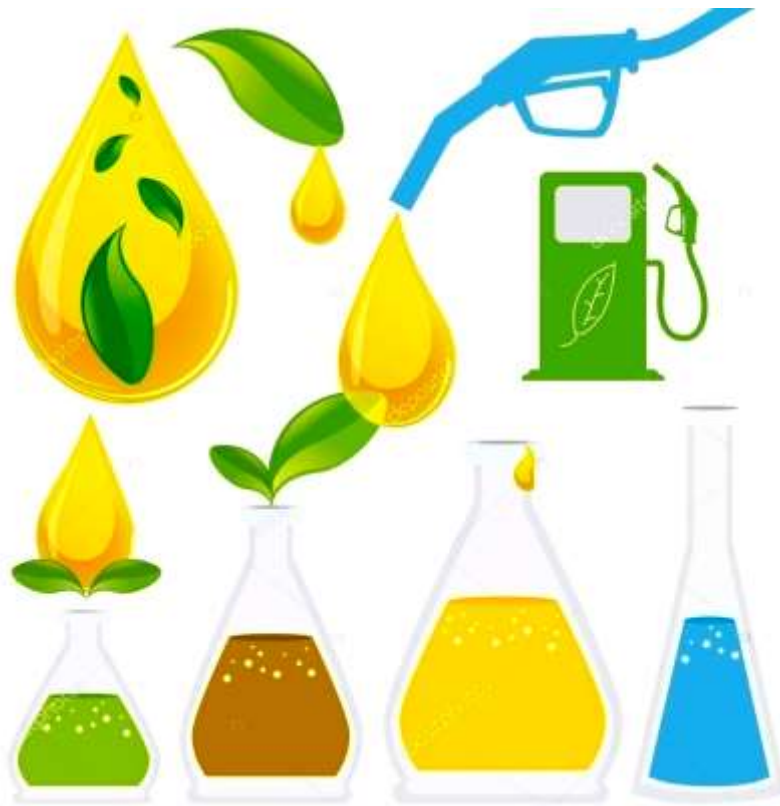


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΟΝΑΔΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ



ΒΙΔΙΑΔΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΑΜ: 5652

ΤΣΕΛΙΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ ΑΜ:5804

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Δρ. ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΡΑΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ

ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ
ΠΑΤΡΑ 2019

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί την Πτυχιακή Εργασία στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου (Πάτρα) και αναλύει την διαδικασία παραγωγής του βιοντίζελ.

Η ολοένα και αυξανόμενη ανάγκη για καύσιμα οδήγησε στην εύρεση εναλλακτικών λύσεων με στόχο την κάλυψη των ανθρώπινων αναγκών έχοντας όμως ως απώτερο σκοπό την μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που δημιουργούνται από τα συμβατικά καύσιμα καθώς επίσης και την μείωση του οικονομικού κόστους. Με το πέρασμα των χρόνων διακρίνεται ότι τα εναλλακτικά καύσιμα κερδίζουν ολοένα και περισσότερο έδαφος στην παγκόσμια αγορά. Τα βιοντίζελ ανήκει στην κατηγορία των εναλλακτικών καυσίμων και κατατάσσεται στα υποκατάστατα του ντίζελ. Επιπλέον, το βιοντίζελ παράγεται από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (βιομάζα) με συνέπεια να αποτελεί ένα καθαρό βιοκαύσιμο. Το βιοντίζελ περιέχει οξυγόνο με αποτέλεσμα να έχει καλές επιδράσεις στις εκπομπές καυσαερίων συγκρινόμενο με το πετρελαϊκό ντίζελ, με το οποίο παρουσιάζουν πανομοιότυπες φυσικοχημικές ιδιότητες.

Η απόφαση μας να ενασχοληθούμε με την ανάλυση των διαδικασιών παραγωγής βιοντίζελ είναι διότι θεωρείται καύσιμο του μέλλοντος αφού μπορεί να χρησιμοποιηθεί και να ενσωματωθεί στην εφοδιαστική αλυσίδα καυσίμων χωρίς να απαιτείται κάποια αλλαγή στις υποδομές διανομής (δεξαμενές, αντλίες, σωληνώσεις κ.ά.). Επιπλέον, θεωρείται ασφαλέστερο καύσιμο συγκρινόμενο με το πετρελαϊκό ντίζελ, έχοντας μικρότερο σημείο ανάφλεξης κάνοντας τις συνθήκες μεταφοράς και αποθήκευσης πιο ευέλικτες.

Σε αυτό το σημείο θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον Δρ. Παναγιωτάρα Διονύσιο, ο οποίος μας εμπιστεύτηκε με στόχο την εκπόνηση της πτυχιακής μας εργασίας, καθώς επίσης μας καθοδήγησε για την ολοκλήρωση της. Προσπάθησε να μας μεταλαμπαδεύσει τις γνώσεις του και να μεταδώσει όσα περισσότερα μπορούσε σε θέματα που αφορούσαν την υλοποίηση της εργασίας. Επιπλέον, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε όλους αυτού που στάθηκαν δίπλα μας και ιδιαίτερα τους γονείς μας, με στόχο την ολοκλήρωση των σπουδών μας με κάθε τρόπο δίνοντας μας κουράγιο και δύναμη.

Υπεύθυνη Δήλωση Σπουδαστών: Οι κάτωθι υπογεγραμμένοι σπουδαστές έχουμε επίγνωση των συνεπειών του Νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνουμε υπεύθυνα ότι είμαστε συγγραφείς αυτής της Πτυχιακής Εργασίας, αναλαμβάνοντας την ευθύνη επί ολοκλήρου του κειμένου εξ ίσου, έχουμε δε αναφέρει στην Βιβλιογραφία μας όλες τις πηγές τις οποίες χρησιμοποιήσαμε και λάβαμε ιδέες ή δεδομένα. Δηλώνουμε επίσης ότι, οποιοδήποτε στοιχείο ή κείμενο το οποίο έχουμε ενσωματώσει στην εργασία μας προερχόμενο από Βιβλία ή άλλες εργασίες ή το διαδίκτυο, γραμμένο ακριβώς ή παραφρασμένο, το έχουμε πλήρως αναγνωρίσει ως πνευματικό έργο άλλου συγγραφέα και έχουμε αναφέρει ανελλιπώς το όνομά του και την πηγή προέλευσης.

Οι σπουδαστές
Βιδιαδάκης Εμμανουήλ

Τσελίκης Ιωάννης

.....

.....

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια των σπουδών μας στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών στο Πανεπιστήμιο Πελοποννήσου (πρώην Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε., Τ.Ε.Ι. Δυτικής Ελλάδας) και στοχεύει στην περιγραφή μιας μονάδας παραγωγής βιοντίζελ καθώς και στην ανάλυση της παραγωγικής διαδικασίας του καυσίμου.

Αρχικά υλοποιείται μια ιστορική αναδρομή του βιοντίζελ, δίνεται ο ορισμός του και αναλύεται η καύση του. Καταγράφονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα του και αναλύεται ο τρόπος παραγωγής τους δίνοντας έμφαση στην τυπική διαδικασία της παραγωγής. Στην συνέχεια περιγράφονται οι εγκαταστάσεις μιας μονάδας παραγωγής βιοντίζελ, η οποία αποτελείται από τις εγκαταστάσεις προεπεξεργασίας των φυτικών ελαίων και λιπών, εγκαταστάσεις διάσπασης λίπους, εγκαταστάσεις γλυκού νερού, εγκαταστάσεις γλυκερίνης, εγκαταστάσεις αποστάξεως λιπαρών οξέων, εγκαταστάσεις κλασματικής απόσταξης και εγκαταστάσεις υδρογόνωσης.

Στην συνέχεια αναλύεται η παραγωγή του βιοντίζελ. Περιγράφεται η παραγωγή βιοντίζελ με ενζυμική διεστεροποίηση όπου δίνεται έμφαση στην ενζυματική διαβροχή των τριγλυκεριδίων και στην ακινητοποίηση της λίπασης. Ακολουθεί η παραγωγή βιοντίζελ με αντίδραση διεστεροποίησης όπου αναλύονται τα στάδια παραγωγής του που αποτελούνται από την επεξεργασία πρώτων υλών, την ανάμιξη αλκοόλης και καταλύτη, την χημική αντίδραση, τον διαχωρισμό των προϊόντων αντίδρασης. Έπειτα, αναλύεται η κατασκευή του βιοντίζελ όπου σε αυτό το σημείο περιγράφεται ο διαχωρισμός των παρτίδων του βιοντίζελ και συγκεκριμένα αναλύεται η συνεχείς διαδικασίες, οι υπερκρίσιμες διεργασίες, υδρόλυση και εστεροποίηση, ενζυματικές διεργασίες.

Ακολουθεί ο σχεδιασμός του εργοστασίου παραγωγής βιοντίζελ, δίνονται οι βασικές προδιαγραφές όπου θα είναι φορητή μονάδα παραγωγής μικρής κλίμακας. Αναλύεται η διαδικασία παραγωγής βιοντίζελ και τα στάδια που την αποτελούν, δίνονται πληροφορίες για την τοποθεσία και την εγκατάσταση της μονάδας, αναλύεται η αποθήκευση και ο χειρισμός αντιδραστηρίων και ολοκληρώνεται ο σχεδιασμός με την επεξεργασία των λειτουργικών της μονάδας. Επιπλέον, αναγράφονται κάποιες βελτιώσεις που μπορούν να πραγματοποιηθούν στην προαναφερόμενη μονάδα.

Τέλος, δίνονται τα συμπεράσματα της παρούσας πτυχιακής εργασίας και η βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε με στόχο την εκπόνηση της.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

| | |
|--|----|
| ΠΡΟΛΟΓΟΣ | i |
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ | ii |
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ..... | 1 |
| 1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ..... | 4 |
| 1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ..... | 4 |
| 1.2. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ..... | 4 |
| 1.3. ΟΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ..... | 5 |
| 1.4. ΚΑΥΣΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ..... | 7 |
| 1.5. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ..... | 11 |
| 1.6. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ..... | 12 |
| 1.6.1. ΤΥΠΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ..... | 14 |
| 1.7. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ..... | 17 |
| 2. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΔΙΕΣΕΛ..... | 27 |
| 2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ..... | 27 |
| 2.2. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΛΑΙΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΩΝ..... | 28 |
| 2.3. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΛΙΠΟΥΣ..... | 29 |
| 2.4. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΓΛΥΚΟΥ ΝΕΡΟΥ..... | 30 |
| 2.5. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΑΠΟΣΤΑΞΕΩΣ ΓΛΥΚΕΡΙΝΗΣ..... | 31 |
| 2.6. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΑΠΟΣΤΑΞΕΩΣ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ..... | 33 |
| 2.7. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ..... | 34 |
| 2.8. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ..... | 35 |
| 2.9. ΜΟΝΑΔΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ..... | 37 |
| 3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ..... | 41 |
| 3.1. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΜΕ ΕΝΖΥΜΙΚΗ ΔΙΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ..... | 41 |
| 3.1.1. ΕΝΖΥΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΒΡΟΧΗ ΤΡΙΓΛΥΚΕΡΙΝΩΝ..... | 49 |
| 3.2.1. ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΛΙΠΑΣΗΣ..... | 51 |
| 3.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΜΕΣΩ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΔΙΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ..... | 53 |
| 3.2.1. ΣΤΑΔΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ..... | 55 |
| 3.2.1.1. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ..... | 55 |
| 3.2.1.2. ΑΝΑΜΙΞΗ ΑΛΚΟΟΛΗΣ - ΚΑΤΑΛΥΤΗ..... | 55 |
| 3.2.1.3. ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ..... | 56 |
| 3.2.1.4. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ..... | 58 |
| 3.2.1.5. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ..... | 59 |
| 3.2.1.6. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ..... | 60 |
| 3.2.1.7. ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ..... | 61 |
| 4. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ..... | 63 |
| 4.1. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΠΑΡΤΙΔΩΝ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ..... | 63 |
| 4.1.1. ΣΥΝΕΧΕΙΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ..... | 65 |
| 4.1.2. ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ..... | 67 |
| 4.1.3. ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΚΑΙ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ..... | 68 |
| 4.1.4. ΕΝΖΥΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ..... | 70 |

| | | |
|--------|--|----|
| 5. | ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ | 71 |
| 5.1. | ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ | 71 |
| 5.2. | ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟΥ | 76 |
| 5.3. | ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟΥ | 79 |
| 5.4. | ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟΥ..... | 84 |
| 5.5. | ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΚΑΙ ΧΕΙΡΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ | 84 |
| 5.6. | ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ..... | 85 |
| 5.6.1. | ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΗ ΥΠΟΔΟΜΗ..... | 85 |
| 5.6.2. | ΘΕΜΑΤΑ ΥΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ | 86 |
| 5.6.3. | ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ | 86 |
| 5.6.4. | ΑΠΟΒΛΗΤΑ | 87 |
| 5.6.5. | ΚΟΣΤΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ..... | 88 |
| 5.6.6. | ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟΥ | 89 |
| 5.7. | ΒΕΛΤΙΩΣΕΙΣ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟΥ | 89 |
| 5.7.1. | ΒΕΛΤΙΩΣΕΙΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ | 89 |
| 5.7.2. | ΒΕΛΤΙΩΣΕΙΣ ΣΤΙΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ..... | 90 |
| | ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ..... | 91 |
| | ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 93 |

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

| | |
|---|----|
| Εικόνα 1: Ο κύκλος του βιοντίζελ [13]..... | 5 |
| Εικόνα 2: Απεικόνιση ενώσεων βιοντιζελ..... | 18 |
| Εικόνα 3: Αντίδραση καταλύτη και σχηματισμός σαπουνιού και νερό..... | 24 |
| Εικόνα 4: Χρήση όξινου καταλύτη για την εστεροποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων σε μεθυλεστέρες..... | 25 |
| Εικόνα 5: Μονάδα παραγωγής Βιοντίζελ [69] | 27 |
| Εικόνα 6: Εγκατάσταση προεπεξεργασία φυσικών ελαίων και λιπών [70] | 28 |
| Εικόνα 7: Εγκατάσταση διάσπαση λίπους [71] | 29 |
| Εικόνα 8: Εγκατάσταση διάσπαση λίπους [71] | 30 |
| Εικόνα 9: Εγκαταστάσεις καθαρισμού γλυκού νερού [70] | 31 |
| Εικόνα 10: Εγκατάσταση απόσταξης γλυκερίνης (δεξαμενή) [70] | 32 |
| Εικόνα 11: Εγκατάσταση απόσταξης γλυκερίνης (σωληνώσεις) [70] | 32 |
| Εικόνα 12: Εγκατάσταση απόσταξης λιπαρών οξέων [70]..... | 33 |
| Εικόνα 13: Εγκατάσταση απόσταξης λιπαρών οξέων [70]..... | 34 |
| Εικόνα 14: Εγκατάσταση κλασματικής απόσταξης [70]..... | 35 |
| Εικόνα 15: Εγκατάσταση υδρογόνωσης [70] | 36 |
| Εικόνα 16: Εγκατάσταση υδρογόνωσης [70] | 36 |
| Εικόνα 17: Εγκαταστάσεις παραγωγής βιοντίζελ της εταιρίας Muez-Hest..... | 37 |
| Εικόνα 18: Εγκαταστάσεις παραγωγής βιοντίζελ της εταιρίας Muez-Hest..... | 38 |
| Εικόνα 19: Γενική εξίσωση για διεστεροποίηση..... | 43 |
| Εικόνα 20: Απεικόνιση μετατροπής τριγλυκεριδίων σε διγλυκερίδια..... | 44 |
| Εικόνα 21: Απεικόνιση μετατροπής Μετατροπή διγλυκεριδίων σε μονογλυκερίδια..... | 44 |
| Εικόνα 22: Απεικόνιση μετατροπής μονογλυκεριδίων σε μόρια γλυκερίνης..... | 45 |
| Εικόνα 23: Τυπική αντίδραση μεθανόλυσης ηλιελαίου..... | 45 |
| Εικόνα 24: Βασική αντίδραση μετεστεροποίησης με μεθανόλη..... | 53 |
| Εικόνα 25: Βασική αντίδραση μετεστεροποίησης με αιθανόλη..... | 53 |
| Εικόνα 26: Διαδοχικά στάδια αντίδρασης μεστεροποίησης τριγλυκεριδίων με μεθανόλη [134]. | 54 |
| Εικόνα 27: Μηχανισμός μετεστεροποίησης με καταλύτη βάση [134]..... | 59 |
| Εικόνα 28: Φορητή μονάδα παραγωγής βιοντίζελ σε εμπορευματοκιβώτια [158] | 71 |
| Εικόνα 29: Τυπική μονάδα παραγωγής βιοντίζελ σε εμπορευματοκιβώτια [158]..... | 72 |
| Εικόνα 30: Εγκαταστάσεις τυπικής μονάδα παραγωγής βιοντίζελ σε εμπορευματοκιβώτια [158]..... | 73 |
| Εικόνα 33: Δίκτυο σωληνώσεων και βανών εγκαταστάσεων [156]..... | 74 |
| Εικόνα 31: Συσχευασία αντιδραστήρα παρτίδας βιοντίζελ σε κοντέινερ, κοντά στο στάδιο της θέσης σε λειτουργία [156]..... | 75 |
| Εικόνα 32: Απεικόνιση διαδικασίας σύνδεσης εγκαταστάσεων [156] | 75 |
| Εικόνα 34: Ηλεκτρολογικός πίνακας εγκαταστάσεων [156]..... | 76 |

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

| | |
|---|----|
| Σχήμα 1: Ισοζύγιο πρωτογενούς ενέργειας της Ευρωπαϊκής Ένωσης (2000) [3]..... | 1 |
| Σχήμα 2: Ακαθάριστη εσωτερική κατανάλωση ενέργειας Ευρωπαϊκής Ένωσης (1995-2040) [3]..... | 2 |
| Σχήμα 3: Σχηματικά αναπαράσταση παραγωγής και διαχωρισμός βιοντίζελ [9] | 16 |
| Σχήμα 4: Κλειστός κύκλος άνθρακα [9]..... | 17 |
| Σχήμα 5: Επίδραση του λόγου αλκοόλης προς έλαιο στη σύνθεση του προϊόντος για διεστεροποίηση [41] | 20 |
| Σχήμα 6: Διάγραμμα ροής διεργασίας για την παραγωγή βιοντίζελ. | 22 |
| Σχήμα 7: Μονάδα παραγωγής βιοντίζελ [70] | 39 |
| Σχήμα 8: Διάγραμμα ροής εργοστασιακής μονάδας φυτών [70] | 40 |
| Σχήμα 9: Διάγραμμα ροής διεργασίας διεστεροποίησης [77] | 43 |
| Σχήμα 10: Αντίδραση μεθανόλυσης ηλιελαίου [86] | 46 |
| Σχήμα 11: Σχηματική ροή διεργασίας για την παραγωγή βιοντίζελ με αλκαλική μέθοδο [84, 92]..... | 48 |
| Σχήμα 12: Ενζυματική παραγωγή βιοντίζελ με ακινητοποιημένη λίπαση [73]. | 50 |
| Σχήμα 13: Η σύνθεση προϊόντος μεθανόλης που καταλύεται με οξύ εξευγενισμένου σογιέλαιου. Συνθήκες αντίδρασης: Μοριακή αναλογία μεθανόλης/ελαίου: 20:1, Καταλύτης: 10% μεθανόλης HCl, Θερμοκρασία: 70 ± 2 °C. | 58 |
| Σχήμα 14: Το μόριο της γλυκερίνης [72] | 61 |
| Σχήμα 15: Διαχωρισμό διεργασιών σε παρτίδες για την παραγωγή βιοντίζελ | 64 |
| Σχήμα 16: Παραγωγή βιοντίζελ με συνεχή διαδικασία [148] | 65 |
| Σχήμα 17: Διεργασίας εστεροποίησης με καταλύτη στερεής βάσης [149] | 66 |
| Σχήμα 18: Διαδικασία βιοντίζελ με υπερκρίσιμη υδρόλυση και εστεροποίηση [154]..... | 69 |
| Σχήμα 19: Διάγραμμα ροής παραγωγικής διαδικασία [156]. | 77 |
| Σχήμα 20: Προβολή κάτοψης της διάταξης εξοπλισμού επεξεργασίας [156]..... | 80 |
| Σχήμα 21: Διακύμανση κόστους παραγωγής βιοντίζελ [10] | 88 |

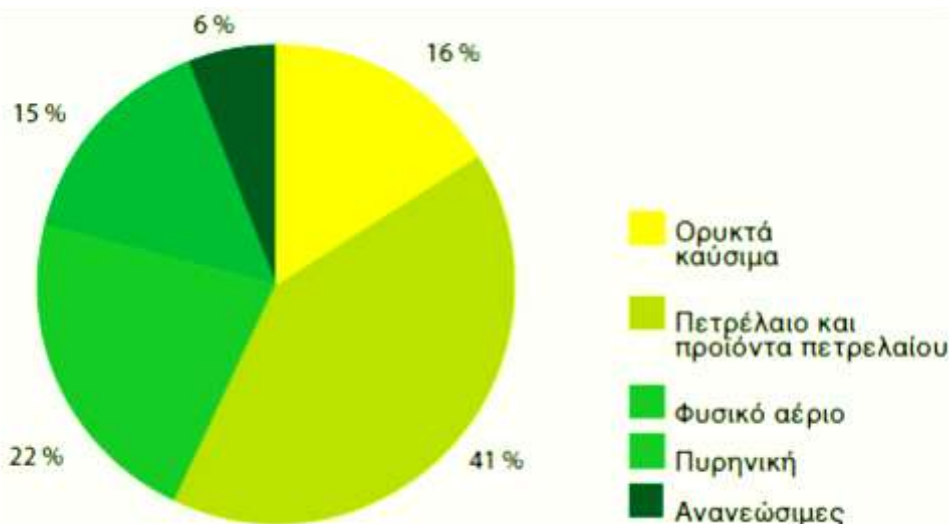
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

| | |
|---|----|
| Πίνακας 1: Τυπικά βιοκαύσιμα ή βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς [8]..... | 2 |
| Πίνακας 2: Χημική δομή διάφορων εστέρων [12]..... | 6 |
| Πίνακας 3: Φυσικές ιδιότητες του βιοντίζελ [12]. | 7 |
| Πίνακας 4: Συγκριτικός πίνακας ιδιοτήτων ντίζελ και βιοντίζελ [19] | 8 |
| Πίνακας 5: Ιδιότητες και χαρακτηριστικά μεθυλεστέρων φυτικών ελαίων [14] | 10 |
| Πίνακας 6: Εγχώρια ζήτηση βιοντίζελ για το χρονικό διάστημα 2005 – 2011 [21] | 10 |
| Πίνακας 7: Πρόβλεψη εγχώριας ζήτησης βιοντίζελ για το χρονικό διάστημα 2012 – 2020 [20] | 11 |
| Πίνακας 8: Βασικές μέθοδοι παραγωγής βιοντίζελ..... | 41 |
| Πίνακας 9: Προφίλ λιπαρών οξέων των ελαίων και λιπών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοντίζελ [54-55]..... | 42 |
| Πίνακας 10: Προφίλ λιπαρών οξέων των ελαίων και λιπών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοντίζελ (συνέχεια) [54-55] | 42 |
| Πίνακας 11: Κρίσιμες ιδιότητες των μειγμάτων ελαίου/μεθανόλης σε διαφορετικές μοριακές αναλογίες R [152] | 67 |
| Πίνακας 12: Στάδια παραγωγικής και χρόνος υλοποίηση τους [156]. | 78 |
| Πίνακας 13: Βασικές προδιαγραφές εξοπλισμού εργοστασίου βιοτίζελ [156]..... | 83 |

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ενέργεια στην ζωή της σύγχρονης κοινωνίας ονομάζεται ζωολόγος ενέργεια σε όλους τους αιώνες μέχρι και σήμερα και ήταν πάντα απαραίτητη για τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Η ενέργεια είναι αυτή που παρέχει στον άνθρωπο υπηρεσίες όπως είναι ηλεκτρικό ρεύμα για φωτισμό, ψύξη, θέρμανση, επικοινωνία, μεταφορές, βιομηχανικές και εμπορικές διαδικασίες κ.ά.. Στη σύγχρονη κοινωνία παρέχεται υψηλό επίπεδο υπηρεσιών με συνέπεια οι ανάγκες για ενέργεια να ξεπερνούν τις δυνατότητες της παραγόμενης ενέργειας. Η παγκόσμια ζήτηση για ενέργεια αυξάνεται ολοένα και περισσότερο αφού είναι ανάλογη με την τεχνολογική και επιστημονική ανάπτυξη καθώς επίσης και με την αύξηση του πληθυσμού. Ωστόσο, η παραγόμενη ενέργεια από συμβατικά καύσιμα οδηγεί σε σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα καθώς και σε προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία. Επιπλέον, τα συμβατικά καύσιμα είναι ενεργειακοί πόροι που με το πέρασμα των χρόνων εξαντλούνται με συνέπεια να δημιουργούνται παγκόσμιες επιπτώσεις στην οικονομική και πολιτική σταθερότητα. Συμπερασματικά λοιπόν απαιτείται μια μετάβαση σε ένα διαφορετικό ενεργειακό σύστημα δηλαδή η εξάρτηση από τη χρήση συμβατικών καυσίμων να γίνει εξάρτηση από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας [1].

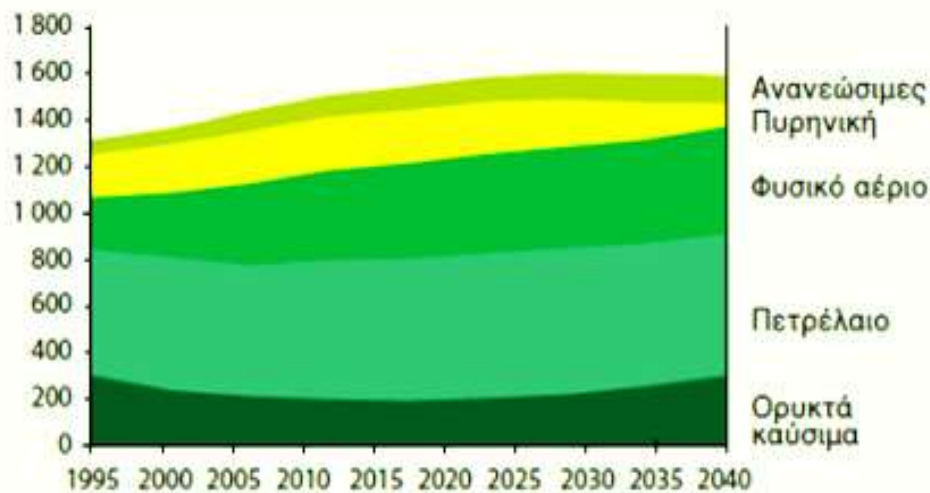
Σύμφωνα με τα δεδομένα της Ευρωπαϊκής Ένωσης το μεγαλύτερο ποσοστό της ενέργειας που παράγεται ακόμα και σήμερα είναι από συμβατικά καύσιμα, με συνέπεια να δημιουργούνται τεράστια περιβαλλοντικά προβλήματα (φαινόμενο του θερμοκηπίου) [2]. Η εξάρτηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης από τα συμβατικά καύσιμα διακρίνεται στο Σχήμα 1.



Σχήμα 1: Ισοζύγιο πρωτογενούς ενέργειας της Ευρωπαϊκής Ένωσης (2000) [3]

Βασικός σκοπός είναι η μείωση των περιβαλλοντικών προβλημάτων που δημιουργούνται από τον τομέα της ενέργειας. Ως λύση μπορεί να πραγματοποιηθεί η

παραγωγή καθαρής ενέργειας με στόχο των περιορισμό των εκπομπών καυσαερίων καθώς και η αξιοποίηση των καυσίμων και τις διατιθέμενης ενέργειας. Η ολοένα και αυξανόμενη μείωση των παγκόσμιων αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων καθώς και τα αυξημένα περιβαλλοντικά προβλήματα οδήγησαν στην αναζήτηση εναλλακτικών ανανεώσιμων καυσίμων από νέες μορφές ενέργειας. Τα εναλλακτικά καύσιμα θεωρούνται ως μια λύση στα ορυκτά καύσιμα με συνέπεια να παίξουν σημαντικό ρόλο στο μέλλον με στόχο την αντικατάστασή τους [3].



Σχήμα 2: Ακαθάριστη εσωτερική κατανάλωση ενέργειας Ευρωπαϊκής Ένωσης (1995-2040) [3]

Σύμφωνα με την οδηγία 2003/30/EK Με τον όρο «εναλλακτικό καύσιμο» νοείται τα καύσιμα που έχουν την δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν είτε καθαρά είτε έως μίγματα με συμβατικά καύσιμα όπως είναι η βενζίνη και το πετρέλαιο με σκοπό την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών. Στα εναλλακτικά καύσιμα συμπεριλαμβάνονται και τα «βιοκαύσιμα» τα οποία ορίζονται ως τα υγρά ή αέρια καύσιμα παραγμένα από βιομάζα [4]. Στον Πίνακα 1 δίνονται τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς η ονομασία τους και η πηγή προέλευσής τους.

| Ονομασία | Τύπος Βιοκαυσίμου |
|--------------|---|
| Φυτικό έλαιο | Φυτικό έλαιο |
| Βιοντίζελ | Βιοντίζελ από σπόρους Βιοντίζελ από απόβλητα ή χρησιμοποιημένα έλαια |
| Βιοαιθανόλη | Αιθανόλη από ζαχαρώδη φυτά Αιθανόλη από αμυλώδη φυτά |
| Βίο-ΕΤΒΕ | ΕΤΒΕ |
| Βιοαέριο | Συνθετικό φυσικό αέριο από βιοαέριο |
| Βιουδρογόνο | Υδρογόνο από βιοαέριο |

Πίνακας 1: Τυπικά βιοκαύσιμα ή βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς [8]

Βασικό χαρακτηριστικό των εναλλακτικών καυσίμων είναι ότι απαιτείται να είναι περιβαλλοντικά αποδεκτά, οικονομικά ανταγωνιστικά καθώς και να παρουσιάζουν μεγάλη διαθεσιμότητα [5], [6]. Ένα από τα βασικά βιοκαύσιμα το οποίο θα μελετηθεί και στην παρούσα πτυχιακή εργασία είναι το βιοντίζελ, το οποίο είναι βιοαποικοδομήσιμο, μη τοξικό, με χαμηλές εκπομπές ρύπων συγκρινόμενο με τα συμβατικά καύσιμα (diesel).

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι διαταραχές που έχουν προκληθεί στο περιβάλλον τα τελευταία χρόνια είναι ανεπανόρθωτες, με αποτέλεσμα να αναζητούνται ολοένα και περισσότεροι τρόποι μείωσης των αρνητικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Αναζητούνται λύσεις που θα είναι οικονομικά ανταγωνιστικές και στρατηγικές φιλικές με το περιβάλλον [5]. Ωστόσο, τα βιοκάυσιμα αν και είναι μια εναλλακτική λύση καυσίμων πιο φιλική με το περιβάλλον συγκρινόμενα με τα ορυκτά καύσιμα δημιουργούν και αυτά αξιοσημείωτα περιβαλλοντικά προβλήματα [6].

Για τους λόγους που προαναφέρθηκαν αναζητούνται μέθοδοι παραγωγής βιοκαυσίμων από προϊόντα που έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί και θεωρούνται απόβλητα. Υπάρχει μεγάλη ποικιλία προϊόντων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Σύμφωνα με μελέτες ολοένα και περισσότεροι επιστήμονες ασχολούνται με την ερευνά της παραγωγής βιοντίζελ από μη ραφιναρισμένα φυτικά έλαια και ζωικά λίπη, χρησιμοποιημένα φυτικά λάδια, έλαια κακής ποιότητας (όξινα και υπερόξινα λάδια με σημαντική περιεκτικότητα σε νερό) και από απόβλητα σφαγείων - ζωικά λίπη. Βασικός σκοπός είναι η ενεργειακή αξιοποίηση των «άχρηστων» προϊόντων με απώτερο στόχο την σωστή διαχείριση τους μειώνοντας τα περιβαλλοντικά και οικονομικά προβλήματα και καταλήγοντας σε μία βιώσιμη και φιλική λύση προς το περιβάλλον [7].

1.2. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Η βιβλιογραφική ανασκόπηση οδηγεί στο αυξημένο ενδιαφέρον που παρουσιάζεται για τη παραγωγή βιοντίζελ και τους μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την επίτευξη αυτού. Καθημερινά διακρίνεται ότι το βιοντίζελ κατακτά ολοένα και μεγαλύτερο ποσοστό των συμβατικών καυσίμων και ο βασικός λόγος είναι ότι παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (βιομάζα) που έχουν ως αποτέλεσμα τους μειωμένους εκπεμπόμενους ρύπους έναντι των συμβατικών καυσίμων [7].

Η χρήση φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών δεν θεωρείται μια πρόσφατη καινοτομία εναλλακτικών καυσίμων αφού χρονολογικά η χρήση ξεκινά από τον 19^ο αιώνα. Ο ερευνητής Dr. Rudolf Diesel το 1990 εξέτασε το έλαιο φυσικής σε μηχανή συμπίεσης αναφέροντας ότι *«Η χρήση των φυτικών ελαίων ως καύσιμα μηχανών μπορεί να φαντάζει σήμερα ασήμαντη, αλλά τέτοια έλαια στο μέλλον μπορεί να γίνουν τόσο σημαντικά όσο και τα πετρελαϊκά καύσιμα»*. Η αναφορά του Dr. Rudolf Diesel στις μέρες μας χαρακτηρίζεται προφητική. Ωστόσο, με το πέρασμα των χρόνων και φτάνοντας στο 1940 διακρίνεται η χρήση φυτικού ελαίου σε μηχανές diesel καθώς και η χρήση μεθυλικού και αιθυλικού εστέρα φυτικού ελαίου ως καύσιμο σε λεωφορεία στη Γαλλία και στο Βέλγιο [9].

Εδώ και δεκαετίες διακρίνεται η αναζήτηση εναλλακτικών καυσίμων με στόχο την αντικατάσταση των συμβατικών καυσίμων, όπου διακρίνεται η συνεχόμενη μείωση των

φυσικών πόρων καθώς και η μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που αποσκοπεί στη μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων. Οι προτάσεις που έχουν γίνει από ερευνητές για καύσιμα φιλικά με το περιβάλλον είναι πολυάριθμες και το βασικό πλεονέκτημα τους είναι ότι η διαθεσιμότητα τους είναι εγχώρια και ποσότητες τους σχεδόν ανεξάντλητες. Παραδείγματα εναλλακτικών καυσίμων είναι μεθανόλη, αιθανόλη, συμπιεσμένο φυσικό αέριο, υγροποιημένο φυσικό αέριο, υγροποιημένο αέριο πετρελαίου και φυτικά έλαια [9], [10].

Η παραγωγή του βιοντίζελ διακρίνεται να λαμβάνει χώρα το 1981 στη Νότια Αφρική. Ακολουθεί η Ευρώπη, με Αυστρία και Γερμανία, το 1985, με πιλοτικές μονάδες, όπου η εμπορευματοποίηση του βιοντίζελ πραγματοποιείται το 1990. Ένα χρόνο αργότερα (1991) το βιοντίζελ γίνεται παγκοσμίως αποδεκτό ως καύσιμο και εξασφαλίζει υψηλή ποιότητα. Η παραγωγή του βιοντίζελ πραγματοποιείται κάνοντας χρήση του ελαίου ελαιοκράμβης που θεωρητικά είναι μια ιδανική πρώτη ύλη για το κλίμα που επικρατεί στη Ευρώπη. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε το ηλιέλαιο, στη Γαλλία και την Ιταλία, το φοινικέλαιο στη Μαλαισία και το σογιέλαιο στην Αμερική [9], [10].

1.3. ΟΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Το βιοντίζελ (biodiesel) ή μεθυλεστέρας (methyl ester) αποτελείται από εστεροποιημένα φυτικά έλαια, λιπαρά οξέα και μεθυλικούς εστέρες τα οποία είναι παράγωγα από πλήθος φυτικών ιστών που περιέχουν έλαια. Το βιοντίζελ κατατάσσεται στα εναλλακτικά καύσιμα και είναι υποκατάστατο του πετρελαίου διότι η πρώτη ύλη παραγωγής του είναι είτε φυτική είτε ζωική [7], [11]. Όσο αφορά την φυτική πρώτη ύλη μπορεί να είναι από ενεργειακές καλλιέργειες, ετήσιες καλλιέργειες (ελαιοκράμβη, ηλιάνθος, σόγια) και πολυετείς (φοίνικες, καρυδιές) [11].



Εικόνα 1: Ο κύκλος του βιοντίζελ [13]

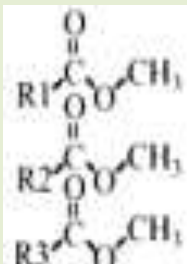
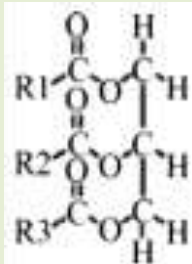
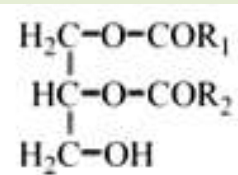
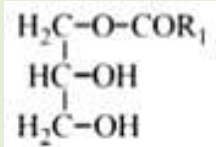
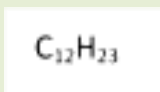
Το βιοντίζελ, είναι σχετικά φιλικό προ το περιβάλλον διότι εκπέμπει μικρά ποσοστά διοξειδίου του θείου και μονοξειδίου του άνθρακα με συνέπεια να μειώνεται ο κίνδυνος για σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις καθώς και ο κίνδυνος για την υγεία του ανθρώπου. Ακόμα, λόγω της ιδιότητας του, να χρησιμοποιείται ως καύσιμο στις μηχανές εσωτερικής καύσης, δίνεται και η δυνατότητα πρόσμιξης του με συμβατικά καύσιμα (βενζίνη, πετρέλαιο) παρουσιάζοντας αυξημένη διαλυτική ικανότητα. Το κόστος του εξαρτάται από πλήθος παραγόντων όπως είναι η πρώτη ύλη που δημιουργείται, τα τεχνικά χαρακτηριστικά και η ιδιότητες που διαθέτει, το μέγεθος και το είδος των βιομηχανικών εγκαταστάσεων παραγωγής καθώς επίσης και τις διεργασίες που έχει υποστεί [9 -11].

Σύμφωνα με τον Δαβής Χ. (2016) ως «βιοντίζελ ορίζεται το προερχόμενο από φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη καύσιμο, το οποίο αποτελείται από εστέρες μακριάς ανθρακικής αλυσίδας λιπαρών οξέων, οι οποίοι παράγονται με τη διεργασία της μετεστεροποίησης με μικρής ανθρακικής αλυσίδας αλκοόλες. Οι συγκεκριμένοι εστέρες έχουν συναφείς φυσικές ιδιότητες με το πετρελαϊκό προερχόμενο ντίζελ και μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ως καύσιμο στις μεταφορές έναντι του πετρελαίου κίνησης» [11].

Ωστόσο, στην καθημερινότητα με τον όρο βιοντίζελ εκφράζονται οι χημικές ενώσεις των μεθυλεστέρων μακριάς ανθρακικής αλυσίδας λιπαρών οξέων τα οποία έχουν προέλευση από οργανικά έλαια και όχι από κάποιο καύσιμο οργανικής προέλευσης. Οι μεθυλεστέρες οι οποίοι προέρχονται από πρώτες ύλες οργανικής βάσης οι οποίες με την σειρά τους κατατάσσονται στις ανανεώσιμες με συνέπεια να καλούνται ως βιοκαύσιμα. Οι συνηθέστεροι χημικοί τύποι του βιοντίζελ είναι οι ακόλουθοι [11]:

- $C_{19}H_{34}O_2$: μεθυλικό λινελαϊκό
- $C_{20}H_{40}O^2$: αιθυλικό στεατικό
- $C_{12}H_{23}$: ντίζελ

Στην συνέχεια ακολουθούν οι χημικές δομές των εστέρων (Πίνακας 2) και οι φυσικές ιδιότητες του βιοντίζελ (Πίνακας 3).

| Τριγλυκερίδια λίπους και λαδιού | Διγλυκερίδια | Μονογλυκερίδια | Βιοντίζελ / μυθυλεστέρας | Ντίζελ |
|---|---|---|--|---|
|  |  |  |  |  |

Πίνακας 2: Χημική δομή διάφορων εστέρων [12]

| Φυσικές ιδιότητες βιοντίζελ | |
|--|---|
| Κοινή ονομασία | Βιοντίζελ (biodiesel) |
| Κοινή χημική ονομασία | Λιπαρά οξέα μεθυλ/αιθυλ – εστέρων |
| Εύρος χημικού τύπου | C ₁₄ – C ₂₄ μεθυλεστέρες ή C ₁₅ -25H ₂₈ -48O ₂ |
| Εύρος κινηματικού ιξώδους (mm ² /sec στους 313 K) | 3,3 – 5,2 |
| Εύρος Πυκνότητας (kg/m ³ στους 288K) | 860-894 |
| Εύρος σημείο βρασμού (K) | >457 |
| Εύρος σημείο ανάφλεξης (K) | 420 - 450 |
| Εύρος απόσταξης (K) | 470 – 600 |
| Τάση ατμών (mmHg στους 295 K) | <5 |
| Διαλυτότητα στο νερό | Αδιάλυτο στο νερό |
| Φυσική εμφάνιση | Ανοικτό με σκούρο κίτρινο, καθαρό υγρό |
| Οσμή | Ελαφριά μουχλιασμένη και σαπωνώδες οσμή |
| Βιοδιασπασιμότητα | Πιο βιοδιασπώμενο από το πετρελαϊκό diesel |
| Δραστικότητα | Σταθερό, αλλά να αποφεύγονται τα δυνατά μέσα οξειδωσης |

Πίνακας 3: Φυσικές ιδιότητες του βιοντίζελ [12].

1.4. ΚΑΥΣΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Το βιοντίζελ, όπως έχει προαναφερθεί, κατατάσσεται στα ανανεώσιμα καύσιμα με συνέπεια να γίνεται ολοένα και πιο ελκυστική η χρήση του. Ωστόσο, σημαντικός παράγοντας που το καθιστά ελκυστικό είναι ότι παρουσιάζει παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες με το συμβατικό ντίζελ. Το βιοντίζελ έχει σημείο ανάφλεξης 64°C έναντι του συμβατικού ντίζελ που έχει σημείο ανάφλεξης 150°C με αποτέλεσμα το βιοντίζελ να θεωρείται ασφαλέστερο για χρήση και αποθήκευση. Το βιοντίζελ αποτελείται από μεγαλύτερο αριθμό κετανίου συγκρινόμενο με το συμβατικό ντίζελ. Το βιοντίζελ παρουσιάζει καλύτερες λιπαντικές ιδιότητες συγκρινόμενο με το συμβατικό ντίζελ, με συνέπεια να το καθιστά καταλληλότερο για την άρτια λειτουργία των κινητήρων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι έχει πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο. Τα προαναφερόμενα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η χρήση του βιοντίζελ μειώνει τις φθορές στην μηχανή καθώς και στο σύστημα έγχυσης [14].

Το βασικό μειονέκτημα των ορυκτών καυσίμων είναι η περιεκτικότητά τους σε θείο, όπου πειραματικές μελέτες έχουν προσπαθήσει για την επίτευξη της μείωσης αυτής όμως ταυτόχρονα μειώνουν και τις λιπαντικές ενώσεις του υδρογονοεπεξεργασμένου προϊόντος με συνέπεια την μείωση της λίπανσης του κινητήρα και κατ' επέκταση την αύξηση των

αρνητικών επιπτώσεων επιβαρύνοντας την διάρκεια ζωής του κινητήρα. Η λύση που δίνεται στο προαναφερόμενο πρόβλημα από τα διυλιστήρια είναι η προσθήκη μη βιοαποικοδομήσιμων πρόσθετων για την ανάκτηση της λιπαντικότητας του καυσίμου με βασικό πρόβλημα την αυξημένο οικονομικό κόστος τους. Αξιοσημείωτο είναι ότι για την ανάκτηση της λιπαντικότητας του ντίζελ μπορεί να προστεθεί βιοντίζελ με περιεκτικότητα >0,1 κ.β. και να επανέρθει σε μεγάλο ποσοστό η λιπαντική ικανότητα του καυσίμου και έχοντας ως βασικά πλεονεκτήματα την προστασία του κινητήρα, την αύξηση της διάρκειας ζωής του κινητήρα, την μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων αφού τα βιοντίζελ είναι φιλικό προς το περιβάλλον καθώς και μείωση του οικονομικού κόστους αφού το βιοντίζελ έχει μικρότερο κόστος από τα πρόσθετα [14].

Το βιοντίζελ χαρακτηρίζεται επίσης για την υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο η οποία αγγίζει το 11% με συνέπεια να συμβάλει θετικά στην καύση. Όσο αφορά την θερμογόνο δύναμη του βιοντίζελ κυμαίνεται από 39 έως 41 MJ/kg και θεωρείται υψηλή, όμως είναι λίγο χαμηλότερη από την θερμογόνο δύναμη της βενζίνης που φτάνει στα 46 MJ/kg, η θερμογόνο δύναμη του ορυκτού ντίζελ είναι 43 MJ/kg, η οποία είναι υψηλότερη από την θερμογόνο δύναμη του άνθρακα που κυμαίνεται από 32 έως 37 MJ/kg [15, 16].

| Ιδιότητες καυσίμου | Ντίζελ | Βιοντίζελ |
|---|-------------|--------------|
| Στάνταρ | ASTM D975 | ASTM PS 121 |
| Σύνθεση καυσίμου | C10-C21 HC | C12-C22 FAME |
| Ελάχιστη Θερμαντική Αξία (Btu/gal) | 131,295 | 117,093 |
| Κινηματικό Ιξώδες σε 40°C | 1.3-4.1 | 1.9-6.0 |
| Ειδικό βάρος σε 60°F (kg/l) | 0.85 | 0.88 |
| Πυκνότητα σε 15°C (lb/gal) | 7.079 | 7.328 |
| Νερό (ppm w.t.) | 161 | .05%max |
| Άνθρακας % w.t. | 87 | 77 |
| Υδρογόνο % w.t. | 13 | 12 |
| Οξυγόνο % w.t. | 0 | 11 |
| Θείο % w.t. | 0.05 max | 0.0-0.0024 |
| Σημείο Ζέσης °C | 188-343 | 182-338 |
| Σημείο Ανάφλεξης °C | 60-80 | 100-170 |
| Σημείο Θόλωσης °C | -15 έως 5 | -3 έως 12 |
| Σημείο Απόχυσης °C | -35 έως -15 | -15 έως 10 |
| Αριθμός Κετανίου | 40-35 | 48-65 |
| Στοιχειομετρική αναλογία αέρα/καυσίμου w.t. | 15 | 13.8 |

Πίνακας 4: Συγκριτικός πίνακας ιδιοτήτων ντίζελ και βιοντίζελ [19]

Η ποιότητα των καυσίμων ντίζελ χαρακτηρίζεται συνήθως από τον αριθμό του κετανίου (CN), ο οποίος σχετίζεται με τον χρόνο ανάφλεξης και την ποιότητα καύσης του εκάστοτε καυσίμου. Όταν ο αριθμός κετανίου είναι μεγάλος τότε το καύσιμο χαρακτηρίζεται

από καλές ιδιότητες ανάφλεξης. Η μέθοδος που μετράται ο αριθμός κετανίου είναι το ISO 5156 και συντάσσεται για το ντίζελ με όριο 46 και για το βιοντίζελ με όριο 51. Σημειώνεται ότι ο αριθμός κετανίου εκτιμάται θεωρητικά διότι δεν δίνεται η δυνατότητα να πραγματοποιούνται εκτενείς δοκιμές σε μηχανές.

Επιπλέον, ο αριθμός κετανίου στο βιοντίζελ εξαρτάται από την πηγή προέλευση τους για παράδειγμα το βιοντίζελ από σταφύλι έχει 48 ενώ το βιοντίζελ από φοίνικα 61. Συγκρίνοντας τον αριθμό κετανίου του συμβατικού ντίζελ με το βιοντίζελ διακρίνεται ότι το δεύτερο έχει μεγαλύτερο αριθμό, όμως αυτό εξισορροπείται αφού η ενέργεια που απελευθερώνει το βιοντίζελ κατά την καύση του είναι λίγο μικρότερη σε σύγκριση με την ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την καύση του συμβατικού ντίζελ. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η απόδοση ενός κινητήρα με καύσιμο καθαρό βιοντίζελ κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με κινητήρα καυσίμου συμβατικού ντίζελ. Βασικά στοιχεία και ιδιότητες του βιοντίζελ το καθιστούν κατάλληλο για χρήση σε πετρελαιοκινητήρες χωρίς να απαιτηθούν μετατροπές για την αλλαγή του καυσίμου από συμβατικό ντίζελ σε βιοντίζελ [17,18].

Τα καύσιμα τα οποία είναι βιοδιασπώμενα (βιοντίζελ) χρησιμοποιούνται σε πλήθος εφαρμογών διότι είναι φιλικά προς το περιβάλλον. Αυτός είναι και ο λόγος που διακρίνεται μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον για τα καύσιμα ντίζελ που είναι διασπώμενα σε εν' αντιθέσει με τα ορυκτά καύσιμα. Το βιοντίζελ χαρακτηρίζεται για τους γρήγορους ρυθμούς βιοδιάσπασης του που είναι 4 φορές μικρότερος σε σχέση με τον χρόνο βιοδιάσπασης του πετρελαϊκού ντίζελ. Επιπλέον, η περιεκτικότητα του βιοντίζελ σε οξυγόνο είναι θετικό στοιχείο στην βελτίωση της μείωσης του χρονικού διαστήματος της διεργασίας της βιοδιάσπασης. Ο Demirbas A. (2009) αναφέρει ότι οι μεθυλεστέρες των φυτικών ελαίων είναι μη τοξικοί και σχετικά εύκολα βιοδιασπώμενοι σε υδατικό περιβάλλον [15].

Η υποδομή, τα μηχανήματα και οι διεργασίες που απαιτείται για την αποθήκευση, την άντληση και τον χειρισμό του βιοντίζελ είναι πανομοιότυπα με αυτά που χρησιμοποιούνται στα συμβατικά καύσιμα. Επιπλέον, όπως έχει προαναφερθεί στα χαρακτηριστικά του βιοντίζελ (Πίνακας 4) η αποθήκευση και η μεταφορά είναι ασφαλέστερη από τα ορυκτά καύσιμα αφού το σημείο ανάφλεξης κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα [19]. Οι Yusuf et al., (2011) αναφέρουν ότι σε πλήθος ερευνών το βιοντίζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε μηχανές ντίζελ (λεωφορεία, τρακτέρ, φορτηγά κ.ά.) για μεγάλο χρονικό διάστημα με μείγμα ντίζελ και βιοντίζελ σε ποικίλες περιεκτικότητες [14].

Ο Δαβής Χ. (2016) αναφέρει ότι οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων παρουσιάζουν μικρότερο ιξώδες συγκρινόμενοι με τα τριγλυκερίδια με το κινηματικό ιξώδες τους να είναι πανομοιότυπο με αυτό του ντίζελ. Το μοριακό βάρος των μεθυλεστέρων κυμαίνεται από 280 – 300 g·mol⁻¹, δηλαδή το 1/3 των μοριακών βαρών των ελαίων. Ακόμα, οι μεθυλεστέρες έχουν υψηλότερο αριθμό κετανίου και υπάρχουν και περιπτώσεις που είναι υψηλότερος ο αριθμός συγκρινόμενος με αυτόν του ντίζελ. Στην περίπτωση του μικρού μοριακού τους βάρους είναι ότι οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων είναι πτητικότεροι των τριγλυκεριδίων, με συνέπεια στη καλύτερη συμπεριφορά του καυσίμου σε συνθήκες ψύχους, δηλαδή σε χαμηλότερο σημείο θόλωσης και ροής. Το σημείο ανάφλεξης των μεθυλεστέρων είναι υψηλότερο του ντίζελ [11].

Ακολουθεί ο Πίνακας 5 με τις βασικές ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των μεθυλεστέρων (βιοντίζελ) διαφόρων φυτικών ελαίων [11].

| Μεθυλεστέρες προερχόμενοι από | Πυκνότητα στους 20°C g/L | Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C mm ² /s | Αριθμός Κετανίου | Α.Θ.Δ. kJ/ kg | Σημείο ανάφλεξης °C |
|-------------------------------|-----------------------------|---|------------------|------------------|------------------------|
| Φοινικέλαιο | 870 | 4.75 | 62 | 37800 | 158 |
| Σογιέλαιο | 890 | 4.1 | 50 | 32800 | 163 |
| Ηλιέλαιο | 885 | 4.2 | 51 | 38450 | 170-174 |
| Κραμβέλαιο | 883 | 4.5 | 53 | 36700 | 160 |
| Βαμβακέλαιο | 883 | 4.2 | 52 | 40600 | 169-172 |
| Ζωικό λίπος | 873-877 | 5.3-6.8 | - | 40230 | 172 |
| Λινέλαιο | 890 | 3.7 | 52 | 33000 | - |
| Ντίζελ | 832 | 2.72 | 52.5 | 44900 | 67.7 |

Πίνακας 5: Ιδιότητες και χαρακτηριστικά μεθυλεστέρων φυτικών ελαίων [14]

Σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα 5 διακρίνεται ότι το βιοντίζελ παρουσιάζει χαρακτηριστικά και ιδιότητες που είναι παρόμοια με αυτά το ντίζελ. Ωστόσο, υπάρχουν και κάποια σημεία που παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Οι διαφορές αυτές βρίσκονται στις ψυχρές ιδιότητες (σημείο θλώσης και σημείο ροής) όπου το βιοντίζελ παρουσιάζει υψηλότερες τιμές σε σύγκριση με το ντίζελ και στο σημείο ανάφλεξης όπου και σε αυτό το βιοντίζελ παρουσιάζει υψηλότερες τιμές σε σύγκριση με το ντίζελ. Επιπλέον το ιξώδες του βιοντίζελ είναι λίγο μεγαλύτερο έναντι του ιξώδους του ντίζελ με συνέπεια να μην διακρίνεται κάποια ουσιαστική διαφορά [11]. Σύμφωνα με τα στοιχεία που δόθηκαν από το Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας [21] για το χρονικό διάστημα 2005 έως 2011 διακρίνεται εντυπωσιακή κατανάλωση του βιοντίζελ με ποσοστό αύξησης κατά 266,26%, ποσοστό που αντιστοιχεί σε μέσο ετήσιο ρυθμό μεταβολής ίσο με 44,38% (Πίνακας 7) [11], [21].

| Έτος | Εκτιμώμενη Κατανάλωση Πετρελαίου Κίνησης για Χρήση στις Μεταφορές (τόνοι) | Απαιτήσεις σε Βιοντίζελ | |
|------|---|-------------------------|---------|
| | | (%) | Τόνοι |
| 2005 | 2.116 | 2 | 42.320 |
| 2006 | 2.161 | 3 | 64.830 |
| 2007 | 2.206 | 4 | 88.240 |
| 2008 | 2.251 | 4.5 | 101.295 |
| 2009 | 2.375 | 5 | 118.750 |
| 2010 | 2.427 | 5.75 | 139.550 |
| 2011 | 2.480 | 6.25 | 155.000 |

Πίνακας 6: Εγχώρια ζήτηση βιοντίζελ για το χρονικό διάστημα 2005 – 2011 [21]

Σύμφωνα με τα στοιχεία που παρατίθενται από τα Ελληνικά Διυλιστήρια με την υλοποίηση της απελευθέρωσης της πετρελαιοκίνησης ενδέχεται αύξηση της ζήτησης του πετρελαίου. Επιπλέον, ενδέχεται και απελευθέρωση τω αυτοκινήτων ντίζελ με συνέπεια την αύξηση των πωλήσεων τους. Συμπερασματικά λοιπόν διακρίνεται ότι αύξηση της εγχώριας ζήτησης ντίζελ με συνέπεια το βιοντίζελ να δίνει λύσεις για την προστασία του περιβάλλοντος αλλά και για την ενσωμάτωση της Ελλάδας στους στόχους της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την χρήση καυσίμων σε ποσοστό 10% έως το 2020. Στον Πίνακα 7 καταγράφονται τα στοιχεία ζήτησης σε ντίζελ και βιοντίζελ για το χρονικό διάστημα 2012 έως 2020. Οι απαιτήσεις σε βιοντίζελ υπολογίζονται σύμφωνα με το ποσοστό που απαιτείται για την επίτευξη του προαναφερόμενου στόχου σε βιοκαύσιμα [20] .

| Έτος | Εκτιμώμενη Κατανάλωση Πετρελαίου Κίνησης για Χρήση στις Μεταφορές (τόνοι) | Απαιτήσεις σε Βιοντίζελ | |
|------|---|-------------------------|---------|
| | | (%) | Τόνοι |
| 2012 | 2.577.430 | 6.2 | 159.800 |
| 2013 | 2.666.430 | 6.6 | 175.980 |
| 2014 | 2.760.980 | 7.1 | 196.030 |
| 2015 | 2.861.070 | 7.6 | 217.440 |
| 2016 | 2.966.710 | 8.1 | 240.300 |
| 2017 | 3.077.910 | 8.7 | 267.780 |
| 2018 | 3.194.640 | 9.3 | 297.100 |
| 2019 | 3.316.930 | 10 | 331.690 |
| 2020 | 3.444.760 | 10.7 | 365.590 |

Πίνακας 7: Πρόβλεψη εγχώριας ζήτησης βιοντίζελ για το χρονικό διάστημα 2012 – 2020 [20]

1.5. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Σε αυτό το σημείο θα καταγραφούν τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της χρήσης του βιοντίζελ. Τα πλεονεκτήματα είναι τα ακόλουθα [7], [11]:

- Η καύση του βιοντίζελ παράγει διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και η ποσότητα αυτή ισούται με την ποσότητα που έχουν απορροφήσει τα φυτά από την ατμόσφαιρα. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι το βιοντίζελ και κατ' επέκταση όλα τα βιοκαύσιμα, δεν δημιουργούν επιβάρυνση με την συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) αρά δεν συμβάλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.
- Τα βιοντίζελ είναι βιοαπικοδομήσιμο με συνέπεια αν δημιουργηθεί κάποια διαρροή δεν παρουσιάζεται μόλυνση σε έδαφος, υπέδαφος και υπόγεια ύδατα.
- Οι ποσότητες του διοξειδίου του θείου, που είναι υπεύθυνο για την όξινη βροχή, είναι σε πολύ μικρές ποσότητες, συγκεκριμένα η μέγιστη τιμή δε ξεπερνά τα 10mg/kg.

- Η καύση του βιοντίζελ περιέχει μικρές ποσότητες αιθάλης και αιωρούμενων σωματιδίων και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η καύση του είναι καλή.
- Το βιοντίζελ παρουσιάζει πολύ καλή λιπαντική ικανότητα με συνέπεια να συμβάλει και στη λίπανση του κινητήρα. Το πλεονέκτημα αυτό θεωρείται σημαντικό στις μέρες μας διότι παρουσιάζεται μείωση του θείου στο πετρελαϊκό ντίζελ με αποτέλεσμα να απαιτείται καλύτερη λίπανση του κινητήρα.
- Το βιοντίζελ έχει την δυνατότητα να μειώνει τα κατάλοιπα της καύσης του, αφού παρουσίαζε «απορρυπαντικές» ιδιότητες. Η ιδιότητα ατά μειώνει κατά μεγάλο ποσοστό τις επικαθίσεις σωματιδίων στον κινητήρα.
- Βοηθά στην αγροτική ανάπτυξη και οικονομία αφού για την παραγωγή βιοντίζελ απαιτούνται ενεργειακές καλλιέργειες.
- Μειώνει την ανάγκη για εισαγόμενα καύσιμα και συνέπεια να βοηθήσει στην ανεξαρτησία μιας χώρας αλλά και στη βελτίωση του ισοζυγίου.
- Με την εξέλιξη της τεχνολογίας και δημιουργία νέων μεθόδων δίνεται η δυνατότητα μετατροπής ελαίων και λιπών σε βιοντίζελ. Τα προϊόντα ατά θα κατέληγαν ως απόβλητα με αποτέλεσμα την μόλυνση του περιβάλλοντος αφού θα κατέληγαν στον υδροφόρο ορίζοντα.

Όσο αφορά τα μειονεκτήματα που δημιουργούνται με τη χρήση του βιοντίζελ, διακρίνεται ότι εστιάζονται σε οικονομικούς παραμέτρους και συγκεκριμένα [7], [11]:

- Το τελικό βιοκαύσιμο (βιοντίζελ) έχει υψηλό κόστος συγκρινόμενο με φθηνά ντίζελ και αυτό οφείλεται στο μεγάλο κόστος της πρώτης ύλης (έλαια και λίπη).
- Δημιουργία προβλημάτων στο οικοσύστημα λόγω των τεράστιων εκτάσεων τροπικών ελαιούχων φυτών (φοινικέλαιο).
- Ως βασικό παραπροϊόν του βιοντίζελ είναι η παραγωγή γλυκερίνης.
- Η παραγωγή του απαιτεί την κατανάλωση μεθανόλης.

Αυτό που θα πρέπει να σημειωθεί είναι ότι όσο αφορά το κόστος του βιοντίζελ απαιτείται η μελέτη και η έρευνα για την δημιουργία διεργασιών παραγωγής πιο οικονομικού τελικού προϊόντος. Επιπλέον, για την μείωση των προβλημάτων στο οικοσύστημα προτείνεται η εύρεση διεργασιών για την αξιοποίηση ελαίων και λιπών τα οποία είναι απόβλητα. Επιπλέον, για τα παραπροϊόντα της γλυκερίνης απαιτούνται διεργασίες συνεκμετάλλευσης τους [11].

1.6. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Η παραγωγή του βιοντίζελ πραγματοποιείται μέσω της αντίδρασης των φυτικών - ζωικών ελαίων και λιπών με την χρήση κάποιας μονοαλκοόλης που συνήθως είναι η μεθανόλη με συνέπεια να προκύπτει το βιοντίζελ ή μεθυλεστέρας και η γλυκερίνη. Για τον διαχωρισμό του βιοντίζελ και της γλυκερίνης πραγματοποιούνται κατάλληλες διεργασίες. Αρχικά λαμβάνει χώρα η διαδικασία της διεστεροποίησης όπου χρησιμοποιείται ένας καταλύτης (υδροξείδιο ή/και μεθυλικό άλας νατρίου ή καλίου) για τον σχηματισμό

αλκυλεστέρων. Στο σημείο αυτό της παρούσας εργασία θα αναλυθεί η τυπική διαδικασία παραγωγής βιοντίζελ. Δίνονται οι συνηθέστερες πρώτες ύλες που παράγεται το βιοντίζελ [22]:

Φυτικά έλαια:

- Κραμβέλαιο
- Σογιέλαιο
- Ηλιέλαιο
- Φοινικέλαιο
- Λινέλαιο
- Σισαμέλαιο
- Φυστικέλαιο
- Ελαιόλαδο
- Ελαιόκαμβρη
- Κάρδαμό

Ζωικά λίπη

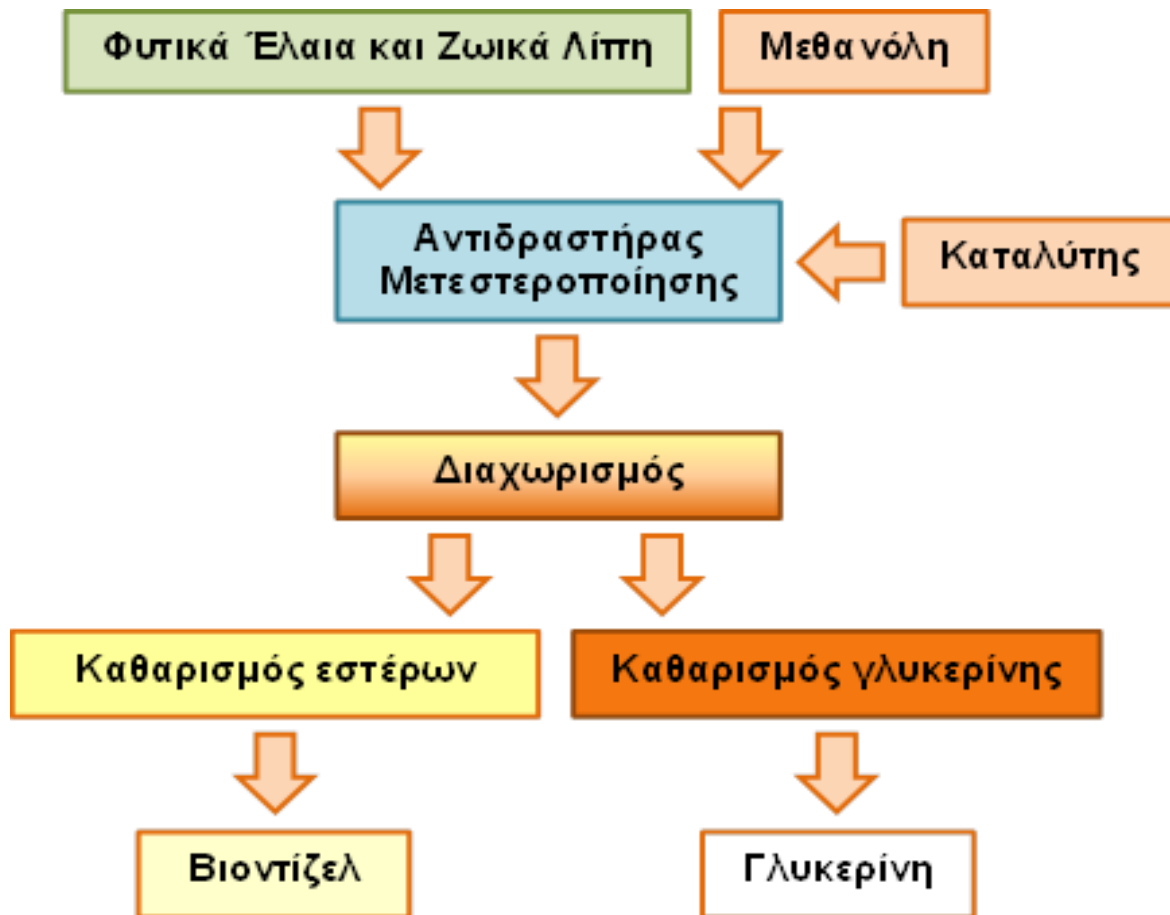
- Λίπος βοδιού
- Λίπος προβάτου
- Λίπος πουλερικών
- Κίτρινο λίπος
- Λαρδί

Αλκοόλ:

- Μεθανόλη
- Αιθανόλη

Καταλύτες:

- Υδροξείδιο του νατρίου
- Υδροξείδιο του καλίου



Διάγραμμα 1: Τυπικό διάγραμμα παραγωγής βιοντίζελ [10]

Κατά την παραγωγή του βιοντίζελ παράγονται παραπροϊόντα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πλήθος εφαρμογών. Η γλυκερίνη για παράδειγμα βρίσκεται εφαρμογή στη φαρμακευτική, στη μαγειρική και στα καλλυντικά και θεωρείται από τα πιο διαδεδομένα προϊόντα που προκύπτουν από την παραγωγική διαδικασία του βιοντίζελ. Επιπλέον, η πίτα, η οποία προκύπτει από τα υπολείμματα της έκθλιψης των σπόρων απ' όπου προκύπτει η πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ, χρησιμοποιείται για ζωοτροφή ή μέσω καύσης για την παραγωγή ενέργειας [9].

1.6.1. ΤΥΠΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

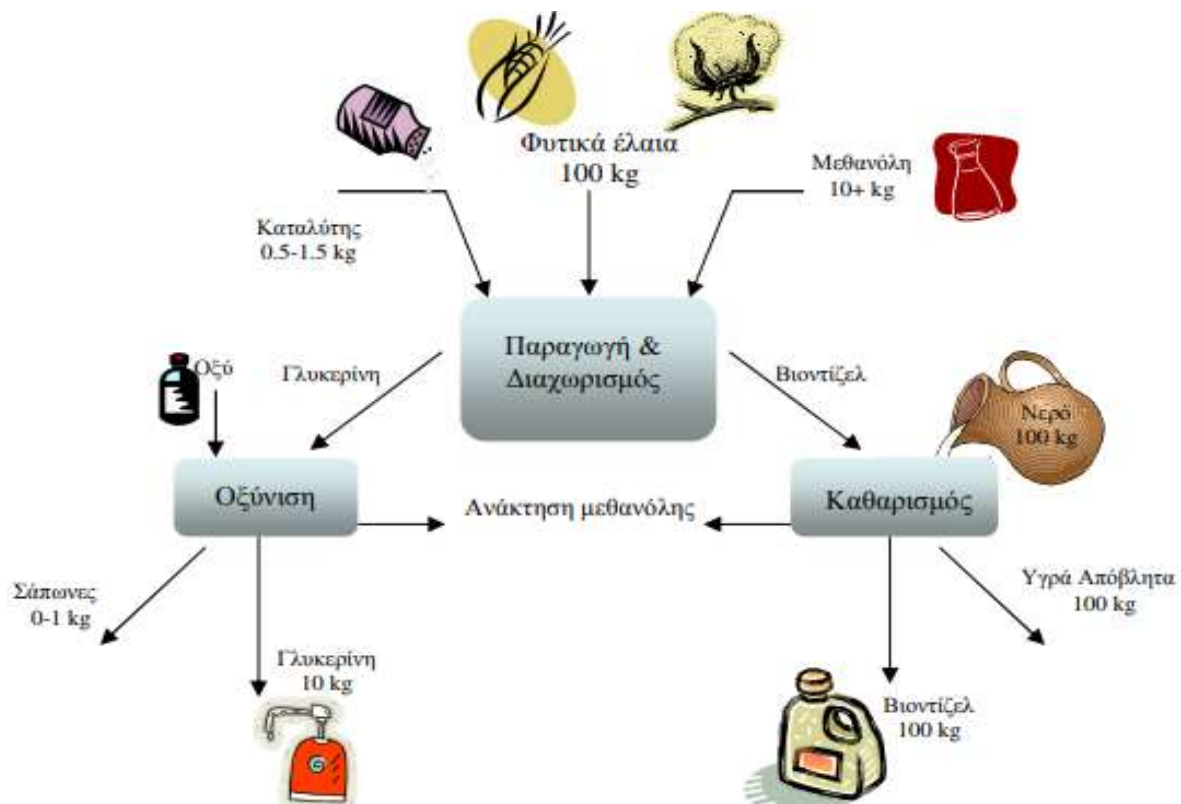
Η διαδικασία παραγωγής βιοντίζελ θεωρείται απλή και στηρίζεται, όπως έχει προαναφερθεί, στη μετατροπή των λιπών και ελαίων (φυτικών ή ζωικών) σε βιοντίζελ μέσω της προσθήκης μεθανόλης, δημιουργώντας την αντίδραση μετεστεροποίησης. Αξιοσημείωτο είναι ότι οι διαδικασίες παραγωγής βιοντίζελ αποτελούνται από πανομοιότυπα στάδια, ανεξάρτητα από την κλίμακα της παραγωγής. Ωστόσο, ο εξοπλισμός εξαρτάται άμεσα από την κλίμακα παραγωγής και διαφοροποιείται αρκετά [22].

Τα βήματα για την παραγωγή του βιοντίζελ είναι τα ακόλουθα [9] [10]:

- 1^ο Βήμα: πριν την παραγωγική διαδικασία απαιτείται η ξήρανση των πρώτων υλών (έλαια, λίπη και μεθανόλη) με στόχο την αποφυγή του σχηματίσους σαπώνων.
- 2^ο Βήμα: πραγματοποιείται ανάμειξη της μεθανόλης με τον καταλύτη της αντίδρασης μετεστεροποίησης. Οι ποσότητες της ανάμειξης πρέπει να είναι σε κατάλληλες αναλογίες. Ο καταλύτης ως επί το πλείστον είναι καυστικό νάτριο (NaOH).
- 3^ο Βήμα: οι πρώτες ύλες προωθούνται με κατάλληλο σύστημα σε αντιδραστήρα όπου υπάρχουν αναδευτήρες για τη ανάμειξη των ελαίων / λιπών και της μεθανόλης. Οι αναδευτήρες βοηθούν στην καλύτερη ανάμειξη με συνέπεια και την διευκόλυνση της αντίδρασης της μεστεροποίησης.
- 4^ο Βήμα: πραγματοποιείται θέρμανση του μείγματος στους 70^ο C με στόχο την επιτάχυνση της διαδικασίας. Η θερμοκρασία αυτή επιλέγεται διότι είναι λίγο μεγαλύτερη από το σημείο βρασμού της μεθανόλης.
- 5^ο Βήμα: το μείγμα αφήνεται να ξεκουραστεί για ένα χρονικό διάστημα, το οποίο εξαρτάται από τις συνθήκες που εξελίσσεται από η αντίδραση μετεστεροποίησης. Το χρονικό διάστημα για την μετατροπή του αρχικού μίγματος λιπών/ελαίων - μεθανόλης σε μείγμα βιοντίζελ – γλυκερίνης κυμαίνεται από 1 έως 8 ώρες.
- 6^ο Βήμα: ακολουθεί ο διαχωρισμός του τελικού μείγματος βιοντίζελ και γλυκερίνης. Το μείγμα μεταφέρεται σε ένα δοχείο διαχωρισμού και αφήνεται με στόχο να ηρεμήσει. Η διάφορα βάρους των δύο (βιοντίζελ – γλυκερίνη) δίνει την δυνατότητα του άμεσου διαχωρισμού αφού το βιοντίζελ παρουσιάζει μικρότερο βάρος με συνέπεια να συγκεντρώνεται στην επιφάνεια ενώ η γλυκερίνη ως βαρύτερη συγκεντρώνεται στον πυθμένα του δοχείου. Ο διαχωρισμός μπορεί να επιτευχθεί με δύο τρόπους α) με άντληση και β) με απόσταξη.
- 7^ο Βήμα: και στην ποσότητα του βιοντίζελ αλλά και στην ποσότητα της γλυκερίνης υπάρχουν κάποιες υπολειπόμενες ποσότητες μεθανόλης οι οποίες δεν είχαν την δυνατότητα αντιδράσουν (η μεθανόλη στο αρχικό μείγμα βρίσκεται περίσσεια). Η υπολειπόμενη αυτή μεθανόλη ανακτάται μέσω απόσταξης και επαναχρησιμοποιείται.
- 8^ο Βήμα: ακολουθεί ο καθαρισμός του βιοντίζελ από διάφορα σωματίδια όπως σαπώνες, ελεύθερα λιπαρά οξέα, που έχουν ενδεχόμενος σχηματιστή κατά την παραγωγική διαδικασία. Ο καθαρισμός πραγματοποιείται με πλύση με νερό και ανάμειξη και διαβίβαση φυσαλίδων αέρα είτε με εκνέφωση νερού (mist) στην επιφάνεια του βιοντίζελ. Το νερό έχει την δυνατότητα να διαπερνά το βιοντίζελ και να φυλακίζει τα σωματίδια σχηματίζοντας ένα στρώμα που κατευθύνεται προς τον πυθμένα. Η απομάκρυνση αυτού του στρώματος υλοποιείται με άντληση. Μετά την ολοκλήρωση αυτού του βήματος το βιοντίζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί.

- 9^ο Βήμα: η ποσότητα της γλυκερίνης περιέχει και αυτή με την σειρά της κάποιες προσμείξεις που μπορεί να είναι ελεύθερα σωματίδια, λιπαρά οξέα, ποσότητα μεθανόλης που δεν αντέδρασε, σαπώνες, παρασυρόμενο καταλύτη κ.ά.. στην περίπτωση που το μείγμα παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε σάπωνες, τότε απαιτείται ρύθμιση του pH με στόχο η γλυκερίνη να είναι αξιοποιήσιμη. Η ρύθμιση αυτή πραγματοποιείται με προσθήκη οξέων που συνήθως είναι HCL. Για την ρύθμιση του pH αρχικά γίνεται απόσταξη της γλυκερίνης με στόχο την ανάκτηση της μεθανόλης και ακολουθεί η απομάκρυνση των λιπαρών οξέων με καθίζηση. Στην τελική μάζα της γλυκερίνης παραμένουν οι σάπωνες, όπου μετά την ανάκτηση τους μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη σε σαπωνοποιείες. Σε διαδικασίες αρκετά εξεζητημένες το τελικό προϊόν της γλυκερίνης μπορεί να παρουσιάζει και καθαρότητα έως και 99% με αποτέλεσμα να είναι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές της φαρμακοβιομηχανίας.

Στο Σχήμα 3 απεικονίζεται απλουστευμένα η διαδικασία παραγωγής βιοντίζελ και γλυκερίνης.



Σχήμα 3: Σχηματικά αναπαράσταση παραγωγής και διαχωρισμός βιοντίζελ [9]

Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια πειραματικές μελέτες πραγματοποιούνται για την παραγωγή βιοντίζελ δεύτερης γενιάς. Τα βιοκαύσιμα αυτά καλούνται Fischer-Tropsch (FT) ντίζελ, τα οποία παράγονται μέσω της αεριοποίησης της βιομάζας, δηλαδή εξαέρωση. Η βιομάζα είναι αποτελούμενη από λιγνοκυτταρικό υλικό και συνήθως είναι τρίμματα ξύλου. Με αυτή την διαδικασία παράγεται αέριο σύνθεσης ή άλλως βιοαέριο. Η αντίδραση Fischer-Tropsch (FT) βοηθά στην υγροποίηση του βιοαερίου και παράγεται παράγοντας FT - κηρού

καθώς το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και το Υδρογόνο (H) αντιδρούν σχηματίζοντας υδρογονάνθρακες. Ακολουθεί η διαδικασία της υδρογονοπυρόλυσης ή καταλυτικής πυρόλυσης με συνέπεια την παραγωγή του FT-ντίζελ. Αξιοσημείωτο είναι ότι η χρήση του FT-ντίζελ (Green Diesel) σε εφαρμογές δεν προβλέπεται για τα επόμενα χρόνια [8].

1.7. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Η ανταγωνιστικότητα της παραγωγής του βιοντίζελ έναντι του πετρελαίου εξαρτάται άμεσα από τις επιδοτήσεις. Αυτό διακρίνεται και από τα κίνητρα που παρέχουν οι ομοσπονδιακές και κρατικές κυβερνήσεις με στόχο την ανάπτυξη της βιομηχανίας του βιοντίζελ. Τα μέχρι σήμερα στοιχεία οδηγούν ότι το βιοντίζελ παράγεται σε ποσότητες που κυμαίνονται από 20*10⁶ έως 25*10⁶ gal/year έχοντας το Ευρωπαϊκό στόχο 500*10⁶ έως 1*10⁹ gal/year. Στις Η.Π.Α η παραγωγή βιοντίζελ ανέρχεται στα 35,3*10⁹ £/ετησίως, δηλαδή στα 4,6*10⁹ gal/year. Σημειώνεται ότι το πετρέλαιο που καταναλώνεται στις Η.Π.Α. ανέρχεται στα 33*10⁹ gal/year. Η αύξηση των ανωτέρων ποσοστών παράγωγης βιοντίζελ εξαρτάται άμεσα και από την διαθεσιμότητα που υπάρχει φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη [23].

Η αντικατάσταση του ντίζελ από το βιοντίζελ δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί πλήρως. Ωστόσο υπάρχουν σημαντικοί λόγοι που βοηθούν και δικαιολογούν την ανάπτυξη αυτή και είναι οι εξής [24]:

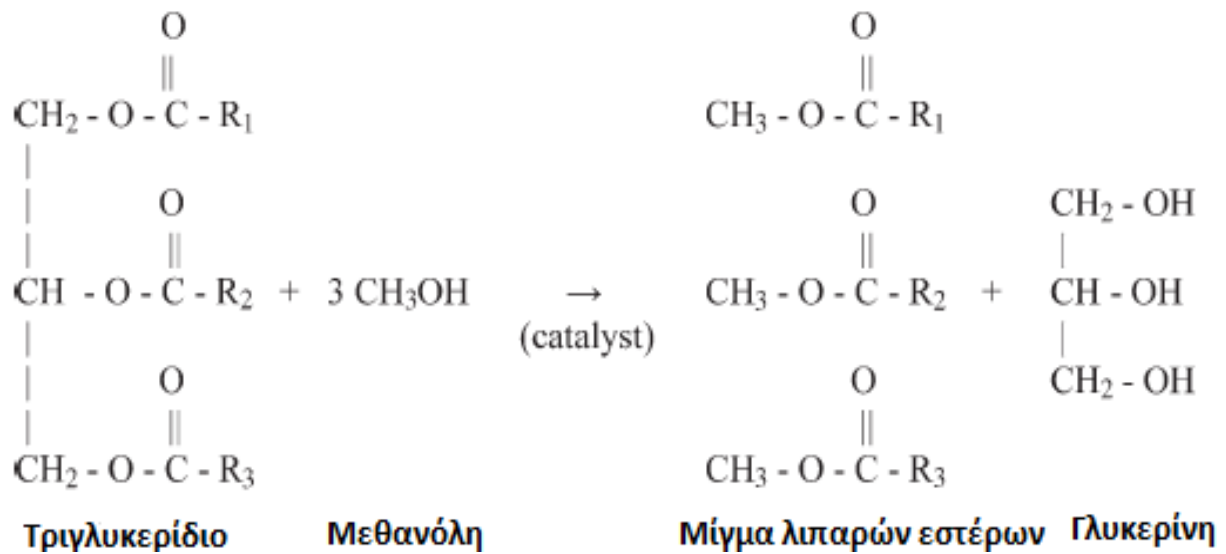
- Η εξάρτηση των χωρών από το εισαγόμενο πετρέλαιο μειώνεται αλλά δεν εξαλείφεται.
- Προωθεί την αύξηση της παραγωγής φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών.
- Το βιοντίζελ κατατάσσεται στα ανανεώσιμα καύσιμα με συνέπεια να μην συμβάλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (υπερθέρμανση του πλανήτη) κάτι που οφείλεται στον κλειστό κύκλο άνθρακα (Σχήμα 4). Πειραματικές μελέτες των Sheehan et al., (1998) απέδειξαν ότι σε ένα κύκλο ζωής του βιοντίζελ οι συνολικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) μειώθηκαν σε ποσοστό 78% συγκρινόμενο με το ντίζελ πετρελαίου.



Σχήμα 4: Κλειστός κύκλος άνθρακα [9]

- Τα καυσαέρια που προέρχονται από τους άκαυστους υδρογονάνθρακες και η εκπομπή σωματιδίων από το βιοντίζελ παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές έναντι του ντίζελ. Ωστόσο, διακρίνεται μικρή αύξηση στην εκπομπή των οξειδίων του αζώτου (NO_x).
- Όταν το βιοντίζελ προστίθεται σε συμβατικό ντίζελ σε ποσοστό 1-2% δίνει την δυνατότητα να διορθώσει και να βελτιώσει τις λιπαντικές δυνατότητες αφού το συμβατικό ντίζελ τα τελευταία χρόνια παρουσιάζει χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο.

Όπως έχει προαναφερθεί το βιοντίζελ παράγεται μέσω της διεργασίας της διεστεροποίησης και πραγματοποιείται με την δημιουργία χημικών ενώσεων (Εικόνα 2).



Εικόνα 2: Απεικόνιση ενώσεων βιοντίζελ

Όπου διακρίνονται τα R1, R2 και R3 (Εικόνα 2) είναι μακρές αλυσίδες υδρογονάνθρακα, οι οποίες καλούνται και αλυσίδες λιπαρών οξέων. Υπάρχουν πέντε αλυσίδες που είναι πιο συνηθισμένες στο σογιέλαιο και τα ζωικά λίπη. Ωστόσο η παρουσία του είναι σε μικρές ποσότητες.

Η διεργασία παραγωγής βιοντίζελ χρονολογούνται από το 1940 όπου δημιουργήθηκε μια σειρά διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας από τους ερευνητές των E.I. du Pont και Colgate Palmolive – Peet. Η ερευνά στόχευε στη ανάπτυξη απλοποιημένων μεθόδων εκχύλισης της γλυκερίνης κατά την παραγωγή σαπουνιών και όχι μεθόδων παραγωγής αλκυλεστέρων για καύσιμα [25-33].

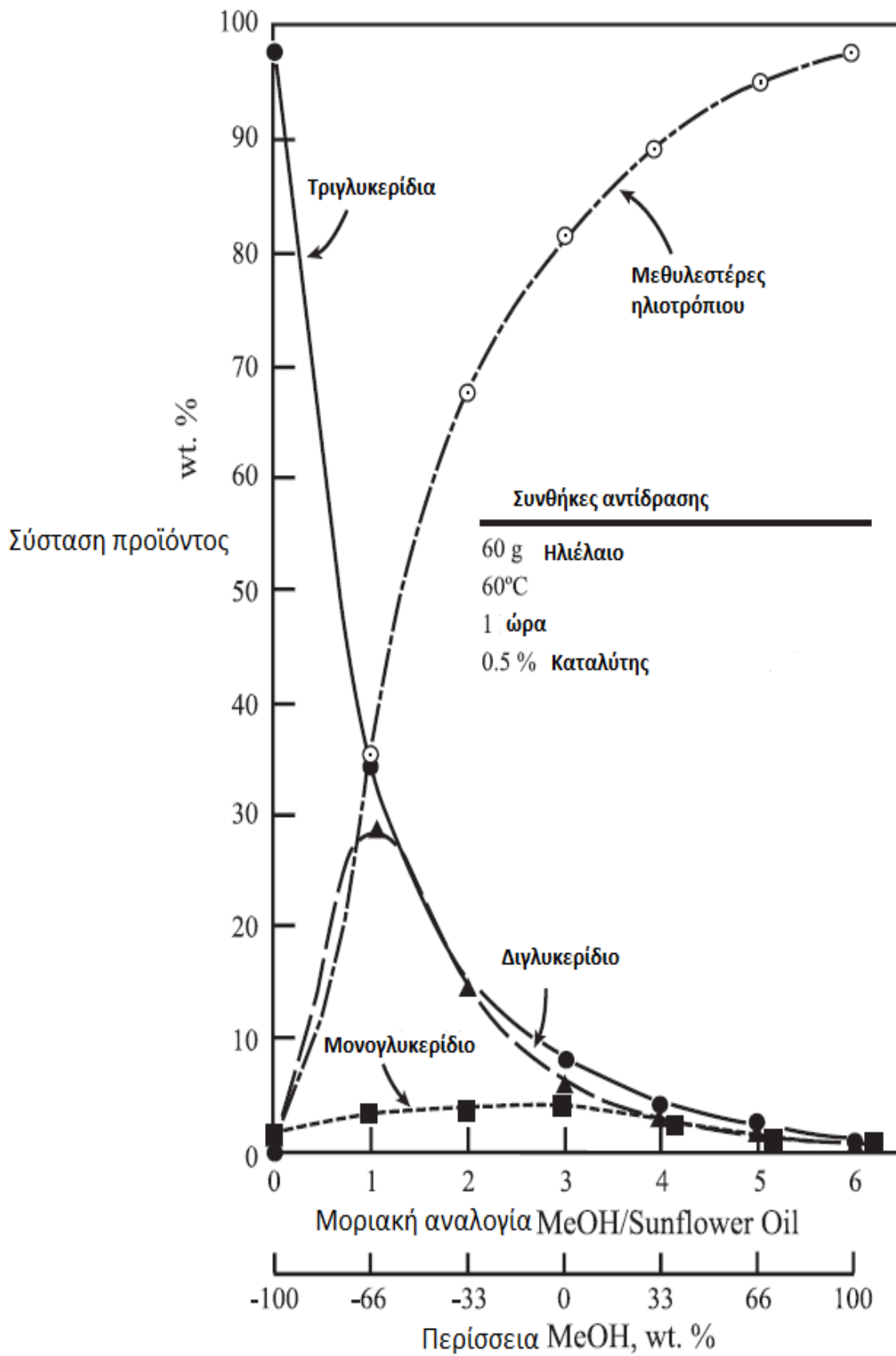
Κατά την διάρκεια του πολέμου, η γλυκερόλη ήταν συστατικό που ήταν χρήσιμο για την παραγωγή εκρηκτικών. Η γλυκερόλη είναι αδιάλυτη στους εστέρες με συνέπεια να απαιτείται χημική μετατροπή των ελαίων και το λιπών σε μεθυλεστέρες με στόχο τον διαχωρισμό της. επιπλέον, η γλυκερόλη παρουσιάζει μεγαλύτερη πυκνότητα, λόγος που την κάνει να αφαιρείται είτε με καθίζηση είτε με φυγοκέντρωση. Όσο αφορά τους μεθυλεστέρες είναι ελεύθεροι γλυκερόλης και παρουσιάζουν την δυνατότητα αντίδρασης με αλκάλια για να σχηματίσουν σαπούνι [25-33].

Ο Bradshaw (1942, 1944) στο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας αναφέρει την διαδικασία όπου πρόσθεσε ποσότητα αλκοόλης (μεθανόλη), η οποία περιείχε 0,1 έως 0,5% υδροξείδιο του νατρίου ή του καλίου σε ένα έλαιο ή λίπος και αυξάνοντας την θερμοκρασία στους 80° C πραγματοποιήθηκε μετατροπή σε αλκυλεστέρες σε ποσοστό 98% και η ποιότητα της γλυκερόλης ήταν αρκετά υψηλή [25-27]. Στην έρευνα του Bradshaw καταγράφονται τα ακόλουθα για τη διεργασία εστεροποίησης [25-27]:

- Η αλκοόλη βρίσκεται σε περίσσεια στο μείγμα (κατά 1,6 φορές) του στοιχειομετρικού ποσού και απαιτεί πλήρη αντίδραση
- Η ποσότητα αλκοόλης που χρησιμοποιείται μπορεί να μειωθεί στην περίπτωση που η διεξαγωγή της αντίδρασης πραγματοποιείται σε βήματα. Μέρος της αλκοόλης και του καταλύτη προστίθενται ανά στάδιο και η γλυκερίνη απομακρύνεται στην ολοκλήρωση κάθε σταδίου.
- Οι αλκοόλες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι αιθανόλη, προπανόλη, ισοπροπανόλη, βουτανόλη και πεντανόλη με την συνηθέστερη την μεθανόλη.
- Η αντίδραση αναστέλλεται στην περίπτωση παρουσίας νερού και ελευθέρων λιπαρών οξέων. Οι υψηλότερες αλκοόλες είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στη μόλυνση του νερού.
- Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα είτε στα έλαια είτε στα λίπη έχουν την δυνατότητα να μετατραπούν σε αλκυλεστέρες με όξινο καταλύτη. Αυτό μπορεί να ακολουθηθεί από μια τυπική μετεστεροποίηση που καταλύεται με αλκάλια για τη μετατροπή των τριγλυκεριδίων.
- Οι καταλύτες οξέων έχουν την δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν για τη μετεστεροποίηση των ελαίων στους αλκυλεστέρες, αλλά είναι πολύ βραδύτεροι από τους αλκαλικούς καταλύτες.

Ο Knothe G. (2001) αναφέρει πώς οι αιθυλεστέρες προταθήκαν ως υποκατάστατα του καύσιμου ντίζελ από το 1939 στο Κονγκό. Ωστόσο, μεγαλύτερη έμφαση στις έρευνες δόθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 70' και στις αρχές του 80' λόγω της υψηλής τιμής του πετρελαίου και την αναζήτηση για εναλλακτικά καύσιμα [35]. Ως καύσιμα ντίζελ προτάθηκαν τα φυτικά έλαια, έχοντας ως ένα βασικό πρόβλημα που ήταν το μεγάλο ιξώδες τους [36-40]. Το προαναφερόμενο πρόβλημα μετριαζεται με την μετατροπή των ελαίων στους αλκυλεστέρες και δίνει καύσιμο πανομοιότυπο (χαρακτηριστικά και ιδιότητες) με το πετρελαϊκό ντίζελ με συνέπεια να μπορεί να χρησιμοποιηθεί στους υπάρχοντες κινητήρες χωρίς να απαιτούνται τροποποιήσεις.

Οι Freedman et al. (1984) ασχολήθηκαν με την παραμετρική μελέτη των μεταβλητών (θερμοκρασία, μοριακή αναλογία αλκοόλης προς έλαιο, τύπο καταλύτη και βαθμό βελτίωσης ελαίου) της αντίδρασης της μετεστεροποίησης. Τα αποτελέσματα της έρευνας οδήγησαν ότι η αντίδραση για να ολοκληρωθεί απαιτεί 1h στους 60°C αλλά χρειάστηκε 4h στους 32°C [41]. Στο Σχήμα 5, απεικονίζεται η εξάρτηση του βαθμού απόδοσης από την αναλογία αλκοόλης και ελαίου. Σημαντικές ποσότητες μερικώς αντιδρώντων μονογλυκεριδίων και διγλυκεριδίων θα είναι παρούσες στην περίπτωση που ο λόγος αλκοόλης / ελάτης είναι πολύ μικρός. Επιπλέον στο ίδιο σχήμα (Σχήμα 5) διακρίνεται ότι ο λόγος αλκοόλης προς έλαιο 6:1 είναι απαραίτητος για μία πλήρη αντίδραση ενός σταδίου. Τα μονογλυκερίδια και διγλυκερίδια κορεσμένων λιπαρών οξέων κρυσταλλώνονται με σχετική ευκολία από το καύσιμο βιοντίζελ και έχουν τη δυνατότητα να προκαλέσουν βλάβη στο φίλτρο καυσίμου καθώς και να δημιουργήσουν προβλήματα στην απόδοση του κινητήρα [41].



Σχήμα 5: Επίδραση του λόγου αλκοόλης προς έλαιο στη σύνθεση του προϊόντος για διεστεροποίηση [41]

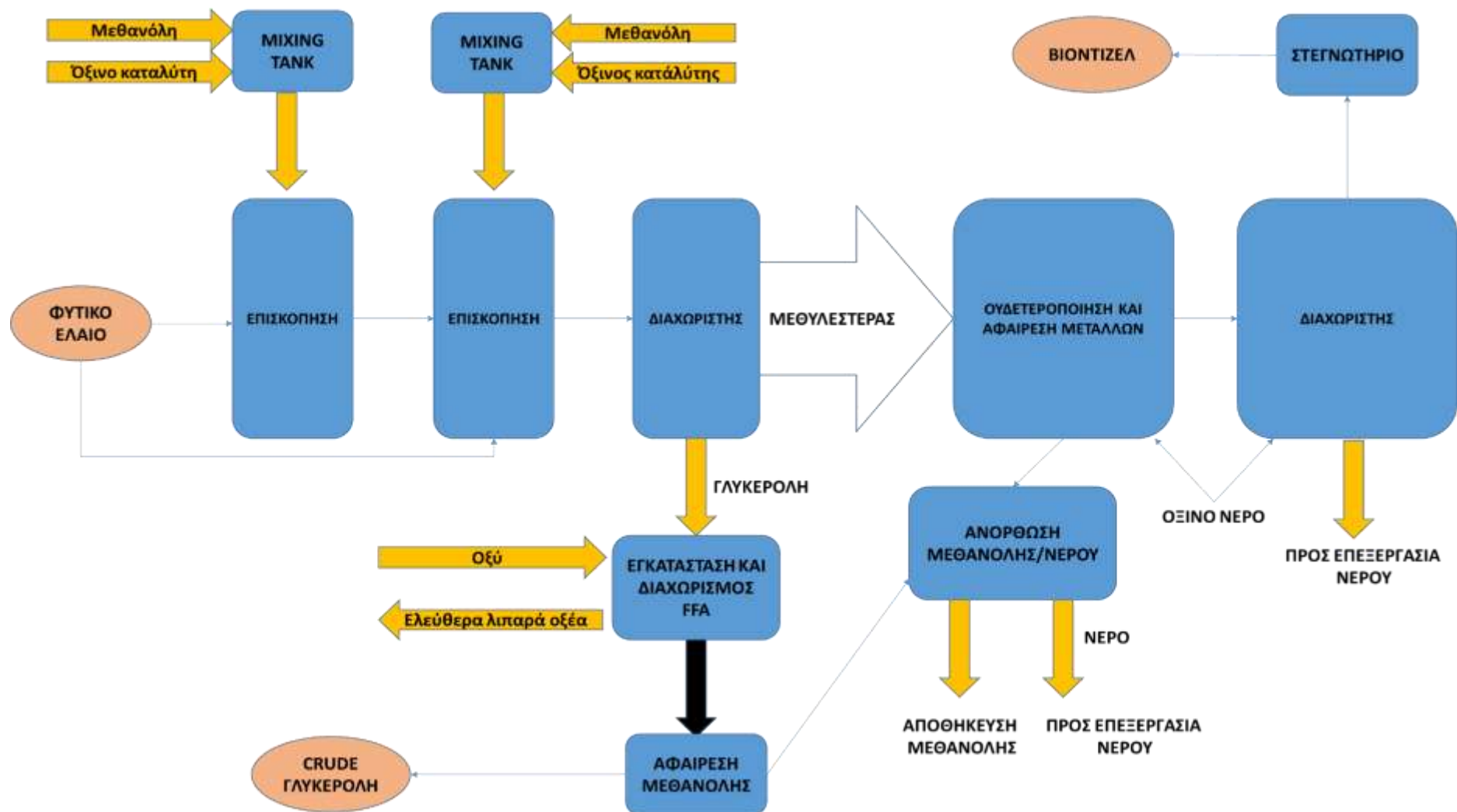
Στην ίδια έρευνα [41] πραγματοποιείται σύγκριση στα ακατέργαστα και στα εξευγενισμένα φυτικά έλαια ως προς τις πρώτες ύλες και διαπιστώθηκε ότι η απόδοση των μεθυλεστέρων μειώθηκε για το εξευγενισμένο πετρέλαιο από 93% έως 98% και για το αργό πετρέλαιο από 67% έως 86%. Η μείωση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι υπάρχουν ελεύθερα λιπαρά οξέα κατά 6.66% καθώς και η ύπαρξη φωσφολιπιδίων που οδηγεί στην καταστροφή του καταλύτη [41]. Οι Van Gerpen και Dvorak (2002) αναφέρουν στην έρευνα τους για τις επιπτώσεις των φωσφολιπιδίων στην παραγωγή βιοντίζελ ότι οι ενώσεις φωσφόρου στο έλαιο δεν μεταφέρθηκαν στους μεθυλεστέρες καθώς η μείωση της απόδοσης ήταν της τάξης 3 με 5 για τα επίπεδα φωσφόρου άνω των 50 ppm, γεγονός που οφείλεται στον διαχωρισμό της γλυκερόλης από τους εστέρες [42].

Ως επί το πλείστον οι εμπορικοί παραγωγοί του βιοντίζελ έκαναν χρήση καταλυτικής μεθόδου αλκαλίων για τη διεστεροποίηση, όμως υπήρξαν και προσεγγίσεις διαφοροποιημένες όπως η όξινη κατάλυση [43] και τα ένζυμα [44-47]. Στην περίπτωση των όξινων καταλυτών αποδείχθηκε η χρησιμότητα τους στο στάδιο της προκατεργασίας των πρώτων υλών τροφοδοσίας ελεύθερων λιπαρών οξέων με στόχο τη μετατροπή των FFA σε εστέρες, όμως οι ρυθμοί αντίδρασης για τη μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες δεν είναι γοργοί. Στην περίπτωση των ενζύμων αποδείχθηκε η καλή αντοχή για το επίπεδο ελεύθερων λιπαρών οξέων της πρώτης ύλης, έχοντας όμως ως βασικά μειονεκτήματα το κόστος και την μη δυνατότητα ολοκλήρωσης της αντίδρασης σύμφωνα με τη προδιαγραφή καυσίμου ASTM [48]. Αξιοσημείωτη η ακινητοποίηση του ενζύμου και η χρήση πολλαπλών ενζύμων σε σειρά μπορεί να προσφέρει μελλοντικές ευκαιρίες σε αυτόν τον τομέα [45-47].

Οι διεργασίες παράγωγης βιοντίζελ διακρίνονται στο Σχήμα 6. Αρχικά το αλκοόλ, ο καταλύτης και το έλαιο τοποθετούνται σε έναν αντιδραστήρα και αναδεύονται σε θερμοκρασία 60°C για περίπου 60 λεπτά. Τα φυτά που είναι μικρά κάνουν χρήση αντιδραστήρων παρτίδας [49] ενώ σε μεγάλες μονάδες, μεγαλύτερες των 4 εκατομμυρίων λίτρων/έτος κάνουν χρήση διαδικασιών συνεχούς ροής που αποτελούνται είτε από συνεχείς αντιδραστήρες αναδευόμενων δεξαμενών (CSTR) είτε από αντιδραστήρες με βύσματα ροής [50].

Σύμφωνα με τα προαναφερόμενα η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο (CSTR) τοποθετείται στο έλαιο το 80% της αλκοόλης και του καταλύτη. Έπειτα, το αντιδραστήν ρεύμα, του ίδιου αντιδραστήρα, περνά από μια φάση απομάκρυνσης της γλυκερόλης πριν εισέλθει σε ένα δεύτερο στάδιο (CSTR). Σε αυτό το σημείο τοποθετείται το υπολειπόμενο 20% της αλκοόλης και του καταλύτη. Γίνεται άμεσα κατανοητό ότι σε αυτό το στάδιο γίνεται πλήρη η αντίδραση και ως χρησιμοποιείται το μικρότερο μέρος του ποσοστού των αλκοολών του συστήματος [50].

Αφού πραγματοποιείται η αντίδραση, στην συνέχεια, η γλυκερίνη απομακρύνεται από τους μεθυλεστέρες. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται σχετικά εύκολα αφού η γλυκερίνη παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα στους εστέρες. Η διαδικασία του διαχωρισμού γίνεται σε δεξαμενή καθίζησης ή με φυγόκεντρο. Η μεθανόλη που βρίσκεται περίσσεια στο μείγμα παίζει το ρόλο του διαλυτοποιητή με συνέπεια να επιβραδύνει τον διαχωρισμό. Όμως δεν αμαυρώνεται από το ρεύμα αντίδρασης μέχρις την στιγμή της ολοκλήρωσης του διαχωρισμού της γλυκερόλης και των μεθυλεστέρων γεγονός που οφείλεται στη πιθανή διαδικασία αναστροφής της αντίδρασης διεστεροποίησης. Όσο αφορά το νερό μπορεί να προστεθεί στο μείγμα αντίδρασης αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία μετεστεροποίησης για να βελτιωθεί ο διαχωρισμός της γλυκερίνης [49],[51].



Σχήμα 6: Διάγραμμα ροής διεργασίας για την παραγωγή βιοντίζελ.

Επιστημονικές μελέτες [52-55] αναφέρουν ότι υπάρχει η δυνατότητα αντίδρασης του ελαίου και της μεθανόλης και χωρίς την χρήση καταλύτη, με συνέπεια το στάδιο της πλύσης με νερό να μην είναι απαραίτητο. Ωστόσο, η αντίδραση θα πρέπει να λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες αναλογιών 300°C - 350°C και μεθανόλης προς έλαιο 42:1, το χρονικό διάστημα για την ολοκλήρωση της αντίδρασης είναι 120 sec. Η ποιότητα του τελικού προϊόντος χαρακτηρίζεται από την καθαρότητα και υπάρχει η δυνατότητα δημιουργίας ενώσεων μη μεθυλεστέρα σε σημαντικές ποσότητες [52-55].

Την δυνατότητα αντίδρασης χωρίς καταλύτες μελέτησαν οι Dasari et al. (2003), όπου κατέγραψαν τα ποσοστά αντίδρασης σε θερμοκρασία που κυμαινόταν από 120°C έως 180°C [56]. Επιπλέον, μελέτησαν τη δυσκολία αναπαραγωγής των αποτελεσμάτων κινητικής αντίδρασης των ερευνητών Saka S. et al. (2001) [53] και Diasakou M. et al. (1998) [57] και την απέδωσαν σε καταλυτικές επιδράσεις στις επιφάνειες των δοχείων αντίδρασης και τόνισαν ότι τα αποτελέσματα θα επιδεινώνονταν σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η επίδραση επιφανειακών αντιδράσεων δίνεται το ενδεχόμενο δυσκολιών κατά την διάρκεια κλιμάκωσης των αντιδραστήρων κάτι που οφείλεται στη μείωση του λόγου της επιφάνειας του αντιδραστήρα ως προς τον όγκο [55].

Οι Kreutzer et al. (1984) μελέτησαν ότι οι υψηλότερες πιέσεις και θερμοκρασίες (90 bar, 240 C) παρουσιάζουν την δυνατότητα διεστεροποίησης των λιπών χωρίς προηγούμενη αφαίρεση ή μετατροπή των ελεύθερων λιπαρών οξέων. Όμως, οι περισσότερες μονάδες παραγωγής βιοντίζελ λειτουργούν σε αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες, σε ατμοσφαιρική πίεση και μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης, με απώτερο σκοπό την μείωση του οικονομικού κόστους του εξοπλισμού [58]

Οι Boocock et al. (1998, 2001, 2003) μελέτησαν και δημιούργησαν μια τεχνική που αποσκοπούσε στην αύξηση του ρυθμού αντίδρασης μετεστεροποίησης. Όπως έχει προαναφερθεί αρχικά η αντίδραση μετεστεροποίησης περιορίζεται από τη χαμηλή διαλυτότητα της αλκοόλης (μεθανόλη) στο έλαιο, για αυτό το λόγο οι Boocock et al., προτείνουν την προσθήκη ενός ακόμα διαλύτη για τη δημιουργία μόνος μια φάσης άρα και την επιτάχυνση της ολοκλήρωσης της αντίδρασης εντός λίγων λεπτών. Η προαναφερόμενη τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί κάνοντας χρήση και άλλων αλκοολών καθώς και για καταλυόμενη από οξύ προκατεργασία μεγάλων αποθεμάτων τροφοδοσίας ελεύθερων λιπαρών οξέων. Οι βασικοί προβληματισμοί της μεθόδου είναι η πολυπλοκότητα που παρουσιάζεται στην ανάκτηση και ανακύκλωση του νέου διαλύτη. Ωστόσο, δίνεται λύση αν χρησιμοποιηθεί διαλύτης με σημείο βρασμού πλησίον του σημείου βρασμού της αλκοόλης. Έμφαση έχει δοθεί και στο επίπεδο κινδύνου που δημιουργείται από τους συνδιαλύτες που χρησιμοποιούνται περισσότερο και είναι το τετραϋδροφουράνιο και τον τριτοταγές βουτυλαιθέρα του μεθυλίου [59-61].

Αφού ολοκληρωθεί ο διαχωρισμός της γλυκερίνης (Σχήμα 6), οι μεθυλεστέρες αρχικά μπαίνουν στο στάδιο εξουδετέρωσης και στη συνέχεια περνούν μέσα από έναν απογυμνωτή μεθανόλης, ο οποίος είναι είτε ένας εξατιμιστής με πτώση μεμβράνης είτε μια διαδικασία κενού, ολοκληρώνοντας με το πλύσιμο με νερό. Σημαντική είναι η προσθήκη οξέως στο βιοντίζελ με στόχο την εξουδετέρωση πιθανών των υπολειμμάτων καταλύτη καθώς και για την διάσπαση οποιουδήποτε σαπουνιού που ίσως έχει σχηματιστεί κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Το οξύ κάνει τα σαπουνία να αντιδρούν και σχηματίζουν υδατοδιαλυτά άλατα και ελεύθερα λιπαρά οξέα τα δε πρώτα απομακρύνονται με την πλύση με νερό τα δε δεύτερα παραμένουν στο βιοντίζελ. Η πλύση με νερό πραγματοποιείται για την απομάκρυνση οποιουδήποτε υπόλοιπου καταλύτη, σαπουνιού, αλάτων, μεθανόλης και ελεύθερης γλυκερόλης από το βιοντίζελ. Ωστόσο, η εξουδετέρωση τους πριν από το πλύσιμο, μειώνει την ποσότητα του νερού που απαιτείται για την απομάκρυνση τους, αλλά μειώνεται

ταυτόχρονα και ο σχηματισμός γαλακτωμάτων. Αφού η διαδικασία πλύσης ολοκληρωθεί τότε το υπόλοιπο νερό αφαιρείται από το βιοντίζελ με διαδικασία φλάς κενού.

Η γλυκερόλη που απομακρύνεται από τον διαχωριστήρα δεν είναι καθαρή αφού στην συνολική ποσότητα το 50% κατέχει ο καταλύτης, το σαπούνι και η περίσσεια ποσότητα μεθανόλης. Γίνεται άμεσα κατανοητό ότι σε αυτή τη μορφή η γλυκερόλη έχει χαμηλή αξία αφού η περιεκτικότητας σε μεθανόλη την κατατάσσει στα επικίνδυνα απόβλητα. Αυτό που θα πρέπει να πραγματοποιηθεί για το ραφινάρισμα της γλυκερόλης είναι αρχικά να προστεθεί κάποιο οξύ με στόχο την διάσπαση των σαπουνιών σε άλατα και ελεύθερα λιπαρά οξέα. Στην περίπτωση των αλάτων παραμένουν με τη γλυκερόλη και σύμφωνα με τις υπάρχουσες χημικές ενώσεις, κάποια καθιζάνουν και στη περίπτωση των ελευθέρων λιπαρών οξέων αφαιρούνται με στόχο την ανακύκλωση τους και λόγω της ιδιότητας τους, να είναι μη διαλυτά στη γλυκερόλη, ανεβαίνουν στην επιφάνεια.

Ο Mittelbach M. and Koncar M. (1998) μελετούν την διαδικασία εστεροποίησης των ελευθέρων λιπαρών οξέων όπου επιστρέφουν στο ρεύμα αντιδράσεως διεστεροποίησης [62]. Η πιο συχνή επιλογή είναι η χρήση υδροξειδίου του καλίου ως καταλύτη αντίδρασης και φωσφορικό οξύ για εξουδετέρωση με στόχο το άλας που δημιουργείται να είναι φωσφορικό κάλιο, δίνοντας την δυνατότητα χρήσης του ως λίπασμα. Στην συνέχεια αφού έχει ολοκληρωθεί η οξείδωση και ο διαχωρισμός των ελευθέρων λιπαρών οξέων, απομακρύνεται η μεθανόλη από την γλυκερόλη με την διαδικασία του εξατμιστή ή τη διαδικασία φλάς κενού. Με αυτή την διαδικασία καθαρότητα της γλυκερόλης αγγίζει το 85% και μπορεί να πουληθεί σε διυλιστή γλυκερόλης. Στη περίπτωση που υλοποιηθεί διεργασία εξευγενισμού γλυκερόλης η καθαρότητα της μπορεί να αγγίξει το ποσοστό του 99,5% έως 99,7% χρησιμοποιώντας διαδικασίες απόσταξης υπό κενό ή ιοντοαλλαγής.

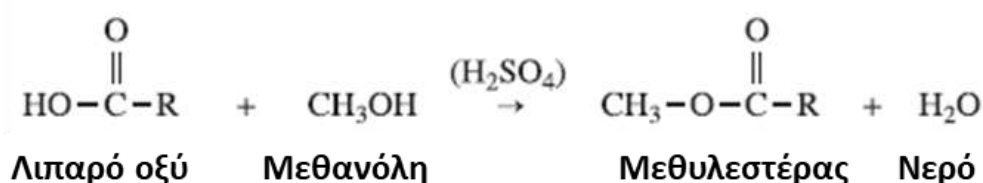
Από το ρεύμα του μεθυλεστέρα και της γλυκερόλης θα πρέπει να απομακρύνεται η μεθανόλη, η οποία θα πρέπει να προσελκύει το νερό που μπορεί να εισέρχεται στη διαδικασία. Η αφαίρεση του νερού γίνεται με στήλη απόσταξης και πρέπει να υλοποιηθεί η απομάκρυνση του πριν στην επιστροφή της μεθανόλης στη διαδικασία. Το στάδιο αυτό θεωρείται δύσκολο ιδιαίτερα σε περιπτώσεις που η αλκοόλη είναι αιθανόλη ή ισοπροπανόλη, διότι σχηματίζεται αζεότροπο με νερό και απαιτεί χρήση μοριακού κόσκινου για την απομάκρυνση του.

Σε περιπτώσεις που το έλαιο ή το λίπος περιέχουν μεγάλες ποσότητες ελευθέρων λιπαρών οξέων (FFAs) απαιτούνται ειδικές επεξεργασίες. Τα μαγειρικά έλαια, που έχουν χρησιμοποιηθεί περιέχουν συνήθως ποσότητες ελευθέρων λιπαρών οξέων (FFAs) από 2 έως 7% και τα ζωικά λίπη περιέχουν ποσότητες ελευθέρων λιπαρών οξέων (FFAs) από 5% έως 30%. Πρώτες ύλες με χαμηλή ποιότητα (λίπος) προσεγγίζουν ακόμα και το 100% των ελευθέρων λιπαρών οξέων (FFAs). Στην περίπτωση που γίνεται πρόσθεση αλκαλικού καταλύτη στις πρώτες ύλες τροφοδοσίας τότε τα ελεύθερα λιπαρά οξέα αντιδρούν με τον καταλύτη και δημιουργούν σαπούνι και νερό (Εικόνα 3).



Εικόνα 3: Αντίδραση καταλύτη και σχηματισμός σαπουνιού και νερό.

Για την κάλυψη της αντίδρασης με ένα αλκαλικό καταλύτη απαιτείται η ποσότητα των ελευθέρων λιπαρών οξέων (FFAs) να μην ξεπερνά το 5%, όμως η απαιτούμενη ποσότητα του καταλύτη αυξάνεται με στόχο να καλυφθεί η ποσότητα που χάθηκε στο σαπούνι. Το σαπούνι που δημιουργείται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης απομακρύνεται με τη γλυκερόλη ή εκπλένεται κατά την πλύση με νερό. Στην περίπτωση η ποσότητα των ελευθέρων λιπαρών οξέων (FFAs) ξεπερνά το 5% τότε το σαπούνι αναστέλλει τον διαχωρισμό των μεθυλεστέρων και της γλυκερόλης και προωθεί τον σχηματισμό γαλακτώματος κατά την πλύση με το νερό. Σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιείται όξινο καταλύτης (θειικό οξύ) με στόχο την εστεροποίηση των ελευθέρων λιπαρών οξέων σε μεθυλεστέρες (Εικόνας 4).



Εικόνα 4: Χρήση όξινου καταλύτη για την εστεροποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων σε μεθυλεστέρες

Η προαναφερόμενη διαδικασία χρησιμοποιείται ως προκατεργασία για τη μετατροπή των ελευθέρων λιπαρών οξέων (FFAs) σε πρώτες ύλες υψηλής περιεκτικότητας τους σε μεθυλεστέρες με συνέπεια την μείωση των ελευθέρων λιπαρών οξέων (FFAs). Το πετρέλαιο που έχει υποστεί κατεργασία με χαμηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFAs) έχει την δυνατότητα να διεστεροποιηθεί με έναν αλκαλικό καταλύτη για τη μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες. Ο Keim (1945) στην έρευνα του μελετά τη προαναφερόμενη προσέγγιση για τη μετατροπή φοινικέλαιου, που αποτελείται από 50,8% ελεύθερα λιπαρά οξέα σε μεθυλεστέρες, μεθανόλη 77% του βάρους ελαίου και θειικό οξύ 0.75% του βάρους του ελαίου και αναδεύτηκαν στους 69°C για 60 λεπτά. Μετά την εξουδετέρωση έγινε προσθήκη μεθοξείδιο του νατρίου σε ποσοστό 1,25% και το μείγμα αναδεύτηκε για ακόμα κάποιο χρονικό διάστημα στους 50°C [31].

Μετά την ανάλυση το αποτελέσματα οδήγησαν σε 97% απόδοση έχοντας όμως τιμή υπολειμματικού οξέος 5% παλμικό οξύ. Η αντίδραση είναι ατελής και αυτό οφείλεται στο νερό που περιέχεται στο μείγμα. Όπως διακρίνεται και στην αντίδραση υπάρχει ο σχηματισμός νερού με συνέπεια στην περίπτωσης συσσώρευσης να διακοπή η αντίδραση και να μην ολοκληρωθεί. Πειραματικές μελέτες των Kawahara Y. και Ono T. (1979) αναφέρουν ότι η αλκοόλη μπορεί να διαχωριστεί από το προεπεξεργασμένο έλαιο ή λίπος μετά την αντίδραση. Με την απομάκρυνση της αλκοόλης γίνεται ταυτόχρονη απομάκρυνση του νερού που έχει σχηματιστεί από την αντίδραση εστεροποίησης και επιτρέπει ένα δεύτερο στάδιο εστεροποίησης ή διεξαγωγή απευθείας σε διεστεροποίηση που καταλύεται με αλκάλια [63]. Οι Jeromin et al. (1987) έχουν αναφέρει τη χρήση όξινων ρητινών ανταλλαγής ιόντων σε συσκευασμένη κλίνη για την προεπεξεργασία [64].

Οι Haas et al. (2002, 2003) απέδειξαν ότι η εστεροποίηση που καταλύεται με οξέα έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοντίζελ από χαμηλής ποιότητας

παραπροϊόντα της βιομηχανίας εξευγενισμού πετρελαίου, όπως το σαπούνι. Το Soapstock είναι ένα μείγμα νερού, σαπουνιών και ελαίου, το οποίο ξηραίνεται, σαπωνοποιείται και εστεροποιείται είτε με μεθανόλη είτε κάποια απλή αλκοόλη κάνοντας χρήση ένα ανόργανο οξύ ως καταλύτη. Η διαδικασία στηρίζεται στη μεγάλη περίσσεια αλκοόλ και το κόστος ανάκτησης αυτής της αλκοόλης καθορίζει τη σκοπιμότητα της διαδικασίας [65,66].

Οι Zhang et al. (2003) αναθεώρησαν τις συνήθεις διαδικασίες παραγωγής βιοντίζελ, και συμπεριέλαβαν προσομοίωση διαδικασία χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα HYSYS. Από την οικονομική άποψη προέκυψε ότι η χρήση των πρώτων υλών απόβλητου μαγειρικού ελαίου παρείχε υψηλότερο ποσοστό απόδοσης από τα ραφιναρισμένα φυτικά έλαια, ακόμη και μετά την συμπερίληψη του πρόσθετου κεφαλαίου και του κόστους λειτουργίας της προκατεργασίας που καταλύεται με οξύ [67,68].

Το βασικό κριτήριο για την ποιότητα του βιοντίζελ είναι η τήρηση των κατάλληλων προτύπων, για παράδειγμα στις Η.Π.Α. το πρότυπο είναι ASTM D 6751-02 το οποίο δίνει την απαιτούμενη έκταση αντίδρασης μέσω προδιαγραφών για την ολική γλυκερόλη που παραμένει στο καύσιμο. Η ολική γλυκερόλη ορίζεται ως το άθροισμα της ελεύθερης και συνδεδεμένης γλυκερόλης και η δεσμευμένη γλυκερόλη είναι ίση με το τμήμα γλυκερόλης των υπολειμματικών μονογλυκεριδίων, διγλυκεριδίων και τριγλυκεριδίων. Η ποσότητα της υπολειμματικής μεθανόλης, του καταλύτη, του σαπουνιού και της γλυκερόλης ελέγχεται από τα όρια του σημείου ανάφλεξης του καυσίμου, της στάθμης τέφρας και της ελεύθερης γλυκερόλης. Όταν πληρούνται αυτά τα όρια, το βιοντίζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις περισσότερες σύγχρονες μηχανές χωρίς τροποποιήσεις διατηρώντας παράλληλα την αντοχή και την αξιοπιστία του κινητήρα.

2. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ BIODIESEL

2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε αυτό το σημείο της πτυχιακής εργασίας θα πραγματοποιηθεί μια ανάλυση του διαγράμματος ροής της διαδικασίας βιοντίζελ μέσα από τις εγκαταστάσεις μια μονάδας παράγωγης. Η βασικές εγκαταστάσεις μιας μονάδας είναι οι ακόλουθες [69]:

- Εγκατάσταση προεπεξεργασία φυσικών ελαίων και λιπών
- Εγκατάσταση διάσπασης λίπους
- Εγκατάσταση καθαρισμού γλυκού νερού
- Συγκέντρωση με γλυκό νερό
- Εγκατάσταση αποστάξεως γλυκερίνης
- Εγκατάσταση αποστάξεως λιπαρών οξέων
- Εγκατάσταση κλασματικής απόσταξης
- Εγκατάσταση υδρογόνωσης
- Εγκατάσταση παραγωγής βιοντίζελ



Εικόνα 5: Μονάδα παραγωγής Βιοντίζελ [69]

2.2. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΛΑΙΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΩΝ

Οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στα ελαιοχημικά προϊόντα περιλαμβάνουν ένα πλήθος ουσιών οι οποίες προέρχονται από την τροποποίηση των φυσικών ελαίων και λιπών μέσα από κάποιες φυσικές και χημικές διεργασίες. Ως βασική προδιαγραφή είναι απομάκρυνση ακαθαρσιών που περιέχονται στην πρώτη ύλη όπως υποπροϊόντα που μπορούν να προκαλέσουν εκφυλισμό πρωτεϊνών, τέφρα, σαπούνια και υλικά χρωματισμού. Η καλή ποιότητα ελαιοχημικών οφείλεται στην παραγωγική τους διαδικασία η οποία περιλαμβάνει προκατεργασία με διήθηση της πρώτης ύλης με μια ποσότητα λεύκανσης (ενεργοποιημένη), η οποία κυμαίνεται από 0,1% έως και 2%. Όσο αφορά την ποσότητα αργίλου που προκύπτει μπορεί να περιέχει έως και 40% λιπαρού υλικού, εκ του οποίου δημιουργείται η ποσότητα του αποβλήτου (ιλύς) που συγκρατεί τη διαδικασία προεπεξεργασίας.



Εικόνα 6: Εγκατάσταση προεπεξεργασία φυσικών ελαίων και λιπών [70]

Τα βασικά πλεονεκτήματα που παρουσιάζονται σε αυτή την εγκατάσταση προεπεξεργασίας φυσικών ελαίων και λιπών είναι τα ακόλουθα [70]:

- Ο άρτιος σχεδιασμός της εγκατάστασης προεπεξεργασίας εξασφαλίζει την υψηλή ποιότητα του προϊόντος.
- Η ποροεπεξεργασία υποβαθμισμένων λιπών και ελαίων εξοικονομεί κεφάλαια και λειτουργικά έξοδα στη μονάδα διεστεροποίησης.
- Δυνατότητα επεξεργασίας ποικιλίας τροφοδοτικών αποθεμάτων βιοντίζελ στον ίδιο εξοπλισμό.

Εφαρμογή: Οξύ (λάδι), χρησιμοποιημένο μαγειρικό λάδι, ακατέργαστο λίπος, ανακυκλωμένο και υψηλού χρώματος πετρέλαιο.

2.3. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΛΙΠΟΥΣ

Η παραγωγή ελεύθερων λιπαρών οξέων και γλυκερίνης απαιτεί την μια διαδικασία διαίρεσης των λιπών και των ελαίων. Οι εγκαταστάσεις διάσπασης λιπών και ελαίων μπορούν να λειτουργούν είτε σε διακοπτόμενη είτε σε συνεχή λειτουργία. Ωστόσο σε κάθε περίπτωση απαιτούν συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση συγκεκριμένα οι θερμοκρασίες των εγκαταστάσεων κυμαίνονται από 210 έως 250 °C και οι πιέσεις από 30 έως 60 bar. Οι προαναφερόμενες διαδικασίες έχουν ληφθεί υπόψη σε περιπτώσεις που δεν απαιτείται η προσθήκη κάποιου καταλύτη.

Μια υψηλή απόδοση διάσπασης μπορεί να επιτευχθεί όταν το γλυκό νερό ή το γλυκερικό νερό διαχωρίζεται από το λίπος. Η υψηλή απόδοση μπορεί να χαρακτηριστεί όταν το ποσοστό αγγίζει 97% διάσπαση. Τα ακατέργαστα λιπαρά οξέα αφήνονται να εξατμιστούν στην ατμόσφαιρα και ο ατμός συμπυκνώνεται με ψύξη. Μετά την αφαίρεση της πλωτής λιπαρής ύλης το νερό αποστραγγίζεται. Τα λιπαρά οξέα (CFA) αποστέλλονται για απόσταξη. Το γλυκερικό νερό, το οποίο μπορεί να περιέχει περίπου το ένα πέμπτο της γλυκερίνης, μπορεί να καθαριστεί περαιτέρω με κατεργασία ασβέστου και με φίλτρα. Αυτό στη συνέχεια χρησιμοποιείται για την παραγωγή γλυκερίνης [71].

Τα βασικά πλεονεκτήματα που παρουσιάζονται σε αυτή την εγκατάσταση διάσπασης λίπους είναι τα εξής:

- Παροχή υψηλής πίεσης (60 bar)
- Υψηλό επίπεδο παραγωγικότητα
- Περισσότερος βαθμός διάσπασης πετρελαίου / λίπους
- Εξαιρετική απόδοση προϊόντος
- Μικρό ποσοστό μόλυνσης
- Μικρή απαίτηση συντήρησης
- Χαμηλό κόστος συντήρησης
- Χαμηλή κατανάλωση ατμού
- Δεν υπάρχει υλικό ρύπανσης στο εσωτερικό



Εικόνα 7: Εγκατάσταση διάσπαση λίπους [71]



Εικόνα 8: Εγκατάσταση διάσπαση λίπους [71]

Εφαρμογή: Λιπαρό οξύ

2.4. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΓΛΥΚΟΥ ΝΕΡΟΥ

Ο καθαρισμός του γλυκού νερού πραγματοποιείται μετά την διαδικασία της διάσπασης. Στην ουσία το γλυκό νερό προέρχεται από το πύργο διάσπασης ο οποίος έχει θερμοκρασία που κυμαίνεται από 60 έως 70 °C χρησιμοποιώντας τον ατμό από τον θερμαντήρα. Εν συνεχεία το νερό απελευθερώνεται σε ένα δοχείο αντίδρασης όπου γίνεται προσθήκη χημικών ουσιών όπως στυπτηρία διπλό θειικό άλας του καλίου και του αργίλου γνωστό ως alum ($(SO_4)_2$), υδροξείδιο νατρίου (NaOH), χλωριούχο σίδηρο ($FeCl_2$) και υδροχλωρικό οξύ (HCl). Η ανάμιξη του νερού και των χημικών ουσιών πραγματοποιείται με ανάδευση η οποία ενεργεί με αέρα εντός του δοχείου αντίδρασης. Οι χημικές ουσίες αντιδρούν με τις ακαθαρσίες που περιέχονται στο γλυκό νερό και δημιουργούν ένα στερεό κατάλοιπο (ίζημα). Έπειτα το νερό περνά μέσα από το φίλτρο όπου η ακατέργαστη γλυκερίνη έχει την δυνατότητα να διαπεράσει του πόρους του φίλτρου και να οδηγηθεί με κατάλληλο αγωγό – σωλήνωση σε μια ενδιάμεση δεξαμενή όπου και συλλέγεται. Το ίζημα που αποτελεί τις ακαθαρσίες συλλαμβάνονται από το φίλτρο το οποίο πρέπει να αφαιρείται σε τακτά χρονικά διαστήματα και να καθαρίζεται. Σε περιπτώσεις που ο καθαρισμός του δεν είναι δυνατόν να υλοποιηθεί πρέπει να αντικατασταθεί [70-72].



Εικόνα 9: Εγκαταστάσεις καθαρισμού γλυκού νερού [70]

Εφαρμογή: Γλυκό νερό από τη διάσπαση λίπους, τη σαπουνάδα, το βιονιζέλ.

Ωστόσο, μετά την διαδικασία καθαρισμού υλοποιείται και η διαδικασία συγκέντρωσης του γλυκού νερού. Το νερό μετακινείται με την βοήθεια μιας αντλίας από τον θάλαμο καθαρισμού στον θάλαμο συγκέντρωσης. Το νερό της γλυκερίνης περνά αρχικά από τον θερμαντήρα τροφοδοσίας και στην συνέχεια από τον εξατμιστή πρώτου αποτελέσματος όπου αυξάνεται η θερμοκρασία περίπου κατά 130 °C και δίνοντας ατμό με πίεση που κυμαίνεται από 8 έως 10 bar.

Στην συνέχεια πραγματοποιείται αφαίρεση της υγρασίας και το γλυκό νερό επιστρέφει στο εξατμιστή πρώτου αποτελέσματος με στόχο την θέρμανση του. Έπειτα το γλυκό νερό περνά από εξατμιστές δεύτερου και τρίτου αποτελέσματος διαδοχικά όπου η θερμοκρασία διατηρείται 80 και 50 °C αντίστοιχα για κάθε εξατμιστή. Δηλαδή με το πέρασμα του γλυκού νερού από τους εξατμιστές παρατηρείται σε κάθε στάδιο μείωση της θερμοκρασίας. Το συμπύκνωμα συλλέγεται στο δέκτη συμπυκνωμάτων και επαναχρησιμοποιείται ως νερό επεξεργασίας για τον πύργο διάσπασης [70-71].

2.5. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΑΠΟΣΤΑΞΕΩΣ ΓΛΥΚΕΡΙΝΗΣ

Από την διαδικασία της διαίρεσης με προ –συγκέντρωση τα διαλύματα της γλυκερίνης έχουν την δυνατότητα να περιέχουν 15 μέρη ανά 25 γλυκερόλης. Η απόσταξη πραγματοποιείται σε συσκευασμένες στήλες όπου τα απόβλητα – ακαθαρσίες που μπορεί να είναι είτε κοκκοποιημένες είτε διαλυμένες διαχωρίζονται και με την διαδικασία της απόσταξης απομακρύνεται η καθαρή γλυκερίνη. Αξιοσημείωτο είναι ότι σε περίπτωση που διακριθεί ότι η περιεκτικότητα σε άλας της γλυκερίνης κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα τότε η συσκευή

συμπύεσης αλατιού μειώνει τα βαρέα κλάσματα εκ των οποίων δίνεται η δυνατότητα περαιτέρω καθαρισμού. Το τελικό προϊόν έχει μια απόχρωση κίτρινη όπου δεν είναι αποδεκτή για την χρήση σε πλήθος εφαρμογών με συνέπεια να απαιτείται λεύκανση με ενεργοποιημένο άνθρακα σταθερής κλίνης. Τονίζεται ότι σε περιπτώσεις που το άλας δεν φτάσει στα επιθυμητά όρια τότε το προϊόν είτε απορρίπτεται είτε χρησιμοποιείται σε εφαρμογές που δεν δημιουργεί προβλήματα (π.χ. γεωργία).



Εικόνα 10: Εγκατάσταση απόσταξης γλυκερίνης (δεξαμενή) [70]



Εικόνα 11: Εγκατάσταση απόσταξης γλυκερίνης (σωληνώσεις) [70]

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζονται στην εγκατάσταση της απόσταξης της γλυκερίνης είναι τα εξής:

- Δυνατότητα συνεχούς λειτουργίας
- Λιγότερο χημική επεξεργασία
- Χαμηλό ποσοστό απωλειών γλυκερίνης
- Καλύτερο χρώμα (σύμφωνα με προδιαγραφές)
- Υψηλή απόδοση

Εφαρμογή: Εμπορική / Τεχνική / Pharma Βαθμολογία.

2.6. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΑΠΟΣΤΑΞΕΩΣ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ

Τα λιπαρά οξέα που διαχωρίζονται από τα τεμαχισμένα φυτά είναι ακατέργαστα και περιέχουν 2 έως 5% γλυκερίδια, ολιγομερή και προϊόντα οξειδωσης. Μία μονάδα απόσταξης λιπαρών οξέων λειτουργεί σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 160 - 250 °C και πίεση 2 έως 20 milli bars. Τα λιπαρά οξέα που παράγονται έχουν ελαφριές αποχρώσεις. Όσο αφορά τα άκρα του φυτού ψύχοντα, συμπυκνώνονται και στη συνέχεια μεταφέρονται με στόχο περαιτέρω επεξεργασία και τελική απόρριψη. Από την ολοκλήρωση της συνεχούς απόσταξης δημιουργείται μια υπολειμματική ύλη η οποία περιέχει ποσότητα λιπαρών οξέων. Με στόχο την εκμετάλλευση και αυτών των ποσοτήτων η ύλη αυτή είτε χρησιμοποιείται σε παραγωγές χαμηλής ποιότητας είτε επαναλαμβάνεται η διαδικασία υδρόλυσης και απόσταξης σε παρτίδες. Οι μονάδες απόσταξης λιπαρών οξέων (πύργοι απόσταξης) έχουν την δυνατότητα να παράγουν διάφορα κλάσματα λιπαρών οξέων ρυθμίζοντας και αλλάζοντας την πίεση των ατμών. Επιπλέον παρουσιάζεται και η δυνατότητα κλασμάτωσης με μερική κρυστάλλωση σε χαμηλές θερμοκρασίες [70]



Εικόνα 12: Εγκατάσταση απόσταξης λιπαρών οξέων [70]



Εικόνα 13: Εγκατάσταση απόσταξης λιπαρών οξέων [70]

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζονται στην εγκατάσταση αποστάξεως λιπαρών οξέων είναι τα ακόλουθα:

- Ανάκτηση θερμότητας από την παραγωγή ατμού
- Αποτελεσματικός εναλλάκτης θερμότητας
- Καλύτερο χρώμα προϊόντος

Εφαρμογή: Βιομηχανία σαπουνιών, βιομηχανία ελαστικών, βιομηχανία καλλυντικών, φαρμακοβιομηχανία, χημική βιομηχανία

2.7. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ

Με την κλασματική απόσταξη διευκολύνεται ο διαχωρισμός μιγμάτων λιπαρών οξέων είτε σε μεμονωμένα συστατικά είτε σε σύνθετα τεμάχια. Τα λιπαρά οξέα κλασματοποιούνται σε στήλες κενού σε μορφή δομημένης συσκευασίας που παρέχουν υψηλή απόδοση διαχωρισμού και μικρή πτώση πίεσης. Οι ταινίες (φιλμ) που πέφτουν στοχεύουν στην σταδιακή εξάτμιση της υγρής φάσης και οι ατμοί που συμπυκνώνονται οδηγούνται στον επιφανειακό συμπυκνωτή. Η λειτουργία εξαρτάται άμεσα από τον ιδιαίτερο διαχωρισμό κλασμάτωσης.

Τα λιπαρά οξέα που δεν έχουν υποστεί κάποια κατεργασία ξηραίνονται και απαρώνονται με συνέπια να ακολουθεί η εξάτμιση τους στη στήλη κλασματοποίησης ένα (1) κάτω από υπολειμματικό κενό. Το κλάσμα ένα (1) απομακρύνεται από την κορυφή της στήλης. Το προϊόν βάσης της αυτής της στήλης (1) μεταφέρεται στο σημείο τροφοδοσίας της στήλης δύο (2) και εξατμίζεται υπό κενό. Ο επιφανειακός συμπυκνωτής της στήλης δύο (2)

είναι για την ανάκτηση θερμότητας από τη γεννήτρια ατμού που έχει υποστεί βλάβη από έναν τελικό συμπυκνωτή.

- Πρώτη στήλη - ξεχωριστή αλυσίδα λιπαρών οξέων: C8-C12
- Δεύτερη στήλη - ξεχωριστή αλυσίδα λιπαρού οξέος: C14-C12 ή C12-C14-C16
- Τρίτη στήλη - ξεχωριστή αλυσίδα λιπαρού οξέος: C16-C18



Εικόνα 14: Εγκατάσταση κλασματικής απόσταξης [70]

Το κλασματικό εργοστάσιο απόσταξης χαρακτηρίζεται από κάποια κύρια σημεία τα όποια είναι τα ακόλουθα:

- Εξατομικευμένος σχεδιασμός
- Βελτιστοποιημένη ανάκτηση θερμότητας
- Υψηλή καθαρότητα των κλασμάτων λιπαρών οξέων.

Εφαρμογή: Φαρμακευτική Βιομηχανία, Χημική Βιομηχανία

2.8. ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ

Η υδρογόνωση είναι μια διαδικασία που μπορεί να λάβει χώρα είτε πριν είτε μετά την διάσπαση. Η διαδικασία αυτή υλοποιείται με την παρουσία ενός καταλύτη όπου δίνει την δυνατότητα της διεξαγωγής μιας αντίδρασης μεταξύ του αιθυλενικού διπλού δεσμού ενός ακόρεστου λίπους και του υδρογόνου. Μια τυπική διεργασία υδρογόνωσης διεξάγεται σε θερμοκρασιακά όρια 180 έως 250 °C και όρια πίεσης που κυμαίνονται από 10 έως 25 bar. Τα όρια αυτά είναι ιδανικά για καταλύτες που στηρίζονται σε σίλικα τζελ.

Η διαδικασία υδρογόνωσης περιλαμβάνει μια εξωθερμική αντίδραση και η θερμότητα χρησιμοποιείται για την προθέρμανση του λίπους. Το λίπος που προκύπτει υδρογονώνεται και στη συνέχεια διηθείται ακολουθούμενο από μετα-εξευγενισμό διηθήσεως μέσω ενεργοποιημένων γαιών λεύκανσης για να απομακρυνθεί οποιοδήποτε ίχνος νικελίου [70].



Εικόνα 15: Εγκατάσταση υδρογόνωσης [70]



Εικόνα 16: Εγκατάσταση υδρογόνωσης [70]

2.9. ΜΟΝΑΔΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Το βιοντίζελ όπως έχει προαναφερθεί είναι μεθυλεστέρας λιπαρών οξέων (FAME) που δημιουργείται από την εστεροποίηση των φυτικών ελαίων και λιπών. Κατά την διαδικασία παραγωγής του βιοντίζελ, τα φυτικά έλαια περνούν από μια κατεργασία με όξινο καταλύτη ακολουθούμενο από εστεροποίηση των τριγλυκεριδίων του Tran από αλκοόλη με τη βοήθεια αλκαλικού καταλύτη / ενζύμου. Το βιοντίζελ θεωρείται αρκετές φορές ως ιδανικό καύσιμο αφού μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικό καύσιμο χωρίς να απαιτηθεί οποιαδήποτε μετατροπή στον κινητήρα. Μέχρι στιγμής σχεδιάζεται μόνο το 5% έως και το 20% μείγματος βιοντίζελ σε καύσιμο πετρελαίου παρά το γεγονός ότι δίνεται η δυνατότητα να εφαρμοστεί το βιοντίζελ ως υποκατάστατο του πετρελαίου ντίζελ. Η «στροφή» αυτή προς το βιοντίζελ οφείλεται στην ενεργειακή κρίση με την αυξητική τάση μείωσης των αποθεμάτων πετρελαίου καθώς επίσης και την περιβαλλοντική ευαισθητοποίηση [70].

Ένας από τους παγκοσμίως προμηθευτές τεχνολογίας για εγκαταστάσεις - μονάδες παραγωγής βιοντίζελ είναι η Muez-Hest, η οποία έχει δημιουργήσει ένα εργοστάσιο μεγάλης απόδοσης με μειωμένο κόστος για την παραγωγή βιοντίζελ, το οποίο έχει και δυνατότητες επεξεργασίας κάθε είδους λαδιών καθώς μπορεί να κάνει χρήση χρησιμοποιημένων ελαίων τηγανίσματος σε ποσοστό 100%. Η Muez-Hest παρέχει μια ξεχωριστή μονάδα απόσταξης πολλαπλών δυνατοτήτων για την επεξεργασία και την εξουδετέρωση ελαίων χαμηλής ποιότητας (π.χ. τηγανισμένα έλαια και έλαια με υψηλό FFA).



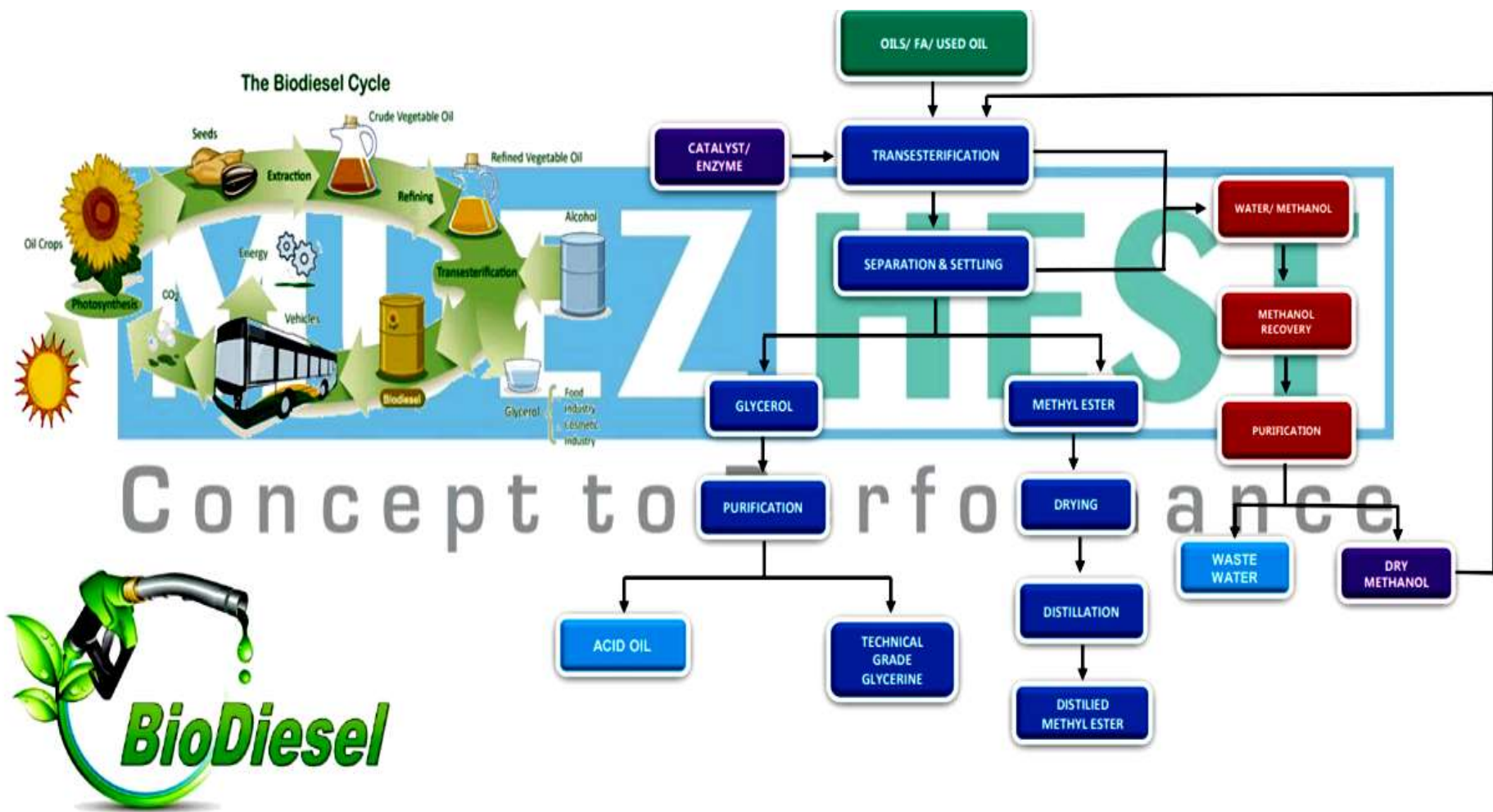
Εικόνα 17: Εγκαταστάσεις παραγωγής βιοντίζελ της εταιρίας Muez-Hest



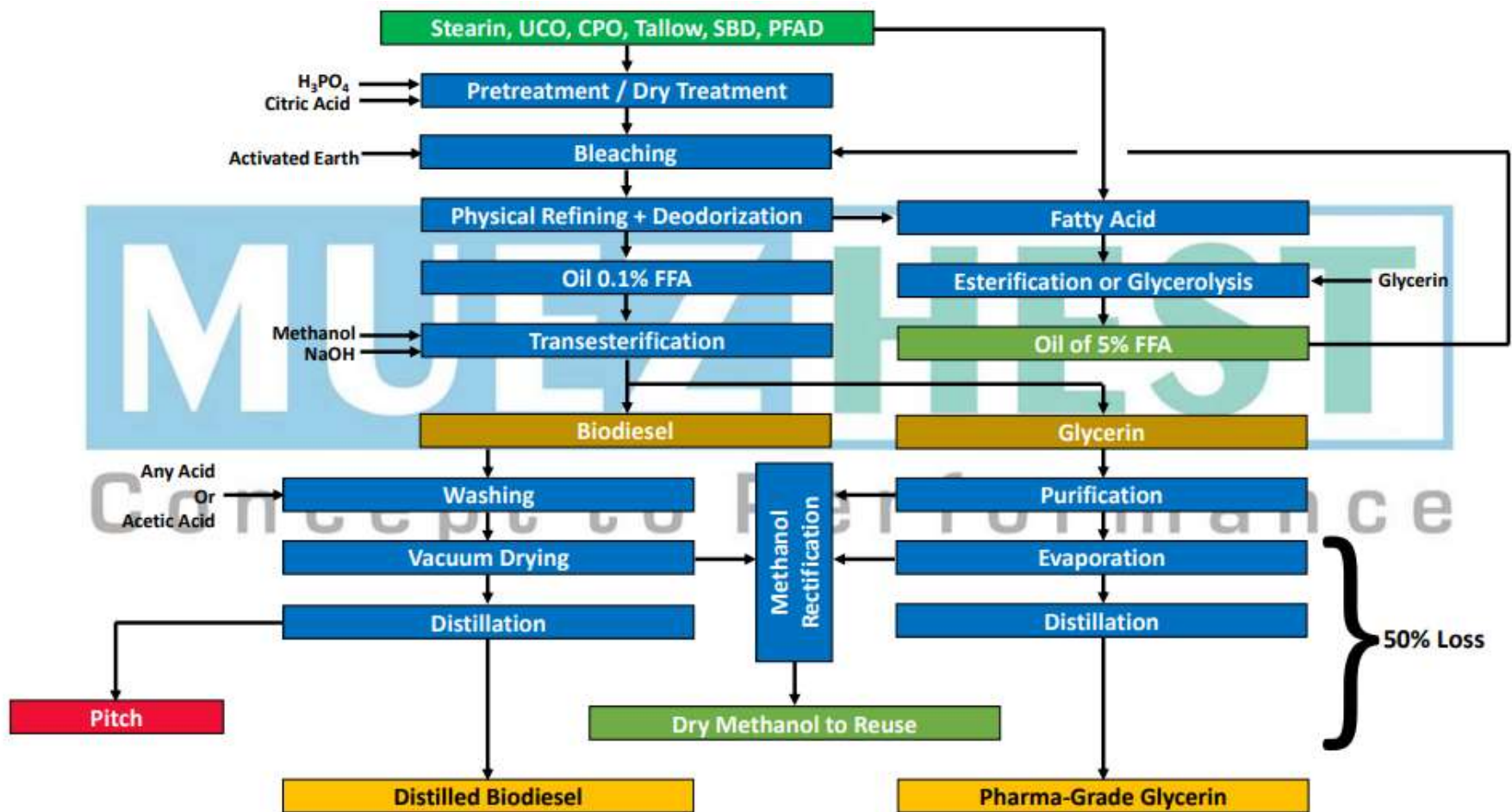
Εικόνα 18: Εγκαταστάσεις παραγωγής βιοντίζελ της εταιρίας Muez-Hest

Η εμπειρία σε εγκαταστάσεις που κάνουν χρήση διαλύτη, ειδικά στο τμήμα της απόσταξης, δημιουργούν ένα σύστημα απόσταξης και αποκατάστασης με αλκοόλη υψηλής απόδοσης έχοντας ως αρχή λειτουργίας του κανόνες ασφαλείας καθώς και ότι ορίζεται από την νομοθεσία και τα συστήματα διασφάλισης ποιότητας. Οι ρυθμίσεις που έχουν πραγματοποιηθεί σε κάθε στάδιο στην διαδικασία παραγωγής βιοντίζελ έχουν βελτιωθεί τόσο με αποτέλεσμα τα λύματα να είναι σχεδόν μηδενικά. Σε σύγκριση με άλλες διεργασίες, το σύστημά παραγωγής είναι επίσης ένα από τα λίγα όπου η παραγόμενη ακατέργαστη γλυκερίνη μπορεί εύκολα να επεξεργαστεί με καθαρότητα 99,8%, τηρώντας όλες τις διεθνείς παραμέτρους.

Οι τεχνικές προδιαγραφές του βιοντίζελ που παράγεται με τη διαδικασία αυτή πληρούν τις προδιαγραφές ASTM PS 121 και είναι συγκρίσιμες με το πετρέλαιο ντίζελ για εμπορική χρήση (Πίνακας 4 – Κεφάλαιο 1).



Σχήμα 7: Μονάδα παραγωγής βιοντίζελ [70]



Σχήμα 8: Διάγραμμα ροής εργοστασιακής μονάδας φυτών [70]

3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

3.1. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΜΕ ΕΝΖΥΜΙΚΗ ΔΙΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

Το βιοντίζελ όπως έχει προαναφερθεί χαρακτηρίζεται από υψηλό ιξώδες καθώς και της μειωμένης μεταβλητότητας με συνέπεια αν γίνει άμεση χρήση στους κινητήρες ντίζελ δημιουργούνται τα κάτωθι προβλήματα [73-74]:

- Υψηλές αποθέσεις άνθρακα
- Αποξήρανση της επένδυσης του κινητήρα
- Αποτυχία έγχυσης ακροφυσίων
- Σχηματισμό ελαστικού
- Πύκνωση λιπαντικού ελαίου
- Υψηλό σημείο νέφωσης και ροής

Με στόχο να αποφευχθούν τα ανωτέρω απαιτείται η τροποποίηση της πρώτης ύλης, η οποία επιτυγχάνεται με χημικά στα παράγωγά της έχουν ιδιότητες που μοιάζουν στο συμβατικό ντίζελ [73]. Σημειώνεται ότι τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και τα τριγλυκερίδια που περιέχονται στο έλαιο μειώνονται σε αλκυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAAEs) [75].

Οι βασικές μέθοδοι παραγωγής βιοντίζελ που είναι και διεθνώς αναγνωρισμένες είναι η πυρόλυση, η μικρογαλακτοποίηση και η μετεστεροποίηση. Στον Πίνακα 8 παρατίθενται οι προαναφερόμενες μέθοδοι και το βασικό χαρακτηριστικό κάθε μιας. [75-77]:

| Μέθοδος | Χαρακτηριστικά |
|--------------------|--|
| Πυρόλυση | περιλαμβάνει τη χημική αναγωγή των μορίων τριγλυκεριδίων σε FAAEs με την εφαρμογή υπερβολικής θερμότητας |
| Μικρογαλακτοποίηση | περιλαμβάνει τη χρήση διαλυτών για τη φυσική μείωση του ιξώδους της πρώτης ύλης |
| Μετεστεροποίηση | η ανταλλαγή του τμήματος αλκοόλης ενός εστέρα (που περιέχεται στην πρώτη ύλη) με άλλο τμήμα αλκοόλης, συχνά από άλλη αλκοόλη |

Πίνακας 8: Βασικές μέθοδοι παραγωγής βιοντίζελ

Στην συνέχεια ακολουθεί ο Πίνακας 9 και 10 όπου παρατίθενται το προφίλ των οξέων των ελαίων και λιπών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του βιοντίζελ [79-80].

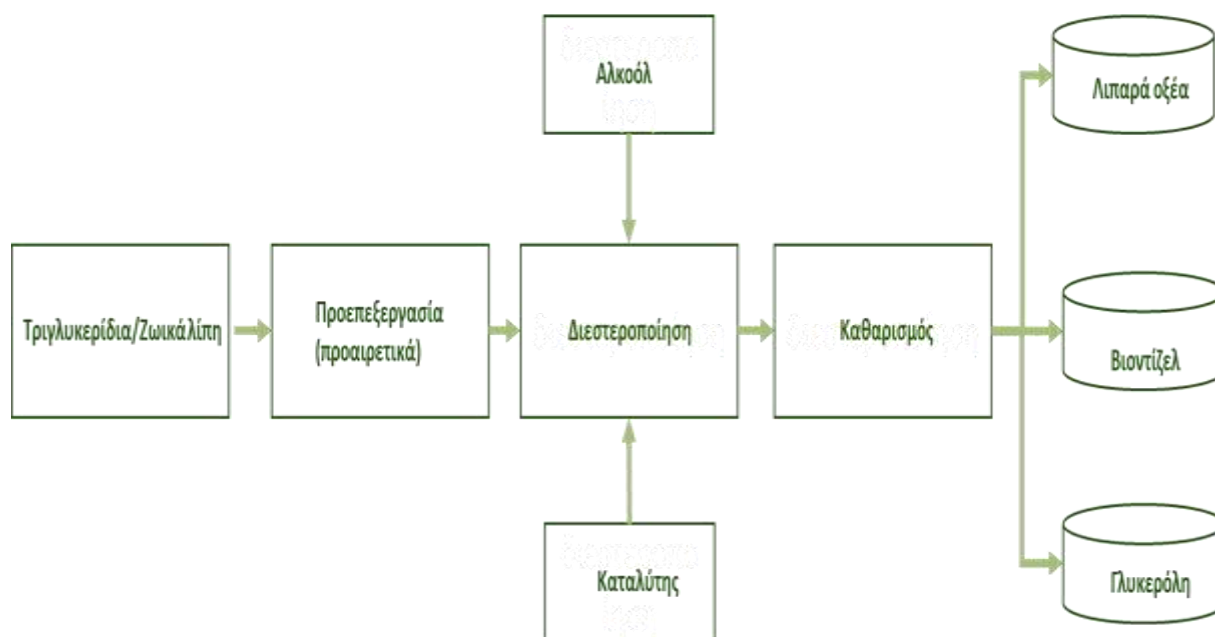
| Oil/fat | Arachidic (20:0) | Behemic (22:0) | Gadoleic/ gondoic (20:1) | Linoleic (18:2) | Linoleic (18:3) | Linolenic (18:3) |
|----------------|---------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| Canola | | | | | 22,3 | 8.2 |
| Cocomat | | | | | | |
| Cotton seed | | | | | 57,5 | |
| Groundnut | | | | | 23,0 | |
| Jatropha | 0,2 | | | | 36,2 | |
| Karanj | 1,6 | 5,4 | 1,2 | 1,4 | 17,7 | 3.6 |
| Microalgae | | | | | 2,2 | 0.9 |
| Olive | 0,4 | | 0,3 | | 8,5 | 0.7 |
| Palm oil | | | | | 10,1 | 0.2 |
| Peanut | 1,3 | 2,5 | | 1,2 | 32,0 | 0.9 |
| Rapeseed | | | | | 22,3 | 8.2 |
| Safflower seed | | | | | 77,0 | |
| Soybean | 0,3 | | | | 53,8 | 9.3 |
| Sunflower | 0,3 | | | | 62,4 | |
| Tallow | | | | | | |

Πίνακας 9: Προφίλ λιπαρών οξέων των ελαίων και λιπών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοντίζελ [54-55]

| Oil/fat | Oleic (18:1) | Palmitic (16:0) | Palmitoleic (16:1) | Stearic (18:1) | Other |
|----------------|-----------------|--------------------|-----------------------|-------------------|-------|
| Canola | 64,4 | 3,5 | | 0,9 | 0,7 |
| Cocomat | 6,0 | 5,0 | | 3,0 | 86,0 |
| Cotton seed | 13,3 | 28,3 | | 0,9 | |
| Groundnut | 51,6 | 8,5 | | 6,0 | 7,9 |
| Jatropha | 37,0 | 16,4 | 1,0 | 6,2 | 3,0 |
| Karanj | 51,8 | 10,2 | | 7,0 | 0,1 |
| Microalgae | 1,3 | 15,5 | 17,3 | 0,3 | 62,5 |
| Olive | 74,2 | 11,8 | 1,5 | 2,6 | |
| Palm oil | 40,5 | 42,6 | 0,3 | 4,4 | 1,9 |
| Peanut | 48,3 | 11,4 | | 2,4 | |
| Rapeseed | 64,4 | 3,5 | | 0,9 | 0,7 |
| Safflower seed | 13,5 | 7,3 | 0,1 | 1,9 | 0,2 |
| Soybean | 20,8 | 11,4 | | 44 | |
| Sunflower | 25,5 | 7,1 | | 4,7 | |
| Tallow | 44,5 | 29,0 | | 24,5 | 2 |

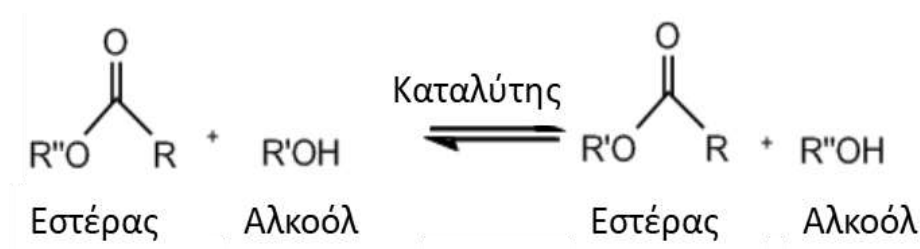
Πίνακας 10: Προφίλ λιπαρών οξέων των ελαίων και λιπών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοντίζελ (συνέχεια) [54-55]

Η διεστεροποίηση θεωρείται ως την πιο απλή μέθοδο παραγωγής βιοντίζελ έχοντας ως βασικό πλεονέκτημα το υψηλό ποσοστό αποτελεσματικότητας σε μεγάλες ποσότητες βιοντίζελ. Η σύγκριση έχει πραγματοποιηθεί με μεθόδους που δεν είναι τόσο φιλικές με το περιβάλλον, χαρακτηρίζονται από υψηλά παραγωγικά κόστη καθώς επίσης και από μικρά ποσοστά αποδόσεων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα μεθόδων σύγκρισης με την διεστεροποίηση είναι η πυρόλυση και μικρογαλακτωματοποίηση, δηλαδή με μεθόδους που χρησιμοποιούνται ευρέως [77]. Αυτό που θα πρέπει να σημειωθεί είναι ότι η διεστεροποίηση κατατάσσεται στις πιο δημοφιλείς μεθόδους παράγωγης βιοντίζελ αλλά είναι και η βασική μέθοδο επιλογής [77-80]. Στην συνέχεια ακολουθεί το διάγραμμα ροής της διεργασίας διεστεροποίησης (Σχήμα 9).



Σχήμα 9: Διάγραμμα ροής διεργασίας διεστεροποίησης [77]

Η κλασική οργανική αντίδραση, μετεστεροποίηση, πραγματοποιείται με βηματικές αναστρέψιμες αντιδράσεις ενός τριγλυκεριδίου (λίπος / έλαιο) με μια αλκοόλη για την δημιουργία εστέρων και γλυκερόλης. Γίνεται χρήση μικρής ποσότητας αλκοόλης με στόχο τη μετατόπιση της ισορροπίας προς το σχηματισμό εστέρων. Η βασική εξίσωση διεστεροποίησης (όπου η ομάδα R είναι ένα λιπαρό οξύ, το R' είναι το μήκος του δέκτη ακυλίου και το R'' είναι το υπόλοιπο μόριο τριγλυκεριδίου) απεικονίζεται παρακάτω (Εικόνα 19).



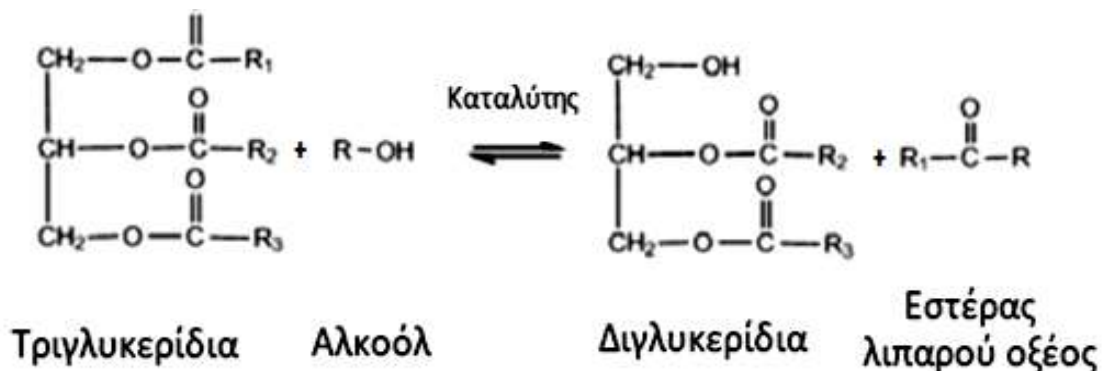
Εικόνα 19: Γενική εξίσωση για διεστεροποίηση.

Αποδέκτες ακυλίου της αντίδρασης μετεστεροποίησης μπορεί να είναι είτε καρβοξυλικά οξέα (όξινη λύση), είτε αλκοόλες (αλκοόλυση) είτε άλλος εστέρας (ενδοεστεροποίηση). Μόνο οι αλκοόλες και οι εστέρες έχουν την δυνατότητα να παράγουν τα αλκυλεστέρα λιπαρά οξέα (FAAEs) τα οποία συνιστούν το βιοντίζελ [81]. Οι αλκοόλες, είναι οι πιο συνηθέστεροι ακυλο-αποδέκτες, και παρουσιάζουν δυνατότητες για μετεστεροποίηση όπου περιλαμβάνουν τα ακόλουθα [73]:

- Μεθανόλη,
- Αιθανόλη,
- Προπανόλη,
- Βουτανόλη,
- Αμυλική αλκοόλη,
- Οκτανόλη
- Διακλαδισμένες αλκοόλες

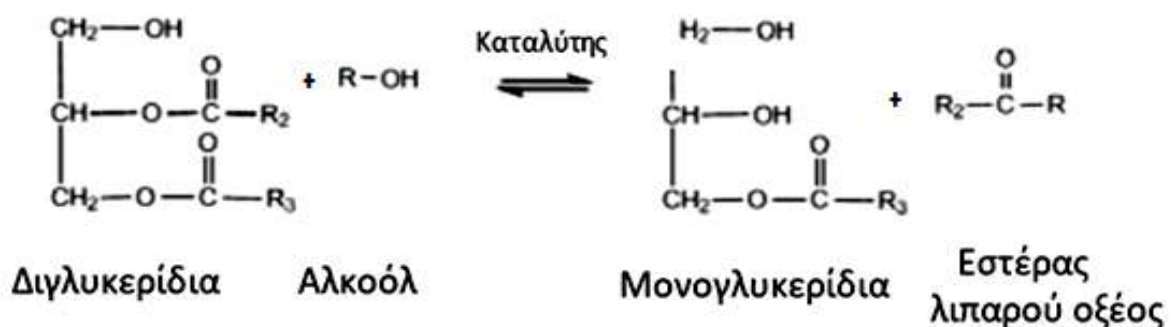
Η μετεστεροποίηση με χρήση αλκοόλης είναι μια ακολουθία τριών αναστρέψιμων διαδοχικών βημάτων. Στο πρώτο βήμα, τα τριγλυκερίδια μετατρέπονται σε διγλυκερίδια, στο δεύτερο βήμα τα διγλυκερίδια μετατρέπονται σε μονογλυκερίδια και στο τρίτο βήμα τα μονογλυκερίδια μετατρέπονται σε μόρια γλυκερίνης [80, 82-83]. Κάθε τμήμα μετατροπής δίνει ένα μόριο αλκυστερά λιπαρού οξέος (FAAE), καταλήγοντας συνολικά τρία αλκυλεστέρα λιπαρά οξέα (FAAEs) ανά μόριο τριγλυκεριδίου όπως περιγράφεται από τις ακόλουθες εξισώσεις [74]:

1. Μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε διγλυκερίδια:



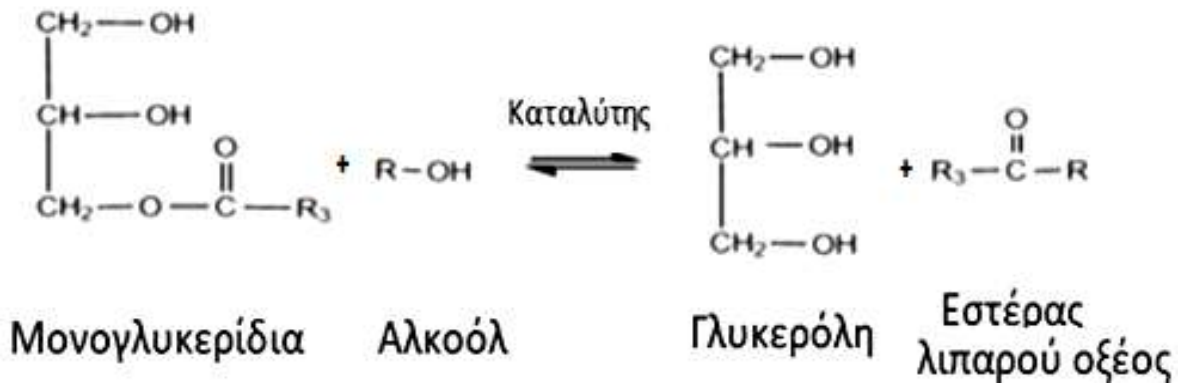
Εικόνα 20: Απεικόνιση μετατροπής τριγλυκεριδίων σε διγλυκερίδια.

2. Μετατροπή διγλυκεριδίων σε μονογλυκερίδια:



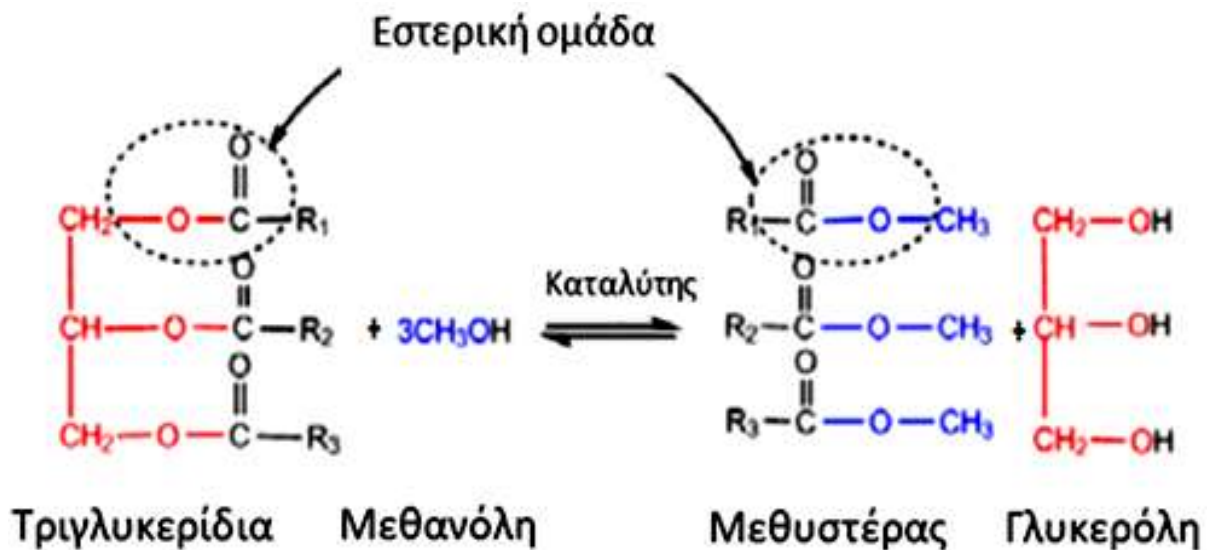
Εικόνα 21: Απεικόνιση μετατροπής Μετατροπή διγλυκεριδίων σε μονογλυκερίδια.

3. Μετατροπή μονογλυκεριδίων σε μόρια γλυκερίνης:



Εικόνα 22: Απεικόνιση μετατροπής μονογλυκεριδίων σε μόρια γλυκερίνης

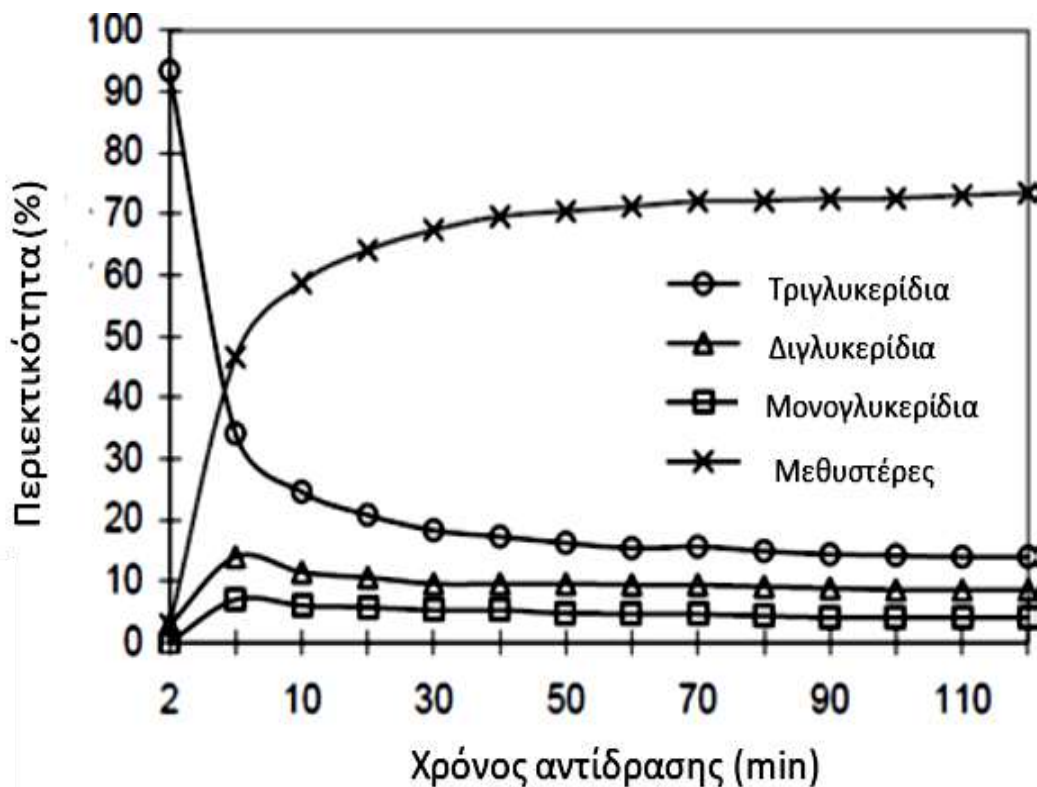
Η μεθανόλη κατατάσσεται στα πιο δημοφιλή αλκοολ, όπου γίνεται χρήση στη διαδικασία διεστεροποίησης λόγω της οικονομικότερης τιμής σε σύγκριση με άλλες αλκοόλες. Όταν γίνεται χρήση μεθανόλης στη διαδικασία, η αντίδραση είναι γνωστή ως μεθανόλη, όπως διακρίνεται στην ακόλουθη εξίσωση που απεικονίζεται στην Εικόνα 23.



Εικόνα 23: Τυπική αντίδραση μεθανόλυσης ηλιελαίου

Η Εικόνα 23 απεικονίζει μια τυπική αντίδραση μεθανόλυσης ηλιελαίου (Ηλιέλαιο: Μεθανόλη = 3:1 mol mol⁻¹, KOH = 0,5%. T = 25°C), όπου η συγκέντρωση τροφοδοσίας των τριγλυκεριδίων μειώνεται και το αναμενόμενο προϊόν (μεθυλεστέρες) αυξάνεται, με χαμηλές συγκεντρώσεις μερικών μονο - και διγλυκεριδίων [86]. Το βασικό αποτέλεσμα της χρήσης μιας αλκοόλης είναι η δημιουργία των επιθυμητών αλκυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAAEs) και ένα υποπροϊόν γλυκερόλης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε άλλες βιομηχανίες. Η πρώτη ύλη η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλότερη συγκέντρωση ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA's) μπορεί να προκαλέσει πρόβλημα σχηματισμού σαπουνιού και να δημιουργήσει υπό

αντιδράσεις υλικό, επηρεάζοντας έτσι την απόδοση. Ένα ελεύθερο λιπαρό οξύ είναι ένα που έχει ήδη διαχωριστεί από το μόριο της γλυκερόλης όταν η πρώτη ύλη έχει επαναλαμβανόμενη χρήση [92].



Σχήμα 10: Αντίδραση μεθανόλυσης ηλιελαίου [86]

Συνεπώς, υπάρχει ανάγκη προκαταρκτικής επεξεργασίας των ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA) πριν από τη μετεστεροποίηση χρησιμοποιώντας μεθόδους όπως εστεροποίηση οξέος ή ρητίνες ανταλλαγής ιόντων ή εκχύλιση με αλκοόλη [87 - 89]. Το επιτρεπόμενο περιθώριο των ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA) στην πρώτη ύλη είναι μικρότερο από 2,5% κατά βάρος και το στάδιο προεπεξεργασίας θεωρείται υποχρεωτικό πριν από τη διαδικασία μετεστεροποίησης όταν η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA) είναι μεγαλύτερη από 2,5% κατά βάρος.

Η διεστεροποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με την διαδικασία της ανάμιξης των αντιδραστηρίων. Όμως με στόχο την επιτυχή αντίδραση διεστεροποίησης, η παραγωγή πρέπει να πραγματοποιείται με την χρήση καταλύτη (αλκαλικά, οξέα, ένζυμα κ.ά.) [92]. Το είδος και ο τύπος του καταλύτη είναι βασικός παράγοντας για τα εξής [90]:

- Ποιότητα πρώτης ύλης
- Καθαρότητα της πρώτης ύλης
- Ρυθμός πραγματοποίησης αντίδρασης
- Έκταση απαιτούμενης επεξεργασίας μετά την αντίδραση

Με στόχο την επιτάχυνση της αντίδρασης αυξάνεται η θερμοκρασία. Η διαδικασία αυτή είναι πολύ ενεργητική και αναποτελεσματική και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η

απόδοση των αλκυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAAE) σε θερμοκρασία μικρότερη των 350 °C είναι πολύ χαμηλή και σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 400 °C αποικοδομούν τους εστερικούς δεσμούς [77]. Αυτό που θα πρέπει να σημειωθεί είναι ότι το μείγμα της αντίδρασης απαιτείται να διατηρείται στο σημείο βρασμού της αλκοόλης, δηλαδή σε θερμοκρασία που κυμαίνεται στους 71 με 72 °C, με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της αντίδρασης [80, 84].

Η αντίδραση ωστόσο επηρεάζεται από πλήθος παραγόντων όπως [84]:

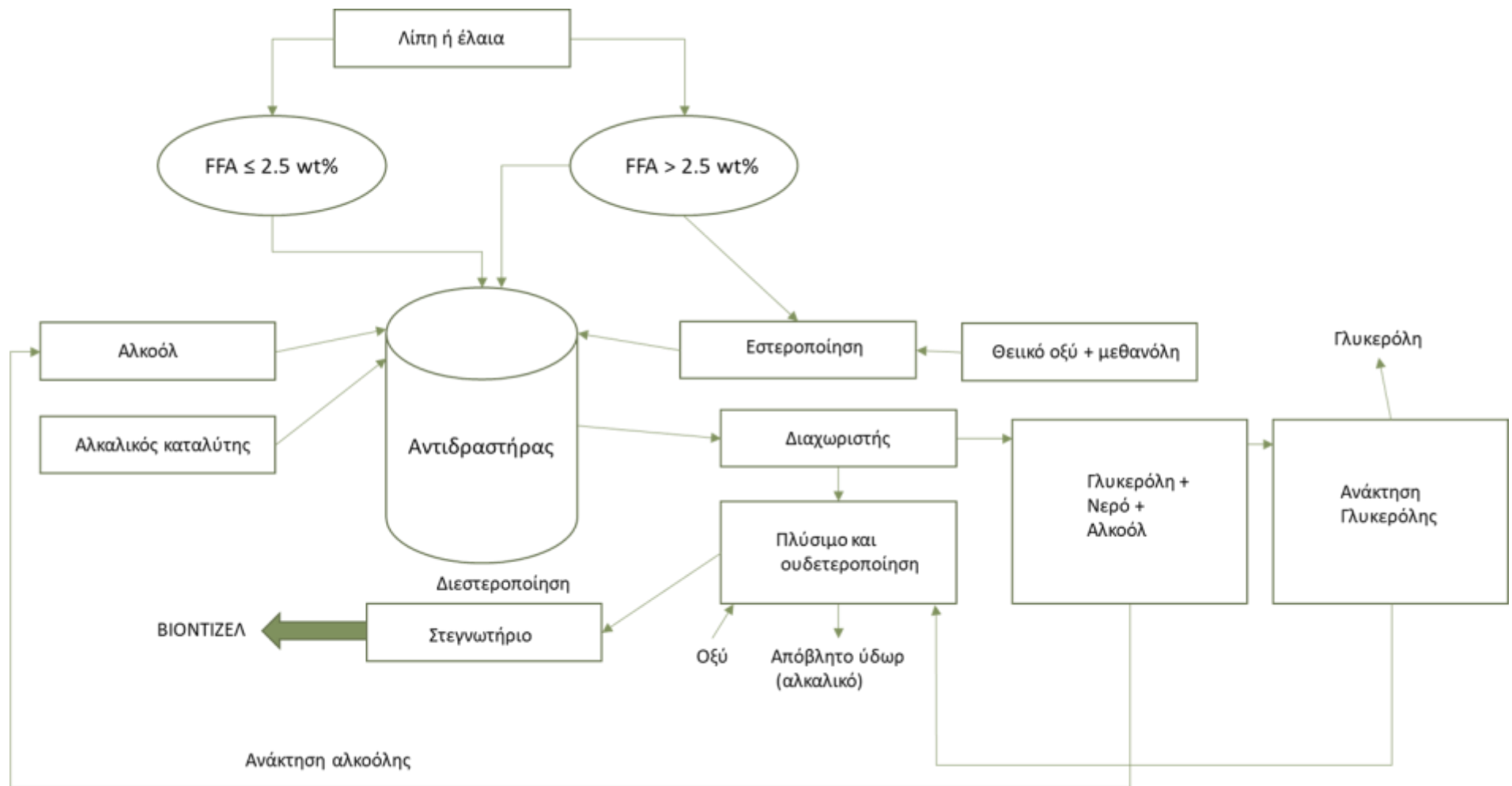
- Θερμοκρασία
- Μοριακή αναλογία αλκοόλης προς έλαιο
- Συγκέντρωση του καταλύτη
- Ένταση ανάμειξης

Όπως έχει προαναφερθεί η διαδικασία διεστεροποίησης καταλύεται από αλκάλια, οξέα ή ένζυμα. Όμως η χρήση αλκαλικών καταλυτών είναι 100% στον εμπορικό τομέα. Οι δημοφιλέστεροι αλκαλικοί καταλύτες είναι το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) και το υδροξείδιο του καλίου (KOH) και ακολουθούν καταλύτες όπως ανθρακικά, μεθοξείδιο, αιθοξείδιο νατρίου, προποξείδιο νατρίου και βουτοξείδιο νατρίου [80-81]. Μέτα από μελέτες αποδείχθηκε ότι οι χημικές ουσίες είναι οικονομικότερες διότι παρουσιάζουν πλεονεκτήματα όπως τον υψηλό ρυθμό μετατροπής των εστέρων σε περιβάλλον χαμηλής θερμοκρασίας και πίεσης καθώς έχουν βραχύ χρόνο αντίδρασης [84].

Ως βασικό μειονέκτημα της προαναφερόμενης τεχνολογίας είναι η ευαισθησία των αλκαλικών καταλυτών σε σχέση με την καθαρότητα της πρώτης ύλης. Η παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων και νερού στην πρώτη ύλη έχει σημαντική επίδραση στην αντίδραση μετεστεροποίησης [80, 84]. Στην συνέχεια ακολουθεί η διαγραμματική ροή της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ με την αλκαλική μέθοδο (Διάγραμμα 11).

Ένα από τα βασικά προβλήματα κατά την παραγωγή βιοντίζελ είναι τα απόβλητα που δημιουργούνται. Συγκεκριμένα για την παραγωγή ενός τόνοι βιοντίζελ παράγονται 2 τόνοι λυμάτων. Άρα θεωρείται επιτακτική ανάγκη η μεταγενέστερη επεξεργασία με συνέπεια να δημιουργούνται επιπλέον οικονομικά κόστη καθώς και περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις [78]. Οι καταλύτες δεύτερης εμπορικής αξίας είναι όξινοι καταλύτες (θειικό οξύ, υδροχλωρικό οξύ και σουλφονικό οξύ) όπου παρουσιάζουν υψηλή απόδοση, χωρίς την ύπαρξη διαβρωτικού χαρακτήρα οξέος, αργό ρυθμό αντίδρασης και οι υψηλότερες συνθήκες θερμοκρασίας περιορίζουν τη χρήση της τεχνολογίας για τις αντιδράσεις εστεροποίησης [82 -83].

Οι διεργασίες διεστεροποίησης οξέων και αλκαλίων είναι εντατικές σε ενέργεια και απαιτούν εκτεταμένη καταντή επεξεργασία [93]. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης μετεστεροποίησης, τα τελικά προϊόντα είναι μίγμα εστέρων, γλυκερόλης, μονο- και διακυλογλυκερολών, χρωστικών ουσιών, αλκοόλης που δεν αντέδρασε, καταλύτη και τρι, δι και μονογλυκεριδίων. Οι κατεργασίες που θα πρέπει να υλοποιηθούν μεταγενέστερα περιλαμβάνουν καθαρισμό πολλών βαθμίδων των τελικών προϊόντων και συγκεκριμένα περιλαμβάνει τον διαχωρισμό της γλυκερίνης με καθίζηση με βαρύτητα ή φυγοκέντρηση, την εξουδετέρωση του καταλύτη, την απόσπηση και την απομάκρυνση χρωστικών ουσιών [94].



Σχήμα 11: Σχηματική ροή διεργασίας για την παραγωγή βιοντίζελ με αλκαλική μέθοδο [84, 92]

Σύμφωνα με τα ανωτέρω προκύπτει ότι η ενζυματική διεστεροποίηση θεωρείται μια ελκυστική μέθοδος για την παραγωγή βιοντίζελ συγκρινόμενη με χημικές μεθόδους παραγωγής και αυτό οφείλεται στην μειωμένη ζήτηση της σε πρώτες ύλες, στη δυνατότητα μεταγενέστερης επεξεργασίας και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις [95]. Η χρήση καταλυτών ενζύμων εξαλείφει αυτά τα προβλήματα που έχουν σχέση με καταλύτες οξέων και αλκαλίων καθώς και άλλα οφέλη παραγωγής.

3.1.1. ΕΝΖΥΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΒΡΟΧΗ ΤΡΙΓΛΥΚΕΡΙΝΩΝ

Τα ένζυμα κατατάσσονται στους βιολογικούς καταλύτες που παρουσιάζουν την δυνατότητα εμφάνισης πλήθος χημικών αντιδράσεων εντός των περιορισμένων της ομοιόστασης ενός ζωντανού συστήματος. Επιπλέον, τα ένζυμα παρουσιάζουν αξιόλογες δυνατότητες στη μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων καθώς και στο αντίκτυπο των περιβαλλοντικών επιπτώσεων στις βιομηχανίες κυρίως χημικές και φαρμακευτικές. Τα τελευταία χρόνια παρουσιάζεται μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον στη χρήση ενζύμων στη σύνθεση διάφορων οργανικών ουσιών [96 -97].

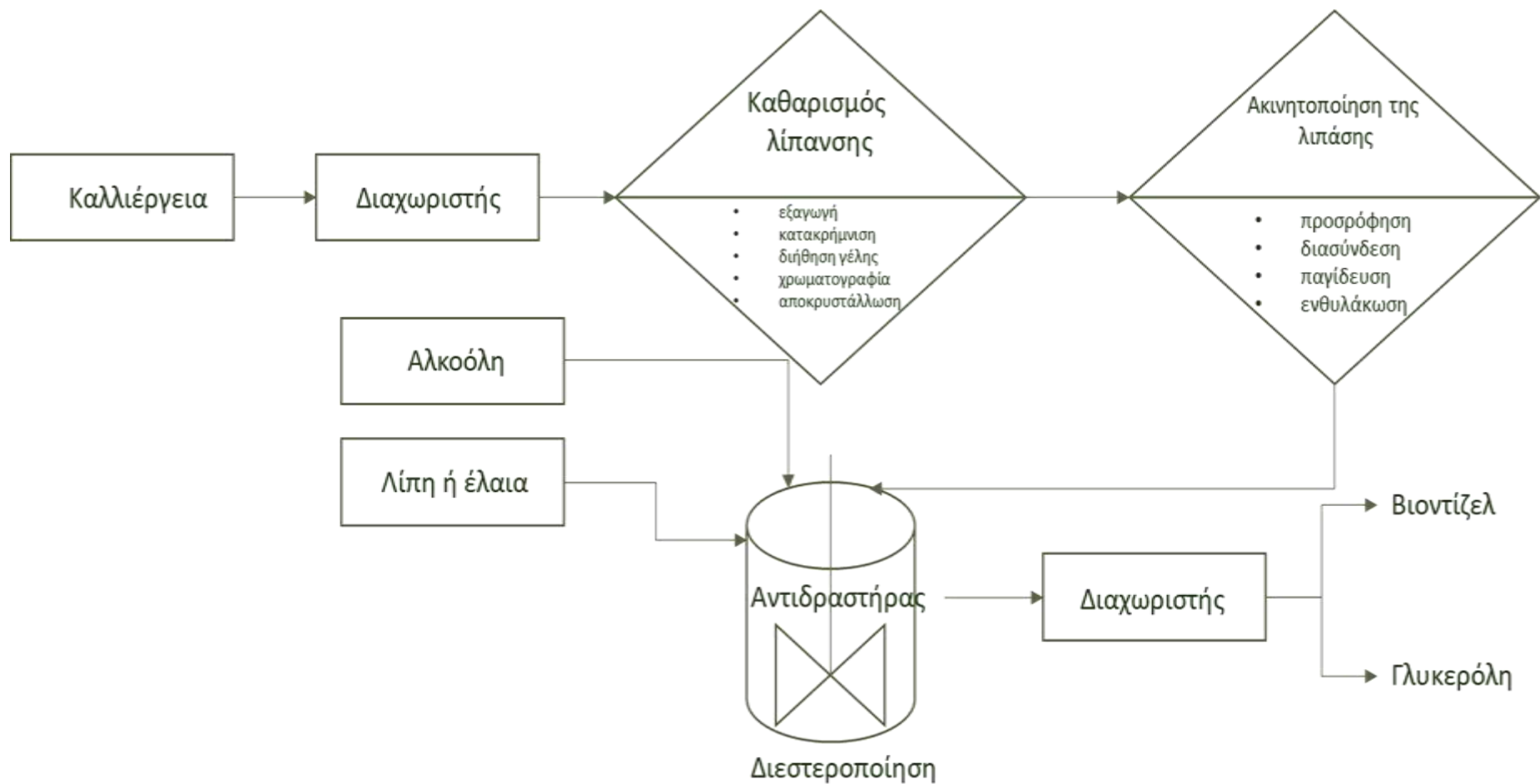
Τα προϊόντα έχει υλοποιηθεί εφαρμογή των ενζύμων είναι ποικίλα και τα βασικότερα είναι τα ακόλουθα[98]:

- Απορρυπαντικά παραγωγής
- Αλκοολούχα ποτά
- Κλωστούφαντουργικά προϊόντα
- Υδρόλυση αμύλου
- Παραγωγή φρουκτόζης
- Γενετική μηχανική
- Ημισυνθετικές πενικιλίνες
- Τα σπάνια σάκχαρα
- Ψήσιμο και αντιδράσεις που βασίζονται σε λιπάσες

Τονίζεται όμως ότι καταλυόμενες αντι-εστεροποιητικές αντιδράσεις με ένζυμα έχουν χρησιμοποιηθεί και στη παραγωγή ενδιάμεσων φαρμάκων, βιο-επιφανειοδραστικών ουσιών και λιπών [99].

Ακόμα το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί και στην ενζυματική προσέγγιση για την παραγωγή βιοντίζελ. Τεχνολογία βεβαία που ακόμα και σήμερα δεν έχει δοθεί ιδιαίτερη εμπορική σημασία παρά μόνο στην Κίνα όπου η πρώτη βιομηχανική κλίμακα για την παραγωγή βιοντίζελ στον κόσμο, με λιπάση ως καταλύτη σε χωρητικότητα 20.000 τόνων/έτος, είναι σε λειτουργία [100].

Στην συνέχεια ακολουθεί το διάγραμμα ροής (Σχήμα 12) για την ενζυματική παραγωγή βιοντίζελ με ακινητοποιημένη λιπάση.



Σχήμα 12: Ενζυματική παραγωγή βιοντίζελ με ακινητοποιημένη λίπαση [73].

Ωστόσο, κάθε τεχνολογία παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Στην συνέχεια καταγράφονται τα οφέλη από τη χρήση ενζύμων ως καταλύτη πάνω από τους καταλύτες οξέων και αλκαλίων είναι [101-104]:

- Κανένας σχηματισμός σαπουνιού.
- Δεν υπάρχει ικανότητα εστεροποίησης τόσο των ελευθέρων λιπαρών οξέων (FFA) όσο και των τριγλυκεριδίων σε μία βαθμίδα χωρίς την ανάγκη ενός σταδίου πλύσης.
- Ικανότητα χειρισμού μεγάλων διακυμάνσεων της ποιότητας των πρώτων υλών.
- Πρώτες ύλες δεύτερης γενεάς (έλαια μαγειρέματος, ζωικά λίπη και παρόμοια κλάσματα αποβλήτων) με υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA) και νερό.
- Μπορούν να καταλυθούν με πλήρη μετατροπή σε αλκυλεστέρες με σημαντικά.
- Λειτουργούν υπό ήπιες συνθήκες (που οδηγούν σε λιγότερη κατανάλωση ενέργειας) με χαμηλότερη αναλογία αλκοόλης προς πετρέλαιο σε σχέση με τους χημικούς καταλύτες.

Τα αρνητικά όμως που παρουσιάζονται στην τεχνολογία της ενζυματική διεστεροποίησης είναι εξίσου σημαντικά και είναι τα ακόλουθα [84, 105]:

- Μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης.
- Απαιτείται υψηλότερη συγκέντρωση καταλύτη για την ολοκλήρωση της αντίδρασης,
- Υψηλό κόστος παραγωγής
- Επανειλημμένη χρήση λιπάσης καθίσταται δυνατή μετά την ακινητοποίηση της λίπανσης στον φορέα, χάνει τη δράση της σε 100 ημέρες εφαρμογής.

3.2.1. ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΛΙΠΑΣΗΣ

Η ακινητοποίηση της λιπάσης είναι η μέθοδος όπου πραγματοποιείτε είτε προσκόλληση του ενζύμου σε ένα στερεό υπόστρωμα είτε ο περιορισμός του ενζύμου σε ένα συγκεκριμένο χώρο μιας περιοχής [95]. Ωστόσο, υπάρχουν και περιπτώσεις που η ακινητοποίηση μπορεί να είναι ο μετασχηματισμός ενός κινητού ενζύμου σε ένα ακίνητο που υπερνικά τον μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης ή / και την κατώτερη εναντιοεκλεκτικότητα [106]. Η μέθοδος της ακινητοποίησης της λιπάσης απαιτεί να ακολουθηθεί μια στρατηγική με στόχο των ακόλουθων πλεονεκτημάτων όπως είναι η επαναχρησιμοποίηση του ενζύμου, ο βατός διαχωρισμός του προϊόντος από το ένζυμο και η δυνατότητα διεξαγωγής συνεχών διεργασιών μέσω αντιδραστήρων πακεταρισμένης κλίνης.

Αξιόλογο είναι ότι δίνεται η δυνατότητα παρεμβάσεις των ιδιοτήτων των ενζύμων είτε θερμικών, είτε χημικών είτε μηχανικών κάνοντας τα ικανά να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές με σκληρότερες περιβαλλοντικές συνθήκες (pH, θερμοκρασία και οργανικοί διαλύτες). Η μέθοδος της μετεστεροποίησης για παραγωγή βιοντίζελ με λιπάση μπορεί εύκολα να διαχωριστεί από τα μόρια τριγλυκεριδίων, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, τη γλυκερόλη και τα

αλκυλεστέρα λιπαρά οξέα (FAAEs), γεγονός που κάνει την παραγωγή βιοντίζελ οικονομικά εφικτή [107].

Η παραγωγή ενζυματικού βιοντίζελ θεωρείται μια δαπανηρή σχετικά μέθοδος όπου το 90% του συνολικού της κόστους χρησιμοποιείται στη λιπάση και συγκεκριμένα είτε στη χρήση ενός δαπανηρού φορέα είτε στην χρήση ακριβών υλικών υποστήριξης. Για τα προαναφερόμενα απαιτείται ένα σύστημα στήριξης με σχετικά χαμηλό κόστος δίνοντας όμως την δυνατότητα η μεταφορά μάζας να είναι επαρκής με στόχο την αποτελεσματική αντίδραση [108]. Ωστόσο, έχουν παραγοντοποιηθεί σημαντικές έρευνες με στόχο την μείωση του κόστους των υλικών υποστήριξης αφού θεωρείται ο βασικός παράγοντας κόστους για την παραγωγή ενζυματικού βιοντίζελ [81].

Η επιλογή του ενζύμου εξαρτάται από πλήθος παραγόντων εκτός του κόστους και αυτοί είναι [95]:

- Μηχανική αντοχή
- Μικροβιακή αντοχή
- Θερμική σταθερότητα
- Χημική ανθεκτικότητα
- Χημική λειτουργικότητα
- Υδρόφοβο / υδρόφιλο χαρακτήρα
- Ικανότητα φόρτωσης.

Επιπλέον απαιτείται η ακινητοποίηση των ολόκληρων κυττάρων και των εξωκυτταρικών λιπάσεων με στόχο να είναι πανομοιότυπα με καταλύτες στερεάς φάσης οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε χημικές αντιδράσεις. Οι τεχνικές ακινητοποίησης απαριθμούνται πάνω από 100 αλλά κατηγοριοποιούνταν σε τέσσερις (4) βασικές κατηγορίες [103]:

- Προσρόφηση
- Εγκάρσια σύνδεση
- Παγίδευση
- Ενθυλάκωση

Οι τεχνικές ακινητοποίησης μπορούν επίσης να διαχωρίζονται σε χημικές ή περιοριστικές, οι οποίες περιλαμβάνουν την αλληλεπίδραση του ενζύμου με μια μήτρα μέσω είτε ενός χημικού δεσμού είτε ενός ενζύμου που περιέχεται εντός περιορισμένου χώρου [95]. Σημειώνεται ότι στις χημικές τεχνικές περιλαμβάνεται η προσρόφηση και η σταυροσύνδεση σε αντίθεση με τις φυσικές τεχνικές που περιλαμβάνεται η παγίδευση και τον εγκλεισμό σε κάψουλα [109-110]. Από τα προαναφερόμενα γίνεται άμεσα κατανοητό ότι κάθε τεχνική παρουσιάζει τα δικά της πολύπλοκα σημεία, διαφορετική δραστηριότητα ένζυμων καθώς και διαφορετικό βαθμό απόδοσης μετατροπής, όμως σε κάθε τεχνολογία ακινητοποίησης πραγματοποιείται βελτίωση των ιδιοτήτων του ενζύμου [106].

Σε κάθε περίπτωση όμως η επιλογή της τεχνικής ακινητοποίησης εξαρτάται από πλήθος παραγόντων όπως τις προδιαγραφές διεργασίες για τον καταλύτη (επιθυμητή δραστηριότητα ενζύμου, οικονομικό κόστος και επιθυμητές ιδιότητες της ακινητοποιημένης λιπάσης) [110, 112]. Τέλος τονίζεται ότι κάθε τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για εξωκυτταρικές όσο και για ενδοκυτταρικές λιπάσεις [106].

3.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΜΕΣΩ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΔΙΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

Όπως προαναφέρθηκε το βιοντίζελ παράγεται είτε από φυτικά έλαια είτε από ζωικά λίπη και αλκοόλη, μέσω αντίδρασης διεστεροποίησης. Η αντίδραση διεστεροποίησης είναι υπεύθυνη για τη μετατροπή του εστέρα (φυτικό έλαιο ή ζωικό λίπος) σε ένα μείγμα εστέρων λιπαρών οξέων που συνθέτουν το έλαιο (λίπος). Το βιοντίζελ παράγεται μέσα από τον καθαρισμό του μείγματός μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (fame). Με στόχο την αύξηση του ρυθμού αντίδρασης γίνεται χρήση ενός καταλύτη όπου είναι υπεύθυνος για το αν η μετεστεροποίηση μπορεί να είναι βασική, όξινη ή ενζυματική [23 - 26].

Έτσι η παραγωγή βιοντίζελ μέσω αντιδράσεων διεστεροποίησης κατηγοριοποιείται σε τρεις και είναι οι ακόλουθες [23 - 26]:

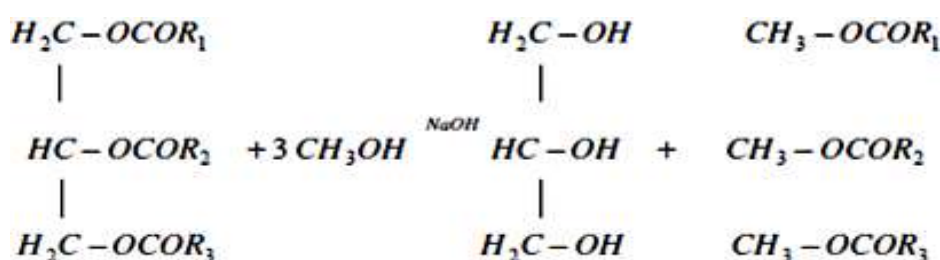
- Βασική: όπου χρησιμοποιείται σε όλες τις κλίμακες παραγωγής.
- Όξινη: όπου συναντάται με μικρότερη συχνότητα χρήσης στη βιομηχανική παραγωγή, μερικές φορές γίνεται χρήση ένα πρώτο στάδιο με πολύ όξινες πρώτες ύλες.
- Ενζυματική: όπου συναντάται σε μικρότερη συχνότητα η χρήση της, τα ένζυμα είναι συνήθως λιπάσες.

Η βασική αντίδραση μετεστεροποίησης δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

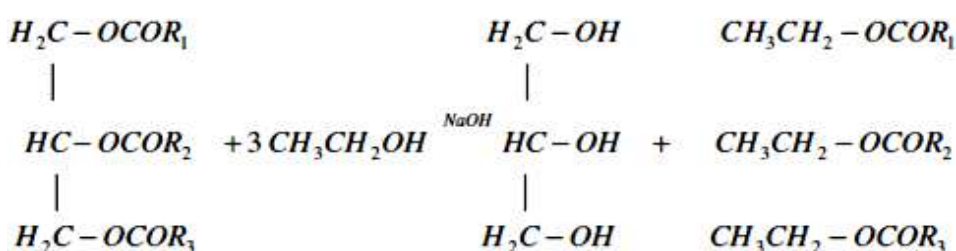


Όπου, το RCOOR' υποδεικνύει έναν εστέρα, το R''OH μία αλκοόλη, το R'OH άλλη αλκοόλη (γλυκερόλη), και το RCOOR'' ένα μείγμα εστέρων έναν καταλύτη cat.

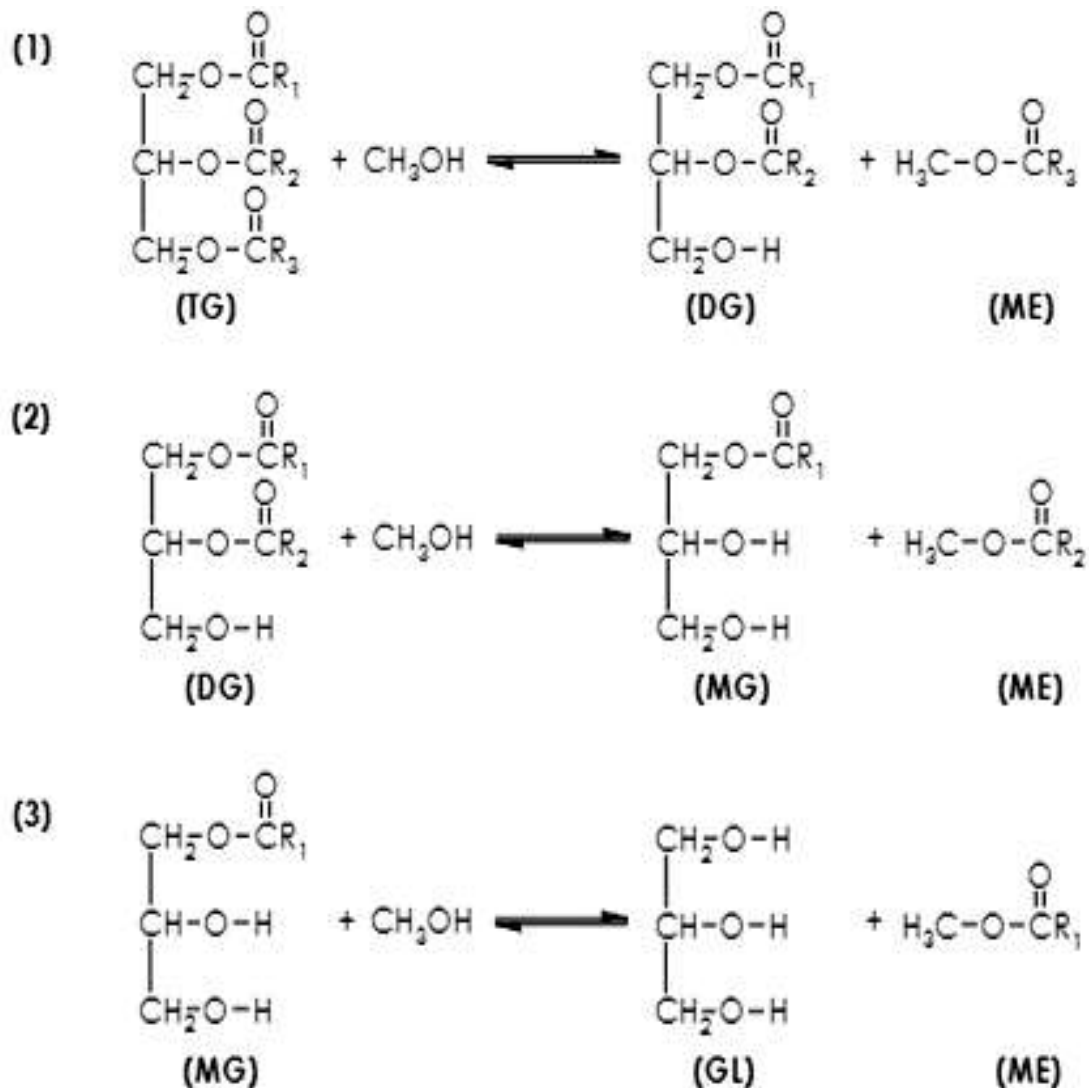
Όταν η μεθανόλη είναι η αλκοόλη, η οποία χρησιμοποιείται στη διεργασία εστεροποίησης, το προϊόν της αντίδρασης είναι ένα μείγμα μεθυλεστέρων. Στη περίπτωση που χρησιμοποιείται αιθανόλη, το προϊόν της αντίδρασης θα είναι ένα μείγμα αιθυλεστέρων. Ωστόσο και στις δύο περιπτώσεις, η γλυκερίνη θα είναι το συν προϊόν της αντίδρασης (Εικόνα 24 και 25).



Εικόνα 24: Βασική αντίδραση μετεστεροποίησης με μεθανόλη.



Εικόνα 25: Βασική αντίδραση μετεστεροποίησης με αιθανόλη.



Εικόνα 26: Διαδοχικά στάδια αντίδρασης μεστεροποίησης τριγλυκεριδών με μεθανόλη [134].

Η διεστεροποίηση θεωρείται ως το βασικότερο βήμα παραγωγής βιοντίζελ αφού από αυτό προέρχεται το μείγμα εστέρων, ωστόσο υπάρχουν επιπλέον πρόσθετα βήματα με στόχο την απόκτηση τελικού προϊόντος σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα ποιότητα [113, 114].

Συμπερασματικά με την ολοκλήρωση της χημικής αντίδρασης και των διαχωρισμό των δύο φάσεων, δηλαδή του μείγματος εστέρων και γλυκερίνης, το μείγμα των μεθυλεστέρων απαιτεί συγκεκριμένο καθαρισμό με στόχο την μείωση της συγκέντρωσης των προσμείξεων (υπολείμματα καταλύτη, νερό και μεθανόλη) σε αποδεκτά επίπεδα. Τονίζεται ότι η μεθανόλη αναμειγνύεται σε μεγάλες αναλογίες με τις πρώτες ύλες με στόχο να επιτευχθεί καλύτερη απόδοση μετατροπής στην αντίδραση διεστεροποίησης. Στην συνέχεια ακολουθεί η ανάλυση των σταδίων της διαδικασίας παραγωγής βιοντίζελ.

3.2.1. ΣΤΑΔΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Τα στάδια και τα βασικά σημεία της διαδικασίας παραγωγής βιοντίζελ μέσω αντίδρασης διεστεροποίησης είναι τα ακόλουθα:

- Επεξεργασία πρώτων υλών
- Ανάμιξη αλκοόλης - καταλύτη
- Χημική αντίδραση
- Διαχωρισμός προϊόντων αντίδρασης
- Καταλύτες
- Καθαρισμός των προϊόντων αντίδρασης
- Γλυκερίνη

Στην συνέχεια του εδαφίου αναλύονται και περιγράφονται τα προαναφερόμενα στάδια με στόχο την κατανόηση της διαδικασίας παραγωγής βιοντίζελ.

3.2.1.1. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

Η βασικότερη παράγοντες για την επίτευξη της καλής απόδοσης της μετατροπής στην αντίδραση διεστεροποίησης είναι η περιεκτικότητα των ελεύθερων λιπαρών οξέων, του νερού και των μη σαπωνοποιήσιμων ουσιών. Η χρήση βασικών καταλυτών σε τριγλυκερίδια με υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα δεν προτείνεται διότι σημαντικό τμήμα των ελευθέρων λιπαρών οξέων αντιδρά με τον καταλύτη για να σχηματίσει σαπούνια [114]. Αποτέλεσμα αυτού είναι να γίνεται χρήση του καταλύτη και να μην είναι διαθέσιμος να υλοποιηθεί η διεστεροποίηση.

Άρα για τα υψηλά επίπεδα αποτελεσματικότητας της αντίδρασης πρέπει να αποφεύγεται η αύξηση της οξύτητας του ελαίου. Η βασική διεστεροποίηση είναι βιώσιμη στην περίπτωση που η περιεκτικότητα των ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA) δεν ξεπερνά το 2%. Ωστόσο, σε περιπτώσεις πολύ όξινων πρώτων υλών (ζωικά λίπη από βοοειδή, πουλερικά, χοιρινό κρέας, τα πλέον χρησιμοποιημένα έλαια κ.λπ.) απαιτείται μια προκαταρκτική φάση μετεστεροποίηση οξέος, με στόχο την μείωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA) στην προαναφερθείσα τιμή [115]. Επιπλέον, βασικό στοιχείο που θα πρέπει να παρουσιάζει το λάδι είναι η χαμηλή περιεκτικότητα σε μη σαπωνοποιήσιμων ουσιών, διότι σε αντίθετη περίπτωση θα υπάρχουν υψηλές ποσότητες και διαλύτες στο παραγόμενο βιοντίζελ με συνέπεια την μείωση της περιεκτικότητας των εστέρων και κατ' επέκταση την υποχρεωτική συμμόρφωση με την ελάχιστη περιεκτικότητα σε εστέρες που απαιτείται από τα πρότυπα.

Σύμφωνα με πρότυπα AOCS γίνεται απορύθμιση των ιδιοτήτων των ελαίων. Όμως οι ιδιότητες καθορίζονται και από την βιομηχανία βιοντίζελ κάθε χώρας [116].

3.2.1.2. ΑΝΑΜΙΞΗ ΑΛΚΟΟΛΗΣ - ΚΑΤΑΛΥΤΗ

Κατά την παραγωγή βιοντίζελ και πριν την προσθήκη ελαίου απαιτείται η προσθήκη αλκοόλης με στόχο την ανάμιξη της με τον καταλύτη. Η ανάμιξη πρέπει να

πραγματοποιηθεί με τέτοιο τρόπο ώστε το μείγμα να παρουσιάζει ομογενοποίηση, δηλαδή ο καταλύτης να καταλειφθεί πλήρως από την αλκοόλη. Η άρτια επίτευξη αυτού μπορεί να γίνει μόνο όταν η αλκοόλη είναι άνυδρη. Οι βασικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή βιοντίζελ είναι τα υδροξείδια του νατρίου και τα υδροξείδια του καλίου, όπου στο εμπόριο βρίσκονται διαθέσιμα τα μεθοξείδια ή μεθυλικές ενώσεις νατρίου ή καλίου. Αυτό όμως που θα πρέπει να σημειωθεί είναι ότι οι χρήσεις των καταλυτών, σε όποια παραγωγική κλίμακα και αν χρησιμοποιούνται, θα πρέπει να γίνεται σύμφωνα με τις νομοθετικές διατάξεις και τους κανονισμούς ασφαλείας ιδιαίτερα σε περίπτωση που γίνεται μεθανόλη, υδροξείδια και μεθοξείδια.

Μια από τις βασικές μεταβλητές εστεροποίησης είναι ο λόγος R, δηλαδή ο λόγος του όγκου αλκοόλης προς έλαιο. Σύμφωνα με την στοιχειομετρική αναλογία απαιτεί 1 gr ελαίου για να αντιδράσει με 3 gr αλκοόλης, για να ληφθούν 3 gr μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (fame) και 1 gr γλυκερίνης. Όμως καθ' όλη την διάρκεια που η αντίδραση είναι αναστρέψιμη, η περίσσεια αλκοόλης ως αντιδραστήριο θα μετατοπίσει την ισορροπία στη δεξιά πλευρά της εξίσωσης, αυξάνοντας την ποσότητα των προϊόντων.

Σε περιπτώσεις που διακριθεί υψηλή αναλογία αλκοόλης προς έλαιο τότε δεν υπάρχει μεταβολή των ιδιοτήτων των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (fame), όμως μπορεί να πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός του βιοντίζελ από γλυκερίνη με σχετικά μεγάλη δυσκολία αφού θα αυξηθεί η διαλυτότητα του μείγματος. Σε πολλές περιπτώσεις γίνεται χρήση περίσσειας αλκοόλης (σε ποσοστό 100%) και συγκεκριμένα 6 mol αλκοόλης ανά gr ελαίου. Δηλαδή R = 0,25, άρα αναλογία όγκου αλκοόλης προς έλαιο 1:4. Τονίζεται ότι η ποσότητα καταλύτη υπολογίζεται από την οξύτητα που έχει το έλαιο.

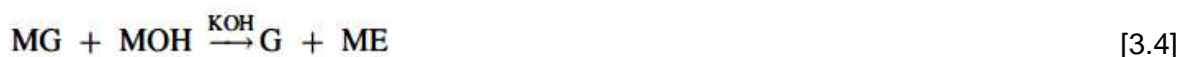
3.2.1.3. ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

Η χημική αντίδραση πραγματοποιείται όταν το έλαιο αναμειγνύεται με το μείγμα αλκοόλης – καταλύτη (αλκοξείδιο), το οποίο και αναλύθηκε ανωτέρω. Ωστόσο, απαιτούνται και συγκεκριμένες συνθήκες κατά την χημική αντίδραση η οποία εξαρτάται από τον χρόνο, τη θερμοκρασία και την ανάδευση [113, 118]. Η ανάδευση των αλκοολών και των ελαίων πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες υψηλότερες από την θερμοκρασία δωματίου με συνέπεια και η χημική αντίδραση να διεξάγεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες όπως επίσης επιτυγχάνεται με συνεχή ανάδευση με απώτερο σκοπό να αυξηθεί η μεταφορά μάζας μεταξύ των φάσεων. Επιπλέον, κατά την διάρκεια της αντίδρασης δημιουργούνται γαλακτώματα τα οποία μπορούν να αποσταθεροποιηθούν με πιο γρήγορους ρυθμούς όταν γίνεται χρήση μεθανόλης σε σχέση με την χρήση αιθανόλης [118].

Τα γαλακτώματα που δημιουργούνται χαρακτηρίζονται από μεγάλη σταθερότητα με συνέπεια να δημιουργούνται δυσκολίες στον διαχωρισμό φάσεων. Επιπλέον, οι σχηματισμοί αυτοί δημιουργούν εμπόδιο κατά τις διαδικασίες καθαρισμού του βιοντίζελ ιδιαίτερα στη περίπτωση που γίνεται χρήση αιθανόλης στην αντίδραση. Ακόμα σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την αντίδραση είναι η θερμοκρασία που πραγματοποιείται, όπως έχει προαναφερθεί διαδικασία διεστεροποίησης μπορεί να διεξαχθεί σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Άρα για τον ίδιο χρόνο αντίδρασης η μετατροπή είναι μεγαλύτερη σε θερμοκρασίες πιο υψηλές. Για παράδειγμα το σημείο ζέσεως της μεθανόλης είναι στους 68 °C, η θερμοκρασία για τη μετεστεροποίηση σε ατμοσφαιρική πίεση κυμαίνεται από 50 έως και 60 °C.

Για την βελτίωση των διαδικασιών απαιτείται να είναι γνωστή η σύνθεση του μείγματός κατά την διάρκεια που λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Επιπλέον, Σε περιπτώσεις που ο μηχανισμός αντίδρασης και η κινητική είναι δεδομένα τότε πάλι οι διαδικασίες μπορούν να βελτιστοποιηθούν. Όμως τα ανωτέρω δεδομένα δεν μπορούν να προσδιοριστούν τόσο εύκολα αφού η σύνθεση του μείγματός μπορεί να αποτελείται από τουλάχιστον 100 διαφορετικές ουσίες. [119].

Σύμφωνα με πειραματικές μελέτες [120-121] έχουν προκύψει κάποια βασικά δεδομένα και είναι ότι α) για μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης, η συγκέντρωση των τριγλυκεριδίων μειώνει τη συγκέντρωση των εστέρων και η συγκέντρωση μονο- και διγλυκεριδίων αυξάνεται στο μέγιστο και στη συνέχεια μειώνεται, β) το μεγαλύτερο μέρος της χημικής αντίδρασης πραγματοποιείται τα πρώτα λεπτά και γ) η απουσία μονο- και διγλυκεριδίων στην έναρξή της χημικής αντίδρασης και η αύξηση και η μείωση της συγκέντρωσής τους κατά τη διάρκεια της αντίδρασης επιβεβαιώνουν ότι η παραγωγή εστέρων από τα τριγλυκερίδια πραγματοποιείται σε τρία στάδια, όπως παρουσιάζονται στις ακόλουθες εξισώσεις:



Όπου, το MOH υποδεικνύει τη μεθανόλη, το ME τους μεθυλεστέρες, το TG, DG και MG τα τρι-, δι- και μονογλυκερίδια αντίστοιχα και το G τη γλυκερίνη.

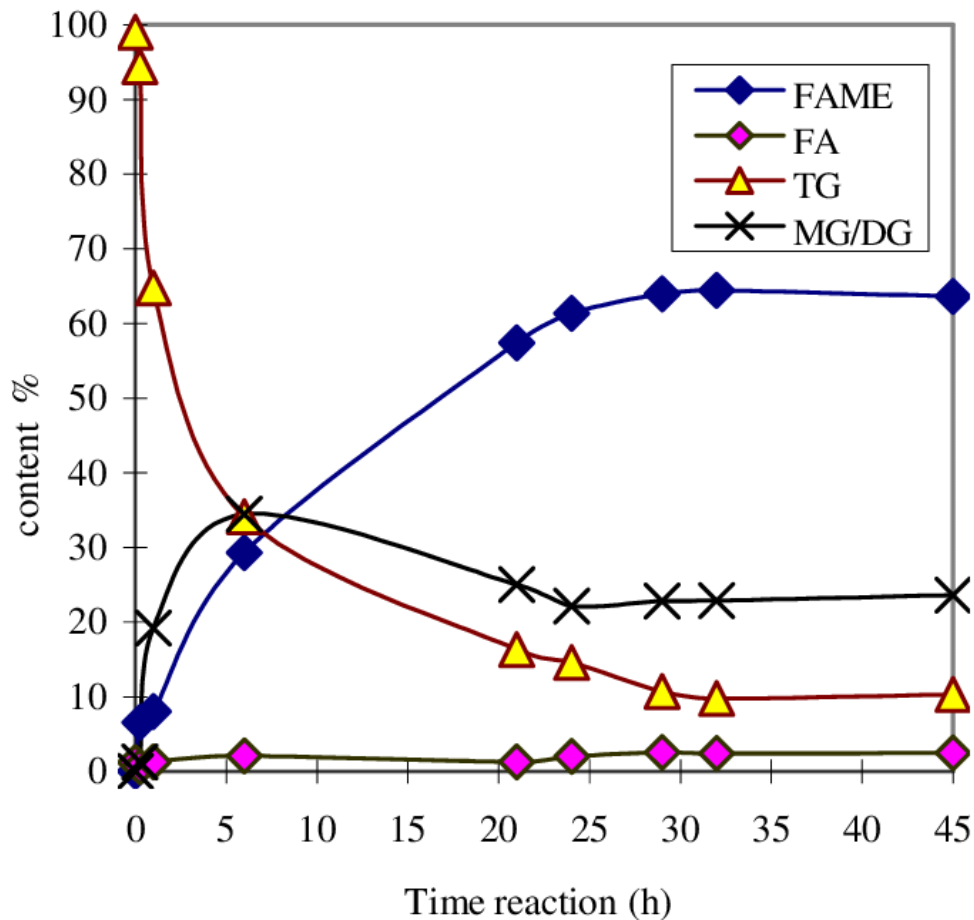
Η ανάλυση των μειγμάτων λιπαρών οξέων και εστέρων από μονο-, δι- και τριγλυκερίδια που λαμβάνονται από τη μετεστεροποίηση φυτικών ελαίων μπορεί να πραγματοποιηθεί με πλήθος μεθόδων, διαφορετικών χαρακτηριστικών και πολυπλοκότητας. Ωστόσο, μια από τις βασικές μεθόδους είναι η χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC) που έχει την δυνατότητα να παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τη σύνδεση του μείγματος συγκρινόμενη με άλλες που είναι περισσότερο μέθοδοι ποσοτικών αναλύσεων.

Αυτό που θα πρέπει όμως να σημειωθεί για την χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC) είναι ότι είναι μια μέθοδος αρκετά ελκυστική αφού παρέχει χαμηλό κόστος και υψηλές ταχύτητες αποτελεσμάτων. Επιπλέον, θεωρείται μια τεχνική βελτιστοποίησης της διαδικασίας πραγματοποιώντας ελέγχους ρουτίνας. Η χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC) είναι κατάλληλη για μονάδες παραγωγής μικρής και μεσαίας κλίμακας, αλλά και για εκπαιδευτικούς σκοπούς.

Στην συνέχεια παραπείθονται κάποιες αναλυτικές μέθοδοι για μείγματα λιπαρών οξέων και εστέρων [122-133]

- Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC)
- Χρωματογραφία αερίου (GC)
- Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)
- Χρωματογραφία διαπερατότητας πηκτώματος

- Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR)
- Φασματοσκοπία υπερέυθρων (IR)



Σχήμα 13: Η σύνθεση προϊόντος μεθανόλης που καταλύεται με οξύ εξευγενισμένου σογιέλαιου. Συνθήκες αντίδρασης: Μοριακή αναλογία μεθανόλης/ελαίου: 20:1, Καταλύτης: 10% μεθανόλης HCl, Θερμοκρασία: 70 ± 2 °C.

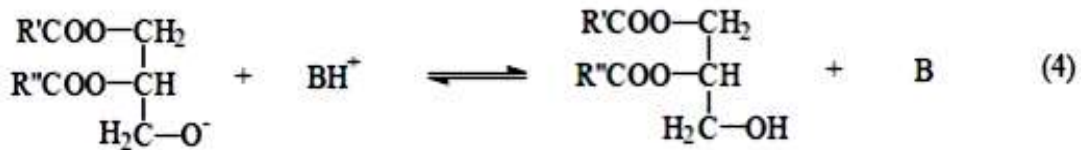
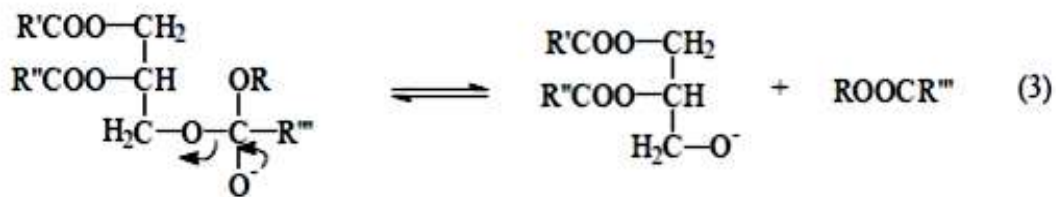
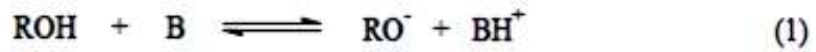
3.2.1.4. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Οι καταλύτες χρησιμοποιούνται για τη μετεστεροποίηση τριγλυκεριδίων και διαχωρίζονται σε κατηγορίες και είναι βασικοί, όξινοι και ενζυματικοί [135, 136]. Οι πιο διαδεδομένοι καταλύτες που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνουν τα ακόλουθα:

- Υδροξείδιο του νατρίου (NaOH),
- Υδροξείδιο του καλίου (KOH),
- Ανθρακικά άλατα και
- Αλκοξείδια.

Βασικά παραδείγματα είναι το μεθοξείδιο ή αιθοξείδιο νατρίου. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία της παρούσας εργασίας μπορεί να βρεθούν πλήθος καταλυτών στις

πειραματικές και ερευνητικές μελέτες των [122, 137-139]. Ακολουθεί ο μηχανισμός μεστεροποίησης με καταλύτη βάσης [134].



Εικόνα 27: Μηχανισμός μετεστεροποίησης με καταλύτη βάση [134]

Όσο αφορά τους καταλύτες οξέος δεν χρησιμοποιούνται ευρέως και περιλαμβάνουν θειικό οξύ, σουλφονικά οξέα και υδροχλωρικό οξύ [122]. Όσο αφορά ετερογενείς καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή βιοντίζελ περιλαμβάνουν ένζυμα [136], πυριτικά πηλίκια [139], ενώσεις από μέταλλα αλκαλικών γαιών [130], ρητίνες ανταλλαγής ανιόντων [140] και γουανιδίνες σε οργανικά πολυμερή [140]. Ωστόσο, τονίζεται ότι οι λιπάσες είναι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα ένζυμα για την παραγωγή βιοντίζελ [141-144].

3.2.1.5. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Τα προϊόντα αντίδρασης διαχωρίζονται με την φυσική μέθοδο διαχωρισμού ενός ετερογενούς μείγματος την απόχυση. Το μείγμα αποτελείται από λιπαρά όξινων μεθυλεστέρων (fame) και γλυκερίνη δημιουργώντας ένα μείγμα δύο φάσεων αφού τα προαναφερόμενα ρευστά έχουν διαφορετική πυκνότητα. Η δημιουργία των φάσεων πραγματοποιείται μετά την ολοκλήρωση της ανάδευσης του μείγματος. Μέρος του καταλύτη και η περίσσεια αλκοόλης θα συγκεντρωθούν στη κατώτερη φάση και θα σχηματίσουν την

λεγόμενη γλυκερίνη, ενώ τα περισσότερα από τα μονο-, δι- και τριγλυκερίδια θα συγκεντρωθούν στην ανώτερη φάση (μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων - fame).

Οι δύο φάσεις (άνω φάση μονο-, δι- και τριγλυκερίδια και κάτω φάση γλυκερίνη), μπορούν να διαχωριστούν μόνο όταν η ενδιάμεση φάση σταθεροποιηθεί δηλαδή καθοριστεί πλήρως. Τονίζεται ότι σε περίπτωση που η φυσική μέθοδος της απόχυσης χρησιμοποιείται μόνο λόγω της δράσης της βαρύτητας των δύο φάσεων τότε η διαδικασία διαχωρισμού θα χρειαστεί παρά πολλές ώρες με στόχο την ολοκλήρωση της. Γίνεται άμεσα κατανοητό ότι ο χρόνος θεωρείται βασικό πρόβλημα στη διαδικασία παραγωγής με συνέπεια να απαιτείται στο ρεύμα εξόδου από τον αντιδραστήρα διεστεροποίησης πλήθος δοχείο για τον διαχωρισμό. Ωστόσο, προτείνεται και η λύση της μεθόδου της φυγοκέντρησης ως εναλλακτική μέθοδος, αλλά το οικονομικό κόστος της είναι μη συγκρίσιμο.

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία του διαχωρισμού και απομάκυνσης της γλυκερίνης το μείγμα μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (fame) δεν είναι καθαρό αφού περιέχει ακαθαρσίες που είναι υπολείμματα αλκοόλης, καταλύτη και μονο-, δι- και τριγλυκερίδια, οι οποίες δημιουργούν ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά στο μείγμα μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (fame). Κάποια από τα ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά είναι ότι παρουσιάζουν αυξημένο σημείο νέφωσης, αυξημένο σημείο ροής και χαμηλότερο σημείο ανάφλεξης. Συνέπεια των προαναφερόμενων είναι η επιτακτική ανάγκη της διαδικασίας καθαρισμού των προϊόντων αντίδρασης με στόχο την συμμόρφωση του τελικού προϊόντος με τα διεθνή πρότυπα.

3.2.1.6. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Κατά την αντίδραση της μετεστεροποίησης λαμβάνεται το μείγμα μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (fame), το οποίο όπως αναφέρθηκε αποτελείται από ακαθαρσίες με συνέπεια να απαιτείται καθαρισμός με στόχο την συμμόρφωση του σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα ποιότητα βιοντίζελ. Στο μείγμα μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (fame) πρέπει να πραγματοποιηθεί μια διαδικασία καθαρισμού που αποτελείται από τα στάδια του πλυσίματος, της εξουδετέρωσης και του στεγνώματος.

Η πλύση πραγματοποιείται διαδοχικά με στόχο την αφαίρεση των υπολειμμάτων μεθανόλης, καταλύτη και γλυκερίνης. Η δυνατότητα πλύσης αυτών δίνεται διότι είναι υδατοδιάλυτα. Ωστόσο, θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή κατά την έκλυση με στόχο την αποφυγή της δημιουργίας γαλακτωμάτων, διότι σε αντίθετη περίπτωση μειώνεται η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας πλύσης. Το πρώτο βήμα της διαδικασίας υλοποιείται με οξυγινόμενο νερό με απώτερο σκοπό την εξουδετέρωση των εστέρων. Στην συνέχεια ακολουθεί το βήμα της πλύσης με νερό που επαναλαμβάνεται 2 φορές. Έπειτα απαιτείται τα ίχνη του νερού να εξαλειφθούν οπότε πραγματοποιείται το επόμενο βήμα που είναι η ξήρανση. Με την ανωτέρω διαδικασία δίνεται το τελικό προϊόν που είναι καθαρό και μπορεί να χαρακτηριστεί ως βιοντίζελ σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα ποιότητας.

Ωστόσο, δίνεται μια εναλλακτική διαδικασία πλύσης, στην οποία γίνεται χρήση είτε ρητινών ανταλλαγής ιόντων είτε πυριτικών αλάτων. Η γλυκερίνη που προέρχεται από τη χημική αντίδραση δεν χαρακτηρίζεται υψηλής ποιότητας με συνέπεια να μην μπορεί να προωθηθεί στο εμπόριο ή να χρησιμοποιηθεί σε οποιαδήποτε εφαρμογή. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να απαιτείται ο καθαρισμός μετά τον διαχωρισμό των φάσεων, κάτι που δεν θεωρείται ως καλή οικονομική λύση για παραγωγικές διαδικασίες μικρής κλίμακας.

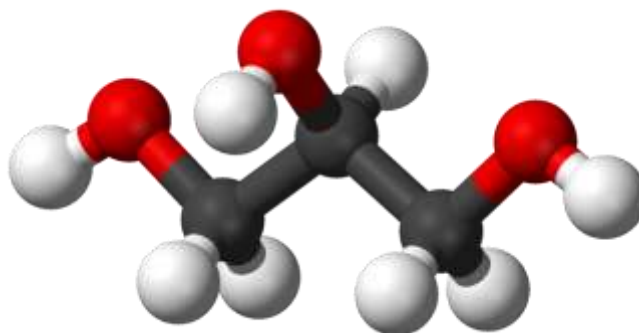
Ωστόσο, σε κάθε περίπτωση ο καθαρισμός των προϊόντων αντίδρασης θεωρείται απαραίτητη διαδικασία, ιδιαίτερα σε μονάδες μεγάλης παραγωγικής κλίμακας όπου η

γλυκερίνη που διαχωρίζεται πρέπει να είναι υψηλής ποιότητας με στόχο την καλή εμπορική της αξία. Επιπλέον, με αυτή τη διαδικασία ανακτάται και ένα μέρος της μεθανόλης, το οποίο επαναχρησιμοποιείται στη μετεστεροποίησης έχοντας το πλεονέκτημα της μείωσης του οικονομικού κόστους παραγωγής του βιοντίζελ.

Με το πέρασμα των χρόνων και την ραγδαία αύξηση του ενδιαφέροντος για την παραγωγή βιοντίζελ ενισχύεται η έρευνα για την χρήση της γλυκερίνης σε νέες εφαρμογές και στη χρήση της στη παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Τονίζεται ότι η διαδικασία παραγωγής βιοντίζελ σε όποιο μέγεθος της κλίμακας ανήκουν είναι τα ίδια (εργαστήριο, πιλοτικό εργοστάσιο, βιομηχανία μικρού, μεσαίου και μεγάλου μεγέθους), όμως ο βασικός εξοπλισμός θα είναι αρκετά διαφορετικός.

3.2.1.7. ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ

Η γλυκερίνη ή γλυκερόλη (glycerin ή glycerol) είναι η συνήθης ονομασία της προπανοτριόλης, επίσης καλείται και γλυκερίνη ή γλυκυλική αλκοόλη. Αποτελείται από τρία άτομο άνθρακα όπου ο πρώτος και ο τελευταίος συνδέονται με δύο άτομα υδρογόνου και μια ρίζα υδροξυλίου ενώ ο μεσαίο με ένα άτομο υδρογόνου και ένα υδροξύλιο. Ο χημικός τύπος της γλυκερίνης είναι $\text{HOCH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{OH}$.



Σχήμα 14: Το μόριο της γλυκερίνης [72]

Η γλυκερίνη χημικά είναι ένα αλκοόλ, υγρό με υψηλό ιξώδες σε θερμοκρασία δωματίου, άοσμο, διαφανές, άχρωμο, χαμηλής τοξικότητας και γλυκιά γεύση. Το σημείο βρασμού της είναι στους 290 °C, το σημείο πήξης της στους 18 °C και το ιξώδες σε χαμηλές θερμοκρασίες αυξάνεται. Η γλυκερίνη είναι μια ουσία που μπορεί να αναμειχθεί με νερό και αλκοόλες. Επιπλέον, η γλυκερίνη θεωρείται καλός διαλύτης, είναι υγροσκοπική και έχει υγραντικές ιδιότητες.

Η γλυκερίνη χρησιμοποιήθηκε το 19^ο αιώνα και ήταν προϊόν παραγωγής κεριών από ζωικό λίπος και χρησιμοποιήθηκε ως επί το πλείστον στην παραγωγή νιτρογλυκερίνης για εκρηκτικά. Στην συνέχεια δημιουργήθηκαν διεργασίες διαχωρισμού από σαπούνι και η περισσότερη γλυκερίνη ελήφθη ως υποπροϊόν της βιομηχανίας σαπουνιού. Η συνθετική γλυκερίνη μπορεί ακόμα να ληφθεί από τις πρώτες ύλες των πετροχημικών. Ωστόσο, μέχρι και σήμερα η γλυκερίνη λαμβάνεται ως υποπροϊόν της παραγωγής σαπουνιού ή βιοντίζελ,

και καθαρίζεται για να εξαλείψει τους ρύπους, κυρίως μερικώς διαλυμένο σαπουνί ή άλας (για το υποπροϊόν της παραγωγής σαπουνιού) ή καταλύτης και μεθανόλη (από την παραγωγή βιοντίζελ).

Στην συνέχεια καταγράφονται κάποιες από τις βασικές χρήσεις της γλυκερίνης:

- Πρόσθετο στοιχείο παρασκευής σαπουνιών με στόχο την βελτίωση των ιδιοτήτων τους
- Προσθετό για την παραγωγή νιτρογλυκερίνης για την παραγωγή εκρηκτικών
- Βασικό πρόσθετο στη βιομηχανία τροφίμων με στόχο τη παρασκευή γλυκών, αναψυκτικών και τροφών για κατοικίδια και στη διατήρηση των κονσερβοποιημένων φρούτων.
- Οι ιδιότητες της (ενδυνάμωση, μαλακτική) την κάνει κατάλληλη για προϊόντα καλλυντικών
- Στη βιομηχανία φαρμάκων με στόχο την παρασκευή αλοιφών, κρεμών και λοσιόν.
- Στη χημική βιομηχανία, για την κατασκευή αφρών ουρεθάνης, αλκυδικές ρητίνες και σελοφάν, μεταξύ άλλων χρήσεων.
- Στην κατασκευή ορισμένων μελανιών.
- Για τη λίπανση των καλουπιών.

4. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

4.1. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΠΑΡΤΙΔΩΝ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Το βιοντίζελ σε παλαιότερες διεργασίες διαχωριζόταν σε παρτίδες. Όπως έχει προαναφερθεί και αναλυθεί, το έλαιο περνά από την διαδικασία της διεστεροποίησης με την χρήση ενός καταλύτη βάσης (π.χ. NaOH, KOH) και επαρκείς ποσότητας μεθανόλης. Η διεστεροποίηση πραγματοποιείται σε έναν αντιδραστήρα ανάδευσης με στόχο να δοθεί η δυνατότητα άρτια ανάμειξης των προϊόντων. Επιπλέον, η μεθανόλη που χρησιμοποιείται είναι σε μεγαλύτερη ποσότητα με σκοπό [145-147]:

- Εξασφάλιση της διαλυτότητα των τριγλυκεριδίων
- Διατήρηση του ιξώδους του μείγματος αντίδρασης χαμηλό
- Μετατόπιση της χημικής ισορροπίας.

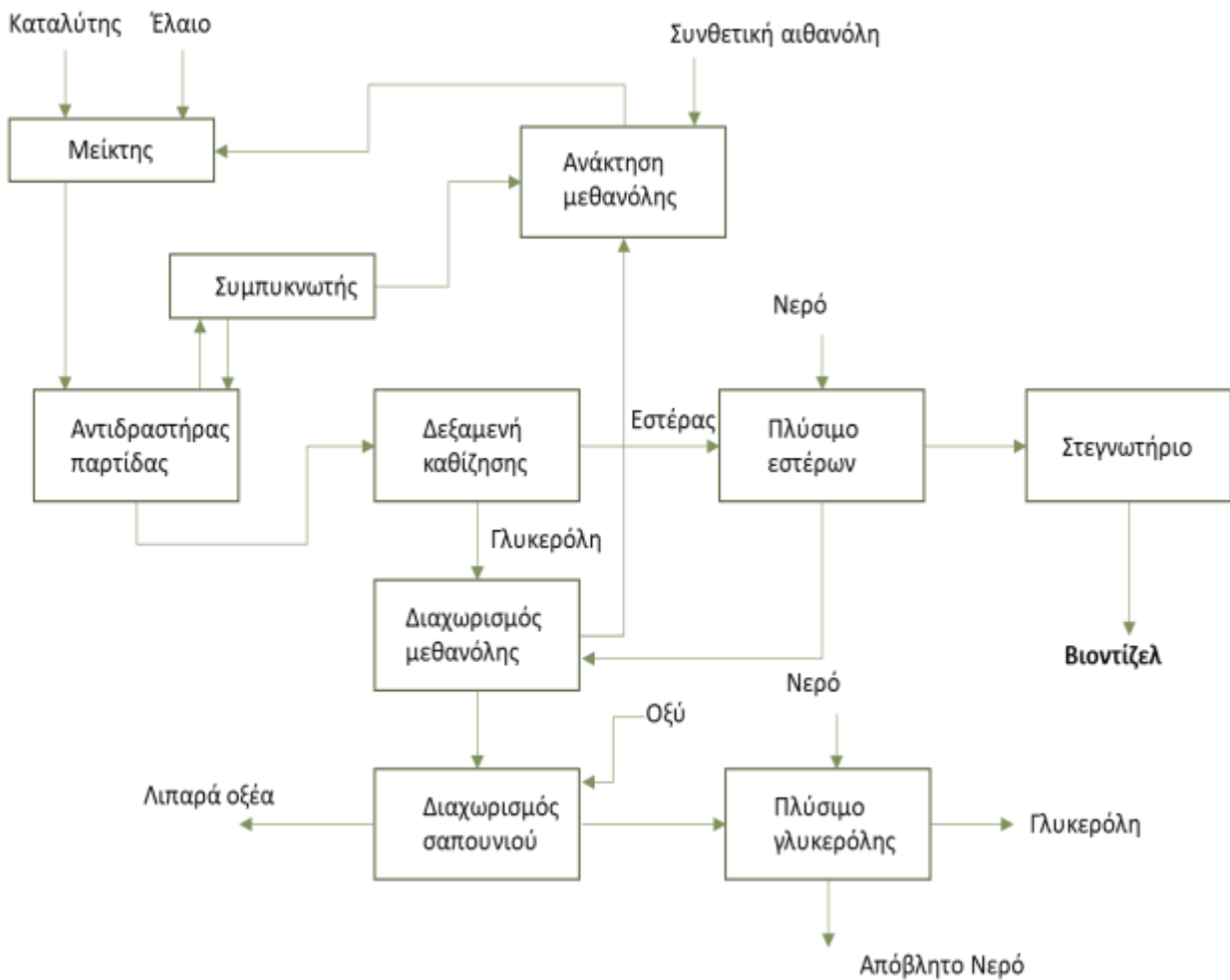
Όσο αφορά την θερμοκρασία που υλοποιείται η αντίδραση κυμαίνεται από 60 έως 80 °C, θερμοκρασία δηλαδή λίγο κάτω από το σημείο βρασμού του μείγματος στην πίεση λειτουργίας.

Ωστόσο, αρχικά απαιτείται η εξουδετέρωση του ελαίου με κατάλληλη επεξεργασία με NaOH για την απομάκρυνση των ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFAs), τα οποία βρίσκονται σε φυτικά έλαια από 0,5 έως και 5%, σε ζωικά λίπη έως και 10% και σε χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια έως και 30%. Σε περιπτώσεις που το περιεχόμενο αποτελείται από μεγάλο αριθμό ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFAs) απαιτείται ειδική προ-επεξεργασία με εστεροποίηση και η αντίδραση μεστεροποίησης λαμβάνεται υπόψη όταν φτάσει η μετατροπή σε ποσοστό 98,5%.

Σε κάθε περίπτωση σε αυτό που θα πρέπει να δίνεται έμφαση είναι η τελική σύνθεση του βιοντίζελ που πρέπει να είναι σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα ποιότητας. Η μεθανόλη η οποία είναι περίσσεια δεν θεωρείται απόβλητό διότι ανακτάται και επαναχρησιμοποιείται στην επόμενη παρτίδα, όπου αι αυτό επαναλαμβάνεται επ' άπειρον. Στη συνέχεια το υπολειπόμενο μείγμα υποβάλλεται σε διαχωρισμό εστέρων και γλυκερίνης με τις δύο μεθόδους που έχουν προαναφερθεί απόχυση ή φυγοκέντρωση.

Η ελαιώδης φάση που αποτελείται από λιπαρούς εστέρες περνά από την διαδικασία του φινιρίσματος κάνοντας χρήση οξέως για την εξουδετέρωση των εστέρων. Ακολουθεί η πλύση και η ξήρανση του μείγματος. Ωστόσο, σημειώνεται ότι το φωσφορικό οξύ χρησιμοποιείται συχνά για εξουδετέρωση. Ακόμα το Na₃PO₄ ή το K₃PO₄ μπορούν να ανακτηθούν και να πωληθούν ως εδαφικά βελτιωτικά. Η υδατική φάση από το πλύσιμο επιστρέφεται σε διαχωρισμό γλυκερίνης. Το μείγμα που απομένει μετά την ανωτέρω διαδικασία είναι 50% διάλυμα γλυκερίνης με νερό, στο οποίο περιέχονται διαλύτες μεθανόλης, απομένουν κάποια υπολείμματα της βάσης καθώς και κάποια ποσότητα σαπώνων.

Στην συνέχεια ακολουθεί το Σχήμα 15, όπου διακρίνεται το διάγραμμα ροής με τον διαχωρισμό των διεργασιών σε παρτίδες κατά την παραγωγή του βιοντίζελ.



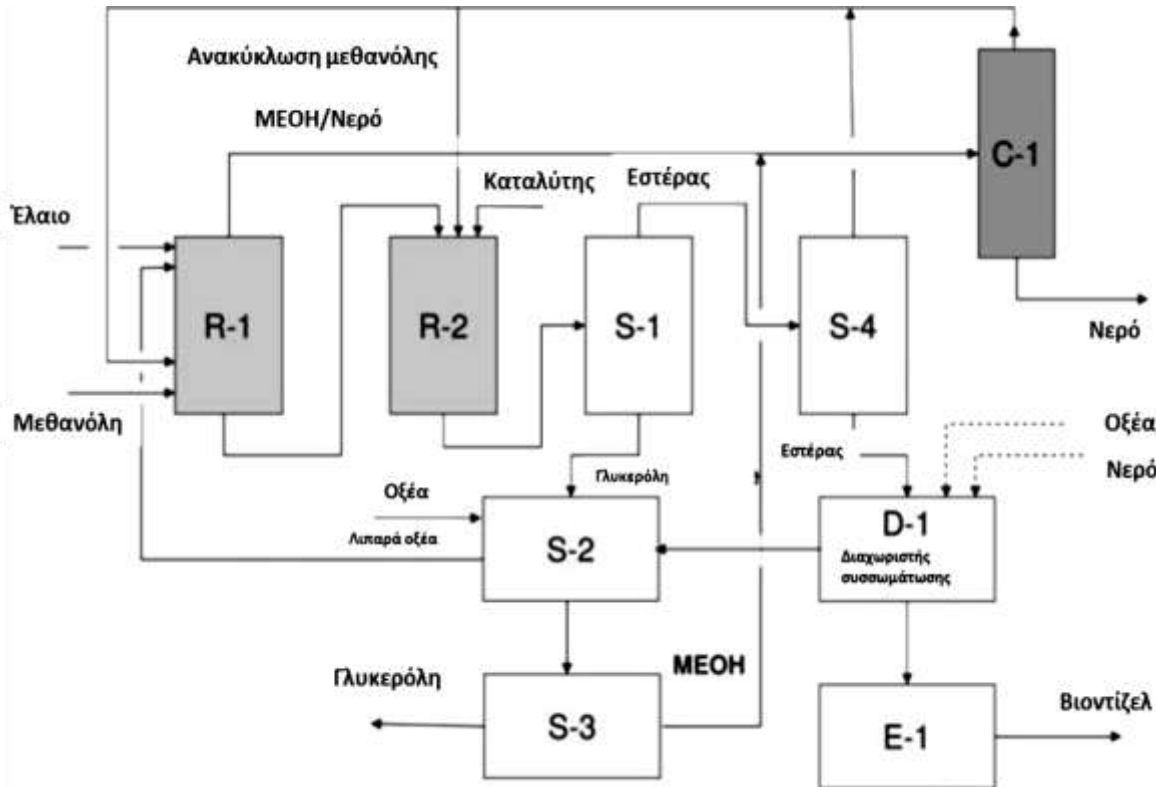
Σχήμα 15: Διαχωρισμό διεργασιών σε παρτίδες για την παραγωγή βιοντίζελ

Από το ανωτέρω σχήμα γίνεται άμεσα κατανοητό ότι πραγματοποιείται απόσταξη ή φινίρισμα με στόχο την ανάκτηση της μεθανόλης. Ακολουθεί η προσθήκη οξέος και ο μετασχηματισμός των σαπουνιών σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα οποία διαχωρίζονται από τη γλυκερίνη ως κορυφαία ελαιώδη φάση. Στη συνέχεια, στο μείγμα δίνεται η δυνατότητα ανάκτησης με στόχο να αξιολογηθεί με εστεροποίηση με μεθανόλη. Στην περίπτωση που η καθαρότητα της γλυκερίνη ανέρχεται σε ποσοστό 85% και μπορεί να πωληθεί σε εργαστήρια ραφινάρισματος. Σε περίπτωση που η καθαρότητα της γλυκερίνη ανέρχεται σε ποσοστό 99,5 - 99,7%, τότε μπορεί να εξακολουθήσει είτε η απόσταξης υπό κενό είτε η διαδικασίας ανταλλαγής ιόντων.

Αυτός ο τρόπος παραγωγής βιοντίζελ δίνει δυνατότητες υψηλής ευελιξίας σε ότι αφορά τη σύνθεση της πρώτης ύλης. Ωστόσο, η χρήση της περίσσειας μεθανόλης απαιτεί υψηλή κατανάλωση ενέργειας με συνέπεια να απαιτείται να ληφθούν μέτρα ενσωμάτωσης της θερμότητας. Επιπλέον, τα λύματα που δημιουργούνται από την εξουδετέρωση της βάσης οξέος απαιτούν δαπανηρές διεργασίες επεξεργασίας. Η βελτίωση της παραγωγικότητας μπορεί να βελτιωθεί με τη χρήση συνεχών λειτουργιών καθώς και με την εντατικοποίησης της διαδικασίας (απόσταξη με αντιδραστήρια). Η αντικατάσταση του ομοιογενούς καταλύτη από ένα καταλύτη ετερογενές θεωρείται σημαντική για την βελτίωση.

4.1.1. ΣΥΝΕΧΕΙΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ

Το Σχήμα 16 απεικονίζει ένα τυπικό διάγραμμα ροής συνεχούς διαδικασίας η οποία λειτουργεί κάτω από μικρή πίεση με στόχο την άρτια επεξεργασία της πρώτης ύλης πλούσιας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα.



Σχήμα 16: Παραγωγή βιοντίζελ με συνεχή διαδικασία [148]

Στον αντιδραστήρα R-1 πραγματοποιείται η εστεροποίηση ελευθέρων λιπαρών οξέων (FFA) με μεθανόλη σε συσκευή αντιδραστικής αποστάξεως με στερεό καταλύτη. Αυτό που θα πρέπει να επιτευχθεί είναι η μείωση της ποσότητας των ελευθέρων λιπαρών οξέων (FFA), η οποία θα πρέπει να κυμαίνεται από 1% έως και 0,5%. Στην συνέχεια η αντίδραση μετεστερίσεως γίνεται στον αντιδραστήρα R-2, όπου και προστίθεται ομοιογενής καταλύτης (αλκαλικό υδροξείδιο και μεθοξείδιο).

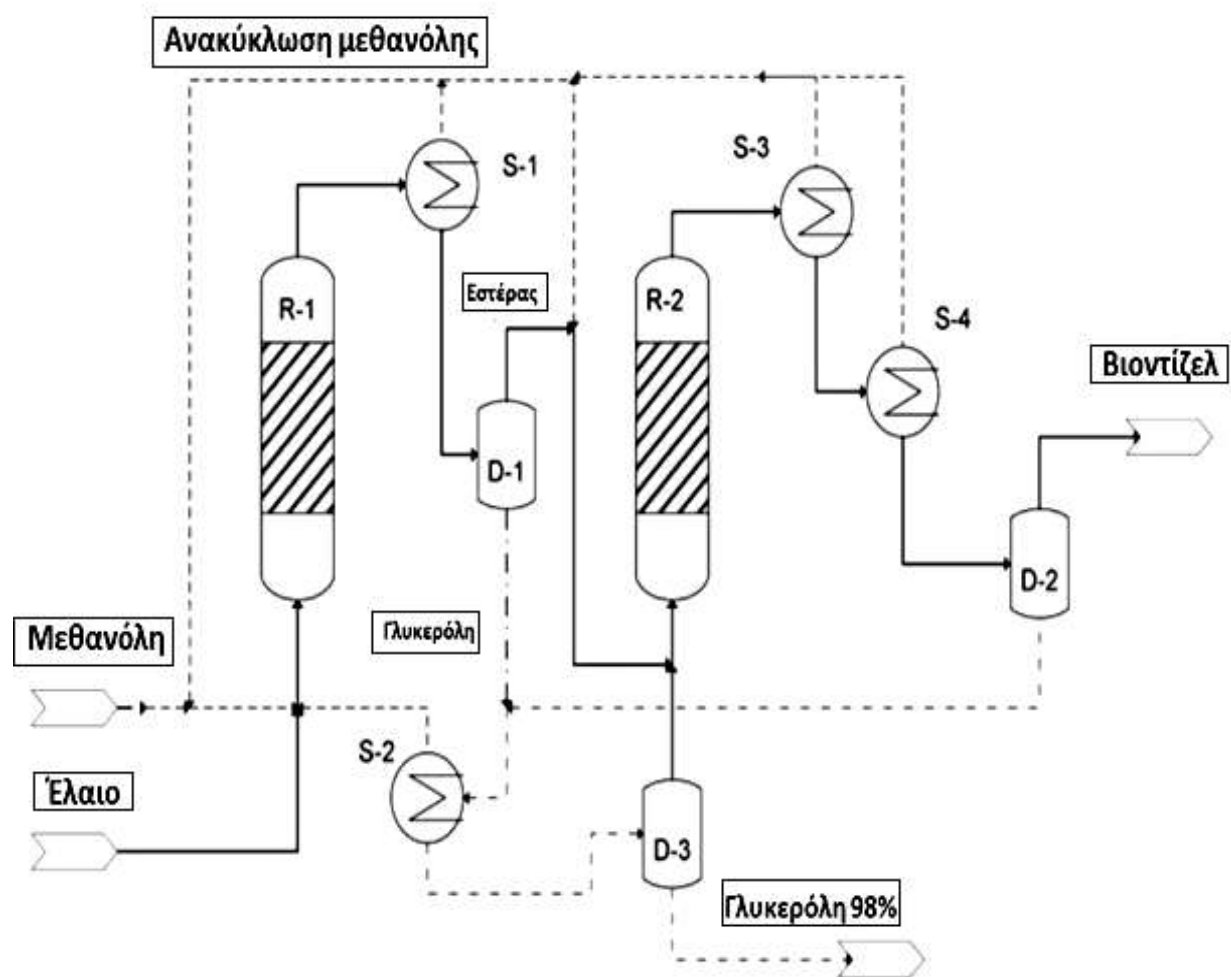
Με στόχο την εξασφάλιση της υψηλής απόδοσης στον μονοεστέρα καθώς και τις μειωμένες ποσότητες σε μονο-, δι-, και τριγλυκερίδια απαιτείται η χρήση τουλάχιστον δυο αντιδραστήρων σε σειρά με ενδιάμεση διαδικασία διαχωρισμού γλυκερίνης. Στην συνέχεια το μείγμα που απομακρύνεται από τον αντιδραστήρα R-2 πηγαίνει στην μονάδα S-1 όπου υλοποιείται ο διαχωρισμός φάσεων σε ακατέργαστο εστέρα και γλυκερίνη. Οι μέθοδοι διαχωρισμού που προτείνεται όπως έχει προαναφερθεί είναι η απόχυση ή φυγοκέντρωση.

Όσο αφορά την κατεργασία της γλυκερίνης, γίνεται χρήση οξέως με στόχο την απομάκρυνση του σαπουνιού και την ανάκτηση ως ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA). Η μεθανόλη δεν απομακρύνεται ως απόβλητο αλλά ανακτάται με την μέθοδο της εξάτμισης και ανακυκλώνεται με στόχο την επαναχρησιμοποίηση της. Στην συνέχεια ο ακατέργαστος εστέρας οδηγείται στην μονάδα S-4, όπου υλοποιείται ο διαχωρισμός της μεθανόλης, την

απομάκρυνση – εξουδετέρωση του υπολειπόμενου καταλύτη στο μείγμα και τέλος την πλύση και την ξήρανση του βιοντίζελ. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με την ανάκτηση της περίσσειας μεθανόλης από το μείγμα (υδατικό διάλυμα) που λαμβάνεται από την μέθοδο της απόσταξης.

Η προαναφερομένη διαδικασία κατατάσσεται στις σύγχρονες μεθόδους διαχωρισμού εστέρων και γλυκερίνης και καλείται «διαχωριστής συγχώνευσης» [150]. Περιλαμβάνει μια ακόμα μονάδα την D-1 όπου δίνεται ο διαχωρισμός της συσσωμάτωσης χωρίς να χρησιμοποιεί νερό για τον διαχωρισμό των φάσεων. Η διαδικασία αυτή οδηγεί στη λήψη συμπυκνωμένης γλυκερίνης από την διεργασία της εξουδετέρωσης της υψηλής περιεκτικότητας σε άλατα. Επιπλέον αξιοσημείωτο είναι τα μικρά ποσά ενέργειας που απαιτούνται για την ανάκτηση της μεθανόλης [148].

Όταν γίνεται χρήση ενός στερεού καταλύτη στη φάση της διαεστεροποίησης δίνει την δυνατότητα απλοποίησης του φύλλου διεργασίας. Το Σχήμα 17 απεικονίζει μια τέτοια περίπτωση όπου δύο αντιδραστήρες (R-1 και R-2) χρησιμοποιούνται με στόχο τον διαχωρισμό με ενδιάμεση γλυκερίνη. Η μεθανόλη που είναι περίσσεια ανακτάται με την μέθοδο της εξάτμισης στις μονάδες S-1, S-2, S-3 και S-4. Ο διαχωρισμός φάσης του εστέρα και της γλυκερίνης υλοποιείται στις μονάδες D-1, D-2 και D-3 με απόχυση ή φυγοκέντρηση με συσσωμάτωση. Από το σχήμα διακρίνεται ότι οι διεργασίες της εξουδετέρωσης και της έκλυσης δεν συμπεριλαμβάνονται.



Σχήμα 17: Διεργασίας εστεροποίησης με καταλύτη στερεής βάσης [149]

Αυτό που θα πρέπει να τονισθεί είναι ότι επειδή η μεθανόλη μπορεί να ανακυκλωθεί με την μορφή ατμού, η ενέργεια που απαιτείται για κατανάλωση κυμαίνεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα για τέτοιες παραγωγικές μονάδες. Η διαδικασία που αναλύθηκε και περιγράφηκε είναι που διαδικασία ESTERFIP-H™ που αναπτύχθηκε από το Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου [149].

4.1.2. ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα υπό υπερκρίσιμες συνθήκες στοχεύουν στην αποφυγή προβλημάτων. Συγκεκριμένα η διεξαγωγή της εστεροποίησης σε υπερκρίσιμες συνθήκες επιλύει το πρόβλημα της ανάμιξης του ελαίου και της μεθανόλης που δημιουργεί πρόβλημα στην κινητική κάτω από κανονικές συνθήκες. Η μεθανόλη έχει τις εξής κρίσιμες συνθήκες:

- Θερμοκρασία: $T_c = 239 \text{ }^\circ\text{C}$
- Πίεση: $P_c = 80 \text{ bar}$

Σημείωση ότι είναι απαραίτητη η αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης σε αρκετά υψηλές τιμές.

Σύμφωνα με επιστημονικές έρευνες των He et al., (2006) μελετήθηκε η παραγωγή βιοντίζελ με την εστεροποίηση ελαιοκάμβης με μεθανόλη χωρίς την χρήση καταλύτη. Οι κρίσιμες συνθήκες που διεξάχθηκαν και δόθηκαν τα πειραματικά αποτελέσματα ήταν: θερμοκρασία $T_c = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ και πίεση 200 bar σε γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης/ελαίου 42/1 για χρόνους αντίδρασης μικρότερους 4 min [146]. Τα βασικά σημεία που δίνεται έμφαση στην προαναφερμένη καινοτομία είναι το πλεονέκτημα της απουσίας καταλύτη και το μειονέκτημα της απαίτησης του εξειδικευμένου εξοπλισμού που μπορεί να φέρει εις πέρας διεργασίες με τέτοιες κρίσιμες συνθήκες. Οι He et al., (2007) αναφέρουν ότι η πραγματική απόδοση μειώνεται με τη θερμική υποβάθμιση του βιοντίζελ με συνέπεια να θεωρείται απαραίτητη η μείωση της θερμοκρασίας και της πίεσης που λαμβάνει χώρα η αντίδραση [151].

Η κρίσιμη περιοχή για ένα μείγμα τριγλυκεριδίων/μεθανόλης μπορεί να πραγματοποιηθεί με την μελέτη των επιμέρους συστατικών των τριγλυκεριδίων, όπου ομαδοποιούνται και μέσω κατάλληλης μεθόδου υπολογίζεται ο μέσος όρος των παραμέτρων της σύνθεσης του μείγματος. Στην συνέχεια ακολουθεί ο Πίνακας 12 παρουσιάζονται οι κρίσιμες τιμές για πλήθος αναλογιών μεθανόλης/ελαίου [152-153].

| Ιδιότητες | MeOH | Λάδι καρύδας | R = 6 | R = 12 | R = 24 | R = 42 |
|-------------------------------|-------|--------------|-------|--------|--------|--------|
| $T_c, \text{ }^\circ\text{C}$ | 239.5 | 606.8 | 395.9 | 345.9 | 305.8 | 282.2 |
| $P_c, \text{ atm}$ | 79.9 | 6.2 | 37.2 | 50.3 | 61.7 | 68.4 |
| $V_c, \text{ l/mol}$ | 118 | 2.366 | 0.33 | 0.22 | 0.22 | 0.22 |

Πίνακας 11: Κρίσιμες ιδιότητες των μειγμάτων ελαίου/μεθανόλης σε διαφορετικές μοριακές αναλογίες R [152]

Στον Πίνακα 12 διακρίνονται οι κρίσιμες τιμές που λαμβάνονται για διαφορετική αναλογία μεθανόλης/ελαίου (R=6 έως R=42) [152]. Αυτό που διακρίνεται είναι ότι η κρίσιμη θερμοκρασία πέφτει με γρήγορους ρυθμούς με αυξημένη αναλογία μεθανόλης/ελαίου σε θερμοκρασία των 280 °C και πίεση φτάνει στα 70 atm, κοντά στη μεθανόλη. Ωστόσο, χρησιμοποιήθηκαν και κάποιοι παράμετροι για την διεξαγωγή των πειραμάτων, που ήταν η θερμοκρασία 350 °C, πίεση 190 atm και χρόνος παραμονής 400 sec.

Ωστόσο, οι Cao et al., (2005) τις διεργασίες σε κρίσιμες συνθήκες προσθέτοντας συν-διαλύτη με απώτερο σκοπό την μείωση της θερμοκρασίας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το σογιέλαιο όπου με την προσθήκη μεθανόλης και προπανίου μπορεί να μετατραπεί σε βιοντίζελ έχοντας απόδοση έως και 98%. Η αναλογία και οι κρίσιμες συνθήκες του συγκεκριμένου μείγματος είναι 0,05 γραμμομοριακή αναλογία σε μεθανόλη, στους 280 °C και 12,8 MPa. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία η βέλτιστη αναλογία μεθανόλης / ελαίου είναι 24 και χρόνος παραμονής 10 min [153].

Για το λόγο ότι δεν χρησιμοποιείται καταλύτης το διάγραμμα ροής της διαδικασίας παραγωγής βιοντίζελ με την χρήση της υπερκρίσιμης τεχνολογίας είναι απλό αλλά η κατασκευή του προϊόντος είναι αρκετά απαιτητική. Σημειώνεται ότι μέχρι και σήμερα αυτή η τεχνολογία δεν έχει κάποια βιομηχανική εφαρμογή αν και παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα.

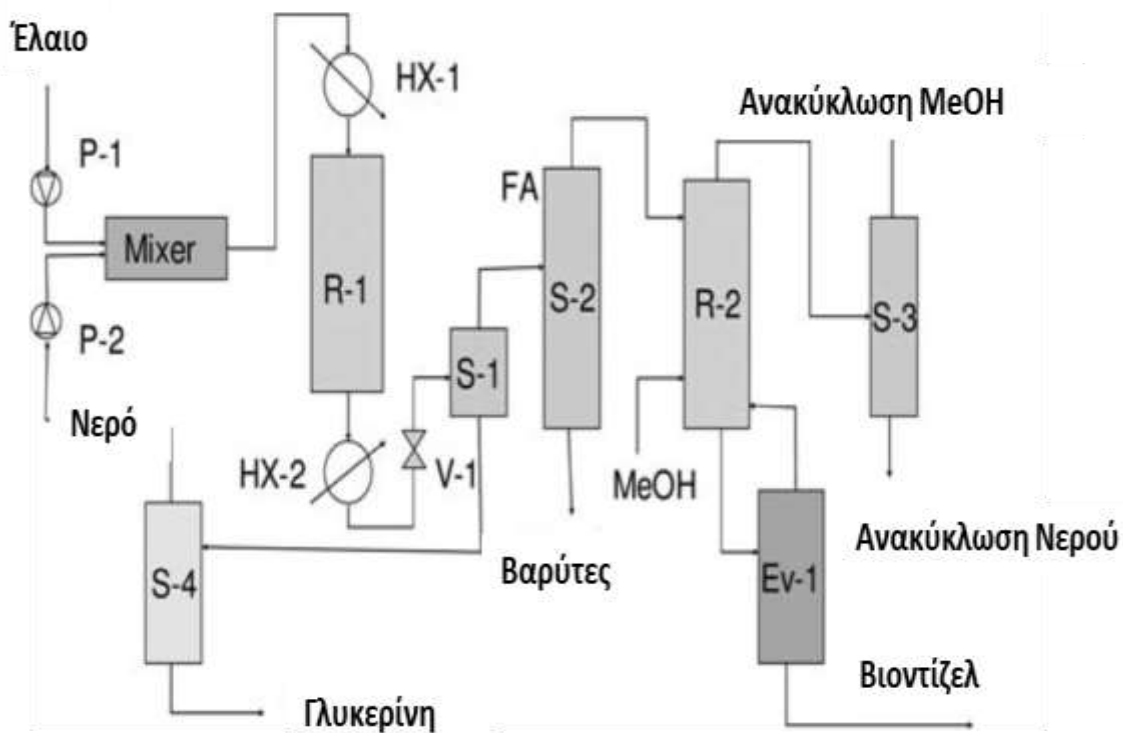
4.1.3. ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΚΑΙ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

Μια πιο απλή μέθοδος της διαδικασίας παραγωγής βιοντίζελ είναι η πραγματοποίηση υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων και η απομόνωση των λιπαρών οξέων με στόχο την υλοποίηση της εστεροποίησης με την χρήση ετερογενούς στερεού καταλύτη. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζονται στην προαναφερόμενη διαδικασία είναι τα ακόλουθα:

- Εξαγωγή: λιπαρά οξέα υψηλής αξίας από το λιπιδικό υλικό
- Λήψη: γλυκερόλης υψηλής καθαρότητας.

Ωστόσο, η διαδικασία μπορεί να λάβει χώρα χωρίς την χρήση καταλύτη, όταν όμως λειτουργεί σε πιο ήπιες συνθήκες σε σύγκρισή με αυτές που επικρατούν κατά την εστεροποίηση. Σύμφωνα με μελέτες οι κατάλληλες συνθήκες διεξαγωγής της διαδικασίας είναι θερμοκρασία πλησίον των 270°C και πίεσης που κυμαίνεται από 70 έως 200 bar [154]. Αξιοσημείωτο είναι ότι δίνεται η δυνατότητα αύξησης της συνολικής απόδοσης με την «κατάπνιξη» της αντίδρασης της γλυκερίνης με μεθυλεστέρα. Η αντίδραση παρουσιάζει ένα αυτοκαταλυτικό αποτέλεσμα που οφείλεται στο παραγόμενο λιπαρό οξύ, από το οποίο μπορεί να παρασχεθεί μια μικρή ανακύκλωση.

Η διαδικασία παραγωγής βιοντίζελ με υπερκρίσιμη υδρόλυση και εστεροποίηση απεικονίζεται στο Σχήμα 18 μέσω ενός διαγράμματος ροής.



Σχήμα 18: Διαδικασία βιοντίζελ με υπερκρίσιμη υδρόλυση και εστεροποίηση [154].

Αρχικά στο έλαιο και στο νερό δημιουργείται υψηλή πίεση, με την χρήση ενός στατικού αναμικτήρα δίνεται ομογενοποίηση του μείγματός. Αυξάνεται η θερμοκρασία στα επιτρεπτά όρια με σκοπό την επίτευξη της διαδικασίας. Η ογκομετρική αναλογία νερού / ελαίου που χρησιμοποιείται ως καταλληλότερη είναι 1:1. Η υδρόλυση πραγματοποιείται στον αντιδραστήρα R-1 σε συνθήκες θερμοκρασίας 270 °C και πίεσης 100 bar. Η απόδοση που δίνεται σε λιπαρά οξέα αγγίζει το 90% για χρόνο παραμονής που κυμαίνεται από 40 έως 60 min [155].

Στη συνέχεια το μείγμα ψύχεται με συνέπεια την μείωση της πίεση. Το μείγμα της αντίδρασης διαχωρίζεται στις δύο φάσεις στη μονάδα S-1. Η φάση που περιέχει το έλαιο είναι πλούσια σε λιπαρά οξέα και είτε αποστέλλεται για την υλοποίηση της εστεροποίησης είτε προωθείται στην μονάδα S-2 για τον διαχωρισμό των λιπαρών οξέων από το μείγμα με τη μέθοδο της απόσταξης υπό κενό.

Στην συνέχεια το μείγμα περνά στον αντιδραστήρα εστεροποίησης R-2 όπου και πραγματοποιείται μια αντιδραστική απόσταξη κάνοντας χρήση ενός όξινου καταλύτη. Το R-2 παράγει μεθυλεστέρες με βάση λιπαρά οξέα αραιωμένοι με μεθανόλη, από τους οποίους λαμβάνεται βιοντίζελ με προδιαγραφές καυσίμου από τον εξατμιστή Ev - 1. Το πάνω ρεύμα από το τμήμα R-2 αποστέλλεται στη στήλη απόσταξης S-3, από την οποία ανακτώνται νερό και μεθανόλη και ανακυκλώνονται στα R-1 και R-2, αντίστοιχα. Η φάση γλυκερίνης από το S-1 οδηγείται στη μονάδα S-4 από όπου λαμβάνεται γλυκερίνη υψηλών προδιαγραφών.

Εν κατά κλειδί, η προαναφερόμενη διαδικασία θεωρείται ελκυστική διότι μπορεί να πραγματοποιεί ανακυκλώσεις και με τον κατάλληλο σχεδιασμό επιτυγχάνεται η κατανάλωση υλικών κοντά στις στοιχειομετρικές απαιτήσεις. Η ενέργεια που απαιτείται δεν είναι πολύ υψηλή

4.1.4. ΕΝΖΥΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Η αντίδραση μετεστερίωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί από ένζυμα, όπως και στη περίπτωση της λιπάσης. Η αντίδραση υλοποιείται σε κανονική πίεση και θερμοκρασίες που κυμαίνεται από 50 έως 55 °C με χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. Όσο αφορά την απόδοση της μεθανόλης βασίζεται από διάφορους παράγοντες, όπου οι βασικότεροι είναι οι ακόλουθοι [145-147]:

- Θερμοκρασία
- pH
- Τύπος του μικροοργανισμού που παράγει το ένζυμο
- Χρήση συνδιαλύτων.

Αυτό όμως που θα πρέπει να σημειωθεί είναι ότι οι χαμηλές αποδόσεις σε μεθυλεστέρες και μεγάλοι χρόνοι αντίδρασης κάνουν ενζυμικές διεργασίες μη ανταγωνιστικές αυτό το χρονικό διάστημα [145-147].

5. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

5.1. ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Το εργοστάσιου παραγωγής βιοντίζελ που θα αναπτυχθεί στο παρόν κεφάλαιο είναι μια πρωτότυπη μονάδα παραγωγής παρτίδων σε εμπορευματοκιβώτια. Η συγκεκριμένη μονάδα έχει προδιαγραφές να προσαρμόζεται σε αποβάθρα ανάπτυξης με στόχο την υποστήριξη των αλιειών που θέλουν να παράγουν βιοντίζελ. Βασικό πλεονέκτημα της προαναφερόμενης μονάδας θεωρείται το ότι είναι φορητή και εύκολα προσαρμοζόμενη.



Εικόνα 28: Φορητή μονάδα παραγωγής βιοντίζελ σε εμπορευματοκιβώτια [158]

Η παραγωγικότητα της μονάδας παρτίδας βιοντίζελ κυμαίνεται στα $210 \cdot 10^3$ lit/έτος σε περίπτωση που εκτελεί μια βάρδια και $420 \cdot 10^3$ lit/έτος σε περίπτωση που εκτελεί τρεις βάρδιες, δηλαδή λειτουργεί σε 24ωρη εργασία. Η πρωτότυπη μονάδα παραγωγής παρτίδων σε εμπορευματοκιβώτια κατασκευάζεται για διεργασία μετεστεροποίησης με καταλύτη αλκαλίων που συνήθως είναι το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) όπου κάνει χρήση ενός δοχείου αντίδρασης υπό πίεση και αυξημένες θερμοκρασίες με στόχο την υλοποίηση της αντίδρασης. Οι συνθήκες τις αντίδρασης επιλέγονται με στόχο την ταχύτερη αντίδραση της,

την καλύτερη ποιότητα – καθαρότητα προϊόντος βιοντίζελ καθώς και υψηλότερη απόδοση. Σε περιπτώσει που η διαδικασία πραγματοποιείται με την χρήση της ατμοσφαιρικής πίεσης δεν θα μπορούσε να έχει τα ανωτέρω πλεονεκτήματα.



(a)



(b)

Εικόνα 29: Τυπική μονάδα παραγωγής βιοντίζελ σε εμπορευματοκιβώτια [158]



Εικόνα 30: Εγκαταστάσεις τυπικής μονάδα παραγωγής βιοντίζελ σε εμπορευματοκιβώτια [158]

Ωστόσο, το αξιοσημείωτο για το σχεδιασμό της εγκατάστασης είναι η εναλλακτική μέθοδος που χρησιμοποιεί με ξηρά έκπλυση. Η μέθοδος αυτής δεν χρησιμοποιεί νερό αλλά ένα προσροφητικό υλικό το οποίο καλείται magnesol ($MgO:SiO_2$). Το magnesol έχει την δυνατότητα να προσροφά τα υπολείμματα της διαδικασίας είτε αυτά είναι των αντιδραστηρίων, είτε του καταλύτη είτε των υποπροϊόντα αντίδρασης από το καύσιμο αφού έχει διαχωριστεί από το άλλο προϊόν της αντίδρασης (γλυκερίνη). Όμως η χρήση ενός στερεού παράγοντα έκπλυσης δεν θεωρείται μια εύκολη λύση αφού αντιμετωπίστηκαν πλήθος προβλημάτων τα όποια χρήζουν λύση και προσοχή κατά την παραγωγικής διαδικασία. Συγκεκριμένα κατά την διαδικασία διήθησης απομάκρυνση της μαγνησίλης από το καύσιμο απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή [156-157].

Οι βασικές απαιτήσεις της πρωτότυπης μονάδα παραγωγής παρτίδων περιλαμβάνουν τα ακόλουθα[156]:

- Τροφοδοτικό ισχύος 32 amp, τριών φάσεων.
- Κατάλληλο χώρο χειρισμού υλικών
- Κατάλληλο μηχανολογικό εξοπλισμού χειρισμού (ανελκυστήρα).

Η μονάδα αντιδραστήρα σε εμπορευματοκιβώτια είναι αυτοσυσσωρευμένη με στόχο να μπορεί να διαχειριστεί αναπόφευκτες διαρροές που λαμβάνουν χώρα κατά την επεξεργασία του καυσίμου. Ωστόσο, έχει προταθεί να δημιουργείται μια μονάδα παράλληλου «αδελφικού» δοχείου που θα χρησιμοποιείται με στόχο την ασφαλή και ασφαλή αποθήκευση ελαίων πρώτης ύλης, αντιδραστηρίων και άλλων αναλώσιμων ειδών.

Το δοχείο του αντιδραστήρα στην ουσία είναι ένα δοχείο υπό πίεση με συνέπεια να απαιτούνται συγκεκριμένες προδιαγραφές οι οποίες βασίζονται στο Νομοθετικό Πλαίσιο κάθε

χώρας. Σε κάθε περίπτωση το δοχείο του αντιδραστήρα θα πρέπει να επιθεωρείται και να ασφαρίζεται. Ακόμα, σημαντική είναι η διαχείριση των αποβλήτων της μονάδας καθώς επίσης και η διαχείριση των παραπροϊόντων. Ομοίως απαιτείται η διαχείριση των ανωτέρων σύμφωνα με το Νομοθετικό Πλαίσιο κάθε χώρας. Η προστασία του περιβάλλοντος και η μείωση της ρύπανσης είναι βασική προϋπόθεση για κάθε παραγωγική μονάδα.

Η πρωτότυπη μονάδα παραγωγής βιοντίζελ σε εμπορευματοκιβώτια έχει καταφέρει να επιτύχει τους στόχους που είχαν τεθεί κατά τον σχεδιασμό. Όμως έχουν προκύψει δύο σοβαρά θέματα που είναι ο χειρισμός των υλικών και το φιλτράρισμά τους που οφείλεται στις χαμηλές θερμοκρασίες (κρύο καιρός). Μελέτες δίνουν έμφαση στα προαναφερόμενα με στόχο την εξάλειψή τους. Ωστόσο μέχρι σήμερα δεν έχει βρεθεί μια αξιόλογη λύση.

Στην συνέχεια ακολουθεί φωτογραφικό υλικό της πρωτότυπη μονάδα παραγωγής παρτίδων σε εμπορευματοκιβώτια.



Εικόνα 31: Δίκτυο σωληνώσεων και βανών εγκαταστάσεων [156]



Εικόνα 32: Συσκευασία αντιδραστήρα παρτίδας βιοντίζελ σε κοντέινερ, κοντά στο στάδιο της θέσης σε λειτουργία [156]



Εικόνα 33: Απεικόνιση διαδικασίας σύνδεσης εγκαταστάσεων [156]

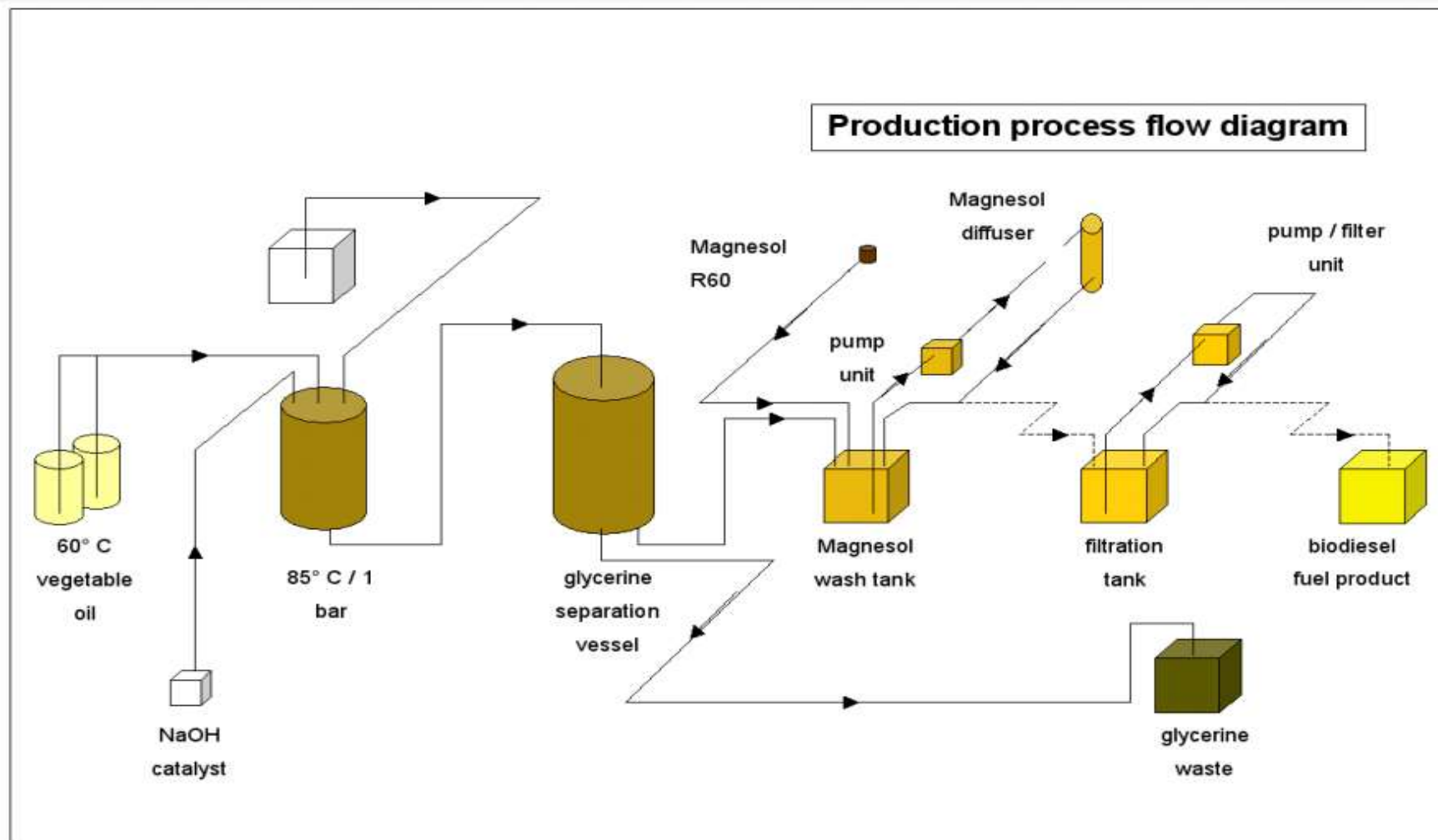


Εικόνα 34: Ηλεκτρολογικός πίνακας εγκαταστάσεων [156]

Όσο αφορά το οικονομικό κόστος της μονάδας παραγωγής, θεωρείται αρκετά ελκυστικό αφού μειώνεται αρκετά το κόστος μεταφοράς των πρώτων υλών αφού μπορεί να εγκατασταθεί όπου επιθυμείται. Σημειώνεται ότι το προσωπικό που απαιτείται μπορεί να εκπαιδευτεί πολύ εύκολα αφού δεν χρειάζονται και ιδιαίτερες δεξιότητες με στόχο την άρτια χρήση της μονάδας. Αξιοσημείωτο είναι ότι έχουν προσδιορισθεί βελτιώσεις της διαδικασίας και του εξοπλισμού του εργοστασίου με σκοπό την καλύτερη δυνατή εφαρμογή μετά από την πρώτη παραγωγική μονάδα που χρησιμοποιήθηκε. Αναθεωρήθηκε ο σχεδιασμός της μονάδας και ξανά εξεταστικά τα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας [156].

5.2. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟΥ

Η λειτουργία της μονάδας παραγωγής έχει κάποιες ιδιαιτερότητες, με συνέπεια να θεωρείται σκόπιμο μια σύντομη περιγραφή της παραγωγικής διαδικασίας με τον αντιδραστήρα παρτίδας που έχει εγκατασταθεί στο χώρο δοκιμών Holmans της CSM. Ένα σχηματικό διάγραμμα της διαδικασίας παραγωγής απεικονίζεται στο Σχήμα 19.



Σχήμα 19: Διάγραμμα ροής παραγωγικής διαδικασίας [156].

Τα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας και ο χρόνος υλοποίησής τους αναγράφονται στον παρακάτω Πίνακα.

| Στάδιο | Διαδικασία | Χρόνος (ώρα) |
|----------------|---|--------------|
| 1 ^ο | Προετοιμασία και προθέρμανση φυτικών ελαίων | 1h |
| 2 ^ο | Αντίδραση μετεστεροποίησης | 1h |
| 3 ^ο | Διαχωρισμός του υποπροϊόντος των αποβλήτων, γλυκερίνη | 1h + (6-8)h |
| 4 ^ο | Πλύσιμο Magnesol | 1h |
| 5 ^ο | Τελική διήθηση | 5h |

Πίνακας 12: Στάδια παραγωγικής και χρόνος υλοποίησής τους [156].

Το πρώτο στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας είναι η προετοιμασία και η προθέρμανση των φυτικών ελαίων. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την υλοποίηση του ποικίλουν και η επιλογή εξαρτάται άμεσα από το έλαιο τροφοδοσίας. Επιπλέον, και ο εξοπλισμός που θα επιλεγεί εξαρτάται από τον ίδιο παράγοντα. Ωστόσο, σε κάθε περίπτωση η βασική απαίτηση είναι να παραδοθεί το έλαιο στον αντιδραστήρα στους 55 - 60 °C, να είναι απαλλαγμένο από το νερό, χωρίς στερεά καθώς και ελεύθερα λιπαρά οξέα.

Σημειώνεται ότι σε περίπτωση που το έλαιο περιέχει μεγάλη ποσότητα νερού θα επηρεαστεί αρνητικά η αντίδραση αφού θα μειωθεί η δράση του καταλύτη με συνέπεια να μην δίνεται η δυνατότητα επίτευξης της με τον ίδιο βαθμό ολοκλήρωσης. Ακόμα, η παρουσίαση του νερού θα δημιουργήσει γαλακτώματα με τους σάπωνες που δημιουργούνται με αποτέλεσμα να υπάρχουν δυσκολίες στις επόμενες διεργασίες της πλύσης και του φιλτραρίσματος.

Όσο αφορά την περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα απαιτείται η εκτίμησή τους με σκοπό να δίνεται η δυνατότητα προσδιορισμού της σωστής ποσότητας υδροξειδίου του νατρίου (NaOH). Το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) εκτελεί δύο λειτουργίες και είναι οι ακόλουθες [156]:

- Ως καταλύτη για την αντίδραση μετεστεροποίησης
- Ως παράγοντας εξουδετέρωσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων.

Το δεύτερο στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας είναι η αντίδραση μετεστεροποίησης. Σε αυτό το στάδιο η μεθανόλη αντλείται με το χέρι στον αντιδραστήρα ακολουθούμενη από το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) και έπειτα το έλαιο. Με στόχο την επίτευξη των συνθηκών που απαιτούνται για την υλοποίηση της αντίδρασης γίνεται χρήση μιας κυκλοφορητικής αντλία που αναμιγνύει και αναδεύει τα αντιδραστήρια και τα ηλεκτρικά στοιχεία όπου η διαδικασία οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας και ταυτόχρονα και της πίεσης εντός του σφραγισμένου δοχείου.

Το τρίτο στάδιο πραγματοποιείται ο διαχωρισμός του υποπροϊόντος των αποβλήτων, γλυκερίνη. Όταν η θερμοκρασία φτάσει στους 85 °C, η αντίδραση απαιτεί 25 min με στόχο την ολοκλήρωσή της. Στην συνέχεια απελευθερώνεται η πίεση και τα προϊόντα αντλούνται με

παίρνουν άμεσα στο δοχείο διαχωρισμού. Το βασικό μέρος του διαχωρισμού υλοποιείται μετά την ολοκλήρωση της μεταφοράς και πραγματοποιείται μία αρχική αποστράγγιση της γλυκερίνης μετά από 1 ώρα. Η τελική αποστράγγιση της γλυκερίνης πραγματοποιείται περίπου σε 6-8 ώρες αργότερα. Σε περίπτωση απαιτούνται 2 ή 3 παρτίδες δοχείων διαχωρισμού ανά 24 h/day η «διανυκτέρευση» αποδίδει καλύτερο βαθμό προϊόντος και μειώνει την κατανάλωση των ακόλουθων στοιχείων φίλτρου. Με την ολοκλήρωση της αφαίρεσης της γλυκερίνης, το βιοντίζελ αντλείται στη δεξαμενή «πλύσης» της Magnesol.

Το τέταρτο στάδιο είναι το πλύσιμο Magnesol. Η σκόνη Magnesol R60 αναμιγνύεται στο βιοντίζελ και αναδεύεται μηχανικά για 15-20 min. Η σκόνη Magnesol περιγράφεται από τους κατασκευαστές της, The Dallas Group of America inc., ως συνθετική, άμορφη, ένυδρη μορφή πυριτικού μαγνησίου με πορώδη εσωτερική δομή και τεράστια ενεργό επιφάνεια. Η σκόνη Magnesol έχει την δυνατότητα να προσροφά το νερό, τους σάπωνες και την υπολειμματική μεθανόλη που υπάρχουν στο βιοντίζελ, επιτρέποντάς τους να φιλτραριστούν.

Επιπλέον γίνεται χρήση μιας αντλίας, η οποία χρησιμοποιείται για την κυκλοφορία του κολλοειδούς μείγματος διαμέσου του διαχυτήρα. Η χρήση του διαχυτήρα στοχεύει στην απομάκρυνση στερεών με διάμετρο άνω του 1 micron. Ωστόσο, σημειώνεται ότι απαιτείται περιοδική ανάδευση κατά τη διάρκεια αυτού του χρονικού διαστήματος για την αποφυγή της διαρροής του Magnesol στον πυθμένα της δεξαμενής.

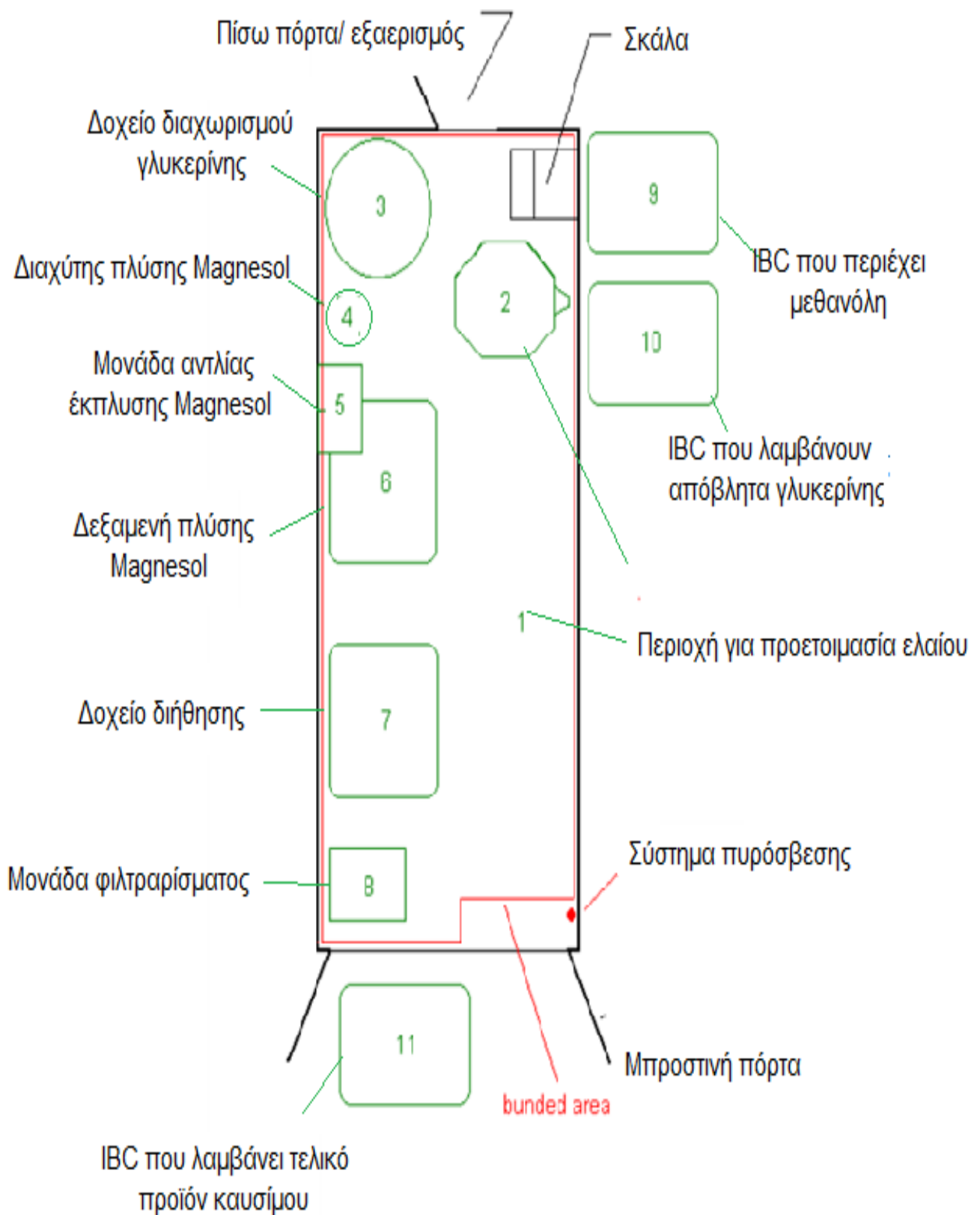
Όταν επιτευχθεί επαρκής πλύση, το βιοντίζελ που επιστρέφει στη δεξαμενή από το διαχύτη διοχετεύεται στη δεξαμενή διήθησης όπου και ολοκληρώνεται η διαδικασία με το πέμπτο στάδιο. Η μέθοδος μεταφοράς που έχει επιλεγεί μειώνει το κίνδυνο να παραληφθεί κάποιο μη φιλτραρισμένο υγρό από έναν ξεχωριστό σωλήνα αναρρόφησης στη δεξαμενή πλύσης Magnesol. Η τελική διήθηση κάνει χρήση ενός κύκλωμα διήθησης πολλαπλών διελεύσεων μέσω φίλτρων των 1 μικρομέτρου, θεωρείται σχετικά απλή διαδικασία. Με στόχο να την παραγωγή καλής ποιότητας βιοντίζελ προτείνεται το πέρασμα του προϊόντος να πραγματοποιηθεί τέσσερις με πέντε φορές από τα φίλτρα. Η διαδικασία αυτή υλοποιείται περίπου σε 5 ώρες για μια παρτίδα περίπου 700 lit.

Τέλος, αφού ολοκληρωθεί και το πέμπτο στάδιο υπάρχει μια γραμμή επιστροφής του φίλτρου που εκτρέπεται για να στείλει το τελικό βιοντίζελ σε καθαρό IBC για αποθήκευση και χρήση.

5.3. ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟΥ

Η μονάδα παραγωγής αποτελείται από τον απαιτούμενο εξοπλισμό για τα πέντε στάδια της διαδικασίας τα οποία αναλύθηκαν στο προηγούμενο εδάφιο. Επιπλέον, εκτός από τον απαιτούμενο εξοπλισμό απαιτούνται κάποιες αντλίες, σωληνώσεις με στόχο την υλοποίηση της μεταφοράς υγρών, ηλεκτρονικό σύστημα διανομής και τον κατάλληλο φωτισμό. Ο προαναφερόμενος εξοπλισμός συναρμολογείται και τοποθετείται εντός ενός ορθογώνιου δοχείου μεταφοράς από χάλυβα με στόχο τη ασφάλεια του εξοπλισμού και την προστασία του από τις εκάστοτε περιβαλλοντικές συνθήκες.

Η τοποθέτηση του εξοπλισμού σε αυτά του τύπου τα δοχεία κάνουν εύκολη την μεταφορά τους και την τοποθέτηση του. Το Σχήμα 20 παρουσιάζει τη διάταξη του εξοπλισμού διεργασίας εντός του δοχείου και τη θέση της μεθανόλης, της γλυκερίνης και του προϊόντος καυσίμου εκτός του δοχείου.



Σχήμα 20: Προβολή κάτοψης της διάταξης εξοπλισμού επεξεργασίας [156]

Συγκεντρωτικά ο μηχανολογικός εξοπλισμός που απεικονίζεται στο Σχήμα 20 είναι:

1. Περιοχή για προετοιμασία λαδιού
2. Αντιδραστήρας διεστεροποίησης
3. Δοχείο διαχωρισμού γλυκερίνης
4. Διαχύτης πλύσης Magnesol
5. Μονάδα αντλίας έκπλυσης Magnesol
6. Δεξαμενή πλύσης Magnesol
7. Δοχείο διήθησης
8. Μονάδα φιλτραρίσματος
9. IBC που περιέχει μεθανόλη
10. IBC που λαμβάνουν απόβλητα γλυκερίνης
11. IBC που λαμβάνει τελικό προϊόν καυσίμου

Οι βασικές προδιαγραφές του εργοστασίου είναι οι ακόλουθες:

- Μονάδα παραγωγής
- Εξωτερικές διαστάσεις: 6,0 m x 2,4 m x 2,5 m
- Εσωτερικές διαστάσεις: 5,5 m x 2,25 m x 2,3 m
- Συνολικό ξηρό βάρος: ~ 3,75 τόνοι
- Απαιτήσεις παροχής ηλεκτρικής ενέργειας: 3 φάσεις (32 amp) και ουδέτερη και γείωση
- Σύνδεση παροχής ηλεκτρικού ρεύματος: Το θωρακισμένο καλώδιο τερματίζεται σε πρίζα 32 amp 5 ακίδων
- Μέγιστη ημερήσια απόδοση καυσίμου: ~ 700 λίτρα (φάση διαχωρισμού κατά τη διάρκεια της νύχτας).
- Μέχρι και 1400 λίτρα (φάση διαχωρισμού 7 ωρών με εργασία 24 ωρών).

Στον Πίνακα 13 καταγράφεται ο εξοπλισμός με τις βασικές προδιαγραφές του εργοστασίου σύμφωνα με την βιβλιογραφία [156].

| Εξοπλισμός | Χαρακτηριστικά Στοιχεία |
|---------------------------------|--|
| Προετοιμασία λαδιού πρώτης ύλης | <ul style="list-style-type: none"> - Δοχείο: Ανάλογα με την παροχή λαδιού - Θέρμανση: υποβρύχια στοιχεία κυλίνδρου 2 x 3 kW |
| Δοχείο αντιδραστήρα | <ul style="list-style-type: none"> - Κατασκευαστής: UK Fueltech Ltd - Μοντέλο: BD 400 - Ελάχιστο μέγεθος παρτίδας: 200 lit φυτικού ελαίου και 34 lit μεθανόλης (17%) - Μέγιστο μέγεθος παρτίδας: 400 lit φυτικού ελαίου και 80 lit μεθανόλης (20%) - Θερμοκρασία λειτουργίας: 85 °C - Πίεση λειτουργίας: 1 bar |
| Όργανα Μέτρησης | <ul style="list-style-type: none"> - Ψηφιακή οθόνη θερμοκρασίας - Μανόμετρο Bourdon |
| Δεξαμενή καθίζησης | <ul style="list-style-type: none"> - Κατασκευαστής: Camborne School of Mines - Υλικό: Χάλυβας - Χωρητικότητα: 1000 lit - Συσκευές μέτρησης: Σωλήνας οπτικής στάθμης υγρού |
| Εξοπλισμός πλυσίματος | <ul style="list-style-type: none"> - Κατασκευαστής: Hydrotechnik Ltd - Μοντέλο: Διαχύτης πλύσης Magnesol - Πλύση: σκόνη Magnesol R60 (πυριτικό μαγνήσιο - 60 μικρά) - Διαβάθμιση φίλτρου διάχυσης: 1 μικρομέτρο - Μέγιστη πίεση διάχυσης: 3,5 bar - Θερμοκρασία λειτουργίας: 20 °C - 120 °C |
| Δεξαμενή πλύσης | <ul style="list-style-type: none"> - Τύπος: Τροποποιημένο IBC - Χωρητικότητα: 800 λίτρα - Εξοπλισμός διήθησης - Κατασκευαστής: Hydrotechnik Ltd - Μοντέλο: BD 6000 - Προ-φίλτρο βαθμού: 10 - 50 micron - Τελική βαθμίδα φίλτρου: 1 μικρό - Τελική χωρητικότητα φίλτρου: Μέχρι 4 kg σωματιδίων - Μέχρι 1,6 lit νερού |

| | |
|---|--|
| Δοχείο διήθησης | <ul style="list-style-type: none"> - Ρυθμός ροής filtraρίσματος: 600 lit/h - Τύπος: Τροποποιημένο IBC - Χωρητικότητα: 800 lit |
| Αντλία παροχής μεθανόλης | <ul style="list-style-type: none"> - Κατασκευαστής: Arco Ltd - Μοντέλο: πλαστική χειροκίνητη αντλία 950 |
| Αντλίες μεταβατικής φάσης (4) | <ul style="list-style-type: none"> - Κατασκευαστής: Clarke - Μοντέλο: Αντλία παροχής ντίζελ |
| Σωλήνας μεταφοράς θερμότητας προϊόντων αντίδρασης | <ul style="list-style-type: none"> - Προμηθευτής: Pirtek - Τύπος: εύκαμπτος σωλήνας ανθεκτικός σε πετρέλαιο 10 bar |
| Όλοι οι άλλοι σωλήνες μεταφοράς υγρών | <ul style="list-style-type: none"> - Προμηθευτής: Pirtek - Τύπος: Εύκαμπτος σωλήνας από PVC |
| Σφραγιστικά σπειρωμάτων | <ul style="list-style-type: none"> - Σε επαφή με εποξειδική ρητίνη με μεθανόλη: Araldite 2012 - Όλα τα άλλα: ταινία σπειρώματος PTFE |
| Σφαιρικές βαλβίδες | <ul style="list-style-type: none"> - Υλικά: Επιχρωμιωμένο ορείχαλκο / PTFE |

Πίνακας 13: Βασικές προδιαγραφές εξοπλισμού εργοστασίου βιοτίζελ [156]

5.4. ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟΥ

Η μονάδα παραγωγής με εμπορευματοκιβώτια θα μπορούσε να τοποθετηθεί σε μια αποβάθρα σε αλιευτικό λιμένα. Σημαντικό είναι το σύστημα που υπάρχει στην μονάδα για την αποφυγή διαρροών που λαμβάνουν χώρα κατά την επεξεργασία του καυσίμου. Όμως έχει ληφθεί υπόψη και η χρήση ενός δευτέρου δοχείου που θα αποθηκεύεται το έλαιο τροφοδοσίας της μεθανόλης, του υδροξειδίου του νατρίου, του Magnesol, των απορριμμάτων, των αναλώσιμων ειδών και του ίδιου του προϊόντος καυσίμου, η θέση του οποίου θα είναι γειτονική από την μονάδα παραγωγής.

Η ακριβής θέση μιας τέτοιας μονάδας επεξεργασίας θα πρέπει να επιτρέπει τους ακόλουθους παράγοντες:

- Ασφαλής παροχή τροφοδοσίας 32 amp, τριών φάσεων
- Επαρκής αποκλεισμός μη εξουσιοδοτημένου προσωπικού
- Επαρκείς περιοχές μετακίνησης για χειρισμό υλικών
- Παροχή κατάλληλου μηχανοκίνητου εξοπλισμού διακίνησης (περονοφόρο ανυψωτικό όχημα).

Ωστόσο, απαραίτητο είναι η μονάδα παραγωγής να συμμορφώνεται με τους σχετικούς κανονισμούς ελέγχου της ρύπανσης και αυτό τις περισσότερες περιπτώσεις απαιτεί παροχή εξοπλισμού κατάλληλου για τη συμμόρφωση με τυχαία διαρροή.

Αξιοσημείωτο είναι ότι στην συγκεκριμένη μονάδα παραγωγής δεν υπάρχει το στάδιο πλύσης με νερό καθώς το καύσιμο «πλένεται» με μαγνησόλη, όπου η επιλογή αυτού του στερεού υλικού και η διήθηση του δεν απαιτεί την χρήση νερού και την απομάκρυνση αυτού. Ο σχεδιασμός αυτός μειώνει τις εκπομπές νερού που σε άλλη περίπτωση θα έπρεπε να συμμορφώνεται με τους εκάστοτε κανονισμούς και αυξάνει την αποτελεσματικότητα της φορητότητας της μονάδας. Όμως αυτό οδηγεί και στην επιτακτική ανάγκη so να ληφθεί επιπλέον φροντίδα με τα στάδια διήθησης μαγνησολών και στίλβωσης καυσίμων [156].

5.5. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΚΑΙ ΧΕΙΡΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ

Τα απόβλητα του βιοντίζελ μπορεί να είναι είτε υγρά είτε στερεά, όπου τα πρώτα πωλούνται και τα δεύτερα είναι ελεύθερα διαθέσιμα για συλλογή.

Τα υγρά απόβλητα του βιοντίζελ περιέχουν υψηλά επίπεδα ελεύθερων λιπαρών οξέων, εκ των οποίων τα πυκνά πληρώνουν τα «λευκά» που εγκαθίστανται στον πάτο του δοχείου με το χρόνο. Τα υγρά απόβλητα τοποθετούνται σε ένα δοχείο IBC 1000 lit, το οποίο χρησιμεύει ως δοχείο μεταφοράς και αποθήκευσης για το βιοντίζελ. Σημειώνεται ότι τα λευκά πρέπει να αφήνονται να καθιζάνουν και το προϊόν να αντλείται από την κορυφή του IBC παρά από τη θύρα εξόδου που παρέχεται στον πυθμένα.

Όσο αφορά τα στερεά απόβλητα απομακρύνεται ζεστό σε πλαστικά τύμπανα των 50 lit. Ωστόσο, διαπιστώθηκε ότι η απομάκρυνση του στερεού αποβλήτου από τα δοχεία κατέστη δύσκολη όταν αυτό είχε σταθεροποιηθεί. Αρχικά επιχειρήθηκε η ανατροπή των δοχείων πάνω από μια πηγή θερμότητας, αλλά δεν είχε την αναμενόμενη επιτυχία λόγω της πολύ κακής θερμικής αγωγιμότητας του στερεού αποβλήτου..

Η μεθανόλη προμηθεύεται είτε σε δοχεία IBC 1000 lit είτε σε βαρέλια 205 lit. Όμως ιδιαίτερη προτίμηση είναι τα βαρέλια διότι υπάρχει χαμηλότερος κίνδυνος όταν τα δοχεία είναι μικρότερου όγκου. Επίσης, σημαντικό είναι ότι οποιαδήποτε αντλία που χρησιμοποιείται για τη μεταφορά της μεθανόλης είναι εγγενώς ασφαλής, διότι θα πρέπει να αποφευχθεί κάθε κίνδυνος σπινθήρα, αφού υπενθυμίζεται ότι η συγκεκριμένη μονάδα λειτουργεί χειροκίνητα.

Σε κάθε περίπτωση και τα δύο αυτά απόβλητα θα πρέπει να αποθηκεύονται εντός μιας περιοχής που θα είναι προστατευμένη με στόχο την αποφυγή της μόλυνση του περιβάλλοντος από ατυχήματα κατά την διάρκεια εργασίας. Η μεθανόλη θα πρέπει να αποθηκεύεται σε δοχείο το οποίο να σφραγίζει καλά για την αποφυγή της εξάτμισης της στην ατμόσφαιρα. Όμως εκτός αυτού θα πρέπει το δοχείο να φυλάσσεται σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και να μην έρχεται σε επαφή με το ηλιακό φως, το δοχείο δεν θα πρέπει να βρίσκεται κοντά ή να εκτίθεται σε πηγή θερμότητας. Το τελικό προϊόν θα πρέπει να αποθηκεύεται με τέτοιο τρόπο ώστε να μην δίνεται η δυνατότητα εισχώρησης της υγρασίας και την προσρόφηση της από το προϊόν. Όπως έχει προαναφερθεί η υγρασία υποβαθμίζει την ποιότητα του τελικού προϊόντος [156].

5.6. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ

5.6.1. ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΗ ΥΠΟΔΟΜΗ

Όπως κάθε εργοστασιακή μονάδα έτσι και στη φορητή μονάδα παραγωγής βιοντίζελ υπάρχουν κάποιες απαιτήσεις υποδομής με στόχο την άρτια λειτουργία της καθώς επίσης και την ασφάλεια των εργαζομένων του κοινού και του περιβάλλοντος. Οι βασικές απαιτήσεις της μονάδας είναι οι ακόλουθες:

- Ηλεκτρική τροφοδοσία - 415 V, 3 φάσεις + ουδέτερο + γείωση, με μέγιστη ισχύ 32 amp.
- Μηχανολογικός εξοπλισμός χειρισμού κατάλληλος για την ασφαλή ανύψωση και μετακίνηση των επιλεγέντων εμπορευματοκιβωτίων (IBC 1000 lit ή βαρέλι 205 lit κ.ά.).
- Συγκόλληση με στόχο την ασφαλή αποθήκευση των υγρών αντιδραστηρίων και προϊόντων όπως φυτικό έλαιο, μεθανόλη, καύσιμο μεθύλεστέρα και υποπροϊόν γλυκερίνης.
- Σχεδιασμός (γραπτός), εξοπλισμός και υλικά που χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης ορίζοντας τα μέτρα προστασίας. Παραδείγματα έκτακτης ανάγκης είναι η περίπτωση τυχαίας διαρροής υγρών καθώς και η εκδήλωση πυρκαγιάς.
- Άρτιες διαδικασίες διάθεσης αποβλήτων για το παραπροϊόν της γλυκερίνης, τα φίλτρα διεργασίας και τα υπολείμματα του φίλτρου.
- Αποθηκευτικό χώρος κατάλληλα σχεδιασμός για την ασφαλή αποθήκευση των αντιδραστηρίων, των προϊόντων και των αποβλήτων.

5.6.2. ΘΕΜΑΤΑ ΥΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ

Σε μια παραγωγική μονάδα παρουσιάζονται πλήθος κινδύνων που εξελίσσονται κατά την παραγωγική διαδικασία, που προέρχονται από τον μηχανολογικό εξοπλισμό της μονάδας, κίνδυνοι που μπορούν να προκληθούν από τα υλικά που χρησιμοποιούνται κ.ά.. Σε κάθε περίπτωση βασική προϋπόθεση ενός εργοστασίου είναι η προστασία των εργαζομένων – προσωπικού κατά την διάρκεια εργασίας και χειρισμού του εξοπλισμού.

Οι κίνδυνοι που δημιουργούνται θα πρέπει να γίνονται από όλους αντιληπτοί και κατανοητοί ώστε να δίνεται η δυνατότητα να ελέγχουν και να μειωθούν σε αποδεκτά επίπεδα τα εργατικά ατυχήματα. Τα προαναφερόμενα οδηγούν σε επιτακτική ανάγκη εκπόνησης μελέτης εκτίμησης επαγγελματικού κινδύνου, η οποία θα πρέπει να ελέγχεται και να επανεξετάζεται σε τακτά χρονικά διαστήματα με στόχο να υλοποιούνται και οι απαραίτητες ενέργειες.

Τα μέτρα για τον έλεγχο των κινδύνων που καθορίζονται από τη μελέτη επικινδυνότητας μεταφράζονται σε διαδικασίες που περιγράφονται λεπτομερώς στο πλαίσιο των διαδικασιών λειτουργίας και των τμημάτων συντήρησης του εγχειριδίου λειτουργίας του εργοστασίου. Τα δελτία δεδομένων ασφαλείας υλικών δίνονται για όλες τις ουσίες που εμπλέκονται στη διαδικασία την χρονική στιγμή που λαμβάνει χώρα η ίδια η διαδικασία. Επιπλέον, κάθε υλικό από όπου και προμηθεύεται θα πρέπει να παρέχονται οι πληροφορίες του, οι οποίες θα είναι σύμφωνα με τον νομοθετικό πλαίσιο για τον έλεγχο των ουσιών που θεωρούνται επικίνδυνες ή επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία. Οι ουσίες που εμπλέκονται στην επεξεργασία καυσίμων απαιτούν συγκεκριμένα έντυπα συμπλήρωσης με στο την διάθεση τους. Οι ουσίες αυτές είναι το υδροξείδιο του νατρίου, η μεθανόλη, το διάλυμα φαινολοφθαλείνης, η ισοπροπανόλη και η μαγνησόλη R [156].

5.6.3. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Η άρτια λειτουργία της μονάδας επεξεργασίας βιοντίζελ επιτυγχάνεται με τη στενή τήρηση των διαδικασιών λειτουργίας. Ωστόσο, εκτός από αυτές τις συγκεκριμένες οδηγίες, πρέπει να ακολουθηθούν και κάποια συγκεκριμένα σημεία που είναι τα ακόλουθα:

- Το απόβλητο του φυτικού ελαίου πρώτης ύλης πρέπει να είναι επαρκούς ποιότητας. Δίνεται έμφαση στον αποκλεισμό του νερού από το τελικό προϊόν (βιοντίζελ) και στην εξάλειψη των «λευκών» που περιέχουν υψηλά επίπεδα ελεύθερων λιπαρών οξέων.
- Ο καταλύτης πρέπει να αποθηκεύεται σε αεροστεγές δοχείο για την αποφυγή εισροής υγρασίας. Εάν το κοκκώδες υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) απορροφά την υγρασία, χάνει την επίδρασή του ως καταλύτη για την αντίδραση μετεστεροποίησης.
- Η άρτια λειτουργία στο εργοστάσιο επεξεργασίας είναι ζωτικής σημασίας με στόχο την ασφαλή εργασία περιβάλλοντος και την αποφυγή η δημιουργία περιττών σφαλμάτων.

5.6.4. ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Τα προϊόντα αποβλήτων από την επεξεργασία του βιοντίζελ περιλαμβάνουν κάποια παραπροϊόντα που είναι τα ακόλουθα:

- Γλυκερίνη
- Υγρό καταλύτη που ανακτάται από το δοχείο καθίζησης
- Κέικ φίλτρου μαγνησίλης
- Ποσότητα φίλτρου μαγνησολίου
- Τελικά στοιχεία φίλτρου
- «Λευκά» από το χρησιμοποιημένο καύσιμο τροφοδοσίας.

Ωστόσο, κάθε ένα από τα προαναφερόμενα παραπροϊόντα υπάρχουν συγκεκριμένες επιλογές για τη διάθεση / χρήση τους, οι οποίες αναλύονται στη συνέχεια του εδαφίου.

Στη γλυκερίνη μπορεί να πραγματοποιηθεί καύση, όπου απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες με σκοπό την αποφυγή της απελευθέρωσης της ακρολεΐνης (αέριο που κατατάσσεται στα επικίνδυνα αέρια). Για την καύση της γλυκερίνης υπάρχουν ειδική καυστήρες που βασίζονται στα κατάλοιπα της μεθανόλης στη γλυκερίνη και στην προσθήκη καυσίμου μεθυλεστέρα 10-15% με στόχο την επίτευξη της απαιτούμενης θερμοκρασίας. Σε κάθε περίπτωση η μέθοδος αποτέφρωσης θα πρέπει να ακολουθεί συγκεκριμένους κανονισμούς η οποία αφορά την αποτέφρωση αποβλήτων. Μια ακόμα λύση για την καύση της γλυκερίνης είναι η λιπασματοποίησης της, όπου πραγματοποιείται με την απορρόφηση του υγρού σε μεγάλες στερεές μάζες. Ο υγρός καταλύτης μπορεί να προστεθεί σε αυτό το μείγμα που καλείται και κομπόστ αφού το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) αναγνωρίζεται ως εδαφικό βελτιωτικό. Μια τρίτη λύση για την διάθεση της γλυκερίνης είναι η χρήση της ως σαπούνι, όχι όμως για ανθρώπινη χρήση αλλά για την πλύση αντικειμένων. Σε περιπτώσεις που εργοστασιακή μονάδα είναι μεγάλης κλίμακας θεωρείται οικονομικά ελκυστικό να βελτιωθεί η ποιότητα της γλυκερίνη ως πιο καθαρά ουσία και να προωθηθεί στο εμπόριο για την χρήση της σε πλήθος εφαρμογών (π.χ. φαρμακοβιομηχανία).

Το cake φίλτρου μαγνησολίου μπορεί να λιπασματοποιηθεί όμως η ίδια η μαγνησόλη δεν θα υποστεί καμία μεταβολή. Τα διαφράγματα του φίλτρου από την τελική διήθηση είναι κατασκευασμένα από χαρτί με συνέπεια να δίνεται η δυνατότητα να λιπασματοποιηθούν. Σημειώνεται ότι σε περίπτωση που ο όγκος των αποβλήτων υπερβαίνει αυτόν που μπορεί να διαχειριστεί η μονάδα τότε θα χρειαστεί η διάθεση εμπορικών αποβλήτων. Όσο αφορά τα «λευκά» του αποβλήτου φυτικού ελαίου δίνεται η δυνατότητα να κομποστοποιηθούν με τρόπο παρόμοιο με αυτόν που περιγράφηκε παραπάνω. Τα απόβλητα που είναι κατάλληλα για την κομποστοποίηση να μπορούν να υποβληθούν σε μια διαδικασία επεξεργασίας σε αναερόβιο χωνευτή «ενέργειας από απόβλητα».

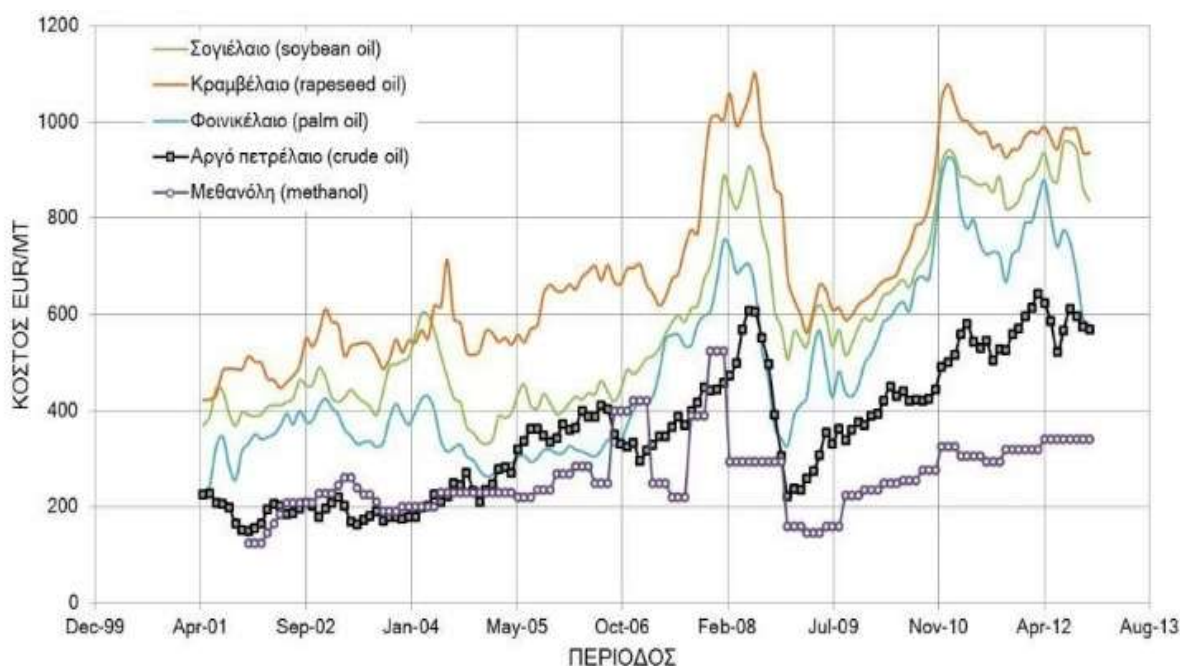
Αξιοσημείωτη είναι η χρήση της γλυκερίνης χαμηλής ποιότητας ως πρώτη ύλη για την μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με θραύση Holsworthy. Η υψηλή θερμιδική της αξία συγκρινόμενη με παρόμοια συστατικά της πρώτης ύλης τροφοδοσίας καθιστά την επιτακτική ανάγκη η προσθήκη της στη διαδικασία AD πρέπει να ρυθμίζεται και να ελέγχεται αυστηρά. Ωστόσο, δεν θεωρείται ότι ακόμα και η επένδυση σε μια αγορά AD θα παρέχει ικανοποιητική ζήτηση για την παραγόμενη γλυκερίνη από παραγωγικές μονάδες βιοντίζελ.

5.6.5. ΚΟΣΤΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Σε αυτό το σημείο θα αναλυθεί το κόστος της παράγωγης του βιοντίζελ, όπως αυτό υπολογίσθηκε από την πρωτότυπη μονάδα εργοστασίου. Για ευκολία διατυπώσεις και κατανόησης θα μετατραπούν οι λίρες και οι πένες σε ευρώ.

Το ανακτηθέν φυτικό έλαιο αγοράστηκε με κόστος που κυμαίνεται από 0 έως 35,07 λίρες ανά χρησιμοποιούμενο lit (αφού επέτρεψε την απόρριψη των λευκών), και αφού επέτρεψε τις απώλειες κατά τη παραγωγικής διαδικασίας, έδωσε ένα κόστος πρώτης ύλης ανά lit που κυμαίνεται από 0 έως 40,92 λίρες. Η διαδικασία απαιτεί κατανάλωση λίγο περισσότερο από 1 lit μεθανόλης για κάθε 4 lit βιοντίζελ που παράγεται, το κόστος της μεθανόλης ανά lit προϊόντος ήταν 1,46 ευρώ. Σημειώνεται ότι δίνεται η δυνατότητα μείωσης του κόστους σε περιπτώσεις που η ανάκτηση της μεθανόλης πραγματοποιείται εντός της διαδικασίας παραγωγής. Το κόστος του καταλύτη υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) προσέθεσε επιπλέον 0,88 ευρώ/lit στο κόστος παραγωγής. Η χρησιμοποιούμενη διαδικασία ξηρής πλύσης με πυριτικό μαγνήσιο προσθέτει επιπλέον κόστος έως 2,33 ευρώ/lit στη παραγωγή του βιοντίζελ.

Το κόστος όμως και σε εναλλακτικά συστήματα παρουσιάζουν πανομοιότιμες τιμές. Αφού για παράδειγμα το πλύσιμο με το νερό έχει χαμηλό κόστος εισροών όμως το κόστος αυξάνεται στη άρτια διάθεση των αποβλήτων που πρέπει να είναι σύμφωνα με του κανονισμούς κάθε χώρας. Επιπλέον, το σύστημα ανταλλαγής ιόντων παρουσιάζει ένα αρχικό κόστος ρητίνης καθώς και ένα κόστος περιοδικής επαναφόρτισης. Ακόμα με στόχο την βελτίωση των ιδιοτήτων ψυχρού καιρού του βιοντίζελ, απαιτείται πρόσθετο ψυχρού καιρού, όπως συμβαίνει και με το ορυκτό ντίζελ. Γίνεται άμεσα κατανοητό ότι το κόστος του παράγοντα καιρού θα ποικίλει σύμφωνα με τη χρησιμοποιούμενη συγκέντρωση, η οποία εξαρτάται άμεσα από την φύση της πρώτης ύλης και της θερμοκρασίας περιβάλλοντος στην οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθεί το καύσιμο.



Σχήμα 21: Διακύμανση κόστους παραγωγής βιοντίζελ [10]

Ένα αρχικό και ελκυστικό κόστος του βιοντίζελ από την φορητή εργοστασιακή μονάδα παραγωγής είναι 2,5 ευρώ/lit. Το κόστος των υλικών για την παραγωγή 1 lit βιοντίζελ κυμαίνεται από 21,10 ευρώ έως 59,03 ευρώ και εξαρτάται άμεσα από το έλαιο που είτε έχει ληφθεί δωρεάν είτε αγοραστεί στην ανοικτή αγορά. Όμως τα προαναφερόμενα δεν αναφέρονται σε όλα τα έξοδα που συνοδεύουν την παραγωγή του βιοντίζελ αφού η ισχύς που απαιτείται για την λειτουργία της μονάδας, τα αναλώσιμα και η συντήρηση του μηχανολογικού εξοπλισμού προσθέτουν ένα σημαντικό γενικό κόστος. Το απαιτούμενο κόστος ενέργειας ανέρχεται περίπου σε 1,17 ευρώ/lit προϊόντος.

Το κόστος των αναλωσίμων, της συντήρησης του μηχανολογικού εξοπλισμού και της τοπικής συλλογής τροφοδοσίας παρουσιάζει μεγάλη μεταβλητότητα από παρτίδα σε παρτίδα. Όμως σε καμία περίπτωση τα προαναφερόμενα έξοδα δεν ανέρχονται σε λιγότερο από 5,84 ευρώ/lit. Σε περιπτώσεις που δημιουργηθεί πρόβλημα διήθησης ή άλλων βλαβών, το κόστος θα είναι πολύ υψηλότερο. Ωστόσο, υπάρχει και ο παράγοντας του κόστους εργασίας, όπου το κόστος παραγωγής ανά lit παραγόμενου βιοντίζελ κυμαίνεται περίπου στα 26,85 ευρώ/lit όταν η πρώτη ύλη δίνεται τοπικά και δωρεάν και τουλάχιστον 61,87 ευρώ/lit όταν χρησιμοποιείται το ανακτηθέν φυτικό έλαιο.

5.6.6. ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟΥ

Η λειτουργία μιας φορητής μονάδας παραγωγής βιοντίζελ αντιμετωπίζει κάποια προβλήματα κατά την λειτουργία της και αυτά είναι τα ακόλουθα:

- Προβλήματα λόγω κρύου καιρού.
- Προβλήματα άντλησης.
- Μεταφορά ρευστών από το δοχείο καθίζησης.
- Πλύσιμο και φιλτράρισμα.

Ωστόσο, επειδή σαν εφαρμογή θεωρείται πολύ ελκυστική και μειώνει πολύ το κόστος ειδικά σε περιπτώσεις μικρής κλίμακας πραγματοποιούνται μελέτες με στόχο την μείωση και την εξάλειψη των προαναφερόμενων προβλημάτων.

5.7. ΒΕΛΤΙΩΣΕΙΣ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟΥ

5.7.1. ΒΕΛΤΙΩΣΕΙΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Σύμφωνα με τις μελέτες δίνονται οι δυνατότητες βελτίωσης της παραγωγικής παραγωγής του μεθυλεστέρα. Οι βασικές συστάσεις που προτείνονται για την προαναφερόμενη βελτίωση παρουσιάζονται στη συνέχεια:

- Να γίνεται χρήση μιας αντίδρασης εστεροποίησης πριν από τη μετεστεροποίηση με στόχο την μείωση του προβλήματος δημιουργίας σαπουνιών στο προϊόν καυσίμου. Ακόμα με την προαναφερόμενη διαδικασία

θα δοθεί η δυνατότητα εξάλειψης της απαίτησης ενός κατάλληλου ρεύματος αποβλήτων για τα «λευκά» από το χρησιμοποιημένο καύσιμο. Θα παράγεται μόνο μια μικρή ποσότητα διηθημένων στερεών που θα μπορούν να κομποστοποιούνται.

- Εφαρμογή της ανάκτησης μεθανόλης με συμπύκνωση των ατμών μεθανόλης που απομακρύνθηκαν από τον αντιδραστήρα κατά την υλοποίηση της διεργασίας της αντίδρασης. Με αυτή τη διαδικασία δίνεται η δυνατότητα να επεκταθεί ο χρόνος για την ανάκτηση μεθανόλης κάτι που θεωρείται πολύ σημαντικό.
- Χρήση διαφορικού τρόπου πλυσίματος ή προϊόντος πλυσίματος και όχι την χρήση Magnesol όπου με τη τελευταία διαδικασία τίθεται σε κίνδυνο η εσωτερική ασφάλεια του προϊόντος καυσίμου με την προσθήκη σωματιδίων.

5.7.2. ΒΕΛΤΙΩΣΕΙΣ ΣΤΙΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ

Οι βελτιώσεις που μπορούν να λάβουν χώρα σύμφωνα με τις εγκαταστάσεις που αναλύθηκαν και περιγράφηκαν στο παρόν Κεφάλαιο είναι οι ακόλουθες:

- Χρήση αντλίας, η οποία θα έχεις συγκεκριμένα χαρακτηριστικά όπως θα είναι τύπου διαφράγματος παρουσιάζοντας μεγάλη ανθεκτικότητα σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Η αντλία θα πρέπει να επιτυγχάνει ελάχιστη πίεσης αναρρόφησης 3m και να μην επηρεάζεται από μεγάλα σωματίδια και ανθεκτική στα ιξώδη υγρά. Σκοπός της χρήσης της είναι η μεταφορά αποβλήτων φυτικών ελαίων στο τμήμα της επεξεργασίας και η μεταφορά καυσίμου και γλυκερίνης από το δοχείο καθίζησης.
- Η μείωση του ύψους με την άμεση συνέπεια μείωση του όγκου του δοχείου καθίζησης δίνοντας την δυνατότητα για ευκολότερη αφαίρεση υγρού καταλύτη και άλλων σωματιδίων.
- Μόνωση του χαλύβδινου δοχείου (συνήθως εξωτερική), με συνέπεια την διατήρηση της απαιτούμενης θερμοκρασίας λειτουργίας στην μονάδα επεξεργασίας. Ως λύση δίνεται και η τοποθέτηση του δοχείου της εργοστασιακής μονάδας σε θερμαινόμενο περιβάλλον όπως βιομηχανικό κτίριο.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε περίπτωση που τοποθετηθεί η εγκατάσταση του εξοπλισμού διεργασίας σε ένα βιομηχανικό κτίριο δύνονται πλήθος πλεονεκτήματα όπως στην υιοθέτηση μιας διεργασίας πολλαπλών επιπέδων όπου η βαρύτητα εκμεταλλεύεται για τη μεταφορά υγρών από στάδιο σε στάδιο [156].

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το βιοντίζελ κατατάσσεται στα εναλλακτικά καύσιμα μεταφοράς. Η παραγωγή του βασίζεται είτε σε φυτικά έλαια είτε σε ζωικά λίπη. Η κλασική επεξεργασία περιλαμβάνει μια αλκαλικά κατεργασμένη μέθοδο, αλλά δεν θεωρείται και τόσο ικανοποιητική, για τις πρώτες ύλες ελεύθερου λιπαρού οξέος με πιο χαμηλό οικονομικό κόστος, αφού σχηματίζονται σάπουνες. Οι διαδικασίες προεπεξεργασίας που κάνουν χρήση καταλυτών οξέος παρουσιάζουν την δυνατότητα να παρέχουν υψηλές αποδόσεις με αποτέλεσμα υψηλή ποιότητα τελικού προϊόντος.

Πρώτες ύλες όπως έλαια, ζωικά λίπη, λίπη και απόβλητα, επεξεργασία των ψαριών και απόβλητα μαγειρικών ελαίων χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοντίζελ με την μέθοδο της διεστεροποίησης. Η προαναφερόμενη μέθοδος απαιτεί χρήση χημικών διεστεροποίηση με αλκάλια και οξέα. Σημειώνεται ότι η μέθοδος αυτή θεωρείται κατάλληλη για την παραγωγή βιοντίζελ και είναι 100% εμπορευματοποιημένη. Η μέθοδος της διεστεροποίησης παρουσιάζει πλεονεκτήματα όπως απαιτήσεις μικρότερων ποσοστών σε ενέργεια και υψηλή δραστηριότητα σε ενζυματική διεστεροποίηση. Επιπλέον, σύμφωνα με την βιβλιογραφική ανασκόπηση που πραγματοποιήθηκε έχει αποδειχθεί ότι η ενζυματική διεστεροποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με πλήθος λιπασών με υψηλότερες αποδόσεις κάνοντας χρήση μία μεγάλη ποικιλία ελαίων, λιπών και ακυλοαποδέκτες. Υψηλότερη περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA) και ύδωρ δίνει την δυνατότητα κατάλυσης με πλήρη μετατροπή σε αλκυλεστέρες με σημαντικά συμπυκνωμένη ποσότητα λιμμάτων. Ωστόσο, το κόστος της διαδικασίας αυτής είναι υψηλό με συνέπεια να μην προτιμάται.

Σημαντικός παράγοντας μείωσης του κόστους παράγωγης του βιοντίζελ είναι η καλύτερη δυνατή επιλογή λιπάσης, αλκοόλ και πρώτης ύλης. Ωστόσο, υπάρχει πλήθος τρόπων που μπορεί να μειωθεί το κόστος της ενζυμικής διεστεροποίησης. Οι λιπάσες είναι σχετικά δαπανηρές, όμως πάντα υπάρχει μια πιο οικονομική λύση. Επιπλέον, ο κατάλληλος συνδυασμός ενζύμων μπορεί να μειώσει το συνολικό κόστος του καταλύτη. Η ενζυματική προσέγγιση μπορεί να γίνει πιο εφαρμόσιμη όταν χρησιμοποιούνται διαφορετικοί ακυλοδέκτες, γίνεται τροποποίηση ενζύμων και υλοποιείται προσθήκη διαλυτών. Τονίζεται ότι πειραματικές μελέτες έχουν αποδείξει ότι οι διαλύτες μειώνουν την αναστολή των ενζύμων από αλκοόλες χαμηλής αλυσίδας, αυξάνουν τον ρυθμό αντίδρασης και τη συνολική μετατροπή.

Η χρήση του βιοντίζελ παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα και θεωρείται αντάξιος «αντικαταστάτης» του συμβατικού καυσίμου ντίζελ αλλά και διάφορων μειγμάτων. Οι πρώτες ύλες όπως προαναφέρθηκε είναι φυτικά έλαια που μπορούν να καλλιεργηθούν σε ένα ευρύ φάσμα ή τα ζωικά λίπη που μπορούν να χρησιμοποιηθούν μαγειρικά έλαια, υπολείμματα λίπους από τη βιομηχανία κ.ά.. Όλα αυτά οδηγούν στην ελκυστική αυτή λύση της παραγωγής του βιοντίζελ αφού παρουσιάζονται πλήθος περιβαλλοντικός πλεονεκτημάτων.

Η παραγωγή του βιοντίζελ πραγματοποιείται σε συγκεκριμένα στάδια τα οποία είναι ανεξάρτητα από την κλίμακα της παραγωγής. Ωστόσο, το μέγεθος της παραγωγής είναι ο βασικός παράγοντας που εξαρτάται ο εξοπλισμός, δηλαδή η κλίμακα της παραγωγής οδηγεί στην επιλογή του κατάλληλου εξοπλισμού. Αρχικά υλοποιείται η επεξεργασία των πρώτων

υλών, ακολουθεί η αντίδραση της μετεστεροποίησης που συνήθως υλοποιείται με μεθανόλη και ένα βασικό καταλύτη και εν συνεχεία παράγεται το μείγμα των οξέων μεθυλεστέρων (FAME) με γλυκερίνη ως συν-προϊόν. Στην συνέχεια το μείγμα μεθυλεστέρων χωρίζεται από τη γλυκερίνη και περνά από το στάδιο του καθαρισμού με στόχο να ακολουθεί τους διεθνείς κανονισμούς και πρότυπα του βιοντίζελ. Σε περιπτώσεις που η παραγωγική μονάδα είναι μεγάλης κλίμακας τότε πραγματοποιείται ανάκτηση της γλυκερίνης η οποία εμπορευματοποιείται. Τονίζεται ότι η ποιότητα του βιοντίζελ θα πρέπει να ακολουθεί τα διεθνή και εγχωρία πρότυπα.

Όσο αφορά τον σχεδιασμό θα πρέπει να συνυπολογιστεί πλήθος παραγόντων με στόχο να ταιριάζει σε κάθε περίπτωση δίνοντας ως τελικό προϊόν βιοντίζελ συμμορφωμένο με τα πρότυπα. Ωστόσο, παρουσιάζονται αρκετές δυσκολίες στην επίτευξη αυτού αφού σημαντικό ρόλος στην σχεδίαση είναι η επιλογή της πρώτης ύλης. Οι μελέτες έχουν οδηγήσει στη δημιουργία πλήθος τεχνολογιών για την παραγωγή βιοντίζελ προσπαθώντας να εξαλείψουν τα τυχόν προβλήματα που δημιουργούνται στη παραγωγική διαδικασία. Η πιο γνωστή τεχνολογία κάνει χρήση ομοιογενών καταλυτών σε παρτίδες ή σε συνεχή ροή. Η διαθεσιμότητα ετερογενούς κατάλυσης δίνει την δυνατότητα καταστολής των σταδίων εξουδετέρωσης και πλύσης, δημιουργώντας σε μια απλούστερη και πιο αποτελεσματική διαδικασία.

Αυτό που θα πρέπει να σημειωθεί είναι ότι ακόμα και σήμερα παρουσιάζεται μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον για την έρευνα των υπερδραστηρικών και ισχυρών καταλυτών, όπου θεωρείται ως ένα άλυτο πρόβλημα στην παραγωγή του βιοντίζελ. Η επίτευξη της υπερκρίσιμης υδρόλυσης και της μετεστεροποίησης πραγματοποιείται χωρίς καταλύτη όμως απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις. Αυτό που θεωρείται αρκετά αποτελεσματικό είναι η χρήση ενός υπερδραστήρα και ενός ισχυρού στερεού καταλύτη σε ένα περιβάλλον αντιδραστικής απόσταξης για την εστεροποίηση και για τη μετεστεροποίηση. Η οικονομική αξιολόγηση της αποδοτικότητας της παραγωγής του βιοντίζελ είναι ότι το 80% του συνολικού κόστους είναι οι πρώτες ύλες. Επιπλέον, οι δεξαμενές αποτελούν το 1/3 του συνολικού κόστους του εξοπλισμού και αυτό οφείλεται στο ότι απαιτούνται συγκεκριμένες προδιαγραφές σύμφωνα με του διεθνής και εγχώριους κανονισμούς. Άρα σύμφωνα με τα ανωτέρω γίνεται κατανοητό ότι δίνεται η δυνατότητα να επιτευχθεί μια πρόοδος στην απλοποίηση της διαδικασίας υιοθετώντας ετερογενή κατάλυση ή υπερκρίσιμη επεξεργασία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ασημακόπουλος Δ., Αραμπατζης Γ., Αγγελής – Δημάκης Α., Καρταλίδης Α., Τσιλιγκρίδης Γ., 2015, Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, Δυναμικό και Τεχνολογίες , Εκδόσεις Σοφία, Αθήνα
2. World Energy Outlook 2015 <https://www.iea.org/newsroom/news/2015/november/world-energy-outlook-2015.html>
3. Μπουχάρας Α., 2018, Εναλλακτικές Μορφές Ενέργειας, Σημειώσεις Μαθήματος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
4. ΟΔΗΓΙΑ 2003/30/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ https://www.depa.gr/wp-content/uploads/2019/01/3.-odigia_2003_30_ek.pdf
5. Απαζίδου Ο. και Μπάκα Φ., 2001, Παραγωγή Βιοντίζελ με επεξεργασία φυτικών ελαίων, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, Σητεία.
6. Βασιληάς Ε., 2013, Προοπτικές της αγοράς του βιοντίζελ στην Ευρωπαϊκή Ένωση και την Ελλάδα, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, Χανιά.
7. Knothe G., Krahl J. and Van Gerpen J. , 2005, The Biodiesel Handbook, AOCS Press, Champaign, IL.
8. Βασάλος, Ι., Βουτετάκης, Σπ., Λάππας, Ά. και Μπεζεργιάννη, Στ., 2006, Βιοκαύσιμα και Βιοδιυλιστήρια στο Όγδοο Εθνικό Συνέδριο για τις Ήπιες Μορφές Ενέργειας, Θεσσαλονίκη.
9. Κοντογιάννης Ν., 2007, Βιοκαύσιμα, η περίπτωση του βιοντίζελ, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
10. Argoenergy, Βιοκαύσιμα – Βιοντίζελ: <http://www.agroenergy.gr/content/>
11. Δαβής Χ., 2016, Ενεργειακή εκμετάλλευση βιομάζας προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας: παρούσα κατάσταση & προοπτικές, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
12. Κοντόζογλου Ε., 2012, Έλεγχος ιδιοτήτων μιγμάτων ντήζελ/βιοντίζελ σε υψηλές συγκεντρώσεις βιοντίζελ, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
13. <https://metaefficient.com/uncategorized/biodiesel-faq.html>
14. Yusuf N.N.A.N., Kamarudin S.K., Yaakub Z., 2011, Overview on the current trends in biodiesel production, Energy Conversion and Management 52, 2741-2751.

15. Demirbas A., 2009, Progress and recent trends in biodiesel fuels, *Energy Conversion and Management* 50, 14–34.
16. Knothe G., 2010, Biodiesel and renewable diesel: A comparison, *Progress in Energy and Combustion Science* 36, 364–3
17. Fazal M.A, Haseeb A.S.M.A., Masjuki H.H., 2011, Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 1314 - 1324.
18. Basha S. A., Gopal K. R., Jebaraj S., 2008, A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 1628-1634.
19. Shaine Tyson K, 2001, Biodiesel handling and use Guidelines, National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-580-30004, September.
20. Μπασαγιάννη Α., 2007, Αναμόρφωση βιοκαυσίμων για την παραγωγή υδρογόνου, Πανεπιστήμιο Πάτρας, Πάτρα.
21. Article 4, Directive 2003/ 30/ EC , ΚΥΑ Κατανομής για τα έτη 2008 – 2011, 6 η Εθνική Έκθεση, 2010, www.ypeka.gr
22. Μπαράκος Ν., Παραγωγή βιοντίζελ από φυτικά έλαια με χρήση ετερογενών καταλυτών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
23. Pearl G.G.,2002, Animal fat potential for bioenergy use, *Bioenergy 2002, The Tenth Biennial BioenergyConference*, Boise, ID, Sept. 22–26.
24. Sheehan J., Camobreco V., Duffield J., Graboski M., and Shapouri H.,1998, Life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in an urban bus, final report for U.S. Dept. of Energy's Office of Fuel Development and the U.S. Dept. of Agriculture's Office of Energy, by the National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-580-24089
25. Bradshaw G.B.,1942, New soap process, *Soap*, 18, May, 23–24, 69–70.
26. Bradshaw G.B., Meuly W.C., 1942, Process of making pure soaps. U.S. Patent No. 2,271,619
27. Bradshaw G.B., Meuly W.C., 1944, Preparation of detergents, U.S. Patent No. 2,360,844
28. Arrowsmith C.J., Ross J.,1945, Treating fatty materials, U.S. Patent No. 2,383,580
29. Allen H.D., Kline W.A., 1945, Process for treating fats and fatty oils, U.S. Patent No. 2,383,579

30. Percy J.H., 1945, Treatment of fatty glycerides, U.S. Patent No. 2,383,614
31. Keim G.I., 1945, Treating fats and fatty oils, U.S. Patent No. 2,383,601, Awarded
32. Trent W.R., 1945, Process of treating fatty glycerides, US Patent No. 2,383,632
33. Trent W.R., 1945, Process for treating fatty glycerides, US Patent No. 2,383,633
34. Dreger E.E., 1945, Method of treating fatty glycerides U.S. Patent No. 2,383,596
35. Knothe G., 2001, Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels, Inform 12 1103–1107.
36. Peterson C.L., Wagner G.L., Auld D.L., 1983, Vegetable oil substitutes for diesel fuel, Trans. ASAE 26 (2) 322.
37. Baldwin J.D., Klimkowski C.H., Keeseey M.A., 1982, Fuel additives for vegetable oil-fueled compression ignition engines, Vegetable Oil Fuels—Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels, ASAE Publication, vol. 4–82, p. 224, Fargo, ND.
38. Van Der Walt A.N., Hugo F.J.C., 1982, Attempts to prevent injector cooking with sunflower oil by engine modifications and fuel additives, Vegetable Oil Fuels—Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels, ASAE Publication, vol. 4–82, p. 230, Fargo, ND.
39. Ryan T.W., Dodge L.G., Callahan T.J., 1984, The effects of vegetable oil properties on injection and combustion in two different diesel engines, JAOCS 61, 1610.
40. Fuls J., Hawkins C.S., Hugo F.J.C., 1984, Tractor engine performance on sunflower oil fuel, J. Agric. Eng. 30, 29.
41. Freedman B., Pryde E.H., Mounts T.L., 1984, Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, JAOCS 61, 1638–1643.
42. Van Gerpen J.H., Dvorak B., 2002, The effect of phosphorus level on the total glycerol and reaction yield of biodiesel, Bioenergy 2002, The 10th Biennial Bioenergy Conference, Boise, ID, Sept. 22–26.
43. Canakci M., Van Gerpen J.H., 1999, Biodiesel production via acid catalysis, Trans. ASAE 42 (5), 1203–1210.
44. Nelson L.A., Foglia T.A., Marmor W.N., 1996, Lipase catalyzed production of biodiesel, JAOCS 73 (8), 1191–1195.
45. Shimada Y., Watanabe Y., Samukawa T., Sugihara A., Noda H., Fukuda H., 1999, Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase, JAOCS 76 (7), 789–793.

46. Watanabe Y., Shimada Y., Sugihara A., Noda H., Fukuda H., Tominga Y., 2000, Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using immobilized *Candida antarctica* lipase, *JAOCS* 77 (4), 355–360.
47. Wu W.H., Foglia T.A., Marmer W.N., Phillips J.G., 1999, Optimizing production of ethyl esters of grease using 95% ethanol by response surface methodology, *JAOCS* 76 (4), 517– 521.
48. American Society for Testing and Materials, Standard Specification for Biodiesel Fuel (b100) Blend Stock for Distillate Fuels, Designation D6751-02, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.
49. Stidham W.D., Seaman D.W., Danzer M.F., 2000, Method for preparing a lower alkyl ester product from vegetable oil, US Patent No. 6,127,560.
50. Assman G., Blasey G., Gutsche B., Jeromin L., Rigal J., Armengand R., Cormary B., 1996, Continuous process for the production of lower alkyl esters, US Patent No. 5,514,820
51. Wimmer T., 1995, Process for the production of fatty acid esters of lower alcohols, US Patent No. 5,399,731.
52. Saka S., Dadan K., 1999, Transesterification of rapeseed oils in supercritical methanol to biodiesel fuels, in: R.P. Overend, E. Chornet (Eds.), *Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas*, Oakland, CA.
53. Saka S., Kusdiana D., 2001, Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel* 80, 225–231.
54. Kusdiana D., Saka S., 2001, Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, *Fuel* 80, 693–698.
55. Dasari M.A., Goff M.J., Suppes G.J., 2003, Non-catalytic alcoholysis kinetics of soybean oil, *JAOCS* 80, 189–192.
56. Warabi Y., Kusdiana D., Saka S., 2004, Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols, *Bioresour. Technol.* 91, 283– 287.
57. Diasakou M., Louloudi A., Papayannakos N., 1998, Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil, *Fuel* 77, 1297– 1302.
58. Kreutzer U.R., 1984, Manufacture of fatty alcohols based on natural fats and oils, *JAOCS* 61 (2), 343–348.
59. Zhou W., Konar S.K., Boocock D.G.B., 2003, Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils, *JAOCS* 80, 367– 371.

60. Boocock D.G.B., 2001, Single-phase process for production of fatty acid methyl esters from mixtures of triglycerides and fatty acids, Canadian Patent No. 2,381,394.
61. Boocock D.G.B., Konar S.K., Mao V., Lee C., Buligan S., 1998, Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils, JAOCS 75, 1167– 1172.
62. Mittelbach M., Koncar M., 1998, Method for the preparation of fatty acid alkyl esters, US Patent No. 5,849,939.
63. Kawahara Y., Ono T., 1979, Process for producing lower alcohol esters of fatty acids, US Patent No. 4,164,506
64. Jeromin L., Peukert E., Wollman G., 1987, Process for the pre-esterification of free fatty acids in fats and oils, US Patent No. 4,698,186
65. Haas M.J., Michalski P.J., Runyon S., Nunez A., Scott K.M., 2003, Production of FAME from acid oil, a byproduct of vegetable oil refining, JAOCS 80 (1), 97– 102.
66. Haas M.J., Bloomer S., Scott K., 2002, Process for the production of fatty acid alkyl esters, US Patent No. 6,399,800.
67. Zhang Y., Dube M.A., McLean D.D., Kates M., 2003 Biodiesel production from waste cooking oil: process design and technological assessment, Bioresour. Technol. 89, 1 –16.
68. Zhang Y., Dube M.A., McLean D.D., Kates M., 2003, Biodiesel production from waste cooking oil: economic assessment and sensitivity analysis, Bioresour. Technol. 90 (2003) 229– 240.
69. Τριαναφύλλου Μ., 2010, Ελληνική Ενεργειακή Στρατηγική στον Κλάδο του Biodiesel, Πανεπιστήμιο Πειραιά, Αττική
70. Biodiesel Pretreatment: <https://www.crowniron.com>
71. Muez Hest Concept to Performance <https://www.muezhest.com>
72. Ηλεκτρονική Εγκυκλοπαίδεια <https://el.wikipedia.org/wiki/>
73. Fukuda, H., A. Kondo and H. Noda. 2001. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. J. Biosci. Bioeng., 92: 405-416.
74. Murugesan, A., Umarani C., Chinnusamy T.R., Krishnan M. and Subramanian R., et al., 2009, Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils-A review. Renew. Sustain. Energy Rev., 13: 825-834.
75. Fjerbaek, L., Christensen K.V. and Norddahl B., 2009, A review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification, Biotechnol, Bioeng., 102: 1298-1315.

76. Ma, F. and Hanna M.A, 1999. Biodiesel production: A review, *Bioresour. Technol.*, 70: 1-15.
77. Ranganathan, S.V., S.L. Narasimhan and K. Muthukumar, 2008, An overview of enzymatic production of biodiesel, *Bioresour. Technol.*, 99: 3975-3981.
78. Pierre, C.K., 2008, Development of a biodiesel industry in Rwanda: Processing and fuel quality control. Proceeding of the Workshop on biodiesel production and marketing, Kigali, Rwanda.
79. Akoh, C.C., Chang S., Lee G. and Shaw J., 2007, Enzymatic approach to biodiesel production, *J. Agric. Food Chem.*, 55: 8995-9005
80. Marchaetti, J.M., Miguel V.U. and Errazu A.F., 2007, Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 11: 1300-1311.
81. Robles - Medina, A., Gonzalez - Moreno P.A., Esteban -Cerdán L. and Molina - Grima E., 2009, Biocatalysis: Towards ever greener biodiesel production. *Biotechnol. Adv.*, 27: 398-408.
82. Freedman B., Pryde E.H. and Mounts T.L., 1984, Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Society*, 61: 1638-1643.
83. Nouredini H., Gao X. and Philkana R.S., 2005, Immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase for biodiesel fuel production from soybean oil, *Bioresour. Technol.*, 96: 769-777.
84. Bacovsky, D., W. Korbitz, M. Mittelbach and M. Worgetter 2007. Biodiesel Production: Technologies and European Providers. IEA, Task 39 Report T39-B6, Graz, Austria, p: 104.
85. Leung D.Y.C., Wu X. and Leung M.K.H., 2010, A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Applied Energy*, 87: 1083-1095.
86. Mittelbach, M. and Trathnigg B., 2006, Kinetics of alkaline catalysed methanolysis of sunflower oil, *Fat Sci. Technol.*, 92: 145-148.
87. Turkay S. and Civelekoglu H., 1991, Deacidification of sulfur olive oil. I. Single-stage liquid-liquid extraction of miscella with ethyl alcohol, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 68: 83-86.
88. Ozbay N., Oktar N. and Tapan N.A., 2008, Esterification of free fatty acids in Waste Cooking Oils: Role of ion exchange resins. *Fuel*, 87: 1789-1798.
89. Banerjee A. and Chakraborty R., 2009, Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production-A review. *Resources, Conser. Recycl.*, 53: 490-497.
90. McNeff, C.V., McNeff L.C., Yan B., Nowlan D.T. and Rasmussen M. et al., 2008, A continuous catalytic system for biodiesel production. *Applied Catal, A: General*, 343: 39-48.

91. Shtelzer S., Rappoport S., Avnir D., Ottolenghi M. and Braun S., 1992, Properties of trypsin and of acid phosphatase immobilized in sol-gel glass matrices. *Biotechnol. Applied Biochem.*, 15: 227-235.
92. Leung D.Y.C and Guo Y., 2006, Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production, *Fuel Process. Technol.*, 87: 883-890.
93. Xu, G. and Wu G.Y., 2003, The investigation of blending properties of biodiesel and no. 0 diesel fuel, *J. Jiangsu Polytechnique Univ.*, 15: 16-18.
94. Antczak M.S., Kubiak A., Antczak T. and Bielecki S. 2009, Enzymatic biodiesel synthesis - key factors affecting efficiency of the process, *Renew. Energy*, 34:1185-1194.
95. Jegannathan K.R., Abang S., Poncelet D., Chan E.S. and Ravindra P., 2008, Production of biodiesel using immobilized lipase-A critical review. *Crit. Rev. Biotechnol.*, 28: 253-264.
96. Roberts, S.M., 1989, Use of enzymes as catalysts to promote key transformations in organic synthesis. *Philosoph, Trans. R. Soc. Lond. Series B, Biolo. Sci.*, 324: 577-587.
97. Arnold F.H., 1998, Enzyme catalysts for a biotechnology-based chemical industry. Agreement NO, Prepared for the United States Department of Energy Under Cooperative, California Institute of Technology, Pasadena, California. Retrieved on April 23rd.
98. Kudli - Shrinivas, P., 2007, Industrial Enzymes. <http://ezinearticles.com/?Industrial--Enzymes&id=890345>
99. Shah S., Sharma S. and Gupta M.N., 2003, Enzymatic transesterification of biodiesel production, *Ind. J. Biochem, Biophys*, 40: 392-399.
100. Du W., Li W., Sun T., Chen X. and Liu D., 2008, Perspectives for biotechnological production of biodiesel and impacts, *Applied Microbiol. Biotechnol.*, 79: 331-337.
101. Narasimharao K., Lee A. and Wilson K., 2007, Catalysts in production of biodiesel: A review., *J. Biobased Mater. Bioenergy*, 1: 19-30.
102. Tamalampudi, S., Talukder R.M., Hamad S., Numatab T. and Kondo A. et al., 2008, Enzymatic production of biodiesel from *Jatropha* oil: A comparative study of immobilized-whole cell and commercial lipases as a biocatalyst, *Biochem. Eng. J.*, 39: 185-189.
103. Fjerbaek L., Christensen K.V. and Norddahl B., 2009, A review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification. *Biotechnol. Bioeng.*, 102: 1298-1315.
104. Joseph B., Ramteke P.W. and Thomas G., 2008, Cold active microbial lipases: Some hot issues and recent developments. *Biotechnol. Advan., Advan.*, 26: 457-470.

105. Jeong, G.T. and Park D.H., 2008, Lipase-catalyzed transesterification of rapeseed oil for biodiesel production with tert-butanol. *Applied Biochem. Biotechnol.*, Vasudevan, 14: 8131-139.
106. Klibanov A.M., 1983, Immobilized enzymes and cells as practical catalysts. *Science*, 219: 722-727.
107. Briggs P.T. and M., 2008, Biodiesel production-current state of the art and and challenges. *J. Indus. Microbiol. Biotechnol.*, 35: 421-430.
108. Dizge, N., Aydiner C., Imer D.Y., Bayramoglu M. and Tanriseven A. et al., 2009b, Biodiesel production from sunflower, soybean and waste cooking oils by Transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer. *Bioresour. Technol.*, 100: 1983-1991.
109. Vaidya B.K., Ingavle G.C., Ponrathnam S., Kulkarni B.D. and Nene S.N., 2008, Immobilization of *Candida rugosa* lipase on poly (allyl glycidyl ether-co-ethylene glycol dimethacrylate) macroporous polymer particles. *Bioresour. Technol.*, 99: 3623-3629.
110. Nasratun, M., Said H.A., Noraziah A. and Abdalla A.N., 2009, Immobilization of lipase from *Candida rugosa* on chitosan beads for transesterification reaction, *Am. J. Applied Sci.*, 6: 1653-1657.
111. Malcata F.X., Reyes H.R., Garcia H.S., Hill C.G. and Amundson C.H., 1990, Immobilized lipase reactors for modification of fats and oils-A review. *J. Am. Chem.*, 67: 890-910.
112. Romano SD, González Suárez E, Laborde M.A., 2006, Biodiesel. In: *Combustibles Alternativos*, 2nd edn. Ediciones Cooperativas, Buenos Aires.
113. Meher LC, Vidya Sagar D, Naik S.N., 2006, Technical aspects of Biodiesel production by transesterification: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 10(3):248–268.
114. Turck R., 2002, Method for producing fatty acid ester of monovalent alkyl alcohols and use thereof. USP 0156305
115. Tomasevic A.V, Marinkovic S.S., 2003, Methanolysis of used frying oils. *Fuel Process Technol* 81:1–6
116. Berner D., 1989, AOCS' 4th edition of methods. *J Am Oil Chem Soc* 66(12):1749
117. Ma F. and Hanna M.A., 1999 Biodiesel production: a review. *Biores Tech* 70(1):1 15
118. Zhou W, Konar SK, Boocock DGV, 2003, Ethyl esters from the single-phase base-catalysedethanolysis of vegetable oils. *J Am Oil Chem Soc* 80(4):367–371

119. Komers K., Stloukal R., Machek J., Skopal F., 2001, Biodiesel from rapeseed oil, methanol and KOH. 3. Analysis of composition of actual mixture. *Eu J Lipid Sci Technol* 103(6):363–71
120. Komers K., Stloukal R., Machek J., Skopal F., Komersová A., 1998, Biodiesel from rapeseed oil, methanol and KOH, *Analytical methods in research and production. Fett/Lipid*100(11):507–512
121. Peter S.K.F., Ganswindt R., Neuner H.P., Weidner E., 2002, Alcoholysis of triacylglycerols by heterogeneous catalysis, *Eur J Lipid Sci Technol* 104(6):324–330
122. Freedman B., Pryde E.H., Kwolek W.H., 1984, Thin layer chromatography/flame ionization analysis of transesterified vegetable oils, *J Am Oil Chem Soc* 61(7):1215–1220
123. Mittelbach M., 1993, Diesel fuel from vegetable oils, V: gas chromatographic determination of free glycerol in transesterified vegetable oils. *Chromatogr* 37(11–12):623–626.
124. Plank C., Lorbeer E., 1995, Simultaneous determination of glycerol, mono-, di-, and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography. *J Chromatogr A*697:461–468.
125. Knothe G., 2001, Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel, *Trans ASAE* 44(2):193–200.
126. Trathnigg B., Mittelbach M., 1990, Analysis of triglyceride methanolysis mixtures using isocratic HPLC with density detection, *J Liq Chromatogr* 13(1):95–105.
127. Lozano P., Chirat N., Graille J., Pioch D., 1996, Measurement of free glycerol in biofuels. *Fresenius J Anal Chem* 354:319–322.
128. Nouredini H., Zhu D., 1997, Kinetics of transesterification of soybean oil, *J Am Oil Chem Soc* 74(11):1457–1463
129. Holcapek M., Jandera P., Fischer J., Prokes B., 1999, Analytical monitoring of the production of biofuel by high performance liquid chromatography with various detection methods, *J Chromatogr A* 858:13–31
130. Darnoko D., Cheryan M., Perkins E.G., 2000, Analysis of vegetable oil transesterification products by gel permeation chromatography, *J Liq Chrom Rel Technol* 23(15):2327–2335
131. Gelbard G., Bres O., Vargas RM, Vielfaure F., Schuchardt U.F., 1995, ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol, *J Am Oil Chem Soc* 72(10):1239–1241

132. Knothe G., 2000, Monitoring a processing transesterification reaction by fibre-optic color near infrared spectroscopy with correlation to ¹H nuclear magnetic resonance, *J Am Oil Chem Soc* 77(5):489–493
133. Knothe G., 1999, Rapid monitoring of transesterification and accessing biodiesel fuel quality by near-infrared spectroscopy using a fibre optic probe, *J Am Oil Chem Soc* 76(7):795–800
134. Μπαράκος Ν., 2012, Παραγωγή βιοντίζελ από φυτικά έλαια με χρήση ετερογενών καταλυτών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
135. Ma F., Hanna M.A., 1999, Biodiesel production: a review. *Biores Tech* 70(1):1–15
136. Vicente G., Martínez M., Aracil J., 2004, Integrated biodiesel production: a comparison of homogeneous catalyst systems. *Bioresour Technol* 92:297–305
137. Wright H.J., Segur J.B., Clark H.V., Coburn S.K., Langdom E.E., Du Puis R N., 1944, *Oil and Soap* 21:145–148
138. Bradshaw G.B., Meuly W.C., 1944, US Patent, 2 360 844
139. Canakci M., Van Germe J., 1999, Biodiesel production via acid catalysis, *Trans ASAE* 1999, 42(5):1203–1210
140. Peterson G.R., Scarrah W.P., 1984, Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis, *J Am Oil Chem Soc* 61(10):1593–1597
141. Schuchardt U., Vargas R.M., Gelbard G., 1996, Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes, *J Mol Catal A Chem* 109(1):37–44
142. Nelson L.A., Foglia T.A., Marmer W.N., 1996, Lipase-catalyzed production of biodiesel. *J Am Oil Chem Soc* 73(8):1191–1195
143. Mittelbach M., 1990, Lipase catalyzed alcoholysis of sunflower oil. *J Am Oil Chem Soc* 67(3):168–170
144. Kaieda M., Samukawa T., Matsumoto T., Ban K., Kondo A., Shiada Y., Noda H., Nomoto F., Ohtsuka K., Izumoto E., Fukuda H., 1999, Biodiesel fuel production from plant oil catalyzed by *Rhizopus oryzae* lipase in a water-containing system without an organic solvent, *J Biosci Bioeng* 88:627–631
145. Demirbas M.F and Balat M., 2006, Recent advances on the production and utilization trends of bio - fuels, *Energy Conver. Manag.*, 47, 2371 – 2381.

146. Dembiras A., 2006, Biodiesel production via non - catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics, *Energy Conver. Manag.*, 47, 271 – 2282.
147. Dembiras A., 2007, Comparison of transesterification methods for production of biodiesel, *Energy Conver. Manag.*
148. Cao W., Han H. and Zhang J., 2005, Preparation of biodiesel from soybean using super critical methanol and co - solvent, *Fuel*, 84, 347 – 351.
149. Bournay L., Casanave D., Delfort B., Hillion G. and Chodorge J.A., 2005, New heterogeneous process for biodiesel production, *Catal. Today*, 106, 190.
150. He B.B., Singh A.P., Thompson J.C., 2006, A novel continuous - flow reactor using reactive distillation for biodiesel production, *Trans. ASABE*, 49 (1), 107 – 112.
151. He H., Wang T., Zhu S., 2007, Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process, *Fuel*, 86, 442 – 447.
152. Bunyakiat K., Makmee S., Sawangekeaw R., Ngamprasertsith S., 2006, Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol, *Energy Fuels*, 20, 812 – 817.
153. Cao W., Han H., Zhang J., 2005 Preparation of biodiesel from soybean using supercritical methanol and CO₂, *Process Biochem*, 40, 3148 – 3151.
154. Minami E., Saka S., 2006, Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two - step supercritical methanol process, *Fuel*, 85, 2479 – 2483.
155. Kusdiana D., Saka S., 2004, Two – step preparation for catalyst - free biodiesel fuel production: Hydrolysis and methyl esterification, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 115, 781 – 92.
156. Thomas Clifford, Dean Millar, David Parish, Neill Wood., 2008, Design of a containerised biodiesel production plant - An abstracted report from the Biofuels for the Fishing Industry project, Camborne School of Mines, School of Geography, Archaeology and Earth Resources, University of Exeter, https://www.seafish.org/media/Publications/Containerised_batch_production_plant.pdf
157. Σάμαρης Π., 2014 Αξιολόγηση της Οξειδωτικής Σταθερότητας Αιθυλεστέρων Λιπαρών Οξέων (FAEE), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
158. Voegelé E., 2011, Green Fuels to begin production of FuelMatic biodiesel systems, <http://www.biodieselmagazine.com/>.