



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ**

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ**

**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΧΩΡΟΤΑΞΙΑΣ ΠΟΛΕΟΔΟΜΙΑΣ &  
ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**«ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΑΠΟ ΔΙΑΦΟΡΑ ΦΥΤΙΚΑ ΕΛΑΙΑ»**



**ΝΤΑΓΙΑΚΑΣ ΓΙΑΝΝΗΣ**  
**ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΕΠΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**  
**ΚΟΥΓΚΟΛΟΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ**

**ΒΟΛΟΣ ΙΟΥΝΙΟΣ 2012**

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντίθετα με ότι έχει επικρατήσει στην καθημερινή γλώσσα, ο όρος βιοντίζελ εκφράζει μια πολύ συγκεκριμένη ομάδα χημικών ενώσεων, τους μεθυλεστέρες των ανώτερων λιπαρών οξέων οι οποίοι προέρχονται από οργανικά έλαια και όχι οποιοδήποτε καύσιμο οργανικής προέλευσης το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες ντίζελ. Το γεγονός ότι το βιοντίζελ προέρχεται από πρώτες ύλες οργανικής φύσεως, οι οποίες είναι ανανεώσιμες, δικαιολογεί το χαρακτηρισμό τους ως βιοκαύσιμο.

Υπό το πρίσμα των εντεινόμενων περιβαλλοντικών ανησυχιών, τις οικονομικές πολιτικές στην ενέργεια και στις απελευθερωμένες αγορές (επίτευξη πλήρης αξιοποίησης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, απεξάρτηση από τα εισαγόμενα ορυκτά καύσιμα, δημιουργία θέσεων εργασίας και εισοδήματος σε μια Ε.Ε), και αρκετά άλλες κοινωνικοοικονομικές παράμετροι ωθούν την βιομηχανία να παράγει βιοντίζελ. Η δυνατότητα του βιοντίζελ να υποκαταστήσει το συμβατικό ντίζελ σε κινητήρες εσωτερικής καύσης είναι γνωστή για περισσότερο από 2 δεκαετίες. Το βιοντίζελ προτάθηκε σαν εναλλακτική λύση ως προς τα σκέτα φυτικά έλαια τα οποία τις περισσότερες φορές παρουσιάζουν χαρακτηριστικά που τα καθιστούν ακατάλληλα για χρήση στους κινητήρες αυτούς. Τα τελευταία 10 χρόνια η παραγωγή βιοντίζελ έχει σημειώσει ιδιαίτερη ανάπτυξη στην Ευρωπαϊκή Ένωση, που είναι και ο μεγαλύτερος παραγωγός παγκοσμίως, και ιδιαίτερα στη Γερμανία. Η αύξηση αυτή της παραγωγής ενισχύεται από την επιταγή της κοινοτικής οδηγίας 2003/30/EK η οποία προβλέπει την εισαγωγή των βιοκαυσίμων στις αγορές των κρατών μελών. Οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του βιοντίζελ το οποίο διακινείται στην ευρωπαϊκή αγορά προδιαγράφονται από το ευρωπαϊκό πρότυπο EN14214.

Το βιοντίζελ είναι το προϊόν της αντίδρασης των φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών με αλκοόλες και αυτό έχει πολλές προδιαγραφές παρόμοιες με τα συμβατικά (πετρελαϊκά καύσιμα) ντίζελ. Αυτό το καινούργιο καύσιμο φαίνεται να είναι περισσότερο περιβαλλοντικά φιλικό σε σχέση με τους ρύπους εξάτμισης που παράγει το συμβατικό καύσιμο ντίζελ. Στην πραγματικότητα η ανάγκη χρήσης χαμηλών σε θείο καυσίμων βάση των αυστηρότερων προδιαγραφών εκπομπών σε SO<sub>2</sub>, οδήγησε σε μια υποβάθμιση της λιπαντικής ισχύος η οποία έχει προταθεί να σταθμιστεί με χρήση μειγμάτων βιοντίζελ και συμβατικού ντίζελ.

Σε αυτή την εργασία παρουσιάζονται οι ιδιότητες του βιοντίζελ σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά Πρότυπα, η διαφοροποίηση του από τα φυτικά έλαια και το συμβατικό ντίζελ καθώς και εφικτές μέθοδοι παραγωγής του.

Λέξεις κλειδιά: βιοντίζελ, βιοκαύσιμο, εναλλακτικά καύσιμα, φυτικά έλαια, ενεργειακές καλλιέργειες, μεθυλεστέρες, μετεστερεοποίηση,

## **ABSTRACT**

Contrary to what has prevailed in common practice, the term biodiesel describes a very specific group of chemical compounds; the methyl esters of higher fatty acids are derived from organic oils rather than any fuel of organic source that can be used in diesel engines. The fact that biodiesel is derived from raw materials of organic nature, which are renewable, justifies its characterisation as a biofuel.

In light of growing environmental concerns, economic policies in energy and liberalised markets (full utilisation of renewable energy sources, independence from imported fossil fuels, creation of jobs opportunities and income in the E.U), and several other socio-economic parameters drive the industry to produce biodiesel. The potential of biodiesel to replace conventional diesel in internal combustion engines is known for more than 2 decades. Biodiesel has been proposed as an alternative to the plain vegetable oils which usually have characteristics that make them inappropriate for use in these engines. During the last 15 years, biodiesel production has observed a great development in the European Union, which is the largest producer worldwide, especially in Germany. This development is enhanced by the requirement of EU Directive 2003/30/EC which urges the introduction of biofuels in the markets of the Member states of the EU. The properties and characteristics of biodiesel, which can be found in the European market, are specified in the European Standards EN14214.

Biodiesel is the product of the reaction between vegetable oils and animal fats with alcohols, thus biodiesel has many specifications similar to conventional (oil fuel) diesel. This new fuel seems to be more environmentally friendly compared to the exhaust pollutants produced by the conventional diesel fuel. In fact, the need to use low sulphur fuel forced by the tight SO<sub>2</sub> emission standards, led to the deterioration of the lubricant potential which has been proposed to be equalised using mixtures of biodiesel and conventional diesel.

This thesis presents the properties of biodiesel according to the European standards, its differentiation from vegetable oils and conventional diesel, and feasible methods of biodiesel production.

Key words: biodiesel, biofuels, alternative fuels, vegetable oils, energy crops, transesterification.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	8
ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ .....	8
1  ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ.....	10
ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ .....	10
ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΟΥ .....	10
ΣΤΕΡΕΑ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ .....	12
1.1.1  ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	12
1.1.2  ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ.....	12
1.1.3  ΤΥΠΟΙ ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ.....	15
1.1.3.1  ΒΙΟΜΑΖΑ .....	15
1.1.3.2  ΣΤΕΡΕΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΑ .....	17
ΥΓΡΑ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ .....	18
1.1.4  ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	18
1.1.5  ΚΑΘΑΡΑ ΦΥΤΙΚΑ ΕΛΑΙΑ .....	18
1.1.6  ΑΛΚΟΟΛΕΣ .....	19
1.1.6.1  ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗ.....	19
1.1.6.2  ΒΙΟΜΕΘΑΝΟΛΗ.....	21
1.1.7  ΑΙΘΕΡΕΣ.....	22
1.1.7.1  ΒΙΟΔΙΜΕΘΥΛΑΙΘΕΡΑΣ.....	22
1.1.7.2  ΒΙΟ-ΕΤΒΕ.....	23
1.1.7.3  ΒΙΟ-ΜΤΒΕ.....	23
1.1.8  ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ.....	24
ΑΕΡΙΑ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ .....	24
1.1.9  ΒΙΟΑΕΡΙΟ.....	24
1.1.10  ΒΙΟΎΔΡΟΓΟΝΟ .....	25
2  ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ .....	27
ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ .....	27
ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ .....	28
ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ.....	35
2.1.1  ΣΗΜΕΙΟ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ (FLASH POINT) .....	38

2.1.2	ΎΔΩΡ ΚΑΙ ΙΖΗΜΑ (WATER AND SEDIMENT) .....	38
2.1.3	ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΟ ΙΞΩΔΕΣ (KINEMATIC VISCOSITY) .....	39
2.1.4	ΤΕΦΡΑ (ASH / SULFATED ASH) .....	40
2.1.5	ΘΕΙΟ (SULFUR).....	41
2.1.6	ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΛΩΡΙΔΩΝ ΧΑΛΚΟΥ (COPPER STRIP CORROSION)...	41
2.1.7	ΑΡΙΘΜΟΣ ΚΕΤΑΝΗΣ (CETANE NUMBER) .....	42
2.1.8	ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΣΕ ΧΑΜΗΛΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ (LOW TEMPERATURE OPERABILITY TESTS) .....	43
2.1.9	ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΑΝΘΡΑΚΑ (CARBON RESIDUE) .....	44
2.1.10	ΑΡΙΘΜΟΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ (ACID NUMBER) .....	45
2.1.11	ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ (GLYCERIN).....	46
2.1.12	ΦΩΣΦΟΡΟΣ (PHOSPHORUS) .....	47
2.1.13	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ (DISTILLATION TEMPERATURE)	48
2.1.14	ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΥΣΙΜΩΝ (FUEL STABILITY).....	49
	ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ .....	51
	ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ .....	52
2.1.15	ΑΜΕΣΗ ΑΝΑΜΙΞΗ ΦΥΤΙΚΩΝ ΕΛΑΙΩΝ ΜΕ DIESEL.....	52
2.1.16	ΜΙΚΡΟΓΑΛΑΚΤΟΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ (MICROEMULSIONS).....	53
2.1.17	ΘΕΡΜΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ (ΠΥΡΟΛΥΣΗ) .....	54
2.1.18	ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ (ΑΛΚΟΟΛΥΣΗ).....	57
2.1.18.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	57
2.1.18.2	Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΚΑΙ Η ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ.....	60
2.1.18.3	Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ.....	61
2.1.18.4	Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ.....	63
2.1.18.5	Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ .....	64
	[Meher et all, 2004] .....	65
	[Tyson, K. 2006].....	74
2.1.18.6	Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.....	74
2.1.18.7	Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ .....	75
2.1.18.8	Η ΧΡΟΝΟΛΟΓΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	75
2.1.18.9	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ .....	80

3	ΠΡΟΤΥΠΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ.....	83
	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	83
	ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΛΑΙΩΝ.....	83
	ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ.....	84
	ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	85
	3.1.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΡΙΘΜΟΥ ΟΞΥΤΗΤΑΣ.....	85
	3.1.2 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ - ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ.....	86
	3.1.2.1 ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ.....	86
	3.1.2.2 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ.....	86
	3.1.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΟΥ ΙΞΩΔΟΥΣ.....	87
	3.1.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΗΜΕΙΟΥ ΡΟΗΣ.....	88
	3.1.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΛΙΠΑΝΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	88
	3.1.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ.....	88
	3.1.7 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΙΔΙΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΟΥ.....	89
	3.1.8 ΕΠΙΛΟΓΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ .....	89
	3.1.9 ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΙΔΟΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ.....	90
	3.1.10 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ.....	91
	3.1.11 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ.....	91
	3.1.12 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ.....	91
	ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ.....	92
4	ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ.....	94
5	ΤΟ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΣΤΟΝ ΕΛΛΑΔΙΚΟ ΧΩΡΟ.....	99
	ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ.....	99
	5.1.1 ΤΕΧΝΙΚΟΙ ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΙ – ΠΡΟΤΥΠΑ.....	101
	5.1.2 ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΕΤΑΙΡΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ.....	102
	5.1.3 ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΕΤΑΙΡΕΙΕΣ ΕΙΣΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ.....	103
	5.1.4 ΕΘΝΙΚΟΣ ΣΤΟΧΟΣ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ.....	103
	5.1.5 ΕΝΑΡΜΟΝΗΣΗ ΜΕ ΝΕΕΣ ΟΔΗΓΙΕΣ.....	104
	ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ.....	104

5.1.6	ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ .....	104
5.1.7	ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ.....	106
	ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΕΩΝ.....	109
5.1.8	ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΚΙΝΗΣΗΣ .....	109
5.1.9	ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ – ΕΘΝΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ .....	110
	[www.ypeka.gr] .....	111
5.1.10	ΦΟΡΟΛΟΓΙΣΗ.....	111
6	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	112
	ΟΦΕΛΗ ΧΡΗΣΗΣ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ..... <b>Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.</b>	
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	114

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

	Πίνακας 1-1 Ενεργειακές καλλιέργειες για την παραγωγή υγρών και στερεών βιοκαυσίμων στην ΕΛΛΑΔΑ, ΚΑΠΕ .....	16
	Πίνακας 2-1 Δομή λιπαρών οξέων που παρουσιάζονται στο βιοντίζελ.....	30
	Πίνακας 2-2 Διαφορές μεταξύ καθαρού φυτικού λαδιού και βιοντίζελ.....	31
	Πίνακας 2-3 Προδιαγραφές βιοντίζελ .....	36
	Πίνακας 2-4 Πίνακας Πετρελαιοειδών.....	49
	Πίνακας 2-5 Ποσοστιαία σύσταση του ελαίου σόγιας και καρδάμου μετά από πυρόλυση .....	56
	Πίνακας 2-6 Σύγκριση των ιδιοτήτων ελαίου σόγιας χωρίς και μετά από πυρόλυση με το συμβατικό πετρέλαιο.....	56
	Πίνακας 2-7 Φυσικές ιδιότητες χημικών ενώσεων που προκύπτουν από μετεστεροποίηση (Demirdas, 2002) .....	59
	Πίνακας 2-8 Σημείο τήξεως των Λιπαρών οξέων, μεθυλεστέρων, και μονο-, δι-, και τριγλυκεριδίων (Fukuda et al, 2001) .....	60
	Πίνακας 2-9: Μονάδες κινηματικών παραμέτρων .....	69
	Πίνακας 2-10 Σύγκριση των διαφόρων τεχνολογιών παραγωγής Βιοντίζελ.....	74
	Πίνακας 3-1 : Αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγική διαδικασία.87	
	Πίνακας 3-2: Πρωτυπές ενώσεις Μεθυλεστέρα .....	87
	Πίνακας 4-1 Συγκριτικός πίνακας καταναλώσης βιοντίζελ στις Ευρωπαϊκές χώρες.....	95

Πίνακας 5-1 Στον πίνακα συγκαταλέγονται όλες οι Ελληνικές εταιρίες παραγωγής βιοντίζελ.....	102
Πίνακας 5-2 Στον πίνακα συγκαταλέγονται όλες οι Ελληνικές εταιρίες εισαγωγής βιοντίζελ.....	103
Πίνακας 5-3 Κατανάλωση πετρελαίου κίνησης για χρήση στις μεταφορές.....	110
Πίνακας 5-4 Παραγωγή βιοντίζελ από εγχώριες πρώτες ύλες – κατανομή 2008 .....	111
Πίνακας 5-5 Συντελεστής Ειδικού Φόρου Κατανάλωσης.....	111

## **ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ**

Εικόνα 1-1 Διάφορες μορφές καύσιμης ύλης.....	15
Εικόνα 2-1 Μεθυλικοί εστέρες λιπαρών οξέων.....	31
Εικόνα 2-2: Σχηματικό διάγραμμα ροής για την παραγωγή βιοντίζελ (Jon Van Gerpen, 2005) .....	66
Εικόνα 2-3: Διάγραμμα ροής (μετεστεροποίηση) για την παραγωγή βιοντίζελ .....	70
Εικόνα 2-4 Διάγραμμα χρονικής μεταβολής της σύνθεσης του ελαίου σόγιας .....	73
Εικόνα 2-5 Αντιδραστήρας συνεχούς μετεστεροποίησης. ....	77
Εικόνα 3-1 Θερμοστατούμενο Υδατόλουτρο.....	84
Εικόνα 5-1 Κατανάλωση πετρελαίου κίνησης για χρήση στις μεταφορές.....	109





## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η παρουσίαση των διαφόρων τύπων βιοκαυσίμων, η ανάλυση του τρόπου παραγωγής του βιοντίζελ και η παρουσίαση των προοπτικών μιας επένδυσης πάνω στην παραγωγή του.

### ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Οι *ήπιες μορφές ενέργειας* ή "ανανεώσιμες πηγές ενέργειας" (ΑΠΕ) είναι μορφές εκμεταλλεύσιμης ενέργειας που προέρχεται από διάφορες φυσικές διαδικασίες. Για την εκμετάλλευσή τους δεν απαιτείται κάποια ενεργητική παρέμβαση, όπως εξόρυξη, άντληση, καύση, όπως με τις μέχρι τώρα χρησιμοποιούμενες πηγές ενέργειας, αλλά απλώς η εκμετάλλευση της ήδη υπάρχουσας ροής ενέργειας στη φύση. Πρόκειται για "καθαρές" μορφές ενέργειας, πολύ φιλικές στο περιβάλλον, που δεν αποδεδμεύουν υδρογονάνθρακες, διοξείδιο του άνθρακα ή τοξικά και ραδιενεργά απόβλητα όπως οι υπόλοιπες πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα. Ως "ανανεώσιμες πηγές" θεωρούνται γενικά οι εναλλακτικές των παραδοσιακών πηγών ενέργειας (π.χ. του πετρελαίου ή του άνθρακα), όπως η ηλιακή και η αιολική. Ο χαρακτηρισμός "ανανεώσιμες" είναι κάπως καταχρηστικός, μια και ορισμένες από αυτές τις πηγές, όπως η γεωθερμική ενέργεια δεν ανανεώνονται σε κλίμακα χιλιετιών.

Είδη ήπιων μορφών ενέργειας είναι οι παρακάτω:

*Αιολική ενέργεια.* Χρησιμοποιήθηκε παλιότερα για την άντληση νερού από πηγάδια καθώς και για μηχανικές εφαρμογές. Σήμερα έχει αρχίσει να χρησιμοποιείται πλατιά για ηλεκτροπαραγωγή.

*Ηλιακή ενέργεια.* Χρησιμοποιείται περισσότερο για θερμικές εφαρμογές ενώ η χρήση της για την παραγωγή ηλεκτρισμού έχει αρχίσει να κερδίζει έδαφος, με την βοήθεια της πολιτικής προώθησης των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας από το ελληνικό κράτος και την Ευρωπαϊκή Ένωση.

*Υδατοπτώσεις.* Είναι τα γνωστά υδροηλεκτρικά έργα, που στο πεδίο των ήπιων μορφών ενέργειας εξειδικεύονται περισσότερο στα μικρά υδροηλεκτρικά. Είναι η πιο διαδεδομένη μορφή ανανεώσιμης ενέργειας.



*Βιομάζα.* Χρησιμοποιεί τους υδατάνθρακες των φυτών (κυρίως αποβλήτων της βιομηχανίας ξύλου, τροφίμων και ζωοτροφών και της βιομηχανίας ζάχαρης) με σκοπό την αποδέσμευση της ενέργειας που δεσμεύτηκε απ' το φυτό με τη φωτοσύνθεση. Ακόμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί το οργανικό μέρος των αστικών αποβλήτων και απορριμμάτων. Μπορεί να δώσει βιοαιθανόλη και βιοαέριο, που είναι καύσιμα πιο φιλικά προς το περιβάλλον από τα παραδοσιακά. Είναι μια πηγή ενέργειας με πολλές δυνατότητες και εφαρμογές που θα χρησιμοποιηθεί πλατιά στο μέλλον.

*Γεωθερμική ενέργεια.* Προέρχεται από τη θερμότητα που παράγεται απ' τη ραδιενεργό αποσύνθεση των πετρωμάτων της γης. Είναι εκμεταλλεύσιμη εκεί όπου η θερμότητα αυτή ανεβαίνει με φυσικό τρόπο στην επιφάνεια, π.χ. στους θερμοπίδακες ή στις πηγές ζεστού νερού. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε απευθείας για θερμικές εφαρμογές είτε για την παραγωγή ηλεκτρισμού. Η Ισλανδία καλύπτει το 80-90% των ενεργειακών της αναγκών με γεωθερμική ενέργεια.

*Ενέργεια από παλίρροιες.* Εκμεταλλεύεται τη βαρύτητα του Ήλιου και της Σελήνης, που προκαλεί ανύψωση της στάθμης του νερού. Το νερό αποθηκεύεται καθώς ανεβαίνει και για να ξανακατέβει αναγκάζεται να περάσει μέσα από μια τουρμπίνα, παράγοντας ηλεκτρισμό. Έχει εφαρμοστεί στην Αγγλία, τη Γαλλία, τη Ρωσία και αλλού.

*Ενέργεια από κύματα.* Εκμεταλλεύεται την κινητική ενέργεια των κυμάτων της θάλασσας.

*Ενέργεια από τους ωκεανούς.* Εκμεταλλεύεται τη διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στα στρώματα του ωκεανού, κάνοντας χρήση θερμικών κύκλων. Βρίσκεται στο στάδιο της έρευνας.



## 1 ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ

### ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Ιστορικά τα πρώτα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο ανήκαν στην κατηγορία των βιοκαυσίμων. Το ξύλο, το λίπος, τα φυτικά λάδια αλλά και τα αποστάγματα οργανικής προέλευσης εμπίπτουν στην κατηγορία των βιοκαυσίμων. Η μεγάλη ανάγκη σε φθηνά καύσιμα μεγάλου ενεργειακού περιεχομένου μετά την βιομηχανική επανάσταση, η οποία συνεχίζει αυξανόμενη έως σήμερα, ενίσχυσε σημαντικά τη χρήση ορυκτών καυσίμων, άνθρακα αρχικά και πετρελαϊκών παραγώγων αργότερα, σε βάρος των παραδοσιακών βιοκαυσίμων. Τα προβλήματα θέρμανσης του πλανήτη τα οποία σχετίζονται άμεσα με το περιεχόμενο των καυσίμων σε άνθρακα και το εκπεμπόμενο κατά την καύση διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) έχουν δημιουργήσει κατά τα τελευταία χρόνια ένα κλίμα στροφής προς βιοκαύσιμα τα οποία καλούνται να υποκαταστήσουν σταδιακά τα συμβατικά καύσιμα.

### ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΟΥ

Βιοκαύσιμα ονομάζονται τα καύσιμα εκείνα στερεά, υγρά ή αέρια τα οποία προέρχονται από τη βιομάζα, το βιοδιασπώμενο δηλαδή κλάσμα προϊόντων ή αποβλήτων διαφόρων ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Ως ανανεώσιμα καύσιμα έχουν το χαρακτηριστικό των χαμηλότερων εκπομπών  $\text{CO}_2$  στο συνολικό κύκλο ζωής τους σε σχέση με τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα, στοιχείο που εξαρτάται άμεσα από την προέλευση τους, τη χρήση τους αλλά και τον τρόπο παραγωγής και διανομής τους.

Κατά την καύση τους τα καύσιμα αυτά εκπέμπουν περίπου ίσες ποσότητες  $\text{CO}_2$  με τα αντίστοιχα πετρελαϊκής προέλευσης. Επειδή όμως είναι οργανικής προέλευσης ο άνθρακας τον οποίο περιέχουν έχει δεσμευτεί κατά την ανάπτυξη της οργανικής ύλης από την ατμόσφαιρα στην οποία επανέρχεται μετά την καύση κι έτσι το ισοζύγιο εκπομπών σε όλο τον κύκλο ζωής του βιοκαυσίμου είναι θεωρητικά μηδενικό. Στην πράξη επειδή κατά την παραγωγή και διακίνηση της πρώτης ύλης αλλά και των ίδιων των βιοκαυσίμων υπεισέρχονται και άλλες δραστηριότητες κατά τις οποίες παράγονται εκπομπές  $\text{CO}_2$  το τελικό όφελος από τα καύσιμα αυτά μπορεί να είναι από πολύ μεγάλο



έως μηδαμινό. Για να αποφανθεί κανείς ασφαλώς για τα περιβαλλοντικά οφέλη κάποιου βιοκαυσίμου πρέπει να πραγματοποιήσει εξειδικευμένη ανάλυση κύκλου ζωής.

Σε μια προσπάθεια να προωθήσει την χρήση των βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών στην Ευρώπη, η Ευρωπαϊκή Ένωση υιοθέτησε την κοινοτική οδηγία 2003/30/ΕΚ. Σύμφωνα με την κοινοτική οδηγία 2003/30/ΕΚ βιοκάυσιμα θεωρούνται κάθε υγρό ή αέριο καύσιμο για τις μεταφορές το οποίο παράγεται από βιομάζα όπου βιομάζα είναι το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων από γεωργικές (συμπεριλαμβανομένων φυτικών και ζωικών ουσιών), δασοκομικές και συναφείς βιομηχανικές δραστηριότητες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων. Σύμφωνα με την ίδια οδηγία στην κατηγορία των βιοκαυσίμων εμπίπτουν η *βιοαιθανόλη*, το *βιοντίζελ* (μεθυλεστέρας λιπαρών οξέων), το *βιοαέριο*, η *βιομεθανόλη*, ο *βιοδιμεθυλαιθέρας*, ο *βιο-ETBE* (αιθυλοτριτοβουτυλαιθέρας), ο *βιο-MTBE* (μεθυλοτριτοβουτυλαιθέρας), τα *συνθετικά βιοκάυσιμα* (συνθετικοί υδρογονάνθρακες ή μείγματα συνθετικών υδρογονανθράκων που έχουν παραχθεί από βιομάζα), το *βιοϋδρογόνο* και τα *καθαρά φυτικά έλαια*.

Αναλυτικότερα, με βάση την ίδια νομοθεσία ορίζονται τα εξής :

- *Βιοαιθανόλη* είναι η αιθανόλη οποία παράγεται μετά από επεξεργασία βιομάζας ή βιοαποικοδομήσιμου κλάσματος αποβλήτων.
- *Βιοντίζελ* είναι μεθυλεστέρας ο οποίος παράγεται μετά από επεξεργασία φυτικών ή ζωικών ελαίων, ποιότητας ντίζελ.
- *Βιοαέριο* είναι καύσιμο αέριο το οποίο παράγεται από βιομάζα και από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αποβλήτων το οποίο μπορεί να καθαριστεί φτάνοντας την ποιότητα φυσικού αερίου.
- *Βιομεθανόλη* είναι μεθανόλη που παράγεται από βιομάζα.
- *Βιοδιμεθυλαιθέρας* είναι διμεθυλαιθέρας που παράγεται από βιομάζα.
- *Βιο-ETBE* είναι αιθυλοτριτοβουτυλαιθέρας ο οποίος παράγεται από βιοαιθανόλη.
- *Βιο-MTBE* είναι μεθυλοτριτοβουτυλαιθέρας, καύσιμο το οποίο παράγεται από βιομεθανόλη.
- *Συνθετικά βιοκάυσιμα* είναι συνθετικοί υδρογονάνθρακες ή μείγματα συνθετικών υδρογονανθράκων που έχουν παραχθεί από βιομάζα.
- *Βιοϋδρογόνο* είναι υδρογόνο που παράγεται από βιομάζα και από βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αποβλήτων.



- *Καθαρά φυτικά έλαια* είναι έλαια από ελαιούχα φυτά, παραγόμενα με συμπίεση, έκθλιψη ή ανάλογες μεθόδους, φυσικά ή εξευγενισμένα αλλά μη χημικώς τροποποιημένα όταν είναι συμβατά με τον τύπο του οικείου κινητήρα και τις αντίστοιχες προϋποθέσεις όσον αφορά τις εκπομπές.

## ΣΤΕΡΕΑ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ

### 1.1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στερεά βιοκάυσιμα (ή βιομάζα) ονομάζουμε οποιοδήποτε υλικό που παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς (όπως το ξύλο και άλλα προϊόντα του δάσους, υπολείμματα καλλιέργειών, κτηνοτροφικά απόβλητα, απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων κ.λπ.) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας.

Ο Νόμος για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας Ν. 3468/06 παρέχει κίνητρα για την εκμετάλλευση της βιομάζας για την παραγωγή ενέργειας, ενώ ο ορισμός που δίνει (ΦΕΚ Α' 129/27.06.2006) έχει ως εξής:

*«Το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων που προέρχονται από τις γεωργικές, συμπεριλαμβανομένων φυτικών και ζωικών ουσιών, τις δασοκομικές και τις συναφείς βιομηχανικές δραστηριότητες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών αποβλήτων και αστικών λυμάτων και απορριμμάτων.»*

Η βιομάζα είναι η πιο παλιά και διαδεδομένη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Ο πρωτόγονος άνθρωπος, για να ζεσταθεί και να μαγειρέψει, χρησιμοποίησε την ενέργεια (θερμότητα) που προερχόταν από την καύση των ξύλων, που είναι ένα είδος βιομάζας. Αλλά και μέχρι σήμερα, κυρίως οι αγροτικοί πληθυσμοί, τόσο της Αφρικής, της Ινδίας και της Λατινικής Αμερικής, όσο και της Ευρώπης, για να ζεσταθούν, να μαγειρέψουν και να φωτιστούν χρησιμοποιούν ξύλα, φυτικά υπολείμματα (άχυρα, πριονίδια, άχρηστους καρπούς κ.ά.) και ζωικά απόβλητα (λίπος ζώων, άχρηστα αλιεύματα κ.ά.).

### 1.1.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Η ενέργεια της βιομάζας (βιοενέργεια ή *πράσινη ενέργεια*) είναι δευτερογενής ηλιακή ενέργεια. Με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, τα φυτά μετασχηματίζουν την



ηλιακή ενέργεια σε βιομάζα. Οι βασικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται, είναι το νερό και ο άνθρακας, που είναι άφθονα στη φύση. Οι ζωικοί οργανισμοί αυτή την ενέργεια την προσλαμβάνουν με την τροφή τους και αποθηκεύουν ένα μέρος της. Αυτή την ενέργεια αποδίδει τελικά η βιομάζα, μετά την επεξεργασία και τη χρήση της.

Η μόνη φυσικά ευρισκόμενη πηγή ενέργειας με άνθρακα που τα αποθέματά της είναι ικανά ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο των ορυκτών καυσίμων, είναι η βιομάζα. Χαρακτηρίζεται ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας γιατί στην πραγματικότητα είναι αποθηκευμένη ηλιακή ενέργεια που δεσμεύτηκε από τα φυτά κατά τη φωτοσύνθεση αλλά και γιατί απαιτείται μόνο μια σύντομη χρονική περίοδος για να αναπληρωθεί ό,τι χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας. (Βουδριάς, 2008)

Τεχνικές μετατροπής της βιομάζας είναι οι εξής :

1. Θερμοχημικές τεχνολογίες μετατροπής βιομάζας (καύση βιομάζας, αεριοποίηση και πυρόλυση)
2. Βιολογικές διεργασίες μετατροπής βιομάζας (ζύμωση και αναερόβια χώνευση)
3. Φυτικοχημικές διαδικασίες μετατροπής βιομάζας (εκχύλιση / μετεστεροποίηση)

### Πλεονεκτήματα

1. Βασικό πλεονέκτημα της βιομάζας είναι ότι είναι ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και ότι παρέχει ενέργεια αποθηκευμένη με χημική μορφή. Η αξιοποίηση της μπορεί να γίνει με μετατροπή της σε μεγάλη ποικιλία προϊόντων, με διάφορες μεθόδους και τη χρήση σχετικά απλής τεχνολογίας.
2. Η καύση της βιομάζας έχει μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) δεν συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου - επειδή οι ποσότητες του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) που απελευθερώνονται κατά την καύση της βιομάζας δεσμεύονται πάλι από τα φυτά για τη δημιουργία της βιομάζας.
3. Η μηδαμινή ύπαρξη του θείου στη βιομάζα συμβάλλει σημαντικά στον περιορισμό των εκπομπών του διοξειδίου του θείου (SO<sub>2</sub>) που είναι υπεύθυνο για την όξινη βροχή.
4. Εφόσον η βιομάζα είναι εγχώρια πηγή ενέργειας, η αξιοποίησή της σε ενέργεια συμβάλλει σημαντικά στη μείωση της εξάρτησης από εισαγόμενα καύσιμα και



βελτίωση του εμπορικού ισοζυγίου, στην εξασφάλιση του ενεργειακού εφοδιασμού και στην εξοικονόμηση του συναλλάγματος.

5. Η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας σε μια περιοχή, αυξάνει την απασχόληση στις αγροτικές περιοχές με τη χρήση εναλλακτικών καλλιεργειών (διάφορα είδη ελαιοκράμβης, σόργο, καλάμι, κενάφ) τη δημιουργία εναλλακτικών αγορών για τις παραδοσιακές καλλιέργειες (ηλίανθος κ.ά.), και τη συγκράτηση του πληθυσμού στις εστίες τους, συμβάλλοντας έτσι στη κοινωνικό-οικονομική ανάπτυξη της περιοχής. Μελέτες έχουν δείξει ότι η παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων έχει θετικά αποτελέσματα στον τομέα της απασχόλησης τόσο στον αγροτικό όσο και στο βιομηχανικό χώρο.

### Μειονεκτήματα

1. Σαν μορφή ενέργειας η βιομάζα χαρακτηρίζεται από πολυμορφία, χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο, σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα, λόγω χαμηλής πυκνότητας και /ή υψηλής περιεκτικότητας σε νερό
2. Ο αυξημένος όγκος και η μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία, σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα δυσχεραίνουν την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας.
3. Η μεγάλη διασπορά και η εποχιακή παραγωγή της βιομάζας δυσκολεύουν την συνεχή τροφοδοσία με πρώτη ύλη των μονάδων ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας.
4. Βάση των παραπάνω παρουσιάζονται δυσκολίες κατά τη συλλογή, μεταφορά, και αποθήκευση της βιομάζας που αυξάνουν το κόστος της ενεργειακής αξιοποίησης.
5. Οι σύγχρονες και βελτιωμένες τεχνολογίες μετατροπής της βιομάζας απαιτούν υψηλό κόστος εξοπλισμού, συγκρινόμενες με αυτό των συμβατικών καυσίμων.
6. Σαν συνέπεια το κόστος μετατροπής της σε πιο εύχρηστες μορφές ενέργειας παραμένει υψηλό.

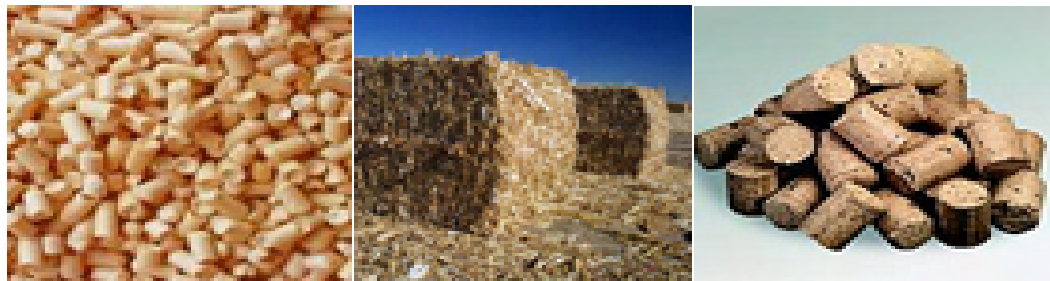
### 1.1.3 ΤΥΠΟΙ ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

#### 1.1.3.1 ΒΙΟΜΑΖΑ

Μέχρι τα μέσα του 18ου αιώνα τα ξύλα ήταν ο μεγαλύτερος προμηθευτής ενέργειας στην Ελλάδα και τον υπόλοιπο κόσμο. Τα ξύλα ζέσταιναν σπίτια και τροφοδοτούσαν τα εργοστάσια. Σήμερα, το ξύλο καλύπτει μόνο ένα μέρος από τις ανάγκες της χώρας μας για ενέργεια. Τα ξύλα δεν είναι η μόνη βιομάζα που μπορεί να καεί και να παράγει ενέργεια.

Για τη βελτίωση του ενεργειακού περιεχόμενου ανά μονάδα όγκου της βιομάζας, χρησιμοποιείται στις μέρες μας η μέθοδος της μηχανικής αύξησης της πυκνότητάς της (Densification). Η αύξηση της πυκνότητας της βιομάζας είναι μια νέα διαδικασία κατά τη οποία με τη χρήση υψηλών πιέσεων συμπιέζεται η βιομάζα σε μικρά συσσωματώματα κοινώς pellets (χρησιμοποιώντας συνεχούς τροφοδοσίας μηχανήματα), σε μπάλες (χρησιμοποιώντας μηχανές δεσίματος τριφυλλιού) καθώς και σε μεγαλύτερα συσσωματώματα μπριγκέτες βιομάζας.

#### Εικόνα 1-1 Διάφορες μορφές καύσιμης ύλης



**Pellets**

**Μπάλες**

**Μπριγκέτες**

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

Τα pellets από πριονίδι χρησιμοποιούνται εδώ και αρκετά χρόνια ως καθαρή καύσιμη ύλη στην Ευρώπη, ενώ τελευταία έχει αρχίσει να διαδίδεται η χρήση τους και στην Ελλάδα. Απαντώνται σε μήκη από 1-3 cm και πάχος περίπου 1 cm αλλά και μεγαλύτερα. Είναι καθαρά, ευχάριστα στην οσμή και απαλά (λεία) στην αφή. Τα pellets από ξύλο έχουν αρκετά χαμηλό περιεχόμενο σε υγρασία (κάτω από 10% κ.β.) ιδιότητα που τους προσδίδει υψηλότερη αξία καύσης από τα υπόλοιπα καυσόξυλα. Το ενεργειακό τους περιεχόμενο είναι 4.5 - 5.2 kWh / kg μια αναλογία που μεταφράζεται και ως: “το ποσό της ενέργειας που εκλύεται από την καύση 2 kg pellets αντιστοιχεί στο ποσό της ενέργειας που εκλύεται από την καύση 1 liter πετρελαίου θέρμανσης”. Η





ελάχιστη πυκνότητα τους είναι  $650 \text{ kg} / \text{m}^3$ . Μερικοί κατασκευαστές χρησιμοποιούν ένα υλικό συγκόλλησης για να παρατείνουν τη ζωή των pellets ενώ άλλοι τα φτιάχνουν χωρίς αυτό. Το υλικό συγκόλλησης σε ορισμένες περιπτώσεις περιέχει θείο, το οποίο κατά την καύση φεύγει από την καπνοδόχο στο περιβάλλον. Τα προβλήματα από τις εκπομπές του θείου είναι ο σχηματισμός της όξινης βροχής αλλά και η διάβρωση στην καπνοδόχο. Επομένως καλό θα ήταν να μην προτιμούνται pellets με τέτοια υλικά.

Στην αγορά προωθούνται ειδικές σόμπες που λειτουργούν με την καύση τέτοιων pellets. Μια τέτοια σόμπα καίει κατά μέσο όρο από 0,6 έως 2,5 κιλά καυσίμου την ώρα, ενώ το κόστος των pellets αυτή τη στιγμή είναι περίπου 0,30 Ευρώ ανά κιλό. Προς το παρόν η καύσιμη ύλη είναι κατ' εξοχήν εισαγόμενη, αφού οι μονάδες παραγωγής pellets στην Ελλάδα είναι ελάχιστες και η τεχνολογία δεν έχει διαδοθεί ακόμη αρκετά ώστε να είναι ανταγωνιστική η εγχώρια παραγωγή.

**Πίνακας 1-1 Ενεργειακές καλλιέργειες για την παραγωγή υγρών και στερεών βιοκαυσίμων στην ΕΛΛΑΔΑ, ΚΑΠΕ**

Ενεργειακή καλλιέργεια	Θερμογόνος δύναμη (MJ / kg)	Αποδόσεις σε ξηρή βιομάζα (τόνοι / στρέμμα)
Ευκάλυπτος	19.0	1.8-3.2
Ψευδακακία	19.4	0.24-1.34
Καλάμι	18.6	2.0-3.0
Μίσχανθος	17.3	0.8-3.0
Αγριαγκινάρα	14.5	1.7-3.3
Switchgrass	17.4	2.6

[<http://www.cres.gr/kape/index.htm>]

Άλλα παραδείγματα βιομάζας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας είναι τα wood chips, οι πίττες των φρούτων και των σπόρων, η κοπριά των ζώων, και τα υπολείμματα καλλιεργειών όπως οι κόνιοι (cobs) καλαμποκιού. Τα wood - chips είναι ένα φυσικό απόβλητο των δασοκομικών επιχειρήσεων. Τα απόβλητα ξύλα (μικρά κλαδιά, γλοιός, άχρηστα μέρη) κόβονται σε μηχανικούς κοπτήρες. Το μέγεθος και το σχήμα των κομματιών εξαρτάται από τη μηχανή κοπής, στην πλειοψηφία τους έχουν περίπου 1 cm πάχος και 2 έως 5 cm μήκος. Η υγρασία που περιέχουν τα πρόσφατα κομμένα ξύλα είναι περίπου το 50% του βάρους τους. Αυτό το ποσοστό μειώνεται σημαντικά κατά την ξήρανση. Σε πολλές χώρες όπως



στη Δανία τα wood - chips που παράγονται καταναλώνονται σε περιφερειακούς σταθμούς θερμότητας.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, γρήγορα αναπτυσσόμενες καλλιέργειες όπως η καλλιέργεια του Μίσχανθου, χρησιμοποιούνται κυρίως για την θερμογόνο τους δύναμη. Τα στελέχη του Μίσχανθου έχουν υψηλή θερμιδική αξία ( 17.3 MJ / kg ξηρού βάρους). Τον τελευταίο καιρό οι επιστήμονες ερευνούν και ως ένα σημείο έχουν φτάσει σε μεθόδους καλλιέργειας υδρόβιων ενεργειακών φυτών όπως τα φύκια έτσι ώστε να τα χρησιμοποιήσουν για την θερμική τους ενέργεια

### 1.1.3.2 ΣΤΕΡΕΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΑ

Τα στερεά απορρίμματα είναι μια ακόμα πηγή βιομάζας. Μπορούν να καούν και να παράγουν ατμό και ηλεκτρισμό. Τα ηλεκτροπαραγωγικά εργοστάσια που καίνε στερεά απορρίμματα και κάθε άλλου είδους απόβλητα για τη δημιουργία ενέργειας ονομάζονται "waste to energy" εργοστάσια. Αυτά τα εργοστάσια είναι παρόμοια με τροφοδοτούμενα με άνθρακα εργοστάσια. Η αρχή λειτουργία τους είναι η ίδια, η μόνη τους διαφορά είναι το καύσιμο. Ωστόσο τα στερεά απορρίμματα δεν περιέχουν τόσο μεγάλη θερμογόνο δύναμη όπως ο άνθρακας. Τα συστήματα καύσεως στερεών οργανικών απορριμμάτων διακρίνονται σε :

- α) Συστήματα καύσεως με ΑΣΑ χωρίς προηγούμενη επεξεργασία
- β) Συστήματα καύσεως με RDF
- γ) Συστήματα καύσεως ρευστής κλίνης

Στην περίπτωση των συστημάτων καύσεως των ΑΣΑ χωρίς προεπεξεργασία, το σύστημα πρέπει να σχεδιασθεί ώστε να δεχθεί όλα τα συστατικά των ΑΣΑ ( ακόμη και ογκώδη μη καύσιμα ή και επικίνδυνα συστατικά ). Στην περίπτωση των συστημάτων καύσεως με RDF λόγω της υψηλότερης θερμογόνου δύναμης του RDF τα συστήματα είναι μικρότερα αυτών χωρίς προεπεξεργασία των ΑΣΑ. Το καύσιμο είναι RDF ή μίγμα RDF και άνθρακα. Για την περίπτωση των συστημάτων καύσεως ρευστής κλίνης, η απλούστερη μορφή τους είναι αυτή κατά την οποία το σύστημα αποτελείται από ένα κατακόρυφο χαλύβδινο κύλινδρο επενδεδυμένο με αδρανές υλικό, κλίνη άμμου, εσχάρα καύσεως και στόμια τροφοδοσίας αέρα. Συνήθως χρησιμοποιείται βοηθητικό καύσιμο στην αρχή, ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία (σε επίπεδα 800 – 900°C). Μετά το



ξεκίνημα δεν απαιτείται βοηθητικό καύσιμο, διότι η κλίνη παραμένει θερμή μέχρι και 24 ώρες.

## ΥΓΡΑ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ

### 1.1.4 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ανάγκη για τη χρήση εναλλακτικών και ανανεώσιμων καυσίμων έναντι του πετρελαίου και των προϊόντων του έχει αρχίσει να παίζει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στον ανεπτυγμένο κόσμο, τόσο για περιβαλλοντικούς όσο και για οικονομικούς και διαχειριστικούς λόγους. Η Ευρωπαϊκή Ένωση και ασφαλώς η Ελλάδα εξαρτώνται σημαντικά από μεγάλες εισαγωγές ορυκτών καυσίμων. Έτσι, σύμφωνα με το Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας, υπάρχει ανάγκη προώθησης όλων των εναλλακτικών καυσίμων στον τομέα των μεταφορών και όχι μόνο.

### 1.1.5 ΚΑΘΑΡΑ ΦΥΤΙΚΑ ΕΛΑΙΑ

Σύμφωνα με την Οδηγία 2003/30/ΕΚ, τα καθαρά φυτικά έλαια όπως το κραμβέλαιο ανήκουν στην κατηγορία των βιοκαυσίμων. Πιο συγκεκριμένα το λάδι της ελαιοκράμβης χρησιμοποιείται ως καύσιμο αυτούσιο, χωρίς καμία πρόσμιξη με το πετρέλαιο, σε αντίθεση με ότι συμβαίνει με άλλα βιοκαύσιμα όπως για παράδειγμα το βιοντίζελ. Το λάδι της ελαιοκράμβης παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα με πρώτο από όλα τη σημαντική οικονομία που συνεπάγεται η χρήση του, που μπορεί να φτάσει μέχρι και 40% στα συνολικά έξοδα όχι μόνο κίνησης αλλά και θέρμανσης, ενώ πλεονεκτήματα παρουσιάζονται στην μικρότερη φθορά του κινητήρα εν συγκρίσει με άλλα έλαια και στις μειωμένες εκπομπές.

Γενικότερα τα πλεονεκτήματα των φυτικών ελαίων ως καύσιμα είναι η εύκολη διανομή τους (λόγω της υγρής τους φύσης), το περιεχόμενο θερμότητας (που είναι το 80% του diesel), η χαμηλή συγκέντρωση θειούχων ενώσεων και αρωματικών υδρογονανθράκων η ανανεωσιμότητα των πρώτων υλών και η διαθεσιμότητα τους. Τα μειονεκτήματα παρουσιάζονται κυρίως στις φυσικές ιδιότητες του καυσίμου όπως είναι το υψηλό ιξώδες, η χαμηλότερη αστάθεια και η δραστικότητα των μοριακών αλυσίδων των ακόρεστων υδρογονανθράκων. Προβλήματα παρουσιάζονται και στο γεγονός ότι



ορισμένοι τύποι κινητήρων καθώς και συστήματα των μηχανών (direct-injection engines) δεν είναι απολύτως συμβατά με αυτό τον τύπο καυσίμου, γεγονός που οδηγεί σε πρόωρη φθορά του κινητήρα.

### 1.1.6 ΑΛΚΟΟΛΕΣ

#### 1.1.6.1 ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗ

Το πρώτο καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε ως υποκατάστατο της βενζίνης σε κινούμενα οχήματα ήταν η βιοαιθανόλη. Η βιοαιθανόλη παράγεται κυρίως από την αλκοολική ζύμωση της ζάχαρης. Μπορεί όμως να συντεθεί και βιομηχανικά από την χημική αντίδραση του αιθυλενίου με ατμό.

Οι κύριες πηγές ζάχαρης που απαιτούνται για την παραγωγή αιθανόλης προέρχονται από ενεργειακές καλλιέργειες, δηλ από καλλιέργειες που αναπτύσσονται ειδικά για ενεργειακούς σκοπούς. Οι καλλιέργειες αυτές μπορεί να είναι το σόργο, τα τεύτλα, το καλαμπόκι, το σιτάρι, τα άχυρα, το ξύλο ιτιάς και άλλων δέντρων, το πριονίδι, ο μίσχανθος, η αγριαγκινάρα και άλλες. Παράλληλα, βρίσκονται σε εξέλιξη έρευνες σχετικά με την αξιοποίηση των δημοτικών στερεών αποβλήτων για την παραγωγή βιοαιθανόλης.

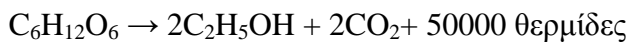
Η αιθανόλη ή αιθυλική αλκοόλη ( $C_2H_5OH$ ) είναι ένα άχρωμο διαυγές υγρό, με σημείο ζέσεως  $78,32^{\circ}C$  έχει ευχάριστη οσμή και καυστική γεύση. Στερεοποιείται στους  $-114,5^{\circ}C$  και μπορεί να θεωρηθεί ως ένα υδροξυπαράγωγο του αιθανίου. Είναι βιοαποικοδομήσιμη, χαμηλής τοξικότητας και προκαλεί πολύ μικρή περιβαλλοντική μόλυνση αν χυθεί στο περιβάλλον. Κατά την τέλεια καύση της παράγεται διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η αιθανόλη είναι ένα καύσιμο υψηλού αριθμού οκτανίων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο αύξησης του αριθμού οκτανίου της βενζίνης. Με τη ανάμιξή της με τη βενζίνη επιτυγχάνουμε επίσης τον εμπλουτισμού του καυσίμου μίγματος σε οξυγόνο, με αποτέλεσμα μια πιο ολοκληρωμένη καύση, άρα και μειωμένες εκπομπές επικίνδυνων καυσαερίων.



Αναλυτικότερα, η παραγωγή αιθανόλης γίνεται με τις εξής μεθόδους :

#### A. Ζύμωση των υδατανθράκων

Περιλαμβάνει την μετατροπή των υδατανθράκων σε αιθανόλη με αναπτυσσόμενα κύτταρα ζύμης. Η ζύμωση της D – γλυκόζης μπορεί να παρασταθεί απλά με τη συνολική εξίσωση :



[Knothe, 2001]

Βέβαια η εξίσωση αυτή είναι μια μεγάλη υπεραπλούστευση διότι η μετατροπή της γλυκόζης σε αιθανόλη περιλαμβάνει 11 στάδια. Τα περισσότερα από αυτά τα στάδια ελέγχονται ενζυμικά. Για ορισμένα στάδια είναι γνωστά τα κατάλληλα συνένζυμα όπως το αδενοσινό τριφωσφορικό οξύ (ATP) ή το διφωσφοπυριδινό νουκλεοτίδιο (DPN). Τα ζυμώσιμα σάκχαρα είναι η D - μαννόζη, η D – γαλακτόζη, η D – φρουκτόζη και ο δισακχαρίτης μαλτόζη.

Η σπουδαιότερη πρώτη ύλη για την παραγωγή της αιθανόλης με ζύμωση είναι η μελάσα, η οποία είναι μη κρυσταλλούμενο υπόλειμμα του καθαρισμού της ζάχαρης με κρυστάλλωση. Περιέχει 50% ζάχαρη, οπότε αραιώνεται με νερό έτσι ώστε η συγκέντρωση της ζάχαρης να είναι 14% ως 18%. Το PH στην συνέχεια ρυθμίζεται σε 5 με προσθήκη θεικού οξέος το οποίο εμποδίζει την ανάπτυξη των βλαβερών μικροοργανισμών. Τέλος προστίθεται η ζύμη και η ζύμωση προχωρεί μέχρι να αυξηθεί η συγκέντρωση της αιθυλικής αλκοόλης σε 14%. Στο σημείο αυτό παύει η ζύμωση. Η ζύμη παρέχει το ένζυμο ινβερτάση, το οποίο, μετατρέπει τη ζάχαρη σε γλυκόζη και φρουκτόζη.

#### B. Ενυδάτωση του αιθυλενίου

Η ενυδάτωση του αιθυλενίου αποτελεί την σπουδαιότερη βιομηχανική μέθοδος παραγωγής. Επιτυγχάνεται με δίοδο ενός μίγματος αιθυλενίου με μεγάλη περίσσεια υδρατμών σε θερμοκρασία 300° C και πίεση εκατοντάδων ατμοσφαιρών πάνω από έναν



στερεό καταλύτη. Το αιθυλένιο που χρησιμοποιείται στην παραπάνω μέθοδο παράγεται κατά την πυρόλυση του πετρελαίου για την παραγωγή βενζίνης.

### Γ. Αναγωγή της Ακεταλδεϋδης

Η μέθοδος αυτή είχε μικρή εφαρμογή. Η ακεταλδεϋδη παρασκευάζεται από ενυδάτωση του ακετυλενίου.



[Knothe, 2001]

Ωστόσο η μέθοδος αυτή δεν είναι οικονομικά ικανοποιητική.

Μίγματα καυσίμου αιθανόλης με βενζίνη πωλούνται ευρύτατα στις Ηνωμένες Πολιτείες. Το πιο συνηθισμένο μίγμα είναι αυτό που αποτελείται από 10% αιθανόλη και 90% βενζίνη (**E10**). Οι κινητήρες των συμβατικών οχημάτων δεν απαιτούν μετατροπή για να κινηθούν με **E10**, επιπλέον η χρήση E10 δεν έχει καμία επίπτωση στην εγγύηση του οχήματος. Μόνο ευέλικτα οχήματα μπορούν να κινηθούν με καύσιμο μίγμα 85% αιθανόλης και 15% βενζίνης (**E85**).

#### 1.1.6.2 BIOMEΘΑΝΟΛΗ

Μεθανόλη είναι η συστηματική ονομασία της οργανικής ένωσης της μεθυλικής αλκοόλης. Είναι μια μονοσθενής και πρωτοταγής αλκοόλη με χημικό τύπο  $\text{CH}_3\text{OH}$ , γνωστή και ως καρβινόλη (carbinol) ή και ως ξυλόπνευμα (wood spirit or wood alcohol). Αποτελεί προϊόν της ξηράς απόσταξης των ξύλων. Στην φύση απαντά με την μορφή εστέρων (Για παράδειγμα το σαλικυλικό οξύ που υπάρχει σε ορισμένα αιθέρια έλαια).

Η μεθυλική αλκοόλη είναι ένα άχρωμο, ευκίνητο, διαυγές υγρό, ειδικού βάρους 0,79, που ζέει στους  $64,96^\circ\text{C}$  και στερεοποιείται στους  $-93,9^\circ\text{C}$ , ευδιάλυτο στο νερό, στην αιθυλική αλκοόλη και στον αιθέρα. Σχηματίζει αζεοτροπικά μίγματα με πολλά υγρά όπως είναι το χλωροφόρμιο, η ακετόνη, το βενζόλιο και ο τετραχλωράνθρακας. Σχηματίζει εκρηκτικά μίγματα με τον αέρα και καίγεται με αλαμπή φλόγα. Είναι ισχυρό



δηλητήριο και προκαλεί τύφλωση ή και θάνατο, αν εισαχθεί στον ανθρώπινο οργανισμό σε ποσότητες μεγαλύτερες από  $100 \text{ cm}^2$ .

Παλαιότερα, η μεθυλική αλκοόλη παραγόταν βιομηχανικά, αποκλειστικά ως προϊόν της κατεργασίας του αποστάγματος των ξύλων, που είναι γνωστό ως ξυλοξος και περιέχει επιπλέον και ακετόνη και οξικό οξύ. Για την διεξαγωγή της ξηράς απόσταξης χρησιμοποιούνται ξύλα φηγού, σημύδας, αγριοκαρυδιάς, σφενδαμνου ή βαλανιδιάς, τα οποία θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες μέσα σε κλειστά δοχεία. Το απόσταγμα που προκύπτει από τη συμπύκνωση των παραγόμενων ατμών υποβάλλεται σε κατεργασία με γάλα της ασβέστου για την απομάκρυνση του οξικού οξέος. Η μεθυλική αλκοόλη που παραλαμβάνεται με τον τρόπο αυτόν, παρ' όλο που είναι ακάθαρτη (περιέχει ακετόνη), δεν υποβάλλονται σε περαιτέρω καθαρισμό αλλά χρησιμοποιούνταν για μετουσίωση της αιθυλικής αλκοόλης, η οποία προορίζεται να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμη ύλη.

Η σύγχρονη μέθοδος βιομηχανικής παρασκευής της μεθυλικής αλκοόλης συνίσταται στην απευθείας συνένωση αερίων μονοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}$ ) και υδρογόνου ( $\text{H}_2$ ) με την παρουσία καταλύτη σε θερμοκρασία  $300^\circ$  έως  $400^\circ\text{C}$  και υπό πίεση 300 ατμοσφαιρών. Σε αντίθεση με την προηγούμενη μέθοδο, η συνθετική μεθυλική αλκοόλη παράγεται ως προϊόν υψηλής χημικής καθαρότητας.

Γενικότερα οι αλκοόλες ως καύσιμα περιέχουν έναν πολύ χαμηλό αριθμό οκτανίων και απαιτούν μια σταθερή πηγή ανάφλεξης ή χημικά πρόσθετα στο καύσιμο για την αύξηση του αριθμού κετανίων σε αποδεκτά επίπεδα για την λειτουργία του κινητήρα. Στο επίπεδο των εκπομπών παρουσιάζονται ορισμένα πλεονεκτήματα στις συγκεντρώσεις οξειδίων του αζώτου  $\text{NO}_x$  και αιωρούμενων σωματιδίων, αλλά παρουσιάζουν μειονεκτήματα σε συγκεντρώσεις κάποιων άλλων στοιχείων καθώς είναι υψηλότερες από αυτές του πετρελαίου.

### 1.1.7 ΑΙΘΕΡΕΣ

#### 1.1.7.1 ΒΙΟΔΙΜΕΘΥΛΑΙΘΕΡΑΣ

Ο διμεθυλαιθέρας είναι απλούστερη οργανική ένωση των αιθέρων, με χημικό τύπο  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$  είναι εύφλεκτο, άχρωμο αέριο, υγροποιούμενο στους  $-21^\circ\text{C}$ , ευδιάλυτο στο νερό και στην αιθυλική αλκοόλη. Χρησιμοποιείται ως διαλύτης, ως ψυκτικό μέσο, ως προωθητικό μέσο, ως προωθητικό εκνεφώσεων (σπρέι) και ως

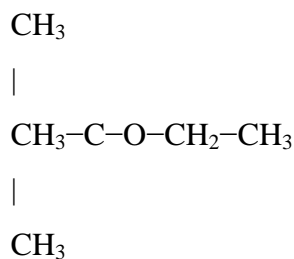


υποκατάστατο της μεθυλικής αλκοόλης για την πραγματοποίηση ορισμένων βιομηχανικής σημασίας οργανικών συνθέσεων. Είναι ένα καύσιμο με υψηλό αριθμό δεκαεξανίων και ενδιαφέρων εκπομπές κατά την καύση του. Ωστόσο επειδή είναι αέριο υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, δεν είναι συμβατό με το υπάρχον δίκτυο διανομής πετρελαίου.

Οι απλοί αιθέρες δεν βρίσκονται συνήθως στη φύση, αλλά ο αιθερικός δεσμός απαντά σε φυσικά προϊόντα, όπως τα σάκχαρα, το άμυλο και η κυτταρίνη. Οι μεθυλαιθέρες μπορούν να παρασκευαστούν από αλκοόλες με επίδραση ενός μεθυλιωτικού αντιδραστηρίου του διαζωμεθανίου.

#### 1.1.7.2 BIO-ETBE

Ο αιθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (ETBE) παράγεται από την αντίδραση της αιθανόλης και ισοβουτενίου. Αποτελείται από 6 άτομα άνθρακα, 14 άτομα υδρογόνου και 1 άτομο οξυγόνου, με χημικό τύπο :



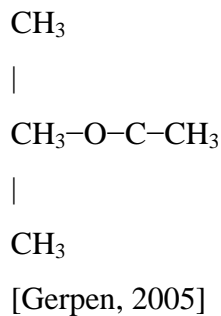
[Gerpen, 2005]

Θεωρείται ως βιοκάυσιμο γιατί παράγεται από την βιοαιθανόλη, η οποία προέρχεται μετά από επεξεργασία βιολογικών πρώτων υλών, που είναι διαθέσιμες παντού. Το κατ' όγκο ποσοστό του βίο-ETBE που υπολογίζεται ως βιοκάυσιμο είναι 47% επί του συνόλου του.

#### 1.1.7.3 BIO-MTBE

Ο μεθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (MTBE) παράγεται από την αντίδραση της μεθανόλης με ισοβουτυλένιο. Αποτελείται από 5 άτομα άνθρακα, ένα άτομο οξυγόνου και 12 άτομα υδρογόνου, με χημικό τύπο :





Είναι άχρωμο, πτητικό και εύκολα αναφλέξιμο υγρό με σημείο βρασμού 55°C. Το κατ' όγκο ποσοστό του βίο-MTBE που υπολογίζεται ως βιοκάυσιμο είναι 36% επί του συνόλου του.

#### 1.1.8 ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ

Τα Συνθετικά βιοκάυσιμα, όπως αυτά των Fischer-Tropsch (FT diesel fuel ή FTD) ή «gas-to-liquid» (GTL) καύσιμα έχουν δημιουργηθεί για να έχουν τις ιδανικές προδιαγραφές, όπως υψηλό αριθμό δεκαεξανίου, χωρίς την παρουσία συγκεντρώσεων αρωματικών υδρογονανθράκων ή θειούχων ενώσεων στο καύσιμο. Τόσο τα συνθετικά καύσιμα όσο και το βιοντίζελ όταν τηρούν τις προδιαγραφές των καυσίμων με βάση την νομοθεσία και είναι συμβατά με τον κινητήρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς καμία επιπλέον πρόσμιξη σε νέας τεχνολογίας κινητήρες diesel.

### ΑΕΡΙΑ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ

#### 1.1.9 ΒΙΟΑΕΡΙΟ

Το βιοαέριο είναι αέριο που προκύπτει από το σύνολο των δραστηριοτήτων των μικροοργανισμών κατά την διαδικασία της αποικοδόμησης οργανικής ύλης ( νεκροί φυτικοί και ζωικοί μικροοργανισμοί ). Αποτελείται από μεθάνιο (CH<sub>4</sub>) σε ποσοστό 55–70 %, διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) σε ποσοστό 30-45 %, υδρόθειο (H<sub>2</sub>S) σε ποσοστό 1-2%, άζωτο (N<sub>2</sub>) σε ποσοστό 0-1%, υδρογόνου (H<sub>2</sub>) σε ποσοστό 0-1% και επιπλέον



περιέχει κάποια ίχνη μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και οξυγόνου (O<sub>2</sub>). Το βιοαέριο είναι πολύ σταθερό, μη-τοξικό, άχρωμο, άοσμο και άγευστο αέριο. Παρόλα αυτό το μικρό ποσοστό υδρόθειου που περιέχει το μίγμα, ενδέχεται να του προσδώσει μια ελαφριά μυρωδιά σάπιου αυγού ιδίως κατά την καύση.

Σε ορισμένες χωματερές (όπου επί το πλείστον βρίσκονται υπολείμματα φυτικών και ζωικών οργανισμών) ανοίγονται πηγάδια σε σωρούς από σκουπίδια για να δεσμευτεί το μεθάνιο που παράγεται από την αποσύνθεση αυτών των αποβλήτων. Το μεθάνιο μπορεί να καθαριστεί και να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας όπως το φυσικό αέριο. Κατά την καύση 1 m<sup>3</sup> βιοαερίου με περιεκτικότητα 60-70% σε μεθάνιο παράγεται μπλε φλόγα ενώ παράλληλα εκλύεται θερμογόνος δύναμη των 4500-5500 kcal/m<sup>3</sup> ή (18.8-23.0 MJ/m<sup>3</sup>). Η θερμική δύναμή του είναι άμεσα συνδεδεμένη με το ποσοστό του περιεχόμενου σε αυτό μεθανίου. Η περιεκτικότητα σε μεθάνιο με τη σειρά της εξαρτάται από την φύση των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται κατά την χώνεψη. Όταν η καύση του γίνεται σε ειδικά σχεδιασμένους καυστήρες, οι οποίοι έχουν απόδοση περίπου 60%, θα μας δώσει 2700-3200 kcal/m<sup>3</sup> ή (11.3-13.4 MJ/m<sup>3</sup>) ωφέλιμης ενέργειας.

Ως 1 kcal έχει οριστεί η θερμότητα που απαιτείται για την αύξηση της θερμοκρασίας 1 kg νερού κατά 1 βαθμό Κελσίου. Συνεπώς αυτή η ωφέλιμη θερμότητα (π.χ. 3000 kcal/m<sup>3</sup> κατά μέσο όρο) επαρκεί για βράσει περίπου 100 kg νερού από τους 20 βαθμούς Κελσίου, ή να ανάψει μια λάμπα των 60-100 Watt για 4-5 ώρες.

### *1.1.10 ΒΙΟΎΔΡΟΓΟΝΟ*

Το υδρογόνο είναι το πιο κοινό στοιχείο στο σύμπαν. Στην φύση δεν εμφανίζεται ποτέ σε ελεύθερα μορφή, παρά μόνο δεσμευμένο με άλλα στοιχεία όπως το οξυγόνο (για το ύδωρ) και τον άνθρακα (για τα απολιθωμένα καύσιμα). Έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά βάρος μονάδων οποιωνδήποτε γνωστών καυσίμων. Σχεδόν το μεγαλύτερο ποσοστό των 40 εκατομμυρίων τόνων του υδρογόνου που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως σήμερα, προέρχονται από το φυσικό αέριο, με μια διαδικασία κατά την οποία το φυσικό αέριο αντιδρά με ατμό και παράγει υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Αυτός είναι ο φτηνότερος τρόπος για την παραγωγή υδρογόνου σήμερα. Το υδρογόνο μπορεί επίσης να παραχθεί από άνθρακα με μια παρόμοια διαδικασία όπου ο άνθρακας αντιδρά με ατμό. Ωστόσο οποιοσδήποτε από τους δυο



τρόπους και εάν χρησιμοποιηθεί, απελευθερώνει διοξείδιο του άνθρακα, που ως αέριο συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Οι εκπομπές που προκύπτουν από την παραγωγή δεν είναι το μόνο μειονέκτημα. Το βασικότερο έγκειται στο ποσό της ενέργειας που απαιτείται για την παραγωγή του (καθώς ηλεκτρική ενέργεια απαιτείται σε όλα τα στάδια παραγωγής), καθιστώντας το ακριβότερο από τα καύσιμα που θα αντικαθιστούσε. Ιδιαίτερα προβλήματα παρουσιάζονται κατά το στάδιο μεταφοράς και αποθήκευσης, όπου το υδρογόνο πρέπει να συμπιεστεί ή να κρατηθεί σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Ως καύσιμο παρουσιάζει την ίδια επικινδυνότητα στην χρήση του όσο η βενζίνη, το προπάνιο, ή το μεθάνιο.

Σήμερα το μεγαλύτερο μέρος του υδρογόνου που παράγεται, καταναλώνεται σε εγκαταστάσεις καθαρισμού πετρελαίου, όπου κοστίζει 32 cent η λίβρα. Όταν το υδρογόνο πωλείται στην αγορά, το κόστος του αυξάνεται σε \$ 1-1.4 τη λίβρα, και η ενέργεια που δίδει μια λίβρα υδρογόνου αντιστοιχεί σε λίγο λιγότερη από αυτή μισού γαλονιού βενζίνης.



## 2 BIONTIZEA

### ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Εξετάζοντας το παρελθόν της παραγωγής του βιοντίζελ παρατηρούμε ότι αυτό δεν είναι ένα καινούργιο καύσιμο. Εκατό περίπου χρόνια πριν, ο Rudolf Diesel δοκίμασε φυτικά έλαια ως καύσιμο για την λειτουργία κινητήρα (Τερζάκης, Σ. 2007). Με την γρήγορη εξέλιξη του φθηνού πετρελαίου, οι κινητήρες προσαρμόστηκαν σε αυτό και τα φυτικά έλαια παραμερίστηκαν. Κατά τις δεκαετίες του 1950 και 1960, τα φυτικά έλαια χρησιμοποιήθηκαν ανά χρονικά διαστήματα, αλλά μόνο σε επείγουσες καταστάσεις.

Το βιοντίζελ είναι καύσιμο φυτικής κυρίως προέλευσης, αντίθετα με το diesel, που παράγεται από την διύλιση του αργού πετρελαίου. Προέρχεται συνήθως από την επεξεργασία φυτών αγροτικής παραγωγής όπως η ελαιοκράμβη, ο ηλίανθος, η σόγια και το καλαμπόκι. Επιπλέον, είναι δυνατή η παραγωγή του από άχρηστα αγροτικά παραπροϊόντα, όπως τα χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια, τα διάφορα είδη σπόρους, ακόμη και από ζωικά λίπη. Χρησιμοποιείται ως καύσιμο για την τροφοδοσία κυρίως οχημάτων ως υποκατάστατο του diesel κίνησης. Πρόσφατα, εξαιτίας της ανοδικής πορείας της τιμής του πετρελαίου, και των περιβαλλοντικών προβλημάτων από την χρήση του, ανανεώθηκε το ενδιαφέρον για την επεξεργασία φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών και την χρήση τους για παραγωγή βιοντίζελ. Στις αρχές του 1980 υπήρξε ιδιαίτερη συζήτηση σχετικά με τη χρήση του φυτικού ελαίου ως καύσιμο. Ο Βαρθολομαίος (1981) εξέτασε την πιθανότητα της χρησιμοποίησης των τροφίμων ως καύσιμα, δηλώνοντας ότι το πετρέλαιο θα πρέπει να χρησιμοποιείται ως εναλλακτικό καύσιμο παρά να θεωρούνται ως εναλλακτικές λύσεις το φυτικό έλαιο και οι αλκοόλες, ενώ παράλληλα μορφές ανανεώσιμης ενέργειας πρέπει να αρχίσουν να αντικαθιστούν τη θέση των μη ανανεώσιμων πόρων. Η πιο προηγμένη χρήση του ηλιέλαιου εμφανίστηκε στην Νότια Αφρική λόγω του αποκλεισμού που τους έγινε.

Στην Βραζιλία το 1980 χρησιμοποιήθηκε στις μηχανές εσωτερικής καύσης ένα μίγμα φυτικού ελαίου 10% για να διατηρήσει τη συνολική δύναμη χωρίς οποιεσδήποτε αλλαγές ή ρυθμίσεις στη μηχανή. Στο σημείο αυτό δεν ήταν πρακτικό να αντικατασταθεί το καύσιμο diesel από φυτικά έλαια κατά 100%, αλλά ένα μίγμα με ποσότητες φυτικού ελαίου 20% και καυσίμου diesel 80% ήταν επαρκές. Βέβαια κατά καιρούς έγινε χρήση καυσίμου με αναλογία 50/50, αλλά για πολύ μικρά χρονικά διαστήματα.



Η πρώτη Διεθνής Διάσκεψη σχετικά με τις εγκαταστάσεις και τα φυτικά έλαια ως καύσιμα έγινε στην πόλη Fargo, στην Βόρεια Ντακότα τον Αύγουστο του 1982. Οι αρχικές ανησυχίες που συζητήθηκαν ήταν το κόστος των καυσίμων, τα αποτελέσματα της απόδοσης κινητήρων στους οποίους τοποθετήθηκε φυτικό έλαιο, η χρονική διάρκεια για την παραγωγή καυσίμων, οι προδιαγραφές τους και οι πρόσθετες ουσίες. Επιπλέον συζητήθηκαν θέματα όπως οι τεχνικές παραγωγής πετρελαίου και η επεξεργασία των σπόρων ελαίου. Στην Αυστρία, η παραγωγή του πρώτου βιοντίζελ πραγματοποιήθηκε σε μια πιλοτική μονάδα το 1985, ενώ το 1990 ξεκίνησε η εμπορευματοποίησή του. Το 1991 το πρώτο βιοντίζελ έγινε ευρέως αποδεκτό εξασφαλίζοντας υψηλή ποιότητα καυσίμου.

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση για την παραγωγή βιοντίζελ χρησιμοποιούνται σήμερα περίπου 1,4 εκατομμύρια εκτάρια του καλλιεργήσιμου εδάφους. Ο σημαντικότερος παραγωγός βιοντίζελ είναι η Γερμανία (με περίπου 40 % της παραγωγής). Υπάρχουν περίπου 40 εγκαταστάσεις στην Ε.Ε., εντούτοις ο αριθμός εγκαταστάσεων και της ικανότητας παραγωγής αυξάνεται αρκετά γρήγορα. Οι εγκαταστάσεις βρίσκονται κυρίως στη Γερμανία, την Ιταλία, την Αυστρία, την Τσεχία, τη Γαλλία και τη Σουηδία. Στην Ευρώπη, η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του βιοντίζελ ήταν κυρίως το έλαιο ελαιοκράμβης, που θεωρείται ιδανική πρώτη ύλη για το ευρωπαϊκό κλίμα. Επίσης χρησιμοποιήθηκε το ηλιέλαιο, κυρίως στη Γαλλία και την Ιταλία. Στην Γερμανία το καθαρό βιοντίζελ χρησιμοποιείται ως καύσιμο τόσο στα οδικά οχήματα όσο και στα γεωργικά τρακτέρ, ενώ στην Γαλλία 5% RME (μεθυλικός εστέρας σιναπόσπορων) συνδυάζεται στα συμβατικά καύσιμα diesel. Σε άλλες περιοχές χρησιμοποιήθηκε το φοινικέλαιο (Μαλαισία) και το σογιέλαιο (Αμερική).

## ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του '70 και της δεκαετίας του '80, πραγματοποιήθηκαν έρευνες με στόχο την εύρεση της ιδανικότερης πρώτης ύλης για παραγωγή καυσίμου. Τελικά, η έρευνα εστιάστηκε στους εστέρες λόγω των ανώτερων ιδιοτήτων τους. Στις ΗΠΑ, το τμήμα ASTM (American Society for Testing of Materials) έχει υιοθετήσει την ακόλουθη περιγραφή του βιοντίζελ (Βουδριάς, Ε. 2008):



«Το **βιοντίζελ** ορίζεται ως το σύνολο των μονοαλκυλικών εστέρων που προέρχονται από μοριακές αλυσίδες λιπαρών οξέων που προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές λιπιδίων, όπως τα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη, και προορίζεται για χρήση ως καύσιμο σε κινητήρες diesel».

Οι εστέρες είναι χημικές ενώσεις που προέρχονται από αντίδραση μεταξύ οξέος και αλκοόλης με ταυτόχρονο σχηματισμό νερού. Το  $H_2O$  σχηματίζεται από το υδροξύλιο της αλκοόλης και το υδρογόνο του οξέος αν το οξύ είναι ανόργανο, ενώ αν το οξύ είναι οργανικό το νερό σχηματίζεται από το υδροξύλιο του οξέος και το υδρογόνο της αλκοόλης. Ο Γενικός Τύπος των εστέρων των λιπαρών οξέων με τις κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες είναι:  $RCOOR'$ . Για να τους ονομάσουμε χρησιμοποιούμε πρώτα το όνομα του οξέος και μετά του αλκυλίου της αλκοόλης βάζοντας στο τέλος τη λέξη εστέρας. Ως παράδειγμα η ένωση  $CH_3COOC_3H_7$  καλείται οξικός προπυλεστέρας.

Το βιοντίζελ, είναι γνωστό και ως μεθυλικός εστέρας [**FAME** (Fatty Acid Methyl Ester) ή **RME** (Rapeseed oil Methyl Ester)] επειδή η αλκοόλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή των εστέρων είναι η μεθανόλη. Η μεθανόλη χρησιμοποιείται ως αλκοόλη γιατί είναι η φθηνότερη αλκοόλη, αν και άλλες αλκοόλες όπως η αιθανόλη ή η ισοπροπανόλη μπορούν να αποδώσουν ένα καύσιμο με καλύτερες ιδιότητες.

Οι φυσικές ιδιότητες του βιοντίζελ είναι πολύ κοντινές με αυτές του πετρελαίου που προέρχεται από υπόγεια κοιτάσματα. Το καθαρό πετρέλαιο (33.7 MJ/liter) περιέχει λιγότερη ενέργεια ανά λίτρο (-4%) από το αργό (ορυκτό) πετρέλαιο (35.10 MJ/liter), και το βιοντίζελ (32.60 MJ/liter) περιέχει λιγότερη ενέργεια ανά λίτρο (-3%) από το καθαρό φυτικό λάδι. Η φυσική περιεκτικότητα του οξυγόνου και στα δύο αντισταθμίζουν εν μέρει ή εντελώς το μειωμένο ενεργειακό αποτέλεσμα από την αποδοτικότερη καύση, η οποία οδηγεί επίσης σε μειωμένες εκπομπές θείου. Τόσο το βιοντίζελ όσο και το καθαρό φυτικό λάδι ουσιαστικά δεν περιέχουν θείο.

Το καύσιμο βιοντίζελ περιέχει χαρακτηριστικά μέχρι 14 διαφορετικούς τύπους λιπαρών οξέων που μετασχηματίζονται χημικά στους μεθυλικούς εστέρες λιπαρών οξέων και παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

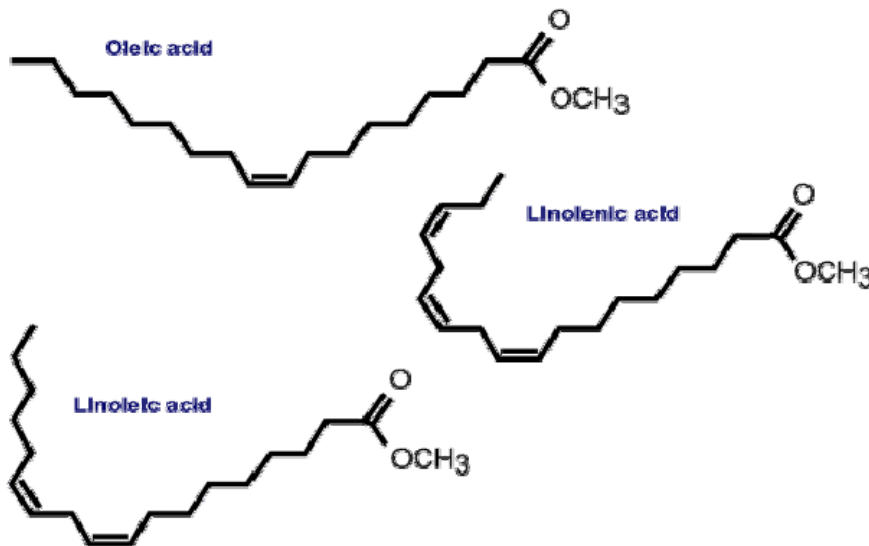


Πίνακας 2-1 Δομή λιπαρών οξέων που παρουσιάζονται στο βιοντίζελ

Όνομα Λιπαρού οξέως	Αριθμός Ατόμων C και Δεσμών	Χημική Δομή
Καπρυλικό (Caprylic)	C8:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH
Καπρικό (Capric)	C10:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH
Λαουρικό (Lauric)	C12:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH
Μυριστικό (Myristic)	C14:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH
Παλμιτικό (Palmitic)	C16:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH
Παλμιτολεϊκό (Palmitoleic)	C16:1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Στεαρικό (Stearic)	C18:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH
Ολεϊκό (Oleic)	C18:1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Λινολεϊκό (Linoleic)	C18:2	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Λινολεϊνικό (Linolenic)	C18:3	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Αραχιδικό (Arachidic)	C20:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH
Εικοσιενικό (Eicosenoic)	C20:1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> COOH
Μπεχενικό (Behenic)	C22:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COOH
Εουρσικό (Eurcic)	C22:1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH
Tyson, K. 2006, <i>Biodiesel Handling and Use Guidelines</i> , 3rd Ed., Diane Publishing Co.		

Η δομή τριών αντιπροσωπευτικών μεθυλικών εστέρων του βιοντίζελ (εκείνοι του ελαϊκού οξέος, του  $C_{17}H_{33}COOH$ , του λινελαϊκού οξέος, του  $C_{17}H_{31}COOH$ , και του λινολενικού οξέος,  $C_{17}H_{29}COOH$ , αντίστοιχα) παρουσιάζονται κατωτέρω στο σχήμα :

**Εικόνα 2-1 Μεθυλικοί εστέρες λιπαρών οξέων**



[Tyson, 2006]

Ο επόμενος πίνακας συγκρίνει τη διαφορά μεταξύ του καθαρού φυτικού λαδιού και του βιοντίζελ.

**Πίνακας 2-2 Διαφορές μεταξύ καθαρού φυτικού λαδιού και βιοντίζελ.**

Καθαρό φυτικό λάδι	Βιοντίζελ
Η μηχανή προσαρμόζεται στα καύσιμα. Αυτό μπορεί να γίνει είτε στο εργοστάσιο μηχανών / αυτοκινήτων ή σε ένα αντίστοιχα τροποποιημένο εργοστάσιο.	Τα καύσιμα προσαρμόζονται στη μηχανή. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα στις τυπικές μηχανές diesel, αλλά οι σωλήνες των μηχανών αυτών πρέπει να είναι ανθεκτικές στο βιοντίζελ, το οποίο είναι διαβρωτικό στα εξαρτήματα αυτά.
Το πετρέλαιο παράγεται αποκλειστικά με τη συμπίεση και το φιλτράρισμα. Η επεξεργασία είναι τόσο απλή που είναι κατάλληλη για την αποκεντρωμένη παραγωγή, με άλλα λόγια ενσωματωμένη στη γεωργική οικονομία. Παρέχει αυξανόμενη απασχόληση στις αγροτικές περιοχές και του πρώτου και του τρίτου κόσμου.	Η παραγωγή είναι μια βιομηχανική διαδικασία όπου η συμπίεση και το φιλτράρισμα ακολουθούνται από καθαρισμό και επεξεργασία με την χρήση της μεθανόλης και του υδροξειδίου του καλίου. Μη κατάλληλος για αποκεντρωμένη παραγωγή, με άλλα λόγια διαχωρίζεται από τη γεωργική οικονομία και με τη λιγότερη δυνατή απασχόληση των αγροτικών περιοχών.





Χαμηλότερο κόστος για την δημιουργία και λειτουργία εγκαταστάσεων παραγωγής. Γενική ενίσχυση της τοπικής οικονομίας και ανεξαρτησία των αγροτικών περιοχών. Ειδικά στις χώρες του τρίτου κόσμου η εξάρτηση από το πετρέλαιο μειώνεται και αντίστοιχα και η μετανάστευση και ο αριθμός των περιβαλλοντικών προσφύγων.	Υψηλότερες δαπάνες για τη δημιουργία και τη λειτουργία εγκαταστάσεων παραγωγής. Καμία ενίσχυση της τοπικής αγροτικής οικονομίας εκτός από την ανάπτυξη των εγκαταστάσεων πετρελαίου.
Μικρότερη κατανάλωση ενέργειας για την παραγωγή. Το σύνολο της κατανάλωση ενέργειας για την ανάπτυξη και την επεξεργασία είναι 13%, το οποίο σημαίνει ότι απαιτούνται 13 λίτρα προϊόντος στα 100 λίτρα. Ο αριθμός αντιστοιχεί σε αυτόν του συμβατικού πετρελαίου (12%).	Μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας για την παραγωγή. Η συνολική κατανάλωση ενέργειας για την ανάπτυξη και την επεξεργασία είναι 26%, το οποίο σημαίνει ότι απαιτούνται 26 λίτρα για την παραγωγή 100 λίτρων, ή δύο φορές το ποσοστό του καθαρού φυτικού λαδιού ή του συμβατικού πετρελαίου.
Στο επίπεδο των εκπομπών δεν υπάρχουν ιδιαίτερες διαφορές.	Στο επίπεδο των εκπομπών δεν υπάρχουν ιδιαίτερες διαφορές.
Αβλαβές για το περιβάλλον και την υγεία. Ταξινομημένο ως αβλαβές για τα υπόγεια νερά σύμφωνα με το Γερμανικό σύστημα των κατηγοριών κινδύνου ύδατος (WGK). Τα καθαρά φυτικά έλαια είναι μη τοξικά και μη ρυπογόνα σε περίπτωση διαρροής. Καμία ειδική προφύλαξη στο χειρισμό.	Ανήκει στην ίδια κατηγορία κινδύνου ύδατος όπως παραδείγματος χάριν το βαρύ πετρέλαιο καυσίμων, το ακατέργαστο πετρέλαιο, τα πετρέλαια λίπανσης, ακετόνη, σιλικόνη, μεθανόλη, και αιθανόλη. Αυτό σημαίνει ότι το βιοντίζελ είναι τοξικό και ρυπογόνο σε περίπτωση διαρροής. Απαιτούνται οι ίδιες προφυλάξεις στο χειρισμό όπως για το πετρέλαιο.
Οι τροποποιημένες μηχανές μπορούν να λειτουργούν με φυτικά έλαια, βιοντίζελ και συμβατικό πετρέλαιο καθώς επίσης και με μείγματα.	Οι μη τροποποιημένες μηχανές μπορούν να λειτουργούν με βιοντίζελ και συμβατικό πετρέλαιο, καθώς επίσης και με μείγματα, αλλά όχι με καθαρό φυτικό λάδι.
Tyson, K. 2006, <i>Biodiesel Handling and Use Guidelines</i> , 3rd Ed., Diane Publishing Co.	

Γενικότερα η απευθείας χρήση καθαρού ή μερικώς καθαρού ελαίου ως καύσιμο μπορεί να οδηγήσει σε ποικίλα προβλήματα στον κινητήρα, όπως οι μακροπρόθεσμες αποθέσεις του, η έμφραξη μικροσωληνώσεων, φίλτρων και του εγχυτήρα (injector) που μπορούν να προκαλέσουν την αποτυχία των μηχανών ή να απαιτήσουν τη συχνότερη συντήρηση και τις μικρότερες χρονικές περιόδους εξέτασης μηχανών. Πρέπει να υπογραμμιστεί ότι μη επεξεργασμένα ή μερικώς επεξεργασμένα φυτικά έλαια θεωρούνται γενικώς μη κατάλληλα ως καύσιμα diesel καθώς δεν καλύπτουν τα υπάρχοντα πρότυπα και τις προδιαγραφές βιοντίζελ.



Οι διαφορές μεταξύ βιοντίζελ και συμβατικού πετρελαίου είναι :

- Η προέλευση του είναι από ανανεώσιμες εγχώριες πηγές, με συνέπεια την ελάττωση της εξάρτησης από το ορυκτό πετρέλαιο και την διαφύλαξη των φυσικών κοιτασμάτων.
- Το βιοντίζελ έχει υψηλότερη πυκνότητα από το diesel.
- Το βιοντίζελ έχει χαμηλότερη αξία θέρμανσης (περίπου 10-12%).
- Το βιοντίζελ περιέχει από υπερβολικά χαμηλή έως μηδαμινή περιεκτικότητα σε θείο. Δεν περιέχει αρωματικές ουσίες και οι εκπομπές ρύπων (με εξαίρεση τα οξείδια του αζώτου που είναι ελαφρώς αυξημένες οι εκπομπές τους) είναι μικρότερες.
- Ο αριθμός κετανίου είναι ίδιος ή υψηλότερος (χαρακτηριστικά 45-60).
- Έχει περίπου χαμηλότερη σταθερότητα οξειδωσης (χαμηλότερος αριθμός ιωδίου).
- Υψηλότερο συντελεστή ιξώδους και ικανότητα περιορισμού τριβών.
- Δεν συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου μια και το CO<sub>2</sub> που εκπέμπεται από την καύση του αντιστοιχεί στο CO<sub>2</sub> που τα φυτά δέσμευσαν από την τροπόσφαιρα κατά την φωτοσύνθεση (μηδενικός κύκλος του άνθρακα).
- Σε χαμηλές θερμοκρασίες αποκτά την μορφή ζελατίνας.
- Έχει υψηλότερο σημείο πήξης και σημείο ανάφλεξης, με αποτέλεσμα την ασφαλέστερη διαχείριση και φύλαξη του.
- Μπορεί να βλάψει ορισμένα πλαστικά και τύπους χρωμάτων, αλλά το επίπεδο τοξικότητας του είναι χαμηλότερο από αυτό του diesel.
- Είναι βιοδιασπάσιμο, που σημαίνει πως σε περίπτωση διαφυγής δεν μολύνει το έδαφος, το υπέδαφος, τον υδροφόρο ορίζοντα, τις θάλασσες και τις λίμνες. Μείγμα βιοντίζελ σε ποσοστό 10% βιοαποικοδομείται 4 φορές ταχύτερα σε σχέση με το πετρελαϊκό diesel.
- Περιέχει συγκεντρώσεις νιτρικών και οξυγόνου (η στοιχειομετρική απαίτηση αέρα είναι χαμηλότερη) ενώ το diesel δεν περιέχει οξυγόνο.
- Λόγω της καλύτερης καύσης, τα καυσαέρια περιέχουν λιγότερα σωματίδια και πρόδρομες ενώσεις αιθάλης.



- Από επιστημονικές έρευνες έχει επιβεβαιωθεί ότι οι ρύποι που εκπέμπονται από την καύση του βιοντίζελ έχουν λιγότερο επιβλαβή επίδραση στην υγεία του ανθρώπου από τα αντίστοιχα καύσιμα diesel.
- Το βιοντίζελ έχει αναπόφευκτα υψηλότερη τιμή, η οποία σε πολλές χώρες αντισταθμίζεται από νομοθετικές παρεμβάσεις υπό την μορφή της ελάττωσης των φόρων, της επιχορήγησης σε ποσοστό επί της παραγωγής και των αρχικών επενδύσεων. Επίσης η διαφορά στην τιμή μπορεί να μειωθεί με την χρήση φθηνών πρώτων υλών.

Το βιοντίζελ μπορεί να συνδυαστεί με το συμβατικό diesel σε οποιαδήποτε αναλογία, διαδικασία που μπορεί να γίνει είτε στις εγκαταστάσεις καθαρισμού, στις ενδιάμεσες αποθήκες αποθήκευσης είτε στον ανεφοδιασμό σε καύσιμα των σταθμών. Καύσιμα με τις ονομασίες B2 και B5, περιέχουν 2 και 5 επί τοις εκατό ποσότητα βιοντίζελ, ενώ οι υπόλοιπες δύο (και συχνότερα χρησιμοποιημένες παραλλαγές βιοντίζελ) είναι οι B20 και το B100 με αντίστοιχες ποσότητες βιοντίζελ 20 και 100 επί τοις εκατό. Οι σημαντικότερες περιοχές εφαρμογής του B100 είναι τα εθνικά πάρκα, στη ναυτιλία, στην εξόρυξη κοιτασμάτων, και στα αγροτικά οχήματα.

Το B20 επιλέχτηκε αρχικά ως καταλληλότερο για την μείωση των εκπομπών εξάτμισης και του κόστους καυσίμων. Το B20 παρουσιάζει μείωση κατά 14% των αιωρούμενων σωματιδίων διαμέτρου 10μm, μείωση 9% στο κοβάλτιο και 7% μείωση στους υδρογονάνθρακες, έναντι του diesel. Αλλά συνεπάγεται επίσης μια αύξηση 2% σε οξείδια νατρίου NOx. Ένας βασικός παράγοντας υπέρ της επιλογής B20 ως εναλλακτικό καύσιμο είναι ότι δεν απαιτείται καμία επένδυση για νέα υποδομή.

Η προσθήκη βιοντίζελ της τάξης 2 ή 5% σε συμβατικό πετρέλαιο γίνεται ουσιαστικά για την βελτίωση των χαρακτηριστικών του καυσίμου (κυρίως της λιπαντικότητας). Τα χαμηλού επιπέδου μίγματα μειώνουν επίσης τις εκπομπές αν και οι μειώσεις είναι ανάλογες προς το βαθμό προσθήκης, έτσι οι μειώσεις είναι μικρές. Το B2 μίγμα συνδυάζει τη βελτίωση της λιπαντικότητας με μια ελάχιστη αύξηση στην τιμή καυσίμων.



## ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Οι παράγοντες που καθορίζουν την ποιότητα του βιοντίζελ είναι η συγκέντρωση ελεύθερων λιπαρών οξέων στα έλαια, ο αριθμός ιωδίου (που εκφράζει το βαθμό ακορεστότητας τους), η ποσότητα του καταλύτη, η αναλογία των διαφόρων ειδών χρησιμοποιημένων ελαίων και η επίδραση της σε ορισμένες ιδιότητες του καυσίμου (όπως ο αριθμός κετάνης, το ιξώδες, το σημείο ροής, η πυκνότητα, η θερμική αξία και η λιπαντική δύναμη).

Η ανάπτυξη των προτύπων του βιοντίζελ άρχισε τη δεκαετία του '90, για να υποστηρίξει την αυξανόμενη χρήση του βιοντίζελ και των μιγμάτων της ως καύσιμο κίνησης. Η ASTM (American Society for Testing of Materials) υιοθέτησε μια προσωρινή προδιαγραφή PS121 για το βιοντίζελ το 1999. Τα τελικά πρότυπα ASTM D6751 υιοθετήθηκαν το 2002 (ASTM 2002). Στην Ευρώπη, το πρότυπο EN14214 (βασισμένο στο προηγούμενο DIN51606) οριστικοποιήθηκε τον Οκτώβριο του 2003. Τα πρότυπα των ΗΠΑ και της Ε.Ε. έχουν διεθνή σημασία και είναι συνήθως η αφετηρία για τις προδιαγραφές βιοντίζελ που αναπτύσσεται σε άλλες χώρες.

Από τις διάφορες πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν, το χρησιμοποιημένο ελαιόλαδο έδωσε ένα καύσιμο που τηρεί τις προδιαγραφές EN 14214 και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο κίνησης, ενώ τα υπόλοιπα είδη χρησιμοποιημένων ελαίων (ηλιέλαιο, σογιέλαιο, καλαμποκέλαιο), έδωσαν ένα καύσιμο βιοντίζελ που τηρεί τις προδιαγραφές EN 14213 ως καύσιμο θέρμανσης. Ακόμη όμως και τα καύσιμα που δεν τηρούν τις προδιαγραφές εξαιτίας του χαμηλού αριθμού κετάνης, με κάποιες βελτιώσεις της μεθοδολογίας που προτείνονται μπορεί να παραχθεί ένα αποδεκτής ποιότητας βιοκαύσιμο για χρήση σε επιφανειακά οχήματα (Apostolakou et al, 2009).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία δεν έχει ακόμη περιγραφεί μια μέθοδος παραγωγής βιοντίζελ από μίγματα χρησιμοποιημένων ελαίων που ταυτόχρονα να παράγει βιοντίζελ που να τηρεί τις προδιαγραφές (EN 14214 ή EN 14213), να εισάγει μια εξίσωση σε κάθε δοκιμή που να υπολογίζει την ποσότητα του προστιθέμενου στο μίγμα της αντίδρασης καταλύτη, βάση του περιεχομένου σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, να εξετάζει τις ιδιότητες του καυσίμου όταν οι αναλογίες των ποσοτήτων των διαφόρων ειδών ελαίων είναι γνωστές.

Οι προδιαγραφές βιοντίζελ και οι μέθοδοι δοκιμής σύμφωνα με το πρότυπο EN 14214 παρουσιάζονται στον κατωτέρω πίνακα. Το EN 14214 καθιερώνει τις προδιαγραφές για τις βασικές ιδιότητες καυσίμων για το βιοντίζελ, για το απόθεμα προς



ανάμιξη αλλά και για το τελικό μίγμα-καυσίμου βιοντίζελ κίνησης. Το EN 590 καθιερώνει τις προδιαγραφές για τα μίγματα των καυσίμων βιοντίζελ και diesel με 5% ή λιγότερη ποσότητα βιοντίζελ.

**Πίνακας 2-3 Προδιαγραφές βιοντίζελ**

Property	EN 590:2004		EN 14214:2010	
Flash point, min	55°C	EN 22719	101°C	prEN ISO 3679
Water & sediment, max	-	-	-	-
Water, max	200 mg/kg	EN ISO 12937	500 mg/kg	EN ISO 12937
Total contamination, max	24 mg/kg	EN 12662	24 mg/kg	EN 12662
Distillation temperature (% vol recovered)	65%: >250°C 85%: <350°C	EN ISO 3405	-	-
Kinematic viscosity	2.0-4.5 mm <sup>2</sup> /s	EN ISO 3104	3.5-5.0 mm <sup>2</sup> /s	EN ISO 3104
Density	820-845 kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 3675 EN ISO 12185	860-900 kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Ester content	< 5% FAME	EN 14078	> 96.5%	EN 14103
Ash, max	0.01% wt	EN ISO 6245	-	-
Sulfated Ash, max	-	-	0.02% wt	ISO 3987
Sulfur, max (by weight)	Two grades: 50 mg/kg 10 mg/kg	EN ISO 14596 EN ISO 8754 EN ISO 24269	10 mg/kg	prEN ISO 20846 prEN ISO 20884
Copper strip corrosion	class 1	EN ISO 2160	class 1	EN ISO 2160
Cetane number, min	51.0	EN ISO 5165	51.0	EN ISO 5165
Cetane index, min	46.0	EN ISO 4264	-	-
One of: - cetane index - aromaticity	-	-	-	-
PAH, max	11% wt	IP 391 EN 12916	-	-
Operability, one of: - cloud point - LTFT/CFPP	-	-	-	-
Cloud point	Location &	EN 23015	-	-



	season dependant			
CFPP	Location & season dependant	EN 116	Location & season dependant	EN 116
Carbon residue, max	0.30% wt	EN ISO 10370	0.30% wt	EN ISO 10370
Acid number, max	-	-	0.50 mg KOH/g	EN 14104
Oxidation stability	< 25 g/m <sup>3</sup>	EN ISO 12205	> 6.0 hrs	EN 14112
Iodine value	-	-	< 120	EN 14111
Linolenic acid methyl ester	-	-	< 12.0% wt	EN 14103
Polyunstatured methyl esters	-	-	< 1% wt	No method specified
Methanol	-	-	< 0.20% wt	EN 14110
Monoglycerides, diglycerides & triglycerides	-	-	MG <0.8% wt DG <0.2% wt TG <0.2% wt	EN 14105
Group I metals (Na + K)	-	-	< 5.0 mg/kg	EN 14108 EN 14109
Group II metals (Ca + Mg)	-	-	< 5.0 mg/kg	EN 14538
Free glycerin, max	-	-	0.02% wt	EN 14105 EN 14106
Total glycerin, max	-	-	0.25% wt	EN 14105
Phosphorous, max	-	-	4 mg/kg	EN 14107
Lubricity	< 460 μm	ISO 12156-1	-	-

[Jääskeläinen H,2005 ]

Η αμερικανική προδιαγραφή, ASTM D6751, καθορίζει το βιοντίζελ ως το σύνολο των μονο-αλκυλικών εστέρων που προέρχονται από μοριακές αλυσίδες λιπαρών οξέων που προέρχονται από τα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη. Ο τύπος αλκοόλης που χρησιμοποιείται δεν διευκρινίζεται στον κανονισμό αυτό. Κατά συνέπεια οι μονο-αλκυλικοί εστέρες θα μπορούσαν να παραχθούν με χρήση οποιασδήποτε αλκοόλης (μεθανόλη, αιθανόλη, κλπ.) εφ' όσον καλύπτει τις λεπτομερείς απαιτήσεις που περιγράφονται στην προδιαγραφή καυσίμων. Με τον όρο ότι τα καύσιμα είναι μονο-



αλκυλικοί εστέρες των μοριακών αλυσίδων λιπαρών οξέων, άλλα συστατικά, με εξαίρεση τις πρόσθετες ουσίες, αποκλείονται εγγενώς.

Αντιθέτως η ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 14214, είναι πιο περιοριστική και ισχύει μόνο για τους μονο-αλκυλικούς εστέρες που παράγονται με τη μεθανόλη (μεθυλικοί εστέρες λιπαρού οξέως-FAME). Η ελάχιστη περιεκτικότητα σε εστέρα διευκρινίζεται κατά 96,5%, και κατ' επέκταση η προσθήκη συστατικών που δεν είναι μεθυλικοί εστέρες λιπαρού οξέος (εκτός από τις πρόσθετες ουσίες) δεν επιτρέπεται.

### 2.1.1 ΣΗΜΕΙΟ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ (FLASH POINT)

Σημείο ανάφλεξης είναι η θερμοκρασία στην οποία ένα καύσιμο υγρό πρέπει να θερμανθεί για να παράγει ατμό ο οποίος αναφλέγεται όταν έλθει σε επαφή με γυμνή φλόγα. Το σημείο ανάφλεξης είναι μια ένδειξη για τη θερμοκρασία κάτω από την οποία ένα προϊόν μπορεί να διακινηθεί χωρίς κίνδυνο φωτιάς. Όταν ένα δείγμα καυσίμου θερμανθεί, η μερική πίεση του ατμού του καυσίμου επάνω από την υγρή επιφάνεια θα αυξηθεί και τελικά διαμορφώνεται ένα καύσιμο μίγμα αποτελούμενο από ατμό του καυσίμου και αέρα. Η θερμοκρασία του σημείου ανάφλεξης προσδιορίζεται για την προσέγγιση της ελάχιστης θερμοκρασίας στην οποία ένα τέτοιο καύσιμο μίγμα μπορεί να διαμορφωθεί.

Σύμφωνα με την νομοθεσία έχουν ορισθεί ελάχιστα επιτρεπτά όρια θερμοκρασίας κατά την μεταφορά και αποθήκευση του κάθε καυσίμου, ώστε να εξασφαλίζονται οι κανόνες ασφαλείας. Η αξία του βιοντίζελ είναι πολύ υψηλότερη από αυτή των συμβατικών καυσίμων diesel επειδή για το βιοντίζελ, το σημείο ανάφλεξης καθορίζει και τα επιτρεπτά όρια οποιουδήποτε τύπου αλκοόλης που προκύπτει ως περίσσεια από τη διαδικασία παραγωγής του. Ο κανονισμός EN 14214 έχει ως ελάχιστη προδιαγραφή σημείου ανάφλεξης τους 120°C.

### 2.1.2 ΥΔΩΡ ΚΑΙ ΙΖΗΜΑ (WATER AND SEDIMENT)

Το ύδωρ και το ίζημα στα καύσιμα μπορούν να είναι σημαντικές πηγές μόλυνσης. Το ύδωρ μπορεί ειδικά να προκαλέσει τη διάβρωση και να υποστηρίξει τη μικροβιολογική ανάπτυξη. Είναι σημαντικό το ύδωρ και το ίζημα να περιορίζονται στο ελάχιστο. Η μόλυνση ύδατος μπορεί να εμφανιστεί σε πολυάριθμα στάδια χειρισμού



των καυσίμων. Ενώ τα καύσιμα μπορούν να είναι ελεύθερα από συγκεντρώσεις ύδατος μετά το στάδιο παραγωγής, υπάρχει πιθανότητα κατά το στάδιο διανομής και αποθήκευσης τους να υπάρξει τυχαία προσθήκη.

Το ύδωρ μπορεί να υπάρξει στα καύσιμα είτε ως ελεύθερο μόριο είτε δεσμευμένο. Με το ελεύθερο ύδωρ, υπάρχει ένα διακριτό όριο μεταξύ των φάσεων καυσίμου και ύδατος. Η ποσότητα ύδατος που τα καύσιμα μπορούν να περιέχουν εξαρτάται από τον τύπο καυσίμου. Το συμβατικό πετρέλαιο φθάνει σε κορεσμό με τιμές χαρακτηριστικά λιγότερο από 60 ppm, ενώ το B100 μπορεί να φθάσει σε κορεσμό σε επίπεδα τόσο υψηλά όπως 1500 ppm. Η διαλυτότητα του ύδατος σε μίγματα του βιοντίζελ με συμβατικό πετρέλαιο δεν κλιμακώνεται γραμμικά. Η διαλυτότητα του ύδατος στο καύσιμο B20 είναι ισοδύναμη με αυτήν του πετρελαίου χαρακτηριστικά λιγότερο από 60 ppm (Van Gerpen 2006). Είναι ωστόσο δυνατό από την μίξη πετρελαίου με βιοντίζελ, όπου μπορεί να μην περιέχουν κάποια ποσότητα ελευθέρου ύδατος, να δημιουργηθεί ένα μίγμα καυσίμου που να περιέχει ελεύθερο ύδωρ.

Το ευρωπαϊκό πρότυπο βιοντίζελ, EN 14214, έχει χωριστές προδιαγραφές για το ύδωρ και χωριστές για τη συνολική μόλυνση. Το όριο στο ύδωρ είναι 500 mg/kg αλλά αντίθετα από το όριο του αμερικάνικου προτύπου ASTM D6751, είναι το σύνολο του ελευθέρου και του δεσμευμένου ύδατος. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό αυτού του ορίου είναι η τιτλοδότηση του Karl Fischer. Η συνολική μόλυνση ορίζεται σε 24 mg/kg και προκύπτει από το ίζημα που αφήνεται μετά από φιλτράρισμα ενός δείγματος καυσίμου.

### 2.1.3 ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΟ ΙΞΩΔΕΣ (KINEMATIC VISCOSITY)

Το ιξώδες είναι σημαντικό για τους κινητήρες diesel επειδή μπορεί να έχει επιπτώσεις στη λειτουργία του εξοπλισμού εγχύσεως καυσίμου (injection) και στην ανάπτυξη του ψεκασμού καυσίμων. Για μερικούς κινητήρες, οι ελάχιστες προδιαγραφές του ιξώδους αποτρέπουν την απώλεια δύναμης και είναι μια απαίτηση για την ικανοποιητική λίπανση τμημάτων του κινητήρα. Το μέγιστο ιξώδες εντούτοις περιορίζεται από τον τύπο του κινητήρα, το μέγεθος του, καθώς και του μεγέθους του εξοπλισμού εγχύσεως καυσίμου. Τα καύσιμα με υψηλό ιξώδες τείνουν να διαμορφώνουν μεγαλύτερα σταγονίδια κατά την έγχυση στον κύλινδρο, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε φτωχή καύση και κατά συνέπεια αυξανόμενες εκπομπές. Τα





καύσιμα με υψηλό ιξώδες μπορούν να αυξήσουν την πίεση του κινητήρα κατά την λειτουργία του γεγονός που αυξάνει την φθορά του ή μπορεί να οδηγήσει και στην ολική καταστροφή του (Bayer 2002).

Σύμφωνα με τον κανονισμό EN 14214 το βιοντίζελ πρέπει να έχει ένα ιξώδες μεταξύ 3,5 έως 5,0 mm<sup>2</sup>/s. Τα περισσότερα λίπη που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοντίζελ στη Βόρεια Αμερική και στην Ευρώπη παράγουν τους μεθυλικούς εστέρες με εύρος τιμών ιξώδους από 3,5 έως 5,0 mm<sup>2</sup>/s. Μερικά τροπικά έλαια που περιέχουν μικρές αλυσίδες λιπαρών οξέων όπως το έλαιο καρυδών, οδηγούν σε μεθυλικούς εστέρες που έχουν σημαντικά χαμηλότερο ιξώδες από το επιτρεπτό εύρος του κανονισμού EN 14214.

#### 2.1.4 ΤΕΦΡΑ (ASH / SULFATED ASH)

Η τέφρα μπορεί να είναι παρούσα στα καύσιμα σε μορφή λειαντικών στερεών σωματιδίων. Στο βιοντίζελ, αδρανής καταλύτης από τη διαδικασία παραγωγής καυσίμων μπορεί επίσης να είναι παρών στο καύσιμο. Τα λειαντικά στερεά και ο αδρανής καταλύτης μπορούν να οδηγήσουν στην υπερβολική φθορά του εξοπλισμού εγχύσεως καυσίμου, του εμβόλου και των κρίκων εμβόλων και μπορούν να συμβάλουν στις αποθέσεις των μηχανών.

Τόσο το ASTM όσο και τα ευρωπαϊκά πρότυπα του βιοντίζελ χρησιμοποιούν τη μέθοδο δοκιμής θειούχας τέφρας για να μετρήσουν αυτήν την ιδιότητα (που υποδεικνύεται ως ASTM D874 από τον κανονισμό ASTM). Σε αυτήν την δοκιμή, το δείγμα αναφλέγεται και καίγεται έως ότου απομείνουν μόνο η τέφρα και ο άνθρακας. Αφού το δείγμα δροσίσει, αναμιγνύεται το υπόλειμμα με θειικό οξύ και θερμαίνεται στους 775°C έως ότου υπάρξει πλήρης οξειδωση άνθρακα. Στην συνέχεια επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία στο δείγμα διατηρώντας σταθερό το βάρος του. Τα οξείδια των αλκαλικών μετάλλων εξατμίζονται κοντά στους 550°C. Όταν ο φώσφορος είναι απόν, αλκαλικά μέταλλα όπως το νάτριο, το κάλιο, το βάριο και το ασβέστιο μετατρέπονται στα θειικά άλατά τους μετά την αντίδραση τους με θειικό οξύ. Αυτά τα θειικά άλατα έχουν υψηλότερο σημείο βρασμού από τα οξείδια αυτών των μετάλλων και επομένως οι απώλειες ελαχιστοποιούνται. Τα θειικά άλατα που προκύπτουν ως υπολείμματα από αυτή την διαδικασία τείνουν να είναι βαρύτερα από τα αντίστοιχα οξείδιά τους.



Ο φώσφορος είναι ένα από τα γνωστά στοιχεία που παρεμποδίζουν σημαντικά τη διαδικασία προσδιορισμού της ποσότητας της θειούχας τέφρας. Παραμένει μερικώς ή πλήρως στη θειωμένη τέφρα σε μορφή φωσφορικού άλατος μετάλλων. Αυτό γενικά δεν αποτελεί ανησυχία για την τελική μορφή του βιοντίζελ όπου ως όριο συγκέντρωσης φωσφόρου έχει τεθεί το 0,001% κατά βάρος. (Mittelbach 1996).

### 2.1.5 ΘΕΙΟ (SULFUR)

Στις αρχές του 2006, τα καύσιμα κίνησης για τους κινητήρες diesel στη Βόρεια Αμερική έπρεπε να είχαν συγκεντρώσεις θείου λιγότερο από 15 ppm. Στις αρχές του 2007, τα όρια θείου για πολλές μη-οδικές εφαρμογές ήταν υψηλότερες (στα 500 ppm), αλλά σταδιακά θα ισοσταθμιστούν με τις απαιτήσεις του κανονισμού ASTM D6751 που καθορίζει δύο διαφορετικούς τύπους βιοντίζελ, το S15 με ένα επίπεδο θείου λιγότερο ή ίσο προς 15 ppm και το S500 με ένα επίπεδο θείου λιγότερο ή ίσο προς 500 ppm. Ενώ τα περισσότερα καύσιμα βιοντίζελ μπορούν εύκολα να καλύψουν τη απαίτηση του ορίου S15, μερικά που παράγονται από τα ζωικά λίπη δεν μπορούν και επομένως θεωρούνται ακατάλληλα για την χρήση τους ως καύσιμα κίνησης.

Στην Ευρώπη, τα καύσιμα diesel από το 2005 έπρεπε να είχαν λιγότερο από 50 ppm θείου και μέχρι τις αρχές του 2009 να περιέχουν έως 10 ppm. Το τρέχον μέγιστο όριο του θείου στο κανονισμό EN 14214 είναι 10 ppm.

### 2.1.6 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΛΩΡΙΔΩΝ ΧΑΛΚΟΥ (COPPER STRIP CORROSION)

Ο ορείχαλκος, ο χαλκός, ο μόλυβδος, ο κασσίτερος, και ο ψευδάργυρος μπορούν να οξειδώσουν τα καύσιμα ντίζελ και βιοντίζελ και να δημιουργήσουν ιζήματα. Τα υλικά συγκολλησεως από μόλυβδο και οι επενδύσεις ψευδάργυρου πρέπει να αποφευχθούν, όπως επίσης οι χάλκινοι σωλήνες και εξαρτήματα αποτελούμενα από ορείχαλκο. Τα καύσιμα ή τα εξαρτήματα τείνουν σε σχηματισμό ιζημάτων, με συνέπεια την έμφραξη των φίλτρων των καυσίμων. Ο εξοπλισμός που επηρεάζεται πρέπει να αντικατασταθεί με ανοξειδωτο χάλυβα ή αργίλιο. Τα αποδεκτά υλικά δεξαμενών αποθήκευσης περιλαμβάνουν το αργίλιο, το χάλυβα, το φθοριωμένο πολυαιθυλένιο, το φθοριωμένο πολυπροπυλένιο, και το τεφλόν.



Η δοκιμή αυτή αποτελεί ένα τρόπο προσδιορισμού των πιθανών προβλημάτων που θα μπορούσαν να προκύψουν από την αλληλεπίδραση των καυσίμων με τα χάλκινα ή ορειχάλκινα τμήματα των κινητήρων. Αυτή η διαδικασία αναπτύχθηκε αρχικά για να προσδιορίσει τη σχετική διαβρωτικότητα των αντιδραστικών ενώσεων του θείου που εμπεριέχονται στα διωλισμένα πετρελαιοειδή. Η επίδραση αυτών των ενώσεων ποικίλλει με τη χημική σύνθεση και δεν συσχετίζεται απαραίτητα με τη συγκέντρωση θείου.

Στη μέθοδο δοκιμής, ASTM D130, μια γυαλισμένη λωρίδα χαλκού βυθίζεται σε καθορισμένη ποσότητα δείγματος καυσίμου. Για την περίπτωση που το καύσιμο είναι diesel (ASTM D975) ή βιοντίζελ (ASTM D6751) τότε το δείγμα διατηρείται στους 50°C για 3 ώρες. Στο τέλος της περιόδου αυτής, το δείγμα αφαιρείται, αποπλένεται και συγκρίνεται με τα πρότυπα διάβρωσης λωρίδων χαλκού ASTM. Τα οξέα ή οι ενώσεις θείου που περιέχονται μπορούν να αμαυρώσουν τη λωρίδα χαλκού, δείχνοντας κατά συνέπεια τα πιθανά προβλήματα διάβρωσης. Ο κανονισμός EN 14214 είναι πιο περιοριστικός στη δοκιμή διάβρωσης λωρίδων χαλκού.

#### 2.1.7 ΑΡΙΘΜΟΣ ΚΕΤΑΝΗΣ (CETANE NUMBER)

Ο αριθμός κετάνης είναι ένα μέτρο της ποιότητας ανάφλεξης καυσίμων που χρησιμοποιούνται στις μηχανές ανάφλεξης-συμπιέσης. Μπορεί να ασκήσει επίδραση στην ποιότητα και τις εκπομπές καύσης. Τα καύσιμα βιοντίζελ έχουν γενικά υψηλότερους αριθμούς κετάνης από τα καύσιμα diesel. Αυτό απεικονίζεται από το γεγονός ότι η ελάχιστη απαίτηση για το βιοντίζελ, σύμφωνα με τον κανονισμό ASTM D6751, είναι 47 ενώ για τα καύσιμα diesel, σύμφωνα με τον κανονισμό ASTM D975, είναι 40. Το αντίστοιχο χαμηλότερο όριο για τον αριθμό κετάνης στον ευρωπαϊκό κανονισμό EN 14214 είναι 51, το οποίο είναι το ίδιο με αυτό που διευκρινίζεται στο ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590 για τα καύσιμα diesel.

Η μόνη αποδεκτή μέθοδος, αυτήν την περίοδο, για τον προσδιορισμό του αριθμού κετάνης σύμφωνα με τα πρότυπα καυσίμων ASTM είναι η ASTM 613. Σε αυτήν την δοκιμή, ο αριθμός κετάνης προσδιορίζεται από τη σύγκριση των χαρακτηριστικών καύσης με εκείνους από ενδεικτικά μίγματα καυσίμων με γνωστό αριθμό κετάνης.

Επειδή η μέθοδος ASTM D613 είναι μια σχετικά ακριβή δοκιμή, οι υπολογισμοί των δεικτών κετάνης (ASTM D976 και ASTM D4737) έχουν αναπτυχθεί για να



υπολογίσουν τον αριθμό κετάνης για των καυσίμων diesel. Αυτοί είναι βασισμένοι στην πυκνότητα και τα χαρακτηριστικά απόσταξης των καυσίμων diesel και δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το βιοντίζελ ή τα μίγματα του. Αυτήν την χρονική περίοδο δεν υπάρχει καμία τεκμηριωμένη μέθοδος για να υποστηρίξει τον υπολογισμό του δείκτη κετάνης των καύσιμα που περιέχουν βιοντίζελ.

#### 2.1.8 *ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΣΕ ΧΑΜΗΛΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ (LOW TEMPERATURE OPERABILITY TESTS)*

Η ικανότητα χρήσης των καυσίμων σε χαμηλές θερμοκρασίες αποτελεί ένα κρίσιμο παράγοντα στα κρύα κλίματα. Η ικανότητα χρήσης του βιοντίζελ σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι γενικότερα περιορισμένη, γι' αυτό και απαιτείται πρόσθετη προσοχή στην χρήση του υπό αυτές τις συνθήκες ώστε να εξασφαλίζεται η ελεύθερη λειτουργία του κινητήρα. Όταν η θερμοκρασία μειώνεται οι παραφίνες υψηλού μοριακού βάρους συσσωματώνονται με αποτέλεσμα το σχηματισμό κρυστάλλων κηρού. Αυτοί οι κρύσταλλοι σταματούν ή περιορίζουν τη ροή εντός των δικτύων, φίλτρων και δικτύων καυσίμου με αποτέλεσμα τη δυσλειτουργία της μηχανής. Από τον ευρωπαϊκό κανονισμό EN 14214, καμία συγκεκριμένη απαίτηση δεν εφαρμόζεται στο καύσιμο FAME, ενώ για τα καύσιμα κίνησης diesel περιλαμβάνονται οι τιμές CFPP (Cold Filter Plugging Point- Διηθησιμότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες).

Στην δοκιμή Cold Filter Plugging Point, ένα ψυχρό δείγμα 20 ml σε θερμοκρασιακές συνθήκες δωματίου ρέει διάμεσο ενός φίλτρο μεγέθους 45 mm και έπειτα ρέει ανάστροφα για επιπλέον ψύξη. Η δοκιμή συνεχίζεται έως ότου κρύσταλλοι σχηματισθούν στο δείγμα και φράξουν το φίλτρο αποτρέποντας την διέλευση του καυσίμου σε λιγότερο από 60 δευτερόλεπτα.

Η τάση ενός υγρού σε πήξη (ζελατινοποίηση) μπορεί να προσδιορισθεί μέσω διαφόρων πειραματικών παραμέτρων. Μια από αυτές τις παραμέτρους είναι το Σημείο Νέφης (Cloud Point) που ορίζεται ως το σημείο εκείνο της θερμοκρασίας κατά το οποίο γίνονται ορατοί οι κρύσταλλοι κηρού (διάμετρος  $\geq 0.5 \mu\text{m}$ ), σχηματίζοντας ένα θολό ή νεφελώδες εναιώρημα. Μια άλλη παράμετρος είναι το Σημείο Ροής (Pour Point). Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από το Σημείο Νέφης, σχηματίζονται μεγαλύτεροι κρύσταλλοι, που συντήκονται και σχηματίζουν συσσωματώματα με αποτέλεσμα την δημιουργία προβλημάτων ροής. Η θερμοκρασία στην οποία η συσσωμάτωση είναι



αρκετά εκτενής για να εμποδίσει την ελεύθερη ροή του υγρού καθορίζεται με τη μέτρηση του σημείου ροής. Αν και οι προηγούμενες παράμετροι είναι σχετικά εύκολο να προσδιοριστούν σε εργαστηριακή βάση, καμία από τις δυο δεν είναι πολύ χρήσιμη για την πρόβλεψη των ιδιοτήτων ψυχρής ροής υπό συνθήκες πεδίου. Τα δεδομένα που λαμβάνονται από μετρήσεις του Σημείου Νέφης εκτιμούν πρόωρα το οριακό σημείο στο οποίο προκαλούνται προβλήματα εκκίνησης της μηχανής, ενώ αντίστοιχα δεδομένα από μετρήσεις του Σημείου Ροής τείνουν να υποεκτιμούν αυτό το όριο (Apostolakou et al, 2009).

Μεγαλύτερη ακρίβεια από το Σημείο Νέφης παρουσιάζει το σημείο εμφάνισης κηρών (Wax Appearance Point, WAP). Ωστόσο μερικές μελέτες έχουν δείξει ότι αυτές οι δύο παράμετροι είναι ουσιαστικά ισοδύναμες με διαφορές της τάξης των 1-2°C. Το Σημείο Κατακρήμνισης Κήρων (Wax Precipitation Index, WPI), αποτελεί παράμετρο πρόβλεψης της ελάχιστης θερμοκρασίας ορθής λειτουργίας του κινητήρα κατά τη διάρκεια ψυχρών θερμοκρασιών. Ο δείκτης αυτός προσδιορίζεται από μια εμπειρική σχέση βασισμένη στο Σημείο Νέφης και Ροής. Αν και έχει βρεθεί πολύ καλή συσχέτιση της παραμέτρου αυτής και της πράξης σε μελέτες πεδίου, η παράμετρος αυτή δεν έχει γίνει αποδεκτή από τη βιομηχανία.

Η βελτίωση των ιδιοτήτων ψυχρής ροής του βιοντίζελ πετυχαίνεται είτε με ανάμιξη με πετρελαϊκό diesel, είτε με επεξεργασία του με πρόσθετα βελτιωτικά ψυχρής ροής των συμβατικών πετρελαίων, είτε με σχεδιασμό νέων ειδικών πρόσθετων για το βιοντίζελ, είτε με μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων ή λιπών με αλκοόλες που έχουν επιμήκεις ή διακλαδισμένες ανθρακικές αλυσίδες, είτε τέλος με κλασματοποίηση της κρυστάλλωσης.

### 2.1.9 ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΑΝΘΡΑΚΑ (CARBON RESIDUE)

Ως υπόλειμμα άνθρακα ορίζεται το ανθρακούχο υπόλειμμα που διαμορφώνεται κατά τη διάρκεια της εξάτμισης και της πυρόλυσης καυσίμων υπό συγκεκριμένες συνθήκες δοκιμής. Οι δοκιμές προσδιορισμού υπολείμματος άνθρακα προορίζονται για να δώσουν ένα μέτρο της τάσης των καυσίμων στις αποθέσεις άνθρακα υπό συνθήκες όπου τα πτητικά τμήματα καυσίμων εξατμίζονται γρήγορα. Οι ενώσεις που έχουν επιπτώσεις στα αποτελέσματα της διαδικασίας προσδιορισμού υπολειμμάτων άνθρακα στο βιοντίζελ είναι πολύ διαφορετικές από εκείνους στα καύσιμα diesel. Η



περιεκτικότητα σε υπολείμματα άνθρακα του βιοντίζελ παρουσιάζει ισχυρό συσχετισμό με τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα γλυκερίδια, τα σαπούνια, τα πολυμερή σώματα, και το περιεχόμενο των υψηλότερων ακόρεστων λιπαρών οξέων (Ahlvik, 2003).

Το βιοντίζελ είναι πολύ περισσότερο επιρρεπής σε μερική αποσύνθεση όταν θερμαίνεται παρουσία αέρα από ότι είναι τα καύσιμα diesel. Για τον προσδιορισμό του υπολείμματος άνθρακα στο βιοντίζελ χρησιμοποιείται η μέθοδος, ASTM D4530. Στην μέθοδο αυτή το δείγμα θερμαίνεται σε ένα γυάλινο φιαλίδιο στους 500°C υπό συνθήκες αδρανής ατμόσφαιρας αζώτου. Η πτητική ουσία απομακρύνεται και το υπόλοιπο του δείγματος υποβάλλεται σε αντιδράσεις που διαμορφώνουν ένα υπόλειμμα. Η μάζα του υπολείμματος που παραμένει στη φιάλη καθορίζει το αποτέλεσμα της δοκιμής υπολειμμάτων άνθρακα. Ωστόσο δεν υπάρχει καμία ένδειξη ότι το υπόλειμμα άνθρακα που σχηματίζει τις ενώσεις του βιοντίζελ (όπως τα ελεύθερα λιπαρά οξέα ή τα γλυκερίδια) συμβάλλει στις αποθέσεις ιζημάτων στο κινητήρα. Εν περιλήψει, δεν είναι σαφές εάν η δοκιμή προσδιορισμού υπολειμμάτων άνθρακα, όταν εφαρμόζεται στο βιοντίζελ, έχει οποιαδήποτε σχετικότητα στον καθορισμό της τάσης απόθεσης ιζημάτων στον κινητήρα.

Σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214 ο προσδιορισμός του υπολείμματος άνθρακα για το βιοντίζελ πραγματοποιείται στο υπόλειμμα απόσταξης 10% όπως γίνεται για τα καύσιμα diesel. Το υπόλειμμα απόσταξης 10% λαμβάνεται με απόσταξη υπό χαμηλές συνθήκες πίεσης (ASTM D1160) για να αποφευχθούν οι αντιδράσεις διάσπασης υδρογονανθράκων στο βιοντίζελ. Ο προσδιορισμός υπολειμμάτων άνθρακα στο υπόλειμμα απόσταξης 10% αναφέρθηκε γιατί δίνει καλύτερα αποτελέσματα (Prankl 2000 και BLT 1999). Το ανώτερο όριο 0,30% μάζας στο υπόλειμμα απόσταξης 10% που διευκρινίζεται στο πρότυπο EN 14214 είναι το ίδιο με αυτό για τα καύσιμα diesel που διευκρινίζονται στο EN 590.

#### *2.1.10 ΑΡΙΘΜΟΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ (ACID NUMBER)*

Ο αριθμός οξύτητας αποτελεί ένα μέτρο της συγκέντρωσης του οξέος στα καύσιμα, και εκφράζεται σε mg KOH/g. Κατά την διαδικασία αυτή ένα δείγμα καυσίμου τιτλοδοτείται με μια ισχυρή βάση έως ότου εξουδετερωθεί όλη η ποσότητα οξέος. Το ποσό της ισχυρής βάσης που απαιτείται για την εξουδετέρωση του οξέος, εκφράζεται σε mg KOH/g και ονομάζεται αριθμός οξύτητας.



Αυτό το μέγεθος επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα που δεν αφαιρέθηκαν πλήρως κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των καυσίμων καθώς και τα οξέα που διαμορφώνονται κατά τη διάρκεια της υποβάθμισης των καυσίμων είναι δύο σημαντικοί παράγοντες που συμβάλλουν στην αύξηση αυτού του μεγέθους. Το βιοντίζελ με μια υψηλή συγκέντρωση οξέων, αυξάνει τον κίνδυνο διάβρωσης. Σύμφωνα με τον κανονισμό EN 14214 έχει οριστεί ως ανώτατο όριο 0,50 mg KOH/g.

### 2.1.11 ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ (GLYCERIN)

Είναι σημαντικό να εξασφαλίζονται χαμηλά επίπεδα ποσοτήτων ελεύθερης γλυκερίνης (γλυκερόλη) και συνολικής γλυκερίνης στο βιοντίζελ. Η ελεύθερη γλυκερίνη είναι ένα σημαντικό παραπροϊόν της παραγωγής βιοντίζελ και διαχωρίζεται από τους αλκυλικούς εστέρες κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παραγωγής. Είναι εντούτοις πιθανό μικρά ποσά να παραμείνουν στα καύσιμα. Η δεσμευμένη γλυκερίνη είναι η μοριακή δομή που διαμορφώνει τη μοριακή αλυσίδα των τριγλυκεριδίων από τα οποία το βιοντίζελ παράγεται. Η συνολική γλυκερίνη είναι ίση με το συνολικό ποσό της ελεύθερης και της δεσμευμένης γλυκερίνης μαζί.

Υπερβολική ποσότητα ελεύθερης γλυκερίνης μπορεί να ενισχύσει στην απόθεση ιζήματος στις δεξαμενές καυσίμων και στους εγχυτήρες αλλά και να φράξει τα φίλτρα. Η υπερβολική συνολική ποσότητα γλυκερίνης μπορεί να προκύψει από την ελλιπή μετατροπή του ελαίου ή του λίπους σε αλκυλικούς εστέρες. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό αποθέσεων στα ακροφύσια, στα έμβολα και τις βαλβίδες εγχύσεων.

Τα τρέχοντα όρια της ελεύθερης και συνολικής γλυκερίνης σύμφωνα με το αμερικάνικο πρότυπο ASTM D6751 είναι 0,020% της μάζας και 0,240% της μάζας αντίστοιχα. Η διαλυτότητα της ελεύθερης γλυκερίνης μπορεί να είναι πολύ υψηλή (όπως 0,14% της μάζας), αρκετά παραπάνω από το επιτρεπόμενο όριο, και μπορεί σχεδόν εξ ολοκλήρου να αφαιρεθεί εάν ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα επεξεργασίας. Η απόπλυση με ύδωρ είναι παραδείγματος χάριν ένας τρόπος να επιτευχθούν πολύ χαμηλά επίπεδα ελεύθερης γλυκερίνης (Gerpen, 2005).

Τα όρια για την ελεύθερη και δεσμευμένη γλυκερίνη στο EN 14214 είναι πολύ παρόμοια με εκείνα του ASTM D6751, της τάξεως 0,02% της μάζας και 0,25% της



μάζας αντίστοιχα. Εκτός από τα όρια γλυκερίνης, το EN 14214 έχει τα όρια σε μονό -, δι - και τριγλυκερίδια της τάξεως 0,80%, 0,20% και 0,20% της μάζας αντίστοιχα.

### 2.1.12 ΦΩΣΦΟΡΟΣ (PHOSPHORUS)

Οι προδιαγραφές για το βιοντίζελ περιλαμβάνουν και όρια στην περιεκτικότητα σε φώσφορο. Ο φώσφορος είναι γνωστός και ως δηλητήριο του καταλύτη, το οποίο μπορεί να δημιουργήσει μια διαφανής λεία επίστρωση πάνω στην επιφάνεια του φίλτρου. Τα αέρια της εξάτμισης δεν μπορούν πλέον να έρθουν σε επαφή με τις επιφάνειες των καταλυτών και έτσι μειώνεται η αποδοτικότητα των καταλυτών. Οι προδιαγραφές φωσφόρου έχουν εισαχθεί για να προστατεύσουν τους καταλύτες από την έκθεση σε υπερβολικά επίπεδα συγκέντρωσης φωσφόρου. Οι προδιαγραφές ASTM D6751 και EN 14214 για το βιοντίζελ απαιτούν ένα επίπεδο φωσφόρου λιγότερο από 10 ppm κατά μάζα. απόπλυση

Μερικά ακατέργαστα φυτικά έλαια (έλαιο σόγιας παραδείγματος χάριν), μπορούν να περιέχουν 600-900 ppm φώσφορο. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παραγωγής βιοντίζελ, ο φώσφορος είτε απομακρύνεται μαζί με ένα μέρος της γλυκερίνης, είτε αφαιρείται από την απόπλυση με ύδωρ. Σύμφωνα με μερικές πηγές πληροφοριών, η περιεκτικότητα σε φώσφορο που υπάρχει στις πρώτες ύλες παραγωγής βιοντίζελ μπορεί να μην έχει καμία επίδραση στην τελική περιεκτικότητα σε φώσφορο του βιοντίζελ (Van Gerpen, 2004). Το βιοντίζελ που παράγεται από σόγια ή σιναπόσπορο έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο, χαρακτηριστικά κάτω από 1 ppm (DOE 2004).

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ορίων συγκέντρωσης φωσφόρου στο βιοντίζελ (για το αμερικάνικο πρότυπο ASTM D6751) είναι η ASTM D4951. Με την μέθοδο αυτή το δείγμα που εξετάζεται ζυγίζεται και αραιώνεται με έναν διαλύτη. Το πρότυπο EN 14214 περιλαμβάνει όρια και για άλλες γνωστές χημικές ενώσεις όπως το νάτριο, το κάλιο, το ασβέστιο και το μαγνήσιο. Το όριο για τις συγκεντρώσεις νατρίου μαζί με το κάλιο είναι 5 mg/kg, όπως είναι και το όριο για το ποσό του ασβεστίου συν του μαγνησίου.





### 2.1.13 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ (DISTILLATION TEMPERATURE)

Τα καύσιμα πετρελαίου έχουν ένα εύρος από σημεία βρασμού. Παραδείγματος χάριν, τα καύσιμα diesel με χαμηλό ειδικό βάρος αρχίζουν να βράζουν στις θερμοκρασίες γύρω από 180°C από φυσικές ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης, ενώ καύσιμα με υψηλό ειδικό βάρος βράζουν χαρακτηριστικά στις θερμοκρασίες γύρω από 340°C ή και υψηλότερα. Η καμπύλη απόσταξης είναι μια καμπύλη που σχηματίζεται από τις τιμές θερμοκρασίας ως προς τον όγκο που εξατμίζεται στην αντίστοιχη θερμοκρασία. Τα χαρακτηριστικά απόσταξης των καυσίμων diesel είναι επίσης εξαρτημένα από άλλες ιδιότητες των καυσίμων, τέτοια όπως το σημείο ανάφλεξης, το ιξώδες, και ο βαθμός χρήσης τους υπο συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας. Δεν είναι συνήθως δυνατό να μεταβληθεί σημαντικά οποιαδήποτε από αυτές τις ιδιότητες χωρίς να υπάρξουν επιδράσεις στις υπόλοιπες.

Με τα καύσιμα πετρελαίου, ένα από τα πλεονεκτήματα που προκύπτει από τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών απόσταξης είναι να καθοριστεί η σύνθεση και οι ιδιότητες των υδρογονανθράκων που αποτελούν το καύσιμο. Αυτό εξασφαλίζει ότι τα τελικά καύσιμα καλύπτουν τις απαιτήσεις ασφάλειας και απόδοσης για μια δεδομένη εφαρμογή. Ο Πίνακας 2-4, περιγράφει μερικά από τα σημαντικότερα πετρελαιοειδή και τη σειρά των σημείων βρασμού των ενώσεων από τις οποίες αποτελούνται (Nouredдини et al, 1997).

Το βιοντίζελ έχει ένα πολύ μικρό εύρος τιμών θερμοκρασίας απόσταξης. Το θερμοκρασιακό εύρος τιμών των μεθυλικών εστέρων στο βιοντίζελ, υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης εμπίπτει γενικά στη σειρά 330 με 357°C. Παρά τον καθορισμό των ενώσεων που αποτελούν τα καύσιμα, η μέγιστη προδιαγραφή απόσταξης για το βιοντίζελ χρησιμεύει για να εξασφαλίσει ότι τα καύσιμα δεν έχουν νοθευτεί με υψηλούς μολυσματικούς παράγοντες που σχηματίζονται στο σημείο βρασμού.



Πίνακας 2-4 Πίνακας Πετρελαιοειδών

Προϊόν	Εύρος βρασμού, °C
Αέρια (LPG)	-40 - 0
Βενζίνη	30 - 200
Κηροζίνη, καύσιμο αεροσκαφών	170 - 270
Πετρέλαιο κίνησης	180 - 340
Διάφοροι τύποι λιπαντικών	340 - 540
Βαρύ κλάσμα	340 - 650
Άσφαλτος	> 540
Κοκ πετρελαίου	Στερεό
Βιοντίζελ	330-357

[Noureddini et al, 1997]

Για το πετρέλαιο, η μέθοδος δοκιμής που χρησιμοποιείται για να καθορίσει τα χαρακτηριστικά απόσταξης είναι η ASTM D86. Ένα δείγμα 100 ml αποστάζεται υπό καθορισμένες συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Τα συμπεράσματα προκύπτουν από τη θερμοκρασία του ατμού και του όγκου του συμπυκνώματος. Αφότου γίνουν οι διορθώσεις για τη βαρομετρική πίεση, τα αποτελέσματα εκφράζονται ως επί τις εκατό ποσοστό της εξάτμισης προς την θερμοκρασία.

Ωστόσο αυτή η μέθοδος δοκιμής δεν είναι κατάλληλη για το βιοντίζελ. Δεδομένου ότι όταν το βιοντίζελ θερμαίνεται παρουσία αέρα, μπορεί να αντιδράσει με το οξυγόνο και τα προϊόντα οξείδωσης με τον αέρα, μπορούν να αλλάξουν τα χαρακτηριστικά απόσταξης. Προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η έκθεση στο οξυγόνο καθώς το βιοντίζελ θερμαίνεται, η απόσταξη πραγματοποιείται σε μια μειωμένη πίεση. Η μέθοδος δοκιμής που καθορίζει αυτήν την διαδικασία για το B100 είναι η ASTM D1160.

Η ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 14214 δεν περιλαμβάνει τέτοια όρια κατά την απόσταξη, αλλά για να εξασφαλισθεί το γεγονός ότι τα καύσιμα δεν θα αλλοιωθούν με τις ενώσεις που προκύπτουν στο σημείο βρασμού, έχει καθιερωθεί η χρήση άλλων παραμέτρων όπως η ελάχιστη περιεκτικότητα σε εστέρα (96.5%).

#### 2.1.14 ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΥΣΙΜΩΝ (FUEL STABILITY)

Η σταθερότητα του βιοντίζελ μπορεί να ταξινομηθεί ευρέως σε οξειδωτική σταθερότητα και θερμική σταθερότητα. Η ακόρεστη δομή των αλυσίδων λιπαρού οξέος που αποτελούν τα μονό-αλκυλικά μόρια εστέρα του βιοντίζελ αποτελεί την αρχική πηγή αστάθειας του βιοντίζελ (Majewski 2005).



Ο θερμικός πολυμερισμός των μοριακών αλυσίδων του λιπαρού οξέος είναι σημαντικός για θερμοκρασίες άνω των 250 - 300°C. Το βιοντίτζελ που προέρχεται από τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια μπορεί επίσης να περιέχει μερικά προϊόντα ως αποτέλεσμα της θερμικής αστάθειας.

Η οξειδωτική αστάθεια είναι η σημαντικότερη αιτία αστάθειας του βιοντίτζελ. Τα άτομα άνθρακα του μεθυλενίου που βρίσκονται μεταξύ των διπλών δεσμών των ατόμων άνθρακα στις μοριακές αλυσίδες λιπαρού οξέος, αντιδρούν με το οξυγόνο. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ακόρεστων δεσμών άνθρακα στις αλυσίδες λιπαρού οξέος, τόσο πιο επιρρεπείς θα είναι οι αντιδράσεις με το οξυγόνο. Εμπειρικά είναι γνωστό ότι η αστάθεια αυξάνεται κατά έναν παράγοντα 1 για κάθε δεσμό C=C στη αλυσίδα λιπαρού οξέος έτσι, το 18:3 είναι τρεις φορές πιο ενεργό από το C18:0.

Μια σημαντική συνέπεια της χρησιμοποίησης καυσίμων που είναι ασταθή είναι η αύξηση της συγκέντρωσης των οξέων που οδηγούν στο σχηματισμό ρητινών και ιζημάτων και αποτελούν την αιτία της διαμόρφωσης αποθέσεων στα κρίσιμα μέρη του συστήματος εγχύσεων καυσίμων και έμφραξης των φίλτρων. Ενώ διάφορες μέθοδοι δοκιμής υπάρχουν για να προσδιορίσουν τη σταθερότητα οξείδωσης του βιοντίτζελ, δεν υπάρχει ακόμα καμία εργαστηριακή δοκιμή για να μετρήσει την τάση του βιοντίτζελ να διαμορφώνει αποθέσεις σε αυτά τα κρίσιμα τμήματα των συστημάτων εσωτερικής καύσης.

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

Τα ευρωπαϊκά πρότυπα βιοντίτζελ περιλαμβάνουν διάφορες παραμέτρους που αφορούν τη σταθερότητα οξείδωσης. Αυτή η παράμετρος προσδιορίζεται χρησιμοποιώντας τη δοκιμή Rancimat (επίσης γνωστή ως δοκιμή δεικτών σταθερότητας οξείδωσης, OSI). Αέρας διέρχεται σε μορφή φυσαλίδων δια μέσω ενός μικρού δείγματος βιοντίτζελ που διατηρείται στους 110°C και έπειτα μέσω ενός σωλήνα



σε ένα μικρό δείγμα ύδατος. Η αγωγιμότητα αυτού του ύδατος ελέγχεται. Όταν το βιοντίζελ αρχίζει να οξειδώνεται, απελευθερώνει πτητικά οξέα που δραπέτεύουν με τον αέρα και συλλέγονται στο ύδωρ. Μια γρήγορη άνοδος στην αγωγιμότητα του ύδατος δείχνει την αρχή της οξείδωσης του βιοντίζελ. Το χρονικό διάστημα από την έναρξη της δοκιμής έως την έντονη άνοδο στην αγωγιμότητα είναι γνωστό ως χρόνος επαγωγής. Το πρότυπο EN 14214 διευκρινίζει έναν ελάχιστο χρόνο επαγωγής 6 ωρών.

## ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Για πολλά φυτικά έλαια και ζωικά λίπη, συνήθως τριγλυκερίδια λιπαρού οξέος, έχουν γίνει προτάσεις, και έρευνες για την εμπορευματοποίηση τους ως υποκατάστατα καυσίμων diesel. Στις πηγές πρώτων υλών για την παραγωγή αυτού του τύπου πετρελαίου ανήκουν η σόγια, το καλαμπόκι, ο σιναπόσπορος, η κανόλα, ο ηλίανθος, η καρύδα, ο φοίνικας (*elaeis guineensis*), και τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια, καθώς επίσης και ένας αριθμός από μη φαγώσιμα έλαια. Ωστόσο μερικά φυτικά έλαια, όπως αυτό των φιστικιών και το ελαιόλαδο, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοντίζελ, έχουν πολύ υψηλό κόστος αγοράς.

Το έλαιο σιναπόσπορων ήταν το αρχικό έλαιο που χρησιμοποιήθηκε στην Ευρώπη για την παραγωγή του βιοντίζελ. Εφαρμογές του όμως υπήρξαν και σε ποικίλα λιπαντικά υψηλής απόδοσης καθώς θεωρείται ένας από τους ανασταλτικούς παράγοντες διάβρωσης. Το έλαιο καλαμποκιού ανακτάται από μια λειτουργία υγρής άλεσης καλαμποκιού. Οι ιδιότητες του ελαίου καλαμποκιού είναι πολύ παρόμοιες με εκείνους του πετρελαίου σόγιας. Το έλαιο φοινίκων είναι η μεγαλύτερη πηγή τριγλυκεριδίων στον κόσμο. Όπως το όνομα δείχνει, το έλαιο φοινίκων είναι ένα έλαιο σπόρου που προέρχεται από το δέντρο του φοίνικα, και αποτελεί ένα ενδιαφέρον υλικό για την παραγωγή βιοντίζελ. Το έλαιο φοινίκων χαρακτηρίζεται από υψηλό (32-40%) παλμιτικό οξύ και υψηλό (38-52%) περιεχόμενο ελαϊκού οξέος. Το έλαιο σόγιας ανακτάται μετά από επεξεργασία του σπόρου της σόγιας, και έχει λάβει τη μέγιστη προσοχή ως πηγή για το βιοντίζελ στις ΗΠΑ, όπου υπάρχει και μια εκτενής υποδομή για την αποκατάσταση και καθαρισμό αυτού του τύπου ελαίου. Το καύσιμο προερχόμενο από παρθένα έλαια έχει σημαντικά χαμηλότερο αριθμό δεκαεξανίων και πολύ υψηλότερο ιξώδες, έναντι αυτού που προέρχεται από εστέρες (η προθέρμανση



των παρθένων ελαίων έχει προταθεί ως μέθοδος για την μείωση του ιξώδους τους (Majewski, 2005).

Οι μέθοδοι παραγωγής ωστόσο έχουν αναπτυχθεί ώστε να παράγουν βιοντίζελ ακόμα και από εξωτικά υλικά, όπως τα καύσιμα που παράγονται από ορισμένα είδη άλγεων (Knothe, 2001). Αυτά τα έλαια μετατρέπονται σε μεθυλικούς εστέρες προτού να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα diesel.

## ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

### 2.1.15 ΑΜΕΣΗ ΑΝΑΜΙΞΗ ΦΥΤΙΚΩΝ ΕΛΑΙΩΝ ΜΕ DIESEL

Τα κύρια συστατικά των φυτικών ελαίων και των ζωικών λιπών είναι οι τριακυλογλυκερόλες (TAG) που η κοινή τους ονομασία είναι τριγλυκερίδια. Χημικώς οι TAG είναι εστέρες των λιπαρών οξέων (Fatty Acids, FA) με τη γλυκερόλη (1,2,3 – προπανοτριόλη), η οποία επίσης συχνά ονομάζεται γλυκερίνη. Οι TAG των φυτικών ελαίων και των ζωικών λιπών τυπικά περιέχουν αρκετά διαφορετικά FA. Έτσι διαφορετικά FA μπορούν να συνδεθούν στο σκελετό της γλυκερόλης. Η σύσταση των TAG σε FA συνιστούν ένα είδος ταυτότητας ή δακτυλικού αποτυπώματος του λιπαρού ελαίου. Επειδή διαφορετικά FA έχουν διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες το προφίλ σε FA είναι η πιο σημαντική παράμετρος που επιδρά στις απαντόμενες ιδιότητες ενός φυτικού ελαίου ή ζωικού λίπους.

Το βασικότερο πρόβλημα που προκύπτει από την χρήση φυτικών ελαίων ως καύσιμη ύλη είναι η ατελής καύση τους. Τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα είναι πολύ ευαίσθητα στον πολυμερισμό και στον σχηματισμό όγκων κολλώδους φύσεως, που δημιουργούνται από την οξειδωση κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης ή από υψηλότερη θερμοκρασία και πίεση κατά την διάρκεια της καύσης. Αυτοί οι όγκοι κολλώδους φύσεως δεν καίγονται πλήρως, με αποτέλεσμα την απόθεση άνθρακα και την αύξηση της πυκνότητας του πετρελαίου (Xiaoling et al. 2009).

Όταν μίγμα φυτικών ελαίων με diesel χρησιμοποιούνται για μικρό χρονικό διάστημα στην λειτουργία κινητήρα, ένα από τα προβλήματα που προκύπτουν είναι η εκκίνηση του κινητήρα υπό χαμηλές θερμοκρασίες. Το πρόβλημα αυτό προκύπτει από το υψηλό ιξώδες, τον χαμηλό αριθμό κετανίου και του χαμηλού σημείου ανάφλεξης. Ενδεχόμενη επίλυση του προβλήματος είναι η προθέρμανση του καυσίμου πριν την έγχυση του (injection), ή η χημική μετατροπή των φυτικών ελαίων σε εστέρες. Ένα



άλλο πρόβλημα είναι η έμφραξη των φίλτρων, των σωληνώσεων και των συστημάτων έγχυσης καυσίμου (injectors). Αυτό το πρόβλημα οφείλεται στην τέφρα και στα φωσφολιπίδια που εμπεριέχονται στο καύσιμο, και μπορεί να αντιμετωπισθεί είτε με διύλιση, είτε με φιλτράρισμα (με φίλτρο  $4 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ ) των φυτικών ελαίων. Τέλος ένα άλλο πρόβλημα που παρουσιάζεται είναι τα επαναλαμβανόμενα «χτυπήματα» της μηχανής (engine knocking) που οφείλονται στο χαμηλό αριθμό κετανίου ορισμένων ελαίων και στην λανθάνον χρονική στιγμή έγχυσης του καυσίμου (timing injection), πρόβλημα που αντιμετωπίζεται είτε με ρύθμιση του συγχρονισμού εγχύσεων, είτε με χρήση κινητήρων υψηλότερης συμπίεσης, είτε με την προθέρμανση του καυσίμου πριν την έγχυση του, είτε με την χημική μετατροπή τους σε εστέρες.

Από μακροπρόθεσμη χρήση τέτοιου μίγματος παρατηρούνται επιπλέον προβλήματα, κυρίτερα εκ των οποίων είναι οι αποθέσεις άνθρακα και ο σχηματισμός κοκ στο σύστημα έγχυσης στα έμβολα και στον εγκέφαλο του κινητήρα. Εξαιτίας των ανωτέρω χαρακτηριστικών αυτού του καυσίμου αλλά και της πιθανότητας παρουσίας, στα φυτικά έλαια, συγκέντρωσης ελευθέρων λιπαρών οξέων, καθώς επίσης και της μείωσης της ικανότητας περιορισμού των τριβών, λόγω απώλειας συμπίεσης του φυτικού ελαίου, οδηγούμαστε σε μεγαλύτερη φθορά του κινητήρα. Τέλος ένα άλλο πρόβλημα που μπορεί να εμφανισθεί είναι η αποτυχία της λίπανσης του κινητήρα λόγω του πολυμερισμού. Αυτό είναι ένα πρόβλημα που οφείλεται στην συγκέντρωση πολυακόρεστων φυτικών ελαίων και στην απώλεια συμπίεσης στον στροφαλοθάλαμο, όταν ο πολυμερισμός τους λαμβάνει χώρα. Για την επίλυση αυτών των προβλημάτων έχει προταθεί η προθέρμανση του καυσίμου πριν την έγχυση του στα έμβολα, η χρήση diesel κατά την εκκίνηση του κινητήρα, η χημική μετατροπή των φυτικών ελαίων σε εστέρες και η προσθήκη άλλων χημικών ενώσεων για την παρεμπόδιση της οξειδωσης (Knothe, 2001).

#### 2.1.16 ΜΙΚΡΟΓΑΛΑΚΤΟΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ (MICROEMULSIONS)

Για να επιλυθεί το πρόβλημα του υψηλού ιξώδους προτάθηκε ο σχηματισμός μικρογαλακτωμάτων με την χρήση διαλυτών όπως είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη και η 1-βουτανόλη. Ως μικρογαλακτώμα ορίζεται η ομοιόμορφη κατανομή κολλοειδών (με διαστάσεις από 1 – 150 nm), ενός ισοτροπικού ρευστού (Xiaoling et al. 2009).



Μπορούν να βελτιώσουν τα χαρακτηριστικά ψεκασμού από την εξάτμιση των κολλοειδών σωματιδίων που έχουν χαμηλό σημείο βρασμού (Knothe, 2008).

Βραχυπρόθεσμες δοκιμές ιοντικών και μη ιοντικών μικρογαλακτωμάτων της υδάτινης αιθανόλης στο έλαιο σόγιας ήταν σχεδόν τόσο αποδοτικές όσο αυτές του πετρελαίου, παρά το χαμηλότερο περιεχόμενο ενέργειας και αριθμού κετανίου (Alien et al. 1999).

Οι Hoydonckx et al. (2004) δημιούργησαν ένα γαλάκτωμα από 53% διυλισμένο, από αλκαλικό υλικό, ηλιέλαιο, από 13.3% αιθανόλης και από 33.4% 1-βουτανόλης. Αυτό το μη ιοντικό γαλάκτωμα παρουσιάζει τιμή ιξώδους  $6.31 \text{ mm}^2/\text{sec}$  στους  $40^\circ\text{C}$ , αριθμό κετανίου ίσο με 25 και περιεχόμενο τέφρας λιγότερο από 0.01%. Με την αύξηση της συγκέντρωσης της 1-βουτανόλης παρατηρήθηκε μείωση της τιμής του ιξώδους και καλύτερο ψεκασμό του καυσίμου. Σε μια εργαστηριακή δοκιμή καυσίμων (διάρκειας 200 ωρών), για τον προσδιορισμό της απόδοσης του συγκεκριμένου καυσίμου, δεν παρατηρήθηκε ιδιαίτερη διαφορά στην απόδοση, αλλά παρατηρήθηκαν μεγάλες αποθέσεις άνθρακα, ελλιπής καύση και μια αύξηση της τιμής του ιξώδους του.

Οι Fukuda et al. (2001) χρησιμοποίησαν το διάγραμμα ισοροπίας της τρίτης φάσης και την μεταβολή του ιξώδους έναντι του κλάσματος διαλύτη για τον προσδιορισμό των διαφόρων μορφών γαλακτοματοποίησης των καυσίμων. Η 2-οκτανόλη είναι αποτελεσματικός διαλύτης των κολλοειδών σωματιδίων των ελαίων σόγιας. Η μεθανόλη χρησιμοποιείται συχνά έναντι της αιθανόλης λόγω του οικονομικού πλεονεκτήματος.

#### *2.1.17 ΘΕΡΜΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ (ΠΥΡΟΛΥΣΗ)*

Ως πυρόλυση ορίζεται η μετατροπή μιας ουσίας σε μια άλλη με την βοήθεια θερμότητας ή με την βοήθεια θερμότητας παρουσία καταλύτη (Hoydonckx 2004). Περιλαμβάνει τη θέρμανση ελλείψει του αέρα ή του οξυγόνου (Hoydonckx 2004) και την διάσπαση των χημικών δεσμών με αποτέλεσμα την δημιουργία μικρών μορίων (Kalligeros et al. 2003). Η χημικές αντιδράσεις της πυρόλυσης είναι δύσκολο να προσδιοριστούν λόγω του πλήθους των αντιδράσεων και της ποικιλίας των προϊόντων που μπορούν να ληφθούν από τις αντιδράσεις που εμφανίζονται. Το υλικό προς πυρόλυση μπορεί να είναι φυτικά έλαια, ζωικά λίπη, φυσικά λιπαρά οξέα και μεθυλικοί εστέρες λιπαρών οξέων. Η πυρόλυση των λιπών έχει ερευνηθεί για περισσότερο από



100 έτη, ειδικά σε εκείνες τις περιοχές του κόσμου όπου υπήρχαν ελλείψεις σε αποθέματα πετρελαίου (Gerpen 2005).

Η πρώτη πυρόλυση φυτικού ελαίου έγινε σε μια προσπάθεια να συντεθεί πετρέλαιο από φυτικά έλαια. Από τον Πρώτο Παγκόσμιο Πόλεμο, πολλοί ερευνητές μελέτησαν την πυρόλυση φυτικών ελαίων για την παραλαβή προϊόντων κατάλληλων για την χρήση τους ως καύσιμα. Το 1999, παρατηρήθηκε μια μεγάλη κλίμακα εφαρμογών της πυρόλυσης σε σαπούνια προερχόμενα από έλαια των καρπών του δέντρου *Vernicia fordii* (Fukuda et al, 2001). Αυτό το έλαιο αρχικά σαπουνοποιήθηκε με τον ασβέστη και έπειτα θερμικά διασπάσθηκε για να παράγει αργό πετρέλαιο, το οποίο διυλίστηκε για την παραγωγή του πετρελαίου diesel καθώς και μικρών ποσοτήτων βενζίνης και κηροζίνης. Σύμφωνα με στοιχεία από την βιβλιογραφία, 68 κιλά σαπουνιού αυτού του τύπου παρήγαγαν 50 λίτρα αργού πετρελαίου. Οι Clark et al. (2002) μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας στους διάφορους τύπους προϊόντων που προέρχονται από την θέρμανση γλυκεριδίων. Οι καταλύτες έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλές μελέτες (κατά ένα μεγάλο μέρος μεταλλικά άλατα), για την παραλαβή παραφινών και ολεφινών παρόμοιων με εκείνων που λαμβάνονται στις πηγές πετρελαίου.

Το έλαιο σόγιας διασπάσθηκε θερμικά και αποστάχθηκε παρουσία αέρα και αζώτου με μια τυποποιημένη συσκευή απόσταξης ASTM (Alien et al. 1999). Οι Barnwal et al. (2005) χρησιμοποίησαν έλαια από σπόρους κάρδαμου για την καλύτερη ρύθμιση της συγκέντρωσης του ελαϊκού οξέως. Οι συνολικά προσδιορισμένοι υδρογονάνθρακες που λήφθηκαν από την απόσταξη της σόγιας και των υψηλών, σε ελαϊκό οξύ, των ελαίων κάρδαμου ήταν 73–77 και 80–88% αντίστοιχα. Η σύνθεση των ελαίων μετά από πυρόλυση παρατίθενται στον κατωτέρω πίνακα. Τα κύρια συστατικά ήταν αλκάνια και αλκένια, τα οποία αποτέλεσαν περίπου το 60% του συνολικού βάρους. Τα καρβοξυλικά οξέα αποτέλεσαν ένα άλλο ποσοστό 9,6–16.1%. Ενδεικτικά παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα η σύσταση του ελαίου σόγιας και του ελαίου κάρδαμου μετά από πυρόλυση.



**Πίνακας 2-5 Ποσοστιαία σύσταση του ελαίου σόγιας και καρδάμου μετά από πυρόλυση**

	Ποσοστό επί τις εκατό κατά βάρος			
	Έλαιο κάρδαμου με υψηλή συγκέντρωση σε ελαιϊκό οξύ		Έλαιο σόγιας	
	Παρουσία N <sub>2</sub>	Παρουσία αέρα	Παρουσία N <sub>2</sub>	Παρουσία αέρα
Αλκάνια	37.5	40.9	31.1	29.9
Αλκένια	22.2	22.0	28.3	24.9
Αλκαδιένια	8.1	13.0	9.4	10.9
Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	2.3	2.2	2.3	1.9
Αδιάλυτα	9.7	10.1	5.5	5.1
Καρβοξυλικά οξέα	11.5	16.1	12.2	9.6
Μη αναγνωρισμένα	8.7	12.7	10.9	12.6

[Barnwal et al. 2005]

Στον επόμενο πίνακα παρατίθενται η σύγκριση των ιδιοτήτων του ελαίου σόγιας, με το ίδιο έλαιο μετά από πυρόλυση και με το συμβατικό πετρέλαιο.

**Πίνακας 2-6 Σύγκριση των ιδιοτήτων ελαίου σόγιας χωρίς και μετά από πυρόλυση με το συμβατικό πετρέλαιο**

	Έλαιο Σόγιας		Έλαιο Σόγιας μετά από πυρόλυση		Καύσιμο diesel	
	a	b	a	b	a	b
Αριθμός κετανίου	38.0	37.9	43.0	43.0	51.0	40.0
Υψηλότερη αξία θέρμανσης, MJ/kg	39.3	39.6	40.6	40.3	45.6	45.5
Ελάχιστη Θερμοκρασία Ροής °C	-12.2	-12.2	4.4	7.2	-6.7 max	-6.7 max
Ιξώδες στους 37.8 °C σε mm <sup>2</sup> /sec	32.6	32.6	7.74	10.2	2.82	1.9-4.1

<sup>a</sup> Δεδομένα από Barnwal et al. (2005)<sup>b</sup> Δεδομένα από Alien et al. (1999)

Δοκιμές πάνω στην πυρόλυση φυτικών ελαίων, παρουσία καταλύτη, για την παραγωγή βιοκαυσίμων έχει μελετηθεί από τους Felizardo et al. (2006). Στεατίνη φοινικέλαιου και ελαίου προερχόμενου από αποξηραμένους καρπούς κακάο επήλθε σε πυρόλυση παρουσία καταλύτη SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στους 450°C για την παραγωγή αερίων,



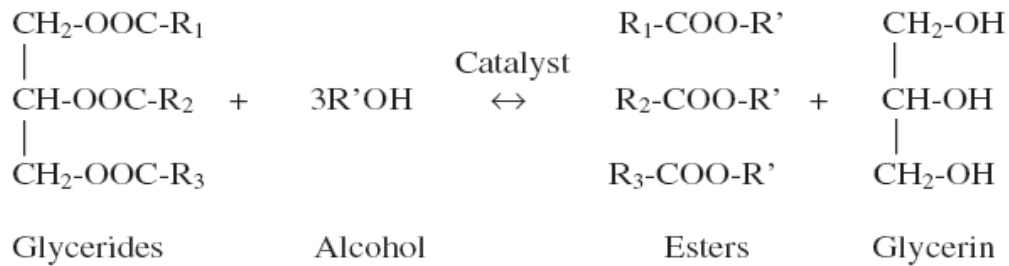
υγρών και στερεών με χαμηλότερα μοριακά βάρη (Η στεατίνη είναι γλυκερύλιο εστέρα του στεατικού οξέως, προερχόμενο ως παραπροϊόν της επεξεργασίας ελαίων). Η συμπυκνωμένη οργανική φάση διαχωρίστηκε σε συστατικά για την παραγωγή των καυσίμων βενζίνη και του βιοντίζελ. Η χημική σύνθεση (βαριοί υδρογονάνθρακες) των διαφόρων κλασμάτων diesel που προέκυψαν από αυτή την διαδικασία ήταν παρόμοια με τα καύσιμα προερχόμενα από υπόγεια κοιτάσματα. Η διαδικασία ήταν απλή και αποτελεσματική έναντι άλλων διαδικασιών πυρόλυσης και δεν υπήρξε κανένα υγρό απόβλητο ή ατμοσφαιρική ρύπανση.

Ο εξοπλισμός για τη θερμική διάσπαση και την πυρόλυση είναι ακριβός για μέτριες αποδόσεις. Επιπλέον, ενώ τα προϊόντα είναι χημικά παρόμοια με τα καύσιμα βενζίνης και diesel, η αφαίρεση του οξυγόνου κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας αφαιρεί επίσης οποιαδήποτε περιβαλλοντικά οφέλη των οξυγονωμένων καυσίμων. Η διαδικασία παρήγαγε μερικά υλικά χαμηλής αξίας και, μερικές φορές, περισσότερη βενζίνη από τα καύσιμα diesel.

### *2.1.18 ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ (ΑΛΚΟΟΛΥΣΗ)*

#### *2.1.18.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ*

Η πιο κοινή μέθοδος και η μόνη που οδηγεί σε προϊόντα γνωστά ως βιοντίζελ είναι η μετεστεροποίηση. Ως μετεστεροποίηση (γνωστή και ως αλκοόλυση) ορίζεται η διαδικασία της αντίδρασης των λιπών και των ελαίων με αλκοόλη (συνήθως μεθανόλη) και παρουσία καταλύτη, με αποτέλεσμα το σχηματισμό αλκυλεστέρων (ή για την μεθανόλη των μεθυλεστέρων) και γλυκερόλης. Η αντίδραση παρουσιάζεται κατωτέρω. Ο καταλύτης χρησιμοποιείται συνήθως για την βελτίωση της αξίας και της απόδοσης της αντίδρασης. Επειδή η αντίδραση είναι αντιστρέψιμη, η υπερβολική ποσότητα αλκοόλης χρησιμοποιείται για να μετατοπίσει την ισορροπία στην πλευρά των προϊόντων.



[F. Ma, M.A. Hanna, 1999]

Τα  $R_1$ ,  $R_2$ , και  $R_3$  αποτελούν τις διαφορετικές αλυσίδες λιπαρών οξέων. Η αλκοόλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοντίζελ είναι συνήθως η μεθανόλη ( $R' = \text{CH}_3$ ). Αλλά στη διαδικασία της μετεστεροποίησης επιπλέον αλκοόλες που συγκαταλέγονται στην κατηγορία αυτών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι η αιθανόλη, η προπανόλη, η βουτανόλη και η πεντανόλη. Η μεθανόλη και η αιθανόλη χρησιμοποιούνται πολύ συχνά, ειδικότερα η μεθανόλη λόγω του χαμηλότερου κόστους της, όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, και των φυσικών και χημικών πλεονεκτημάτων της (μικρότερη μοριακή αλυσίδα). Μπορεί γρήγορα να αντιδράσει με τριγλυκερίδια και η βάση NaOH διαλύεται εύκολα σε αυτή.

Για την ολοκλήρωση της μετεστεροποίησης απαιτείται μια στοιχειομετρική μοριακή αναλογία αλκοόλης με τριγλυκερίδια, ίση με 3:1. Στην πράξη, η αναλογία πρέπει να είναι υψηλότερη για να οδηγήσει την αντίδραση σε μια μέγιστη παραγωγή εστέρα. Η αντίδραση μπορεί να γίνει παρουσία καταλύτη. Ως καταλύτες είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν αλκάλια, οξέα, ή ένζυμα. Τα αλκάλια περιλαμβάνουν το NaOH, το KOH, τα ανθρακικά άλατα και αντίστοιχα αλκοξείδια νατρίου και καλίου όπως το μεθοξύ του νατρίου, το αιθοξύ του νατρίου, το προποξύ του νατρίου και το βουτοξύ του νατρίου. Το αλκοξείδιο είναι μια συζευγμένη βάση μιας αλκοόλης και επομένως αποτελεί μια οργανική ομάδα που συνδέεται με ένα αρνητικά φορτισμένο άτομο οξυγόνου. Το θεικό οξύ, τα σουλφονικά οξέα και το υδροχλωρικό οξύ μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως όξινοι καταλύτες, ενώ τα ένζυμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιοκαταλύτες. Η μετεστεροποίηση με χρήση αλκαλικού καταλύτη είναι πολύ γρηγορότερη από αυτή με χρήση όξινου καταλύτη και χρησιμοποιείται συχνότερα.

Για την περίπτωση της μετεστεροποίησης παρουσία αλκαλικού καταλύτη, τα γλυκερίδια και η αλκοόλη πρέπει να είναι πλήρως άνυδρα γιατί η παρουσία νερού μπορεί να μετατρέψει την διαδικασία μετεστεροποίησης σε διαδικασία σαπωνοποίησης με αποτέλεσμα την δημιουργία σαπουνιού (Hoydonckx et al. 2004). Το σαπούνι



μειώνει την παραγωγή εστέρων και καθιστά δύσκολο το διαχωρισμό του εστέρα και της γλυκερίνης καθώς και της πλύσης ύδατος. Επιπλέον για τη μετεστεροποίηση παρουσία αλκαλικού καταλύτη απαιτείται χαμηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα. Εάν υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα ύδωρ και ελεύθερων λιπαρών οξέων στα τριγλυκερίδια, τότε πιο κατάλληλος καταλύτης για την μετεστεροποίηση είναι ο όξινος καταλύτης (Noureddini et al, 1997). Τα τριγλυκερίδια μπορούν να καθαρισθούν με σαπωνοποίηση και να μετεστεροποιηθούν έπειτα χρησιμοποιώντας έναν αλκαλικό καταλύτη.

Οι φυσικές ιδιότητες των πρωτογενών χημικών προϊόντων της μετεστεροποίησης παρουσιάζονται στους δυο πίνακες που παρατίθενται κατωτέρω. Τα σημεία βρασμού και τήξης των λιπαρών οξέων, των μεθυλικών εστέρων και τα μονό-, δι-, και τριγλυκεριδίων αυξάνονται όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στις μοριακές αλυσίδες άνθρακα, αλλά μειώνονται όσο αυξάνεται ο αριθμός των διπλών δεσμών. Τα σημεία τήξης των τρι-, δι-, και μονογλυκεριδίων αυξάνονται λόγω της πολικότητας των μορίων και των δεσμών υδρογόνου.

**Πίνακας 2-7 Φυσικές ιδιότητες χημικών ενώσεων που προκύπτουν από μετεστεροποίηση (Demirdas, 2002)**

Όνομα	Ειδικό βάρος g/ml (°C)	Σημείο τήξης (°C)	Σημείο βρασμού (°C)
Methyl Myristate	0.875 (75)	18.8	-
Methyl Palmitate	0.825 (75)	30.6	196.0
Methyl Stearate	0.850	38.0	215.0
Methyl Oleate	0.875	-19.8	190.0
Methanol	0.792	-97.0	64.7
Ethanol	0.789	-112.0	78.4
Glycerol	1.260	17.9	290.0

Methyl Myristate, *Μεθυλικός εστέρας μυριστικού οξέως* (C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>)

Methyl Palmitate, *Μεθυλικός εστέρας παλμιτικού οξέως* (C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>)

Methyl Stearate, *Μεθυλικός εστέρας στεατικού οξέως* (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>)

Methyl Oleate, *Μεθυλικός εστέρας ελαιικού οξέως* (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>)



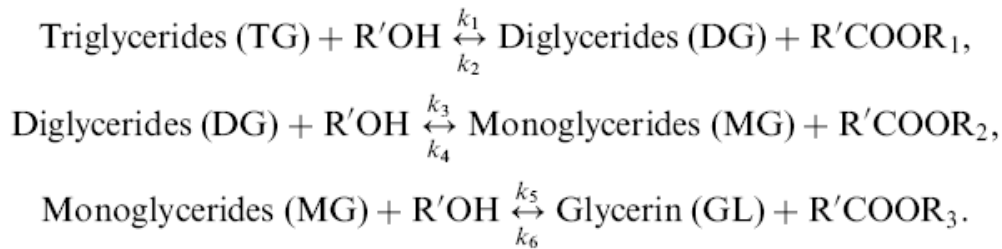
**Πίνακας 2-8 Σημείο τήξεως των Λιπαρών οξέων, μεθυλεστέρων, και μονο-, δι-, και τριγλυκεριδίων (Fukuda et al, 2001)**

Λιπαρά οξέα		Σημείο τήξεως (°C)				
Όνομα	Άτομα άνθρακα	Οξύ	Μεθύλιο	1-Μονογλυκερίδιο	1.3-Διγλυκερίδιο	Τριγλυκερίδιο
Myristic	14	54.4	18.8	70.5	66.8	57.0
Palmitic	16	62.9	30.6	77.0	76.3	63.5
Stearic	18	69.6	39.1	81.5	79.4	73.1
Oleic	18:1	16.3	-19.8	35.2	21.5	5.5
Linoleic	18:2	-6.5	-35.0	12.3	-2.6	-13.1

Μετά την μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων, τα παράγωγα της αντίδρασης είναι ένα μίγμα από εστέρες, γλυκερόλη, αλκοόλη, καταλύτη και τρι-, δι-, και μονογλυκερίδια. Η λήψη καθαρών εστέρων δεν ήταν εύκολη, δεδομένου ότι υπήρξαν στοιχεία και ενώσεις δεσμευμένες με τους εστέρες, όπως δι- και μονογλυκερίδια (Fukuda et al. 2001). Τα μονογλυκερίδια προκαλούν το σχηματισμό θολότητας στο μίγμα των εστέρων. Αυτό το πρόβλημα ήταν πολύ προφανές, ειδικά κατά την μετεστεροποίηση των ζωικών λιπών. Αυτές οι ενώσεις αυξάνουν επιπλέον την ελάχιστη θερμοκρασία ροής και το σημείο εξάτμισης.

#### 2.1.18.2 Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΚΑΙ Η ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Η μετεστεροποίηση αποτελεί ένα σύνολο από διαδοχικές, αντιστρέψιμες αντιδράσεις (Fukuda et al. 2001). Ο σχηματισμός της γλυκερόλης από τριακυλογλυκερόλες προχωρούν σε στάδια μέσω των δι και μονοακυλογλυκερολών, με το σχηματισμό ενός μορίου αλκυλεστέρα λιπαρού οξέος σε κάθε στάδιο. Από την παρατήρηση ότι οι διάκυλογλυκερόλες φτάνουν σε μέγιστο συγκέντρωσης πριν από τις μονοακυλογλυκερόλες, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το τελευταίο βήμα του σχηματισμού της γλυκερόλης από τις μονοακυλογλυκερόλες, προχωρεί πολύ πιο γρήγορα από το σχηματισμό των μονοακυλογλυκερολών από τις διακυλογλυκερόλες. Στην παραγωγή των αλκυλεστέρων των φυτικών ελαίων, η αντίστροφη αντίδραση δεν πραγματοποιείται, ή είναι αμελητέα εξαιτίας του σχηματισμού της γλυκερόλης που δεν είναι διαλυτή με το κύριο προϊόν, εξαιτίας δηλαδή της δημιουργίας ενός συστήματος δύο φάσεων.

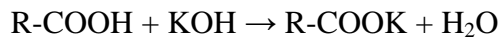


[Fangrui et al, 1999]

Ο μηχανισμός αντίδρασης της μετεστεροποίησης παρουσία αλκαλικού καταλύτη διατυπώθηκε ως μια διαδικασία τριών βημάτων (Fangrui et al, 1999). Το πρώτο βήμα είναι η αντίδραση με το άτομο άνθρακα καρβονυλίων των μορίων των τριγλυκεριδίων με το ανιόν της αλκοόλης (ιόν μεθοξειδίου) για να διαμορφώσει έναν τετραεδρικό ενδιάμεσο παράγωγο. Στο δεύτερο βήμα αυτό το παράγωγο αντιδρά με μια αλκοόλη (μεθανόλη) για να αναπαραγάγει το ανιόν της αλκοόλης (ιόν μεθοξειδίου). Στο τελευταίο βήμα, ο επανασηματισμός του τετραεδρικού ενδιάμεσου παραγώγου οδηγεί στο σχηματισμό ενός εστέρα λιπαρού οξέος και ενός διγλυκεριδίου. Όταν NaOH, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ή άλλοι παρόμοιοι αλκαλικοί καταλύτες αναμιγνύονται με αλκοόλη, τότε διαμορφώνονται συζευγμένες βάσεις αλκοολών (Demirbas, 2003). Ένα μικρό ποσό ύδατος, που παράγεται στην αντίδραση, μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό σαπουνιών κατά τη διάρκεια της μετεστεροποίησης. Κατωτέρω συνοψίζεται ο μηχανισμός της μετεστεροποίησης.

### 2.1.18.3 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ

Οι Clark et al. (2002) επισήμαναν ότι οι αρχικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για μετεστεροποίηση τριγλυκεριδίων παρουσία αλκαλικού καταλύτη πρέπει να καλύπτουν συγκεκριμένες προδιαγραφές. Τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια συνήθως περιέχουν 2-7% σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και τα ζωικά λίπη περιέχουν 5-30% σε ελεύθερα λιπαρά οξέα. Μερικές πρώτες ύλες πολύ χαμηλής ποιότητας μπορούν να περιέχουν έως και 100% σε ελεύθερα λιπαρά οξέα. Όταν ένας βασικός καταλύτης προστίθεται σε τέτοιες ύλες, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα αντιδρούν με τον καταλύτη και σχηματίζουν σαπούνι και νερό όπως φαίνεται με την παρακάτω αντίδραση.



Σε συγκεντρώσεις μέχρι 5% ελεύθερων λιπαρών οξέων, η αντίδραση μπορεί να καταλύεται ικανοποιητικά με την χρήση αλκαλικού καταλύτη, αλλά επιπλέον καταλύτης θα πρέπει να προστεθεί για την αναπλήρωση της ποσότητας που αντέδρασε στην παραπάνω αντίδραση σαπωνοποίησης. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης το σαπούνι που παράγεται ή απομακρύνεται με τη γλυκερόλη ή ξεπλένεται στο στάδιο του ξεπλύματος με νερό. Όταν το επίπεδο των ελεύθερων λιπαρών οξέων είναι μεγαλύτερο από 5%, ο σάπωνας που παράγεται δυσχεραίνει το διαχωρισμό της γλυκερόλης από τον μεθυλεστέρα και συμβάλει στο σχηματισμό γαλακτώματος κατά τη διάρκεια ξεπλύματος με νερό

Το νερό αποτελεί αιτία σχηματισμού σαπουνιού, το οποίο αντιδρά με τον καταλύτη και μειώνει την αποτελεσματικότητα της κατάλυσης. Τα αποτελέσματα της σαπωνοποίησης είναι μια αύξηση της τιμής του ιξώδους, ο σχηματισμός gel και παράλληλα καθίσταται δύσκολος ο διαχωρισμός της γλυκερίνης. Οι Xiaoling et al (2009), και οι Demirbas (2003) επισήμαναν την σημασία των άνυδρων και χωρίς λιπαρά οξέα ελαίων. Ο Kegl (2008) υποστήριξε ότι η παραγωγή εστέρα μειώνεται σημαντικά εάν τα αντιδραστήρια δεν καλύπτουν τις απαιτούμενες προδιαγραφές. Το υδροξείδιο νατρίου ή το μεθοξείδιο νατρίου αντιδρά με την υγρασία και το διοξείδιο του άνθρακα που περιέχεται στον αέρα, και μικραίνει την αποτελεσματικότητά τους. Ωστόσο η διαδικασία της μετεστεροποίησης δεν απαιτεί την παρουσία αζώτου, σε αντίθεση με τις δηλώσεις των (Felizardo et al, 2006). Ο αντιδραστήρας μπορεί να είναι ανοικτός στην ατμόσφαιρα μέσω ενός συμπυκνωτή. Το οξυγόνο που είναι διαλυμένο στο έλαιο διαφεύγει στην ατμόσφαιρα όταν θερμανθεί το αντιδραστήριο. Αυτή η διαδικασία διευκολύνεται από τον ατμό της αλκοόλης.

Μετά από έρευνες πάνω στις επιπτώσεις των ελεύθερων λιπαρών οξέων και του νερού στην μετεστεροποίηση ζωικών λιπών με μεθανόλη, αποδείχθηκε ότι η συγκέντρωση νερού στα λίπη πρέπει να διατηρείται σε τιμές περίπου 0.06% w/w και τα ελεύθερα λιπαρά οξέα που εμπεριέχονται σε αυτά τα λίπη στις τιμές περίπου 0.5% w/w, ώστε να επιτευχθούν οι βέλτιστες μετατροπές (Ma et al. 1999). Το περιεχόμενο υγρασίας αποτελεί μια σημαντικότερη μεταβλητή στην διαδικασία της μετεστεροποίησης από ότι η παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων.



#### 2.1.18.4 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ

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

Μια από τις πιο σημαντικές μεταβλητές στον σχηματισμό εστέρων είναι η μοριακή αναλογία αλκοόλης με τριγλυκερίδια. Η στοιχειομετρική αναλογία της μετεστεροποίησης απαιτεί 3 moles αλκοόλης και 1 mole γλυκεριδίων για την παραγωγή 3 moles εστέρων λιπαρού οξέως και 1 mole γλυκερίνης. Η μοριακή αναλογία εξαρτάται από τον τύπο του καταλύτη. Για παράδειγμα η αναλογία BuOH με έλαιο σόγιας, παρουσία όξινου καταλύτη είναι 30:1 ενώ η αναλογία με αλκαλικό καταλύτη είναι μόνο 6:1 για την λήψη ίσης ποσότητας εστέρων (Freedman et al. 2003).

Οι Kalligeros et al (2003) υποστήριξαν ότι το πιο πρακτικό εύρος μοριακής αναλογίας είναι μεταξύ των τιμών 3.3 έως 5.25:1, μεθανόλης προς φυτικά έλαια. Η αναλογία 4.8:1 χρησιμοποιήθηκε σε μερικές περιπτώσεις με μια απόδοση 97-98% ανάλογα με την ποιότητα των ελαίων. Εάν χρησιμοποιηθεί η διαδικασία μετεστεροποίησης των τριών σταδίων, τότε αυτή η μοριακή αναλογία μειώνεται σε 3.3:1. Η μεθανόλη παρούσα σε ποσά ανωτέρω των 1,75 ισοδύναμων έτεινε να αποτρέψει το διαχωρισμό της γλυκερίνης μέσω της βαρύτητας, προσθέτοντας κατά συνέπεια περισσότερο κόστος στη διαδικασία.

Μεγαλύτερες μοριακές αναλογίες οδηγούν σε αποτελέσματα μεγαλύτερης απόδοσης στο σχηματισμό εστέρων σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Κατά την αιθανόλυση των ελαίων φιστικιού, μια αναλογία 6:1 αποδίδει περισσότερη γλυκερίνη από ότι η μοριακή αναλογία 3:1. Όταν μια μεγάλη ποσότητα ελεύθερων λιπαρών οξέων είναι παρούσα στα έλαια, τότε απαιτείται μια υψηλότερη μοριακή αναλογία της τάξεως 15:1, με παρουσία όξινου καταλύτη. Ο Knothe, (2006) ερευνήσε την επίδραση της μοριακής αναλογίας (από 1:1 έως 6:1) στο σχηματισμό εστέρων, των φυτικών ελαίων. Τα έλαια σόγιας, ηλιανθου, φιστικιού και σπόρων βάμβακος έχουν την ίδια περίπου συμπεριφορά και η μέγιστη μετατροπή τους (93-98%) παρουσιάζεται στην μοριακή αναλογία 6:1. Επίσης η ίδια μοριακή αναλογία χρησιμοποιήθηκε για την μετεστεροποίηση ζωικών λιπών με μεθανόλη (Ali et al. 1995). Γενικότερα οι παράμετροι 60°C και 6:1 μοριακής αναλογίας αλκοόλης / ελαίου έχουν καθιερωθεί





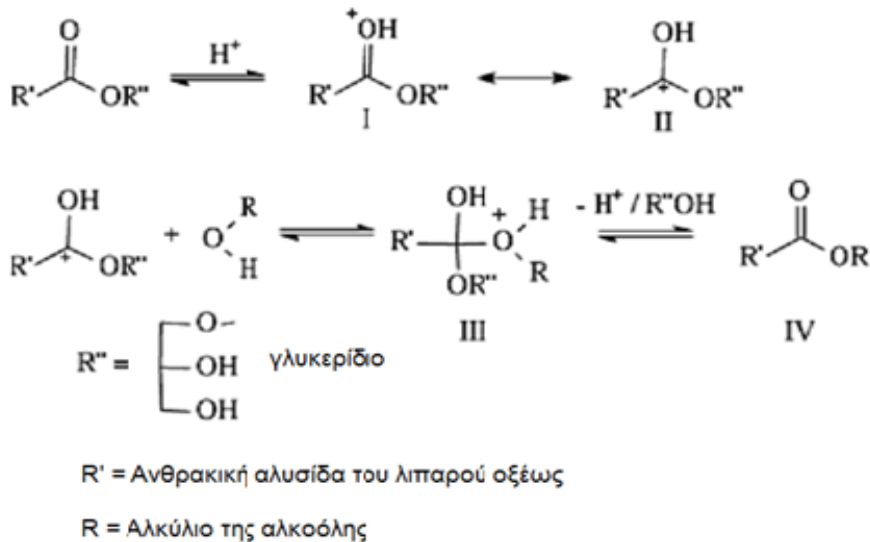
στην μετεστεροποίηση με μεθανόλη ενώ άλλες αλκοόλες όπως η αιθανόλη και η βουτανόλη απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες (75 και 114°C αντίστοιχα) για να δώσουν τη μέγιστη απόδοση.

#### 2.1.18.5 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

Οι καταλύτες κατηγοριοποιούνται στους αλκαλικούς, στους όξινους και στα ένζυμα. Η μετεστεροποίηση παρουσία αλκαλικού καταλύτη είναι πολύ πιο γρήγορη από αυτή παρουσία όξινου καταλύτη (Ahlvik, 2003). Στους 32°C το 99% της αντίδρασης μετεστεροποίησης έχει ολοκληρωθεί σε τέσσερις ώρες όταν χρησιμοποιείται ένας αλκαλικός καταλύτης (NaOH ή NaOMe). Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 60°C έχοντας μια μοριακή αναλογία αλκοόλης / ελαίου ίση με 6:1, η αντίδραση ολοκληρώνεται σε 1 ώρα δίνοντας μέθυλο ή βούτυλο εστέρες, αντίστοιχα. Για αυτό το λόγο, μαζί με το γεγονός ότι οι αλκαλικοί καταλύτες είναι λιγότερο διαβρωτικές ουσίες από τους όξινους, σε βιομηχανική κλίμακα προτιμούν συνήθως τους βασικούς καταλύτες, όπως τα αλκοξειδία και τα υδροξειδία των αλκαλίων καθώς επίσης και τα ανθρακικά άλατα νατρίου ή καλίου.

##### A. Μετεστεροποίηση παρουσία όξινου καταλύτη

Τα οξέα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες σε αυτή τη διαδικασία είναι το θειικό οξύ, το φωσφορικό οξύ, το υδροχλωρικό οξύ και το σουλφονικό οξύ. Κυρίως το σουλφονικό και το θειικό οξύ δίνουν πολύ υψηλές αποδόσεις, αλλά οι αντιδράσεις είναι αργές, απαιτώντας θερμοκρασίες επάνω από 100°C και χρόνο περισσότερο από 3 ώρες για να φθάσουν σε πλήρη μετατροπή. Μελέτες έδειξαν (Balat, 2005), ότι η μεθανόλυση του ελαίου σόγιας, παρουσία 1 mol% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, με μοριακή αναλογία ελαίου- αλκοόλης 1:30 στους 65°C, απαιτεί 50 ώρες για να φθάσει στην πλήρη μετατροπή του φυτικού ελαίου (> 99%), ενώ η βουτανόλυση (στοιχ. 117°C) και η αιθανόλυση (στοιχ. 78°C), που απαιτούν τις ίδιες ποσότητες καταλύτη και αλκοόλης, απαιτούν 3 και 18 ώρες, αντίστοιχα. Ο μηχανισμός της μετεστεροποίησης των φυτικών ελαίων με καταλύτη οξύ παρουσιάζεται παρακάτω, για μονογλυκερίδια. Εντούτοις, μπορεί να επεκταθεί για δι- και τριγλυκερίδια.



Εικόνα : Mechanism of base catalyzed transesterification.

[Majewski, 2005]

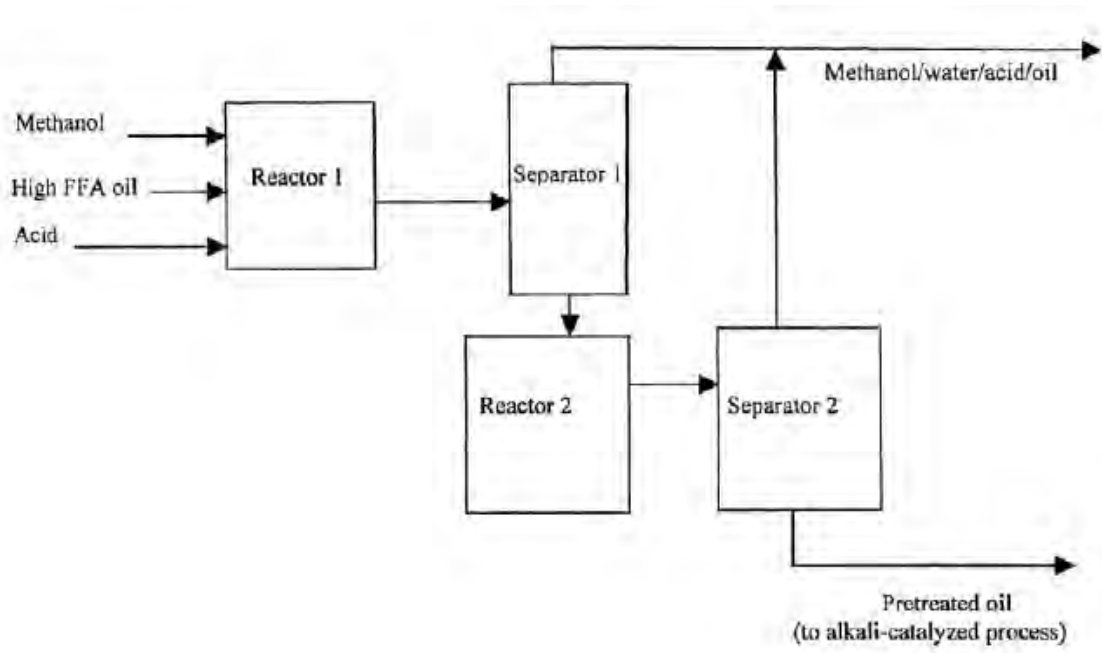
Η πρωτονίωση του καρβονυλίου του εστέρα οδηγεί στο καρβοκατιόν II που, μετά από μια πυρηνόφιλη προσβολή της αλκοόλης, παράγει την τετραεδρική ενδιάμεση μορφή III, η οποία αποβάλλει τη γλυκερίνη για να διαμορφώσει τον νέο εστέρα IV, και να αναπαραγάγει τον καταλύτη  $H^+$ .

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

Μια διαδικασία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν προεπεξεργασία για την μετατροπή των ελεύθερων λιπαρών οξέων σε μεθυλεστέρες και έτσι να μειωθεί η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα παρουσιάζεται στο επόμενο σχήμα. Μετά την επεξεργασία αυτή και ενώ η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι χαμηλή, το επεξεργασμένο έλαιο μπορεί να μετεστεροποιηθεί με ένα αλκαλικό καταλύτη για την μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε εστέρες.



Εικόνα 2-2: Σχηματικό διάγραμμα ροής για την παραγωγή βιοντίζελ (Jon Van Gerpen, 2005)



Όπως φαίνεται στην αντίδραση σχηματίζεται νερό και αν αυτό παραμείνει στην αντίδραση την σταματάει πολύ πριν αυτή ολοκληρωθεί. Έτσι προτάθηκε να γίνεται διαχωρισμός της (περίσσειας) αλκοόλης από το προεπεξεργασμένο έλαιο μετά την αντίδραση. Απομάκρυνση αυτής της αλκοόλης επίσης απομακρύνει την ποσότητα του παραγόμενου νερού κατά την εστεροποίηση και επιτρέπει έτσι ένα δεύτερο βήμα εστεροποίησης αυξάνοντας την απόδοσή της, ή εναλλακτικά μπορεί να συνεχιστεί η διαδικασία της μετεστεροποίησης παρουσία αλκαλικού καταλύτη. Το μείγμα αλκοόλης –νερού επίσης θα περιέχει μια ποσότητα διαλυμένων ελαίων και ελεύθερων λιπαρών οξέων που πρέπει να απομακρυνθούν και να επανεπεξεργαστούν.

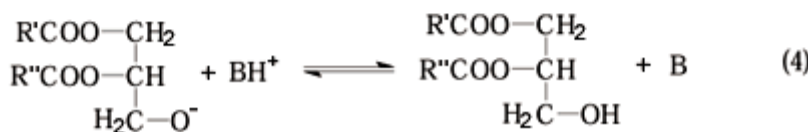
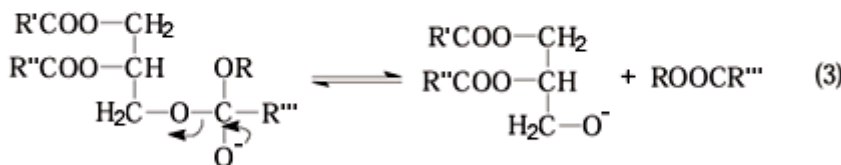
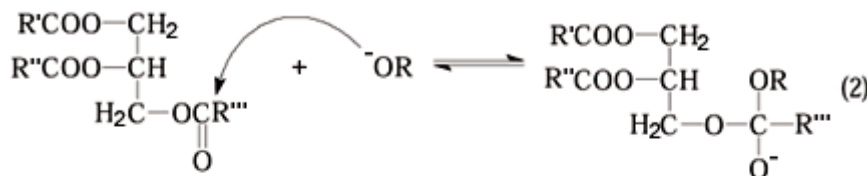
### B. Μετεστεροποίηση παρουσία αλκαλικού καταλύτη

Ως αλκαλικές ενώσεις στην διαδικασία της μετεστεροποίησης χρησιμοποιούνται το υδροξείδιο του νατρίου, το μεθοξείδιο του νατρίου, το υδροξείδιο του καλίου, το μεθοξείδιο του καλίου, το αμίδιο του νατρίου ( $\text{NaNH}_2$ ), το υδρίδιο του νατρίου ( $\text{NaH}$ ), το αμίδιο του καλίου και το υδρίδιο του καλίου. Το μεθοξείδιο του νατρίου είναι πιο αποτελεσματικό από το υδροξείδιο του νατρίου (Panoutsou et al. 2008) εξαιτίας του γεγονότος ότι κατά την ανάμιξη με  $\text{NaOH}$  παράγεται μια μικρή ποσότητα νερού. Το  $\text{NaOH}$  και το  $\text{NaOCH}_3$  φθάνει στο μέγιστο της δραστηρότητας του σε ποσοστό 0.3 και 0.5% w/w του ζωικού λίπους, αντιστοίχως. Το υδροξείδιο του νατρίου, ωστόσο,



επιλέχθηκε ως καταλύτης στην μετεστεροποίηση λιπών και ελαίων λόγω του χαμηλού του κόστους και χρησιμοποιείται σε ευρεία κλίμακα παραγωγής βιοντίζελ. Ο σχηματισμός εστέρα με αναλογία 6:1, από 1% NaOH και 0.5% NaOCH<sub>3</sub> είναι περίπου ο ίδιος μετά από 60 min (Panoutsou et al. 2008). Η μετεστεροποίηση ελαίου σόγιας με μεθανόλη, αιθανόλη και βουτανόλη, παρουσία καταλύτη 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> δεν ήταν ικανοποιητική όταν οι μοριακές αναλογίες ήταν 6:1 και 20:1 (Panoutsou et al. 2008). Ενώ η μοριακή αναλογία 30:1 οδηγεί σε ένα υψηλό ποσοστό σχηματισμού μεθυλικών εστέρων.

Ο μηχανισμός της μετεστεροποίησης των φυτικών ελαίων με καταλύτη κάποια βάση παρουσιάζεται παρακάτω (Sridharan & Mathai 1974, Eckey 1956):



[Fangrui et al, 1999]

Κατά το πρώτο στάδιο (εξίσωση 1) αντιδρά η βάση B με την αλκοόλη παράγοντας αλκοξειδίο και πρωτονιομένο καταλύτη. Η πυρηνόφιλη προσβολή του αλκοξειδίου στο καρβονύλιο του τριγλυκεριδίου παράγει ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο (εξίσωση 2) από το οποίο σχηματίζονται ο αλκυλεστέρας και το αντίστοιχο ανιόν του διγλυκεριδίου (εξίσωση 3). Το τελευταίο αφαιρεί το πρωτόνιο από τον καταλύτη,



αναπαράγοντας κατά συνέπεια τα δραστικά συστατικά (εξίσωση 4). που είναι τώρα ικανά να αντιδράσουν με ένα δεύτερο μόριο αλκοόλης αρχίζοντας έναν άλλο καταλυτικό κύκλο.

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

Μελέτες πάνω στην κινητική έχουν γίνει από τον Demirbas, Fukuda et al, Nouredini & Xiaoling et al. Η γενική μορφή του συνόλου των διαφορικών εξισώσεων που εμπεριέχονται στην διαδικασία της μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων παρουσιάζονται στην συνέχεια.

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{TG}]}{dt} &= -k_1[\text{TG}][\text{A}] + k_2[\text{DG}][\text{A}] - k_7[\text{TG}][\text{A}]^3 + k_8[\text{A}][\text{GL}]^3, \\ \frac{d[\text{DG}]}{dt} &= k_1[\text{TG}][\text{A}] - k_2[\text{DG}][\text{E}] - k_3[\text{DG}][\text{A}] + k_4[\text{MG}][\text{E}], \\ \frac{d[\text{MG}]}{dt} &= k_3[\text{DG}][\text{A}] - k_4[\text{MG}][\text{E}] - k_5[\text{MG}][\text{A}] + k_6[\text{E}][\text{GL}], \\ \frac{d[\text{TG}]}{dt} &= k_1[\text{TG}][\text{A}] - k_2[\text{DG}][\text{E}] + k_3[\text{DG}][\text{A}] - k_4[\text{MG}][\text{E}] \\ &\quad + k_5[\text{MG}][\text{A}] - k_6[\text{GL}][\text{E}] + k_7[\text{TG}][\text{A}]^3 - k_8[\text{E}]^3[\text{GL}], \\ \frac{d[\text{TG}]}{dt} &= k_5[\text{ML}][\text{A}] - k_6[\text{GL}][\text{E}] + k_7[\text{TG}][\text{A}]^3 - k_8[\text{GL}][\text{E}]^3, \\ \frac{d[\text{A}]}{dt} &= -\frac{d[\text{E}]}{dt}.\end{aligned}$$

Ο συντελεστής A εκφράζει την συγκέντρωση της αλκοόλης και ο συντελεστής E την συγκέντρωση των εστέρων. Η κινητική παράμετρος υπολογίζεται από την εξίσωση :

$$k(T) = AT^n \exp^{-E/RT}.$$

Για τις διάφορες τιμές του  $k(T)$  ο Nouredini στους 50°C έδωσε τον επόμενο πίνακα

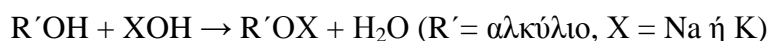
**Πίνακας 2-9: Μονάδες κινηματικών παραμέτρων**

Values of the kinetics parameter

Kinetics parameter	Value
$k_1$	0.049
$k_2$	0.102
$k_3$	0.218
$k_4$	1.280
$k_5$	0.239
$k_6$	0.007
$k_7$	7.84E-5
$k_8$	1.58E-5

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

Εντούτοις, ακόμα κι αν χρησιμοποιηθεί ένα άνυδρο μίγμα αλκοόλης- ελαίου, κάποια ποσότητα νερού παράγεται στο σύστημα από την αντίδραση του υδροξειδίου με την αλκοόλη. Η παρουσία ύδατος προκαλεί την υδρόλυση μιας ποσότητας από τον παραχθέντα εστέρα, με τον επακόλουθο σχηματισμό σαπουνιών. Αυτή η ανεπιθύμητη σαπωνοποίηση μειώνει την παραγωγή εστέρα και δυσκολεύει αρκετά την παραλαβή της γλυκερίνης λόγω του σχηματισμού γαλακτωμάτων.



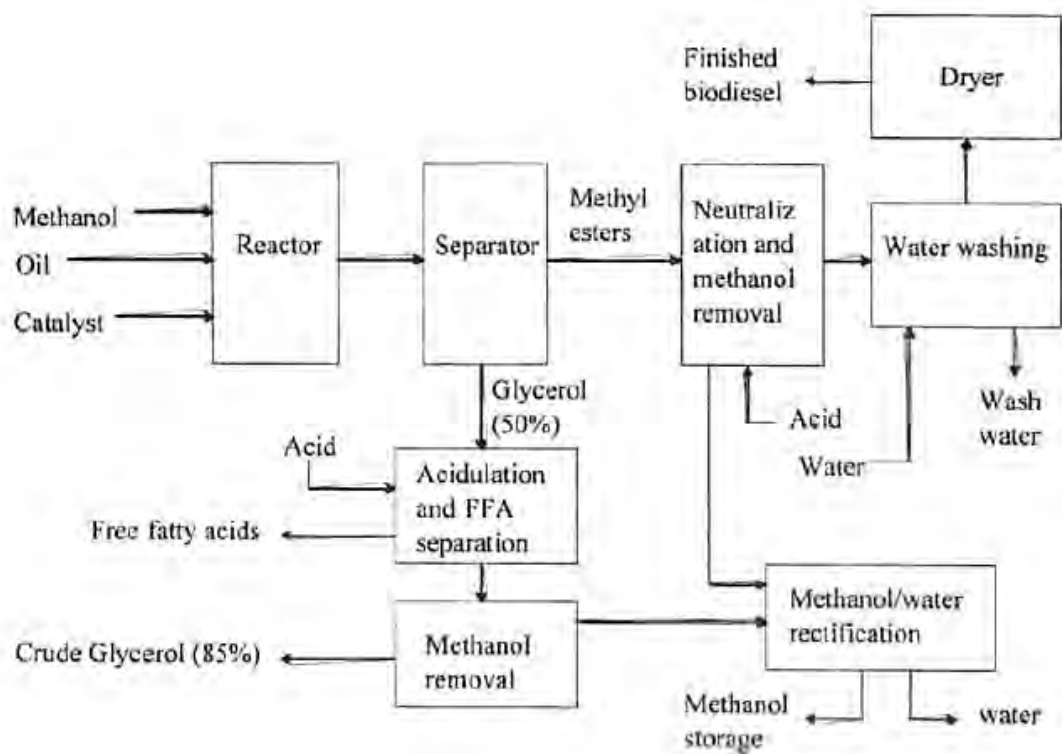
Οι καταλύτες KOH και NaOH είναι υγροσκοπικοί και πρέπει να ληφθούν προφυλάξεις, όπως η δημιουργία ατμόσφαιρας αζώτου κατά τη φύλαξη τους για την αποφυγή της επαφής με υγρασία. Από αναφορές επίσης περιγράφεται ότι η γλυκερόλη που λαμβάνεται είναι καθαρότερη όταν χρησιμοποιούνται ως καταλύτες αλκοξειδία.

Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται διαγραμματικά το σύνολο και η σειρά των διαδικασιών που εμπλέκονται στην παραγωγή βιοντίζελ από πρώτες ύλες που περιέχουν χαμηλές συγκεντρώσεις ελεύθερων λιπαρών οξέων. Τέτοιες ύλες είναι η ελαιοκράμβη, το σογιέλαιο και τα απόβλητα ελαίων των εστιατορίων. Η αλκοόλη, ο καταλύτης και το έλαιο ενώνονται σε ένα αντιδραστήρα και αναδεύονται για μια περίπου ώρα στους



60°C. Μικρότερες μονάδες χρησιμοποιούν αναδευόμενους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch αντιδραστήρες), αλλά οι περισσότερες μεγάλες μονάδες (παραγωγή >4·10<sup>6</sup> λίτρα το χρόνο) χρησιμοποιούν συνεχούς λειτουργίας αντιδραστήρες ή αυλωτούς αντιδραστήρες.

**Εικόνα 2-3: Διάγραμμα ροής (μετεστεροποίηση) για την παραγωγή βιοντίζελ**



[Gerpen J, 2005]

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται στα ανώτερα στάδια αντίδρασης είναι η αρχική πρόσθεση περίπου του 80% της αλκοόλης και του καταλύτη στο έλαιο σε ένα πρώτο στάδιο του CSTR, ενώ το υπόλοιπο 20% της αλκοόλης και του καταλύτη προστίθεται σε ένα δεύτερο αντιδραστήρα. Αυτό το σύστημα παρέχει μια πλήρη αντίδραση με χαρακτηριστικό τη χρησιμοποίηση λιγότερης αλκοόλης από τα συστήματα ενός βήματος. Μετά την αντίδραση, η γλυκερόλη απομακρύνεται από τους μεθυλεστέρες. Εξαιτίας της χαμηλής διαλυτότητας της γλυκερόλης στους εστέρες, αυτός ο διαχωρισμός γίνεται γρήγορα και μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε μια δεξαμενή καθίζησης είτε με φυγόκεντρο. Η περίσσεια της αλκοόλης τείνει να είναι ένας διαλυτοποιητής του συστήματος των δυο φάσεων και μπορεί να καθυστερήσει τον



διαχωρισμό. Όμως η περίσσεια της μεθανόλης δεν απομακρύνεται από την αντίδραση μέχρι να διαχωριστούν οι εστέρες και η γλυκερόλη εξαιτίας της ανησυχίας για αντιστροφή της αντίδρασης μετεστεροποίησης. Νερό μπορεί να προστεθεί στο προϊόν της αντίδρασης στο τέλος για τη βελτίωση του διαχωρισμού από τη γλυκερόλη. Μετά το διαχωρισμό από τη γλυκερόλη, οι μεθυλεστέρες εισέρχονται σε ένα στάδιο ουδετεροποίησης διαμέσου αρχικά μιας έκπλυσης με μεθανόλη, συνήθως μέσω διαπίδυσης κενού (flash vacuum) ή με εξάτμιση από στρώμα κατάπτωσης (falling film evaporator), πριν από το ξέπλυμα με το νερό.

Στην συνέχεια προστίθεται οξύ στο προϊόν βιοντίζελ για την εξουδετέρωση υπολείμματος καταλύτη και για την απομάκρυνση σάπωνος που πιθανόν να σχηματίστηκε κατά την αντίδραση. Οι σάπωνες αντιδρούν με το οξύ προς σχηματισμό υδατοδιαλυτών αλάτων. Τα άλατα απομακρύνονται κατά το ξέπλυμα με νερό και τα ελεύθερα λιπαρά οξέα παραμένουν στο βιοντίζελ. Το βήμα του ξεπλύματος με νερό αποσκοπεί στην απομάκρυνση κάθε εναπομείναντος ίχνους καταλύτη, σάπωνος, αλάτων μεθανόλης ή ελεύθερης γλυκερόλης από το βιοντίζελ. Η εξουδετέρωση πριν το ξέπλυμα, ελαττώνει τον όγκο νερού που απαιτείται και ελαττώνει την τάση σχηματισμού γαλακτωμάτων όταν προστίθεται το νερό έκπλυσης στο βιοντίζελ. Μετά από το στάδιο καθαρισμού, η υγρασία απομακρύνεται από το βιοντίζελ μέσω ενός συστήματος vacuum flash.

Η εκρέουσα φάση της γλυκερόλης που φεύγει από το διαχωριστή περιέχει 50% γλυκερόλη, κάποια ποσότητα από την περίσσεια της μεθανόλης και το μεγαλύτερο μέρος του καταλύτη και του σάπωνος. Σε αυτή τη μορφή η γλυκερόλη έχει μικρή αξία και η διαχείριση της ως απόβλητο είναι δύσκολη. Το περιεχόμενο της σε μεθανόλη την καθιστούν τοξικό απόβλητο. Το πρώτο βήμα στο ραφινάρισμα της γλυκερόλης είναι συνήθως η προσθήκη οξέος. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα δεν είναι διαλυτά στη γλυκερόλη και αναδύονται στην κορυφή όπου απομακρύνονται και ανακυκλώνονται. Τα άλατα παραμένουν με τη γλυκερόλη, αν και κάποια κατακρημνίζονται. Μετά το διαχωρισμό των ελεύθερων λιπαρών οξέων, απομακρύνεται η μεθανόλη από τη γλυκερόλη μέσω ενός vacuum flash ή κάποιου άλλου τύπου εξάτμισης. Σε αυτό το σημείο η γλυκερόλη πρέπει να έχει μια καθαρότητα γύρω στο 85%. Η μεθανόλη που απομακρύνεται από το μεθυλεστέρα και τη γλυκερόλη, έχει την τάση να συνδέεται με ποσότητες νερού που πιθανόν εισέρχονται στη διαδικασία. Αυτό το νερό πρέπει να απομακρυνθεί σε μια αποστακτική κολώνα πριν η μεθανόλη επιστραφεί στη





διαδικασία. Αυτό το βήμα είναι πιο δύσκολο εάν χρησιμοποιηθεί μια αλκοόλη όπως η αιθανόλη ή η ισοπροπανόλη που σχηματίζει αζεοτροπικό μείγμα με το νερό.

### Γ. Μετεστεροποίηση παρουσία ενζύμων ως καταλύτες

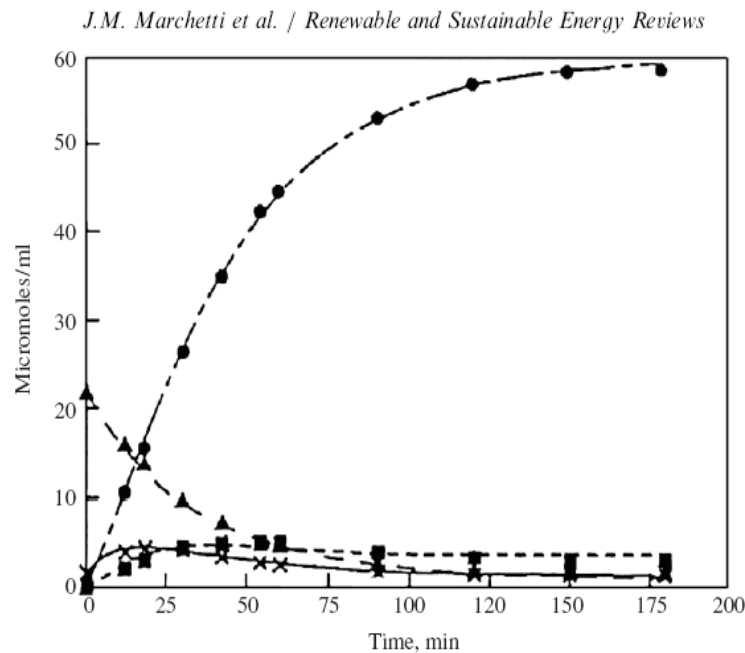
Πρόσφατα υιοθετήθηκε η χρήση ενζύμων ως καταλύτες για την μεθανόλυση των ελαίων καλαμποκιού με μια μετατροπή εστέρα > 98% (Demirbas, 2006) Λόγω της διαθεσιμότητάς τους και της ευκολίας με την οποία μπορούν να αντιμετωπιστούν, τα υδρολυτικά ένζυμα έχουν εφαρμοστεί ευρέως στην οργανική σύνθεση. Δεν απαιτούν οποιαδήποτε συνένζυμα, είναι εύλογα σταθερά, και ανέχονται συχνά τους οργανικούς διαλύτες. Αν και η διαδικασία μετεστεροποίησης που καταλύεται από ένζυμα δεν εφαρμόζεται ακόμα εμπορικά, νέα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί σε πρόσφατα άρθρα και πατέντες. Οι κοινές πτυχές αυτών των μελετών συνίστανται στη βελτιστοποίηση των όρων αντίδρασης (διαλύτης, θερμοκρασία, pH, τύπος μικροοργανισμού που παράγει το ένζυμο, κλπ.) προκειμένου να καθοριστούν τα κατάλληλα χαρακτηριστικά για βιομηχανική εφαρμογή. Εντούτοις, οι αποδόσεις της αντίδρασης καθώς επίσης και οι χρόνοι αντίδρασης είναι ακόμα δυσμενείς έναντι των καταλυμένων από βάση αντιδράσεων.

Ένα ένζυμο που προσέλκυσε το ενδιαφέρον είναι η λιπάση (lipase). Η λιπάση (ένζυμο αποικοδόμησης λιπών) είναι ένζυμο που χρησιμοποιείται για να καταλύσει κάποια αντίδραση όπως η υδρόλυση της γλυκερόλης, η αλκοούση και η οξυδύση. Ωστόσο έχει ανακαλυφθεί ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες στην διαδικασία της μετεστεροποίησης και της εστεροποίησης.

Στην συνέχεια παρατίθενται το διάγραμμα χρονικής μεταβολής της σύνθεσης του ελαίου σόγιας, με την χρήση λιπάσης ως καταλύτη Marchetti et al. (2007).



Εικόνα 2-4 Διάγραμμα χρονικής μεταβολής της σύνθεσης του ελαίου σόγιας



Change of components concentration with time. (●) Soybean butyl esters, (▲) soybean oils, (x) diglycerides, (■) monoglycerides.

[Gerpen, 2005]

Τα πλεονεκτήματα της χρήσης λιπάσης ως καταλύτη είναι:

1. Δυνατότητα ανανέωσης και επαναχρησιμοποίησης των υπολειμμάτων, γιατί υπάρχει δυνατότητα παραμονής των στον αντιδραστήρα εάν διατηρήσουμε την ροή της αντίδρασης σταθερή.
2. Μεγαλύτερη θερμική ευστάθεια του ενζύμου λόγω των φυσικών ιδιοτήτων του.
3. Ο διαχωρισμός από τα παράγωγα είναι ευκολότερος με την χρήση αυτού του καταλύτη.
4. Η χρήση άλλων ενζύμων κατά την αντίδραση, επιτρέπει την χρήση υψηλής συγκέντρωσης λιπάσης, παράγοντας που ενισχύει το βαθμό απόδοσης της αντίδρασης.
5. Η ακινητοποίηση των λιπιδίων θα μπορούσε να το προστατεύσει από το διαλύτη που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση και που θα αποτρέψει την συγκέντρωση ενζυμικών μορίων.



### Μερικά μειονεκτήματα

1. Μπορεί να μειωθεί η αρχική δραστικότητα, λόγω του όγκου των μορίων ελαίου.
  2. Ο αριθμός των ένζυμων που συμμετέχουν στην αντίδραση δεν είναι ομοιόμορφος.
  3. Ως βιοκαταλύτης είναι περισσότερο ακριβός από τα φυσικά ένζυμα
- Μια σύνοψη των πλεονεκτημάτων και των μειονεκτημάτων της κάθε τεχνολογικής δυνατότητας παραγωγής βιοντίζελ παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα

**Πίνακας 2-10 Σύγκριση των διαφόρων τεχνολογιών παραγωγής Βιοντίζελ**

Comparison of the different technologies to produce Biodiesel			
Variable	Alkali catalysis	Lipase catalysis	Acid catalysis
Reaction temperature (°C)	60–70	30–40	55–80
Free fatty acid in raw materials	Saponified products	Methyl esters	Esters
Water in raw materials	Interference with reaction	No influence	Interference with reaction
Yield of methyl esters	Normal	Higher	Normal
Recovery of glycerol	Difficult	Easy	Difficult
Purification of methyl esters	Repeated washing	None	Repeated washing
Production cost of catalyst	Cheap	Relatively expensive	Cheap

[Tyson, K. 2006]

#### 2.1.18.6 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Ο βαθμός μετατροπής αυξάνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος αντίδρασης. Οι Lardon et al. (2009) έκαναν δοκιμές πάνω στην μετεστεροποίηση ελαίων φιστικιού, σπόρων βάμβακος, ηλίανθου, και σόγιας με χρήση μεθανόλης σε μοριακή αναλογία 6:1, παρουσία καταλύτη 0.5% μεθοξειδίου του νατρίου και θερμοκρασίας 60°C. Μια απόδοση 80% παρατηρήθηκε μετά από 1 min στα έλαια της σόγιας και ηλίανθου. Μετά από 1h, οι μετατροπές ήταν περίπου ίδιες και για τα 4 έλαια (93-98%). Οι Ma et al. (1998) μελέτησαν την επίδραση του χρόνου στην μετεστεροποίηση ζωικών λιπών με μεθανόλη. Η αντίδραση ήταν πολύ αργή κατά την διάρκεια του πρώτου λεπτού



ανάμιξης και διασποράς της μεθανόλης στο ζωικό λίπος. Από το πρώτο έως το πέμπτο λεπτό, η αντίδραση έγινε πολύ γρήγορη. Η απόδοση μεθυλικών εστέρων ήταν ορατή από το 1 έως το 38 λεπτό. Ωστόσο η παραγωγή μειώθηκε και έφθασε στο μέγιστη τιμή της στα 15 λεπτά. Τα δι- και μονογλυκερίδια αυξήθηκαν στην αρχή και έπειτα μειώθηκαν. Στο τέλος η ποσότητα των μονογλυκεριδίων ήταν υψηλότερη από αυτή των διγλυκεριδίων.

#### 2.1.18.7 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Η διαδικασία της μετεστεροποίησης μπορεί να επιτευχθεί σε διάφορες θερμοκρασίες, ανάλογα με το τύπο ελαίου που χρησιμοποιείται. Κατά την μεθανόλυση του ρετσινόλαδου η αντίδραση ήταν πιο ικανοποιητική σε θερμοκρασίες μεταξύ 20-35°C με μια μοριακή αναλογία μεταξύ 6:1 με 12:1 και καταλύτη 0.005-0.35% (από το βάρος του ελαίου) NaOH. Για την μετεστεροποίηση του διυλισμένου ελαίου σόγιας με μεθανόλη (6:1) και χρήση καταλύτη 1% NaOH, χρησιμοποιήθηκαν 3 διαφορετικές θερμοκρασίες (Kulkarni et al. 2006). Μετά από 0.1h, η απόδοση εστέρα ήταν 94, 87 και 64% σε θερμοκρασίες 60, 45 και 32°C, αντίστοιχα. Μετά από 1h, ο σχηματισμός εστέρα ήταν όμοιος με αυτόν στους 60 και 45°C και ελαφρώς μικρότερος από αυτόν στους 32°C. Αντιλαμβανόμαστε πως η θερμοκρασία έχει μεγάλη επίδραση στο βαθμό μετατροπής και απόδοσης εστέρων.

#### 2.1.18.8 Η ΧΡΟΝΟΛΟΓΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

Οι Bradshaw και Meuly το 1944 επινόησαν μια διαδικασία παραγωγής σαπουνιών από φυσικά έλαια και λίπη. Αυτή ήταν μια διαδικασία κατά την οποία στο πρώτο στάδιο σχηματίζονταν εστέρες λιπαρών οξέων από έλαια, και στο δεύτερο στάδιο σχηματίζονταν σαπούνι από τους εστέρες. Τα ακατέργαστα έλαια διυλίζονταν για την απομάκρυνση μια συγκεκριμένης ποσότητας νερού, σωματιδίων που περιείχαν ελεύθερα λιπαρά οξέα, πρωτεϊνών, σωματιδίων που αποτελούν αιτία χρωματισμού και της ζάχαρης. Μετά την διύλιση το περιεχόμενο σε νερό ήταν λιγότερο από 1%. Η μετεστεροποίηση των ελαίων έγινε υπό συνθήκες θερμοκρασίας 25-100°C, 1.10-1.75 ισόδυναμα αλκοόλης και 0.1-0.5% καταλύτη κατά βάρος του ελαίου. Το ποσό αλκοόλης που απαιτήθηκε μειώθηκε ουσιαστικά όταν διαχωρίστηκε η διαδικασία

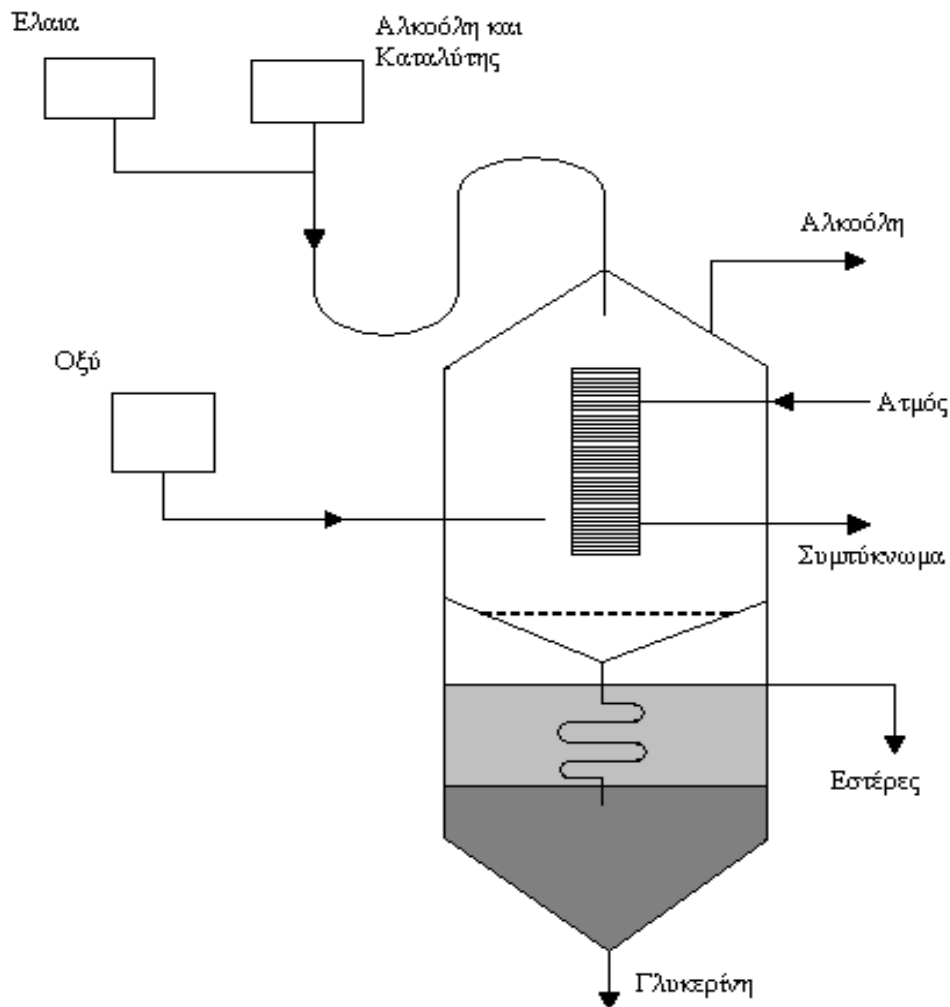


παραγωγής σε βήματα. Η θερμοκρασία και συνεπώς η ταχύτητα της αντίδρασης θα μπορούσε να αυξηθεί εάν χρησιμοποιηθεί ένα κλειστό σύστημα ροής. Το μίγμα αντίδρασης στην συνέχεια εξουδετερώνονταν με ένα ήπιο οξύ για να σταματήσει η αντίδραση. Σε αυτό το σημείο, η γλυκερίνη και οι εστέρες διαχωρίζονταν σε δύο στρώματα και το χαμηλότερο στρώμα της γλυκερίνης αφαιρούνταν και στο στρώμα εστέρα γίνονταν κλασματική απόσταξη υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης ή υπό μειωμένη πίεση (π.χ. 399 Pa) και με πίεση ατμών 110 kPa στα πηνία θέρμανσης.

Το 1945 ο Trent επινόησε μια διαδικασία συνεχούς μετεστεροποίησης. Τα αντιδραστήρια τροφοδοτήθηκαν σε έναν αντιδραστήρα μέσω μιας σπείρας θέρμανσης από ατμούς στο ανώτερο μέρος του αντιδραστήρα. Η αντίδραση της μετεστεροποίησης ξεκίνησε όταν τα αντιδρώντα θερμάνθηκαν έως το θερμοκρασιακό σημείο της έναρξης της αντίδρασης, καθώς διέρχονταν από τα πηνία θέρμανσης. Η αντίδραση ολοκληρώνονταν πριν το μίγμα αντιδρώντων και προϊόντων απομακρυνθεί από τα πηνία θέρμανσης. Ο ατμός της αλκοόλης που δεν συμμετείχε σε κάποια αντίδραση απομακρύνονταν από τον αντιδραστήρα, και τα προϊόντα εξουδετερώνονταν πριν να μετακινηθούν στη χαμηλότερη αίθουσα του αντιδραστήρα όπου οι εστέρες και η γλυκερίνη ήταν συνεχώς χωρισμένοι.

Η διαδικασία που επινοήθηκε το 1949 από τον Smith ήταν σχεδόν όμοια με την διαδικασία των Bradshaw και Meuly. Η μοριακή αναλογία αυξήθηκε σε 6:1-12:1 και το θερμοκρασιακό εύρος της αντίδρασης ήταν μεταξύ 25-35°C. Η αντίδραση ρυθμίστηκε από τον δείκτη διάθλασης στους 25°C και την ειδική πυκνότητα στους 15°C. Το μίγμα διυλίστηκε διαδοχικά ώστε να απομακρυνθεί η αδρανής μεθανόλη. Μετά την απομάκρυνση της γλυκερίνης, έγινε πλύση κατ'αντιρροη των εστέρων και αφέθηκαν για κάποιο χρονικό διάστημα για την πλήρη αποστράγγιση τους και απομάκρυνση του ύδατος.

Εικόνα 2-5 Αντιδραστήρας συνεχούς μετεστεροποίησης.



[Fangrui et al, 1999)]

Για έλαια με υψηλή συγκέντρωση οξέων, το 1950 οι Kulkarni et al. (2006) χρησιμοποίησαν αλκαλικούς και έπειτα όξινους καταλύτες κατά την διάρκεια της μετεστεροποίησης. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα εξουδετερώνονταν καθώς αντιδρούσαν με αλκάλια και σχημάτιζαν σαπούνι κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Μετά την μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε εστέρες, προστέθηκε θειικό οξύ σε ποσοστό 5% του βάρους του ελαίου, ώστε να εξουδετερωθεί ο αλκαλικός καταλύτης, να αποδεσμευτούν τα ελεύθερα λιπαρά οξέα από το σαπούνι που διαμορφώνεται και να αυξηθεί η οξύτητα του συστήματος. Στο μίγμα γίνονταν η μετεστεροποίηση για 3 με 4 ώρες, για τον σχηματισμό εστέρων από τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, και στη συνέχεια το μίγμα εξουδετερώνονταν με ένα αλκαλικό άλας, όπως το ανθρακικό άλας ασβεστίου,



φιλτράρονταν και αποδεσμεύονταν από τη μεθανόλη μέσω της απόσταξης. Αφότου διαχωρίστηκε από τη γλυκερίνη, οι εστέρες αποπλένονται με θερμό ύδωρ και οδηγούνται προς απόσταξη σε χώρο ατμοσφαιρικής πίεσης 133 Pa.

Οι McCormick et al. (2001) παρουσίασαν μια νέα μέθοδο για την παραγωγή μεθυλικών εστέρων από την αλκοόλυση των γλυκεριδίων λιπαρού οξέος, φυσικά έλαια ή λίπη, αντιδρούσαν με μια αλκοόλη σε μια διαδικασία δυο σταδίων. Η πρώτη αντίδραση αλκοόλυσης διεξάγεται στο ή κοντά στο σημείο βρασμού της αλκοόλης για 0.5-2 h. Η γλυκερίνη διαχωρίστηκε με τη ρύθμιση του μίγματος για 1-15 min στους 40-70°C. Το ακατέργαστο στρώμα εστέρα υποβλήθηκε έπειτα σε δεύτερη αλκοόλυση με ποσοστό 8-20% αλκοόλης και 0.2-0.5% αλκαλικού καταλύτη για 5-60 min. Έτσι επιτυγχανόταν μια ολική μετατροπή της τάξης 98% ή και περισσότερο των αρχικών γλυκεριδίων των λιπών. Κατά τη δεύτερη αντίδραση το μίγμα προσμείχθηκε με ένα ορισμένο ποσό ύδατος και αφέθηκε για να σταθεροποιηθεί στους 40-70°C για 15 min. Διάφορες ακαθαρσίες όπως ενώσεις χρώματος, ήταν στην υδάτινη φάση και αφαιρέθηκαν με το ύδωρ. Σε αυτήν την διαδικασία καμία ανάκτηση μεθανόλης δεν αναφέρθηκε. Ο σχηματισμός γαλακτώματος κατά τη διάρκεια της πλύσης ύδατος θα μπορούσε να είναι προβληματικός, όπως μακροχρόνιοι περίοδοι διαχωρισμού και απώλειες εστέρων και γλυκερίνης.

Ο Kalligeros et al (2004) χρησιμοποίησε ζωικά λίπη με 0.27% περιεχόμενο λιπαρών οξέων. Τα λίπη θερμαίνονταν για να αφαιρεθεί η υγρασία υπό συνθήκες χαμηλής ατμοσφαιρικής πίεσης, και έπειτα διατηρούνταν υπό θερμοκρασία 60°C. Η μετεστεροποίηση διεξάγονταν με την χρήση μοριακής αναλογίας μεθανόλης προς λίπος ίση με 6:1, με 1% (του βάρους του λίπους) NaOH διαλυμένης στην μεθανόλη και θερμοκρασίας 60°C για 30 min. Μετά την απομάκρυνση της γλυκερίνης, στο στρώμα εστέρα επαναλήφθηκε η διαδικασία της μετεστεροποίησης με χρήση 0.2% NaOH και 20% μεθανόλης στους 60°C για περίπου 1 h. Το μίγμα πλύθηκε με αποσταγμένο νερό έως ότου το ύδωρ πλυσίματος να εξέρχεται από το μίγμα καθαρό. Οι καθαρισμένοι εστέρες θερμαίνονταν πάλι στους 70°C υπό συνθήκες χαμηλής ατμοσφαιρικής πίεσης για να αφαιρεθεί η υπόλοιπη υγρασία. Η διαδικασία εργαστηριακής κλίμακας παράγαγε 400gr εστέρων ζωικού λίπους από 500 gr ζωικού λίπους.

Πιο πρόσφατα, διάφορες ευρεσιτεχνίες παρουσιάσθηκαν πάνω στην μετεστεροποίηση φυσικών ελαίων και λιπών για την παραγωγή καυσίμων βιοντίζελ. Ο Haas το 2003 σχημάτισε ένα μίγμα από 27.8 gr KOH, με 240 L μεθανόλης και 1618 kg



ακατέργαστου ελαίου από σπόρους ελαιοκράμβης, και το τοποθέτησε υπό ανάδευση για 20 min. Με το πέρας του χρόνου ανάδευσης προστέθηκαν επιπλέον 6.9 gr KOH και 60 L μεθανόλης και για την ολοκλήρωση της αντίδρασης απαιτήθηκαν επιπλέον 3h. Μετά από αυτό το χρονικό διάστημα, 80 kg ύδατος προστέθηκαν και το μίγμα αφέθηκε για μια νύχτα σε θερμοκρασία δωματίου. Στην συνέχεια έγινε διαχωρισμός της γλυκερίνης από τους εστέρες και οι μεθυλικοί εστέρες των ελαίων των σπόρων της ελαιοκράμβης (με <1.5% υπόλοιπο σε γλυκερίδια και 0.008% σε τέφρα) χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Το ίδιο έτος ο Haas σχημάτισε μεθυλικούς εστέρες σε μια πιλοτική βιομηχανική κλίμακα με μετεστεροποίηση γλυκεριδίων παρουσία αλκαλικού καταλύτη. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, προστέθηκε στο μίγμα 0.5-10% νερού ή οξέως για την εξουδετέρωση του καταλύτη.

Γενικότερα η πρόσθεση νερού στις δυο αυτές διαδικασίες, πριν την αφαίρεση της γλυκερίνης, οδηγούσε στο σχηματισμό γαλακτωμάτων με αποτέλεσμα την απώλεια εστέρων και γλυκερίνης. Συνήθως τα μίγματα που προέρχονταν από την αντίδραση της μετεστεροποίησης αφήνονταν υπό συνθήκες ηρεμίας και θερμοκρασίας δωματίου και οι εστέρες διαχωρίζονταν με μια χοάνη διαχωρισμού. Η αδρανής αλκοόλη που περιέχονταν στο στρώμα των εστέρων απομακρύνονταν είτε με διύλιση είτε με εξάτμιση. Οι εστέρες καθαρίστηκαν με την παρακάτω διαδικασία. Αρχικά διαλύθηκαν σε αιθέρα πετρελαίου (βενζίνη) όπου στην συνέχεια έγινε προσθήκη οξικού ή φωσφορικού οξέος για να ρυθμίσουν το pH στο 7. Έπειτα έγινε απόπλυση τριών φορών με ύδωρ και απομάκρυνση του ύδατος από το έλαιο με προσθήκη άνυδρου θειικού άλατος μαγνησίου, φιλτράρισμα και αφαίρεση του διαλύτη με εξάτμιση (McCormick et al. 2001).

Οι Kusdiana et al. (2001) επινόησαν μια μέθοδο παραγωγής εστέρων λιπαρών οξέων από έλαια με υψηλή οξύτητα. Ο βασικός στόχος αυτής της μεθόδου ήταν η ανάκτηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων στο έλαιο μέσω της μετεστεροποίησης τους με γλυκερίνη και με αποτέλεσμα τον σχηματισμό γλυκεριδίων. Μετά την μετεστεροποίηση, ένα μεγάλο μέρος της γλυκερίνης αναμιγνύονταν με το ύδωρ απόπλυσης των εστέρων και έπειτα εξουδετερώνονταν με οξύ. Το αλάτι φιλτράρονταν και η αλκοόλη εξατμίζονταν. Τα διαχωρισμένα ελεύθερα λιπαρά οξέα αντιδρούσαν με την μη ουδέτερη φάση της γλυκερίνης στους 200°C. Τα τριγλυκερίδια (οξύτητα 3.2%) που προήλθαν από την αντίδραση προωθήθηκαν στο επόμενο βήμα την αλκοόλυσης. Οι εστέρες που λήφθηκαν από το αρχικό μίγμα ελαίου και γλυκεριδίων είχαν μια





πυκνότητα  $880 \text{ kg/m}^3$ , ένα σημείο ανάφλεξης  $185^\circ\text{C}$ , ένα ελάχιστο σημείο ροής  $-12^\circ\text{C}$ , ένα όριο ελάχιστης θερμοκρασίας διύλισης (Filterable Limit Temperature - FLT) ίσο με  $-18^\circ\text{C}$ , ένας αριθμός ουδετεροποίησης  $0.5\% \text{ mg KOH/g}$  και μια περιεκτικότητα σε μεθυλικό εστέρα  $>98\%$ . Αυτό το μίγμα προτάθηκε ότι θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του πετρελαίου.

Οι Ma et al. (1998, 1999) μελέτησαν την διαδικασία της μετεστεροποίησης ζωικών λιπών με μεθανόλη. Επειδή η διαλυτότητα της μεθανόλης στα ζωικά λίπη ήταν  $19\% \text{ w/w}$  στους  $100^\circ\text{C}$ , η ανάμιξη ήταν απαραίτητη για να διασκορπιστεί η μεθανόλη στο ζωικό λίπος ώστε να ξεκινήσει η αντίδραση (Ma et al. 1998). Όταν το διάλυμα του υδροξειδίου του νατρίου και της μεθανόλης προστέθηκαν στο υγροποιημένο ζωικό λίπος μέσα στον αντιδραστήρα κατά την διάρκεια της ανάδευσης, ο απαιτούμενος χρόνος ανάδευσης έγινε αμελητέος (Ma et al. 1999). Ο παράγοντας που καθόρισε την παραγωγή εστέρων ζωικού λίπους, ήταν ο χρόνος αντίδρασης. Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι όταν οι δυο φάσεις αναμιγνύονταν και ξεκινούσε η αντίδραση, η ανάδευση δεν ήταν πλέον αναγκαία. Με την ολοκλήρωση της αντίδρασης, το  $60\%$  της αδρανούς μεθανόλης υπήρχε στο στρώμα των εστέρων των ζωικών λιπών και το  $40\%$  στο στρώμα της γλυκερίνης. Η βέλτιστη επακόλουθη διαδικασία ήταν η ανάκτηση της αδρανούς μεθανόλης μέσω της απόσταξης μετά την μετεστεροποίηση, ο διαχωρισμός των φάσεων εστέρα και γλυκερίνης και έπειτα ο καθαρισμός των μεθυλικών εστέρων ζωικού λίπους.

#### 2.1.18.9 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

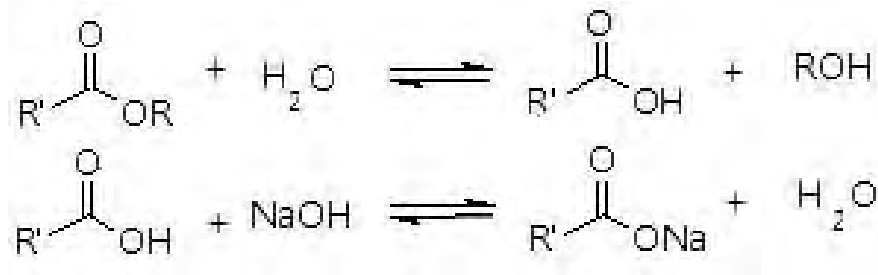
Από τις διάφορες μεθόδους που είναι διαθέσιμες για την παραγωγή του βιοντίζελ, η μετεστεροποίηση των φυσικών ελαίων και των λιπών είναι αυτήν την περίοδο μια από τις μεθόδους που μπορεί να επιλεγθεί. Στόχος αυτής της διαδικασίας είναι η μείωση του ιξώδους των ελαίων και των λιπών. Ωστόσο η ανάμιξη ελαίων με άλλους διαλύτες και μικρογαλακτώματα των φυτικών ελαίων μειώνει το ιξώδες, αλλά προβλήματα στην λειτουργία του κινητήρα, όπως οι αποθέσεις άνθρακα και η μείωση της λιπαντικής ικανότητας των ελαίων, συνεχίζουν να υπάρχουν. Η μετεστεροποίηση είναι μια συνεχής αντίδραση, καθώς τα τριγλυκερίδια μετατρέπονται αρχικά σε διγλυκερίδια, τα διγλυκερίδια σε μονογλυκερίδια τα οποία με την σειρά τους σε εστέρες



λιπαρών οξέων. Ο βαθμός της αντίδρασης μεταβάλλεται σε κλίμακα ανάλογη με τις συνθήκες της αντίδρασης.

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την διαδικασία της μετεστεροποίησης είναι η μοριακή αναλογία γλυκεριδίων-αλκοόλης, ο καταλύτης, η θερμοκρασία, η ανάδευση (εξαιτίας της κακής διαλυτότητας ορισμένων αλκοολών με τα λίπη) και ο χρόνος αντίδρασης και η συγκέντρωση σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και νερού στα έλαια και στα λίπη. Η πιο συνήθης αποδεκτή μοριακή αναλογία αλκοόλης-γλυκεριδίων είναι 6:1. Οι αλκαλικοί καταλύτες είναι πιο αποδοτικοί από τους όξινους καταλύτες και τα ένζυμα. Η απαιτούμενη ποσότητα αλκαλικού καταλύτη που συνήθως προστίθεται είναι μεταξύ 0.1 και 1% w/w των ελαίων και των λιπών. Οι υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης επιταχύνουν την αντίδραση και μειώνουν τον χρόνο αντίδρασης. Η αντίδραση είναι αργή στην αρχή για ένα μικρό χρονικό διάστημα αλλά μετά εξελίσσεται γρήγορα για κάποιο χρονικό διάστημα, και μετά πάλι αργά. Η μετεστεροποίηση παρουσία αλκαλικού καταλύτη ολοκληρώνεται μέσα σε μια ώρα. Τα έλαια και τα λίπη που χρησιμοποιούνται στην διαδικασία της μετεστεροποίησης πρέπει να είναι άνυδρα ( $\leq 0.06$  w/w) και τα ελεύθερα λιπαρά οξέα ( $> 0.5\%$  w/w).

Ωστόσο ένα αδύνατο σημείο της διεργασίας αυτής είναι η παρουσία των καταλυτών στο μίγμα. Η έκπλυση των δύο φάσεων αυξάνει το κόστος παραγωγής και δημιουργεί απόβλητα. Ακόμα, η φάση της γλυκερίνης αποκτά σκούρο καστανό χρώμα και απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία για την παραγωγή διαυγούς γλυκερίνης υψηλής αξίας. Ένα επιπλέον πρόβλημα σχετικό με τη χρήση των υδροξειδίων αποτελεί η αντίδραση του καταλύτη με τα ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFAs) τα οποία περιέχονται κυρίως σε έλαια χαμηλής ποιότητας (όπως είναι τα απόβλητα έλαια βιομηχανιών ραφινάρισματος λαδιών και τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια) ή δημιουργούνται από την υδρόλυση των τριγλυκεριδίων λόγω του νερού που περιέχεται στα έλαια αυτά, με αποτέλεσμα να παράγονται σαπούνια. Η παραγωγή σαπουνιών προκαλεί το σχηματισμό τζελ, την αύξηση του ιξώδους του προϊόντος και τη σημαντική αύξηση του κόστους διαχωρισμού και καθαρισμού.



[Υδρόλυση εστέρων και σαπωνοποίησή τους]

Έτσι απαιτείται προεπεξεργασία των ελαίων αυτών με σκοπό την απομάκρυνση της περιεχόμενης υγρασίας και την όξινη εστεροποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων πριν οδηγηθούν στη βασική μέθοδο παραγωγής βιοντίζελ.



### 3 ΠΡΟΤΥΠΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

#### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι κυριότερες παράμετροι που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στο στάδιο παραγωγής του βιοντίζελ είναι:

1. Οι συγκεντρώσεις των διαφορετικών ειδών των φυτικών ελαίων, όπου το τελικό μίγμα θα πρέπει να έχει την αντιπροσωπευτική αναλογία αυτών.
2. Η συγκέντρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων, η οποία μπορεί να είναι διαφορετική στην κάθε ποσότητα των μεταχειρισμένων φυτικών ελαίων.
3. Η αποφυγή προσμίξεων στο τελικό προϊόν
4. Το στάδιο καθαρισμού, κατά το οποίο απομακρύνονται τα παράγωγα της γλυκερίνης και η υπολειμματική ποσότητα της αλκοόλης και του καταλύτη.
5. Όλα τα συστατικά του αντιδρώντος μίγματος πρέπει να είναι κατά το δυνατόν απαλλαγμένα από υγρασία και τα χρησιμοποιούμενα σκεύη να έχουν παραμείνει 12h σε φούρνο ξήρανσης.

#### ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΛΑΙΩΝ

Τα έλαια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αυτή την διαδικασία είναι κάθε μορφής χρησιμοποιημένων φυτικών ελαίων (όπως το ελαιόλαδο, το ηλιέλαιο, το καλαμποκέλαιο και το σογιέλαιο). Αυτά τα έλαια πρέπει να διατηρούνται σε σκοτεινά και ερμητικά κλειστά δοχεία για να αποφευχθεί η οξειδωση τους. Το μέγιστο χρονικό διάστημα παραμονής τους μέχρι την προσθήκη τους στον αντιδραστήρα πρέπει να είναι ένας μήνας.

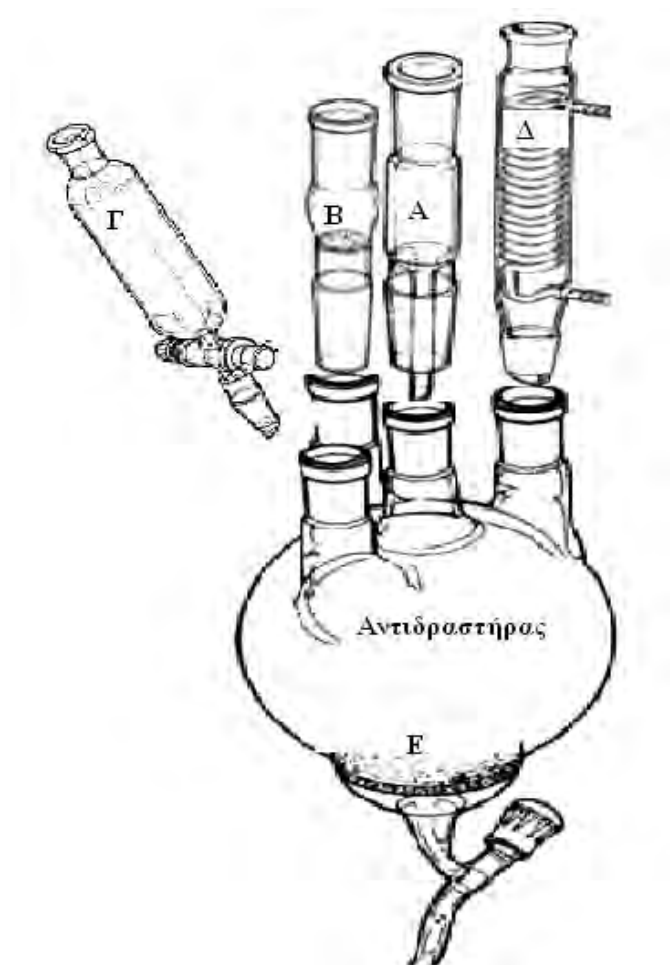
Σε βιομηχανικό επίπεδο παραγωγής η χρήση ελαίων δεν δύναται να είναι από έναν και μόνο τύπο ελαίου, αλλά από μίγματα ελαίων. Αιτία αυτού είναι η διαθέσιμη ποσότητα των ελαίων στην αγορά, αλλά και το κόστος απόκτησης των. Έτσι κατά την πειραματική διαδικασία θα πρέπει να χρησιμοποιείται ένα ενδεικτικό μείγμα ελαίων με μια θεωρητική αναλογία που αντιστοιχεί στις διαθέσιμες ποσότητες ελαίων και στο κόστος απόκτησης του καθενός. Ως παράδειγμα είναι η χρήση μίγματος αποτελούμενο από 50% χρησιμοποιημένο ηλιέλαιο, 40% χρησιμοποιημένο έλαιο σόγιας και 10% χρησιμοποιημένο έλαιο καλαμποκιού.

## ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιείται σε αυτή την διαδικασία είναι ένα θερμοστατούμενο υδατόλουτρο που αποτελείται από ένα θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα, ένα μηχανικό αναδευτήρα, και μία ψήκτρα. Η ψήκτρα χρησιμοποιείται για την απόσταξη της περίσσιας ποσότητας της μεθανόλης στο τέλος της αντίδρασης, και για την συμπύκνωση των ατμών για αποφυγή απώλειας μέρους της μεθανόλης κατά την διάρκεια της αντίδρασης.

Το βασικότερο τμήμα του αντιδραστήρα είναι μια γυάλινη τετράλαιμη σφαιρική φιάλη όγκου 1 L, στην οποία προσαρτήθηκε ο μηχανικός αναδευτήρας, μια πρόσθετη φιάλη 250 ml, ένας ψυκτήρας και στην βάση μια στρόφιγγα για την παραλαβή της γλυκερόλης επιτυγχάνοντας το διαχωρισμό του προϊόντος. Η δομή του αντιδραστήρα παρουσιάζεται στην επόμενη εικόνα.

**Εικόνα 3-1** Θερμοστατούμενο Υδατόλουτρο



[Ali, Y, 1995]



Στο ανωτέρω σχήμα το σημείο **A** αποτελεί την είσοδο του μηχανικού αναδευτήρα. Στο σημείο **B** γίνεται η εισαγωγή του ελαίου και η παραλαβή των δειγμάτων. Στο σημείο **Γ** βρίσκεται η προσθετική φιάλη για την εισαγωγή της ποσότητας αλκοόλης στο δεύτερο στάδιο. Στο σημείο **Δ** βρίσκεται ο ψυκτήρας για την συμπύκνωση των ατμών κατά την διάρκεια της αντίδρασης, και στο σημείο **Ε** βρίσκεται η έξοδος της γλυκερόλης (στο τέλος του πρώτου σταδίου) και των προϊόντων στο τέλος της αντίδρασης.

## ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Αυτές οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται έχουν στόχο τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του αντιδρώντος μίγματος, τον προσδιορισμό των παραγόμενων ενώσεων και του ελέγχου του βαθμού καθαρότητας των και στηρίζονται στις αρχές της μεθοδολογίας προσδιορισμού των τιμών των ιδιοτήτων του βιοντίζελ του αμερικάνικου κανονισμού ASTM.

### 3.1.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΡΙΘΜΟΥ ΟΞΥΤΗΤΑΣ

Για τον υπολογισμό του αριθμού οξύτητας, αραιώνουμε 1 gr του φιλτραρισμένου ελαίου σε 9 ml αλκοόλης (προτάθηκε αιθανόλη) και προσθέτουμε 2 σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης 1% w/v σε ισοπροπανόλη. Το προκύπτον διάλυμα τιτλοδοτείται με πρότυπο διάλυμα KOH 0,01N. Στο τελικό σημείο το χρώμα είναι ροδοκόκκινο για 10-15 λεπτά. Οι τιμές του αριθμού οξύτητας με βάση τους υπάρχοντες κανονισμούς εκφράζονται σε mg KOH ανά gr λιπαρής ουσίας.

Σύμφωνα με τον Τερζάκη (2007) για τα είδη φυτικών ελαίων που έχουν εξετασθεί υπάρχει μια γραμμική εξάρτηση του επιπέδου % κ.β. των ελευθέρων λιπαρών οξέων και του αριθμού οξύτητας, και εκφράζεται με την εξίσωση:

$$\text{Επίπεδο \% κ.β. σε ελεύθερα λιπαρά οξέα} = 0,11 \cdot (\text{Αριθμό Οξύτητας}) + 0,51$$

με την οποία μπορούμε να υπολογίσουμε το ποσοστό της σύστασης των χρησιμοποιημένων ελαίων με βάση τον αριθμό οξύτητας.



### 3.1.2 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ - ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

#### 3.1.2.1 ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της μη-υδατικής αντίστροφης φάσης βαθμιδωτής έκλουσης. Ο χρωματογράφος ήταν ένας HP 5890 Series II με λογισμικό Chemstation 3350. Σε αυτόν είχε τοποθετηθεί μια καινούργια στήλη C18 Chromosil της εταιρίας Supelco.

Η κινητή φάση A ήταν νερό (nanopure) η B ακετονιτρίλιο και η C είχε 2-προπανόλη-εξάνιο (5/4, v/v). Εκτελέστηκε ένα πρόγραμμα 25 λεπτών με δυο γραμμικής κλιμάκωσης βήματα: 30 % A και 70 % B στα 0 min, 100 % B στο χρόνο 10 min, 50 % B, 50 % C στο χρόνο 20 min, ακολουθούμενη από ισοκρατική έκλυση με 50 % B και 50 % C για τα τελευταία 5 min. Όλα τα δείγματα και τα πρότυπα διαλύθηκαν σε μίγμα διαλυτών όπως της φάσης C. Έγιναν ένεσεις όγκου 10μl με ταχύτητα ροής κινητής φάσης 1,2 ml/min. Τέλος μετρήθηκε η απορρόφηση στα 205nm.

#### 3.1.2.2 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

Οι πρότυπες ενώσεις (εστέρες) διαλύθηκαν σε εξάνιο ενώ για τα τριγλυκερίδια και δι- και μονογλυκερίδια αρχικά παρασκευάζονται με διάλυση των καθαρών προτύπων σε πυριδίνη ενώ για τα διαλύματα εργασίας χρησιμοποιήθηκε εξάνιο (Ορισμένα γλυκερολικά παράγωγα δεν εκλύονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 360-370 °C γεγονός που κάνει την ανάλυση τους αδύνατη με χρήση της παρακάτω περιγραφόμενης οργανολογίας). Οι μετρήσεις έγιναν στον αέριο χρωματογράφο της Agilent μοντέλο 6890, εξοπλισμένο με αυτόματο δειγματολήπτη 7683 και ανιχνευτή φασματογράφου μαζών 3597 και στήλη HP-5, 30m. Οι χρωματογραφικές παράμετροι ήταν οι ακόλουθοι:

- Θερμοκρασιακό Πρόγραμμα Φούρνου: Αρχική θερμοκρασία 70 C
- Αρχικός χρόνος 1 min
- Αύξηση 10 °C/min έως τους 150 °C παραμονή 1 min.
- Αύξηση 5 °C/min έως τους 290 °C παραμονή 17 min.
- Συνολικός χρόνος προγράμματος 55min.
- Όγκος ένεσης 1μl



- Ροή He 1,2 ml/min
- Λειτουργία σε Scan mode

**Πίνακας 3-1 : Αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγική διαδικασία.**

<b>Αντιδραστήριο</b>	<b>Εταιρία</b>
Μεθανόλη, puriss. P.A., Reag. ACS Reag. ISO, 99,8%	Riedel
Ισοπροπανόλη, puriss. p.a. ACS reagent >99.8 % (GC)	Fluka
Φαινολοφθαλεΐνη, δείκτης pH 8.2 – 9.8, (S. Nr. 879) ACS, Reag. Ph Eur	Merck
Καυστικό νάτριο, pellets GR for analysis ISO	Merck
Φωσφορικό οξύ, 85%	Riedel
Καυστικό Κάλιο, pellets GR for analysis ISO	Merck

**Πίνακας 3-2: Πρότυπες ενώσεις Μεθυλεστέρα**

<b>Πρότυπες Ενώσεις</b>	<b>Εταιρία</b>
Μεθυλεστέρας του Παλμιτικού	Sigma
Μεθυλεστέρας του Στεαρικού	Fluka
Μεθυλεστέρας του Ολεϊκού standard for GC natural 99.0 % (GC)	Fluka
Μεθυλεστέρας του Λινολεϊκού	Fluka
Μεθυλεστέρας του Λαυρικού	Aldrich
Δεκανοϊκός Μεθυλεστέρας, p.a. standard for GC 99.5 % (GC)	Fluka
Μεθυλεστέρας του Μυριστικού standard for GC 99.5 % (GC)	Fluka
Methylcis-13-docosenoate puriss. p.a. standard for GC 99.0 % (GC)	Fluka
cis-9-Δεκαοκτανικός μεθυλεστέρας	Supelco
Τριγλυκερίδιο του Λινολεϊκού, ~99% liquid	Sigma
1,2-Διλινολεϊκό-3-ολεοϋλ-ρακεμική-γλυκερόλη ≥98%	Sigma
1,2-Διλινολεϊλο-3-Παλμιτουλο-ρακεμική-γλυκερόλη ~99 % liquid	Sigma

### 3.1.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΟΥ ΙΣΩΔΟΥΣ

Η βασική αρχή αυτής της μεθόδου στηρίζεται στην μέτρηση της χρονικής διάρκειας (sec) που απαιτείται για τη ροή, υπό καθορισμένη θερμοκρασία, ορισμένου όγκου του υγρού μέσα στον τριχοειδή σωλήνα του ιξωδόμετρου, υπό την επίδραση της βαρύτητας και επαναλήψιμης ωθούσας πίεσης. Το κινηματικό ιξώδες είναι ίσο με το γινόμενο της τιμής του χρόνου ροής που μετρήθηκε επί τη σταθερά του ιξωδόμετρου.





### 3.1.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΗΜΕΙΟΥ ΡΟΗΣ

Για τον προσδιορισμό του σημείου ροής ένα δείγμα καυσίμου θερμαίνεται και στην συνέχεια ψύχεται υπό καθορισμένες συνθήκες. Μετά το στάδιο αυτό δοκιμάζεται ανά καθορισμένα χρονικά διαστήματα που αντιστοιχούν σε πτώση θερμοκρασίας κατά 3°C, για να διαπιστωθεί εάν ρέει. Η κατώτατη θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο εξακολουθεί να ρέει, αναφέρεται ως Σημείο Ροής.

### 3.1.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΛΙΠΑΝΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Ο προσδιορισμός της λιπαντικής ικανότητας σε εργαστηριακή κλίμακα πετυχαίνεται με τη συσκευή HFRR. Στο σύστημα HFRR2 υπάρχει ένας ηλεκτρομαγνητικός δονητής ο οποίος κινεί παλινδρομικά ένα κινούμενο σφαιρικό δείγμα που πιέζεται πάνω σε ένα ακίνητο επίπεδο δείγμα. Το μήκος και η συχνότητα της παλινδρομικής κίνησης, καθώς και το φορτίο που εφαρμόζεται είναι μεταβλητά. Η συσκευή έχει την δυνατότητα να υπολογίζει την δύναμη τριβής που αναπτύσσεται ανάμεσα στα μεταλλικά δείγματα και το ηλεκτρικό δυναμικό επαφής ανάμεσα σε αυτά. Το ακίνητο επίπεδο δείγμα τοποθετείται στο λουτρό της συσκευής που περιέχει το προς εξέταση λιπαντικό και θερμαίνεται ηλεκτρικά.

Εξαιτίας της τριβής προκαλείται φθορά στο σφαιρικό δείγμα. Η εκτίμηση της λιπαντικής ικανότητας του εξεταζόμενου καυσίμου προκύπτει από τον βαθμό φθοράς του σφαιρικού δείγματος. Οι διαστάσεις των αξόνων X και Y του σημείου φθοράς, σχηματιζόμενου στην επιφάνεια του σφαιρικού δείγματος, υπολογίζονται οπτικά με την βοήθεια στερεοσκοπίου ή ηλεκτρονικού μικροσκοπίου με ακρίβεια  $\pm 1\mu\text{m}$ . Η μέση διάμετρος φθοράς υπολογίζεται από την διαίρεση του αθροίσματος των διαστάσεων X και Y με το 2. (European Commission, 2003)

### 3.1.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ

Η μέθοδος των Pensky – Martens, σε κλειστό δοχείο, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης των πετρελαίων εξωτερικής καύσης (Μαζούτ), εσωτερικής καύσης και των ορυκτελαίων. Σε αυτή την μέθοδο το δείγμα θερμαίνεται με μικρή, σταθερή ταχύτητα και συνεχή ανάδευση. Μικρή δοκιμαστική φλόγα προσάγεται



μέσα στο δοχείο του δείγματος κατά τακτά χρονικά διαστήματα, ενώ συγχρόνως διακόπτεται η ανάδευση. Η χαμηλότερη θερμοκρασία που λαμβάνεται και στην οποία η προσαγωγή της δοκιμαστικής φλόγας προκαλεί την ανάφλεξη των ατμών του δείγματος, που δημιουργούνται πάνω από την επιφάνειά του, ορίζεται ως Σημείο Ανάφλεξης. (European Commission, 2003)

### *3.1.7 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΙΔΙΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΟΥ*

Στην μέθοδο αυτή προσδιορίζεται η πυκνότητα και το ειδικό βάρος του πετρελαίου και των προϊόντων του (που είναι σε υγρή μορφή και έχουν τάση ατμών κατά Reid μέχρι 26 lbs) με την χρήση ενός γυάλινου αραιομέτρου. Οι μετρήσεις γίνονται σε θερμοκρασία που εξαρτάται από την πτητικότητα και το ιξώδες του προϊόντος και τα αποτελέσματα ανάγονται σε θερμοκρασία 15°C με τη βοήθεια πινάκων. Η περιγραφόμενη μέθοδος αφορά μετρήσεις σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. (Jääskeläinen, 2005)

### *3.1.8 ΕΠΙΛΟΓΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ*

Σε αναφορές που έχουν ήδη γίνει ανωτέρω η βέλτιστη μέθοδος μετεστεροποίησης που εφαρμόζεται σε έλαια με τυπικές τιμές συγκεντρώσεων ελευθέρων λιπαρών οξέων μικρότερων των 3 - 5% και χαμηλού ποσοστού υγρασίας, είναι αυτή της αλκαλικά καταλυόμενης αντίδρασης χωρίς η όξινη προεπεξεργασία των ελαίων να είναι υποχρεωτική. Για τον προσδιορισμό των ελευθέρων λιπαρών οξέων, προσδιορίζουμε αρχικά τον αριθμό οξύτητας και στην συνέχεια υπολογίζουμε το ποσοστό % κ.β. της περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα από την σχέση που δόθηκε. Συνήθως για τα ελαφρώς χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια οι τιμές των κυμαίνονται κοντά σε 0,7%. (Knothe, 2008)

Η αντίδραση παρουσία αλκαλικού καταλύτη (KOH) προτάθηκε από πολλούς ερευνητές αφενός λόγω της μεγαλύτερης ταχύτητας της αντίδρασης από αυτή της αντίδρασης παρουσία όξινου καταλύτη, και αφετέρου λόγω των καλύτερων αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από την χρήση KOH σε σχέση με το NaOH (πιθανόν λόγω του μικρότερου ποσοστού υγρασίας στο εμπορικά διαθέσιμο KOH)



Επειδή η ποσότητα του διαλύτη που είναι διαθέσιμη για την αντίδραση εξαρτάται από τον αριθμό οξύτητας και κατ επέκταση από το ποσοστό των ελεύθερων λιπαρών οξέων, με μια απλή εξίσωση (ισοστάθμισης μάζας) η ποσότητα αυτή διορθώνεται προσθέτοντας τόση μάζα ΚΟΗ όση χρειάζεται για να εξουδετερώσει την οξύτητα που προέρχεται από τα ελεύθερα λιπαρά οξέα. Ο υπολογισμός της απαιτούμενης ποσότητας καταλύτη είναι πολύ κρίσιμος γιατί μεγαλύτερη ποσότητα μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό σαπώνων ενώ μικρότερη ποσότητα μπορεί πάλι να επιβραδύνει την αντίδραση, αφήνοντας ποσότητα γλυκεριδίων που δεν έχουν αντιδράσει.

### 3.1.9 ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΙΔΟΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ

Σε αυτή την πειραματική διαδικασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε αλκοόλη. Αυτή που προτείνεται όμως προς χρήση είναι η μεθανόλη λόγω του χαμηλού της κόστους. Ωστόσο ένας ακόμα παράγοντας εξίσου σημαντικός για αυτή την επιλογή είναι η αντίδραση παρασκευής μεθοξειδίου που είναι μετατοπισμένη προς το ιόν του μεθοξειδίου ( $\text{MeOH} + \text{KOH} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{MeO}^- + \text{H}_2\text{O}$ ), λόγω μικρότερης τιμής  $pK_a$  της μεθανόλης από το νερό. Αντιθέτως οι άλλες αλκοόλες (αιθανόλη) χαμηλού μοριακού βάρους έχουν  $pK_a$  μεγαλύτερο από το νερό, και έτσι κρατούν το πρωτόνιο όταν αναμειχθούν με ΚΟΗ. Οι αντιδράσεις με τις υπόλοιπες αλκοόλες ισορροπούν προς την αριστερή μεριά όπου παράγεται το ιόν  $\text{OH}^-$  με αποτέλεσμα να ευνοείται η διαδικασία της σαπωνοποίησης. Υπάρχουν τρόποι με τους οποίους μπορούμε να οδηγήσουμε την ισορροπία δεξιά, όμως με τις ειδικές συνθήκες (πίεσης και θερμοκρασίας) που απαιτούνται για την επίτευξη της αυξάνεται το κόστος και η δυσκολία της αντίδρασης.

Η μοριακή αναλογία αλκοόλης προς έλαιο εξαρτάται όπως έχει προαναφερθεί από την τιμή της συγκέντρωσης των ελευθέρων λιπαρών οξέων. Για έλαια που περιέχουν μεγάλη ποσότητα ελευθέρων λιπαρών οξέων η αναλογία αλκοόλης προς έλαιο που προτείνεται είναι 15:1, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται όσο μικρότερη είναι και η συγκέντρωση των ελευθέρων λιπαρών οξέων. Αυτή η επιλογή γίνεται ώστε η ισορροπία της εστεροποίησης να μετατοπίζεται προς την παραγωγή εστέρα και για την απομάκρυνση της γλυκερόλης. Με αυτό τον τρόπο η αντίδραση γίνεται σε δυο στάδια.



### 3.1.10 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Σύμφωνα με τις περισσότερες αναφορές, η μέγιστη παραγωγή εστέρων γίνεται σε θερμοκρασίες μεταξύ 50 – 70°C. Για θερμοκρασίες κάτω των 50°C απαιτείται μεγαλύτερη χρονική διάρκεια για την ολοκλήρωση της αντίδρασης (συνήθως περισσότερο από μια ώρα). Για θερμοκρασίες άνω των 60°C ευνοείται η κινητική της αντίδρασης της σαπωνοποίησης ενώ στους 65°C περίπου, η μεθανόλη βράζει και πιθανόν έτσι να υπάρχουν απώλειες. Συμπερασματικά η θερμοκρασία αντίδρασης θα πρέπει να είναι κοντά στους 57-58°C.

### 3.1.11 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ

Η ταχύτητα της ανάδευσης περιγράφεται από τον αριθμό Reynolds από την σχέση:

$$Re = \frac{n \cdot D \cdot \rho}{\mu}$$

όπου

- n, η ταχύτητα περιστροφής (rpm)
- D, η διάμετρος της προπέλας
- ρ, η πυκνότητα
- μ, το ιξώδες

Η αντίδραση αυτή ειδικά στα πρώτα λεπτά ελέγχεται από τη διάχυση οπότε είναι απαραίτητη η μηχανική ανάδευση. Από μελέτες που έχουν γίνει το μέγιστο ποσοστό εστέρα δίνεται για ταχύτητες περιστροφής πάνω από 500 rpm και περί τις 5000 Re μετά από μια ώρα ανάδευσης σε θερμοκρασίες 50-60°C. Μεγαλύτερες ταχύτητες περιστροφής πιθανόν να προσθέτουν μεγαλύτερο ποσοστό οξυγόνου στο αντιδρών μείγμα κάτι που δεν είναι επιθυμητό. (Τερζάκης, 2007)

### 3.1.12 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ

Κατά το καθαρισμό του προϊόντος ο βασικότερος στόχος που τίθεται είναι η απομάκρυνση των σαπώνων, της υπολειμματικής μεθανόλης, της ελεύθερης



γλυκερόλης και των ιχθών ΚΟΗ, ενώσεων που είναι παρούσες στη φάση του εστέρα. Για τον καθαρισμό του προϊόντος χρησιμοποιείται καθαρό απιονισμένο νερό ως εκχυλιστικό μέσο και η διαδικασία καθαρισμού σταματάει όταν το νερό που χρησιμοποιείται ως εκχυλιστικό μέσο δεν είναι θολό. Σε αυτή την φάση το νερό έχει pH κοντά σε αυτό του καθαρού απιονισμένου νερού. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες απαιτούνται τουλάχιστον έξι καθαρισμούς με ίσους όγκους νερού για την απομάκρυνση όλων των προσμίξεων. Υπάρχει όμως πιθανότητα αυτό να μην είναι αρκετό και να απαιτούνται περισσότεροι καθαρισμοί. (Τερζάκης, 2007)

### ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Ένα από τα πρώτα στάδια που πρέπει να γίνει είναι η απομάκρυνση της υγρασίας από τα έλαια. Η παρουσία υγρασίας οδηγεί στο σχηματισμό σαπώνων και γαλακτωμάτων. Απομακρύνει ένα μέρος των εστέρων, και συμμετέχει στην υδρόλυση αυτών προς λιπαρά οξέα. Έτσι προτείνεται η θέρμανση του μίγματος στους 105°C για 60 λεπτά με παράλληλη ανάδευση.

Το επόμενο στάδιο είναι η απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων. Τα χρησιμοποιημένα λάδια έχουν διάφορα στερεά και αυτά πρέπει να απομακρυνθούν. Το φιλτράρισμα των χρησιμοποιημένων φυτικών ελαίων γίνεται διαμέσου μεμβράνης πόρου διαμέτρου 0.4μm σε θερμοκρασία 50°C.

Στην συνέχεια γίνεται τιτλοδότηση για τον προσδιορισμό της απαιτούμενης ποσότητας καταλύτη. Η διαδικασία είναι παρόμοια με αυτή του προσδιορισμού του αριθμού οξύτητας. Τιτλοδοτείται το μίγμα ελαίου αλκοόλης με πρότυπο διάλυμα βάσης ΚΟΗ (0.1% w/v) και προσθέτονται 2 σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης, μέχρι το τελικό σημείο pH 8-9.

Για την παρασκευή του μεθοξειδίου του καλίου, υπολογίζεται αρχικά η απαιτούμενη ποσότητα καταλύτη (gr ΚΟΗ) και προστίθεται στην ποσότητα της μεθανόλης (gr) που θα χρησιμοποιηθεί με προσεκτική ανάμειξη και ανάδευση σε ερμητικά κλειστή φιάλη. Η θερμοκρασία της αντίδρασης είναι όπως αναφέραμε περί τις 57-58°C και είναι σταθερή σε όλη την διάρκεια της αντίδρασης, ενώ οι συνθήκες ανάδευσης ρυθμίζονται περί τις 500 στροφές το λεπτό.

Το διάλυμα μεθοξειδίου δεν προστίθεται εξολοκλήρου στο αντιδρών μείγμα, αλλά με την βοήθεια προσθετικής φιάλης προστίθεται αρχικά ένα ποσοστό 70% της ολικής



ποσότητας του μεθοξειδίου και παραμένει για μια χρονική διάρκεια 45 min για την αντίδραση. Στη συνέχεια το αντιδρών μίγμα παραμένει για 20 min σε ηρεμία όπου εκεί γίνεται και ο αρχικός διαχωρισμός των φάσεων, με την θερμοκρασία να διατηρείται κοντά στους 38°C. Σε αυτή την φάση η γλυκερίνη είναι ημίρρευτη και απομακρύνεται από τη βάση του δοχείου αντίδρασης. Στο τέλος γίνεται προσθήκη και του υπόλοιπου 30% της ποσότητας. Εδώ δίνεται επιπλέον χρόνος αντίδρασης 20 min στην ίδια θερμοκρασία 58°C και ταχύτητα ανάδευσης 500 rpm.

Το στάδιο πριν την τελική απομάκρυνση της υγρασίας είναι ο καθαρισμός του προϊόντος. Εδώ το προϊόν καθαρίζεται με μια σειρά εκπλύσεων με διάλυμα  $H_3PO_4$  0.01M ίσων όγκων με το προϊόν και με τρεις εκπλύσεις με απιονισμένο νερό, επίσης ίσου όγκου με τον όγκο του εστέρα. Στις εκπλύσεις με απιονισμένο νερό στο τέλος παρατηρείται καλή διαύγεια στον εστέρα και στο νερό του οποίου το pH είναι πλέον στο εύρος τιμών του απιονισμένου νερού.

Το τελικό στάδιο είναι η απομάκρυνση της υγρασίας, το οποίο για να επιτευχθεί προσθέτονται 0,5 gr άνυδρου θειϊκού νατρίου για κάθε 100 ml εστέρα και το δείγμα καυσίμου υπόκειται σε φυγοκέντρηση, διήθηση και προωθείται προς περαιτέρω ανάλυση των ιδιοτήτων του. (Τερζάκης, 2007)



#### 4 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Το βιοντίζελ έλκυσε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας εξαιτίας των περιβαλλοντικών οφελών από την χρήση του αλλά και του γεγονότος ότι προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Κατά τη διάρκεια των προηγούμενων τριών δεκαετιών η επιθυμία για την καθιέρωση εθνικής ενεργειακής αυτάρκειας οδήγησε στην ανάπτυξη τεχνολογιών εναλλακτικών καυσίμων που είναι βασισμένες στη χρήση, ως πρώτη ύλη, υλών παράγωγων από την γεωργική δραστηριότητα. Στην περίπτωση των ανανεώσιμων καυσίμων για μηχανές ανάφλεξης συμπίεσης (diesel), η πλειοψηφία των προσπαθειών έχουν μέχρι σήμερα εστιασθεί στο βιοντίζελ. Έρευνα για το βιοντίζελ έγινε στοχεύοντας το προσδιορισμό της απόδοσης των μηχανών και την σύγκριση των αποτελεσμάτων με αυτή των συμβατικών καυσίμων diesel (Κοδοσάκης, 2004).

Πληροφορίες για την παραγωγή, τις προδιαγραφές ποιότητας, την απόδοση και τις ιδιότητες εκπομπών του βιοντίζελ έχουν συσσωρευτεί σταθερά κατά τη διάρκεια των προηγούμενων τριών δεκαετιών. Εκτός από εκτενή εργαστηριακή δοκιμή, εκατομμύρια μίλια έχουν διανυθεί με τα οχήματα δοκιμής και επίδειξης χρησιμοποιώντας ως καύσιμη ύλη το βιοντίζελ. Σε πολλές χώρες έχει ανακοινωθεί η υιοθέτηση του από τους δήμους, τα σχολικά κτίρια, τις επιχειρήσεις και τις κυβερνητικές αντιπροσωπείες. Κατά συνέπεια, η τεχνολογία βιοντίζελ κάνει μετάβαση από μια ερευνητική προσπάθεια σε μία παγκόσμια εμπορική επιχείρηση.

Υπέρ αυτής της αυξανόμενης κατανάλωσης παρουσιάσθηκαν ουσιαστικές αυξήσεις στην παραγωγή βιοντίζελ τα πρόσφατα έτη, μια τάση που αναμένεται να συνεχιστεί. Η Ευρώπη και οι ΗΠΑ αποτελούν τους κορυφαίους παραγωγούς βιοντίζελ. Η ευρωπαϊκή παραγωγή το 2003 υπολογίσθηκε στα  $1.7 \times 10^9$  Lit (450 εκατομμύρια gal) (Ευρωπαϊκή Επιτροπή Βιοντίζελ, 2004), και στις ΗΠΑ η παραγωγή το 2004 υπολογίσθηκε στα 114 εκατομμύρια Lit (30 εκατομμύριο gal) (Apostolakou, 2009). Αυτή η αύξηση είναι αποτέλεσμα της κατασκευής των νέων εγκαταστάσεων παραγωγής και η επέκταση των υαρχόντων αυτών.



Πίνακας 4-1 Συγκριτικός πίνακας καταναλώσης βιοντίζελ στις Ευρωπαϊκές χώρες.

Country	2002	2003	2004
Germany	450,000	715,000	1,088,000
France	366,000	357,000	502,000
Italy	210,000	273,000	419,000
Czech Republic	68,800	70,000	47,000
Denmark	10,000	41,000	44,000
Austria	25,000	32,000	100,000
United Kingdom	3,000	9,000	15,000
Spain	-	6,000	70,000
Sweden	1,000	1,000	8,000
Poland	-	-	1,200
Hungary	-	-	2,000
<b>Total (EU-25)</b>	<b>1,133,800</b>	<b>1,504,000</b>	<b>2,296,200</b>

Η επιλογή της πρώτης ύλης για την παραγωγή βιοντίζελ είναι βασισμένη σε μεταβλητές όπως η τοπική διαθεσιμότητα, το κόστος, η κυβερνητική υποστήριξη και η απόδοση ως καύσιμο. Η επιλογή της χημική τεχνολογίας που θα υιοθετηθεί σε μια παραγωγή και οι εγκαταστάσεις, εξαρτώνται από την πρώτη ύλη και την ποιότητά της. Η επιλογή της τεχνολογίας μετατροπής έχει επίδραση στις δαπάνες. Η κλίμακα της λειτουργίας θα αντέξει ανάλογα με τις δαπάνες κατασκευής και λειτουργίας. Εν πάση περιπτώσει, για την κατασκευή ή μετατροπή μιας μονάδας παραγωγής βιοντίζελ χρειάζεται υπολογισμός του κόστους των συστατικών, της λειτουργίας και οι δαπάνες κατασκευής του. Μερικές εκθέσεις μέχρι σήμερα έχουν υπολογίσει αυτές τις τιμές.

Ο Ahlvik το 2003 αναθεώρησε 12 μελέτες, που περιλαμβάνουν πρώτες ύλες και λειτουργικές κλίμακες, για τη δυνατότητα παραγωγής βιοντίζελ. Οι υπολογισμένες δαπάνες παραγωγής (που περιέλαβαν το κόστος πρώτων υλών και της μετατροπής των ελαίων σε βιοντίζελ) που παρουσιάστηκαν κυμαίνονταν σε \$0.30/Lit (\$1.14/gal) για τα καύσιμα που παράγονται από τη σόγια και \$0.69/Lit (\$2.62/gal) όταν έλαιο σιναπόσπορου ήταν η πρώτη ύλη. Αυτές οι εκτιμήσεις έγιναν για τις διαδικασίες όπου η δυνατότητα παραγωγής βιοντίζελ ενσωματώθηκε σε μια διαδικασία σύνθλιψης των ελαιόσπορων σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας, λαμβάνοντας έτσι στην κοστολόγηση την αγοραστική αξία του άθικτου ελαιόσπορου ως αρχικό υλικό.

Η τιμή του σογιέλαιου κατά τα έτη 1999-2003 κυμαίνονταν μεταξύ 0,29\$ και 0,48\$/ It ή 0,24€ και 0,4€/lt. Οι περισσότερες εκτιμήσεις των δαπανών παραγωγής βιοντίζελ είναι 0,20\$ έως 0,50\$ ανά γαλόνι, με τις μεγάλες εγκαταστάσεις στο χαμηλό





όριο της διακύμανσης και τις μικρές εγκαταστάσεις στο υψηλό. Η αξία κατασκευής νέων εγκαταστάσεων για παραγωγή βιοντίζελ είναι περίπου 1,00\$ ανά γαλόνι για ετήσια παραγωγή. Επομένως στις παραπάνω τιμές προστίθεται το κόστος παραγωγής και απόσβεσης εγκαταστάσεων από 0,27€/lt ως 0,33€/lt

Ο Knothe σε ένα άρθρο του το 2001 υποστήριξε πως το μεγαλύτερο κόστος της παραγωγής του βιοντίζελ εστιάζεται στην αγορά των πρώτων υλών (60-70% του ολικού κόστους). Η χρήση χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων μπορεί να μειώσει σημαντικά το κόστος της διαδικασίας. Ο αρνητικός όμως παράγοντας της χρήσης τέτοιων ελαίων είναι η κακή ποιότητα τους (Kallivroussis, 2012). Για αυτή την αιτία έγιναν έρευνες για την εύρεση τρόπων παραγωγής με μικρότερο κόστος. Κατά την διάρκεια της παραγωγής, το συνολικό κόστος μπορεί να μειωθεί με δυο τρόπους. Με την ανάκτηση γλυκερίνης υψηλής ποιότητας, και την πώληση της μπορεί να μειωθεί το κόστος παραγωγής, ενώ μια μέθοδος παραγωγής που προτείνεται για την ίδια αιτία είναι η διαδικασία της συνεχούς μετεστεροποίησης. Οι σημαντικότεροι παράγοντες από την επιλογή αυτής της αντίδρασης είναι ο μικρότερος χρόνος αντίδρασης και η μεγαλύτερη παραγόμενη ποσότητα από την αντίδραση. Επειδή στην αντίδραση αυτή η παρούσα ποσότητα ύδατος είναι μικρή, η συγκέντρωση της γλυκερίνης είναι διαχωρισμένη. Σε αντίθεση με τον παραδοσιακό τρόπο ανάκτησης γλυκερίνης από τους σάπωνες, το μέγεθος της ενέργειας που απαιτείται για την ανάκτηση της γλυκερίνης είναι μικρότερο. Επιπλέον η διαδικασία ανάκτησης είναι απλούστερη από αυτή της ανάκτησης από τους σάπωνες, παράγοντας που συμβάλλει στην μείωση του κόστους.

Η αξία της γλυκερίνης ακυρώνει ουσιαστικά το κόστος της αλκοόλης και του καταλύτη. Η τιμή της γλυκερίνης είναι αυτήν την περίοδο σταθερή αλλά εάν αναπτυχθεί μια μεγάλη αγορά για το βιοντίζελ, είναι πιθανό να υπάρξει πλεόνασμα της γλυκερίνης και επομένως πολύ χαμηλότερες τιμές. Η τιμή πώλησης του βιοντίζελ πρέπει να είναι υψηλότερη από το κόστος της πρώτης ύλης ώστε να καλυφθεί η επεξεργασία, η συσκευασία, η μεταφορά, η διανομή και το κέρδος.

Με την παγκόσμια πληθυσμιακή αύξηση, ίσως περισσότερη έκταση γης μπορεί να απαιτηθεί για την παραγωγή τροφίμων προς ανθρώπινη κατανάλωση. Το πρόβλημα παρουσιάζεται ήδη στην Ασία, όπου οι τιμές των φυτικών ελαίων σε εκείνες τις περιοχές είναι αρκετά υψηλές. Τα ίδια προβλήματα προβλέπονται σύντομα να παρουσιασθούν και στον υπόλοιπο κόσμο. Αυτή αποτελεί και την ενδεχόμενη πρόκληση για την παραγωγή του βιοντίζελ. Από αυτή και μόνο την γωνία το βιοντίζελ



μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετη καύσιμη ύλη σε υπάρχοντα καύσιμα και όχι ως πρωτογενής καύσιμη ύλη. Δεν πρέπει όμως εδώ να παραλείψουμε το πλεονεκτήματα από την χρήση του, που τα βασικότερα είναι η ανεξάρτηση από τις εισαγωγές πετρελαίων και των μικρότερων εκπομπών από την καύση του.

Όσο όμως και αν βελτιστοποιηθούν οι συνθήκες πάντα θα εμφανίζονται νέα δεδομένα και προκλήσεις για περαιτέρω έρευνα, καινοτομία και δημιουργία πρωτοτύπων. Μελλοντική έρευνα στην διαδικασία παραγωγής βιοντίζελ μπορεί να εστιασθεί στην εύρεση νέων καταλυτών που θα μπορούν να επιτυγχάνουν καλύτερα αποτελέσματα χωρίς την απαίτηση άμεσα της αύξησης της θερμοκρασίας αντίδρασης. Παράγοντας που θα συμβάλλει στην εξοικονόμηση ενέργειας. Έρευνα θα μπορούσε να γίνει επίσης στην εύρεση νέων πρώτων υλών όπου το κόστος της απόκτησης τους θα είναι μικρό αλλά και το καύσιμο που θα προκύψει από την επεξεργασία τους, να έχει ανώτερες ιδιότητες (όπως η ιδιότητες ψυχρής ροής, που αποτελεί και ένα από τα μειονεκτήματα του βιοντίζελ και των καθαρών φυτικών ελαίων). Επιπλέον έρευνα θα μπορούσε να γίνει στην βελτιστοποίηση της διαδικασίας παραγωγής με στόχο την μείωση του ενεργειακού κόστους παραγωγής και την μείωση των απωλειών.

Δεδομένου ότι όσο η τεχνολογία για την παραγωγή των καυσίμων εξελίσσεται, το κόστος παραγωγής μειώνεται και το καύσιμο γίνεται πιο ανταγωνιστικό στην αγορά. Στις Η.Π.Α παρέχονται επιδοτήσεις στους παραγωγούς βιοντίζελ μέσω του υπουργείου Γεωργίας. Γι' αυτό το σκοπό είχε καθορισθεί ετήσιο κονδύλιο ύψους 150 εκατομμυρίων δολαρίων ως το 2006. Η επιδότηση καλύπτει το 40% του κόστους της σόγιας ή άλλων ελαιοφόρων σπόρων εφόσον προορίζονται για παραγωγή βιοντίζελ. Ειδικά για την περίπτωση της σόγιας το ποσοστό κάλυψης αυξάνεται περισσότερο καθώς ο παραγωγός μπορεί να εμπορευτεί το αλεύρι της σόγιας που αποτελεί παραπροϊόν της εξαγωγής του ελαίου από τους καρπούς της σόγιας. Από το ίδιο πρόγραμμα επιδοτούνται επίσης, με μικρότερο όμως ποσοστό, τα ανακυκλωμένα ζωικά λίπη ή τα χρησιμοποιημένα έλαια των εστιατορίων.

Στη Γερμανία υπάρχει ευνοϊκότερη φορολογική πολιτική για το βιοντίζελ με μείωση φόρων που φτάνει τα 470€m<sup>3</sup> με αποτέλεσμα η τιμή του βιοντίζελ να φτάνει στον καταναλωτή σε τιμές καλύτερες από του ντίζελ πετρελαίου. Η πλέον ελπιδοφόρος προσέγγιση για τη μείωση της τιμής είναι η χρησιμοποίηση πιο φτηνής πρώτης ύλης. Θα μπορούσαν για παράδειγμα να χρησιμοποιηθούν οι ποσότητες της χαλασμένης σόγιας, το ζωικό λίπος του βοδινού και χοιρινού κρέατος, το τηγανισμένο λίπος



εστιατορίων, και τα υποπροϊόντα από άλλες διαδικασίες. Σ' αυτή την περίπτωση όμως υπεισέρχεται το πρόβλημα της συλλογής και της ομοιογένειας της πρώτης ύλης όπως και του μεγέθους των αποθεμάτων που καθιστούν τη διαδικασία επικουρική που μειώνει λίγο το κόστος. Βέβαια να μην ξεχνάμε ότι η χρήση κάποιων απ' αυτά τα υλικά για την παραγωγή βιοντίζελ λύνει τα προβλήματα της απόσυρσης τους και διατίθενται σε ελάχιστη τιμή



## 5 ΤΟ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΣΤΟΝ ΕΛΛΑΔΙΚΟ ΧΩΡΟ

### ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

Η εναρμόνιση με την Οδηγία 2003/30/EK και η εισαγωγή των βιοκαυσίμων στην ελληνική αγορά έγινε με την ένταξή τους στο ισχύον θεσμικό πλαίσιο για τα πετρελαιοειδή προϊόντα, με κατάλληλη συμπλήρωση και τροποποίηση του νόμου 3054/2002 «Οργάνωση της αγοράς πετρελαιοειδών και άλλες διατάξεις» (ΦΕΚ 230Α'/02.10.2002), με το νόμο 3423/2005 «Εισαγωγή στην Ελληνική Αγορά των βιοκαυσίμων και άλλων ανανεώσιμων καυσίμων» (ΦΕΚ 304Α'/13.12.2005). Με τον τρόπο αυτό έγινε ομαλά και απρόσκοπτα η εισαγωγή των βιοκαυσίμων στην ελληνική αγορά καυσίμων.

Με το νόμο 3423/2005 εισάγεται ο θεσμός της Άδειας Διάθεσης Βιοκαυσίμων και καθίσταται υποχρεωτική η παραλαβή εκ των διυλιστηρίων των ποσοτήτων αυτούσιων βιοκαυσίμων που προορίζονται για ανάμειξη με προϊόντα διύλισης αργού πετρελαίου, καθώς και η διάθεσή τους από α) κατόχους Άδειας Διύλισης, β) κατόχους Άδειας Εμπορίας κατηγορίας Α', εφόσον αυτοί πραγματοποιούν εισαγωγές έτοιμων προϊόντων διύλισης αργού πετρελαίου (άρθρο 3).

Εντός του έτους 2008 ψηφίσθηκε ο νόμος 3653/2008 «Θεσμικό πλαίσιο έρευνας και τεχνολογίας και άλλες διατάξεις» (ΦΕΚ Α' 49/21.03.2008), το άρθρο 55 του οποίου τροποποιεί τα άρθρα 15Α και 20 του ν. 3054/2002. Συγκεκριμένα, διαγράφεται η φράση, όπου ευρίσκεται, «που υπόκεινται στο ειδικό φορολογικό καθεστώς των διατάξεων του άρθρου 78 του ν. 2960/2001 (ΦΕΚ 265 Α')». Επίσης, ρυθμίζονται τα θέματα της προς κατανομή ποσότητας, της πρόσκλησης εκδήλωσης ενδιαφέροντος, της αξιολόγησης και της απόφασης κατανομής, ειδικά για το έτος 2008.

Εντός του έτους 2009 ψηφίσθηκε ο νόμος 3769 «Εφαρμογή της αρχής της ίσης μεταχείρισης ανδρών και γυναικών όσον αφορά την πρόσβαση σε αγαθά και υπηρεσίες και την παροχή αυτών και άλλες διατάξεις» (ΦΕΚ 105Α'/01.07.2009), το άρθρο 22 του οποίου αντικαθιστά το άρθρο 15Α του ν. 3054/2002. Σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 22 του ν. 3769/2009:

1) Επιτρέπεται η διάθεση μιγμάτων βιοκαυσίμων με προϊόντα διύλισης του αργού πετρελαίου με περιεκτικότητα σε βιοκαύσιμα πέραν του ορίου που καθορίζεται στις αποφάσεις του Ανώτατου Χημικού Συμβουλίου (ΑΧΣ), εφόσον οι λοιπές προδιαγραφές



των μιγμάτων αυτών βρίσκονται εντός των ορίων των προδιαγραφών, όπως καθορίζονται στις ισχύουσες αποφάσεις του ΑΧΣ για το βιοκαύσιμο ή άλλο ανανεώσιμο καύσιμο και το προϊόν διύλισης αργού πετρελαίου.

2) Υποχρεούνται οι κάτοχοι άδειας λιανικής εμπορίας και άδειας διάθεσης βιοκαυσίμων να αναρτούν ειδική σήμανση στα σημεία πώλησης α) αυτούσιων βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων, β) βιοντίζελ αναμειγμένου με πετρέλαιο κίνησης σε ποσοστό που υπερβαίνει το όριο που καθορίζεται στις εκάστοτε σχετικές αποφάσεις του ΑΧΣ για τις προδιαγραφές του πετρελαίου κίνησης, γ) βιοαιθανόλης αναμειγμένης με βενζίνη σε ποσοστό που υπερβαίνει το όριο που καθορίζεται στις εκάστοτε σχετικές αποφάσεις του ΑΧΣ για τις προδιαγραφές της βενζίνης.

3) Ρυθμίζονται τα θέματα της ετήσιας κατανομής αυτούσιου βιοντίζελ σε ό,τι αφορά την πρόσκληση κατανομής, τον υπολογισμό της ποσότητας, τον έλεγχο των αιτήσεων συμμετοχής και τα κριτήρια αξιολόγησης και τέλος την απόφαση της κατανομής. Η προς κατανομή ετήσια ποσότητα αυτούσιου βιοντίζελ καθορίζεται με κοινή υπουργική απόφαση των Υπουργών Ανάπτυξης και Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, η οποία εκδίδεται κάθε έτος πριν την 15η Απριλίου, για την περίοδο από 1η Ιουλίου τρέχοντος έτους έως 30 Ιουνίου του επόμενου έτους (άρθρο 4, εδ. α). Με κοινή υπουργική απόφαση των Υπουργών Οικονομίας και Οικονομικών, Ανάπτυξης και Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, η οποία εκδίδεται κάθε έτος μέχρι την 1η Ιουνίου εγκρίνεται η κατανομή της ετήσιας ποσότητας αυτούσιου βιοντίζελ.

4) Προβλέπεται η έκδοση κοινής υπουργικής απόφασης των Υπουργών Οικονομίας και Οικονομικών, Ανάπτυξης, Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων και Μεταφορών και Επικοινωνιών, με στόχο τη θέσπιση πλαισίου για την περαιτέρω προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων, στην οποία καθορίζονται τα προϊόντα αυτούσια ή σε μείγματα, τα ποσοστά ανάμειξης, η διαδικασία και τα κίνητρα για την παραγωγή, τη διάθεση και την κατανάλωσή τους, καθώς και κάθε άλλη αναγκαία λεπτομέρεια.

Τέλος, με την ίδια απόφαση, σε ειδικές περιπτώσεις και πέραν της διαδικασίας της κατανομής, είναι δυνατόν να καθορίζεται ελάχιστο υποχρεωτικό ποσοστό ανάμειξης αυτούσιων βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων με τα αντίστοιχα συμβατά προϊόντα διύλισης του αργού πετρελαίου, εφόσον αυτό είναι εντός των ορίων που καθορίζονται στις σχετικές αποφάσεις του Ανώτατου Χημικού Συμβουλίου.

5) Σύμφωνα με τον τύπο, βάσει του οποίου γίνεται η αξιολόγηση των κριτηρίων για την ετήσια κατανομή βιοντίζελ (άρθρο 22, παρ. 6), η ποσότητα αυτούσιου βιοντίζελ που



προέρχεται από συμβολαιοποιημένες ελληνικές ενεργειακές καλλιέργειες ανέρχεται σε ποσοστό 25% επί του συνόλου της κατανεμόμενης ποσότητας. Ειδικά για το έτος 2009, το ποσοστό αυτό μεταβάλλεται σε 35%. Επίσης, σύμφωνα με τον ίδιο τύπο, ποσοστό 10% επί του συνόλου της κατανεμόμενης ποσότητας κατανέμεται μεταξύ των δικαιούχων οι οποίοι καταθέτουν συμβάσεις συνεργασίας με ερευνητικά ιδρύματα ή συμβάσεις συμμετοχής σε ερευνητικά προγράμματα, εντός της Ε.Ε., για θέματα σχετικά με τα βιοκαύσιμα και τη βιομάζα.

### *5.1.1 ΤΕΧΝΙΚΟΙ ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΙ – ΠΡΟΤΥΠΑ*

Με την υπ' αρ. 460/2009 κοινή υπουργική απόφαση των Υπουργών Οικονομικών και Περιβάλλοντος, Ενέργειας & Κλιματικής Αλλαγής (ΦΕΚ Β' 67/28.01.2010) εγκρίθηκε η τροποποίηση της απόφασης του Ανώτατου Χημικού Συμβουλίου (ΑΧΣ) 92/2009 «Προσαρμογή στην τεχνική πρόοδο της αποφ. ΑΧΣ αριθμ. 514/2004 «Καύσιμα αυτοκινήτων – Πετρέλαιο κίνησης – Απαιτήσεις και μέθοδοι δοκιμών», (ΦΕΚ 1490/Β/9.10.2006), καθώς και της απόφασης ΑΧΣ αριθμ. 513/2004 «Προσαρμογή στην τεχνική πρόοδο της απόφασης ΑΧΣ 291/2003 «Εναρμόνιση της Ελληνικής Νομοθεσίας προς την Οδηγία 98/70/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 13.10.1998, όσον αφορά την ποιότητα των καυσίμων βενζίνης και ντίζελ, όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει», (ΦΕΚ 1149/Β/17.8.2005)».

Σύμφωνα με τη νέα απόφαση ΑΧΣ, γίνονται οι εξής τροποποιήσεις:

- Το πρότυπο ΕΛΟΤ EN590:2004 του πετρελαίου ντίζελ κίνησης αντικαθίσταται από το πρότυπο ΕΛΟΤ EN590:2009.
- Η μέγιστη περιεκτικότητα ανάμειξης του ντίζελ κίνησης με βιοντίζελ αυξάνεται από 5% v/v σε 7% v/v.



## 5.1.2 ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΕΤΑΙΡΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ.

Πίνακας 5-1 Στον πίνακα συγκαταλέγονται όλες οι Ελληνικές εταιρίες παραγωγής βιοντίζελ.

A/A	Εταιρία	Προέλευση βιοντίζελ	Ετήσια δυναμικότητα έτους 2008 (MT)
1	ΕΛ.ΒΙ. – ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΒΙΟΠΕΤΡΕΛΑΙΑ Α.Β.Ε.Ε.	Εγχώρια μονάδα παραγωγής	79.200
2	ΠΑΥΛΟΣ Ν. ΠΕΤΤΑΣ Α.Β.Ε.Ε.	Εγχώρια μονάδα παραγωγής	99.000
3	VERT OIL Α.Ε.	Εγχώρια μονάδα παραγωγής	10.450
4	AGROINVEST Α.Ε.Β.Ε.	Εγχώρια μονάδα παραγωγής	240.000
5	STAFF COLOUR - ENERGY Α.Β.Ε.Ε.	Εγχώρια μονάδα παραγωγής	11.000
6	ΕΚΚΟΚΚΙΣΤΗΡΙΑ - ΚΛΩΣΤΗΡΙΑ ΒΟΡΕΙΟΥ ΕΛΛΑΔΟΣ Α.Ε.	Εγχώρια μονάδα παραγωγής	6.600
7	ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ Ε.Π.Ε.	Εγχώρια μονάδα παραγωγής	21.000
8	ΕΛΙΝ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ Α.Ε.	Εγχώρια μονάδα παραγωγής	73.300
9	ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΑΠΑΝΤΩΝΙΟΥ Α.Ε.	Εγχώρια μονάδα παραγωγής	9.000
10	MIL OIL HELLAS Α.Ε.	Εγχώρια μονάδα παραγωγής	9.900
11	ΦΥΤΟΕΝΕΡΓΕΙΑ Α.Ε.	Εγχώρια μονάδα παραγωγής	21.000
12	GF ENERGY Α.Ε.	Εγχώρια μονάδα παραγωγής	99.000
13	ΜΑΝΟΣ Α.Ε.	Εγχώρια μονάδα παραγωγής	33.000
<b>ΣΥΝΟΛΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟΤΗΤΑΣ (για τις εγχώριες μονάδες παραγωγής)</b>			<b>702.450</b>

[www.ypeka.gr]



### 5.1.3 ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΕΤΑΙΡΕΙΕΣ ΕΙΣΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ.

**Πίνακας 5-2 Στον πίνακα συγκαταλέγονται όλες οι Ελληνικές εταιρίες εισαγωγής βιοντίζελ.**

A/A	Εταιρία	Προέλευση βιοντίζελ
1	MOTOP OIA (ΕΛΛΑΣ) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ Α.Ε.	Εισαγωγή από εταιρείες Ε.Ε.
2	BIODIESEL Α.Ε.	Εισαγωγή από εταιρείες Ε.Ε.
3	DP LUBRIFICANTI SRL	Απευθείας εισαγωγή από μονάδες παραγωγής Ε.Ε.
4	CAFFARO CHIMICA SRL	Απευθείας εισαγωγή από μονάδες παραγωγής Ε.Ε.

[www.ypeka.gr]

### 5.1.4 ΕΘΝΙΚΟΣ ΣΤΟΧΟΣ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ.

Ο Εθνικός Στόχος Βιοκαυσίμων, σύμφωνα με την Οδηγία 2003/30/ΕΚ, υπολογίζεται βάσει του ενεργειακού περιεχομένου επί του συνόλου της βενζίνης και του πετρελαίου κίνησης που διατίθενται την ίδια περίοδο προς χρήση στις μεταφορές.

Εθνικός Ενδεικτικός Στόχος για το έτος 2010.

Ο αναλυτικός υπολογισμός του ποσοστού βιοκαυσίμων, βάσει του ενεργειακού περιεχομένου, επί του συνόλου της βενζίνης και του πετρελαίου κίνησης που πρόκειται να διατεθούν εντός του έτους 2010 προς χρήση στις μεταφορές, υπολογίζεται ως εξής:

- Εκτίμηση Κατανάλωσης Βιοντίζελ για το 2010 = 158.000 ΜΤ (ή 180.000 χιλιόλιτρα, με ειδικό βάρος Βιοντίζελ = 0,88 kg/l)
- Εκτίμηση Κατανάλωσης Βιοαιθανόλης για το 2010 = 0 ΜΤ
- Εκτίμηση Κατανάλωσης Πετρελαίου Κίνησης για το 2010 = 2.427.000 ΜΤ
- Εκτίμηση Κατανάλωσης Βενζινών για το 2010 = 4.381.000 ΜΤ
- Ενεργειακό περιεχόμενο Βιοντίζελ = 9.050 kcal/kg
- Ενεργειακό περιεχόμενο Βιοαιθανόλης = 6.429 kcal/kg
- Ενεργειακό περιεχόμενο Πετρελαίου Κίνησης = 10.200 kcal/kg
- Ενεργειακό περιεχόμενο Βενζινών = 10.444 kcal/kg

Σημειώνεται ότι η εκτίμηση κατανάλωσης πετρελαίου κίνησης και βενζινών γίνεται με βάση τις προβλέψεις που δίνονται στους Πίνακες 3.1 και 3.2 αντίστοιχα, για το έτος





2010. Η εκτίμηση κατανάλωσης βιοντίζελ για το έτος 2010 έχει υπολογιστεί ως το 6.5% της εκτιμώμενης κατανάλωσης πετρελαίου κίνησης για το ίδιο έτος, σύμφωνα με το νέο πρότυπο ΑΧΣ.

#### 5.1.5 *ΕΝΑΡΜΟΝΗΣΗ ΜΕ ΝΕΕΣ ΟΔΗΓΙΕΣ*

Οι αρμόδιες υπηρεσίες βρίσκονται σε διαδικασία συγκρότησης ομάδων εργασίας για την εναρμόνιση των Οδηγιών 2009/28/ΕΚ και 2009/30/ΕΚ. Σύμφωνα με την Οδηγία 2009/28/ΕΚ, το Εθνικό Σχέδιο Δράσης κατατέθηκε στις 30.06.2010.

### ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

#### 5.1.6 *ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ*

Βάσει νόμων, καταρτίζεται το «Πρόγραμμα Κατανομής Ποσοτήτων Βιοκαυσίμων», για τη ρύθμιση των διαδικασιών και της μεθοδολογίας κατανομής των ποσοτήτων αυτούσιων βιοκαυσίμων σε ετήσια βάση. Όπως προβλέπεται στο νόμο 3769/2009 (άρθρο 22), κατόπιν πρόσκλησης, μέσω ΚΥΑ των Υπουργείων Ανάπτυξης και Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, στους ενδιαφερόμενους παραγωγούς ή εμπόρους – εισαγωγείς, εγκρίνεται η κατανομή των ποσοτήτων αυτούσιου βιοντίζελ, μέσω ΚΥΑ των Υπουργείων Οικονομίας και Οικονομικών, Ανάπτυξης και Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων.

Σε ό,τι αφορά τις ετήσιες κατανομές βιοντίζελ, από την έναρξη του έτους 2008 έως σήμερα, αυτές ρυθμίστηκαν από τους κάτωθι νόμους και αποφάσεις:

- Σύμφωνα με την παρ. 4 του άρθρου 55 του ν. 3653/2008 «Οι ποσότητες αυτούσιου βιοντίζελ, οι οποίες κατανεμήθηκαν για το έτος 2007 και δεν είχαν διατεθεί μέχρι και την 31.12.2007, διατέθηκαν μέχρι την εξάντλησή τους σύμφωνα με τον ισχύοντα συντελεστή της περίπτωσης της παραγράφου 1 του άρθρου 73 του ν. 2960/2001, εφαρμοζομένων σχετικώς και των λοιπών συναφών διατάξεων του νόμου αυτού». Σύμφωνα με την παρ. 5 του ίδιου άρθρου, οι παραπάνω διατάξεις τέθηκαν σε ισχύ από την 01.01.2008. Με τη ρύθμιση αυτή, συνέχισαν να διατίθενται ποσότητες βιοντίζελ



από την κατανομή έτους 2007 εντός του έτους 2008, οι οποίες δεν είχαν διατεθεί το προηγούμενο έτος.

- ΚΥΑ Δ1/Α/879/11.01.2008 «Ανακατανομή για το έτος 2007 ποσότητας 4.405 χιλιολίων αυτούσιου βιοντίζελ, σύμφωνα με την υπ' αριθμ. Δ1/Α/3495/14.2.2007 κοινή υπουργική απόφαση» (ΦΕΚ Β' 33/16.01.2008). Με τη ρύθμιση αυτή ανακατανεμήθηκαν ποσότητες από την κατανομή έτους 2007 εντός του έτους 2008, οι οποίες προέκυψαν κατόπιν επιβολής κυρώσεων σε δικαιούχους που δεν συμμορφώθηκαν με την απόφαση κατανομής έτους 2007.

- ΚΥΑ Δ1/Α/8090/04.04.2008 «Κατανομή για τους μήνες Μάρτιο, Απρίλιο και Μάιο 2008, ποσότητας 30.400 χιλιολίων αυτούσιου βιοντίζελ, σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 15Α παρ. 5 του ν. 3054/2002, όπως ισχύει» (ΦΕΚ Β' 638/10.04.2008). Με τη ρύθμιση αυτή συνεχίστηκε η διάθεση βιοντίζελ, καθώς δεν είχε εκδοθεί ακόμη η πρόσκληση για την κατανομή έτους 2008.

- ΚΥΑ Δ1/Α/14512/12.06.2008 «Παράταση ισχύος της υπ' αριθμ. Δ1/Α/8090/4.4.2008 κοινής υπουργικής απόφασης» (ΦΕΚ Β' 638/10.04.2008).

- ΚΥΑ Δ1/Α/14639/12.06.2008 «Πρόσκληση για συμμετοχή στην κατανομή έτους 2008 ποσότητας 123.000 χιλιολίων αυτούσιου βιοντίζελ, σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 15Α παρ. 5 του ν. 3054/2002, όπως ισχύει» (ΦΕΚ Β' 1143/23.06.2008)

- ΚΥΑ Δ1/Α/19792/08.08.2008 «Κατανομή για το έτος 2008 ποσότητας 123.000 χιλιολίων αυτούσιου βιοντίζελ, σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 15Α παρ.5 του ν. 3054/2002, όπως ισχύει» (ΦΕΚ Β' 1626/13.08.2008)

- Σύμφωνα με την παρ. 3 του άρθρου 34 του ν. 3734/2009 (ΦΕΚ Α' 8/28.01.2009) «Οι ποσότητες αυτούσιου βιοντίζελ, οι οποίες κατανεμήθηκαν για το έτος 2008 και δεν έχουν διατεθεί από τους δικαιούχους μέχρι και την 31<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008, διατίθενται εντός του έτους 2009 και μέχρι την εξάντλησή τους, εφαρμοζομένων των ισχυουσών συναφών διατάξεων των νόμων 3054/2002 και 2960/2001 και των σχετικών κανονιστικών αποφάσεων. Η ισχύς της διατάξεως του προηγούμενου εδαφίου αρχίζει από 1.1.2009». Με τη ρύθμιση αυτή διατέθηκαν ποσότητες αυτούσιου βιοντίζελ από την κατανομή έτους 2008, οι οποίες δεν είχαν διατεθεί και έως την εξάντλησή τους, εντός του χρονικού

διαστήματος από Ιανουάριο έως και Μάιο 2009.

- Σύμφωνα με το ν. 3769/2009 όπου προβλέπεται απορρόφηση ποσοτήτων βιοντίζελ μέχρι την έκδοση της απόφασης της νέας κατανομής (άρθρο 22, παρ.7), επιτράπηκε η



διάθεση αυτούσιου βιοντίζελ από τους δικαιούχους κατανομής 2008, έως την έκδοση της απόφασης κατανομής έτους 2009. Οι ποσότητες αυτές συνυπολογίστηκαν στις οριστικές ποσότητες κατανομής έτους 2009.

- ΚΥΑ Δ1/Α/16936/29.07.2009 «Πρόσκληση για συμμετοχή στην κατανομή έτους 2009 ποσότητας 182.000 χιλιολίων αυτούσιου βιοντίζελ, σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 15Α του ν. 3054/2002, όπως ισχύει» (ΦΕΚ Β' 1683/17.07.2009).

- ΚΥΑ/Δ1/Α/25573/10.12.2009 «Κατανομή, για το έτος 2009, ποσότητας 182.000 χιλιολίων αυτούσιου βιοντίζελ, σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 15Α παρ.7 του ν. 3054/2002, όπως ισχύει» (ΦΕΚ Β' 2499/18.12.2009).

#### 5.1.7 ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ.

Η ποσότητα του αυτούσιου βιοντίζελ για την κατά έτος κατανομή, κατανέμεται στις εταιρείες που προκρίνονται από τον έλεγχο τυπικής πληρότητας της, σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο:

$$K_i = \{ [0,25 * E\Lambda 1i / (\Sigma \text{όλο } E\Lambda 1i)] + [0,05 * E\Lambda 2i / (\Sigma \text{όλο } E\Lambda 2i)] + [0,075 * E\Lambda 3i / (\Sigma \text{όλο } E\Lambda 3i)] + [0,20 * A_i / (\Sigma \text{όλο } A_i)] + [0,10 * T_i / (\Sigma \text{όλο } T_i)] + [0,05 * I_i / (\Sigma \text{όλο } I_i)] + [0,05 * E_i / (\Sigma \text{όλο } E_i)] + [0,15 * \Pi_i / (\Sigma \text{όλο } \Pi_i)] + [0,075 * \Pi K_i / (\Sigma \text{όλο } \Pi K_i)] \} * \text{συνολική ποσότητα αυτούσιου βιοντίζελ,}$$

όπου:

$i$  = η εξεταζόμενη εταιρεία,

$K_i$  = κατανεμόμενη ποσότητα αυτούσιου βιοντίζελ έτους, σε χιλιόλιτρα,

$E\Lambda 1i$  = χιλιόλιτρα αυτούσιου βιοντίζελ που αντιστοιχούν στις δηλωθείσες συμβάσεις ελληνικών ενεργειακών καλλιεργειών, σύμφωνα με την αίτηση – υπεύθυνη δήλωση της αιτούσας εταιρείας, θεωρώντας ότι παράγονται 0,10 χιλιόλιτρα αυτούσιου βιοντίζελ ανά στρέμμα ενεργειακής καλλιέργειας,



ΕΛ2i= χιλιόλιτρα αυτούσιου βιοντίζελ που αντιστοιχούν στα δηλωθέντα τιμολόγια αγοράς βαμβακόσπορου ή/και βαμβακέλαιου ελληνικής προέλευσης, σύμφωνα με την αίτηση – υπεύθυνη δήλωση της αιτούσας εταιρείας, θεωρώντας ότι παράγονται 0,14 χιλιόλιτρα αυτούσιου βιοντίζελ ανά μετρικό τόνο βαμβακόσπορου και 0,95 χιλιόλιτρα αυτούσιου βιοντίζελ ανά μετρικό τόνο βαμβακέλαιου,

ΕΛ3i = χιλιόλιτρα αυτούσιου βιοντίζελ που αντιστοιχούν στα δηλωθέντα τιμολόγια προμήθειας χρησιμοποιημένων φυτικών ελαίων, τηγανελαίων και ζωικών λιπών, ελληνικής προέλευσης, κατάλληλων για παραγωγή βιοντίζελ, σύμφωνα με την αίτηση – υπεύθυνη δήλωση της αιτούσας εταιρείας, θεωρώντας ότι παράγονται 0,95 χιλιόλιτρα αυτούσιου βιοντίζελ ανά μετρικό τόνο πρώτης ύλης,

Ai = συνολική αιτούμενη ποσότητα αυτούσιου βιοντίζελ, σε χιλιόλιτρα.

Στην περίπτωση παραγωγών αυτούσιου βιοντίζελ, η αιτούμενη ποσότητα δεν μπορεί να υπερβαίνει την ετήσια δυναμικότητα της μονάδας παραγωγής, εφόσον αυτή είναι εγκατεστημένη στην ελληνική επικράτεια, και το 25% της ετήσιας δυναμικότητας της μονάδας παραγωγής, εφόσον αυτή είναι εγκατεστημένη σε άλλο κράτος – μέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Στην περίπτωση εισαγωγέων που προσκομίζουν συμβάσεις προμήθειας αυτούσιου βιοντίζελ από μονάδες παραγωγής εγκατεστημένες σε άλλο κράτος - μέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η αιτούμενη ποσότητα δεν μπορεί να υπερβαίνει, αφενός το άθροισμα των 25% των ετήσιων δυναμικοτήτων για κάθε συμβεβλημένη μονάδα παραγωγής και αφετέρου τη συνολική ποσότητα των συμβάσεων.

Σε κάθε περίπτωση, η αιτούμενη ποσότητα δεν μπορεί να υπερβαίνει την προς κατανομή συνολική ετήσια ποσότητα αυτούσιου βιοντίζελ.

Εφόσον η αιτούμενη ποσότητα υπερβαίνει τα ανωτέρω όρια, αυτή αναπροσαρμόζεται ώστε να πληροί τα όρια αυτά.

Εφόσον στα υποβαλλόμενα δικαιολογητικά δεν αναγράφεται η ετήσια δυναμικότητα της μονάδας παραγωγής αυτούσιου βιοντίζελ, αυτή υπολογίζεται ως εξής: (Ημερήσια δυναμικότητα) \* (Ημέρες λειτουργίας ανά έτος) ή



(Ωριαία δυναμικότητα) \* (Ωρες λειτουργίας ανά ημέρα) \* (Ημέρες λειτουργίας ανά έτος).

Σε περίπτωση που στα υποβαλλόμενα δικαιολογητικά δεν αναφέρονται οι ημέρες λειτουργίας ανά έτος ή/και οι ώρες λειτουργίας ανά ημέρα, για τον υπολογισμό της ετήσιας δυναμικότητας αυτές θεωρούνται ίσες με 330 και 24, αντίστοιχα.

Σε περίπτωση μονάδων παραγωγής που προβλέπεται να λειτουργήσουν εντός του έτους κατανομής 2011, οι ημέρες λειτουργίας υπολογίζονται αναλογικά, σύμφωνα με την ρεαλιστική πρόβλεψη κανονικής έναρξης λειτουργίας της αιτούσας εταιρείας.

Εφόσον απαιτείται, για τη μετατροπή της δυναμικότητας, η πυκνότητα του αυτούσιου βιοντίζελ θεωρείται ίση με 0,88 κιλά/λίτρο,

$T_i$  = δείκτης, ίσος με 1 όταν το προσφερόμενο μέγιστο υπερτίμημα υπερβαίνει μόνο έως και 10% το χαμηλότερο προσφερθέν, ή 0 για υπέρβαση άνω του 10%,

$I_i$  = δείκτης, ίσος με 1 για ύπαρξη πιστοποιητικού ISO σειράς 9000 ή σύμβασης ανάθεσης για τη λήψη του, ή 0 για μη ύπαρξη,

$E_i$  = δείκτης, ίσος με 1 για διαπίστωση ερευνητικής δραστηριότητας, ή 0 για απουσία,

$\Pi_i$  = σύνολο παραδόσεων αυτούσιου βιοντίζελ, σε χιλιόλιτρα, για τις κατανομές των ετών 2009 και 2010, με βάση τα σχετικά στοιχεία του Υπουργείου Οικονομικών,

$\Pi K_i$  = δείκτης υπολογιζόμενος βάσει της συνέπειας παραδόσεων στα διυλιστήρια για την κατανομή έτους 2010, ίσος με 1 για απόκλιση συνολικών παραδόσεων έως και 2% επί της συνολικής ποσότητας που είχε καταναμηθεί στον αιτούντα, ή 0,5 για απόκλιση από 2% έως και 5%, ή 0 για απόκλιση μεγαλύτερη από 5%.

## ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΕΩΝ.

## 5.1.8 ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΚΙΝΗΣΗΣ

Για το έτος 2008 οι καταναλώσεις καυσίμων κίνησης για μεταφορές στην Ελλάδα ανήλθαν σε 2.575.000 MT για το πετρέλαιο κίνησης και 4.031.000 MT για τις βενζίνες (αμόλυβδη και LRP).

Την ίδια χρονική περίοδο, διατέθηκαν 76.255 MT βιοντίζελ από 17 εταιρείες: δεκατρείς (13) ελληνικές εταιρείες με εγχώρια μονάδα παραγωγής, δύο (2) ελληνικές εταιρείες με εισαγωγή από μονάδα παραγωγής εγκατεστημένη στην Ευρωπαϊκή Ένωση και δύο (2) απευθείας εισαγωγείς.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται αναλυτικά, οι καταναλώσεις και οι εκτιμήσεις καταναλώσεων μέχρι το έτος 2010 για τα καύσιμα πετρέλαιο κίνησης και βενζίνες, για χρήση στις μεταφορές.

Εικόνα 5-1 Κατανάλωση πετρελαίου κίνησης για χρήση στις μεταφορές.



[www.ypeka.gr]



Πίνακας 5-3 Κατανάλωση πετρελαίου κίνησης για χρήση στις μεταφορές

Έτος	Κατανάλωση Πετρελαίου Κίνησης για χρήση στις μεταφορές (000 MT)		
	Πραγματική	Υπολογισμένη	Διαφορά
1992	1.557	1.532	25
1993	1.588	1.577	11
1994	1.601	1.622	-21
1995	1.660	1.667	-7
1996	1.711	1.712	-1
1997	1.732	1.757	-25
1998	1.851	1.802	49
1999	1.888	1.847	41
2000	1.890	1.892	-2
2001	1.896	1.937	-41
2002	1.925	1.981	-56
2003	2.044	2.026	18
2004	2.036	2.071	-35
2005	2.055	2.116	-61
2006	2.185	2.161	24
2007	2.288	2.206	82
2008	2.575	2.251	324
2009		2.375	<b>Συντελεστής συσχέτισης = 0.956</b>
2010		2.427	

[www.ypeka.gr]

### 5.1.9 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ – ΕΘΝΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ

Για την εγχώρια παραγωγή βιοντίζελ, σημαντικό ρόλο έχουν το ηλιέλαιο, το κραμβέλαιο και το βαμβακέλαιο. Από τα παραπάνω, το βαμβάκι καλλιεργείται συστηματικά σε πολλές περιοχές της χώρας, ενώ ο ηλίανθος και η ελαιοκράμβη άρχισαν να καλλιεργούνται συστηματικά σε αρκετές περιοχές της χώρας εντός του 2007, με κυρίαρχες τη Θράκη και τη Μακεδονία, ενώ η σόγια εισάγεται. Επίσης τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια, τα τηγανέλαια, αλλά και τα ζωικά λίπη μπορούν να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικά ως πρώτες ύλες, σε κάποιο ποσοστό, για την παραγωγή βιοντίζελ, βοηθώντας παράλληλα στην μείωση της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος από τα εν λόγω απόβλητα.



Ενδεικτικά, στην κατανομή έτους 2008 (ΚΥΑ Δ1/Α/19792/08.08.08) κατά τη διαδικασία αξιολόγησης ελήφθησαν υπόψη τα εξής στοιχεία, σε ό,τι αφορά την προέλευση του βιοντίζελ από εγχώριες πρώτες ύλες:

**Πίνακας 5-4 Παραγωγή βιοντίζελ από εγχώριες πρώτες ύλες – κατανομή 2008**

<b>Παραγωγή βιοντίζελ από εγχώριες πρώτες ύλες – κατανομή 2008</b>				
		Απόδοση βιοντίζελ (χιλιόλιτρα)	Κατανεμόμενη ποσότητα βιοντίζελ (χιλιόλιτρα)	Ποσοστό επί της συνολικής κατανεμόμενης ποσότητας βιοντίζελ (123.000 χλτ)
Ενεργειακές καλλιέργειες (στρέμματα)	116.725	11.672	36.900	30%
Βαμβακόσπορος (κιλά)	900.000	126		
Τηγανέλαια, χρησιμοποιημένα φυτικά και ζωικά λίπη (τόνοι)	3.999	3.799	7.134	6%

[www.ypeka.gr]

#### 5.1.10 ΦΟΡΟΛΟΓΙΣΗ

Μετά τη λήξη του προγράμματος αποφορολόγησης του αυτούσιου βιοντίζελ στις 31.12.2007, το εν λόγω ενεργειακό προϊόν από 01.01.2008 φορολογείται σύμφωνα με την περίπτωση κστ΄, της παραγράφου 1, του άρθρου 73, του ν.2960/2001, όπως ισχύει, με τον ανάλογο συντελεστή ΕΦΚ.

**Πίνακας 5-5 Συντελεστής Ειδικού Φόρου Κατανάλωσης**

Συντελεστής Ειδικού Φόρου Κατανάλωσης (ευρώ/χιλιόλιτρο)	2006	2007	2008	2009	2010 (έως Απρίλιο 2010)
Βενζίνη αμόλυβδη έως και 96,5 RON	313	331	350	410	530
Βενζίνη αμόλυβδη άνω των 96,5 RON	327	338	349	410	530
Βενζίνη LRP	342	347	352	410	530
Πετρέλαιο κίνησης	260	276	293	302	352
Βιοντίζελ (εκτός Αποφορολόγησης)	260	276	293	302	352





## 6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διπλωματική, τονίζει τον οικονομικό και κυρίως τον περιβαλλοντικό χαρακτήρα που έχει η χρησιμοποίηση του βιοντίζελ σαν πηγή ενέργειας. Ως προϊόν ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, το βιοντίζελ είναι καθαρό, μη τοξικό και βιοαποικοδομήσιμο καύσιμο. Επίσης το βιοντίζελ 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. Σημειωταίον ότι η παρουσία του θείου στα καύσιμα ευθύνεται για τα οξείδια του θείου (SO<sub>x</sub>) στα καυσαέρια τα οποία αποτελούν έναν από τους κυριότερους ρύπους του ντίζελ. Ωστόσο 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'οτι στο συμβατικό ντίζελ. Επιπλέον, η καύση του βιοντίζελ δεν αυξάνει το επίπεδο του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα (το οποίο συμβάλλει σημαντικά στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου), αφού η ποσότητα του CO<sub>2</sub> που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της καύσης αφομοιώνεται στη συνέχεια από το φυτό κατά τη φωτοσύνθεση.

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. Για παράδειγμα το βιοντίζελ έχει μεγαλύτερο σημείο ανάφλεξης από το συμβατικό ντίζελ και συνεπώς είναι ασφαλέστερο στη χρήση.

Επιπρόσθετα, το βιοντίζελ εμπεριέχει μικρότερη ποσότητα θείου αλλά και μεγαλύτερη λιπαντική ικανότητα λόγω του οξυγόνου που περιέχει καθώς 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. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να λυθεί μερικώς ή ολικώς με τα διυλιστήρια να κάνουν χρήση πολύ ακριβών και ταυτοχρόνως μη βιοαποικοδομήσιμων προσθετικών



για την επαναφορά της λιπαντικότητας του καυσίμου. Σε αντίθεση, η προσθήκη 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 και συνεπώς συμβάλλει σε σημαντική εξοικονόμηση χρημάτων.

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. Συνεπώς η απόδοση ενός πετρελαιοκινητήρα που κινείται με καθαρό βιοντίζελ κυμαίνεται τουλάχιστον στα επίπεδα του συμβατικού ντίζελ.

Τελικώς είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το βιοντίζελ είναι κατάλληλο για τους ήδη υπάρχοντες πετρελαιοκινητήρες, όπου δεν χρειάζεται να γίνει σχεδόν καμία μετατροπή ακόμα και αν χρησιμοποιηθεί αμιγές βιοντίζελ



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Ελληνόγλωσση

- [1] Βουδριάς, Ε. 2008, *Τεχνολογία και Διαχείριση Αστικών Στερεών Αποβλήτων*, εκδ. Εταιρεία Αξιοποίησης και Διαχείρισης περιουσίας Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου Θράκης, σελ. 171 – 174.
- [2] Κοδοσάκης Δ. 2004, *Διαχείριση φυσικών πόρων και ενέργεια*, εκδ. Α. Σταμούλη, Αθήνα, σελ. 233 – 240.
- [3] Τερζάκης, Σ. 2007, *Ανάπτυξη μεθοδολογίας για την παραγωγή βιοντίζελ σε πρότυπο αντιδραστήρα και ποιοτική ανάλυση του παραγόμενου εναλλακτικού καυσίμου*, Κρήτη: Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας.

### Ξενόγλωσση

- [4] Ahlvik, P. 2003, *Alternative diesel fuels*, Ecopoint Inc.
- [5] Ali, Y., Hanna, A. & Cuppett, L. 1995, ‘Fuel Properties of Tallow and Soybean Oil Esters’, *Journal of the American Oil Chemist Society*, vol. 72, no. 12, pp. 1557-1564.
- [6] Alien, W., Watts, C., Ackman, G. & Pegg, J. 1999, ‘Predicting the Viscosity of Biodiesel Fuels from Their Fatty Acid Ester Composition’, *Fuel*, vol. 78, no. 11, pp. 1319-1326.
- [7] Apostolakou, A., Kookos, K., Marazioti, C. & Angelopoulos C. 2009, ‘Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils’, *Fuel Processing Technology*, vol. 90, no. 8, pp. 1023–1031.
- [8] Barnwal, B.K. & Sharma, M.P. 2005, ‘Prospects of Biodiesel production from vegetable oils in India’. *Renewable Sustainable Energy*, vol. 9, no. 4, pp. 363–378.
- [9] Balat, M. 2005, ‘Current alternative engines fuels’, *Energy Sources*, vol. 12, no.2, pp. 567-577.
- [10] Bozbas, K. 2008, ‘Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in European Union’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, no. 2, pp. 542-552.
- [11] Clark, J. & Macquarrie, D. 2002, *Handbook of Green Chemistry and technology*, Blackwell Science Ltd



- [12] Demirdas, A. 2002, 'Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical Methanol', *Energy Conversion Management*, vol. 43, no. 5, pp. 2349-2356.
- [13] Demirbas, A. 2003, 'Biodiesel fuels from vegetable oils viz catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey', *Energy Conversion and Management*, vol. 44, no. 13, pp. 2093–2109.
- [14] Demirbas, A. 2007, 'Progress and recent trends in biofuels', *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 33, no. 1, pp. 1-18.
- [15] European Commission (EC). 2003, *Renewable energies: a European policy. Promoting Biofuels in Europe*. European Commission, Directorate- General for Energy and Transport, B-1049 Bruxelles, Belgium.
- [16] Faaij, F. 2006, 'Bio-energy in Europe: changing technology choices', *Energy Policy*, vol. 34, no. 3, pp. 322–342.
- [17] Fangrui Ma, Milford A Hanna, 1999, 'Biodiesel production: a review', *Bioresource Technology*, vol. 70, no. 1, pp. 1-15.
- [18] Felizardo, P., Correia, M.J.N., Raposo, I., Mendes, J.F., Berkemeier, R. & Bordado, J.M. 2006, 'Production of biodiesel from waste frying oil', *Waste Management*, vol. 26, no. 5, pp. 487–494.
- [19] Fukuda, H., Kondo, A. & Noda, H. 2001, 'Biodiesel fuel production by transesterification of oils', *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 92, no. 5, pp. 405–416.
- [20] Gerpen, J-V. 2005, 'Biodiesel processing and production', *Fuel Processing Technology*, vol. 86, no. 10, pp. 1097–1107.
- [21] Haas, M.J., Michalski, P.J., Runyon, S., Nunez, A. & Scott, K.M. 2003, 'Production of FAME from acid oil, a by-product of vegetable oil refining', *JAACS*, vol. 80, no. 1, pp. 97-102.
- [22] Hoydonckx, E., De Vos, D., Chavan, S. & Jacobs, A. 2004, 'Esterification and Transesterification of Renewable Chemicals', *Topics Catalysis*, vol. 27, no. 4, pp. 83-96.
- [23] Jääskeläinen, H. 2005, *Biodiesel Fuel Standards*, Ecopoint Inc
- [24] Kallivroussis, L., Natsis, A. & Papadakis, G. 2012, 'RD—Rural Development: The Energy Balance of Sunflower Production for Biodiesel in Greece', *Biosystems Engineering*, vol. 81, no. 3, pp. 347–354.



- [25] Kalligeros, S., Zannikos, F., Stournas, S., Lois, E., Anastopoulos, G., Teas, Ch. & Sakellaropoulos, F. 2003, 'An Investigation of Using Biodiesel/Marine Diesel Blends on the Performance of a Stationary Diesel Engine', *Biomass Bioenergy*, vol. 24, no. 2, pp. 141-149.
- [26] Kegl, B. 2008, 'Effects of biodiesel on emissions of a bus diesel engine', *Bioresource Technology*, vol. 99, no. 4, pp. 863–873.
- [27] Knothe, G. 2001, 'Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels', *Inform*, vol. 12, no. 3, pp. 1103- 1107.
- [28] Knothe, G. 2006, 'Analyzing biodiesel: standards and other methods', *Journal American Oil Chemistry Society*, vol. 83, no. 3, pp. 823–833.
- [29] Knothe, G. 2008, "'Designer" Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties', *Energy Fuels*, vol. 22, no. 2, pp. 1358–1364.
- [30] Kulkarni, M.G. & Dalai, A.K. 2006, 'Waste cooking oil — an economical source for biodiesel', *Industrial & Engineering Chemical Research*, vol. 45, no. 9, pp. 2901–2913.
- [31] Kusdiana, D. & Saka, S. 2001, 'Kinetics of transesterification in rapessed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol', *Fuel*, vol. 80, no. 5, pp. 693-698.
- [32] Lardon, L., Hélias, A., Sialve, B., Steyer, J. & Bernard, O. 2009, 'Life-Cycle Assessment of Biodiesel Production from Microalgae', *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 17, pp. 6475–6481.
- [33] Marchetti, M., Miguel, U. & Errazu, F. 2007, 'Possible methods for biodiesel production', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, no. 6, pp. 1300–1311.
- [34] Majewski, A. 2005, *Biodiesel*, Ecopoint Inc
- [35] McCormick, R.L., Graboski, M.S., Alleman, T.L. & Herring, A.M. 2001, 'Impact of Biodiesel Source Material and Chemical Structure on Emissions of Criteria Pollutants from a Heavy-Duty Engine', *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 9, pp. 1742-1747.
- [36] Meher, L., Vidya, S., Sagar, D. & Naik, S. 2006, 'Technical aspects of biodiesel production by transesterification', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 10, no. 3, pp. 248–268.



- [37] Nouredini, H. & Zhu, D. 1997, 'Kinetics of transesterification of soybean oil', *JAACS*, vol. 74, no. 11, pp. 1457-1463.
- [38] Panoutsou, C., Namatov, I., Lychnaras, V. & Nikolaou, A. 2008, 'Biodiesel options in Greece', *Biomass and Bioenergy*, vol. 32, no. 6, pp. 473–481.
- [39] Schinas, P., Karavalakis, G., Davaris, C., Anastopoulos, G., Karonis, D., Zannikos, F., Stournas, S. & Lois, E. 2009, 'Pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) seed oil as an alternative feedstock for the production of biodiesel in Greece', *Biomass and Bioenergy*, vol. 33, no. 1, pp. 44 - 49.
- [40] Tyson, K. 2006, *Biodiesel Handling and Use Guidelines*, 3rd Ed., Diane Publishing Co.
- [41] Wilson, R.J., Ihab, H. & Farag, I. 2012, 'Parametric study of biodiesel quality and yield using a bench-top processor', *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, vol. 5, no. 1, pp. 92-105.
- [42] Xiaoling M, Rongxiu L, Hongyan Y, 2009, 'Effective acid-catalyzed transesterification for biodiesel production', *Energy Conversion and Management*, vol. 50, no. 10, pp. 2680-2684.
- [43] Zhou, W., Konar, S.K. & Boocock, B. 2003, 'Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils', *JAACS*, vol. 80, no. 4, pp. 367-371.

#### Διαδικτυακοί τόποι

- Υπουργείο Ανάπτυξης  
[www.ypan.gr](http://www.ypan.gr) (πρόσβαση: 30-04-2012).
- Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής  
<http://www.ypeka.gr/> (πρόσβαση: 30-03-2012).  
6<sup>η</sup> ΕΘΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΠΡΟΩΘΗΣΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ Η ΑΛΛΩΝ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΓΙΑ ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ
- Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (Κ.Α.Π.Ε.)  
<http://www.cres.gr> (πρόσβαση: 23-04-2012).
- Εργαστήριο Περιβαλλοντικών καυσίμων και υδρογονανθράκων (ΕΠΚΥ)



<http://www.certh.gr> (πρόσβαση: 30-04-2012).

- The European Biodiesel Board also known as EBB  
<http://www.ebb-eu.org> (πρόσβαση: 30-04-2012).
- Union for the Promotion of Oil and Protein Plants (UFOP)  
<http://www.ufop.de> (πρόσβαση: 30-04-2012).