



LIFE Project Number
LIFE15 ENV/GR/000257

LIFE PROJECT NAME or Acronym
LIFE-F4F (Food for Feed)



Data

Action:	B3 Initiating, Operating and Optimising the F4F System
Partner:	HMU
Deliverable:	B3.5 Data, results and biodiesel produced during project

Table of contents

Πίνακας Περιεχομένων

1. ABSTRACT	3
2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	4
3. ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ	4
3.1. ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ	5
4. ΜΟΝΆΔΑ ΕΠΪΔΕΙΞΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΪΣ ΒΙΟΝΤΪΖΕΛ	6
4.1. ΓΕΝΙΚΑ	6
4.2. ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΪΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΚΑΙ ΤΪΤΛΟΔΟΤΗΣΗ	7
4.3. ΔΟΚΙΜΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ	8
4.4. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ	8
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΪ ΠΑΡΑΓΩΓΪ ΒΙΟΝΤΪΖΕΛ	9
5.1. ΗΛΙΕΛΑΙΟ ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΝΑΟΗ	9
5.1.1. ... Τίτλοδότηση	9
5.1.2. ... Δοκιμή «Πιλότος»	11
5.1.3. ... Παραγωγή Βιοντίζελ	12
5.1.4. ... Εξευγενισμός Βιοντίζελ	14
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	15
6.1 ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ	16
6.2 ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΟ ΙΞΩΔΕΣ	16
6.3 ΑΡΙΘΜΟΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΟΞΥΤΗΤΑ	17
6.4 ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΣΕ ΕΣΤΕΡΕΣ ΚΑΙ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΕΣ ΛΙΝΟΛΕΪΝΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ	17
6.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΡΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ	18
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	20
8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	21
9. ΔΙΚΤΥΟΓΡΑΦΙΑ	21

1. Abstract

The collection of cooking oils has been concluded on August, 2019 by ELMEPA (former TEIC). More specifically, the team of HMU collected cooking oils partially from the restaurant of the institution, within summer 2019. After the collection of about 2.000Kg of fried oils, trials for the transformation of these oils into biodiesel concluded on January, 2020. These trials carried out in a biodiesel unit of ELMEPA. This unit has the ability to convert 100 liters of oil to 100 liters of biodiesel within 2-2.5 hours. The system operates on the principle of replacing oil glycerol with methanol, using NaOH as catalyst.

A "pilot" test is recommended to ensure good results and to avoid incorrect titration. After the measurements and tests, the production of 100 liters of biodiesel takes place per each trial. The final produced biodiesel was evaluated for each quality characteristics. From the trials that carried out occurred that the collected cooking oils have quite satisfied physicochemical characteristics and can produce a good quality of biodiesel.

Below some photos during the experiment that carried out in facilities of HMU.



Photo 1. During production of biodiesel in facilities of HMU

2. Εισαγωγή

Σήμερα, εφαρμοσμένες εναλλακτικές πηγές ενέργειας αποτελούν, η ηλιακή, η αιολική, η γεωθερμία και οι οργανικές ύλες, οι οποίες με την εφαρμογή κατάλληλων μεθόδων προσφέρουν στον άνθρωπο ανεξάντλητη ενέργεια, η οποία ανανεώνεται μέσω φυσικών κύκλων και αποτελεί την πλέον καθαρή μορφή ενέργειας, λόγω μηδενικής εκπομπής ρύπων στην ατμόσφαιρα και αποβλήτων στο περιβάλλον. Στην κατηγορία της οργανικής ύλης, που ονομάζεται και παραγωγή ενέργειας από βιομάζα ανήκουν και τα βιοκαύσιμα όπως το βιοντίζελ, το οποίο χρησιμοποιείται αντί του πετρελαίου, και παράγεται από την χρήση χρησιμοποιημένων ή μη βρώσιμων.

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

Σκοπός της παρούσας είναι η αξιολόγηση των συλλεγόμενων χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων της λέσχης του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου ως πρώτη ύλη και η δυνατότητα παραγωγής βιοκαυσίμων, αξιολογώντας τα χαρακτηριστικά αυτών. Η συγκεκριμένη έρευνα γίνεται στο πλαίσιο υλοποίησης του έργου LIFE-F4F (F4F_LIFE15 ENV/GR/000257).

3. Βιοκαύσιμα

Τα βιοκαύσιμα, όπως προαναφέρεται, είναι μια μορφή ανανεώσιμης πηγής ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, είναι καύσιμα στερεής, υγρής και αέριας μορφής προερχόμενα άμεσα ή έμμεσα από βιομάζα. Με τον όρο βιομάζα εννοούμε την ύλη που προέρχεται από ζωντανούς οργανισμούς. Τα βασικότερα βιοκαύσιμα που κυκλοφορούν σήμερα στο εμπόριο είναι το βιοντίζελ, η βιοαιθανόλη και το βιοαέριο. Η βιοαιθανόλη είναι ουσιαστικά αιθυλική αλκοόλη που παράγεται με ζύμωση βιομάζας. Η βιοαιθανόλη είναι υποκατάστατο της βενζίνης και στα λεγόμενα flexifuels οχήματα μπορεί να την αντικαταστήσει 100%. Το βιοαέριο ή βιομεθάνιο σχηματίζεται με αναερόβια χώνευση οργανικής ύλης με τη βοήθεια μικροοργανισμών. Το αέριο που παράγεται είναι μίγμα μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα και χρησιμοποιείται κυρίως για θέρμανση. Το βιοντίζελ είναι ένας εστέρας που συνήθως παράγεται από φυτικά έλαια και χρησιμοποιείται ως καύσιμο οχήματος. Χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο του ντίζελ (biofuels-platform.ch).

Τα βιοκαύσιμα που παράγονται από ανανεώσιμες πηγές μπορούν να βοηθήσουν στη μείωση της χρήσης των ορυκτών καυσίμων και κατ' επέκταση στη μείωση παραγωγής του διοξειδίου του άνθρακα και στη μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα. Τα βιοκαύσιμα και τα βιοπροϊόντα έχουν τη δυνατότητα να εξομαλύνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου του πλανήτη. Αυτό προκύπτει επειδή το διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώνεται κατά την καύση ισοδυναμεί με το διοξείδιο του άνθρακα που

δεσμεύεται από τα φυτά κατά τη φωτοσύνθεση με αποτέλεσμα να μην υπάρχει συσσώρευση στην ατμόσφαιρα (Naik, et al., 2010)

3.1. Βιοντίζελ

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

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

Τα βασικά συστατικά των φυτικών ελαίων είναι τα λιπαρά οξέα, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα φωσφατίδια, τα φωσφολιπίδια, καροτενοειδή, τοκοφερόλες, θειικά συστατικά και ίχνη νερού. Τα πιο συνηθισμένα λιπαρά οξέα που απαντώνται στα φυτικά έλαια είναι το στεαρικό οξύ, το παλμιτικό οξύ, το ελαϊκό οξύ, το λινελαϊκό οξύ και το λινολενικό οξύ. Το βιοντίζελ παράγεται μέσω της αντίδρασης μετεστεροποίησης, εν αντιθέσει με το πετρελαϊκό ντίζελ το οποίο παράγεται από τη διύλιση του αργού (ορυκτού) πετρελαίου. Βιοντίζελ όπως αναφέρεται παραπάνω μπορεί να παραχθεί από άχρηστα αγροτικά παραπροϊόντα, όπως χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια, από διάφορων ειδών σπόρους αλλά και από ζωικά λίπη. Η μετεστεροποίηση είναι η χημική αντίδραση μεταξύ των τριγλυκεριδίων (TG) των φυτικών ελαίων και μιας αλκοόλης, παρουσία καταλύτη, μέσω της οποίας παράγονται μεθυλικοί εστέρες. Οι παραγόμενοι εστέρες καλούνται βιοντίζελ (Van Gerpen, 2005).

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

4. Μονάδα Επίδειξης Παραγωγής Βιοντίζελ

4.1. Γενικά

Η μονάδα επίδειξης παραγωγής βιοντίζελ που διαθέτει το Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο, αποτελείται από ένα πλήρες, αυτοματοποιημένο σύστημα μετατροπής φυτικών ελαίων (σπορέλαια, καλαμποκέλαια, ηλιέλαια) και προπάντων τηγανισμένων λαδιών σε Βιοντίζελ (βίο-πετρέλαιο) για χρήση σε οποιοδήποτε μηχάνημα πετρελαίου, π.χ. κεντρική θέρμανση, αυτοκίνητα πετρελαίου, φορτηγά ή αγροτικά, τρακτέρ και μηχανήματα γεωργίας, λεωφορεία κτλ.

Το σύστημα έχει δυνατότητα μετατροπής 100 λίτρων λαδιού σε 100 λίτρα βιοντίζελ σε 2-2.5 ώρες. Το σύστημα λειτουργεί με την αρχή αντικατάστασης της γλυκερίνης του λαδιού με μεθανόλη, χρησιμοποιώντας καυστικό νάτριο (NaOH) ως καταλύτη. Επομένως, στηρίζεται στην καταλυόμενη μετεστεροποίηση του ελαίου. Η διαδικασία, κατά την οποία δεν χρειάζεται καμία επέμβαση από τον χρήστη, διαρκεί περίπου δύο ώρες. Πριν από την έναρξη της διεργασίας, απαιτείται μόνο έλεγχος της ποιότητας του λαδιού (τιτλοδότηση) που θα χρησιμοποιηθεί, για να καθοριστούν οι κατάλληλες ποσότητες υλικών που θα χρειαστούν για την παραγωγή του Βιοντίζελ.



Εικόνα 6.1

Εικόνα 1 Μονάδα Επίδειξης Βιοντίζελ ΕΛΜΕΠΑ



Εικόνα 2 Δοχείο Αποθήκευσης Ελαίου και Ανάμιξης μεθανόλης με καταλύτη

Το σύστημα αποτελείται από τα εξής βασικά τμήματα:

- Το δοχείο ανάμιξης της μεθανόλης με τον καταλύτη, χωρητικότητας 20 lt, το οποίο είναι ανοξείδωτο και έχει σχεδιαστεί έτσι ώστε να γίνεται ανάμιξη της μεθανόλης με τον καταλύτη
- Το δοχείο αποθήκευσης του ελαίου χωρητικότητας 100 lt
- Ηλεκτρικό Πίνακα Αυτοματισμού
- Αντλία



Εικόνα 3 Ηλεκτρικός Πίνακας Αυτοματισμού και Αντλία

4.2. Υλικά για Τιτλοδότηση και Τιτλοδότηση

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

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

Για την τιτλοδότηση (titration) ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία:

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

Κατά την τιτλοδότηση αν χρησιμοποιηθούν λιγότερο από 3ml διαλύματος καυστικού νατρίου το τηγανέλαιο είναι πολύ καλό για παραγωγή βιοντίζελ. Αν χρησιμοποιηθούν 3-6ml το τηγανέλαιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή βιοντίζελ. Τέλος αν

απαιτείται ποσότητα μεγαλύτερη από 6ml του διαλύματος πιθανώς το τηγανέλαιο να έχει πυρολυθεί από υπερβολικό τηγάνισμα και ίσως η ποιότητα του βιοντίζελ να μην είναι τόσο καλή.

4.3. Δοκιμή παραγωγής βιοντίζελ

Για να εξασφαλιστούν καλά αποτελέσματα και να αποφευχθεί λανθασμένη τιτλοδότηση προτείνεται δοκιμή «πιλότος».

Η δοκιμή «πιλότος» είναι η εξής:

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

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

4.4. Παραγωγή βιοντίζελ

Μετά τις μετρήσεις και δοκιμές πραγματοποιείται η παραγωγή βιοντίζελ 100 λίτρων.

Η διαδικασία που ακολουθείται για την παραγωγή βιοντίζελ είναι η εξής:

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

Μετά την απομάκρυνση της γλυκερίνης, το βιοντίζελ πρέπει να φιλτραρισθεί. Το φιλτράρισμα είναι απαραίτητο γιατί απομακρύνει άλατα, μικροποσότητα σαπουνιού και πιθανή περίσσεια μεθανόλης. Το τελικό pH πρέπει να είναι περί το 7. Το ΕΛΜΕΠΑ όπου διεξήχθη το πείραμα δεν διαθέτει το συγκεκριμένο φίλτρο.

5. Πειραματική Παραγωγή Βιοντίζελ

Η διαδικασία παραγωγής βιοντίζελ με την μονάδα επίδειξης – πιλοτική μονάδα, όπως προαναφέρθηκε, πραγματοποιείται με καταλυτική μετεστεροποίηση. Σκοπός της μετατροπής είναι κατά κύριο λόγο να ελεγχθεί η ποιότητα το παραγόμενου βιοντίζελ από το συγκεκριμένο σύστημα, εξετάζοντας βασικές παραμέτρους του τελικού προϊόντος. Στο πλαίσιο των συγκεκριμένων πειραμάτων παραγωγής βιοντίζελ, ως πρώτη ύλη για την μετεστεροποίηση χρησιμοποιήθηκαν τηγανισμένα έλαια (κυρίως ηλιέλαιο) που συλλέχθηκε από το εστιατόριο – λέσχη του ΕΛΜΕΠΑ. Η αλκοόλη που χρησιμοποιήθηκε για την αντίδραση είναι η μεθανόλη (CH_3OH) και ο καταλύτης το καυστικό νάτριο (NaOH).

5.1. Ηλιέλαιο με καταλύτη NaOH

Στα συγκεκριμένα πειράματα χρησιμοποιήθηκε τηγανισμένο ηλιέλαιο, το οποίο προέρχεται από τη λέσχη του ιδρύματος. Εκτός βέβαια από την ποιότητα της πρώτης ύλης ελέγχθηκε και η ποιότητα του παραγόμενου βιοντίζελ. Κατά την υλοποίηση των συγκεκριμένων πειραμάτων ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία.

Τιτλοδότηση

Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται αναλυτικά οι ποσότητες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την τιτλοδότηση.

Πίνακας 1. Υλικά Τιτλοδότησης

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

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



Εικόνα 4 Αντιδραστήρια Τιτλοδότησης



Εικόνα 5 10ml Ισοπροπυλική Αλκοόλη



Εικόνα 6 1ml Τηγνόλαδο



Εικόνα 7 Κιτρινωπό Χρώμα Μίγματος



Εικόνα 8 Προσθήκη Φαινολοφθαλείνης



Εικόνα 9 Προσθήκη 1ml Διάλυμα NaOH

Δοκιμή «Πιλότος»

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται αναλυτικά οι ποσότητες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την δοκιμή «Πιλότο».

Πίνακας 2. Υλικά Δοκιμής «Πιλότου»

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

Σύμφωνα με την τιτλοδότηση για το συγκεκριμένο τηγανισμένο λάδι απαιτείται 1 ml από το διάλυμα του καυστικού νατρίου, οπότε απαιτούνται τόσα γραμμάρια NaOH συν 5g NaOH δηλαδή συνολικά 6g NaOH. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται η δοκιμή πιλότος του συγκεκριμένου λαδιού. Παρατηρείται ότι η ποσότητα της γλυκερίνης αποτελεί το 15-20% του συνολικού όγκου. Επομένως το συγκεκριμένο λάδι είναι κατάλληλο για την παραγωγή βιοντίζελ. Επιπλέον δεν παρατηρείται ζώνη από σαπούνη μεταξύ γλυκερίνης και βιοντίζελ που σημαίνει ότι έχει χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη ποσότητα NaOH.



Εικόνα 10 Δοκιμή «Πιλότος» (μετά από 1 ώρα)



Εικόνα 11 Δοκιμή «Πιλότος» (διαύγεια βιοντίζελ μετά από 2 μέρες)

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

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

Παραγωγή Βιοντίζελ

Η διαδικασία παραγωγής βιοντίζελ παρουσιάζεται ακολούθως, μέσα από την παρουσίαση εικόνων. Για την παραγωγή του βιοντίζελ χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 2.000lt. 20 εφαρμογές πραγματοποιήθηκαν στο σύνολο του έργου. Σε κάθε μια εφαρμογή χρησιμοποιήθηκαν 100lt τηγανισμένου ηλιέλαιου, 20 λίτρα μεθανόλης και 600g NaOH. Αρχικά ρυθμίζονται οι βάνες του συστήματος, οι A και C είναι κλειστές και οι B και D ανοιχτές, ώστε να γεμίζει το πλαστικό δοχείο όπου αποθηκεύεται το τηγανόλαδο.



Εικόνα 12 Τροφοδοσία 100lt ηλιέλαιου



Εικόνα 13 Τροφοδοσία 20lt Μεθανόλης



Εικόνα 14 Διακόπτης «Έναρξη Προγράμματος»



Εικόνα 15 Προσθήκη καυστικού Νατρίου 600g



Εικόνα 16 Επιθυμητή Θερμοκρασία 55°C



Εικόνα 17 Μεταφορά Μεθανόλης και Ανακάτεμα



Εικόνα 18 Απομάκρυνση Γλυκερίνης



Εικόνα 19 Τελικό Προϊόν



Εικόνα 20 Παραγόμενη Γλυκερίνη

Το τελικό παραγόμενο εξετάστηκε ως προς την ποιότητά τους σε βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Ο διαχωρισμός του βιοντίζελ και της γλυκερίνης είναι εμφανής μετά 2 ώρες ενώ ο τελικός διαχωρισμός επιτυγχάνεται μετά από 8 ώρες.

Εξευγενισμός Βιοντίζελ

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

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



Εικόνα 21 1^η Πλύση



Εικόνα 22 2^η Πλύση



Εικόνα 23 3^η Πλύση



Εικόνα 24 4^η Πλύση



Εικόνα 25 5^η Πλύση



Εικόνα 26 6^η Πλύση



Εικόνα 27 Τελικό προϊόν μετά την Υγρή Πλύση



6. Αποτελέσματα

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

- Πυκνότητα
- Ιξώδες
- Οξύτητα

Ενώ στα δείγματα βιοντίζελ ελέγχθηκαν οι εξής ιδιότητες:

- Πυκνότητα
- Ιξώδες
- Οξύτητα
- Περιεκτικότητα σε εστέρες

Στις ακόλουθες παραγράφους παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προαναφερόμενων ιδιοτήτων για το σύνολο των δειγμάτων που προέκυψαν από την συγκεκριμένη διεργασία.

6.1 Πυκνότητα

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

Πίνακας 3. Μετρήσεις Πυκνότητας Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Ελαίων στους 15°C

Δείγμα	Πυκνότητα [g/ccm]	Πυκνότητα [kg/m ³]	Πρότυπο AOCs max 942 [kg/m ³]
Μ.Ο. δειγμάτων Ηλιέλαιου	0.9320	932.0	Κατάλληλο

Δηλαδή, το συγκεκριμένο λάδι κρίνεται κατάλληλο για μετατροπή σε βιοντίζελ

Πίνακας 4. Μετρήσεις Πυκνότητας βιοντίζελ στους 15°C

Δείγμα	Πυκνότητα [g/ccm]	Πυκνότητα [kg/m ³]	Πρότυπο EN14214 860-900 [kg/m ³]
Παραγόμενο Βιοντίζελ	0.9071	907.1	Οριακά Εκτός Προδιαγραφών

Με βάση την πυκνότητα του παραγόμενου βιοντίζελ, αυτή είναι οριακά εκτός ορίων, γεγονός που καθιστά οριακά το συγκεκριμένο κατάλληλο ως καύσιμο βιοντίζελ.

6.2 Κινηματικό ιξώδες

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

Πίνακας 5. Μετρήσεις Κινηματικού ιξώδους Χρησιμοποιημένων Βρώσιμων Ελαίων στους 40°C

Δείγμα	Ιξώδες MT [mm ² /sec]
Μ.Ο. δειγμάτων	68,49

Πίνακας 6. Μετρήσεις Κινηματικού ιξώδους Βιοντίζελ στους 40°C

Δείγμα	Ιξώδες MT [mm ² /sec]	Πρότυπο EN14214 3.5-5 [mm ² /s]	Πρότυπο ASTM D6751 1.9-6 [mm ² /s]
Παραγόμενο Βιοντίζελ	5,58	Οριακά Εκτός Προδιαγραφών	Κατάλληλο

Το παραγόμενο βιοντίζελ, όσον αφορά το κινηματικό ιξώδες, είναι εντός των ορίων των προδιαγραφών που επιβάλλει το ASTM D 6751 και οριακά εκτός προδιαγραφών EN14214. Συνεπώς, όσον αφορά το κινηματικό ιξώδες κρίνεται κατάλληλο για χρήση ως καύσιμο βιοντίζελ.

6.3 Αριθμός Οξύτητας και Οξύτητα

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

Πίνακας 7. Αριθμός οξύτητας και οξύτητα χρησιμοποιημένων βρώσιμων ελαίων

Δείγμα	Αριθμός Οξύτητας [mgKOH/g]	Οξύτητα [%]	AOCS max 1.24 [mgKOH/g]
Μ.Ο. δειγμάτων	1,05	0,53	Κατάλληλο

Πίνακας 8. Αριθμός οξύτητας βιοντίζελ

Δείγμα	Αριθμός Οξύτητας [mgKOH/g]	Πρότυπο EN14214 max 0.5 [mgKOH/g]	Πρότυπο ASTM D6751 max 0.8 [mgKOH/g]
Παραγόμενο Βιοντίζελ	0,41	Κατάλληλο	Κατάλληλο

Το παραγόμενο βιοντίζελ, ως προς τον αριθμό οξύτητας είναι εντός των ορίων των προδιαγραφών που επιβάλλει το EN14214 και ASTM D6751 και κρίνεται κατάλληλο για χρήση του ως βιοκαύσιμο.

6.4 Περιεκτικότητα του βιοντίζελ σε εστέρες και μεθυλεστέρες λινολεϊνικού οξέος

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

Πίνακας 9. Αποτελέσματα GC

Στοιχείο	Παραγόμενο βιοντίζελ
Παλμιτολεϊκό (Palmitoleic) C16:1	54,7
Στεαρικό Stearic) C18:0	21,1
Ολεϊκό (Oleic) C18:1	210,2
18:1W7 Oleic acid	3,7
Λινολεϊκό (Linoleic) C18:2	352,9
Αραχιδικό (Arachidic) C20:0	-
Λινολεϊνικό (Linolenic) C18:3	0,9
C20 Gadoleic Acid	-
Internal Std	157,6

Πίνακας 10. Περιεκτικότητα Βιοντίζελ σε εστέρες και μεθυλεστέρα λινολεϊνικού οξέος

Δείγμα	Εστέρες % [m/m]	Λινολεϊνικό οξύ % [m/m]	Πρότυπο EN14214 min 96,5 – C [% m/m]	Πρότυπο EN14214 max 12 – L [% m/m]
Παραγόμεν ο Βιοντίζελ	80,43	0,14	Εκτός προδιαγραφών	Κατάλληλο

Η περιεκτικότητα σε εστέρες του παραγόμενου βιοντίζελ είναι εκτός των ορίων των προδιαγραφών, ωστόσο όμως πλησιάζει κατά πολύ τις απαιτούμενες τιμές βάσει προτύπου. Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρα λινολεϊνικού οξέος είναι εντός των ορίων των προδιαγραφών που επιβάλλει το EN14214, καθιστώντας ως προς τη συγκεκριμένη παράμετρο κατάλληλο για χρήση ως καύσιμο το παραγόμενο βιοντίζελ.

6.5 Προσδιορισμός pH δειγμάτων βιοντίζελ

Ο προσδιορισμός του pH για το τελικό προϊόν βιοντίζελ μετρήθηκε με πεχάμετρο της Crison GLP 21. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθεται οι μετρήσεις πριν και μετά την έκλυση του παραγόμενου βιοντίζελ.

Πίνακας 11. Μετρήσεις pH πριν και μετά την έκλυση του βιοντίζελ

Δείγμα	Πριν την έκλυση	Μετά την έκλυση
	pH	
M.O. Δειγμάτων	10.9	7.00

Σύμφωνα με την κατασκευάστρια εταιρεία της μονάδας επίδειξης μετά την απομάκρυνση της γλυκερίνης το παραγόμενο βιοντίζελ πρέπει να φιλτραρισθεί έτσι ώστε το τελικό pH να είναι περί το 7. Το ΕΛΜΕΠΑ όπου διεξήχθη το πείραμα δεν διαθέτει το συγκεκριμένο φίλτρο αλλά με την έκλυση επιτυγχάνεται η επιθυμητή τιμή pH. Επομένως κρίνεται αναγκαία η έκλυση του βιοντίζελ ή αντίστοιχα το φιλτράρισμα του αφού καταφέρει το pH να κατέβει στην επιθυμητή τιμή και να απομακρυνθούν άλατα, μικροποσότητα σαπουνιού και πιθανή περίσσεια μεθανόλης.

7. Συμπεράσματα

Αδιαμφισβήτητα, τα χρησιμοποιημένα βρώσιμα λάδια (τηγανέλαια) είναι μια εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ που, όχι μόνο δεν επηρεάζει ούτε «ανταγωνίζεται» την τιμή των βρώσιμων λαδιών, αλλά η συλλογή τους λύνει πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα, συμβάλλοντας στην μετατροπή ενός «ρύπου» σε προϊόν με προστιθέμενη αξία, στον τομέα των βιοκαυσίμων.

Με την ολοκλήρωση της παρούσας, το παραγόμενο βιοντίζελ της συγκεκριμένης διεργασίας, θα μπορούσαν συμπερασματικά να αναφερθούν τα ακόλουθα:

1. Σχετικά με την **πυκνότητα** του βιοντίζελ, σημειώνεται ότι, οι αντλίες ψεκασμού του καυσίμου μετράνε το καύσιμο που θα περάσει στον θάλαμο καύσης κατ' όγκο και όχι κατά μάζα. Επομένως, το ποσοστό του αέρα που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη ποσότητα καυσίμου και το ενεργειακό περιεχόμενο της καύσης επηρεάζονται από την πυκνότητα του καυσίμου. Το συγκεκριμένο βιοντίζελ είναι σχετικά ικανοποιητικό, καθώς η πυκνότητά του ήταν οριακά εκτός προδιαγραφών.
2. Όσον αφορά το **ιξώδες**, το παραγόμενο βιοντίζελ εμφανίζει τιμές μέσα στα όρια των προδιαγραφών. Το παραγόμενο καύσιμο θα πρέπει να αποθηκεύεται σε καθαρό, ξηρό και σκοτεινό περιβάλλον. Η οξείδωση των ακόρεστων εστέρων στο βιοντίζελ εμφανίζεται από την επαφή με τον αέρα και άλλους υπερ - οξειδωτικούς όρους κατά τη διάρκεια της μακροπρόθεσμης αποθήκευσης. Συνεπώς η οξειδωτική σταθερότητα είναι ένα σημαντικό ζήτημα που πρέπει να ερευνηθεί, δεδομένου ότι το προϊόν οξείδωσης μπορεί να εξασθενήσει την ποιότητα των καυσίμων αλλά και την απόδοση των μηχανών. Υψηλό ιξώδες οδηγεί σε λιγότερη ατμοποίηση του καυσίμου γεγονός που επηρεάζει τη σωστή λειτουργία των μπεκ (injectors) καυσίμου. Μπορεί να προκαλέσει μεγαλύτερο μέγεθος σταγονιδίων, λιγότερη ατμοποίηση, μικρότερη γωνία ψεκασμού και μεγαλύτερη διείδυση μέσα στον κύλινδρο. Αυτό οδηγεί σε φτωχότερη καύση, υψηλότερες εκπομπές και αυξημένη αραίωση του καυσίμου.
3. Η **οξύτητα** των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών ήταν εντός επιθυμητών ορίων, καθιστώντας τα κατάλληλα για μετατροπή τους σε βιοντίζελ.
4. Η περιεκτικότητα σε **εστέρες** είναι εκτός των ορίων των προδιαγραφών αλλά πλησιάζει κατά πολύ τις απαιτούμενες τιμές των προδιαγραφών. Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρα λινολεϊνικού οξέος είναι εντός των ορίων των προδιαγραφών που επιβάλλει το EN14214. Η περιεκτικότητα των μεθυλεστέρων του λινολεϊνικού οξέος είναι σημαντικό να είναι χαμηλή, καθώς ο διπλός δεσμός που έχουν τα μόρια αυτά αυξάνουν την οξειδωτική αστάθεια του βιοντίζελ. Η περιεκτικότητα σε εστέρες είναι δείκτης της απόδοσης της αντίδρασης μετεστεροποίησης και της καθαρότητας σε τριγλυκερίδια λιπαρών οξέων του αρχικού ελαίου, επομένως η απόδοση της αντίδρασης για το παραγόμενο βιοντίζελ είναι αρκετά ικανοποιητική για δείγμα το οποίο αποτελείται από τηγανέλαιο.
5. Το παραγόμενο βιοντίζελ θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε κάποιο ποσοστό ως καύσιμο σε όχημα μεταφοράς, ακόμα και σε κάποια ηλεκτρική γεννήτρια diesel.

8. Βιβλιογραφία

Μαραγκάκη Α. (2013). «Παραγωγή και Προοπτική Ανάπτυξης της Αγοράς Βιοντίζελ από Χρησιμοποιημένα Βρώσιμα Έλαια στην Κρήτη», Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Demirbas, A. (2009). "Progress and recent trends in biodiesel fuels". *Energy Conversion and Management* 50, pp. 14–34.

Knothe, G. (2010). "Biodiesel and renewable diesel: A comparison". *Progress in Energy and Combustion Science* 36, pp. 364–373.

Naik, S., Goud, V., Rout, P., Dalai, A. (2010). "Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, pp. 578–597.

Singh, S., Singh, D. (2010). "Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as a substitute of diesel: A review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, pp. 200–216.

Van Gerpen, J., Knothe, G. (2005). "The Biodiesel Handbook". Champaign, IL: AOCS Press.

9. Δικτυογραφία

<http://www.biodiesel.org>