



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΛΕΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΚΑΦΕ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΙ ΥΓΡΩΝ ΒΙΟ- ΚΑΥΣΙΜΩΝ



ΠΑΠΑΖΑΦΕΙΡΟΠΟΥΛΟΥ ΑΓΓΕΛΙΚΗ

Επιβλέπων Αν. Καθηγητής : Ζαννίκος Φανούριος

ΑΘΗΝΑ
ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2011

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο « Αξιοποίηση υπολειμμάτων καφέ προς παραγωγή υγρών και στερεών βιο-καυσίμων» εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2009 – 2010 στα πλαίσια της εκπαιδευτικής διαδικασίας στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του τμήματος Χημικών Μηχανικών.

Ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας για την πραγματοποίηση της εργασίας μου ήταν οι πολύ καλές προσωπικές σχέσεις και το άριστο κλίμα συνεργασίας με τους συναδέλφους μου και γενικότερα το προσωπικό του Εργαστηρίου. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον υπεύθυνο του θέματος Αναπληρωτή Καθηγητή του τμήματος Χημικών Μηχανικών κ. Ζαννίκο Φάνη για την ανάθεση της εργασίας αυτής και την καθοριστική συμβολή του στην ολοκλήρωσή της. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ε. Λόη για την στήριξή του σε αυτήν την προσπάθεια. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω να πω στον κ. Δ. Καρώνη για την προθυμία του και την βοήθειά του σε κάθε ερώτηση ή πρόβλημα προέκυπτε.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερω τον Χημικό Μηχανικό και Υποψήφιο Διδάκτορα Αλέξανδρο Δεληγιάννη που ήταν δίπλα μου σε όλη την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας και βοήθησε με την υπομονή του και την πολύτιμη καθοδήγησή του, τόσο σε επιστημονικό όσο και σε ψυχολογικό επίπεδο, στην ολοκλήρωσή της.

Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τον Δρ. Αναστόπουλο Γεώργιο για το επιστημονικό υπόβαθρο που μου προσέφερε. Τις ευχαριστίες μου θα ήθελα να δώσω στους Υποψήφιους Διδάκτορες Χείλαρη Δέσποινα και Ντόντο Γεώργιο για την βοήθεια και την στήριξή τους σε αυτήν την προσπάθεια.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την υποστήριξη και την συμπαράστασή τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα βιοκαύσιμα μπορούν να οριστούν ως τα καύσιμα που παράγονται από τις βιολογικές (π.χ. γεωργικές) πηγές και ποικιλία άλλων πρώτων υλών. Πολλές από αυτές είναι γεωργικά προϊόντα που χρησιμοποιούνται παραδοσιακά στην τροφική αλυσίδα. Ως πρώτη ύλη για το βιοντιζελ συνιστούν γενικά τα φυτικά έλαια που προέρχονται από σπόρους. Μια συνεχώς αυξανόμενη παραγωγή των βιοκαυσίμων συνεπώς, πιθανόν να απομάκρυνε τους γεωργικούς πόρους από άλλες χρήσεις. Εντούτοις, μη φαγώσιμα οργανικά υλικά, όπως τα κυτταρινικά υλικά από τις χλόες (συμπεριλαμβανομένου του άχυρου) και το ξύλο, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να παράγουν βιο-καύσιμα. Αν και οι δαπάνες επεξεργασίας αυτών των υλών υπερβαίνουν στην παρούσα φάση εκείνες της επεξεργασίας των αγροτικών υλών, μια αύξηση στην παραγωγή βιοκαυσίμων βασισμένη στις πρώτες θα είχε μικρότερη σύνδεση με τις αγορές γεωργικών προϊόντων. Τέλος, τα βιοκαύσιμα μπορούν να παραχθούν ακόμη και από τα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα.

Η ταχεία ανάπτυξη της κατανάλωσης ενέργειας και, πιο συγκεκριμένα, η αυξημένη χρήση ορυκτών καυσίμων στον τομέα των μεταφορών, έχει οδηγήσει σε υπερβάλλουσα μεγέθυνση εκπομπών ρύπων και κατά συνέπεια σε σημαντική μόλυνση του περιβάλλοντος σε τοπικό, περιφερειακό και διεθνές επίπεδο. Οι υψηλές τιμές του ακατέργαστου πετρελαίου, η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση, παράλληλα με τα πεπερασμένα αποθέματά του, δημιουργούν πρόσθετα οικονομικά κίνητρα για τη χρησιμοποίηση εναλλακτικών πηγών καυσίμων, και έτσι ενθαρρύνουν την έρευνα σε αυτήν την περιοχή. Τέλος, η αναζήτηση από μέρους των αγροτικών συνεταιρισμών/οργανώσεων νέων εναλλακτικών καλλιεργειών με υψηλότερες αποδόσεις, αποτελεί επίσης έναν παράγοντα που συντελεί στη σχετική συζήτηση.

Ο τομέας των μεταφορών εκτιμάται ότι συμμετέχει με ποσοστό πάνω από 30% στη συνολική κατανάλωση ενέργειας στην ΕΕ. Το γεγονός αυτό αποτελεί σημαντικό λόγο λήψης άμεσων μέτρων για την μείωση της κατανάλωσης συμβατικών καυσίμων στις μεταφορές και την αποτροπή της αύξησης εκπομπών CO₂, δεδομένου ότι ο τομέας αυτός αναπτύσσεται ταχέως τις τελευταίες δεκαετίες. Προς αυτήν την κατεύθυνση, η ΕΕ έχει ήδη θέσει συγκεκριμένους στόχους για την ανάπτυξη του τομέα των βιοκαυσίμων: έως το 2020 το 10% των καυσίμων που χρησιμοποιούνται στις οδικές μεταφορές θα πρέπει να αντικατασταθεί από βιοκαύσιμα. Έτσι θα μειωθεί σημαντικά η εξάρτηση της ΕΕ από τις εισαγωγές ορυκτών καυσίμων διασφαλίζοντας το εγχώριο ενεργειακό ισοζύγιο και δημιουργώντας ευκαιρίες ανάπτυξης της αγροτικής και ενεργειακής οικονομίας καθώς και νέες ευκαιρίες στον τομέα της Έρευνας και Ανάπτυξης.

Η εθνική πολιτική, μέσω του νόμου 3423/2005 που εναρμονίζεται με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2003/30/EC, έχει θεσμοθετήσει τη χρήση των βιοκαυσίμων στην ελληνική αγορά, ικανοποιώντας τη δέσμευση της χώρας μας ως Κράτους Μέλους της ΕΕ για σύγκλιση της με το όραμα και την πολιτική της ΕΕ στον τομέα της ανάπτυξης των βιοκαυσίμων. Στην παρούσα φάση το βιοντίζελ είναι το μοναδικό βιοκαύσιμο που παράγεται στην Ελλάδα, και χρησιμοποιείται σε ποσοστό ανάμιξης με το ντίζελ κίνησης 7%. Η κατανάλωση καυσίμων μεταφορών (και ιδιαίτερα του ντίζελ κίνησης) αναμένεται, ωστόσο, να αυξηθεί σημαντικά τα επόμενα χρόνια. Πέραν της αύξησης αυτής, ο στόχος για το μερίδιο βιοκαυσίμων στην ελληνική αγορά φαίνεται ότι είναι δύσκολο να επιτευχθεί και για το λόγο αυτό θα πρέπει να πραγματοποιηθούν συντονισμένες προσπάθειες, προκειμένου η χώρα μας να αυξήσει την χρήση βιοκαυσίμων, αλλά και να συνεισφέρει στην επίτευξη του στόχου της ΕΕ για την ανάπτυξη των βιοκαυσίμων στην Ευρώπη.

Ο καφές είναι ένα από τα μεγαλύτερα γεωργικά προϊόντα που χρησιμοποιείται κυρίως για ροφήματα. Σύμφωνα με το Τμήμα Γεωργίας των Η.Π.Α. η παγκόσμια παραγωγή καφέ είναι 7,35 δισεκατομμύρια kg ανά έτος.

Η ποσότητα του ελαίου που προέρχεται από τον καφέ ποικίλλει από 11 έως 20% ανάλογα με τα είδη του. Κατά μέσο όρο οι χρησιμοποιημένοι κόκκοι καφέ περιέχουν περίπου 12% έλαιο, το οποίο μπορεί να μετατραπεί σε ανάλογη ποσότητα βιοντίζελ μέσω μεθόδων μετεστεροποίησης. Αυτό είναι αρκετά σημαντικό σε σχέση με άλλες βασικές πρώτες ύλες του βιοντίζελ, όπως λάδι ελαιοκράμβης(37-50%), φοινικέλαιο(20%) και σογιέλαιο(20%). Αυτό μπορεί να προσθέσει περίπου 340 εκατομμύρια γαλόνια στον παγκόσμιο εφοδιασμό καυσίμου. Το βιοντίζελ από καφέ διαθέτει την καλύτερη σταθερότητα συγκριτικά με βιοντίζελ από άλλες πηγές, λόγω του υψηλού αντιοξειδωτικού περιεχομένου. Τα υπόλοιπα στερεά απόβλητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λίπασμα, ως πρώτη ύλη για παραγωγή αιθανόλης και ως pellets καυσίμων.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά στην πράξη την μελέτη της αξιοποίησης των παραπροϊόντων καφέ προς παραγωγή υγρών και στερεών βιο-καυσίμων. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλάμβανε την ξήρανση υπολειμμάτων καφέ, την εκχύλισή τους με διαλύτη εξάνιο, την μετέπειτα απόσταξη του εκχυλίσματος για τον διαχωρισμό του ελαίου από το εξάνιο και την μετεστεροποίηση του ελαίου με μεθανόλη και καταλύτη το καυστικό κάλιο (KOH) για την παραγωγή μεθυλεστέρων. Για τις αντιδράσεις μετεστεροποίησης πραγματοποιήθηκαν αναμίξεις του ελαίου του καφέ με ηλιέλαιο και με χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια σε διαφορετικές αναλογίες. Στο τέλος κάθε πειραματικής προσπάθειας μετρήθηκαν οι σχετικές με το βιοντίζελ φυσικοχημικές ιδιότητες. Επιπλέον απαραίτητη θεωρήθηκε και η μέτρηση της απόδοσης σε λάδι των υπολειμμάτων καφέ. Οι αναλύσεις που έγιναν στα προϊόντα απέδειξαν ότι το έλαιο του καφέ από μόνο του δεν είναι ικανό να παράγει βιοντίζελ. Όμως, η χρησιμοποίησή του σε μίγματα με άλλα φυτικά αλλά και μαγειρεμένα έλαια έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή μεθυλεστέρων. Αξίζει ακόμα να σημειωθεί ότι παρουσιάστηκε ενδιαφέρον για το έλαιο του καφέ λόγω της αυξημένης οξειδωτικής σταθερότητάς του. Αυτό το χαρακτηριστικό του το καθιστά κατάλληλο για χρήση στην παραγωγή αντιοξειδωτικών προσθέτων. Επιπλέον, οι μετρήσεις της ανώτερης

θερμογόνου δύναμης έδειξαν ότι τα υπολείμματα καφέ έχουν υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο. Η ιδιότητά τους αυτή σε συνδυασμό με το χαμηλό ποσοστό τέφρας και τα μηδαμινά ποσοστά θείου που εμφανίζουν, τα καθιστούν μια ελκυστική εναλλακτική λύση για παραγωγή ενέργειας ως στερεό καύσιμο.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Το ενεργειακό ζήτημα και η αναγκαιότητα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.....</u>	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2. Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.....	3
1.2.1 Βιομάζα.....	3
1.2.1.1. Βασικές εφαρμογές βιομάζας.....	3
1.2.2 Βιοκάυσιμα.....	7
1.2.3 Ηλιακή ενέργεια.....	8
1.2.4 Αιολική ενέργεια.....	10
1.2.5 Γεωθερμική ενέργεια.....	11
1.2.6 Υδραυλική ενέργεια.....	12
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Βιοντήζελ και πρώτες ύλες.....</u>	14
2.1 Χρησιμοποίηση φυτικών ελαίων ως καύσιμα.....	14
2.1.1 Χημική σύνθεση φυτικών ελαίων.....	15
2.1.2 Μέθοδοι εξευγενισμού φυτικών ελαίων.....	16
2.1.2.1 Πυρόλυση.....	17
2.1.2.2 Σχηματισμός μικρογαλακτωμάτων.....	18
2.1.2.3 Αραίωση.....	18
2.1.2.4 Μετεστεροποίηση.....	19

2.2	Είδη πρώτων υλών.....	19
2.2.1	Ενεργειακά φυτά.....	20
2.2.2	Χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια.....	25
2.2.2.1	Δυνατότητα των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ.....	25
2.2.2.2	Ποιότητα των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων και σημαντικότητα της προεπεξεργασίας.....	26
2.2.2.3	Διεργασίες προεπεξεργασίας.....	27
2.2.3	Απόβλητα καφέ.....	28
2.2.3.1	Σύσταση ακατέργαστων κόκκων καφέ.....	29

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Παραγωγή βιοντηζελ.....38

3.1.	Εισαγωγή.....	38
3.2	Μετεστεροποίηση.....	41
3.2.1	Μηχανισμός και κινητική.....	42
3.2.2	Μέθοδοι κατασκευής.....	43
3.2.3	Μεταβλητές διαδικασίας.....	44
3.2.3.1	Θερμοκρασία αντίδρασης.....	44
3.2.3.2	Μοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου.....	45
3.2.3.3	Είδος και συγκέντρωση καταλύτη.....	46
3.2.3.4	Ένταση ανάμιξης.....	47
3.2.3.5	Καθαρότητα αντιδρώντων.....	48

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : Ιδιότητες και προδιαγραφές βιοντηζελ.....49

4.1	Κοινές ιδιότητες ντήζελ – βιοντήζελ.....	49
------------	---	-----------

4.1.1	Ιξώδες.....	49
4.1.2	Πυκνότητα.....	50
4.1.3	Περιεκτικότητα σε νερό.....	52
4.1.4	Περιεκτικότητα σε θείο.....	52
4.1.5	Ανθρακούχο υπόλειμμα.....	53
4.1.6	Σημείο ανάφλεξης.....	54
4.1.7	Τέφρα.....	54
4.1.8	Σημείο θόλωσης.....	55
4.1.9	Σημείο ροής.....	55
4.1.10	Αριθμός ιωδίου.....	56
4.1.11	Θερμογόνος δύναμη.....	56
4.1.12	Αριθμός κετανίου.....	57
4.1.13	Διαβρωτικότητα.....	58
4.1.14	Αριθμός οξύτητας	58
4.2	Ιδιότητες που αφορούν αποκλειστικά το βιοντήζελ.....	58
4.2.1	Περιεκτικότητα σε εστέρες.....	59
4.2.2	Περιεκτικότητα σε μεθανόλη.....	59
4.2.3	Περιεκτικότητα σε γλυκερίνη.....	59
4.2.4	Περιεκτικότητα σε μονο-, δι- και τρι- γλυκερίδια.....	60
4.2.5	Περιεκτικότητα σε φώσφορο.....	61
4.3	Πρότυπα – προδιαγραφές.....	61

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Βιοντήζελ και περιβάλλον.....66

5.1	Εκπεμπόμενοι ρύποι.....67
5.1.1	Μονοξειδίο του άνθρακα..... 67
5.1.2	Διοξειδίο του άνθρακα..... 68
5.1.3	Οξειδία του αζώτου.....69
5.1.4	Οξειδία του θείου.....70
5.1.5	Υδρογονάνθρακες..... 70
5.1.6	Αιθάλη – καπνός – σωματίδια..... 71

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Πειραματική διαδικασία.....73

6.1	Σκοπός..... 73
6.2	Πειραματική διαδικασία εξαγωγής ελαίου από υπολείμματα καφέ με εκχύλιση..... 73
6.2.1	Ξήρανση του καφέ..... 74
6.2.2	Εκχύλιση.....75
6.2.3	Διήθηση..... 80
6.2.4	Απόσταξη.....80
6.2.5	Πειραματική διαδικασία παραγωγής βιοντήζελ μέσω μετεστεροποίησης ελαίων..... 82
6.3	Φυσικοχημικές ιδιότητες εκχυλισμένου λαδιού.....83

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Αποτελέσματα – σχολιασμός</u>	98
7.1 Εκχύλιση	98
7.2 Πειράματα μετεστεροποίησης	100
7.3 Συγκεντρικοί πίνακες φυσικοχημικών ιδιοτήτων των fames των μιγμάτων	106
7.4 Αποτελέσματα χρωματογράφου (gc)	111
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 : Συμπεράσματα</u>	116

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΤΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΖΗΤΗΜΑ ΚΑΙ Η ΑΝΑΓΚΑΙΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΠΗΓΩΝ

1.1 Εισαγωγή

Η αύξηση πληθυσμού, οι αυξανόμενες προσδοκίες και τα μέσα, και οι επιστημονικές και τεχνολογικές εξελίξεις έχουν αυξήσει εντοπωσιακά τη παγκόσμια ζήτηση για ενέργεια με διάφορες μορφές της, και η αυξανόμενη ενεργειακή ζήτηση είναι πιθανό να είναι ένα καθοριστικό χαρακτηριστικό του 21^{ου} αιώνα. Εντούτοις, η παροχή της ενισχυμένης πρόσβασης στην ενέργεια και οι σχετικές αυξήσεις στα επίπεδα της ανθρώπινης ευημερίας δεν έρχονται χωρίς ανάλογο τίμημα. Είναι σαφές ότι η ενεργειακή παραγωγή και η χρήση, βασισμένες στην κατανάλωση συμβατικών καυσίμων μπορούν να ασκήσουν επιβλαβείς επιδράσεις στο περιβάλλον και στη ανθρώπινη υγεία, συμπεριλαμβανομένης της δυνατότητας για την παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου της γης μέσω των αλλαγών στη συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα του διοξειδίου του άνθρακα. Η εξάρτηση από τα συμβατικά καύσιμα, ένας ενεργειακός πόρος που είναι μη ανανεώσιμος σε οποιαδήποτε χρονική κλίμακα σχετική με την ανθρώπινη ύπαρξη, και για τον οποίο ο ανεφοδιασμός συγκεντρώνεται όλο και περισσότερο σε έναν περιορισμένο αριθμό θέσεων στον πλανήτη μας, έχει επίσης σοβαρές επιπτώσεις στην παγκόσμια οικονομική ασφάλεια και την πολιτική σταθερότητα. Αυτό που εξάγεται σαν συμπέρασμα είναι ότι βρισκόμαστε παγκοσμίως στα αρχικά στάδια μιας αναπόφευκτης μετάβασης σε ένα νέο ενεργειακό σύστημα που, με το πέρασμα του χρόνου, θα είναι λιγότερο εξαρτώμενο από τις παραδοσιακές χρήσεις των συμβατικών καυσίμων και όλο και περισσότερο εξαρτώμενο από τους ανανεώσιμους

ενεργειακούς πόρους. Οι προηγμένες πυρηνικές ενεργειακές τεχνολογίες θα μπορούσαν επίσης να διαδραματίσουν έναν αυξανόμενο ρόλο εάν τα ζητήματα που περιβάλλουν τη χρήση τους μπορούσαν να επιλυθούν.

Επίσης πρέπει να αναφερθεί, ότι τα τελευταία χρόνια η μέση ετήσια παγκόσμια αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας κυμαίνεται μεταξύ του 4% και 5 %, το οποίο μεταφράζεται σε διπλασιασμό της κατανάλωσης ενέργειας κάθε δέκα ή δώδεκα χρόνια. Το γεγονός αυτό από μόνο του είναι αρκετά ανησυχητικό, ιδίως εάν συνδυασθεί με την αναμενόμενη εξάντληση των βεβαιωμένων αποθεμάτων συμβατικών καυσίμων.

Τα καύσιμα αυτά αποκαλούμενα και μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας περιλαμβάνουν όλες τις μορφές των γαιανθράκων, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο καθώς και τα σχάσιμα πυρηνικά υλικά., τα οποία με τους σημερινούς ρυθμούς εκμετάλλευσης τους σύντομα θα εξαντληθούν. Για παράδειγμα η κατανάλωση πετρελαίου αυξάνεται εκθετικά από το 1880. Επιπλέον, τα κυριότερα αποθέματα συμβατικών καυσίμων εντοπίζονται σε ορισμένες περιοχές του πλανήτη, με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται έντονες πολιτικοστρατιωτικές αντιπαραθέσεις, στην προσπάθεια εκμετάλλευσής τους.

Έτσι, είναι σαφές ότι το κόστος των τεχνολογιών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας μειώνεται ραγδαία με την επέκταση της χρήσης τους και συνεπώς με τη μαζική παραγωγή τους. Ορισμένες τεχνολογίες είναι ήδη ανταγωνιστικές και προβλέπεται ότι θα συμβεί και με πολλές από τις υπόλοιπες. Αντίθετα, είναι εξίσου σαφές ότι με την βαθμιαία κατανόηση του εξωτερικού κόστους που συνεπάγεται η παραγωγή ενέργειας, η χρήση των συμβατικών καυσίμων θα επιβαρυνθεί πολύ, είτε άμεσα με φόρους, είτε έμμεσα με περιορισμούς εκπομπών ρύπων που οδηγούν σε επενδύσεις υψηλού κόστους.

Σημαντική επίπτωση όμως από την στροφή στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, εκτός από το περιβαλλοντικό όφελος είναι η ανάπτυξη σε τοπικό επίπεδο. Η μεγάλη διασπορά στο χώρο, τα ανεξάντλητα συνολικώς αποθέματα, οι αμελητέες επιπτώσεις στο περιβάλλον, η ευέλικτη διαχείριση, κλπ είναι μερικά από τα χαρακτηριστικά που τις καθιστούν σημαντική πηγή

εισοδημάτων και απασχόλησης και συστατικό στοιχείο μιας νέας τοπικής αναπτυξιακής πολιτικής, πιο φιλικής στο άνθρωπο και το περιβάλλον. (1)

1.2 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ)

1.2.1 Βιομάζα

Ως βιομάζα ορίζεται η ύλη που έχει βιολογική (οργανική) προέλευση. Η βιομάζα είναι μια πηγή ενέργειας, που ανανεώνεται συνεχώς λόγω της φωτοσυνθετικής ικανότητας των φυτικών οργανισμών. Με τη φωτοσύνθεση δεσμεύεται η ηλιακή ενέργεια και μετατρέπεται σε χημική. Η παραγωγή θερμικής ισχύος 10.000MW από βιομάζα αποτέλεσε για την Ευρωπαϊκή Επιτροπή την κυριότερη ίσως δράση για την Εκστρατεία Απογείωσης των ΑΠΕ στην Ευρώπη και του διπλασιασμού του μεριδίου των ανανεώσιμων πηγών από το 6% στο 12% της ακαθάριστης ενεργειακής ζήτησης της Ευρωπαϊκής Ένωσης έως το έτος 2010.

Η χρήση της βιομάζας, η οποία αποτέλεσε το πρώτο χρησιμοποιούμενο από τον άνθρωπο καύσιμο, καλύπτει περίπου το 4% της συνολικής ενέργειας που καταναλώνεται στις ΗΠΑ και το 45% των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Οι αντίστοιχες τιμές της ΕΕ είναι 3% και 68% , ενώ αυτές της Ελλάδας είναι 3,3% και 50%, αντίστοιχα. (2)

1.2.1.1 Βασικές εφαρμογές βιομάζας

1. Συμπαγωγή ηλεκτρισμού- θερμότητας για κάλυψη των αναγκών θέρμανσης- ψύξης- ηλεκτρισμού σε γεωργικές βιομηχανίες

Η συμπαγωγή ηλεκτρισμού - θερμότητας είναι η ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας από την ίδια ποσότητα καυσίμου με σημαντικά μεγαλύτερο βαθμό απόδοσης από την ανεξάρτητη παραγωγή καθεμιάς από τις ανωτέρω μορφές ενέργειας. Ο μεγαλύτερος

βαθμός απόδοσης της συγκεκριμένης εφαρμογής σημαίνει κατανάλωση μικρότερης ποσότητας καυσίμων για την παραγωγή της ίδιας ποσότητας ενέργειας με σημαντικά οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη.

2. Θέρμανση θερμοκηπίων

Η αξιοποίηση της βιομάζας σε μονάδες παραγωγής θερμότητας για τη θέρμανση θερμοκηπίων, αποτελεί μια καλή πρόταση για την μείωση του κόστους παραγωγής των θερμοκηπιακών προϊόντων. Στο 10% της συνολικής επιφάνειας των θερμοκηπίων στη χώρα μας, έχουν εγκατασταθεί λέβητες βιομάζας με χρήση πυρηνόξυλου, άχρου και άλλων φυτικών υπολειμμάτων ως καύσιμης ύλης. Κατά την καύση της βιομάζας, η δεσμευμένη ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται σε θερμική ενώ το CO₂ (που δεσμεύεται για την παραγωγή της) επιστρέφει στην ατμόσφαιρα. Τα ανόργανα στοιχεία που περιέχονται στην τέφρα εμπλουτίζουν το έδαφος με θρεπτικά στοιχεία.

3. Τηλεθέρμανση

Η τηλεθέρμανση (ή η τηλεψύξη) είναι η εφαρμογή μεθόδων κεντρικής παραγωγής θερμότητας (ή ψύξης) και η διανομή της (συνήθως με την μορφή ζεστού ή ψυχρού νερού) για θέρμανση ή ψύξη σε κατοικίες ή άλλες εφαρμογές.

4. Ενεργειακές καλλιέργειες

Οι ενεργειακές καλλιέργειες είναι παραδοσιακές καλλιέργειες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή υγρών βιο-καυσίμων είτε φυτά που δεν καλλιεργούνται, προς το παρόν, εμπορικά όπως ο μίσχανθος, η αγριαγκινάρα και το καλάμι που το τελικό προϊόν τους προορίζεται για την παραγωγή ενέργειας και βιο-καυσίμων.

5. Βιο-καύσιμα

Καλλιέργειες που είτε περιέχουν άμυλο σαν κύριο συστατικό, όπως οι πατάτες και το καλαμπόκι, εφόσον υδρολυθούν, και μετατραπεί το

περιεχόμενο άμυλο σε σάκχαρο, ή καλλιέργειες σακχαροκαλάμων, με κατάλληλη διεργασία (αναερόβια βιολογική) μετατρέπουν το περιεχόμενο σάκχαρο σε αλκοόλη και αποδίδουν τελικά αιθανόλη. Η βιοαιθανόλη που προκύπτει μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις μεταφορές, σε μηχανές εσωτερικής καύσης είτε άμεσα σε κατάλληλα τροποποιημένες μηχανές είτε έμμεσα με τη χρήση μιγμάτων αυτής με βενζίνη κατά 10%- 20%, δίχως μετατροπή του κινητήρα. Βιοκαύσιμα, επίσης εξάγονται από στελέχη φυτών συνηθισμένων καλλιεργειών στον Ελλαδικό χώρο, όπως το βαμβάκι, ο ηλιάνθος, ο καπνός, δημητριακά και καλαμπόκι.

6. Διαχείριση των ζωικών λυμάτων με σύγχρονες βιοτεχνολογικές μεθόδους

➤ Αναερόβια επεξεργασία ζωικών λυμάτων- Παραγωγή βιοαερίου

Το βιοαέριο, παράγεται από την αναερόβια χώνευση κτηνοτροφικών κυρίως αποβλήτων (λύματα από χοιροστάσια, βουστάσια). Αποτελείται από 65% μεθάνιο και 35% διοξείδιο του άνθρακα και μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά, μέσω της τροφοδοσίας του σε μηχανές εσωτερικής καύσης, σε καυστήρες αερίου ή σε αεροστρόβιλο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Η ανάπτυξη και εγκατάσταση τεχνολογιών βιοαερίου, αποτελεί μία εναλλακτική λύση με σημαντικά πλεονεκτήματα, καθώς προσφέρει περιβαλλοντικά φιλική ενέργεια και ταυτόχρονα επιλύει το συνεχώς διογκούμενο πρόβλημα της διάθεσης των λυμάτων.

➤ Παραγωγή υδρογόνου

Το υδρογόνο έχει χαρακτηριστεί από πολλούς ως το καύσιμο του μέλλοντος και όχι άδικα, εξαιτίας της υψηλής ενεργειακής του αξίας (162kJ/g), και του ότι είναι καθαρό καύσιμο, η καύση του παράγει μόνο νερό, σε αντίθεση με τα οργανικά καύσιμα που παράγουν και διοξείδιο του άνθρακα (υπεύθυνο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου).

Προς το παρόν το υδρογόνο παράγεται κυρίως από πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες, με αποτέλεσμα η παραγωγή του να έχει αυξημένο κόστος. Είναι γνωστό ότι το υδρογόνο αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν της αναερόβιας

επεξεργασίας των οργανικών ουσιών με τελικό προϊόν την παραγωγή μεθανίου. Πρόσφατα ξεκίνησαν έρευνες στην αναερόβια παραγωγή υδρογόνου χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους διακοπής της μεθανογένεσης (χαμηλό pH, αναστολείς μεθανογένεσης), το υπόστρωμα που έγιναν οι έρευνες ήταν η γλυκόζη καθώς και οικιακά απόβλητα.

➤ Κομποστοποίηση

Η «κομποστοποίηση» είναι μια απλή διαδικασία αξιοποίησης της βιομάζας, με την μετατροπή της σε ενεργό οργανικό λίπασμα (κομπόστα Με τη χρήση της κομπόστας:

- Αξιοποιούμε πολύτιμη οργανική ύλη για την μακροπρόθεσμη αύξηση της γονιμότητας των εδαφών.
- Επειδή αποφεύγεται η καύση των υπολειμμάτων, μειώνεται ο κίνδυνος των πυρκαγιών και περιορίζεται η ατμοσφαιρική ρύπανση και το πρόβλημα της διάθεσης των οργανικών απορριμμάτων από τις μονάδες ζωικής παραγωγής.
- Εξοικονομούμε ενέργεια, χρήμα και εργασία (ενεργειακές εισροές), γιατί με τη σωστή εφαρμογή της κομπόστας διευκολύνονται ή περιορίζονται ορισμένες καλλιεργητικές επεμβάσεις όπως βοτανίσματα, σκαλίσματα, άρδευση ενώ παράλληλα πετυχαίνουμε ανώτερη ποιότητα προϊόντων (θρεπτική αξία, γεύση, άρωμα, αντοχή).
- Συντελούμε στην προστασία των υπόγειων νερών, των υδάτινων αποδεκτών και της θάλασσας από τον ευτροφισμό και εξοικονομούμε πολύτιμο νερό

1.2.2 Βιοκαύσιμα



Τα βιο-καύσιμα μπορούν να οριστούν ως τα καύσιμα που παράγονται από τις βιολογικές (π.χ. γεωργικές) πηγές και ποικιλία άλλων πρώτων υλών. Πολλές από αυτές είναι γεωργικά προϊόντα που χρησιμοποιούνται παραδοσιακά στην τροφική αλυσίδα. Για παράδειγμα η αιθανόλη, ένα τέλειο υποκατάστατο της βενζίνης, μπορεί να παραχθεί από τις αμυλούχες και ζαχαρώδεις καλλιέργειες (όπως τα δημητριακά, τα ζαχαρότευτλα και άλλα), ενώ πρώτη ύλη για το βιοντήζελ συνιστούν γενικά τα φυτικά έλαια που προέρχονται από σπόρους. Μια συνεχώς αυξανόμενη παραγωγή των βιο-καυσίμων συνεπώς, πιθανόν να απομάκρυνε τους γεωργικούς πόρους από άλλες χρήσεις. Εντούτοις, μη φαγώσιμα οργανικά υλικά, όπως τα κυτταρινικά υλικά από τις χλόες (συμπεριλαμβανομένου του άχρου) και το ξύλο, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να παράγουν βιο-καύσιμα. Αν και οι δαπάνες επεξεργασίας αυτών των υλών υπερβαίνουν στην παρούσα φάση εκείνες της επεξεργασίας των αγροτικών υλών, μια αύξηση στην παραγωγή βιο-καυσίμων βασισμένη στις πρώτες θα είχε μικρότερη σύνδεση με τις αγορές γεωργικών προϊόντων. Τέλος, τα βιο-καύσιμα μπορούν να παραχθούν ακόμη και από τα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα.

Αλλά γιατί τα βιο-καύσιμα έχουν βρεθεί στην κορυφή των πολιτικών συζητήσεων σε όλο τον κόσμο και τι έχει προκαλέσει αυτό το έντονο ενδιαφέρον; Η αιτία σχετίζεται με μια σειρά οικολογικών, οικονομικών και γεωπολιτικών παραγόντων. Η ταχεία ανάπτυξη της κατανάλωσης ενέργειας και, πιο συγκεκριμένα, η αυξημένη χρήση ορυκτών καυσίμων στον τομέα των μεταφορών, έχει οδηγήσει σε υπερβάλλουσα μεγέθυνση εκπομπών ρύπων και κατά συνέπεια σε σημαντική μόλυνση του περιβάλλοντος σε τοπικό, περιφερειακό και διεθνές επίπεδο. Οι υψηλές τιμές του ακατέργαστου πετρελαίου, η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση, παράλληλα με τα πεπερασμένα

αποθέματά του, δημιουργούν πρόσθετα οικονομικά κίνητρα για τη χρησιμοποίηση εναλλακτικών πηγών καυσίμων, και έτσι ενθαρρύνουν την έρευνα σε αυτήν την περιοχή. Τέλος, η αναζήτηση από μέρους των αγροτικών συνεταιρισμών/οργανώσεων νέων εναλλακτικών καλλιεργειών με υψηλότερες αποδόσεις, αποτελεί επίσης έναν παράγοντα που συντελεί στη σχετική συζήτηση.

1.2.3 Ηλιακή Ενέργεια

Με το όρο Ηλιακή Ενέργεια χαρακτηρίζουμε το σύνολο των διαφόρων μορφών ενέργειας που προέρχονται από τον Ήλιο. Το φως 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.

Θερμικά Ηλιακά Συστήματα

Η πιο απλή και διαδεδομένη μορφή των θερμικών ηλιακών συστημάτων είναι οι γνωστοί σε όλους μας ηλιακοί θερμοσίφωνες, οι οποίοι απορροφούν την ηλιακή ενέργεια και στη συνέχεια, τη μεταφέρουν με τη μορφή θερμότητας σε κάποιο ρευστό, όπως το νερό για παράδειγμα. Η απορρόφηση της ηλιακής ενέργειας γίνεται μέσω ηλιακών συλλεκτών, σκουρόχρωμων δηλαδή επιφανειών καλά προσανατολισμένων στον ήλιο, οι οποίες βρίσκονται σε επαφή με νερό και του μεταδίδουν μέρος της θερμότητας που παρέλαβαν. Το παραγόμενο ζεστό νερό χρησιμοποιείται για απλή οικιακή ή πιο σύνθετη βιομηχανική χρήση, τελευταία δε ακόμη και για τη θέρμανση και ψύξη χώρων μέσω κατάλληλων διατάξεων.

Παθητικά Ηλιακά Συστήματα

Τα παθητικά ηλιακά συστήματα αποτελούνται από δομικά στοιχεία, κατάλληλα σχεδιασμένα και συνδυασμένα μεταξύ τους, ώστε να υποβοηθούν την εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας για τον φυσικό φωτισμό των κτιρίων ή για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας μέσα σε αυτά. Τα παθητικά ηλιακά συστήματα αποτελούν την αρχή της Βιοκλιματικής Αρχιτεκτονικής και μπορούν να εφαρμοσθούν σε όλους σχεδόν τους τύπους κτιρίων.

Φωτοβολταϊκά Συστήματα

Όλοι έχουμε συναντήσει φωτοβολταϊκά συστήματα σε μικρούς υπολογιστές και ρολόγια. Πρόκειται για συστήματα που μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία σε ηλεκτρική ενέργεια και που, εδώ και πολλά χρόνια, χρησιμοποιούνται για την ηλεκτροδότηση μη διασυνδεδεμένων στο ηλεκτρικό δίκτυο καταναλώσεων. Δορυφόροι, φάροι και απομονωμένα σπίτια χρησιμοποιούν παραδοσιακά τα φωτοβολταϊκά για την ηλεκτροδότησή τους. Στην Ελλάδα, η προοπτική ανάπτυξης και εφαρμογής των Φ/Β συστημάτων είναι τεράστια, λόγω του ιδιαίτερα υψηλού δυναμικού ηλιακής ενέργειας. Η ηλεκτροπαραγωγή από Φωτοβολταϊκά έχει ένα τεράστιο πλεονέκτημα αποδίδει την μέγιστη ισχύ της κατά τη διάρκεια της ημέρας που παρουσιάζεται η μέγιστη ζήτηση.



Ανάλογα με τη χρήση του παραγόμενου ρεύματος, τα Φ/Β κατατάσσονται σε:

- Αυτόνομα συστήματα, η παραγόμενη ενέργεια των οποίων καταναλώνεται επιτόπου και εξολοκλήρου από την παραγωγή στην κατανάλωση

- Διασυνδεδεμένα συστήματα, η παραγόμενη ενέργεια των οποίων διοχετεύεται στο ηλεκτρικό δίκτυο για να μεταφερθεί και να καταναλωθεί αλλού. (3)

1.2.4 Αιολική Ενέργεια

Η αιολική ενέργεια δημιουργείται έμμεσα από την ηλιακή ακτινοβολία, γιατί η ανομοιόμορφη θέρμανση της επιφάνειας της γης προκαλεί τη μετακίνηση μεγάλων μαζών αέρα από τη μια περιοχή στην άλλη, δημιουργώντας έτσι τους ανέμους. Είναι μια ήπια μορφή ενέργειας, φιλική προς το περιβάλλον, πρακτικά ανεξάντλητη, γι' αυτό και είναι ανανεώσιμη. Αν υπήρχε η δυνατότητα, με την σημερινή τεχνολογία, να καταστεί εκμεταλλεύσιμο το συνολικό αιολικό δυναμικό της γης, εκτιμάται ότι η παραγόμενη σε ένα χρόνο ηλεκτρική ενέργεια θα ήταν υπερδιπλάσια από τις ανάγκες της ανθρωπότητας στο ίδιο διάστημα. Υπολογίζεται ότι στο 25% της επιφάνειας της γης επικρατούν άνεμοι μέσης ετήσιας ταχύτητας πάνω από 5,1m/sec, σε ύψος 10m πάνω από το έδαφος. Όταν οι άνεμοι πνέουν με ταχύτητα μεγαλύτερη από αυτή την τιμή, τότε το αιολικό δυναμικό του τόπου θεωρείται εκμεταλλεύσιμο και οι απαιτούμενες εγκαταστάσεις μπορούν να καταστούν οικονομικά βιώσιμες, σύμφωνα με τα σημερινά δεδομένα. (4)



Η χώρα διαθέτει εξαιρετικά πλούσιο αιολικό δυναμικό και η αξιοποίησή του μπορεί να συμβάλει σημαντικά στην αειφόρο ανάπτυξή της. Το πρώτο αιολικό πάρκο εγκαταστάθηκε από τη ΔΕΗ το 1982 στην Κύθνο. Μέχρι σήμερα έχουν κατασκευασθεί στην Άνδρο, στην Εύβοια, στη Λήμνο, Λέσβο, Χίο, Σάμο και στην Κρήτη εγκαταστάσεις ηλεκτροπαραγωγής πάνω από 30 MW. Ως ιδιαίτερα σημαντικό θεωρείται το αυξημένο ενδιαφέρον του ιδιωτικού τομέα στην εκμετάλλευση της αιολικής ενέργειας, ειδικά σε περιοχές

υψηλού αιολικού δυναμικού (Νησιά Αιγαίου, Νότια Εύβοια, Ανατολική Πελοπόννησος, Θράκη).

Σήμερα η εκμετάλλευση της αιολικής ενέργειας γίνεται σχεδόν αποκλειστικά με ανεμογεννήτριες οι οποίες κατατάσσονται σε δύο βασικές κατηγορίες: τις **ανεμογεννήτριες οριζοντίου άξονα**, όπου ο δρομέας είναι τύπου έλικας και ο άξονας μπορεί να περιστρέφεται συνεχώς παράλληλα προς τον άνεμο, και τις **ανεμογεννήτριες καθέτου άξονα** ο οποίος παραμένει σταθερός.

Η συστηματική εκμετάλλευση του αιολικού δυναμικού της χώρας μας θα συμβάλλει:

- στην αύξηση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας με ταυτόχρονη μείωση των εισαγόμενων πρωτογενών πηγών ενέργειας, γεγονός που συνεπάγεται συναλλαγματικά οφέλη,
 - σε σημαντικό περιορισμό της ρύπανσης του περιβάλλοντος, αφού έχει υπολογισθεί ότι η παραγωγή ηλεκτρισμού μίας μόνο ανεμογεννήτριας δυναμικότητας 550 kW σε ένα χρόνο υποκαθιστά την ενέργεια που παράγεται από την καύση 2700 βαρελιών πετρελαίου, οδηγώντας σε μείωση του εκπεμπόμενου CO₂ κατά 735 περίπου τόνους ετησίως
- στη δημιουργία πολλών νέων θέσεων εργασίας. (5)

1.2.5 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.

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). Στις άνυδρες νησιωτικές και παραθαλάσσιες περιοχές, μια άλλη εφαρμογή μπορεί να είναι θερμική αφαλάτωση θαλασσινού νερού, ενώ στις περιπτώσεις γεωθερμικών ρευστών υψηλής θερμοκρασίας (>150°C) μπορεί να γίνει παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος με την εκτόνωση ατμού.

Η Ελλάδα διαθέτει μεγάλο αριθμό επιβεβαιωμένων γεωθερμικών πεδίων που είναι διάσπαρτα σε ολόκληρη σχεδόν τη χώρα, όπως στη Ν.Κεσσάνη Ξάνθης, Νιγρίτα Σερρών, Λαγκαδά, Θεσσαλονίκη, Ελαιοχώρα Χαλκιδικής, Στύψη και Άργεννο Λέσβου, Μήλο, Σαντορίνη και Νίσυρο. Η συστηματική εκμετάλλευση τους μπορεί να επιφέρει στη χώρα μας σημαντικά οφέλη.

1.2.6 Υδραυλική Ενέργεια

Η υδραυλική ενέργεια θεωρείται μία 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. Αυτό γίνεται: με την εκμετάλλευση της ροής του νερού σε υδάτινο αγωγό με φυσική κλίση, με αποθήκευση του νερού σε τεχνητή λίμνη ώστε να αυξηθεί το υδραυλικό ύψος, ή με ένα συνδυασμό των παραπάνω. Απαιτείται συνεπώς ένα σημαντικό δυναμικό βαρυτικού ύψους και μια ικανή

ποσότητα ροής, ώστε να υπάρχει η δυνατότητα υδροηλεκτρικής παραγωγής. Η υδροηλεκτρική ενέργεια είναι μία απόδειξη ότι η ηλιακή ενέργεια μπορεί να αναπτυχθεί κατά οικονομικό τρόπο σε μεγάλη κλίμακα. Η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια είναι κατά κανόνα πιο οικονομική από την ηλεκτρική ενέργεια που έχει παραχθεί από καύση υδρογονανθράκων ή από πυρηνικά καύσιμα στους σημαντικούς θερμικούς σταθμούς. (6)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΚΑΙ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Το **βιοντήζελ** είναι ένα ανανεώσιμο καύσιμο υποκατάστατο του πετρελαϊκούντηζελ (PD), που παρασκευάζεται από φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη μέσω μετεστεροποίησης με αλκοόλες. Έχει παρόμοια χαρακτηριστικά με τα αντίστοιχα του πετρελαϊκού ντήζελ με το πλεονέκτημα ότι παρουσιάζει χαμηλές εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα και άκαυστων υδρογονανθράκων. Είναι ανανεώσιμο, βιοαποικοδομήσιμο, μη τοξικό και ουσιαστικά με χαμηλά ποσοστά θείου και αρωματικών, ανάλογα πάντα τις πρώτες ύλες από τις οποίες προέρχεται.

Ορίζεται το καύσιμο που αποτελείται από μονο-αλκυλεστέρες μακράς αλυσίδας λιπαρών οξέων που προέρχονται από φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη και ονομάζεται B100, όπως διατυπώθηκε στην πρότυπη μέθοδο ASTM D6751, σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο βιοντήζελ EN 14214 αναφερόμενο σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME) ως καύσιμο. Αποτελεί το όνομα για μια ποικιλία εστέρων που βασίζονται σε οξυγονωμένα καύσιμα από ανανεώσιμες βιολογικές πηγές. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες ανάφλεξης με συμπίεση με μικρές ή χωρίς τροποποιήσεις.

2.1 Χρησιμοποίηση φυτικών ελαίων ως καύσιμα

Η χρήση φυτικών ελαίων ως εναλλακτικό ανανεώσιμο καύσιμο ανταγωνιζόμενο του πετρελαίου προτάθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1980. Τα πλεονεκτήματα των φυτικών ελαίων ως καύσιμο ντήζελ είναι τα εξής:

- ✓ φυσική φορητότητα υγρού
- ✓ άμεση διαθεσιμότητα
- ✓ ανανεωσιμότητα
- ✓ χαμηλότερη περιεκτικότητα σε θείο
- ✓ χαμηλότερη περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις
- ✓ βιοαποικοδομησιμότητα

2.1.1 Η χημική σύνθεση των φυτικών ελαίων

Όλα τα φυτικά έλαια και ζωικά λίπη αποτελούνται κυρίως από τριγλυκερίδια. Τα τριγλυκερίδια έχουν μια αλυσίδα τριών ανθράκων, με συνημμένη μακρά αλυσίδα υδρογονανθράκων για κάθε μία από τους άνθρακες. Αυτές οι αλυσίδες ενώνονται μέσω ενός ατόμου οξυγόνου και ενός καρβονυλικού άνθρακα, το οποίο είναι ένα άτομο άνθρακα που είναι διπλά-πλεγμένο στο δεύτερο οξυγόνο. Οι διαφορές μεταξύ των ελαίων από διαφορετικές πηγές σχετίζονται με το μήκος των αλυσίδων των λιπαρών οξέων που συνδέονται με τη ραχοκοκαλιά και τον αριθμό των διπλών δεσμών μεταξύ των ανθράκων της αλυσίδας. Οι περισσότερες αλυσίδες λιπαρών οξέων από φυτικά και ζωικά έλαια είναι 18 άτομα άνθρακα μήκους μεταξύ του μηδενός και τριών διπλών δεσμών. Οι αλυσίδες των λιπαρών οξέων χωρίς διπλούς δεσμούς λέγονται κορεσμένες και αυτές με διπλούς δεσμούς ακόρεστες. Η παρουσία των διπλών δεσμών στις αλυσίδες των λιπαρών οξέων έχουν δραματική επίδραση στις ιδιότητες των μεθυλεστέρων. Η παραμόρφωση του μορίου που προκαλείται από τους διπλούς δεσμούς αναστέλλει την ανάπτυξη των κρυστάλλων και αυτό μειώνει την θερμοκρασία του gel βιοντήζελ. Κορεσμένα λίπη τείνουν να γίνουν gel σε υψηλές θερμοκρασίες. Ζωικά λίπη, υδρογονωμένα φυτικά έλαια και μερικά τροπικά έλαια όπως το φοινικέλαιο και το λάδι της καρύδας περιέχουν 35-45% κορεσμένα λιπαρά οξέα και μπορούν να στερεοποιηθούν σε θερμοκρασία δωματίου. Το βιοντήζελ που παράγεται από αυτά τα έλαια μπορεί να γίνει gel σε απaráδεκτα υψηλές θερμοκρασίες. Οι διπλοί δεσμοί μεταξύ των ανθράκων

στα ακόρεστα λίπη και έλαια είναι επιρρεπείς στην οξείδωση από το οξυγόνο του αέρα. Το αποτέλεσμα αυτό μεγεθύνεται όταν οι δεσμοί είναι συζευγμένοι (δυο διπλοί δεσμοί χωρίζονται από δυο μονούς δεσμούς), όπως είναι η περίπτωση του λινολεϊκού και λινολενικού οξέος. Αυτά τα λιπαρά οξέα θα οξειδωθούν σε 50-100 φορές γρηγορότερα απ' ό τι το ολεϊκό οξύ με έναν ασύζευκτο διπλό δεσμό. Τα κορεσμένα λιπαρά οξέα δεν υπόκεινται σε αυτόν τον τρόπο οξειδωτικής επίθεσης. Η επιλογή της πρώτης ύλης του ελαίου ή λίπους καθορίζει τη θέση του τελικού βιοντήζελ στο εμπόριο της ψυχρής ροής, της οξειδωτικής σταθερότητας και του αριθμού κετανίου. Το βιοντήζελ από περισσότερο κορεσμένες πρώτες ύλες θα έχει υψηλότερο αριθμό κετανίου και καλύτερη οξειδωτική σταθερότητα, αλλά θα έχει χειρότερες ιδιότητες ψυχρής ροής. Βιοντήζελ από λάδια με χαμηλά επίπεδα κορεσμένων λιπών θα έχουν καλύτερες ιδιότητες ψυχρής ροής, αλλά χαμηλότερο αριθμό κετανίου και οξειδωτικής σταθερότητας. (7)

2.1.2 Μέθοδοι εξευγενισμού φυτικών ελαίων

Σημαντικές προσπάθειες καταβλήθηκαν για την ανάπτυξη παραγώγων φυτικών ελαίων που προσεγγίζουν τις ιδιότητες και τις επιδόσεις των καυσίμων ντήζελ. Τα προβλήματα με την αντικατάσταση των τριγλυκεριδίων για τα καύσιμα ντήζελ σχετίζονται ως επί το πλείστον με το υψηλό ιξώδες τους, την χαμηλή μεταβλητότητα και τον πολυακόρεστο χαρακτήρα τους. Αυτό μπορεί να αλλάξει με τουλάχιστον τέσσερις τρόπους:

- πυρόλυση
- μικρογαλακτωματοποιήσεις
- αραίωση
- μετεστεροποίηση

2.1.2.1 Πυρόλυση

Η πυρόλυση αναφέρεται σε μια χημική αλλαγή που προκαλείται από την εφαρμογή θερμικής ενέργειας παρουσία αέρα ή αζώτου. Το πυρολυμένο υλικό μπορεί να είναι φυτικά έλαια, ζωικά λίπη, φυτικά λιπαρά οξέα και μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων. Πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει την πυρόλυση των τριγλυκεριδίων για την απόκτηση προϊόντων κατάλληλων για κινητήρες ντήζελ. Αυτές οι μελέτες περιλαμβάνουν την επίδραση της θερμοκρασίας στον τύπο των προϊόντων που λαμβάνονται, την χρήση καταλυτών, σε μεγάλο βαθμό μεταλλικά άλατα, για την απόκτηση παραφινών και ολεφινών παρόμοιες με εκείνες που βρίσκονται σε καύσιμα ντήζελ, και τον χαρακτηρισμό της θερμικής αποσύνθεσης προϊόντων.

Η θερμική διάσπαση των τριγλυκεριδίων παράγει τάξεις ενώσεων συμπεριλαμβανομένων των αλκανίων, αλκενίων, αλκαδιενίων, αρωματικών και καρβοξυλικών οξέων. Διαφορετικοί τύποι φυτικών ελαίων παράγουν μεγάλες διαφορές στη σύνθεση του θερμικά αποσυντιθέμενου ελαίου. Οι μηχανισμοί για τη θερμική αποσύνθεση των τριγλυκεριδίων είναι πιθανό να είναι περίπλοκοι λόγω των πολλών δομών και της πολλαπλότητας των πιθανών αντιδράσεων μικτών τριγλυκεριδίων. Σε γενικές γραμμές, η θερμική διάσπαση αυτών των δομών ακολουθεί είτε μηχανισμό ελεύθερων ριζών ή μηχανισμό καρβονιόντων. Ο σχηματισμός των ομόλογων σειρών των αλκανίων και των αλκενίων υπολογίζεται από τη γενιά των RCOO ριζών από την διάσπαση των τριγλυκεριδίων και την επακόλουθη απώλεια του διοξειδίου του άνθρακα. Η R ρίζα, κατόπιν δυσαναλογίας και εξάλειψης του αιθυλενίου, δίνει τους μονούς άνθρακες των αλκανίων και αλκενίων.

Τα υγρά κλάσματα των θερμικά αποσυντιθέμενων φυτικών ελαίων ενδέχεται να προσεγγίζουν τα πετρελαϊκά καύσιμα. Το πυρολυμένο σογιέλαιο περιέχει 79% άνθρακα και 11,88% υδρογόνο. Έχει χαμηλό ιξώδες και υψηλό αριθμό κετανίου σε σχέση με τα αγνά φυτικά έλαια. Ο αριθμός κετανίου του πυρολυμένου σογιελαίου βελτιώνεται σε 43 από 37,9 και το ιξώδες μειώνεται στο 10,2 cSt από 32,6 σε 38 °C, αλλά υπερβαίνει την καθορισμένη τιμή των 7,5

cSt. Τα πυρολυμένα φυτικά έλαια έχουν αποδεκτές ποσότητες θείου, νερού και ιζήματος και δίνουν αποδεκτές τιμές διάβρωσης χαλκού, αλλά μη αποδεκτή τέφρα, ποσά των καταλοίπων του άνθρακα και σημείο ροής. (19),(20)

2.1.2.2 Σχηματισμός Μικρογαλακτωμάτων

Για να λυθεί το πρόβλημα του υψηλού ιξώδους των φυτικών ελαίων, χρησιμοποιήθηκαν μικρογαλακτώματα με διαλύτες όπως μεθανόλη, αιθανόλη και βουτανόλη. Ως μικρογαλάκτωμα ορίζεται μια κολλοειδής διασπορά σωματιδίων διαστάσεων 1 - 150 nm, η οποία σχηματίζεται αυθόρμητα από δυο μη αναμίξιμα υγρά και από ένα ή περισσότερα μικρά αμφίφιλα μόρια. Αυτά μπορούν να βελτιώσουν τα χαρακτηριστικά ψεκασμού μέσω εκρηκτικής εξάτμισης των πτητικότερων συστατικών των μικκυλίων. Μετά από διάφορες δοκιμές παρατηρήθηκε ότι τα μικρογαλακτώματα σογιελαιίου σε αιθανόλη εμφανίζουν γενικά απόδοση παρεμφερή με αυτή του ντήζελ, όμως παρουσιάζουν μικρότερο ενεργειακό περιεχόμενο και χαμηλότερο αριθμό κετανίου. Γενικά, με την χρήση των μικρογαλακτωμάτων μειώνεται πολύ το ιξώδες, όμως παρουσιάζονται προβλήματα αποθέσεων, φτωχής καύσης και επιμόλυνσης του λιπαντικού. (19),(20)

2.1.2.3 Αραίωση

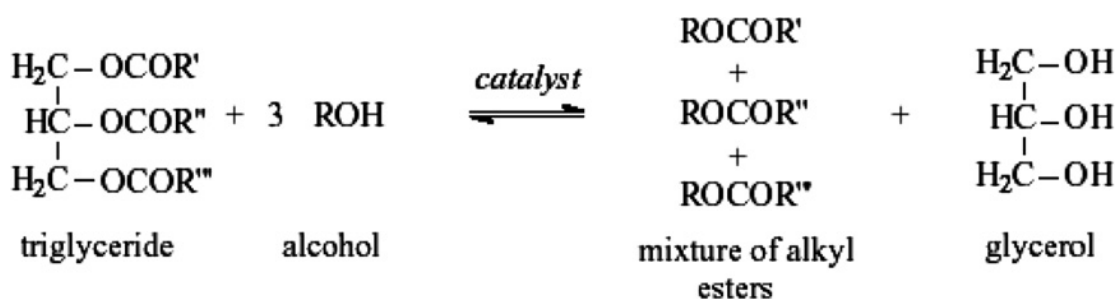
Η αραίωση των φυτικών ελαίων μπορεί να επιτευχθεί με τέτοια υλικά όπως πετρελαϊκά καύσιμα, ένας διαλύτης ή αιθανόλη.

Η αραίωση του ηλιέλαιου με τα καύσιμα ντήζελ στην αναλογία 1:3 κατά όγκο έχει μελετηθεί και μετά από δοκιμές του κινητήρα που πραγματοποιήθηκαν, βγαίνει το συμπέρασμα ότι το μείγμα δεν θα μπορούσε να προταθεί για μακροπρόθεσμη χρήση σε κινητήρες άμεσης έγχυσης ντήζελ λόγω ανθρακούχων αποθέσεων στο ακροφύσιο του

εγχυτήρα. Το ιξώδες αυτού του μίγματος ήταν 4,88 cSt στους 40oC. Ένα μίγμα 1:1 μείγμα σογιέλαιου και διαλύτη (48% παραφίνες και 52% ναφθένια) είχε ιξώδες 5,12 cSt σε 38oC. Το καύσιμο αυτό εμφάνισε μεγάλη ποσότητα ανθρακούχων αποθέσεων στις βαλβίδες εισαγωγής και φθορά στον κινητήρα λόγω φτωχής καύσης. (19),(20)

2.1.2.4 Μετεστεροποίηση

Η μετεστεροποίηση είναι η εκ νέου δράση ενός λίπους ή λαδιού με αλκοόλη για να σχηματίσει εστέρες και γλυκερίνη. Η αντίδραση φαίνεται στο Σχήμα1. Ένας καταλύτης χρησιμοποιείται συνήθως για να βελτιώσει την ταχύτητα αντίδρασης και την απόδοση. Επειδή η αντίδραση είναι αναστρέψιμη, η κατανάλωση περίσσειας αλκοόλης χρησιμοποιείται για να μετατοπιστεί η ισορροπία προς την πλευρά των προϊόντων. (19),(20)



Σχήμα1. Αντίδραση μετεστεροποίησης τριγλυκεριδίων

2.2 Είδη πρώτων υλών

Θεωρητικά, το βιοντήζελ μπορεί να παρασκευαστεί από οποιοδήποτε φυτικό ή ζωικό προϊόν που με τις κατάλληλες διεργασίες θα δώσει έλαιο ή λίπος. Υπάρχει λοιπόν μια πληθώρα από πρώτες ύλες που πρακτικά όμως δεν

είναι κατάλληλες για την παραγωγή ελαίων. Τα κριτήρια για την καταλληλότητα ενός προϊόντος είναι τα παρακάτω:

1. Διαθεσιμότητα πρώτων υλών.
2. Κόστος πρώτων υλών.
3. Απόδοση των πρώτων υλών (για την παραγωγή ικανοποιητικής ποσότητας ελαίου).
4. Ποιότητα των πρώτων υλών (για την καλή ποιότητα του ελαίου και κατά συνέπεια του παραγόμενου βιοντήζελ).

2.2.1 Ενεργειακά φυτά

A. Ελαιοκράμβη



Η ελαιοκράμβη αναπτύσσεται σε ποικίλα κλίματα, όμως ευδοκίμει σε εύκρατο κλίμα και κυρίως παράγεται στην Ισπανία, την Ιταλία, την Γαλλία, την Αυστρία, τη Γερμανία, το Βέλγιο, τον Καναδά, την Ινδία και την Κίνα. Ξεχωρίζει η επιλογή της Γερμανίας, αφού καλλιεργείται σε ένα εκατομμύριο εκτάρια (1995), δηλαδή στο 8,3% της διαθέσιμης γης. Στην Κεντρική Ευρώπη έχει την υψηλότερη απόδοση για βιομηχανική παραγωγή. Το κάθε εκτάριο αποδίδει 2-4 τόνους και το περιεχόμενο έλαιο κυμαίνεται από 40% μέχρι 50% που αποδίδει 900-1700 λίτρα μεθυλεστέρες κραμβελαιίου. Η Canola είναι ένας τύπος της ελαιοκράμβης. Σε σχέση με το εργοστασιακό κραμβέλαιο η Canola παράγει εδώδιμο έλαιο και καλής ποιότητας πρωτεϊνική πίτα για ζωοτροφή.

Β. Φυτό σόγια (soybean)

Το φυτό σόγια (*Glycine max*) καλλιεργείται στην Ανατολική Ασία, στις Η.Π.Α. και στη Βόρεια Λατινική Αμερική. Παγκοσμίως, είναι το πρώτο ενεργειακό φυτό καθώς από αυτό παράγεται σχεδόν η μισή ποσότητα φυτικών ελαίων. Δεν ευδοκμεί στην Κεντρική και Βόρεια Ευρώπη, όμως έχει μεγάλη απόδοση ανά εκτάριο.



Γ. Βαμβάκι (cottonseed)



Το βαμβάκι (*Gossypium L. spec.*) έχει 20% περιεκτικότητα σε έλαιο και εξαιτίας του υψηλού αριθμού ιωδίου είναι από τα πιο κατάλληλα για την παρασκευή βιοντήζελ. Καλλιεργείται στην Ινδία, Πακιστάν, Κίνα και Βραζιλία και κατέχει την τέταρτη θέση (από πλευράς σοδειάς) μετά τη σόγια, το φοινικέλαιο και την κράμβη.

Δ. Ηλιανθος



Ο ηλιανθος (*Helianthus annuus*) καλλιεργείται στη Βόρεια Αμερική στην Κεντρική και Δυτική Ευρώπη και στην Κεντρική Ασία. Το υψηλό ελαιούχο περιεχόμενο και η μεγάλη απόδοση ανά εκτάριο κάνει τον ηλιανθο το δεύτερο πιο σημαντικό φυτό στη Γερμανία.

Ε. Φοινικέλαιο

Το φοινικέλαιο (*Elaeis guineensis*) έχει τη μεγαλύτερη απόδοση. Στη Μαλαισία αποδίδει πάνω από επτά τόνους/εκτάριο και 1,25 τόνους επιπλέον από την κατεργασία των σπόρων. Ευδοκίμει στις τροπικές ζώνες του Ειρηνικού Ωκεανού και στην αφρικανική τροπική ζώνη.



ΣΤ. Camelina sativa



Η *Camelina sativa* είναι ένα φυτό που ευδοκίμει σε εύκρατα κλίματα και σε φτωχά εδάφη και ωριμάζει πιο γρήγορα από τα άλλα φυτά. Οι σπόροι του είναι έτοιμοι προς συγκομιδή την άνοιξη. Το φυτό καλλιεργούνταν ευρέως στη Γαλλία το 19 αιώνα και σε μικρότερο ποσοστό στην Ολλανδία, το Βέλγιο και τη Ρωσία, όμως από το 1947 μόνο μικρές ποσότητες καλλιεργούνται σε φτωχά αμμώδη εδάφη στις παραπάνω χώρες.

Ζ. Φυτό jatropha

Ο φυσικός καρπός μεγαλώνει σε θάμνους ύψους 6 μέτρων και ανήκει στην οικογένεια ευφόρβιων. Αρχικά, ο φυσικός καρπός προήλθε από την τροπική Αμερική στο Μεξικό και στην Χιλή και χρησιμοποιήθηκε στο παρελθόν ως καθαρτικό. Το λάδι εξάγεται από τους σπόρους του φυσικού καρπού. Η περιεκτικότητα των σπόρων σε λάδι είναι περίπου



35%. Το κύριο συστατικό του φάσματος των λιπαρών οξέων αποτελείται από ελαιϊκό οξύ (37 - 63%) και λινολεϊκό οξύ (19-40%). Εν τω μεταξύ ο φυσικός καρπός καλλιεργείται σε πολλές τροπικές χώρες, κυρίως στην Ινδία και θεωρείται ότι είναι το «φυτό της υπόσχεσης των αναπτυσσόμενων χωρών» όσο αφορά την προσφορά ενέργειας.

Η. Φυτό Ricinus



Το φυτό συναντάται στην Ασία και στην Ν. Αμερική. ευδοκίμει σε τροπικές χώρες με μεγάλη βροχόπτωση. Έχει υψηλό ελαιούχο περιεχόμενο (42 - 56%) και αποδίδει ένα τόνο/εκτάριο. Στις Η.Π.Α. η τεχνητή άρδευση μπορεί να αποδώσει μέχρι και τρεις τόνους/εκτάριο.

Πίνακας 1. Αριθμός ατόμων άνθρακα και δεσμών διαφόρων λιπαρών οξέων

Αριθμός ανθράκων	Λιπαρό οξύ
C14:0	Μυριστικό οξύ
C16:0	Παλμιτικό οξύ
C18:0	Στεατικό οξύ
C18:1	Ολεϊκό οξύ
C18:2	Λινολεϊκό οξύ
C18:3	Λινολενικό οξύ
C20:0	Αραχιδικό οξύ
C22:1	Ερουκικό οξύ

Στον Πίνακα 2 φαίνεται η περιεκτικότητα των φυτικών ελαίων στα λιπαρά οξέα που αναφέρονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 2. Σύνθεση διαφόρων φυτικών ελαίων

Έλαιο	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C22:1
Σόγιας		6-10	2-5	20-30	50-60	5-11		
Καλαμποκέλαιο	1-2	8-12	2-5	19-49	34-62	ιχνη		
Φυστικέλαιο		8-9	2-3	50-65	20-30			
Ελαιόλαδο		9-10	2-3	73-84	10-12	ιχνη		
Βαμβακέλαιο	0-2	20-25	1-2	23-35	40-50	ιχνη		
Ολεϊκή ελαιοκράμβη		4.3	1.3	59.9	21.1	13.2		
Ερουκική ελαιοκράμβη		3.0	0.8	13.1	14.1	9.7	7.4	50.7
Jatropha	0.1	14.2	7	44.7	32.8	0.2	0.2	
Camelina sativa		5-8	2-3	13-21	15-20	30-40		3-4

Ωστόσο, ένα σημαντικό εμπόδιο στην εμπορική εκμετάλλευση της παραγωγής βιοντήζελ 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 βιοντήζελ να είναι 1,5 φορές υψηλότερο από αυτό του ντήζελ.

Παρόλα αυτά η τιμή των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων είναι 2 - 3 φορές φθηνότερη από παρθένα φυτικά έλαια. Κατά συνέπεια, το συνολικό βιομηχανικό κόστος του βιοντήζελ μπορεί να μειωθεί σημαντικά.

2.2.2 Χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια

2.2.2.1 Δυνατότητα των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ

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

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 τόνοι έως 1 εκατ. 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. (8)

2.2.2.2 Ποιότητα των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων και σημαντικότητα της προεπεξεργασίας

Οι ιδιότητες των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων είναι κάπως 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. Σε διάφορα άρθρα, έχει αναφερθεί ότι 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 βιοντήζελ 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 βιοντήζελ, 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%. 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, συνάγεται ότι βασικώς καταλυόμενη μετεστεροποίηση μπορεί να εκτελεστεί για έλαια με χαμηλό βαθμό οξύτητας ($\text{AO} < 0,5$) και ελάχιστο περιεχόμενο υγρασίας, διαφορετικά πραγματοποιείται όξινη εστεροποίηση και ακολουθεί βασικώς καταλυόμενη μετεστεροποίηση. (9)

2.2.2.3 Διεργασίες προεπεξεργασίας

Υπάρχουν κάποιες βασικές διεργασίες επεξεργασίας των χρησιμοποιημένων τηγανισμένων ελαίων που αποτελούνται από συνδυασμό μηχανικού καθαρισμού με νερό και χημικής επεξεργασίας για την μείωση οξύτητας και απομάκρυνση των ρητινών. Τα χρησιμοποιημένα τηγανισμένα ελαία αρχικά διαχωρίζονται σε δυο φάσεις, υγρή και στερεή, και η κάθε φάση έπειτα επεξεργάζεται χωριστά. Το υγρό μέρος εν συνεχεία θερμαίνεται μέχρι θερμοκρασίας 60°C και εκπλένεται με νερό ή μερικές φορές με υδρατμούς (5% κ.β. σε σχέση με τα χρησιμοποιημένα τηγανισμένα έλαια) σε θερμοκρασία περίπου 95 °C. Έχει δειχθεί ότι η επεξεργασία με ατμό οδηγεί σε χαμηλότερη οξύτητα, αριθμό υπεροξειδίων και περιεκτικότητα σε νερό των χρησιμοποιημένων τηγανισμένων ελαίων. Λόγω της ανάμιξης, υδατοδιαλυτές προσμειξεις διαλύονται στο νερό κι έπειτα διαχωρίζονται σε διαχωριστήρα. Αυτό ακολουθείται από τη μείωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων και του περιεχομένου φωσφολιπιδίων των χρησιμοποιημένων τηγανισμένων ελαίων με εξουδετέρωση με αλκάλια και έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό των σαπώνων που χωρίζονται σε καράφα. Η απόσταξη έχει επίσης αποδειχθεί ότι είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για την απομάκρυνση των ελεύθερων λιπαρών οξέων από τα χρησιμοποιημένα τηγανισμένα έλαια. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα αποστάζονται από το έλαιο έτσι ώστε το μειωμένης οξύτητας έλαιο ως υπόλειμμα απόσταξης να επιτυγχάνει βαθμό οξύτητας μεταξύ 0,5 και 1,0 mgKOH/g. Εκτός από την απόσταξη, έχουν αναφερθεί και άλλες τεχνικές, όπως η εκχύλιση με πολικό διαλύτη που συνοδεύεται από αντίδραση ή από όξινα καταλύσιμη μετεστεροποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων που βρίσκονται στα απόβλητα λάδια με μεθανόλη κάτω από ειδικές συνθήκες για την επεξεργασία των χρησιμοποιημένων τηγανισμένων ελαίων με μεγαλύτερο αριθμό οξύτητας, έως και 30mgKOH/g και με μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας πριν τη μετεστεροποίηση παρουσία βάσης. Τα πολυμερή, σε περίπτωση παρουσίας τους στα χρησιμοποιημένα τηγανισμένα έλαια, μπορούν να

απομακρυνθούν με προσρόφηση σε πηλό ή ενεργό άνθρακα και τα επεξεργασμένα χρησιμοποιημένα τηγανισμένα ελαία είναι τελικά ξηραμένα.

Έχει επίσης επιτευχθεί μείωση της ποσότητας των ελεύθερων λιπαρών οξέων μέσω εστεροποίησης των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων χρησιμοποιώντας ανταλλαγή ιόντων ρητίνης.

Ως εκ τούτου, είναι προφανές ότι οι φυσικές διαδικασίες προεπεξεργασίας περιλαμβάνουν κυρίως τη διήθηση για την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών και τις επαναλαμβανόμενες εκπλύσεις με νερό για τον διαχωρισμό των υδατοδιαλυτών προσμείξεων αλάτων των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων. Ενώ οι χημικές διεργασίες προεπεξεργασίας περιλαμβάνουν την όξινη εστεροποίηση, την απόσταξη για την μείωση της περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα. Το έλαιο μπορεί να διατηρηθεί σχετικά ξηρό με κατάλληλες τεχνικές απορρόφησης/προσρόφησης ή μερικές φορές εφαρμόζοντας απόσταξη υπό κενό όπως γίνεται σε βιομηχανική κλίμακα. (9)

2.2.3 Απόβλητα καφέ

Ο καφές είναι ένα από τα μεγαλύτερα γεωργικά προϊόντα που χρησιμοποιείται κυρίως για ροφήματα. Σύμφωνα με το Τμήμα Γεωργίας των Η.Π.Α. η παγκόσμια παραγωγή καφέ είναι 7,35 δισεκατομμύρια kg ανά έτος. Η ποσότητα του ελαίου που προέρχεται από τον καφέ ποικίλλει από 11 έως 20% ανάλογα με τα είδη του. Κατά μέσο όρο οι χρησιμοποιημένοι κόκκοι καφέ περιέχουν περίπου 12% έλαιο, το οποίο μπορεί να μετατραπεί σε ανάλογη ποσότητα βιοντήζελ μέσω μεθόδων μετεστεροποίησης. Αυτό είναι αρκετά σημαντικό σε σχέση με άλλες βασικές πρώτες ύλες του βιοντήζελ, όπως λάδι ελαιοκράμβης(37-50%), φοινικέλαιο(20%) και σογιέλαιο(20%). Αυτό μπορεί να προσθέσει περίπου 1,3 εκατομμύρια cm³ στον παγκόσμιο εφοδιασμό καυσίμου. Το βιοντήζελ από καφέ διαθέτει την καλύτερη σταθερότητα συγκριτικά με βιοντήζελ από άλλες πηγές, λόγω του υψηλού

αντιοξειδωτικού περιεχομένου. Τα υπόλοιπα στερεά απόβλητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λίπασμα, ως πρώτη ύλη για παραγωγή αιθανόλης και ως pellets καυσίμων.

Η κατανάλωση καφέ είναι διαδεδομένη σε ολόκληρο τον κόσμο, ιδίως στην Ευρώπη, τις ΗΠΑ και την Ιαπωνία. Η χώρα με την μεγαλύτερη κατανάλωση καφέ είναι οι ΗΠΑ, στο 16% του παγκόσμιου συνόλου, ακολουθούμενη από τη Βραζιλία (η οποία είναι επίσης η μεγαλύτερη χώρα - παραγωγός), με 11%.

2.2.3.1 Σύσταση των ακατέργαστων κόκκων καφέ

Περιεκτικότητα σε νερό

Η περιεκτικότητα σε νερό των κόκκων, από ξηρή ή υγρή επεξεργασία, επηρεάζει τη δραστηριότητα του νερού και την σταθερότητα κατά την αποθήκευση και ποικίλλει στην Ευρώπη από 9 έως 13%. Για αποθήκευση και μεταφορά το επίπεδο υγρασίας που προτείνεται από την Ευρωπαϊκή Ομοσπονδία Καφέ είναι 12,5%. Κάτω από το 10% μειώνεται η δύναμη της βλάστησης και, επιπλέον, οι κόκκοι έδειξαν το σχηματισμό ρωγμών. Σε επίπεδα περιεχόμενου νερού >12,5%, υπάρχει σημαντικό ρίσκο μικροβιολογικής αλλοίωσης.

Τέφρα και μέταλλα

Ο καφές περιέχει περίπου 4% των ορυκτών συστατικών, με το σιδηροκυανιούχο κάλιο να ανέρχεται στο 40% του συνόλου. Τα ήυρια μέταλλα των ακατέργαστων κόκκων καφέ δίνονται στον Πίνακα3, η λίπανση μπορεί να αλλάξει το περιεχόμενο. Ο καφές έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε ρουβίδιο, το οποίο έχει αναλυθεί σε τρόφιμα.

Πίνακας 3. Ποσοστιαία περιεκτικότητα μετάλλων στον καφέ

Μέταλλο	Ποσοστό %
Κάλιο	1.63 – 2.00
Ασβέστιο	0.07 – 0.035
Μαγνήσιο	0.16 – 0.31
Φωσφορικό άλας	0.13 – 0.22
Θεικό άλας	0.13

Υδατάνθρακες

Το συνολικό ποσό των υδατανθράκων αντιπροσωπεύουν περίπου το 50% της ξηρής βάσης του καφέ. Η σύνθεσή του είναι πολύπλοκη με μια σειρά διαφορετικών πολυ-, ολιγο- και μονοσακχαριτών (Πίνακας 4).

Πίνακας 4. Περιεχόμενο (%) διαφόρων υδατανθράκων στον καφέ

Συστατικό	Ποσοστό %
Μονοσακχαρίτες	0.2 – 0.5
Σακχαρόζη	3 – 9
Πολυσακχαρίτες	43.0 – 48.3
Αραβινόζη	3.4 – 4.1
Μαννόζη	21.3 – 22.5
Γλυκόζη	6.7 – 8.7
Γαλακτόζη	10.4 – 14.0
Ραμνόζη	0.3
Ξυλόζη	0 – 0.2

(10)

Γλυκοσίδες

Μια σειρά από γλυκοσίδες διτερπενίου, τις ατρακτυλγλυκοσίδες, εντοπίστηκε στο περιεχόμενο του καφέ την δεκαετία του '70. Αυτές οι γλυκοσίδες στον πράσινο καφέ περιλαμβάνουν δυο καρβοξυλικές ομάδες σε C-4 και συνεπώς οι ουσίες ταυτοποιήθηκαν ως καρβοξυατρακτυλγλυκοσίδες.

Καρβοξυλικά οξέα

Τα πιο σημαντικά και αυτά που βρίσκονται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα στον καφέ οξέα είναι το κινικό (3.1 - 5.7g/kg), το μαλικό (2.5 - 6.1g/kg) και κιτρικό (6.7 - 13.8g/kg) οξύ καθώς και το φωσφορικό οξύ (1.1 - 2.2g/kg).

Χλωρογενικά οξέα

Τα χλωρογενικά οξέα αποτελούν μια ομάδα φαινολικών οξέων εστεροποιημένων με κινικό οξύ. Αυτή η κατηγορία των όξινων ενώσεων υπολογίζεται για μέχρι 10% του βάρους του πράσινου καφέ. Τα μονο- και δι-καφεουλκινικά οξέα προσδιορίστηκαν στον καφέ με αντικατάσταση στην 3, 4 και 5 θέση του κινικού οξέος. Το κλάσμα του φαινολικού οξέος του καφέ αποτελείται από καφεουλ, p-κουμαρουλ και φερουλ οξέα.

Στον καφέ αυτά τα συστατικά είναι κυρίως μονο - και διεστέρες.

Αμινοξέα, πεπτίδια και πρωτεΐνες

Ελεύθερα αμινοξέα βρίσκονται στους κόκκους καφέ σε επίπεδα 1%. Οι επεμβάσεις μετά τη συγκομιδή επηρεάζουν το περιεχόμενο των μεμονωμένων ελεύθερων αμινοξέων. Το σύνολο των ελεύθερων αμινοξέων δεν δείχνει καθαρές αλλαγές μετά από ξήρανση στους 40°C, ενώ το επιμέρους περιεχόμενο μεταβάλλεται για κάποια οξέα, ειδικά του γλουταμινικού οξέος,

το οποίο εμφανίζει αύξηση περίπου 50%, και του ασπαρτικού οξέος, το οποίο κυρίως μειώνεται. Τα υδροφοβικά οξέα γενικά αυξάνονται.

Κατά την αποθήκευση των πράσινων κόκκων, ειδικότερα σε υψηλές θερμοκρασίες, υπάρχουν αλλαγές που οφείλονται στην πρωτεόλυση και στις απώλειες των ελεύθερων αμινοξέων από μη ενζυμικές αντιδράσεις αμάρωσης.

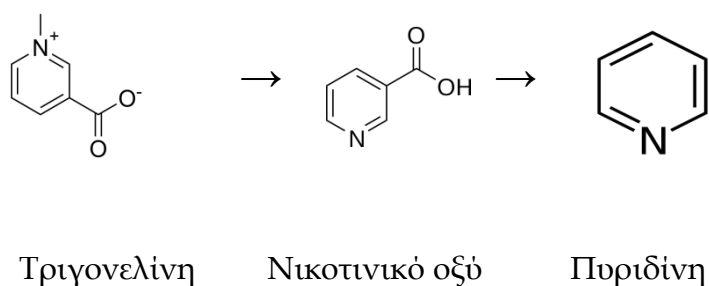
Οι πρωτεΐνες αποτελούνται από ένα υδατοδιαλυτό (αλβουμίνη) και ένα αδιάλυτο στο νερό κλάσμα, τα οποία βρίσκονται σε περίπου ίσες ποσότητες. η πλειοψηφία των πρωτεϊνών έχουν μοριακό βάρος πάνω από 150000daltons. Η περιεκτικότητα σε ακατέργαστες πρωτεΐνες, που υπολογίζεται από τη συνολική περιεκτικότητα σε άζωτο, πρέπει να διορθώνεται για την καφεΐνη και για την τριγονελίνη αζώτου. αν οι διορθώσεις αυτές γίνονται, η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες στον πράσινο καφέ είναι κοντά στο 10% με ελάχιστες ποσοτικές και ποιοτικές διαφορές μεταξύ των ειδών και δεν υπάρχει καμία σημαντική επίδραση που μπορούν να αποδοθεί στην επεξεργασία των πράσινων κόκκων.

Έχουν χαρακτηριστεί μερικά ένζυμα στον πράσινο καφέ : α-γαλακτοσιδάση, μηλική αφυδρογενάση, όξινη φωσφατάση, υπεροξειδάση και εκτενέστερα οξυδάσες πολυφαινόλης ως δείκτες της ποιότητας του πράσινου καφέ. Η οξειδάση πολυφαινόλης είναι υπεύθυνη για τον αποχρωματισμό των χρησιμοποιημένων κόκκων, που οφείλεται στην κατάλυση της οξείδωσης των χλωρογενικών οξέων.

Μη-πρωτεϊνικό άζωτο

1. Τριγονελίνη

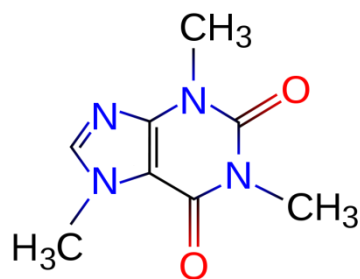
Ο ακατέργαστος καφές περιέχει τριγονελίνη. Η αποκήρωση, η διαδικασία της αποκαφεϊνωσης δεν οδήγησε σε σημαντικές αλλαγές στην περιεκτικότητα της τριγονελίνης.



2. Καφεΐνη και ίχνη αλκαλοειδών

Η καφεΐνη είναι η κύρια πουρίνη στον ωμό καφέ, όπου είναι πιθανόν να συνδέεται με τα χλωρογενικά οξέα, μέσω ενός συνδέσμου π-ηλεκτρονίων. Η μέση περιεκτικότητα της καφεΐνης είναι 1,3 - 2,4%.

Εκτός από την καφεΐνη, ο καφές περιέχει επίσης τις τρεις διμεθυλοξανθίνες -παραξανθίνη, θεοβρωμίνη και θεοφυλλίνη- και άλλα ίχνη πουρινών. Οι άγουροι κόκκοι έχουν υψηλότερο περιεχόμενο της θεοφυλλίνης, θεοβρωμίνης, λιμπερίνης και θεακρίνης εν συγκρίσει με τους ώριμους.



Καφεΐνη (1,3,7 τριμεθυλοξανθίνη)

Λιπίδια

1. Λιπαρά οξέα

Ως επί το πλείστον, τα λιπαρά οξέα είναι παρόντες ως εστέρες γλυκερίνης στα τριγλυκερίδια, περίπου το 20% των οποίων είναι εστεροποιημένα με διτερπένια και ένα μικρό ποσοστό ως στερολεστέρες. Εννέα διαφορετικά ελεύθερα λιπαρά οξέα εντοπίστηκαν, ομοιόμορφα κατανεμημένα στον καφέ. Τα κύρια ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι C18:2 και C16. Επίσης, έχουν εντοπιστεί μεγάλες ποσότητες των C18, C18:1, C20 και C22, ενώ οι C14, C18: 3 και C24 βρίσκονται μόνο σε ίχνη.

Πίνακας 5. Σύνθεση του κλάσματος λιπιδίων του καφέ (ποσοστό % των συνολικών λιπιδίων)

Συστατικό	Ποσοστό (%)
Τριγλυκερίδια	75.2
Εστέρες αλκοολών διτερπενίων και λιπαρών οξέων	18.5
Αλκοόλες διτερπενίων	0.4
Εστέρες στερολών και λιπαρών οξέων	3.2
Στερόλες	2.2
Τοκοφερόλες	0.04-0.06
Φωσφατίδια	0.1-0.5
Παράγωγα τριπταμίνης	0.6-1.0

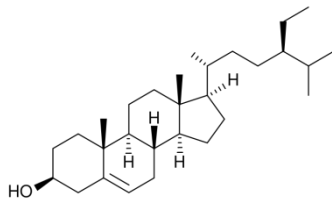
2. Διτερπένια

Τα κύρια διτερπένια στον καφέ είναι αλκοόλες πεντακυκλικού διτερπενίου βασισμένα σε σκελετο kaurane. Έχουν διευκρινιστεί οι τύποι δυο διτερπενίων του καφέ, που ονομάζονται καφεστόλη και καχεόλη.

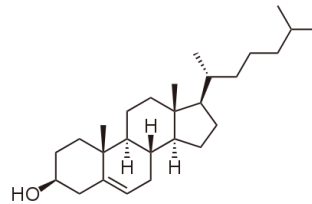
3. Στερόλες

Ο καφές περιέχει έναν αριθμό στερολών, οι οποίες είναι κοινές και σε άλλα έλαια. Οι στερόλες του καφέ έχουν βρεθεί τόσο σε ελεύθερη (περίπου 40%) όσο και σε στεροποιημένη μορφή (περίπου 60%). Οι διμεθυλοστερόλες αντιπροσωπεύουν το 90% του συνολικού φράγματος στερόλης, το οποίο κυμαίνεται από 1,5% έως 2,4% των λιπιδίων.

Στον πίνακα παρουσιάζεται η κατανομή των βασικών διμεθυλοστερολών στον καφέ. Η κύρια στερόλη είναι η β-σιτοστερόλη με περίπου 50%.



β- σιτοστερόλη



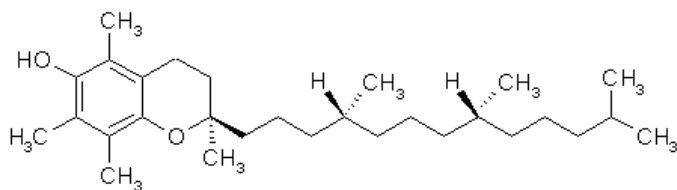
χοληστερίνη

Πίνακας 6. Μέση διανομή των διμεθυλοστερολών στον καφέ

Στερόλες	Ποσοστά (%)
Χοληστερίνη	0,2 - 0,3
Καμπεστερόλη	15,8 - 16,9
Στιγμαστερόλη	21,9 - 23,1
Β-σιτοστερόλη	45,4 - 51,6
Δ5-αβεναστερόλη	2,7 - 9,1
Καμπεστανόλη	0,2 - 0,4
24-μεθυλεσοχοληστερίνη	0,2 - 1,9
Σιτοστανόλη	0,8 - 2,0
Δ7-στιγμαστενόλη	0,2 - 2,2
Δ7-αβεναστερόλη	0,4 - 1,5
Δ7-καμπεστερόλη	0,6 - 0,6
Δ5.23-στιγμασταδιενόλη	0,3 - 0,5
Δ5.24-στιγμασταδιενόλη	0,1
Κλεροστερόλη	0,5 - 0,7

4. Τοκοφερόλες

Έχουν βρεθεί συγκεντρώσεις α-τοκοφερόλης από 89 έως 188 mg/kg λαδιού και για β- και γ- τοκοφερόλη 252-253 mg/kg λαδιού. Η επικράτηση της α-τοκοφερόλης είναι ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των κόκκων του καφέ σε αντίθεση με άλλα φρούτα και λαχανικά.



α- τοκοφερόλη

5. Κηρώδη συστατικά

Ένα λεπτό στρώμα κηρώδη συστατικών, που αντιστοιχεί στο 2-3% των ολικών λιπιδίων, καλύπτει την επιφάνει των πράσινων κόκκων καφέ. Η περιεκτικότητα σε κηρώδη συστατικά ορίζεται γενικά ως το υλικό που λαμβάνεται από τους ακαβούρντιστους κόκκους μέσω εκχύλισης με χλωριωμένους διαλύτες, όπως το διχλωρομεθάνιο.

Πτητικά συστατικά

Περίπου 180 πτητικά συστατικά έχουν προσδιοριστεί στους πράσινους κόκκους καφέ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

3.1 Εισαγωγή

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

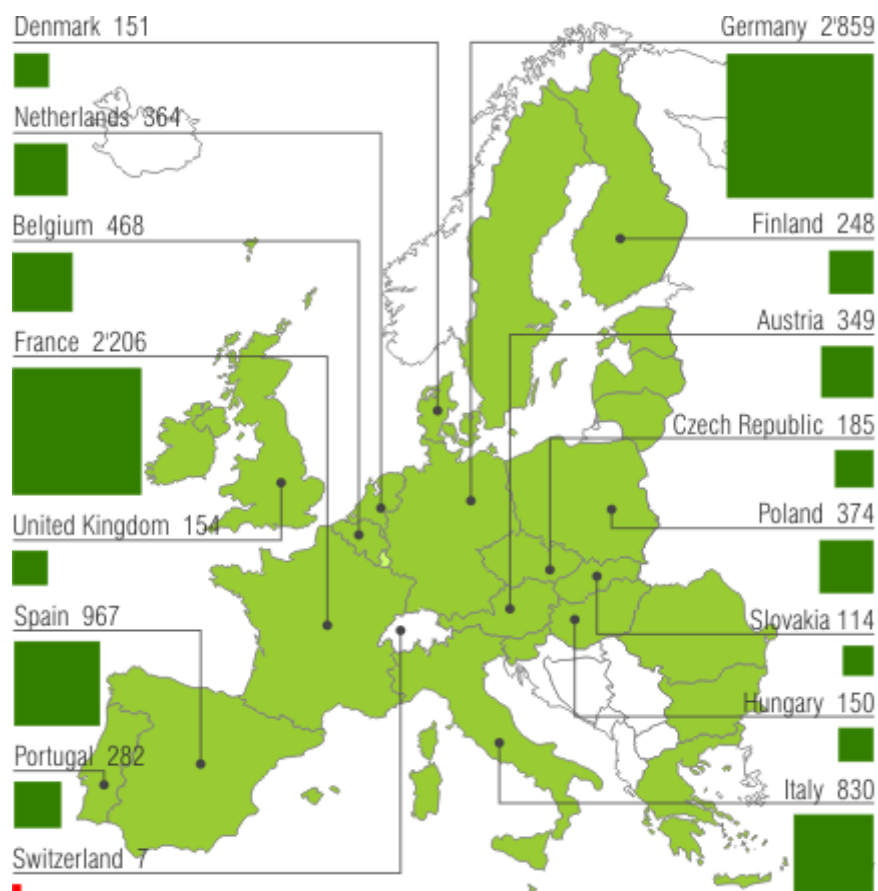
Οι Ευρωπαϊκές εταιρείες έχουν αποκτήσει μεγάλη εμπειρία στην τεχνολογία παραγωγής βιοντήζελ, καθώς και ένας αυξανόμενος αριθμός των τεχνικών εταιρειών προσφέρουν τις υπηρεσίες για την μηχανική και την κατασκευή εργοστασίων παραγωγής βιοντήζελ. Η Ευρωπαϊκή βιομηχανία βιοντήζελ έχει επιτύχει υψηλό επίπεδο 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. (12)

Με μια αύξηση της παραγωγής κατά 17% το 2009 σε σχέση με το 2008, η Ευρωπαϊκή Ένωση παραμένει ο μεγαλύτερος παραγωγός βιοντήζελ στον κόσμο. Το 2009, η παραγωγή βιοντήζελ στην ΕΕ ανήλθε σε 10187 ΜΙ (δηλαδή 55-60% της παγκόσμιας παραγωγής). Με μια παραγωγή 2'060 ΜΙ το 2009 (κάτω από 2650 ΜΙ το 2008) σύμφωνα με το αμερικανικό Εθνικό Συμβούλιο Βιοντήζελ, οι Ηνωμένες Πολιτείες έρχονται δεύτεροι, μπροστά από τη Βραζιλία και την Αργεντινή. Η παραγωγή βιοντήζελ στις χώρες της Ασίας (Ταϊλάνδη, Κίνα, Κορέα, Ινδία, Μαλαισία, Φιλιππίνες, Ινδονησία, κ.λπ.) το 2009 εκτιμάται σε περίπου 2000 ΜΙ. Συνολικά, η παραγωγή βιοντήζελ σε όλο τον κόσμο για το 2009 είναι περίπου 18'000 ΜΙ (δηλαδή 11% αύξηση σε σχέση με το 2008). Η παραγωγή βιοντήζελ στην ΕΕ και στην Ελβετία φαίνεται στο παρακάτω

σχήμα. Τα στοιχεία δίνονται σε εκατομμύρια λίτρα (ML) και αναφέρονται στο έτος 2009. (13)

Πίνακας 5. Παραγωγή βιοντήζελ στην ΕΕ-27 και στη Ελβετία το 2009

Countries		Production
		[Ml/yr]
AT	Αυστρία	349
BE	Βέλγιο	468
BG	Βουλγαρία	28
CY	Κύπρος	10
CZ	Τσεχία	185
DE	Γερμανία	2859
DK	Δανία	151
EE	Εσθονία	27
EL	Ελλάδα	87
ES	Ισπανία	967
FI	Φιλανδία	248
FR	Γαλλία	2206
HU	Ουγγαρία	150
IE	Ιρλανδία	19
IT	Ιταλία	830
LT	Λιθουανία	110
LU	Λουξεμβούργο	0
LV	Λετονία	50
MT	Μάλτα	1
NL	Ολλανδία	364
PL	Πολωνία	374
PT	Πορτογαλία	282
RO	Ρουμανία	33
SE	Σουηδία	112
SI	Σλοβενία	10
SK	Σλοβακία	114
UK	Ηνωμένο Βασίλειο	154
EU-27	EU 27	10187
CH	Ελβετία	8



Copyright © ENERS Energy Concept(13)

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.

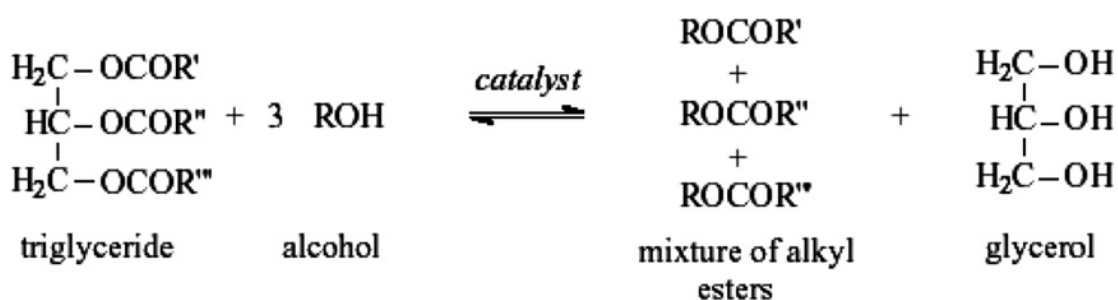
Η πλειοψηφία των μεθυλεστέρων παράγεται σήμερα με την πρώτη μέθοδο γιατί είναι η πιο οικονομική για πολλούς λόγους:

- 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 ενδιάμεσα στάδια.
- Κοινά υλικά και αντιδραστήρια για τη διεργασία.

3.2 Μετεστεροποίηση

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

χημικά πλεονεκτήματά της (πολική και πιο κοντή αλυσίδα αλκοόλης). Μπορεί να αντιδράσει γρήγορα με τα τριγλυκερίδια και το NaOH διαλύεται εύκολα σε αυτή. Η στοιχειομετρική αντίδραση απαιτεί 1 mol τριγλυκεριδίων και 3 mol αλκοόλης. Εντούτοις, η παρουσία ενός καταλύτη (συνήθως ένα ισχυρό οξύ ή βάση) επιταχύνει σημαντικά την προσαρμογή της ισορροπίας. Προκειμένου να επιτευχθεί μια υψηλή παραγωγή του εστέρα και πιο εύκολος διαχωρισμός της σχηματιζόμενης γλυκερίνης, η αλκοόλη πρέπει να χρησιμοποιηθεί καθ' υπέρβαση. (14)



Αντίδραση μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων

3.2.1 Ο μηχανισμός και η κινητική

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

Ο μηχανισμός αντίδρασης για αλκαλικά καταλύσιμη μετεστεροποίηση είχε διατυπωθεί ως τρία βήματα. Το πρώτο βήμα είναι μια επίθεση στο άτομο του καρβονυλικού άνθρακα του μορίου των τριγλυκεριδίων, από το ανιόν της αλκοόλης (ιόντων μεθοξειδίου) για να διαμορφωθεί ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο. Στη δεύτερη φάση, το τετραεδρικό ενδιάμεσο αντιδρά με μία αλκοόλη (μεθανόλη) για την ανάπλαση του ανιόντος της αλκοόλης (ιόντων

μεθοξειδίου). Στο τελευταίο βήμα, η αναδιάταξη των τετραεδρικών ενδιάμεσων καταλήγει σε σχηματισμό εστέρων λιπαρών οξέων και ενός διγλυκεριδίου.

Όταν NaOH, KOH, K₂CO₃ ή άλλοι παρόμοιοι καταλύτες αναμίχθηκαν με την αλκοόλη, σχηματίστηκε ο πραγματικός καταλύτης, η αλκοξειδική ομάδα. Μια μικρή ποσότητα νερού, που παράγεται κατά την αντίδραση, μπορεί να προκαλέσει σχηματισμό σαπώνων κατά τη διάρκεια της μετεστεροποίησης.

Σχετικά με την κινητική της αντίδρασης έχει παρατηρηθεί ότι στην αρχή ο ρυθμός είναι μικρός, στη συνέχεια μεγαλώνει και φθάνει σε υψηλές τιμές και λίγο πριν την ολοκλήρωση της αντίδρασης χαμηλώνει πάλι. Επίσης, έχουν παρατηρηθεί κινητικές διαφορών τάξεων. Η τάξη της αντίδρασης διαφοροποιείται ανάλογα με τις συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση, τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη και την μοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου. Οι κινητικές σταθερές είναι γενικά πολύ μεγαλύτερες για αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση από ότι για όξινα καταλυόμενη και αυξάνουν όταν αυξάνεται η χρησιμοποιούμενη ποσότητα καταλύτη. Οι ενέργειες ενεργοποίησης E_a κυμαίνονται συνήθως από 8 έως 20 kcal/mol. (14)

3.2.2 Μέθοδοι κατασκευής

Διάφορες τεχνολογίες είναι διαθέσιμες και χρησιμοποιούνται στην βιομηχανική παραγωγή βιοντήζελ παγκοσμίως και είναι παρόμοιες με την γενική μέθοδο που περιγράφηκε προηγουμένως. Κάποιες από αυτές είναι οι ιταλικές διεργασίες Novamont, Ballesta και Lurgi, η γαλλική IFP και οι γερμανικές Henkel και ATT.

Κατά την γερμανική μέθοδο Henkel οι συνθήκες λειτουργίας είναι πίεση 9000kPa και θερμοκρασία 240°C. Χρησιμοποιείται ακατέργαστο λάιδη, το οποίο μαζί με περίσσεια μεθανόλης ζυγίζονται και προθερμαίνονται στους 240 °C. Το μεγαλύτερο μέρος της μεθανόλης εξατμίζεται και διοχετεύεται σε μια στήλη μ δίσκους για τον καθαρισμό της. Η εξευγενισμένη αυτή μεθανόλη

ανακυκλώνεται κατόπιν στο σύστημα. Το μίγμα των προϊόντων εισέρχεται σε διαχωριστήρα από όπου λαμβάνεται γλυκερίνη καθαρότητας πάνω από 90%. Στη συνέχεια οι μεθυλεστέρες τροφοδοτούνται σε αποστακτική στήλη για τον καθαρισμό τους. Εάν είναι επιθυμητό μπορεί να ακολουθήσει περαιτέρω κλασμάτωση.

Σύμφωνα με τη γαλλική μέθοδο Lurgi η αντίδραση πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση και χρησιμοποιείται εξευγενισμένο λάδι, αποκομμωμένο και μειωμένης οξύτητας. Η αντίδραση του ελαίου και της μεθανόλης γίνεται σε δυο στάδια και παρουσία ενός καταλύτη. Η περίσσεια μεθανόλης και η γλυκερίνη απομακρύνονται από τους μεθυλεστέρες σε κατ'αντιρροή πύργο απορρόφησης. Οι μεθυλεστέρες μπορούν να καθαριστούν περισσότερο με απόσταξη. (15)

3.2.3 Μεταβλητές διαδικασίας

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

3.2.3.1 Θερμοκρασία αντίδρασης

Ο ρυθμός της αντίδρασης επηρεάζεται έντονα από την θερμοκρασία της αντίδρασης. Ωστόσο, δεδομένου αρκετού χρόνου, η αντίδραση θα προβεί σε σχεδόν ολοκλήρωση ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου. Σε γενικές

γραμμές, η αντίδραση γίνεται κοντά στο σημείο βρασμού της μεθανόλης (60 έως 70 °C) σε ατμοσφαιρική πίεση. Αυτές οι ήπιες συνθήκες αντίδρασης, ωστόσο, απαιτούν την απομάκρυνση των ελεύθερων λιπαρών οξέων από το έλαιο μέσω εξευγενισμού ή προ-εστεροποίησης. Ως εκ τούτου, η αποκομμωμένη και αποξειδωμένη πρώτη ύλη χρησιμοποιείται σε αυτές τις συνθήκες. Η προεπεξεργασία δεν απαιτείται εάν η αντίδραση πραγματοποιείται υπό υψηλή πίεση (9000 kPa) και υψηλή θερμοκρασία (240 °C). Υπό αυτές τις συνθήκες, πραγματοποιείται ταυτόχρονη εστεροποίηση και μετεστεροποίηση [21]. Η μέγιστη απόδοση των εστέρων εμφανίζεται σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 60 έως 80°C σε μια μοριακή αναλογία (αλκοόλης/ελαιού) της 6:1. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας αναφέρεται ότι έχει αρνητική επίδραση στην μετατροπή. Η βουτανόλυση και μεθανόλυση του σογιέλαιου μελετήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσία όξινων και αλκαλικών καταλυτών. Οι μελέτες αυτές έδειξαν ότι δεδομένου αρκετού χρόνου, η μετεστεροποίηση μπορεί να προχωρήσει ικανοποιητικά σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος στην περίπτωση των αλκαλικών καταλυτών.

3.2.3.2 Μοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαιού

Άλλη μια σημαντική μεταβλητή που επηρεάζει την απόδοση του εστέρας είναι η γραμμομοριακή αναλογία της αλκοόλης σε φυτικά έλαια. Η στοιχειομετρία της αντίδρασης της μετεστεροποίησης απαιτεί 3 mol αλκοόλης ανά γραμμομόριο τριγλυκεριδίων σε απόδοση 3 mol λιπαρών οξέων και 1 mol γλυκερόλης. Για να στραφεί η αντίδραση της μετεστεροποίησης προς τα δεξιά, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί είτε μεγάλη περίσσεια αλκοόλης ή να αφαιρεθεί ένα από τα προϊόντα από το μείγμα αντίδρασης. Η δεύτερη επιλογή είναι προτιμότερη όπου αυτό είναι εφικτό, δεδομένου ότι με τον τρόπο αυτό, η αντίδραση μπορεί να οδηγηθεί στην ολοκλήρωση. Όταν χρησιμοποιείται το 100% καθ' υπέρβαση μεθανόλης, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι στο υψηλότερο σημείο της. Η μοριακή αναλογία των 6:1

χρησιμοποιείται συνήθως στις βιομηχανικές διαδικασίες για την απόκτηση των αποδόσεων μεθυλεστέρων υψηλότερες από 98% κατά βάρος. Krisnangkura και Simamaharnpor μετεστεροποίησαν το φοινικέλαιο σε 70 °C σε οργανικούς διαλύτες (τολουόλιο) με ανθρακικό νάτριο ως καταλύτης, και έδειξαν ότι η μετατροπή αυξάνεται με την αύξηση της μοριακής αναλογίας μεθανόλης/φοινικελαιίου. Ωστόσο, υψηλότερη μοριακή αναλογία αλκοόλης στο φυτικό έλαιο, παρεμβαίνει στον διαχωρισμό της γλυκερίνης.

3.2.3.3 Είδος και συγκέντρωση καταλύτη

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

Οι καταλύτες ταξινομούνται ως βασικοί (αλκαλικοί), όξινοι και ενζυμικοί. Η αλκαλικά-καταλυόμενη μετεστεροποίηση είναι πολύ πιο γρήγορη από ό, τι η όξινα-καταλυόμενη. Ωστόσο, αν το χρησιμοποιούμενο έλαιο έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και νερό, η όξινα-καταλυόμενη μετεστεροποίηση είναι κατάλληλη.

Οι όξινοι καταλύτες μπορεί να είναι το θειικό οξύ, το φωσφορικό οξύ, το υδροχλωρικό οξύ ή το σουλφονικό οργανικό οξύ. Στους βασικούς καταλύτες περιλαμβάνονται το υδροξείδιο του νατρίου, το μεθοξείδιο του νατρίου, το υδροξείδιο του καλίου, το μεθοξείδιο του καλίου, το αμίδιο του νατρίου, το

υδρίδιο νατρίου, το αμίδιο του καλίου και το υδρίδιο του καλίου. Το μεθοξείδιο του νατρίου ήταν πιο αποτελεσματικό από το υδροξείδιο του νατρίου εξ' αιτίας μιας μικρής ποσότητας νερού που παράχθηκε μετά την ανάμιξη NaOH με MeOH.

Οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης παρουσία βασικού καταλύτη ολοκληρώνεται 4000 φορές γρηγορότερα από εκείνες που καταλύονται με ανάλογες ποσότητες όξινων καταλυτών. Γι' αυτόν τον λόγο και επιπλέον επειδή οι βασικοί καταλύτες είναι λιγότερο διαβρωτικοί σε βιομηχανικούς εξοπλισμούς απ' ό,τι οι όξινοι καταλύτες, οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης σε βιομηχανική κλίμακα διεξάγονται με βασικούς καταλύτες.

Ένα ικανοποιητικό εύρος συγκέντρωσης του καταλύτη είναι μεταξύ 0,5 και 1% κατά βάρος, με την χρήση των οποίων παίρνουμε αποδόσεις 94 - 99% σε μεθυλεστέρες. Περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του καταλύτη όχι μόνο δεν βελτιώνει την απόδοση αλλά προσθέτει επιπλέον δαπάνες, αφού είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός του μετά το τέλος της αντίδρασης.

3.2.3.4 Ένταση ανάμιξης

Κατά τη διάρκεια της μετεστεροποίησης τα αντιδρώντα σχηματίζουν αρχικά δυο αδιάλυτες φάσεις, η αντίδραση ελέγχεται από τον ρυθμό μεταφοράς μάζας μεταξύ των φάσεων (διάχυση) και συνεπώς έχουμε χαμηλό ρυθμό αντίδρασης. Αργότερα σχηματίζονται οι μεθυλεστέρες, οι οποίοι δρουν ως αμοιβαίοι διαλύτες για τα αντιδρώντα και δημιουργείται μια νέα ενιαία φάση. Από τη στιγμή δημιουργίας της μιας φάσης η ταχύτητα της αντίδρασης καθίσταται ικανοποιητική, όσο όμως έχουμε δυο φάσεις είναι πολύ μικρή. Γι' αυτό τον λόγο καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος το μίγμα βρίσκεται σε έντονη ανάδευση. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η ανάδευση θα πρέπει να' ναι τέτοια ώστε να υπάρχει ομοιογένεια στο μίγμα της αντίδρασης, χωρίς όμως να' χουμε ανεπιθύμητα φαινόμενα πολύ έντονης ανάμιξης. Όπως ο αφρισμός που μειώνουν τον ρυθμό της αντίδρασης.

3.2.3.5 Καθαρότητα αντιδρώντων

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

4.1 Κοινές ιδιότητες ντήζελ - βιοντήζελ

4.1.1 Ιξώδες

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

Το δυναμικό ιξώδες αναφέρεται και ως «απόλυτο ιξώδες» και είναι η εφαπτομενική δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας που απαιτείται για να διατηρηθεί η κίνηση ενός οριζόντιου επιπέδου, ως προς ένα άλλο σταθερό, σε σταθερή ταχύτητα, αφού το ρευστό έχει διανύσει κάποια απόσταση. Στο διεθνές σύστημα μονάδων (SI) η θεωρητική μονάδα είναι το Poise. Επειδή, όμως, η μονάδα αυτή είναι μεγάλη, συνήθως διαιρείται σε εκατοστά για να δώσει μία μικρότερη μονάδα, το centipoise (cP).

Το κινηματικό ιξώδες είναι ο λόγος του απόλυτου ιξώδους προς την πυκνότητα. Στο SI η μονάδα μέτρησης είναι τα Stokes. Για τον ίδιο λόγο με παραπάνω, χρησιμοποιείται η υποδιαίρεση centistokes (cSt).

Το δυναμικό όσο και το κινηματικό ιξώδες συνοδεύονται από τη θερμοκρασία αναφοράς. Στο διεθνή κανονισμό για προδιαγραφές ISO 8217 η θερμοκρασία αναφοράς για τα υπολειμματικά καύσιμα είναι 100 °C, ενώ για τα αποστάγματα είναι 40 °C. Η γνώση του ιξώδους είναι απαραίτητη για την εκτίμηση της απαιτούμενης θερμοκρασίας για αποθήκευση, άντληση μεταφορά και εισαγωγή με ψεκασμό. Το ελάχιστο ιξώδες για τη μεταφορά του

καυσίμου καθορίζεται από το μέγιστο ιξώδες που μπορεί να αντέξει η αντλία μεταφοράς. Αν το πραγματικό ιξώδες κατά τη μεταφορά είναι μικρότερο από αυτό που έχει υπολογιστεί στο σχεδιασμό της αντλίας, τότε ο ρυθμός μεταφοράς θα είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό που αποδίδει η αντλία.

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

Για το πετρέλαιο ντίζελ η τιμή του ιξώδους έχει ιδιαίτερη σημασία και πρέπει να βρίσκεται στα όρια που οι αντίστοιχες προδιαγραφές καθορίζουν. Διαφορετικά εμφανίζονται οι εξής ανωμαλίες :

- ιξώδες μικρότερο από το κανονικό σημαίνει ότι το καύσιμο είναι πολύ λεπτόρρευστο, πράγμα που οδηγεί σε κακή διείσδυση στον θάλαμο καύσης, όπου κατά τη στιγμή της έγχυσης επικρατούν υψηλές πιέσεις. Έτσι, η ανάμιξη με τον αέρα δεν είναι καλή και η καύση ατελής με όλα τα ανεπιθύμητα αποτελέσματα (μαύρος καπνός στην εξαγωγή, ρύπανση των κυλίνδρων, μειωμένη απόδοση).

- Ιξώδες μεγαλύτερο από το κανονικό προκαλεί δυσχέρειες στην άντληση και διακίνηση του καυσίμου, αλλά και μειωμένο διασκορπισμό κατά την έγχυση στον θάλαμο καύσης (μεγάλα σταγονίδια) πράγμα που οδηγεί και πάλι σε ατελή καύση με τα ίδια ανεπιθύμητα αποτελέσματα.

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

4.1.2 Πυκνότητα

Ως πυκνότητα ορίζεται ο λόγος της μάζας μιας ουσίας προς τον όγκο αυτής. Στο Διεθνές Σύστημα, η μονάδα μέτρησης της πυκνότητας είναι το 1 kg/ m³. Μπορεί να δώσει χρήσιμες ενδείξεις για τη σύσταση του καυσίμου και τα χαρακτηριστικά σχετικά με την λειτουργία, όπως η ποιότητα ανάφλεξης, η

ισχύς, η οικονομία, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες και η τάση για σχηματισμό καπνού. Η γνώση της πυκνότητας του ναυτιλιακού καυσίμου είναι καθοριστικής σημασίας για το εμπόριο, καθώς αυτά παραλαμβάνονται με βάση τον όγκο τους και πωλούνται με βάση τη μάζα τους. Για τα καύσιμα πρέπει να δηλώνεται η θερμοκρασία αναφοράς, καθώς η πυκνότητα μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία αυτή είναι συνήθως οι 15 °C. Στην πράξη, η πυκνότητα των καυσίμων μετριέται στη θερμοκρασία αποθήκευσης και στη συνέχεια διορθώνεται από πρότυπους πίνακες στη θερμοκρασία αναφοράς.

Η πυκνότητα αποτελεί έναν από τους παράγοντες που εισέρχονται στις εμπειρικές εξισώσεις, τόσο για το ενεργειακό περιεχόμενο, όσο και για τον δείκτη αρωματικότητας (CCAI). Αυτό το χαρακτηριστικό των προϊόντων πετρελαίου μπορεί μερικές φορές να εκφραστεί σαν Ειδικό Βάρος (Σχετική Πυκνότητα), που είναι ο λόγος της πυκνότητας του προϊόντος προς αυτήν ίσου όγκου νερού στην ίδια θερμοκρασία, συνήθως 60oF (15.6) ή σαν Βάρος API, μια αυθαίρετη βαθμονομημένη κλίμακα μονάδων και σχετίζεται με το Ειδικό Βάρος σύμφωνα με τη σχέση :

$$API (^{\circ}) = (141.5/SG_{60oF})-131.5$$

Η πυκνότητα έχει άμεση σχέση με το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο, καθώς και με τον αριθμό ατόμων άνθρακα του μορίου. Αύξηση του αριθμού ατόμων άνθρακα στο μόριο, αυξάνει την πυκνότητα του υδρογονάνθρακα.

παραφινικοί < ναφθενικοί < αρωματικοί

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

4.1.3 Περιεκτικότητα σε νερό

Το νερό είναι ο πιο κοινός μολυσματικός παράγοντας των διαφόρων υγρών καυσίμων και το επίπεδο παρουσίας είναι πολύ χαμηλό (0,1-0,2%).

Η εισροή ύδατος στο καύσιμο μπορεί να γίνει κατά τις διεργασίες παραγωγής ή από το δίκτυο αποθήκευσης και μεταφοράς. Η ύπαρξη νερού στο καύσιμο συμβάλλει στην φραγή των φίλτρων του δικτύου διανομής του καυσίμου, λόγω ανάπτυξης μυκήτων και βακτηρίων και μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα λόγω διάβρωσης και φθοράς του συστήματος ψεκασμού.

Στο βιοντήζελ η ύπαρξη νερού προκαλεί την υδρόλυση μεθυλεστέρων, παρουσία οξέων, μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα αποθήκευσης του, με συνέπεια αν χρησιμοποιηθεί χωρίς έλεγχο, να προκαλέσει διάβρωση και φθορά στον κινητήρα, εξαιτίας των ελεύθερων λιπαρών οξέων που προκύπτουν. Με αυτόν τον τρόπο η ύπαρξη νερού στο βιοντήζελ μειώνει τον χρόνο αποθήκευσης του. Επίσης, όταν το νερό βρίσκεται σε υψηλά ποσοστά, μπορεί να διαχωριστεί κατά την ανάμιξη του βιοντήζελ με το ντίζελ. Για τους λόγους αυτούς έχει καθοριστεί προδιαγραφή για την περιεκτικότητα νερού στο βιοντήζελ έως 500mg/kg και για το ντίζελ έως 300mg/kg.

4.1.4 Περιεκτικότητα σε θείο

Στα πετρελαϊκά καύσιμα η περιεκτικότητα σε θείο εξαρτάται από τον τύπο αργού πετρελαίου από το οποίο προήλθε και τον βαθμό αποθείωσης που υφίσταται στο διυλιστήριο. Παρομοίως, το θείο στο βιοντήζελ προέρχεται από τις καλλιέργειες και τα ζωικά λίπη που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες παραγωγής του. Το θείο περιέχεται στο καύσιμο ως ετεροάτομο στους υδρογονάνθρακες, και μπορεί να βρίσκεται ενωμένο είτε σε ευθύγραμμη αλυσίδα είτε σε δακτύλιο. Γενικά το θείο στα καύσιμα συμβάλλει άμεσα στην εκπομπή διοξειδίου του θείου στο περιβάλλον και παρότι το μεγαλύτερο μέρος των εκπομπών διοξειδίου του θείου παράγονται από τη βιομηχανία και

την οικιακή θέρμανση, μια σημαντική ποσότητα εκπέμπεται επίσης από τα οχήματα. Το διοξείδιο του θείου, με τη σειρά του, οδηγεί στο σχηματισμό θεικών σωματιδίων, τα οποία μπορούν να συσχετίζονται με μια σειρά επιδράσεων στην ανθρώπινη υγεία και να συμβάλλουν στο σχηματισμό αιθαλομίχλης. Το διοξείδιο του θείου μπορεί επίσης να οδηγήσει στο δευτερογενή σχηματισμό του ιδιαίτερα διαβρωτικού θεικού οξέος, το οποίο προκαλεί την δημιουργία όξινης βροχής.

Η περιεκτικότητα του θείου στο βιοντήζελ είναι πολύ μικρότερη από αυτήν του ντίζελ, σχεδόν μηδενική, εφόσον οι εστέρες είναι απαλλαγμένοι από την παρουσία του και τυχόν ύπαρξη θείου οφείλεται στην περιεκτικότητα αυτού στο έλαιο από το οποίο παράγεται το βιοντήζελ.

Η περιεκτικότητα σε θείο μετριέται σε ppm και χρησιμοποιούνται ειδικοί αναλυτές για τον προσδιορισμό του.

4.1.5 Ανθρακούχο υπόλειμμα

Το ανθρακούχο υπόλειμμα ή εξανθράκωμα προσδιορίζει τη μικρή ποσότητα βαρέων συστατικών που υπάρχουν στο καύσιμο και κατά τη διάρκεια της καύσης δεν οξειδώνονται πλήρως, αλλά πολυμερίζονται σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης. Το εξανθράκωμα προσδιορίζει την τάση του καυσίμου να δημιουργεί ανθρακούχες αποθέσεις. Η περιεκτικότητα υπολειμμάτων άνθρακα ενός καυσίμου εξαρτάται από τις διεργασίες καθαρισμού που υιοθετούνται κατά την παραγωγή του. Για τα κατευθείαν παραγόμενα καύσιμα (straight run) η τιμή είναι χαρακτηριστικά 10-12 % κατά βάρος, ενώ για τα καύσιμα που παράγονται από δευτεροβάθμια επεξεργασία, η τιμή εξαρτάται από την αυστηρότητα των διαδικασιών που εφαρμόζονται.

Στην περίπτωση του βιοντήζελ, το ανθρακούχο υπόλειμμα εξαρτάται πολύ από την περιεκτικότητά του σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, σε γλυκερίδια, σε

καυστικό κάλιο (εναπομείναντας καταλύτης), σε σάπωνες και σε άλλου είδους ακαθαρσίες.

4.1.6 Τέφρα

Ως τέφρα ορίζεται το ανόργανο στερεό υπόλειμμα που μένει μετά την καύση. Η τέφρα αντιπροσωπεύει τους στερεούς μολυσματικού παράγοντες καθώς επίσης και τα μέταλλα που βρίσκονται στις διαλυτές ενώσεις των καυσίμων (βανάδιο κλπ). Οι ενώσεις αυτές μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα αποθέσεων στο σύστημα ψεκασμού, στο θάλαμο καύσης καθώς και φθορά στο έμβολο και στα ελατήρια. Το πραγματικό επίπεδο της τέφρας εξαρτάται από τη συνολική στοιχειακή σύνθεση του καυσίμου και τα συστατικά του. Στο βιοντήζελ η τέφρα οφείλεται σε ανόργανα συστατικά, όπως οι ακαθαρσίες του εναπομείναντα καταλύτη.

Γενικά εκφράζεται ως ποσοστό επί τοις εκατό στη συνολική μάζα του καυσίμου. Ως μέγιστο ποσοστό για το βιοντήζελ έχει οριστεί το 0,02% .

4.1.7 Σημείο ανάφλεξης

Ως σημείο ανάφλεξης καυσίμων ορίζεται η θερμοκρασία στην οποία οι ατμοί των καυσίμων αναφλέγονται όταν εφαρμόζεται εξωτερική φλόγα υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Το σημείο ανάφλεξης καθορίζεται για να ελαχιστοποιήσει τον κίνδυνο φωτιάς κατά τη διάρκεια κανονικής αποθήκευσης και διακίνησης.

Το σημείο ανάφλεξης αποτελεί έγκυρο δείκτη του κινδύνου φωτιάς που τίθεται από το καύσιμο, αλλά δεν είναι αξιόπιστος δείκτης των συνθηκών αναφλεξιμότητας στους χώρους όπου υπάρχουν οι ατμοί των καυσίμων. Το καύσιμο έχει τη δυνατότητα να παράγει εύφλεκτη ατμόσφαιρα στους άνω χώρους των δεξαμενών, ακόμα και όταν είναι αποθηκευμένο σε θερμοκρασία

κάτω από το μετρούμενο σημείο ανάφλεξης. Συνεπώς τα καύσιμα πρέπει να θεωρηθούν ενδεχομένως επικίνδυνα και ικανά να παράγουν ελαφρούς υδρογονάνθρακες που θα μπορούσαν να δημιουργήσουν στους άνω χώρους δεξαμενών ατμόσφαιρα στα όρια του εύφλεκτου.

Το σημείο ανάφλεξης του ντίζελ είναι αρκετά χαμηλότερο από αυτό του βιοντίζελ, γεγονός που οφείλεται στο ποσοστό της περιεχόμενης μεθανόλης που το επηρεάζει άμεσα.

Το χαμηλότερο σημείο ανάφλεξης για το βιοντίζελ είναι 101.

4.1.8 Σημείο θόλωσης

Το σημείο θόλωσης είναι η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται ο διαχωρισμός κρυστάλλων παραφίνης από το καύσιμο και θόλωμα, όταν αυτό ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες.

Στην περίπτωση του βιοντίζελ παρατηρείται σχηματισμός κρυστάλλων εστέρων, ειδικότερα αυτών με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα. Οι κρύσταλλοι αυτοί σχηματίζονται και διαχωρίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες οι οποίες επικρατούν κατά τη διάρκεια του χειμώνα με αποτέλεσμα να δημιουργείται πρόβλημα εκκίνησης και λειτουργίας του κινητήρα. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να λυθεί είτε με χρήση βελτιωτικών προσθέτων, είτε με απομάκρυνση των εστέρων που έχουν υψηλά σημεία πήξεως με κρυστάλλωση υπό ψυχρές συνθήκες είτε με χρήση εστέρων με διακλαδισμένη ανθρακική αλυσίδα ή με ανάμιξη με το ντίζελ, το οποίο έχει καλύτερες ιδιότητες ροής.

4.1.9 Σημείο ροής

Το σημείο ροής δίνει την θερμοκρασία στην οποία ο διαχωρισμός παραφίνης είναι τόσο έντονος που δεν επιτρέπει στο καύσιμο να είναι ρευστό, όταν ψυχθεί κάτω από ορισμένες συνθήκες. Είναι δηλαδή η κατώτερη

θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο εξακολουθεί να ρέει. Η μέθοδος έχει πολύ μικρή ακρίβεια και υπερεκτιμά τις ιδιότητες της ψυχρής ροής.

Το βιοντήζελ παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερο σημείο ροής από το ντήζελ. Με τους τρόπους που προαναφέρθηκαν για την μείωση του σημείου θόλωσης, μπορεί να επιτευχθεί επίσης μείωση του σημείου ροής.

4.1.10 Θερμογόνος δύναμη

Ως θερμογόνος δύναμη αναφέρεται το ποσό της θερμότητας που εκλύεται κατά την καύση του καυσίμου και αποτελεί την βάση για τον υπολογισμό της θερμικής απόδοσης. Μετριέται με τη χρήση ειδικού θερμιδομέτρου ή από εμπειρικές σχέσεις και διαγράμματα. Η θερμογόνος δύναμη αναφέρεται σαν ανώτερη ή κατώτερη ανάλογα με την φυσική κατάσταση του νερού που παράγεται κατά την καύση (υγρή και αέρια αντίστοιχα). Η διαφορά τους εξαρτάται από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο. Η θερμογόνος δύναμη ενός καυσίμου επηρεάζεται από την περιεκτικότητά του σε θείο, νερό και τέφρα.

4.1.11 Αριθμός ιωδίου

Ο αριθμός ιωδίου περιγράφει το περιεχόμενο του καυσίμου σε ακόρεστα λιπαρά οξέα και εξαρτάται αποκλειστικά από την προέλευση των φυτικών ελαίων. Επειδή από την θέρμανση των ακόρεστων λιπαρών οξέων πολυμερίζονται τα γλυκερίδια, είναι απαραίτητος ο περιορισμός των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Το φαινόμενο αυτό του πολυμερισμού των γλυκεριδίων οδηγεί στο σχηματισμό αποθέσεων ή στην αποικοδόμηση των λιπαντικών, αυξάνοντας έτσι τον αριθμό των διπλών δεσμών στην υδρογονανθρακική αλυσίδα των λιπαρών οξέων. Κατά συνέπεια, ίσως είναι καλύτερο να περιοριστεί το περιεχόμενο σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, όπως

το λινολεϊκό οξύ, παρά να περιοριστεί ο βαθμός ακορεστότητας με τον αριθμό ιωδίου.

4.1.12 Αριθμός κετανίου

Ο αριθμός κετανίου καθορίζει την ευκολία με την οποία ένα καύσιμο αναφλέγεται όταν εγχέεται σε κινητήρα ντίζελ. Όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός κετανίου, τόσο ευκολότερη είναι η ανάφλεξη.

Ο αριθμός κετανίου αποτελεί μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες του καυσίμου ντίζελ, αφού επηρεάζει την λειτουργία του κινητήρα, την οικονομία καυσίμου και το επίπεδο των εκπεμπόμενων ρύπων. Η τιμή του αυξάνει όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογονάνθρακες ευθείας αλυσίδας πολλών ατόμων άνθρακα.

Σχετικά με το βιοντίζελ είναι μια παράμετρος που εξαρτάται από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στην μετεστεροποίηση. Πιο συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί ότι οι εστέρες των σε μεγάλο βαθμό ακόρεστων οξέων, όπως το λινολεϊκό και το λινολενικό, παρουσιάζουν χαμηλό αριθμό κετανίου σε αντίθεση με τους εστέρες των κορεσμένων οξέων όπως το παλμιτικό και το στεατικό, που παρουσιάζουν υψηλό αριθμό κετανίου. Συμπερασματικά λοιπόν μπορούμε να διατυπώσουμε ότι όσο περισσότερα είναι τα συνεχόμενα μόρια CH₂ στην ανθρακική αλυσίδα τόσο υψηλότερο αριθμό κετανίου έχουμε και κατά συνέπεια καλύτερα χαρακτηριστικά καύσης.

Γενικά χαμηλός αριθμός κετανίου συνεπάγεται καθυστέρηση αναφλέξεως, με αποτέλεσμα μεγαλύτερο χρόνο εκκίνησης, χτύπημα στον κινητήρα, πιο δύσκολη οδήγηση (ιδίως σε χαμηλό φορτίο) και υψηλότερες εκπομπές, λόγω μη ομαλής καύσης.

4.1.13 Διαβρωτικότητα

Ένα από τα χαρακτηριστικά που θα πρέπει να έχει ένα καύσιμο προορισμένο για ντιζελοκινητήρα είναι η εξασφάλιση ότι δεν θα προσβάλλει τα μέταλλα με τα οποία θα έρχεται σε επαφή στο σύστημα αποθήκευσης, διανομής και τροφοδοσίας στον κινητήρα ή καυστήρα. Ο χαλκός και τα κράματά του είναι ευπρόσβλητος από συγκεκριμένες ενώσεις θείου που έχουν διαβρωτικό χαρακτήρα. Η μέθοδος διάβρωσης χάλκινου ελάσματος δίνει μια ένδειξη της τάσης του καυσίμου να προσβάλλει μεταλλικές επιφάνειες. Ένα χάλκινο έλασμα εμβαπτίζεται σε καύσιμο και θερμαίνεται. Ο βαθμός αμαύρωσης ή διάβρωσης συγκρίνεται με την πρότυπη κλίμακα της μεθόδου. Το βιοντήζελ πρέπει σύμφωνα με τα όρια της E.E. (pr-EN 14214:2001) ανήκει στην κατηγορία 1 σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 2160 (θέρμανση στους 50oC για 3 ώρες). Το αντίστοιχο όριο για το ντίζελ είναι το 3 ASTM D 131 (θέρμανση στους 50oC για 3 ώρες).

4.1.14 Αριθμός οξύτητας

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

4.2 Ιδιότητες που αφορούν το βιοντήζελ

4.2.1 Περιεκτικότητα σε εστέρες

Ο σκοπός της διαδικασίας της μετεστεροποίησης είναι η δημιουργία εστέρων. Δεδομένου αυτού, το ποσοστό των εστέρων που περιέχονται στο τελικό βιοντήζελ αποτελεί την πιο σημαντική από τις ιδιότητες του καθώς και το κυριότερο συστατικό του. Η τελική περιεκτικότητα σε εστέρες του βιοντήζελεξαρτάται από την παραγωγική διαδικασία που επιλέγεται και την απόδοση που επιτυγχάνεται με αυτήν. Σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα, το ελάχιστο ποσοστό συμμετοχής είναι 96,5% της συνολικής μάζας του βιοντήζελ.

4.2.2 Περιεκτικότητα σε μεθανόλη

Η περιεκτικότητα σε μεθανόλη μαζί με αυτήν σε μεθυλεστέρες είναι τα κύρια συστατικά που δείχνουν την καλή απόδοση μετεστεροποίησης και των σταδίων της διεργασίας και του καθαρισμού. Επειδή όμως συνήθως δεν απομακρύνεται το σύνολο της μεθανόλης με την απόσταξη, μια μικρή ποσότητα δεσμεύεται από το βιοντήζελ. Αυτό το ποσοστό θα πρέπει να είναι μικρότερο ή ίσο του 0,2%, με βάση τις ευρωπαϊκές προδιαγραφές, καθώς επηρεάζει την τοξικότητα του βιοντήζελ αλλά μπορεί και να επιφέρει αφύσικες τιμές σε κάποιες άλλες ιδιότητές του (π.χ. σημείο ανάφλεξης, ιξώδες κ.α.)

4.2.3 Ελεύθερη γλυκερίνη

Κατά τη διαδικασία της μετεστεροποίησης η ελεύθερη γλυκερίνη μπορεί να απομακρυνθεί σχετικά εύκολα με διαδοχικές εκπλύσεις. Η γλυκερίνη είναι

πιο διαλυτή στο νερό απ' ότι στο βιοντήζελ, επομένως εάν υπάρχει ελεύθερο νερό στο καύσιμο, θα υπάρχει και μια χαμηλή περιεκτικότητα ελεύθερης γλυκερίνης στη φάση του εστέρα. Σε περιπτώσεις όμως που η ποσότητα αυτή είναι μεγάλη παρουσιάζονται προβλήματα στην αποθηκευτική δυνατότητα του βιοντήζελ αλλά και προβλήματα στο σύστημα παροχής καυσίμου και ψεκασμού του κινητήρα λόγω του εύκολου διαχωρισμού της. Επιπλέον, υπάρχει πιθανότητα για αυξημένες εκπομπές αλδεϋδών με τα καυσαέρια. Το ανώτερο όριο περιεκτικότητας σε γλυκερίνη σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα είναι 0,02% κατά βάρος και το αντίστοιχο όριο για όλη την γλυκερίνη είναι 0,25% κατά βάρος.

4.2.4 Περιεκτικότητα σε μονο-, δι- και τριγλυκερίδια

Τα μονο-, δι- και τριγλυκερίδια αναφέρονται ως συνδεδεμένη γλυκερίνη. Υπάρχουν στις πρώτες ύλες της βιομηχανίας και παραμένουν στο τελικό προϊόν σε μικρότερες ποσότητες. Οι ποσότητες αυτές εξαρτώνται από την αποτελεσματικότητα της μεθόδου παραγωγής που ακολουθήθηκε. Υψηλή περιεκτικότητα σε φλυκερίδια και κυρίως σε τριγλυκερίδια μπορεί να προκαλέσει τον σχηματισμό αποθέσεων στο ακροφύσιο του ψεκαστήρα, στα έμβολα και στις βαλβίδες. Επίσης, τα μονογλυκερίδια προκαλούν σχηματισμό κρυστάλλων και γενικά η παρουσία των μονο- και δι- γλυκεριδίων αυξάνει τα σημεία θάλωσης και ροής του βιοντήζελ. Οι περιορισμοί των ευρωπαϊκών προτύπων επιβάλλουν περιεκτικότητες μικρότερες ή ίσες του 0,8%, 0,2% και 0,2% κατά βάρος για τα μονογλυκερίδια, διγλυκερίδια και τριγλυκερίδια αντίστοιχα.

4.2.5 Περιεκτικότητα σε φώσφορο

Το περιεχόμενο φώσφορο στο βιοντήζελ περιορίζεται στα 10 mg/kg το πολύ. Μεγαλύτερη περιεκτικότητα σ' ένα καύσιμο μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερη εκπομπή σωματιδίων γεγονός που επηρεάζει και την λειτουργία ενός καταλυτικού μετατροπέα. Η περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε φώσφορο εξαρτάται κυρίως από τον βαθμό στο οποίο το έλαιο από το οποίο προήλθε έχει εξευγενιστεί αλλά και από τον αντίστοιχο βαθμό καθαρισμού του βιοντήζελ. Κατά συνέπεια πλήρως εξευγενισμένα έλαια έχουν περιεχόμενο σε φώσφορο τάξης μερικών ppm σε αντίθεση με τα μη εξευγενισμένα λάδια που μπορεί να φτάσουν σε περιεκτικότητες όπως τα 100ppm. Κατά την μετεστεροποίηση όμως, η περιεκτικότητα σε φώσφορο μπορεί να μειωθεί σε 20-30 ppm, ενώ για περαιτέρω μείωση απαιτούνται στάδια καθαρισμού.

4.3 Πρότυπα - Προδιαγραφές

Δεδομένου ότι το βιοντήζελ παράγεται σε διαφορετικού μεγέθους εγκαταστάσεις από φυτικά 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 ντήζελ. Δεδομένου ότι η τυποποίηση είναι προαπαιτούμενη για την επιτυχή εισαγωγή και διείσδυση του βιοντήζελ στην αγορά, πρότυπα ή οδηγίες για την ποιότητα του βιοντήζελ καθορίστηκαν επίσης και σε άλλες χώρες όπως Γερμανία, Γαλλία, Τσεχία και Ηνωμένες Πολιτείες.

Οι παράμετροι που καθορίζουν την ποιότητα του βιοντήζελ 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. Ο παρακάτω πίνακας περιγράφει τις γενικές παραμέτρους. (16)

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

- Πλήρης αντίδραση
- Απομάκρυνση της γλυκερίνης
- Απομάκρυνση του καταλύτη
- Απομάκρυνση της αλκοόλης
- Απουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων
- Χαμηλή περιεκτικότητα σε Θείο (17)

Γενικά, η ποιότητα καυσίμων του βιοντήζελ μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες:

- η ποιότητα των πρώτων υλών.
- η περιεκτικότητα του φυτικού ελαίου ή του ζωικού λίπους σε λιπαρά οξέα.
- η διαδικασία παραγωγής καθώς και τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε αυτήν την διαδικασία.
- παράμετροι μετα-παραγωγής (16)

Το καλύτερο τρέχον μέτρο για τον έλεγχο της ποιότητας βιοντήζελ είναι τα πρότυπα ASTM, και EN. ASTM D 6751: Τυποποιημένη προδιαγραφή για το απόθεμα μίγματος καυσίμων βιοντήζελ (B100) για τα καύσιμα αποστάγματος. Αυτά τα πρότυπα διευκρινίζουν τις ιδιότητες που απαιτούνται για καύσιμα βιοντήζελ που χρησιμοποιούνται σε μια μηχανή χωρίς προβλήματα. Ακόμη και στα μίγματα με τα συμβατικά καύσιμα ντήζελ, οι περισσότεροι άνθρωποι στη βιομηχανία αναμένουν ότι το απόθεμα συνδυασμού βιοντήζελ θα

ανταποκριθεί στα πρότυπα πριν συνδυαστούν. Ενώ μερικές ιδιότητες στα πρότυπα, όπως ο αριθμός οκτανίου και η πυκνότητα, απεικονίζουν τις ιδιότητες των χημικών ενώσεων που αποτελούν το βιοντήζελ, άλλες ιδιότητες παρέχουν τις ενδείξεις της ποιότητας της διαδικασίας παραγωγής. Γενικά, οι παράμετροι που δίνονται στο τυποποιημένο ASTM D6751 καθορίζονται από άλλα πρότυπα ASTM. Εντούτοις, άλλες μέθοδοι δοκιμής, όπως εκείνοι που αναπτύσσονται για την κοινωνία των αμερικανικών φαρμακοποιών ελαίου, μπορούν επίσης να είναι κατάλληλες (ή ακόμα και καταλληλότερες όπως αναπτύχθηκαν για τα λίπη και τα έλαια και όχι για τα πετρελαιοειδή παράγωγα υλικά που εξετάστηκαν στα πρότυπα ASTM). Αυτή η συζήτηση θα εστιάσει στα σημαντικότερα ζητήματα για τη βεβαίωση της ποιότητας των προϊόντων για το βιοντήζελ δεδομένου ότι συσχετίζεται με την παραγωγή καθώς επίσης και μερικές παραμέτρους μετα-παραγωγής. (16)

Οι κατασκευαστές κινητήρων και βιοντήζελ φυτών σε διάφορα μέρη του κόσμου χρησιμοποιούν ελαφρώς διαφορετικά πρότυπα για το βιοντήζελ. Σχεδόν όλοι οι σύγχρονοι κινητήρες ντήζελ εγγυημένα επιτρέπουν τη χρήση του βιοντήζελ εφόσον πληροί ορισμένες προδιαγραφές. (18)

Πίνακας 6. Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14214

Ιδιότητα	Μονάδες	Κατώτατο όριο	Ανώτατο όριο	Πρότυπη μέθοδος
Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Ποκνότητα στους 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 / EN ISO 12185 .
Κινηματικό ιξώδες στους 40°C	mm ² /s	3,5	5,0	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	°C	> 101	-	EN ISO 2719 / EN ISO 3679 .
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	-	10	- EN ISO 20846 / EN ISO 20884 .
Υπολείμματα άνθρακα	% (m/m)	-	0,3	EN ISO 10370
Αριθμός Κετανίου	-	51,0	-	EN ISO 5165
Περιεκτικότητα σε θειικά άλατα νατρίου	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Περιεκτικότητα σε νερό	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Συνολική μόλυνση	mg/kg	-	24	EN 12662
Copper band corrosion (3 hours at 50 °C)	rating	Class 1	Class 1	EN ISO 2160
Οξειδωτική σταθερότητα 110°C	hours	6	-	prEN 15751 / EN 14112
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	-	0,5	EN 14104
Αριθμός Ιωδίου	-	-	120	EN 14111

Κεφάλαιο 4

Μεθυλεστέρα λινολενικού οξέος	% (m/m)	-	12	EN 14103
Πολυακόρεστοι (>= 4 διπλοί δεσμοί) μεθυλεστέρες	% (m/m)	-	1	EN 14103
Περιεκτικότητα σε μεθανόλη	% (m/m)	-	0,2	EN 141101
Περιεκτικότητα σε μονογλυκερίδια	% (m/m)	-	0,8	EN 14105
Περιεκτικότητα σε διγλυκερίδια	% (m/m)	-	0,2	EN 14105
Περιεκτικότητα σε τριγλυκερίδια	% (m/m)	-	0,2	EN 14105
Ελεύθερη γλυκερίνη	% (m/m)	-	0,02	EN 14105 / EN 14106
Συνολική γλυκερίνη	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Ομάδα I μέταλλα (Na+K)	mg/kg	-	5	EN 14108 / EN 14109 / EN 14538
Ομάδα II μέταλλα (Ca+Mg)	mg/kg	-	5	EN 14538
Περιεκτικότητα σε φώσφορο	mg/kg	-	4	EN14107

(18)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η καύση πετρελαϊκών καυσίμων προκαλεί περιβαλλοντικά προβλήματα, που απειλούν την άγρια και την ανθρώπινη ζωή, έχει επιπτώσεις στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία. Επιπλέον, τα προϊόντα της καύσης συμβάλλουν στην υπερθέρμανση του πλανήτη, ένα από τα πιο σημαντικά παγκόσμια προβλήματα. Η υπερθέρμανση του πλανήτη προκαλείται από τις εκπομπές αερίων όπως το μονοξείδιο του άνθρακα (CO₂), διοξείδιο του θείου (SO₂) και αζώτου οξειδία του αζώτου (NO_x). Στο σύστημα ισχύος από τη χρήση καυσίμων πετρελαίου, τα εν λόγω συστατικά εκπέμπονται μέσω της διαδικασίας καύσης. Όσον αφορά τις περιβαλλοντικές ζημιές στον τομέα των μεταφορών έχει σαφή ευθύνη. Ο ρόλος του στην υπερθέρμανση του πλανήτη έχει αυξηθεί από έτος κατά έτος και είναι πλέον μεγαλύτερος από αυτές του εγχώριου και βιομηχανικού τομέα, ενώ κυρίως αποτελεί τις συνολικές εκπομπές αυτού του είδους ρύπανσης.

Οι κινητήρες ντίζελ χρησιμοποιούνται κυρίως σε πολλούς τομείς, συμπεριλαμβανομένων της ηλεκτρικής παραγωγής, της μεταφοράς επιβατών και εμπορευμάτων, βιομηχανικών και γεωργικών δραστηριοτήτων. Τα πετρελαϊκά καύσιμα χρησιμοποιούνται σε κινητήρες ντίζελ, οι οποίοι έχουν ένα ευρύ φάσμα χρήσης σε όλους τους τομείς. Με κάθε πιθανή κρίση βενζίνης, για όλους τους τομείς τα εναλλακτικά καύσιμα είναι ζωτικής σημασίας για να αναπτυχθούν. Επιπλέον, οι ρύποι έχουν σχηματιστεί εξαιτίας της καύσης του πετρελαϊκών καυσίμων στους κινητήρες. Οι ρύποι από τους πετρελαιοκινητήρες περιλαμβάνουν μονοξείδιο του άνθρακα (CO), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), διοξειδίου του θείου (SO_x), τα οξείδια του αζώτου (NO_x) και σωματιδίων (PM). Τα NO_x και PM είναι οι δύο πρωτογενείς ρύποι των κινητήρων ντίζελ. Όπως αναφέρθηκε από την Lloyd και Cackete, οι εκπομπές του ντίζελ συμβάλλουν στην ανάπτυξη του

καρκίνου, σε καρδιαγγειακές και αναπνευστικές επιπτώσεις στην υγεία, στην ρύπανση του αέρα, του νερού και του εδάφους, στις ακαθαρσίες, στην μείωση της ορατότητας και στην παγκόσμια κλιματική αλλαγή. Έρευνες για τη μείωση των εκπομπών από κινητήρες ντήζελ και μελέτες για την μείωση κατανάλωσης καυσίμων έχουν βρεθεί παγκοσμίως και ιδιαίτερα στις Ευρωπαϊκές χώρες. Η έρευνα και η ανάπτυξη εναλλακτικών καυσίμων για ντηζελοκινητήρα είναι μία από τις μελέτες που γίνονται παγκοσμίως και δίνει χρήσιμα και ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Τα εναλλακτικά καύσιμα ντήζελ θα πρέπει να είναι τεχνικώς αποδεκτά, οικονομικά ανταγωνιστικά, περιβαλλοντικά αποδεκτά και εύκολα διαθέσιμα.

Το βιοντήζελ είναι ανώτερο του συμβατικού ντήζελ από πλευράς περιεχομένου θείου, περιεκτικότητας σε αρωματικές ενώσεις και σημείου ανάφλεξης. Ουσιαστικά περιέχει αμελητέα ποσότητα θείου καθώς και αρωματικών ενώσεων, ενώ το συμβατικό ντήζελ μπορεί να περιέχει έως και 500ppm SO₂ και 20-40% κ.β. αρωματικές ενώσεις. Αυτά τα πλεονεκτήματα θα μπορούσαν να είναι η βασική λύση για τη μείωση του προβλήματος της αστικής ρύπανσης δεδομένου ότι στον τομέα των μεταφορών σημαντικό παράγοντα αποτελούν οι συνολικές εκπομπές αερίων.

5.1 Εκπεμπόμενοι ρύποι

5.1.1 Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)

Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι ένα αέριο άχρωμο, άοσμο και άγευστο. Είναι όμως ένα πολύ δραστικό δηλητήριο και σε συγκεντρώσεις πάνω από 0,3% κ.ο. προκαλεί θάνατο μέσα σε διάστημα 30 λεπτών. Αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν της οξειδωσης του άνθρακα και προέρχεται από ατελή καύση ή σαν προϊόν ατελών ζυμώσεων και μερικής οξειδωσης υδρογονανθράκων.

Ο κινητήρας ντήζελ λειτουργεί με πολύ υψηλές σχέσεις αέρα - καυσίμου με αποτέλεσμα να υπάρχει πάντα διαθέσιμη ποσότητα στο θάλαμο καύσης. Επειδή όμως ο χρόνος ψεκασμού δεν είναι μηδενικός, ενώ και η ποιότητα του εκνεφώματος δεν είναι πάντα η επιθυμητή, δημιουργούνται κάποιες περιοχές πλούσιου μίγματος, στις οποίες δεν επέρχεται πλήρης οξείδωση του καυσίμου. Για τον λόγο αυτό παρατηρούνται εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα στους ντήζελοκινητήρες.

Ομοίως και στην περίπτωση του βιοντήζελ οι εκπομπές του μονοξειδίου του άνθρακα προέρχονται από τους μερικώς καμένους εστέρες. Υπό τις ίδιες συνθήκες, στον ίδιο κινητήρα το βιοντήζελ μειώνει τις εκπομπές CO κατά 47% περίπου σε σχέση με το συμβατικό ντήζελ. Η μείωση αυτή οφείλεται στην υψηλότερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο και στο μεγαλύτερο αριθμό κετανίου του βιοντήζελ, γεγονός που ευνοεί την τέλεια καύση ως προς την ατελή.

5.1.2 Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂)

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι επίσης άοσμο και άγευστο. Είναι το αέριο προϊόν τέλει καύσης κάθε οργανικής ένωσης. Είναι από τα κύρια αέρια που δημιουργούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η αύξηση της συγκέντρωσης του στην ατμόσφαιρα οφείλεται κατά κύριο λόγο στη χρήση των καυσίμων. Οι ποσότητες που εκπέμπονται εξαρτώνται από το είδος καυσίμου που χρησιμοποιείται και την αναλογία ατόμων άνθρακα/υδρογόνου του. Η συγκέντρωσή του αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που απασχολούν την σύγχρονη οικολογία καθώς οι προβλέψεις για το μέλλον, ειδικά στα αστικά κέντρα, είναι αποθαρρυντικές.

Γενικά έχει αποδειχθεί ότι η χρήση καυσίμων που προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες (βιομάζα), όπως το βιοντήζελ, συμβάλλει θετικά στον περιορισμό των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, όχι όμως τόσο όσο συμβάλλει στον περιορισμό των εκπομπών του CO.

5.1.3 Οξείδια του αζώτου (NO_x)

Τα οξείδια NO και NO₂ του αζώτου (συνολικά NO_x) παίζουν σημαντικό ρόλο στις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα, καθώς συμμετέχουν στον σχηματισμό του φωτοχημικού νέφους και της όξινης βροχής. Εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από μικροβιακές δραστηριότητες στο έδαφος και ηλεκτρικές εκκενώσεις (αστραπές, κεραυνοί) αλλά και από ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως καύση καυσίμων και βιομάζας και χρήση λιπασμάτων.

Το μονοξείδιο του αζώτου αποτελεί το 90-95% των συνολικών εκπομπών οξειδίων του αζώτου στην ατμόσφαιρα, αλλά οξειδώνεται πολύ εύκολα σε διοξείδιο του αζώτου.

Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες παράγουν περισσότερο από το 50% των οξειδίων του αζώτου που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα. Η χρήση καυσίμων παράγει οξείδια αζώτου λόγω οξείδωσης του αζώτου του καυσίμου και λόγω θέρμανσης του αέρα σε θερμοκρασίες άνω των 1700°C.

Τόσο το μονοξείδιο όσο και το διοξείδιο του αζώτου είναι τοξικά αέρια. Το μονοξείδιο του αζώτου όταν εισέλθει στον οργανισμό μετατρέπεται σε νιτρίτη που οξειδώνει το σίδηρο της αιμογλοβίνης και μειώνει την ικανότητα μεταφοράς οξυγόνου από το αίμα. Το διοξείδιο του αζώτου προκαλεί αναπνευστικά προβλήματα, προβλήματα στα νεφρά, στους πνεύμονες, στα ερυθρά αιμοσφαίρια ακόμη και στο ανοσοποιητικό σύστημα.

Η χρήση βιοντίζελ παρουσιάζει γενικά αυξημένες εκπομπές NO_x σε σχέση με τις αντίστοιχες του συμβατικού ντίζελ. Αυτό οφείλεται κυρίως στις αυξημένες θερμοκρασίες καύσης των εστερικών καυσίμων που παρατηρούνται λόγω παρουσίας οξυγόνου στο μόριό τους (η οποία ευθύνεται και άμεσα λόγω ευκολότερης αντίδρασης με το άζωτο) και στην μειωμένη καθυστέρηση ανάφλεξης λόγω αυξημένου αριθμού κετανίου. Το μειονέκτημα αυτό μπορεί να διορθωθεί με μια καθυστέρηση έναρξης της ανάφλεξης, πράγμα που επιτυγχάνεται με μια καθυστέρηση έναρξης ψεκασμού.

5.1.4 Οξείδια του θείου (SO_x)

Τα οξείδια του θείου που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα είναι κατά κύριο λόγο διοξείδιο του θείου (SO₂) και σε μικρότερο ποσοστό τριοξείδιο του θείου (SO₃). Η αύξηση των εκπομπών διοξειδίου του θείου έχει ακολουθήσει την αύξηση εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα.

Το διοξείδιο του θείου είναι φυτοτοξικό επειδή καταστρέφει τη χλωροφύλλη των φυτών. Το τριοξείδιο του θείου ενυδατώνεται με τη βροχή σε θειικό οξύ και αυξάνει τη διάβρωση του εδάφους και των κτηρίων, ενώ προσβάλλει και τα φυτά. Εκτιμάται ότι το 50% του διοξειδίου του θείου μετατρέπεται σε θειικά. Η μετατροπή αυτή γίνεται κατά κύριο λόγο στα σύννεφα.

Σχετικά με τις εκπομπές των οξειδίων του θείου, το βιοντήζελ παρουσιάζει σημαντικό πλεονέκτημα, καθώς εμφανίζει μηδενικές τιμές εκπομπών λόγω της σχεδόν μηδενικής περιεκτικότητάς του σε θείο. Κατά τις περιπτώσεις χρήσης του σε μίγματα με ντίζελ, οι εκπομπές αυτές είναι μειωμένες ανάλογα με τον βαθμό ανάμιξης.

5.1.5 Υδρογονάνθρακες (HC)

Οι εκπομπές υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα χαρακτηρίζονται σαν μεθάνιο και σαν υδρογονάνθρακες εκτός μεθανίου (NMHC). Ένα μέρος ανθρωπογενών εκπομπών προέρχεται από την καύση καυσίμων σε κινητήρες οχημάτων. Οι εκπεμπόμενοι υδρογονάνθρακες (κυρίως αλκάνια και αλκένια) αποτελούν έναν από τους βασικότερους παράγοντες στην δημιουργία του φωτοχημικού νέφους. Το μεθάνιο συμβάλλει κατά πολύ στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Στα καυσαέρια ανιχνεύονται συνήθως και υδρογονάνθρακες που δεν περιέχονται στο καύσιμο, οι οποίοι προέρχονται από διάσπαση μορίων του καυσίμου που δεν οξειδώθηκαν εντελώς. Στις εκπομπές των υδρογονανθράκων ανήκουν και οι εκπομπές μονοαρωματικών

υδρογονανθράκων (βενζόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο, τολουόλιο), οι οποίες είναι τοξικές και υπεύθυνες για πολλές διαταραχές στην υγεία.

Η χρήση βιοντίζελ μειώνει κατά πολύ τους εκπεμπόμενους υδρογονάνθρακες (παραφινικούς ή μονοαρωματικούς) σε σχέση με το ντίζελ. Κυριότερος λόγος είναι η αυξημένη περιεκτικότητα σε οξυγόνο, η οποία ελαχιστοποιεί την έκταση της ατελούς καύσης.

5.1.6 Αιθάλη - Καπνός - Σωματίδια (PM)

Σαν καπνός ορίζονται τα σωματίδια συμπεριλαμβανομένων σωματιδίων και εκνεφωμάτων που βρίσκονται σε αιώρηση στα καυσαέρια και απορροφούν, διαθλούν ή ανακλούν φως. Ο καπνός αποτελείται κατά κύριο λόγο από σωματίδια αιθάλης, ουσιαστικά πρόκειται για σωματίδια ελεύθερου άνθρακα.

Ο σχηματισμός αιθάλης γίνεται στο πρώτο στάδιο της καύσης, όταν υπάρχει φλόγα διάχυσης. Στην περίοδο αυτή η φλόγα είναι πολύ φωτεινή, ένδειξη ύπαρξης ελεύθερου άνθρακα. Ένα πολύ μικρό μέρος του άνθρακα αυτού δεν προλαβαίνει να καεί σχηματίζοντας έτσι αιθάλη μέσω πολύπλοκων διεργασιών πυρόλυσης, πολυμερισμού και μερικής οξειδωσης. Ο χρονισμός ψεκασμού του καυσίμου, η καλή εκνέφωση του καυσίμου, η καλή ανάμιξη με τον αέρα, η πίεση ψεκασμού και η γεωμετρία του θαλάμου καύσης είναι παράγοντες που επηρεάζουν τον σχηματισμό της αιθάλης. Οι κύριες φάσεις σχηματισμού της αιθάλης είναι τρεις : σχηματισμός μικρών πυρήνων, αρχική συσσωμάτωση και αύξηση μεγέθους και η δημιουργία των ακόμη μεγαλύτερων αδρομερών.

Τα εκπεμπόμενα σωματίδια σχηματίζονται από οργανικά και ανόργανα υλικά που εισέρχονται στον κινητήρα με το καύσιμο και τον αέρα. Τα πολύ μικρά σωματίδια αιθάλης που δημιουργούνται κατά την καύση λειτουργούν ως πυρήνες συσσωμάτωσης δημιουργώντας έτσι τα σωματίδια που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα. Σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό και την ανάπτυξη των σωματιδίων παίζουν οι αντιδράσεις πυρόλυσης.

Τα σωματίδια είναι τόσο μικρά που μπορούν να διαπεράσουν το αναπνευστικό σύστημα των ανθρώπων ή ζωικών πνευμόνων και εγκαθίστανται στην πνευμονική περιοχή όπου μπορούν να προκαλέσουν βλάβες.

Το βιοντήζελ επιτυγχάνει σημαντική μείωση στις εκπομπές σωματιδίων με αποτέλεσμα να φτάνουν μόλις το 47% του συμβατικού ντίζελ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1 Σκοπός

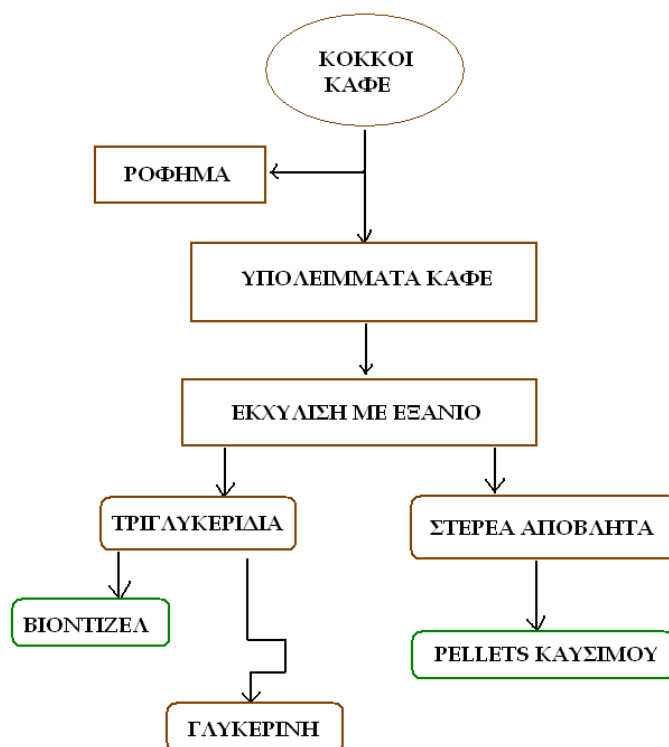
Σκοπός της πειραματικής άσκησης ήταν η αξιοποίηση παραπροϊόντων καφέ προς χρήση τους ως στερεό και υγρό καύσιμο. Κατά τη διάρκεια της παρούσας μελέτης το εξαγόμενο από τα απόβλητα του καφέ λάδι αναμίχθηκε με ηλιέλαιο και άλλα μαγειρεμένα λάδια για την παραγωγή βιοντήζελ. Στο τέλος κάθε πειραματικής προσπάθειας μετρήθηκαν οι σχετικές με το βιοντήζελ ιδιότητες. Επιπλέον απαραίτητη θεωρήθηκε και η μέτρηση της απόδοσης σε λάδι των υπολειμμάτων καφέ.

6.2 Πειραματική διαδικασία εξαγωγής ελαίου από υπολείμματα καφέ με εκχύλιση

Το διάγραμμα ροής που ακολουθείται για την παραγωγή βιοντήζελ από καφέ περιλαμβάνει τα εξής στάδια :

- Ξήρανση υπολειμμάτων καφέ
- Εκχύλιση με εξάνιο
- Διήθηση εκχυλίσματος
- Απόσταξη διαλύματος
- Μετεστεροποίηση διαλύματος τριγλυκεριδίων

Άλλα προϊόντα, όπως pellets καυσίμου, μπορούν επίσης να επιτευχθούν από την απόβλητη πρώτη ύλη.



Σχήμα 1. Σχηματική παράσταση της μεθόδου παραγωγής βιοντήζελ από υπολείμματα καφέ.

6.2.1 Ξήρανση του καφέ

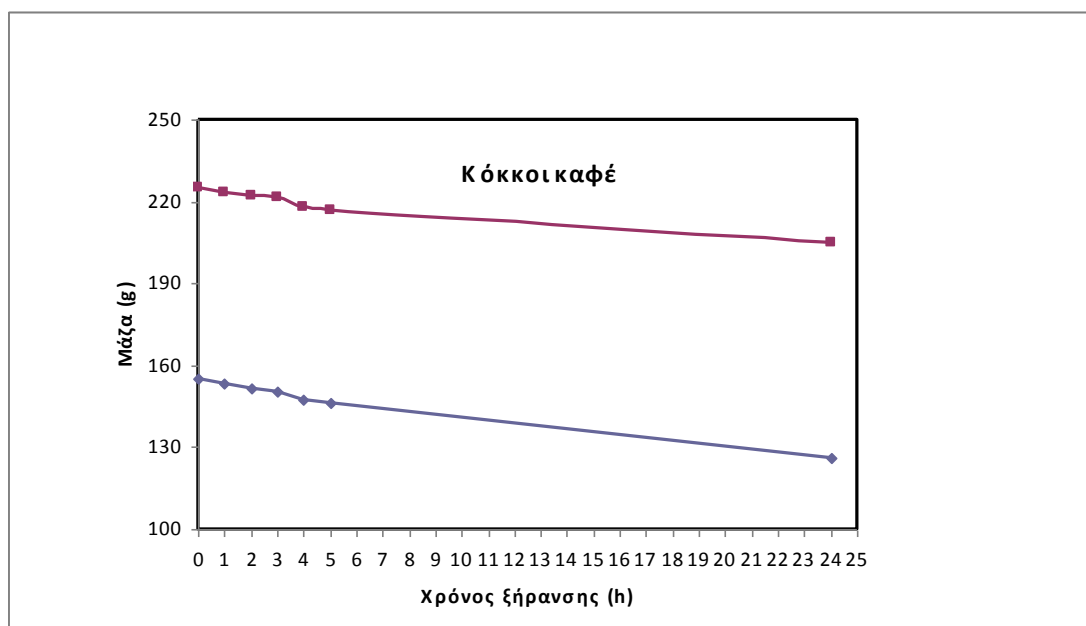
Μετά την παραλαβή των υπολειμμάτων καφέ espresso ακολουθεί η ξήρασή του. Η ξήρανση του καφέ συνεπάγεται σε μείωση του ποσοστού υγρασίας στο λάδι που θα εκχυλιστεί από αυτόν. Η υγρασία είναι ένα βασικό αλλά ανεπιθύμητο συστατικό που συναντάται στην συγκεκριμένη πρώτη ύλη καθώς και στο παραγόμενο λάδι. Η αποφυγή της καθίσταται απαραίτητη αφού είναι υπεύθυνη για την δημιουργία σαπώνων και γαλακτωμάτων κατά την διάρκεια της μετέπειτα διαδικασίας μετεστεροποίησης.

Συγκεκριμένη ποσότητα υπολειμμάτων καφέ ζυγίζεται και εισάγονται στον φούρνο θερμοκρασίας 105°C. Η θερμοκρασία αυτή είναι η κατάλληλη για την εξάτμιση του νερού. Ανά μια ώρα το δείγμα επαναζυγίζεται για να διαπιστωθεί αν απομακρύνεται υγρασία και σε ποιον βαθμό. Όταν για δυο διαδοχικές μετρήσεις η τιμή του βάρους παρέμεινε σταθερή, τότε θεωρείται ότι

η ξήρανση είχε ολοκληρωθεί. Με βάση τις καταγεγραμμένες μετρήσεις συμπεραίνεται ότι 24 ώρες είναι ικανοποιητικός χρόνος για πλήρη ξήρανση περίπου 150-200g καφέ. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται κάποιες μετρήσεις που έγιναν σε διαφορετικές ποσότητες καφέ :

Πίνακας 1: Αποτελέσματα ξήρανσης καφέ ανά ώρα

Καφές προς ξήρανση			
Ωρα	m1 (g)	m2 (g)	m3 (g)
Αρχική μάζα	155,3	225,1	276,6
1 ^η	153,4	223,1	
2 ^η	151,6	222,0	
3 ^η	150,1	221,4	
4 ^η	147,6	217,7	
5 ^η	146,0	216,9	
24 ^η	126	205	164
Ποσοστό υγρασίας	18,87 %	8,9%	40,7%



Διάγραμμα 1: Σχέση μάζας καφέ με τον χρόνο ξήρανσης.

Στο διάγραμμα 1 παρουσιάζεται η μεταβολή της μάζας του καφέ, που υφίσταται ξήρανση, με την πάροδο του χρόνου.

Όπως είναι φανερό, η μάζα του καφέ μειώνεται σταδιακά έως ότου σταθεροποιηθεί μετά από περίπου 15 ώρες. Συνεπώς, ένα εικοσιτετράωρο θεωρείται αρκετό για την πλήρη ξήρανση 150 - 200 g καφέ.

6.2.2 Εκχύλιση

Η διαδικασία της εκχύλισης πραγματοποιήθηκε με την χρήση της διάταξης Soxhlet. Η μέθοδος της Soxhlet είναι το πιο σύνηθες παράδειγμα μιας ημισυνεχόμενης μεθόδου που εφαρμόζεται για την απόσπαση λιπιδίων από τρόφιμα. Σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας της, αποσπώνται έλαια και λίπη από στερεά υλικά με επαναλαμβανόμενες εκπλύσεις με κάποιον οργανικό διαλύτη, συννηθέστερα εξάνιο ή πετρελαϊκό αιθέρα, υπό αναρροή με χρήση κατάλληλων υλικών.



Εικόνα 1. Διάταξη εκχύλισης υπολειμμάτων καφέ

Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται επιλέγεται με βάση ορισμένες προϋποθέσεις :

- ✓ Να μην είναι διαβρωτικός
- ✓ Να είναι άφλεκτος
- ✓ Να είναι μη τοξικός
- ✓ Να είναι σχετικά καθαρός και φθηνός
- ✓ Να έχει καλή διαλυτική ικανότητα για τα λιπαρά σώματα, όχι όμως για τις ξένες ουσίες
- ✓ Να είναι χημικά σταθερός και να απομακρύνεται εύκολα κατά το στάδιο της απόσταξης
- ✓ Να έχει μικρότερο σημείο βρασμού από αυτό του νερού σε ατμοσφαιρική πίεση καθώς και από το σημείο βρασμού των οργανικών ενώσεων που μας ενδιαφέρουν

Στα πειράματά μας το διαλυτικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το εξάνιο. Το εξάνιο αν και εύφλεκτο, είναι αρκετά εκλεκτικός διαλύτης, απομακρύνεται εύκολα από το εκχύλισμα και είναι σχετικά φθηνό.

Σημειωτέον, το ποσοστό της απόδοσης μιας εκχύλισης που διεξάγεται στην συσκευή Soxhlet δεν εξαρτάται μόνο από την διαλυτότητα των οργανικών συστατικών στο διαλύτη αλλά συσχετίζεται και με την διαδικασία της εκχύλισης, η οποία εξαρτάται από την ευκολία της διείσδυσης του διαλύτη στο στερεό δείγμα. Επίσης, εξαρτάται από τον διαλύτη που χρησιμοποιείται, από την θερμοκρασία διεξαγωγής της εκχύλισης, από τον συνολικό χρόνο εκχύλισης, από τον κύκλο ζωής της συσκευής και από το είδος (διάμετρος) του ψυκτήρα που χρησιμοποιείται. Συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερη είναι η διάμετρος του ψυκτήρα τόσο μικρότερη είναι η ταχύτητα των ατμών του διαλύτη, που διέρχονται μέσα από αυτόν για να ψυχθούν και επομένως μικρότερες απώλειες του διαλύτη.

Κατά τη διαδικασία της εκχύλισης το δείγμα του ξηραμένου καφέ αρχικά τοποθετείται σε κατάλληλη, πορώδη, κυλινδρική θήκη (χαρτούζα). Στη

συνέχεια η χαρτούζα τοποθετείται στο θάλαμο εκχύλισης, ο οποίος βρίσκεται πάνω από μια σφαιρική φιάλη η οποία περιέχει τον διαλύτη. Επάνω από τον θάλαμο υπάρχει ένας ψυκτήρας, ο οποίος λειτουργεί ως συμπυκνωτήρας για τους ατμούς του διαλύτη. Ο ψυκτήρας λειτουργεί κατά ομορροή και με ψυκτικό υγρό το νερό. Η σφαιρική φιάλη θερμαίνεται, ο διαλύτης εξατμίζεται και οι ατμοί του ανεβαίνουν έως τον ψυκτήρα όπου υγροποιούνται και υπό μορφή σταγόνων πέφτουν στον θάλαμο εκχύλισης όπου και βρίσκεται το δείγμα. Ο θάλαμος εκχύλισης είναι κατασκευασμένος με τέτοιο τρόπο ώστε μόλις ο υγρός διαλύτης που περικλείει το δείγμα υπερβεί ένα όριο να υπερχειλίζει και να ρέει πάλι προς την σφαιρική φιάλη. Με τον τρόπο αυτό το έλαιο που είχε διαλυθεί κατά την επαφή του με τον οργανικό διαλύτη στον θάλαμο εκχύλισης παρασύρεται προς τη σφαιρική φιάλη. Ο διαλύτης συνεχίζει να εξατμίζεται, ενώ εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς στα σημεία ζέσεως του ελαίου με τον διαλύτη, το έλαιο παραμένει στην σφαιρική φιάλη. Είναι σημαντικό να παραμένει κάποια ποσότητα διαλύτη στη σφαιρική φιάλη ώστε να μην υπερθερμανθεί το λάδι. Στο τέλος της διαδικασίας εκχύλισης η σφαιρική φιάλη που περιέχει το μίγμα ελαίου-διαλύτη αφαιρείται και το διάλυμα οδηγείται προς απόσταξη.

Η θερμοκρασία στην οποία διεξάγεται η εκχύλιση αντιστοιχεί στο σημείο βρασμού του διαλύτη. Σε θερμοκρασία μικρότερη από το σημείο βρασμού του η εκχύλιση θα ήταν αδύνατη, ενώ σε θερμοκρασία μεγαλύτερη η εκχύλιση διεξάγεται με γρήγορους ρυθμούς αλλά με τους εξής κινδύνους :

- μεγαλύτερη απώλεια διαλύτη από το πάνω μέρος της διάταξης που παραμένει ανοιχτό καθ' όλη την διάρκεια της διεργασίας
- διάσπαση των απλών δεσμών των λιπαρών οξέων, με αποτέλεσμα να έχουμε μικρότερα μόρια (πυρόλυση των λιπαρών οξέων)
- αν η θερμοκρασία φτάσει τους 100 °C τότε το ελεύθερο νερό που θα έχει απομείνει στον καφέ θα αρχίζει να εξατμίζεται σιγά-σιγά, με αποτέλεσμα να έχουμε μειωμένη ανάκτηση ελαίου λόγω σχηματισμού γαλακτώματος από την παρουσία υγρασίας στο λάδι.

Στην παρούσα εργασία η εκχύλιση διεξήχθη στην θερμοκρασία των 64 °C, η οποία και αντιστοιχεί στο σημείο βρασμού του εξανίου. Η όλη διαδικασία της εκχύλισης διαρκούσε περίπου τρεις ώρες. Η ολοκλήρωση της εκχύλισης θεωρείται από τη στιγμή που δεν παρατηρείται κιτρινισμός του διαλύτη στο εκχύλισμα που βγαίνει από την χαρτούζα. Σε κάθε εκχύλιση η χαρτούζα που χρησιμοποιείται πρέπει να είναι καθαρισμένη από κάθε είδους εκχυλισμένου καφέ, όπως επίσης και απόλυτα στεγνή.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται επαναλαμβανόμενες μετρήσεις της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης των υπολειμμάτων καφέ :

Πίνακας 2. Αποτελέσματα μετρήσεων Α.Θ.Δ. σε υπολείμματα καφέ.

Μετρήσεις	Α.Θ.Δ. (MJ/kg)
1 ^η	21,07
2 ^η	22,08
3 ^η	21,68
4 ^η	20,83
5 ^η	20,79
M.O.	21,29

Πίνακας 3. Τιμές Α.Θ.Δ. άλλων στερεών καυσίμων.

Δείγμα	Α.Θ.Δ. (MJ/kg)
Λιγνίτης	16,30
Κοκ	28 - 31
Λιθάνθρακας	23,3 - 24,9

(21)

Παρατηρώντας τα δεδομένα του τελευταίου πίνακα και συγκρίνοντας την τιμή της ανώτερης θερμογόνου δύναμης των υπολειμμάτων καφέ με τις αντίστοιχες τιμές των λιγνίτη, κοκ και λιθάνθρακα, τριών στερεών καυσίμων που παράγουν υψηλά ποσοστά ενέργειας, γίνεται φανερό ότι το ενεργειακό περιεχόμενο του καφέ είναι αρκετά υψηλό.

Επιπλέον, εισάγοντας μια ποσότητα υπολειμμάτων καφέ σε φούρνο θερμοκρασίας 740 °C για περίπου 24 ώρες, υπολογίστηκε το τελικό ποσοστό τέφρας κατά βάρος (w/w). Συνεχόμενες μετρήσεις έδειξαν το ίδιο αποτέλεσμα τέφρας της τάξης του 1,5% w/w. Αυτό σημαίνει ότι οι υδρογονάνθρακες που περιέχονται στον καφέ βρίσκονται σε υψηλά ποσοστά, σε αντίθεση με τα ανόργανα συστατικά.

Το υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο του καφέ σε συνδυασμό με το χαμηλό ποσοστό τέφρας που παρουσιάζει, τον καθιστούν κατάλληλο ως στερεό καύσιμο.

6.2.3 Διήθηση

Επειδή το εκχύλισμα του λαδιού είναι πιθανό να περιέχει διάφορα αιωρούμενα σωματίδια που προέρχονται είτε από την χαρτούζα είτε από τους κόκκους καφέ είναι απαραίτητο πριν προχωρήσει η διαδικασία στο επόμενο στάδιο να απομακρυνθούν τέτοιου είδους ανεπιθύμητα στερεά. Η διήθηση υπό κενό είναι η κατάλληλη διαδικασία για να επιτευχθεί καθαρισμός του ελαίου από στερεές προσμείξεις. Χρησιμοποιώντας διηθητικό χαρτί σε χωνί Büchner και εφαρμόζοντας κενό σε μια κωνική φιάλη, αποχύνεται με αργό ρυθμό το εκχυλισμένο λάδι. Είναι σημαντικό να εφαρμοσθεί καλά το κενό στην φιάλη έτσι ώστε να έχουμε καλύτερη κατακράτηση σωματιδίων.

6.2.4 Απόσταξη

Το επόμενο στάδιο είναι ο διαχωρισμός του ελαίου από το εκχύλισμα. Αυτό επιτυγχάνεται με απόσταξη του διαλύτη, εξανίου, διαδικασία σχετικά εύκολη αφού το εξάνιο είναι μια αρκετά πτητική ένωση.

Η απόσταξη πραγματοποιείται σε έναν περιστροφικό εξατμιστήρα (rotating evaporator). Αποτελείται από ένα λουτρό νερού, από τον κινητήρα

που περιστρέφει την φιάλη με το εκχύλισμα, από έναν ψυκτήρα και μια δεύτερη φιάλη συλλογής του αποστάγματος (εξανίου). Ο περιστροφικός εξάτμιστήρας είναι μια μονάδα απόσταξης με περιστρεφόμενη σφαιρική φιάλη. Με τον τρόπο αυτό η απόσταξη γίνεται γρηγορότερα σε σχέση με μια σταθερή φιάλη. Η περιστροφή μεταφέρει ένα λεπτό στρώμα του υγρού σε όλη την επιφάνεια της φιάλης αυξάνοντας έτσι το ρυθμό μεταφοράς θερμότητας από το λουτρό και κατά συνέπεια και το ρυθμό εξάτμισης του διαλύτη. Επίσης η λειτουργία του ψυκτήρα υπό κενό εξασφαλίζει ένα μικρότερο σημείο ζέσης του διαλύτη επιταχύνοντας περαιτέρω την διαδικασία της εξάτμισης. Η θερμοκρασία του υδατόλουτρου ρυθμίζεται από έναν θερμοστάτη και οι στροφές του κινητήρα από βαθμονομημένο διακόπτη. Η διεργασία της συγκεκριμένης απόσταξης υπό κενό απαιτεί μεγάλη προσοχή γιατί υπάρχει κίνδυνος αναρρόφησης του δείγματος. Να σημειωθεί ότι ο ψυκτήρας που χρησιμοποιείται για την υγροποίηση ατμών του διαλύτη λειτουργεί κατ'αντιρροή. Επιπλέον, πρέπει να τονιστεί ότι οι δυο φιάλες που χρησιμοποιούνται στην μονάδα απόσταξης είναι απαραίτητο να ενώνονται με απόλυτη ασφάλεια με τους υποδοχείς τους για αποφυγή τυχόν σπασίματος.

Το δοχείο συλλογής του διαλύτη μετά το πέρας της απόσταξης αφαιρείται από την διάταξη και ο διαλύτης είναι έτοιμος για επαναχρησιμοποίηση. Στη συνέχεια ανεβάζουμε την θερμοκρασία στους 100 °C έτσι ώστε να είμαστε σίγουροι ότι έχει απομακρυνθεί κάθε ίχνος διαλύτη αλλά και υγρασίας.

Τέλος, ζυγίζεται η ποσότητα του λαδιού που λαμβάνεται μετά την απόσταξη και υπολογίζεται η απόδοσή του από την ποσότητα καφέ που χρησιμοποιήθηκε στην εκχύλιση.

6.2.5 Πειραματική διαδικασία παραγωγής βιοντήζελ μέσω μετεστεροποίησης ελαίων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί λεπτομερώς και στο κεφάλαιο 3, η διαδικασία παραγωγής βιοντήζελ πραγματοποιείται μέσω αλκαλικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης του ελαίου.

Στην συγκεκριμένη μελέτη ως πρώτη ύλη για τη μετεστεροποίηση έχουμε το λάδι, το οποίο παρήχθη από υπολείμματα καφέ μηχανής espresso, ηλιέλαιο καθώς και μαγειρεμένα λάδια που συλλέχθηκαν από νοικοκυριά και εστιατόρια και το μίγμα αυτών. Ενώ, η αλκοόλη που χρησιμοποιήθηκε για την αντίδραση είναι η μεθανόλη (CH_3OH) και ο καταλύτης το καυστικό νάτριο (KOH).

Κατ' αρχήν ζυγίζεται μια επαρκής ποσότητα λαδιού (>30g) μέσα σε μια σφαιρική φιάλη και κατόπιν θερμαίνεται στους 60 °C για λίγα λεπτά. Εν τω μεταξύ σε ένα ποτήρι ζέσεως αναμιγνύεται μια ποσότητα μεθανόλης σύμφωνα με την επιθυμητή αναλογία (συνήθως 7-9:1) με τον καταλύτη (KOH), ανάλογα πάλι με το ποσοστό που επιλέγεται (0,5-1%). Το μίγμα μεθανόλης - καυστικού νατρίου τίθεται σε ανάδευση έως ότου δημιουργηθεί ομοιογενές διάλυμα. Στη συνέχεια προστίθεται το διάλυμα μεθανόλης - KOH στην σφαιρική φιάλη που περιέχει το ήδη θερμό λάδι. Η φιάλη ενώνεται με έναν ψυκτήρα, ο οποίος υγραποιεί τους ατμούς της μεθανόλης και τους επιστρέφει στην φιάλη, και ρυθμίζεται ανάδευση στις 600στρ/λεπτό και θερμοκρασία στους 65-70 °C. Η αντίδραση της μετεστεροποίησης αρχίζει και αφήνεται να ολοκληρωθεί για περίπου μιάμιση ώρα. Μετά το πέρας της αντίδρασης αποσυναρμολογείται η διάταξη, το διάλυμα της σφαιρικής φιάλης μεταφέρεται σε μια διαχωριστική χοάνη και αφήνεται να ηρεμήσει για αρκετή ώρα. Έπειτα, αφού παρατηρηθεί ο σχηματισμός δυο φάσεων, μιας σκούρας καφέ στο κάτω μέρος και μιας σε κίτρινη απόχρωση στο πάνω μέρος, στην χοάνη, αφαιρείται η κάτω σκούρα φάση η οποία αποτελεί την γλυκερίνη. Ακολουθούν συνεχείς εκπλύσεις με χλιαρό αποιονισμένο νερό της πάνω φάσης που παρέμεινε στην χοάνη και αποτελεί τους παραγόμενους μεθυλεστέρες από την αντίδραση της

μετεστεροποίησης. Οι εκπλύσεις γίνονται για την απομάκρυνση του εναπομείναντος καταλύτη, σαπώνων, υπολειμμάτων γλυκερίνης και μεθανόλης. Τελευταίο στάδιο είναι η απόσταξη των μεθυλεστέρων για την απομάκρυνση της μεθανόλης σε περιστρεφόμενο εξατμιστήρα. Η απόσταξη γίνεται σε θερμοκρασία 65 (θερμοκρασία βρασμού μεθανόλης) και στο τέλος το διάλυμα αφήνεται να αποστάξει σε 100 °C έτσι ώστε να απομακρυνθεί το περιεχόμενο νερό. Αυτή η διαδικασία ακολουθήθηκε σε κάθε πείραμα.

Η μεθανόλη που αποστάζεται μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί.

Ακολούθησαν μετρήσεις των βασικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων στα προϊόντα.

6.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες εκχυλισμένου λαδιού

6.3.1 Ιξώδες και πυκνότητα

Η μέτρηση της πυκνότητας, του δυναμικού και του κινηματικού ιξώδους έγινε με χρήση αυτόματου ιξωδομέτρου Stabinger Viscometer SVM 3000 της εταιρίας ANTON PAAR (Εικόνα 1). Το σύστημα SVM 3000 διαθέτει δύο ξεχωριστές κυψελίδες ενσωματωμένες στο ίδιο μπλοκ για ταυτόχρονη μέτρηση του δυναμικού ιξώδους και της πυκνότητας σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ -20 °C - 100 °C. Από τις δύο αυτές μετρήσεις υπολογίζει αυτόματα το κινηματικό ιξώδες από την παρακάτω εξίσωση:

$$\rho = \frac{\eta}{\nu}$$

όπου: ν - κινηματικό ιξώδες

η - δυναμικό ιξώδες

ρ - πυκνότητα του υγρού

Τα χαρακτηριστικά του συστήματος έχουν ως εξής:

- Εύρος μέτρησης : 0.2 έως 10.000 mPa.s για το δυναμικό ιξώδες
0.2 έως 10.000 mm²/s για το κινηματικό ιξώδες
0.65 έως 2 g/cm³ για την πυκνότητα
- 40 έως + 100 °C για τη θερμοκρασία
- Ανάλυση : πέντε (5) ψηφία για το ιξώδες
- g/cm³ για την πυκνότητα
- °C για τη θερμοκρασία
- Ελάχιστη ποσότητα δείγματος περίπου 3 ml και για τις δύο κυψελίδες.
- Τυπικός χρόνος ανάλυσης περίπου 1 min .
- Έξοδο RS 232 για σύνδεση με εκτυπωτή και ηλεκτρονικό υπολογιστή.
- Δυνατότητα σύνδεσης με πληκτρολόγιο.
- Ψηφιακή οθόνη ενδείξεων (VFD).
- Μνήμη που περιλαμβάνει έτοιμες μεθόδους και δυνατότητα αποθήκευσης νέων.
 - Μνήμη για αποθήκευση αποτελεσμάτων μέτρησης.
 - Δυνατότητα υπολογισμού του δείκτη ιξώδους, ο οποίος αποτελεί αυθαίρετη κλίμακα που μετράει με αριθμούς και σε σύγκριση με την ευαισθησία πρότυπων λαδιών, την ευαισθησία του ιξώδους συγκεκριμένου λαδιού απέναντι στις μεταβολές της θερμοκρασίας. Δηλαδή μετράει το πόσο αλλάζει το ιξώδες ενός λαδιού σε σύγκριση με άλλα λάδια για μια δεδομένη μεταβολή της θερμοκρασίας.



Εικόνα 1: Ιξωδόμετρο Stabinger SVM 3000

Αυτή η μέθοδος ορίζει λεπτομερώς μια διαδικασία για την ταυτόχρονη μέτρηση του κινηματικού ιξώδους (ν) και της πυκνότητας (ρ), υγρών πετρελαϊκών δειγμάτων και δειγμάτων ακατέργαστων ελαίων. Το κινηματικό ιξώδες υπολογίζεται μέσω της πυκνότητας που λαμβάνεται για ένα δείγμα σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Τα υγρά που μετρώνται πρέπει να έχουν νευτωνική συμπεριφορά.

Το δυναμικό ιξώδες (η) είναι ένα μέτρο της αντίστασης που προβάλλει ένα υγρό στη ροή ή στην παραμόρφωση υπό την επίδραση διατμητικών τάσεων. Το κινηματικό ιξώδες είναι ο λόγος του δυναμικού ιξώδους προς την πυκνότητα του υγρού στην ίδια θερμοκρασία μέτρησης.

$$\nu = \eta / \rho$$

Το δείγμα εισέρχεται στα κελιά μέτρησης της συσκευής τα οποία έχουν γνωστή και σταθερή θερμοκρασία. Τα κελιά μέτρησης αποτελούνται από ένα ζεύγος περιστρεφόμενων ομόκεντρων κυλίνδρων και ένα ταλαντευόμενο σωλήνα σχήματος U. Το δυναμικό ιξώδες προσδιορίζεται από τη μεταβολή της περιστροφικής ταχύτητας του εσωτερικού κυλίνδρου υπό την επίδραση της διατμητικής τάσης του δείγματος που τον περιβάλλει. Η πυκνότητα προσδιορίζεται από την συχνότητα ταλάντωσης του σωλήνα σχήματος U και τελικά η συσκευή υποδεικνύει το κινηματικό ιξώδες και την πυκνότητα του δείγματος στη συγκεκριμένη θερμοκρασία μέτρησης η οποία θεωρείται σταθερή με σχετικό σφάλμα ± 0.005 °C.

Πειραματική διαδικασία

1) Καθαρισμός των κελιών:

- Εισαγωγή διαλύτη (τολουόλιο) μέσω του ανοίγματος εισαγωγής.
- Εισαγωγή ξηραντικού μέσου (ακετόνη).
- Ενεργοποίηση άντλησης ζεστού ρεύματος αέρα στο κελί από τη συσκευή έως ότου απομακρυνθούν και τα τελευταία ίχνη δείγματος και διαλυτών.

- Η τιμή της πυκνότητας που υποδεικνύει η συσκευή πριν την έναρξη νέας μέτρησης δεν πρέπει να ξεπερνάει τα 0.0020g/ml.

2) Ρύθμιση της θερμοκρασίας στο επιθυμητό ανάλογα με το προς μέτρηση δείγμα (15 °C για την πυκνότητα και 40 °C για το ιξώδες και για δείγμα μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων).

3) Ανακίνηση του προς μέτρηση δείγματος ώστε να γίνει ομοιογενές.

4) Εισαγωγή τουλάχιστον 3ml δείγματος με σύριγγα η οποία παραμένει στο άνοιγμα εισαγωγής της συσκευής μέχρι το τέλος της μέτρησης.

5) Εκκίνηση της λειτουργίας της συσκευής και καταγραφή των τελικών τιμών που υποδεικνύει η συσκευή.

6) Εισαγωγή 1ml επιπλέον από τη σύριγγα και επανεκκίνηση της μέτρησης. Αν οι δύο τελικές τιμές που υποδεικνύει η συσκευή διαφέρουν περισσότερο από 5% τότε επαναλαμβάνεται η διαδικασία.

7) Καθαρισμός των κελιών όπως στο πρώτο βήμα.

6.3.2 Σημείο ροής (pour point)

Η μέτρηση του σημείου ροής γίνεται με βάση τη μέθοδο ASTM D - 97. κατά τη μέθοδο αυτή το δείγμα ψύχεται υπό καθορισμένες συνθήκες και δοκιμάζεται κατά διαστήματα των αντίστοιχων σε πτώση θερμοκρασίας 3°C, για να διαπιστωθεί αν ρέει. Η κατώτατη θερμοκρασία στην οποία το λάδι εξακολουθεί να ρέει ονομάζεται σημείο ροής.

Η διαδικασία της μέτρησης πραγματοποιείται με τον ακόλουθο τρόπο: Εισάγεται το δείγμα σε δοκιμαστικό σωλήνα μέχρι τη χαρακτηριστική γραμμή. Τοποθετείται πώμα από φελλό που φέρει θερμομέτρο σε κατακόρυφη θέση στο κέντρο του. Ο υδράργυρος του θερμομέτρου βυθίζεται τόσο στο δείγμα ώστε η αρχή του τριχοειδούς να βρίσκεται 3mm κάτω από την επιφάνεια του δείγματος. Ο δοκιμαστικός σωλήνας τοποθετείται σε λουτρό ψύξης. Η διαδικασία της μέτρησης ξεκινάει σε περίπου 11°C πάνω από το αναμενόμενο σημείο ροής και παρατηρώντας τον σωλήνα κάθε 3°C. Μεγάλη προσοχή πρέπει να δοθεί από την στιγμή που δημιουργούνται κρύσταλλοι στο δείγμα, έτσι ώστε να μην αναταραχτεί το δείγμα ούτε να κουνηθεί το θερμομέτρο. Σε κάθε έλεγχο που κάνουμε, βγάζουμε τον σωλήνα από το λουτρό και τον αφήνουμε να γείρει ελαφρά για να παρατηρήσουμε αν ρέει ακόμα το λάδι. Η μέτρηση αυτή πρέπει να γίνεται γρήγορα έτσι ώστε να μην ανεβάζει θερμοκρασία το δείγμα. Μόλις το λάδι σταματήσει να ρέει όταν ο σωλήνας βρίσκεται με μικρή κλίση, τότε κρατάμε τον σωλήνα οριζόντιο για λίγα δευτερόλεπτα έτσι ώστε να επιβεβαιώσουμε την παρατήρησή μας. Εάν το λάδι κινηθεί μέσα σε αυτά τα λίγα sec, τότε συνεχίζεται κανονικά η διαδικασία του ελέγχου σημείου ροής στους επόμενους 3 °C.

6.3.3 Σημείο θόλωσης (*cloud point*)

Η μέτρηση του σημείου θόλωσης γίνεται κατά τη μέθοδο ASTM D – 2500, η οποία εφαρμόζεται σε λάδια που είναι διαφανή σε στρώμα πάχους 38mm και με σημείο θόλωσης κάτω από 49 °C. Σύμφωνα με αυτήν την μέθοδο, το δείγμα ψύχεται υπό καθορισμένες συνθήκες και εξετάζεται συστηματικά με κάθε πτώση 1 °C. Η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται το πρώτο θόλωμα αναφέρεται ως σημείο θόλωσης.

Το προς εξέταση λάδι θα πρέπει να βρίσκεται σε θερμοκρασία τουλάχιστον 15 πάνω από το αναμενόμενο σημείο θόλωσης. Επιπλέον, θα

πρέπει να απομακρυνθεί κάθε ίχνος υγρασίας με τις κατάλληλες μεθόδους, έτσι ώστε το λάδι να γίνει τελείως διαυγές.

Αρχικά εισάγεται το δείγμα του διαυγούς λαδιού στον δοκιμαστικό σωλήνα μέχρι την χαρακτηριστική γραμμή. Ο σωλήνας πωματίζεται καλά με φελλό στο κέντρο του οποίου υπάρχει θερμομέτρο, το οποίο βυθίζεται μέχρι να αγγίξει τον πυθμένα του σωλήνα. Ο σωλήνας στη συνέχεια εισάγεται σε ψυκτικό λουτρό. Με κάθε πτώση 1 βγάζουμε τον δοκιμαστικό σωλήνα εκτός λουτρού και παρατηρούμε στο φως αν εμφανίζεται κάποιο θόλωμα στον πυθμένα του. Η πορεία της μέτρησης γίνεται με γρήγορους ρυθμούς.

6.3.4 Ανώτερη θερμογόνος δύναμη

Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη ενός καυσίμου δίνει το ποσό της θερμότητας που εκλύεται κατά την καύση της μονάδας μάζας του καυσίμου. Μετρείται σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D - 2015. Κατά τη μέθοδο αυτή καίγεται μια μικρή ποσότητα δείγματος με περίσσεια οξυγόνου μέσα σε όλμο σταθερού όγκου, ο οποίος βρίσκεται βυθισμένος μέσα σε λουτρό αποσταγμένου νερού. Αναλυτικά η διαδικασία της μέτρησης γίνεται ως εξής :

Αρχικά ζυγίζουμε περίπου 0,8g του λαδιού σε μια μικρή κάψα, το οποίο το έχουμε αναδεύσει καλά. Στη συνέχεια η κάψα με το δείγμα τοποθετείται στον όλμο. Έπειτα μετράται συγκεκριμένο μήκος (περίπου 10 - 12cm) από το σύρμα ανάφλεξης και αφού σχηματιστεί σπείρα, ενώνεται με τους ακροδέκτες του θερμοιδόμετρου. Το σύρμα θα πρέπει να εφάπτεται στο δείγμα, αλλά να μην έχει καμία επαφή με τα τοιχώματα της κάψας γιατί έτσι αποφεύγεται τυχόν περιστατικό βραχυκυκλώματος. Κλείνουμε τον όλμο αεροστεγώς και του διαβιβάζουμε οξυγόνο με αργό ρυθμό μέχρι η πίεση να φτάσει στα 25bar. Κατόπιν, τοποθετούμε τον όλμο στο δοχείο θερμοιδόμετρου έτσι ώστε να στερεοποιηθεί στην ειδική βάση που υπάρχει και γεμίζουμε το δοχείο με 2l απιονισμένο νερό. Τέλος, συνδέουμε το καλώδιο απ' το οποίο θα περάσει το ρεύμα στην ειδική υποδοχή του όλμου, κλείνουμε το καπάκι του δοχείου και αφού βυθίσουμε το θερμοιδόμετρο στο λουτρό, θέτουμε σε λειτουργία την

ανάδευση. Παρατηρούμε την ένδειξη της θερμοκρασίας και σημειώνουμε την τιμή στην οποία έχει σταθεροποιηθεί το θερμόμετρο. Ακολούθως, αναφλέγουμε το δείγμα πιέζοντας τον διακόπτη στην ηλεκτρική πηγή και περιμένουμε πάλι να φτάσει σε μια τιμή το θερμόμετρο και να σταθεροποιηθεί. Εφόσον καταγράψουμε και την δεύτερη θερμοκρασία, σταματάμε την ανάδευση, βγάζουμε τον όλμο από το δοχείο θερμιδόμετρου και το εκτονώνουμε ανοίγοντας την βαλβίδα και απομακρύνοντας τα καυσαέρια. Ανοίγουμε τον όλμο και υπολογίζουμε το μήκος του σύρματος που κήκε.

Η θερμογόνος δύναμη ανοιγμένη στη μονάδα της μάζας υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο :

$$GCV(\text{kcal/kg}) = (1347 \cdot \Delta T - 2.3 \cdot \Delta l) / m_{\text{δείγμα}}$$

Όπου ΔT : η θερμοκρασιακή διαφορά σε °F

Δl : η διαφορά μήκους του σύρματος σε cm

6.3.5 Αριθμός οξύτητας

Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στην αντίδραση πλήρους εξουδετέρωσης ενός οξέος από μια βάση και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης γίνεται με τη μέτρηση του όγκου του διαλύματος του αντιδρώντος γνωστής συγκέντρωσης (**διάλυμα τιτλοδότησης**) που απαιτείται για να αντιδράσει πλήρως με συγκεκριμένη ποσότητα διαλύματος του άλλου αντιδρώντος.

Διαδικασία:

1. Σε 2 ποτήρια ζέσης των 500 ml, τοποθετούνται από 125 ml διαλύτη. Ο διαλύτης αποτελείται από 50 % ισοπροπυλική αλκόολη και 50 % τολουόλιο.

2. Στο ένα από τα δύο ποτήρια ζέσης, προστίθενται (με ιδιαίτερα μεγάλη ακρίβεια) 5 g δείγματος.

3. Κατόπιν και στα δύο ποτήρια ζέσης τοποθετούνται 2 ml φαινολοφθαλεΐνης

4. Το περιεχόμενο των ποτηριών ζέσης, τιτλοδοτείται με διάλυμα ΚΟΗ συγκέντρωσης 0,1 N, έως ότου εμφανιστεί και στα δύο δείγματα ένα ροζ χρώμα.

5. Κατόπιν, υπολογίζεται ο αριθμός οξύτητας, ο οποίος δίνεται από την σχέση:

$$A.O. = (A - B) \times N \times 56.1/W$$

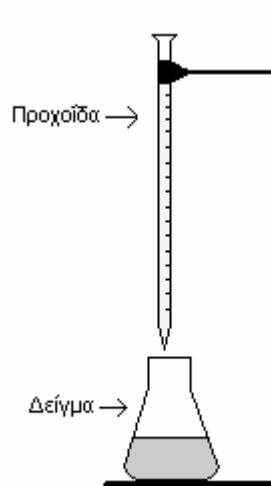
Όπου:

A - Ποσότητα διαλύματος ΚΟΗ σε ml, που απαιτείται για την εξουδετέρωση του εξεταζόμενου δείγματος.

B - Ποσότητα διαλύματος ΚΟΗ σε ml, που απαιτείται για την εξουδετέρωση του πρότυπου διαλύματος.

N- κανονικότητα διαλύματος ΚΟΗ (στην συγκεκριμένη περίπτωση 0,1)

W - Βάρος δείγματος σε gr.



Σχήμα 2: Διάταξη τιτλοδότησης

6.3.6 Ανθρακούχο υπόλειμμα

Με τον όρο ανθρακούχο υπόλειμμα ή εξανθράκωμα εννοούμε το υπόλειμμα που παραμένει από ένα δείγμα όταν αυτό υπόκειται θερμική αποσύνθεση. Το υπόλειμμα αυτό αντιπροσωπεύει μια μικρή ποσότητα βαρέων συστατικών που υπάρχουν στο καύσιμο, τα οποία κατά τη διάρκεια της καύσης δεν οξειδώνονται πλήρως, αλλά πολυμερίζονται σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης.

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του είναι η ASTM D - 4530, η οποία χρησιμοποιείται σε προϊόντα πετρελαίου τα οποία αποσυντίθενται σε ατμοσφαιρική απόσταξη και έχουν ανθρακούχο υπόλειμμα 0,10 μέχρι 30% (μάζα/μάζα). Δείγματα που έχουν ανθρακούχο υπόλειμμα μικρότερο του 0,10%, το υπόλειμμά τους υπολογίζεται με μια άλλη μέθοδο, η οποία παίρνει το 10% της ατμοσφαιρικής απόσταξης.

Κατά τη διαδικασία της μέτρησης τοποθετείται αρχικά το δείγμα σε προζυγισμένο φιαλίδιο. Η ποσότητα του δείγματος είναι γύρω στα 3 - 4g. Κατόπιν εισάγεται στον φούρνο υπολειμματος, θερμοκρασίας 550 και

παραμένει εκεί για 20min. τέλος, αφαιρείται από τον φούρνο με μια λαβίδα και αφού κρυώσει, γίνονται οι σχετικοί υπολογισμοί.

6.3.7 Σημείο ανάφλεξης

Ο προσδιορισμός του σημείου ανάφλεξης γίνεται με βάση την μέθοδο ASTM D - 93, η οποία προορίζεται κυρίως για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης των πετρελαίων εξωτερικής καύσης (μαζούτ), εσωτερικής καύσης (gas oils) και όλων των ορυκτελαίων.

Κατά τη μέθοδο αυτή το δείγμα θερμαίνεται με μικρή, σταθερή ταχύτητα και συνεχή ανάδευση. Μικρή δοκιμαστική φλόγα προσάγεται μες στο δοχείο του δείγματος κατά τακτά χρονικά διαστήματα, ενώ συγχρόνως διακόπτεται η ανάδευση.

Ως σημείο ανάφλεξης λαμβάνεται η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία η προσαγωγή της δοκιμαστικής φλόγας προκαλεί την ανάφλεξη των ατμών του δείγματος, οι οποίοι δημιουργούνται πάνω από την επιφάνειά του.

Για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης χρησιμοποιείται η συσκευή Pensky- Martens κλειστού δοχείου.

Αρχικά γεμίζουμε το δοχείο της συσκευής με το εξεταζόμενο δείγμα μέχρι την γραμμή πλήρωσης. Τοποθετούμε το κάλυμμα και το θερμόμετρο και αρχίζει η μέτρηση (με λύχνο ή ηλεκτρικό ρεύμα). Χρησιμοποιείται το θερμόμετρο ASTM P. M. low και όταν η θερμοκρασία του δείγματος φτάσει τους 100 °C, αντικαθίσταται από το θερμόμετρο ASTM P.M. High.

Η δοκιμαστική φλόγα ρυθμίζεται σε μέγεθος σφαιριδίου, διαμέτρου 4mm. Η θέρμανση γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε η θερμοκρασία να αυξάνει με ρυθμό 5-6 °C/min ή 9-11 °C/min. Ο αναδευτήρας περιστρέφεται με ταχύτητα 90 - 120 στροφές/min.

Η προσαγωγή της δοκιμαστικής φλόγας γίνεται περιστρέφοντας το κλείστρο και μετατοπίζοντας έτσι τη δοκιμαστική φλόγα προς την επιφάνεια του δείγματος. Ο χειρισμός αυτός πρέπει να γίνει μέσα σε 0,5sec. Η φλόγα

παραμένει στην κατώτερη ατή θέση επί 1sec και μετά επαναφέρεται γρήγορα στην αρχική της θέση. Η ανάδευση διακόπτεται κατά την προσαγωγή της φλόγας.

Ως σημείο ανάφλεξης λαμβάνεται η ένδειξη του θερμομέτρου όταν η προσαγωγή της φλόγας προκαλεί σαφή ανάφλεξη στο εσωτερικό του δοχείου.

6.3.8 Αριθμός ιωδίου

Ο αριθμός ιωδίου είναι η ποσότητα σε g ιωδίου που απαιτείται ανά 100g ελαίου ή λίπους, κάτω από εργαστηριακές συνθήκες. Η μέτρησή του έγινε με βάση την μέθοδο prEN 14111.

Για την μέτρηση της προσθήκης ιωδίου στους διπλούς δεσμούς πρέπει να υπάρχει περίσσεια αντιδραστηρίου και ο χρόνος επαφής να ξεπερνάει την μια ώρα. Στην περίπτωση χρήσης του θειοθειικού νατρίου, η μέτρηση του απαιτούμενου ιωδίου γίνεται διαφορετικά. Εφαρμόζοντας μια γρήγορη μέθοδο χρησιμοποιώντας άλας υδραργύρου ως καταλύτη, μπορεί να επιτευχθεί σημαντική μείωση στον χρόνο επαφής (έως και 3min). Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται στον βιομηχανικό έλεγχο της υδρογόνωσης των λιπών και ελαίων.

Η μέθοδος καθίσταται αναξιόπιστη στην περίπτωση διπλών δεσμών που βρίσκονται σε α- θέση μιας καρβονυλικής ομάδας, παρουσία συζυγίας διπλών δεσμών (στεατική παρεμπόδιση).

Να σημειωθεί ότι ο αριθμός ιωδίου ενός ελαίου ή λίπους μπορεί εύκολα να επαναπροσδιοριστεί με βάση αναλυτικές πληροφορίες, όπως είναι η σύσταση σε λιπαρά οξέα, λαμβάνοντας υπόψη τις προσθετικές ιδιότητες χαρακτηριστικών τους.

6.3.9 Περιεκτικότητα σε θείο

Ο προσδιορισμός της συνολικής περιεκτικότητα σε θείο γίνεται με τον αναλυτή ANTEK (Εικόνα 2), βασισμένη στη μέθοδο ASTM D 5623 και μπορεί να εφαρμοστεί στην περίπτωση υγρών υδρογονανθράκων με σημεία ζέσεως 50-400 °C και ιξώδη 0,2-10 cSt (mm²/s). Επίσης γίνεται χρήση της μεθόδου και για τις περιπτώσεις προϊόντων νάφθας, πετρελαϊκών αποσταγμάτων, καυσίμων κινητήρων και ελαίων με περιεκτικότητα σε θείο 1,0-8,000 mg/kg και με περιεκτικότητα σε άζωτο από 0,3-100 mg/kg.

Για να γίνει η μέτρηση το δείγμα τοποθετείται σε κατάλληλη υποδοχή σε ρεύμα αδρανούς αερίου (ήλιο ή αργό) και οδηγείται σε αυλό καύσης. Εκεί το θείο οξειδώνεται σε διοξείδιο του θείου παρουσία περίσσειας οξυγόνου. Τα αέρια της καύσης εκτίθενται σε υπεριώδη ακτινοβολία, ενώ το νερό που παράγεται κατά την καύση απομακρύνεται κατάλληλα. Το διοξείδιο του θείου (SO₂) απορροφά ενέργεια εξαιτίας της υπεριώδους ακτινοβολίας, οπότε και μετατρέπεται σε διοξείδιο του θείου διεγερμένης κατάστασης (SO₂*). Κατά την επαναφορά της διεγερμένης κατάστασης SO₂* σε μη διεγερμένη κατάσταση, εκπέμπεται φθορισμός ο οποίος ανιχνεύεται με την βοήθεια ενός φωτοπολλαπλασιαστή. Το σήμα που τελικά καταγράφεται είναι η μέτρηση του περιεχόμενου θείου στο δείγμα.



Εικόνα 2. Αναλυτής ANTEK

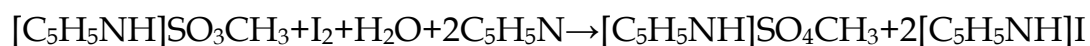
6.3.10 Περιεκτικότητα σε νερό

Χρησιμοποιείται η κουλομετρική συσκευή 831 Titrino της Metrohm. Η συσκευή έχει την δυνατότητα μέτρησης της περιεκτικότητας σε νερό, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 0.01 και 20 mg. Διαθέτει πληκτρολόγιο για την εισαγωγή των παραμέτρων μέτρησης, οθόνη LCD για την εμφάνιση των αποτελεσμάτων, θύρα RS-232 των 9 pin για την σύνδεση του οργάνου με ηλεκτρονικό υπολογιστή ή εκτοπωτή, αυτόματο δειγματολήπτη και μαγνητικό σύστημα ανάδευσης.

Μια μικρή ποσότητα προζυγισμένου δείγματος εισάγεται στη συσκευή με την βοήθεια σύριγγας, μέσω του στομίου. Στη συνέχεια το βάρος της ποσότητας εκφρασμένο σε γραμμάρια εισάγεται με την βοήθεια του πληκτρολογίου. Τέλος με το πάτημα του κουμπιού «start» αρχίζει η μέτρηση. Η τελική τιμή που λαμβάνεται είναι αυτή που αναγράφεται στην οθόνη μετά την ένδειξη «final».

Η συσκευή λειτουργεί με βάση την αντίδραση Karl Fischer και μετράει ποσότητες νερού της τάξεως του mg/lit. Εκτός από τα πετρελαιοειδή μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την ανάλυση χαρτιού, βουτύρου, ζάχαρης κ.α. Κατά την Karl Fischer όταν έχει τιτλοδοτηθεί όλο το νερό του δείγματος ένας αισθητήρας αναγνωρίζει την περίσσεια του ιωδίου, που σχηματίζεται στην άνοδο, και η τιτλοδότηση τερματίζεται. Με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης ένα mole ιωδίου αντιδρά με ένα mole νερού.

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι άνυδρα για να είναι η ανάλυση ποσοτική. Η χημική εξίσωση, με μεθανόλη και πυριδίνη, είναι:



Σε αυτήν την αντίδραση, ένα μόριο νερού αντιδρά με ένα μόριο του ιωδίου. Δεδομένου ότι η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε νερό των δειγμάτων, η ατμοσφαιρική υγρασία θα μπορούσε να αλλοιώσει τα αποτελέσματα. Ως εκ τούτου, το σύστημα είναι συνήθως απομονωμένο, με ξηραντικά μέσα. Επιπλέον, ο διαλύτης θα έχει αναμφίβολα λίγο νερό μέσα, οπότε η περιεκτικότητα του διαλύτη σε νερό πρέπει να μετράται για να αντισταθμίσει αυτή η ανακρίβεια. Τελικά η συσκευή υπολογίζει το κλάσμα μάζας του νερού (W) σαν ποσοστό % με βάση τη σχέση:

$$W = m_2 / (m_1 * 10^4)$$

Όπου:

m₁: μάζα του δείγματος που εισήχθη σε g,

m₂: μάζα νερού που υπολογίζεται από την τιτλοδότηση σε μg.



Εικόνα 3. Κουλομετρική συσκευή 831 Titrino της Metrohm

6.3.11 Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες

Η περιεκτικότητα των τελικών προϊόντων σε μεθυλεστέρες, προσδιορίστηκε σε αέριο χρωματογράφο DANI GC με ανιχνευτή FID και στήλη με διαστάσεις (μήκος 5 m, εσωτερική διάμετρο 0,25 mm και πάχος φιλμ 0,25 μm).

Σκοπός είναι να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα σε εστέρα των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων που προορίζονται για χρήση ως αμιγή βιοκαύσιμα ή ως μίγματα καυσίμων θέρμανσης με ντήζελ. Η συσκευή επιτρέπει επίσης και τον καθορισμό της περιεκτικότητας του λινολενικού οξέος, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 1% (m/m) και 15% (m/m). Η μέθοδος σύμφωνα με την οποία πραγματοποιήθηκε η μέτρηση είναι η EN14103. Αυτή η μέθοδος είναι κατάλληλη για FAMES που περιέχουν μεθυλεστέρες μεταξύ των C 14 (μυριστικός) και C 24 (λιγνοσερικός).

Πειραματική διαδικασία

Αρχικά κατασκευάζεται το πρότυπο διάλυμα επανοδακανοϊκού μεθυλίου (10mg/ml). Ζυγίζονται με ακρίβεια 500mg επανοδακανοϊκού μεθυλίου σε φιάλη των 50ml και στη συνέχεια γεμίζεται η φιάλη με επτάνιο.

Έπειτα ζυγίζονται περίπου 250mg του δείγματος και προστίθενται σε αυτό 5ml του προτύπου. Το δείγμα είναι πλέον έτοιμο προς μέτρηση. 0,1ml απαιτούνται για κάθε μέτρηση. Τέλος, λαμβάνονται τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων μέσω του υπολογιστή.

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι συνθήκες χρωματογραφίας (ενέσιμη ποσότητα, θερμοκρασία φούρνου, πίεση φέροντος αερίου και διάσπαση της ταχύτητας ροής) είναι απαραίτητο να ρυθμίζονται έτσι ώστε να απεικονιστούν σωστά οι κορυφές των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων.

6.3.12 Ψυχρό σημείο φραγής φίλτρου

Το αντιπροσωπευτικό δείγμα ψύχεται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες και σε διαστήματα του ενός βαθμού κελσίου, αναρροφάται μέσα σε σιφόνι κάτω από ελεγχόμενο κενό διαμέσου ενός τυποποιημένου φίλτρου συρμάτινου πλέγματος. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται καθώς το δείγμα συνεχίζει να ψύχεται για κάθε ένα βαθμό κελσίου χαμηλότερα από την πρώτη θερμοκρασία αναρρόφησης. Η μέτρηση συνεχίζεται μέχρι το ποσό των κρυστάλλων κεριού (αλυσίδες υδρογονανθράκων), που έχουν ξεχωρίσει από το μίγμα, να είναι επαρκές για να σταματήσει ή να επιβραδύνει τη ροή έτσι ώστε ο χρόνος που χρειάζεται για να γεμίσει το σιφόνι, να ξεπερνά τα 60sec ή το καύσιμο να μη έχει επανέλθει τελείως στο δοκιμαστικό δοχείο πριν η θερμοκρασία του εναπομείναντος καύσιμου στο δοκιμαστικό δοχείο να έχει ελαττωθεί κατά 1°C. Η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο διηθήθηκε την τελευταία φορά, καταγράφεται ως CFPP. Η μέθοδος σύμφωνα με την οποία πραγματοποιείται η μέτρηση είναι η EN116.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

7.1 Εκχύλιση

Πίνακας 4. Αποδόσεις ελαίου από υπολείμματα καφέ.

	Μάζα καφέ (g)	Τελικό λάδι (g)	Απόδοση (%)
1	95,3	8,7	9,1
2	169,8	17,5	10,3
3	507,5	60,3	11,9
4	428,7	54,3	12,7
5	98	9,6	9,8
6	630,8	83,8	13,3
7	324,6	47,4	14,7
8	421,1	55,9	13,3
9	418,3	38,7	9,3
10	210,7	25,5	12,1
11	337,4	38,8	11,5
12	426,7	51,2	12
13	530	49,7	9,4
M.O.			11,5

Με βάση τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα, η μέση απόδοση ελαίου από υπολείμματα καφέ υπολογίζεται στο 11,5%. Η τιμή αυτή έρχεται σε συμφωνία με άλλα βιβλιογραφικά αποτελέσματα αποδόσεων, που αναφέρονται σε διάφορα επιστημονικά άρθρα. (11)

Στη συνέχεια (Πίνακας 5) παρατίθενται οι μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ελαίων :

Πίνακας 5. Φυσικοχημικές ιδιότητες των ελαίων

Ιδιότητες	Μονάδες	Μέθοδος	Λάδι καφέ	Μαγειρεμένο λάδι	Ηλιέλαιο
Πυκνότητα α 15°C	g / cm ³	ISO1 2185	0,9338	0,9164	0,9220
Ιξώδες 40°C	mm ² / s	AST M D7042 D 240	46,965	39,982	32,748
Θερμογόνος Δύναμη	MJ/kg		39,49	38,41	39,97
Σημείο ροής	° C	D97	9	3	3
Σημείο θόλωσης	° C	D250 0	13	8	7
Πειεκτικότητα σε θείο	mg / kg	ISO2 0846	4,5	10	2
Αριθμός ιωδίου	gI ₂ /1 00g		82,36	96	121
Περιεκτικότη τα σε νερό	mg / kg	EN12 937	795,4	676,47	520,5
Αριθμός οξύτητας	mgKOH / g	EN14 104	0,6172	0,729	0,1683

Παρατηρείται ότι και τα τρία λάδια εμφανίζουν χαμηλό αριθμό οξύτητας. Η τιμή της συγκεκριμένης ιδιότητας καθορίζει τον τρόπο της μετέπειτα διαδικασίας παραγωγής βιοντήζελ. Οι αντίστοιχες τιμές των λαδιών βρίσκονται εντός επιθυμητών ορίων ($0,5 < A.O. < 1$) και συνεπώς επιτρέπουν την άμεση μετεστεροποίησή τους προς παραγωγή βιοντήζελ, χωρίς να μεσολαβήσει περεταίρω εξευγενισμός τους.

Επίσης, εντοπίζονται διαφορές στον αριθμό ιωδίου των τριών λαδιών. Ο αριθμός ιωδίου εκφράζει την περιεκτικότητα σε ακόρεστα λιπαρά οξέα στο λάδι και σχετίζεται άμεσα με το σημείο ροής. Το ηλιέλαιο καθώς και το μαγειρεμένο λάδι έχοντας υψηλότερες τιμές αριθμού ιωδίου (121 και 96 αντίστοιχα), συγκριτικά με το λάδι του καφέ (82,36), παρουσιάζουν αρκετά χαμηλότερα σημεία ροής και θόλωσης.

Οι περιεκτικότητες σε θείο κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα όπως ήταν αναμενόμενο.

Τέλος, οι περιεκτικότητες σε νερό βρίσκονται κοντά στο επιτρεπόμενο όριο (500ppm), με το λάδι του καφέ να παρουσιάζει μια απόκλιση.

7.2 Πειράματα μετεστεροποίησης

Έπειτα περιγράφονται τα πειράματα που διεξήχθησαν :

Πείραμα 1

50g ηλιέλαιου αναμίχθηκαν με 12.9g μεθανόλης (σε αναλογία 7 : 1) και 0,36g KOH (0,7%).

Οι μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του προϊόντος έδειξαν τα εξής :

	FAME από ηλιέλαιο
Κινηματικό ιξώδες (mm^2/s)	4,281
Πυκνότητα (g/cm^3)	0,8860
Αρ. οξύτητας	0,1
Υγρασία (ppm)	611,6
Θερμογόνος (MJ/kg)	39,97

Πείραμα 2

30g λάδι καφέ αναμίχθηκαν με 7.9g μεθανόλης (σε αναλογία 12 : 1) και 0,34g KOH (1%).

Οι μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του προϊόντος έδειξαν τα εξής :

	FAME από λάδι καφέ
Κινηματικό ιξώδες (mm^2/s)	5,612
Ποκνότητα (g/cm^3)	0,8943
Αρ.οξύτητας	0,36
Υγρασία (ppm)	1570,5
Θερμογόνος (MJ/kg)	39,49

Πείραμα 3

Μίγμα 47.5g ηλιέλαιου(95%) και 2.5g λαδιού καφέ(5%) αναμιχθηκαν με 12.6g μεθανόλης (σε αναλογία 7 : 1) και 0,33g KOH (0,6%). Στο συγκεκριμένο πείραμα μετά την απομάκρυνση της γλυκερίνης, έγιναν εκπλύσεις με αποσταγμένο νερό και στη συνέχεια δυο εκπλύσεις με H₂SO₄ διαλυμένο σε απιονισμένο νερό, έτσι ώστε να απομακρυνθεί ολοκληρωτικά το KOH. Έπειτα φυγοκεντρήθηκε και εφόσον διαχωριστεί ακολουθεί η διαδικασία της απόσταξης.

Οι μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του προϊόντος έδειξαν τα εξής :

	FAME ηλιέλαιου -λάδι καφέ 5%
Κινηματικό ιξώδες (mm^2/s)	4,384
Ποκνότητα (g/cm^3)	0,8856
Αρ. οξύτητας	
Υγρασία (ppm)	971,9
Θερμογόνος (MJ/kg)	39,73

Πείραμα 4

Μίγμα 45g ηλιέλαιου(90%) και 5g λαδιού καφέ(10%) αναμιχθηκαν με 12.8g μεθανόλης (σε αναλογία 7 : 1) και 0,28g KOH (0,6%). Αφού

ακολουθήθηκε η γνωστή διαδικασία, στο τέλος προστέθηκε στο διάλυμα ποσότητα Na_2SO_4 υπό ανάδευση, το οποίο χρησιμοποιείται ως αφυδατικό μέσο για την απομάκρυνση του νερού από τους μεθυλεστέρες. Με διήθηση το προϊόν είναι έτοιμο προς ανάλυση.

Οι μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του προϊόντος έδειξαν τα εξής :

	FAME ηλιέλαιου - λαδιού καφέ 10%
Κινηματικό ιξώδες (mm^2/s)	4,479
Πυκνότητα (g/cm^3)	0,8863
Αρ. οξύτητας	
Υγρασία (ppm)	852
Θερμογόνος (MJ/kg)	39,70

Πείραμα 5

Μίγμα 40g ηλιέλαιου(80%) και 10g λαδιού καφέ(20%) αναμιχθηκαν με 12.6g μεθανόλης (σε αναλογία 7 : 1) και 0,31g KOH (0,6%).

Οι μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του προϊόντος έδειξαν τα εξής :

	FAME ηλιέλαιου 80%- λαδιού καφέ 20%
Κινηματικό ιξώδες (mm^2/s)	4,926
Πυκνότητα (g/cm^3)	0,8868
Αρ. οξύτητας	
Υγρασία (ppm)	920
Θερμογόνος (MJ/kg)	39,65

Πείραμα 6

Μίγμα 25g ηλιέλαιου(50%) και 25g λαδιού καφέ(50%) αναμιχθηκαν με 16.2g μεθανόλης (σε αναλογία 9 : 1) και 0,30g KOH (0,6%).

Οι μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του προϊόντος έδειξαν τα εξής :

	FAME ηλιέλαιου - λαδιού καφέ 50%
Κινηματικό ιξώδες (mm^2/s)	5,034
Πυκνότητα (g/cm^3)	0,8912
Αρ. οξύτητας	0,084
Υγρασία (ppm)	480,1
Θερμογόνος (MJ/kg)	39,44

Πείραμα 7

50g μαγειρεμένου λαδιού αναμιχθηκαν με 16.3g μεθανόλης (σε αναλογία 9 : 1) και 0,25g KOH (0,5%). Και εδώ μετά την απομάκρυνση της γλυκερίνης, έγιναν εκπλύσεις με αποσταγμένο νερό και στη συνέχεια δυο εκπλύσεις με H₂SO₄ διαλυμένο σε απιονισμένο νερό, έτσι ώστε να απομακρυνθεί ολοκληρωτικά το KOH. Τέλος, πραγματοποιήθηκε απόσταξη του διαλύματος.

Οι μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του προϊόντος έδειξαν τα εξής :

	FAME από μαγειρεμένο λάδι
Κινηματικό ιξώδες (mm^2/s)	4,9019
Πυκνότητα (g/cm^3)	0,8801
Αρ. οξύτητας	0,4488
Υγρασία (ppm)	392,9
Θερμογόνος (MJ/kg)	38,41

Πείραμα 8

Μίγμα 63g μαγειρεμένου λαδιού (90%) και 0.7g λαδιού καφέ(10%) αναμιχθηκαν με 20.3g μεθανόλης (σε αναλογία 8 : 1) και 0,51g KOH (0,75%).

Οι μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του προϊόντος έδειξαν τα εξής :

	FAME 10 - 90% λάδι καφέ - μαγειρεμένο λάδι
Κινηματικό ιξώδες (mm^2/s)	4,730
Πυκνότητα (g/cm^3)	0,8802
Αρ. οξύτητας	
Υγρασία (ppm)	437,3
Θερμογόνος (MJ/kg)	39,69

Πείραμα 9

Μίγμα 52.64g μαγειρεμένου λαδιού (80%) και 13.16g λαδιού καφέ(20%) αναμιχθηκαν με 19.1g μεθανόλης (σε αναλογία 8 : 1) και 0,49g KOH (0,75%).

Ομοίως με προηγούμενα πειράματα, έγιναν εκπλύσεις με αποσταγμένο νερό και με H₂SO₄ διαλυμένο σε απιονισμένο νερό, έτσι ώστε να απομακρυνθεί ολοκληρωτικά το KOH. Τέλος, πραγματοποιήθηκε απόσταξη του διαλύματος.

Οι μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του προϊόντος έδειξαν τα εξής :

	Μίγμα 80% λάδι μαγειρεμένο λάδι - 20% λάδι καφέ	FAME 20 - 80% λάδι καφέ- μαγειρεμένο λάδι
Κινηματικό ιξώδες (mm^2/s)	41,663	4,913
Πυκνότητα (g/cm^3)	0,9204	0,8824
Υγρασία (ppm)		546,8
Θερμογόνος (MJ/kg)		39,64

Πείραμα 10

Μίγμα 46g μαγειρεμένου λαδιού και 46g ελαίου καφέ αναμιχθηκαν με 26.6g μεθανόλης (σε αναλογία 8 : 1) και 0.96 ΚΟΗ (1%). Στο παρόν πείραμα το διάλυμα δεν εκπλένεται με νερό αλλά μετά την απόσταξη, περνάει από στήλη με silica gel και μοριακά κόσκινα. Η στήλη αυτή βοηθάει για την απομάκρυνση μεγαλύτερου ποσοστού υγρασίας.

Οι μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του προϊόντος έδειξαν τα εξής :

	Μίγμα 50-50% λαδιού καφέ - μαγειρεμένο λάδι	FAME
Κινηματικό ιξώδες (mm^2/s)	43,753	5,019
Πυκνότητα (g/cm^3)	0,9248	0,8849
Αρ.οξύτητας		0,729
Υγρασία (ppm)	560,9	452,9
Θερμογόνος (MJ/kg)		<u>40</u>
CFPP (°C)		7

Πείραμα 11

41.2g ελαίου καφέ αναμιχθηκαν με 11.9g μεθανόλης (σε αναλογία 8 : 1) και 0,42g ΚΟΗ (1%). ολοκληρωτικά το ΚΟΗ. Τέλος, πραγματοποιήθηκε απόσταξη του διαλύματος.

Οι μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του προϊόντος έδειξαν τα εξής :

	FAME 100% λάδι καφέ
Κινηματικό ιξώδες (mm^2/s)	6,560
Πυκνότητα (g/cm^3)	0,8957
Αρ. οξύτητας	
Υγρασία (ppm)	1458,7
Θερμογόνος (MJ/kg)	38,68

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι καταβλήθηκαν αρκετές προσπάθειες ακόμη προς παραγωγή βιοντήζελ, οι οποίες δυστυχώς απέτυχαν. Τις περισσότερες φορές το διάλυμα μετά την αντίδραση της μετεστεροποίησης κατέληγε σε γαλάκτωμα, που πιθανόν να οφειλόταν στο χαμηλό ποσοστό τριγλυκεριδίων στο λάδι του καφέ. Ο καφές, όπως έχει προαναφερθεί στο θεωρητικό μέρος (βλ.παρ.2.2.3), περιλαμβάνει ένα ποσοστό στερολών, τοκοφερολών, διτερπενίων και άλλων αντιοξειδωτικών, τα οποία αυξάνουν τον αριθμό σαπωνοποίησης του λαδιού. Συνεπώς, η αντίδραση της μετεστεροποίησης θα παράγει σάπωνες αντί για μεθυλεστέρες.

Υπήρξαν και πειράματα στα οποία το προϊόν της μετεστεροποίησης εμφάνιζε υψηλό ιξώδες, οπότε δεν οδηγούνταν σε περαιτέρω μετρήσεις φυσικοχημικών ιδιοτήτων.

7.3 Συγκεντρωτικοί πίνακες φυσικοχημικών ιδιοτήτων των FAMES των μιγμάτων

Στους πίνακες που ακολουθούν αναγράφονται τα αποτελέσματα των απαραίτητων φυσικοχημικών ιδιοτήτων των FAME μιγμάτων λαδιού καφέ με ηλιέλαιο (Πίνακας 11) και τηγανισμένο λάδι (Πίνακας 12) καθώς και η μέθοδος που εφαρμόστηκε για την μέτρηση κάθε ιδιότητας:

Πίνακας 11. Φυσικοχημικές ιδιότητες των FAMES μιγμάτων λαδιού καφέ με ηλιέλαιο.

Ιδιότητες	Μονάδες	Μέθοδος	FAME από λάδι καφέ	FAME από ηλιέλαιο	FAME από μίγμα 5%λαδιού καφέ-95%ηλιέλαιο	FAME από μίγμα 10%λαδιού καφέ-90%ηλιέλαιο	FAME από μίγμα 20%λαδιού καφέ-80%ηλιέλαιο	FAME από μίγμα 50%λαδιού καφέ-50%ηλιέλαιο
Ποκνότητα 15° C	g / cm ³	ISO12185	0,8943	0,8860	0,8856	0,8863	0,8868	0,8912
Ιξώδες 40° C	mm ² / s	ASTM D7042	5,612	4,281	4,384	4,479	4,926	5,034
Περιεκτικότητας σε νερό	mg / kg	EN12937	1570,5	611,6	971,9	852	920	480,1
Περιεκτικότητα σε θείο	mg / kg	ISO20846	4,5	2	3	4	4	5,5
Αριθμός οξύτητας	mgKOH / g	EN14104	0,36	0,1	-	-	-	0,084
Σημείο ανάφλεξης	°C	D93	>120	>120	>120	>120	>120	>120
Θερμογόνος Δύναμη	MJ/k	D 240	39,49	39,97	39,73	39,70	39,65	39,44
CFPP	°C	EN116	9	5	5	7	7	9
Οξειδωτική σταθερότητα	hours	EN14112	8	1,86	1,74	2	3	4,8
Περιεκτικότητας σε μεθυλεστέρες	m/m %	D7371	81,28	97,7	96,59	93,86	92,91	91,71

Πίνακας 12. Φυσικοχημικές ιδιότητες των FAMES μιγμάτων λαδιού καφέ με μαγειρεμένο λάδι.

Ιδιότητες	Μονάδες	Μέθοδος	FA ΜΕ από λάδι καφέ	FAME από τηγανόλαδο	FAME από μίγμα 10%λαδιού καφέ- 90%τηγανόλαδο	FAME από μίγμα 20%λαδιού καφέ- 80%τηγανόλαδο	FAME από μίγμα 50%λαδιού καφέ- 50%τηγανόλαδο
Πυκνότητα 15° C	g / cm ³	ISO121 85	0,89 43	0,8801	0,8802	0,8824	0,8849
Ιξώδες 40° C	mm ² / s	ASTM D7042	5,61 2	4,9019	4,730	4,913	5,019
Περιεκτικότητα σε νερό	mg / kg	EN1293 7	157 0,5	392,9	437,3	546,8	452,9
Περιεκτικότητα σε θειο	mg / kg	ISO208 46	4,5	10	8	8	6
Αριθμός οξύτητας	mgKOH / g	EN 14104	0,36	0.4488	-	-	0,729
Σημείο ανάφλεξης	° C	D93	>12 0	>120	>120	>120	>120
Θερμογόνος Δύναμη	MJ/kg	D 240	39,4 9	38,41	39,69	39,64	40
CFPP	° C	EN116	9	4	4	5	7
Οξειδωτική σταθερότητα	hours	EN 14112	8	-	-	-	-
Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες	m/m %	D7371	81,2 8	97,8	97,45	95,6	89,7

Η πυκνότητα των προϊόντων μετρήθηκε βάσει της πρότυπης μεθόδου ISO12185 και τα αποτελέσματα όλων των μιγμάτων βρέθηκαν να είναι σύμφωνα με τα όρια που θέτει το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN14214 (0,86-0,90).

Το κινηματικό ιξώδες των προϊόντων προσδιορίστηκε σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D7042 και παρομοίως βρέθηκαν να κυμαίνονται μεταξύ των επιτρεπτών ορίων (3,5 - 5,0). Το FAME του λαδιού καφέ φαίνεται ότι ξεπερνάει λίγο την επιθυμητή προδιαγραφή, αλλά σε ανάμειξη με ηλιέλαιο ή και με μαγειρεμένα λάδια το κινηματικό του ιξώδες είναι μειωμένο και εντός των Ευρωπαϊκών προδιαγραφών.

Η περιεκτικότητα σε νερό προσδιορίστηκε με βάση την πρότυπη μέθοδο EN12937 και έδειξε ότι τα FAMES μιγμάτων με μαγειρεμένο λάδι περιέχουν χαμηλά ποσοστά υγρασίας στα όρια του επιθυμητού. Ενώ, τα FAMES των μιγμάτων με ηλιέλαιο εμφάνισαν αυξημένη περιεκτικότητα σε νερό, όπου ξεπερνάει το ανώτατο όριο των 500 ppm. Να σημειωθεί σε αυτό το σημείο ότι υπάρχουν περιθώρια βελτίωσης στα αποτελέσματα της υγρασίας, είτε με προσθήκη επαρκούς ποσότητας προσροφητικού Na_2SO_4 είτε διηθώντας το προϊόν μέσω στήλης γεμάτης με silica gel και μοριακά κόσκινα.

Σχετικά με την περιεκτικότητα σε θείο, οι προκύπτουσες τιμές είναι χαμηλές και αναμενόμενες.

Το σημείο ανάφλεξης, το οποίο μετρήθηκε σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο D93, βρέθηκε άνω των 120 °C. Η τιμή αυτή ξεπερνάει κατά πολύ το κατώτερο όριο (101 °C) των αυστηρών Ευρωπαϊκών προδιαγραφών. Ένα καύσιμο με αρκετά υψηλό σημείο ανάφλεξης θεωρείται ασφαλές καύσιμο υπό φυσιολογικές συνθήκες.

Το ψυχρό σημείο φραγής φίλτρου (CFPP) μετρήθηκε βάσει της πρότυπης μεθόδου EN116. Όπως είναι φανερό, το FAME του λαδιού καφέ παρουσιάζει υψηλή τιμή. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο υψηλό ποσοστό κορεσμένων υδρογονανθράκων που περιέχεται στο λάδι του καφέ. Το φαινόμενο αυτό δικαιολογεί επίσης και ο χαμηλός αριθμός ιωδίου του λαδιού του καφέ όπως φαίνεται στον Πίνακα 5. Χαμηλός αριθμός ιωδίου συνεπάγεται χαμηλός βαθμός ακορεστότητας, που σημαίνει αυξημένη περιεκτικότητα σε

κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Ακόμα, παρατηρώντας την περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες που έχει το FAME του λαδιού του καφέ (81,28%), η οποία μπορεί να μην πληροί τις προδιαγραφές του βιοντήζελ, παρ' όλα αυτά μας δείχνει την αυξημένη περιεκτικότητα του λαδιού σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες.

Οι περιεκτικότητες σε μεθυλεστέρες είναι γενικά ικανοποιητικές και στα περισσότερα μίγματα πλησιάζουν την τιμή της προδιαγραφής, >96,5%. Αν και το ποσοστό των μεθυλεστέρων που προκύπτει από το FAME του λαδιού του καφέ παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση από το επιτρεπόμενο όριο, όταν αναμιχθεί με άλλα λάδια η αύξηση του ποσοστού είναι έντονη και μάλιστα εντός του Ευρωπαϊκού προτύπου EN14214.

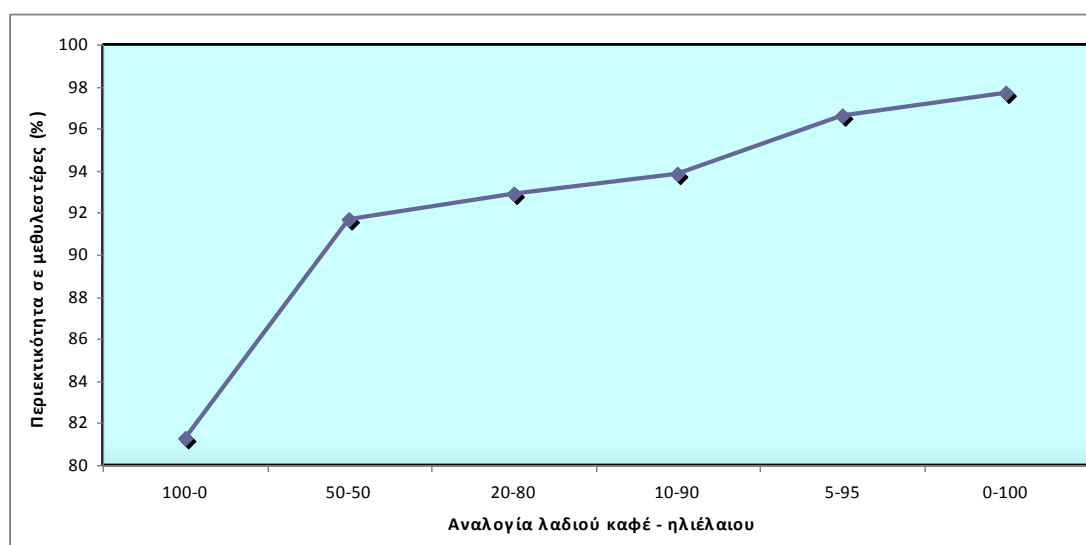
Είναι εμφανές ότι το FAME του καφέ χαρακτηρίζεται από υψηλή οξειδωτική σταθερότητα. Η ιδιότητά του αυτή πιθανώς οφείλεται στις περιεχόμενες στερόλες, τοκοφερόλες, διτερπένια που καταλαμβάνουν ένα ποσοστό της σύνθεσης του καφέ και λειτουργούν ως αντιοξειδωτικά. Οπότε, όπως διακρίνεται και στους Πίνακες 9,10, η ανάμιξη του λαδιού καφέ με άλλα λάδια που εμφανίζουν χαμηλή οξειδωτική σταθερότητα, μπορεί να βελτιώσει την οξειδωτική σταθερότητα του μίγματος.

7.4 Αποτελέσματα χρωματογράφου (GC)

Στον πίνακα που ακολουθεί αναγράφονται τα αποτελέσματα των περιεκτικότητων σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων των διαφόρων μιγμάτων λαδιού καφέ με ηλιέλαιο, έτσι όπως υπολογίστηκαν από τα χρωματογραφήματά τους :

Πίνακας 6.

Μίγματα λαδιού καφέ - ηλιέλαιου	Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες (%)
100-0	81,28
50-50	91,71
20-80	92,91
10-90	93,86
5-95	96,59
0-100	97,7



Διάγραμμα 1: Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες διαφόρων μιγμάτων λαδιού καφέ με ηλιέλαιο

Από τον παραπάνω πίνακα και διάγραμμα φαίνεται η σταδιακή αύξηση της περιεκτικότητας σε μεθυλεστέρες των μιγμάτων λαδιού καφέ με ηλιέλαιο, καθώς ξεκινάμε από FAME προερχόμενο 100% από λάδι καφέ και προχωράμε σε μίγματα με όλο και μεγαλύτερο ποσοστό ηλιέλαιου.

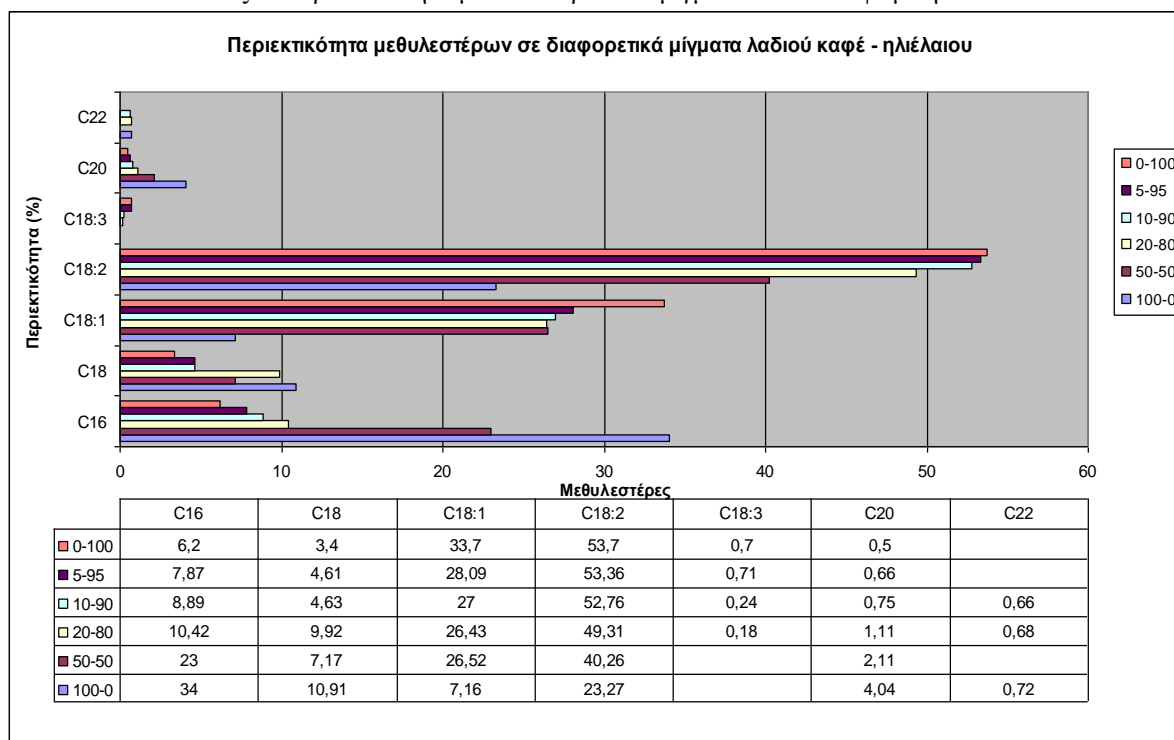
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πίνακα, στα μίγματα 5 και 10%λαδιού καφέ η περιεκτικότητά τους σε μεθυλεστέρες βρίσκεται εντός προδιαγραφών,

>96,5%, λαμβάνοντας υπ' όψιν και την επαναληψιμότητα του οργάνου(+1,6%). Όμως, με την αύξηση της ποσότητας του λαδιού καφέ έναντι της μείωσης του ηλιέλαιου, το ποσοστό των μεθυλεστέρων γίνεται ακόμα πιο χαμηλό. Το γεγονός αυτό εξηγείται λογικά αφού το βιοντήζελ που προέρχεται από λάδι καφέ εμφανίζει αρκετά χαμηλή περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες, 81,28%. Αν και χαμηλότερα, τα ποσοστά των λοιπών μιγμάτων δεν απέχουν πολύ από το επιθυμητό όριο.

Ακολουθεί πίνακας που περιγράφει την χημική δομή των μεθυλεστέρων που συναντώνται στα μίγματα που μετρήθηκαν :

Πίνακας 7.Περιεκτικότητα μεθυλεστέρων σε FAMES μιγμάτων λαδιού καφέ με ηλιέλαιο

Μεθυλεστέρες		Χημική δομή
Μυριστικός	C 14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Παλμιτικός	C 16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Παλμιτελαϊκός	C 16:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Στεατικός	C 18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Ελαιικός	C 18:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Λινελαϊκός	C 18:2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Λινολεϊνικός	C 18:3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Αραχιδικός	C 20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Μπεχενικός	C 22	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$

Πίνακας 8. Περιεκτικότητα μεθυλεστέρων σε μίγματα λαδιού καφέ με ηλιέλαιο

Στο παραπάνω γράφημα παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες περιεκτικότητες των πιο σημαντικών μεθυλεστέρων, όπως υπολογίστηκαν από τα χρωματογραφήματα των FAME από διάφορα μίγματα λαδιού καφέ με ηλιέλαιο.

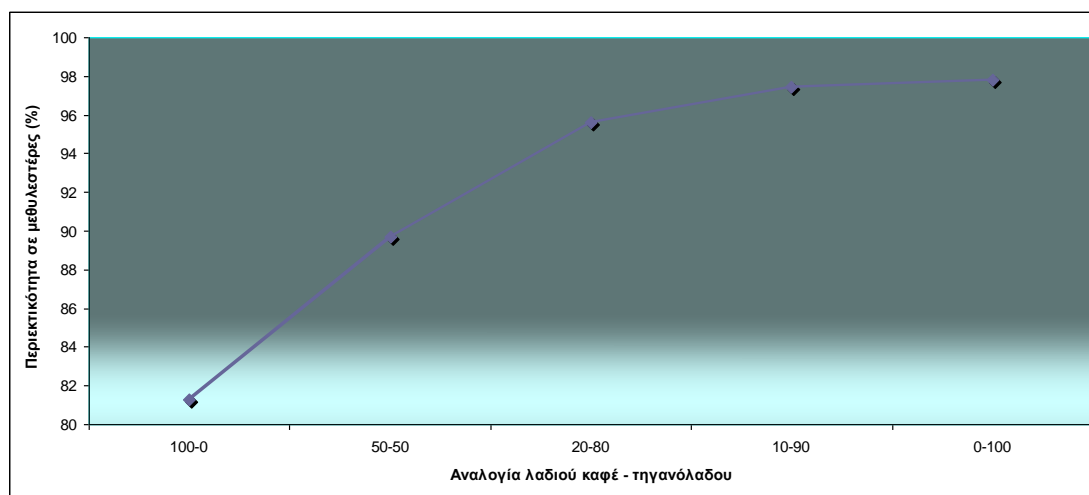
Κοιτάζοντας αρχικά τις περιεκτικότητες των μεθυλεστέρων στα FAME βάσης, δηλαδή από 100% λάδι καφέ και από ηλιέλαιο, και συγκρίνοντας τις με τις αντίστοιχες των βιβλιογραφικών δεδομένων αποδεικνύεται ότι οι πειραματικές μετρήσεις συμβαδίζουν με τις υπάρχουσες θεωρητικές. ()

Όσο αφορά τα FAMES των μιγμάτων, παρατηρείται ότι επικρατέστερος μεθυλεστέρας σε όλα είναι ο λινελαϊκός (C 18:2). Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο εφόσον και στα δυο FAME βάσης ο λινολεϊκός μεθυλεστέρας κατέχει ένα από τα μεγαλύτερα ποσοστά. Αντίθετα, ο λινολενικός μεθυλεστέρας επειδή υπάρχει μόνο στο FAME από ηλιέλαιο, σε όλα τα μίγματα εμπεριέχεται σε ελάχιστες ποσότητες.

Παρακάτω παρατίθενται οι περιεκτικότητες σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων των μιγμάτων λαδιού καφέ με τηγανισμένο λάδι, όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις τους σε αέριο χρωματογράφο (GC):

Πίνακας 9.

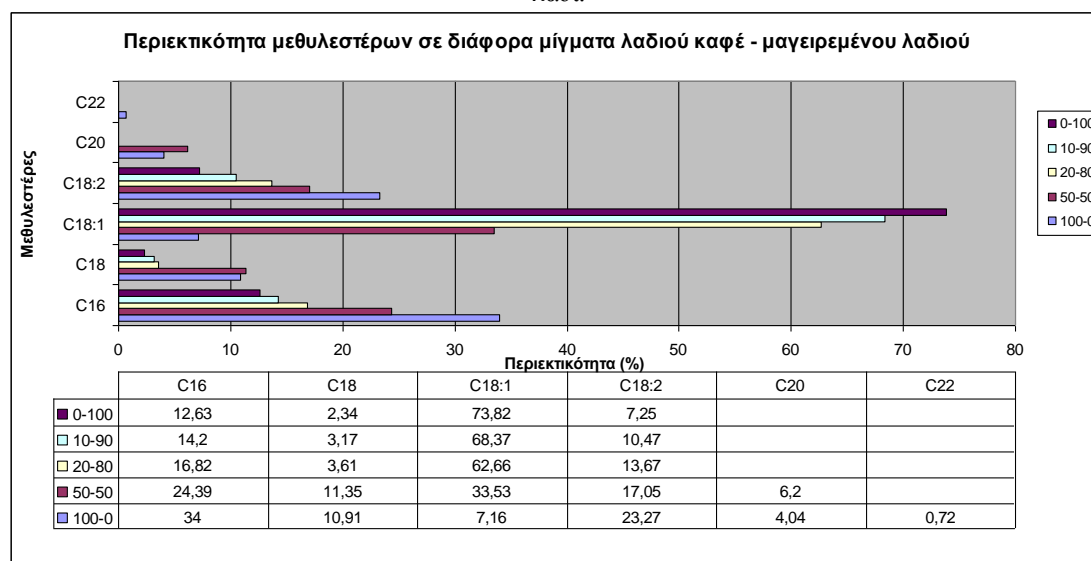
Μίγματα λαδιού καφέ - τηγανόλαδου	Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες (%)
100-0	81,28
50-50	89,7
20-80	95,6
10-90	97,45
0-100	97,8



Διάγραμμα 2: Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες διαφόρων μιγμάτων λαδιού καφέ με τηγανισμένο λάδι

Παρόμοια με το προηγούμενο διάγραμμα των μιγμάτων λαδιού καφέ με ηλιέλαιο, και σε αυτό με μίγματα λαδιού καφέ και τηγανισμένο λάδι περιγράφεται η αυξητική πορεία της περιεκτικότητας σε μεθυλεστέρες όσο αυξάνεται η αναλογία του τηγανισμένου λαδιού.

Οι τιμές του αναγραφόμενου πίνακα δείχνουν ότι το FAME του τηγανισμένου λαδιού καθώς και των μιγμάτων 10 και 20% λαδιού καφέ πλησιάζουν τις απαιτήσεις των προδιαγραφών της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EN 14214), λαμβάνοντας πάντα υπ' όψιν την επαναληψιμότητα το οργάνου (+/- 1,6%).

Πίνακας 10. Περιεκτικότητα μεθυλεστέρα σε FAMES μιγμάτων λαδιού καφέ με μαγειρεμένο λάδι.

Στο παραπάνω γράφημα παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες περιεκτικότητες των πιο σημαντικών μεθυλεστέρων, όπως υπολογίστηκαν από τα χρωματογραφήματα των FAMES από διάφορα μίγματα λαδιού καφέ με τηγανισμένο λάδι.

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του Πίνακα 10, όλα τα FAMES είναι πλούσια σε ελαϊκό μεθυλεστέρα (C18:1), ο οποίος εμφανίζει πολύ υψηλό ποσοστό (73,82%) στο FAME του τηγανισμένου λαδιού. Αντίθετα, ο αραχιδικός (C 20) και ο μπεχενικός (C 22) μεθυλεστέρας βρίσκονται σε ελάχιστες ποσότητες στα προϊόντα έως και μηδαμινές, αφού στα FAMES βάσης οι περιεκτικότητές τους είναι πολύ χαμηλές. Ο μπεχενικός (C 22) μεθυλεστέρας μάλιστα δεν περιέχεται στο FAME του μαγειρεμένου λαδιού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Βάσει των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις παραπάνω μετρήσεις, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Τα υπολείμματα καφέ επί ξηρής βάσης λόγω της υψηλής Α.Θ.Δ. και του χαμηλού ποσοστού τέφρας που εμφανίζουν, μπορούν να αποτελέσουν στερεό καύσιμο. Τα μηδαμινά ποσοστά θείου που περιέχονται στον καφέ, έχουν ως αποτέλεσμα μηδαμινές εκπομπές SO_x στο περιβάλλον κατά την καύση του. Επιπλέον, ο εύκολος και σχετικά γρήγορος τρόπος ξήρανόσής του (ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, 25οC, για περίπου 24 ώρες) καθιστά τον καφέ ως μια οικονομική λύση για παραγωγή ενέργειας με μειωμένες εκπομπές ρύπων.
- Συγκρίνοντας τις τιμές των άλλων λαδιών αλλά και τις προδιαγραφές του Ευρωπαϊκού προτύπου, το εκχυλισμένο λάδι του καφέ παρουσιάζει πολύ υψηλή οξειδωτική σταθερότητα, πλησιάζοντας τα όρια του pr-EN. Αυτό αποτελεί βασικό πλεονέκτημα για το λάδι του καφέ, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη παρασκευή αντιοξειδωτικών πρόσθετων βελτίωσης της οξειδωτικής σταθερότητας των καυσίμων.
- Η μελέτη των πειραματικών αποτελεσμάτων έδειξε ότι το λάδι από τα υπολείμματα του καφέ δεν είναι κατάλληλο για μετεστεροποίηση, εφόσον οι φυσικοχημικές ιδιότητες των προϊόντων που προκύπτουν δεν πληρούν τις προδιαγραφές του αυστηρού Ευρωπαϊκού προτύπου. Όμως, το λάδι του καφέ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μίγματα με άλλα φυτικά έλαια ή μαγειρεμένα έλαια προς παραγωγή βιοντίζελ.

- Διαφαίνεται πως είναι άμεση η εξάρτηση της ψυχρής ροής φραγής φίλτρου (CFPP) με τον αριθμό ιωδίου αλλά και με την περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες των διάφορων FAMES. Αναλυτικά, ο μειωμένος αριθμός ιωδίου σημαίνει χαμηλός βαθμός ακορεστότητας και συνεπώς μεγάλο ποσοστό περιεχόμενων κορεσμένων υδρογονανθράκων. Αυτό αυτόματα εξηγεί την υψηλή τιμή του CFPP. Παρομοίως, η υψηλή περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες οφείλεται στην αντίστοιχη υψηλή περιεκτικότητα σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες.

- Επιπροσθέτως, το λάδι του καφέ είναι κατάλληλο για χρήση σε μίγματα με υπολειμματικά καύσιμα, αφού εμφανίζουν παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες με το πλεονέκτημα της μείωσης περιεκτικότητας σε θείο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. http://www.ecocrete.gr/index.php?option=com_content&task=view&id=2500&Itemid=0
2. Ανδρέας Στοϊμενίδης, Θωμάς Κωτσόπουλος, Γεράσιμος Μαρτζόπουλος, «Βιομάζα: εναλλακτική πηγή ενέργειας για τη μείωση κόστους παραγωγής αγροτικών προϊόντων», Νέες τεχνολογίες στη γεωργική παραγωγή και την αγροτική ανάπτυξη, ΤΕΕ, 13-15 Μαΐου, 2005, http://library.tee.gr/digital/m2067/m2067_stoimenidis.pdf
3. <http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=286>
4. <http://www.ee.teihal.gr/labs/pkoukos/PROSTASIA%20PERIBALONOTOS/Aioliki%20Energeia.htm>
5. <http://www.allaboutenergy.gr/Paragogi322.html>
6. «Υδραυλική Ενέργεια», http://imarinakiss.webs.com/notes_hydraulic_energy.pdf
7. R.D. Misra , M.S. Murthy, «Straight vegetable oils usage in a compression ignition engine – A review», India, Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010) 3005–3013
8. M.C. Math , Sudheer Prem Kumar , Soma V. Chetty, «Technologies for biodiesel production from used cooking oil – A review», Energy for Sustainable Development 14 (2010) 339–345

9. A. Banerjee, R. Chakraborty, «Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production – A review», *Resources, Conservation and Recycling* 53 (2009) 490–497
10. Andrea Illy & Rinantonio Viani, «Espresso Coffee – THE SCIENCE OF QUALITY», ELSEVIER ACADEMIC PRESS, second edition, 2005
11. Narasimharao Kondamudi, Susanta K. Mohapatra, and Mano Misra, «Spent Coffee Grounds as a Versatile Source of Green Energy», *J. Agric. Food Chem.* **2008**, 56, 11757–11760
12. <http://www.biofuelsdubrovnik.org/downloads/Process%20Developers%20Catalogue-2007.07.06.pdf>
13. <http://www.plateforme-biocarburants.ch/en/infos/eu-biodiesel.php>
14. Ayhan Demirbas, «Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats», *Energy Conversion and Management* 49 (2008) 125–130
15. Anjana Srivastava, Ram Prasad, «Triglycerides-based diesel fuels»
16. Κορωνίου Δέσποινα-Δήμητρα, «Παρασκευή και χρήση ετερογενών καταλυτών για την παραγωγή βιοντήζελ από φυτικά έλαια», 2008 http://eprints.teikoz.gr/74/1/A_34_2008.pdf
17. <http://www.aenaon.net/gr/content/view/85/82/>

18. <http://www.biofuelsystems.com/specification.htm>
19. Anjana Srivastava, Ram Prasad, «Triglycerides-based diesel fuels»
20. Fangrui Ma, Milford A. Hanna, «Biodiesel production: a review»
21. Α. Μουρτσιάδης, «ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ», Εισήγηση Συνεδρίου ΤΕΕ “Ενέργεια: Σημερινή Εικόνα - Σχεδιασμός - Προοπτικές”, Αθήνα, 8 έως 10 Μαρτίου 2010

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες σε μεθυλεστέρες των FAMES των μιγμάτων λαδιού του καφέ με ηλιέλαιο και μαγειρεμένο λάδι, σύμφωνα με τα αντίστοιχα χρωματογραφήματά τους :

Πίνακας 1. FAME λαδιού καφέ

<i>Reten.Time</i>	<i>Response</i>	<i>Amount(mg)</i>	<i>Amount(%)</i>	<i>Peak Type</i>	<i>Compound Name</i>
0,853	8,14	0	0		
1,197	5,135	0	0		
1,927	25,549	0	0		
2,017	4711,061	0	0		
2,757	3,674	0	0		
3,413	6,228	0	0	Free	C14:0
3,713	1,527	0	0	Free	C14:1
3,933	2,257	0	0		
4,057	1,587	0	0		
4,12	3,107	0	0		
4,467	1,487	0	0		
4,687	2593,103	0	0		
4,867	10,752	0	0	Free	C16:0
5,667	1911,208	ISTD	ISTD	ISTD	IS
6,963	546,302	0	0		
7,347	831,784	0	0	Free	C18:0
8,267	3153,333	0	0	Free	C18:2
8,723	10,003	0	0		
9,487	79,897	0	0	Free	C20:0
11,167	187,312	0	0		
11,777	30,823	0	0		
13,3	12,385	0	0		
14,423	4,711	0	0		
18,38	5,993	0	0		
18,877	37,988	0	0		
19,407	10,577	0	0		
19,947	5,001	0	0		
20,703	14,238	0	0	Free	C22:1
21,053	9,145	0	0		
24,893	8,257	0	0		
32,947	17,164	0	0		
Group_A	7588,636	221,478	87,3	Free	FAME
Total		250,6	87,3		

Πίνακας 2. FAME μίγματος λαδιού του καφέ 5% - ηλιέλαιου 95%

<i>Reten. Time</i>	<i>Response</i>	<i>Amount(mg)</i>	<i>Amount(%)</i>	<i>Peak Type</i>	<i>Compound Name</i>
1,237	13,311	0	0		
1,957	8017,652	0	0		
2,533	6,203	0	0		
2,66	5,016	0	0		
2,737	6,951	0	0		
2,863	18,364	0	0		
3,27	3,37	0	0	Free	C14:0
3,327	2,609	0	0		
3,397	10,098	0	0		
3,7	3,936	0	0	Free	C14:1
3,91	4,429	0	0		
4,543	124,437	0	0		
4,63	681,49	0	0		
4,82	4,15	0	0	Free	C16:0
4,883	11,823	0	0		
5,51	280,256	0	0		
5,63	1657,43	0	0		
5,893	4,268	ISTD	ISTD	ISTD	IS
6,59	0,869	0	0		
6,813	39,825	0	0		
6,92	327,198	0	0		
7,21	471,822	0	0	Free	C18:0
7,38	2876,87	0	0		
8,077	966,18	0	0		
8,27	4498,858	0	0	Free	C18:2
8,673	8,213	0	0		
9,097	1,933	0	0		
9,42	11,164	0	0		
11,06	34,441	0	0		
11,683	17,374	0	0		
15,71	3,34	0	0	Free	C20:4
18,733	67,821	0	0		
19,333	4,1	0	0		
20,897	6,859	0	0	Free	C22:1
32,693	23,733	0	0		
Group_A	12174,959	159111,4	54322,8	Free	FAME
Total		272,9	54322,8		

Πίνακας 3. FAME μίγματος λαδιού του καφέ 10% - ηλιέλαιου 90%

<i>Reten. Time</i>	<i>Response</i>	<i>Amount(mg)</i>	<i>Amount(%)</i>	<i>Peak Type</i>	<i>Compound Name</i>
1,92	8996,734	0	0		
2,213	16,774	0	0		
2,513	4,035	0	0		
2,627	4,616	0	0		
2,72	8,347	0	0		
2,843	15,08	0	0		
3,283	4,427	0	0	Free	C14:0
3,373	9,345	0	0		

Παράρτημα

3,587	1,597	0	0		
3,677	3,876	0	0	Free	C14:1
3,887	3,378	0	0		
4,5	149,153	0	0		
4,603	737,105	0	0		
4,797	4,082	0	0		
4,857	11,066	0	0	Free	C16:0
5,467	333,656	0	0		
5,603	1809,597	0	0		
5,863	4,081	ISTD	ISTD	ISTD	IS
6,76	48,563	0	0		
6,887	323,75	0	0		
7,153	461,376	0	0	Free	C18:0
7,34	2692,934	0	0		
8,013	902,583	0	0		
8,227	4359,824	0	0		
8,633	9,268	0	0	Free	C18:2
9,383	14,463	0	0		
11,023	42,791	0	0		
11,643	17,596	0	0		
15,667	2,203	0	0	Free	C20:4
18,69	65,507	0	0		
19,28	4,207	0	0		
20,84	6,476	0	0	Free	C22:1
24,623	3,138	0	0		
32,64	23,221	0	0		
Group_A	10267,66	140349,59	53815	Free	FAME
Total		250,1	53815		

Πίνακας 4. FAME μίγματος λαδιού του καφέ 20% - ηλιέλαιου 80%

<i>Reten.Time</i>	<i>Response</i>	<i>Amount(mg)</i>	<i>Amount(%)</i>	<i>Peak Type</i>	<i>Compound Name</i>
0,087	7729,59	0	0		
1,013	7,213	0	0		
1,523	1,807	0	0		
2,023	775,417	0	0		
2,097	3942,848	0	0		
2,297	12,178	0	0		
2,603	2,464	0	0		
2,733	191,904	0	0		
2,93	13,056	0	0		
3,303	2,066	0	0	Free	C14:0
3,463	5,781	0	0		
3,697	297,728	0	0	Free	C14:1
3,977	3,011	0	0		
4,59	1,835	0	0		
4,697	664,661	0	0	Free	C16:0
4,997	55,331	0	0	Free	C16:1
5,38	361,756	0	0		
5,683	1211,836	ISTD	ISTD	ISTD	IS

Παράρτημα

5,957	2,217	0	0		
6,223	633,129	0	0		
6,97	231,527	0	0		
7,403	1686,691	0	0	Free	C18:1
8,283	2915,096	0	0	Free	C18:2
8,73	5,402	0	0		
9,18	6,112	0	0		
9,483	16,559	0	0	Free	C20:0
11,13	36,43	0	0		
11,757	11,816	0	0		
16,853	3,132	0	0		
18,81	43,247	0	0		
20,97	3,933	0	0	Free	C22:1
32,79	13,824	0	0		
Group_A	7208,709	331,809	129,3	Free	FAME
Total		271	129,3		

Πίνακας 5. FAME μίγματος λαδιού του καφέ 50% - ηλιέλαιου 50%

Reten.Time	Response	Amount(mg)	Amount(%)	Peak Type	Compound Name
1,973	8653,182	0	0		
2,683	6,053	0	0		
2,763	6,651	0	0		
2,89	19,593	0	0		
3,347	4,744	0	0	Free	C14:0
3,423	8,845	0	0		
3,723	4,072	0	0	Free	C14:1
3,937	3,24	0	0		
4,057	2,092	0	0		
4,567	278,945	0	0		
4,67	1391,955	0	0		
4,853	3,6	0	0	Free	C16:0
4,907	6,664	0	0		
5,533	273,649	0	0		
5,657	1613,583	ISTD	ISTD	ISTD	IS
5,917	2,357	0	0		
6,837	40,758	0	0		
6,94	383,226	0	0		
7,22	226,094	0	0	Free	C18:0
7,363	1660,79	0	0		
8,073	593,248	0	0		
8,26	3422,09	0	0	Free	C18:2
8,693	8,483	0	0		
9,447	46,57	0	0	Free	C20:0
11,1	103,633	0	0		
11,717	20,774	0	0		
14,347	2,697	0	0		
15,747	2,623	0	0	Free	C20:4
18,77	47,872	0	0		
19,36	3,021	0	0		

Παράρτημα

20,583	4,563	0	0		
20,933	5,857	0	0	Free	C22:1
24,707	4,547	0	0		
32,74	17,973	0	0		
Group_A	8604,921	297,461	118,7	Free	FAME
Total		279,7	118,7		

Πίνακας 6. FAME μίγματος λαδιού του καφέ 10% - μαγειρεμένου λαδιού 90%

Reten.Time	Response	Amount(mg)	Amount(%)	Peak Type	Compound Name
1,63	58,76	0	0		
1,957	1,607	0	0		
2,01	4438,954	0	0		
2,72	2,801	0	0		
2,833	1,334	0	0		
3,357	7,865	0	0	Free	C14:0
3,637	1,814	0	0	Free	C14:1
3,86	1,766	0	0		
3,973	1,419	0	0		
4,573	1477,302	0	0		
4,81	96,191	0	0	Free	C16:0
5,543	2059,604	0	0		
5,8	8,652	ISTD	ISTD	ISTD	IS
6,81	329,557	0	0		
7,323	7111,365	0	0	Free	C18:0
7,993	1081,342	0	0		
8,523	8,015	0	0	Free	C18:2
9,233	66,1	0	0		
10,883	68,046	0	0		
11,48	34,178	0	0		
14,064	2,567	0	0		
17,523	3,212	0	0		
17,84	5,648	0	0		
18,4	18,893	0	0		
18,883	5,355	0	0		
32,137	9,101	0	0		
33,037	16,25	0	0		
33,793	42,293	0	0		
Group_A	10392,41	67000,02	25858,7	Free	FAME
Total		259,1	25858,7		

Πίνακας 7. FAME μίγματος λαδιού του καφέ 20% - μαγειρεμένου λαδιού 80%

<i>Reten.Time</i>	<i>Response</i>	<i>Amount(mg)</i>	<i>Amount(%)</i>	<i>Peak Type</i>	<i>Compound Name</i>
1,993	3960,349	0	0		
2,687	4,885	0	0		
2,8	2,956	0	0		
3,317	8,077	0	0	Free	C14:0
3,593	1,303	0	0	Free	C14:1
3,813	1,192	0	0		
3,93	1,282	0	0		
4,517	1344,945	0	0		
4,753	67,254	0	0	Free	C16:0
5,47	1661,677	0	0		
5,73	5,805	ISTD	ISTD	ISTD	IS
6,72	303,3	0	0		
7,207	5262,012	0	0	Free	C18:0
7,9	1147,666	0	0		
8,42	6,716	0	0	Free	C18:2
9,127	57,183	0	0		
10,76	70,413	0	0		
11,35	27,21	0	0		
17,343	2,435	0	0		
17,667	4,303	0	0		
18,22	18,878	0	0		
18,697	4,869	0	0		
19,87	4,862	0	0		
31,877	8,415	0	0		
32,81	8,053	0	0		
33,527	33,679	0	0		
Group_A	8391,89	80641,45	30511,3	Free	FAME
Total		264,3	30511,3		

Πίνακας 8. FAME μίγματος λαδιού του καφέ 50% - μαγειρεμένου λαδιού 50%

<i>Reten.Time</i>	<i>Response</i>	<i>Amount(mg)</i>	<i>Amount(%)</i>	<i>Peak Type</i>	<i>Compound Name</i>
1,99	5402,904	0	0		
2,403	8,539	0	0		
2,76	3,933	0	0		
3,43	4,963	0	0	Free	C14:0
3,597	1,962	0	0		
3,723	1,364	0	0	Free	C14:1
3,963	1,857	0	0		
4,137	2,2	0	0		
4,72	1405,763	0	0	Free	C16:0
5,013	539,042	0	0	Free	C16:1
5,293	14,586	0	0		
5,747	1920,209	ISTD	ISTD	ISTD	IS
6,01	3,401	0	0		
6,103	2,018	0	0		
6,443	1,156	0	0		
7,067	283,598	0	0	Free	C18:0

Παράρτημα

7,53	2673,026	0	0	Free	C18:1
8,07	905,21	0	0		
8,353	1359,521	0	0	Free	C18:2
8,967	494,395	0	0		
9,647	50,474	0	0	Free	C20:0
10,433	17,491	0	0		
11,383	75,227	0	0		
12,013	17,411	0	0		
12,383	27,673	0	0	Free	C20:1
13,06	6,042	0	0		
14,753	2,396	0	0		
19,33	16,417	0	0		
19,783	4,02	0	0		
21,103	11,709	0	0		
21,41	5,266	0	0		
25,497	3,449	0	0		
33,837	7,274	0	0		
35,683	21,611	0	0		
Group_A	7964,455	231,357	89,7	Free	FAME
Total		257,8	89,7		

- Προσδιορισμός της περιεκτικότητας των μεθυλεστέρων :

Η περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες, εκφραζόμενη ως ποσοστιαίο κλάσμα μάζας, υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο :

$$C = [(\Sigma A) - A_{EI}] / A_{EI} * (C_{EI} * V_{EI}) / m * 100\%$$

Όπου : ΣA η συνολική περιοχή κορυφών από τον μεθυλεστέρα C 14 έως τον C 24:1

A_{EI} η περιοχή της κορυφής που αντιστοιχεί στο πρότυπο διάλυμα του επανοδακανοϊκού μεθυλίου

C_{EI} η συγκέντρωση, σε mg/ml, του διαλύματος επανοδακανοϊκού μεθυλίου που χρησιμοποιήθηκε

V_{EI} ο όγκος, σε ml, του διαλύματος επανοδακανοϊκού μεθυλίου που χρησιμοποιήθηκε

m η μάζα, σε mg, του δείγματος

- Προσδιορισμός του μεθυλεστέρα λινολενικού οξέος :

$$L = [(\Sigma A) - A_{EI}] * 100\%$$

Όπου : ΣA η συνολική περιοχή κορυφών από τον μεθυλεστέρα C 14 έως τον C 24:1

A_{EI} η περιοχή της κορυφής που αντιστοιχεί στο πρότυπο διάλυμα του επανοδακανοϊκού μεθυλίου

A_L Η περιοχή της κορυφής που αντιστοιχεί στον μεθυλεστέρα του λινολενικού οξέος