



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ & ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΠΤΩΣΕΩΝ ΜΟΝΑΔΑΣ
ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΑΠΟ
ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΑΓΕΙΡΙΚΑ
ΕΛΑΙΑ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ
ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΥΚΛΟΥ ΖΩΗΣ

ΜΠΑΚΟΓΙΑΝΝΗ ΔΕΣΠΟΙΝΑ

Υπεύθυνοι καθηγητές:

Μ. ΚΡΟΚΙΔΑ (ΕΜΠ)

C. AZZARO-PANTEL (INPT)

ΑΘΗΝΑ 2013

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος ERASMUS στο Πανεπιστήμιο INP-TOULOUSE στη σχολή ENSIACET στο εργαστήριο χημικής μηχανικής, LGC και συγκεκριμένα στο τμήμα:PSI «Procedes Systemes Industriels», σε συνεργασία με το εργαστήριο ανάλυσης και σχεδιασμού διεργασιών της σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια κα. Μ. Κροκίδα που δέχθηκε να αναλάβει την επίβλεψη της διπλωματικής μου εργασίας από κοινού με την κα. C. Azzaro-Pantel αλλά και για την βοήθεια και την καθοδήγηση της σε όλο αυτό το διάστημα. Επίσης, θερμά ευχαριστώ την διδακτορικό Κ.Κυριακοπούλου για τις πολύτιμες συμβουλές της. Τέλος, θερμά ευχαριστώ τον κ. Π. Ταούκη για την καθοδήγηση κατά το στάδιο της ανάθεσης της διπλωματικής μου εργασίας.

Εξίσου ευχαριστώ και την υπεύθυνη μου καθηγήτρια στην Toulouse κα C. Azzaro-Pantel και τη λέκτορα M. Boix για τη διαρκή καθοδήγηση τους τόσο κατά την εκπόνηση όσο και κατά την συγγραφή της εργασίας μου. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον διδακτορικό κ. L.F. Morales-Mendoza για την καθημερινή στήριξη, καθοδήγηση και υποστήριξη όλους τους έξι μήνες που διήρκεσε η εκπόνηση της διπλωματικής μου αλλά και όλο το προσωπικό του εργαστηρίου για τη θερμή υποδοχή και τη βοήθεια τους.

Τέλος, ευχαριστώ ειλικρινά τους φίλους μου αλλά και την οικογένεια μου για τη στήριξη και την αγάπη τους. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τη Νίκη που σε κάθε βήμα που αφορούσε τη διπλωματική μου εργασία ήταν δίπλα μου και τη Federica για την αδελφική παρουσία της καθ'όλη την παραμονή μου στην Τουλούζη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αυξανόμενη ευαισθητοποίηση σχετικά με την προστασία του περιβάλλοντος καθώς και των επιπτώσεων που προκαλούνται από την παραγωγή και κατανάλωση αγαθών και υπηρεσιών οδήγησε στην ανάγκη για μια βιώσιμη ανάπτυξη. Στα πλαίσια αυτής εντάσσεται και η χρήση και παραγωγή βιοκαυσίμων με πρώτες ύλες απόβλητα. Επίσης, στα πλαίσια της βιώσιμης ανάπτυξης και της προστασίας του περιβάλλοντος έχουν αναπτυχθεί διάφοροι μηχανισμοί και εργαλεία. Η Αξιολόγηση του Κύκλου Ζωής (Life Cycle Assessment, AKZ) αποτελεί ένα από τα εργαλεία που χρησιμοποιούνται για την προστασία του περιβάλλοντος. Η AKZ ενός προϊόντος, διεργασίας ή δραστηριότητας επιτρέπει τον υπολογισμό των περιβαλλοντικών φορτίων του συστήματος βάσει επιστημονικών μεθόδων λαμβάνοντας υπόψη όλες τις εισροές και εκροές σε αυτό. Το βασικό πλεονέκτημα της AKZ είναι η ικανότητα ανάλυσης και λήψης συμπερασμάτων για ολόκληρο τον κύκλο ζωής ενός προϊόντος, μιας διεργασίας ή μιας δραστηριότητας «από το λίκνο μέχρι τον τάφο» (*from cradle to grave*).

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία προτάθηκαν τρία διαφορετικά σενάρια παραγωγής βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα μαγειρικά ελαία παρουσία βασικού καταλύτη. Τα τρία αυτά σενάρια προσομοιώθηκαν στο λογισμικό Aspen HYSYS. Η διεργασία που προσομοιώθηκε περιλαμβάνει δύο στάδια, την προεπεξεργασία και την κύρια διεργασία. Στην προεπεξεργασία χρησιμοποιείται μεθανόλη για την απομάκρυνση των ελεύθερων λιπαρών οξέων μέσω της αντίδρασης της εστεροποίησης. Το στάδιο αυτό είναι αναγκαίο για την απομάκρυνση των ελεύθερων λιπαρών οξέων η παρουσία των οποίων είναι ανεπιθύμητη. Η κύρια διεργασία περιλαμβάνει την αντίδραση της μετεστεροποίησης, την ανάκτηση της μεθανόλης που δεν αντέδρασε και τον καθαρισμό του τελικού προϊόντος. Το πρώτο σενάριο αποτελεί την κλασσική μέθοδο παραγωγής βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια. Στο δεύτερο ακολουθείται η ίδια ακριβώς διαδικασία με το πρώτο, με τη διαφορά ότι παραλείπεται η μονάδα ανακύκλωσης της μεθανόλης στην κύρια διεργασία. Στο τρίτο σενάριο επιλέγεται η ανακύκλωση του βασικού παραπροϊόντος της διεργασίας, της γλυκερόλης για τον καθαρισμό του ελαίου στο στάδιο της προεπεξεργασίας.

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης αναλύθηκαν με την μεθοδολογία της AKZ με τη βοήθεια του λογισμικού SimaPro και της μεθόδου εκτίμησης επιπτώσεων IMPACT 2002+. Τα κυριότερα συμπεράσματα που εξήχθησαν από τη συγκεκριμένη μελέτη όσον αφορά τον χαρακτηρισμό των επιπτώσεων είναι ότι και τα τρία σενάρια έχουν υψηλή τιμή επίπτωσης στην κατηγορία της οικοξικότητας των υδάτων αλλά και στις μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Από την συνολική σύγκριση των τριών σεναρίων συμπεράναμε ότι το πιο φιλικό προς το περιβάλλον σενάριο είναι το τρίτο, το οποίο όμως εμφανίζει αυξημένο κόστος εξοπλισμού. Το περισσότερο επιβλαβές για το περιβάλλον αλλά και ζημιογόνο οικονομικά όσον αφορά το κόστος εξοπλισμού και πρώτων υλών είναι το δεύτερο σενάριο. Συνολικά, στις τιμές της κανονικοποίησης στο δεύτερο σενάριο αυξήθηκε η επίπτωση κατά 80% σε σχέση με το πρώτο ενώ στο τρίτο σενάριο μειώθηκε η επίπτωση κατά 14%. Όσον αφορά το ποια ουσία έχει την μεγαλύτερη επίπτωση στο σύνολο της διεργασίας, για το πρώτο και το τρίτο σενάριο ισχύει ότι το ελαϊκό μεθύλιο (βιοντίζελ) που δεν διαχωρίστηκε στο τελικό στάδιο της επεξεργασίας και εξέρχεται ως απόβλητο της διεργασίας ευθύνεται για το 30%-40% της συνολικής επίπτωσης. Στο δεύτερο σενάριο η χρήση φυσικού αερίου εμφανίζεται ως η κρίσιμότερη παράμετρος καθώς συνεισφέρει σε ποσοστό 50% σε όλες τις τελικές κατηγορίες επιπτώσεων.

ABSTRACT

The increasing concern regarding the protection of the environment resulted in the need of a sustainable development. As a part of this development the production of biofuels from waste materials has increased. Moreover, in the same context, methods that minimize the adverse environmental effects of the production and consumption of goods have been developed. Life Cycle Assessment (LCA) is a method that is used in order to study the environmental impact of a product or process. LCA is an environmental management tool that aims at sustainable development, pollution prevention and protection of non-renewable natural resources. The main advantage of LCA is the ability to analyze and reach conclusions for the entire life cycle of a product, process or activity “from cradle to grave.”

In this study, three possible scenarios of biodiesel production from Waste Cooking Oil via alkali catalysis have been simulated in Aspen HYSYS and analyzed with the method of Life Cycle Assessment (LCA) in SimaPro. The first scenario (principal scenario) is the traditional method to produce biodiesel. The second scenario follows the main scheme with the difference that the unit of methanol recycling is removed, while in the third scenario glycerol (the main byproduct of the process) recycling is proposed. Results show that, regarding the characterization values all the three processes have a significant impact in the categories of aquatic ecotoxicity and non-renewable energy. After an overall comparison of the three scenarios we concluded that the most environmentally friendly scenario is the third because the need of using glycerol as a raw material is eliminated. However, this scenario increases the equipment cost. The second scenario has the highest environmental impacts. Regarding the total impact of the normalization scores the second scenario increases the impact value at the level of 80% compared with the first scenario while the third reduce the impact by 14%. As far as the substance that has the greatest impact on the whole process concerns, for the first and the third scenario monooleate disposal is responsible for the 30%-40% of the total impact. Finally, in the second scenario the use of natural gas appears to be the most critical parameter contributing up to 50% to the total of the end-point categories.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	ii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iv
ABSTRACT.....	vi
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	viii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	x
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	xi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	xiii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1. Βασικές Έννοιες	3
Βιοντίζελ	3
Ανάλυση κύκλου ζωής.....	3
2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	5
2.1 Αειφόρος ανάπτυξη.....	5
2.2 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.....	8
2.2.1 Γενικά.....	8
2.2.2 Γεωθερμική ενέργεια	10
2.2.3 Αιολική Ενέργεια.....	10
2.2.4 Ηλιακή Ενέργεια.....	11
2.2.5 Υδραυλική Ενέργεια	12
2.2.6 Βιομάζα.....	13
2.3 Βιοκαύσιμα.....	16
2.4 Βιοντίζελ	20
2.4.1 Γενικά.....	20
2.4.2 Περιβαλλοντικά οφέλη χρήσης βιοντίζελ.....	21
2.4.3 Παραγωγή Βιοντίζελ.....	22
2.5 Χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (τηγανέλαια).....	33
2.6 Ανάλυση κύκλου ζωής.....	38
2.6.1 Ορισμός (κατά SETAC).....	39
2.6.2 Ιστορική αναδρομή	39
2.6.3 Διεθνή Πρότυπα.....	41
2.6.4 Μεθοδολογία Ανάλυσης Κύκλου Ζωής	42

2.6.5	Ανασκόπηση λογισμικών.....	55
2.6.6	Εφαρμογές AKZ	57
3.	Χρήση και Επιλογή Λογισμικών	59
3.1	Προσομοίωση της διεργασίας - Aspen HYSYS	59
3.2	Προσομοίωση των διαδικασιών παραγωγής ενέργειας ARIANE	60
3.3	Ανάλυση κύκλου ζωής.....	61
4.	Προσομοίωση μονάδας παραγωγής βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια.....	63
4.1	Ροή μάζας.....	63
4.2	Ροή ενέργειας	71
4.3	Παράμετροι εξοπλισμού	73
4.4	Εκτίμηση κόστους.....	74
4.5	Εναλλακτικά σενάρια.....	75
4.5.1	Χωρίς ανακύκλωση της μεθανόλης στην κύρια διεργασία	75
4.5.2	Με ανακύκλωση της γλυκερόλης	75
5.	Μεθοδολογία Ανάλυσης Κύκλου Ζωής	77
5.1	Προσδιορισμός σκοπού και αντικείμενου.....	77
5.2	Απογραφή Δεδομένων	78
5.3	Εκτίμηση Επιπτώσεων	81
5.4	Ερμηνεία αποτελεσμάτων – Εκτίμηση βελτιώσεων	95
6.	Ανάλυση Ευαισθησίας (Sensitivity Analysis).....	99
6.1	Περιβαλλοντικές επιπτώσεις των τριών εναλλακτικών σεναρίων.....	100
6.2	Συνολική αξιολόγηση των τριών εναλλακτικών σεναρίων	102
7.	Συμπεράσματα-Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα	107
	BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	I
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	I

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 Παγκόσμιο σενάριο για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας έως το 2040	9
Πίνακας 2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση χαρακτηριστικών διαφορών μεθόδων παραγωγής βιοντίζελ.....	26
Πίνακας 3 Ιδιότητες βιοντίζελ σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D	32
Πίνακας 4 Τύποι παραγόντων που προβλέπονται από τις μεθόδους εκτίμησης επιπτώσεων [60].....	53
Πίνακας 5 Μέθοδοι εκτίμησης επιπτώσεων και τα χαρακτηριστικά τους [61].....	54
Πίνακας 6 Μερικά ευρέως χρησιμοποιούμενα λογισμικά.....	55
Πίνακας 7 Μερικές δημοφιλείς βάσεις δεδομένων	55
Πίνακας 8 Ευρέως χρησιμοποιούμενα λογισμικά προσομοίωσης χημικών διεργασιών	59
Πίνακας 9 Βάσεις δεδομένων που είναι καταχωρημένες στο SimaPro.....	61
Πίνακας 10 Μέθοδοι εκτίμησης επιπτώσεων που υποστηρίζονται από το SimaPro ..	62
Πίνακας 11 Πρώτες ύλες της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ.....	63
Πίνακας 12 Βασικά χαρακτηριστικά των κυριότερων ρευμάτων της προεπεξεργασίας	65
Πίνακας 13 Βασικά χαρακτηριστικά των κυριότερων ρευμάτων της κύριας διεργασίας	69
Πίνακας 14 Κατανάλωση ενέργειας στην διεργασία της προεπεξεργασίας.....	72
Πίνακας 15 Κατανάλωση ενέργειας στην κύρια διεργασία.....	72
Πίνακας 16 Παράμετροι λειτουργίας όλων των επιμέρους μονάδων παραγωγής βιοντίζελ.....	73
Πίνακας 17 Τιμές πρώτων υλών	74
Πίνακας 18 Ποσότητες των εισροών και εκροών της κύριας διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από τηγανέλαια	79
Πίνακας 19 Ονόματα των εισροών και εκροών της διεργασίας στο λογισμικό SimaPro	82
Πίνακας 20 Ουσίες αναφοράς για τον χαρακτηρισμό και μονάδες μέτρησης σύμφωνα με τη μέθοδο IMPACT 2002+ [78]	84
Πίνακας 21 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις με βάση το συντελεστή χαρακτηρισμού κάθε συστατικού σε όλες τις κατηγορίες.....	85
Πίνακας 22 Συντελεστές κανονικοποίησης για τις τελικές κατηγορίες επίπτωσης σύμφωνα με τη μέθοδο IMPACT 2002+	93
Πίνακας 23 Βασικές διαφορές των τριών μεθόδων παραγωγής βιοντίζελ που εξετάζονται	100
Πίνακας 24 Κόστος εξοπλισμού και πρώτων υλών των τριών σεναρίων	103

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στην υπερθέρμανση του πλανήτη	89
Διάγραμμα 2 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στην υδάτινη οικοτοκικότητα...	89
Διάγραμμα 3 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στον ευτροφισμό.....	89
Διάγραμμα 4 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στην υγεία του ανθρώπου (καρκινογενής και μη)	89
Διάγραμμα 5 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στην ιονίζουσα ακτινοβολία	89
Διάγραμμα 6 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στην εξόρυξη ορυκτών πόρων ..	89
Διάγραμμα 7 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στις μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	90
Διάγραμμα 8 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στην επίδραση στο αναπνευστικό σύστημα λόγω των ανόργανων ουσιών	90
Διάγραμμα 9 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στην επίδραση στο αναπνευστικό σύστημα λόγω των οργανικών ουσιών	90
Διάγραμμα 10 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στην οικοτοξικότητα του εδάφους.....	90
Διάγραμμα 11 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στην χρήση της γης.....	90
Διάγραμμα 12 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στην οξίνιση των υδάτων και στην εδαφικήοξίνιση/ νιτροποίηση.....	90
Διάγραμμα 13 Ποσοστό συνεισφοράς κάθε ουσίας σε κάθε κατηγορία χαρακτηρισμού επιπτώσεων της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από τηγανέλαια με τη μέθοδο IMPACT 2002+.....	91
Διάγραμμα 14 Συνολική επίδραση σε κάθε κατηγορία επιπτώσεων με βάσει τις τιμές χαρακτηρισμού της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από τηγανέλαια με τη μέθοδο IMPACT 2002+	92
Διάγραμμα 15 Συνεισφορά όλων των εισροών και εκροών στις τελικές κανονικοποιημένες κατηγορίες επιπτώσεων της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από τηγανέλαια με τη μέθοδο IMPACT 2002+.....	94
Διάγραμμα 16 Ποσοστό συνεισφοράς κάθε ουσίας στις τελικές κανονικοποιημένες κατηγορίες επιπτώσεων της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από τηγανέλαια με τη μέθοδο IMPACT 2002+.....	95
Διάγραμμα 17 Συνεισφορά του συνόλου των εισροών, εκροών καυσίμων και εκπομπών σε κάθε κατηγορία χαρακτηρισμού επιπτώσεων της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από τηγανέλαια με τη μέθοδο IMPACT 2002+.....	96
Διάγραμμα 18 Συνεισφορά του συνόλου των διεργασιών παραγωγής ενέργειας και της ροής μάζας στις τελικές κανονικοποιημένες κατηγορίες επιπτώσεων της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από τηγανέλαια με τη μέθοδο IMPACT 2002+	97
Διάγραμμα 19 Σύγκριση των τριών εναλλακτικών σεναρίων πέρνοντας το πρώτο σενάριο ως σενάριο αναφοράς, σε κάθε κατηγορία χαρακτηρισμού επιπτώσεων του συνόλου της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από τηγανέλαια με τη μέθοδο IMPACT 2002+	101

Διάγραμμα 20 Σύγκριση των τριών εναλλακτικών σεναρίων στις τελικές κανονικοποιημένες κατηγορίες επιπτώσεων του συνόλου της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από τηγανέλαια με τη μέθοδο IMPACT 2002+.....	102
Διάγραμμα 21 Συνολική σύγκριση των τριών εναλλακτικών σεναρίων όσον αφορά την επίπτωση του συνόλου της διεργασίας τόσο στις κατηγορίες χαρακτηρισμού αλλά και το κόστος	104
Διάγραμμα 22 Συνολική σύγκριση των τριών εναλλακτικών σεναρίων με βάση το κόστος και την επίπτωση στο περιβάλλον.....	105

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1 Βασικές αρχές αειφόρου ανάπτυξης	6
Σχήμα 2 Είδη συστημάτων αξιοποίησης ηλιακής ενέργειας	11
Σχήμα 3 Μεθοδολογικό διάγραμμα παραγωγής ενέργειας από βιομάζα [15].....	14
Σχήμα 4 Κατάταξη βιοκαυσίμων [19]	17
Σχήμα 5 Σύγκριση βιοκαυσίμων 1 ^{ης} και 2 ^{ης} γενιάς και πετρελαίου [8].....	19
Σχήμα 6 Αντίδραση Μετεστεροποίησης	22
Σχήμα 7 Αντίδραση μετεστεροποίησης φυτικών ελαίων	23
Σχήμα 8 Επιμέρους διεργασίες που εμπλέκονται σε μια διαδικασία παραγωγής βιοντίζελ.....	30
Σχήμα 9 καμπάνια ΣΕΛΑΣ για την προώθηση της ανκύκλωσης τηγανελαίων	36
Σχήμα 10 Σχηματική αναπαράσταση αξιοποίησης των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων προς βιοντίζελ.....	37
Σχήμα 11 Στάδια Κύκλου ζωής	39
Σχήμα 12 Βασικά στάδια ανάλυσης κύκλου ζωής (ISO 14041).....	43
Σχήμα 13 Οριοθέτηση συστήματος, γενικό διάγραμμα ροής διεργασίας	47
Σχήμα 14 Σχηματική απεικόνιση περιβαλλοντικών επιπτώσεων.....	51
Σχήμα 15 Μεθοδολογικό διάγραμμα για την ανάκτηση των πιθανών παραγόντων από τα λογισμικά.....	56
Σχήμα 16 Διάγραμμα της προεπεξεργασίας όπως προσομοιώθηκε στο Aspen Hysys.....	66
Σχήμα 17 Χημική δομή τριολεΐνης.....	67
Σχήμα 18 Διάγραμμα της κύριας διεργασίας όπως προσομοιώθηκε στο Aspen Hysys	70
Σχήμα 19 Σχηματική απεικόνιση του αεροστρόβιλου στο ARIANE.....	72
Σχήμα 20 Διάγραμμα της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ χωρίς τη μονάδα ανακύκλωσης της μεθανόλης όπως προσομοιώθηκε στο Aspen Hysys.....	75
Σχήμα 21 Διάγραμμα της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ με ανακύκλωση της γλυκερόλης όπως προσομοιώθηκε στο Aspen Hysys.....	76
Σχήμα 22 Διάγραμμα εισροών και εκροών του συνόλου της διεργασίας	78
Σχήμα 23 Γενικό πλαίσιο που συνδέει την Απογραφή δεδομένων (LCI) με την ανάλυση επιπτώσεων [78]	83
Σχήμα 24 Βασική δομή της διαδικασίας αξιολόγησης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων σύμφωνα με την μέθοδο IMPACT2002+.....	87

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών οι επιστημονικές έρευνες έχουν προσφέρει άφθονα δεδομένα που δείχνουν την αυξανόμενη υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Οι διαπιστώσεις αυτές συντελούν στη βαθμιαία συνειδητοποίηση ότι η οικονομική ανάπτυξη έχει συγκεκριμένα όρια που προσδιορίζονται από το πεπερασμένο περιβάλλον του πλανήτη. Η ευρέως διαδεδομένη άποψη ότι τα πάντα είναι δυνατά αν διαθέτουμε "αρκετή ενέργεια και τεχνολογία" άρχισε να αμφισβητείται, όταν διαπιστώθηκαν η περιορισμένη αντοχή των φυσικών κύκλων, αλλά και οι αστάθμητοι κίνδυνοι από τις παρενέργειες της τεχνολογίας. Η ανάπτυξη, η οποία καλύπτει τις ανάγκες του παρόντος, χωρίς να διακυβεύεται η ικανότητα των μελλοντικών γενεών να καλύψουν τις δικές τους ανάγκες είναι τώρα πια πρωταρχικής σημασίας και καλύπτεται στα πλαίσια μιας βιώσιμης και αειφόρου ανάπτυξης. Η ανάπτυξη αυτή οφείλει να σέβεται ισότιμα τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

Η εξάντληση των ορυκτών καυσίμων σε συνδυασμό με τις σοβαρές επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον όσο και στην ανθρώπινη υγεία της χρήσης πετρελαίου καθιστά επείγουσα την ανάγκη για εύρεση εναλλακτικών καυσίμων που θα προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Τα βιοκαύσιμα αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη λύση. Στα βιοκαύσιμα περιλαμβάνονται τα καύσιμα που προέρχονται από τη μετατροπή της βιομάζας και είναι είτε στερεά, είτε υγρά, είτε αέρια. Η χρήση των βιοκαυσίμων είναι απόλυτα εναρμονισμένη με την ιδέα της αειφορίας. Ένα από τα πιο ευρέως διαδεδομένα βιοκαύσιμα είναι το βιοντίζελ που προέρχεται από τη μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων ή του ζωικού λίπους.

Σήμερα, με τη ραγδαία αύξηση του πληθυσμού αυξάνονται και τα απόβλητα τα οποία παράγει ο άνθρωπος, η ανακύκλωση των οποίων είναι πια επιτακτική. Ένας από τους πιο σημαντικούς ρύπους αυτού του είδους είναι τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια που προέρχονται είτε από οικιακή χρήση, είτε από εστιατόρια. Αυτά λοιπόν τα έλαια θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή χαμηλού κόστους βιοντίζελ. Η χρήση του βιοντίζελ ως καύσιμο μεταφοράς είναι σίγουρα φιλική προς το περιβάλλον. Παρόλ'αυτά είναι αναγκαία και η μελέτη του κατά πόσο είναι βλαβερή ή όχι για το περιβάλλον η μέθοδος παραγωγής του βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια. Η μελέτη αυτή θα μπορούσε να επιτευχθεί με τη χρήση του εργαλείου της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής ώστε να μελετηθεί διεξοδικά το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της διεργασίας παραγωγής του βιοντίζελ.

1. Βασικές Έννοιες

Βιοντίζελ

Ως βιοντίζελ ορίζεται ένα εναλλακτικό καύσιμο για χρήση σε μηχανές ντίζελ, το οποίο παράγεται από την χημική αντίδραση ενός φυτικού ή ζωικού ελαίου με μια αλκοόλη (πχ μεθανόλη). Για την πραγματοποίηση της χημικής αντίδρασης απαιτείται ένας καταλύτης, συνήθως μια ισχυρή βάση. Μετά το πέρας της αντίδρασης παράγονται νέες ουσίες που ονομάζονται μεθυλεστέρες. Η ονομασία βιοντίζελ λοιπόν, αναφέρεται σε αυτούς τους εστέρες. [1]

Ανάλυση κύκλου ζωής

Ως ανάλυση κύκλου ζωής ορίζεται η επεξεργασία και αξιολόγηση των εισροών και εκροών καθώς και των δυνητικών περιβαλλοντολογικών επιπτώσεων ενός προϊόντος ή συστήματος καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής του. Πιο συγκεκριμένα, λέγοντας κύκλο ζωής, αναφερόμαστε στα διαδοχικά και αλληλοσυνδεόμενα στάδια μιας διεργασίας από την αγορά των πρώτων υλών ή τη δημιουργία των φυσικών πόρων μέχρι την τελική τους διάθεση. [2]

2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

2.1 Αειφόρος ανάπτυξη

Οι πρώτες αναφορές για την προστασία του φυσικού περιβάλλοντος πραγματοποιήθηκαν το 18^ο αιώνα από Αμερικάνους και Ευρωπαίους φυσιολάτρες, εστιάζοντας στην ομορφιά και στην αξία της φύσης. Προέτρεπαν τους ανθρώπους στην επιστροφή στη φύση, εγκαταλείποντας το αστικό μοντέλο ανάπτυξης, το οποίο δεν είχε όρια και χαρακτηριζόταν από αυστηρή γραμμική οργάνωση, η οποία ερχόταν σε αντίθεση με την πλαστικότητα της φύσης. Η ανάγκη για την προστασία του περιβάλλοντος εμφανίστηκε αργότερα, κατά τη βιομηχανική εποχή, με την συνειδητοποίηση ότι οι φυσικοί πόροι δεν είναι ανεξάντλητοι. Η συνεχής εκμετάλλευση της φύσης, σε ένα πλαίσιο υπερπαραγωγής και υπερκατανάλωσης, οδήγησε στον εμφανή περιορισμό των φυσικών αποθεμάτων. Η πετρελαϊκή κρίση, στις αρχές της δεκαετίας του '70, αποτέλεσε την αφορμή για την κινητοποίηση του οικολογικού κοινωνικού κινήματος της προστασίας του περιβάλλοντος.

Σύμφωνα με μελέτες (λαμβάνοντας υπόψη τον παγκόσμιο πληθυσμό, τους φυσικούς πόρους, τους δείκτες ρύπανσης κλπ.) πραγματοποιήθηκαν προβλέψεις για την μελλοντική διαθεσιμότητα των φυσικών πόρων. Τα αποκαρδιωτικά αποτελέσματα των προβλέψεων αυτών, οδήγησαν σε προτάσεις για ριζικές αλλαγές στην οικονομική και τεχνολογική ανάπτυξη, καθώς και μεταρρυθμίσεις στον κοινωνικό τομέα (όσον αφορά τη διακυβέρνηση, τη κατοίκηση και τη γεωργική και βιομηχανική παραγωγή). Η προστασία της φύσης συνδέθηκε με την ανάγκη για νέες κοινωνικές μορφές.

Οι μεταβολές που όφειλαν να πραγματοποιηθούν, αφορούσαν τόσο το τοπικό, όσο και το διεθνές επίπεδο, παρουσιάζοντας την ανάγκη για ένα παγκόσμιο σχέδιο δράσης. Το 1972 λοιπόν, πραγματοποιήθηκε η πρώτη διάσκεψη των Ηνωμένων Εθνών (ΟΗΕ) για το περιβάλλον, στη Στοκχόλμη, αποτελώντας την αρχή μιας σειράς διεθνών δραστηριοτήτων για την προστασία του περιβάλλοντος παγκοσμίως, προτείνοντας μια κοινή πολιτική αντιμετώπισης των οικολογικών προβλημάτων.

Ο ορισμός της βιώσιμης ανάπτυξης παρουσιάστηκε το 1987, ως «η ανάπτυξη η οποία καλύπτει τις ανάγκες του παρόντος χωρίς να διακυβεύεται η ικανότητα των

μελλοντικών γενεών να καλύψουν τις δικές τους ανάγκες»[3]. Η έννοια της αειφορίας προτάθηκε ως απάντηση στο πρόβλημα των υλικών ορίων της οικονομικής ανάπτυξης, με την εξυπηρέτηση των ανθρώπινων αναγκών, διασφαλίζοντας παράλληλα την αύξηση της παραγωγικής ικανότητας, το σεβασμό στις οικολογικές ανάγκες, την ισοκατανομή των αγαθών και την εναρμόνιση της δημογραφικής αύξησης σύμφωνα με τις δυνατότητες των φυσικών συστημάτων.

Σύμφωνα με τον κλασικό ορισμό, αειφόρος ανάπτυξη είναι η «ανάπτυξη που καλύπτει τις ανάγκες του παρόντος χωρίς να θέτει σε κίνδυνο τη δυνατότητα των μελλοντικών γενεών να καλύψουν τις δικές τους ανάγκες», με άλλα λόγια η μέριμνα ώστε η σημερινή μεγέθυνση να μην υπονομεύει τις δυνατότητες μεγέθυνσης των μελλοντικών γενεών. Η αειφόρος ανάπτυξη έχει επομένως τρεις συνιστώσες - οικονομική, κοινωνική και περιβαλλοντική - που απαιτούν ισόρροπη πολιτική συνεκτίμηση. Η στρατηγική για την αειφόρο ανάπτυξη, που εγκρίθηκε το 2001 και αναθεωρήθηκε το 2005, συμπληρώνεται, μεταξύ άλλων, από την αρχή της ένταξης των περιβαλλοντικών προβληματισμών στις ευρωπαϊκές πολιτικές που έχουν αντίκτυπο στο περιβάλλον.[4]



Σχήμα 1 Βασικές αρχές αειφόρου ανάπτυξης

Συγκεκριμένοι στόχοι της αειφόρου ανάπτυξης είναι οι εξής:

- Η αναζωογόνηση της οικονομικής ανάπτυξης, ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες, όπου η φτώχεια μειώνει τις δυνατότητες των Ανθρώπων να χρησιμοποιούν συνετά τους φυσικούς πόρους και εντείνει τις πιέσεις για την προστασία του περιβάλλοντος .
- Η προώθηση μιας ανάπτυξης λιγότερο ενεργοβόρου και πιο δίκαιης κοινωνικά.
- Η ικανοποίηση των βασικών αναγκών του αυξανόμενου πληθυσμού στις αναπτυσσόμενες χώρες, όπως η σωστή διατροφή, η απαραίτητη ενέργεια, η στέγαση, το καθαρό νερό, οι υγιεινές συνθήκες Διαβίωσης και η Ιατρική περίθαλψη. Η δημιουργία ευκαιριών απασχόλησης που θα εξασφαλίζουν τα ελάχιστα αναγκαία καταναλωτικά αγαθά.
- Η δημογραφική σταθεροποίηση. Αυτή είναι απαραίτητη γενικά, αλλά προπάντων στις μεγάλες πόλεις του Τρίτου Κόσμου, όπου οι ελλείψεις κατοικίας, νερού, υγιεινής και μαζικών μεταφορών είναι έντονες. Το σπουδαιότερο αποτέλεσμα μιας επιβράδυνσης της αύξησης του πληθυσμού θα είναι οι πόλεις να είναι περισσότερο βιώσιμες.
- Η διατήρηση και αναβάθμιση των φυσικών πόρων, οι οποίοι πιέζονται από το υψηλό επίπεδο κατανάλωσης των βιομηχανικών χωρών, σε συνδυασμό με τον αυξανόμενο πληθυσμό και την κατανάλωση των αναπτυσσόμενων χωρών. Οι προοπτικές εναλλακτικών λύσεων στην αγροτική παραγωγή, στις χρησιμοποιούμενες τεχνολογίες και στην ενέργεια είναι σημαντικές γιατί οδηγούν στη μείωση της ατμοσφαιρικής και της υδατικής ρύπανσης.
- Ο επαναπροσδιορισμός των τεχνολογιών, μέσω στροφής της αγοράς προς την κατεύθυνση προϊόντων φιλικότερων προς το περιβάλλον, με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, με δυνατότητα ανακύκλωσης ή εξοικονόμησης ενέργειας κ.λπ.
- Η σύγκλιση οικονομικών και περιβαλλοντικών στόχων στη διαδικασία λήψης αποφάσεων, μέσω αποδοχής της κοινωνικής ευθύνης, αναγνώρισης των ορίων της επιστήμης και της τεχνολογίας στην επίλυση των προβλημάτων, αναγνώρισης των μακροπρόθεσμων συνεπειών των σημερινών αποφάσεων. Η αειφορία απαιτεί ευρύτερη συμμετοχή στις ευθύνες και στις αποφάσεις και ευρύτερη πρόσβαση των πολιτών στις πηγές πληροφοριών.

2.2 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο μέσα στα πλαίσια της προώθησης της αιεφόρου ανάπτυξης είναι αναγκαία η προώθηση της χρήσης και της ανάπτυξης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

2.2.1 Γενικά

Η χρήση των συμβατικών πηγών ενέργειας οι οποίες βασίζονται στο πετρέλαιο τον άνθρακα και το φυσικό αέριο έχει αποδειχθεί ότι οδηγεί σε υψηλές αποδόσεις όσον αφορά την οικονομική ανάπτυξη. [5] Παρ' όλα αυτά υπάρχουν δύο βασικά μειονεκτήματα. Αρχικά, συμβάλλουν στην ρύπανση του περιβάλλοντος αλλά και βλάπτουν την ανθρώπινη υγεία. Επίσης, εγκυμονεί ο κίνδυνος της εξάντλησης τους καθώς οι ποσότητες των συμβατικών καυσίμων είναι περιορισμένες και εάν συνεχιστεί η εξόριση τους με τους σημερινούς ρυθμούς σύντομα θα εξαντληθούν. Μια από τις πιο σημαντικές προκλήσεις που απορρέουν από τη χρήση συμβατικών πηγών ενέργειας όπως η χρήση άνθρακα είναι η αύξηση του ποσοστού εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (*greenhouse gases, GHGs*) Υπάρχουν διάφοροι τρόποι μείωσης των αερίων του θερμοκηπίου που σχηματίζονται κατά την παραγωγή ενέργειας και ταυτόχρονα να ικανοποιούνται οι παγκόσμιες ενεργειακές απαιτήσεις. Κάποιες πιθανές επιλογές είναι η διατήρηση και η βελτίωση απόδοσης ενέργειας, η πυρηνική ενέργεια, η δέσμευση και αποθήκευση του άνθρακα (CCS) και τέλος, ιδιαίτερο βάρος έχει δοθεί στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (renewable energy sources RES) [6]. Με τον όρο ανανεώσιμη ενέργεια (renewable energy, RE) εννοούμε την ενέργεια, όχι πυρηνικής μορφής, με την οποία μπορούμε να εφοδιαζόμαστε συνεχώς. Αντίθετα, η προερχόμενη ενέργεια από ορυκτά καύσιμα όπως πετρέλαιο, αέριο και άνθρακα, οφείλει να είναι περιορισμένη [7].

Σήμερα, οι ενεργειακοί πόροι έχουν χωριστεί σε τρεις βασικές κατηγορίες: τα ορυκτά καύσιμα, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και οι πυρηνικές πηγές ενέργειας. Οι ανανεώσιμες πηγές είναι αυτές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας ξανά και ξανά όπως για παράδειγμα η αιολική και η ηλιακή ενέργεια, και συχνά ονομάζονται και εναλλακτικές πηγές ενέργειας. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας θα έχουν την δυνατότητα να παρέχουν ενέργεια με σχεδόν μηδενικές εκπομπές αερίων ρύπων και GHGs. Η ανάπτυξη συστημάτων ανανεώσιμης ενέργειας

μπορεί να βοηθήσει να λυθούν κάποια από τα βασικότερα και κρισιμότερα προβλήματα που μαστίζουν τη σημερινή εποχή όπως:

- βελτίωση της αξιοπιστίας των παροχών ενέργειας,
- βελτίωση οικονομίας οργανικών καυσίμων,
- λύσεις στα κατά τόπους προβλήματα εφοδιασμού νερού και ενέργειας,
- άνοδος του βιοτικού επιπέδου,
- απασχόληση εργασίας για τους γύρω πληθυσμούς,
- εξασφάλιση συνεχούς ανάπτυξης των απομονωμένων περιοχών στην έρημο και στις ορεινές περιοχές,
- βοηθά στην πραγματοποίηση των στόχων με τις οποίες έχουν δεσμευτεί χώρες για την προστασία του περιβάλλοντος
- Ανάπτυξη και εφαρμογή σχεδίου ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στις αγροτικές περιοχές και παροχή ευκαιριών για εργασία
- Μείωση του φαινομένου μετανάστευσης προς τις αστικές περιοχές [8].

Με το πέρασμα των χρόνων η χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αναμένεται να αυξηθεί σημαντικά επενδύοντας ταυτόχρονα σε τεχνολογίες και υποδομές. Στο πίνακα 1 παρουσιάζεται το παγκόσμιο σενάριο για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Πίνακας 1 Παγκόσμιο σενάριο για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας έως το 2040

	2001	2010	2020	2030	2040
Συνολική κατανάλωση (million tons oil equivalent)	10.038	10.549	11.425	12.352	13.310
Βιομάζα	1.080	1.313	1.791	2.483	3.271
Υδραυλική (<i>large hydro</i>)	22,7	266	309	341	358
Γεωθερμική	43,2	86	186	333	493
Υδραυλική (<i>small hydro</i>)	9,5	19	49	106	189
Αιολική	4,7	44	266	542	688
Ηλιακή	4,1	15	66	244	480
Φωτοβολταϊκά	0,1	2	24	221	784
Ηλιακά Θερμικά συστήματα	0,1	0,4	3	16	68
Θαλάσσια (<i>tide/wave/ocean</i>)	0,05	0,1	0,4	3	20
Συμβολή ΑΠΕ (%)	13,6	16,6	23,6	34,7	47,7

Οι βασικότερες πηγές ανανεώσιμης ενέργειας παρουσιάζονται παρακάτω.

2.2.2 Γεωθερμική ενέργεια

Γεωθερμική ενέργεια ονομάζεται η θερμική ενέργεια που προέρχεται από το εσωτερικό της γης και εμφανίζεται με τη μορφή θερμού νερού ή ατμού. Είναι μια ήπια και σχετικά ανανεώσιμη ενεργειακή πηγή, που με τα σημερινά τεχνολογικά δεδομένα μπορεί να καλύψει σημαντικές ενεργειακές ανάγκες. Ο σημαντικότερος παράγοντας για την αξιοποίηση της γεωθερμικής ενέργειας κάποιας περιοχής είναι η θερμοκρασία των γεωθερμικών ρευστών που εντοπίζονται σ' αυτήν.[9] Η κυριότερη θερμική χρήση της γεωθερμικής ενέργειας σήμερα, τόσο στην Ελλάδα όσο και παγκόσμια, αφορά στη θέρμανση θερμοκηπίων. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στις υδατοκαλλιέργειες, δεδομένου ότι πολλά είδη υδροβίων οργανισμών, όπως χέλια, γαρίδες ή φύκια αναπτύσσονται γρηγορότερα σε αυξημένες θερμοκρασίες (25 έως 30°C). Άλλη διαδεδομένη χρήση της γεωθερμίας είναι η θέρμανση οικισμών. Η θερμική ενέργεια που δεσμεύεται από τη γεωθερμική πηγή διοχετεύεται προς τους χρήστες με την βοήθεια ενός δικτύου αγωγών (τηλεθέρμανση). Μια άλλη εφαρμογή μπορεί να είναι η θερμική αφαλάτωση θαλασσινού νερού στις άνυδρες νησιωτικές και παραθαλάσσιες περιοχές, ενώ στις περιπτώσεις γεωθερμικών ρευστών υψηλής θερμοκρασίας (>150°C) μπορεί να γίνει παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος με την εκτόνωση ατμού.

2.2.3 Αιολική Ενέργεια

Η αιολική ενέργεια είναι μια μορφή ενέργειας που δημιουργείται έμμεσα από την ηλιακή ακτινοβολία. Η ανομοιόμορφη θέρμανση της επιφάνειας της γης από τον ήλιο προκαλεί μετακίνηση μεγάλων μαζών αέρα από τη μια περιοχή στην άλλη, δημιουργεί δηλαδή μεγάλους ανέμους. Η πηγή αυτή ενέργειας είναι πρακτικά ανεξάντλητη και ανανεωνόμενη συνεχώς. [9]

Η συμβολή της αιολικής ενέργειας στην προστασία του περιβάλλοντος και στην αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς αποτρέπει την εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου και άλλων ρυπαντών, που θα παράγονταν εάν για το ίδιο ποσό ενέργειας χρησιμοποιούνταν συμβατικές μονάδες παραγωγής

ενέργειας. Μόνο κατά το έτος 2009, η αιολική παραγωγή σε επίπεδο Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ) είχε ως αποτέλεσμα την αποφυγή εκπομπής 106 εκατ. τόνων CO₂, τιμή που αντιστοιχεί στην απόσυρση του 25% των αυτοκινήτων από τον δρόμο.

Ταυτόχρονα, η αιολική ενέργεια έχει εξαιρετικά χαμηλό οριακό κόστος παραγωγής, με αποτέλεσμα η αυξημένη διείσδυση της στο ηλεκτρικό σύστημα να εκτοπίζει τις ακριβότερες και ρυπογόνους συμβατικές μονάδες (λιγνιτικές, φυσικού αερίου κ.α.). Ακόμη πρέπει να σημειωθεί ότι μια ανεμογεννήτρια χρειάζεται περίπου τρεις έως έξι μήνες για να παράξει την ενέργεια που καταναλώνουν συνολικά οι διαδικασίες συναρμολόγησης, λειτουργίας και απόσυρσής της μετά από τον κύκλο ζωής της (20 – 25 χρόνια), ενώ απαιτεί μηδενική κατανάλωση νερού για την λειτουργία της, εξοικονομώντας αυτόν τον πολύτιμο πόρο.[10]

2.2.4 Ηλιακή Ενέργεια

Με το όρο Ηλιακή Ενέργεια χαρακτηρίζουμε το σύνολο των διαφόρων μορφών ενέργειας που προέρχονται από τον Ήλιο. Το φώς και η θερμότητα που ακτινοβολούνται, απορροφούνται από στοιχεία και ενώσεις στη Γη και μετατρέπονται σε άλλες μορφές ενέργειας. Η τεχνολογία σήμερα αξιοποιεί ένα μηδαμινό ποσοστό της καταφθάνουσας στην επιφάνεια του πλανήτη μας ηλιακής ενέργειας με τριών ειδών συστήματα: τα θερμικά ηλιακά, τα παθητικά ηλιακά και τα φωτοβολταϊκά συστήματα όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 2 Είδη συστημάτων αξιοποίησης ηλιακής ενέργειας

Το κύριο συστατικό του κάθε ηλιακού συστήματος είναι ο ηλιακός συλλέκτης. Οι ηλιακοί συλλέκτες ενέργειας είναι ένα ειδικό είδος των εναλλακτών θερμότητας που μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια ακτινοβολίας σε εσωτερική ενέργεια του μέσου μεταφοράς.[11] Οι τεχνολογίες αυτές δεσμεύουν την ηλιακή ακτινοβολία και παρέχουν ηλεκτρισμό ή/και θερμική ενέργεια. Παράδειγμα, τα φωτοβολταϊκά κελιά μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία σε ηλεκτρισμό, τα θερμικά ηλιακά συστήματα, μέσω ενός ηλιακού συλλέκτη, δεσμεύουν την ηλιακή ακτινοβολία και την μετατρέπουν σε θερμική [6]. Επίσης, ένας ελκυστικός τρόπος χρήσης της ηλιακής ενέργειας είναι η χρήση της για τη διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο που οδηγεί σε άμεση μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική. [12]

2.2.5 Υδραυλική Ενέργεια

Το νερό των ποταμών και των ρεμάτων είναι δυνατό να συλλεχθεί και να μετατραπεί σε υδροηλεκτρική ενέργεια.[11] Η υδραυλική ενέργεια θεωρείται ως μια από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, καθώς είναι η ηλιακή ενέργεια η οποία με την εξάτμιση του νερού, κινεί τον υδρολογικό κύκλο. Η υδροηλεκτρική ενέργεια προέρχεται από την μετατροπή της δυναμικής ενέργειας του νερού σε κινητική και στην συνέχεια σε ηλεκτρισμό. Τα υδροδυναμικά έργα περιλαμβάνουν φράγματα με αποθέματα νερού, ποτάμια, άλλα υγρά ρεύματα και λειτουργούν σε συνεχή κλίμακα. Αυτή η προσαρμοστικότητα της υδροδύναμης δίνει την δυνατότητα να εφαρμοστεί τόσο σε αστικά κέντρα όσο και σε πιο απόκεντρες αγροτικές περιοχές [6].

Αυτή η μορφή ΑΠΕ είναι η πιο ευρέως καταναλώμενη για την παραγωγή ηλεκτρισμού. [5] Η μετατροπή του σε θερμότητα ή δύναμη είναι απλή και «καθαρή». Όταν το υδρογόνο καίγεται με το οξυγόνο δεν παράγει ρυπαντές παρά μόνο νερό το οποίο μπορεί να επιστρέψει στη φύση. Μολονότι το υδρογόνο είναι το πιο άφθονο στοιχείο στη φύση δεν απαντάται σε στοιχειακή μορφή. Θα πρέπει να διαχωριστεί με χημικές διεργασίες, λόγω χάριν ηλεκτρόλυση [8].

2.2.6 Βιομάζα

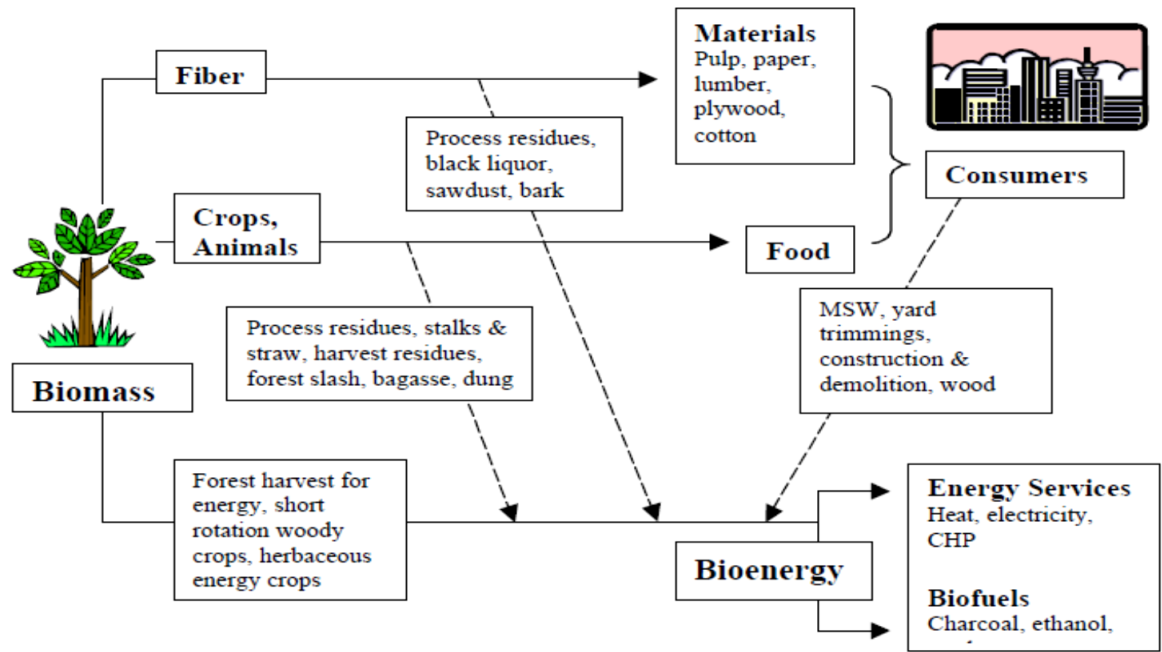
Από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας περίπου το 50% σχετίζεται με την βιομάζα.
[13]

Ορισμός της βιομάζας (ΦΕΚΑ'129/27.06.2006): Βιομάζα είναι το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων που προέρχονται από τις γεωργικές, (συμπεριλαμβανομένων φυτικών και ζωικών ουσιών), τις δασοκομικές και τις συναφείς βιομηχανικές δραστηριότητες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών αποβλήτων και αστικών λυμάτων και απορριμμάτων.[14]

Η παραγωγή ενέργειας από βιομάζα γίνεται με δύο τρόπους: είτε με καύση του στερεού καυσίμου (με ή χωρίς μηχανική τροποποίηση) είτε με παραγωγή άλλου βιοκαυσίμου (συνήθως υγρού ή αερίου) και συνεπακόλουθης καύσης.

Η στερεή βιομάζα μπορεί να καεί ως έχει (π.χ. καυσόξυλα, κλαδέματα, πυρηνόξυλο κ.α.) ή μετά από μηχανική τροποποίηση (θρυμματισμό ή παραγωγή συσσωματωμάτων (*pellets*)). Η παραγωγή ενέργειας από στερεή βιομάζα ποικίλει σε μέγεθος.

Η παραγωγή άλλου βιοκαυσίμου (συνήθως υγρού ή αερίου) και η συνεπακόλουθη καύση γίνεται μέσω νέων βιοχημικών ή/και θερμοχημικών διεργασιών. Μέσω των διεργασιών αυτών, φυτικά παραπροϊόντα και υπολείμματα ανθρώπινων/βιομηχανικών δραστηριοτήτων θα αξιοποιηθούν για την παραγωγή φιλικών προς το περιβάλλον καυσίμων.[13]



Σχήμα 3 Μεθοδολογικό διάγραμμα παραγωγής ενέργειας από βιομάζα [15]

Η ενέργεια της βιομάζας (βιοενέργεια ή ‘πράσινη ενέργεια’) είναι δευτερογενής ηλιακή ενέργεια. Η βιομάζα αποτελεί μια δεσμευμένη και αποθηκευμένη μορφή της ηλιακής ενέργειας και είναι αποτέλεσμα της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας των φυτικών οργανισμών. Με βάση τη δραστηριότητα αυτή, η χλωροφύλλη των φυτών μετασχηματίζει την ηλιακή ενέργεια με μια σειρά διεργασιών, χρησιμοποιώντας ως βασικές πρώτες ύλες: το νερό, το διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα και ανόργανα συστατικά από το έδαφος. [16] Η διεργασία αυτή μπορεί να παρασταθεί σχηματικά ως εξής :



Βασικό πλεονέκτημα της βιομάζας είναι ότι είναι ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και ότι παρέχει ενέργεια αποθηκευμένη με χημική μορφή. Η αξιοποίησή της μπορεί να γίνει με τη μετατροπή της σε μεγάλη ποικιλία προϊόντων, με διάφορες μεθόδους και τη χρήση σχετικά απλής τεχνολογίας. Σαν πλεονέκτημά της καταγράφεται και το ότι κατά την παραγωγή και την μετατροπή της δεν δημιουργούνται οικολογικά και περιβαλλοντικά προβλήματα. Από την άλλη, σαν μορφή ενέργειας η βιομάζα χαρακτηρίζεται από πολυμορφία, χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο, σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα, λόγω χαμηλής πυκνότητας και/ή υψηλής περιεκτικότητας σε νερό, εποχικότητα, μεγάλη διασπορά, κλπ. Τα χαρακτηριστικά αυτά συνεπάγονται

πρόσθετες, σε σχέση με τα ορυκτά, δυσκολίες στη συλλογή, μεταφορά και αποθήκευσή της. Σαν συνέπεια το κόστος μετατροπής της σε εύχρηστες μορφές ενέργειας παραμένει υψηλό.[17]

Τον τελευταίο καιρό ουσιώδες τμήμα της προσπάθειας της Ευρώπης να εξασφαλίσει τον ενεργειακό εφοδιασμό της και να μειώσει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου θεωρούνται τα βιοκαύσιμα. Η απόφαση των ηγετών της ΕΕ τον Μάρτιο του 2007 να διασφαλίσουν ότι μέχρι το 2020 το 10% των καυσίμων που τροφοδοτούν τα ευρωπαϊκά οχήματα θα είναι βιοκαύσιμα έγινε θερμά αποδεκτή.

2.3 Βιοκαύσιμα



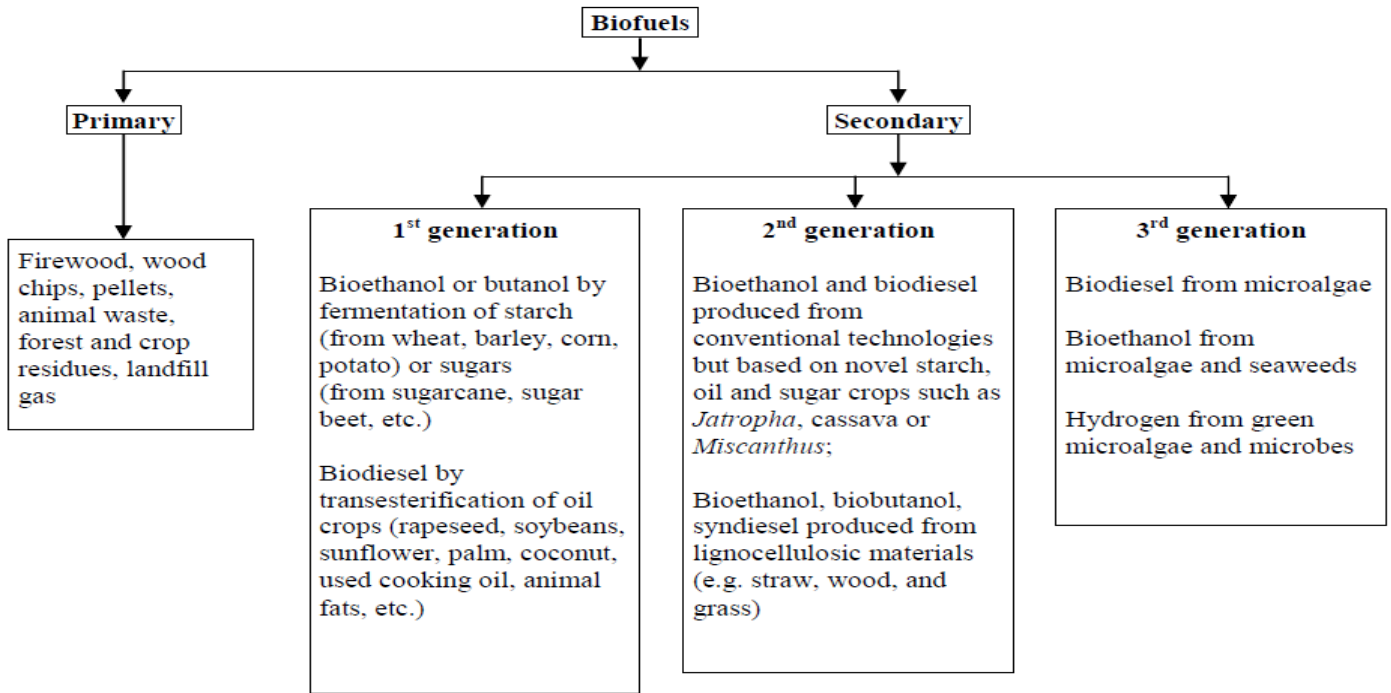
Ορισμός:

Σύμφωνα με την οδηγία 2003/30/EK της Ευρωπαϊκής Επιτροπής ως: «βιοκαύσιμο» ορίζεται το υγρό ή αέριο καύσιμο για τις μεταφορές το οποίο παράγεται από βιομάζα όπως αυτή ορίστηκε στην προηγούμενη ενότητα.

Στην κατηγορία των βιοκαυσίμων εμπίπτουν τα παρακάτω καύσιμα:

- Βιοντίζελ: Μεθυλεστέρας παραγόμενος από φυτικά έλαια και ζωικά λίπη.
- Βιοαιθανόλη: Πρόκειται για αιθανόλη παραγόμενη από σακχαρούχα και αμυλούχα φυτά.
- Βιοαέριο: Παράγεται από βιομάζα ή/και από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αποβλήτων.
- Βιομεθανόλη: Πρόκειται για μεθανόλη παραγόμενη από βιομάζα.
- Βιοδιμεθυλαιθέρας: Πρόκειται για διμεθυλαιθέρα που παράγεται από βιομάζα.
- Βιο-ETBE: Αιθυλοτριτοβουτυλαιθέρας που παράγεται από βιοαιθανόλη.
- Βιο-MTBE: Μεθυλοτριτοβουτυλαιθέρας που παράγεται από βιομεθανόλη
- Συνθετικά βιοκαύσιμα: Πρόκειται για συνθετικούς υδρογονάνθρακες ή μίγμα αυτών που έχουν προέλθει από βιομάζα.
- Καθαρά φυτικά έλαια: Έλαια φυτών παραγόμενα με μεθόδους όπως η συμπίεση, η έκθλιψη φυσικά ή εξευγενισμένα αλλά μη χημικώς τροποποιημένα.
- Βιοϋδρογόνο: Υδρογόνο που παράγεται από βιομάζα ή/και από βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων

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

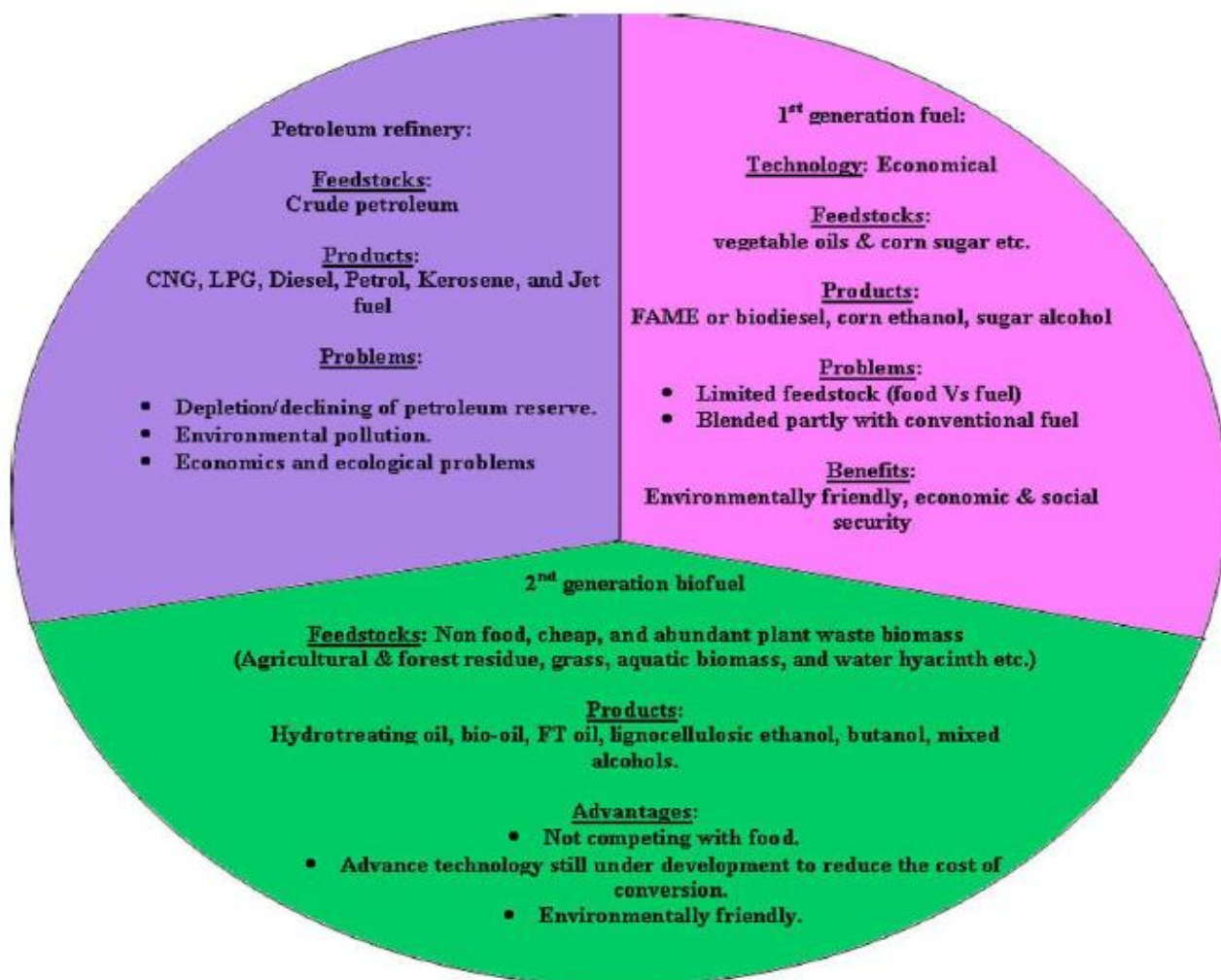


Σχήμα 4 Κατάταξη βιοκαυσίμων [19]

Βιοκαύσιμα 1^{ης} γενιάς: Οι πρώτες ύλες των καυσίμων 1ης γενιάς είναι συνήθως φυτά όπως αραβόσιτος (καλαμπόκι), ζαχαροκάλαμο, σιτάρι κ.α. Τα φυτά αυτά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοκαυσίμων είναι εδώδιμα και παράλληλα καλλιεργούνται και για τροφή. Τα καύσιμα αυτά συνεισφέρουν στο περιορισμό του διοξειδίου του άνθρακα. Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν αμφιβολίες για τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται, τι αντίκτυπο θα έχουν στη βιοποικιλότητα και στη χρησιμοποίηση της γης με στόχο την καλλιέργεια φυτών για τροφή. Τα κύρια βιοκαύσιμα 1^{ης} γενιάς που βρίσκονται στο εμπόριο είναι το βιοντίζελ, η βιοαιθανόλη και το βιοαέριο. Τα βιοκαύσιμα αυτά, έχουν ως χαρακτηριστικό τη δυνατότητα να αναμιγνύονται με ορυκτά καύσιμα και να χρησιμοποιούνται στις ήδη υπάρχουσες μηχανές και υποδομές ή και σε εναλλακτικής τεχνολογίας οχήματα όπως πχ. FFVs (*Flexible Fuel Vehicles*) και οχήματα φυσικού αερίου. Παρόλα αυτά, τα καύσιμα 1ης γενιάς προβληματίζουν τους επιστήμονες για τις επιπτώσεις που μπορούν να έχουν στο περιβάλλον και στις ισορροπίες του άνθρακα και αυτό περιορίζει την παραγωγή τους. Το βασικό μειονέκτημα των καυσίμων αυτών είναι ο ανταγωνισμός ανάμεσα στα τρόφιμα και καύσιμα. Εξαιτίας αυτού του λόγου, έχουν αυξηθεί οι τιμές των τροφίμων. Επιπλέον, για να καλυφθούν οι ανάγκες για βιοκαύσιμα έχουν αποψιλωθεί τεράστιες εκτάσεις δασών ώστε να καλλιεργηθούν σοδιές που προορίζονται για βιοντίζελ. Αυτό έχει οδηγήσει σε πολύ σοβαρές περιβαλλοντικές

και οικολογικές επιπτώσεις. Τέλος, υποστηρίζεται ότι ο περιορισμός των GHGs μπορεί να αντιμετωπιστεί με πιο αποτελεσματικές εναλλακτικές τεχνικές, βασισμένες και στη συμβατική τεχνολογία και στις ανανεώσιμες πηγές ενέργεια;. Αυτός είναι και ο λόγος που οδήγησε στην ανάπτυξη δεύτερης γενιάς βιοκαυσίμων [17].

Βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς: Παράγονται από μη εδώδιμα υλικά και είναι πολύ πιο ισχυρός ο ανανεώσιμος χαρακτήρας τους. Στις πηγές καυσίμων 2ης γενιάς περιλαμβάνονται απόβλητα βιομάζας, στελέχη σιταριού και καλαμποκιού, ξύλο, ειδικές ενεργειακές σοδιές, ζωικά λίπη κτλ. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα λιγνινοκυτταρινούχα υλικά τα οποία είναι άφθονα, μη εδώδιμα συστατικά φυτών. Η φυτική βιομάζα είναι μια από τις αφθονότερες πηγές στο πλανήτη και πολλά υποσχόμενη όσον αφορά την παραγωγή των υγρών βιοκαυσίμων από βιομάζα. Παρόλα αυτά, η παραγωγή βιοκαυσίμων από αγροτικά και δασικά παραπροϊόντα δεν καλύπτει παρά μόνο ένα μέρος των απαιτήσεων για υγρά βιοκαύσιμα. Για αυτό το λόγο, το ενδιαφέρον έχει στραφεί και στη καλλιέργεια σοδιών που προορίζονται αποκλειστικά και μόνο για τη παραγωγή βιοκαυσίμων (ενεργειακές σοδιές). Στόχος των ενεργειακών σοδιών είναι οι μεγάλες αποδόσεις με χαμηλές απαιτήσεις. Τα καύσιμα 2ης γενιάς συνεισφέρουν σημαντικά στη μείωση του διοξειδίου του άνθρακα – με σχεδόν ουδέτερο φορτίο άνθρακα (*carbon neutral*)- και δεν ανταγωνίζονται τις καλλιέργειες που προορίζονται για τροφή και μάλιστα, κάποια είδη βιοντίζελ 2^{ης} γενιάς έχουν βελτιωμένη απόδοση στους κινητήρες (κυρίως το βιοντίζελ από ζωικής προέλευσης λίπος). Επίσης, οι απαιτήσεις για καλλιεργήσιμη γη είναι χαμηλότερες εφόσον τα φυτά που χρησιμοποιούνται είναι ικανά να αναπτυχθούν σε άγονα εδάφη. Τα βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς δεν έχουν βγει ακόμα στην αγορά αλλά είναι στο στάδιο της δοκιμής και της ανάπτυξης.[17]



Σχήμα 5 Σύγκριση βιοκαυσίμων 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς και πετρελαίου [8]

Βιοκαύσιμα 3^{ης} γενιάς: Τα βιοκαύσιμα αυτά προέρχονται από μικροφύκη και θεωρούνται ως μια βιώσιμη εναλλακτική πηγή ενέργειας η οποία στερείται από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα που αφορούν τα βιοκαύσιμα πρώτης και δεύτερης γενιάς τα οποία έγκειται κυρίως στην ανεπάρκεια και τη μη αειφορία. Τα μικροφύκη είναι σε θέση να παράξουν 15-300 φορές περισσότερο έλαιο για την παραγωγή βιοντίζελ από τις παραδοσιακές καλλιέργειες βάσει της έκτασης. Επιπλέον, σε σύγκριση με τα συμβατικά φυτά σοδειάς που συνήθως συγκομίζονται μία ή δύο φορές το χρόνο, τα μικροφύκη έχουν ένα πολύ σύντομο κύκλο συγκομιδής ($\approx 1 - 10$ ημέρες ανάλογα με τη μέθοδο), επιτρέποντας πολλαπλές ή συνεχείς συγκομιδές με σημαντικά αυξημένες αποδόσεις. [20]

2.4 Βιοντίζελ

2.4.1 Γενικά

Με βάση όσα ειπώθηκαν παραπάνω, στα πλαίσια της προώθησης της αειφορίας είναι αναγκαία η αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων με ανανεώσιμα καύσιμα όπου θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν με τις ήδη υπάρχουσες μηχανές. Ένα εναλλακτικό καύσιμο που προορίζεται για χρήση σε μηχανές ντίζελ είναι το βιοντίζελ. Παράγεται από την χημική αντίδραση ενός φυτικού ή ζωικού ελαίου με μια αλκοόλη (πχ μεθανόλη). Για την πραγματοποίηση της χημικής αντίδρασης απαιτείται ένας καταλύτης, συνήθως μια ισχυρή βάση. Μετά το πέρας της αντίδρασης παράγονται νέες ουσίες που ονομάζονται μεθυλεστέρες. Η ονομασία βιοντίζελ λοιπόν, αναφέρεται σε αυτού του είδους τους εστέρες. [1]

Η παραγωγή βιοντίζελ ανθεί σε όλο τον κόσμο, με την Ευρώπη να αντιπροσωπεύει το κατά πολύ μεγαλύτερο μερίδιο της παγκόσμιας παραγωγής. Οι Ευρωπαϊκές εταιρείες έχουν αποκτήσει μεγάλη εμπειρία στην τεχνολογία παραγωγής βιοντίζελ, καθώς ένας συνεχώς αυξανόμενος αριθμός τεχνικών εταιρειών προσφέρουν τις υπηρεσίες τους για την κατασκευή εργοστασίων παραγωγής βιοντίζελ. Η Ευρωπαϊκή Βιομηχανία βιοντίζελ έχει επιτύχει υψηλό επίπεδο ωριμότητας κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων. Η επιτυχία βασίζεται στην τεχνολογική πρόοδο, στον επιμελή σχεδιασμό και την επαλήθευση των επενδυτικών αποφάσεων στην παραγωγή υψηλής ποιότητας καυσίμων, και την επαγγελματική διαχείριση της ποιότητας.

Με μια αύξηση της παραγωγής κατά 17% το 2009 σε σχέση με το 2008, η Ευρωπαϊκή Ένωση παραμένει ο μεγαλύτερος παραγωγός βιοντίζελ στον κόσμο. Το 2009, η παραγωγή βιοντίζελ στην ΕΕ ανήλθε σε 10187 Μl (δηλαδή 55-60% της παγκόσμιας παραγωγής). Με μια παραγωγή 2060 Μl το 2009 (κάτω από 2650 Μl το 2008) σύμφωνα με το αμερικανικό Εθνικό Συμβούλιο Βιοντίζελ, οι Ηνωμένες Πολιτείες έρχονται δεύτερες, μπροστά από τη Βραζιλία και την Αργεντινή. Η παραγωγή βιοντίζελ στις χώρες της Ασίας το 2009 εκτιμάται σε περίπου 2000 Μl. Συνολικά, η παραγωγή βιοντίζελ σε όλο τον κόσμο για το 2009 είναι περίπου 18000 Μl (δηλαδή 11% αύξηση σε σχέση με το 2008). [22]

Στην Ελλάδα συγκεκριμένα, από τον Δεκέμβριο του 2005, η Εθνική Νομοθεσία έχει συμμορφωθεί με την Ευρωπαϊκή Νομοθεσία, σχετικά με την

εισαγωγή των βιολογικών/οικολογικών καυσίμων στην Ελληνική αγορά καυσίμων του κλάδου των μεταφορών. Το αρχικό στάδιο της χρήσης του βιοντίζελ στην Ελληνική αγορά προκύπτει από την ανάμειξη του με το συμβατικό ντίζελ στις τοπικές εγκαταστάσεις (δυλιστήρια κ.λπ.) μετά από τους κανονισμούς που τίθενται στο τυποποιημένο *EN 590:2004*, δηλαδή μίγματα βιοντίζελ μέχρι 5% v/v με το συμβατικό ντίζελ, ενώ το βιοντίζελ θα καλύψει και τις απαιτήσεις της διεθνούς προδιαγραφής *EN 142 14*. Αυτό το μίγμα διανέμεται στη χώρα μας κανονικά χωρίς κανένα πρόβλημα μέσω της υπάρχουσας υποδομής της αγοράς καυσίμων ντίζελ από τις 16 Φεβρουαρίου του 2006.[13]

2.4.2 Περιβαλλοντικά οφέλη χρήσης βιοντίζελ

Τα περιβαλλοντικά οφέλη χρήσης του βιοντίζελ αντί του συμβατικού ντίζελ είναι πολλά. Εάν εκτιμηθεί ο κύκλος ζωής του βιοντίζελ τότε οι εκπομπές CO και CO₂ είναι λιγότερες κατά 50% και 78% συγκρινόμενα με το συμβατικό ντίζελ, [21]. διότι ο άνθρακας που προέρχεται από το βιοντίζελ, ανακυκλώνεται μέσω της φωτοσύνθεσης, σε αντίθεση με το πετροντίζελ του οποίου ο άνθρακας προέρχεται από τον φλοιό της γης ο οποίος συσσωρεύεται στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον:

- Περιέχει λιγότερους αρωματικούς υδρογονάνθρακες και συγκεκριμένα 56% και 71% μικρότερη ποσότητα σε βενζοφθορανθένιο και βενζοπυρένιο, αντίστοιχα.
- Μηδενίζει τις εκπομπές θείου (SO₂), επειδή το βιοντίζελ δεν περιέχει θείο
- Το βιοντίζελ επιτυγχάνει σημαντική μείωση στις εκπομπές σωματιδίων-τα μικρά μόρια των στερεών προϊόντων καύσης. με αποτέλεσμα να φτάνουν μόλις το 47% του συμβατικού ντίζελ. Το γεγονός αυτό μειώνει τους κινδύνους εμφάνισης καρκίνου των πνευμόνων σε ποσοστό μέχρι και 94%.
- Έχει μεγαλύτερο αριθμό κετανίων από το πετροντίζελ (αριθμού κετανίων μικρότερο από 40) βελτιώνοντας ταυτόχρονα με την απόδοση και τις εκπομπές κινητήρων.
- Λόγω του υψηλού σημείου ανάφλεξης (>130°C) είναι λιγότερο πτητικό από το ντίζελ και κατά συνέπεια ασφαλέστερο κατά το χειρισμό και τη μεταφορά του.[4]

- Είναι βιοδιασπώμενο και μη τοξικό

Παρά τα οφέλη της χρήσης βιοντίζελ, η καύση B100 χωρίς πρόσθετα αυξάνει τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NOx) κατά 10% συγκριτικά με το συμβατικό ντίζελ. Εφόσον το βιοντίζελ έχει σχεδόν μηδενική περιεκτικότητα σε θείο οι εκπομπές NOx μπορεί να περιοριστούν με τη χρήση καταλυτικών μετατροπέων κάτω από τα επίπεδα εκπομπής του συμβατικού ντίζελ. Επίσης, η χρήση προσθέτων όπως το οξείδιο του δημητρίου, εξαφανίζει τις εκπομπές NOx κατά την καύση τόσο του βιοντίζελ όσο και του συμβατικού ντίζελ, βελτιώνοντας επιπλέον την κατανάλωση καυσίμου σε μη τροποποιημένους ντίζελ κινητήρες.[13]

2.4.3 Παραγωγή Βιοντίζελ

2.4.3.1 Μέθοδος

Αντίδραση μετεστεροποίησης

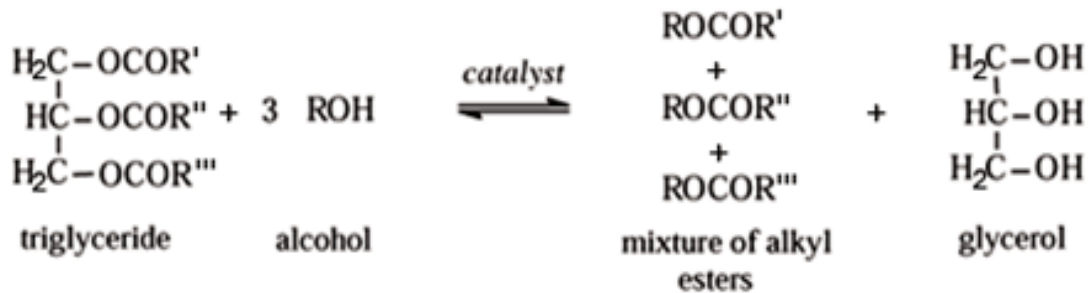
Ο πιο κοινός τρόπος παραγωγής βιοντίζελ είναι πραγματοποιώντας την αντίδραση μετεστεροποίησης. Μετεστεροποίηση είναι ο γενικός ορισμός για την περιγραφή μιας σημαντικής κατηγορίας οργανικών αντιδράσεων κατά την οποία ένας εστέρας μετατρέπεται σε ένα άλλο εστέρα. Όταν ο αρχικός εστέρας αντιδρά με μία αλκοόλη η αντίδραση της μετεστεροποίησης ονομάζεται αλκοόλυση (σχήμα 6). Η μετεστεροποίηση είναι μια αντίδραση ισορροπίας η οποία πρακτικά λαμβάνει χώρα ουσιαστικά με την στοιχειομετρική ανάμειξη των αντιδρώντων.[23] Παρ' όλα αυτά συνήθως χρησιμοποιείται περίσσεια αλκοόλης για να επιτευχθούν υψηλές αποδόσεις και να μετατοπιστεί η αντίδραση προς τη μεριά των προϊόντων. [24]



Σχήμα 6 Αντίδραση Μετεστεροποίησης

Πιο συγκεκριμένα στην αντίδραση μετεστεροποίησης ενός φυτικού ελαίου, ένα τριγλυκερίδιο αντιδρά με μια αλκοόλη παρουσία συνήθως ενός ισχυρού βασικού ή όξινου καταλύτη παράγοντας ένα μίγμα αλκυλεστέρων και γλυκερόλης [25] (Σχήμα

7). Η συνολική διαδικασία είναι μια σειρά τριών συνεχόμενων και αντιστρεπτών αντιδράσεων κατά τις οποίες δι- και μονο-γλυκερίδια σχηματίζονται ως ενδιάμεσα προϊόντα. [25]. Η στοιχειομετρική αναλογία που απαιτείται για την περαίωση της αντίδρασης είναι 3:1 mol αλκοόλης προς τριγλυκερίδια ωστόσο όπως ειπώθηκε παραπάνω η αλκοόλη προστίθεται σε περίσσεια για να μετατοπιστεί η ισορροπία προς τα προϊόντα.



Σχήμα 7 Αντίδραση μετεστεροποίησης φυτικών ελαίων

Πολλοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν την πορεία της αντίδρασης. Κάποιοι από αυτούς είναι: οι πρώτες ύλες που θα χρησιμοποιηθούν, οι καταλύτες, η θερμοκρασία της αντίδρασης καθώς και ο τρόπος που θα πραγματοποιηθεί η αντίδραση.

Στη βιβλιογραφία προτείνονται διάφορες μέθοδοι που αφορούν τον τρόπο με τον οποίο μπορεί να λάβει χώρα η αντίδραση της μετεστεροποίησης, οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω:

Χημική Κατάλυση

Αλκαλικός καταλύτης

Ο πιο κοινός τρόπος παραγωγής βιοντίζελ είναι με χρήση βασικού καταλύτη. Οι βασικοί καταλύτες προτιμούνται από τους όξινους εξαιτίας της δυνατότητας να ολοκληρώσουν την αντίδραση σε πολύ μικρότερο χρόνο, με χαμηλότερη θερμοκρασία και με μεγαλύτερη απόδοση μετατροπής συγκρινόμενοι με τους όξινους

καταλύτες.[22] Παρ' όλα αυτά, προσθέτοντας έναν βασικό καταλύτη στις πρώτες ύλες είναι πολύ πιθανό να σχηματιστούν ανεπιθύμητες ακαθαρσίες οι οποίες θα βλάψουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία νερού οδηγεί σε σαπωνοποίηση και σε σχηματισμό αφρισμού [27]. Επίσης, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα πρέπει να βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα στη τροφοδοσία αυτής της διεργασίας. Εάν η συγκέντρωση των FFA είναι πάνω από 0,5% στο έλαιο, τότε απαιτείται ένα επιπλέον στάδιο επεξεργασίας της τροφοδοσίας με όξινο καταλύτη για την εστεροποίηση των FFA [28]. Σε περίπτωση που η τροφοδοσία έχει υψηλή περιεκτικότητα σε FFA προτιμούνται οι όξινοι καταλύτες ή απαιτείται μια επιπλέον διαδικασία προκατεργασίας η οποία θα αποτρέψει το πρόβλημα αυτό.

Μερικά κοινά χρησιμοποιούμενα παραδείγματα βασικών καταλυτών είναι τα: καυστικό νάτριο ($NaOH$) και καυστικό κάλιο (KOH),

Όξινος καταλύτης

Αντίθετα με την διαδικασία βασικής κατάλυσης, στην περίπτωση της όξινης κατάλυσης το στάδιο της προεπεξεργασίας μπορεί να αποφευχθεί. Η απόδοση της όξινα καταλυόμενης αντίδρασης της μετεστεροποίησης είναι περίπου 1/4000 σε σχέση με τη βασικά καταλυόμενη μέθοδο. [29] Παρόλο που η συγκεκριμένη μέθοδος λαμβάνει χώρα σε ένα στάδιο απαιτεί πολύ μεγάλο ποσοστό περίσσειας αλκοόλης, γεγονός που μπορεί να βλάψει τη βιωσιμότητα της διαδικασίας παραγωγής βιοντίζελ και να την κάνει μη συμφέρουσα.[30] Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος όξινος καταλύτης είναι το H_2SO_4 ακολουθούμενο από το HCl .

Ετερογενής κατάλυση (*Heterogeneous catalyzed method*)

Γενικώς η ετερογενής κατάλυση έχει το πλεονέκτημα της δυνατότητας επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη σε σχέση με την ομογενή κατάλυση. Επιπλέον, χρησιμοποιώντας έναν ετερογενή καταλύτη παύει να υπάρχει η ανάγκη καθαρισμού του τελικού προϊόντος (βιοντίζελ) μετά το πέρας της αντίδρασης της μετεστεροποίησης. Ωστόσο, απαιτεί ένα επιπλέον κόστος που αφορά την αναγέννηση του καταλύτη, έτσι ώστε να είναι δυνατόν να επαναχρησιμοποιηθεί. Τέλος, η δραστηριότητα του είναι πολύ συχνά μικρότερη από αυτή του ομογενή καταλύτη. [31]

Η ετερογενής κατάλυση μπορεί να είναι είτε όξινη είτε βασική. Μερικά παραδείγματα είναι τα: ζεόλιθος, CaO, MgO, Fe₂(SO₄)₃.

Ενζυμική κατάλυση (Enzymatic catalyzed method)

Τα τελευταία χρόνια γίνονται αρκετές μελέτες πάνω σε αντιδράσεις μετεστεροποίησης χρησιμοποιώντας ένζυμα όπως είναι οι λιπάσες. Η ενζυμική κατάλυση πλεονεκτεί έναντι της χημικής διότι είναι περισσότερο αποτελεσματική, με μεγαλύτερο βαθμό εξειδίκευσης, απαιτεί λιγότερη κατανάλωση ενέργειας λόγω ήπιων συνθηκών αντίδρασης και παράγει λιγότερα παραπροϊόντα, καθιστώντας την περιβαλλοντολογικά φιλική. [13] Η ανάκτηση του κύριου παραπροϊόντος (γλυκερόλης) της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ όταν χρησιμοποιείται λιπάση ως καταλύτης είναι εύκολη, γρήγορη και αποδοτική. [32]

Με υπερκρίσιμη αλκοόλη (Supercritical alcohol method)

Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, είναι δυνατό να εκτελεστεί αντίδραση χωρίς την χρήση ενός καταλύτη, αλλά με τη χρήση μεθανόλης σε υπερκρίσιμες συνθήκες. Για το λόγο αυτό, η μέθοδος αυτή λαμβάνει την προσοχή πολλών επιστημόνων. Σε υπερκρίσιμες συνθήκες, είναι εφικτό να πραγματοποιηθεί η αντίδραση σε λίγα μόνο λεπτά (περίπου 4) [33], και η μεθανόλη μπορεί να αντιδράσει με ουδέτερο λιπίδιο και να επιτευχθεί πολύ υψηλή μετατροπή σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα χωρίς την ανάγκη του καταλύτη. [34] Η κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση για τη μεθανόλη είναι διαφορετικές από εκείνες του ελαίου. Η υπερκρίσιμη μεθανόλη μπορεί να διατηρήσει υψηλή απόδοση παραγωγής βιοντίζελ. Ένα μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι απαιτεί μεγαλύτερη ποσότητα μεθανόλης και κατά συνέπεια μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας. [30]

Στον πίνακα 2 συνοψίζονται η ποσότητα καταλύτη που απαιτεί κάθε μέθοδος καθώς και το εύρος απόδοσης στο οποίο μπορεί να οδηγήσει.

Πίνακας 2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση χαρακτηριστικών διαφόρων μεθόδων παραγωγής βιοντίζελ

Μέθοδος	Ποσότητα (wt %)	Απόδοση (%)
Ετερογενής κατάλυση	2-18	60-99
Βασικώς καταλυόμενη	0.6-2	92-100
Όξινα καταλυόμενη	3.5-10	82-99
Ενζυμικά καταλυόμενη	1-25	79-94
Υπερκρίσιμη	-	80-99

Εκτός από τις μεθόδους που παρουσιάστηκαν παραπάνω έχουν προταθεί και κάποιες άλλες πιο σύγχρονες και καινοτόμες μέθοδοι που παρουσιάζονται παρακάτω:

Μέθοδος υπερύχων (Ultrasonic method)

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται συνήθως παρουσία βασικού καταλύτη. Συνήθως χρησιμοποιείται δύναμη υπερύχων (*ultrasonic power*) της τάξης των 20 kHz οδηγώντας σε μικρό χρόνο περαιώσης της αντίδρασης της μετεστεροποίησης [35] Η χρήση υπερήχων μειώνει τον χρόνο αντίδρασης και οδηγεί σε υψηλές αποδόσεις, γεγονός που δείχνει ότι αυτή η μέθοδος μπορεί να είναι μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση για την παραγωγή βιοντίζελ σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους. [36]

Μικροκύματα (Microwave method)

Τα μικροκύματα είναι μια μη συμβατική πηγή ενέργειας που εφαρμόζεται σε αντιδράσεις οργανικής σύνθεσης κατά τις οποίες επιταχύνεται ο ρυθμός της αντίδρασης λόγω της επιλεκτικής απορρόφησης ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, η εφαρμογή ραδιοσυχότητας μικροκυμάτων κατά τη παραγωγή βιοντίζελ οδηγεί σε ρυθμούς αντίδρασης περίπου 2 λεπτών σε αντίθεση με τις συμβατικές μεθόδους που απαιτούν 150 λεπτά περίπου. Επίσης, βελτιώνεται η διαδικασία καθαρισμού του τελικού προϊόντος καθώς και επιτρέπεται η χρήση ελαίων με υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα. Ωστόσο απαιτούνται ακόμα περαιτέρω μελέτες για την βιομηχανική εφαρμογή της. [37]

2.4.3.2 Πρώτες ύλες

Για την παραγωγή βιοντίζελ χρησιμοποιούνται πρώτες ύλες όπως είναι τα φυτικά έλαια, τα βιομηχανικά απόβλητα λιπών και ελαίων, έλαια παραγόμενα από μικροοργανισμούς καθώς και ζωικά λίπη.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία τα βασικότερα κριτήρια για την επιλογή των πρώτων υλών είναι:

- Διαθεσιμότητα πρώτων υλών.
- Κόστος πρώτων υλών.
- Απόδοση των πρώτων υλών (για την παραγωγή ικανοποιητικής ποσότητας ελαίου).
- Ποιότητα των πρώτων υλών (για την καλή ποιότητα του ελαίου και κατά συνέπεια του παραγόμενου βιοντίζελ

Τα έλαια που προέρχονται από τα **φυτά** θεωρούνται ως μια καλή πηγή πρώτης ύλης για την παραγωγή βιοντίζελ. Για μία πραγματικά ανανεώσιμη πηγή ελαίων, παράγοντες όπως η συγκομιδή, οι συνθήκες και οι δυνατότητες καλλιέργειας θα πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψη. Τα φυτά χρησιμοποιούν τη φωτοσύνθεση για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική. Είναι αυτή η χημική ενέργεια που το βιοντίζελ αποθηκεύει και απελευθερώνει όταν καίγεται. Επομένως τα φυτά προσφέρουν μια βιώσιμη πηγή φυτικών ελαίων για την παραγωγή βιοντίζελ. Τα διάφορα φυτά παράγουν φυτικά έλαια σε διαφορετικές ποσότητες. Πολλοί υποστηρίζουν ότι τα υπολείμματα φυτικών ελαίων είναι η καλύτερη πηγή ελαίων για την παραγωγή βιοντίζελ. Εντούτοις, τα αποθέματα είναι δραστικά λιγότερα από τις ποσότητες καυσίμων βασισμένων στο πετρέλαιο που καταναλώνονται στον τομέα των μεταφορών και της θέρμανσης οικιών ανά τον κόσμο.[38] Παραδείγματα ενεργειακών φυτών που μπορούν να παράξουν βιοντίζελ είναι: η ελαιοκράμβη, το φυτό σόγια (*soybean*), το βαμβάκι, ο ηλιάνθος, το φοινικέλαιο, η *Camelinasativa*, το φυτό *jatropha*, το φυτό *Ricinus*. Οι πρώτες ύλες για τη σύνθεση βιοντίζελ που προέρχονται από ελαιούχα φυτά αναπτύσσονται ανάλογα με τη γεωγραφική περιοχή. Για παράδειγμα στην Ευρώπη, η βασική πρώτη ύλη για παραγωγή βιοντίζελ είναι η ελαιοκράμβη. Η μετεστεροποίηση του ελαίου αυτού με μεθανόλη ή αιθανόλη (σε συστήματα με οργανικούς διαλύτες) καταλύεται με λιπάσες από *M.miehei*, *Mucor circinelloides*. Σε συστήματα *solvent free* πραγματοποιείται με μεθανόλη και λιπάση

από *T.lanuginose*, *M. Circinelloides* και άλλα. Στην Ελλάδα συγκεκριμένα οι περισσότεροι ελπιδοφόροι πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντίζελ είναι η ελαιοκράμβη και ο ηλίανθος [13]. Ένα σημαντικό εμπόδιο στην εμπορική εκμετάλλευση της παραγωγής βιοντίζελ από βρώσιμα φυτικά έλαια είναι το υψηλό κόστος παραγωγής του, το οποίο οφείλεται στο υψηλότερο κόστος των βρώσιμων ελαίων. Το υψηλό κόστος των φυτικών ελαίων, το οποίο μπορεί να ανέρχεται στο 75% του συνολικού κόστους παραγωγής, έχει οδηγήσει το κόστος παραγωγής του βιοντίζελ να είναι 1,5 φορές υψηλότερο από αυτό του ντίζελ.

Σε αντίθεση με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, η τιμή των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων είναι 2–3 φορές φθηνότερη από παρθένα φυτικά έλαια. Κατά συνέπεια, το συνολικό βιομηχανικό κόστος του βιοντίζελ μπορεί να μειωθεί σημαντικά. Σύμφωνα με την υπηρεσία προστασίας του περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA), τα εστιατόρια στις ΗΠΑ παράγουν περίπου 300 εκατομμύρια γαλόνια **χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων** ετησίως. Αν και είναι οικονομικά κερδοφόρο να χρησιμοποιούνται φυτικά έλαια για παραγωγή βιοντίζελ, είναι ακόμα πιο κερδοφόρο να μετατραπούν τα φυτικά έλαια σε άλλα προϊόντα όπως σαπούνι. Ως εκ τούτου, τα περισσότερα φυτικά έλαια που δεν πετιούνται σε χωματερές χρησιμοποιούνται για διάφορους άλλους λόγους. Αναλυτικά τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ θα αναπτυχθούν στην παράγραφο 2.5.

Τα **ζωικά λίπη**, τα οποία μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ [39], είναι ομοίως περιορισμένα στον ανεφοδιασμό, και δεν θα ήταν αποδοτικό να ανατραφούν τα ζώα απλά για το λίπος τους. Εντούτοις, η παραγωγή του βιοντίζελ με το ζωικό λίπος που ειδάλως θα είχε απορριφθεί θα μπορούσε να αντικαταστήσει ένα μικρό ποσοστό της χρήσης πετρελαίου. Το βόειο λίπος είναι πολύ κακής ποιότητας πρώτη ύλη για παραγωγή βιοκαυσίμων από έλαια, εφόσον πρόκειται για λίπος που είναι στερεό στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και είναι απόβλητο. Με τη βοήθεια όμως των λιπασών μετεστεροποιήθηκε επιτυχώς σε εξάνιο με μεθανόλη και αιθανόλη χρησιμοποιώντας *M. miehei* λιπάση.

Τα τελευταία χρόνια η παραγωγή βιοντίζελ γίνεται συχνά από έλαια που προέρχονται από απόβλητα διεργασιών παραγωγής τροφίμων. Ένα από αυτά είναι τα

απόβλητα **καφέ**. Το βιοντίζελ από καφέ διαθέτει την καλύτερη σταθερότητα συγκριτικά με βιοντίζελ από άλλες πηγές, λόγω του υψηλού αντιοξειδωτικού περιεχομένου.

Βιοντίζελ μπορεί επίσης να παραχθεί από έλαια προερχόμενα από μικροβιακή παραγωγή. Τα έλαια προερχόμενα από **μικροφύκη** αποτελούν μια χαμηλού κόστους ανανεώσιμη πηγή πρώτων υλών για την παραγωγή βιοντίζελ. Σήμερα το έλαιο που προέρχεται από μικροφύκη, όπως το *Chlorellaprotocoidis*, παράγεται σε μεγάλη κλίμακα χρησιμοποιώντας ειδικούς βιοαντιδραστήρες. Η μικροβιακή παραγωγή βιοντίζελ αποτελεί μια πρόκληση για την βιοτεχνολογία. [13]

2.4.3.3 Μονάδες παραγωγής βιοντίζελ

Κατά την παραγωγή βιοντίζελ ακολουθείται μια συγκεκριμένη διαδικασία που έρχεται σύμφωνη με τα πρότυπα που διέπουν την παραγωγή του όπως θα αναλυθούν στην επόμενη ενότητα. Τα βήματα που πρέπει να γίνουν επιτακτικά είναι τα εξής:

- Πλήρης αντίδραση
- Αφαίρεση γλυκερόλης
- Αφαίρεση του καταλύτη
- Αφαίρεση της αλκοόλης
- Απομάκρυνση των ελευθέρων λιπαρών οξέων

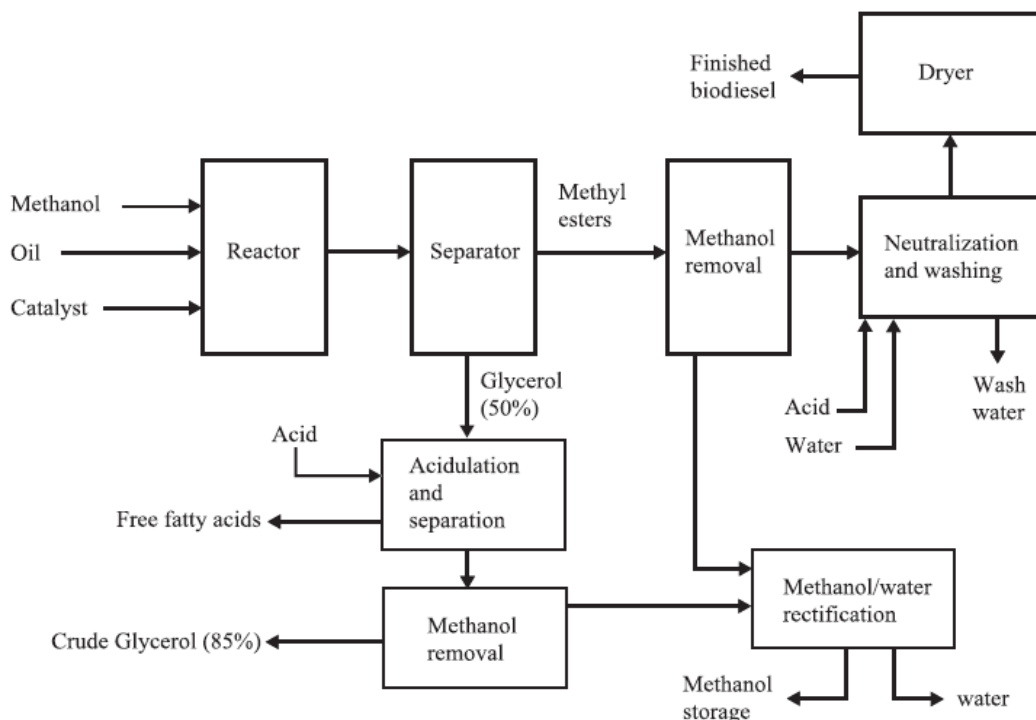
Οι σημαντικότερες μεταβλητές που επηρεάζουν τον χρόνο αντίδρασης της μετεστεροποίησης και την μετατροπή είναι :

- θερμοκρασία αντίδρασης
- μοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου
- είδος και συγκέντρωση καταλύτη
- ένταση ανάμιξης
- καθαρότητα αντιδρώντων

Κατά την παραγωγή βιοντίζελ, το έλαιο που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στέλνεται στον αντιδραστήρα που θα πραγματοποιηθεί η αντίδραση της μετεστεροποίησης και

ακολουθώς στην μετέπειτα μονάδα καθαρισμού η οποία περιλαμβάνει τις εξής μονάδες:

- Επαναφορά της αλκοόλης με απόσταξη
- Διαχωρισμός της γλυκερίνης
- Εξουδετέρωση και απομάκρυνση του καταλύτη
- Καθαρισμός των μεθυλεστέρων με απόσταξη



Σχήμα 8 Επιμέρους διεργασίες που εμπλέκονται σε μια διαδικασία παραγωγής βιοντίζελ

Στο παραπάνω σχήμα φαίνονται όλες οι διεργασίες που εμπλέκονται στην παραγωγή βιοντίζελ. Η αλκοόλη, ο καταλύτης και το έλαιο αναμιγνύονται σε έναν αντιδραστήρα για περίπου μία ώρα στους 60°C. Οι μικρότερες μονάδες παραγωγής χρησιμοποιούν συνήθως αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (*batch reactors*) [40], ενώ από την άλλη οι μεγαλύτερες μονάδες χρησιμοποιούν διεργασίες συνεχούς ροής (*continuous flow*) που περιλαμβάνουν αντιδραστήρες συνεχούς έργου (*CSTR*) ή αντιδραστήρες εμβολικής ροής (*plug flow reactors*) [41]. Η αντίδραση συχνά λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Συνήθως, προστίθεται η αλκοόλη και ο καταλύτης στο έλαιο στο πρώτο στάδιο σε ένα αντιδραστήρα συνεχούς έργου. Στη συνέχεια το εξερχόμενο ρεύμα από τον αντιδραστήρα οδηγείται στο στάδιο καθαρισμού της γλυκερίνης (του κύριου παραπροϊόντος της διεργασίας) και εισέρχεται σε ένα

δεύτερο αντιδραστήρα συνεχούς έργου. Μετά από αυτό το βήμα η γλυκερίνη έχει καθαριστεί και διαχωριστεί από τους μθυλεστέρες. Εξαιτίας της χαμηλής διαλυτότητας της γλυκερίνης στους εστέρες, ο διαχωρισμός συνήθως λαμβάνει χώρα γρήγορα. Η περίσσεια της αλκοόλης που έχει προστεθεί ώστε όπως αναφέρθηκε και παραπάνω για να εξασφαλίσει τη μετατόπιση της ισορροπίας της αντίδρασης της μετεστεροποίησης προς τα δεξιά, μπορεί συχνά να δράσει και ως διαλύτης και να επιβραδύνει τον διαχωρισμό.[1] Παρ' όλα αυτά, η περίσσεια αυτή συνήθως διαχωρίζεται μετά την αντίδραση και ανακυκλώνεται ώστε να επαναπροστεθεί πριν την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Συχνά για να βελτιωθεί ο διαχωρισμός της γλυκερίνης προστίθεται και νερό.[40]

2.4.3.4 Ιδιότητες-Προδιαγραφές- Νομοθεσία

Δεδομένου ότι το βιοντίζελ παράγεται σε διαφορετικού μεγέθους εγκαταστάσεις από έλαια που διαφέρουν στην ποιότητα και στην προέλευση, ήταν απαραίτητο να καθιερωθεί μια τυποποίηση της ποιότητας των καυσίμων για να εγγυηθεί την απόδοση μηχανών χωρίς οποιαδήποτε δυσκολία. Η Αυστρία ήταν η πρώτη χώρα στο κόσμο η οποία καθόρισε και ενέκρινε τα πρότυπα για τους μεθυλεστέρες ελαίου ως καύσιμο ντίζελ. Δεδομένου ότι η τυποποίηση είναι προαπαιτούμενη για την επιτυχή εισαγωγή και διείσδυση του βιοντίζελ στην αγορά, πρότυπα ή οδηγίες για την ποιότητα του βιοντίζελ καθορίστηκαν επίσης και σε άλλες χώρες όπως Γερμανία, Γαλλία, Τσεχία και Ηνωμένες Πολιτείες.

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

Το καλύτερο τρέχον μέτρο για τον έλεγχο της ποιότητας βιοντίζελ είναι τα πρότυπα *ASTM*, και *EN. ASTM D 6751*. Αυτά τα πρότυπα διευκρινίζουν τις ιδιότητες που απαιτούνται για καύσιμα βιοντίζελ που χρησιμοποιούνται σε μια μηχανή χωρίς προβλήματα. Ενώ μερικές ιδιότητες στα πρότυπα, όπως ο αριθμός οκτανίου και η πυκνότητα, απεικονίζουν τις ιδιότητες των χημικών ενώσεων που αποτελούν το βιοντίζελ, άλλες ιδιότητες παρέχουν τις ενδείξεις της ποιότητας της διαδικασίας

παραγωγής. Γενικά, οι παράμετροι που δίνονται στο τυποποιημένο *ASTM D6751* καθορίζονται από άλλα πρότυπα *ASTM*.

Οι κατασκευαστές κινητήρων και βιοντίζελ φυτών σε διάφορα μέρη του κόσμου χρησιμοποιούν ελαφρώς διαφορετικά πρότυπα για το βιοντίζελ. Σχεδόν όλοι οι σύγχρονοι κινητήρες ντίζελ επιτρέπουν εγγυημένα τη χρήση του βιοντίζελ εφόσον πληρεί ορισμένες προδιαγραφές. [42]

Σήμερα, για να καλείται ένα καύσιμο βιοντίζελ πρέπει να συμμορφώνεται με τις αυστηρές προδιαγραφές ποιότητας του διεθνούς προτύπου *ASTMD 6751*. Εάν το αρχικό βιοντίζελ είναι εναρμονισμένο με τα χαρακτηριστικά που επιβάλει το πρότυπο τότε το βιοντίζελ μπορεί να αναμειχθεί με πετροντίζελ σε οποιαδήποτε αναλογία.[43]

Πίνακας 3 Ιδιότητες βιοντίζελ σύμφωνα με το πρότυπο *ASTMD*

Ιδιότητα	ASTM Method	No. 1-B	No. 2-B	Μονάδες
Calcium & Magnesium, combined	EN 14538	5 max	5 max	ppm (µg/g)
Flash Point (closed cup)	D 93	93 min	93 min	°C
Monoglycerides	D 6584	0.4 max	N/A	mass %
1. Methanol Content	EN 14110	0.2 max	0.2 max	mass %
2. Flash Point	D93	130 min	130 min	°C
Water & Sediment	D 2709	0.05 max	0.05 max	% vol.
Kinematic Viscosity, 40 C	D 445	1.9 – 6.0	1.9 – 6.0	mm ² /sec.
Sulfated Ash	D 874	0.02 max	0.02 max	% mass
Sulfur S 15 Grade S 500 Grade	D 5453 D 5453	0.0015 max 0.05 max	0.0015 max 0.05 max	% mass (ppm) % mass (ppm)
Copper Strip Corrosion	D 130	No. 3 max	No. 3 max	N/A
Cetane	D 613	47 min	47 min	N/A
Cloud Point	D 2500	Report	Report	°C
Carbon Residue 100% sample	D 4530*	0.05 max	0.05 max	% mass
Acid Number	D 664	0.5 max	0.5 max	mg KOH/g
Free Glycerin	D 6584	0.020 max	0.020 max	% mass
Total Glycerin	D 6584	0.240 max	0.240 max	% mass
Phosphorus Content	D 4951	0.001 max	0.001 max	% mass
Distillation	D 1160	360 max	360 max	°C
Sodium/Potassium, combined	EN 14538	5 max	5 max	ppm (µg/g)
Oxidation Stability	EN 15751	3 min	3 min	hours
Cold Soak Filtration	D 7501	200 max	360 max	seconds

Παρ' όλα αυτά, καθώς αυξάνεται η παραγωγή βιοκαυσίμων, ομάδες για τη διαφύλαξη της φύσης και άλλοι οργανισμοί εκφράζουν την ανησυχία τους σχετικά με τον αντίκτυπό τους στις τιμές των τροφίμων και στη βιοποικιλότητα. Έτσι προέκυψε η ανάγκη για την παραγωγή βιοκαυσίμων από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια.

2.5 Χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (τηγανέλαια)

Τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά λίπη και έλαια, καθώς και τα απόβλητα και ληγμένα τρόφιμα, ανήκουν στα αστικά απόβλητα. Στον κατάλογο που έχει εκδοθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση για τις κατηγορίες αποβλήτων, αναφέρονται ως "απόβλητα βρώσιμα φυτικά έλαια και λίπη" και "απόβλητα από αγορές" αντίστοιχα. Τα συγκεκριμένα υλικά αποτελούν πηγή μόλυνσης είτε άμεσα, επιμολύνοντας τα τρόφιμα που ετοιμάζονται π.χ. στην κουζίνα ενός εστιατορίου, είτε έμμεσα, μολύνοντας τον υδροφόρο και τον εδαφικό ορίζοντα όταν απορρίπτονται στους χώρους υγειονομικής ταφής. Έτσι, επιβάλλεται η διαχείρισή τους με υγιεινό και συγχρόνως φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο.

Τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια είναι ένας από τους σημαντικότερους περιβαλλοντολογικούς ρίπους. Πιο συγκεκριμένα, 1 λίτρο χρησιμοποιημένου ελαίου είναι δυνατό να μολύνει 1.000.000 λίτρα νερού. Τα τηγανέλαια βλάπτουν τον υδροφόρο ορίζοντα σχηματίζοντας ένα λεπτό στρώμα στην επιφάνεια του νερού και κατά συνέπεια το στρώμα αυτό αποτρέπει την οξυγόνωση και βλάπτεται η θαλάσσια ζωή. Άλλος ένας παράγοντας που καθιστά απαραίτητη την ανακύκλωση των τηγανελαιών είναι ότι καταλήγουν λιγότερα έλαια στις αποχετεύσεις και ελαττώνεται ο κίνδυνος του να φράξουν από τη συσσώρευση λιπών στα τοιχώματά τους. [21]

Σημαντικές ποσότητες χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων βρίσκονται διαθέσιμες σε όλο τον κόσμο. Αυτές παράγονται σε τοπικό επίπεδο όπου τρόφιμα μαγειρεύονται ή τηγανίζονται σε λάδι. Η ανακύκλωση των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων καθίσταται απαραίτητη εξ' αιτίας των προβλημάτων της πιθανής ρύπανσης των υδάτινων πόρων και του εδάφους. Μερικά από τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια χρησιμοποιούνται για την παρασκευή σαπουνιού ή ως πρόσθετο έλαιο για την παραγωγή ζωοτροφών. Επίσης, μεγάλες ποσότητες αυτών εναποτίθενται παράνομα σε χώρους υγειονομικής ταφής και σε ποτάμια, γεγονός που

προκαλεί σημαντική ρύπανση του περιβάλλοντος. Η χρήση των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων σε ζωοτροφές έχει αποδειχθεί λανθασμένη τακτική καθώς παλαιότερα είχαν βρεθεί ζώα που προοριζόνταν για ανθρώπινη τροφή με τοξίνες που προέρχονταν από τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια. Η μετατροπή τους σε σαπούνι είναι μια εύκολη, φιλική για το περιβάλλον καθώς και οικονομική λύση. Τα υπόλοιπα που αναφέρθηκαν βλάπτουν σοβαρά τον υδροφόρο ορίζοντα γεγονός που καθίσταται εμπόδιο στην ιδέα της αειφορίας..

Η διαθεσιμότητα των ποσοτήτων των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων ετησίως εξαρτάται από την ποσότητα των βρώσιμων λαδιών που καταναλώνονται. Αυτό ποικίλει από χώρα σε χώρα. Έχει δημοσιευθεί ότι η ποσότητα των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων που είναι διαθέσιμη στις ΗΠΑ κυμαίνεται από 0,3 έως 0,4 εκατομμύρια τόνους ετησίως. Σε χώρες της ΕΕ περίπου 0,7 εκατομμύρια έως 1 εκατομμύριο τόνοι χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων παράγονται ετησίως. Το Ηνωμένο Βασίλειο παράγει 0,2 εκατ. τόνους χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων ανά έτος. Ο Καναδάς παράγει 0,135 εκατ. τόνους αντίστοιχα. Στην Ινδία η κατανάλωση των βρώσιμων ελαίων κατά την περίοδο 2007-2008 έφτασε στα 14,3 εκατ. τόνους. Έχει αναφερθεί ότι σχεδόν το 10% των βρώσιμων ελαίων που πετιούνται ως απόβλητα δεν μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν. [44]

Οι ιδιότητες των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων είναι διαφορετικές από αυτές των νωπών φυτικών ελαίων λόγω των φυσικών και χημικών μεταβολών (κυρίως λόγω των οξειδωτικών και υδρολυτικών αντιδράσεων) που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος. Τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια περιέχουν μεγάλη ποσότητα ελεύθερων λιπαρών οξέων μαζί με υγρασία, τα οποία πρέπει να αφαιρούνται για την αποφυγή σχηματισμού σαπώνων καθώς τα ελεύθερα λιπαρά οξέα των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων είναι ευαίσθητα στον καταλύτη. Η παρουσία υγρασίας στο τελικό βιοντίζελ μπορεί να προκαλέσει διάβρωση του κινητήρα. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητες οι διεργασίες προεπεξεργασίας σε λάδια που περιέχουν μεγάλες ποσότητες ελεύθερων λιπαρών οξέων και υγρασίας. Κατά τη διάρκεια σύνθεσης βιοντίζελ, ο Freedman διερεύνησε την επίδραση των ελεύθερων λιπαρών οξέων και της υγρασίας στην παραγωγική διαδικασία και ανέφερε ότι ο βαθμός οξύτητας του ελαίου πρέπει να είναι μικρότερος από 1mgKOH/g ελαίου και υγρασίας μικρότερης του 0,3%. [25] Αν τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια έχουν τις απαιτούμενες ιδιότητες, επιτυγχάνοντας βαθμό οξύτητας έως 3mgKOH/g ελαίου

και περιεκτικότητα σε νερό έως 0,1% (κατά βάρος) τότε μπορούν να τεθούν σε επεξεργασία προς μεθυλεστέρες χρησιμοποιώντας τυπικές τεχνικές βασικώς καταλυόμενης μετεστεροποίησης. Ως εκ τούτου, συνεπάγεται ότι βασικώς καταλυόμενη μετεστεροποίηση μπορεί να εκτελεστεί για έλαια με χαμηλό βαθμό οξύτητας ($AO < 0,5$) και ελάχιστο περιεχόμενο υγρασίας, διαφορετικά πραγματοποιείται όξινη εστεροποίηση και ακολουθεί βασικώς καταλυόμενη μετεστεροποίηση.

Με βάση όσα έχουν ειπωθεί παραπάνω, η χρήση των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων για την παραγωγή βιοντίζελ καθίσταται ιδανική λύση που εναρμονίζεται πλήρως με την έννοια της αειφορίας. Είναι μια από τις φιλικότερες προς το περιβάλλον μέθοδος ανακύκλωσης των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων (*Waste Vegetable Oils, WVO*). Επίσης είναι μια από τις πιο οικονομικές πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντίζελ. Τέλος, το γεγονός ότι τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια δεν είναι βρώσιμα είναι ένα ισχυρό πλεονέκτημα, διότι δεν αποτελούν έλαια ανταγωνιστικά με τα έλαια που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση ως τροφή. Στα πλαίσια λοιπόν της αειφόρου ανάπτυξης, δεν βλάπτεται καθόλου ο κοινωνικός παράγοντας.

Στην Ελλάδα αρχίζουν και γίνονται προσπάθειες για συλλογή των λεγόμενων «τηγανολάδων» και ανακύκλωσή τους προς βιοντίζελ. Στην ανακύκλωση αυτού του είδους μπορούν να συμμετέχουν όχι μόνο χώροι μαζικής εστίασης όπως ταβέρνες, εστιατόρια, ξενοδοχεία, στρατώνες, καντίνες, φαστ φουντ, βιοτεχνίες και βιομηχανίες τροφίμων, κατασκευαστές αλλά και πλοία, τρένα, αεροπλάνα αλλά και ιδιώτες. Οι εταιρείες προσφέρουν στους χώρους που ενδιαφέρονται να συμμετάσχουν στο πρόγραμμα αυτό, δωρεάν τα ειδικά δοχεία συλλογής και οι ίδιοι αναλαμβάνουν την περαιτέρω διαδικασία. Πολλά καταστήματα βιολογικών προϊόντων έχουν ενημερωθεί σχετικά και είναι έμπρακτοι υποστηρικτές της σημαντικής αυτής προσπάθειας.

Στην χώρα μας οι εταιρίες που ασχολούνται με την ανακύκλωση τηγανελαιίων είναι οι εξής:

- ΣΕΛΑΣ
Αθήνα
info@selas.com.gr
<http://www.selas.com.gr>

- Εταιρία ανακύκλωσης τηγανέλαιων OIL365
- SELVIS LOGISTICS O.E.
Κομοτηνή
www.ecoview.gr



Σχήμα 9 καμπάνια ΣΕΛΑΣ για την προώθηση της ανκύκλωσης τηγανελαιίων

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια μπορούν να εξευγενιστούν προς διάφορους τύπους βιοκαυσίμων. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των βιοκαυσίμων είναι ότι όταν καίγεται έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα και δεν παράγει μονοξειδίο του άνθρακα. [45]



Σχήμα 10 Σχηματική αναπαράσταση αξιοποίησης των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων προς βιοντίζελ

Επίσης, όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα οι διαδικασίες που εμπλέκονται από την παρασκευή των τηγανελαίων είναι απλές και σύντομες.

Στην πράξη επειδή κατά την παραγωγή και διακίνηση της πρώτης ύλης αλλά και των ίδιων των βιοκαυσίμων υπεισέρχονται και άλλες δραστηριότητες κατά τις οποίες παράγονται εκπομπές(πχ CO_2) το τελικό όφελος από τα καύσιμα αυτά μπορεί να είναι από πολύ μεγάλο έως μηδαμινό. Για να αποφανθεί κανείς ασφαλώς για τα περιβαλλοντικά οφέλη κάποιου βιοκαυσίμου πρέπει να πραγματοποιήσει εξειδικευμένη Ανάλυση Κύκλου Ζωής

2.6 Ανάλυση κύκλου ζωής

Ο άνθρωπος δια μέσου των αιώνων για ένα μόνο είναι σίγουρος, οτιδήποτε έχει μια αρχή σίγουρα έχει και ένα τέλος. Η γνώση και μόνο αυτού του γεγονότος τον οδηγεί, τον καθοδηγεί, τον προστατεύει, πολλές φορές τον ενοχλεί αλλά πάνω απ' όλα τον οριοθετεί. Η οριοθέτηση στην περιβαλλοντική διαχείριση που κάνει ο άνθρωπος συνδέεται άρρηκτα με τη μεθοδολογία της ανάλυσης κύκλου ζωής ως εργαλείο εκτίμησης και αντιμετώπισης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Η υπέρβαση των ορίων σε ότι αφορά την επιβάρυνση του περιβάλλοντος από τον άνθρωπο σημειώνεται με την βιομηχανική επανάσταση. Εντατικές παραγωγές προϊόντων σημαίνει και εντατικές παραγωγές αποβλήτων, τα οποία ανεξάρτητα όγκου και επικινδυνότητας κατέληγαν είτε σε θάλασσες, είτε σε ποτάμια, δάση, ατμόσφαιρα. Η αντίληψη πως, ό,τι καταστρέφεις από το περιβάλλον θα γυρίσει εναντίον σου στο μέλλον άργησε να γίνει αντιληπτή, γι αυτό η μεθοδολογία της ανάλυσης κύκλου ζωής (AKZ) άρχισε να αναπτύσσεται στις αρχές της δεκαετίας του '60. Σκοπός της ήταν και είναι η εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων οι οποίες συνδέονται με μια δεδομένη εξεταζόμενη δραστηριότητα (π.χ. προϊόν, διεργασία κλπ.), καθ' όλο τον κύκλο που διαγράφει από την παραγωγή ως την απόρριψη. [47]

	<ul style="list-style-type: none"> • Απόκτηση πρώτων υλών
	<ul style="list-style-type: none"> • Κατασκευή (υλικών και προϊόντων)
	<ul style="list-style-type: none"> • Συσκευασία / Τυποποίηση
	<ul style="list-style-type: none"> • Μεταφορά/ Διανομή
	<ul style="list-style-type: none"> • Χρήση/ Επαναχρησιμοποίηση/ Συντήρηση
	<ul style="list-style-type: none"> • Ανακύκλωση/ Ανάκτηση αποβλήτων
	<ul style="list-style-type: none"> • Τελική διάθεση/ Απόρριψη

Σχήμα 11 Στάδια Κύκλου ζωής

2.6.1 Ορισμός (κατά SETAC)

«Η Ανάλυση Κύκλου Ζωής είναι μια τεχνική εκτίμησης των περιβαλλοντικών επιβαρύνσεων που συνδέονται με κάποιο προϊόν, διεργασία ή δραστηριότητα προσδιορίζοντας και ποσοτικοποιώντας την ενέργεια και τα υλικά που χρησιμοποιούνται, καθώς και τα απόβλητα που απελευθερώνονται στο περιβάλλον εκτιμώντας τις επιπτώσεις από την χρήση της ενέργειας και των υλικών καθώς και των αποβλήτων και αναγνωρίζοντας και εκτιμώντας τις δυνατότητες περιβαλλοντικών βελτιώσεων. Η ανάλυση περιλαμβάνει ολόκληρο τον κύκλο ζωής του προϊόντος, της διεργασίας ή της δραστηριότητας: εξαγωγή και επεξεργασία πρώτων υλών, κατασκευή, μεταφορά και διανομή, χρήση, επαναχρησιμοποίηση, συντήρηση, ανακύκλωση και τελική απόρριψη.»

2.6.2 Ιστορική αναδρομή

Η ΑΚΖ αρχίζει να απασχολεί ευρύτερα την διεθνή κοινότητα στη δεκαετία του 1960, καθώς αυτή την περίοδο εμφανίζεται εντονότερο το πρόβλημα της μείωσης των ενεργειακών αποθεμάτων, των πρώτων υλών και της διαθέσιμης ενέργειας, οπότε

παρουσιάζεται η ανάγκη αντικειμενικής καταγραφής της ενέργειας και των πρώτων υλών που θα απαιτηθούν στο μέλλον[46]. Συνέπεια λοιπόν αυτού του γεγονότος είναι ότι η διαρκώς αυξανόμενη ζήτηση αγαθών και ενέργειας θα οδηγούσε σε εξάντληση των φυσικών πόρων, με αποτέλεσμα την ανάγκη για λεπτομερείς μελέτες των βιομηχανικών διαδικασιών [47]. Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του '60 και στις αρχές της δεκαετίας του '70 πραγματοποιούνται οι πρώτες μελέτες που αφορούν τον κύκλο ζωής των προϊόντων και επικεντρώνονται σε ζητήματα όπως η ενεργειακή αποδοτικότητα, η κατανάλωση πρώτων υλών και η διάθεση των αποβλήτων. Μια από τις πρώτες εργασίες που δημοσιεύτηκαν ήταν η εργασία του Harold Smith (1963), η οποία επιχειρούσε να υπολογίσει την συνολική ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή διαφόρων χημικών προϊόντων. Ακλούθησε το 1969 μια μελέτη χρηματοδοτούμενη από την CocaCola που αφορούσε τη σύγκριση πόρων και περιβαλλοντικών εκπομπών κατά τη διαδικασία εμφιάλωσης. Στην συνέχεια ακολούθησαν διάφορες μελέτες στις Η.Π.Α και την Ευρώπη από μεγάλες εταιρίες που στόχευαν στη σύγκριση διαφορετικών εναλλακτικών πηγών ενέργειας. Αν και η ανάλυση έδινε έμφαση κυρίως σε ενεργειακά χαρακτηριστικά, συμπεριλήφθηκαν στην χρήση των πηγών αυτών εκτιμήσεις σχετικές με τους ρυπαντές της ατμόσφαιρας και των υδάτων.[47]. Το 1970 εκπονήθηκε στη Βρετανία από τους Boustead και Hancock (1970), μια λεπτομερής ανάλυση για την απαιτούμενη ενέργεια και τις αναγκαίες σε πρώτες ύλες για την παραγωγή και την χρήση ειδών συσκευασίας, για λογαριασμό του Βρετανικού Συμβουλίου διαχείρισης των απορριμμάτων, ενώ το 1972 εκπονήθηκε η πρώτη μελέτη με αντικείμενο την βιομηχανία γυαλιού.

Λόγω της ενεργειακής και πετρελαϊκής κρίσης, το ενδιαφέρον για τα ζητήματα της ενέργειας μειώθηκε αλλά το ενδιαφέρον για την ΑΚΖ παραμένει σταθερό αλλά χωρίς σημαντική πρόοδο. Κατά την περίοδο αυτή οι μελέτες που αφορούσαν την ΑΚΖ εκπονήθηκαν με αργό ρυθμό και με έμφαση των περισσότερων από αυτές σε ενεργειακές ανάγκες, με αποτέλεσμα την βελτίωση της μεθοδολογίας [49]. Από την δεκαετία του '80 αυξήθηκε ξανά το ενδιαφέρον λόγω της αύξησης των πιέσεων από τις οικολογικές κινήσεις και της δημιουργίας της Ευρωπαϊκής Επιτροπής της Γενικής Διεύθυνσης Περιβάλλοντος. Παρόλη την πρόοδο που αφορούσε την ΑΚΖ, στα τέλη της δεκαετίας του '80 αρχίζει να παρατηρείται μια σχετική σύγχυση καθώς περιβαλλοντικές εκθέσεις σε παρόμοια προϊόντα συχνά περιείχαν αντικρουόμενα αποτελέσματα αφού ήταν βασισμένα σε διαφορετικές μεθόδους, δεδομένα και ορολογία. Γίνεται λοιπόν, επιτακτική η ανάγκη για τυποποίηση της μεθοδολογίας και

της ορολογίας που αφορούσε την AKZ. Στην αρχή του 1990, διάφορες οργανώσεις όπως η SETAC και από το 1993 ο οργανισμός International Standards Organization (ISO) προσέγγισαν τον αναδυόμενο τομέα με στόχο την ανάπτυξη μεθοδολογίας και την διάδοση της. Η ανάπτυξη της μεθοδολογίας AKZ στην Ευρώπη προωθήθηκε περαιτέρω και υποστηρίχθηκε μεταξύ των άλλων από τη Society for the Promotion of LCA Development (SPOLD). Την ίδια περίοδο άρχισε να σχεδιάζεται και το λογισμικό που θα καθιστούσε την AKZ ένα περιβαλλοντικό εργαλείο φιλικό προς το χρήστη. Ο τομέας αυτός βρίσκεται ακόμα υπό εξέλιξη και αναπτύσσονται συνεχώς νέα λογισμικά όπως θα αναλυθεί παρακάτω.

Στην Ελλάδα η μεθοδολογία AKZ άρχισε να εφαρμόζεται για την καταγραφή των περιβαλλοντικών επιπτώσεων μιας βιομηχανίας παραγωγής χαρτονιού αργότερα, μία μελέτη AKZ για την παραγωγή και την διανομή της μύρας στην Ελλάδα εκπονήθηκε με στόχο τον προσδιορισμό και τον ποσοτικό υπολογισμό της περιβαλλοντικής απόδοσης από τις αντίστοιχες διεργασίες[50].

Συνοπτικά η εξέλιξη της AKZ παρουσιάζεται ως εξής:

- 1960-1970: Χρήση της έννοιας AKZ.
- 1970-1980: Πετρελαϊκή κρίση → Αναγκαιότητα ανάπτυξης της μεθόδου AKZ
- 1980-1990: Μείωση του ενδιαφέροντος στις ΗΠΑ και ταυτόχρονη αύξηση στην Ευρώπη
- 1990-1995: Χρήση της μεθοδολογίας της AKZ
- 1995- μέχρι σήμερα: Ευρύτατη εξάπλωση της AKZ σε διεθνές επίπεδο. [51]

2.6.3 Διεθνή Πρότυπα

Ο διεθνής οργανισμός προτυποποίησης (ISO) στην προσπάθεια του να βοηθήσει ώστε η μεθοδολογία της ανάλυσης κύκλου ζωής να εξελιχθεί δομημένα σε ένα πρακτικό, εύχρηστο και πάνω από όλα αξιόπιστο εργαλείο, δημιούργησε τα 4 πρότυπα (14040,14041,14042,14043) τα οποία εντάσσονται στην οικογένεια προτύπων περιβαλλοντικής διαχείρισης ISO14040.

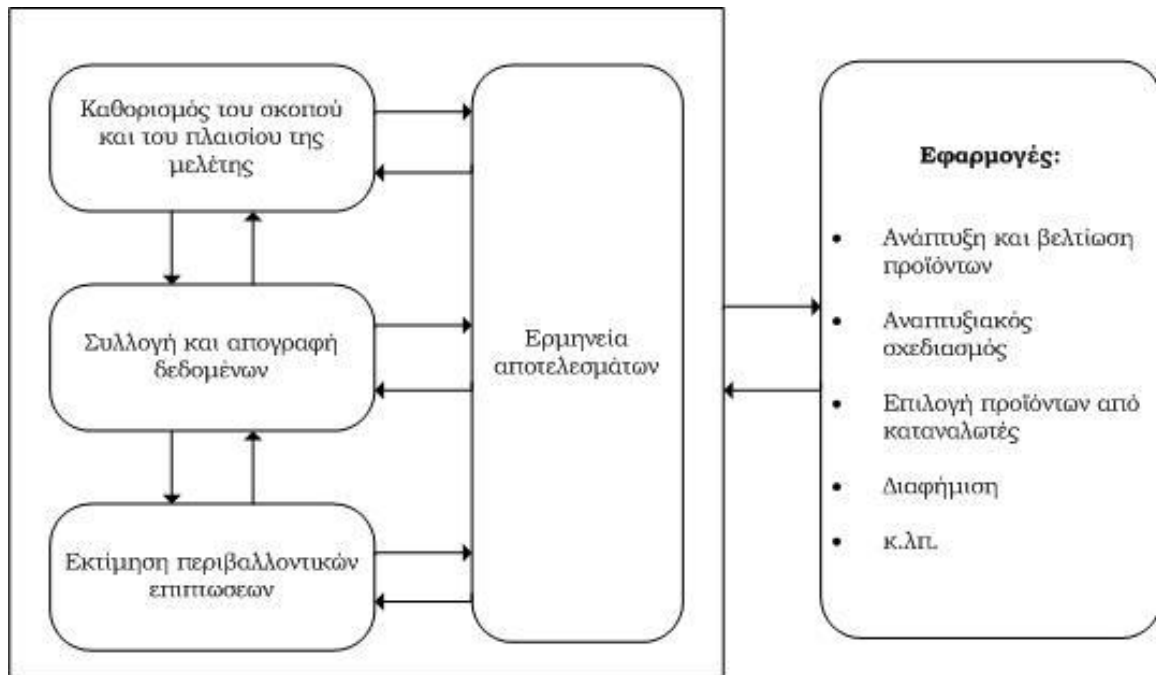
- **International Standard ISO 14040** (1997) -> βασικές αρχές
- **International Standard ISO 14041** (1998)-> Καθορισμός σκοπού και αντικειμένου της μελέτης και απογραφή δεδομένων
- **International Standard ISO 14042** (2000) εκτίμηση επιπτώσεων κύκλου ζωής.
- **International Standard ISO 14043** (2000) εκτίμηση βελτιώσεων κύκλου ζωής.

Επίσης έχουν εξελιχθεί τα πρότυπα που αφορούν την εφαρμογή της μεθόδου της AKZ (*International Standard / TRISO 14062, 2000*). Ο διεθνής οργανισμός SETAC “Society of Environmental Toxicology and Chemistry’s” έχει προτείνει και αυτός ένα συγκεκριμένο πλαίσιο για την AKZ με τη βασική διαφορά ότι η εκτίμηση βελτιώσεων που υπήρχε ως ξεχωριστό στάδιο πλέον στα πρότυπα ISO δεν θεωρείται, επιπλέον αλλά προστίθεται στην μεθοδολογία ISO το στάδιο της Ερμηνείας αποτελεσμάτων που αλληλεπιδρά με τα υπόλοιπα 3 στάδια. [51]

2.6.4 Μεθοδολογία Ανάλυσης Κύκλου Ζωής

Το 1993 η Society for Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) πρότεινε ένα πλαίσιο εργασίας για την δομή μιας μελέτης AKZ, δηλαδή τα τέσσερα βασικά στάδια καθώς και την μεθοδολογία που περιλαμβάνει το κάθε στάδιο. Τα στάδια λοιπόν σε μια AKZ βάση της SETAC είναι :

- Ο προσδιορισμός σκοπού και αντικειμένου μελέτης
- Η απογραφή δεδομένων
- Η εκτίμηση επιπτώσεων
- Η βελτίωση επιπτώσεων



Σχήμα 12 Βασικά στάδια ανάλυσης κύκλου ζωής (ISO 14041)

2.6.4.1 Προσδιορισμός σκοπού και αντικείμενου

Το πρώτο βήμα σε μια ΑΚΖ είναι η ξεκάθαρη διατύπωση του σκοπού για τον οποίο διεξάγεται. Αυτό το βήμα είναι ίσως το πιο σημαντικό καθώς η μετέπειτα μελέτη διεξάγεται σύμφωνα με τα στοιχεία που αναφέρθηκαν σε αυτή τη φάση η οποία ορίζει το σκοπό της μελέτης, το αναμενόμενο αποτέλεσμα, τα όρια του συστήματος, τις λειτουργικές μονάδες και τις παραδοχές που έχουν γίνει. [54]

Πιο συγκεκριμένα λοιπόν και σύμφωνα με τα πρότυπα ISO τα βήματα που ακολουθούνται είναι τα εξής:

- Καθορίζεται το αντικείμενο της μελέτης, δηλαδή πιο προϊόν ή ποια λειτουργία πρόκειται να μελετηθεί. Θα πρέπει να προσδιοριστεί η ποσότητα του προϊόντος, η λειτουργία του και η χρονική περίοδος που διεξήχθη η μελέτη. Επίσης, αν απαιτείται από το είδος του εξεταζόμενου προϊόντος, περιγράφονται τα υλικά συσκευασίας ή η συμπεριφορά του καταναλωτή. Το αντικείμενο της μελέτης πρέπει να ορίζεται εξ' αρχής με λεπτομέρεια, ώστε να εξασφαλίζει ότι το εύρος και το βάθος της ανάλυσης είναι ικανά και επαρκή να ικανοποιήσουν τον προκαθορισμένο σκοπό της μελέτης

- Αναφορικά με την εξεταζόμενη ποσότητα, αυτή ποικίλει ανάλογα με το είδος του εξεταζόμενου προϊόντος. Συνήθως συνίστανται μεγάλες ποσότητες που καθιστούν ευκολότερους τους υπολογισμούς. Σύμφωνα με την SETAC η ποσότητα του προϊόντος που μελετάται ονομάζεται «λειτουργική μονάδα». Η λειτουργική μονάδα θέτει την κλίμακα για την σύγκριση δύο ή περισσότερων προϊόντων συμπεριλαμβάνοντας την βελτίωση σε ένα προϊόν και έχει ιδιαίτερη σημασία σε συγκριτικές μελέτες καθώς προσφέρει το κοινό σημείο αναφοράς, δηλαδή συντελεί στην δημιουργία μιας βάσης σύγκρισης μεταξύ διαφορετικών κύκλων ζωής παρόμοιων προϊόντων
- Επίσης μελετάται και η έκταση της μελέτης, δηλαδή πόσο λειτουργική και αξιόπιστη θα είναι η μελέτη αλλά και πόσο λεπτομερειακή. Σε αυτό το βήμα καθορίζονται οι απαιτούμενες λεπτομέρειες, δηλαδή αν λαμβάνεται υπόψη αν το προϊόν άλλαξε κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών ή και αν υπάρχουν ποικίλες μέθοδοι παραγωγής.
- Είναι σημαντικό να αναφέρεται το κοινό στο οποίο απευθύνεται η μελέτη. Το εάν δηλαδή τα αποτελέσματα της μελέτης προορίζονται για εσωτερική χρήση σε μια εταιρεία και για την βελτίωση των περιβαλλοντικών της επιπτώσεων ή αντιθέτως πρόκειται να δημοσιοποιηθούν με στόχο ένα ευρύτερο κοινό.
- Να βαθμολογηθούν οι σχετικές συνεισφορές συγκεκριμένων σταδίων του Κύκλου Ζωής. Ένας εύκολος διαχωρισμός του συστήματος μπορεί να γίνει με βάση τα στάδια του κύκλου ζωής. Τα στάδια σε ένα κύκλο ζωής μπορούν να θεωρηθούν ως υποσυστήματα του συνολικού συστήματος. Αντιμετωπίζοντας τα στάδια ως υποσυστήματα, διευκολύνεται η συγκέντρωση των δεδομένων για την αναλυτική απογραφή του όλου συστήματος. Όλα τα δεδομένα που συλλέγονται στην φάση απογραφής αφορούν την λειτουργική μονάδα[55]
- Επίσης, θα πρέπει να κατανοηθούν τα σχετικά περιβαλλοντικά φορτία των ανταγωνιστικών προϊόντων ή δραστηριοτήτων
- Να καθοριστεί η γραμμή βάσης/αναφοράς για συγκεκριμένα προϊόντα και δραστηριότητες.
- Τέλος, θα πρέπει να καθοριστεί ο τύπος, η δομή και η μορφή καταγραφής των αποτελεσμάτων. Οι αποφάσεις που πρόκειται να ληφθούν από τα αποτελέσματα της μελέτης, δηλαδή το πώς θα χρησιμοποιηθούν τα αποτελέσματα, πρέπει να είναι σαφώς προσδιορισμένες.

2.6.4.2 Απογραφή δεδομένων

Ουσιαστικά στην απογραφή δεδομένων πρέπει να καταγράφονται όλα τα εισερχόμενα στοιχεία και όλα τα εξερχόμενα από το υπό μελέτη σύστημα. Παρόλα αυτά, πολλές φορές η αναγκαιότητα της μελέτης για λήψεις άμεσων αποφάσεων, η έλλειψη χρόνου και η δευτερεύουσα σημασία κάποιων αποτελεσμάτων που έχουν αμελητέα επίδραση στο τελικό αποτέλεσμα της μελέτης οδηγούν τον μελετητή στην απαλοιφή κάποιων δεδομένων. Επομένως, θα πρέπει να λαμβάνονται αποφάσεις σχετικά με τις διεργασίες που θα διαμορφωθούν σύμφωνα με την μελέτη και το επίπεδο λεπτομέρειας που αυτές θα μελετηθούν. Επιπλέον, θα πρέπει να καθοριστούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που θα εκτιμηθούν καθώς και το επίπεδο λεπτομέρειας αυτής της εκτίμησης. Οι κανόνες απόφασης που χρησιμοποιούνται κατά την επιλογή των εισροών και εκροών πρέπει να είναι σαφώς κατανοητές και να περιγράφονται με σαφήνεια. Οποιαδήποτε παράλειψη των σταδίων κύκλου ζωής, διεργασιών ή απαιτούμενων δεδομένων πρέπει να δηλώνεται και να αιτιολογείται.

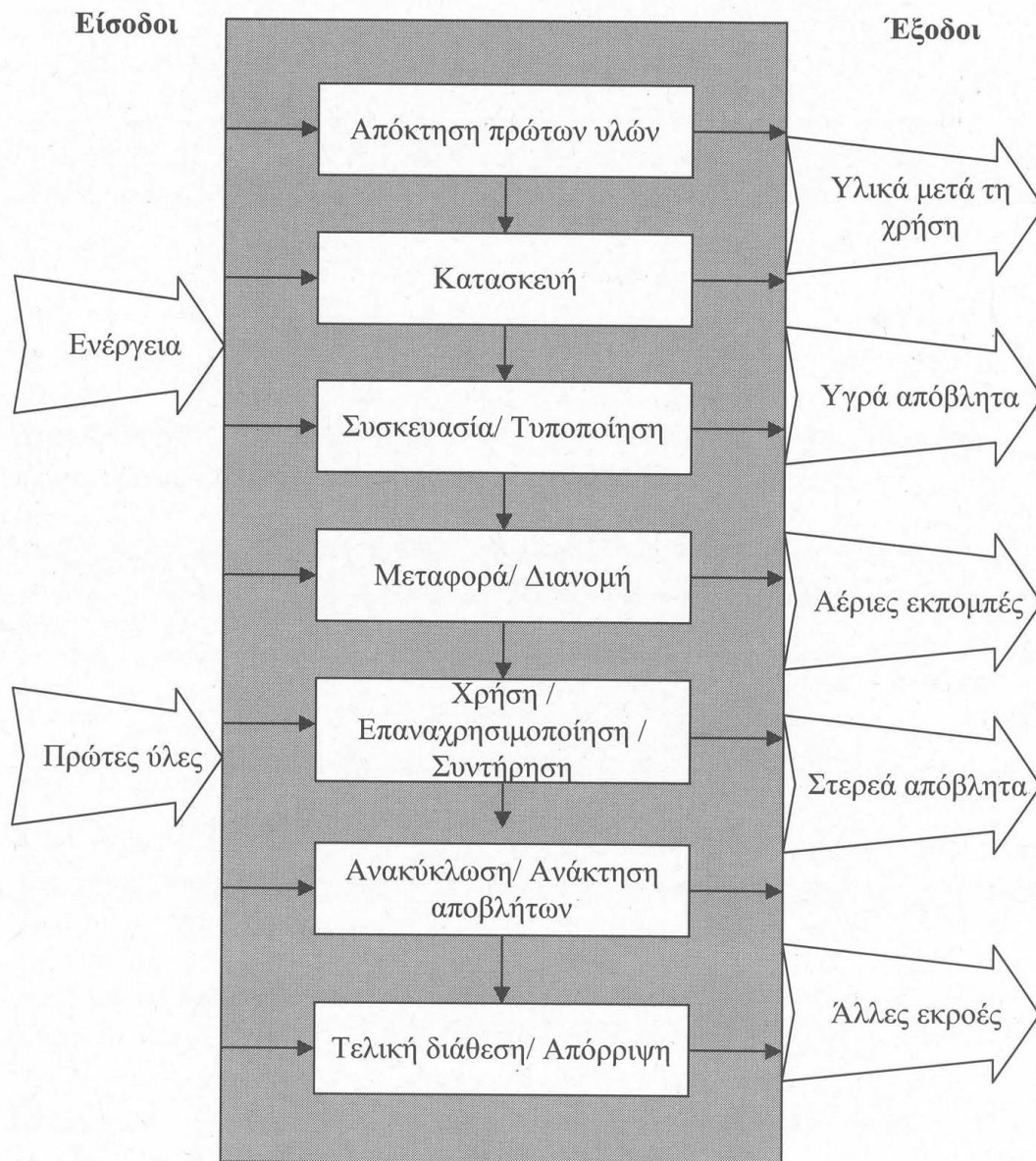
Η απογραφή δεδομένων αποτελεί την ποσοτική περιγραφή όλων των ροών και ανταλλαγών μάζας και ενέργειας από και προς το σύστημα. Πολλές φορές δεν υπάρχουν δεδομένα για όλα τα στάδια του συστήματος. Αυτό το γεγονός αν και αποτελεί εμπόδιο για την εκτέλεση μιας λεπτομερούς ΑΚΖ, εντούτοις η μελέτη βασίζεται στα στάδια του κύκλου ζωής για τα οποία υπάρχουν δεδομένα. Οι όποιες ελλείψεις πρέπει να επισημαίνονται εκ των προτέρων ώστε να δίνεται η σαφής εικόνα για τις παραδοχές που έγιναν.

1^ο βήμα: Καθορισμός και οριοθέτηση συστήματος- Κατασκευή διαγράμματος ροής

Στο στάδιο της απογραφής δεδομένων κάθε προϊόν παρουσιάζεται ως σύστημα, δηλαδή ένα σύνολο διεργασιών που συσχετίζονται άμεσα ή έμμεσα με την κατανάλωση ενέργειας και μάζας. [56] Η απογραφή δεδομένων έχει ως στόχο την ποσοτική περιγραφή των στοιχείων εισόδου και εξόδου από το σύστημα. Τα όρια του συστήματος καθορίζουν τις διεργασίες, τις εισροές και εκροές, που λαμβάνονται υπόψη στην ΑΚΖ. Η εισροή μπορεί να είναι η συνολική εισροή σε μια παραγωγή καθώς και η εισροή σε μια ξεχωριστή διεργασία. Ομοίως ορίζεται και η εκροή. Ως εκ τούτου το σύστημα θα πρέπει να χωρίζεται σε υποσυστήματα όπου το κάθε ένα θα έχει για είσοδο την έξοδο της προηγούμενης διεργασίας και η έξοδος της μια

διεργασίας θα γίνεται αυτόματα η είσοδος για την επόμενη διεργασία που θα ακολουθεί. Ο ορισμός κάθε συστήματος είναι σχετικός, δεν υπάρχει ένας και μόνο τρόπος ούτε συγκεκριμένα κριτήρια για όλες τις μελέτες. Τα κριτήρια προκύπτουν από την ίδια τη μελέτη, δηλαδή το σκοπό της ΑΚΖ, λαμβάνοντας υπ' όψιν τα πρότυπα από βάσεις δεδομένων καθώς και την σχετική βιβλιογραφία.

Ένα διάγραμμα ροής αναπαριστά τις διασυνδέσεις μεταξύ των διαφόρων υποσυστημάτων, δείχνει όλα τα κύρια στοιχεία, όσα δηλαδή έχουν συμπεριληφθεί εντός ορίων του συστήματος, κατά την διάρκεια ζωής ενός προϊόντος. Με τον τρόπο αυτό η αναγνώριση των ορίων του συστήματος γίνεται εύκολα και παραστατικά. Η ανάλυση ακόμα και των απλούστερων συστημάτων συχνά απαιτεί δεδομένα από μια ευρύτατη γκάμα διαφορετικών βιομηχανιών, οι οποίες μπορεί και να βρίσκονται μακριά από το εξεταζόμενο σύστημα. [57] Η ανάπτυξη ενός διαγράμματος ροής αποτελεί τον καλύτερο τρόπο παρουσίασης των στοιχείων που απαρτίζουν ένα σύστημα και τον τρόπο διασύνδεσης των υποσυστημάτων. Για τα περισσότερα βιομηχανικά συστήματα, ένα διάγραμμα ροής αποτελείται από τρεις βασικές ομάδες διεργασιών: τη σειρά της βασικής παραγωγής, την προαγωγή βοηθητικών υλών και τις βιομηχανίες παραγωγής καυσίμου. [56]



Σχήμα 13 Οριοθέτηση συστήματος, γενικό διάγραμμα ροής διεργασίας

2^ο βήμα: Συλλογή δεδομένων

Η συλλογή αξιόπιστων δεδομένων αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην επιτυχία μιας μελέτης ΑΚΖ. Τα δεδομένα πρέπει να συλλέγονται από τις αντίστοιχες πηγές πρωτογενών δεδομένων ώστε να επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη δυνατή αξιοπιστία και εγκυρότητα. Αρκετές φορές βέβαια, αυτό δεν είναι εφικτό, με αποτέλεσμα η εύρεση δεδομένων από άλλες δευτερογενείς πηγές να είναι απαραίτητη. Ένας τρόπος ελέγχου της πληροφορίας είναι να σχεδιαστούν ισοζύγια για κάθε διεργασία, λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι οι συνολικές εισροές μιας διεργασίας είναι ισοδύναμες με τις συνολικές εκροές, στις οποίες

συμπεριλαμβάνονται και τα απόβλητα. Τα ισοζύγια δεν είναι ποτέ ακριβή αλλά παρέχουν μια ένδειξη για το που και πως εμφανίζονται οι αποκλίσεις. Είναι σημαντικό να λαμβάνεται υπόψη ότι η αξιοπιστία του τελικού αποτελέσματος θα εξαρτηθεί από την ποιότητα των δεδομένων. [58]

Τα δεδομένα συλλέγονται ως: μέσες τιμές, μικτά δεδομένα, σταθερά δεδομένα και κανονικοποιημένα δεδομένα. Ενώ αυτά μπορούν να παραχθούν από: ακριβείς μετρήσεις, δείγματα-εκτιμήσεις καθώς και υπολογισμούς.

Ποιότητα Δεδομένων

Η ποιότητα των δεδομένων ορίζεται ως ο βαθμός αξιοπιστίας ανάμεσα σε δεδομένα εισόδου και εξόδου ξεχωριστά, και στα δεδομένα σαν σύνολο, και τελικά στις αναφορές που βασίζονται στην χρήση των δεδομένων. [56]

Η ποιότητα των δεδομένων είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ποιότητα των αποτελεσμάτων της AKZ. Όσο πιο υψηλή ποιότητα, τόσο πιο μεγάλη αξιοπιστία υπάρχει ανάμεσα στα δεδομένα εισόδου-εξόδου ξεχωριστά και στα δεδομένα ως σύνολο καθώς και στις αναφορές που βασίζονται στη χρήση των δεδομένων.

Η ποιότητα των δεδομένων επηρεάζεται από τους εξής παράγοντες:

- Την πηγή των δεδομένων
- τη μέθοδο συλλογής των δεδομένων
- τον τρόπο παραγωγής τους
- το κόστος και το χρόνο συλλογής τους.

Σημαντικό ρόλο παίζει ακόμα η προέλευση των δεδομένων, η ηλικία τους, η χρονική περίοδος και ο χώρος αναφοράς τους καθώς και αν τα δεδομένα προέρχονται από μετρήσεις, υπολογισμούς ή κατά προσέγγιση εκτιμήσεις.

Οι πηγές των δεδομένων μπορεί να είναι πρωτογενείς (όπως για τα δεδομένα που συλλέγονται για ειδικές διαδικασίες) ή δευτερογενείς (όπως για αυτά που συλλέγονται από αναφορές ή άλλες δημοσιευμένες πηγές). Αυτές προέρχονται από:

- βιομηχανικές και κρατικές αναφορές
- δεδομένα εργαστηριακών δοκιμών
- βιβλία αναφοράς
- δημοσιεύσεις και βάσεις δεδομένων

- λίστες θεσμοθετημένων ορίων
- συμβούλους και εμπορικούς συνδέσμους
- παρόμοιες μελέτες AKZ

Κάθε AKZ παρουσιάζει αβεβαιότητες και κενά στο στάδιο της απογραφής δεδομένων. Οι παραπάνω παράμετροι πρέπει να αναλύονται και να παρουσιάζονται στο στάδιο του καθορισμού του σκοπού της μελέτης. Η ανάλυση ευαισθησίας των δεδομένων κρίνεται απαραίτητη ώστε να επισημαίνονται έγκαιρα οι περιορισμοί της μελέτης και να κρίνονται ανάλογα τα αποτελέσματα της. Ορισμένες φορές η συλλογή περισσότερων δεδομένων είναι αναγκαία για την ολοκλήρωση της ανάλυσης ευαισθησίας ενώ υπάρχουν και οι περιπτώσεις που μπορεί να απαιτηθεί απόρριψη κάποιων δεδομένων.

Τέλος, όπου και εφόσον κριθεί απαραίτητο με βάση τα δεδομένα όσα στάδια του κύκλου ζωής ενός προϊόντος διεργασίας είναι επουσιώδη τότε αυτά τα στάδια πρέπει να αφαιρούνται αρκεί η απόφαση αυτή να δικαιολογείται επαρκώς στη τελική έκθεση. Χρήσιμο είναι τα δεδομένα να καταγράφονται και να παρουσιάζονται σε μονάδες SI.

2.6.4.3 Εκτίμηση επιπτώσεων

Το στάδιο της εκτίμησης επιπτώσεων (*Life Cycle Impact Assessment, LCIA*) στοχεύει στην αξιολόγηση των πιθανών περιβαντολλογικών επιπτώσεων «από το λίκνο μέχρι τον τάφο» (“*from cradle-to-grave*”). Αυτή η εκτίμηση μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους. [ISO 14040 2006]. Είναι μια διαδικασία ποσοτική ή/και ποιοτική.[56] Η εκτίμηση επιπτώσεων συνήθως περιγράφεται ως μια βήμα προς βήμα ερμηνεία του σταδίου της απογραφής: [55]

Απογραφή ⇒ Ταξινόμηση ⇒ Χαρακτηρισμός (⇒ Κανονικοποίηση) ⇒ Αξιολόγηση.

Οι φάσεις της εκτίμησης επιπτώσεων είναι οι εξής:

- Κατηγοριοποίηση
- Χαρακτηρισμός
- Κανονικοποίηση
- Ομαδοποίηση
- Στάθμιση

Οι τρεις τελευταίες φάσεις είναι προαιρετικές και διευκολύνουν την ερμηνεία της ανάλυσης στο επόμενο στάδιο της εκτίμησης βελτιώσεων. Η διαδικασία αυτή είναι μια διαδικασία πολύπλοκη και αμφιλεγόμενη αφού πρόκειται για μια διαδικασία συσχέτισης αξιών που αντανακλά τις κοινωνικές αξίες και προτιμήσεις.[52]

Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 14042, το οποίο αφορά στην εκτίμηση επιπτώσεων τρεις είναι οι μεγάλες κατηγορίες επιπτώσεων που θα πρέπει να λαμβάνονται πάντα υπόψη σε μια μελέτη ΑΚΖ και αυτές είναι:

- Επιπτώσεις στο οικοσύστημα
- Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία
- Επιπτώσεις στους φυσικούς πόρους

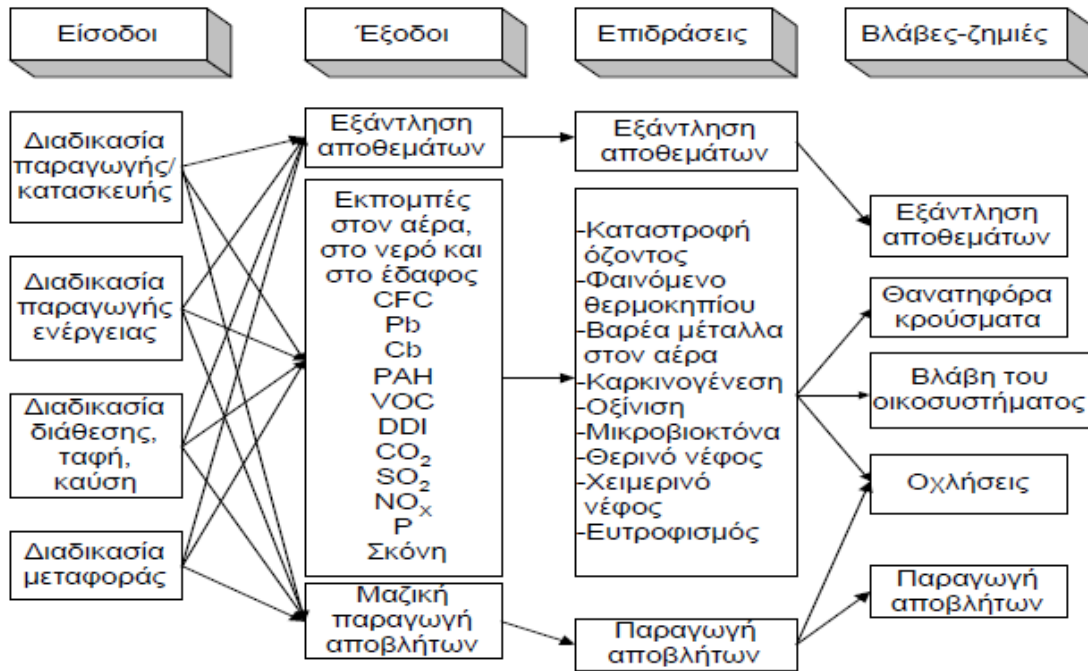
Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά τα στοιχεία που αφορούν κάθε στάδιο.

Κατηγοριοποίηση

Σε αυτή τη φάση ξεχωρίζονται οι επιπτώσεις ανάλογα με τους βασικούς στρεσογόνους περιβαλλοντολογικούς παράγοντες. Τα βασικά περιβαλλοντολογικά προβλήματα είναι τα εξής:

- Η αβιοτική εξασθένιση (*Abiotic Depletion Potential*, ADP) η οποία μετριέται σε σχέση με τα αποθέματα σε παγκόσμιο επίπεδο
- Η εξασθένιση της ενέργειας (*Energy Depletion Potential*, EDP) ή το ενεργειακό περιεχόμενο που μετριέται σε Mj/kg ή σε Mj/m³
- Το φαινόμενο του θερμοκηπίου (*Global Warming Potential*, GWP) που μετριέται σε σχέση με την επίδραση που έχει 1kgCO₂
- Το φωτοχημικό νέφος (*Photochemical oxidant formation*, POCP) που μετριέται σε σχέση με την επίδραση που έχει 1kgαιθυλενίου
- Η οξίνιση του περιβάλλοντος (*Acidification Potential*, AP) που μετριέται σε σχέση με την επίδραση που έχει 1kgSO₂
- Η τοξικότητα (*Human Toxicity*, HT) μετριέται σε σχέση με την ποσότητα του βάρους του ανθρώπινου σώματος που μπορεί να εκτεθεί στο επιτρεπόμενο τοξικά όριο ενός κιλού της ουσίας.
- Η οικοτοξικότητα του νερού (*Aquatic Ecotoxicity*, ECA) η οποία αφορά στη ποσότητα του νερού που θα μολυνθεί έως ένα κρίσιμο επίπεδο από 1kgουσίας

- Η εδαφική οικότοξικότητα (*Terrestrial ecotoxicity*, ECT) αφορά στην επιβάρυνση του εδάφους έως ένα κρίσιμο επίπεδο από 1kg ουσίας
- Ο ευτροφισμός (*Nutrification*, NP) που μετριέται σε σχέση με την επίδραση που έχει 1kg φωσφόρου
- Η εξασθένιση της στοιβάδας του όζοντος (*Ozone Depletion*, ODP) που μετριέται σε σχέση με την επίδραση που έχει 1kgCFC-11.[58]



Σχήμα 14 Σχηματική απεικόνιση περιβαλλοντικών επιπτώσεων

Χαρακτηρισμός

Ο χαρακτηρισμός είναι η διαδικασία κατά την οποία πραγματοποιείται ποσοτικοποίηση της συνεισφοράς όλων των δεδομένων της απογραφής στις κατηγορίες των περιβαλλοντικών προβλημάτων. Η διαδικασία περιλαμβάνει την κατάρτιση μιας λίστας που περιέχει τους ισοδύναμους συντελεστές οι οποίοι αντιστοιχούν σε κάθε μια από τις ουσίες που υπάρχουν στο σύστημα για κάθε περιβαλλοντικό πρόβλημα. Στη συνέχεια πολλαπλασιάζονται τα δεδομένα της απογραφής για κάθε ουσία του συστήματος με τους ισοδύναμους συντελεστές κάθε περιβαλλοντικού προβλήματος και προστίθενται τα αποτελέσματα που προκύπτουν ώστε να καταγραφούν τα συνολικά αποτελέσματα για κάθε περιβαλλοντικό πρόβλημα για όλες τις ουσίες που υπάρχουν στο σύστημα. Ο χαρακτηρισμός δίνει τη

δυνατότητα άμεσης σύγκρισης των αποτελεσμάτων της απογραφής σε κάθε κατηγορία περιβαλλοντικού προβλήματος. Δηλαδή, οι ισοδύναμοι συντελεστές ερμηνεύουν τις εισροές της απογραφής σε άμεσα συγκρίσιμους δείκτες.[58] Είναι σημαντικό στο σημείο αυτό να υπογραμμιστεί ότι τα χαρακτηρισμένα δεδομένα μπορεί να συγκριθούν μόνο σε μία κατηγορία επίδρασης. Για παράδειγμα τα αποτελέσματα της υδάτινης οικοτοξικότητας δεν μπορούν να συγκριθούν άμεσα με τα αποτελέσματα της οξίνισης διότι οι ισοδύναμοι συντελεστές υπολογίζονται με χρήση διάφορων επιστημονικών μεθόδων.

Κανονικοποίηση

Τα αποτελέσματα για κάθε περιβαλλοντικό πρόβλημα μπορεί να κανονικοποιηθούν με διαφορετικούς τρόπους έτσι ώστε να συσχετιστούν με μια τιμή αναφοράς. Η κανονικοποίηση είναι ένα εργαλείο με τη βοήθεια του οποίου δίνεται η δυνατότητα σύγκρισης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκαλεί το προϊόν που μελετάται με τις εκπομπές σε παγκόσμιο επίπεδο. Η κανονικοποίηση γίνεται με τη διαίρεση των συνολικών αποτελεσμάτων για κάθε περιβαλλοντικό πρόβλημα για όλες τις ουσίες που υπάρχουν στο σύστημα, τα οποία έχουν προκύψει από το βήμα του χαρακτηρισμού, με μια επιλεγμένη τιμή για κάθε περιβαλλοντικό πρόβλημα. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι επιλογής της τιμής όπως για παράδειγμα οι συνολικές εκπομπές ή η χρήση των τιμών σε μια δεδομένη περιοχή (σε παγκόσμιο, τοπικό ή περιφερειακό επίπεδο). [58]

Ομαδοποίηση

Σε αυτή τη φάση ομαδοποιούνται οι κατηγορίες επιπτώσεων με κατηγοριοποίηση τους σε ομάδες με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά (π.χ. εκπομπές) και ταξινομούνται με ιεραρχική κλιμάκωση όπως π.χ. υψηλή, μεσαία και χαμηλή επίπτωση.

Στάθμιση

Η στάθμιση των αποτελεσμάτων αν και προαιρετική στην ΑΚΖ προσφέρει την δυνατότητα σύγκρισης ανάμεσα στις διάφορες κατηγορίες επιπτώσεων. Τα

κανονικοποιημένα αποτελέσματα (ή μη κανονικοποιημένα) πολλαπλασιάζονται με τους συντελεστές στάθμισης για να διαμορφώσουν το τελικό αποτέλεσμα.

Μέθοδοι εκτίμησης επιπτώσεων

Στην πραγματικότητα δεν υπάρχει μια γενικώς αποδεκτή μέθοδος εκτίμησης επιπτώσεων για τον προσδιορισμό των κατάλληλων περιβαλλοντικών δεικτών για το περιβαλλοντολογικό αποτύπωμα των διεργασιών. Παρ' όλα αυτά, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι όπως οι: *CML 2001*, *Eco-Indicator 99* και *IMPACT 2002+* [59]. Αυτές οι μέθοδοι βασίζονται στις φάσεις εκτίμησης επιπτώσεων που αναλύθηκαν παραπάνω και στις κατηγορίες περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται οι τύποι παραγόντων που προβλέπονται από τις διάφορες μεθόδους εκτίμησης επιπτώσεων.

Πίνακας 4 Τύποι παραγόντων που προβλέπονται από τις μεθόδους εκτίμησης επιπτώσεων [60]

Όνομα συντελεστή	Περιγραφή
Συντελεστής χαρακτηρισμού	Χαρακτηρίζεται με ένα συντελεστή, η σημασία της κάθε ροής της διεργασίας σε σχέση με μια συγκεκριμένη βασική ροή.
Συντελεστής κανονικοποίησης	Ένας άλλος συντελεστής (πχ ένας συντελεστής χαρακτηρισμού) κανονικοποιείται διαιρώντας το σύνολο των χαρακτηρισμένων ροών σε συγκεκριμένη περιοχή και χρονική περίοδο.
Συντελεστής στάθμισης	Η πιθανή επίπτωση που οφείλεται σε μια εκπομπή περιγράφεται από αυτό τον συντελεστή. Αυτό μπορεί να περιλαμβάνει μια μοντελοποίηση για το μέλλον του περιβάλλοντος, ένα χαρακτηρισμό μιας σύστασης και μια τελική στάθμιση .

Οι διάφορες μέθοδοι αξιολόγησης χρησιμοποιούν τους παραπάνω παράγοντες για τον υπολογισμό των αποτυπωμάτων των συστατικών που απογράφηκαν στο στάδιο της απογραφής δεδομένων. Ο υπολογισμός των περιβαλλοντικών επιπτώσεων έγκειται είτε στις κύριες κατηγορίες επιπτώσεων (*mid-point*) είτε στις τελικές κατηγορίες επιπτώσεων (*end-point*) επιπτώσεων, είτε και στις δύο ανάλογα με τη μέθοδο όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5 Μέθοδοι εκτίμησης επιπτώσεων και τα χαρακτηριστικά τους [61]

Μέθοδος AKZ	Χώρα προέλευσης	Επίπτωση		κανονικοποίηση
		Mid-point	End-point	
CML 92	Ολλανδία	x		x
Eco-indicator 99	Ολλανδία		x	x
IMPACT 2002+	Ελβετία	x	x	x

2.6.4.4 Ερμηνεία αποτελεσμάτων - εκτίμηση βελτιώσεων

Ο οργανισμός SETAC ορίζει την εκτίμηση βελτιώσεων ως εξής: *"Η εκτίμηση βελτιώσεων αποτελεί μια συστηματική αξιολόγηση των αναγκών και δυνατοτήτων για την μείωση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης που συνδέεται με τη χρήση ενέργειας, πρώτων υλών και τις περιβαλλοντικές εκπομπές καθ' ολη την διάρκεια του κύκλου ζωής των προϊόντων, των διεργασιών και υπηρεσιών. Η ανάλυση αυτή είναι δυνατό να περιέχει τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά μέτρα βελτίωσης, όπως αλλαγές στο προϊόν, στην διεργασία, στο σχεδιασμό, στην χρήση των πρώτων υλών, στην χρήση από τον καταναλωτή και στην διαχείριση των απορριμμάτων"*.

Η εκτίμηση βελτιώσεων, το τέταρτο και τελευταίο στάδιο της μεθοδολογίας, με γνώμονα τα αποτελέσματα της ανάλυσης καταλήγει στην λήψη αποφάσεων ώστε να δρομολογηθούν δραστηριότητες που θα ωφελήσουν την παραγωγική διαδικασία σε συνδυασμό με την προστασία του περιβάλλοντος. Τα δεδομένα που έχουν συλλεχθεί στο στάδιο της απογραφής δεδομένων χρησιμοποιούνται για να εντοπιστούν τα σημεία που επιδέχονται βελτίωση.

Η αξιολόγηση μιας διεργασίας στο σύνολο της γίνεται ώστε να εξισορροπούνται τα υπέρ και τα κατά μεταξύ περιβαλλοντικών, οικονομικών και τεχνολογικών ή μηχανικών παραγόντων. [51]

2.6.5 Ανασκόπηση λογισμικών

Τα τελευταία χρόνια, λόγω της μεγάλης απήχησης που έχει η μεθοδολογία της AKZ στη βιομηχανία, στα ερευνητικά κέντρα και στους ερευνητές έχουν αναπτυχθεί πολλά λογισμικά. Τα εργαλεία αυτά έχουν δύο βασικά στοιχεία:

- Τη ροή μάζας και ενέργειας και τις εκπομπές που αφορούν το σύνολο της διεργασίας αλλά και τις πρώτες ύλες
- Τις μεθόδους εκτίμησης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και τους αντίστοιχους συντελεστές επίπτωσης.

Πίνακας 6 Μερικά ευρέως χρησιμοποιούμενα λογισμικά

Λογισμικό	Προμηθευτής	Ιστοσελίδα
TEAM	ECOBILAN- PricewaterhouseCoopers	http://ecobilan.pwc.fr/fr/boite-a-outils/team.jhtml
GaBi Software	PE INTERNATIONAL	http://www.gabi-software.com/france/software/
Umberto	ifu Hamburg GmbH	http://www.umberto.de/en/
SimaPro	PRé Consultants bv	http://www.pre-sustainability.com/simapro-lca-software
openLCA	GreenDelta GmbH	http://www.openlca.org/openlca

Τα λογισμικά που παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα έχουν πολλές ομοιότητες στις μεθόδους εκτίμησης επιπτώσεων. Η βασική διαφορά ανάμεσα σε αυτά τα λογισμικά είναι η πληθώρα των βάσεων δεδομένων που χρησιμοποιούνται για να δημιουργηθεί το μοντέλο της διεργασίας. Τα περισσότερα από τα λογισμικά έχουν τις δικές τους βάσεις δεδομένων αλλά το *SimaPro* έχει τον μεγαλύτερο αριθμό επιπρόσθετων βάσεων δεδομένων που είναι 10. Αντίθετα το *Umberto* έχει 2, το *GaBi* έχει 6 και το *DEAM* έχει μόνο μία. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται κάποιες από τις πιο δημοφιλείς βάσεις δεδομένων.

Πίνακας 7 Μερικές δημοφιλείς βάσεις δεδομένων

Βάση Δεδομένων	Προμηθευτής	Ιστοσελίδα
EcoInvent	Ecoinvent Centre	http://www.ecoinvent.org/database/
U.S. LCI	NREL, USA	http://www.nrel.gov/lci/database/
LCA Food	2.-0 LCA Consultants, Denmark	http://www.lcafood.dk/
ELCD	European Commission	http://lca.jrc.ec.europa.eu/lcainfohub/datasetArea.vm

Τα βασικά χαρακτηριστικά αυτών των βάσεων δεδομένων είναι τα εξής:

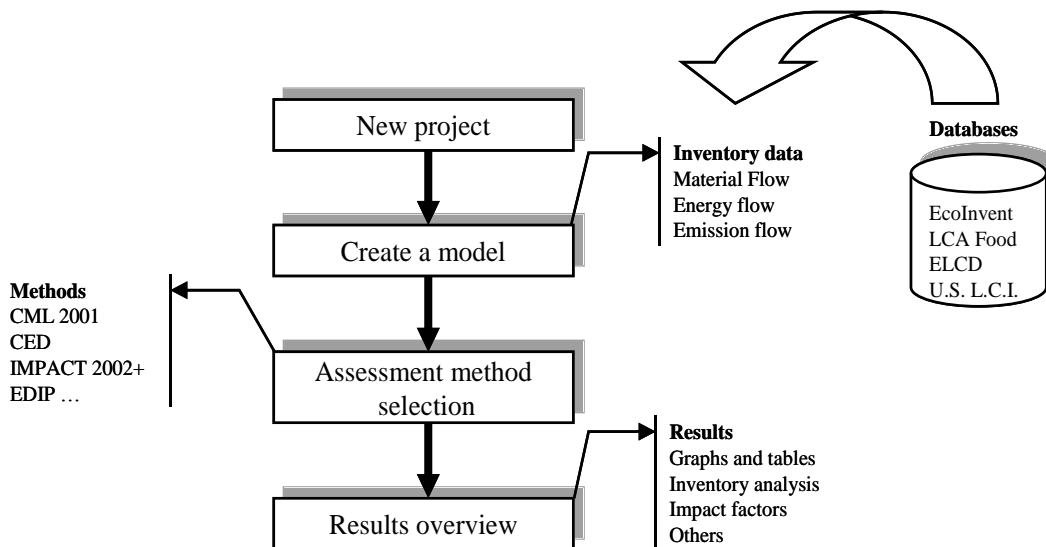
EcoInvent: περιλαμβάνει πάνω από 4000 βιομηχανικές διεργασίες στους ακόλουθους τομείς: ενέργεια, μεταφορές, κατασκευαστικά υλικά, χημικά, βιομηχανίες χαρτιού, γεωργία και διαχείριση αποβλήτων.

U.S. LCI: 423 διεργασίες που καλύπτουν τις πιο σημαντικές πληροφορίες που αφορούν την απογραφή δεδομένων για την ενέργεια, τις μεταφορές και την παραγωγή υλικών (γεωργικών, χημικών, πλαστικών, μεταλλικών, ξύλου) στη Β. Αμερική

LCAFood: παρέχει περιβαλλοντικές πληροφορίες για 500 διεργασίες τροφίμων σε διαφορετικά στάδια της αλυσίδας παραγωγής στη Δανία.

ELCD: παρέχονται 327 διεργασίες σε Ευρωπαϊκό επίπεδο που σχετίζονται με επιχειρήσεις και άλλες πηγές για τα κυρίαρχα υλικά, την ενέργεια, τις μεταφορές και τη διαχείριση αποβλήτων. Τα αντίστοιχα δεδομένα έχουν επισήμως εγκριθεί.[62]

Τα περισσότερα από τα λογισμικά ακολουθούν τα βήματα που φαίνονται στο σχήμα 14 για την πραγματοποίηση της AKZ μιας δοσμένης διεργασίας.



Σχήμα 15 Μεθοδολογικό διάγραμμα για την ανάκτηση των πιθανών παραγόντων από τα λογισμικά

2.6.6 Εφαρμογές AKZ

Όπως αναφέρθηκε εκτενώς παραπάνω η ανάλυση κύκλου ζωής είναι μια μέθοδος η οποία επιτρέπει την ποσοτικοποίηση αλλά και την εκτίμηση των πιθανών περιβαλλοντικών επιπτώσεων μιας διεργασίας ή μιας υπηρεσίας. Αυτό σημαίνει ότι μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε είδος προϊόντος και σε οποιαδήποτε απόφαση όπου μας ενδιαφέρουν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις του συνόλου του κύκλου ζωής αλλά και μέρος αυτής. Επίσης, η ανάλυση κύκλου ζωής μπορεί να εφαρμοστεί από διάφορους φορείς και παράγοντες. Η AKZ έχει εφαρμοστεί ευρέως από κυβερνητικές αλλά και μη κυβερνητικές οργανώσεις, από βιομηχανίες αλλά και από ιδιώτες ή με τη βοήθεια συμβούλων και ερευνητικών ινστιτούτων. [51]

Επιγραμματικά οι εφαρμογές της AKZ αφορούν:

- Τον προσδιορισμό ευκαιριών για τη βελτίωση περιβαλλοντικών όψεων των προϊόντων
- Την λήψη αποφάσεων από τη βιομηχανία όπως επίσης και από κυβερνητικές και μη κυβερνητικές οργανώσεις
- Την επιλογή δεικτών για την παρακολούθηση ή και αξιολόγηση της περιβαλλοντικής επίδοσης
- Την επιλογή δεικτών για διαδικασίες μέτρησης
- Το μάρκετινγκ που αφορά την οικολογική σήμανση και την εταιρική εικόνα όσον αφορά τα περιβαλλοντικά ζητήματα.

Ειδικότερες εφαρμογές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι:

- Τομείς Βιομηχανίας
- Θέματα Ενέργειας
- Πυρηνικά
- Νερό
- Ηλεκτρονικά
- Κτίρια. [52]

3. Χρήση και Επιλογή Λογισμικών

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία χρειάστηκαν τρία λογισμικά για την πραγματοποίηση των εξής σταδίων: την προσομοίωση της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ, την προσομοίωση της διεργασίας παραγωγής της απαιτούμενης ενέργειας για την διεργασία παραγωγής βιοντίζελ και τέλος το λογισμικό μέσω του οποίου θα πραγματοποιηθεί η ανάλυση κύκλου ζωής.

3.1 Προσομοίωση της διεργασίας - Aspen HYSYS

Ο σχεδιασμός των χημικών διεργασιών γίνεται συνήθως σε πρωταρχικό στάδιο με τη βοήθεια ενός λογισμικού προσομοίωσης. Τα λογισμικά αυτά είναι ένα εργαλείο που επιτρέπει την λύση ισοζυγίων μάζας και ενέργειας και τον υπολογισμό της σύστασης, της θερμοκρασίας, της πίεσης και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων όλων των ρευμάτων της διεργασίας που κυκλοφορούν μεταξύ των λειτουργικών μονάδων. Επίσης, με τη βοήθεια του λογισμικού παρέχονται τα απαιτούμενα στοιχεία για το σχεδιασμό όλων των μονάδων. Στον πίνακα 8 φαίνονται διάφορα λογισμικά που χρησιμοποιούνται ευρέως για την προσομοίωση χημικών διεργασιών. Το βασικό πλεονέκτημα που παρουσιάζουν τα λογισμικά προσομοίωσης είναι ο μικρός χρόνος που απαιτείται για την αξιολόγηση τυχόν αλλαγών στη διεργασία χωρίς να απαιτείται επιπλέον κόστος ή πιλοτικές δοκιμές.

Πίνακας 8 Ευρέως χρησιμοποιούμενα λογισμικά προσομοίωσης χημικών διεργασιών

Λογισμικό	Προμηθευτής	Ιστοσελίδα
PRO/II	Invensys Inc.	http://iom.invensys.com/FR/Pages/SimSci-Esscor_ProcessEngSuite_PROII.aspx
Prosim PLUS	ProSim	http://www.prosim.net/fr/logiciels-prosimplus--1.php
Aspen Plus	Aspen Technology, Inc.	http://www.aspentech.com/products/aspen-plus.aspx
HYSYS	Aspen Technology, Inc.	http://www.aspentech.com/products/aspen-hysys.aspx
COCO	Non-commercial	http://www.cocosimulator.org/

Κάποια βασικά στοιχεία που πρέπει να χαρακτηρίζουν τα λογισμικά προσομοίωσης είναι τα εξής:

- Θα πρέπει να είναι εύχρηστα.
- Θα πρέπει να είναι δυνατόν να προσομοιώνουν τις διεργασίες χωρίς να προαπαιτείται μια ενδελεχής γνώση των εξισώσεων του συστήματος.
- Η εφαρμογή ή σπονός σημασίας αλλαγών στις λειτουργικές μονάδες και η εφαρμογή μελετών ανάλυσης ευαισθησίας θα πρέπει να είναι σχετικά απλές διαδικασίες.
- Η προσομοίωση δεν θα πρέπει να απέχει από τις προδιαγραφές των συνθηκών λειτουργίας.
- Το διάγραμμα ροής της διεργασίας θα πρέπει να απεικονίζεται όπως θα φαινόταν και σε μια πραγματική μονάδα. [63]

Σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν παραπάνω στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό *Aspen Hysys* για την προσομοίωση της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια. Το βασικό πλεονέκτημα αυτού του λογισμικού είναι οι μικροί χρόνοι που απαιτούνται για την πραγματοποίηση των αλλαγών στη διεργασία. Επίσης, είναι εύκολο στη χρήση και μπορεί να παρέχει όλες τις πληροφορίες που χρειάζονται για τον πλήρη σχεδιασμό μίας χημικής διεργασίας. Το *Aspen Hysys* μπορεί να χρησιμοποιηθεί για: μελέτες γενικής σύλληψης, για τον σχεδιασμό σε μόνιμη κατάσταση και βελτιστοποίηση. [64]

3.2 Προσομοίωση των διαδικασιών παραγωγής ενέργειας ARIANE

Η εξέταση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της παραγωγής ενέργειας που θα χρησιμοποιηθεί στις διεργασίες μέσω των βοηθητικών παροχών είναι αναγκαία προκειμένου να μελετηθεί μια διεργασία στο σύνολό της.

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα ARIANE [65] για την προσομοίωση της παραγωγής ενέργειας και για τον υπολογισμό των πρωτογενών αναγκών ενέργειας της διεργασίας καθώς και για την ποσοτικοποίηση των εκπεμπόμενων ρύπων από τις μονάδες της διεργασίας. Το ARIANE είναι ένα λογισμικό που έχει αναπτυχθεί από την γαλλική εταιρία *ProSim*

με σκοπό να βοηθήσει στο σχεδιασμό των βέλτιστων ενεργειακών μονάδων. Μέσω του *ARIANE* είναι δυνατόν να προσομοιωθούν διεργασίες όπως: μονο-καυσίμου, δύο καυσίμων και ηλεκτρικών λεβήτων, στροβιλογεννήτριες, με πίεση αντίθλιψης, με στρόβιλος συμπύκνωσης με απομάστευση, τουρμπίνες καυσίμων και κινητήρες εσωτερικής καύσης και τέλος, βαλβίδες και εναλλάκτες θερμότητας. Όλα τα παραπάνω αποτελούν στοιχεία που απαρτίζουν τον εξοπλισμό παραγωγής ενέργειας, δηλαδή: ατμού, ζεστού νερού, ηλεκτρισμού και συμπιεσμένου αέρα.

Στα πλαίσια του σχεδιασμού μιας διεργασίας που θα σέβεται το περιβάλλον, το *ARIANE* επιτρέπει επίσης τη μοντελοποίηση των ρύπων, των εκπομπών αερίων όπως οξειδίων του αζώτου, οξειδίων του θείου, μονοξειδίων και διοξειδίων του άνθρακα και των στερεών σωματιδίων. [66]

3.3 Ανάλυση κύκλου ζωής

Η επεξεργασία και ανάλυση των αποτελεσμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε στο *SimaPro*. Τα αρχικά *SimaPro* αντιστοιχούν στο «*System for Integrated Environmental Assessment of Products*». Το *SimaPro* είναι ένα ευρύτατα χρησιμοποιούμενο λογισμικό όπου προσφέρει εύκολη μοντελοποίηση των συστημάτων που εξετάζονται, αναλύει και ελέγχει τις περιβαλλοντικές πληροφορίες για τα υπό εξέταση προϊόντα και υπηρεσίες. Μέσω αυτού του προγράμματος μπορούν εύκολα να αναπαρασταθούν και να αναλυθούν σύνθετοι κύκλοι ζωής με συστηματικό τρόπο που καλύπτει πλήρως τις προδιαγραφές του προτύπου *ISO 14040*. Οι βάσεις δεδομένων που είναι καταχωρημένες στο *SimaPro* φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 9 Βάσεις δεδομένων που είναι καταχωρημένες στο SimaPro

Βάσεις Δεδομένων	
BUWAL 250	Franklin USA 98
DK Input Output Database 99	IDEMAT 2001
Ecoinvent system processes	Industry data 2.0
Ecoinvent unit processes	LCA Food DK
ETH-ESU 96system processes	Methoda
ETH-ESU 96unit processes	USA Input Output Database 98

Οι βάσεις δεδομένων που αναφέρθηκαν παραπάνω αφορούν το στάδιο της απογραφής δεδομένων. Για το επόμενο στάδιο της εκτίμησης επιπτώσεων οι μέθοδοι που υποστηρίζονται από το *SimaPro* φαίνονται στο πίνακα 10. Η βασική δομή όλων των μεθόδων ακολουθεί απόλυτα την δομή που ορίζουν τα πρότυπα.

Πίνακας 10 Μέθοδοι εκτίμησης επιπτώσεων που υποστηρίζονται από το SimaPro
Μέθοδοι εκτίμησης επιπτώσεων

CML 1992, CML 2000, CML 2001	Cumulative Energy Denmark LCA Food
Eco-Indicator 95, Eco-Indicator 99	Eco-indicator 97 LCA Food
Ecological Scarcity 2006	EDIP, LCA Food
EDIP 2003, EDIP 2007 (draft version)	Cumulative Energy Denmark,
EPS 2000	IPCC 2007, IPCC 2001
IMPACT 2002+	Ecological footprint
BEES	Ecopoints 97
TRACI 2	EDIP/UMIP 97

4. Προσομοίωση μονάδας παραγωγής βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια

4.1 Ροή μάζας

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.4.3 γενικώς, υπάρχουν τρεις μέθοδοι παραγωγής μεθυλεστέρων από έλαια και λίπη:

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

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος πραγματοποίησης της αντίδρασης μετεστεροποίησης όταν η πρώτη ύλη είναι τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια είναι με χρήση βασικού καταλύτη και αλκοόλης με χαμηλό μοριακό βάρος σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (*batch reactor*) .[30] Η βασική κατάλυση είναι από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους καθώς είναι και η πιο οικονομική για πολλούς λόγους:

- Χαμηλή θερμοκρασία (150 °F) και πίεση διεργασίας (20 psi).
- Υψηλό ποσοστό μετατροπής (99%) με ελάχιστες παράλληλες αντιδράσεις και μικρό χρόνο αντίδρασης.
- Άμεση μετατροπή σε μεθυλεστέρες χωρίς να μεσολαβούν ενδιάμεσα στάδια.
- Κοινά υλικά και αντιδραστήρια για τη διεργασία.

Πριν την αναλυτική περιγραφή της μεθόδου συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα οι βασικές πρώτες ύλες και ο καταλύτης που χρησιμοποιούνται.

Πίνακας 11 Πρώτες ύλες της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ

Λίπος	Χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια
Αλκοόλη	Μεθανόλη
Καταλύτης	NaOH

Υπενθυμίζεται ότι η μέθοδος της βασικής κατάλυσης έχει το βασικό μειονέκτημα ότι η αντίδραση της μετεστεροποίησης είναι ευαίσθητη στην παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων και νερού. [30] Η παρουσία νερού στο έλαιο οδηγεί σε υδρόλυση ενώ η παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων σε υψηλές συγκεντρώσεις οδηγεί σε σαπωνοποίηση. Και οι δύο αυτές αντιδράσεις μειώνουν την απόδοση της αντίδρασης παραγωγής βιοντίζελ και καταναλώνουν περισσότερο καταλύτη. Για το λόγο αυτό η διεργασία της προεπεξεργασίας είναι απαραίτητη ώστε να εξασφαλιστεί ότι θα απομακρυνθούν οι ανεπιθύμητες ουσίες πριν την εκτέλεση της αντίδρασης της μετεστεροποίησης.

Όπως προτείνεται και από την βιβλιογραφία [67] έτσι και στη συγκεκριμένη εργασία το χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο θεωρείται ότι δεν περιέχει στερεά υπολείμματα και νερό.

Προεπεξεργασία

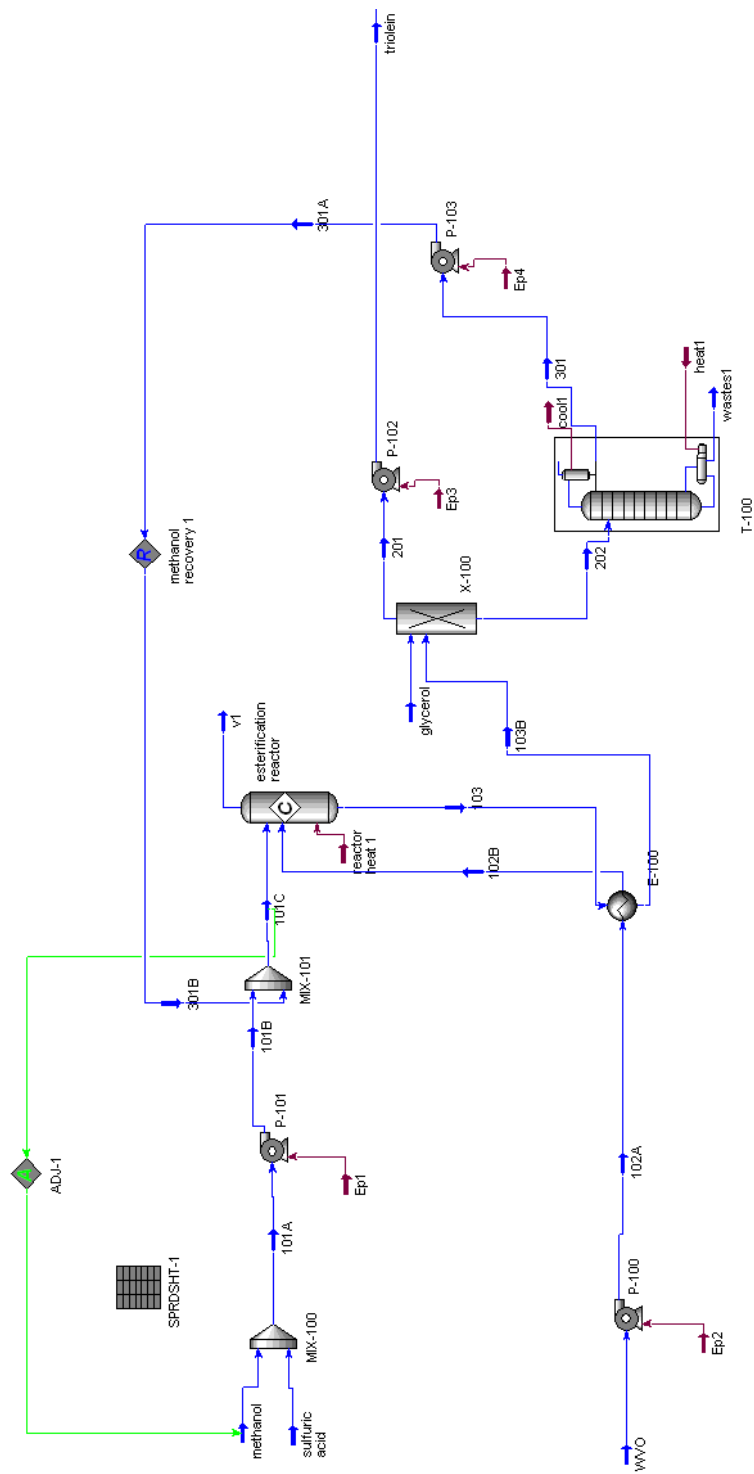
Η όξινη καταλύσιμη εστεροποίηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια διεργασία προεπεξεργασίας που θα οδηγήσει στην μετατροπή των ελεύθερων λιπαρών οξέων σε μεθυλεστέρες. [68] Έπειτα το ήδη προεπεξεργασμένο έλαιο θα πρέπει να μετεστεροποιηθεί με βασικό καταλύτη προς την μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες ώστε να παραχθεί βιοντίζελ.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 16, αρχικά εισέρχεται ένα ρεύμα μεθανόλης (*methanol*) ταυτόχρονα με το ρεύμα του καταλύτη που είναι το θειϊκό οξύ (*sulfuric acid*). Τα δύο αυτά ρεύματα εισέρχονται στη μονάδα: *MIX-100* όπου και αναμιγνύονται. Έπειτα, χρησιμοποιείται μια αντλία ώστε το ρεύμα που έχει προκύψει να έχει την επιθυμητή πίεση 400 KPa για να εισέλθει στον αντιδραστήρα. Το εξερχόμενο ρεύμα από την αντλία εισέρχεται σε αναδευτήρα (*MIX-101*) ώστε να αναμιχθεί με το ρεύμα της ανακυκλωμένης μεθανόλης που δεν έχει αντιδράσει καθώς εισέρχεται σε περίσσεια. Ένα άλλο ρεύμα (*WVO*) παροχής 5000 kg/h και με ποσοστό 94% τριολεΐνης και 6% ελαϊκού οξέος που είναι και η πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ. Το ρεύμα των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων προθερμαίνεται σε έναν εναλλάκτη θερμότητας ώστε να αποκτήσει και αυτό τις κατάλληλες ιδιότητες για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση στις κατάλληλες συνθήκες. Η θερμοκρασία με την οποία εξέρχεται το ρεύμα από τον εναλλάκτη και εισέρχεται στον αντιδραστήρα

είναι 70 C. Τα ρεύματα λοιπόν των πρώτων υλών είναι τώρα πια στις κατάλληλες συνθήκες ώστε να εισέλθουν στον αντιδραστήρα εστεροποίησης όπου τα ανεπιθύμητα ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA) μετατρέπονται σε μεθυλεστέρες. Συνοψίζοντας λοιπόν, η αντίδραση της εστεροποίησης λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία 70 °C, πίεση 400 KPa και μοριακή αναλογία 6:1 μεθανόλη προς έλαιο, παρουσία 5 % w/w καταλύτη (θειικού οξέος) σε μεθανόλη. Τα προϊόντα της αντίδρασης της εστεροποίησης εισέρχονται στον εναλλάκτη θερμότητας E-100 όπου ψύχονται σε θερμοκρασία 45 °C. Έπειτα στέλνονται σε διαχωριστήρα μαζί με ένα ρεύμα καθαρής γλυκερόλης (*glycerol*). Η γλυκερόλη χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του θειικού οξέος και του νερού από το τελικό προϊόν. Από τον διαχωριστήρα εξέρχονται δύο ρεύματα, το ρεύμα της κορυφής που είναι το επεξεργασμένο τηγανέλαιο και αποτελείται πια κυρίως από τριολεΐνη (ρεύμα 201) και το ρεύμα που εξέρχεται από την βάση του διαχωριστήρα (X-100) το οποίο στέλνεται απευθείας στην αποστακτική στήλη T-100. Το ρεύμα της τριολεΐνης που τώρα πια δεν περιέχει ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι έτοιμο να χρησιμοποιηθεί στην κύρια διεργασία παραγωγής βιοντίζελ, πρώτα όμως εισέρχεται σε μια αντλία ώστε να αποκτήσει την επιθυμητή πίεση (400 KPa). Το ρεύμα 202 που εισέρχεται στην αποστακτική στήλη, περιέχει τα υπόλοιπα συστατικά, δηλαδή μεθανόλη, γλυκερόλη, νερό και θειικό οξύ. Η αποστακτική στήλη T-100 αποτελείται από οχτώ θεωρητικές βαθμίδες και είναι απαραίτητη προκειμένου να ανακτηθεί η μεθανόλη που δεν αντέδρασε και να οδηγηθεί στην μονάδα ανακύκλωσης (ρεύμα 301). Τα υπόλοιπα συστατικά (μεθανόλη, γλυκερόλη θειικό οξύ και νερό) εξέρχονται από τον πάτο της αποστακτικής στήλης ως απόβλητα της διεργασίας (wastes 1)

Πίνακας 12 Βασικά χαρακτηριστικά των κυριότερων ρευμάτων της προεπεξεργασίας

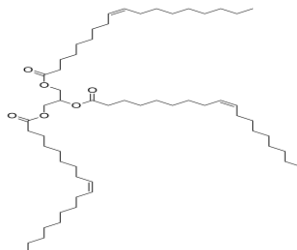
	Ρεύματα εισροών			Ρεύματα εκροών
	Methanol	Sulfuric Acid	WVO	Wastes 1
Πίεση (kPa)	101.3	101.3	101.3	30
Θερμοκρασία (°C)	25	25	25	95
Ροή μάζας (Kg/hr)	73	55	5000	603.1
<i>Αναλογία συστατικών</i>				
Μεθανόλη	1	0	0	0,05
Τριολεΐνη	0	0	0,94	0
Ελαϊκό οξύ	0	0	0,06	0
Θειικό οξύ	0	1	0	0,09
Γλυκερόλη	0	0	0	0,83
Ελαϊκό μεθύλιο	0	0	0	0
H ₂ O	0	0	0	0,03



Σχήμα 16 Διάγραμμα της προεπεξεργασίας όπως προσομοιώθηκε στο Aspen Hysys

Κύρια Διεργασία

Το αποτέλεσμα της διαδικασίας της προεπεξεργασίας του τηγανελαίου είναι ένα ρεύμα που αποτελείται κυρίως από τριολεΐνη. Η τριολεΐνη είναι ένα συμμετρικό τριγλυκερίδιο που αποτελείται από γλυκερόλη και τρεις μονάδες ακόρεστου λιπαρού οξέος, ελαϊκό οξύ.



Σχήμα 17 Χημική δομή τριολεΐνης

Όπως φαίνεται στο σχήμα 18, αρχικά εισέρχεται ένα ρεύμα μεθανόλης (*methanol 2*) ταυτόχρονα με το ρεύμα του καταλύτη που είναι το καυστικό νάτριο (*NaOH*). Τα δύο αυτά ρεύματα εισέρχονται στη μονάδα: *MIX-102* όπου και αναμιγνύονται. Έπειτα, χρησιμοποιείται μια αντλία ώστε το ρεύμα που έχει προκύψει να έχει την επιθυμητή πίεση *400 KPa* για να εισέλθει στον αντιδραστήρα. Το εξερχόμενο ρεύμα από την αντλία εισέρχεται σε αναδευτήρα (*MIX-103*) ώστε να αναμιχθεί με το ρεύμα της ανακυκλωμένης μεθανόλης που δεν έχει αντιδράσει καθώς εισέρχεται σε περίσσεια. Εν συνεχεία, το επεξεργασμένο ρεύμα τριολεΐνης αναμιγνύεται (*MIX-104*) με ένα ρεύμα ανακυκλωμένης τριολεΐνης. Η ανακύκλωση της τριολεΐνης δεν εφαρμόζεται συχνά στη βιβλιογραφία ωστόσο προτείνεται από τους *Sérgio Morais et.al 2010* πως το ρεύμα τριολεΐνης που δεν αντιδρά, καθώς η μετατροπή της αντίδρασης μετεστεροποίησης είναι πρακτικά αδύνατον να γίνει σε ποσοστό *100%*, μπορεί να ανακυκλωθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί. [30] Η τριολεΐνη πριν εισέλθει στον αντιδραστήρα θερμαίνεται ώστε όταν εισέλθει στον αντιδραστήρα να έχει την κατάλληλη θερμοκρασία *60 °C*. Η θερμοκρασία αυτή επιλέγεται καθώς είναι κοντά στο σημείο βρασμού της αλκοόλης και επωφελεί την αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης. [69] Το ρεύμα *400 B* της συνολικής τριολεΐνης μαζί με το ρεύμα *401 C* που περιέχει τη συνολική ποσότητα μεθανόλης αναμειγμένη με τον καταλύτη, εισέρχονται στον αντιδραστήρα μετεστεροποίησης όπου πραγματοποιείται η αντίδραση σε θερμοκρασία *60 °C* και πίεση *400 KPa*. Είναι σύνηθες στις αντιδράσεις μετεστεροποίησης να προστίθεται η αλκοόλη σε μεγαλύτερη μοριακή αναλογία από την θεωρητική που ορίζεται από την

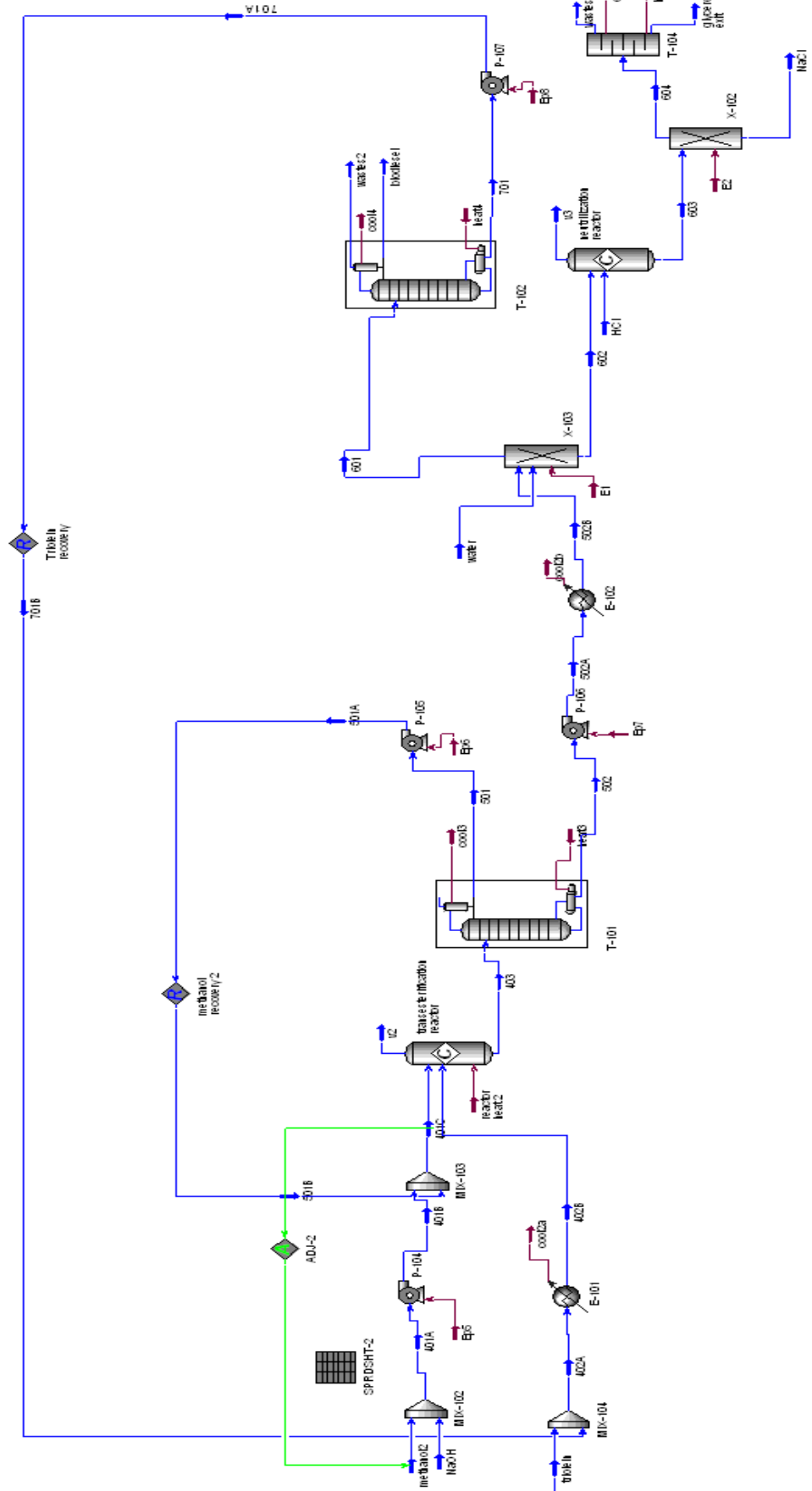
στοιχειομετρία της αντίδρασης που είναι 3:1 για να εξασφαλισθεί ο σχηματισμός των μεθυλεστέρων. Για τον λόγο αυτό, η αναλογία της μεθανόλης / τριολεΐνης στην συγκεκριμένη αντίδραση είναι 7:1, παρουσία 3% w/w NaOH σε μεθανόλη. Τα προϊόντα της αντίδρασης της μετεστεροποίησης τροφοδοτούνται απευθείας στην αποστακτική στήλη *T-101* που είναι πέντε θεωρητικών βαθμίδων όπου διαχωρίζεται η μεθανόλη που ήταν σε περίσσεια από τα υπόλοιπα συστατικά σε ποσοστό 97% και αναλογία αναρροής 1. Η μεθανόλη που εξέρχεται από την κορυφή της αποστακτικής στήλης ανακυκλώνεται για να συμμετάσχει ξανά στην αντίδραση της μετεστεροποίησης. Από τον πυθμένα της στήλης εξέρχεται το ρεύμα 302 που αποτελείται κυρίως από βιοντίζελ και γλυκερόλη η οποία είναι και το κύριο παραπροϊόν της διεργασίας. Το ρεύμα αυτό εισάγεται σε αντλία (*P-105*) και έπειτα θερμαίνεται (*E-102*). Ο καθαρισμός του προϊόντος από την γλυκερόλη γίνεται με χρήση νερού. Η γλυκερόλη έχει πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό και έτσι είναι εύκολο να διαχωριστεί. Για τον διαχωρισμό αυτό, χρησιμοποιείται ένας διαχωρηστήρας (*X-103*) από τον οποίο εξέρχεται από την κορυφή το ρεύμα 601 που περιέχει κυρίως το τελικό προϊόν και την τριολεΐνη που δεν αντέδρασε. Ενώ από τον πυθμένα εξέρχεται το ρεύμα 602 που περιλαμβάνει όλα τα υπόλοιπα συστατικά (NaOH, γλυκερόλη, νερό). Το ρεύμα της κορυφής τροφοδοτείται σε αποστακτική στήλη τεσσάρων θεωρητικών βαθμίδων με μερικό συμπυκνωτήρα. Το βιοντίζελ ανακτάται από τον πυθμένα του συμπυκνωτήρα σε καθαρότητα 99.8% . Από την κορυφή του μερικού συμπυκνωτήρα εξέρχεται ένα ρεύμα αποβλήτων (*wastes 2*) όπου αποτελείται κυρίως από μεθανόλη αλλά και τριολεΐνη και βιοντίζελ που δεν ήταν δυνατόν να διαχωριστούν ώστε να ανακτηθούν. Από την βάση της αποστακτικής στήλης εξέρχεται το ρεύμα της τριολεΐνης (*ρεύμα 701*) που στέλνεται στη συνέχεια στη μονάδα ανακύκλωσης για να επαναχρησιμοποιηθεί η τριολεΐνη που δεν αντέδρασε στην αντίδραση της μετεστεροποίησης. Τονίζεται ότι ανακτάται το 100% της τριολεΐνης. Στις περισσότερες διεργασίες, όταν χρησιμοποιείται ένας αλκαλικός καταλύτης πρέπει πάντα πριν εξέλθει από την μονάδα να εξουδετερωθεί. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται HCl το οποίο εισέρχεται σε αντιδραστήρα ταυτόχρονα με το ρεύμα που εξέρχεται από τη βάση του διαχωριστήρα (*X-103*). Το HCl προστίθεται σε στοιχειομετρική αναλογία ως προς το NaOH λόγω της στοιχειομετρίας της αντίδρασης εξουδετέρωσης που είναι 1:1. Το προϊόν της αντίδρασης της εξουδετέρωσης είναι το άλας χλωριούχο νάτριο (NaCl), το οποίο εξέρχεται από την αντιδραστήρα στο ρεύμα 603 μαζί με τα υπόλοιπα συστατικά που είχαν εξέλθει από

τον πυθμένα του διαχωριστήρα. Το ρεύμα αυτό εισέρχεται σε νέο διαχωριστήρα (X-104) η χρησιμότητα του οποίου έγκειται στον διαχωρισμό του NaCl από τα υπόλοιπα συστατικά. Το χλωριούχο νάτριο εξέρχεται λοιπόν από τον πυθμένα της διεργασίας σε καθαρότητα 99%. Τα υπόλοιπα συστατικά εξέρχονται από την κορυφή του διαχωριστήρα στέλνονται σε μια αποστακτική στήλη (*shortcut distillation column, T-104*) για περαιτέρω καθαρισμό. Από τον πυθμένα αυτής της αποστακτικής στήλης εξέρχεται η γλυκερόλη σε καθαρότητα 100%. Τονίζεται ότι η γλυκερόλη είναι απαραίτητο να εξέλθει καθαρή καθώς αποτελεί το κύριο παραπροϊόν της διεργασίας οπότε δεν θα αποτελεί απόβλητο, αλλά θα επαναχρησιμοποιηθεί. Από την κορυφή, εξέρχεται ένα ρεύμα αποβλήτων (*wastes 3*) το οποίο περιέχει μικρή ποσότητα νερού και μεθανόλης.

Σημειώνεται ότι σε όλα τα διαγράμματα της προσομοιωμένης διεργασίας (σχήματα 16,18,20,21) πριν από κάθε αντιδραστήρα έχει προστεθεί μια μονάδα *Adjust* η οποία ρυθμίζει ότι πάντα στην είσοδο του αντιδραστήρα θα εισέρχεται η μεθανόλη στην επιθυμητή στοιχειομετρική αναλογία. Υπενθυμίζεται ότι στην αντίδραση εστεροποίησης, στο στάδιο της προεπεξεργασίας του ελαίου η αναλογία μεθανόλης προς έλαιο είναι 5:1 ενώ στην αντίδραση μετεστεροποίησης η αντίστοιχη αναλογία είναι 7:1.

Πίνακας 13 Βασικά χαρακτηριστικά των κυριότερων ρευμάτων της κύριας διεργασίας

	Ρεύματα εισροών				Ρεύματα εκροών				
	Methanol 2	NaOH	Water	HCl	Wastes 2	Wastes3	Biodiesel	Glycerol	Nacl
Πίεση (kPa)	101.3	101.3	101.3	101.3	10	40	10	50	110
Θερμοκρασία (°C)	25	25	25	25	215	76	215	263	60
Ροή μάζας (Kg/hr)	512.7	20	50	20	28,3	33,5	5019	487	29,2
<i>Αναλογία συστατικών</i>									
Μεθανόλη	1	0	0	0	0.23	0.07	0,0006	0	0
Τριολεΐνη	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0
NaOH	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Γλυκερόλη	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Ελαϊκό μεθύλιο	0	0	0	0	0,67	0	0,9994	0	0
H ₂ O	0	0	1	0	0	0.93	0	0	0
HCl	0	0	0	1	0	0	0	0	0,0066
NaCl	0	0	0	0	0	0	0	0	0,9934



Σχήμα 18 Διάγραμμα της κύριας διεργασίας όπως προσομοιώθηκε στο Aspen Hysys

4.2 Ροή ενέργειας

Για να λειτουργήσουν όλες οι παραπάνω μονάδες που περιγράφηκαν απαιτείται ενέργεια.

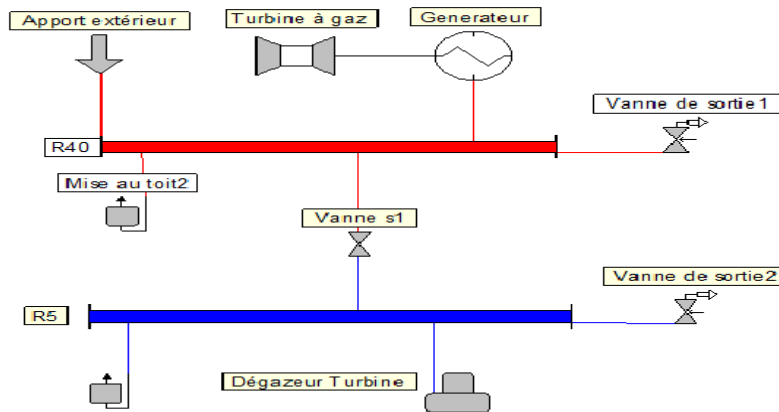
Χρησιμοποιώντας κάποιο συγκεκριμένο τύπο βοηθητικής παροχής στο *AspenHysys* αυτόματα υπολογίζεται το ποσό ενέργειας που απαιτείται για την επίτευξη του στόχου κάθε μονάδας. Η μορφή της ενέργειας που θα χρησιμοποιηθεί επιλέγεται από τον χρήστη. Στην συγκεκριμένη διεργασία για τη λειτουργία όλων των αντλιών χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρική ενέργεια. Για τις διεργασίες όπου απαιτούνταν αύξηση της θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε ατμός χαμηλής πίεσης (*LP steam*) ενώ για τις διεργασίες που απαιτούνταν μείωση της θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε νερό ως ψυκτικό μέσο (*cooling water*). Τα ρεύμα της ενέργειας στα σχήματα 16 και 18 παρουσιάζονται με κόκκινο χρώμα.

Για την προσομοίωση της διεργασίας παραγωγής ενέργειας χρησιμοποιήθηκε ο ενεργειακός προσομοιωτής *ARIANE* με σκοπό την ποσοτικοποίηση των πρωταρχικών αναγκών της διεργασίας σε ενέργεια αλλά και των εκπεμπόμενων ρύπων που προκύπτουν από την διεργασία αυτή.

Ο αεροστρόβιλος είναι μια μονάδα που επιτρέπει την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και αερίων με τη χρήση ενός καυσίμου. Από τεχνικής σκοπιάς η λειτουργία του αεροστροβίλου πραγματοποιείται σε τρεις φάσεις: φάση συμπίεσης (*compression phase*), φάση καύσης (*combustion phase*) και φάση χαλάρωσης (*relaxation phase*). Το καύσιμο που χρησιμοποιείται για την λειτουργία του αεροστροβίλου είναι το φυσικό αέριο.

Η παραγόμενη ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ατμού, ή ζεστού νερού χρησιμοποιώντας τη συσκευή που ονομάζεται «εναλλάκτης ανάκτησης» (*recovery exchanger*). Ο εναλλάκτης ανάκτησης παράγει τον ατμό ή το ζεστό νερό σε ένα καθορισμένο δίκτυο της διεργασίας με εναλλαγή θερμότητας μεταξύ των καυσαερίων που εξέρχονται από τον λέβητα.

Η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται κατά τη διάρκεια της τρίτης φάσης (*relaxation phase*) η οποία αποτελείται από την εκτόνωση των αερίων που έχουν παραχθεί στην δεύτερη φάση (*combustion phase*) περνώντας μέσα από τον στρόβιλο. Στο σχήμα 19 φαίνεται η μονάδα του αεροστρόβιλου όπως προσομοιώθηκε στην επιφάνεια του λογισμικού *ARIANE*



Σχήμα19 Σχηματική απεικόνιση του αεροστρόβιλου στο ARIANE

Σους πίνακες 14 και 15 παρουσιάζονται ο τύπος και η ποσότητα της ενέργειας που απαιτούν για την λειτουργία τους οι βοηθητικές παροχές τόσο στην κύρια διεργασία όσο και στην προεπεξεργασία.

Πίνακας14 Κατανάλωση ενέργειας στην διεργασία της προεπεξεργασίας

	Αντιδραστήρες	Αποστακτικές στήλες	Αντλίες			
	εστεροποίησης	T-100	P-100	P-101	P-102	P-103
Ατμός (LP steam) Kg	79.58	1486	-	-	-	-
Ηλεκτρική Ενέργεια KW	-	-	0.3865	0.0135	0.261	0.1668

Πίνακας15 Κατανάλωση ενέργειας στην κύρια διεργασία

	Εναλλάκτες θερμότητας		Αντιδραστήρας	διαχωρηστές		Αποστακτικές στήλες			Αντλίες			
	E-101	E-102	Μεταεστεροποίησης	X-102	X-103	T-101	T-102	T-104	P-104	P-105	P-106	P-107
Ατμός (LP steam) Kg	0.03	-	-	-	31,52	1908	3.330	2.382	-	-	-	-
Νερό (cooling water) Kg	-	105.474	25.643	7.951	-	-	-	-	-	-	-	-
Ηλεκτρική Ενέργεια KW	-	-	-	-	-	-	-	-	0,075	0,104	0,457	0,039

4.3 Παράμετροι εξοπλισμού

Οι επιμέρους διεργασίες που απαρτίζουν την μονάδα παραγωγής βιοντίζελ είναι μονάδες του είδους: αντιδραστήρες, εναλλάκτες θερμότητας, αντλίες, αποστακτικές στήλες και διαχωριστήρες. Τα βασικά χαρακτηριστικά και οι παράμετροι λειτουργίας των περισσότερων επιμέρους μονάδων της διεργασίας παρουσιάζονται στον πίνακα 16.

Πίνακας 16 Παράμετροι λειτουργίας όλων των επιμέρους μονάδων παραγωγής βιοντίζελ

Αντλίες	Προεπεξεργασία				Κύρια διεργασία			
	P-100	P-101	P-102	P-103	P-104	P-105	P-106	P-107
Αποδοτικότητα	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%
Ροή (L/s)	1.068	0.037	1.067	0.363	0.21	0.274	2.207	0.078
Πίεση in (KPa)	101.3	101.3	200	28	101.3	28	30	15
Πίεση out (Kpa)	400	400	400	400	400	400	200	400
Εναλλάκτες θερμότητας	E100				E200		E300	
Επιφάνεια (m ²)	0.4				0.065		9.289	
Απόδοση (kW/h)	6.305				-0.67		581	
Shell in (°C/kPa)	26/400 , 70 /400				58/400		217.4/400	
Shell out (°C/kPa)	45/400 , 45/400				60/400		60/400	
Αντιδραστήρες	Εστεροποίησης				Μετεστεροποίησης		Εξουδετέρωσης	
T(°C)	70				60		167	
P(kPa)	400				400		101	
Διάμετρος (m)	0,6096				0,762		0,3048	
Ύψος/Μάκρος (m)	3,048				3,2004		2,1336	
Στήλες	T100				T101		T102	
Εφαρμογή	Απόσταξη				Απόσταξη		Απόσταξη	
Διάμετρος (m)	1,54				1,54		1,52	
Ύψος(m)	12,34				12,34		6,86	

4.4 Εκτίμηση κόστους

Είναι σημαντικό στο σημείο αυτό να τονισθεί ότι στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία δεν έλαβε χώρα μια ενδελεχής και ολοκληρωμένη ανάλυση κόστους της διεργασίας. Όπως έχει αναφερθεί και νωρίτερα στόχος της παρούσας μελέτης είναι η εκτίμηση των επιπτώσεων της μονάδας παραγωγής βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια. Ωστόσο μια μονάδα παραγωγής που θα είχε άριστο περιβαλλοντικό αποτύπωμα αλλά τεράστιο κόστος δεν θα ήταν βιώσιμη άρα δεν θα είχε λόγο ύπαρξης. Έτσι στα πλαίσια μιας ολοκληρωμένης μελέτης που έχει ως γνώμονα την αειφορία πραγματοποιήθηκε μια απλή ανάλυση κόστους της διεργασίας, με τη χρήση του λογισμικού *Aspen Hysys Economic Evaluation*, του κόστους του εξοπλισμού και της απόκτησης των πρώτων υλών. Το συγκεκριμένο λογισμικό επιτρέπει την γρήγορη ανάλυση και τροποποίηση των δεδομένων παρέχοντας όλες τις πληροφορίες για τις τεχνικές προδιαγραφές για μια διεργασία που έχει ήδη προσομοιωθεί. Επίσης παρέχει γρήγορη οικονομική αξιολόγηση των δεδομένων.

Πριν την οικονομική ανάλυση έγιναν οι εξής παραδοχές:

- Οι ώρες λειτουργίας (ανά έτος) της μονάδας είναι 8000h/yr
- Η λειτουργική μονάδα της διεργασίας είναι 5000kg/h
- Σύμφωνα με τα παραπάνω η δυναμικότητα της διεργασίας είναι: 40.000tn/year
- Όλα τα κόστη που αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα έχουν αντληθεί από τα <http://www.biodiesel.org> και <http://www.icispricing.com/>

Πίνακας 17 Τιμές πρώτων υλών

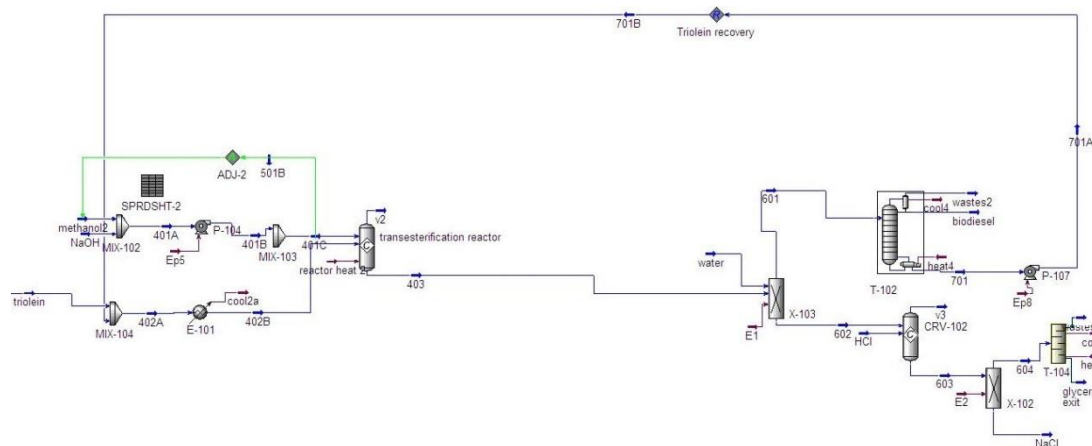
Πρώτες ύλες	Τιμή (\$ /ton)
Ροή μάζας	
Μεθανόλη	180
Τηγανέλαια	200
Θειϊκό οξύ	60
Γλυκερόλη	750
Καυστικό νάτριο	4000
Υδροχλώριο	130
Ροή ενέργειας	
Ατμός χαμηλής πίεσης	27.7
Ψυκτικό νερό	0.0148/m ³
Ηλεκτρική ενέργεια	0.06/KWh

Το κόστος του εξοπλισμού υπολογίστηκε **699.100 \$** και το κόστος των πρώτων υλών **9.142.029 \$/year**.

4.5 Εναλλακτικά σενάρια

4.5.1 Χωρίς ανακύκλωση της μεθανόλης στην κύρια διεργασία

Σε αυτό το σενάριο εξετάστηκε το ενδεχόμενο της παράλειψης της μονάδας ανακύκλωσης της μεθανόλης στην κύρια διεργασία. Πιο συγκεκριμένα, το ρεύμα 403 που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα μετεστεροποίησης οδηγείται απευθείας στον διαχωριστήρα ώστε να διαχωριστούν ο καταλύτης, τα απόβλητα και το τελικό προϊόν. Εφόσον δεν γίνεται ανακύκλωση της μεθανόλης, δεν χρειάζεται και να διαχωριστεί η ποσότητα της μεθανόλης που δεν αντέδρασε. Για τον λόγο αυτό, δεν χρησιμοποιείται η αποστακτική στήλη T-101 αλλά και η αντλία P-105. Σκοπός αυτού του σεναρίου είναι να μειωθούν οι ενεργειακές απαιτήσεις της διεργασίας.

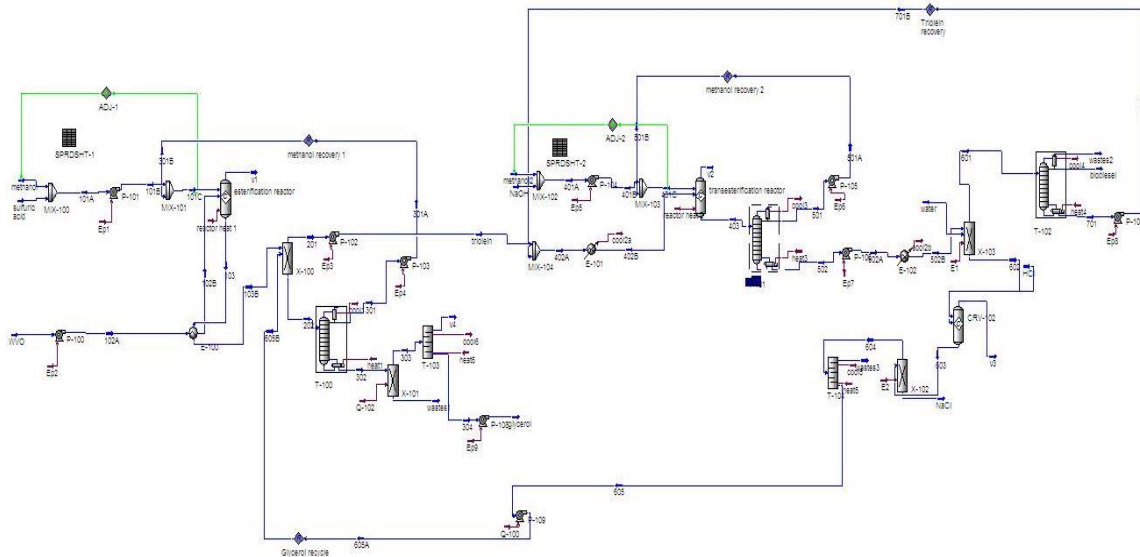


Σχήμα 20 Διάγραμμα της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ χωρίς τη μονάδα ανακύκλωσης της μεθανόλης όπως προσομοιώθηκε στο Aspen Hysys

4.5.2 Με ανακύκλωση της γλυκερόλης

Σε αυτό το σενάριο εξετάστηκε το ενδεχόμενο της προσθήκης μιας μονάδας ανακύκλωσης με τη βοήθεια της οποίας η ποσότητα της γλυκερόλης που εξέρχεται από την αποστακτική στήλη T-104 ανακυκλώνεται και εισέρχεται στον διαχωριστήρα

X-100 στο κομμάτι της προεπεξεργασίας. Για να επιτευχθεί η ανακύκλωση προστίθεται στην μονάδα η αντλία P-109. Επίσης, στο σενάριο αυτό έχει προστεθεί μια μονάδα καθαρισμού της γλυκερόλης που εξέρχεται από την αποστακτική στήλη T-100 ενώ στο βασικό σενάριο η γλυκερόλη εξέρχονταν στο ρεύμα των αποβλήτων (*wastes 1*). Όπως φαίνεται και στο σχήμα 21 για τον καθαρισμό της γλυκερόλης προστίθεται ο διαχωριστήρας X-101 από τον πυθμένα της οποίας εξέρχονται ως απόβλητα η μεθανόλη, το θειϊκό οξύ και το νερό. Τα υπόλοιπα συστατικά εξέρχονται από την κορυφή του διαχωριστήρα και στέλνονται σε μια αποστακτική στήλη (*shortcut distillation column, T-100*) για περαιτέρω καθαρισμό. Από τον πυθμένα αυτής της αποστακτικής στήλης εξέρχεται η γλυκερόλη σε καθαρότητα 100%. Τονίζεται ότι η γλυκερόλη είναι απαραίτητο να εξέλθει καθαρή καθώς αποτελεί το κύριο παραπροϊόν της διεργασίας.



Σχήμα 21 Διάγραμμα της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ με ανακύκλωση της γλυκερόλης όπως προσομοιώθηκε στο Aspen Hysys

Η χρήση του βιοντίζελ ως καύσιμο μεταφοράς είναι σίγουρα φιλική προς το περιβάλλον. Παρόλ'αυτά είναι αναγκαία και η μελέτη του κατά πόσο είναι βλαβερή ή όχι για το περιβάλλον η μέθοδος παραγωγής του βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια. Η μελέτη αυτή θα μπορούσε να επιτευχθεί με τη χρήση του εργαλείου της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής ώστε να μελετηθεί διεξοδικά το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της διεργασίας παραγωγής του βιοντίζελ.

5. Μεθοδολογία Ανάλυσης Κύκλου Ζωής

Η αξιολόγηση του κύκλου ζωής της μονάδας παραγωγής βιοντίζελ εστιάζει στη λειτουργία της μονάδας. Μιας πλήρης ΑΚΖ θα περιλάμβανε την κατασκευή, λειτουργία και κατεδάφιση της εγκατάστασης «από το λίκνο μέχρι τον τάφο» (“*from cradle-to-grave*”). Η ΑΚΖ διεκπεραιώθηκε με τη χρήση του λογισμικού *SimaPro 7.1* και τη μέθοδο αξιολόγησης *IMPACT 2002+*.

5.1 Προσδιορισμός σκοπού και αντικείμενου

Σκοπός

Σκοπός της συγκεκριμένης έρευνας είναι η αξιολόγηση του Κύκλου Ζωής μιας μονάδας παραγωγής βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια παρουσία βασικού καταλύτη. Στόχος της εργασίας είναι η ανάλυση της χρήσης πρώτων υλών για την παραγωγή βιοντίζελ αλλά και των εκπομπών τόσο της ίδιας της διεργασίας όσο και της διεργασίας παραγωγής της ενέργειας που απαιτείται για τη λειτουργία της μονάδας. Η συγκεκριμένη εργασία επικεντρώνεται στο στάδιο της παραγωγής του καυσίμου. Στο πλαίσιο αυτό προτείνονται και συγκρίνονται τρεις μέθοδοι παραγωγής βιοντίζελ που είναι οι εξής:

1. Κλασσική μέθοδος παραγωγής βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια με χρήση βασικού καταλύτη.
2. Στην παραπάνω μονάδα αφαιρείται η μονάδα ανακύκλωσης της μεθανόλης.
3. Στην κλασσική μέθοδο προστίθεται μια μονάδα ανακύκλωσης της γλυκερόλης

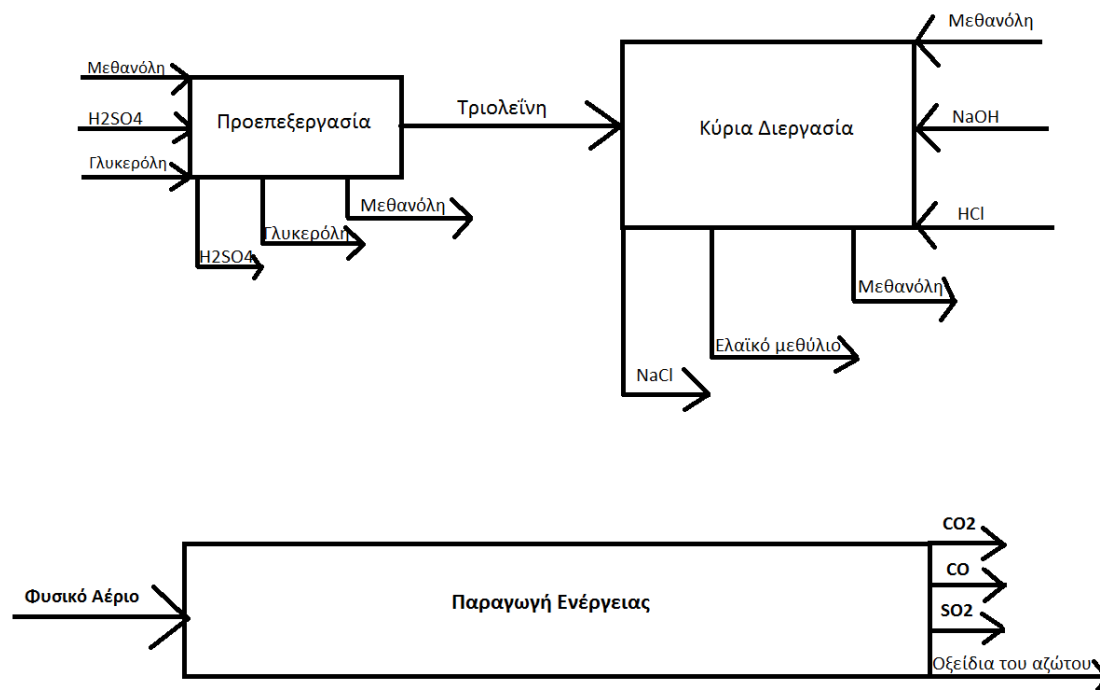
Λειτουργική μονάδα

Η λειτουργική μονάδα που επιλέχθηκε είναι η παραγωγή (εκροή) **5000 kg/h** βιοντίζελ.

5.2 Απογραφή Δεδομένων

Διάγραμμα ροής

Συνοπτικά η διεργασία παραγωγής βιοντίζελ περιλαμβάνει τα εξής στάδια: Τα στάδια αυτά φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα ροής.



Σχήμα 22 Διάγραμμα εισροών και εκροών του συνόλου της διεργασίας

Συλλογή Δεδομένων

Όλα τα δεδομένα που χρειάζονται για το στάδιο της απογραφής δεδομένων και αφορούν τη ροή μάζας έχουν αντληθεί μετά από την προσομοίωση της διεργασίας που έγινε στο *AspenHysys*. Η αναλυτική περιγραφή όλων των ροών μάζας και ενέργειας μεταξύ των λειτουργικών μονάδων περιγράφονται αναλυτικά στην παράγραφο 4.1.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω για να είναι ολοκληρωμένη μελέτη ΑΚΖ χρειάζονται στοιχεία όχι μόνο για το ποσό και το είδος ενέργειας που απαιτείται στη διεργασία για να λειτουργήσουν οι μονάδες της αλλά και για τον τρόπο με τον οποίο παράχθηκε η ενέργεια αυτή. Έτσι, τα δεδομένα που αφορούν την παραγωγή ενέργειας αντλήθηκαν από την προσομοίωση που έγινε στο λογισμικό *ARIANE*. Υπενθυμίζεται ότι οι ενεργειακές ανάγκες της διεργασίας καλύπτονται από μια τουρμπίνα

παραγωγής ατμού (*gas turbine*) η οποία παράγει θερμότητα και ηλεκτρισμό. Η τουρμπίνα αυτή λειτουργεί με φυσικό αέριο.

Στον πίνακα 18 παρατίθενται τα στοιχεία που χρησιμοποιηθήκαν μετά το πέρας της προσομοίωσης ώστε να πραγματοποιηθεί η AKZ στο *SimaPro*. Πιο αναλυτικά, φαίνονται οι ροές εισόδου και εξόδου σε χιλιόγραμμα των χημικών ενώσεων και στοιχείων, Υπενθυμίζεται ότι το φυσικό αέριο χρησιμοποιείται για την παραγωγή ατμού και ενέργειας και αντίστοιχα τα: διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), διοξείδιο του θείου (SO_2), οξείδια του αζώτου και μονοξείδιο του άνθρακα (CO) είναι οι εκπομπές της διεργασίας παραγωγής ενέργειας.

Πίνακας 18 Ποσότητες των εισροών και εκροών της κύριας διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από τηγανέλαια

Εισροές		Εκροές	
	Ποσότητα (Kg)		Ποσότητα (Kg)
Μεθανόλη	586	Μεθανόλη	35,532
		Γλυκερόλη	500
Θεϊκό οξύ	55	Ελαϊκό Μεθύλιο	20
Γλυκερόλη	500	NaCl	29
		Θεϊκό οξύ	55
NaOH	20	CO_2	1,761
HCl	20	SO_2	1,289
Φυσικό αέριο	24.558	Οξείδια του αζώτου	0,0002
		CO	7,046

Ποιότητα Δεδομένων

Δεδομένου ότι το βιοντίζελ παράγεται σε διαφορετικού μεγέθους εγκαταστάσεις από έλαια που διαφέρουν στην ποιότητα και στην προέλευση, έχει καθιερωθεί μια σειρά προτύπων που εγγυάται την απόδοση των μηχανών χωρίς οποιαδήποτε δυσκολία καθώς και περιορίζει περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη χρήση του. Η μέθοδος λοιπόν παραγωγής που προτείνεται στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία είναι απόλυτα εναρμονισμένη με τα διεθνή πρότυπα. Οι συνθήκες λειτουργίας των αντιδραστήρων έχουν οριστεί βάσει των βέλτιστων συνθηκών όπως αυτές προτείνονται από την βιβλιογραφία. Με βάση όλα τα παραπάνω, πραγματοποιώντας τη προσομοίωση προκύπτουν και τα άγνωστα δεδομένα, όπως είναι οι απαιτήσεις σε ενέργεια καθώς και οι ροές εξόδου της διεργασίας. Τέλος, μια σειρά από αντίστοιχες μελέτες που αφορούν την παραγωγή βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια

έχουν λάβει χώρα διεθνώς. Σε αυτές βασίστηκε σε μεγάλο βαθμό η συλλογή στοιχείων που αφορούσε κάποιες παραμέτρους, όπως η πίεση και η θερμοκρασία διαφόρων ρευμάτων. Κάποιες από αυτές τις μελέτες είναι οι παρακάτω:

- A Modular Approach to Sustainability Assessment and Decision Support in Chemical Process Design. (The efficacy of the introduced approach is illustrated by the example of biodiesel process design via alkali catalyst). [71]
- Intensified processes for FAME production from waste cooking oil: A technological review[72]
- Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. [73]
- Simulation and life cycle assessment of process design alternatives for biodiesel production from waste vegetable oils. [30]
- Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS Plant. [24]
- Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production-A review[74]
- Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils [75]
- Process simulation and economic analysis of biodiesel production processes using fresh and waste vegetable oil and supercritical methanol. [76]
- Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. [77]

Παραδοχές

- Γενικώς η AKZ είναι μια τεχνική που στοχεύει στην αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που σχετίζονται με όλα τα στάδια της ζωής ενός προϊόντος ή μιας διεργασίας «από το λίκνο μέχρι τον τάφο» (“*from cradle-to-grave*”), συμπεριλαμβανομένων του τρόπου απόκτησης των πρώτων υλών, την κατασκευή, την διανομή, την διάθεση ή την ανακύκλωση. Στη συγκεκριμένη μελέτη στόχος είναι η εξέταση της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια με βασικό καταλύτη. Στοχεύουμε δηλαδή στη μελέτη των περιβαλλοντικών επιπτώσεων αλλά και στην εύρεση εναλλακτικών μεθόδων που αφορούν αποκλειστικά και μόνο τη

διαδικασία παραγωγής. Το γεγονός ότι δεν εξετάζεται όλος ο κύκλος ζωής του βιοντίζελ δεν σημαίνει ότι η συγκεκριμένη μελέτη έρχεται σε αντίθεση με τις βασικές αρχές της AKZ, απλώς είναι διαφορετικό το πιο έχει οριστεί ως προ μελέτη σύστημα.

- Το κύριο προϊόν της διεργασίας είναι το βιοντίζελ (biodiesel) και το κύριο παραπροϊόν η γλυκερόλη (glycerol). Συνεπάγεται λοιπόν πως οι δύο αυτές ουσίες δεν λαμβάνονται υπόψη στην AKZ. Επίσης, με βάση όσα ειπώθηκαν και παραπάνω δεν λαμβάνεται υπόψη στην AKZ η πρώτη ύλη, δηλαδή: τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια.
- Η κατασκευή του εξοπλισμού και η μεταφορά δεν λαμβάνονται υπόψη σε αυτή τη μελέτη.
- Αντίθετα οι εκπομπές που προκύπτουν από τη διαδικασία παραγωγής της απαιτούμενης ενέργειας λαμβάνονται υπόψη.
- Τα δεδομένα της απογραφής των ροών μάζας λήφθηκαν μέσω του *SimaPro* από τη βάση δεδομένων: *Ecoinvent Database*.
- Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων είναι η IMPACT 2002+ η οποία αναλύεται στην επόμενη παράγραφο.
- Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή (IMPACT2002+) η χρήση και απόθεση του νερού στο σύνολο του κύκλου ζωής δεν έχει περιβαλλοντικό αποτύπωμα, έτσι η χρήση και η απόθεση νερού και στη συγκεκριμένη μελέτη δεν λαμβάνεται υπόψη.

5.3 Εκτίμηση Επιπτώσεων

Σύμφωνα λοιπόν με τη μεθοδολογία της AKZ μετά από το στάδιο της απογραφής δεδομένων, ακολουθεί η διαδικασία εκτίμησης επιπτώσεων όπου καθίσταται δυνατόν να ποσοτικοποιηθεί το περιβαλλοντολογικό αποτύπωμα του συνόλου της διεργασίας ή και κάθε ενός από τα συστατικά που την απαρτίζουν. Στην συγκριμένη διπλωματική εργασία έγινε με τη μέθοδο IMPACT2002+

Το πρώτο στάδιο της συγκεκριμένης διαδικασίας είναι να καταχωρηθούν όλα τα δεδομένα που απογράφηκαν στο προηγούμενο στάδιο στο λογισμικό *SimaPro*. Χρησιμοποιώντας το *SimaPro*, για την ανάλυση μιας διεργασίας πρέπει πρώτα να

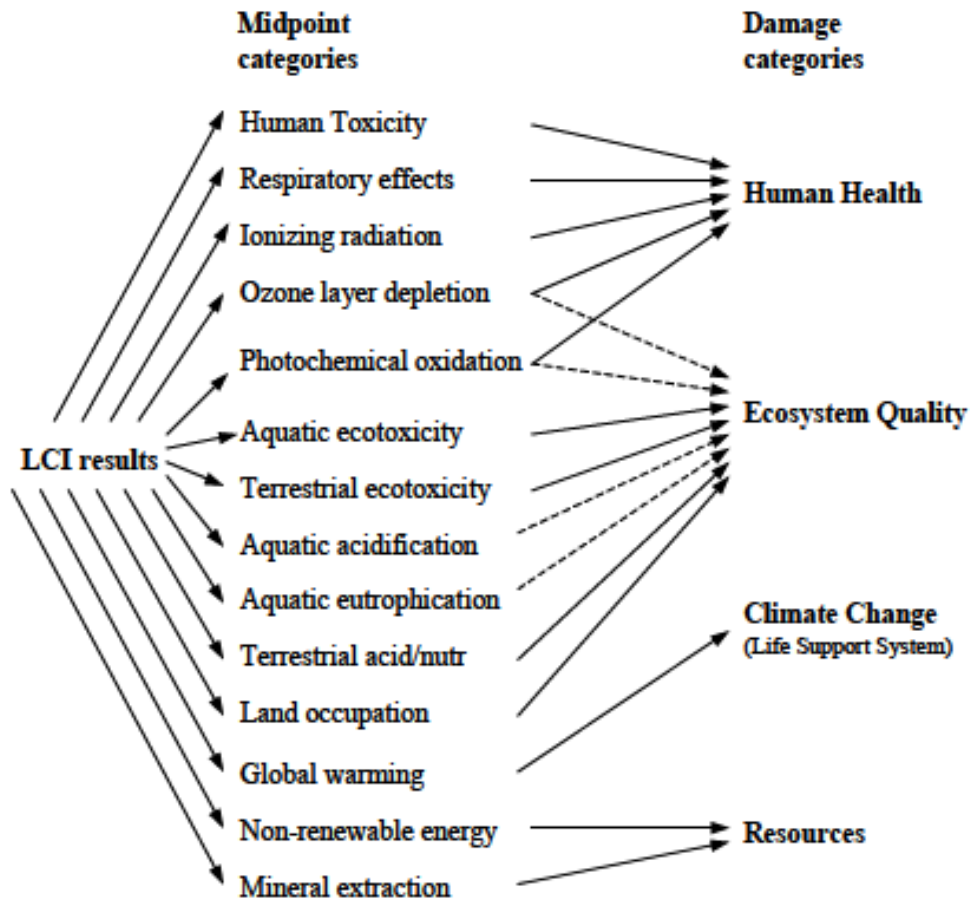
βρεθούν όλα τα στοιχεία που έχουν απογραφεί στις βάσεις δεδομένων του προγράμματος. Αυτό δεν είναι πάντα εφικτό γιατί δεν υπάρχουν όλες οι ενώσεις στις βάσεις δεδομένων. Επίσης η αναζήτηση αυτή παίρνει πολύ χρόνο και συχνά υπάρχουν πολλά στοιχεία με παρόμοια ονόματα οπότε η αναζήτηση δυσχεραίνεται. Για το λόγο αυτό σε κάθε διεργασία απαιτείται συχνά να γίνουν κάποιες παραδοχές όπως αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω προκειμένου να ξεπεραστούν οι τυχόν δυσκολίες. Στον πίνακα 19 φαίνονται τα ονόματα των στοιχείων στο *SimaPro* καθώς και οι μονάδες με τις οποίες καταχωρήθηκαν οι τιμές τους.

Πίνακας 19 Ονόματα των εισροών και εκροών της διεργασίας στο λογισμικό *SimaPro*

Υποκατηγορία	Απογραφή δεδομένων	Ονόματα <i>SimaPro</i>	Μονάδες
Εισροές	Μεθανόλη	Methanol, at plant/GLO S	kg
	Θειικό οξύ	Sulphuric acid, liquid, at plant/RER S	
	Γλυκερόλη	Glycerine, at plant/RNA	
	NaOH	Sodium hydroxide (concentrated) E	
	HCl	Hydrochloric acid from benzene chlorination, at plant/RER S	
Εκροές	Μεθανόλη	Methanol	Kg
	Glycerol	Glycerol	
	Θειικό οξύ	Sulfuric Acid	
	Ελαϊκό Μεθύλιο	Biodiesel*	
	NaCl	Sodium chlorate	
Καύσιμα	Φυσικό αέριο	Heat Natural gas, at industrial furnace	MJ
Εκπομπές	CO ₂	Carbon dioxide	Kg
	SO ₂	Sulphur dioxide	
	Οξειδία του αζώτου	Nitrogen oxides	
	CO	Carbon monoxide	

Αφού καταχωρηθούν όλα τα δεδομένα στο *SimaPro* αναλύονται αυτόματα και τα αποτελέσματα της εκτίμησης επιπτώσεων παρουσιάζονται σε πίνακες και διαγράμματα. Η παραπάνω ανάλυση στη συγκριμένη διπλωματική εργασία γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο Impact 2002+. Με βάση τη μέθοδο αυτή προτείνεται ένας συνδυασμός προσέγγισης της ανάλυσης στις κύριες κατηγορίες επίπτωσης (*mid-point*) αλλά και στις τελικές κατηγορίες επίπτωσης (*end-point*). Για την *mid-point*

ανάλυση προτείνονται 14 κατηγορίες επιπτώσεων οι οποίες ταξινομούνται σε 4 τελικές κατηγορίες οι οποίες φαίνονται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 23 Γενικό πλαίσιο που συνδέει την Απογραφή Δεδομένων (LCI) με την Ανάλυση Επιπτώσεων (LCIA) [78]

Για την αξιολόγηση μιας διεργασίας υπάρχουν δύο συντελεστές που πρέπει να παρθούν υπόψη. Ένας στο mid-point (*mid-point characterization factor*) όπου μετράται σε kg μιας ουσίας αναφοράς και ένας στο damage (*normalized damage factor*) που μετράται σε μονάδες points. Ο πρώτος συντελεστής που αφορά τον χαρακτηρισμό της ουσίας είναι ένας τρόπος παρουσίασης των πιθανών περιβαλλοντικών επιπτώσεων των στοιχείων που έχουν απογραφεί στις συγκεκριμένες συστάσεις που εξετάζονται. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι ο πολλαπλασιασμός της ποσότητας κάθε ουσίας με τον αντίστοιχο συντελεστή χαρακτηρισμού για όλες τις κατηγορίες επιπτώσεων. Έπειτα πραγματοποιείται η κανονικοποίηση η οποία επιτρέπει την τυποποίηση των αποτελεσμάτων του

χαρακτηρισμού για την σύγκριση των επιπτώσεων μιας ουσίας στις διάφορες κατηγορίες.

Πίνακας 20 Ουσίες αναφοράς για τον χαρακτηρισμό και μονάδες μέτρησης σύμφωνα με τη μέθοδο IMPACT 2002+ [78]

Mid-point κατηγορία	Mid-point ουσία αναφοράς	End-point κατηγορία	Μονάδα μέτρησης	Μονάδα κανονικοποίησης
Human Toxicity (carcinogens + non-carcinogens)	Kg_{eq} chloroethylene into air	Human health	DALY	point
Respiratory effects (inorganic)	Kg_{eq} PM2.5 into air			point
Ionizing radiation	Bq_{eq} carbon-14 into air			point
Ozone layer depletion	Kg_{eq} CFC-11 into air			point
Photochemical oxidation (Respiratory organics)	Kg_{eq} ethylene into air			point
Aquatic ecotoxicity	Kg_{eq} triethylene glycol into water	Ecosystem quality	PDF * m^2 * yr	point
Terrestrial ecotoxicity	Kg_{eq} triethylene glycol into water			point
Terrestrial acid/nutri	Kg_{eq} SO ₂ into air			point
Land occupation	M^2_{eq} organic arable land-year			point
Aquatic acidification	Kg_{eq} SO ₂ into air		<i>Under development</i>	-
Aquatic eutrophication	Kg_{eq} PO ₄ ³ into water		<i>Under development</i>	-
Global warming	Kg_{eq} CO ₂ into air	Climate change	Kg_{eq} CO ₂ into air	point
Non-renewable energy	MJ Total primary non-renewable or kg_{eq} crude oil (860kg/m ³)	Resources	MJ	point
Mineral extraction	MJ additional energy or kg_{eq} iron			point

Όπου συγκεκριμένα για την κάθε μονάδα ισχύει:

- **Kg_{eq} Substance x**: (kg equivalent of a reference substance x) εκφράζει το ποσό μιας σύστασης αναφοράς x που αντιστοιχεί στην επίπτωση του εξεταζόμενου ρύπου.
- **DALY**: (Disability Adjusted Life Years) χαρακτηρίζει τη σοβαρότητα της νόσου και αντιπροσωπεύει την θνησιμότητα και τη νοσηρότητα.

- **PDF*m²*yr:** (Potentially Disappeared Fraction of species per m² per year) είναι η μονάδα για την μέτρηση της επίπτωσης στο οικοσύστημα και αντιπροσωπεύει το ποσοστό των ειδών που εξαφανίστηκαν από ένα τετραγωνικό μέτρο της επιφάνεια της γης σε διάστημα ενός χρόνου.
- **point:** Η μονάδα αυτή αντιστοιχεί στη μονάδα “pers*yr”. και αντιπροσωπεύει τη μέση επίπτωση σε μια συγκεκριμένη κατηγορία που προκλήθηκε από ένα άτομο στη διάρκεια ενός χρόνου στην Ευρώπη.

Στο στάδιο της εκτίμησης επιπτώσεων το πιο σημαντικό είναι η κατασκευή του πίνακα χαρακτηρισμού. Στον πίνακα 21 φαίνεται η διαδικασία που ακολουθείται για την ποσοτικοποίηση της επίπτωσης κάθε συστατικού σε κάθε κατηγορία.

Πίνακας 21 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις με βάση το συντελεστή χαρακτηρισμού κάθε συστατικού σε όλες τις κατηγορίες.

	Συστατικό 1	Συστατικό 2	Συστατικό 3	..	Συστατικό j
Κατηγορία 1	Impact _{1,1}	Impact _{2,1}	Impact _{3,1}	..	Impact _{j,1}
Κατηγορία 2	Impact _{1,2}	Impact _{2,2}	Impact _{3,2}	..	Impact _{j,2}
Κατηγορία 3	Impact _{1,3}	Impact _{2,3}	Impact _{3,3}	..	Impact _{j,3}
...
Κατηγορία k	Impact _{1,k}	Impact _{2,k}	Impact _{3,k}	..	Impact _{j,k}

Η περιβαλλοντική επίπτωση ποσοτικοποιείται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{Impact}_{j,k} = F_{j,k} M_j \quad (1)$$

Όπου:

$F_{j,k}$ = Συντελεστής χαρακτηρισμού του συστατικού j στην κατηγορία k

M_j = Ποσότητα ροής μάζας που εκπέμπεται ή προέρχεται από το συστατικό j

$\text{Impact}_{j,k}$ = Περιβαλλοντική Επίπτωση (*Environmental Impact*) του συστατικού j στην κατηγορία k

Μετά την εφαρμογή της μεθόδου της ανάλυσης κύκλου ζωής οι παράγοντες M_j και $E_{j,k}$ είναι γνωστοί. Εφαρμόζοντας την εξίσωση (2) οι συντελεστές χαρακτηρισμού όλων των συστατικών ανακτούνται.

$$FI_{j,k} = \frac{E_{j,k}}{M_j} \quad (2)$$

Κατηγοριοποίηση (Classification)

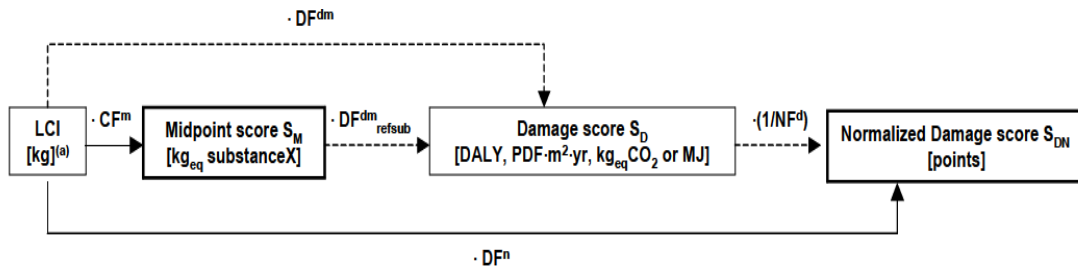
Σύμφωνα με την μέθοδο *IMPACT 2002+*

υπάρχουν 14 κατηγορίες επιπτώσεων οι οποίες είναι οι εξής:

- Τοξικότητα στον άνθρωπο: καρκινογόνους και μη καρκινογόνους (*human toxicity: carcinogens + non carcinogens*)
- Επιδράσεις στο αναπνευστικό σύστημα λόγω των ανόργανων ουσιών (*respiratory effects due to inorganics*),
- Ιονίζουσα ακτινοβολία (*ionizing radiation*),
- Καταστροφή της στοιβάδας του όζοντος (*ozone layer depletion*),
- Φωτοχημική οξείδωση (*photochemical oxidation, respiratory organics*),
- Υδάτινη οικοτοξικότητα (*aquatic ecotoxicity*),
- Εδάφια οικοτοξικότητα (*terrestrial ecotoxicity*),
- Οξίνιση των υδάτων (*aquatic acidification*),
- Υδάτινος ευτροφισμός (*aquatic eutrophication*),
- Εδαφική οξίνιση/νιτροποίηση (*terrestrial acidification/nitrification*),
- Χρήση γης (*land occupation*),
- Υπερθέρμανση του πλανήτη (*global warming*),
- Κατανάλωση μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (*non-renewable energy consumption*)
- Εξόρυξη ορυκτών (*mineral extraction*).

Πριν από την παράθεση των αποτελεσμάτων των επιπτώσεων εξηγείται παρακάτω η διαδικασία που ακολουθήθηκε για να εξαχθούν τα αποτελέσματα σε όλες τις κατηγορίες επιπτώσεων.

Ο υπολογισμός των επιπτώσεων βάσει των αντίστοιχων συντελεστών γίνεται όπως φαίνεται στο σχήμα 24. Τα βέλη με διακεκομμένη γραμμή υποδηλώνουν ότι η αξιολόγηση επιπτώσεων είναι δυνατή αλλά δεν συστήνεται από την μέθοδο.



Σχήμα 24 Βασική δομή της διαδικασίας αξιολόγησης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων σύμφωνα με την μέθοδο IMPACT2002+

Όπου:

LCI = εκροές που συνήθως εκφράζονται σε kg (μπορούν όμως να εκφραστούν και σε Bq, m²·ή MJ).

CF^m = Mid-point Characterization Factor (kgeq-substance X/kg emitted),

DF^{dm} = Συντελεστής επίπτωσης (*Damage Factor*) για όλες τις κατηγορίες επιπτώσεων (mid-point categories) (“damage”/kg emitted)

DF^{dmrefsub} = Damage Factor μιας θεωρούμενης σύστασης αναφοράς για τις κατηγορίες επιπτώσεων (mid-point category) (“damage”/kg-reference substance)

DFⁿ = Normalized Damage Factor (points/kgemitted),

NF^d = Normalization Factor για τις κατηγορίες επιπτώσεων (“damage”/points)

Οι τιμές των επιπτώσεων υπολογίζονται βάση των παρακάτω εξισώσεων:

- *Midpoint score (SM)* = $\sum (emissions_i \cdot CF_{mi})$
- *Damage score (SD)* = $\sum (emissions_i \cdot DF_{dmi})$
- *Normalized Damage score (SDN)* = $\sum (emissions_i \cdot DF_{ni})$

Η μέθοδος IMPACT 2002+ προτείνει τα αποτελέσματα να παρουσιάζονται με δύο τρόπους. Ο ένας είναι στο στάδιο του χαρακτηρισμού όπου η επίπτωση να φαίνεται στις mid-point κατηγορίες επιπτώσεων. Ο άλλος τρόπος παρουσίασης αφορά τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα όπου προτείνεται να παρουσιάζονται στις end-point κατηγορίες. Με αυτό λοιπόν τον τρόπο παρουσιάζονται παρακάτω τα αποτελέσματα της AKZ της εξεταζόμενης διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια.

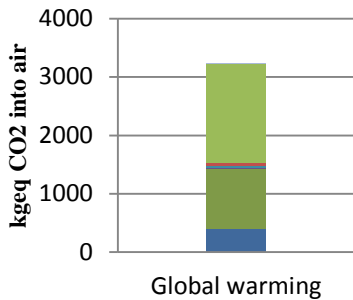
Χαρακτηρισμός (Characterization)

Ο χαρακτηρισμός δίνει τη δυνατότητα άμεσης σύγκρισης των αποτελεσμάτων της απογραφής σε κάθε κατηγορία περιβαλλοντικού προβλήματος. Δηλαδή, οι ισοδύναμοι συντελεστές ερμηνεύουν τις εισροές της απογραφής σε άμεσα συγκρίσιμους δείκτες.

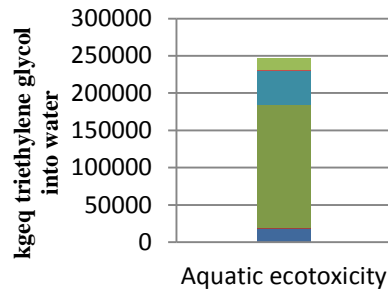
Οι συντελεστές χαρακτηρισμού όπως αντληθήκαν από το *SimaPro* παρουσιάζονται στον πίνακα Π2 στο παράρτημα. Στα παρακάτω διαγράμματα (1-14) παρουσιάζεται η τιμή χαρακτηρισμού για κάθε κατηγορία επίπτωσης.

Παρατηρούμε ότι οι κατηγορίες με τις μεγαλύτερες τιμές χαρακτηρισμού είναι η υδάτινη οικοτοξικότητα (*aquatic ecotoxicity*), οι μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (*non-renewable energy*) και η εδαφική οικοτοξικότητα (*terrestrial ecotoxicity*). Πιο συγκεκριμένα για την μεγάλη επίπτωση που έχει η διεργασία στην οικοτοξικότητα του νερού υπεύθυνη είναι η είσοδος της γλυκερόλης στο στάδιο της προεπεξερασίας, ακολουθούμενη από τη χρήση του HCl. Τόσο το HCl όσο και η γλυκερόλη όμως συμβάλουν και στην κατηγορία των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας με κύρια ουσία που συμβάλει σε αυτή την κατηγορία να είναι η χρήση του φυσικού αερίου για την παραγωγή ατμού. Αξίζει να σημειωθεί πως η λειτουργική μονάδα της συγκεκριμένης διεργασίας είναι 5000 kg βιοντίζελ. Με βάση αυτή την τιμή οι κατηγορίες στις οποίες η χαρακτηρισμένη ισοδύναμη ποσότητα επίπτωσης υπερβαίνει αυτή την τιμή χρήζουν ανάλυσης. Τέλος, στο σημείο αυτό αξίζει να υπογραμμιστεί ότι τα χαρακτηρισμένα δεδομένα μπορεί να συγκριθούν μόνο σε μία κατηγορία επίδρασης. Για παράδειγμα τα αποτελέσματα της υδάτινης οικοτοξικότητας δεν μπορούν να συγκριθούν άμεσα με τα αποτελέσματα της οξίνισης διότι οι ισοδύναμοι συντελεστές υπολογίζονται με χρήση διάφορων επιστημονικών μεθόδων και έχουν άλλους συντελεστές. Για να είναι δυνατή αυτή η σύγκριση μεταξύ των κατηγοριών επίπτωσης θα πρέπει να γίνει αναγωγή των αποτελεσμάτων με κάποιο συντελεστή ώστε να έχουν όλες οι τιμές την ίδια μονάδα μέτρησης. Αυτό θα είναι δυνατό στο στάδιο της κανονικοποίησης.

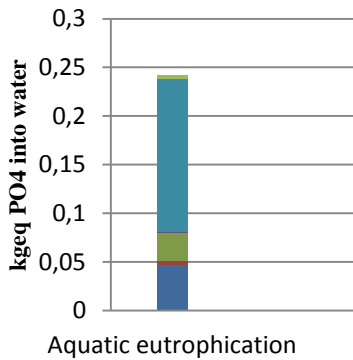
CO, Οξείδια του αζώτου, SO2, CO2, Φυσικό αέριο, ελαιικό μεθύλιο, H2SO4, Μεθανόλη out, HCl, NaOH, Γλυκερόλη, H2SO4, Μεθανόλη in



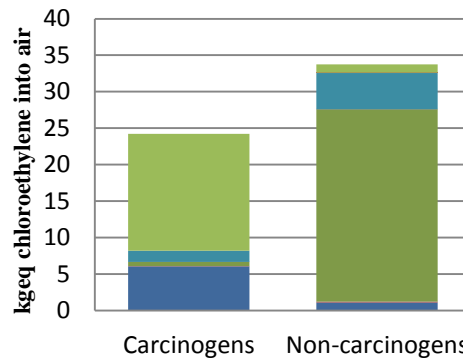
Διάγραμμα 1 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στην υπερθέρμανση του πλανήτη



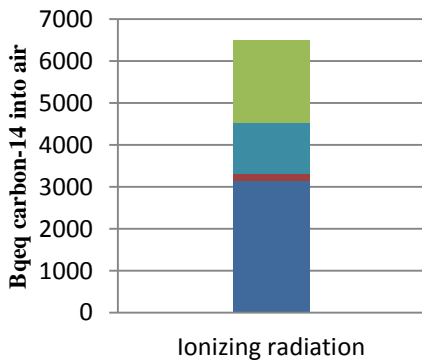
Διάγραμμα 2 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στην υδάτινη οικοτοxicότητα



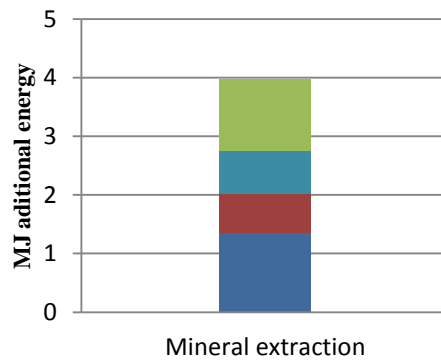
Διάγραμμα 3 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στον ευτροφισμό



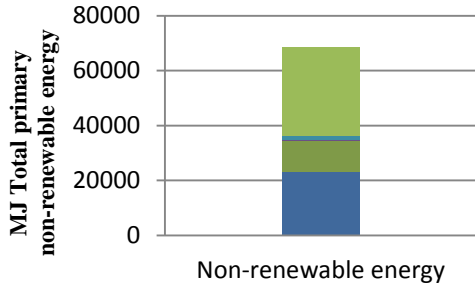
Διάγραμμα 4 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στην υγεία του ανθρώπου (καρκινογενής και μη)



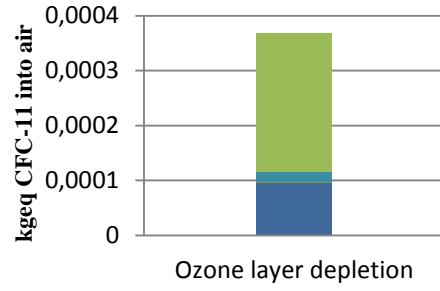
Διάγραμμα 5 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στην ιονίζουσα ακτινοβολία



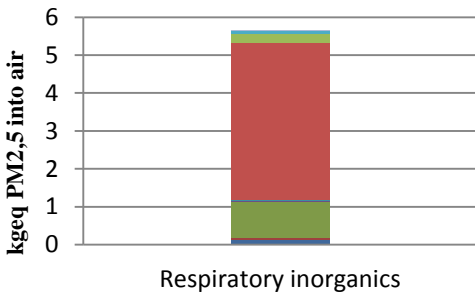
Διάγραμμα 6 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στην εξόρυξη ορυκτών πόρων



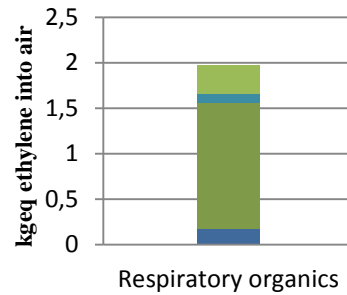
Διάγραμμα 7 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στις μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας



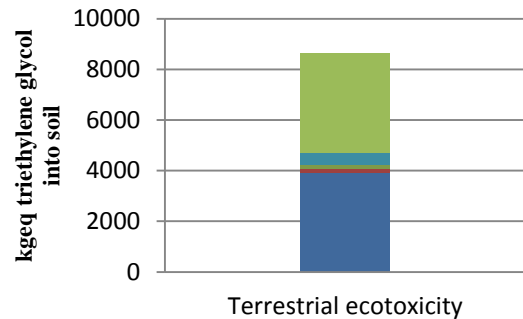
Διάγραμμα 8 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στην καταστροφή της στoιβάδας του όζοντος



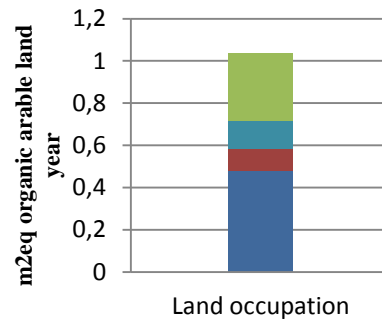
Διάγραμμα 8 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στην επίδραση στο αναπνευστικό σύστημα λόγω των ανόργανων ουσιών



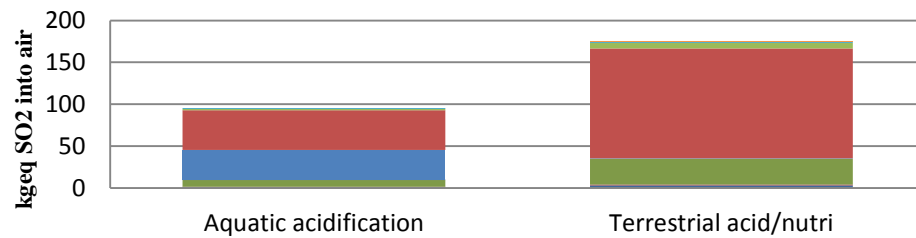
Διάγραμμα 9 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στην επίδραση στο αναπνευστικό σύστημα λόγω των οργανικών ουσιών



Διάγραμμα 10 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στην οικοτοξικότητα του εδάφους

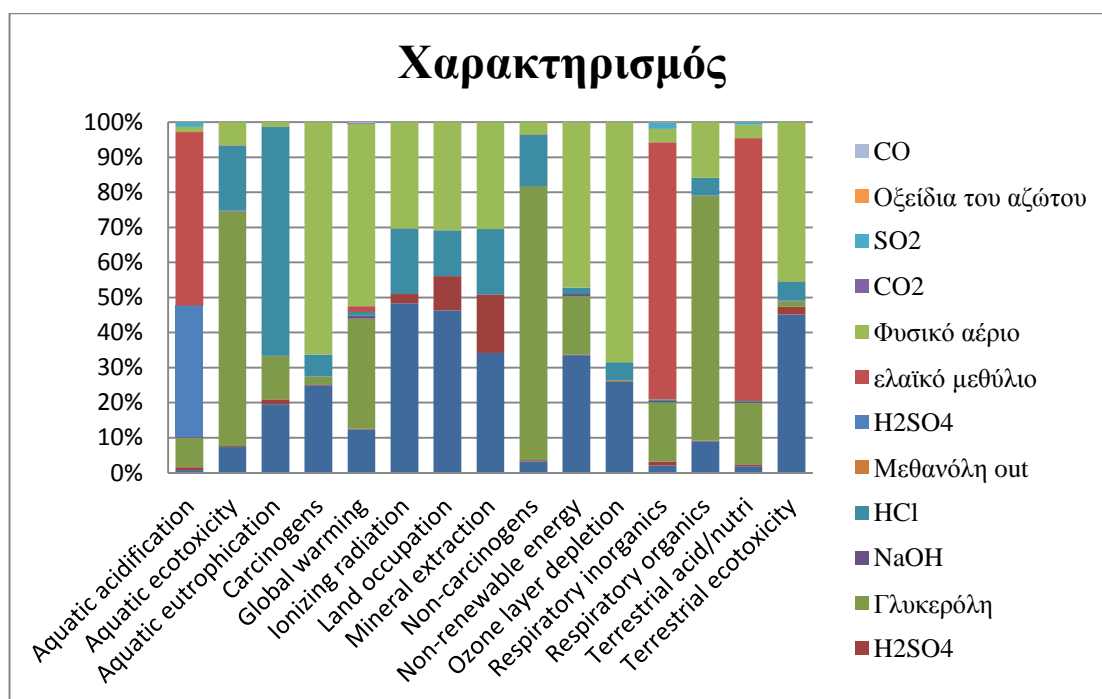


Διάγραμμα 11 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στην χρήση της γης



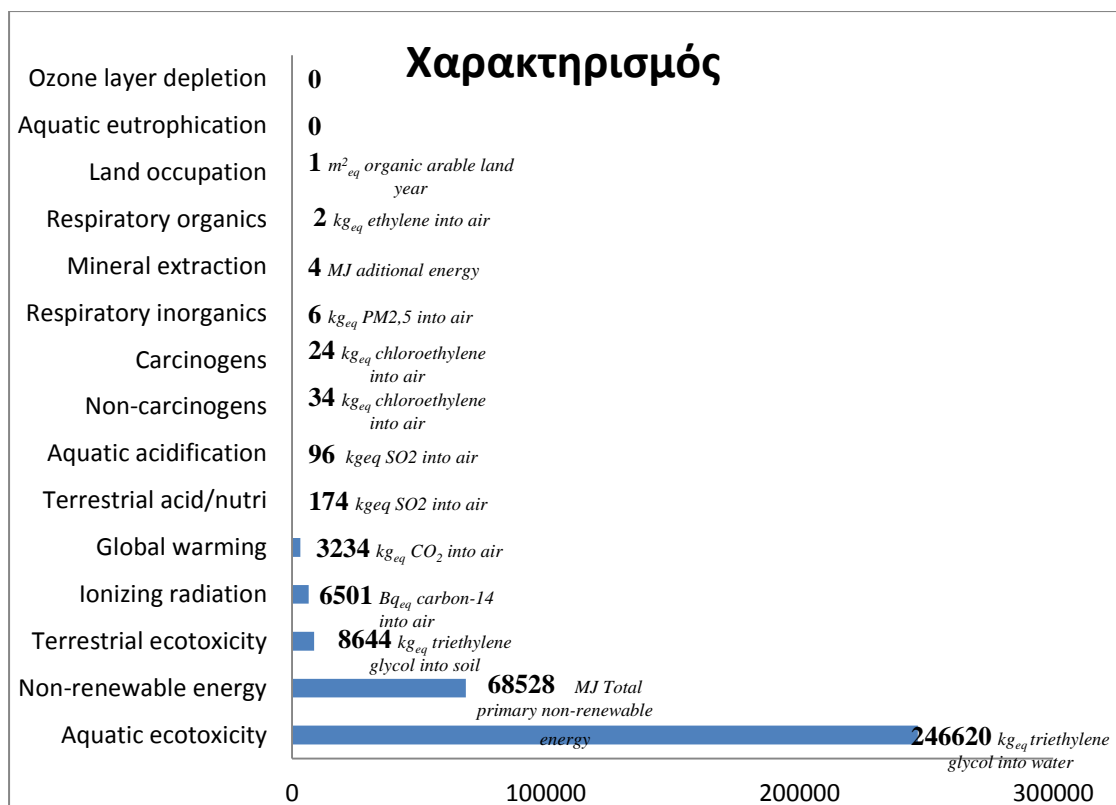
Διάγραμμα 12 Συνεισφορά των εισροών και εκροών στην οξίνιση των υδάτων και στην εδαφική οξίνιση/ νιτροποίηση

Εκτός όμως από την επίπτωση που έχει η διεργασία σε κάθε κατηγορία, στο στάδιο του χαρακτηρισμού είναι σημαντικό να γνωρίζουμε και ποιες ουσίες συνεισφέρουν στις περισσότερες κατηγορίες επίπτωσης καθώς και το ποσοστό συνεισφοράς κάθε ουσίας σε κάθε κατηγορία. Τα δεδομένα αυτά φαίνονται στο διάγραμμα 13. Πιο συγκεκριμένα, είναι εμφανές από το διάγραμμα ότι η χρήση φυσικού αερίου εμφανίζεται να έχει επίπτωση σε όλες τις κατηγορίες ακολουθούμενη από την χρήση γλυκερόλης και μεθανόλης. Τέλος η χρήση του καταλύτη H_2SO_4 εμφανίζεται να έχει την χαμηλότερη επίπτωση στο σύνολο των κατηγοριών.



Διάγραμμα 13 Ποσοστό συνεισφοράς κάθε ουσίας σε κάθε κατηγορία χαρακτηρισμού επιπτώσεων της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από τηγανέλαια με τη μέθοδο IMPACT 2002+

Στο επόμενο διάγραμμα (14) παρουσιάζεται η συνολική τιμή χαρακτηρισμού (επίπτωση) που έχει σε κάθε κατηγορία mid-point η διεργασία. Υπενθυμίζεται ότι δεν μπορεί να γίνει σύγκριση μεταξύ των τιμών των δεκαπέντε κατηγοριών επιπτώσεων σε αυτό το στάδιο.



Διάγραμμα 14 Συνολική επίδραση σε κάθε κατηγορία επιπτώσεων με βάσει τις τιμές χαρακτηρισμού της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από τηγανέλαια με τη μέθοδο IMPACT 2002+

Κανονικοποίηση (Normalization)

Μετά το στάδιο του χαρακτηρισμού έπεται η κανονικοποίηση των αποτελεσμάτων του χαρακτηρισμού που γίνεται σύμφωνα με τις οδηγίες της μεθόδου IMPACT2002+. Είναι αναγκαίο να σημειωθεί ότι για να πραγματοποιηθεί η κανονικοποίηση έχει πραγματοποιηθεί όλη η διαδικασία που φαίνεται στο σχήμα 24 και αναλυτικά παρουσιάζεται στο παράρτημα. Όπως συστήνεται από τη μέθοδο η κανονικοποίηση πραγματοποιείται στις τελικές κατηγορίες επιπτώσεων και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα. Είναι δυνατή και η κανονικοποίηση στις 15 κατηγορίες επιπτώσεων αλλά δεν συστήνεται οπότε τα αποτελέσματα της παρουσιάζονται στο παράρτημα.

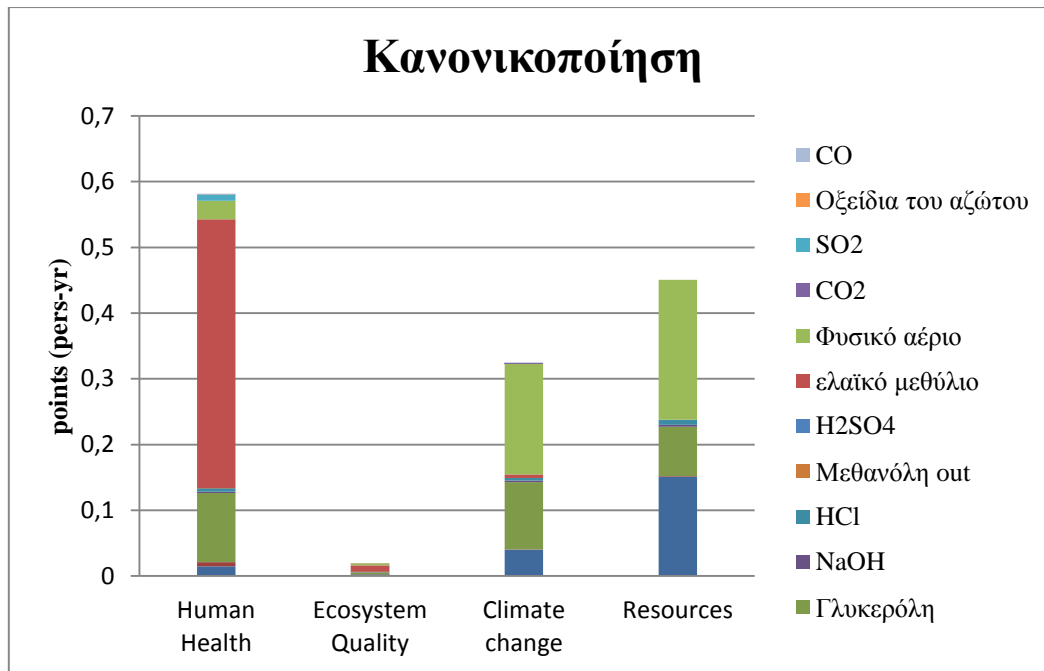
Οι συντελεστές κανονικοποίησης για τις τέσσερις κατηγορίες επιπτώσεων φαίνονται στο παρακάτω πίνακα 22.

Πίνακας 22 Συντελεστές κανονικοποίησης για τις τελικές κατηγορίες επίπτωσης σύμφωνα με τη μέθοδο IMPACT 2002+

End-point impact category	Συντελεστής	Μονάδες
Human Health	0,0071	DALY/point
Ecosystem Quality	13700	PDF*m ² *yr/point
Climate Change	9950	Kg CO ₂ into air/point
Ressources	152000	MJ/point

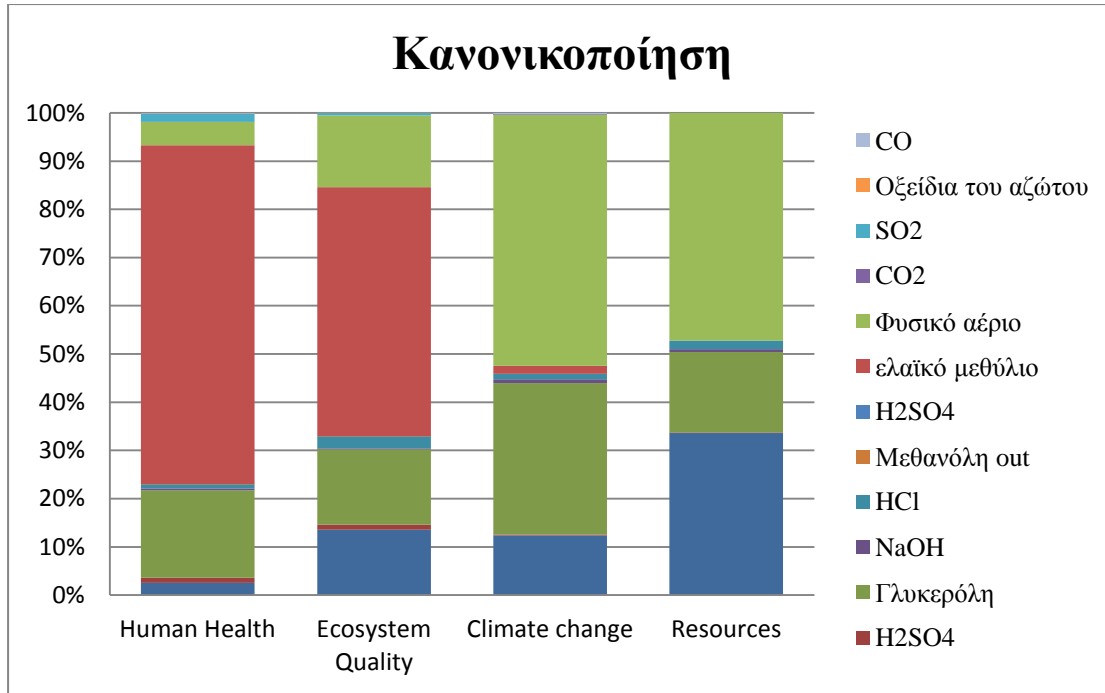
Οι συντελεστές κανονικοποίησης αντιπροσωπεύουν το σύνολο της επίπτωσης σε μια συγκεκριμένη κατηγορία διαιρεμένο με τον πληθυσμό της Ευρώπης. Με τον όρο σύνολο της επίπτωσης σε μια κατηγορία εννοείται το άθροισμα των διεργασιών και προϊόντων στην Ευρώπη και τους αντίστοιχους συντελεστές επιπτώσεων. Ο πληθυσμός της Ευρώπης στην έκδοση v2.1 της μεθόδου *IMPACT 2002+* που χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς θεωρείται 431.000.000 άτομα.

Σύμφωνα λοιπόν με όλα τα παραπάνω προκύπτει το διάγραμμα 15 στο οποία φαίνεται σε κανονικοποιημένο επίπεδο η διεργασία παραγωγής βιοντίζελ να παρουσιάζει μεγαλύτερη επίπτωση στην κατηγορία ανθρώπινης υγείας (*human health*). Ακολουθούν η εξάντληση των φυσικών πόρων (*resources*), η κλιματική αλλαγή (*climate change*) και τέλος η λιγότερη επίπτωση στην ποιότητα του οικοσυστήματος (*ecosystem quality*). Το γεγονός ότι ενώ στα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού, μεγαλύτερη επίπτωση της διεργασίας εμφανίζεται στην οικοτοξικότητα του νερού (*aquatic ecotoxicity*) που η κατηγορία επίπτωσης εντάσσεται στην τελική κατηγορία της ποιότητας του οικοσυστήματος (*ecosystem quality*), τα αποτελέσματα της κανονικοποίησης εμφανίζουν ελάχιστη επίπτωση σε αυτή την κατηγορία. Το γεγονός αυτό οφείλεται στον χαμηλό συντελεστή κανονικοποίησης που προτείνεται από τη μέθοδο για αυτή την κατηγορία. Αντίθετα όσον αφορά τις κατηγορίες που περιλαμβάνονται στην ανθρώπινη υγεία, έχουν τον μεγαλύτερο συντελεστή και γι αυτό το λόγω παρατηρείται διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων του χαρακτηρισμού και της κανονικοποίησης.



Διάγραμμα 15 Συνεισφορά όλων των εισροών και εκροών στις τελικές κανονικοποιημένες κατηγορίες επιπτώσεων της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από τηγανέλαια με τη μέθοδο IMPACT 2002+

Παρόμοια με τη διαδικασία του χαρακτηρισμού στα κανονικοποιημένα αποτελέσματα είναι σημαντικό να γνωρίζουμε ακόμα και στις κατηγορίες όπου έχει χαμηλή επίπτωση η διεργασία ποιες είναι οι ουσίες που οδηγούν στην επίπτωση. Όπως διακρίνουμε λοιπόν από το διάγραμμα 16 σημαντική επίπτωση σε όλες τις κατηγορίες παρουσιάζει η χρήση φυσικού αερίου για τις ενεργειακές απαιτήσεις της διεργασίας. Επίσης στην ανθρώπινη υγεία που είναι η σημαντικότερη κατηγορία που συναντάται η μεγάλη επίπτωση στο περιβάλλον συμβάλει κυρίως η εκροή του ελαϊκού μεθυλίου, δηλαδή του βιοντίζελ που δεν διαχωρίστηκε στο τελικό στάδιο παραλαβής τους προϊόντος. Συγκεκριμένα, η εναπόθεση του ελαϊκού μεθυλίου, δηλαδή του βιοντίζελ που δεν διαχωρίστηκε στο τελικό στάδιο της διεργασίας επιδρά σε ποσοστό 30% σε σχέση με τις υπόλοιπες συνιστώσες της διεργασίας.



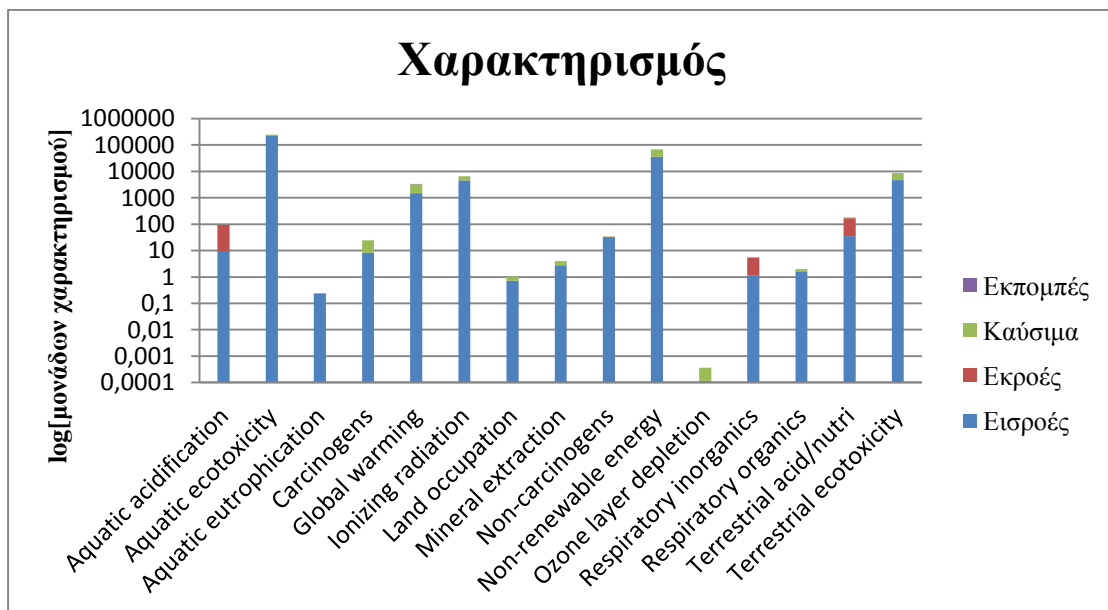
Διάγραμμα 16 Ποσοστό συνεισφοράς κάθε ουσίας στις τελικές κανονικοποιημένες κατηγορίες επιπτώσεων της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από τηγανέλαια με τη μέθοδο IMPACT 2002+

5.4 Ερμηνεία αποτελεσμάτων – Εκτίμηση βελτιώσεων

Στο στάδιο αυτό τα αποτελέσματα που αντλούνται από την Ανάλυση Κύκλου Ζωής πρέπει να αναλυθούν ώστε να ληφθούν αποφάσεις και να δρομολογηθούν δραστηριότητες που θα ωφελήσουν την παραγωγική διαδικασία σε συνδυασμό με την προστασία του περιβάλλοντος. Τα δεδομένα που έχουν συλλεχθεί στο στάδιο της απογραφής δεδομένων χρησιμοποιούνται για να εντοπιστούν τα σημεία που επιδέχονται βελτίωση. Για το λόγο αυτό θα γίνει πιο σαφής η ανάλυση εάν παρουσιαστούν τα αποτελέσματα έχοντας πρώτα κατηγοριοποιηθεί.

Όπως έχει αναφερθεί και στο κεφάλαιο της προσομοίωσης αλλά και της απογραφής δεδομένων, η διεργασία παραγωγής βιοντίζελ παρέχει όλα τα απαραίτητα στοιχεία που αντλούνται για την ΑΚΖ. Οι βασικές πληροφορίες που χρησιμοποιούνται είναι η χρήση των πρώτων υλών (εισροές της διεργασίας) τα απόβλητα της διεργασίας (εκροές της διεργασίας), τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται για την κάλυψη των ενεργειακών απαιτήσεων της διεργασίας και οι εκπομπές αερίων που προκύπτουν από την παραγωγή της ενέργειας.

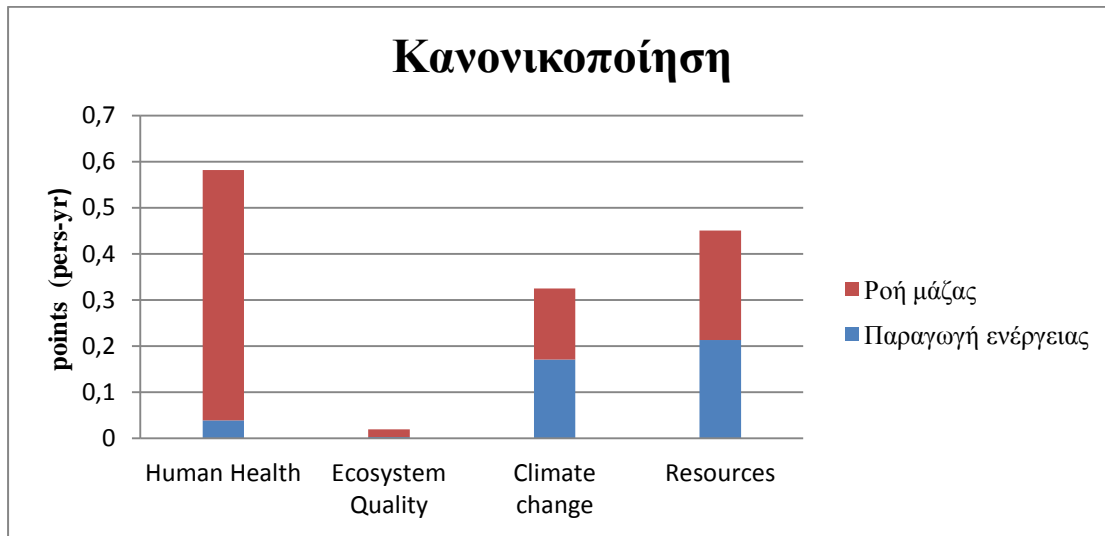
Για το λόγο αυτό, στο διάγραμμα 17 κατηγοριοποιούνται τα δεδομένα σύμφωνα με τις κατηγορίες που αναφέρθηκαν παραπάνω στο στάδιο του χαρακτηρισμού. Σημειώνεται ότι οι μονάδες του χαρακτηρισμού για κάθε κατηγορία φαίνονται στα διαγράμματα 1 έως 12. Επίσης, στο διάγραμμα 17 έγινε λογαριθμική των τιμών χαρακτηρισμού για την καλύτερη παρουσίαση των αποτελεσμάτων. Διαπιστώνεται λοιπόν ότι οι δύο κατηγορίες που πρέπει να λυφθούν υπόψη για περαιτέρω ανάλυση είναι η χρήση πρώτων υλών (εισροές) και έπειτα τα καύσιμα. Αντίθετα οι εκπομπές αερίων κατά την παραγωγή ενέργειας εμφανίζονται σε πολύ μικρά ποσοστά. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει πως η διεργασία παραγωγής ενέργειας δεν αποτελεί κρίσιμο παράγοντα όσον αφορά το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της διεργασίας. Αντίθετα, το φυσικό αέριο δεν έχει αμελητέα επίπτωση, γεγονός που οδηγεί στην ανάγκη μείωσης των ενεργειακών αναγκών της διεργασίας.



Διάγραμμα 17 Συνεισφορά του συνόλου των εισροών, εκροών καυσίμων και εκπομπών σε κάθε κατηγορία χαρακτηρισμού επιπτώσεων της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από τηγανέλαια με τη μέθοδο IMPACT 2002+

Όσα ειπώθηκαν παραπάνω επιβεβαιώνονται και από τα κανονικοποιημένα δεδομένα στα οποία όμως έχει γίνει μια ακόμα πιο ευρεία ταξινόμηση που αφορά: τις διεργασίες παραγωγής ενέργειας και τις εισροές και εκροές μάζας της διεργασίας. Παρατηρείται λοιπόν, ότι η παραγωγή ενέργειας είναι λιγότερη ζημιόγνος στο περιβάλλον από τη ροή μάζας. Πιο συγκεκριμένα, στην κατηγορία των φυσικών πόρων (*resources*) παρατηρείται μικρή διαφορά με λιγότερο ζημιόγνο τη ροή μάζας

η οποία όμως εμφανίζεται και ως η κύρια αιτία επίπτωσης στην ανθρώπινη υγεία (*human health*).



Διάγραμμα 18 Συνεισφορά του συνόλου των διεργασιών παραγωγής ενέργειας και της ροής μάζας στις τελικές κανονικοποιημένες κατηγορίες επιπτώσεων της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από τηγανέλαια με τη μέθοδο IMPACT 2002+

Με βάση όλα τα παραπάνω και επιστρέφοντας στο σημείο της απογραφής δεδομένων είναι σημαντικό να εντοπισθεί πρωταρχικά πως θα μειωθεί η χρήση πρώτων υλών. Ένας τρόπος να συμβεί αυτό είναι η ανακύκλωση των αποβλήτων και η χρήση τους ως πρώτες ύλες. Αυτή η διεργασία θα έχει ως αποτέλεσμα τόσο την ελάττωση των αποβλήτων όσο και την ελάττωση των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται. Ωστόσο, μια διεργασία ανακύκλωσης απαιτεί και ενέργεια για την πραγματοποίησή της, γεγονός που είναι πιθανό να έχει μεγάλη επίπτωση στο περιβάλλον.

Όσον αφορά τώρα τη χρήση ενέργειας ο μοναδικός τρόπος να ελαττωθούν οι ενεργειακές απαιτήσεις της διεργασίας είναι με τον περιορισμό των επιμέρους διεργασιών που δεν είναι ζωτικής σημασίας για τη διεργασία.

6. Ανάλυση Ευαισθησίας (Sensitivity Analysis)

Η ανάλυση ευαισθησίας έχει ως στόχο να διερευνηθούν οι επιπτώσεις που προκαλούνται πραγματοποιώντας ορισμένες αλλαγές σε μεταβλητές που έχουν κρίσιμο ρόλο στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. Ουσιαστικά θα εξεταστούν διαφορετικά σενάρια, με αλλαγή των στοιχείων που εμφανίζονται ως τα πιο ζημιογόνα.

Έχοντας πραγματοποιήσει την Ανάλυση Κύκλου Ζωής προκύπτουν πολλές χρήσιμες πληροφορίες που επιτρέπουν την βελτίωση της διεργασίας με γνώμονα το περιβαλλοντικό της αποτύπωμα. Επίσης, όπως έχει αναφερθεί και στην βιβλιογραφική ανασκόπηση, υπάρχουν διάφορες μέθοδοι παραγωγής βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια που διαφέρουν ως προς τις διαδικασίες παραγωγής, τις πρώτες ύλες ή τους καταλύτες. Είναι φανερό λοιπόν πως είναι δυνατόν να προταθούν πολλά σενάρια αλλάζοντας διάφορες μεταβλητές κάθε φορά. Η συγκεκριμένη μελέτη όμως επικεντρώνεται στη διεργασία παραγωγής βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια με χρήση βασικού καταλύτη και μεθανόλης. Έχοντας αυτά τα στοιχεία ως σταθερά αφήνεται πάλι ένα ευρύ περιθώριο αλλαγών που είναι δυνατόν να γίνουν στη διεργασία, όπως για παράδειγμα να μεταβληθούν οι συνθήκες και ο τρόπος με τον οποία θα πραγματοποιηθούν οι αποστάξεις, ή τον αν θα υπάρχουν ρεύματα ανακύκλωσης. Προσομοιώνοντας διάφορα σενάρια στα οποία μεταβάλλονταν παράμετροι όπως το ποσοστό μετατροπής στους αντιδραστήρες, τις αναλογίες αναρροής στις διεργασίες απόσταξης αλλά και τις θερμοκρασίες στις οποίες λαμβάνουν χώρα οι επιμέρους διεργασίες του συστήματος παρατηρήθηκε ότι οι αλλαγές που συμβαίνουν είναι πολύ μικρές όσον αφορά το περιβαλλοντικό αντίκτυπο.

Συνεπώς, έχοντας ως κύριο γνώμονα την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της ανάλυσης κύκλου ζωής προτείνονται δύο επιπλέον σενάρια που έχουν ως στόχο την παραγωγή ίδιας ποσότητας βιοντίζελ με το αρχικό σενάριο (δηλαδή, 5000kg/h). Τα σενάρια αυτά επικεντρώνονται σε διεργασίες ανακύκλωσης. Το ένα έχει στόχο τη μείωση των πρώτων υλών και το άλλο την μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων της διεργασίας. Αναλυτικά περιγράφονται στο κεφάλαιο 4, της προσομοίωσης, στις παραγράφους 4.5.1. και 4.5.2.

Η διαδικασία της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής πραγματοποιήθηκε και για τα δύο επιπλέον σενάρια. Συνολικά λοιπόν, τώρα υπάρχουν τρεις μέθοδοι παραγωγής βιοντίζελ μεταξύ των οποίων πραγματοποιείται σύγκριση για την εύρεση της βέλτιστης.

Πίνακας 23 Βασικές διαφορές των τριών μεθόδων παραγωγής βιοντίζελ που εξετάζονται

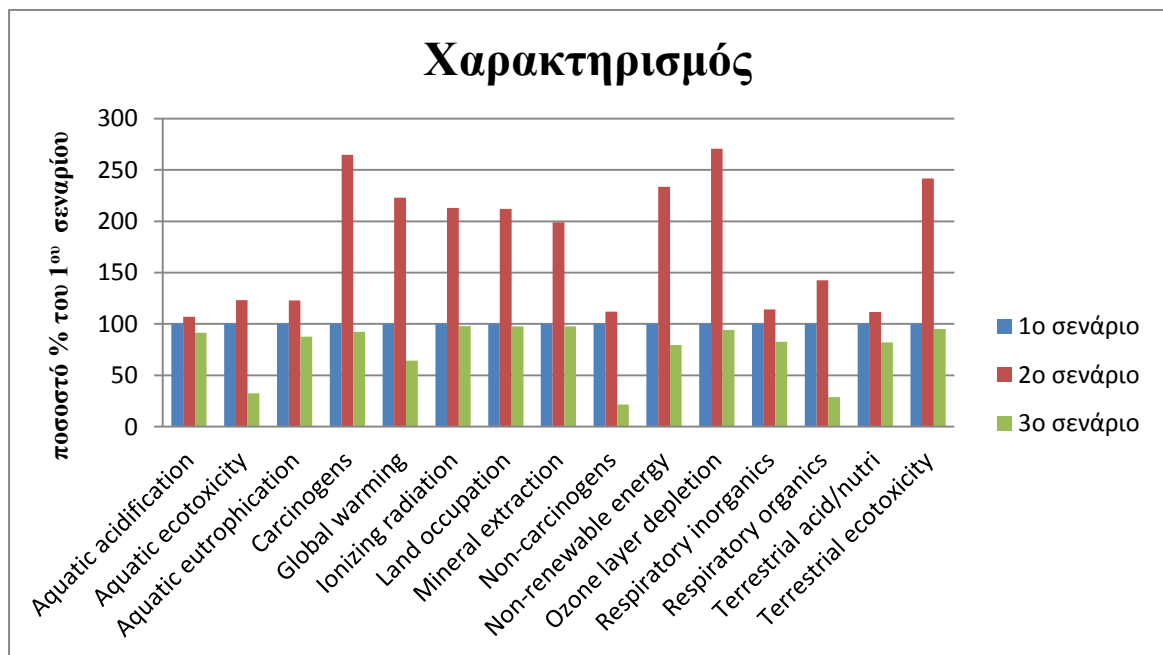
Σενάρια	Ανακύκλωση μεθανόλης	Ανακύκλωση γλυκερόλης
1 ^ο	x	
2 ^ο		x
3 ^ο	x	

6.1 Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις των τριών εναλλακτικών σεναρίων

Αναλύοντας τα τρία αυτά σενάρια προκύπτει το συγκριτικό διάγραμμα 19 που αναφέρεται στον χαρακτηρισμό των επιπτώσεων στο σύνολο της διεργασίας σε κάθε μια από τις δεκαπέντε κατηγορίες επιπτώσεων (*mid-point*). Διακρίνουμε ότι οι διαφορές ως προς τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, μεταξύ των τριών εναλλακτικών σεναρίων είναι εμφανείς. Η φιλικότερη προς το περιβάλλον μέθοδος παραγωγής βιοντίζελ είναι ανακυκλώνοντας τη γλυκερόλη που εξέρχεται ως παραπροϊόν και επαναχρησιμοποιώντας την στο στάδιο της προεπεξεργασίας. Αντίθετα, η πιο επιβλαβής για το περιβάλλον διεργασία είναι αυτή στην οποία δεν ανακυκλώνεται η μεθανόλη που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα. Το ποσό της μεθανόλης που δεν ανακυκλώνεται όμως είναι απαραίτητο να εισέλθει στον αντιδραστήρα καθώς είναι απαραίτητο η αντίδραση να πραγματοποιηθεί σε περίσσεια. Για το λόγο αυτό ένα τεράστιο ποσό μεθανόλης εισέρχεται στην διεργασία εκτοξεύοντας έτσι τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που έχει η χρήση πρώτων υλών αλλά και η αποβολή της μεθανόλης που δεν αντέδρασε στο περιβάλλον ως απόβλητο.

Παρατηρείται με βάση το διάγραμμα 19 ότι οι κατηγορίες που έχουν μεγαλύτερη επίπτωση στο πρώτο σενάριο (υδάτινη οικοτοξικότητα, μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και εδαφική οικοτοξικότητα), αυξάνονται στο δεύτερο σενάριο σε ποσοστά από 10% έως και 120%. Στο τρίτο σενάριο παρατηρείται ότι επιτεύχθηκε ο στόχος της μείωσης των επιπτώσεων σε όλες τις κατηγορίες εκτός από την ιονίζουσα ακτινοβολία που παρουσιάστηκε η ίδια ακριβώς επίπτωση. Το γεγονός αυτό

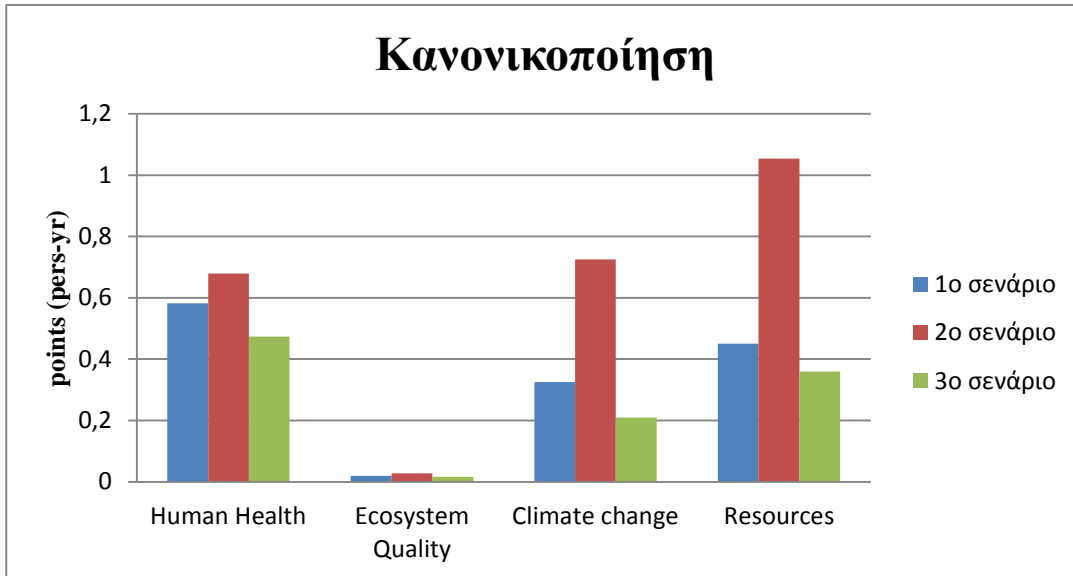
οφείλεται στο ότι σε αυτή την κατηγορία η χρήση της γλυκερόλης έχει μηδενική συνεισφορά. Αντίστοιχα πολύ μικρή μείωση της τιμής του χαρακτηρισμού εμφανίζεται και στις κατηγορίες της χρήσης γης (*land occupation*) και εξόρυξης ορυκτών πόρων (*mineral extraction*) όπου όπως και πριν η επίδραση της γλυκερόλης είναι μηδενική. Η μικρή μείωση της επίπτωσης οφείλεται στην μείωση της ποσότητας του φυσικού αερίου για την παραγωγή ενέργειας. Τέλος πολύ μεγάλη μείωση εμφανίζεται στην κατηγορία της υδάτινης οικοτοξιοτήτας σε ποσοστό 68% που οφείλεται και σε αυτή την περίπτωση τόσο στο γεγονός ότι δεν εισέρχεται η γλυκερόλη όσο και στην ελαττωμένη χρήση φυσικού αερίου. Για τους ίδιους λόγους παρατηρείται τεράστια μείωση των τιμών του χαρακτηρισμού στις κατηγορίες την μη καρκινογόνος και και των επιπτώσεων στο αναπνευστικό σύστημα λόγω των οργανικών ουσιών που ανέρχεται σε ποσοστό 75%.



Διάγραμμα 19 Σύγκριση των τριών εναλλακτικών σεναρίων πέρνοντας το πρώτο σενάριο ως σενάριο αναφοράς, σε κάθε κατηγορία χαρακτηρισμού επιπτώσεων του συνόλου της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από τηγανέλαια με τη μέθοδο IMPACT 2002+

Τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα από την άλλη, επιτρέπουν την συνολική αξιολόγηση των τριών κατηγοριών και τη σύγκριση των αποτελεσμάτων στις τελικές κατηγορίες επιπτώσεων (*end-point*). Από το διάγραμμα 20 διαφαίνεται ότι, όπως αναμενόταν, το 3^ο σενάριο είναι το βέλτιστο όσον αφορά τις περιβαλλοντικές του επιπτώσεις. Ακολουθούν το πρώτο και τέλος το δεύτερο σενάριο. Στο πρώτο και στο

τρίτο σενάριο η κατηγορία με τη μεγαλύτερη επίπτωση είναι η ανθρώπινη τοξικότητα ενώ στο τρίτο οι μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Το γεγονός αυτό εξηγείται λόγω των μεγάλων ενεργειακών απαιτήσεων της διεργασίας.



Διάγραμμα 20 Σύγκριση των τριών εναλλακτικών σεναρίων στις τελικές κανονικοποιημένες κατηγορίες επιπτώσεων του συνόλου της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από τηγανέλαια με τη μέθοδο IMPACT 2002+

6.2 Συνολική αξιολόγηση των τριών εναλλακτικών σεναρίων

Στα πλαίσια μιας μελέτης που έχει στόχο την αειφορία θα πρέπει να λαμβάνονται πάντα υπόψη και οι τρεις συνιστώσες της αειφορίας δηλαδή, η οικονομική, η κοινωνική και η περιβαλλοντική. Οι συνιστώσες αυτές απαιτούν ισόρροπη πολιτική συνεκτίμηση. Μέσω της μεθοδολογίας της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής πραγματοποιήθηκε η ανάλυση επιπτώσεων όπως παρουσιάστηκε στις προηγούμενες παραγράφους. Η ανάλυση επιπτώσεων αφορά κυρίως την περιβαλλοντική προσέγγιση της διεργασίας λαμβάνοντας υπόψη όμως στο στάδιο της κανονικοποίησης και τον κοινωνικό παράγοντα. Απομένει λοιπόν να συγκριθούν τα τρία σενάρια και ως προς το κόστος. Υπενθυμίζεται ότι η ανάλυση κόστους της διεργασίας που έγινε είναι ενδεικτική και αφορά μόνο το κόστος του εξοπλισμού και της απόκτησης των πρώτων υλών.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το κόστος εξοπλισμού του δεύτερου σεναρίου είναι εμφανώς μειωμένο καθώς υπάρχουν λιγότερες επιμέρους μονάδες στη διεργασία και αντίστοιχα το τρίτο σενάριο έχει το μεγαλύτερο κόστος εξοπλισμού λόγω της

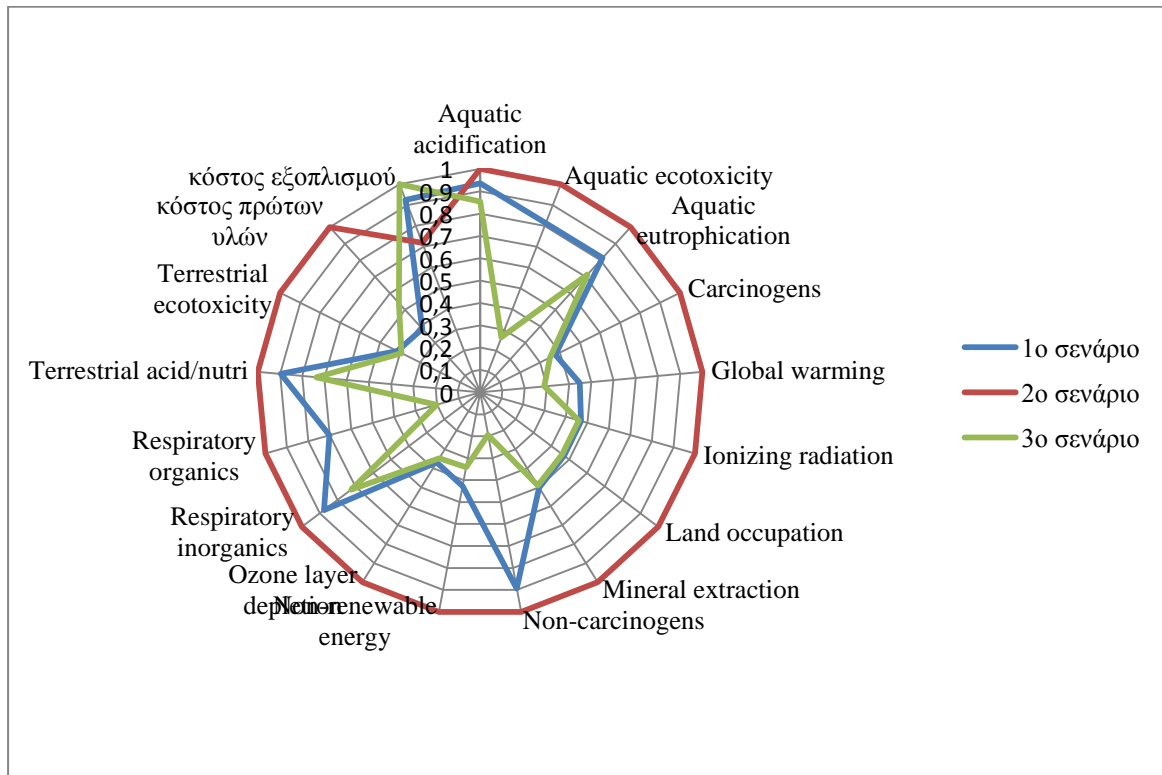
επιπλέον διεργασίας ανακύκλωσης σε σχέση με το πρώτο σενάριο. Όσον αφορά το κόστος των πρώτων υλών, αντίθετα με το κόστος εξοπλισμού το δεύτερο σενάριο έχει το μεγαλύτερο κόστος λόγω των μεγάλων αναγκών σε μεθανόλη η οποία όπως φαίνεται και από τον πίνακα παρόλο που δεν έχει υψηλό κόστος σε σχέση με τις υπόλοιπες πρώτες ύλες λόγω των μεγάλων αναγκών που έχει η διεργασία σε μεθανόλη τελικώς αυξάνει πολύ το συνολικό κόστος. Όσον αφορά τώρα το τρίτο σενάριο, ενώ θα αναμέναμε να μειωθεί το κόστος των πρώτων υλών λόγω του ότι δεν εισέρχεται η γλυκερόλη, που είναι μια από τις ακριβότερες πρώτες ύλες αλλά ανακυκλώνεται, τελικά το κόστος των πρώτων υλών είναι αυξημένο. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται από τις μεγάλες ενεργειακές απαιτήσεις της διεργασίας αυτής. Αναλυτικά οι τιμές του κόστους εξοπλισμού και πρώτων υλών παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 24 Κόστος εξοπλισμού και πρώτων υλών των τριών σεναρίων

	Κόστος εξοπλισμού	Κόστος πρώτων υλών
1^ο σενάριο	\$699.100	\$9.142.029
2^ο σενάριο	\$543.200	\$23.763.576
3^ο σενάριο	\$757.000	\$12.812.094

Το διάγραμμα 21 έχει στόχο την παρουσίαση των αποτελεσμάτων με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι δυνατή η συνολική σύγκριση των τριών διεργασιών σε όλες τις κατηγορίες επιπτώσεων αλλά και όσον αφορά το κόστος των τριών εναλλακτικών σεναρίων παραγωγής βιοντίζελ. Το διάγραμμα αυτό, κατασκευάστηκε κανονικοποιώντας τα αποτελέσματα τόσο της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής όσο και της οικονομικής ανάλυσης. Συγκεκριμένα σε κάθε κατηγορία επίπτωσης βρέθηκε η μέγιστη τιμή και αυτή ορίστηκε ως 1. Έπειτα, διαιρέθηκαν οι τιμές κάθε σεναρίου στην συγκεκριμένη κατηγορία επίπτωσης με τη μέγιστη τιμή και προέκυψε η τιμή που φαίνεται στο διάγραμμα. Αντίστοιχη διαδικασία ακολουθήθηκε και για το κόστος. Όπως φαίνεται λοιπόν στο συνολικό διάγραμμα 21 το τρίτο σενάριο έχει την μικρότερη περιβαλλοντική επίπτωση σε όλες τις κατηγορίες επιπτώσεων. Το γεγονός αυτό, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οφείλεται στο ότι δεν χρησιμοποιείται η γλυκερόλη ως πρώτη ύλη αλλά και ένα σημαντικό απόβλητο για το περιβάλλον δεν εναποτίθεται σε αυτό. Επίσης, από το διάγραμμα 21 συμπεραίνεται ότι το δεύτερο σενάριο είναι το πιο ζημιογόνο για το περιβάλλον σε όλες τις κατηγορίες επιπτώσεων

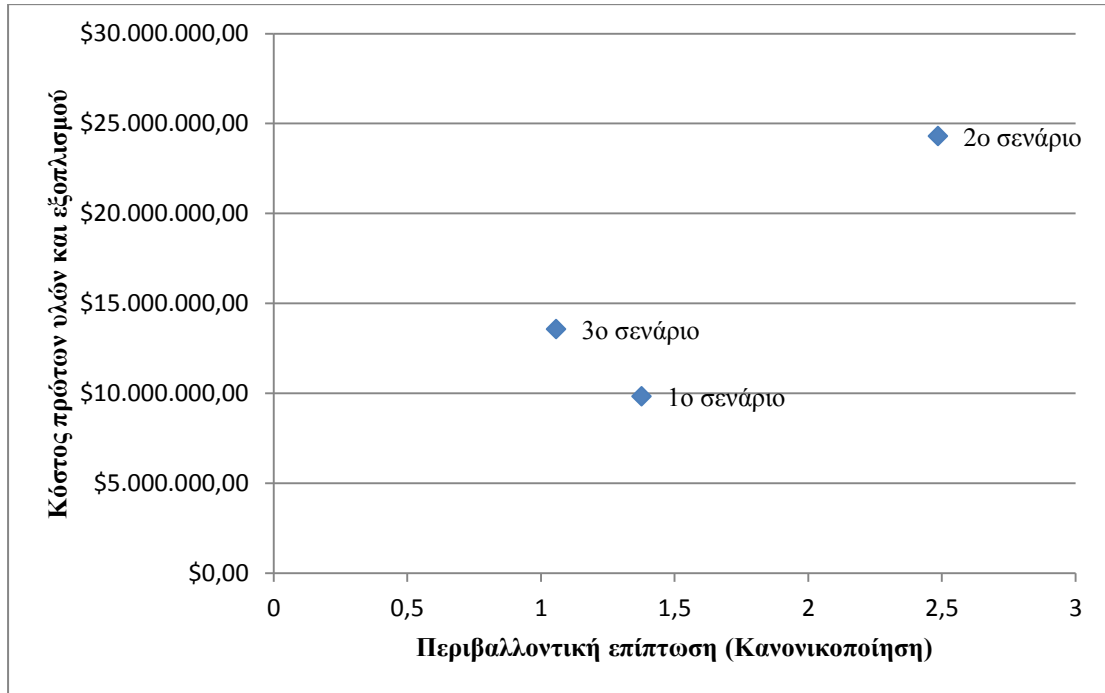
και μάλιστα με διαφορά από τα υπόλοιπα. Αντίθετα παρουσιάζει πολύ χαμηλό κόστος πρώτων υλών.



Διάγραμμα 21 Συνολική σύγκριση των τριών εναλλακτικών σεναρίων όσον αφορά την επίπτωση του συνόλου της διεργασίας τόσο στις κατηγορίες χαρακτηρισμού αλλά και το κόστος

Η μελέτη του διαγράμματος 21 δεν μας επιτρέπει μια σίγουρη απόφαση για το πια μέθοδος παραγωγής βιοντίζελ από τις τρεις που προτείνονται είναι συνολικά η βέλτιστη. Για να διευκολυνθεί η διαδικασία λήψης της βέλτιστης απόφασης λαμβάνοντας υπόψη όλους τους παράγοντες συνολικά, κατασκευάζεται το διάγραμμα 22. Στο διάγραμμα αυτό παρουσιάζονται οι διεργασίες ως σημεία. Η θέση τους στον οριζόντιο άξονα καθορίζεται από τη συνολική επίπτωση στο περιβάλλον για κάθε διεργασία. Η τιμή αυτή υπολογίζεται αθροίζοντας τις τιμές κανονικοποίησης για κάθε ουσία σε κάθε κατηγορία και έπειτα αθροίζονται οι τιμές που έχουν προκύψει για κάθε κατηγορία επίπτωσης (*mid-point*). Η θέση των σημείων στον κάθετο άξονα καθορίζεται από το άθροισμα του κόστους εξοπλισμού και του κόστους απόκτησης των πρώτων υλών. Το διάγραμμα αυτό αποτελεί και την τελική-συνολική αξιολόγηση

της διεργασίας. Από το διάγραμμα 22 φανερώνεται ότι όπως έχει τονισθεί πολλές φορές παραπάνω το δεύτερο σενάριο είναι το πιο ασύμφορο οικονομικά αλλά και το πιο ζημιογόνο για το περιβάλλον. Το ερώτημα λοιπόν για το πια διεργασία είναι η πιο βιώσιμη τίθεται ανάμεσα στο πρώτο και το τρίτο σενάριο.



Διάγραμμα 22 Συνολική σύγκριση των τριών εναλλακτικών σεναρίων με βάση το κόστος και την επίπτωση στο περιβάλλον

7. Συμπεράσματα-Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκε στο σύνολο της μια μονάδα παραγωγής βιοντίζελ με πρώτη ύλη χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια παρουσία βασικού καταλύτη και μεθανόλης. Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας ήταν η μελέτη των περιβαλλοντικών επιπτώσεων αλλά και της βιωσιμότητας της μονάδας αυτής. Παράλληλα, στα πλαίσια της επίτευξης αυτού του στόχου μελετήθηκαν και προτάθηκαν αλλαγές στην συγκεκριμένη διεργασία που κύριο στόχο είχαν την μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και δευτερεύοντα στόχο, την ελάττωση του κόστους εξοπλισμού και πρώτων υλών. Η μελέτη έγινε σε δύο στάδια. Αρχικά προσομοιώθηκε η μονάδα παραγωγής βιοντίζελ στο λογισμικό *AspenHysys* και τα δεδομένα που προέκυψαν από την προσομοίωση αναλύθηκαν με τη μεθοδολογία της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής.

Μετά την προσομοίωση της μονάδας παραγωγής βιοντίζελ αποκτάμε πλήρη γνώση της διεργασίας. Προκύπτουν λοιπόν όλα τα στοιχεία που αφορούν τις εισροές και εκροές μάζας και ενέργειας αλλά και τις συνθήκες λειτουργίας όλων των επιμέρους μονάδων. Βασικό πλεονέκτημα της διεργασίας που επιτεύχθηκε με την προσομοίωση στις κατάλληλες συνθήκες είναι να εξέρχεται η ίδια ποσότητα βιοντίζελ με την ποσότητα ελαίου που εισάγεται. Πιο συγκεκριμένα, εισάγονται 5000 kg/h τηγανελαιίων και 35 kg/h μεθανόλης και εξέρχονται 5007 kg/h βιοντίζελ. Ταυτόχρονα δεν αποβάλλεται παρά ελάχιστη ποσότητα τριολεΐνης -υπενθυμίζεται ότι η τριολεΐνη είναι το συστατικό του ελαίου που οδηγεί στην παραγωγή βιοντίζελ. Το γεγονός αυτό κινείται στους άξονες που επιβάλει μια αειφόρος διεργασία, δηλαδή να αξιοποιείται όλη η πρώτη ύλη που εισάγεται στη διεργασία προς παραγωγή του τελικού προϊόντος.

Εν συνεχεία, με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την Αξιολόγηση του Κύκλου Ζωής της εξεταζόμενης μονάδας μπορούμε να κρίνουμε τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις καθώς και να προτείνουμε βελτιώσεις που μπορούν να γίνουν ώστε να υπάρχει μια μονάδα που η λειτουργία της θα έχει όσο το δυνατόν λιγότερες επιπτώσεις και θα οδηγεί σε τελικό προϊόν με τις ίδιες ακριβώς ιδιότητες. Εξετάζοντας το στάδιο της λειτουργίας της μονάδας μπορούμε να οδηγηθούμε σε πολλαπλά συμπεράσματα με τη χρήση της AKZ.

Αρχικά, το γενικό συμπέρασμα που προκύπτει από όλα τα διαγράμματα της AKZ για το σύνολο της διεργασίας είναι πως η προτεινόμενη εγκατάσταση φαίνεται να έχει επιλεχθεί ορθά από την βιβλιογραφική προμελέτη. Το γεγονός αυτό προκύπτει από τις ιδιαίτερα χαμηλές κανονικοποιημένες τιμές σε σύγκριση με τις βιβλιογραφικές τιμές για αντίστοιχες διεργασίες. Είναι σημαντικό στο σημείο αυτό να τονισθεί ότι έχουν γίνει παρόμοιες μελέτες αλλά η σύγκριση των τιμών της κανονικοποίησης που προκύπτουν δεν είναι δυνατόν να συγκριθούν αν η εκτίμηση επιπτώσεων δεν έχει γίνει με την ίδια μέθοδο. Τονίζεται ότι η ανάλυση των αποτελεσμάτων και η εκτίμηση επιπτώσεων έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο IMPACT 2002+ βάση της οποίας τα αποτελέσματα είναι καλό να παρουσιάζονται με δύο τρόπους. Ο ένας είναι στο στάδιο του χαρακτηρισμού όπου η επίπτωση να φαίνεται στις mid-point κατηγορίες επιπτώσεων. Ο άλλος τρόπος παρουσίασης αφορά τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα όπου προτείνεται να παρουσιάζονται στις end-point κατηγορίες. Σύμφωνα με τα παραπάνω λοιπόν, εξάχθηκαν τα συμπεράσματα της AKZ της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια που αναλύονται στη συνέχεια.

Πιο συγκεκριμένα για την κύρια διεργασία (1^ο σενάριο), τα αποτελέσματα της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής όσον αφορά τις τιμές του χαρακτηρισμού στις κατηγορίες της υδάτινης οικοτοξικότητας (aquatic ecotoxicity) και των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (non-renewable energy) είναι οι δύο βασικές κατηγορίες στις οποίες η επίπτωση της διεργασίας πρέπει να μειωθεί. Πιο συγκεκριμένα η χρήση της γλυκερόλης στην διεργασία της προεπεξεργασίας ευθύνεται κατά κύριο λόγο για τις αυξημένες τιμές στην κατηγορία της υδάτινης οικοτοξικότητας ενώ η χρήση φυσικού αερίου για την παραγωγή ενέργειας είναι ο βασικός λόγος για τις υψηλές τιμές χαρακτηρισμού στην κατηγορία των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Από ενεργειακής σκοπιάς η κύρια διεργασία, που περιλαμβάνει την αντίδραση της μετεστροποίησης, την ανάκτηση της μεθανόλης που δεν αντέδρασε και τον καθαρισμό του τελικού προϊόντος είναι η πιο ενεργοβόρα. Παρ' όλα αυτά ένα σημαντικό κομμάτι ενέργειας καταναλώνεται και στο στάδιο της προεπεξεργασίας. Για το λόγο αυτό, και λαμβάνοντας υπόψη και τις υψηλές απαιτήσεις σε γλυκερόλη για τον καθαρισμό του ελαίου μετά την αντίδραση της εστεροποίησης, θεωρείται αναγκαία η εύρεση μιας λύσης ώστε οι επιπτώσεις της προεπεξεργασίας να ελαχιστοποιηθούν. Υπενθυμίζεται ότι το κομμάτι αυτό της διεργασίας λαμβάνει χώρα για την απομάκρυνση των ελεύθερων λιπαρών οξέων τα οποία υπάρχουν σε όλα τα

χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια και παρουσία βασικού καταλύτη οδηγούν σε ανεπιθύμητα παραπροϊόντα. Τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μεγαλύτερη επίπτωση εμφανίζεται στην κατηγορία της ανθρώπινης υγείας (human health, 0,58 points). Η επίπτωση σε αυτή τη διεργασία εξηγείται κυρίως λόγω του μεγάλου συντελεστή κανονικοποίησης σε αυτή την κατηγορία αλλά και στην χρήση της μεθανόλης.

Έχοντας ως κύριο γνώμονα τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από τα αποτελέσματα της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής προτάθηκαν δύο επιπλέον σενάρια που έχουν ως στόχο την παραγωγή ίδιας ποσότητας βιοντίζελ με το αρχικό σενάριο (δηλαδή, 5000kg/h). Τα σενάρια αυτά επικεντρώνονται σε διεργασίες ανακύκλωσης. Το ένα έχει στόχο τη μείωση των πρώτων υλών και το άλλο την μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων της διεργασίας. Στο 2^ο σενάριο απομακρύνεται από την μονάδα, η διεργασία της ανακύκλωσης της μεθανόλης μετά την αντίδραση της μετεστεροποίησης. Η μονάδα παραγωγής που προτάθηκε σε αυτό το σενάριο αποδείχθηκε ασύμφορη ως προς τις επιπτώσεις της στο περιβάλλον. Οι συνολικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις έχουν αυξηθεί λόγω των τεράστιων αναγκών σε μεθανόλη, η οποία που εισέρχεται στην διεργασία ως πρώτη ύλη αλλά και τις μεγάλες ποσότητες μεθανόλης που εξέρχονται ως απόβλητα της διεργασίας. Ωστόσο, η ανάκτηση της μεθανόλης τόσο στο στάδιο της προεπεξεργασίας και όσο και στην κύρια διεργασία με την χρήση της αποστακτική στήλη πολλών βαθμίδων είναι οι πιο ενεργοβόρες μονάδες. Παρόλο λοιπόν που η απομάκρυνση τους δεν απέφερε το επιθυμητό αποτέλεσμα είναι επιθυμητή η εύρεση μιας λύσης ώστε να μειωθούν η ποσότητα της καταναλισκόμενης ενέργειας.

Αναλύοντας τα αποτελέσματα του κύκλου ζωής του κυρίου σεναρίου παρατηρείται ότι η χρήση γλυκερόλης ως πρώτη ύλη ευθύνεται για το 33% της συνολικής επίπτωσης στο περιβάλλον στο σύνολο των κατηγοριών. Για το λόγο αυτό λοιπόν, στο τρίτο σενάριο προτείνεται η ανακύκλωση της γλυκερόλης που εξέρχεται από την κύρια διεργασία ως παραπροϊόν και η είσοδος της στο στάδιο της προεπεξεργασίας. Στην περίπτωση αυτή, η συνολική τιμή των αποτελεσμάτων του χαρακτηρισμού έχει μειωθεί σημαντικά σε ποσοστό 55%. Έτσι, η διεργασία κατέσται ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον. Συνολικά λοιπόν, στις τιμές της κανονικοποίησης στο δεύτερο σενάριο αυξήθηκε η επίπτωση κατά 80% σε σχέση με το πρώτο ενώ στο τρίτο σενάριο μειώθηκε η επίπτωση κατά 14%. Επίσης, τόσο στο πρώτο όσο και στο τρίτο σενάριο η εναπόθεση του ελαϊκού μεθυλίου, δηλαδή του

βιοντίζελ που δεν διαχωρίστηκε στο τελικό στάδιο της διεργασίας έχει το μεγαλύτερο ποσοστό επίπτωσης σε σχέση με τις υπόλοιπες συνιστώσες της διεργασίας (30% στο πρώτο σενάριο και 40% στο τρίτο). Αντίστοιχα στο δεύτερο σενάριο η χρήση φυσικού αερίου εμφανίζεται ως η κρισιμότερη παράμετρος καθώς συνεισφέρει σε ποσοστό 50% σε όλες τις τελικές κατηγορίες επιπτώσεων.

Πραγματοποιώντας μια πρόχειρη οικονομική ανάλυση και των τριών σεναρίων γίνεται φανερό ότι το δεύτερο σενάριο έχει το μεγαλύτερο συνολικό κόστος (εξοπλισμού και πρώτων υλών) ενώ ακολουθούν το τρίτο και τέλος η πιο συμφέρουσα οικονομικά εμφανίζεται η πρώτη διεργασία.

Αξιολογώντας συνολικά την διεργασία ως προς τη βιωσιμότητά της, ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει η σύγκριση μεταξύ του πρώτου και του τρίτου σεναρίου. Μια πρόταση για συνέχιση της έρευνας θα ήταν να εφαρμοστεί μια διαδικασία βελτιστοποίησης της διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια λαμβάνοντας υπόψη το περιβαλλοντικό και οικονομικό παράγοντα. Πιο συγκεκριμένα, θα πρέπει να γίνει ενδελεχής οικονομική ανάλυση της διεργασίας ώστε να είναι δυνατόν να ληφθούν αποφάσεις έχοντας επαρκή δεδομένα τόσο για το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της διεργασίας όσο και για όλες τις οικονομικές παραμέτρους. Επίσης, όσον αφορά τη μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων της διεργασίας, θα ήταν ενδιαφέρον να μελετηθεί ο σχεδιασμός ενός βέλτιστου συστήματος που θα εξασφαλίζει στο μέγιστο βαθμό την αξιοποίηση της ενέργειας μεταξύ των επιμέρους μονάδων της διεργασίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] **Jon Van Gerpen, 2005**
Biodiesel processing and production
- [2] **ISO 14040:2006**
Environmental management - Life Cycle Assessment - Principles and Framework.”*International organization for standardization* 1997. Retrieved October 24, 2012
- [3] **Μηνάς Αγγελίδης,**
«Χωροταξικός σχεδιασμός και βιώσιμη ανάπτυξη», Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2000, σελ. 51-52, 349-357
- [4] http://europa.eu/legislation_summaries/environment/sustainable_development/index_el.htm
- [5] **Antonia V. Herzog, Timothy E. Lipman, Daniel M. Kammen , 2001**
Renewable energy sources, University of California, Berkeley, USA
- [6] **Working groups of the IPCC, 2011**
Special report on renewable energy sources and climate change mitigation summary for policymakers,
- [7]. www.oregon.gov
- [8] **N.L. Panwas, S.C. Kausik, Surendra Kothark:, 2011**
Role of renewable energy sources in environmental protection: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 1513–1524
- [9] **ΚΑΠΕ-CRES**
Εγχειρίδιο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας για Δυνητικούς Χρήστες
- [10] **EWEA (European Wind Energy Association), 2009**
“Wind Energy –The Facts”
- [11] **Ayhan Demirbas, 2005**
Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues, *Progress in Energy and Combustion Science*, 31 pp 171- 192
- [12] **H.L. Chum, R.P. Overend , 2001**
Biomass and renewable fuels, *Fuel Process Technol*, 71 pp. 187–195
- [13] **Παύλος Χριστακόπουλος, Ευάγγελος Τόπακας, 2011**
Βιοτεχνολογία Παραγωγής Βιοκαυσίμων

- [14] ΦΕΚΑ'129/27.06.2006
- [15] <http://www.nrel.gov>
- [16] **Τσούτσος Θ., 2004,**
Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας
- [17] **Γουσγουριώτης Η., 2005,**
“Αξιολόγηση επενδυτικών σχεδίων ανάπτυξης συστημάτων θέρμανσης με στερεά βιομάζα
- [18] **S.N. Naik, Vaibhav V. Goud, Prasant K. Rout, Ajay K. Dalai, 2010**
Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 pp 578- 597
- [19] **Nigam PS, Singh A, 2010.**
Production of liquid biofuels from renewable resources, *Progress in Energy and Combustion Science*, 37 pp 52- 68
- [20] **Schenk P, Thomas-Hall S, Stephens E, Marx U, Mussnug J, Posten C, Kruse O, Hankamer B, 2008.**
Second generation biofuels: high efficiency microalgae for biodiesel production, *Bioenergy Research*, 1 pp 20–43
- [21] **Tyson, K.S., 2001.**
Biodiesel: Handling and Use Guidelines, US National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO
- [22] www.platforme-biocarburants.ch/
- [23] **Ulf Schuchardt, Ricardo Sercheli, and Rogério Matheus Vargas, 1997**
Transesterification of Vegetable Oils: a Review, *J. Braz. Chem. Soc.*, 9 pp 199-210
- [24] **Alex H. West, Dusko Posarac, Naoko Ellis, 2008**
Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS Plant, *Bioresource Technology*, 99 pp 6587–6601
- [25] **Freedman, B.; Butterfield, R.O.; Pryde, E.H. J. Soc. 1986,**
Am. Oil Chem.
- [26] **Ejazz M. Shahid, Younis Jamal, 2011**
Production of biodiesel: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 4732– 4745
- [27] **Ayhan Demirbas, 2009**
Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management* 50 14–34
- [28] **Mirostawa Szczesna Antczakk, Anta Kubiak, Tudeuz Antczak, Stanistaw Bielecki; 2009**

Enzymatic biodiesel synthesis –key factors affecting efficiency of the process. *Renewable Energy* 34 1185–1194

[29] **Man Kee Lam, Keat Teong Lee, Abdul Rahman Mohamed**

Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel, *Biotechnology Advances*, 28 pp 500–518

[30] **Sérgio Morais, Teresa M. Mata, António A. Martins, Gilberto A. Pinto, Carlos A.V. Costa, 2010**

Simulation and life cycle assessment of process design alternatives for biodiesel production from waste vegetable oils, *Journal of Cleaner Production*, 18 pp 1251–1259

[31] **Wen-Yong Lou, Min-Hua Zong, Zhang-Qun Duan ,2008**

Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts, *Bioresource Technology*, 99 pp 8752–8758

[32] **Yuji Shimada, Yomi Watanabe, Akio Sugihara, Yoshio Tominaga**

Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 17 pp 133–142

[33] **D. Kusdiana, S. Saka**

Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol

[34] **Lien-Huong Huynh, Novy S. Kasim, Yi-Hsu Ju**

Biodiesel production From Waste Oils
BIOFUELS, Alternative feedstocks and conversion process

[35] **Jianbing Ji, Jianli Wang, Yongchao Li, Yunliang Yu, Zhichao Xu, 2006**

Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation, *Ultrasonics*, 44 pp 411–414

[36] **Leonardo S.G. Teixeira, Júlio C.R. Assis, Daniel R. Mendonça, Iran T.V.**

Santos, Paulo R.B. Guimarães, Luiz A.M. Pontes, Josanaide S.R. Teixeira, 2009
Comparison between conventional and ultrasonic preparation of beef tallow biodiesel, *Fuel Processing Technology*, 90 pp 1164–1166

[37] **Shakinaz A. El Sherbiny, Ahmed A. Refaat, Shakinaz T. El Sheltawy**

Production of biodiesel using the microwave technique, *Journal of Advanced Research*, 1 pp 309–314

[38] **B.K. Barnwal, M.P. Sharma, 2005**

Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9 pp 363–378

[39] **Ma F, Clements LD, Hanna MA.**

Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. *Ind Eng Chem Res* 1998;37:3768–7

[40] **W.D. Stidham, D.W. Seaman, M.F. Danzer, 2000**

Method for preparing a lower alkyl ester product from vegetable oil, US Patent No. 6,127,560

[41] **G. Assman, G. Blasey, B. Gutsche, L. Jeromin, J. Rigal, R. Armengand, B. Cormary, 1996**

Continuous process for the production of lower alkyl esters, US Patent No. 5,514,820

[42] <http://www.biofuelsystems.com/specification.htm>

[43] <http://www.biodiesel.org>

[44] **M.C. Math, Sudheer Prem Kumar, Soma V. Chetty, 2010**

«Technologies for biodiesel production from used cooking oil — A review», *Energy for Sustainable Development* 14 339–345

[45] **Balkanlioğlu, Elif (April 15, 2012).**

Recycling of waste cooking oil into biodiesel protects water resources

[46] **Curran, M.A., 1993**

Broad – Based Environmental Life Cycle Assessment, *Environ Sci. Technol.*, Vol 27, No 3, 430-436,

[47] **Fava, J.A., Denison, R., Jones, B., Curran, M.A. and Vigon, B., 1991**

A Technical Framework for Life Cycle Assessments, SETAC Foundation, Vermont,

[48] **Κορωνάιος, Χ., Μπούρα, Α., Μουσιόπουλος, Ν., Σεϊταρίδης, 1999**

Θ. Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις από την Παραγωγή Χαρτονιού Συσκευασίας: Εφαρμογή της Ανάλυσης Κύκλου ζωής. Πρακτικά συνεδρίου Heleco 99: «Τεχνολογία Περιβάλλοντος για τον 21ο αιώνα», Τόμος II Θεσσαλονίκη

[49] **Hunt, R.G., Sellers, J.D., and Franklin, W.E., 1992**

Resource and Environmental Profile Analysis: *A Life Cycle Environmental Assessment for Products and Procedures*. *Environ Impact Assess Rev.*, No 12, 245-269.

[50] **Koroneos, C., Roumbas, G., Gabari, Z., Paragiannidou, E. and Moussiopoulos, N., 2003**

Life Cycle Assessment of Beer Production in Greece, Elsevier Science B.V., *Journal of Cleaner Production*, Aristotle University, Thessaloniki, Greece.

[51] **G. Rebitzera, T. Ekvallb, R. Frischknechtc, D. Hunkelerd, G. Norrise, T. Rydbergf, W.-P. Schmidtg, S. Suhh, B.P. Weidemai, D.W. Penningtonf, 2004**

Life cycle assessment Part 1: Framework, goal and scope definition, inventory analysis, and applications

[52] **Β.Κ. Τσουκαλά, 2009**

Ανάλυση Κύκλου Ζωής, Διαφάνειες διατμηματικού μαθήματος ΕΜΠ, Περιβάλλον και ανάπτυξη 8^ο εξαμήνο.

[53] www.setac.org/

[54] **Poritosh Roy, Daisuke Nei, Takahiro Orikasa, Qingyi Xu, Hiroshi Okadome, 2009**

A review of life cycle assessment (LCA) on some food products, *Journal of Food Engineering*, 90 pp 1–10

[55] **Χρ. Κορωναίος**

Ανάλυση Κύκλου Ζωής: Η ολοκληρωμένη Περιβαλλοντική Προσέγγιση στην Ολοκληρωμένη Ανάπτυξη

[56] **N. Μουσιόπουλος, Α. Μπούρα , 1999**

Ανάλυση Κύκλου Ζωής

[57] **Αμπελιώτης, Κ., 2002**

Η εφαρμογή της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής στη Διαχείριση των Συσκευασιών, Πρακτικά: 1ο Διεθνές Συνέδριο για τη Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων της Ελληνικής Εταιρείας Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων.

[58] **Μάγαιρα Αναστασία , 2004 , Διπλωματική εργασία**

Η ανάλυση Κύκλου Ζωής: Εφαρμογή στη βιομηχανία συσκευασίας και τσιμέντου

[59] **Guinée, JeroenB. 2001.**

Life Cycle Assessment: An operational guide to the ISO standards. LCA in perspective; Guide; Operational Annex. Netherlands

[60] **Frischknecht, Rolf et al. 2007.**

Implementation of life cycle impact assessment methods.

Ecoinvent report No. 3, v2.0. Dübendorf Retrieved October 24, 2012 (<http://www.pre-sustainability.com/download/manuals/EcoinventImpactAssessmentMethods.pdf>).

[61] **Pieragostini, Carla, Miguel C Mussati, and Pío Aguirre. 2012.**

“On process optimization considering LCA methodology.”

Journal of environmental management 96(1):43–54. Retrieved October 24, 2012

(<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22208397>).

[62] <http://www.pre-sustainability.com/databases>

[63] **Bezzo, F, R Bernardi, and G Cremonese, 2004.**

“Using process simulators for steady-state and dynamic plant analysis: An industrial case study.” *Chemical Engineering Research and Design* 82(April):499–512. Retrieved December 12, 2012

[64] **Aspen HYSYS Tutorial**

- [65] <http://www.prosim.net/fr/logiciels-ariane-simulation-optimisation-des-centrales-production-denergie-10.php>
- [66] **Adama Ouattara, Luc Pibouleau, Catherine Azzaro-Pantel, Serge Domench, Philippe Baudet, Benjamin Yao**
Economic and environmental strategies for process design, *Computers & Chemical Engineering*, 36 pp 174–188
- [67] **Y.Zhand, M.A.Dube, D.D. McLean, M.Kates, 2003**
Biodiesel production from waste cooking oil Economic assesment and sensitivity analysis, *Bioresource Technology* 90 pp 229–240
- [68] **Lepper, H., Friesenhagen, L., 1986**
Process for the production of fatty acid esters of short-chain aliphatic alcohols from fats and/or oils containing free fatty acids
- [69] **Lien-Huong Huynh, Novy S. Kasim, Yi-Hsu Ju**
Biodiesel production From Waste Oils *BIOFUELS*, Alternative feedstocks and conversion process
- [70] <http://www.icispricing.com/>
- [71] **Othman, Mohamad R., Jens-Uwe Repke, Günter Wozny, and Yinlun Huang. 2010.**
“A Modular Approach to Sustainability Assessment and Decision Support in Chemical Process Design.” *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49(17):7870–7881.
- [72] **Alex Mazubert, Martine Poux, Joëlle Aubin, 2013**
“Intensified processes for FAME production from waste cooking oil:A technological review“ *Chemical Engineering Journal*, vol.233 . pp. 201-223. ISSN 1385-8947
- [73] **Zhang Y, Dubé MA, McLean DD, Kates M.,2003**
Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment.
- [74] **A. Banerjee, R. Chakraborty, 2009**
‘Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production-A review.’ *Resources, Conversion and Recycling* 53, 490-497
- [75] **A.A. Apostolakou, I.K. Kookos, C.Marazioti, K.C.Angelopoulos, 2009**
“Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils” , *Fuel Processing Technology*, doi: 10.1016/j. fuproc. 2009.04.017
- [76] **Soojin Lee, Dusko Posarac, Naoko Ellis, 2011**
“Process simulation and economic analysis of biodiesel production processes using fresh and waste vegetable oil and supercritical methanol.” , *Chemical Engineering Research and Design* 89 ,2626-2642

[77] **Xiangmei Meng, Guanyi Chen, Yonghong Wang, 2008**
“Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test”
Fuel Processing Technology 89 8551-857

[78] **Jolliet, Olivier, Manuele Margni, and Raphaël Charles, 2003.**
“IMPACT 2002+: A new life cycle impact assessment methodology.” *International Journal LCA* 8(6):324–330. Retrieved October 24, 2012

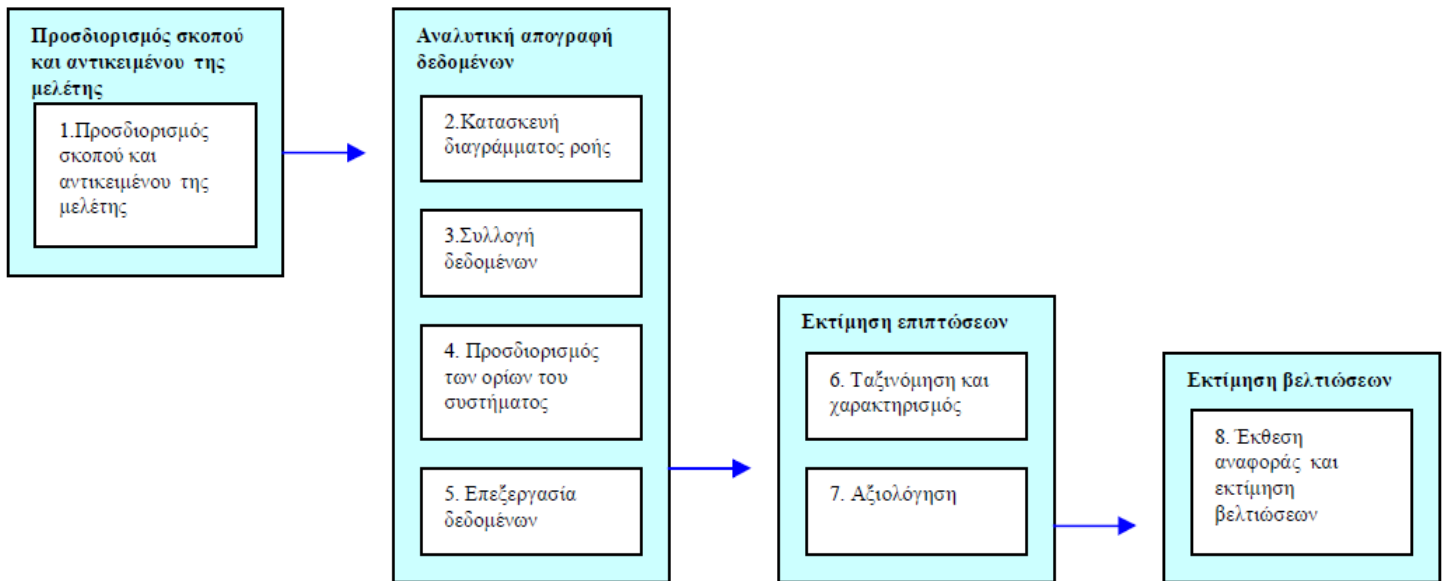
[79] **Humbert, Sébastien, Manuele Margni, and Olivier Jolliet. 2005.**
“A user guide for the New Life Cycle Impact Assessment Methodology IMPACT 2002+.” *Industrial Ecology & Life Cycle Systems Group, GECOS, Swiss Federal Institute of Technology Lausanne (EPFL), CH-1015 Lausanne, Switzerland.*

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας Π 1 Ταξινόμηση των μεγαλύτερων περιβαλλοντολογικών προβλημάτων σύμφωνα με το Περιβαλλοντολογικό Πρόγραμμα των Ηνωμένων Εθνών

Ταξινόμηση των μεγαλύτερων περιβαλλοντολογικών προβλημάτων	
Αβιοτική εξασθένιση (Abiotic depletion, ADP)	Τοξικότητα (Human Toxicity, HT)
Η εξόρυξη μη-ανανεώσιμων πρώτων υλών, όπως για παράδειγμα τα μεταλλεύματα	Η έκθεση σε τοξικές ουσίες, μέσω του αέρα, του νερού ή του εδάφους, και ιδιαίτερα μέσω της τροφικής αλυσίδας, προκαλεί προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία
Εξασθένιση ενέργειας (Energy depletion, EDP)	Οικοτοξικότητα (Ecotoxicity, ECA)
Η εξαγωγή μη-ανανεώσιμων πηγών ενέργειας	Η χλωρίδα και η πανίδα μπορεί να καταστραφούν από τοξικές ουσίες. Η οικοτοξικότητα αναφέρεται και στο νερό (θαλάσσια οικοτοξικότητα) και στο έδαφος (εδαφική οικοτοξικότητα)
Φαινόμενο του θερμοκηπίου (Global Warming, GWP)	Ευτροφισμός (Nutrification, NP)
Αύξηση των ποσοτήτων του CO ₂ και άλλων αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα της γης. Το CO ₂ έχει την ιδιότητα να παγιδεύει και να απορροφά την υπέρυθη ακτινοβολία και με τη σειρά του να την ακτινοβολεί στο περιβάλλον, θερμαίνοντας έτσι συνολικά τη γη και την ατμόσφαιρα. Στο ίδιο φαινόμενο συμβάλλουν και το CH ₄ , N ₂ O, CFCs	Η συγκέντρωση νιτρικών στα νερά ή στο έδαφος αυξάνει την παραγωγή της βιομάζας. Στο νερό, το φαινόμενο οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης οξυγόνου και επηρεάζει τα ψάρια. Ο ευτροφισμός μπορεί να προκαλέσει τόσο στο έδαφος όσο και στο νερό ανεπιθύμητες μεταβολές στον αριθμό των ειδών στα οικοσυστήματα και επομένως να αποτελέσει απειλή για τη βιοποικιλότητα.
Φωτοχημικό νέφος (Photochemical oxidant formation, POCP)	Εξασθένιση της στοιβάδας του όζοντος (Ozone Depletion, ODP)
Υπό την επίδραση της UV-ακτινοβολίας, τα οξειδία του αζώτου αντιδρούν με τις πτητικές οργανικές ουσίες (VOCs), παράγοντας φωτοχημικά οξειδία που προκαλούν νέφος	Η εξασθένιση της στοιβάδας του όζοντος οδηγεί σε μία αύξηση της UV-B ακτινοβολίας, η οποία φθάνει στην επιφάνεια της γης και ενδέχεται να προκαλέσει αύξηση σε κάποιες ανθρώπινες ασθένειες και προβλήματα στα οικοσυστήματα
Οξίνιση Περιβάλλοντος (Acidification, AP)	
Απόθεση οξέων στο έδαφος και στο νερό που προέρχονται από τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου και του θείου μπορεί να οδηγήσει αλλαγές στην οξύτητα του εδάφους και του νερού, επιφέροντας επιδράσεις στη χλωρίδα και στην πανίδα.	

AKZ



Σχήμα Π 1 Κύρια στάδια της μεθοδολογίας της AKZ

Πίνακας Π 2 Συντελεστές στάθμισης για όλες τις κατηγορίες επιπτώσεων (mid-point) και κανονικοποίησης για τις τελικές κατηγορίες επιπτώσεων (end-point)

Mid-point category	Damage factors	Normalisation factors	End-point category
Human Toxicity (carcinogens + non-carcinogens)	2.80E-06 DALY/Kg _{eq} chloroethylene into air	0.0071 DALY/point	Human health
Respiratory effects (inorganic)	7.00E-04 DALY/Kg _{eq} PM2.5 into air	0.0071 DALY/point	
Ionizing radiation	2.10E-10 DALY/Bq _{eq} carbon-14 into air	0.0071 DALY/point	
Ozone layer depletion	1.05E-03 DALY/Kg _{eq} CFC-11 into air	0.0071 DALY/point	
Photochemical oxidation (Respiratory organics)	2.13E-06 DALY/Kg _{eq} ethylene into air	0.0071 DALY/point	
Aquatic ecotoxicity	5.02E-05PDF * m ² * yr /Kg _{eq} triethylene glycol into water	13700 PDF * m ² * yr/point	Ecosystem quality
Terrestrial ecotoxicity	7.91E-03PDF * m ² * yr /Kg _{eq} triethylene glycol into water	13700PDF * m ² * yr/point	
Terrestrial acid/nutri	1.04PDF * m ² * yr /Kg _{eq} SO ₂ into air	13700PDF * m ² * yr/point	
Land occupation	1.09PDF * m ² * yr /M ² _{eq} organic arable land-year	13700PDF * m ² * yr/point	
Aquatic acidification	n/a	n/a	
Aquatic eutrophication	n/a	n/a	Climate change
Global warming	1Kg CO ₂ into air	9950Kg CO ₂ into air/point	
Non-renewable energy	45.8MJ Total primary non-renewable or kg _{eq} crude oil (860kg/m ³)	152000 MJ/point	Resources
Mineral extraction	5.10e-02MJ additional energy or kg _{eq} iron	152000 MJ/point	

Πίνακας Π 3 Συντελεστές χαρακτηρισμού όλων των εισροών και εκροών σε όλες τις κατηγορίες επιπτ

	Μεθανόλη in	H2SO4	Γλυκερόλη	NaOH	HCl	Μεθανόλη out	H2SO4	ελαϊκό μεθύλιο	Φυσικό αέριο	CO2	SO2	Οξείδια του αζώτου	CO	
Aquatic acidification	0,001305555	0,013455563	0,016132835	0,006981	0,008223	0	0,65	2,35	5,9278E-05	0	1	0,7	0	<i>kg SO2 eq</i>
Aquatic ecotoxicity	31,099903	10,793459	330,23277	32,90079	2275,972	7,49	0	7,49	0,65560436	0	0	0	0	<i>kg TEG water</i>
Aquatic eutrophication	8,08276E-05	6,04675E-05	5,9448E-05	7,87E-06	0,00789	0	0	0	1,3266E-07	0	0	0	0	<i>kg PO4 P-lim</i>
Carcinogens	0,010315975	0,001176845	0,001085774	0,000542	0,076098	0	0	0	0,00065325	0	0	0	0	<i>kg C2H3Cl eq</i>
Global warming	0,6821079	0,1215067	2,0324807	1,212419	1,909888	0	0	2,57	0,06857982	1	0	0	1,57	<i>kg CO2 eq</i>
Ionizing radiation	5,3641008	3,1220757	0	0	60,9018	0	0	0	0,08020622	0	0	0	0	<i>Bq C-14 eq</i>
Land occupation	0,000820428	0,001852246	0	0	0,006759	0	0	0	1,3039E-05	0	0	0	0	<i>m2org.arable</i>
Mineral extraction	0,002318631	0,011944668	0	0,000324	0,037036	0	0	0	4,9247E-05	0	0	0	0	<i>MJ surplus</i>
Non-carcinogens	0,001846585	0,002560744	0,052751959	0,000135	0,247644	0,000823	0	0,000823	4,7113E-05	0	0	0	0	<i>kg C2H3Cl eq</i>
Non-renewable energy	39,287268	2,0276178	22,804402	20,61636	61,26444	0	0	0	1,3179399	0	0	0	0	<i>MJ primary</i>
Ozone layer depletion	1,63545E-07	1,26567E-08	1,83562E-09	0	9,42E-07	0	0	0	1,029E-08	0	0	0	0	<i>kg CFC-11 eq</i>
Respiratory inorganics	0,000203196	0,001150247	0,001914117	0,001049	0,001218	0	0	0,206	8,8422E-06	0	0,08	0,13	0,001	<i>kg PM2.5 eq</i>
Respiratory organics	0,000303301	3,64597E-05	0,002750241	7,04E-05	0,004949	0	0	0	1,2688E-05	0	0	0	0	<i>kg C2H4 eq</i>
Terrestrial acid/nutri	0,005686141	0,017233516	0,06101151	0,021334	0,025637	0	0	6,49	0,00027043	0	1	5,49	0	<i>kg SO2 eq</i>
Terrestrial ecotoxicity	6,6563406	3,545098	0,26694251	0,659937	23,70426	0,000663	0	0,000663	0,16002822	0	0	0	0	<i>kg TEG soil</i>

Πίνακας Π 4 Τιμές χαρακτηρισμού σε όλες τις κατηγορίες επιπτώσεων για το 1^ο σενάριο

	Μεθανόλη in	H ₂ SO ₄	Γλυκερόλη	NaOH	HCl	Μεθανόλη out	H ₂ SO ₄	ελαϊκό μεθύλιο	Φυσικό αέριο	CO ₂	SO ₂	Οξείδια του αζώτου	CO
Aquatic acidification	0,764625153	0,740055965	8,066418	0,139629	0,164467	0	35,75	47,329	1,45581223	0	1,289145852	0,000189811	0
Aquatic ecotoxicity	18214,29263	593,640245	165116,4	658,0159	45519,44	266,14217	0	150,8486	16100,98092	0	0	0	0
Aquatic eutrophication	0,047338325	0,003325713	0,029724	0,000157	0,157795	0	0	0	0,003258102	0	0	0	0
Carcinogens	6,041761205	0,064726481	0,542887	0,010834	1,521956	0	0	0	16,04311527	0	0	0	0
Global warming	399,4904066	6,6828685	1016,24	24,24838	38,19777	0	0	51,7598	1684,251138	1,761557224	0	0	11,06257936
Ionizing radiation	3141,595061	171,7141635	0	0	1218,036	0	0	0	1969,783829	0	0	0	0
Land occupation	0,480500342	0,101873552	0	0	0,135182	0	0	0	0,320214356	0	0	0	0
Mineral extraction	1,357953721	0,65695674	0	0,006485	0,740725	0	0	0	1,209467043	0	0	0	0
Non-carcinogens	1,081490117	0,140840942	26,37598	0,002695	4,952873	0,029243659	0	0,0165752	1,157043177	0	0	0	0
Non-renewable energy	23009,38996	111,518979	11402,2	412,3272	1225,289	0	0	0	32367,27282	0	0	0	0
Ozone layer depletion	9,57834E-05	6,96117E-07	9,18E-07	0	1,88E-05	0	0	0	0,000252711	0	0	0	0
Respiratory inorganics	0,119005941	0,063263602	0,957059	0,020976	0,024369	0	0	4,14884	0,217155121	0	0,100553376	3,45146E-05	0,007358278
Respiratory organics	0,177634594	0,002005284	1,37512	0,001408	0,098977	0	0	0	0,311605521	0	0	0	0
Terrestrial acid/nutri	3,330204415	0,94784338	30,50576	0,426678	0,512746	0	0	130,7086	6,641546853	0	1,289145852	0,001488116	0
Terrestrial ecotoxicity	3898,421662	194,98039	133,4713	13,19873	474,0853	0,023558379	0	0,0133528	3930,131455	0	0	0	0

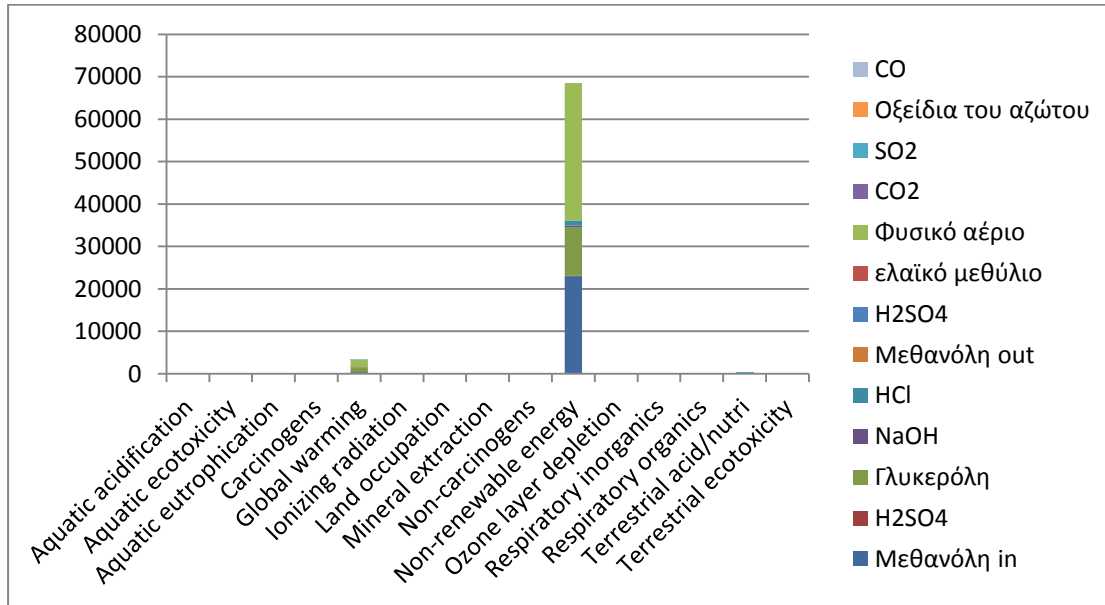
Πίνακας Π 5 Τιμές χαρακτηρισμού σε όλες τις κατηγορίες επιπτώσεων για το 2^ο σενάριο

	Μεθανόλη in	H ₂ SO ₄	Γλυκερόλη	NaOH	HCl	Μεθανόλη out	H ₂ SO ₄	ελαϊκό μεθύλιο	Φυσικό αέριο	CO ₂	SO ₂	Οξείδια του αζώτου	CO
Aquatic acidification	1,545694	0,740056	8,066418	0,139629	0,164467	0	35,75	47,33407	4,51906805	0	4,001710088	0,000589203	0
Aquatic ecotoxicity	36820,3	593,6402	165116,4	658,0159	45519,44	4673,773	0	150,8647	49979,9541	0	0	0	0
Aquatic eutrophication	0,095695	0,003326	0,029724	0,000157	0,157795	0	0	0	0,01011366	0	0	0	0
Carcinogens	12,21346	0,064726	0,542887	0,010834	1,521956	0	0	0	49,8003301	0	0	0	0
Global warming	807,5722	6,682869	1016,24	24,24838	38,19777	0	0	51,76534	5228,17802	5,468148775	0	0	34,33997431
Ionizing radiation	6350,753	171,7142	0	0	1218,036	0	0	0	6114,516	0	0	0	0
Land occupation	0,971334	0,101874	0	0	0,135182	0	0	0	0,99399527	0	0	0	0
Mineral extraction	2,745111	0,656957	0	0,006485	0,740725	0	0	0	3,7543742	0	0	0	0
Non-carcinogens	2,186239	0,140841	26,37598	0,002695	4,952873	0,513553	0	0,016577	3,59164235	0	0	0	0
Non-renewable energy	46513,62	111,519	11402,2	412,3272	1225,289	0	0	0	100473,059	0	0	0	0
Ozone layer depletion	0,000194	6,96E-07	9,18E-07	0	1,88E-05	0	0	0	0,00078445	0	0	0	0
Respiratory inorganics	0,240571	0,063264	0,957059	0,020976	0,024369	0	0	4,149284	0,67408334	0	0,312133387	0,000107139	0,022841245
Respiratory organics	0,359089	0,002005	1,37512	0,001408	0,098977	0	0	0	0,9672721	0	0	0	0
Terrestrial acid/nutri	6,732028	0,947843	30,50576	0,426678	0,512746	0	0	130,7226	20,6163965	0	4,001710088	0,004619344	0
Terrestrial ecotoxicity	7880,682	194,9804	133,4713	13,19873	474,0853	0,413713	0	0,013354	12199,7405	0	0	0	0

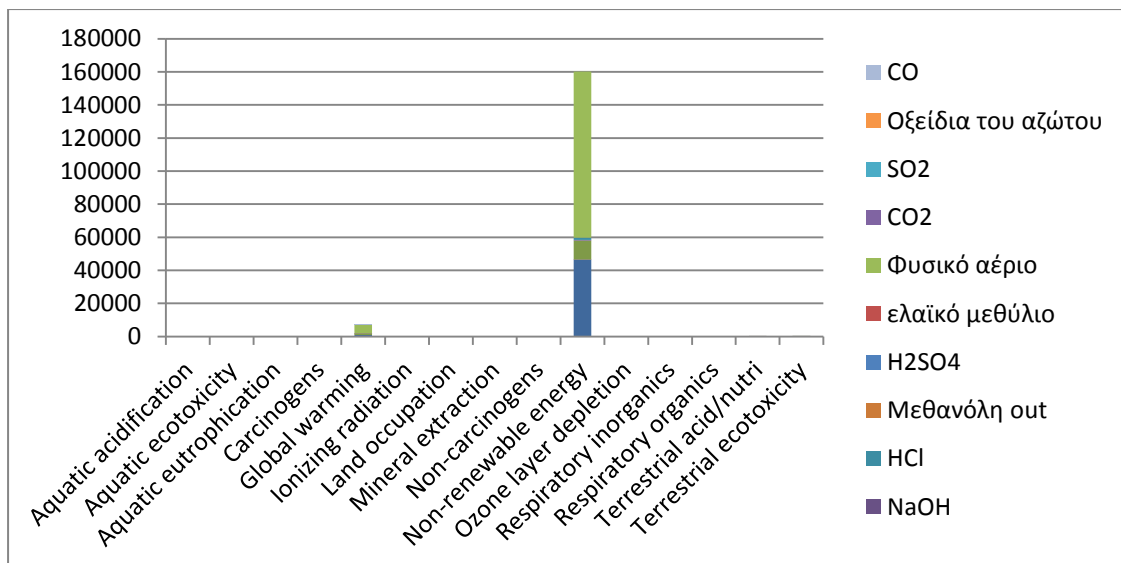
Πίνακας Π 6 Τιμές χαρακτηρισμού σε όλες τις κατηγορίες επιπτώσεων για το 3^ο σενάριο

	Μεθανόλη in	H ₂ SO ₄	NaOH	HCl	Μεθανόλη out	H ₂ SO ₄	ελαϊκό μεθύλιο	Φυσικό αέριο	CO ₂	SO ₂	Οξείδια του αζώτου	CO
Aquatic acidification	0,771375	0,740056	0,139629	0,164467	0	35,75	47,33225	1,33309335	0	1,180476385	0,000173811	0
Aquatic ecotoxicity	18375,09	593,6402	658,0159	45519,44	439,3375	0	150,859	14743,7356	0	0	0	0
Aquatic eutrophication	0,047756	0,003326	0,000157	0,157795	0	0	0	0,00298346	0	0	0	0
Carcinogens	6,095097	0,064726	0,010834	1,521956	0	0	0	14,6907478	0	0	0	0
Global warming	403,017	6,682869	24,24838	38,19777	0	0	51,76335	1542,27582	1,613065503	0	0	10,13005136
Ionizing radiation	3169,329	171,7142	0	1218,036	0	0	0	1803,7393	0	0	0	0
Land occupation	0,484742	0,101874	0	0,135182	0	0	0	0,29322163	0	0	0	0
Mineral extraction	1,369942	0,656957	0,006485	0,740725	0	0	0	1,10751403	0	0	0	0
Non-carcinogens	1,091037	0,140841	0,002695	4,952873	0,048274	0	0,016576	1,05950928	0	0	0	0
Non-renewable energy	23212,51	111,519	412,3272	1225,289	0	0	0	29638,8472	0	0	0	0
Ozone layer depletion	9,66E-05	6,96E-07	0	1,88E-05	0	0	0	0,00023141	0	0	0	0
Respiratory inorganics	0,120057	0,063264	0,020976	0,024369	0	0	4,149125	0,19884985	0	0,092077158	3,16052E-05	0,006738007
Respiratory organics	0,179203	0,002005	0,001408	0,098977	0	0	0	0,28533848	0	0	0	0
Terrestrial acid/nutri	3,359603	0,947843	0,426678	0,512746	0	0	130,7176	6,08169225	0	1,180476385	0,001362674	0
Terrestrial ecotoxicity	3932,836	194,9804	13,19873	474,0853	0,038889	0	0,013354	3598,83782	0	0	0	0

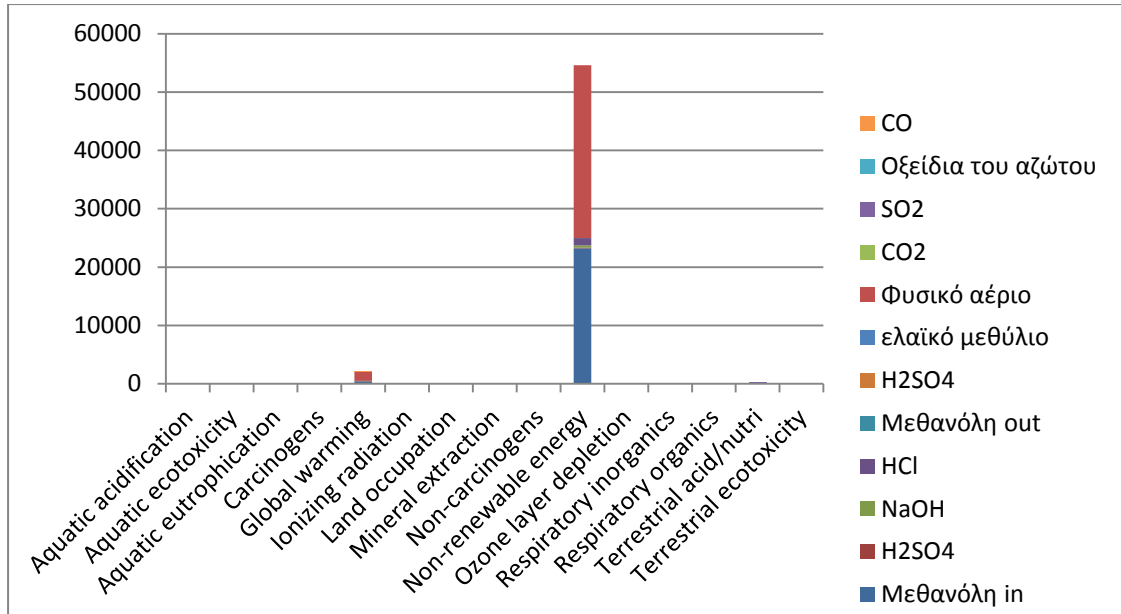
Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα των σταθμισμένων τιμών. Τα διαγράμματα αυτά δεν παρουσιάζονται στο κύριο κομμάτι της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας καθώς από την μέθοδο IMPACT 2002+ προτείνεται να παρουσιάζονται μόνο τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού σε όλες τις κατηγορίες επιπτώσεων και τα κανονικοποιημένα στις τελικές κατηγορίες επιπτώσεων.



Διάγραμμα Π 1 Στάθμισμένες τιμές σε όλες τις κατηγορίες επιπτώσεων για το πρώτο σενάριο



Διάγραμμα Π 2 Στάθμισμένες τιμές σε όλες τις κατηγορίες επιπτώσεων για το δεύτερο σενάριο



Διάγραμμα Π 3 Στάθμισμένες τιμές σε όλες τις κατηγορίες επιπτώσεων για το δεύτερο σενάριο



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE
ECOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES INGÉNIEURS EN ARTS CHIMIQUES
ET TECHNOLOGIQUES
LABORATOIRE DE GENIE CHIMIQUE (LGC)

DIPLOMA THESIS

**AN INTEGRATED APPROACH COMBINING
PROCESS SIMULATION AND LIFE CYCLE
ASSESSMENT FOR BIODIESEL PRODUCTION
FROM WASTE COOKING OIL**

BAKOIANNI DESPOINA

Supervisors:

M. KROKIDA (NTUA)

C. AZZARO-PANTEL (INPT)

2013

Introduction

The exhaustion of stocks of fossil fuel supplies in combination with significant environmental and human impacts of petroleum fuel usage make urgent the development of alternative fuels that come from renewable resources. Biofuels are a very promising solution. Biofuels include fuels derived from biomass conversion, as well as solid biomass, liquid fuels and various biogases. For these reasons and with the depletion of fossil-based diesel, biodiesel has been receiving special attention recently.

Waste oil is a very popular feedstock candidate in order to produce low-cost biodiesel. Waste oil can be obtained from cooking oil, animal fat yellow or brown grease, and sludge oil or soapstock from the refining process of vegetable oil. Moreover, WVO is one of the major pollutants nowadays, so the need to be recycled is urgent. The most important source is the waste oil derived from households and industrial waste cooking oil. [13]

The use of a biofuel in the place of traditional fuels is sure to be an environmental friendly solution. However, it is necessary to study the environmental impacts of the production of a biofuel. For this purpose Life Cycle Assessment is identified as an efficient method to quantify environmental impacts.

In the present paper biodiesel production from waste cooking oil is studied. It has been performed in Aspen Hysys the simulation of the three possible scenarios of the alkali catalyzed process. In all the three processes the life cycle assessment methodology has been performed in order to decide which has the lowest environmental impact.

1 Literature review

1.1 Biodiesel

Biodiesel is an alternative fuel for diesel engines that is produced by chemically reacting a vegetable oil or animal fat with an alcohol such as methanol.[24] Biodiesel is a renewable fuel for diesel engines and can be produced by vegetable oils or animal fats. Made from agricultural co-products and byproducts such as soybean oil, other vegetable oils or animal fats, it is an advanced biofuel. To be called biodiesel, it must meet the strict quality specifications of the international standards. The standard that details all the specifications for biodiesel is ASTM D 6751. Biodiesel can be used in any blend with petroleum diesel fuel in conditions that meet the respective ASTM specifications before blending. [9]

The need of vegetable oil that is not competitive with oil used for food led to the use of lignocellulosic biomass and waste vegetable oils to produce biodiesel. Waste vegetable oil is one of the major pollutants for the environment as one liter of WVO potentially pollutes 1.000.000 liters of water. Moreover, the amount of WVO increases rapidly due to the growth of human population. For this reason it is strongly recurred to find an environmentally friendly solution such as the reutilization of WVO as a feedstock for biodiesel production. Moreover it is obvious that the cost of WVO is less than using fresh vegetable oil to produce biodiesel. The fact that WVO is not edible is also a strong advantage because is not competitive with the oil that is intended for human consumption as food.

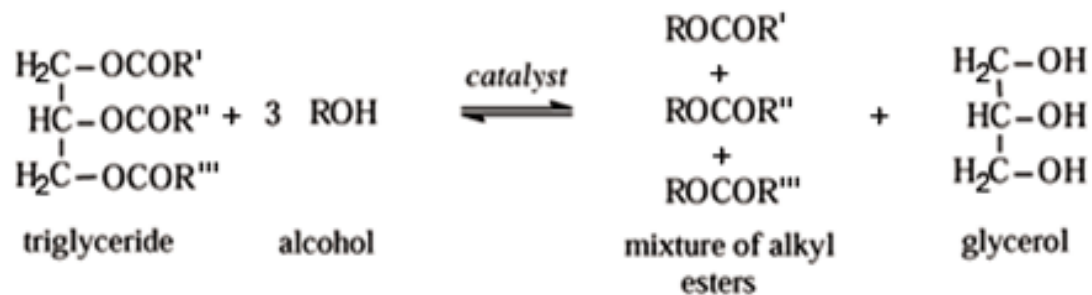
Biodiesel reduces net carbon dioxide emissions by 78% on a life-cycle basis when compared to conventional diesel fuel (3). It has also been shown to have dramatic improvements on engine exhaust emissions. Moreover, it is biodegradable and non-toxic and has a more favorable combustion emission profile than diesel, such as lower emissions of carbon monoxide, particulate matter and unburned hydrocarbons. Moreover, a cause to its high flash point (>130 °C) it is less volatile than diesel and safer during its handling and transportation.

1.1.1 Biodiesel production process

Biodiesel is produced by the transesterification of the vegetable oil or animal fat feedstock. In the literature, several methods are proposed in order to carry out this transesterification reaction, such as the common batch process, supercritical processes, ultrasonic methods, acid or alkali catalyzed process and even microwave methods.

As mentioned before, the most frequent way to produce biodiesel is to perform transesterification reaction of a lipid feedstock. Transesterification is a reaction between an ester and an alcohol to produce another ester and another alcohol. Vegetable oils and animal fats are composed of triglycerides, which are esters containing three free fatty acids (FFA) and the trihydric alcohol, glycerol.

Transesterification is a reversible reaction of a fat or oil with an alcohol to form fatty acid alkyl esters and glycerol. Stoichiometrically, the reaction requires a 3:1 molar alcohol-to-oil ratio, but excess alcohol is usually added to drive the equilibrium toward the products side. (2)



The catalyst of the reaction can also be acid or alkali enzyme. Sometimes the reaction can also take place without the use of catalyst.

The oil used as feedstock for biodiesel production is very critical in order to give to the final product the desirable properties. As far as biodiesel price concerns, feedstocks are one of the main factors that determinate the price of the final product. The use of cheap non-edible oils can be a way to reduce the cost of biodiesel commercial production in industrial scale. Because of different climate conditions, various countries have been looking for various types of non-edible vegetable oils for possible use in biodiesel production. [14]

The main scheme followed in all the processes to produce biodiesel is: the vegetable oil is transesterified in the first step and then sent to the downstream purification. The downstream purification consists in the following steps:

- Methanol recovery by distillation
- Glycerol separation
- Catalyst neutralization and removal
- Methyl ester purification by distillation

1.1.2 Methods to produce biodiesel from WVO

Nowadays several methods exist to produce biodiesel, but all of them are following the main scheme that is cited above. The differences between these methods are concerning the raw materials, the catalyst and the conditions of the process. Differences that concern the catalyst are described below.

Heterogeneous catalyzed process

In general, the heterogeneous catalyst does have the advantage of catalyst reusability over homogenous catalyst. Therefore, it requires an additional cost in order to regenerating the catalyst to make it possible to be reactive. Moreover, by using a heterogeneous catalyst, the need for biodiesel washing after the transesterification reaction is eliminated. However, its activity usually is lower than that of the homogenous one. [12]

Heterogeneous catalysts can be either alkali or acid. Some examples of heterogeneous catalysts are: Zeolithe, Cao, MgO, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,

Alkali- catalyzed process

The most common way to produce biodiesel is with the use of an alkali catalyst. In the presence of an alkali catalyst (both homogenous and heterogeneous) we can achieve high biodiesel yield. However, by adding an alkali catalyst to the feedstock they can be formed unwanted impurities that will harm the quality of the final product. For these reason it is necessary to perform an additional pre-treatment that will eliminate this problem. (These will deeply analyzed in the paragraph 2.2)

Some common examples of alkali catalysts are: NaOH and KOH,

Acid-catalyzed process

Contrary to the alkali catalyzed process, now the pre-treatment operation can be avoided. The reaction rate of acid-catalyzed transesterification is only about 1/4000 of that in an alkali catalyzed one [18]. Although the acid- catalyzed transesterification reaction is a one step process, it relies on a large excess of alcohol for which recover costs may determine the process feasibility. [4]

The most widely used acid catalyst is H₂SO₄ followed by HCl.

Lipase-Catalyzed

The enzyme utilized in the biodiesel synthesis is lipase. Lipase has a unique feature of acting at the interface between aqueous and organic phases. Its activity increases with the increase of interfacial area and with the addition of water into the reaction system. However, in the presence of excess water, hydrolysis instead of alcoholysis is favored. [13] the lipase-catalyzed reaction results in purer biodiesel than those obtained by chemical interesterification as glycerol, the major by product, can be recovered easily and efficiently. [19]

Catalyst Free (Supercritical)

In this method it is possible to perform the reaction without the use of a catalyst but with using methanol in supercritical conditions. For these reason, this method receives attention. It is possible to perform the reaction in just a few minutes (about 4) [20] Under supercritical conditions, methanol can react with neutral lipid and reach very high conversion in relatively short time without the need of catalyst.[13] The critical temperature and pressure for methanol is different of that of the oil. Supercritical methanol can maintain high biodiesel yield. Since cooking oil usually contains significant amounts of water and FFAs, the transesterification of WCO under supercritical condition offers great advantage by eliminating the need of pre-treatment for removing FFAs. A disadvantage of this method is that it requires higher amount of methanol and subsequently larger energy consumption. [4]

Table 1 Literature review of properties of various biodiesel processes

method	Quantity (wt %)	Yield (%)
Heterogeneous catalyzed process	2-18	60-99
Alkali- catalyzed process	0.6-2	92-100
Acid-catalyzed process	3.5-10	82-99
Lipase-Catalyzed	1-25	79-94
Catalyst Free (Supercritical)	-	80-99

1.2 Waste vegetable oil recycling

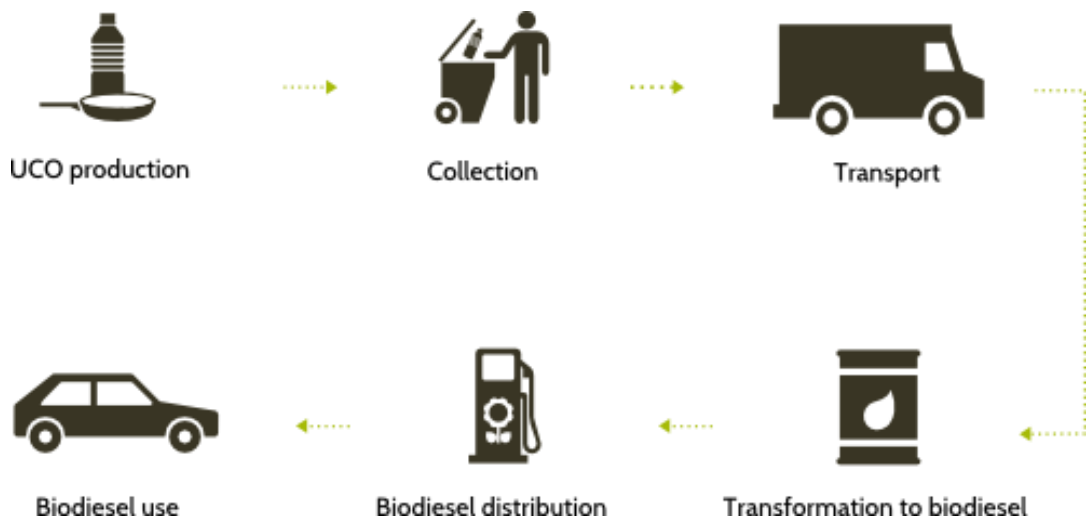


image 1 WVO dumpsters

It is very important to dispose cooking oil in a proper way as it pollutes water resources. Indeed, it forms a thin layer over the water and consequently prevents oxygenation, and also harms marine life.

Nowadays, opportunities to recycle used cooking oil have increased. A big variety of used cooking oil is used to prepare soap and as an additional oleum in animal feed. It is also observed that large amounts are illegally disposed in rivers and landfills that lead to great environmental damage.

Used cooking oil can be refined into different types of biofuels used for power generation and heating. A significant benefit is that biofuels derived from recycled cooking oil typically burn clean, have low carbon content and don't produce carbon monoxide. This helps communities to reduce their carbon footprints. The recycling of cooking oil also provides a form of revenue for restaurants, which are sometimes compensated by cooking oil recyclers for their used deep fryer oil.[11] Cooking oil recycling also results in less used oil being disposed of in drains, which can clog sewage lines due to the build-up of fats.[3]



Vegetable oil refining is a process to transform vegetable oil into fuel by hydrocracking or hydrogenation. Hydrocracking breaks larger molecules into smaller ones using hydrogen while hydrogenation adds hydrogen to molecules. These methods can be used for production of gasoline, diesel, and propane. The diesel fuel that is produced has various names including green diesel or renewable diesel.

1.3 Life Cycle Assessment

LCA considers the entire life cycle of a product, from raw material extraction and acquisition, through energy and material production and manufacturing, to use and end of life treatment and final disposal. Through such a systematic overview and perspective, the shifting of a potential environmental burden between life cycle stages or individual processes can be identified and possibly avoided. [7]

According to *ISO 14040-2006*, LCA can assist in:

- identifying opportunities to improve the environmental performance of products at various points in their life cycle
- informing decision-makers in industry, government or non-government organizations (e.g. for the purpose of strategic planning, priority setting, product or process design or redesign)
- the selection of relevant indicators of environmental performance, including measurement techniques
- marketing (e.g. implementing an ecolabelling scheme, making an environmental claim, or producing an environmental product declaration).

There are four phases in an LCA study (figure 1):

- the goal and scope definition phase,
- the inventory analysis phase,
- the impact assessment phase, and
- the interpretation phase.

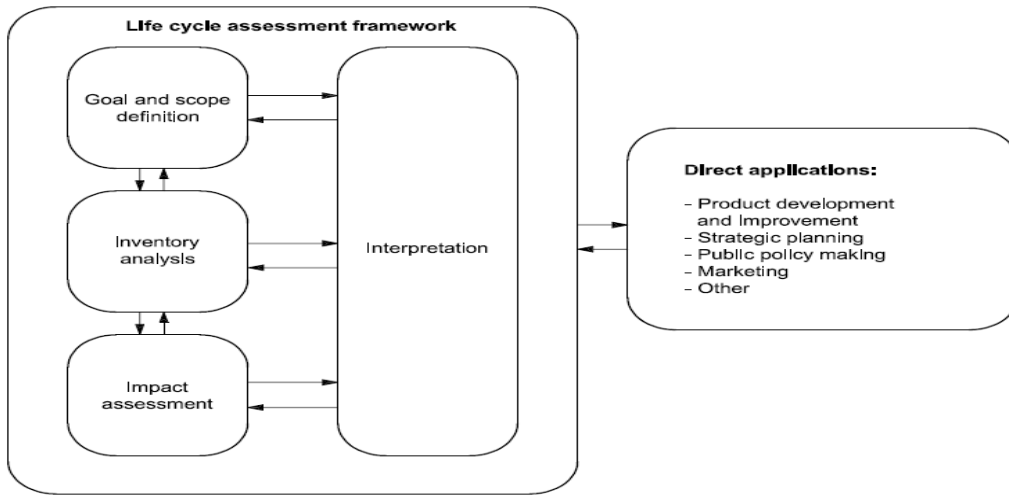


Fig. 1 Stages of LCA

In this study we are focusing on the phase of impact assessment that is aimed at evaluating the significance of potential environmental impacts. The main elements of the Life Cycle Impact Assessment (LCIA) are shown in the figure below.

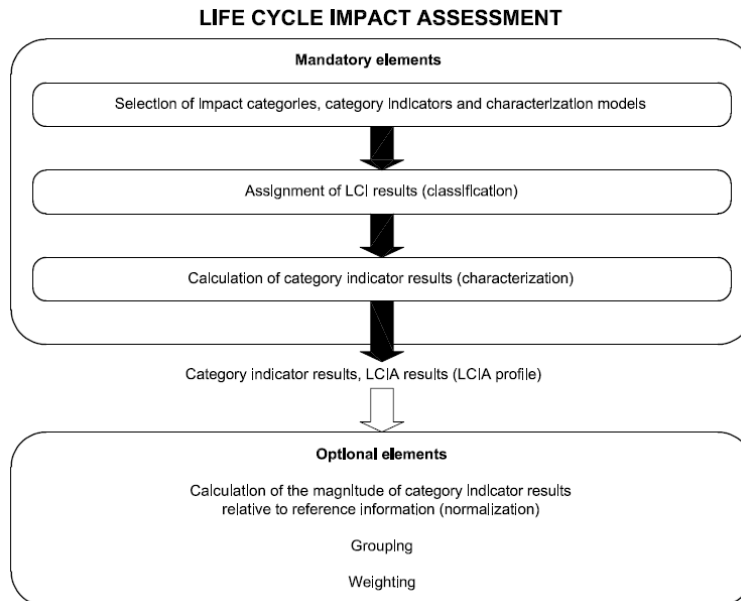


Fig.2 Elements of LCIA phase (ISO 14042)

LCIA methods do normally assign a factor to single elementary flows in an inventory table.

According to Rolf Frischknecht and Niels Jungbluth (2007) there are different types of factors:

- Characterisation Factor (**Cf**) → The importance of single flows in relation to a specific basic flow is characterised with a factor (such as global warming potential of greenhouse gases in relation to CO₂)
- Normalized factor (**Nf**) → Another factor, e.g. a characterisation factor, is normalized by division through the total sum of the characterised flows in a certain area and within a certain time
- Damage factor (**Df**) → The possible damage due to an emission is described with this factor. It can include a modelling for the environmental fate, a characterisation of the substances and a final weighting.

1.3.1 Impact assessment methods

As far as it concerns the impact assessment methods there are several that can be used such as: CML 2001, IMPACT 2002+, Eco indicator99, CML92, IPCC 2001.

In this study the life cycle impact assessment results are calculated at midpoint and damage level using the IMPACT2002+ method.

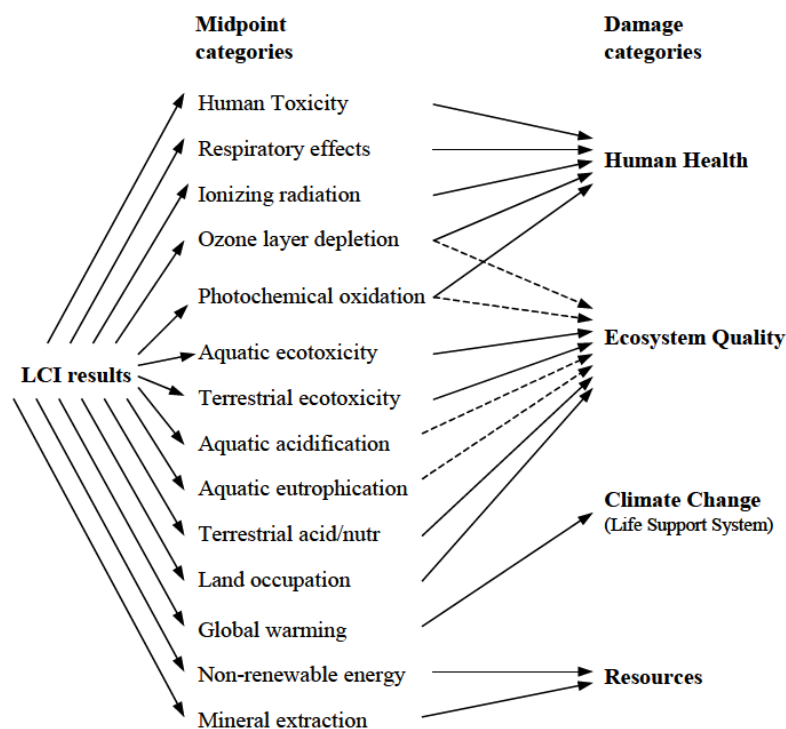


Fig.3 Overall scheme of the IMPACT 2002+ framework, linking LCIA results via the midpoint categories to damage categories. [17]

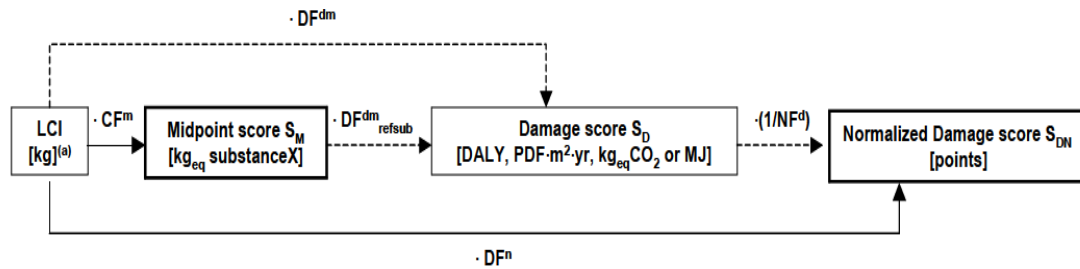


Fig.4 Basic structure for impact evaluation

The scores can be calculated as following:

- Midpoint score (SM) = $\Sigma(\text{emissions}_i \cdot CF_{mi})$
- Damage score (SD) = $\Sigma(\text{emissions}_i \cdot DF_{dmi})$
- Normalized Damage score (SDN) = $\Sigma(\text{emissions}_i \cdot DF_{ni})$

Units

At midpoint level:

- “kgeq substance s” (“kg-equivalent of a reference substance s”) expresses the amount of a reference substances that equals the impact of the considered pollutant. (e.g. the global warming potential on a 500 yr scale of methane is 7 times higher than CO2, thus its CF is 7 kgeq-CO2).

At damage level:

- “DALY” (“Disability Adjusted Life Years”) characterizes the disease severity, accounting for both mortality (Years of Life Lost (YLL) due to premature death) and morbidity¹⁸. Default DALY values of 13 and 1.3 [years/incidence] are adopted for most carcinogenic and non-carcinogenic effects, respectively (Keller 2005). Note that these values replace the values of 6.7 and 0.67 calculated by [21] and used in the previous versions of IMPAT 2002+ (v1.0, v1.1 and v2.0). For example, a product having a human health score of 3 DALYs imply the loss of three years of life over the overall population.
- “PDF·m²·yr” (“Potentially Disappeared Fraction of species per m² per year”) is the unit to “measure” the impacts on ecosystems. The PDF·m²·yr represents the fraction

of species disappeared on 1 m² of earth surface during one year. For example, a product having an ecosystem quality score of 0.2 PDF·m²·yr imply the loss of 20% of species on 1 m² of earth surface during one year.

At normalized damage level:

- “Points” are equal to “pers·yr”. A “point” represents the average impact in a specific category “caused” by a person during one year in Europe. In a first approximation, for human health, it also represents the average impact on a person during one year. (e.g. an impact of 3 points in ecosystem quality represents the average annual impact of 3 Europeans. This last interpretation is also valid for climate change and resources.) It is calculated as the total yearly damage score due to emissions and extractions in Europe divided by the total European population.

1.3.2 LCA software tools and database

In recent years, software tools have emerged due to the acceptance of the LCA methodology by industry and academics.

Table 2 Different software tools currently available

Software name	Supplier	Website
TEAM	ECOBILAN-PricewaterhouseCoopers	http://ecobilan.pwc.fr/fr/boite-a-ouils/team.jhtml
GaBi Software	PE INTERNATIONAL	http://www.gabi-software.com/france/software/
Umberto	ifu Hamburg GmbH	http://www.umberto.de/en/
SimaPro	PRé Consultants bv	http://www.pre-sustainability.com/simapro-lca-software
Open LCA	GreenDelta GmbH	http://www.openlca.org/openlca

The tools above mentioned have many similarities in impact assessment methods and are very flexible to accept another. The main difference between the

tools is the number of databases used to create the process model. Most of them have its own database but SimaPro has the largest number of additional databases with 10 while Umberto has 2, GaBi has 6 and DEAM has only 1

Table 3 Some of the most popular databases

Database name	Supplier	Website
EcoInvent	Ecoinvent Centre	http://www.ecoinvent.org/database/
U.S. LCI	NREL, USA	http://www.nrel.gov/lci/database/
LCA Food	2.-0 LCA Consultants, Denmark	http://www.lcafood.dk/
ELCD	European Commission	http://lca.jrc.ec.europa.eu/lcainfohub/datasetArea.vm

2. Process design and simulation

2.1 Choice of softwares

Using a simulator in order to perform a chemical process it is possible to calculate mass and energy balances, to calculate flow rate, composition, temperature, pressure and physical thermodynamical properties for fluids circulating between units operations. Several simulators are available to model industrial processes. The most common of them are: Prosim Plus, PRO/II, COCO, Aspen Plus, Aspen Hysys

2.1.1 Aspen HYSYS

The simulation of the process studied has been performed in Aspen Hysys. The main advantage of Hysys is the short term time required to evaluate process changes. Moreover it is easy to use and it can provide all the information needed for a chemical plant. Aspen Hysys can be used in order to apply Conceptual Design, Steady State modeling, and Optimization.[15]

2.1.2 ARIANE

Consideration of utility production is an unavoidable topic in the environmental impacts assessment of a given process. In this issue, ARIANE energy production simulator is used to compute primary energy requirements and quantify pollutant emissions from process operations units. [16] ARIANE has been developed by ProSim Company for designing assistance and optimal operation of power plants. [23] ARIANE can simulate unit operations such as mono-fuel, dual-fuel and electrical boilers, turbo generators, backpressure turbine, extraction condensing turbine, fuel turbines and combustion engines, valves and heat exchangers needed to design energy production plants (steam, hot water, electricity and compressed air).

2.2 Choice of raw materials

The most widely used route is the transesterification reaction of triglycerides with low molecular weight alcohols in the presence of a homogenous alkali-catalyst and operated in a batch mode.[4]

2.2.1 Lipidic feedstock

Taking into account all the environmental benefits of recycling WVO, in the present study it is decided to use it as a lipidic feedstock. The chemical and physical properties of WCO are slightly different from those of fresh oils because of the changes that occur during cooking. For this reason WVO contains several impurities, such as free fatty acid (FFA) and water. When an alkali catalyst is added to these feedstocks, the FFAs react with the catalyst to form soap and water. The soap formation not only consumes catalyst, but also causes emulsions to be formed, which make it difficult to further recover and purify biodiesel.

2.2.2 Alcohol

Alcohols such as ethanol, methanol or butanol can be used and the resulting esters are named respectively, methyl, ethyl or butyl esters. Methanol is the alcohol most commonly used industrially due to its low-cost relatively to the other alcohols.

2.2.3 Catalyst

The selection of the appropriate catalyst depends on the quality of the feedstock, the conditions of the reaction and the step of separation of the main product. The most common is to use strong alkali catalyst such as NaOH, KOH etc. The advantages of the alkali catalysis are that it is 400 times faster than the acid and also the alkali catalysts are less corrosive. Taking into account the disadvantage that the alkali-catalyzed transesterification reaction is very sensitive to the presence of free fatty acids (FFAs) and water in the lipidic feedstocks [4] it is added in the process the part of the “pre-treatment” of the feedstock

2.3 Simulation

Description of the method:

The process that is analyzed in this study is Biodiesel production from Waste Vegetable Oil (WVO) with homogenous alkali catalysis. This bioprocess consists of two stages:

- a) Pre-treatment of WVO
- b) alkali- WVO process after pre treatment

The acid-catalyzed esterification can be used as a pre-treatment operation to convert FFAs to methyl esters, this way reducing the FFA content of crude oil [22]. Then the pretreated oil must be transesterified with an alkali-catalyst to convert triglycerides into methyl esters in order to produce biodiesel.

Pre-treatment

As mentioned before WVO contains unwanted contents, such as FFA, water, and other solid impurities [5]. The presence of water in the oil often leads to hydrolysis, and a high FFA content leads to saponification. Both reactions result in low biodiesel yield [5] and bigger catalyst consumption. For this reason the pre-treatment is essential in order to reduce the high FFA content in the oil and to eliminate water content.

However, in this study it is considered that waste cooking oil is free of water and any solid impurities. [7]

As shown in figure 5, methanol and sulfuric acid catalyst are mixed together with a stream of recycled methanol and sent in the esterification reactor. A waste vegetable oil stream flowrate of 5000 kg/h and composition of 94% triolein and 6% oleic acid is pre heated in a heat exchanger and fed to an esterification reactor where the FFA are converted to methyl esters. The esterification reaction is performed at a temperature of 70°C a pressure of 400 KPa and 6:1 methanol to oil molar ration in the presence of 5 % w/w of sulfuric acid in methanol. The esterification products are cooled in the heat exchanger and are sent to a component splitter where fresh glycerin is used in order to wash out sulfuric acid and water. Finally, the treated vegetable oil leaves the glycerol washing column from the top (*stream 201*) and it does not contain

FFA, so it is ready to perform the transesterification reaction. In the bottom of the column exit the remaining components (*stream 202*) that consist of methanol, glycerol, water and sulfuric acid. Then they are charged in a distillation column with 8 theoretical stages in order to recover the non-reacted methanol (stream 301). The remaining components leave the distillation column from the bottom as wastes of the process.

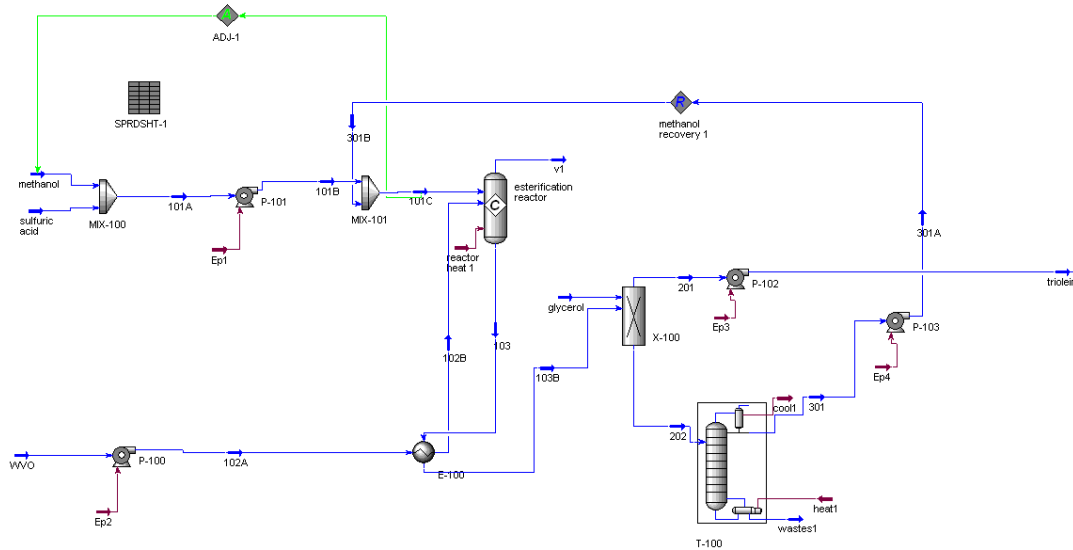


Fig.5 Flow diagram of pre-treatment in alkali- WVO process

Table 4 Stream table of pre-treatment

	Feed streams			Product streams
	Methanol	Sulfuric Acid	WVO	Wastes 1
Pressure(kPa)	101.3	101.3	101.3	30
Temperature(°C)	25	25	25	95
Mass flow (Kg/hr)	73	55	5000	602.5
Component mass fraction				
Methanol	1	0	0	0
Triolein	0	0	0.94	0
Oleic Acid	0	0	0.06	0
H ₂ SO ₄	0	1	0	0.09
Glycerol	0	0	0	0.83
M-oleate	0	0	0	0
H ₂ O	0	0	0	0.03

Alkali process

The result of pre-treatment of WVO is a stream that mainly consists of triolein. Triolein is a symmetrical triglyceride derived from glycerol and three units of the unsaturated fatty acid oleic acid.

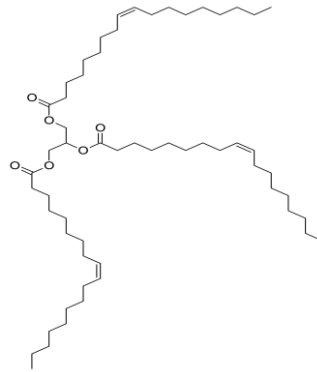


Fig. 6 model of triolein

As shown in figure 7, a new fresh methanol stream mixed with the alkali catalyst NaOH, Sodium hydroxide, are sent to the transesterification reactor. In the transesterification reactor is sent also the pre-treated oil stream resulting from the esterification process mixed with a stream of a recycled triolein that hasn't reacted. (as proposed from [4]) It is a common practice to use more alcohol than the theoretical molar ratio of alcohol to oil of 3 in 1 in order to favor the formation product. The use of temperature approaching the boiling point of alcohol is beneficial to the increasing of the reaction rate.[13] For these reason, the transesterification reaction is performed at a temperature of 70°C a pressure of 400KPa and 7:1 methanol to oil molar ration in the presence of 3 % w/w of NaOH in methanol.

The transesterification reactor products are directly fed to a distillation column where 97% of methanol is recovered through five theoretical stages with a reflux ratio of 1 and then recycled to participate again in the transesterification reaction. The bottom of the column (*stream302*) mainly contains biodiesel and glycerol (the main by-product of the process). Glycerol is removed by washing the product with water because of the small water solubility of glycerol. A component splitter where the top (*stream 401*) is sent to a distillation column with 4 theoretical stages and a partial condenser are then used. The biodiesel is obtained in the bottom of the condenser with a purity of 99.8% and in the top there is a waste stream, principally constituted of methanol (*wastes 2*). In the bottom of the distillation column there is a stream of recovered triolein sent to the transesterification reactor (100% of triolein is recovered). Because

the alkali catalyst must be neutralized before it could be disposed of [2] the bottom stream that leaves the washing column is fed to a neutralization reactor in order to remove the catalyst. For this reason, HCl is used in equivalent moles to NaOH that it is present in the stream. The result of the neutralization is the salt NaCl which is one of the wastes of the process. Glycerol resulting from the neutralization reactor and the component splitter (*stream403A*) is further purified in a shortcut distillation column and obtained at the bottom. In the top another waste exits, a small water and methanol flow rate (*wastes 3*).

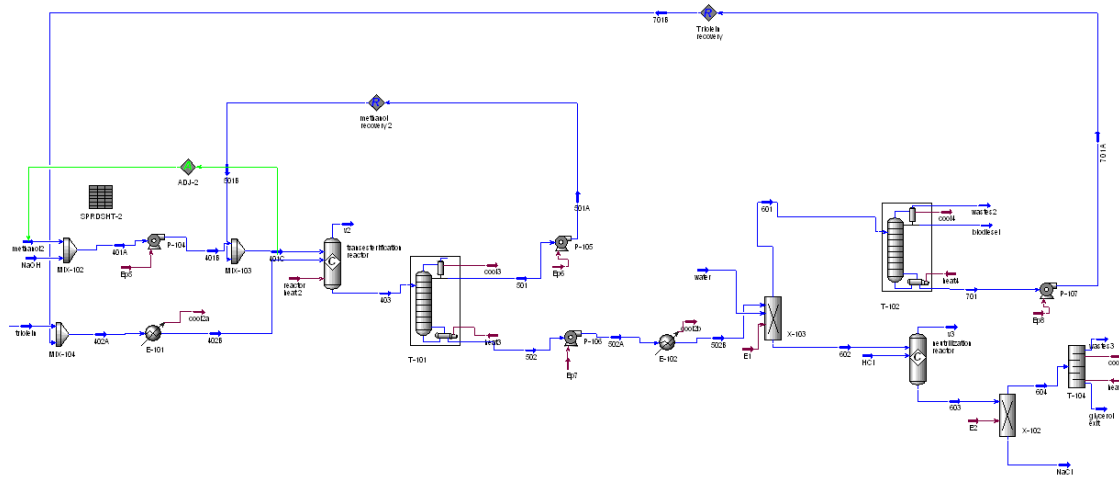


Fig.7Flow diagram of alkali WVO process after pre-treatment

Table 5 Stream table of alkali process

	Feed streams				Product streams				
	Methanol2	NaOH	Water	HCl	Wastes 2	Wastes3	Biodiesel	Glycerol	Nacl
Pressure(kPa)	101.3	101.3	101.3	101.3	10	40	10	50	110
Temperature(°C)	25	25	25	25	215	76	215	263	60
Mass flow (Kg/hr)	512.7	20	50	20	28,3	33,5	5019	487	29,2
Component mass fraction									
Methanol	1	0	0	0	0	0	0,0006	0	0
Triolein	0	0	0	0	0,29	0	0	0	0
NaOH	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Glycerol	0	0	0	0	0	0	0	1	0
M-oleate	0	0	0	0	0,71	0	0,9994	0	0
H ₂ O	0	0	1	0	0	1	0	0	0
HCl	0	0	0	1	0	0	0	0	0,0066
NaCl	0	0	0	0	0	0	0	0	0,9934

2.3 Utility production unit

Using a specific utility type in the steps of the process Aspen Hysys calculates the required amount of such utility type. ARIANE has been used as an energy production simulator in order to quantify the primary requirements to produce steam and quantify also pollutants emissions for the process units. The gas turbine is equipment that permits to generate electricity and gases from a specific combustible. This energy can be used to generate steam or hot water, using the equipment called “recovery exchangers”. From a technical point of view, the operation is carried out in three phases: compression phase, combustion phase and relaxation phase (turbine). Electricity is produced during the third phase that consists of the relaxation of gases that have been produced in the second phase, by passing through a turbine. Figure 8 represents the simulation of the turbine in ARIANE. A recovery exchanger generates the steam or the hot water (see Figure 8) in defined network of the plant, by exchanging heat with the flue gases exiting the post-combustion boiler (a defect directly from the turbine fuel).

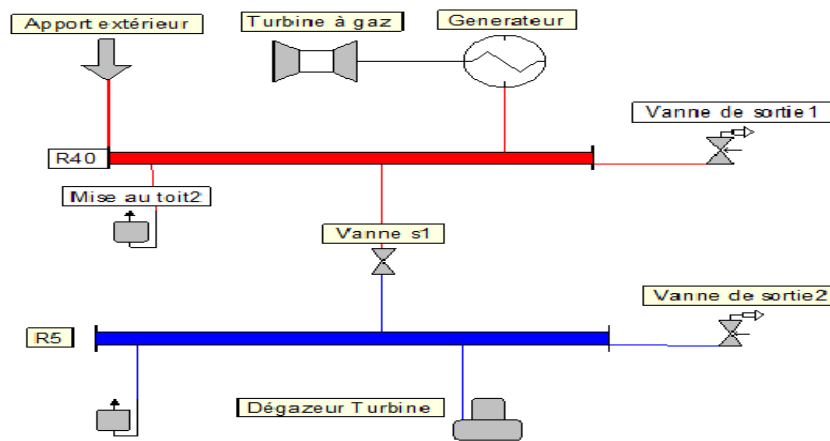


Fig.8 Design of the gas turbine under the interface Ariane

Energy consumption –Utility types

As far as energy consumption concerns, the results are presented in the tables below:

Pre- Treatment

Table 6 Energy consumption in the pre-treatment

Mass of LP steam(Kg)	Esterification reactor	Distillation (T-100)	P-100	P-101	P-102	P-103
	79.58	1486	-	-	-	-
Electricity	-	-	0.3865	0.0135	0.261	0.1668

Transesterification

Table 7 Energy consumption in the transesterification process

	Heater	Cooler	Reactors	Component splitter		Distillation columns			Pumps			
	E-101	E-102	Transesterification	X-102	X-103	T-101	T-102	T-104	P-104	P-105	P-106	P-107
Mass of LP steam(Kg)	0.03	-	-	-	31.52	1908	3330	2382	-	-	-	-
Mass of cooling water(Kg)	-	25643	1054744	7951	-	-	-	-	-	-	-	-
electricity	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0746	0.104	0.4568	0.0394

2.4 Aspen Economic Evaluation

2.4.1 Economic analysis

Economic evaluation has been based on the following assumptions

- The capacity of each process is 40.000tn/year
- The operating hours per year are 8000.
- All the costs given in the table below and the prices are taken from:

<http://www.biodiesel.org> and <http://www.icispricing.com/>

Table 8 Prices of raw- materials

item	Price (\$ /ton)
chemicals	
Methanol	180
WVO	200
H ₂ SO ₄	60
Glycerol	750
NaOH	4000
HCl	130
utilities	

LP steam	27.7
Cooling water	0.0148/m ³
Electricity	0.06/KWh

It is very important to mention that it has not taken place a comprehensive economic analysis but a simple analysis in Aspen Hysys Economic Evaluation of the cost of the equipment and raw materials. Aspen provides specifications for detailed design, estimation and economic data, allowing quick modifications of the process data.

The equipment cost has been calculated as **699.100 \$** and the raw materials cost **9.142.029 \$/year**.

2.4.2 Investment Parameters

The specified investment parameters are summarized in Table 10

Table 9 Equipment summary

	PRE-TREATMENT				TRANSESTERIFICATION			
Pumps	P-100	P-101	P-102	P-103	P-104	P-105	P-106	P-107
Efficiency	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%
Flow(L/s)	1.068	0.037	1.067	0.363	0.21	0.274	2.207	0.078
Press in (KPa)	101.3	101.3	200	28	101.3	28	30	15
Press out (Kpa)	400	400	400	400	400	400	200	400
Heat exchangers	E100				E200		E300	
Area (m ²)	0.4				0.065		9.289	
Duty (kW/h)	6.305				-0.67		581	
Shell in (°C/kPa)	26/400 , 70 /400				58/400		217.4/400	
Shell out (°C/kPa)	45 /400 , 45/400				60/400		60/400	
Reactors	Esterification reactor				Transesterification reactor		Catalyst neutralization	
T(°C)	70				60		167	
P(kPa)	400				400		101	
Diameter(m)	0,6096				0,762		0,3048	
Height/Lengt h (m)	3,048				3,2004		2,1336	
Towers	T100				T101		T102	
Application	distillation				distillation		distillation	
Diameter(m)	1,54				1,54		1,52	

Height(m)	12,34	12,34	6,86
-----------	-------	-------	------

3 LCA

3.1 Assumptions

- Generally, LCA is a technique to assess environmental impacts associated with all the stages of a product's life from-cradle-to-grave, involving raw material extraction through materials processing, manufacture, distribution, use, repair and maintenance, and disposal or recycling. Although, this study aims to evaluate the environmental impacts of the process of production of biodiesel and not in the whole life cycle of biodiesel.
- The construction of equipment and the transportation are not considered in this study
- In SimaPro it has been studied the impact of material streams. The impacts of energy streams have been analyzed in ARIANE because the Database of SimaPro wasn't sufficient.
- The inventory data of material streams were obtained from the Ecoinvent Database
- All the material inputs and outputs associated with biodiesel process are based on the results of the simulation in Aspen Hysys that has been described above.
- The main product of the processes (biodiesel) and by-product (glycerol) are the valuable products of the process. Moreover, as it is mentioned before only the process of biodiesel production is studied and the impacts of the use of WVO are not taken into account.
- As provided also from the method of IMPACT2002+ water use and disposal have no environmental impacts.
- The method used to evaluate the impacts assessments is IMPACT2002+ . Concerning this method, the categories that are taken into account are: *aquatic acidification, aquatic ecotoxicity, aquatic eutrophication, carcinogens, global warming, ionizing radiation, land occupation, mineral extraction, non-carcinogenesis, non-renewable energy, ozone layer depletion, respiratory inorganics, respiratory organics, terrestrial acid/nutria, terrestrial ecotoxicity.*

3.2 Inventory Analysis

- The data needed for the inventory analysis of this study are obtained after simulating the process in Aspen Hysys for the production of 5000 kg/h Biodiesel in 6:1 methanol to oil molar ratio
- The process energy requirement is provided by a gas turbine that co-generates heat and electricity
- Emissions of the turbine are included in this work
- The turbine operates with natural gas
- Table 11 shows the material used and the outputs of the process to produce 5000 kg of biodiesel. Natural gas is used to produce the steam and electricity and respectively, carbon dioxide, sulfur dioxide, nitrogen oxides and carbon monoxide are the emissions of the energy production.

Table 10 Mass of inputs and outputs in principal process

inputs		outputs	
	Mass (Kg)		Mass (Kg)
Methanol	586	Methanol	35.532
Sulfuric Acid	55	Glycerol	500
Glycerol	500	M-Oleate	20
NaOH	20	NaCl	29
HCl	20	Sulfuric Acid	55
		Carbon dioxide	1.761
		Sulfuric dioxide	1.289
		Nitrogen oxides	0.0002
		Carbon monoxide	7.0462

3.3 Impact Assessment

After specifying the inventory data of a certain process it is possible to determinate the environmental impact of all the components of inputs and outputs in all the categories provided in the method IMPACT 2002+ performing the Life Cycle Impact Assessment (LCIA).

LCIA method results are presented by SimaPro in tables and graphs. The characterisation table is the most important for this work because inventory data impact is represented through a reference substance in the categories of the LCIA

method. Table 5 shows the general layout of the characterisation table, it is possible to observe that for each element in the inventory data there is an environmental impact in every category of the LCIA method.

Table 11 Characterisation table

	Component 1	Component 2	Component 3	..	Component j
Category 1	Impact _{1,1}	Impact _{2,1}	Impact _{3,1}	..	Impact _{j,1}
Category 2	Impact _{1,2}	Impact _{2,2}	Impact _{3,2}	..	Impact _{j,2}
Category 3	Impact _{1,3}	Impact _{2,3}	Impact _{3,3}	..	Impact _{j,3}
...
Category k	Impact _{1,k}	Impact _{2,k}	Impact _{3,k}	..	Impact _{j,k}

Environmental impacts are calculated using the equation (1):

$$Impact_{j,k} = FI_{j,k} M_j \quad (1)$$

Where:

FI_{j,k} = Characterisation factor of the component j in the category k

M_j = Flow rate amount emitted or extracted from the component j

Impact_{j,k} = Environmental Impact of the component j in the category k

After carry out the LCA, M_j and E_{j,k} parameters are known, then:

$$FI_{j,k} = \frac{E_{j,k}}{M_j} \quad (2)$$

By (2) the characterisation factors of all components in the inventory data are recovered. The damage and normalization factors (Table 2.1) of the IMPACT2002+ method are found in [17].

Using SimaPro, to design the process is necessary to find the elements of inventory data in the databases of the program. Sometimes there are elements that don't exist in the database of the program but most of the time, there are many elements with similar names. For this reason it is necessary to make assumptions in order to use the appropriate element. In the table 6 the materials used in this process and there name in SimaPro are presented.

Table 12 SimaPro names and units of inputs and outputs components

Sub-category	Inventory data	SimaPro names	Unit
inputs	Methanol	Methanol, at plant/GLO S	kg
	Sulfuric Acid	Sulphuric acid, liquid, at plant/RER S	
	Glycerin	Glycerine, at plant/RNA	
	NaOH	Sodium hydroxide (concentrated) E	

	HCl	Hydrochloric acid from benzene chlorination, at plant/RER S	
Outputs	Methanol	Methanol	Kg
	Glycerol	Glycerol	
	Sulfuric Acid m-oleate	Sulfuric Acid Biodiesel*	
	Sodium chlorate	Sodium chlorate	
Fuel	Natural gas	Heat Natural gas, at industrial furnace	MJ
Emissions	Carbon dioxide	Carbon dioxide	Kg
	Sulphur dioxide	Sulphur dioxide	
	Nitrogen oxides	Nitrogen oxides	
	Carbon monoxide	Carbon monoxide	

It has to be mentioned that in Table 13 shows that the elements of materials and fuel sub-categories are analysed from manufacture to use in the process while the elements of emissions subcategory are analysed without taking into account the life cycle. Biodiesel and glycerol are not taken into account in the SIMAPRO model because they are considered for the main products of the process.

After designing the model, the LCA is performed with the IMPACT 2002+ LCIA method. Table 7 and 8 shows characterization factors obtained from the results provided by the method. The factors are identified using the equations mentioned in the previous section.

4 Sensitivity analysis

As mentioned before, there are several ways to produce biodiesel from waste vegetable oil from different raw materials and catalysts. Several scenarios can be proposed changing several variables. However, this study is concentrated in the production of biodiesel via alkali catalysis with the use of methanol. In this specific process there are also several ways to carry out the reactions the distillations or the recycle. However, changing parameters of the process such as the conversion ratio, the methanol to oil molar ratio or reflux ratio of the distillation do not lead to significant differences in the environmental impacts, the cost or the quality of the final product.

Consequently, in the present work it has been performed three different scenarios in order to produce 5000kg/h biodiesel. The three scenarios are concentrated on recycling or not methanol in the principal process of the transesterification and glycerol in order to use it in the pre-treatment phase.

The details of each scenario are described below.

4.1 Scenario 1: the main scenario

The first scenario is the principal process that is fully described before. In this scenario the methanol sent reacts after the transesterification reaction is recycled. Glycerol exits as a byproduct after the process of glycerol purification. In the pre-treatment, the glycerol exits as a waste flow mixed with water and methanol without performing purification.

4.2 Scenario 2: without methanol recycling

In this scenario, it has been studied the possibility of not recycling the methanol that does not react after the transesterification reaction. Without performing the recycle there is no need to use the distillation column T-101 and the pump P-105. The goal of this scenario was to reduce the equipment cost and the energy consumption.

4.3 Scenario 3: without glycerol (as a raw material)

In this scenario, glycerol that exits from the T-104 column is sent directly to the washing column of the pre-treatment process avoiding the use of glycerol as a raw material. After the washing column a component splitter and a distillation column are added in order to take glycerol pure and consider it as a by-product.

5. Results

5.1 LCA analysis of principal process

Figure 9 shows the total impact of every mid-point category. It is clear that aquatic acidification has the most significant single score value followed by non-renewable energy. In the other hand there is no impact in the categories of ozone layer depletion and aquatic eutrophication. It has to be mentioned that from the characterization values we cannot compare the results between different damage categories but only within the same category.

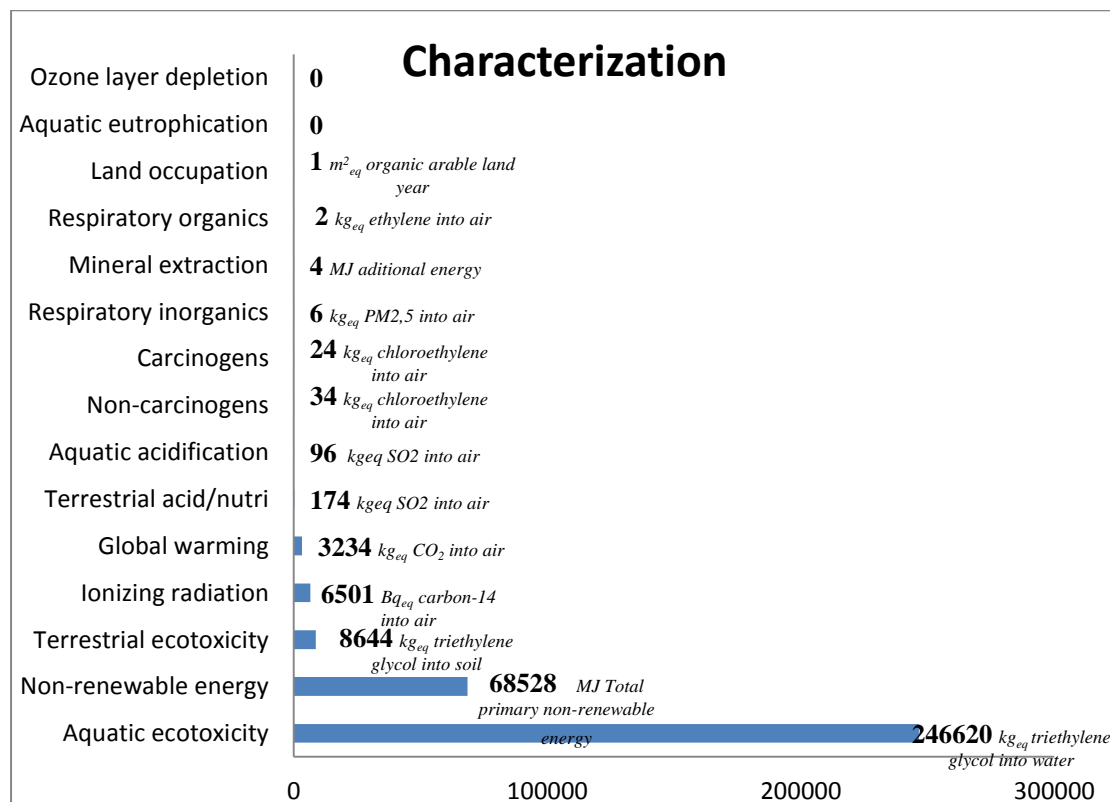


fig. 9 Total impact in all the mid-point categories (characterization)

Figure 10 shows the contribution of each of the inputs or outputs in mid-point characterization categories. It is clear that in all the categories natural gas, used in the production of the low pressure steam greatly contributes more followed by glycerol. Sulfur dioxide that is used as a catalyst in the pre-treatment process has the less environmental impact.

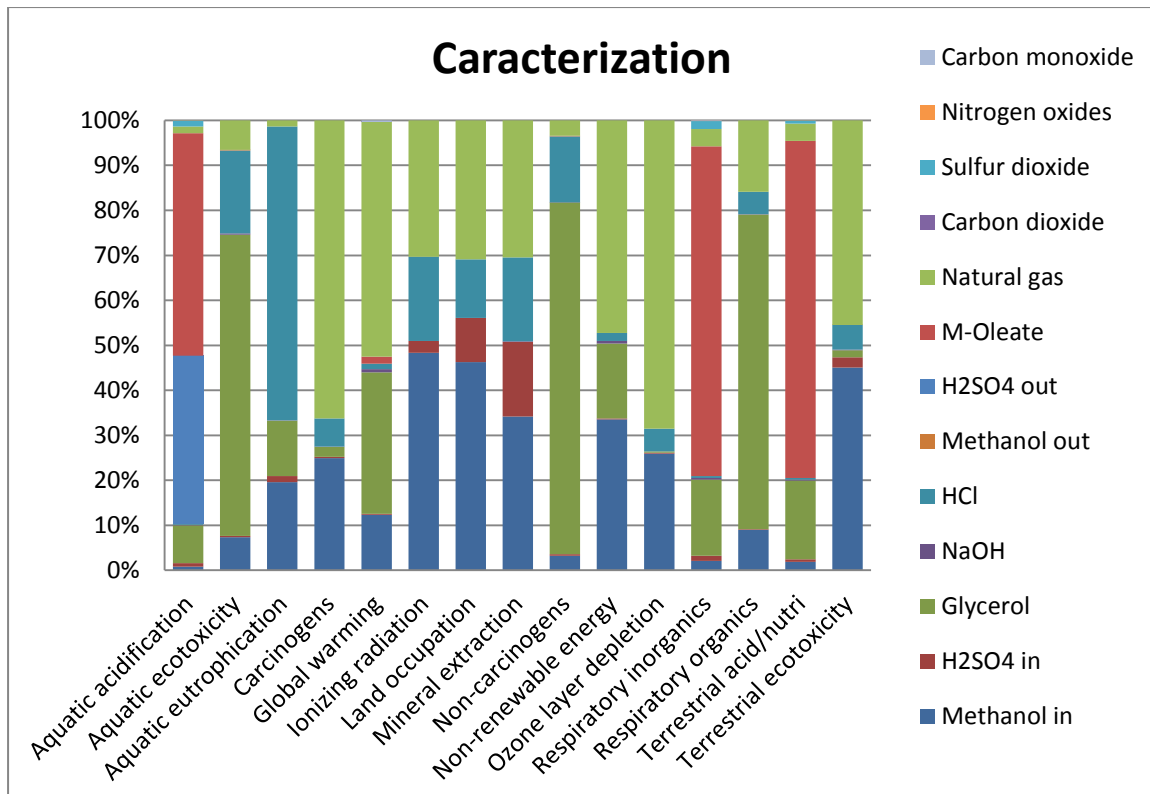


Fig.10 Contribution of resources use and waste treatment to the caracterisation categories

After the characterization of the impacts follows the normalization as described above. By analyzing this graph we result that human health is the end-point category that biodiesel process harms more. It has to be mentioned that this category has the biggest normalization factor according ti the method of IMPACT 2002+.

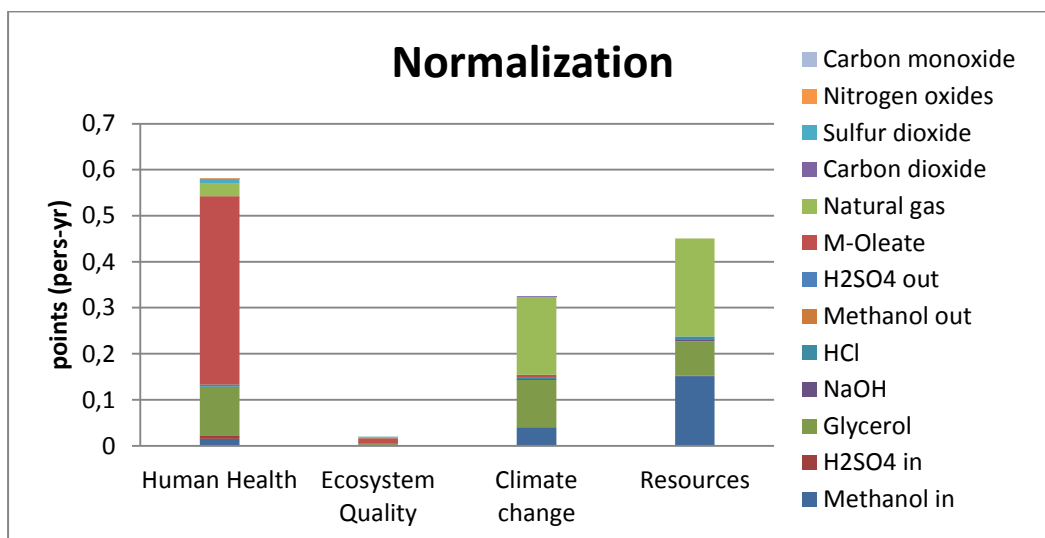


Fig. 11 Contribution of resources use and waste treatment to the normalized categories

In figure 12 it is shown a clear discrimination of the contribution of environmental impacts of materials and energy needs of the process. Materials have a major impact in the following categories: aquatic acidification, aquatic ecotoxicity, aquatic eutrophication, non-carcinogenesis, respiratory inorganics, respiratory organics and terrestrial acid/nutria in the mid-point categories. Energy, in the other hand contributes more in carcinogenesis, global warming, non- renewable energy, ozone layer depletion and terrestrial ecotoxicity. In the rest categories (ionizing radiation and mineral extraction) energy and materials contribute equally. From the end point categories we can result that chemicals harm more the environment than the process of energy production.

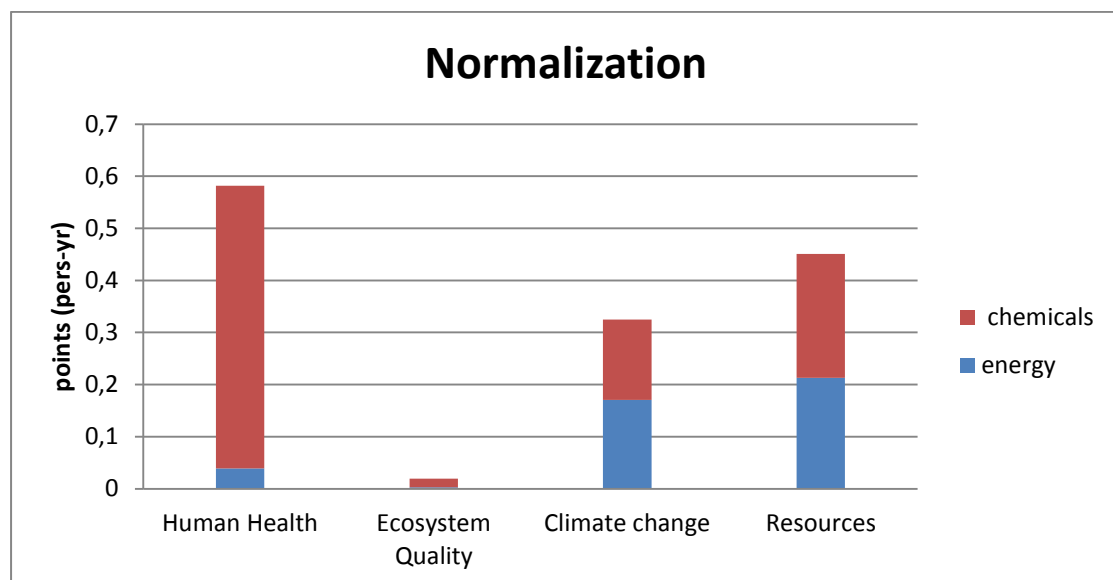


Fig. 12 Contribution of energy and chemicals to the normalized categories

5.2 Results of the 3 scenarios

Data analysis shows a significant variation in the elements and energy flow rates of each scenario that leads to a significant difference in the cost of each process.

Figures 13, 14 and 15 show the comparison of the characterisation and normalisation analysis results in the mid-point and end-point categories of the IMPACT 2002+ method. The graphs show that the second scenario has the biggest environmental impact due to the big amount of methanol used. In this scenario, a big amount of methanol exits in the end of the process also as a waste so it is clear that contributes a

lot to the environmental impacts. It happens because it is necessary that the reaction has to take place in the presence of excess methanol.

The only advantage of this process is the lowest equipment cost as it was expected.

The third scenario has the lowest environmental impact because, glycerol is not used as a raw material and also a hazardous liquid waste is not disposed in the environment. However, it significantly increases the equipment cost because two additional units are used in comparison with the principal process.

To be more specific, in figure 13 it is clearly shown that biodiesel process without the methanol recycle after the transesterification reactor has the biggest environmental impact in all of the impact categories and in the cost of the raw materials but not in the equipment cost. Taking into account only the environmental impacts in general the less hazardous scenario is the third (without glycerol as a raw material)

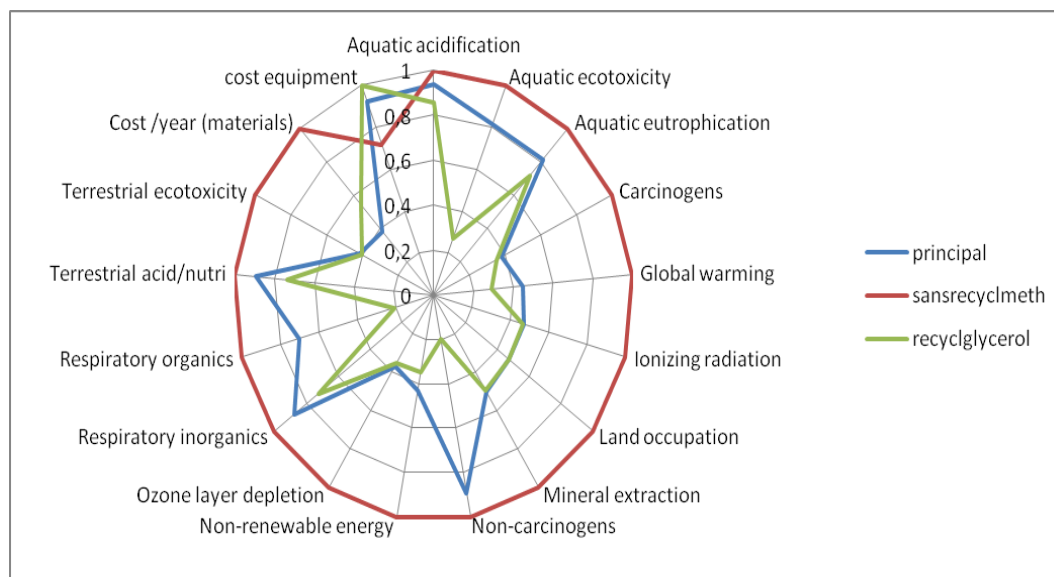


Fig. 13 Characterisation analysis in mid-point categories and cost

As mentioned before, the fourteen impact categories can be classified in four, so-called end- point categories. As the end point analysis has been carried out for the three processes, we have obtained the results that are presented in the figure bellow. It is shown also in figure 14 the most hazardous for the environment scenario is the second one. Additionally, we can observe that the second scenario contributes more in the category resources, unlike the first and the third that contributes more in human health. In the other categories they follow the same scheme.

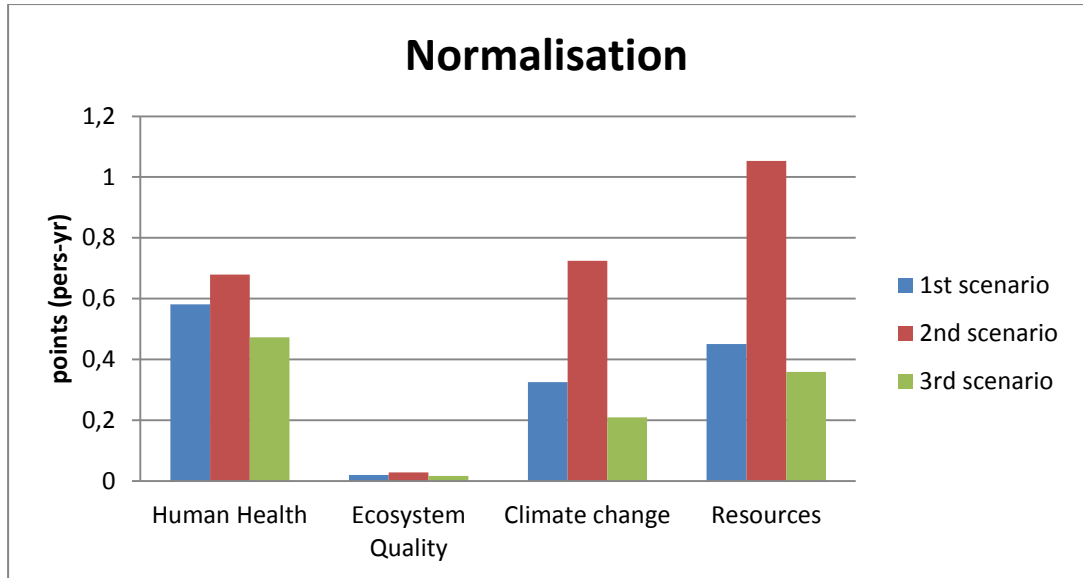


Fig. 14 : Normalization analysis of the three scenarios in the end point categories

Finally, having carried out the life cycle assessment of the three scenarios as well as a basic economic evaluation of this project we obtain the final results that allow further analysis that it has not been carried out in this study. As shown in figure 15, scenario2 is not only the more hazardous as mentioned a lot of times before but also the most economical detriment. So, the question of which of two processes that rest is the most viable is poised between the first and third scenarios.

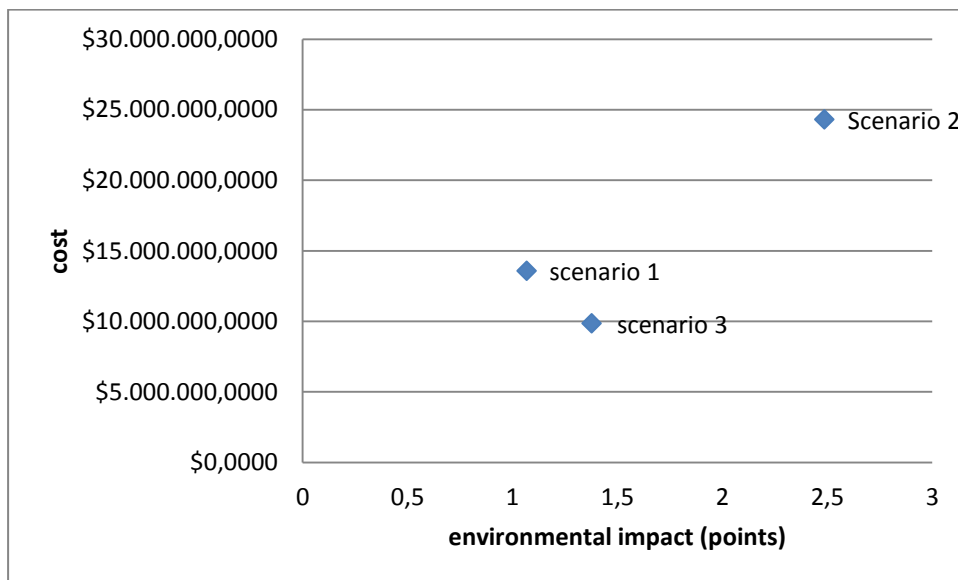


Fig. 15 Final comparison of the three scenarios

6. Discussion

Having simulated in Aspen HYSYS and performed the LCA for the principal biodiesel process we have resulted that aquatic ecotoxicity and nonrenewable energy are the most relevant categories. As mentioned in the introduction WVO is a significant water pollutant. For this reason even a small quantity of m-oleate (biodiesel) that is disposed as waste of the process in the environment leads to aquatic ecotoxicity. Moreover, steam production is also one of the major contributors to the environmental impacts. Therefore, in the second scenario, without methanol recycling the environmental impacts of the steam have been increased as far as the equipment cost. Additionally, the total environmental impacts have been increased due to the enormous needs of methanol as a raw material but also the large quantities of methanol in wastes. However methanol recovery in both pre-treatment and downstream transesterification reaction and FAME purification in the multi stage distillation units are always the most intensive energy units that are needed to be considered as critical aspects for further environmental consideration.

Analyzing the results of life cycle of the principal it is clear that aquatic ecotoxicity and non-renewable energy are the two categories that biodiesel process has a very high impact. Specifically, in aquatic ecotoxicity glycerol is the reason that environmental impact increases until the value of 25000. This fact can be avoided by recycling the glycerol as performed in the third scenario. In this case, the value of environmental impact has significantly decreased in a desirable level. It is necessary always to take into account the cost of such process that in this scenario is increased. For this reason, an interesting point for further research would be the optimization of the process taking into account in the same time the environmental impacts and the cost. Moreover, an interesting point will be to design an optimal system for the maximum energy exploitation of the energy required in all the operating units. Concluding, the second scenario has the highest environmental impacts. Regarding the total impact of the normalization scores the second scenario increases the impact value at the level of 80% compared with the first scenario while the third reduce the impact by 14%. As far as the substance that has the greatest impact on the whole process concerns, for the first and the third scenario m-oleate disposal is responsible for the 30%-40% of the total impact. Finally, in the second scenario the use of natural

gas appears to be the most critical parameter contributing up to 50% to the total of the end-point categories.

References

- (1) **Soojin Lee, Dusko Posarac, Naoko Ellis, 2011**
Process simulation and economic analysis of biodiesel production processes using fresh and waste vegetable oil and supercritical methanol
- (2) **Alex H. West, Dusko Posarac, Naoko Ellis, 2008**
Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS Plant
- (3) **Tyson, K.S., 2001.**
Biodiesel: Handling and Use Guidelines. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO.
- (4) **Sérgio Morais, Teresa M. Mata, António A. Martins, Gilberto A. Pinto, Carlos A.V. Costa,**
Simulation and life cycle assessment of process design alternatives for biodiesel production from waste vegetable oils.
- (5) **Zahira Yaakob, Masita Mohammad, Mohammad Alherbawi Zahangir Alam,
Kamaruzaman Sopian,**
Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil
- (6) zhang et al.
- (7) **Y. Zhand, M.A. Dube, D.D. McLean, M. Kates, 2003**
Biodiesel production from waste cooking oil Economic assesment and sensitivity analysis
- (7) **ISO 14040:2006**
Environmental management - Life Cycle Assessment - Principles and Framework.” *International organization for standardization* 1997. Retrieved October 24, 2012
- (8) **Impact 2002+**
- (9) <http://www.biodiesel.org>
- (10) <http://www.icispricing.com/>
- (11) **Balkanlioğlu, Elif (April 15, 2012).**
[Recycling of waste cooking oil into biodiesel protects water resources](#)
- (12) **Wen-Yong Lou, Min-Hua Zong, Zhang-Qun Duan ,2008**
Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts
- (13) **Lien-Huong Huynh, Novy S. Kasim, Yi-Hsu Ju**
[Biodiesel production From Waste Oils](#)
[BIOFUELS, Alternative feedstocks and conversion process](#)
- (14) **Ivana B. Bankovi´c-Ili´c, Olivera S. Stamenkovi´c, Vlada B. Veljkovi´c**
Biodiesel production from non-edible plant oils
- (15) **Aspen HYSYS Tutorial**
- (16) <http://www.prosim.net/fr/logiciels-ariane-simulation-optimisation-des-centrales-production-denergie-10.php>

- (17) **Jolliet, Olivier, Manuel Margni and Raphaël Charles. 2003.**
“IMPACT 2002+: A new life cycle impact assessment methodology.” *International Journal LCA* 8(6):324–330. Retrieved October 24, 2012
- (18) **Man Kee Lam, Keat Teong Lee, Abdul Rahman Mohamed**
Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel
- (19) **Yuji Shimada, Yomi Watanabe, Akio Sugihara, Yoshio Tominaga**
Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing
- (20) **D. Kusdiana, S. Saka**
Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol
- (21) Crettaz et al. (2002)
- (22) **Lepper, H., Friesenhagen, L., 1986**
Process for the production of fatty acid esters of short-chain aliphatic alcohols from fats and/or oils containing free fatty acids.
- (23) **Adama Ouattara, Luc Pibouleau, Catherine Azzaro-Pantel, Serge Domench, Philippe Baudet, Benjamin Yao**
Economic and environmental strategies for process design
- (24) **Jon Van Gerpen, 2005**
Biodiesel processing and production