεξης, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ επίσης από την πυκνότητα μπορούμε να λάβουμε πληροφορίες και για τη σύσταση του καυσίμου.

Όσον αφορά την πυκνότητα του βιοντίζελ στους 15°C, το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14214 αναφέρει πως πρέπει να βρίσκεται ανάμεσα στις τιμές 860 – 900 kg/m³ ενώ στο Αμερικάνικο Πρότυπο δεν καθορίζεται η πυκνότητα. Για το ιξώδες το Ευρωπαϊκό Πρότυπο για το βιοντίζελ (EN 14214) θέτει τα όρια στα 3.5 – 5 mm²/s στους 40°C ενώ το Αμερικάνικο Πρότυπο ASTM D6751 θέτει τα όρια στα 1.9 – 6 mm²/s στους 40°C.

Πυκνότητα

Ως πυκνότητα ορίζεται ο λόγος της μάζας μιας ουσίας προς τον όγκο αυτής. Στο Διεθνές Σύστημα, η μονάδα μέτρησης της πυκνότητας είναι το 1 kg/m³. Για τα καύσιμα πρέπει να δηλώνεται η θερμοκρασία αναφοράς, καθώς η πυκνότητα μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία αυτή είναι συνήθως οι 15°C. Η πυκνότητα έχει άμεση σχέση με το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο, καθώς και με τον αριθμό ατόμων άνθρακα του μορίου. Αύξηση του αριθμού ατόμων άνθρακα στο μόριο, αυξάνει την πυκνότητα του υδρογονάνθρακα:

παραφινικοί < ναφθενικοί < αρωματικοί

Η πυκνότητα του βιοντίζελ εξαρτάται επίσης από το έλαιο από το οποίο παράγεται και δεν επηρεάζεται από τη μέθοδο παραγωγής του, αλλά ούτε και από τα στάδια καθαρότητάς του.

Γενικά, η πυκνότητα του καυσίμου αποτελεί μια ιδιότητα - κλειδί η οποία επηρεάζει τη λειτουργία του κινητήρα. Επειδή οι αντλίες ψεκασμού του καυσίμου μετράνε το καύσιμο που θα περάσει στο θάλαμο καύσης κατ' όγκο και όχι κατά μάζα, η μεγαλύτερη ή μικρότερη μάζα καυσίμου που ψεκάζεται εξαρτάται από την πυκνότητα. Επομένως, το ποσοστό του αέρα που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη ποσότητα καυσίμου και το ενεργειακό περιεχόμενο της καύσης επηρεάζονται από την πυκνότητα του καυσίμου (Hoekman et al., 2010).

Ιξώδες

Ως ιξώδες ενός καυσίμου ορίζεται η αντίστασή του κατά τη διάτμηση ή ροή και αποτελεί ένα μέτρο των δυνάμεων συνεκτικότητας ή τριβής που παρουσιάζει το καύσιμο. Οφείλεται στις εσωτερικές μοριακές δυνάμεις τριβής μέσα στο καύσιμο, που δημιουργούν την οπισθέλκουσα δύναμη.

Το κινηματικό ιξώδες είναι ο λόγος του απόλυτου ιξώδους προς την πυκνότητα. Ως δυναμικό «απόλυτο» ιξώδες είναι η εφασπτομενική δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας που απαιτείται για να διατηρηθεί η κίνηση ενός οριζόντιου επιπέδου, ως προς ένα άλλο σταθερό, σε σταθερή ταχύτητα, αφού το ρευστό έχει διανύσει κάποια απόσταση.

Το ιξώδες του καυσίμου εξαρτάται από το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχει. Συγκεκριμένα αυξάνει όσο μεγαλύτερη είναι η ανθρακική αλυσίδα και όσο λιγότερο ευθεία είναι.

Το ιξώδες έχει τεράστια επίδραση στη σωστή λειτουργία του συστήματος ψεκασμού του καυσίμου στον θάλαμο καύσης της μηχανής ντίζελ, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου η αύξηση του ιξώδους επηρεάζει την ρευστότητα του καυσίμου.

Στην περίπτωση του βιοντίζελ υπάρχει άμεση συσχέτιση του ιξώδους με τα περιεχόμενα στο βιοντίζελ τριγλυκερίδια που δεν αντέδρασαν.

Υψηλό ιξώδες οδηγεί σε λιγότερη ατμοποίηση του καυσίμου γεγονός που επηρεάζει τη σωστή λειτουργία των μπεκ (injectors) καυσίμου. Μπορεί να προκαλέσει μεγαλύτερο μέγεθος σταγονιδίων, λιγότερη ατμοποίηση, μικρότερη γωνία ψεκασμού και μεγαλύτερη διείσδυση μέσα στον κύλινδρο. Αυτό οδηγεί σε φτωχότερη καύση, υψηλότερες εκπομπές και αυξημένη αραίωση του καυσίμου.

Επιπλέον, υψηλότερη τιμή ιξώδους οδηγεί σε αύξηση του χρόνου για ψεκάσμο του καυσίμου, μειωμένο όγκο καυσίμου που ψεκάζεται και αύξηση της μεταβλητότητας του καυσίμου. Με την αντίδραση μετεστεροποίησης το ιξώδες μειώνεται απότομα. Αυτό επιτρέπει την παραγωγή αποικοδομήσιμου καυσίμου εντός των προδιαγραφών.

Μικρότερες τιμές ιξώδους αναστέλλουν την εκνέφωση του καυσίμου στο θάλαμο ανάφλεξης. Έτσι, είναι σημαντικό οι τιμές ιξώδους του βιοντίζελ να είναι μέσα στα όρια των διεθνών προτύπων (Πίνακας 5.3, 5.4).

Το μειωμένο ιξώδες είναι ο κύριος λόγος για τον οποίο τα φυτικά έλαια ή λίπη μετεστεροποιούνται σε βιοντίζελ ή αναμιγνύονται με ντίζελ πετροχημικής προέλευσης.

5.4.2 Αριθμός Οξύτητας

Η οξύτητα εκφράζεται με τον ολικό αριθμό οξύτητας, που είναι η ποσότητα [mg] του υδροξειδίου του καλίου που είναι απαραίτητη για να εξουδετερώσει τα ελεύθερα λιπαρά οξέα σε 1 γραμμάριο δείγματος καυσίμου ή ελαίου. Είναι μια ένδειξη της παρουσίας ελεύθερων λιπαρών οξέων ή οξέων που σχηματίστηκαν κατά τη χημική αποικοδόμηση και την καύση του ελαίου.

Η οξύτητα ελέγχεται και στην πρώτη υλη (έλαιο) αλλά και στην τελική (βιοντίζελ). Η τιμή της συγκεκριμένης ιδιότητας, εκτός των άλλων παραμέτρων, καθορίζει τον τρόπο της διαδικασίας παραγωγής βιοντίζελ. Οι αντίστοιχες τιμές των φυτικών ελαίων παραγωγής του θα πρέπει να βρίσκονται εντός επιθυμητών ορίων ($0.5 < \text{Οξύτητα} < 1.0$) και συνεπώς να επιτρέπουν την άμεση μετεστεροποίηση τους προς παραγωγή βιοντίζελ, χωρίς να μεσολαβήσει περαιτέρω εξευγενισμός τους. Υψηλή οξύτητα καυσίμου συνδέεται με διάβρωση και εναποθέσεις στους κινητήρες.

Τα λιπαρά οξέα, δηλ. η περιεχόμενη οξύτητα, αντιδρούν με τον καταλύτη και σχηματίζουν σάπωνες και νερό, τα οποία στη συνέχεια προκαλούν το σχηματισμό γαλακτωμάτων. Η παρουσία γαλακτωμάτων δημιουργεί περαιτέρω προβλήματα στην επεξεργασία και στον καθαρισμό του βιοντίζελ. Επιπρόσθετα, η κατανάλωση του καταλύτη δεν επιτρέπει να επιτευχθούν μεγάλες μετατροπές των τριγλυκεριδίων στο διαθέσιμο χρόνο αντίδρασης, οπότε μειώνεται και η απόδοση της αντίδρασης στο χρόνο αυτό. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα οδηγούν σε διάβρωση και πιθανό να αποδεικνύουν ύπαρξη νερού στο καύσιμο. Ο βαθμός οξύτητας αυξάνει με το χρόνο όσο το καύσιμο υποβαθμίζεται λόγω της επαφής με νερό ή αέρα. Συνήθως τα φυτικά

έλαια παρουσιάζουν οξύτητες από 2 - 3 % με εξαίρεση το βαμβακέλαιο που μπορεί να φτάσει το 5 - 8 %.

Η οξύτητα του καθαρού βιοντίζελ πρέπει σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο να είναι κάτω από 0.50 mgKOH/g. Το όριο αυτό προστατεύει τις μηχανές των αυτοκινήτων και τις δεξαμενές από τη διάβρωση που μπορούν να προκαλέσουν τα ελεύθερα λιπαρά οξέα που υπάρχουν στο βιοντίζελ.

Σύμφωνα με τους Issariyakul et.al., 2007, εξετάστηκαν επτά (7) διαφορετικά είδη βιοντίζελ όπως προέκυψαν από την επεξεργασία των αντίστοιχων φυτικών ελαίων. Στο σύνολο τους, οι τιμές του βαθμού οξύτητας στα δείγματα βιοντίζελ που παρήχθησαν δεν ξεπέρασαν το ανώτατο επιτρεπτό όριο 0.5 mg KOH/g. Μοναδική εξαίρεση αποτέλεσε το δείγμα του βιοντίζελ που παράχθηκε με πρώτη ύλη αγριοκράμβη.

Πίνακας 5.5: Τυπικές τιμές βαθμού οξύτητας για επτά (7) διαφορετικά είδη βιοντίζελ από φυτικά έλαια (Issariyakul et.al., 2007)

N_o	Φυτικά Έλαια	Βαθμός Οξύτητας [mg KOH/g]
1	Αραβόσιτος	0.11
2	Βαμβακέλαιο	0.07
3	Κραμβέλαιο	0.36
4	Φυστικέλαιο	0.20
5	Αγριοκραμβέλαιο	1.14
6	Σογιέλαιο	0.20
7	Ηλιέλαιο	0.15

5.4.3 Περιεκτικότητα σε εστέρες

Ο σκοπός της διαδικασίας της μετεστεροποίησης είναι η δημιουργία εστέρων. Δεδομένου αυτού, το ποσοστό των εστέρων που περιέχονται στο τελικό βιοντίζελ αποτελεί την πιο σημαντική από τις ιδιότητες του καθώς και το κυριότερο συστατικό του. Η τελική περιεκτικότητα σε εστέρες του βιοντίζελ εξαρτάται από την παραγωγική

διαδικασία που επιλέγεται και την απόδοση που επιτυγχάνεται με αυτήν. Σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα, το ελάχιστο ποσοστό συμμετοχής είναι 96.5% της συνολικής μάζας του βιοντίζελ.

Είναι σημαντικός ο προσδιορισμός της καθώς είναι δείκτης της απόδοσης της αντίδρασης μετεστεροποίησης και της καθαρότητας σε τριγλυκερίδια λιπαρών οξέων του αρχικού ελαίου. Είναι σημαντικός ο προσδιορισμός του, ιδιαίτερα σε βιοντίζελ που προέρχεται από τηγανέλαια άγνωστης προελεύσεως.

Εκτός από την πυκνότητα και το ιξώδες, το περιεχόμενο των εστέρων επηρεάζει και τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου. Συγκεκριμένα, οι μεθυλεστέρες που περιέχονται στο βιοντίζελ (FAME), όπως επίσης και οι αιθυλεστέρες (FAEE) (Hoekman et al., 2010), ενισχύουν τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου, κάτι που είναι πολύ σημαντικό για τους ψεκαστήρες και τις αντλίες καυσίμου. Ακόμα και περιεκτικότητα κάτω από 1% σε βιοντίζελ μπορεί να αποδώσει κατά 30% μεγαλύτερη λιπαντική ικανότητα. Έτσι, η χρήση βιοντίζελ έναντι ντίζελ, μπορεί να επεκτείνει τον χρόνο ζωής του κινητήρα (Demirbas, 2007).

Επιπλέον με την αύξηση του ποσοστού βιοντίζελ (και επομένως των μεθυλεστέρων εξ' ορισμού), μειώνεται και η ενεργειακή απόδοση του κινητήρα λόγω της μικρότερης θερμαντικής του αξίας σε σύγκριση με το ντίζελ. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι εστέρες περιέχουν στο μόριο τους άτομα οξυγόνου που μειώνουν την θερμογόνο δύναμη (Borges et al. 2011).

Από το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14214 για το βιοντίζελ ορίζεται ως ανώτατο όριο περιεκτικότητας σε μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος (C18:3) το 12% (m/m) και κατώτερο όριο συνολικών μεθυλεστέρων το 96.5% (m/m). Η περιεκτικότητα των μεθυλεστέρων του λινολενικού οξέος είναι σημαντικό να είναι χαμηλή, καθώς ο διπλός δεσμός που έχουν τα μόρια αυτά αυξάνουν την οξειδωτική αστάθεια του βιοντίζελ.

5.4.4 Περιεκτικότητα σε Νερό

Νερό στο δείγμα μπορεί να προωθήσει την ανάπτυξη μικροβίων, να οδηγήσει σε διάβρωση της δεξαμενής, να συμμετάσχει στο σχηματισμό των γαλακτωμάτων, καθώς και σε υδρόλυση ή υδρολυτική οξείδωση. Το σχηματιζόμενο ίζημα μπορεί να μειώσει τη ροή του ελαίου από τη δεξαμενή προς το θάλαμο καύσης.

Μέρος του νερού που περιέχεται στο βιοντίζελ (και γενικά στα καύσιμα) είναι υπόλειμμα από την επεξεργασία του, ενώ το υπόλοιπο μπορεί να αποκτήθηκε κατά την αποθήκευση του καυσίμου, λόγω του φαινομένου της συμύκνωσης που λαμβάνει χώρα μέσα στις δεξαμενές.

Είναι σημαντικό η ποσότητα του νερού να μην ξεπερνάει το όριο που θέτουν οι προδιαγραφές για το εκάστοτε καύσιμο, αφού μπορεί να δημιουργήσει πολύ σοβαρά προβλήματα, όπως το να μειώσει το χρόνο ζωής των φίλτρων (που συγκρατούν τα αιωρούμενα σωματίδια), να προκαλέσει βλάβες στα εξαρτήματα του κινητήρα ή ακόμα και παύση λειτουργίας του κινητήρα. Η παρουσία νερού μπορεί επίσης να ευνοήσει την ανάπτυξη μικροοργανισμών μέσα στο καύσιμο και είναι πιθανό να προκαλέσει θολότητα του καυσίμου.

Η θολότητα υποδηλώνει την παρουσία νερού στο καύσιμο, η οποία μπορεί να είναι τόσο μικρή που να μην επηρεάζει την απόδοση του καυσίμου, αλλά μπορεί να παρουσιάσει προβλήματα κατά την αποθήκευση σε δεξαμενές (διάβρωση ή και δημιουργία πάγου το χειμώνα) (Ng et al., 2012).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΔΕΙΞΗΣ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

6.1 Εισαγωγή

Η αυξανόμενη κατανάλωση βιοκαυσίμων απαιτεί τη συνεχιζόμενη έρευνα για την αποτελεσματική παραγωγή τους, προσαρμοσμένη στις τοπικά διαθέσιμες πρώτες ύλες και στις τοπικές συνθήκες χρήσης. Οι πιλοτικές μονάδες γενικής χρήσης παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για την κλιμάκωση μεγέθους και την παραγωγή επαρκών ποσοτήτων πειραματικών προϊόντων.

Η χρήση μονάδων επίδειξης - πιλοτικών αποσκοπεί στη διερεύνηση παραγωγής πειραματικών προϊόντων και δειγμάτων σε πραγματικές συνθήκες για τον έλεγχο των ιδιοτήτων τους και την κλιμάκωση μεγέθους.

Επίσης, στοχεύουν στη συλλογή δεδομένων σχεδιασμού, στην επίλυση προβλημάτων κλιμάκωσης μεγέθους και στην εξοικείωση με τη λειτουργία και την εκπαίδευση του προσωπικού.

Τέλος, ένας από τους κύριους στόχους των πιλοτικών μονάδων αποτελεί ο έλεγχος εφικτότητας και αξιοποίησης, βελτιστοποίησης διεργασιών παραγωγής.

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η μονάδα επίδειξης βιοντίζελ του ΤΕΙ Κρήτης και οι διαδικασίες παραγωγής δύο προϊόντων βιοντίζελ από διαφορετικές πρώτες ύλες ηλιέλαιο από εστιατόριο του Ηρακλείου και ελαιόλαδο της εστίας του ΤΕΙ Κρήτης, το οποίο είναι αποθηκευμένο για περίπου ένα χρόνο στις αποθήκες του ΤΕΙ για πειραματικούς σκοπούς.

Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας είναι η μελέτη της διαδικασίας παραγωγής βιοντίζελ από διάφορα έλαια με τη χρήση της πιλοτικής μονάδας. Οι αναλογίες

καταλύτη και αλκοόλης προκύπτουν σύμφωνα με τις οδηγίες της κατασκευάστριας εταιρείας της μονάδας, οι οποίες στηρίζονται σε πλήθος δοκιμών.

6.2 Μονάδα Επίδειξης Παραγωγής Βιοντίζελ

6.2.1 Γενικά

Η συγκεκριμένη μονάδα επίδειξης – πιλοτική μονάδα ξεκίνησε το Μάιο του 2012 στο Εργαστήριο Στερεών Υπολειμμάτων και Υγρών Αποβλήτων του ΤΕΙ Κρήτης και πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια σχετικού ερευνητικού προγράμματος στο οποίο συμμετείχαν το ΤΕΙ Κρήτης, το Πολυτεχνείο Κρήτης, το Πανεπιστήμιο Κρήτης και άλλοι οργανισμοί.

Στόχοι του προγράμματος ήταν η ανάπτυξη τεχνογνωσίας παραγωγής βιοντίζελ κυρίως από ελληνικές πρώτες ύλες που είναι διαθέσιμες και η διερεύνηση της οικονομικότητας και του κόστους παραγωγής βιοντίζελ στην Κρήτη.

Η μονάδα επίδειξης αποτελείται από ένα πλήρες, αυτοματοποιημένο σύστημα μετατροπής φυτικών ελαίων (σπορέλαια, καλαμποκέλαια, ηλιέλαια) και προπάντων τηγανισμένων λαδιών σε βιοντίζελ (βίο-πετρέλαιο) για χρήση σε οποιοδήποτε μηχάνημα πετρελαίου, π.χ. κεντρική θέρμανση, αυτοκίνητα πετρελαίου, φορτηγά ή αγροτικά, τρακτέρ και μηχανήματα γεωργίας, λεωφορεία κτλ. Το σύστημα έχει δυνατότητα μετατροπής 100 λίτρων λαδιού σε 80 λίτρα βιοντίζελ σε 2 - 2.5 ώρες. Το σύστημα λειτουργεί με την αρχή αντικατάστασης της γλυκερίνης του λαδιού με μεθανόλη, χρησιμοποιώντας καυστικό νάτριο (NaOH) ως καταλύτη. Επομένως, στηρίζεται στην καταλυόμενη μετεστεροποίηση του ελαίου. Η διαδικασία, κατά την οποία δεν χρειάζεται καμία επέμβαση από το χρήστη, διαρκεί περίπου δύο ώρες. Προ της διαδικασίας απαιτείται μόνον έλεγχος της ποιότητας του λαδιού (τιτλοδότηση) που θα χρησιμοποιηθεί, για να καθοριστούν οι κατάλληλες ποσότητες υλικών που θα χρειαστούν για την παραγωγή του βιοντίζελ.



Εικόνα 6.1: Μονάδα Επίδειξης Βιοντίζελ.



Εικόνα 6.2: Δοχείο Αποθήκευσης Ελαίου και Ανάμιξης μεθανόλης με καταλύτη.

Το σύστημα αποτελείται από τα εξής βασικά τμήματα:

- Το δοχείο ανάμιξης της μεθανόλης με τον καταλύτη, χωρητικότητας 20 lt, το οποίο είναι ανοξειδωτο και έχει σχεδιαστεί έτσι ώστε να γίνεται ανάμιξη της μεθανόλης με τον καταλύτη

- Το δοχείο αποθήκευσης του ελαίου χωρητικότητας 100 lt
- Ηλεκτρικό Πίνακα Αυτοματισμού
- Αντλία



Εικόνα 6.3: Ηλεκτρικός Πίνακας Αυτοματισμού και Αντλία.

Το παραπάνω σύστημα παρέχεται από την εταιρεία oilconvert.

6.2.2 Υλικά για Τιτλοδότηση και Μέθοδος Τιτλοδότησης

Σύμφωνα με την εταιρεία η οποία προμήθευσε το μηχάνημα παραγωγής βιοντίζελ απαιτούνται τα παρακάτω υλικά για την τιτλοδότηση:

1. Ισοπροπυλική αλκοόλη 99% (10ml)
2. Μικρή ποσότητα τηγανελαιίου σε θερμοκρασία 55°C
3. Διάλυμα Φαινολοφθαλεΐνης 0.2 - 0.4%
4. Καταλύτης NaOH 98%
5. Ποτήρια ζέσεως
6. Αποσταγμένο νερό
7. Ζυγαριά ακριβείας
8. Βαθμονομημένα σιφώνια

Για την τιτλοδότηση (titration) ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία:

1. Διαλύεται 1g NaOH σε 1lt αποσταγμένο νερό (διάλυμα καυστικού νατρίου)

2. Προστίθεται 10ml ισοπροπυλικής αλκοόλης σε ποτήρι ζέσεως 100ml
3. Θερμαίνονται 10ml τηγανέλαιου στους 55°C
4. Ρίχνουμε 1ml τηγανόλαδο στην ισοπροπυλική αλκοόλη και αναδεύεται ως ότου πάρει κιτρινωπό χρώμα
5. Προστίθεται 2 - 3 σταγόνες φαινολοφθαλεΐνης
6. Προστίθεται το διάλυμα του καυστικού νατρίου έως ότου το διάλυμα παραμείνει μωβ για 30 δευτερόλεπτα
7. Επαναλαμβάνεται η διαδικασία 1 - 2 φορές

Κατά την τιτλοδότηση αν χρησιμοποιηθούν λιγότερο από 3ml διαλύματος καυστικού νατρίου το τηγανέλαιο είναι πολύ καλό για παραγωγή βιοντίζελ. Αν χρησιμοποιηθούν 3 - 6ml το τηγανέλαιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή βιοντίζελ. Τέλος αν απαιτείται ποσότητα μεγαλύτερη από 6ml του διαλύματος πιθανώς το τηγανέλαιο να έχει πυρολυθεί από υπερβολικό τηγάνισμα και ίσως η ποιότητα του βιοντίζελ να μην είναι τόσο καλή.

6.2.3 Δοκιμή παραγωγής βιοντίζελ

Για να εξασφαλιστούν καλά αποτελέσματα και να αποφευχθεί λανθασμένη τιτλοδότηση προτείνεται δοκιμή «πιλότος». Η δοκιμή «πιλότος» είναι η εξής:

1. Ζεσταίνεται 1lt από το τηγανέλαιο στους 55°C σε κωνική φιάλη με λαστιχένιο φελλό
2. Τοποθετούνται 220ml μεθανόλης σε δοχείο 500ml και προστίθεται ποσότητα (g) καυστικού Νατρίου όσα ml διαλύματος απαιτήθηκαν στην τιτλοδότηση συν 5g NaOH ακόμα. Το προκύπτον διάλυμα είναι μεθοξείδιο. Η αντίδραση είναι εξώθερμη επομένως αναμένεται το γυάλινο δοχείο να ζεσταθεί
3. Μεταφέρεται το διάλυμα του μεθοξειδίου σε γυάλινο δοχείο 1.5lt και προστίθεται το ζεστό (55°C) τηγανέλαιο. Αναδεύεται για 10 - 15 λεπτά. Αφήνεται το μίγμα να ηρεμήσει. Σε λιγότερο από μια ώρα στο κάτω μέρος του δοχείου κατασταλάζει η γλυκερίνη και στο πάνω μέρος παραμένει το βιοντίζελ. Η γλυκερίνη πρέπει να αποτελεί το 15 - 20% του συνολικού όγκου.

Στις περιπτώσεις όπου η γλυκερίνη προκύψει λιγότερη από 15% τότε έχει γίνει λάθος στην τιτλοδότηση και απαιτείται 0.5 - 1g περισσότερο NaOH. Εάν παρατηρηθεί μια καθαρή ζώνη από σαπούνι μεταξύ γλυκερίνης και βιοντίζελ έχει χρησιμοποιηθεί περισσότερο NaOH από ότι απαιτείται επομένως επαναλαμβάνεται η δοκιμή με 0.5 - 1g λιγότερο NaOH. Τέλος αν εμφανιστούν γρουμπούλια μέσα στο βιοντίζελ τότε το τηγανέλαιο είναι ακατάλληλο για παραγωγή βιοντίζελ.

6.2.4 Παραγωγή βιοντίζελ

Μετά τις μετρήσεις και δοκιμές πραγματοποιείται η παραγωγή βιοντίζελ 100 λίτρων. Η διαδικασία που ακολουθείται για την παραγωγή βιοντίζελ είναι η εξής:

1. Ρυθμίζοντας τις βάνες του συστήματος, το σύστημα τροφοδοτείται με ποσότητα ίση με 100 λίτρα τηγανελαίου
2. Το ανοξειδωτο δοχείο τροφοδοτείται με την ανάλογη ποσότητα μεθανόλης (200ml ανά λίτρο λαδιού, δηλαδή για τα 100 λίτρα τηγανελαίου 20 λίτρα μεθανόλης)
3. Με το πάτημα του διακόπτη «Έναρξη προγράμματος» ξεκινάει η διαδικασία
4. Προστίθεται το καυστικό νάτριο στο ανοξειδωτο δοχείο της μεθανόλης
5. Όταν το τηγανέλαιο φθάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία 55 - 62 °C, διακόπτεται το ανακάτεμα της μεθανόλης και αυτόματα μεταφέρεται η μεθανόλη στη δεξαμενή με το τηγανέλαιο
6. Το ανακάτεμα του μίγματος διαρκεί 70 λεπτά
7. Το μίγμα αφήνεται να ηρεμίσει και κατακάθεται η γλυκερίνη. Μετά από 1 - 2 ώρες απομακρύνεται η πρώτη γλυκερίνη. Η υπόλοιπη γλυκερίνη θα κατακαθίσει μετά από 8 ώρες.
8. Αφαιρείται όλη η γλυκερίνη χρησιμοποιώντας ειδική βάνα στο κάτω μέρος του συστήματος.

Μετά την απομάκρυνση της γλυκερίνης το βιοντίζελ πρέπει να φιλτραριστεί. Το φιλτράρισμα είναι απαραίτητο γιατί απομακρύνει άλατα, μικροποσότητα σαπουνιού και πιθανή περίσσεια μεθανόλης.

Το τελικό pH πρέπει να είναι περί το 7. Το ΤΕΙ Κρήτης όπου διεξήχθη το πείραμα δεν διαθέτει το συγκεκριμένο φίλτρο.

6.3 Πειραματική Παραγωγή Βιοντίζελ

Η διαδικασία παραγωγής βιοντίζελ με την μονάδα επίδειξης – πιλοτική μονάδα όπως προαναφέρθηκε πραγματοποιείται με καταλυτική μετεστεροποίηση. Σκοπός της μετατροπής είναι κατά κύριο λόγο να ελεγχθεί η ποιότητα το παραγόμενου βιοντίζελ από το συγκεκριμένο σύστημα, εξετάζοντας βασικές παραμέτρους του τελικού προϊόντος.

Στην συγκεκριμένη εργασία πρώτες ύλες για την μετεστεροποίηση αποτελούν τηγανισμένα έλαια διαφορετικής προέλευσης (ηλιέλαιο και ελαιόλαδο) που συλλέχτηκαν από μεγάλο εστιατόριο του Ηρακλείου (ηλιέλαιο) αλλά και τηγανισμένο έλαιο (ελαιόλαδο) του εστιατορίου σίτισης του ΤΕΙ Κρήτης το οποίο είναι αποθηκευμένο σχεδόν ένα χρόνο στις αποθήκες του εργαστηρίου για πειραματικούς κυρίως σκοπούς. Η αλκοόλη που χρησιμοποιήθηκε για την αντίδραση είναι η μεθανόλη (CH_3OH) και ο καταλύτης το καυστικό νάτριο (NaOH).

6.3.1 Ηλιέλαιο με καταλύτη NaOH

Στην πρώτη παραγωγή βιοντίζελ (HBio-1) χρησιμοποιήθηκε τηγανισμένο ηλιέλαιο (HWastOil-1) το οποίο προέρχεται από μεγάλο εστιατόριο της Κρήτης και συγκεκριμένα του κέντρου του Ηρακλείου. Το συγκεκριμένο δείγμα επιλέχθηκε για να ελεγχθεί η ποιότητα του τηγανισμένου ηλιέλαιου το οποίο προέρχεται όχι από κάποιο νοικοκυριό αλλά από μια επιχείρηση μαζικής εστίασης μιας και οι μεγαλύτερες ποσότητες τηγανισμένων ελαίων προέρχονται από τέτοιου είδους επιχείρησης. Εκτός βέβαια από την ποιότητα της πρώτης ύλης ελέγχεται και η ποιότητα του παραγόμενου βιοντίζελ από τη συγκεκριμένη πρώτη ύλη. Σε επόμενο κεφάλαιο παρατίθεται ο ποιοτικός έλεγχος των πρώτων υλών καθώς και του δείγματος HBio-1.

Το ηλιέλαιο (sunflower oil) είναι το μη πτητικό έλαιο που παράγεται από σπόρους ηλιάνθου (*Helianthus annuus*). Το ηλιέλαιο χρησιμοποιείται συνήθως σε τρόφιμα ως έλαιο τηγανίσματος, και σε καλλυντικές συνθέσεις (ανταγωνιστικές χρήσεις). Οι μεγαλύτεροι παραγωγοί ηλιέλαιου στον κόσμο τώρα είναι η Ουκρανία και η Ρωσία. Ο ηλιάνθος είναι ένας καρπός που εύκολα ευδοκίμει στον Ελλαδικό χώρο και για

αυτό το λόγο είναι και το πρώτο έλαιο πάνω στο οποίο έγιναν δοκιμές για την παραγωγή αιθυλεστέρων. Το Ηλιέλαιο παρουσιάζει πυκνότητα 917kg/m^3 (Παντελοπούλου, 2008).

6.3.1.1 Τιτλοδότηση

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθεται αναλυτικά οι ποσότητες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την τιτλοδότηση σύμφωνα με την παράγραφο 6.2.2.

Πίνακας 6.1: Υλικά Τιτλοδότησης HWastOil-1

Υλικό / Αντιδραστήριο	Ποσότητα
Ισοπροπυλική αλκοόλη 99%	10 [ml]
Τηγανισμένο Ηλιέλαιο	1 [ml]
Διάλυμα NaOH	1 [ml]
Φαινολοφθαλείνη	3 σταγόνες

Σύμφωνα με την τιτλοδότηση για το συγκεκριμένο τηγανισμένο λάδι, δείγμα HWastOil-1, απαιτείται 1 ml από το διάλυμα του καυστικού νατρίου ώστε να παραμείνει μωβ το διάλυμα (Παράγραφος 6.2.2) για 30 δευτερόλεπτα. Η ποσότητα του 1ml αποδεικνύει ότι το συγκεκριμένο λάδι είναι πολύ καλό για παραγωγή βιοντίζελ. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται η τιτλοδότηση του συγκεκριμένου δείγματος.



Εικόνα 6.4: Αντιδραστήρια Τιτλοδότησης.



Εικόνα 6.5: 10ml Ισοπροπανική Αλκοόλη.



Εικόνα 6.6: 1ml Τηγανόλαδο.



Εικόνα 6.7: Κιτρινωπό Χρώμα Μίγματος.



Εικόνα 6.8: Προσθήκη Φαινολοφθαλείνης.



Εικόνα 6.9: Προσθήκη 1ml Διάλυμα NaOH.

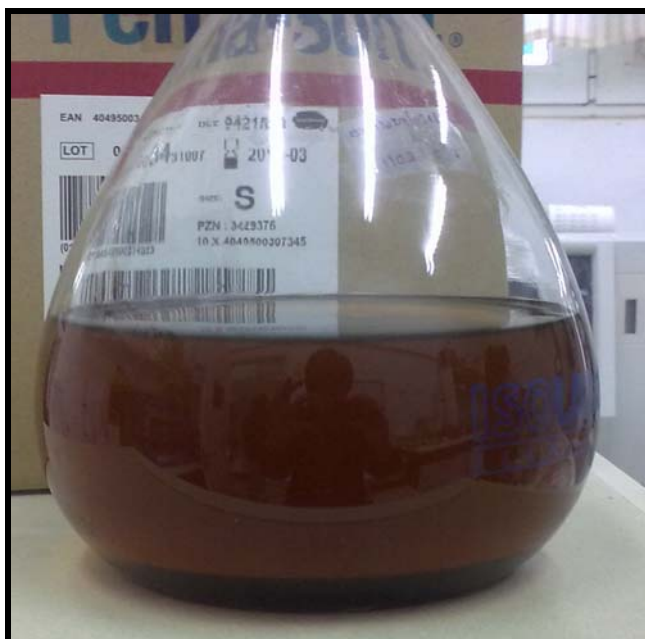
6.3.1.2 Δοκιμή «Πιλότος»

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθεται αναλυτικά οι ποσότητες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για τη δοκιμή «Πιλότο» σύμφωνα με την παράγραφο 6.2.3.

Πίνακας 6.2: Υλικά Δοκιμής «Πιλότου» HWastOil-1

Υλικό / Αντιδραστήριο	Ποσότητα
Τηγανισμένο Ηλιέλαιο	1 [lt]
Μεθανόλη	220 [ml]
NaOH	1+5=6 [g]

Σύμφωνα με την τιτλοδότηση για το συγκεκριμένο τηγανισμένο λάδι, δείγμα HWastOil-1, απαιτείται 1 ml από το διάλυμα του καυστικού νατρίου επομένως σύμφωνα με παράγραφο 6.2.3 απαιτούνται τόσα γραμμάρια NaOH προσθέτοντας ακόμα 5g NaOH δηλαδή συνολικά 6g NaOH. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται η δοκιμή πιλότος του συγκεκριμένου δείγματος. Παρατηρείται ότι η ποσότητα της γλυκερίνης αποτελεί το 15 - 20% του συνολικού όγκου. Επομένως το συγκεκριμένο δείγμα είναι κατάλληλο για την παραγωγή βιοντίζελ. Επιπλέον δεν παρατηρείται ζώνη από σαπούνι μεταξύ γλυκερίνης και βιοντίζελ επομένως έχει χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη ποσότητα καταλύτη NaOH.

**Εικόνα 6.10:** Δοκιμή «Πιλότος» δείγματος HWastOil-1 (μετά από 1 ώρα).



Εικόνα 6.11: Δοκιμή «Πιλότος» δείγματος HWastOil-1 (διαύγεια βιοντίζελ μετά από 2 μέρες).

Στις παραπάνω εικόνες παρατηρείται ο σχηματισμός δυο φάσεων, μιας σκούρας καφέ (γλυκερίνη) στο κάτω μέρος και μιας σε κίτρινη απόχρωση στο πάνω μέρος (παραγόμενοι μεθυλεστέρες). Η γλυκερίνη λόγω μεγαλύτερης πυκνότητας κάθεται κάτω από το στρώμα του βιοντίζελ.

Παρατηρείται μακροσκοπικά ότι τα αποτελέσματα της παραγωγής βιοντίζελ από το συγκεκριμένο τηγανισμένο λάδι είναι πολύ καλά. Έχει επιτευχθεί διαύγεια στο προϊόν της δοκιμής μας επομένως το αποτέλεσμα είναι ικανοποιητικό. Επίσης δεν παρατηρείται ζώνη από σαπούνι μεταξύ γλυκερίνης και βιοντίζελ επομένως έχει χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη ποσότητα NaOH. Συμπερασματικά δεν αναμένεται σχηματισμός σαπουνιού κατά την παραγωγή βιοντίζελ.

6.3.1.3 Παραγωγή Βιοντίζελ HBio-1

Η παραγωγή βιοντίζελ διεξάγεται σύμφωνα με την παράγραφο 6.2.4. Η διαδικασία αυτή παρουσιάζεται παρακάτω με την μορφή εικόνων. Για την παραγωγή του HBio-1, χρησιμοποιήθηκαν 100lt τηγανισμένου ηλιέλαιου, 20 λίτρα μεθανόλης και 600g NaOH. Αρχικά ρυθμίζονται οι βάνες του συστήματος, οι A και C είναι κλειστές και οι B και D ανοιχτές ώστε να γεμίζει το πλαστικό δοχείο όπου αποθηκεύεται το τηγανόλαδο.



Εικόνα 6.12: Παραγωγή Βιοντίζελ ΗΒιο-1.



Εικόνα 6.13: Τροφοδοσία 100lt HWastOil-1.



Εικόνα 6.14: Τροφοδοσία 20lt Μεθανόλης.



Εικόνα 6.15: Διακόπτης «Έναρξη Προγράμματος».



Εικόνα 6.16: Προσθήκη καυστικού Νατρίου 600g.



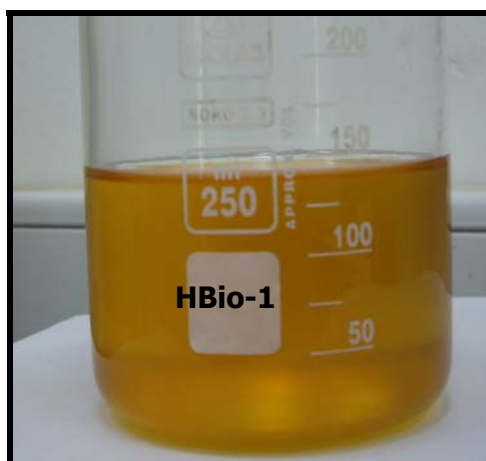
Εικόνα 6.17: Επιθυμητή Θερμοκρασία 55°C.



Εικόνα 6.18: Μεταφορά Μεθανόλης.



Εικόνα 6.19: Απομάκρυνση Γλυκερίνης.



Εικόνα 6.20: Τελικό Προϊόν HBio-1.



Εικόνα 6.21: Παραγόμενη Γλυκερίνη.

Το τελικό προϊόν βιοντίζελ HBio-1 καθώς και το τηγανισμένο ηλιέλαιο HWastOil-1 εξετάζονται ως προς την ποιότητα τους σε βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες τους σε επόμενο κεφάλαιο. Ο διαχωρισμός του βιοντίζελ και της γλυκερίνης είναι εμφανής μετά 2 ώρες ενώ ο τελικός διαχωρισμός επιτυγχάνεται μετά από 8 ώρες.

6.3.1.4 Εξευγενισμός Βιοντίζελ HBio-1

Ο εξευγενισμός περιλαμβάνει όλες της διεργασίες απομάκρυνσης καταλοίπων της αντίδρασης και των παραπροϊόντων και αποτελεί καθοριστικό στάδιο για την καθαρότητα του τελικού προϊόντος. Στο συγκεκριμένο δείγμα ακολουθείτε η διεργασία της υγρής πλύσης (Wet Washing) η οποία βασίζεται στην υδατοδιαλυτότητα των καταλοίπων.

Συνήθως απαιτούνται τουλάχιστον έξι καθαρισμοί υγρής πλύσης με θερμό νερό για την απομάκρυνση όλων των προσμίξεων. Το νερό εισάγεται στη διαχωριστική φιάλη. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν 6 πλύσεις, μέχρι το εκχυλιστικό μέσο να μην είναι πλέον θολό, με αναλογία όγκου θερμού νερού / ελαίου 3:1 για κάθε πλύση. Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται τα στάδια της υγρής πλύσης.



Εικόνα 6.22: 1ª Πλύση.



Εικόνα 6.23: 2ª Πλύση.



Εικόνα 6.24: 3ª Πλύση.



Εικόνα 6.25: 4ª Πλύση.

Εικόνα 6.26: 5^η Πλύση.Εικόνα 6.27: 6^η Πλύση.

Εικόνα 6.28: Τελικό προϊόν HBio-1 μετά την Υγρή Πλύση.



6.3.2 Ελαιόλαδο με καταλύτη NaOH

Στην δεύτερη παραγωγή βιοντίζελ (EBio-2) χρησιμοποιήθηκε τηγανισμένο ελαιόλαδο (EWastOil-2) το οποίο προέρχεται από το εστιατόριο σίτισης του ΤΕΙ Κρήτης. Το συγκεκριμένο δείγμα επιλέχθηκε για να ελεγχθεί η ποιότητα του τηγανισμένου ελαιολάδου το οποίο έχει αποθηκευτεί για ένα χρόνο και το ίδιο δείγμα έχει ξαναχρησιμοποιηθεί πριν περίπου ένα χρόνο για παραγωγή βιοντίζελ EBio-3. Εκτός

βέβαια από την ποιότητα της πρώτης ύλης ελέγχεται και η ποιότητα του παραγόμενου βιοντίζελ από την συγκεκριμένη πρώτη ύλη αλλά και το δείγμα EBio-3 το οποίο έχει παραχθεί πριν ένα χρόνο από την ίδια πρώτη ύλη. Σε επόμενο κεφάλαιο παρατίθεται ο ποιοτικός έλεγχος των πρώτων υλών καθώς και των δειγμάτων EBio-2 και EBio-3.

Το ελαιόλαδο είναι μια λιπαρή ουσία που λαμβάνεται από την ελιά (ο καρπός του *Olea europaea*, οικογένεια *Oleaceae*), μια παραδοσιακή καλλιέργεια δέντρων της λεκάνης της Μεσογείου. Χρησιμοποιείται συνήθως στο μαγείρεμα, σε καλλυντικά, σε φαρμακευτικά προϊόντα, σε σάπωνες και ως καύσιμο για τις παραδοσιακές λάμπες πετρελαίου.

6.3.2.1 Τιτλοδότηση

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθεται αναλυτικά οι ποσότητες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την τιτλοδότηση σύμφωνα με την παράγραφο 6.2.2.

Πίνακας 6.3: Υλικά Τιτλοδότησης EWastOil-2

Υλικό / Αντιδραστήριο	Ποσότητα
Ισοπροπυλική αλκοόλη 99%	10 [ml]
Τηγανισμένο Ελαιόλαδο	1 [ml]
Διάλυμα NaOH	7 [ml]
Διάλυμα NaOH (πριν 1 χρόνο για το ίδιο λάδι)	2 [ml]
Φαινολοφθαλείνη	3 σταγόνες

Σύμφωνα με την τιτλοδότηση για το συγκεκριμένο τηγανισμένο λάδι δείγμα EWastOil-2 απαιτούνται 7 ml από το διάλυμα του καυστικού νατρίου ώστε να παραμείνει μωβ το διάλυμα (Παράγραφος 6.2.2) για 30 δευτερόλεπτα. Η ποσότητα των 7ml αποδεικνύει ότι το συγκεκριμένο λάδι δεν είναι πολύ καλό και πιθανόν η ποιότητα του παραγομένου βιοντίζελ να μην είναι και τόσο καλή. Παρόλο του αποτελέσματος αυτού διεξάγεται η παραγωγή βιοντίζελ για να είμαστε σε θέση να ελέγξουμε την ποιότητα του παραγόμενου βιοντίζελ EBio-2 σε σχέση με του EBio-3. Πριν από ένα περίπου χρόνο όπου είχε γίνει η παραγωγή του EBio-3 κατά την τιτλοδότηση απαιτούνταν 2ml διαλύματος καυστικού νατρίου. Συμπερασματικά αποδεικνύεται ότι μέσα σε ένα χρόνο αποθήκευσης του τηγανισμένου ελαίου η οξύτητα του αυξήθηκε, επομένως και η απαίτηση για καυστικό νάτριο. Η τιτλοδότηση πριν ένα χρόνο

απαιτούσε 2ml διαλύματος καυστικού νατρίου, σήμερα για το ίδιο λάδι, το οποίο έχει αποθηκευτεί 1 χρόνο, απαιτεί 7ml διαλύματος καυστικού νατρίου. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται η τιτλοδότηση του συγκεκριμένου δείγματος.



Εικόνα 6.29: Τιτλοδότηση δείγματος EWastOil-2.

6.3.2.2 Δοκιμή «Πιλότος»

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθεται αναλυτικά οι ποσότητες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την δοκιμή «Πιλότο» σύμφωνα με την παράγραφο 6.2.3.

Πίνακας 6.4: Υλικά Δοκιμής «Πιλότου» EWastOil-2

Υλικό / Αντιδραστήριο	Ποσότητα
Τηγανισμένο Ηλιέλαιο	1 [lt]
Μεθανόλη	220 [ml]
NaOH	7+5=12 [g]

Σύμφωνα με την τιτλοδότηση για το συγκεκριμένο τηγανισμένο λάδι δείγμα EWastOil-2 απαιτείται 7 ml από το διάλυμα του καυστικού νατρίου επομένως σύμφωνα με παράγραφο 6.2.3 απαιτούνται τόσα γραμμάρια NaOH συν 5g NaOH δηλαδή συνολικά 12g NaOH. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται η δοκιμή πιλότος του συγκεκριμένου δείγματος. Παρατηρείται ότι η ποσότητα της γλυκερίνης αποτελεί το 15-20% του συνολικού όγκου. Επομένως το συγκεκριμένο δείγμα είναι κατάλληλο για την παραγωγή βιοντίζελ. Επιπλέον μετά από μία ώρα δεν παρατηρείται ζώνη από

σαπούνι μεταξύ γλυκερίνης και βιοντίζελ επομένως έχει χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη ποσότητα NaOH.



Εικόνα 6.30: Δοκιμή «Πιλότος» δείγματος EWastOil-2.



Εικόνα 6.31: Δοκιμή «Πιλότος» δείγματος EWastOil-2 (διαχωρισμός βιοντίζελ – γλυκερίνης 1 ώρα).



Εικόνα 6.32: Δοκιμή «Πιλότος» δείγματος EWastOil-2 (μετά από 2 μέρες).

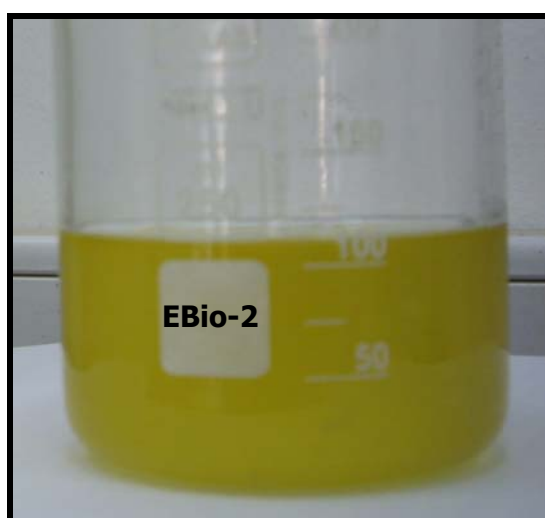
Στις παραπάνω εικόνες παρατηρείται αρχικά ο σχηματισμός δυο φάσεων, μιας σκούρας καφέ (γλυκερίνη) στο κάτω μέρος και μιας σε κίτρινη απόχρωση στο πάνω μέρος (παραγόμενοι μεθυλεστέρες). Η γλυκερίνη λόγω μεγαλύτερης πυκνότητας κάθεται κάτω από το στρώμα του βιοντίζελ. Μετά το πέρασμα της μέρας παρατηρείται ζώνη από σαπούνι μεταξύ γλυκερίνης και βιοντίζελ επομένως ή έχει χρησιμοποιηθεί λάθος ποσότητα NaOH ή το συγκεκριμένο τηγανισμένο λάδι δεν είναι κατάλληλο για παραγωγή βιοντίζελ. Το γεγονός ότι η ποσότητα καυστικού νατρίου η οποία χρησιμοποιήθηκε ήταν αρκετά μεγάλη μας ειδοποιεί για πιθανή αστοχία στην αντίδραση της μετεστεροποίησης.

Το υψηλό περιεχόμενο σαπουνιών αποτελεί ένδειξη αστοχίας. Τα σαπούνια μπορεί να οφείλονται κυρίως στην ύπαρξη υγρασίας και ελεύθερων λιπαρών οξέων του τηγανισμένου ελαίου.

6.3.2.3 Παραγωγή Βιοντίζελ EBio-2

Η παραγωγή βιοντίζελ διεξάγεται σύμφωνα με την παράγραφο 6.2.4 και την παράγραφο 6.3.1.3.

Για την παραγωγή του EBio-2, χρησιμοποιήθηκαν 100lt τηγανισμένου ελαιολάδου αποθηκευμένο ένα χρόνο, 20 λίτρα μεθανόλης και 1200g NaOH. Η διαδικασία είναι ακριβώς ίδια με την παραγωγή ΗBio-1 επομένως δεν παρατίθεται η αρχική διαδικασία παρά μόνο το τελικό προϊόν και η παραγόμενη γλυκερίνη.



Εικόνα 6.33: Τελικό Προϊόν EBio-2.



Εικόνα 6.34: Προϊόν EBio-3.



Εικόνα 6.35: Παραγόμενη Γλυκερίνη.

Το τελικό προϊόν βιοντίζελ EBio-2 και το EBio-3, το οποίο έχει παραχθεί σε προγενέστερο χρόνο, καθώς και το τηγανισμένο ελαιόλαδο EWastOil-2 εξετάζονται ως προς την ποιότητα τους σε επόμενο κεφάλαιο.

6.3.2.4 Εξευγενισμός Βιοντίζελ EBio-2

Ο εξευγενισμός περιλαμβάνει όλες της διεργασίες απομάκρυνσης καταλοίπων της αντίδρασης και των παραπροϊόντων και αποτελεί καθοριστικό στάδιο για την καθαρότητα του τελικού προϊόντος. Στο συγκεκριμένο δείγμα, όπως και στο πρώτο δείγμα HBio-1 ακολουθείται η διεργασία της υγρής πλύσης (Wet Washing) η οποία βασίζεται στην υδατοδιαλυτότητα των καταλοίπων.

Συνήθως απαιτούνται τουλάχιστον έξι καθαρισμοί υγρής πλύσης με θερμό νερό για την απομάκρυνση όλων των προσμίξεων. Στο δείγμα HBio-1 απαιτήθηκαν 6 πλύσεις. Το νερό εισάγεται στη διαχωριστική φιάλη. Στο συγκεκριμένο δείγμα πραγματοποιήθηκαν αρκετές πλύσεις, με αναλογία όγκου θερμού νερού / ελαίου 3:1 για κάθε πλύση. Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται τα στάδια της 1^{ης} και 2^{ης} υγρής πλύσης. Λόγω της αστοχίας του δείγματος ακόμα μετά και από αρκετές πλύσεις δεν διαχωρίστηκε το βιοντίζελ από πιθανά κατάλοιπα σαπουνιού και των παραπροϊόντων της αντίδρασης. Η περιεκτικότητα σαπουνιού είναι πολύ μεγάλη και αυτό είναι εμφανές και στην πιλοτική δοκιμή.



Εικόνα 6.36: 1^η Πλύση.



Εικόνα 6.37: 2^η Πλύση.

Συμπερασματικά δεν ήταν δυνατός ο εξευγενισμός του δείγματος EBio-2.

Στα βιοντίζελ τα οποία προκύπτουν από τα παραπάνω και πριν τον εξευγενισμό τους γίνονται μετρήσεις σε επόμενο κεφάλαιο σε κάποιες από τις κύριες φυσικοχημικές του ιδιότητες, σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN14214 ή το Αμερικάνικο Πρότυπο ASTM D 6751.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ - ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ

7.1 Εισαγωγή

Τα χρησιμοποιημένα βρώσιμα λάδια (τηγανέλαια) είναι μια εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ που, όχι μόνο δεν επηρεάζει ούτε «ανταγωνίζεται» την τιμή των βρώσιμων λαδιών, αλλά η συλλογή τους λύνει πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα.

Η ικανότητα για την χρήση εναλλακτικών πρώτων υλών, όπως των τηγανελαιών είναι εξαιρετικά σημαντική, καθώς όχι μόνο ένα μεγάλο πρόβλημα διάθεσης λύνεται, αλλά επίσης δημιουργείται ένα πολύτιμο τελικό προϊόν.

Σημαντικό επίσης σημείο είναι η ποιότητα των πρώτων υλών, χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων, ώστε να είναι κατάλληλα για την παραγωγή βιοντίζελ και το τελικό προϊόν να αποτελεί ένα προϊόν το οποίο να συμμορφώνεται με τις Ευρωπαϊκές προδιαγραφές EN14214 ή τις Αμερικάνικες.

Στο παρόν κεφάλαιο εξετάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά έντεκα (11) δειγμάτων χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων τα οποία συλλέχθηκαν από όλη την Κρήτη και από διαφορετικού είδους καταστήματα εστίασης, ξενοδοχεία, καθώς και από οικιακή χρήση. Επομένως εξετάζονται τέσσερα (4) διαφορετικά είδη ελαίου:

- Ηλιέλαιο,
- Ελαιόλαδο,
- Φοινικέλαιο και
- Κραμβέλαιο (λάδι ελαιοκράμβης ή λάδι κανόλα ή canola oil)

ώστε να μελετηθούν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των πρώτων υλών της Κρήτης.

Στον παρακάτω πίνακα αναλύονται διεξοδικά τα χαρακτηριστικά και η προέλευση των δειγμάτων των ελαίων.

Πίνακας 7.1: Χαρακτηριστικά Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Ελαίων

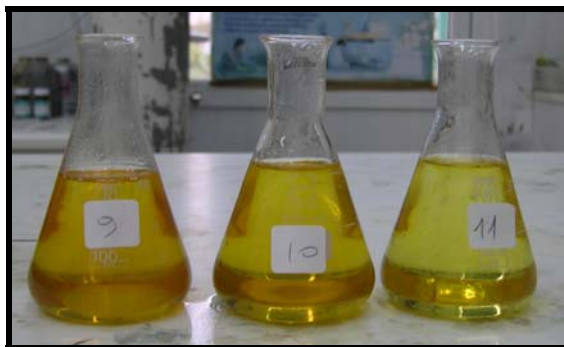
Δείγμα	Είδος Λαδιού	Προέλευση Ελαίου - Παρατηρήσεις
HWastOil-1	Ηλιέλαιο	Μεζεδοπωλείο Ηρακλείου
EWastOil-2	Ελαιόλαδο	Εστιατόριο Σίτισης Εκπαιδευτικού Ιδρύματος
EWastOil-3	Ελαιόλαδο	Εστιατόριο Ηρακλείου
HWastOil-4	Ηλιέλαιο	Οικιακή Χρήση , 1 χρόνο αποθήκευσης
HWastOil-5	Ηλιέλαιο	Ξενοδοχείο Ηρακλείου
EWastOil-6	Ελαιόλαδο	Οικιακή Χρήση
ΦWastOil-7	Φοινικέλαιο	Ψησταριά Χανίων
KWastOil-8	Κραμβέλαιο	Ταχυφαγείο (Fast Food) Ηρακλείου
HWastOil-9	Ηλιέλαιο	Ταχυφαγείο Ρεθύμνου
EWastOil-10	Ελαιόλαδο	Οικιακή Χρήση , 1 χρόνο αποθήκευσης
HWastOil-11	Ηλιέλαιο	Οικιακή Χρήση



Εικόνα 7.1: Δείγματα Ελαίων 1-4.



Εικόνα 7.2: Δείγματα Ελαίων 5-8.

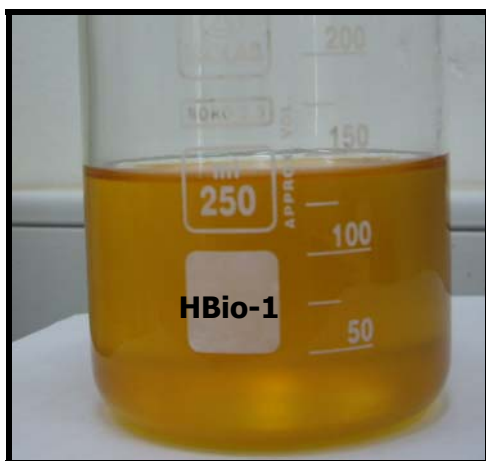


Εικόνα 7.3: Δείγματα Ελαίων 9-11.

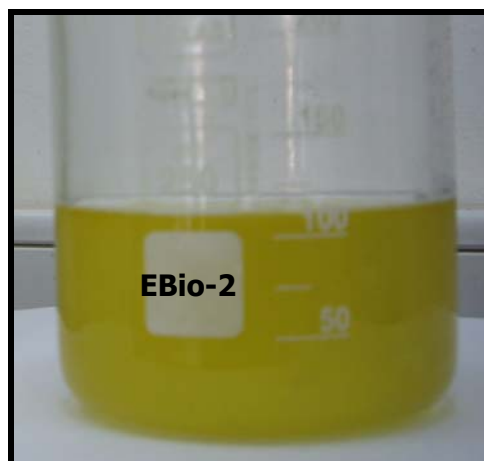
Όσον αφορά το παραγόμενο προϊόν βιοντίζελ, ελέγχονται τρία (3) διαφορετικά δείγματα, τα οποία παράγονται από δύο διαφορετικά δείγματα ελαίου, τα οποία είναι τα εξής:

- Ηλιέλαιο από κατάστημα μαζικής εστίασης – μεζεδοπωλείο και
- Ελαιόλαδο το οποίο προέρχεται από εστιατόριο σίτισης Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Κρήτης.

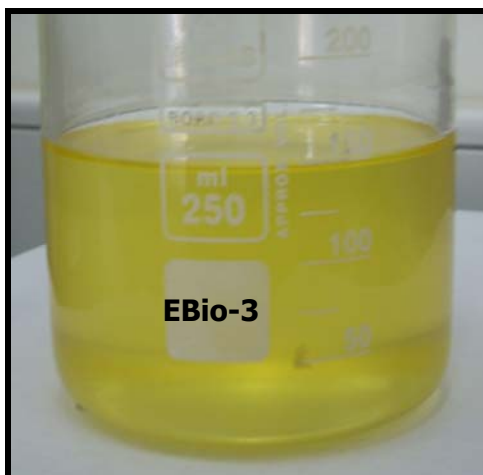
Το τελευταίο δείγμα λαδιού έχει αποθηκευτεί περισσότερο από ένα χρόνο, επομένως ελέγχεται η παραγωγή βιοντίζελ με πρώτη ύλη η οποία χρησιμοποιήθηκε μετά από ένα χρόνο, ώστε να ελεγχθεί η ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος σε αυτές τις συνθήκες. Επίσης το τελευταίο βιοντίζελ το οποίο ελέγχεται ως προς την ποιότητα του έχει παραχθεί πριν ένα χρόνο και αποθηκευτεί. Σκοπός του ελέγχου αυτού είναι να ελεγχθεί η ποιότητα του βιοντίζελ, το οποίο έχει αποθηκευτεί περισσότερο από ένα χρόνο.



Εικόνα 7.4: Δείγματα Βιοντίζελ 1.



Εικόνα 7.5: Δείγματα Βιοντίζελ 2.



Εικόνα 7.6: Δείγματα Βιοντίζελ 3.

Οι ιδιότητες των δειγμάτων οι οποίες ελέγχονται στα δείγματα χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων είναι οι εξής:

- Πυκνότητα
- Ιξώδες
- Οξύτητα και Αριθμός οξύτητας

Ενώ στα δείγματα βιοντίζελ ελέγχθηκαν οι εξής ιδιότητες:

- Πυκνότητα
- Ιξώδες
- Αριθμός οξύτητας
- Περιεκτικότητα σε εστέρες και λινολενικού μεθυλεστέρα
- pH

Οι περισσότερες από τις παραπάνω αναλύσεις πραγματοποιούνται στο Πολυτεχνείο Κρήτης, στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων. Επιλέχθηκαν οι παραπάνω αναλύσεις λόγω του πιστοποιημένου εργαστηριακού εξοπλισμού του εργαστηρίου. Η οξύτητα και το pH αναλύονται στο ΤΕΙ Κρήτης, στο Τμήμα Τεχνολογίας Γεωπονίας, στο Εργαστήριο Διαχείρισης και Επεξεργασίας Στερεών Υπολειμμάτων και Υγρών Αποβλήτων.

7.2 Ποιοτικός Έλεγχος Πρώτων Υλών – Βιοντίζελ– Προσδιορισμός Ιδιοτήτων

7.2.1 Πυκνότητα

Η πυκνότητα μετράται στους 15°C σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D4052 τόσο για τα χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια όσο και για τα δείγματα βιοντίζελ. Για την μέτρηση της πυκνότητας χρησιμοποιείται κατάλληλα βαθμονομημένη συσκευή (Anton Paar DMA 38, Εικόνα 7.7). Το δείγμα εισάγεται με προσοχή με κατάλληλη σύριγγα στο θάλαμο μέτρησης, ώστε να μην υπάρχει καμία φυσαλίδα αέρα και να αλλοιωθεί η μέτρηση. Τα αποτελέσματα αναγράφονται ψηφιακά στην οθόνη της συσκευής. Η μέτρηση ολοκληρώνεται όταν σταθεροποιηθεί η ένδειξη.

Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής:

- Καθαρισμός κελίων με κατάλληλους διαλύτες
- Ρύθμιση της θερμοκρασίας στο επιθυμητό, 15°C
- Ανακίνηση του προς μέτρηση δείγματος ώστε να γίνει ομογενές
- Εισαγωγή τουλάχιστον 3ml δείγματος με σύριγγα, η οποία παραμένει στο άνοιγμα εισαγωγής της συσκευής μέχρι το τέλος της μέτρησης
- Εκκίνηση της λειτουργίας της συσκευής και καταγραφή των τελικών τιμών που υποδεικνύει η συσκευή
- Καθαρισμός των κελιών.

Μετά από κάθε μέτρηση τόσο ο θάλαμος μέτρησης όσο και η σύριγγα εισαγωγής του δείγματος καθαρίζονται με κατάλληλους διαλύτες για απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων για όσο το δυνατό πιο αξιόπιστα αποτελέσματα.



Εικόνα 7.7: Ρύθμιση - Μέτρηση Πικνότητας στους 15°C.



Εικόνα 7.8: Εισαγωγή δείγματος σε σύριγγα.



Εικόνα 7.9: Εισαγωγή δείγματος σε πικνόμετρο.



Εικόνα 7.10: Μέτρηση Πικνότητας – Σταθεροποίηση Ένδειξης.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο επόμενο Κεφάλαιο.

7.2.2 Κινηματικό Ιξώδες

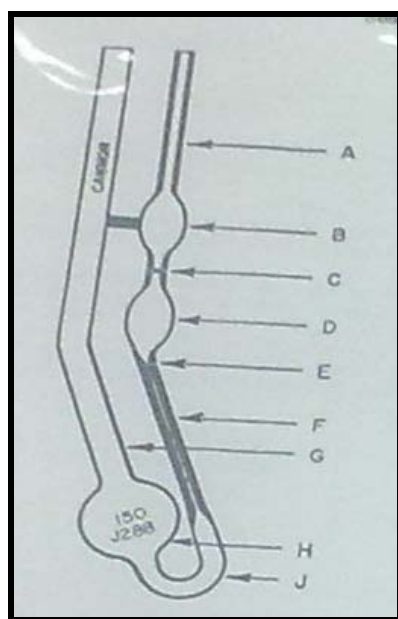
Το κινηματικό ιξώδες μετράται στους 40°C σύμφωνα με το πρότυπο ISO 3105 και ASTM D445 τόσο για τα χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια όσο και για τα δείγματα βιοντίζελ. Χρησιμοποιούνται ιξωδόμετρα αντίστροφη ροής Cannon – Fenske. Για τα τρία δείγματα βιοντίζελ χρησιμοποιήθηκε το νούμερο 100 ενώ για τα χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια χρησιμοποιήθηκε το νούμερο 300 λόγω υψηλότερου ιξώδους.

Η πειραματική διαδικασία του ιξώδους έχει ως εξής:

- Το ιξωδόμετρο καθαρίζεται με κατάλληλους διαλύτες για την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων
- Στεγνώνεται με την εισαγωγή πεπιεσμένου αέρα
- Το ιξωδόμετρο περιστρέφεται κατά 180° και στο ένα άκρο του (άκρο E - Ιξωδόμετρο νούμερο 300) βυθίζεται στο δοχείο με το δείγμα
- Στο άλλο άκρο (άκρο F - Ιξωδόμετρο νούμερο 300) εφαρμόζεται κενό αέρος, πραγματοποιείται αναρρόφηση μέχρι να πληρωθεί το ιξωδόμετρο μέχρι το σημείο G για το ιξωδόμετρο νούμερο 300 και μέχρι το σημείο J για το ιξωδόμετρο νούμερο 100
- Το ιξωδόμετρο επιστέφει στην αρχική του θέση
- Το ιξωδόμετρο εμβαπίζεται σε λουτρό ορυκτέλαιου με σταθερή θερμοκρασία στους 40°C και συνεχή ήπια ανάδευση με μηχανικό αναδευτήρα
- Προσαρμόζεται στην κατάλληλα βάση στήριξης
- Το δείγμα ρέει ελεύθερα μέχρι να ημι - πληρώσει το χώρο B (ιξωδόμετρο νούμερο 300)
- Αμέσως τοποθετείται ελαστικό πώμα στο πάνω άκρο (άκρο E), για να σταματήσει να κινείται ο μηνίσκος του δείγματος (ιξωδόμετρο νούμερο 300)
- Το δείγμα αφήνεται στην θέση αυτή για δέκα (10) λεπτά για να φτάσει στην θερμοκρασία των 40°C

- Αφαιρείται το ελαστικό πώμα και αρχίζει το δείγμα να ρέει (ιξωδόμετρο νούμερο 300)
- Μετράται ο χρόνος που διανύει ο μηνίσκος του δείγματος από το σημείο K στο σημείο J και από το σημείο J στο σημείο I για το ιξωδόμετρο νούμερο 300 και ο μηνίσκος του δείγματος από το σημείο E στο σημείο C για το ιξωδόμετρο νούμερο 100.

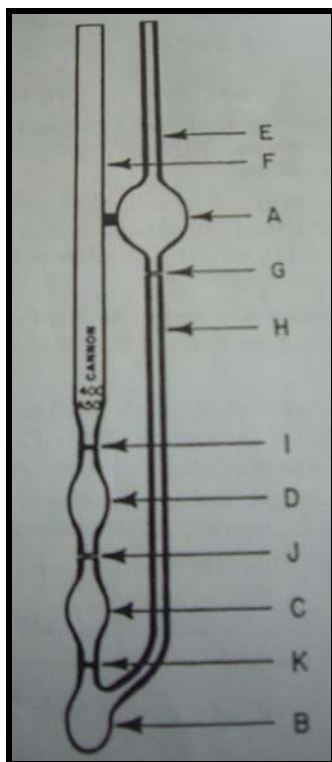
Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζονται τα ιξωδόμετρα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν καθώς και η διαδικασία και το λουτρό ορυκτέλαιου.



Εικόνα 7.11: Ιξωδόμετρο νούμερο 100.



Εικόνα 7.12: Ιξωδόμετρο και λουτρό ορυκτέλαιου.



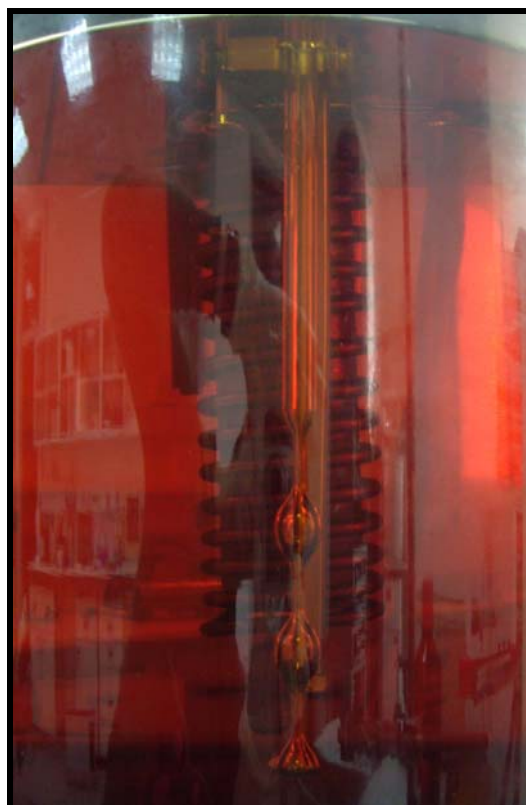
Εικόνα 7.13: Ιξωδόμετρο νούμερο 300.



Εικόνα 7.14: Ιξωδόμετρο νούμερο 300.



Εικόνα 7.15: Λουτρό ορυκτελαίου.



Εικόνα 7.16: Ιξωδόμετρο μέσα στο λουτρό.

Κάθε ιξωδόμετρο έχει τη δική του σταθερά, η οποία εξαρτάται από το ιξωδόμετρο και τη θερμοκρασία. Το κινηματικό ιξώδες υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση, πολλαπλασιάζοντας τον χρόνο με τη σταθερά. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθεται η εξίσωση για τον υπολογισμό του ιξώδους καθώς και οι σταθερές για το κάθε ιξωδόμετρο.

Πίνακας 7.2: Εξίσωση και σταθερές για υπολογισμό Κινηματικού Ιξώδους

Ιξωδόμετρο	Σταθερά	Εξίσωση
100	$C=0.01604$	$\text{Ιξώδες} = t_{EC} * C$
300	$C=0.2658$	$\text{Ιξώδες} = \frac{t_{KJ} * C + t_{JI} * D}{2}$
	$D=0.1950$	

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο επόμενο Κεφάλαιο.

7.2.3 Αριθμός Οξύτητας και Οξύτητα

Ο αριθμός οξύτητας προσδιορίζεται σύμφωνα με το πρότυπο EN ISO 660 για τα έλαια και σύμφωνα με το πρότυπο EN 14104 για τα βιοντίζελ. Η μέθοδος μέτρησης που ακολουθείται, και στις δυο περιπτώσεις, είναι η μέθοδος κρύου διαλύτη με χρήση δείκτη, η οποία ενδείκνυται για μέτρηση αριθμού οξύτητας σε έλαια που δεν έχουν έντονο χρώμα. Τόσο στο πρότυπο EN ISO 660 όσο και στο πρότυπο EN 14104, η μέθοδος μέτρησης με κρύο διαλύτη με χρήση δείκτη, είναι ακριβώς η ίδια.

Για την παρασκευή του διαλύτη χρησιμοποιήθηκαν αιθανόλη και διαιθυλαιθέρας τα οποία αναμείχθηκαν σε αναλογία 1:1 κ.ο. Σαν δείκτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα συγκέντρωσης 10 g/L φαινολοφθαλεΐνης σε αιθανόλη. Για την εξουδετέρωση χρησιμοποιήθηκε διάλυμα καυστικού καλίου / αιθανόλης.

Σε 100 ml διαλύτη αιθανόλης / διαιθυλαιθέρα διαλύθηκαν 0.3 mL διαλύματος φαινολοφθαλεΐνης και στην συνέχεια προστέθηκε υπό συνεχή ανάδευση ποσότητα διαλύματος καυστικού καλίου / αιθανόλης 0.025 mol/L, έως ότου να παρατηρηθεί μόνιμη αλλαγή στο χρώμα του διαλύματος. Στη συνέχεια, στο παραπάνω διάλυμα που είχε ήδη εξουδετερωθεί, προστέθηκαν 2 g δείγματος και αναδεύτηκε μέχρι να διαλυθεί εντελώς. Ακολούθησε εξουδετέρωση με διάλυμα καυστικού καλίου / αιθανόλης 0.025 mol/L, έως ότου να παρατηρηθεί μόνιμη αλλαγή στο χρώμα.

Ο αριθμός οξύτητας εκφράζεται σε mg KOH ανά g λιπαρής ουσίας και υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση (ΕΛΟΤ ISO 150660):

$$\text{Αριθμός οξύτητας (mgKOH/g}_{\text{oil}}) = \frac{56.1 * V * C_{\text{KOH}}}{m}$$

Όπου:

V:	Όγκος του τιτλοδότη	[ml]
m:	Ποσότητα δείγματος	[g]
C _{KOH} :	Συγκέντρωση διαλύματος καυστικού καλίου / αιθανόλης	[mol/l]

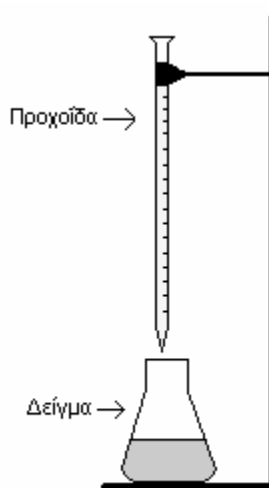
Η περιεκτικότητα σε ΕΛΟ ταυτίζεται με την οξύτητα του υπό μελέτη διαλύματος και υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση (ΕΛΟΤ ISO 150660):

$$\text{Οξύτητα (\%)} = \frac{M_{\text{linoleicacid}} * V * 0.1 * C_{\text{KOH}}}{m}$$

Όπου:

M _{linoleic} :	280	[g/mol]
V:	Όγκος του τιτλοδότη	[ml]
m:	Ποσότητα δείγματος	[g]
C _{KOH} :	Συγκέντρωση διαλύματος καυστικού καλίου / αιθανόλης	[mol/l]

Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζεται η διαδικασία προσδιορισμού των παραπάνω.



Εικόνα 7.17: Διάταξη Τιτλοδότησης.

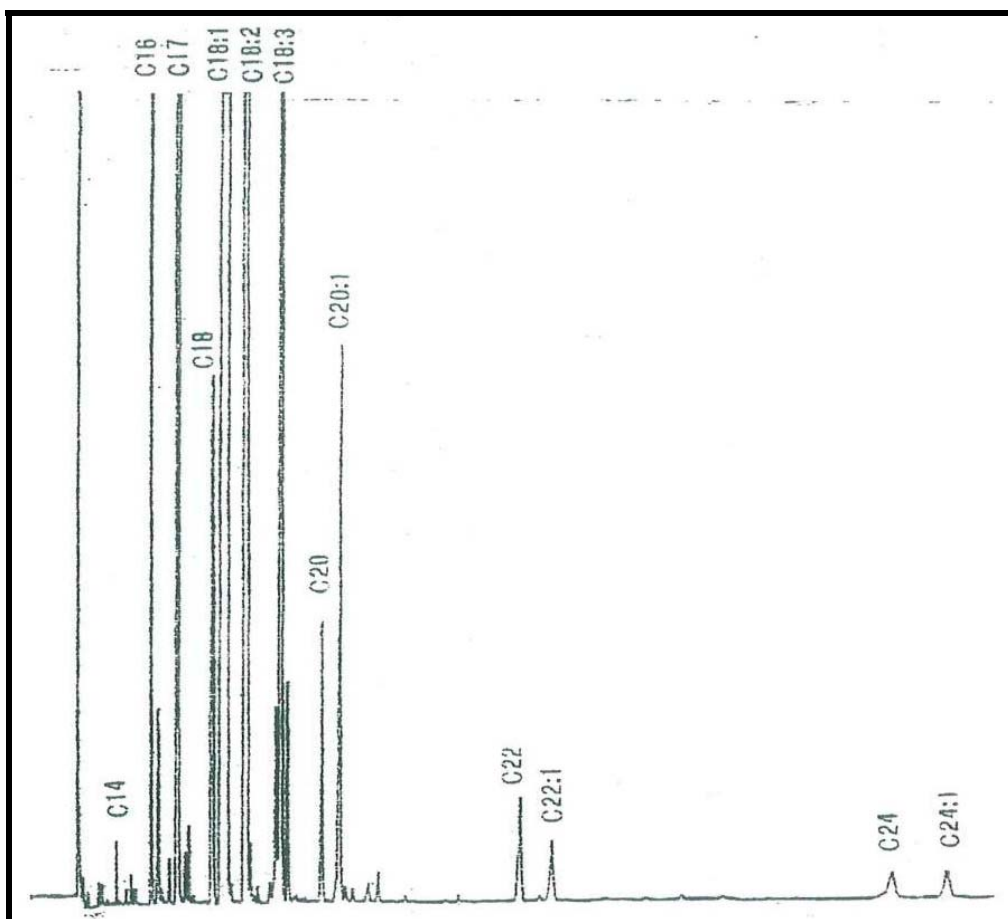
7.2.4 Περιεκτικότητα του βιοντίζελ σε εστέρες

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας εστέρων στα τρία δείγματα βιοντίζελ μετράται σύμφωνα με το πρότυπο EN 14103. Χρησιμοποιείται η μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας και συγκεκριμένα αέριος χρωματογράφος GC Perkin Elmer 8700 με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) και εσωτερικό πρότυπο (Internal Standard) επτανοδακανοϊκού μεθυλίου (methyl heptadecanoate).

Το διάλυμα του επτανοδακανοϊκού μεθυλίου (methyl heptadecanoate), τα δείγματα καθώς και η διαδικασία αναλύσεων πραγματοποιούνται ως εξής:

- Ζυγίζεται 0.5085gr methyl heptadecanoate (methyl heptadecanoate $\geq 99\%$, Sigma – Aldrich) σε ογκομετρική φιάλη των 50ml και πληρώνονται μέχρι τα 50ml με επτάνιο (heptanes, Sigma – Aldrich). Επομένως η συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος methyl heptadecanoate είναι 10.17mg/ml.
- Ζυγίζονται ποσότητες περίπου 250mg από τα τρία δείγματα βιοντίζελ εντός φιαλιδίων των 10ml (οι ακριβείς ποσότητες φαίνονται στον παρακάτω πίνακα).
- Προσθέτονται 5 ml διαλύματος methyl heptadecanoate στο καθένα με πιπέτα των 5ml, ακριβείας 0.02ml.
- Απαιτείται 0.1ml για κάθε μέτρηση, η οποία εισάγεται στον αέριο χρωματογράφο με μικροσύριγγα των 5μl.
- Τέλος λαμβάνονται τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων μέσω του υπολογιστή.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρατίθεται χρωματογράφημα ενός μίγματος μεθυλεστέρων κραμβελαίου.



Εικόνα 7.18: Χρωματογράφημα ενός μίγματος μεθυλεστέρων κραμβελαίου (ΕΛΟΤ EN 14103).

Στον επόμενο πίνακα παρατίθεται οι ακριβείς ποσότητες των δειγμάτων οι οποίες ζυγίζονται κατά την πειραματική διαδικασία.

Πίνακας 7.3: Ποσότητες Δειγμάτων Βιοντίζελ

Δείγμα	Βάρος Δείγματος [mg]
HBio-1	258.1
EBio-2	256.6
EBio-3	255.9

Η περιεκτικότητα % κ.β των δειγμάτων βιοντίζελ σε εστέρες υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση (ΕΛΟΤ EN 14103):

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\%$$

Όπου:

- ΣΑ: Συνολική περιοχή όλων των κορυφών του χρωματογραφήματος
A_{EI}: Περιοχή κορυφής που αντιστοιχεί στο methyl heptadecanoate
C_{EI}: Συγκέντρωση του διαλύματος methyl heptadecanoate [mg/ml]
V_{EI}: Όγκος του διαλύματος methyl heptadecanoate [ml]
m: Ποσότητα δείγματος βιοντίζελ [mg]

Προσδιορισμός του περιεχομένου λινολενικού μεθυλεστέρα, που εκφράζεται ως ποσοστό σε κλάσμα μάζας, υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τον τύπο (ΕΛΟΤ EN 14103):

$$L = \frac{A_L}{(\sum A) - A_{EI}} \times 100\%$$

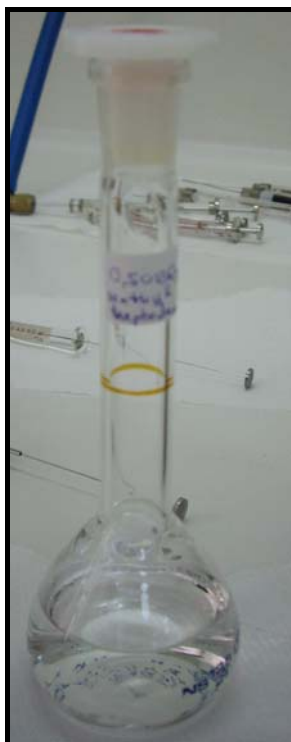
Όπου:

- A_L: Εμβαδόν κορυφής που αντιστοιχεί στο λινολενικό Μεθυλεστέρα

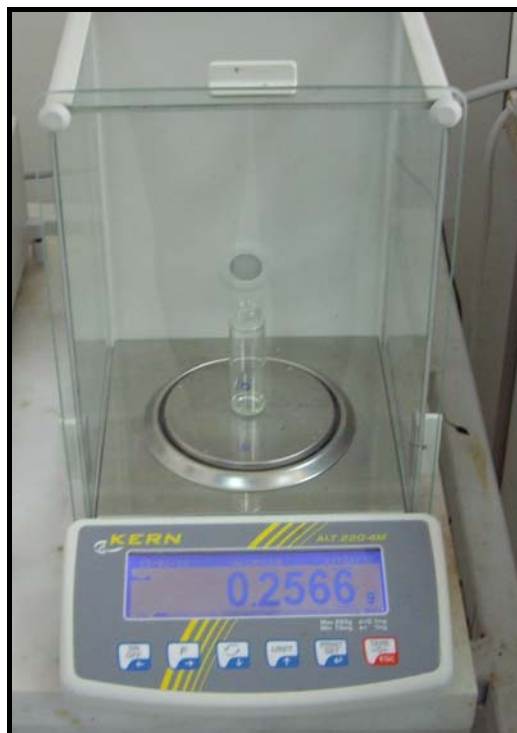
Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζεται η παραπάνω διαδικασία καθώς και ο αέριος χρωματογράφος.



Εικόνα 7.19: Αέριος Χρωματογράφος.



Εικόνα 7.20: Πρότυπο διάλυμα.



Εικόνα 7.21: Προετοιμασία δείγματος Βιο-1



Εικόνα 7.22: Παρασκευή τριών δειγμάτων βιοντίζελ.



Εικόνα 7.23: Μικροσύριγγα για εισαγωγή δείγματος στον χρωματογράφο.



Εικόνα 7.24: Σύστημα Εισαγωγής Χρωματογράφου.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο επόμενο Κεφάλαιο.

7.2.5 Προσδιορισμός pH δειγμάτων βιοντίζελ

Ο προσδιορισμός του pH για το τελικό προϊόν βιοντίζελ μετρήθηκε με πεχάμετρο της Crison GLP 21. Αρχικά μετράτε το pH των δειγμάτων πριν την έκλυση με νερό και στην συνέχεια μετά την έκλυση με νερό. Η έκλυση με νερό πραγματοποιείται λόγω της έλλειψης φίλτρου. Το φιλτράρισμα είναι απαραίτητο γιατί απομακρύνει άλατα, μικροποσότητα σαπουνιού και πιθανή περίσσεια μεθανόλης. Το τελικό pH πρέπει να είναι περί το 7.

Παρακάτω απεικονίζεται το πεχάμετρο με το οποίο πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις.



Εικόνα 7.25: Μέτρηση pH πριν την έκλυση.



Εικόνα 7.26: Μέτρηση pH μετά την έκλυση.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο επόμενο Κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

8.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των αναλύσεων του Κεφαλαίου 7. Αναλύθηκαν έντεκα (11) δείγματα χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων και τρία (3) δείγματα βιοντίζελ. Οι ιδιότητες των δειγμάτων για κάθε σειρά μετρήσεων παρουσιάζονται στις παρακάτω παραγράφους.

8.2 Αποτελέσματα Ποιοτικού Ελέγχου Πρώτων Υλών – Βιοντίζελ

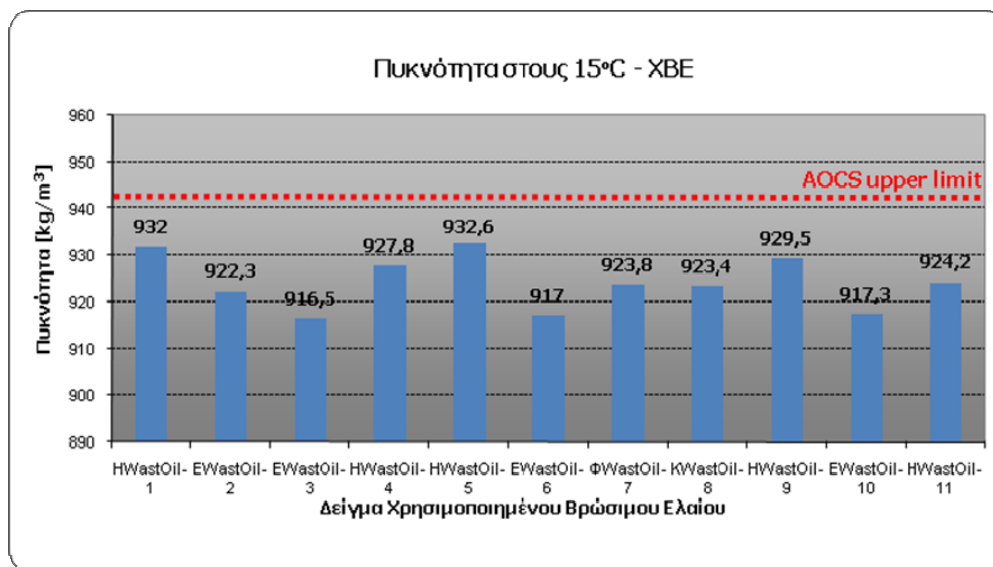
8.2.1 Πυκνότητα

Η πυκνότητα μετράται στους 15°C σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D4052 τόσο για τα χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια όσο και για τα δείγματα βιοντίζελ. Η διαδικασία περιγράφεται σε προηγούμενο κεφάλαιο. Όσον αφορά την πυκνότητα του βιοντίζελ στους 15°C, το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14214 αναφέρει πως πρέπει να βρίσκεται ανάμεσα στις τιμές 860 – 900 kg/m³ ενώ στο Αμερικάνικο Πρότυπο δεν καθορίζεται η πυκνότητα.

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθεται οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα για κάθε δείγμα χρησιμοποιημένου βρώσιμου ελαίου καθώς και για τα δείγματα βιοντίζελ.

Πίνακας 8.1: Μετρήσεις Πυκνότητας Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Ελαίων στους 15°C

Δείγμα	Είδος Ελαίου	Πυκνότητα [g/ccm]	Πυκνότητα [kg/m ³]	Πρότυπο AOCS max 942 [kg/m ³]
HWastOil-1	Ηλιέλαιο	0.9320	932.0	Κατάλληλο
EWastOil-2	Ελαιόλαδο	0.9223	922.3	Κατάλληλο
EWastOil-3	Ελαιόλαδο	0.9165	916.5	Κατάλληλο
HWastOil-4	Ηλιέλαιο	0.9278	927.8	Κατάλληλο
HWastOil-5	Ηλιέλαιο	0.9326	932.6	Κατάλληλο
EWastOil-6	Ελαιόλαδο	0.917	917.0	Κατάλληλο
ΦWastOil-7	Φοινικέλαιο	0.9238	923.8	Κατάλληλο
KWastOil-8	Κραμβέλαιο	0.9234	923.4	Κατάλληλο
HWastOil-9	Ηλιέλαιο	0.9295	929.5	Κατάλληλο
EWastOil-10	Ελαιόλαδο	0.9173	917.3	Κατάλληλο
HWastOil-11	Ηλιέλαιο	0.9242	924.2	Κατάλληλο

**Διάγραμμα 8.1:** Πυκνότητα ΧΒΕ στους 15°C.

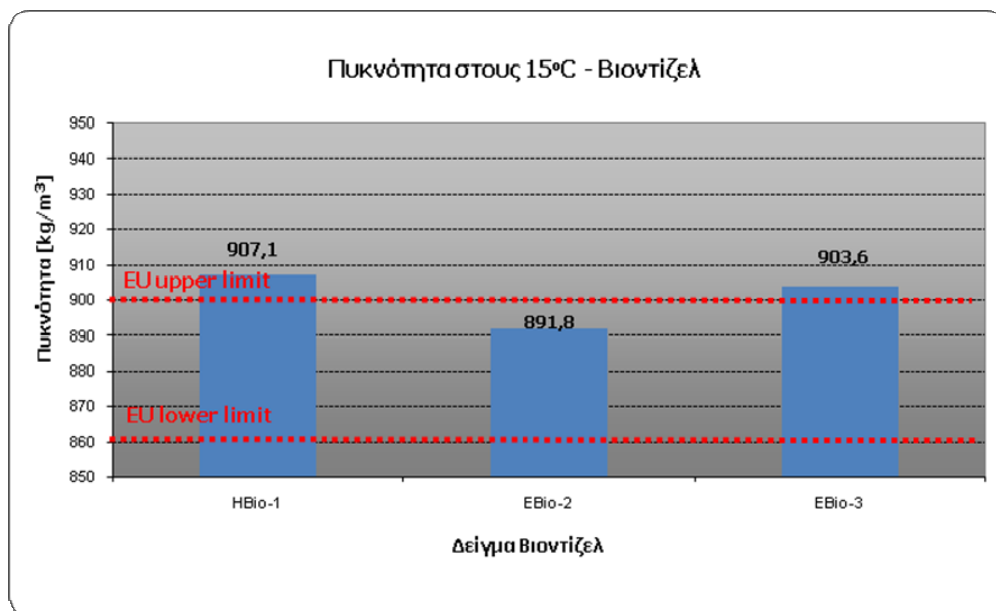
Αναλύθηκαν πέντε (5) διαφορετικά δείγματα ηλιέλαιου, τέσσερα (4) ελαιόλαδου, ένα (1) Φοινικέλαιο και ένα (1) Κραμβέλαιο. Το Ηλιέλαιο παρουσιάζει πυκνότητα 917kg/m³, το ελαιόλαδο 900kg/m³, το Φοινικέλαιο 918kg/m³ και το Κραμβέλαιο 911.5kg/m³. Τα δείγματα Ηλιέλαιου 1, 5, 9 προέρχονται από εστιατόρια και ξενοδοχεία και παρατηρείται μεγαλύτερη τιμή πυκνότητας από τα δείγματα 4 και 11, τα

οποία προέρχονται από οικιακή χρήση. Το ίδιο ισχύει και για τα δείγματα ελαιόλαδου 2 και 3 τα οποία προέρχονται από επιχειρήσεις μαζικής εστίασης σε αντίθεση με τα οικιακά δείγματα 6 και 10. Κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος, σχηματίζονται αυξημένα επίπεδα πολυμερών εξαιτίας της αύξησης της πυκνότητας του ελαίου (Gertz, 2000). Επομένως παρατηρείται αύξηση της πυκνότητας λόγω της μεγαλύτερης χρήσης των ελαίων στις επιχειρήσεις μαζικής εστίασης.

Σύμφωνα με το Πίνακα και το διάγραμμα 8.1 η πυκνότητα των ΧΒΕ είναι εντός των ορίων των προδιαγραφών που επιβάλλει το AOCS (American Oil Chemists Society), (Uzun et al., 2012). Επομένως τα δείγματα μας, όσον αφορά την πυκνότητα, κρίνονται κατάλληλα για τη μετατροπή τους σε βιοντίζελ.

Πίνακας 8.2: Μετρήσεις Πυκνότητας Βιοντίζελ στους 15°C

Δείγμα	Είδος Ελαίου	Πυκνότητα [g/ccm]	Πυκνότητα [kg/m ³]	Πρότυπο EN14214 860-900 [kg/m ³]
HBio-1	Ηλιέλαιο	0.9071	907.1	Οριακά Εκτός Προδιαγραφών
EBio-2	Ελαιόλαδο	0.8918	891.8	Κατάλληλο
EBio-3	Ελαιόλαδο	0.9036	903.6	Οριακά Εκτός Προδιαγραφών



Διάγραμμα 8.2: Πυκνότητα Βιοντίζελ στους 15°C.

Σύμφωνα με το Πίνακα και το διάγραμμα 8.2 η πυκνότητα του βιοντίζελ EBio-2 είναι εντός των ορίων των προδιαγραφών που επιβάλλει το EN14214 ενώ των

δειγμάτων ΗΒιο-1 και ΕΒιο-3 οριακά εκτός προδιαγραφών. Επομένως τα δείγματα μας όσον αφορά την πυκνότητα κρίνονται κατάλληλα ως καύσιμο βιοντίζελ.

Όπως έχει προαναφερθεί η πυκνότητα του καυσίμου αποτελεί μια ιδιότητα - κλειδί η οποία επηρεάζει τη λειτουργία του κινητήρα. Επειδή οι αντλίες ψεκασμού του καυσίμου μετράνε το καύσιμο που θα περάσει στον θάλαμο καύσης κατ' όγκο και όχι κατά μάζα, η μεγαλύτερη ή μικρότερη μάζα καυσίμου που ψεκάζεται εξαρτάται από την πυκνότητα. Επομένως, το ποσοστό του αέρα που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη ποσότητα καυσίμου και το ενεργειακό περιεχόμενο της καύσης επηρεάζονται από την πυκνότητα του καυσίμου (Hoekman et al., 2010).

8.2.2 Κινηματικό Ιξώδες

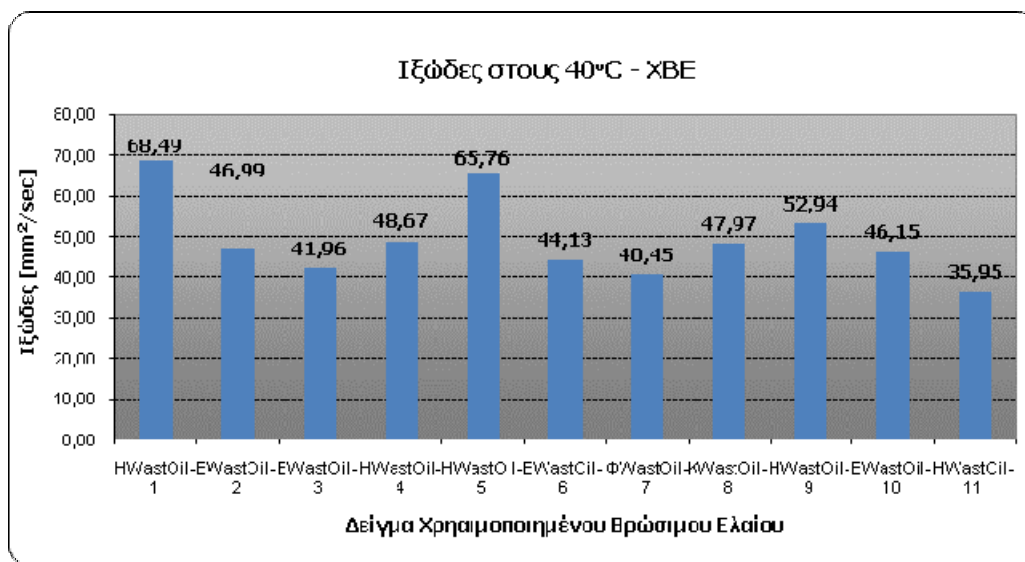
Το κινηματικό ιξώδες μετράται στους 40°C σύμφωνα με το πρότυπο ISO 3105 και ASTM D445 τόσο για τα χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια όσο και για τα δείγματα βιοντίζελ. Η διαδικασία περιγράφεται σε προηγούμενο κεφάλαιο. Για το ιξώδες το Ευρωπαϊκό Πρότυπο για το βιοντίζελ (EN 14214) θέτει τα όρια στα 3.5 – 5 mm²/s στους 40°C ενώ το Αμερικάνικο Πρότυπο ASTM D6751 θέτει τα όρια στα 1.9 – 6 mm²/s στους 40°C.

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα για κάθε δείγμα χρησιμοποιημένου βρώσιμου ελαίου καθώς και για τα δείγματα βιοντίζελ. Οι αναλυτικοί υπολογισμοί παρατίθεται στο Παράρτημα Γ.

Πίνακας 8.3: Μετρήσεις Κινηματικού ιξώδους Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Ελαίων στους 40°C

Δείγμα	Είδος Ελαίου	Ιξώδες MT [mm ² /sec]
HWastOil-1	Ηλιέλαιο	68.49
EWastOil-2	Ελαιόλαδο	46.99
EWastOil-3	Ελαιόλαδο	41.96
HWastOil-4	Ηλιέλαιο	48.67
HWastOil-5	Ηλιέλαιο	65.76
EWastOil-6	Ελαιόλαδο	44.13
ΦWastOil-7	Φοινικέλαιο	40.45

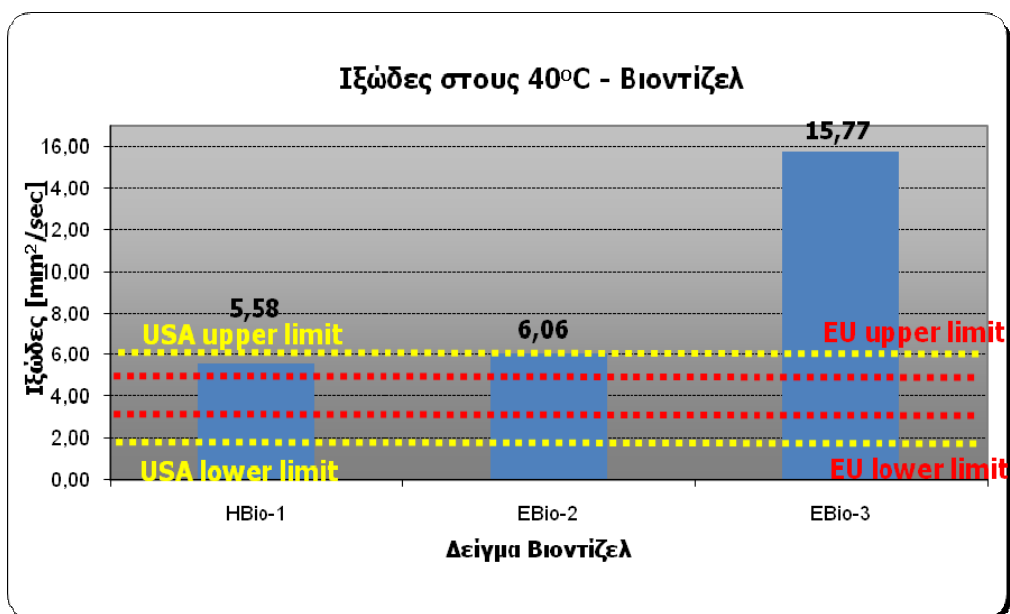
KWastOil-8	Κραμβέλαιο	47.97
HWastOil-9	Ηλιέλαιο	52.94
EWastOil-10	Ελαιόλαδο	46.15
HWastOil-11	Ηλιέλαιο	35.95



Διάγραμμα 8.3: Κινηματικό Ιξώδες ΧΒΕ στους 40°C.

Πίνακας 8.4: Μετρήσεις Κινηματικού ιξώδους Βιοντίζελ στους 40°C

Δείγμα	Είδος Ελαίου	Ιξώδες MT [mm ² /sec]	Πρότυπο EN14214 3.5-5 [mm ² /s]	Πρότυπο ASTM D6751 1.9-6 [mm ² /s]
HBio-1	Ηλιέλαιο	5.58	Οριακά Εκτός Προδιαγραφών	Κατάλληλο
EBio-2	Ελαιόλαδο	6.06	Εκτός Προδιαγραφών	Οριακά Εκτός Προδιαγραφών
EBio-3	Ελαιόλαδο	15.77	Εκτός Προδιαγραφών	



Διάγραμμα 8.4: Κινηματικό Ιξώδες Βιοντίζελ στους 40°C.

Το Ηλιέλαιο παρουσιάζει ιξώδες 33.9 mm²/sec, το Φοινικέλαιο 39.6 mm²/sec και το Κραμβέλαιο 37 mm²/sec (Srivastava, 2000). Τα δείγματα Ηλιέλαιου 1, 5, 9 προέρχονται από εστιατόρια και ξενοδοχεία και παρατηρείται μεγαλύτερη τιμή κινηματικού ιξώδους από τα δείγματα 4 και 11, τα οποία προέρχονται από οικιακή χρήση. Το ίδιο ισχύει και για τα δείγματα ελαιολάδου 2 και 3 τα οποία προέρχονται από επιχειρήσεις μαζικής εστίασης σε αντίθεση με τα οικιακά δείγματα 6 και 10. Κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος, σχηματίζονται αυξημένα επίπεδα πολυμερών τα οποία και προκαλούν αύξηση στο ιξώδες του ελαίου (Gertz, 2000). Επομένως παρατηρείται αύξηση στο ιξώδες λόγω της μεγαλύτερης χρήσης των ελαίων στις επιχειρήσεις μαζικής εστίασης. Επίσης το ηλιέλαιο παρουσιάζει μεγάλη αύξηση του ιξώδους μετά από το τηγάνισμα λόγω υψηλής συγκέντρωσης σε λινελαϊκό οξύ (Veldstra and Kiere, 1989).

Σύμφωνα με το Πίνακα και το διάγραμμα 8.4 το κινηματικό ιξώδες του βιοντίζελ EBio-3 είναι αρκετά εκτός των ορίων των προδιαγραφών που επιβάλλει το EN14214 και ASTM D 6751, του δείγματος HBio-1 είναι εντός των ορίων των προδιαγραφών που επιβάλλει το ASTM D 6751 και οριακά εκτός προδιαγραφών EN14214. Τέλος το δείγμα EBio-2 είναι οριακά εκτός των ορίων των προδιαγραφών που επιβάλλει το ASTM D 6751 και EN14214. Επομένως τα δυο δείγματα μας, τα οποία παρήχθησαν για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας, όσον αφορά το κινηματικό ιξώδες κρίνονται κατάλληλα ως καύσιμο βιοντίζελ. Το δείγμα βιοντίζελ το οποίο είχε παραχθεί προγενέστερα δεν κρίνεται κατάλληλο αφού βρίσκεται αρκετά εκτός προδιαγραφών.

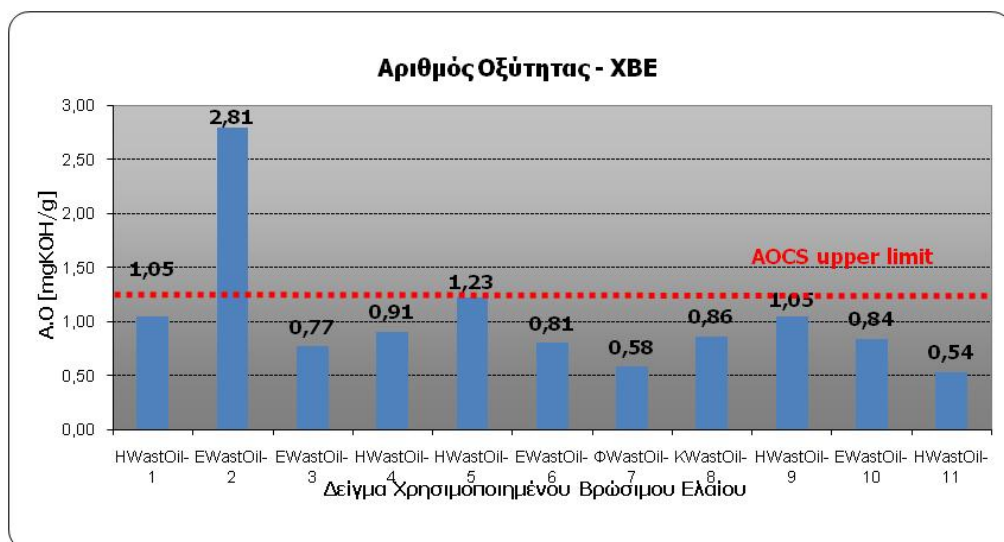
8.2.3 Αριθμός Οξύτητας και Οξύτητα

Ο αριθμός οξύτητας προσδιορίζεται σύμφωνα με το πρότυπο EN ISO 660 για τα έλαια και σύμφωνα με το πρότυπο EN 14104 για τα βιοντίζελ. Η διαδικασία περιγράφεται σε προηγούμενο κεφάλαιο. Η οξύτητα του καθαρού βιοντίζελ πρέπει σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο να είναι κάτω από 0.50 mgKOH/g και σύμφωνα με το Αμερικάνικο κάτω από 0.80 mgKOH/g.

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθεται οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα για κάθε δείγμα χρησιμοποιημένου βρώσιμου ελαίου καθώς και για τα δείγματα βιοντίζελ. Οι αναλυτικοί υπολογισμοί παρατίθεται στο Παράρτημα Γ.

Πίνακας 8.5: Αριθμός Οξύτητας και Οξύτητα Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Ελαίων

Δείγμα	Είδος Ελαίου	Αριθμός Οξύτητας [mgKOH/g]	Οξύτητα [%]	Πρότυπο AOCS max 1.24 [mgKOH/g]
HWastOil-1	Ηλιέλαιο	1.05	0.53	Κατάλληλο
EWastOil-2	Ελαιόλαδο	2.81	1.40	Εκτός Προδιαγραφών
EWastOil-3	Ελαιόλαδο	0.77	0.39	Κατάλληλο
HWastOil-4	Ηλιέλαιο	0.91	0.46	Κατάλληλο
HWastOil-5	Ηλιέλαιο	1.23	0.61	Κατάλληλο
EWastOil-6	Ελαιόλαδο	0.81	0.40	Κατάλληλο
ΦWastOil-7	Φοινικέλαιο	0.58	0.29	Κατάλληλο
KWastOil-8	Κραμβέλαιο	0.86	0.43	Κατάλληλο
HWastOil-9	Ηλιέλαιο	1.05	0.53	Κατάλληλο
EWastOil-10	Ελαιόλαδο	0.84	0.42	Κατάλληλο
HWastOil-11	Ηλιέλαιο	0.54	0.27	Κατάλληλο

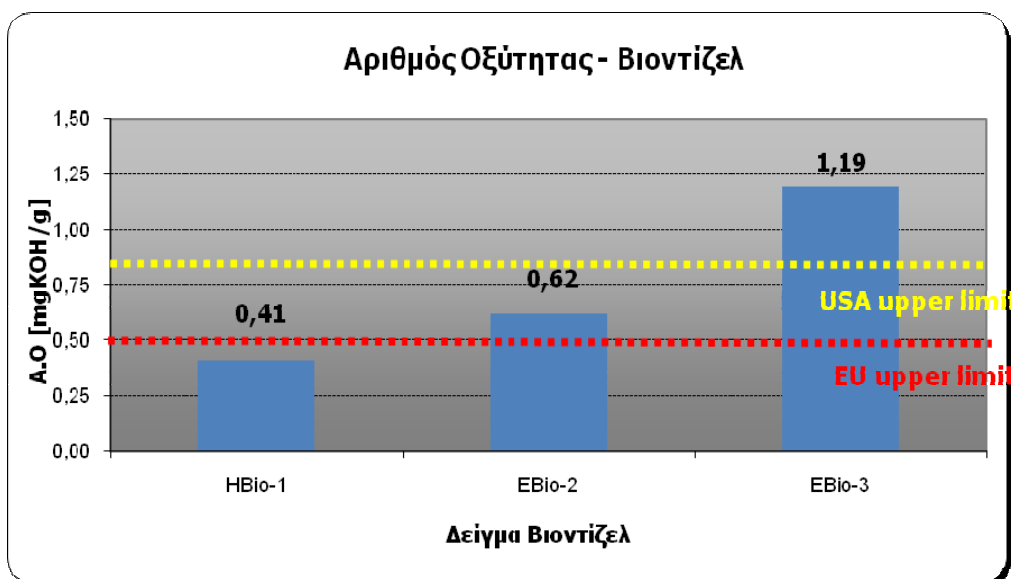


Διάγραμμα 8.5: Αριθμός Οξύτητας ΧΒΕ.

Σύμφωνα με το Πίνακα και το διάγραμμα 8.5 η οξύτητα των ΧΒΕ είναι για όλα τα δείγματα εντός των ορίων των προδιαγραφών που επιβάλλει το AOCS (American Oil Chemists Society), (Uzun et al., 2012) εκτός του δείγματος 2 που είναι αρκετά εκτός. Το συγκεκριμένο δείγμα έχει αποθηκευτεί για ένα χρόνο και παρουσιάζει μεγάλη περιεκτικότητα σε νερό, το οποίο αποδεικνύεται από την έντονη σαπωνοποίηση που προκύπτει. Επομένως τα δείγματα μας όσον αφορά την οξύτητα κρίνονται κατάλληλα για την μετατροπή τους σε βιοντίζελ εκτός βέβαια του δείγματος 2. Αυτό άλλωστε φαίνεται και στην δοκιμή πιλότο του Κεφαλαίου 6.

Πίνακας 8.6: Αριθμός Οξύτητας Βιοντίζελ

Δείγμα	Είδος Ελαίου	Αριθμός Οξύτητας [mgKOH/g]	Πρότυπο EN14214 max 0.5 [mgKOH/g]	Πρότυπο ASTM D6751 max 0.8 [mgKOH/g]
HBio-1	Ηλιέλαιο	0.41	Κατάλληλο	
EBio-2	Ελαιόλαδο	0.62	Εκτός Προδιαγραφών	Κατάλληλο
EBio-3	Ελαιόλαδο	1.19	Εκτός Προδιαγραφών	



Διάγραμμα 8.6: Αριθμός Οξύτητας Βιοντίζελ.

Το Ηλιέλαιο παρουσιάζει οξύτητα 0.3 mgKOH/g, το Φοινικέλαιο 0.20 mgKOH/g και το Κραμβέλαιο 0.4 mgKOH/g. Τα δείγματα Ηλιέλαιου 1, 5, 9 προέρχονται από εστιατόρια και ξενοδοχεία και παρατηρείται μεγαλύτερη τιμή οξύτητας από τα δείγματα 4 και 11, τα οποία προέρχονται από οικιακή χρήση. Το ίδιο ισχύει και για τα δείγματα ελαιολάδου 2 και 3 τα οποία προέρχονται από επιχειρήσεις μαζικής εστίασης σε αντίθεση με τα οικιακά δείγματα 6 και 10. Κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος, παρατηρείται σχηματισμός ελεύθερων λιπαρών οξέων. Στο τελικό στάδιο του τηγανίσματος παρατηρείται υδρόλυση του ελαίου η οποία προκαλείται από την παρουσία υγρασίας στο τρόφιμο που τηγανίζεται και προκαλεί αύξηση των επιπέδων των ελεύθερων λιπαρών οξέων (Krishnamurthy, 1982). Επομένως παρατηρείται αύξηση στην οξύτητα λόγω της μεγαλύτερης χρήσης των ελαίων στις επιχειρήσεις μαζικής εστίασης και της αυξημένης παρουσίας της υγρασίας.

Σύμφωνα με το Πίνακα και το διάγραμμα 8.6 ο αριθμός οξύτητας του βιοντίζελ EBio-3 είναι αρκετά εκτός των ορίων των προδιαγραφών που επιβάλλει το EN14214, του δείγματος HBio-2 είναι οριακά εκτός των ορίων των προδιαγραφών που επιβάλλει το EN14214 και εντός του ASTM D6751. Τέλος το δείγμα EBio-1 είναι εντός των ορίων των προδιαγραφών που επιβάλλει το EN14214 και ASTM D6751.

8.2.4 Περιεκτικότητα του βιοντίζελ σε εστέρες και μεθυλεστέρες λινολεϊνικού οξέος

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας εστέρων στα τρία δείγματα βιοντίζελ μετράται σύμφωνα με το πρότυπο EN 14103. Η διαδικασία περιγράφεται σε προηγούμενο κεφάλαιο. Από το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14214 για το βιοντίζελ ορίζεται ως ανώτατο όριο περιεκτικότητας σε μεθυλεστέρες λινολεϊνικού οξέος (C18:3) το 12% (m/m) και κατώτερο όριο συνολικών μεθυλεστέρων το 96.5% (m/m).

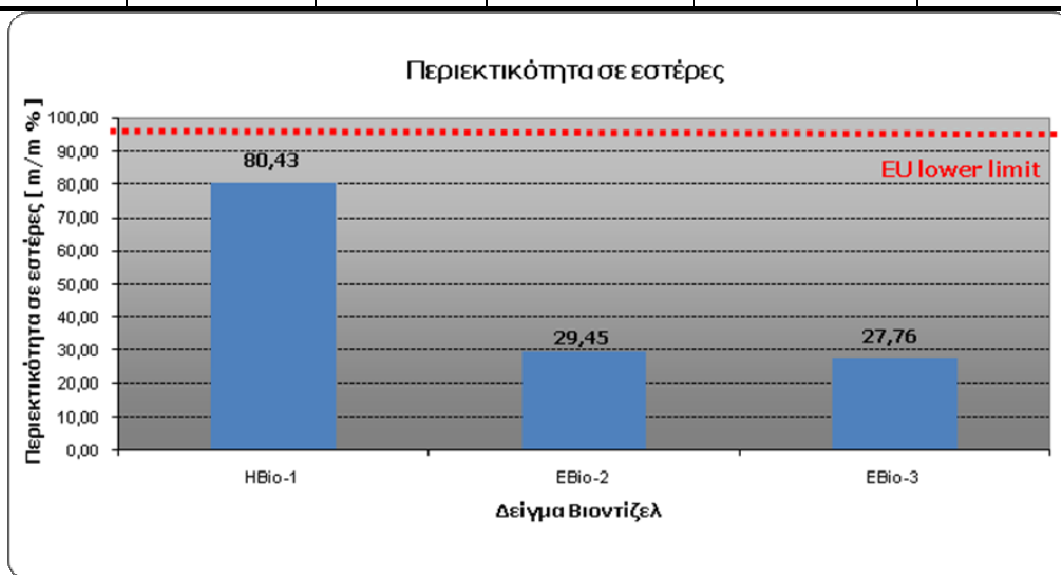
Στους παρακάτω πίνακες παρατίθεται οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα για κάθε δείγμα βιοντίζελ. Οι αναλυτικοί υπολογισμοί παρατίθεται στο Παράρτημα Γ.

Πίνακας 8.7: Αποτελέσματα GC

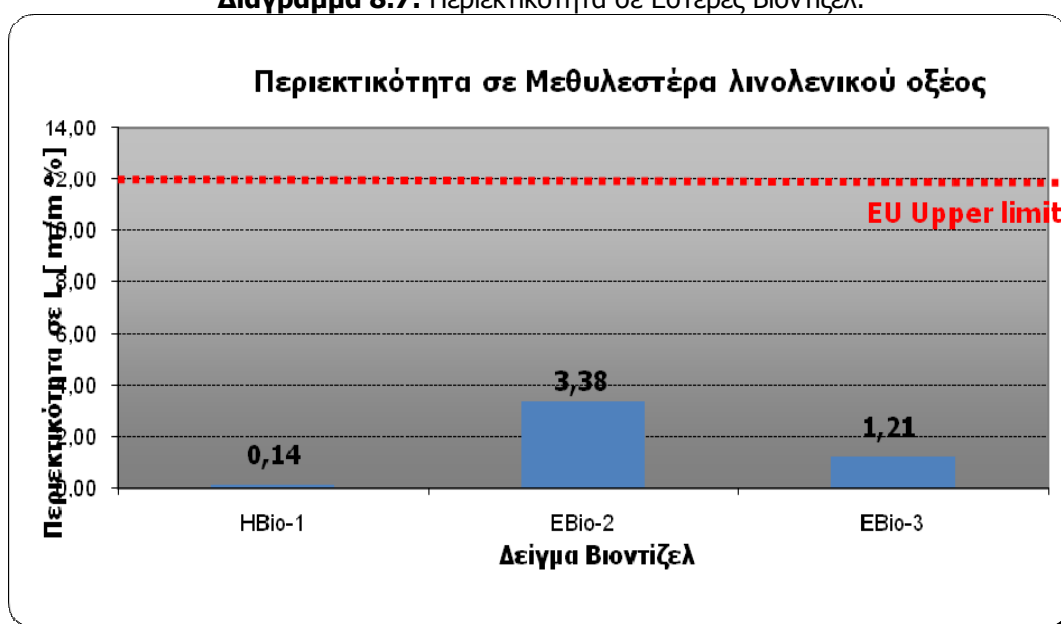
Στοιχείο	HBio-1	EBio-2	EBio-3
Παλμιτολεϊκό (Palmitoleic) C16:1	54.7	22.0	27.5
Στεαρικό (Stearic) C18:0	21.1	6.6	8.2
Ολεϊκό (Oleic) C18:1	210.2	45.0	120.8
18:1W7 Oleic acid	3.7	2.4	3.1
Λινολεϊκό (Linoleic) C18:2	352.9	86.6	82.8
Αραχιδικό (Arachidic) C20:0	-	0.9	-
Λινολεϊνικό (Linolenic) C18:3	0.9	5.8	3.0
C20 Gadoleic Acid	-	1.2	-
Internal Std	157.6	114.6	175.6

Πίνακας 8.8: Περιεκτικότητα Βιοντίζελ σε εστέρες και μεθυλεστέρα λινολεϊνικού οξέος

Δείγμα	Είδος Ελαίου	Εστέρες % [m/m]	Λινολεϊνικό οξύ % [m/m]	Πρότυπο EN14214 min 96,5 - C [% m/m]	Πρότυπο EN14214 max 12 - L [% m/m]
HBio-1	Ηλιέλαιο	80.43	0.14	Εκτός Προδιαγραφών	Κατάλληλο
EBio-2	Ελαιόλαδο	29.45	3.38	Εκτός Προδιαγραφών	Κατάλληλο
EBio-3	Ελαιόλαδο	27.76	1.21	Εκτός Προδιαγραφών	Κατάλληλο



Διάγραμμα 8.7: Περιεκτικότητα σε Εστέρες Βιοντίζελ.



Διάγραμμα 8.8: Περιεκτικότητα σε Μεθυλεστέρα Λινολεϊνικού οξέος Βιοντίζελ.

Σύμφωνα με το Πίνακα 8.8 και το διάγραμμα 8.7 η περιεκτικότητα σε εστέρες των δειγμάτων βιοντίζελ EBio-2 και EBio-3 είναι αρκετά εκτός των ορίων των προδιαγραφών που επιβάλλει το EN14214 ενώ του δείγματος HBio-1 είναι εκτός των ορίων των προδιαγραφών αλλά πλησιάζει κατά πολύ τις απαιτούμενες τιμές. Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρα λινολεϊνικού οξέος σύμφωνα με τον Πίνακα 8.8 και το διάγραμμα 8.8 και τα τρία δείγματα βιοντίζελ είναι εντός των ορίων των προδιαγραφών που επιβάλλει το EN14214. Η περιεκτικότητα των μεθυλεστέρων του λινολεϊνικού οξέος είναι σημαντικό να είναι χαμηλή, καθώς ο διπλός δεσμός που έχουν τα μόρια αυτά αυξάνουν την οξειδωτική αστάθεια του βιοντίζελ.

8.2.5 Προσδιορισμός pH δειγμάτων βιοντίζελ

Ο προσδιορισμός του pH για το τελικό προϊόν βιοντίζελ μετρήθηκε με πεχάμετρο της Crison GLP 21. Η διαδικασία περιγράφεται σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθεται οι μετρήσεις πριν την έκλυση και για τα τρία δείγματα βιοντίζελ ενώ για μετά την έκλυση μόνο για ένα δείγμα βιοντίζελ HBio-1. Η έκλυση του EBio-2 όπως παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 6 δεν είχε τα επιθυμητά αποτελέσματα. Λόγω της αστοχίας του δείγματος EBio-2 ακόμα μετά και από αρκετές πλύσεις δεν διαχωρίστηκε το βιοντίζελ από πιθανά κατάλοιπα σαπουνιού και των παραπροϊόντων της αντίδρασης επομένως δεν έχει νόημα η μέτρηση του pH σε αυτή την περίπτωση. Αντίστοιχα στο δείγμα EBio-3 δεν έγινε έκλυση του λόγω της ενούς έτους παραγωγής του.

Πίνακας 8.9: Μετρήσεις pH πριν και μετά την έκλυση του βιοντίζελ

Δείγμα	Είδος Ελαίου	Πριν έκλυση	Μετά έκλυση
		pH	
HBio-1	Ηλιέλαιο	10.9	7.00
EBio-2	Ελαιόλαδο	10.4	-
EBio-3	Ελαιόλαδο	8.6	-

Σύμφωνα με την κατασκευάστρια εταιρεία της μονάδας επίδειξης μετά την απομάκρυνση της γλυκερίνης το βιοντίζελ πρέπει να φιλτραριστεί ώστε το τελικό pH να είναι περί το 7. Το TEI Κρήτης όπου διεξήχθη το πείραμα δεν διαθέτει το συγκεκριμένο φίλτρο αλλά με την έκλυση επιτυγχάνεται η επιθυμητή τιμή pH. Επομένως κρίνεται

αναγκαία η έκλυση του βιοντίζελ ή αντίστοιχα το φιλτράρισμα του αφού καταφέρει το pH να κατέβει στην επιθυμητή τιμή και να απομακρυνθούν άλατα, μικροποσότητα σαπουνιού και πιθανή περίσσεια μεθανόλης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα χρησιμοποιημένα βρώσιμα λάδια (τηγανέλαια) είναι μια εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ που, όχι μόνο δεν επηρεάζει ούτε «ανταγωνίζεται» την τιμή των βρώσιμων λαδιών, αλλά η συλλογή τους λύνει πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα. Επομένως στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετάται η παραγωγή βιοντίζελ από τα χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια, η οποία αποτελεί μια ελπιδοφόρο προσπάθεια μετατροπής τους από “ενεργό ρύπο” σε πραγματικά “πράσινη λύση” στον τομέα των βιοκαυσίμων.

Βάσει των αποτελεσμάτων στο παρόν κεφάλαιο αναφέρονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την έρευνα και τις εργαστηριακές αναλύσεις για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα και τα παραγόμενα προϊόντα, καθώς επίσης αναφέρεται η προοπτική ανάπτυξης των βιοκαυσίμων, αλλά και νέων προσεγγίσεων για την χρήση των χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων ως προϊόν παραγωγής ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας με σκοπό πάντα να βελτιωθεί η ενεργειακή αειφορία της Κρήτης.

9.1 Σχολιασμός αποτελεσμάτων δυναμικού ΧΒΕ για παραγωγή βιοντίζελ στην Κρήτη

Η διαθέσιμη ποσότητα ΧΒΕ με την μέθοδο των ερωτηματολογίων σε επιχειρήσεις σύμφωνα με τις παραδοχές ανέρχεται περίπου στους 5180 τόνους / έτος από όλες τις επιχειρήσεις μαζικής εστίασης και τα στέκια ανακύκλωσης του νησιού της Κρήτης. Όσον αφορά τις εταιρείες συλλογής η ποσότητα ανέρχεται περίπου στους 4032 τόνους / έτος. Επομένως προκύπτει μέση τιμή περίπου ίση με 4.500 τόνους δυναμικότητα ετησίως. Σε κάθε περίπτωση οι ποσότητες αυτές αποδεικνύουν τη μεγάλη δύναμη του νησιού στην Παραγωγή ΧΒΕ. Η ολοκληρωμένη διαχείριση των αποβλήτων προς την παραγωγή βιοντίζελ θα απέφερε πάνω από 5000 τόνους

βιοντίζελ, που αντιστοιχεί σε 5.6% της συνολικής κατανάλωσης πετρελαίου κίνησης σε ενεργειακή βάση στο νησί.

Επιπλέον σε κάθε περίπτωση απαιτείται η συνεργασία όλων των επιμέρους φορέων (ιδιοκτήτες επιχειρήσεων εστίασης, τοπική αυτοδιοίκηση, κ.α) για την αποτελεσματική και βιώσιμη αξιοποίηση των ΧΒΕ.

Πρέπει να επισημανθεί ότι η συλλογή των δεδομένων αποτέλεσε μία από τις δυσκολότερες παραμέτρους της έρευνας. Ειδικότερα, στους νομούς Χανίων και Ρεθύμνου όπου η πληροφόρηση βρίσκεται σε χαμηλότερο επίπεδο από τον νομό Ηρακλείου και Λασιθίου. Σε αρκετές περιπτώσεις οι υπεύθυνοι ήταν αρκετά επιφυλακτικοί. Λόγω της υψηλής τιμής του πετρελαίου και την άνθιση της αναζήτησης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας τα τελευταία χρόνια ασχολούνται πολλοί με την συλλογή των τηγανισμένων ελαίων όπου πολλές φορές δεν χαρακτηρίζονται ως επαγγελματίες. Αποτέλεσμα, της κατάστασης αυτής είναι η επιφυλακτικότητα των ιδιοκτητών και η καχυποψία έναντι των προθέσεων της έρευνας.

Σε κάθε περίπτωση η συλλογή και διαλογή των ΧΒΕ αποτελεί δύσκολο αντικείμενο μιας και επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως η γεωγραφική κατανομή των πηγών παραγωγής, η ποιότητα και καθαρότητα των ελαίων που συλλέγονται κ.α. Τέλος πολύ σημαντικός παράγοντας είναι η βιωσιμότητα της επιχείρησης ειδικά στις μέρες μας όπου παρουσιάζεται μεγάλη αύξηση των καυσίμων των αυτοκινήτων συλλογής.

9.2 Σχολιασμός αποτελεσμάτων ποιοτικού ελέγχου ΧΒΕ και βιοντίζελ

Σύμφωνα με το Κεφάλαιο 8 η πυκνότητα των ΧΒΕ είναι εντός των ορίων των προδιαγραφών που επιβάλλει το AOCS (American Oil Chemists Society). Τα δείγματα βιοντίζελ κρίνονται κατάλληλα, όσον αφορά την πυκνότητα, μιας και το ένα δείγμα είναι εντός προδιαγραφών και τα άλλα δύο είναι οριακά εκτός προδιαγραφών.

Οι αντλίες ψεκασμού του καυσίμου μετράνε το καύσιμο που θα περάσει στον θάλαμο καύσης κατ' όγκο και όχι κατά μάζα. Επομένως, το ποσοστό του αέρα που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη ποσότητα καυσίμου και το ενεργειακό περιεχόμενο της καύσης επηρεάζονται από την πυκνότητα του καυσίμου. Συμπερασματικά τα δείγματα

HBio-1 και EBio-3 αναμένεται να παρουσιάζουν φτωχότερη καύση σε σχέση με το EBio-2.

Όσον αφορά το ιξώδες τα δύο παραγόμενα προϊόντα εμφανίζουν τιμές μέσα στα όρια προδιαγραφών. Μονάχα το προϊόν βιοντίζελ το οποίο έχει παραχθεί προγενέστερα δεν κρίνεται κατάλληλο αφού βρίσκεται αρκετά εκτός προδιαγραφών. Πιθανόν αυτό να οφείλεται στις συνθήκες αποθήκευσης. Το καύσιμο πρέπει να αποθηκεύεται σε καθαρό, ξηρό και σκοτεινό περιβάλλον. Η οξειδωση των ακόρεστων εστέρων στο βιοντίζελ εμφανίζεται από την επαφή με τον αέρα και άλλους υπερ-οξειδωτικούς όρους κατά τη διάρκεια της μακροπρόθεσμης αποθήκευσης. Συνεπώς η οξειδωτική σταθερότητα είναι ένα σημαντικό ζήτημα που πρέπει να ερευνηθεί, δεδομένου ότι το προϊόν οξειδωσης μπορεί να εξασθενήσει την ποιότητα των καυσίμων αλλά και την απόδοση των μηχανών.

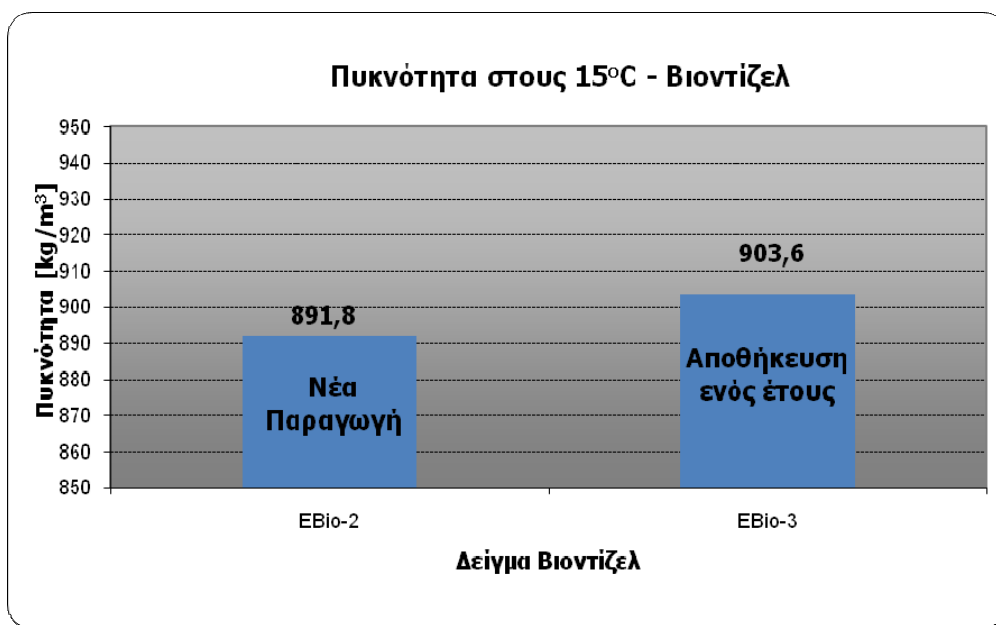
Υψηλό ιξώδες οδηγεί σε λιγότερη ατμοποίηση του καυσίμου γεγονός που επηρεάζει τη σωστή λειτουργία των μπεκ (injectors) καυσίμου. Μπορεί να προκαλέσει μεγαλύτερο μέγεθος σταγονιδίων, λιγότερη ατμοποίηση, μικρότερη γωνία ψεκασμού και μεγαλύτερη διείδυση μέσα στον κύλινδρο. Αυτό οδηγεί σε φτωχότερη καύση, υψηλότερες εκπομπές και αυξημένη αραιώση του καυσίμου.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα το δείγμα βιοντίζελ το οποίο έχει αποθηκευτεί για ένα χρόνο δεν τηρεί τις προδιαγραφές. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι δεν έχει αποθηκευτεί στο κατάλληλο μέρος μιας και η παραγωγή είχε γίνει από το ίδιο δείγμα ελαίου. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται με μορφή διαγραμμάτων παρακάτω.

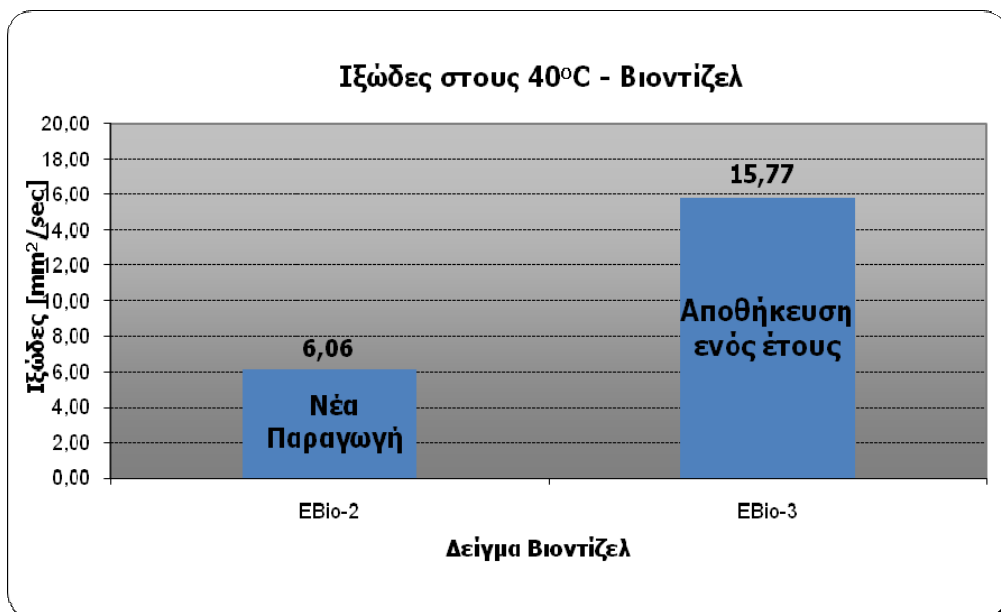
Όσον αφορά την οξύτητα των ΧΒΕ είναι για όλα τα δείγματα εντός των ορίων των προδιαγραφών που επιβάλλει το AOCS (American Oil Chemists Society) εκτός του δείγματος 2 που είναι αρκετά εκτός. Το συγκεκριμένο δείγμα έχει αποθηκευτεί για ένα χρόνο και παρουσιάζει μεγάλη περιεκτικότητα σε νερό, το οποίο αποδεικνύεται από την έντονη σαπωνοποίηση που προκύπτει. Επομένως τα δείγματα μας όσον αφορά την οξύτητα κρίνονται κατάλληλα για τη μετατροπή τους σε βιοντίζελ εκτός βέβαια του δείγματος 2. Η παρουσία υγρασίας προκαλεί αύξηση των επιπέδων των ελεύθερων λιπαρών οξέων, επομένως παρατηρείται αύξηση στην οξύτητα σε δείγματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε νερό. Τα δείγματα EBio-2 και EBio-3 παρουσιάζουν υψηλή οξύτητα λόγω του χρόνου και του τρόπου αποθήκευσης τους. Υψηλή οξύτητα καυσίμου συνδέεται με διάβρωση και εναποθέσεις στους κινητήρες.

Τα λιπαρά οξέα, δηλ. η περιεχόμενη οξύτητα, αντιδρούν με τον καταλύτη και σχηματίζουν σάπωνες και νερό, τα οποία στη συνέχεια προκαλούν το σχηματισμό γαλακτωμάτων. Αυτό αποδεικνύεται και στη μετατροπή του EBio-2, όπου η παρουσία σαπουνιού είναι εμφανής. Η παρουσία γαλακτωμάτων δημιουργεί περαιτέρω προβλήματα στην επεξεργασία και τον καθαρισμό του βιοντίζελ γι αυτό άλλωστε είναι δύσκολος και ο εξευγενισμός του EBio-2. Ο βαθμός οξύτητας αυξάνει με το χρόνο (EBio-3) όσο το καύσιμο υποβαθμίζεται λόγω της επαφής με νερό ή αέρα.

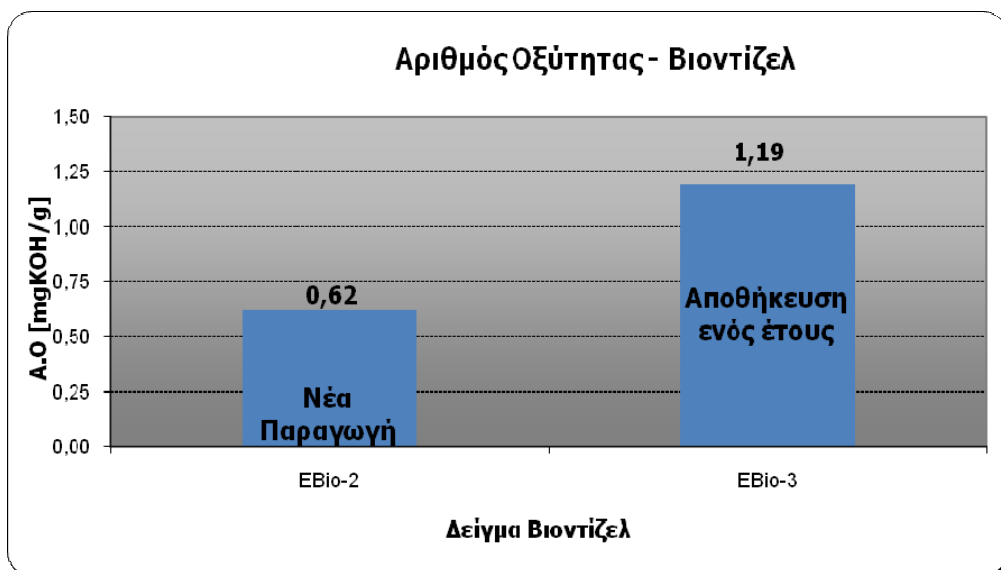
Η περιεκτικότητα σε εστέρες των δειγμάτων βιοντίζελ EBio-2 και EBio-3 είναι αρκετά εκτός των ορίων των προδιαγραφών που επιβάλλει το EN14214 ενώ του δείγματος HBio-1 είναι εκτός των ορίων των προδιαγραφών αλλά πλησιάζει κατά πολύ τις απαιτούμενες τιμές. Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρα λινολεϊνικού οξέος και τα τρία δείγματα βιοντίζελ είναι εντός των ορίων των προδιαγραφών που επιβάλλει το EN14214. Η περιεκτικότητα των μεθυλεστέρων του λινολεϊνικού οξέος είναι σημαντικό να είναι χαμηλή, καθώς ο διπλός δεσμός που έχουν τα μόρια αυτά αυξάνουν την οξειδωτική αστάθεια του βιοντίζελ. Η περιεκτικότητα σε εστέρες είναι δείκτης της απόδοσης της αντίδρασης μετεστεροποίησης και της καθαρότητας σε τριγλυκερίδια λιπαρών οξέων του αρχικού ελαίου, επομένως η απόδοση της αντίδρασης για το δείγμα HBio-1 είναι αρκετά ικανοποιητική για δείγμα το οποίο αποτελείται από τηγανέλαιο.



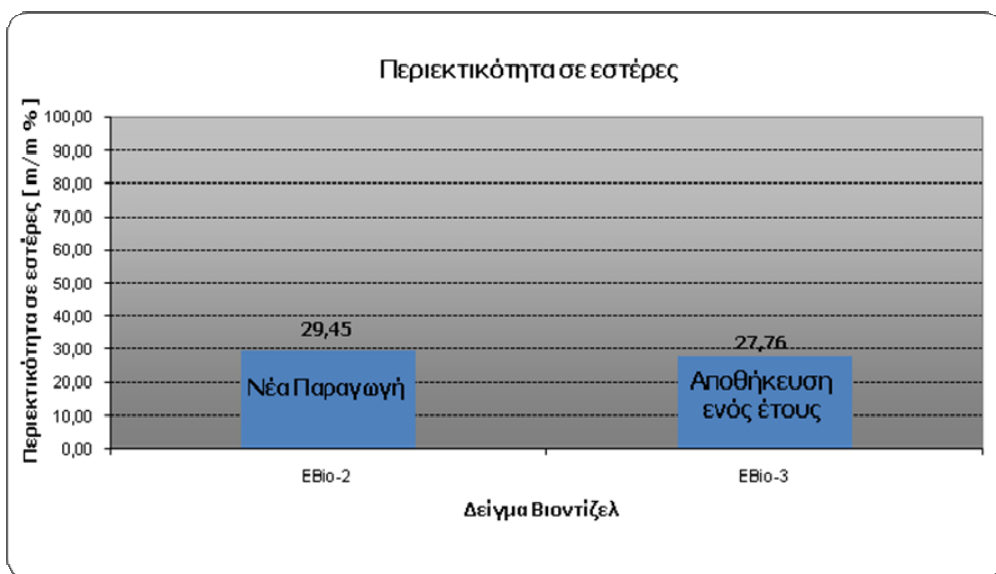
Διάγραμμα 9.1: Σύγκριση βιοντίζελ μετά από ένα έτος αποθήκευσης - Πυκνότητα.



Διάγραμμα 9.2: Σύγκριση βιοντίζελ μετά από ένα έτος αποθήκευσης – Ιξώδες.

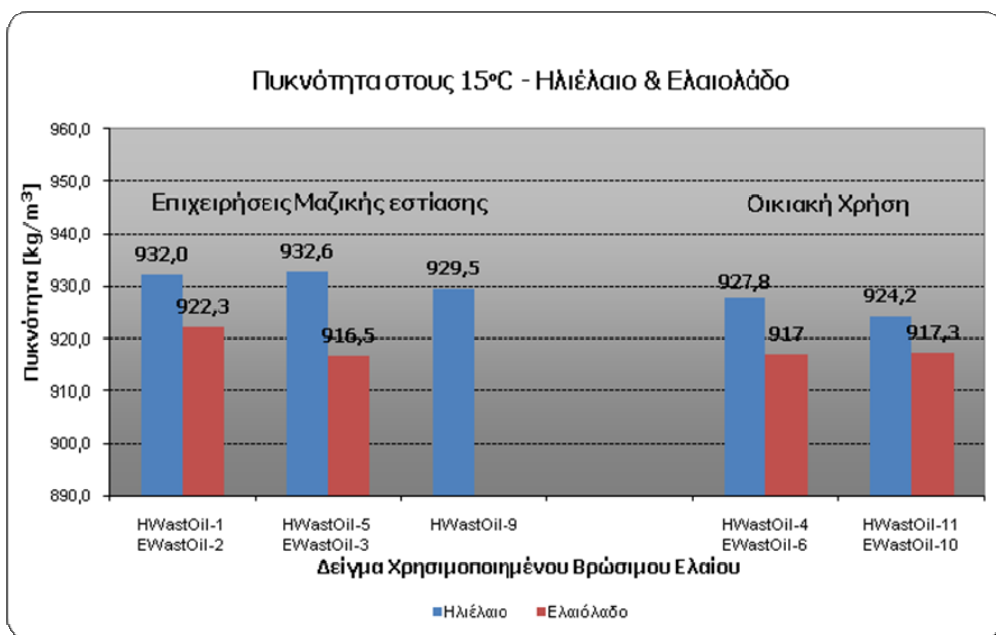


Διάγραμμα 9.3: Σύγκριση βιοντίζελ μετά από ένα έτος αποθήκευσης – Αριθμός Οξύτητας.

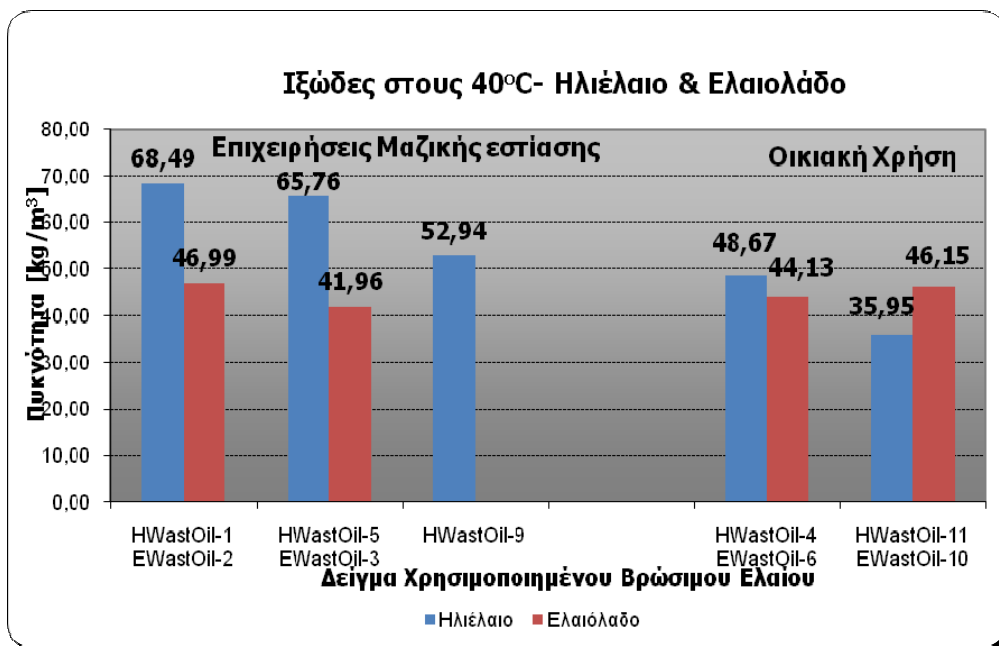


Διάγραμμα 9.4: Σύγκριση βιοντίζελ μετά από ένα έτος αποθήκευσης – Περιεκτικότητα σε εστέρες.

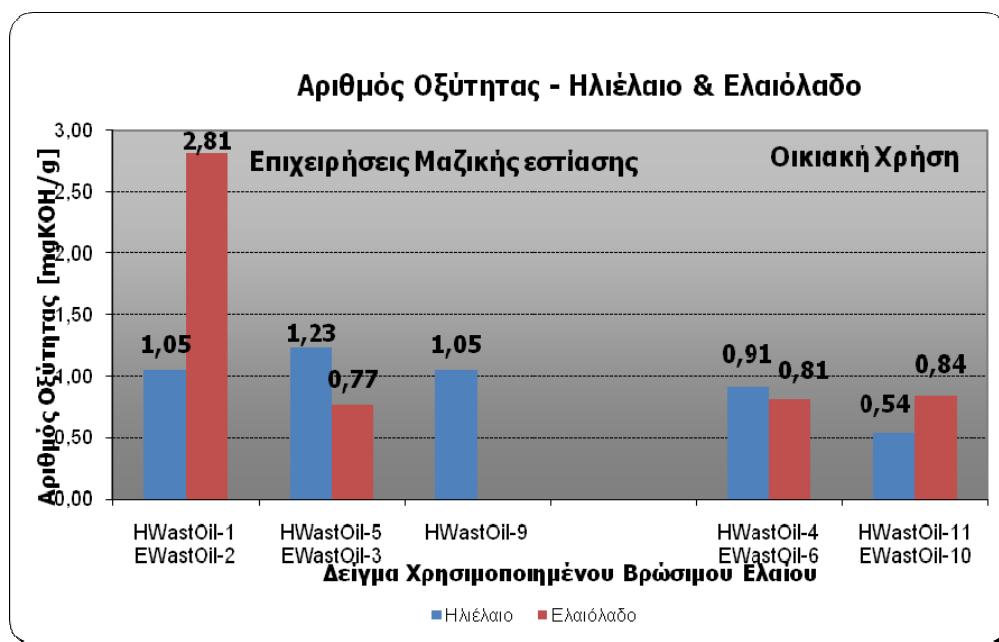
Στα παρακάτω διαγράμματα συγκρίνονται δείγματα οικιακής χρήσης με δείγματα τα οποία συλλέχθηκαν από επιχειρήσεις μαζικής εστίασης.



Διάγραμμα 9.5: Σύγκριση ελαίων – Πυκνότητα.



Διάγραμμα 9.6: Σύγκριση ελαίων – Κινηματικό ιξώδες.



Διάγραμμα 9.7: Σύγκριση ελαίων – Αριθμός Οξύτητας.

Εξετάζοντας την πυκνότητα, το ιξώδες και την οξύτητα παρατηρείται μεγάλη αύξηση των παραμέτρων αυτών στις επιχειρήσεις μαζικής εστίασης σε σχέση με τα δείγματα τα οποία προέρχονται από οικιακή χρήση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος, σχηματίζονται αυξημένα επίπεδα πολυμερών τα οποία και προκαλούν αύξηση στην πυκνότητα και στο ιξώδες του ελαίου. Και στις δύο περιπτώσεις το ελαιόλαδο παρουσιάζει μικρότερες τιμές πυκνότητας και ιξώδους. Συνεπώς το δείγμα το οποίο παρασκευάστηκε από ελαιόλαδο εμφανίζει τιμές μέσα στα επιτρεπόμενα όρια των προδιαγραφών. Όσον αφορά την οξύτητα παρατηρείται αύξηση

η οποία προκαλείται από την παρουσία υγρασίας στο τρόφιμο που τηγανίζεται και προκαλεί αύξηση των επιπέδων των ελεύθερων λιπαρών οξέων λόγω της μεγαλύτερης χρήσης των ελαίων στις επιχειρήσεις μαζικής εστίασης.

Συμπερασματικά τα δείγματα μας όσον αφορά την πυκνότητα και το ιξώδες κρίνονται κατάλληλα τόσο για τη μετατροπή τους σε βιοντίζελ όσο και σας τελικό παραγόμενο προϊόν. Αναμένεται τα δείγματα τα οποία προέρχονται από οικιακή χρήση να παρουσιάζουν πολύ χαμηλότερες τιμές με αποτέλεσμα να τηρούν και αυτά τα όρια των προδιαγραφών. Όσον αφορά την οξύτητα μόνο το ένα δείγμα τηρεί της προδιαγραφές.

9.3 Προοπτική ανάπτυξης βιοκαυσίμων στην Κρήτη

Ο τομέας των βιοκαυσίμων αποτελεί έναν ταχύτητα ανερχόμενο οικονομικό κλάδο που στην νέα διαμορφούμενη ενεργειακή «δημοκρατία» που θα ισχύσει πλήρως μετά την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων, θα καταλάβει σημαντικό ποσοστό συμμετοχής. Ήδη, η Ευρωπαϊκή Ένωση θέσπισε τον δεσμευτικό στόχο «20-20-20», που περιλαμβάνει την υποκατάσταση των συμβατικών καυσίμων κίνησης από βιοκαύσιμα σε ποσοστό 10% μέχρι το 2020. Υπό αυτό το πρίσμα, η παραγωγή βιοντίζελ έχει μεγάλες προοπτικές ανάπτυξης και στην Ελλάδα, καθώς δημιουργείται άμεσα η ανάγκη αύξησης της παραγωγής.

Η χρήση ΧΒΕ για την παραγωγή βιοντίζελ αποτελεί λύση για την παραγωγή αειφόρου ενέργειας που μπορεί άμεσα να ενσωματωθεί στην υπάρχουσα αγορά. Συγκριτικά με άλλες πρώτες ύλες, η παραγωγή βιοντίζελ από ΧΒΕ πλεονεκτεί τόσο σε περιβαλλοντική απόδοση, με χαμηλότερες συνολικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, όσο και σε οικονομική, αφού το συνολικό κόστος παραγωγής είναι χαμηλότερο, λόγω της χαμηλής τιμής των πρώτων υλών.

Στην Κρήτη, το υπάρχον διαθέσιμο δυναμικό ΧΒΕ προέρχεται κυρίως από επιχειρήσεις μαζικής εστίασης, στέκια ανακύκλωσης πολιτών κ.α. Η ολοκληρωμένη διαχείρισή τους προς την παραγωγή βιοντίζελ, θα μειώσει την επιβάρυνση των εγκαταστάσεων διαχείρισης υγρών αποβλήτων του νησιού από τα συγκεκριμένα απόβλητα, ενώ παράλληλα ήδη δημιουργεί όλο και περισσότερες νέες θέσεις εργασίας, αφού συνεχώς αυξάνονται οι εταιρείες συλλογής ΧΒΕ.

Τέλος πρέπει να επισημανθούν τα μειονεκτήματα τα οποία παρουσιάζονται όπως η δυσκολία στη συλλογή, μεταφορά και αποθήκευση, έναντι των ορυκτών καυσίμων και η μεγάλη διασπορά των ΧΒΕ.

9.4 Χρήση ΧΒΕ για παραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας

Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από Φυτικά Έλαια δεν είναι μια πρόσφατη ιδέα του ανθρώπου. Ο ίδιος ο Rudolf Diesel προσπάθησε να σχεδιάσει τη μηχανή εσωτερικής καύσης ώστε να αξιοποιεί Φυτικά Έλαια στοχεύοντας να κάνει τη μηχανή του φιλικότερη στους αγρότες. Η λειτουργία είναι πανομοιότυπη με εκείνη του συνηθισμένου κινητήρα εσωτερικής καύσης με τη διαφορά ότι οι σύγχρονοι κινητήρες μπορούν να αξιοποιούν με πολύ ικανοποιητική απόδοση χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια.

Ως πρώτη ύλη οι κινητήρες εσωτερικής καύσης χρησιμοποιούν χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια που συνοπτικά θεωρούνται όλα εκείνα τα έλαια που πλέον είναι ακατάλληλα προς βρώση. Λάδια από χώρους εστίασης, παρτίδες λαδιού φυτικής προέλευσης με αστοχίες, φυτικά έλαια που παράγονται από ενεργειακά φυτά (ελαιοκράμβη) είναι οι βασικές πηγές πρώτης ύλης διαθέσιμα σε πολύ μεγάλες ποσότητες διεθνώς και σιγά-σιγά αλλά σταθερά και στην Ελλάδα.

Επομένως η λειτουργία της Μονάδας παραγωγής ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας στηρίζεται στην αξιοποίηση ως πρώτης ύλης τηγανέλαιων (χρησιμοποιημένα έλαια αποκλειστικά φυτικής προέλευσης) τα οποία καίγονται απευθείας σε τροποποιημένη μηχανή εσωτερικής καύσης.

Τα τηγανέλαια αποθηκεύονται σε ειδικές δεξαμενές αποθήκευσης ελαίων φυτικής προέλευσης.

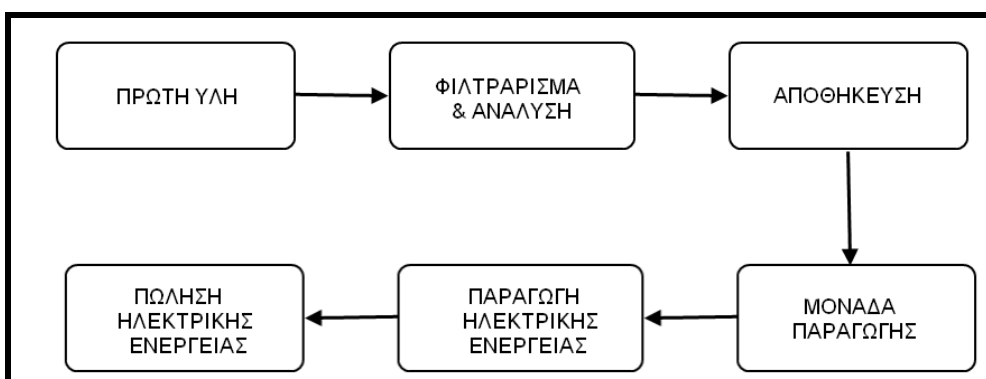


Εικόνα 9.1: Δεξαμενή.

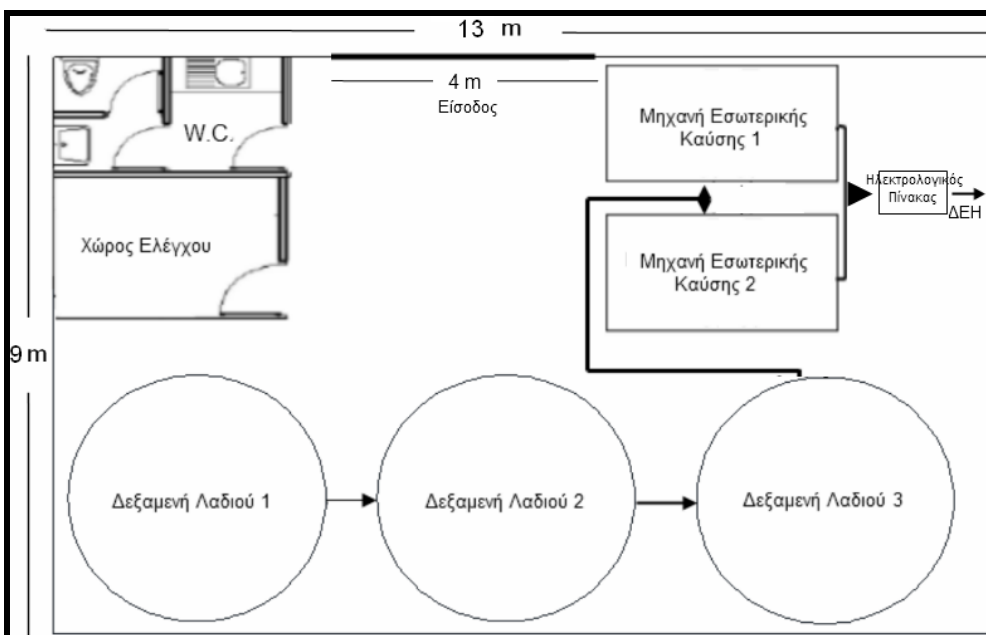


Εικόνα 9.2: Τροποποιημένη μηχανή.

Η διαδικασία που ακολουθείται, απεικονίζεται σχηματικά ως εξής:



Εικόνα 9.3: Σχηματική απεικόνιση διαδικασίας.



Εικόνα 9.4: Κάτοψη Μονάδας Παραγωγής Ηλεκτρικής Ενέργειας.

Η λειτουργία της Μονάδας Βιομάζας, χωρίζεται σε τρία στάδια:

Πρώτο Στάδιο: Πρώτη Ύλη

Η πρώτη ύλη (έλαια) αφού υποστεί τη σχετική επεξεργασία (φιλτράρισμα), θα αποθηκεύεται σε δεξαμενές απ' όπου θα τροφοδοτούνται οι μηχανές εσωτερικής καύσης.

Δεύτερο Στάδιο: Λειτουργία Μηχανής Εσωτερικής Καύσης

Η συνεχής Λειτουργία του Κινητήρα στο 75% της ισχύος του, θα αποδίδει περίπου 322.5kW. Συνολικά, προβλέπονται 7.000 - 8.000 ώρες λειτουργίας ετησίως, οπότε η κατανάλωση σε φυτικά έλαια της Μονάδας Βιομάζας καθορίζεται σε περίπου 600 tn ετησίως.

Τρίτο Στάδιο: Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας

Οι μηχανές εσωτερικής καύσης μετατρέπουν τη θερμική καύση σε ηλεκτρική ενέργεια, η οποία θα διοχετεύεται στο δίκτυο της ΔΕΗ.

Στον παρακάτω Πίνακα παρατίθεται ένα παράδειγμα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από ορισμένα απόβλητα που συναντώνται σε πολλές περιοχές της χώρας μας (www.elyros.com/viomaza.asp).

Πίνακας 9.1: Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από απόβλητα

Τόνοι	Πρώτες Ύλες	kWh	Caloric
12.000	Λυματολάσπη	1.739.500	2.485.000
4.000	Απόβλητα Σφαγείων	1.035.003	1.478.575-
200	Καμένα λάδια	523.300	747.571
22.000	Οργανικά Στερεά Απόβλητα	8.036.490	11.480.700
4.000	Κατσιγάρος	683.044	898.742

Τα παραπάνω στοιχεία, σε συνδυασμό με την διαδικασία αξιοποίησης τηγανέλαιων, καθιστούν την Μονάδα Βιομάζας μία μοναδική πρόταση, που συγκεντρώνει σε μεγάλο βαθμό οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη για κάθε τοπική κοινωνία, δίχως να προκαλεί οποιουδήποτε είδους δυσάρεστες επιπτώσεις.

9.5 Συγκεντρωτικά Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτουν τα παρακάτω συγκεντρωτικά συμπεράσματα:

- Η δύναμη του νησιού στην Παραγωγή ΧΒΕ εκτιμάται περίπου ίση με 4.500 τόνους ετησίως. Σε κάθε περίπτωση οι ποσότητες αυτές αποδεικνύουν την μεγάλη δύναμη του νησιού στην Παραγωγή ΧΒΕ.
- Η ολοκληρωμένη διαχείριση των αποβλήτων προς την παραγωγή βιοντίζελ θα απέφερε πάνω από 5000 τόνους βιοντίζελ, που αντιστοιχεί σε 5.6% της συνολικής κατανάλωσης πετρελαίου κίνησης σε ενεργειακή βάση στο νησί.
- Η συλλογή και διαλογή των ΧΒΕ αποτελεί δύσκολο αντικείμενο μιας και επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως η γεωγραφική κατανομή των πηγών παραγωγής, η ποιότητα και καθαρότητα των ελαίων που συλλέγονται κ.α.
- Σημαντικός παράγοντας είναι η βιωσιμότητα της επιχείρησης ειδικά στις μέρες μας όπου παρουσιάζεται μεγάλη αύξηση των καυσίμων των αυτοκινήτων συλλογής.
- Ο βαθμός οξύτητας αυξάνει με το χρόνο (EBio-3) όσο το καύσιμο υποβαθμίζεται λόγω της επαφής με νερό ή αέρα.
- Από τον έλεγχο του δείγματος EBio-3 (αποθήκευση ενός έτους) αποδεικνύεται ότι η αποθήκευση εκτός προδιαγραφών εξασθενεί την ποιότητα των καυσίμων επομένως και την απόδοση των μηχανών.
- Αυξημένες τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων των δειγμάτων ΧΒΕ στις επιχειρήσεις μαζικής εστίασης σε σχέση με τα δείγματα οικιακής χρήσης.
- Όσον αφορά την πιστοποίηση των δειγμάτων βιοντίζελ στην περιεκτικότητα σε εστέρες (EN 14103), η χρωματογραφική ανάλυση στην παρούσα εργασία δεν απέδωσε.

- Το εξεταζόμενο ηλιέλαιο εμφανίζει καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το συγκεκριμένο δείγμα ελαιολάδου ως προς τις φυσικοχημικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος (βιοντίζελ).

Πίνακας 9.2: Σύγκριση Ιδιοτήτων Προϊόντων Βιοντίζελ

Ιδιότητα	Όρια Προδιαγραφών			HBio-1	EBio-2	EBio-3
	EN14214	ASTM D6751	Μονάδες			
Πυκνότητα στους 15°C	860-900	-	kg/m ³	907.1	891.8	903.6
Κινηματικό Ιξώδες στους 40°C	3.50-5.00	1.9-6.0	mm ² /s	5.58	6.06	15.77
Αριθμός Οξύτητας	0.5 max	0.8 max	mg KOH/g	0.41	0.62	1.19
Περιεκτικότητα σε εστέρες	96.5 min	-	%, m/m	80.43	29.45	27.76
Μεθυλεστέρα λινολενικού οξέος	12 max	-	%, m/m	0.14	3.38	1.21

- Μεγάλη περιεκτικότητα σε νερό προκαλεί σαπωνοποίηση. Απαιτείται φιλτράρισμα ή έκπλυση του τελικού προϊόντος για απομάκρυνση αλάτων, μικροποσότητας σαπουνιού και πιθανή περίσσεια μεθανόλης.
- Η παραγωγή βιοντίζελ από ΧΒΕ πλεονεκτεί τόσο σε περιβαλλοντική απόδοση, με χαμηλότερες συνολικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, όσο και σε οικονομική, αφού το συνολικό κόστος παραγωγής είναι χαμηλότερο, λόγω της χαμηλής τιμής των πρώτων υλών.
- Στην Κρήτη, η ολοκληρωμένη διαχείρισή των ΧΒΕ προς την παραγωγή βιοντίζελ, θα μειώσει την επιβάρυνση των εγκαταστάσεων διαχείρισης υγρών αποβλήτων του νησιού από τα συγκεκριμένα απόβλητα, ενώ παράλληλα ήδη δημιουργεί όλο και περισσότερες νέες θέσεις εργασίας, αφού συνεχώς αυξάνονται οι εταιρείες συλλογής ΧΒΕ.

- Δυσκολία στη συλλογή, μεταφορά και αποθήκευση, έναντι των ορυκτών καυσίμων και μεγάλη διασπορά των ΧΒΕ.
- Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση ΧΒΕ μία μοναδική πρόταση, που συγκεντρώνει σε μεγάλο βαθμό οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη για κάθε τοπική κοινωνία, δίχως να προκαλεί οποιοδήποτε είδους δυσάρεστες επιπτώσεις.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Borges, M., Díaz, L., Gavín, J., Brito, A. (2011). "Estimation of the content of fatty acid methyl esters (FAME) in biodiesel samples from dynamic viscosity measurements". *Fuel Processing Technology*, Volume 92, pp. 597–599.
2. Demirbas, A. (2009). "Progress and recent trends in biodiesel fuels". *Energy Conversion and Management* 50, pp. 14–34.
3. Demirbas, A. (2007). "Importance of biodiesel as transportation fuel". *Energy Policy*, 35, pp. 4661-4670.
4. Demirbas, A. (2008). "Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats". *Energy Conversion and Management*, 49, pp. 125–130.
5. Δημητριάδης, Σ., Μιχιώτης, Α. (2007), «Διοίκηση Παραγωγικών Συστημάτων – Βασικές θεωρητικές αρχές και εφαρμογές στη λήψη επιχειρηματικών αποφάσεων», Εκδ. «Κριτική» Αθήνα.
6. Dorado, M., Ballesteros, E., de Almeida, J., Schellert, C., Löhrlein, H., Krause, R. (2002). "Transesterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil by solid basic catalyst". *Am. Soc. Agr. Biol. Eng.*, 45, pp. 525-529.
7. Fazal, M., Haseeb, A., Masjuki, H. (2011). "Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, pp. 1314 - 1324.
8. Forson, F.K., Oduro, E.K., Hammond-Donkoh, E. (2004). "Performance of jatropha oil blends in a diesel engine". Department of Mechanical Engineering, Kwame Nkrumah University of Science and Technology (KN UST), Kumasi, Ghana.

9. Francese, D., Gamba, G., Aroldi, C., Rocchietta, C. (1991). "Environmental Effects and Economic Viability of Alternative Diesel Fuels from Vegetable Oils". Proceedings of the Ninth International Symposium on Alcohol Fuels, Firenze, pp.984-987.
10. Gertz, C., Klostermann, S., Kochhar, S. (2000). "Testing and Comparing oxidative stability of vegetable oils and fats at frying temperature". European Journal of Liquid Science Technology, 102, pp. 543-551.
11. Harwood, L., Moody, C. (1989). "Experimental organic chemistry: Principles and Practice (Illustrated ed.)".
12. Hoekman, K., Broch, A., Robbins, C., Cenicerros, E., Natarajan, M. (2010). "Review of biodiesel composition, properties, and specifications". Renewable and Sustainable Energy Reviews 16, pp. 143– 169.
13. Hunter, J. Edward and Applewhite, Thomas H. (1993). "Correction of Dietary Fat Availability Estimates for Wastage of Food Service Deep Frying Fats". Journal of American Oleochemistry Society, Vol. 70, pp. 613-618.
14. Issariyakul, T., Kulkarni, M., Dalai, A., Bakhshi, N. (2007). "Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system". Fuel Processing Technology 88, pp. 429-436.
15. Karmee, S., Chadha, A. (2005). "Preparation of biodiesel from crude oil of Pongamia pinnata, Bioresour". Technol. 96, pp. 1425–1429.
16. Knothe, G., Van Gerpen, J., Krahl, J. (2005). "The Biodiesel Handbook". AOCS PRESS. Champaign, Illinois.
17. Knothe, G. (2010). "Biodiesel and renewable diesel: A comparison". Progress in Energy and Combustion Science 36, pp. 364–373.
18. Krishnamurthy, (1982). "Cooking oils, Salad oils and Salad dressings, Chapter nr. 5 In: Bayley's Industrial Oil and Fat Products ed: Daniel Swern, Wiley – Interscience Publication.
19. Korbitz, W., (1999). "Biodiesel production in Europe and North America, an encouraging prospect". Renewable Energy, 16, pp. 1078-1083.

20. Κορωνίου, Δ. (2008). «Παρασκευή και χρήση ετερογενών καταλυτών για την παραγωγή βιοντίζελ από φυτικά έλαια».
21. Ma, F., Hanna, M., (1999). "Biodiesel production: a review". *Bioresource Technology* 70, pp. 1–15.
22. Mittelbach, M., Worgetter, M., Pernkopf, J., Junek, H. (1983). "Diesel fuel derived from vegetable oils: Preparation and use of rape oil methyl-ester". *Energ Agr* 2, pp. 369–384.
23. Mittelbach, M., Enzelsberger, H., (1999). "Transesterification of heated rapeseed oil for extending diesel fuel". *JAOCS*, 76, pp. 545-550.
24. Murugesan, A., Umarani, C., Subramanian, R., Nedunchezian, N. (2009). "Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines—a review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, pp. 653–662.
25. Naik, S., Goud, V., Rout, P., Dalai, A. (2010). "Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, pp. 578–597.
26. Ng, J., Ng, H., Gan, S. (2012). "Development of emissions predictor equations for a light-duty diesel engine using biodiesel fuel properties". *Fuel* volume 95, pp. 544–552.
27. Nawar, W., (1984). "Chemical changes in lipids produced by thermal processing". *Journal of Chemical Education*, 61, pp. 299-302.
28. Παντελοπούλου, Μ. (2008). "Προσδιορισμός των παραπροϊόντων που παράγονται μετά από διαδοχικό τηγάνισμα πατάτας σε εμπλουτισμένα και μη έλαια". *Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο*.
29. Shahid, E., Jamal, Y. (2011). "Production of biodiesel: A technical review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, pp. 4732-4745.
30. Shaine Tyson, K., (2001). "Biodiesel Handling and use". *National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-580-30004*.

31. Singh, S., Singh, D. (2010). "Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as a substitute of diesel: A review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, pp. 200–216.
32. Srivastava, A., Prasad, R. (2000). "Triglycerides-based diesel fuels". Department of Chemical Engineering, H. B. Technological Institute, Kanpur, 208002, India.
33. Στούρνας, Σ., Λόης, Ε., Ζαννίκος, Φ. (2007). «Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών» Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα.
34. Thomas, A. (2002). "Fats and Fatty Oils". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH.
35. Tomasevic, A., Siler-Marinkovic, S. (2003). "Methanolysis of used frying oil". *Fuel Process Technol* 81, pp. 1-6.
36. Τρουλίδου, Ε. (2005). "Προσδιορισμός trans, trans – 2, 4 – δεκαδιενάλης σε τηγανητές πατάτες κατά την διάρκεια διαδοχικών διαδικασιών τηγανίσματος χρησιμοποιώντας φυτικά έλαια. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο.
37. UNEP Assessing biofuels (2009).
38. Uzun, B., Kilic, M., Ozbay, N., Putun, A., Putun, E. (2012). "Biodiesel production from waste frying oils: Optimizations of reaction parameters and determination of fuel properties". *Energy*, 44, pp. 347-351.
39. Van Gerpen, J. (2004). "Biodiesel Production Technology". National Renewable Energy Laboratory (NREL). U.S. Department of Energy.
40. Van Gerpen, J., Knothe, G. (2005). "The Biodiesel Handbook". Champaign, IL: AOCS Press.
41. Van Gerpen, J. (2005). "Biodiesel processing and production". *Fuel Processing Technology* 86, pp. 1097– 1107.
42. Veldstra, J., and Klere, (1989). "Sunflower seed oil In: Edible fats and oils processing. Basic principle and modern practices. Ed: Erikson. D.R., Proceedings of world Conf. AOAC. Netherlands, 1-7 October, pp. 284-288.

43. Vourdoumpas, J. (2001), "Efforts for the production of liquid biofuels in Crete: Bioethanol and biodiesel". Options Mediterraneennes.
44. Yusuf, N., Kamarudin, S., Yaakub, Z. (2011). "Overview on the current trends in biodiesel production". Energy Conversion and Management, 52, pp. 2741-2751.
45. Zhang, Y., Dub, M., McLean, D., Kates, M. (2003). "Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis". Bioresource Technology 90, pp. 229–240.
46. <http://www.aenaon.net>.
47. <http://www.agroenergy.gr>.
48. <http://www.biodiesel.org>.
49. <http://www.biomassenergy.gr>.
50. <http://www.biofuels.gr>.
51. <http://www.biofuels-platform.ch>.
52. <http://www.elyros.com/viomaza.asp>.
53. <http://www.grhotels.gr>.
54. <http://www.oilconvert.com>.
55. <http://www.revive.gr>.
56. <http://www.saveplanet.gr>.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α



ΕΡΩΤΗΜΑΤΟΛΟΓΙΟ

ΣΥΛΛΟΓΗ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΩΝ ΒΡΩΣΙΜΩΝ ΦΥΤΙΚΩΝ ΕΛΑΙΩΝ

1. Είδος Εταιρείας:

- Ξενοδοχείο Εστιατόριο-Ταβέρνα Ταχυφαγεία (Fast Food)
- Βιομηχανία Τροφίμων Παρασκευαστήριο Μαζικής Εστίασης (Catering)
- Στέκια Ανακύκλωσης Πολιτών (π.χ. Σούπερ Μάρκετ)
- Εστιατόριο σίτισης ΑΕΙ/ ΤΕΙ Κατασκηνώσεις Άλλο

Σημειώσεις:

2α. Μηνιαίος Αριθμός Πελατών / Φοιτητών (Μερίδες Φαγητού) (Χειμερινή Περίοδος):

- <100 >200 >500
- >1000 >3000 Άλλο

Σημειώσεις:

2β. Μηνιαίος Αριθμός Πελατών / Φοιτητών (Μερίδες Φαγητού) (Καλοκαιρινή Περίοδος):

- <100 >200 >500
- >1000 >3000 Άλλο

Σημειώσεις:

3. Λειτουργία βάση προτύπων ISO 14001 ή HACCP ή Άλλο:

- Ναι Όχι Άλλο

Σημειώσεις:

4. Είδη Λαδιού που Ανακυκλώνονται:

- Σπορέλαιο Καλαμποκέλαιο Ηλιέλαιο
- Σογιέλαιο Αραβοσιτέλαιο Άλλο

Σημειώσεις:



5. Συνεργαζόμενη Εταιρεία Συλλογής Λαδιών:

- Σέλας Ανακύκλωση Revive Τοπική Εταιρεία Ανακύκλωσης
- Άλλη

Σημειώσεις:

6. Δωρεάν Παροχή Κάδων Ανακύκλωσης:

- Ναι Όχι

Σημειώσεις:

7α. Παραγόμενη Ποσότητα Λαδιών ανά εβδομάδα / μήνα / εξάμηνο (Χειμερινή Περίοδος):

- 10λίτρα 20λίτρα 50λίτρα
- 100λίτρα 200λίτρα 400λίτρα
- 600λίτρα Άλλο

Σημειώσεις:

7β. Παραγόμενη Ποσότητα Λαδιών ανά εβδομάδα / μήνα / εξάμηνο (Καλοκαιρινή Περίοδος):

- 10λίτρα 20λίτρα 50λίτρα
- 100λίτρα 200λίτρα 400λίτρα
- 600λίτρα Άλλο

Σημειώσεις:

8. Χωρητικότητα Κάδων Ανακύκλωσης:

- 20λίτρα 100λίτρα 500λίτρα
- Άλλο

Σημειώσεις:



9. Συχνότητα Συλλογής:

- 1 Εβδομάδα 2-3 Εβδομάδες Κάθε Μήνα
- Άλλο

Σημειώσεις:

10. Αποθήκευση Κάδου Συλλογής:

- Εξωτερικός Χώρος Εσωτερικός Χώρος Άλλο

Σημειώσεις:

11. Δωρεάν Συλλογή:

- Ναι (Τιμή πώλησης) Όχι Άλλο

Σημειώσεις:

12. Δυνατότητα Δειγματοληψίας (~1 λίτρο):

- Ναι Όχι Άλλο

Σημειώσεις:

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β



ΕΡΩΤΗΜΑΤΟΛΟΓΙΟ

ΣΥΛΛΟΓΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΩΝ ΒΡΩΣΙΜΩΝ ΦΥΤΙΚΩΝ ΕΛΑΙΩΝ

1. Στοιχεία Εταιρείας:

Ηράκλειο Χανιά Ρέθυμνο Λασιθι

Όνομα Επιχείρησης:

Δήμος/Κοινότητα:

Διεύθυνση:

Τηλέφωνο επικοινωνίας:

2. Περιοχές Συλλογής:

Ηράκλειο Χανιά Ρέθυμνο Λασιθι

3. Ποσότητες Συλλογής:

Ποσότητες Συλλογής Χειμώνα (λίτρα):

Ποσότητες Συλλογής Καλοκαίρι (λίτρα):

4. Οχήματα Συλλογής:

Αριθμός Οχημάτων Μεταφοράς :

5. Συνεργαζόμενες Εταιρείες:

Ξενοδοχείο, Νο: Εστιατόριο-Ταβέρνα, Νο: Ταχυφαγεία (Fast Food), Νο:
 Βιομηχανία Τροφίμων, Νο: Παρασκευαστήριο Μαζικής Εστίασης (Catering), Νο:
 Στέκια Ανακύκλωσης Πολιτών (π.χ. Σούπερ Μάρκετ), Νο: Εστιατόριο σίτισης ΑΕΙ/ ΤΕΙ, Νο:
 Κατασκηνώσεις, Νο: Άλλο

Παρατηρήσεις:

6. Διάθεση Ελαίων Συλλογής:

Βιοντίζελ Σαπούνια Άλλο

Παρατηρήσεις :

7. Κατανάλωση Ελαίων:

Κατανάλωση Ελαίων/Άτομο/Μήνα (λίτρα) :

8. Πόλη Διάθεσης:

Νομός :

Πόλη :

9. Τιμή Αγοράς:

Αγορά/λίτρο :

10. Τιμή Πώλησης:

Πώληση/λίτρο :

11. Τιμή Μεταφοράς:

Μεταφορά/λίτρο :

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

Πίνακας 1: Αναλυτικοί Υπολογισμοί Κινηματικού Ιξώδους ΧΒΕ στους 40°C

Ιξώδες στους 40°C - Έλαια - no 300								
Δείγμα	Διαδρομή	Λεπτά [min]	Δευτερόλεπτα [sec]	Μιλιδευτερόλεπτα	Συνολικός χρόνος [sec]	Σταθερά [mm ² /sec ²]	Ιξώδες [mm ² /sec]	Ιξώδες ΜΤ [mm ² /sec]
HWastOil -1	K-J	4	20	33	260.033	0.2658	69.12	68.49
	J-I	10	8	67				
		5	48	34	348.034	0.195	67.87	
EWastOil -2	K-J	2	56	2	176.002	0.2658	46.78	46.99
	J-I	6	58	33				
		4	2	31	242.031	0.195	47.20	
EWastOil -3	K-J	2	38	36	158.036	0.2658	42.01	41.96
	J-I	6	13	5				
		3	34	969	214.969	0.195	41.92	
HWastOil -4	K-J	3	2	49	182.049	0.2658	48.39	48.67
	J-I	7	13	46				
		4	10	997	250.997	0.195	48.94	
HWastOil -5	K-J	4	6	49	246.049	0.2658	65.40	65.76
	J-I	9	45	83				
		5	39	34	339.034	0.195	66.11	
EWastOil -6	K-J	2	47	24	167.024	0.2658	44.39	44.13
	J-I	6	32	6				
		3	44	982	224.982	0.195	43.87	
ΦWastOil -7	K-J	2	31	20	151.02	0.2658	40.14	40.45
	J-I	6	0	89				
		3	29	69	209.069	0.195	40.77	
KWastOil -8	K-J	2	59	46	179.046	0.2658	47.59	47.97
	J-I	7	7	8				
		4	7	962	247.962	0.195	48.35	
HWastOil -9	K-J	3	18	43	198.043	0.2658	52.64	52.94
	J-I	7	51	96				
		4	33	53	273.053	0.195	53.25	
EWastOil -10	K-J	2	54	65	174.065	0.2658	46.27	46.15
	J-I	6	50	96				
		3	56	31	236.031	0.195	46.03	
HWastOil -11	K-J	2	14	55	134.055	0.2658	35.63	35.95
	J-I	5	20	17				
		3	5	962	185.962	0.195	36.26	

Πίνακας 2: Αναλυτικοί Υπολογισμοί Κινηματικού Ιξώδους Βιοντίζελ στους 40°C

Ιξώδες στους 40°C - Βιοντίζελ - no 100									
Δείγμα	Διαδρομή	Λεπτά [min]	Δευτερόλεπτα [sec]	Μιλιδευτερόλεπτα	Συνολικός χρόνος [sec]	Σταθερά [mm ² /sec ²]	Ιξώδες [mm ² /sec]	Πρότυπο EN14214 3.5-5 [mm ² /s]	Πρότυπο ASTM D6751 1.9-6 [mm ² /s]
HBio-1	E-C	5	48	17	348.02	0.016	5.58	Εκτός Προδιαγραφών	Κατάλληλο
EBio-2	E-C	6	18	30	378.03		6.06	Εκτός Προδιαγραφών	Οριακά Εκτός Προδιαγραφών
EBio-3	E-C	16	23	99	983.1		15.77	Εκτός Προδιαγραφών	

Πίνακας 3: Αναλυτικοί Υπολογισμοί Οξύτητας ΧΒΕ

Αριθμός Οξύτητας, Οξύτητα - Έλαια								
Δείγμα	V [ml]	V _m [ml]	M _{linoleicacid} [g/mol]	m [g]	m _m [g]	C _{KOH} [mol/l]	A.O [mgKOH/g]	Οξύτητα [%]
HWastOil-1	1.5	1.50	280	2	2.00	0.025	1.05	0.53
	1.5			2				
	1.5			2				
EWastOil-2	4.0	1.20	280	2	2.00	0.025	2.81	1.40
	4.0			2				
	4.0			2				
EWastOil-3	1.1	1.10	280	2	2.00	0.025	0.77	0.39
	1.1			2				
	1.1			2				
HWastOil-4	1.3	1.30	280	2	2.00	0.025	0.91	0.46
	1.3			2				
	1.3			2				
HWastOil-5	1.75	1.75	280	2	2.00	0.025	1.23	0.61
	1.7			2				
	1.8			2				
EWastOil-6	1.15	1.15	280	2	2.00	0.025	0.81	0.40
	1.1			2				
	1.2			2				
ΦWastOil-7	0.9	0.83	280	2	2.00	0.025	0.58	0.29
	0.8			2				
	0.8			2				
KWastOil-8	1.25	1.23	280	2	2.00	0.025	0.86	0.43
	1.2			2				
	1.25			2				
HWastOil-9	1.5	1.50	280	2	2.00	0.025	1.05	0.53
	1.5			2				
	1.5			2				

EWastOil-10	1.2	1.20	280	2	2.00	0.025	0.84	0.42
	1.2			2				
	1.2			2				
HWastOil-11	0.75	0.77	280	2	2.00	0.025	0.54	0.27
	0.8							
	0.75							

Πίνακας 4: Αναλυτικοί Υπολογισμοί Οξύτητας Βιοντίζελ

Οξύτητα - Βιοντίζελ								
Δείγμα	V [ml]	V _m [ml]	m [g]	m _m [g]	C _{KOH} [mol/l]	A.O [mgKOH/g]	Πρότυπο EN14214 max 0.5 [mgKOH/g]	ASTM D6751 max 0.8 [mgKOH/g]
HBio-1	0.6	0.58	2	2.00	0.025	0.41	Κατάλληλο	
	0.55		2					
	0.60		2					
EBio-2	0.90	0.88	2	2.00	0.025	0.62	Εκτός Προδιαγραφών	Κατάλληλο
	0.85		2					
	0.90		2					
EBio-3	1.6	1.70	2	2.00	0.025	1.19	Εκτός Προδιαγραφών	
	1.7		2					
	1.8		2					

Πίνακας 5: Αναλυτικοί Υπολογισμοί Περιεκτικότητας σε εστέρες και μεθυλεστέρα λινολεϊνικού οξέος

Περιεκτικότητα του βιοντίζελ σε εστέρες									
Δείγμα	ΣΑ	m [mg]	A _{EI}	C _{EI} [mg/ml]	V _{EI} [ml]	L [%]	C [%]	Πρότυπο EN14214 min 96.5 [% m/m]	Πρότυπο EN14214 max 12 [% m/m]
HBio-1	801.2	258.1	157.6	10.17	5	0.14	80.43	Εκτός Προδιαγραφών	Κατάλληλο
EBio-2	285.0	256.6	114.6	10.17	5	3.38	29.45	Εκτός Προδιαγραφών	Κατάλληλο
EBio-3	421.0	255.9	175.6	10.17	5	1.21	27.76	Εκτός Προδιαγραφών	Κατάλληλο