



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΜΕ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΔΥΟ ΣΤΑΔΙΩΝ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥΣ

ΠΛΑΤΑΡΟΥ ΕΥΓΕΝΙΑ

Επιβλέπων Αν. Καθηγητής : ΚΑΡΩΝΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΑΘΗΝΑ
ΜΑΡΤΙΟΣ 2015

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Παραγωγή αιθυλεστέρων λιπαρών οξέων με διαδικασία δύο σταδίων και αξιολόγηση των ιδιοτήτων τους» εκπονήθηκε κατά το εαρινό ακαδημαϊκό εξάμηνο του 2013 στα πλαίσια της εκπαιδευτικής διαδικασίας, στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής 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 με το προσωπικό του Εργαστηρίου. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον υπεύθυνο του θέματος, Αναπληρωτή Καθηγητή της σχολής Χημικών Μηχανικών, κ. Καρόνη Δημήτριο για την ανάθεση της εργασίας αυτής και την καθοριστική συμβολή του στην ολοκλήρωσή της. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Λόη Ε. για την στήριξή του σε αυτήν την προσπάθεια. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω να πω στον Καθηγητή κ. Ζαννίκο Φ. για την προθυμία του και την βοήθειά του σε κάθε ερώτηση ή πρόβλημα που προέκυπτε.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως την Διδάκτορα Χημικό Μηχανικό Χείλαρη Δέσποινα που ήταν δίπλα μου σε όλη την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας και βοήθησε με την υπομονή της και την πολύτιμη καθοδήγησή της, 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 Διδάκτορες Δεληγιάννη Αλέξανδρο 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 συμπαράσταση τους.

Πλατάρου Ευγενία

Αθήνα, Μάρτιος 2015

Περίληψη

Τα βιοκαύσιμα μπορούν να οριστούν ως τα καύσιμα που παράγονται από 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 βιοντίζελ 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 βρώσιμα οργανικά υλικά, όπως η κυτταρίνη από τις χλόες (συμπεριλαμβανομένου του άχυρου) και το ξύλο, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να παράγουν βιοκαύσιμα. 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 αστικά και βιομηχανικά απόβλητα.

Η ταχεία αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας και, πιο συγκεκριμένα, η αυξημένη χρήση ορυκτών καυσίμων στον τομέα των μεταφορών, έχει οδηγήσει σε σημαντικά αυξημένες εκπομπές ρύπων και κατά συνέπεια σε σημαντική ρύπανση του περιβάλλοντος σε τοπικό, περιφερειακό και διεθνές επίπεδο. Οι υψηλές τιμές του ακατέργαστου πετρελαίου και η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση, παράλληλα με τα πεπερασμένα αποθέματά του, δημιουργούν πρόσθετα οικονομικά κίνητρα για τη χρησιμοποίηση εναλλακτικών πηγών καυσίμων, και ενθαρρύνουν έτσι την έρευνα σε αυτόν τον τομέα.

Ο τομέας των μεταφορών εκτιμάται ότι συμμετέχει με ποσοστό πάνω από 30% στη συνολική κατανάλωση ενέργειας στην ΕΕ. Το γεγονός αυτό αποτελεί σημαντικό λόγο ανάγκης λήψης άμεσων μέτρων για τη μείωση της κατανάλωσης συμβατικών καυσίμων στις μεταφορές και την αποτροπή, έτσι, της αύξησης των 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 έχει 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 7% με το ντίζελ κίνησης. 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, και με αυτόν τον τρόπο να συνεισφέρει στην επίτευξη του στόχου της ΕΕ για την ανάπτυξη των βιοκαυσίμων στην Ευρώπη.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά την μελέτη παράγωγης βιοντίζελ από αιθανόλη με αντίδραση δύο σταδίων και τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του προκύπτοντος αιθυλεστέρα. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιελάμβανε την μετεστεροποίηση φυτικών ελαίων (πυρηνέλαιου, σογιέλαιου, ηλιέλαιου) με αιθανόλη και με χρήση βασικών ομογενών καταλυτών (KOH, NaOH, CH₃ONa). Οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες αναλογίες ελαίου- αιθανόλης αφού βρέθηκε η βέλτιστη συγκέντρωση για κάθε καταλύτη. Επίσης πραγματοποιήθηκε εξευγενισμός των προκύπτοντων αιθυλεστέρων με δύο τεχνικές εξευγενισμού: την υγρή (με χρήση δις απιονισμένου νερού) και την ξηρή (με χρήση Na₂HPO₄). Στο τέλος κάθε πειραματικής διαδικασίας μετρήθηκαν οι σχετικές με το βιοντίζελ φυσικοχημικές ιδιότητες.

Κατά τη διαδικασία της μετεστεροποίησης φάνηκε ότι η παραγωγή των αιθυλεστέρων είναι, σε γενικές γραμμές, μια πιο δύσκολη και πιο δαπανηρή διαδικασία σε σχέση με την παράγωγή των μεθυλεστέρων. Αυτό οφείλεται κυρίως στις ιδιότητες της αιθανόλης, η οποία έχει μεγάλη διαλυτότητα τόσο στην εστερική όσο και στη γλυκερινική φάση, αλλά και στην τάση της να δημιουργεί γαλακτώματα κατά τη διαδικασία εξευγενισμού του βιοντίζελ. Η τιμή του κόστους παραγωγής

εξαρτάται πολύ από την τιμή της αιθανόλης. Γενικά όμως, η διαδικασία είναι σχεδόν η ίδια με αυτή της παραγωγής των μεθυλεστέρων, και μια πιθανή πτώση στην τιμή της αιθανόλης σε σχέση με αυτή της μεθανόλης, είναι πιθανό ότι θα καθιστούσε εφικτή την παράγωγή των αιθυλεστέρων, με μικρές μόνο αλλαγές στον εξοπλισμό. Η διεξαγωγή της αντίδρασης σε δύο στάδια έναντι του ενός φάνηκε να μειώνει το κόστος της διεργασίας (μικρότερος χρόνος αντίδρασης, ευκολότερος εξευγενισμός, χρησιμοποίηση λιγότερης ποσότητας αιθανόλης). Η ξηρή τεχνική εξευγενισμού κρίθηκε ως μη αποδοτική καθώς το Na_2HPO_4 δεν ήταν εύκολο να ανακτηθεί από το προϊόν και οδήγησε σε προϊόντα εκτός του Ευρωπαϊκού προτύπου για τα περιεχόμενα αλκάλια (K+Na). Η υγρή τεχνική εξευγενισμού κρίθηκε πιο αποτελεσματική σύμφωνα με τις ιδιότητες των προκύπτοντων αιθυλεστέρων. Το σίγουρο είναι ότι, για να προωθηθεί η παραγωγή σε βιομηχανική κλίμακα, αναγκαίο είναι ένα πρότυπο προδιαγραφών που να αφορά τους προκύπτοντες αιθυλεστέρες.

Abstract

The biofuels can be defined as the fuels derived from biological (e.g. agricultural) sources and also from a variety of other raw materials. Many of these are agricultural products that are traditionally used in the food chain. As feedstock for the biodiesel production are generally vegetable oils, derived from seeds. A growing production of biofuels, therefore, is likely to remove the agricultural resources from other, more common uses. However, non-edible organic materials, such as cellulose from grasses (including straw) and wood, can also be used to produce bio- fuels. Even though the costs of processing this kind of materials is clearly higher than that of processing agricultural materials, an increase in biofuel production based on the first would have less connection with the agricultural markets. Finally, biofuels can be produced even from urban and industrial wastes.

The rapid growth of energy consumption and, more specifically, the increased use of fossil fuels in the transport sector, has led to excessive growth of gas emissions and, consequently, to significant pollution of the environment at local, regional and international levels. The high prices of crude oil, the increasing demand, along with the limited stocks, are creating additional financial incentives for using alternative fuel sources, and thus encouraging the research in the biodiesel area.

The transport sector is estimated to account over 30% of the total energy consumption in the EU. This consists an important reason to take immediate measures in order to reduce the consumption of fossil fuels in transport and prevent the increased emissions of CO₂, since this sector is expanding rapidly in recent decades. Toward this end, the EU has already set specific targets for the development of the biofuel industry: by 2020 10% of the fuel used in road transport should be replaced by biofuels. This will significantly reduce the EU's dependence on imported fossil fuels, guaranteeing domestic energy balance and creating opportunities for the development of rural and energy economy, such as new opportunities in the field of Research and Development.

The national policy, through the Law 3423/2005, which is in line with the European Directive 2003/30/EC, has legislated the use of biofuels also in the greek market, fulfilling the commitment of our country, as a member state of the EU, in convergence with the vision and the policy of the EU in the development of biofuels.

At this phase, biodiesel is the only biofuel that is produced in Greece, and it is used in mixes with diesel in a rate of 7%. The consumption of transport fuels (especially of diesel), however, is expected to increase significantly in the coming years. Besides this increase, the target for the part of biofuels in the greek market seems to be difficult to achieve and for this reason coordinated efforts should take place, in order to increase the use of biofuels in our country and, by this way, also to contribute to the EU's goal for the biofuel development in Europe.

This study deals with the practical research of biodiesel production from ethanol in a two-step reaction and the determination of its physicochemical properties. The procedure, that has been followed, included the transesterification of edible oils (pomace olive oil, soybean oil, sunflower oil) with ethanol and with the use of homogeneous alkaline catalysts (KOH, NaOH, CH₃ONa). The transesterification reactions took place for various ratios of ethanol and oil after the optimum concentration of each catalyst was found. The purification of biodiesel was accomplished using two different methods: water washing and dry washing (using Na₂HPO₄). After each experimental procedure, the physicochemical properties of the resulting biodiesel were measured.

In the process of the transesterification, it was showed that the production of ethyl esters is generally more difficult and more expensive than the production of methyl esters. This is due mainly to the properties of ethanol, which is highly soluble in both the ester and the glycerin phase, but also to the tendency it shows, to create emulsions when the purification of the biodiesel takes place. The cost of the production depends heavily on the price of ethanol. Generally, however, the process is almost the same as in the case of methyl esters, and a drop in the ethanol price, in relation to methanol's, could make the production of ethyl esters feasible, only with small changes in the equipment,. The conduction of the reaction in two steps over one appeared to reduce the process cost (lower reaction time, easier purification, use of less amount of ethanol). The dry washing method followed was deemed ineffective since Na₂HPO₄ could not be recovered from the products and lead to ethyl esters that could not meet the European Standard for alkali metals (K+Na). The water washing method was deemed more effective according to the properties of the occurring ethyl esters. The truth is that the promotion of the production on an industrial scale requires a standard of specifications as far as the ethyl esters are concerned.

Πίνακας περιεχομένων

| | | |
|-----------|--|----|
| 1 | Βιοντίζελ..... | 12 |
| 1.1 | Τι είναι το βιοντίζελ;..... | 12 |
| 1.2 | Η αντίδραση της μετεστεροποίησης..... | 14 |
| 1.3 | Σύγκριση μεθανόλης- αιθανόλης..... | 18 |
| 1.5 | Καταλύτες για την παραγωγή αιθυλεστέρων..... | 20 |
| 1.5.1 | Ομογενής κατάλυση..... | 20 |
| 1.5.1.1 | Ομογενής αλκαλική κατάλυση..... | 20 |
| 1.5.1.1.1 | Αλκαλικά υδροξείδια μετάλλων..... | 22 |
| 1.5.1.1.2 | Αλκαλικά αλκοξείδια μετάλλων..... | 22 |
| 1.5.1.2 | Ομογενής όξινη κατάλυση..... | 23 |
| 1.5.2 | Ετερογενής κατάλυση..... | 23 |
| 1.6 | Η επίδραση βασικών παραγόντων στην απόδοση των αιθυλεστέρων..... | 25 |
| 1.6.1 | Ο χρόνος της αντίδρασης..... | 25 |
| 1.6.2 | Μοριακή αναλογία αιθανόλης:ελαίου..... | 27 |
| 1.6.3 | Θερμοκρασία..... | 28 |
| 1.6.4 | Ποσότητα καταλύτη..... | 29 |
| 1.6.5 | Ταχύτητα ανάδευσης..... | 31 |
| 1.6.6 | Καθαρότητα των αντιδρώντων..... | 31 |
| 1.6.7 | Περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα..... | 32 |
| 1.6.8 | Περιεκτικότητα σε νερό..... | 33 |
| 1.7 | Εξευγενισμός των αιθυλεστέρων..... | 34 |
| 1.7.1 | Μέθοδοι εξευγενισμού..... | 35 |
| 1.7.1.1 | Πλύση με νερό..... | 35 |
| 1.7.1.2 | Ξηρά πλύση (dry washing)..... | 36 |
| 1.7.1.3 | Εκχύλιση με μεμβράνη..... | 36 |
| 1.8 | Επανεξοπλισμός εργοστασίων παραγωγής FAME για παραγωγή FAEE..... | 36 |
| 1.9 | Πρακτική εμπειρία παραγωγής..... | 37 |
| 1.10 | Πηγές τριγλυκεριδίων..... | 38 |
| 1.10.1 | Πυρηνέλαιο..... | 40 |
| 1.10.2 | Ηλιέλαιο..... | 41 |
| 1.10.3 | Σογιέλαιο..... | 42 |

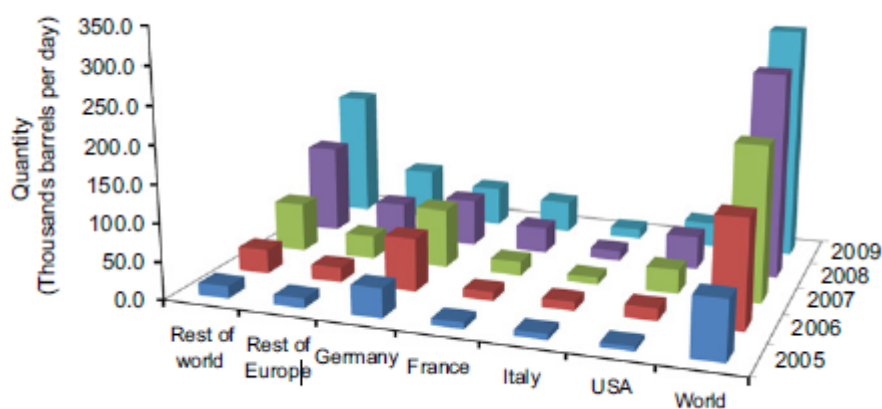
| | | |
|--------|---|----|
| 1.10.4 | Ενδεχόμενες καλλιέργειες για την παραγωγή βιοντίζελ στην Ελλάδα.. | 43 |
| 1.11 | Τοξικότητα, βιοαποικοδομησιμότητα | 43 |
| 1.12 | Εκπομπές βιοντίζελ | 45 |
| 1.12.1 | NO _x | 45 |
| 1.12.2 | Αιωρούμενα σωματίδια (PM)..... | 46 |
| 1.12.3 | Υδρογονάνθρακες..... | 46 |
| 1.12.4 | CO..... | 47 |
| 1.12.5 | CO ₂ | 47 |
| 1.13 | Οικονομικές επιπτώσεις της χρήσης βιοντίζελ | 48 |
| | Βιβλιογραφία..... | 52 |
| 2 | Προδιαγραφές βιοντίζελ..... | 54 |
| 2.1 | Πρότυπα βιοντίζελ | 54 |
| 2.2 | Κινηματικό ιξώδες | 56 |
| 2.3 | Αριθμός κετανίου | 59 |
| 2.4 | Σημείο ανάφλεξης | 59 |
| 2.5 | Ιδιότητες σε χαμηλές θερμοκρασίες (σημείο θόλωσης και ροής) | 61 |
| 2.6 | Οξειδωτική σταθερότητα | 61 |
| 2.7 | Αριθμός Ιωδίου | 63 |
| 2.8 | Θευική τέφρα, Θείο..... | 64 |
| 2.9 | Αλκάλια και αλκαλικές γαίες..... | 64 |
| 2.10 | Περιεχόμενο μεθανόλης..... | 64 |
| 2.11 | Διάβρωση ελάσματος χαλκού | 64 |
| 2.12 | Περιεκτικότητα σε φώσφορο | 65 |
| 2.13 | Ανθρακούχο υπόλειμμα | 65 |
| 2.14 | Περιεκτικότητα σε εστέρες | 66 |
| 2.15 | Ολική μόλυνση, ελεύθερη και ολική γλυκερίνη | 67 |
| 2.16 | Νερό και ιζήματα | 67 |
| 2.26 | Αριθμός οξύτητας | 68 |
| 2.27 | Μono-, δι- και τρι-γλυκερίδια | 69 |
| 2.28 | Πυκνότητα..... | 69 |
| 2.29 | Μεθυλεστέρες λινολεϊκού οξέος και πολυακόρεστοι μεθυλεστέρες..... | 70 |
| | Βιβλιογραφία..... | 72 |
| 3 | Περιγραφή πειραματικού μέρους..... | 73 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 3.1 | Σκοπός των πειραμάτων..... | 73 |
| 3.2 | Πειραματική διαδικασία παραγωγής αιθυλεστέρων | 73 |
| 3.2.1 | Πρώτες ύλες (Φυτικά έλαια)..... | 73 |
| 3.2.1.1 | Πυρηνέλαιο | 73 |
| 3.2.1.2 | Σογιέλαιο..... | 74 |
| 3.2.1.3 | Ηλιέλαιο | 75 |
| 3.2.2 | Πρώτες ύλες (αλκοόλη) | 75 |
| 3.2.3 | Καταλύτες..... | 77 |
| 3.2.3.1 | Υδροξείδιο του Καλίου (KOH) | 77 |
| 3.2.3.2 | Υδροξείδιο του Νατρίου (NaOH)..... | 77 |
| 3.2.3.3 | Μεθοδεΐδιο του Νατρίου (CH ₃ ONa) | 78 |
| 3.2.3.4 | Προσροφητικό (Na ₂ HPO ₄) | 79 |
| 3.2.4 | Πειραματική Διάταξη – Διαδικασία | 80 |
| 3.2.4.1 | Μετεστεροποίηση δύο σταδίων | 80 |
| 3.2.4.2 | Εξευγενισμός (Υγρός και Ξηρός) | 84 |
| 3.3 | Φυσικοχημικές Ιδιότητες | 86 |
| 3.3.1 | Πυκνότητα και Ιξώδες | 87 |
| 3.3.2 | Αριθμός Οξύτητας | 89 |
| 3.3.3 | Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες και λινολενικό οξύ..... | 91 |
| 3.3.4 | Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου | 93 |
| | Βιβλιογραφία..... | 95 |
| 4 | Αποτελέσματα -Συμπεράσματα | 96 |
| 4.1 | Αποτελέσματα..... | 96 |
| 4.1.1 | Πειράματα μετεστεροποίησης | 96 |
| 4.2 | Σχολιασμός αποτελεσμάτων..... | 119 |
| 4.3 | Συμπεράσματα..... | 125 |
| 4.4 | Δυσκολίες κατά τη χρήση της αιθανόλης..... | 127 |
| 4.5 | Θέματα αιφρορίας..... | 128 |

1 Βιοντίζελ

1.1 Τι είναι το βιοντίζελ;

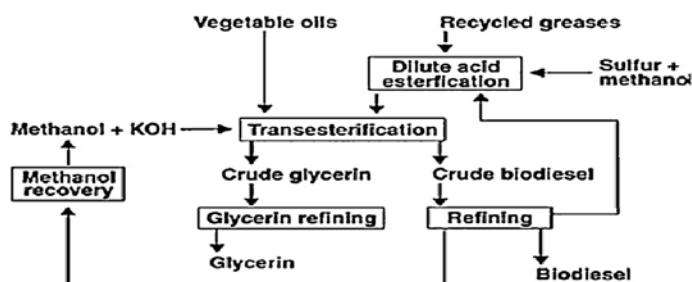
Τις τελευταίες δεκαετίες η παγκόσμια κατανάλωση πετρελαίου αυξάνεται μονίμως λόγω της αύξησης του ανθρώπινου πληθυσμού και της βιομηχανοποίησης, τα οποία οδηγούν στη μείωση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων και στην αύξηση της τιμής του πετρελαίου. Από την άλλη πλευρά, η καύση των ορυκτών καυσίμων συμβάλλει στην εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου που οδηγούν σε ατμοσφαιρική μόλυνση και την υπερθέρμανση του πλανήτη. Συνεπώς, υπάρχει μεγάλη ευαισθητοποίηση σε όλο τον κόσμο στην υποκατάσταση του diesel με ένα καθαρό, ανανεώσιμο καύσιμο όπως το βιοντίζελ, το οποίο έχει πολλά τεχνικά πλεονεκτήματα έναντι των ορυκτών καυσίμων όπως χαμηλότερες εκπομπές και τοξικότητα, βιοδιασπασιμότητα, προέλευση από ανανεώσιμη και εγχώρια πρώτη ύλη, αμελητέα περιεκτικότητα σε θείο, ανώτερο σημείο ανάφλεξης και υψηλότερη απόδοση καύσης. Το βιοντίζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καθαρό καύσιμο ή ως μίγμα με diesel που είναι σταθερό σε όλες τις αναλογίες. Η παραγωγή βιοντίζελ αναμένεται να ενθαρρύνει την απασχόληση και την οικονομική ανάπτυξη στις αγροτικές περιοχές, να οδηγήσει στη μακροπρόθεσμη αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων, να μειώσει την εθνική εξάρτηση από την εισαγωγή πετρελαίου και να αυξήσει την εγγύηση παροχής ενέργειας. Η παραγωγή βιοντίζελ έχει παρουσιάσει αξιοσημείωτη άνοδο την τελευταία δεκαετία. Η συνεχής ανάπτυξη στην παραγωγή του βιοντίζελ φαίνεται στο διάγραμμα 1-1.



Διάγραμμα 1-1: Παγκόσμια παραγωγή βιοντίζελ[8]

Επί του παρόντος, τα φυτικά έλαια είναι οι κύριοι πόροι για την παγκόσμια παραγωγή βιοντίζελ (περισσότερο από 95%). Βέβαια, υπάρχουν πολλοί λόγοι για τη μη χρησιμοποίηση φυτικών ελαίων σαν τροφοδοσία. Η χρήση φυτικών ελαίων στην παραγωγή βιοντίζελ επηρεάζει την παγκόσμια αστάθεια της ζήτησης της αγοράς και στην προσφορά τροφίμων μέσω της υψηλής τιμής τους, της μείωσης των πηγών τροφίμων και της αύξησης της χωρητικότητας των εργοστασίων. Συνεπώς, η προσοχή πρέπει να μετατοπιστεί σε μη εδώδιμες πηγές. Σαν κανόνας, έλαια από αυτές τις πηγές είναι ακατάλληλα για ανθρώπινη κατανάλωση λόγω παρουσίας τοξικών ενώσεων. Υπάρχουν πολλά ελαιούχα φυτά που παράγουν μεγάλες ποσότητες μη εδώδιμων ελαίων σε όλο τον κόσμο. Επιπλέον, αυτά τα φυτά μπορούν να καλλιεργηθούν εύκολα σε χωράφια ακατάλληλα για καλλιέργειες τροφίμων και με χαμηλότερο κόστος. Σαν σοβαρό μειονέκτημα, βέβαια, θεωρείται το ότι τα περισσότερα μη εδώδιμα έλαια έχουν μεγάλο περιεχόμενο ελεύθερων λιπαρών οξέων, γεγονός που αυξάνει το κόστος παραγωγής βιοντίζελ.

Χημικά, το βιοντίζελ είναι το μίγμα αλκυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAAEs), συνήθως μεθυλεστέρων (FAMEs) ή αιθυλεστέρων (FAEEs) που προκύπτουν από την αλκοολόλυση τριγλυκεριδίων (TAGs) προερχόμενα από φυτικά έλαια και ζωικά λίπη με μία αλκοόλη (συνήθως μεθανόλη ή αιθανόλη). Σε αυτή την αντιστρεπτή και διαδοχική αντίδραση 1 mol τριγλυκεριδίου αντιδρά με 1 mol αλκοόλης για τη δημιουργία 1 mol εστέρα σε καθε βήμα με απουσία ή παρουσία καταλύτη. Η αντίδραση μπορεί να είναι χημικά ή ενζυμικά καταλυόμενη. Οι χημικοί καταλύτες (βασικοί, όξινοι) μπορεί να είναι ομογενείς ή ετερογενείς ενώ τα ένζυμα που χρησιμοποιούνται είναι λιπάσες. Η μη καταλυόμενη αντίδραση συμβαίνει σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις και δεν έχει καμία πρακτική εφαρμογή.[20] Μετά την αντίδραση εμφανίζονται δύο διακριτές φάσεις υγρών, μία αιθυλ/μεθυλεστέρα και μία γλυκερίνης και διαχωρίζονται όπως φαίνεται στο σχήμα.[21]



Σχήμα 1-1: Διάγραμμα ροής παραγωγής βιοντίζελ

Η χρήση του βιοντίζελ διαθέτει πολλά πλεονεκτήματα:

-Το βιοντίζελ είναι ανανεώσιμο, ενεργειακά αποδοτικό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στους περισσότερους κινητήρες ντίζελ χωρίς ή με μικρή τροποποίηση.

- Παράγεται από γεωργικές ή ανανεώσιμες πηγές.

-Είναι φιλικό προς το περιβάλλον λόγω των χαμηλών εκπομπών CH₄, καπνού, εκπομπών CO₂ και μειωμένη παραγωγή αερίων του θερμοκηπίου.

-Το βιοντίζελ δεν περιέχει θείο.

-Δεν συντελεί στο φαινόμενο του θερμοκηπίου καθώς τη ποσότητα του CO₂ που εκπέμπει είναι ίση με την ποσότητα του CO₂ που απορροφάται από τα φυτά που παράγουν το φυτικό έλαιο.

- Το βιοντίζελ είναι βιοδιασπώμενο και ανανεώσιμο και μπορεί να βοηθήσει στη μείωση της εξάρτησης μιας χώρας από το εισαγόμενο πετρέλαιο.

- Βοηθά στην λίπανση του κινητήρα, μειώνοντας τις φθορές του.

-Μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε κινητήρα ανάφλεξης με συμπίεση χωρίς ιδιαίτερες τροποποιήσεις στον κινητήρα. [2]

Η χρήση του βέβαια δημιουργεί και κάποια προβλήματα:

- Ο περιορισμός της διαθεσιμότητας των γεωργικών υλών θέτει όρια στην συμβολή του βιοντίζελ στις μεταφορές.

- Το κινηματικό ιξώδες του είναι μεγαλύτερο από του ντίζελ. Μπορεί συνεπώς να χρειαστούν τροποποιημένα συστήματα έγχυσης καυσίμου.

- Λόγω του υψηλού περιεχομένου του σε οξυγόνο παράγει σχετικά υψηλά επίπεδα NO_x.

- Η οξειδωτική του σταθερότητα είναι χαμηλότερη του ντίζελ και κάτω από παρατεταμένες συνθήκες αποθήκευσης είναι πιθανό τα προϊόντα οξείδωσης να βλάψουν τα εξαρτήματα του οχήματος.

- Είναι υγροσκοπικό. Επαφή με υγρασία πρέπει να αποφεύγεται.

- Η παραγωγή του δεν είναι επαρκώς τυποποιημένη. Βιοντίζελ εκτός του Ευρωπαϊκού ή Αμερικάνικου προτύπου μπορεί να προκαλέσει διάβρωση, απόφραξη φίλτρου, αποθέσεις στις αντλίες έγχυσης.

- Χρειάζεται μία τροποποιημένη υποδομή ανεφοδιασμού για τον χειρισμό του βιοντίζελ, γεγονός που αυξάνει το κόστος του.[15]

1.2 Η αντίδραση της μετεστεροποίησης

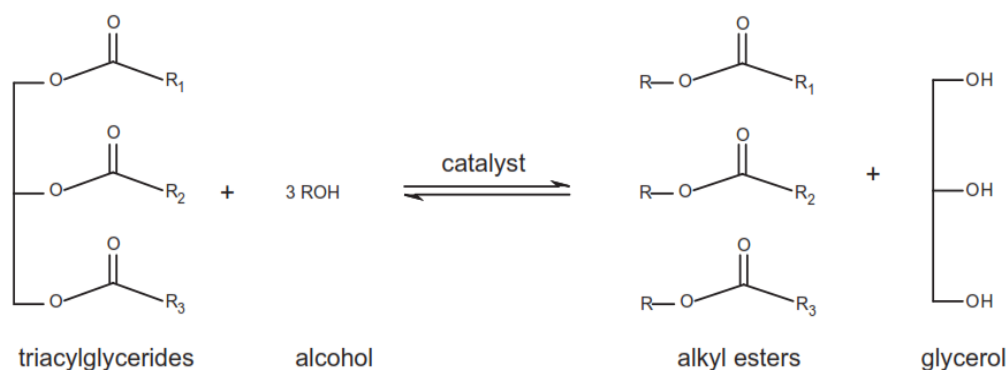
Έχουν καθιερωθεί αρκετές διαδικασίες για την μετατροπή φυτικών ελαίων σε καύσιμα με ιδιότητες συγκρίσιμες με αυτές του ντίζελ. Κάποιες από αυτές είναι η μετεστεροποίηση, η ανάμειξη, η διάσπαση, η μικρο-γαλακτωματοποίηση και η πυρόλυση.

Η μετεστεροποίηση είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την παραγωγή βιοντίζελ. Έχει πολλά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων διεργασιών όπως το ότι πραγματοποιείται σε φυσιολογικές συνθήκες και το ότι οδηγεί σε καλή απόδοση καλύτερης ποιότητας βιοντίζελ.[21]

Η μετεστεροποίηση είναι η αντίδραση των τριγλυκεριδίων που περιέχονται σε έλαια ή λίπη με ενεργά μόρια που λέγονται ακυλο-δέκτες όπως οι αλκοόλες ή τα οξικά άλατα. Η αργή και αμφίδρομη αντίδραση συνήθως επιταχύνεται με την παρουσία καταλυτών.

Οι ακυλο-δέκτες είναι συνήθως πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς αλκοόλες βραχείας αλυσίδας από 1 έως 8 ατόμων άνθρακα. Οι αλκοόλες που δίνουν την καλύτερη απόδοση σε βιοντίζελ είναι οι μη διακλαδισμένες με χαμηλή στερεοχημική παρεμπόδιση όπως η μεθανόλη, η αιθανόλη, η προπανόλη, η βουτανόλη και η αμυλική αλκοόλη μιας που δίνουν ενδιάμεσα χαμηλής ενέργειας ενεργοποίησης. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες αλκοόλες είναι, για λόγους κόστους, η μεθανόλη αλλά και η αιθανόλη, που δίνουν μεθυλεστέρες και αιθυλεστέρες αντίστοιχα.

Τα τριγλυκερίδια μετατρέπονται σε διγλυκερίδια, μονογλυκερίδια, και έπειτα γλυκερόλη, παράγοντας σε κάθε στάδιο 1 mol αλκυλεστέρα. Το περιεχόμενο νερό πρέπει να περιορίζεται κατά την αντίδραση καθώς προωθεί την υδρόλυση, η οποία μειώνει την απόδοση της μετεστεροποίησης. Το νερό υδρολύει τα τριγλυκερίδια σε ελεύθερα λιπαρά οξέα τα οποία μετατρέπονται σε σάπωνες αν το μέσο της αντίδρασης είναι αλκαλικό. [3]



Σχήμα 1-2: Η αντίδραση της μετεστεροποίησης

Ο βασικός σκοπός της μετεστεροποίησης είναι πρωταρχικά να μειώσει το ιξώδες των τριγλυκεριδίων σε μία τιμή αρκετά κοντινή του συμβατικού ντίζελ. Χωρίς την μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε εστέρες το υψηλό ιξώδες τους οδηγεί σε κακό διασκορπισμό κατά την έγχυση στο θάλαμο καύσης και οδηγεί σε λειτουργικά προβλήματα στους κινητήρες ντίζελ, όπως τη δημιουργία εναποθέσεων σε τμήματα του κινητήρα και τελικά την βλάβη του. Αν και κάποιοι κινητήρες μπορούν να σχεδιαστούν ή να τροποποιηθούν για τη χρήση μη μετεστεροποιημένων τριγλυκεριδίων, η συντριπτική πλειοψηφία κινητήρων απαιτεί καύσιμο χαμηλότερου ιξώδους. [9] Μια σύγκριση διάφορων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του ντίζελ και διάφορων φυτικών ελαίων φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.[21]

Η μετεστεροποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε δύο (ή περισσότερα) στάδια όπου ένα μέρος της αλκοόλης και του καταλύτη αναμυγνύεται με το έλαιο στο πρώτο στάδιο της αντίδρασης και ακολουθεί απομάκρυνση της γλυκερόλης. Στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης προστίθεται ο υπόλοιπος καταλύτης και η αλκοόλη για να ακολουθήσει απομάκρυνση της γλυκερόλης για δεύτερη φορά. Αυτή η τεχνική μπορεί να οδηγήσει σε πιο πλήρη αντίδραση με χρήση λιγότερης αλκοόλης από την περίπτωση ενός σταδίου και με υψηλή μετατροπή σε εστέρες (Knotheetal.).[24] Συγκεκριμένα, η αντίδραση των δύο σταδίων μπορεί να αυξήσει την απόδοση σε βιοντίζελ σε περίπου 97% και να μειώσει την συγκέντρωση των ενδιάμεσων μονογλυκεριδίων έως 0,5% κ.β. (Goffetal.). Επιπλέον, λόγω της απομάκρυνσης της γλυκερόλης ανάμεσα στα δύο στάδια, η τελική σύσταση του προϊόντος ενός σταδίου και του προϊόντος δύο σταδίων μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετικές απαιτήσεις ενέργειας και εξοπλισμού για το στάδιο του εξευγενισμού που ακολουθεί. [25]

Πίνακας 1-1: Ιδιότητες διάφορων τύπων φυτικών ελαίων.

| Vegetable oil | Kinematic viscosity at 38 °C (mm ² /s) | Cetane no. | Heating value (MJ/kg) | Cloud point (°C) | Pour point (°C) | Flash point (°C) | Density (kg/l) |
|---------------|---|------------|-----------------------|------------------|-----------------|------------------|----------------|
| Corn | 34.9 | 37.6 | 39.5 | -1.1 | -40 | 277 | 0.9095 |
| Cottonseed | 33.5 | 41.8 | 39.5 | 1.7 | -15 | 234 | 0.9148 |
| Crambe | 53.6 | 44.6 | 40.5 | 10.0 | -12.2 | 274 | 0.9048 |
| Linseed | 27.2 | 34.6 | 39.3 | 1.7 | -15.0 | 241 | 0.9236 |
| Peanut | 39.6 | 41.8 | 39.8 | 12.8 | -6.7 | 271 | 0.9026 |
| Rapeseed | 37.0 | 37.6 | 39.7 | -3.9 | -31.7 | 246 | 0.9115 |
| Safflower | 31.3 | 41.3 | 39.5 | 18.3 | -6.7 | 260 | 0.9144 |
| Sesame | 35.5 | 40.2 | 39.3 | -3.9 | -9.4 | 260 | 0.9133 |
| Soya bean | 32.6 | 37.9 | 39.6 | -3.9 | -12.2 | 254 | 0.9138 |
| Sunflower | 33.9 | 37.1 | 39.6 | 7.2 | -15.0 | 274 | 0.9161 |
| Palm | 39.6 | 42.0 | - | 31.0 | - | 267 | 0.9180 |
| Babassu | 30.3 | 38.0 | - | 20.0 | - | 150 | 0.9460 |
| Diesel | 3.06 | 50.0 | 43.8 | - | -16 | 76 | 0.8550 |

Αν και το βιοντίζελ που παράγεται από την μετεστεροποίηση τριγλυκεριδίων περιέχει πολυάριθμα μεμονωμένα είδη FAME, σε ένα συγκεκριμένο καύσιμο συνήθως υπερέχουν μερικά μόνο είδη. Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζεται μία λίστα λιπαρών οξέων που συναντώνται πιο συχνά στο βιοντίζελ. Από τα 13 είδη του πίνακα, 5 είναι αυτά που υπερέχουν στη σύσταση των FAME από φυτικά έλαια και ζωικά λίπη: το παλμιτικό οξύ (16:0), το στεατικό οξύ (18:0), το ελαϊκό οξύ (18:1), το λινελαϊκό Οξύ (18:2) και το λινολενικό οξύ (18:3).[7]

Πίνακας 1-2: Τυπικές ομάδες λιπαρών οξέων που συναντώνται στο βιοντίζελ[7]

| Κοινή ονομασία | Επίσημη Ονομασία | Συντομογραφία | Μοριακός Τύπος | Μοριακό Βάρος | Μοριακή Δομή |
|------------------|-----------------------------------|---------------|--|---------------|--------------|
| Δαφνικό οξύ | Δωδεκανοϊκό Οξύ | 12:0 | C ₁₂ H ₂₄ O ₂ | 200,32 | |
| Μυριστικό οξύ | Δεκατετρανοϊκό Οξύ | 14:0 | C ₁₄ H ₂₈ O ₂ | 228,38 | |
| Μυριστελαϊκό οξύ | Cis-9-δεκατετρενοϊκό Οξύ | 14:1 | C ₁₄ H ₂₆ O ₂ | 226,26 | |
| Παλμιτικό Οξύ | Δεκαεξανοϊκό Οξύ | 16:0 | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ | 256,43 | |
| Παλμιτελαϊκό Οξύ | Cis-9-δεκαεξενοϊκό Οξύ | 16:1 | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ | 254,42 | |
| Στεατικό Οξύ | Δεκαοκτανοϊκό Οξύ | 18:0 | C ₁₈ H ₃₆ O ₂ | 284,48 | |
| Ελαϊκό Οξύ | Cis-9-δεκαοκτενοϊκό Οξύ | 18:1 | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ | 282,47 | |
| Λινελαϊκό Οξύ | Cis-9,12-δεκαοκταδιενοϊκό Οξύ | 18:2 | C ₁₈ H ₃₂ O ₂ | 280,46 | |
| Λινολενικό οξύ | Cis-9,12,15-δεκαοκτατριενοϊκό Οξύ | 18:3 | C ₁₈ H ₃₀ O ₂ | 278,44 | |
| Αραχιδονικό Οξύ | Εικοσανοϊκό Οξύ | 20:0 | C ₂₀ H ₄₀ O ₂ | 312,54 | |
| Εικοσενοϊκό Οξύ | Cis-11-εικοσενοϊκό Οξύ | 20:1 | C ₂₀ H ₃₈ O ₂ | 310,53 | |
| Μπεχενικό Οξύ | Εικοσιδιανοϊκό Οξύ | 22:0 | C ₂₂ H ₄₄ O ₂ | 340,60 | |
| Ερουσικό Οξύ | Cis-13-εικοσιδιενοϊκό οξύ | 22:1 | C ₂₂ H ₄₂ O ₂ | 338,58 | |

1.3 Σύγκριση μεθανόλης- αιθανόλης

Γενικά, το βιοντίζελ παράγεται μέσω της μετεστεροποίησης. Η μετεστεροποίηση είναι η αντίδραση τριγλυκεριδίων με μία αλκοόλη για την δημιουργία εστέρων και γλυκερόλη. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες αλκοόλες είναι η μεθανόλη και η αιθανόλη. Αν και η χρήση διαφορετικών αλκοολών επιφέρει διαφορές στην κινητική της αντίδρασης η τελική παραγωγή εστέρων παραμένει περίπου η ίδια. Συνεπώς, η επιλογή της αλκοόλης βασίζεται σε ένα μεγάλο μέρος στο κόστος και στην επίδοση τους. Η αιθανόλη μπορεί να παραχθεί από ανανεώσιμους γεωργικούς πόρους και είναι εντελώς ανεξάρτητη από τις αιθανόλες με βάση το πετρέλαιο. Επίσης, η αιθανόλη είναι προτιμότερη της αιθανόλης σαν διαλύτης εκχύλισης λόγω της πολύ μεγαλύτερης διαλυτικής της ικανότητας για έλαια. Γι'αυτό το λόγο η αιθανόλη αποτελεί μία κατάλληλη αλκοόλη για την μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων. Έτσι η παραγωγή αιθυλεστέρων παρά μεθυλεστέρων είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος καθώς εκτός από την προέλευση της αιθανόλης το επιπλέον άτομο άνθρακα που παρέχει το μόριό της αυξάνει ελαφρώς το θερμικό περιεχόμενο και τον αριθμό κετανίου. Τέλος, ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα της χρήσης της αιθανόλης είναι ότι οι αιθυλεστέρες έχουν χαμηλότερα σημεία θάλωσης και ροής από τους μεθυλεστέρες.

Παρά τα πλεονεκτήματά της, η χρήση της αιθανόλης έχει και μειονεκτήματα. Όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία η βασικά-καταλυόμενη δημιουργία αιθυλεστέρων είναι δύσκολη αν συγκριθεί με τη δημιουργία μεθυλεστέρων. Ειδικότερα, το πρόβλημα είναι η δημιουργία σταθερών γαλακτωμάτων κατά τη μετεστεροποίηση με την αιθανόλη. Αυτά τα γαλακτώματα περιπλέκουν σοβαρά τον διαχωρισμό και τον εξευγενισμό των αιθυλεστέρων. Αντίθετα, στην περίπτωση μετεστεροποίησης με μεθανόλη τα γαλακτώματα διασπώνται εύκολα και γρήγορα δημιουργώντας μία κατώτερη στιβάδα πλούσια σε γλυκερόλη και μία ανώτερη στιβάδα πλούσια σε μεθυλεστέρες. [1]

Στο μέλλον θα είναι εφικτή η παραγωγή βιομεθανόλης από βιομάζα μέσω ζύμωσης ή θερμοχημικής μετατροπής. Η δεύτερη διεργασία είναι η πιο πολλά υποσχόμενη αλλά πρέπει να βελτιωθεί ώστε να αυξήσει τις αποδόσεις και να γίνει οικονομικά βιώσιμη. [3]

Σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει μεταξύ του 2006 και του 2009 τα κόστη παραγωγής βιοαιθανόλης κατά αυτήν την περίοδο είναι τουλάχιστον διπλάσια από αυτά για την παραγωγή μεθανόλης από ορυκτά καύσιμα, από 0,25 USD/L έως 0,95 USD/L και από 0,14 USD/L έως 0,23 USD/L αντιστοίχως. Το κόστος είναι αρκετά μεταβλητό ανάλογα την βιομάζα. Αυτή η αβεβαιότητα για την εξέλιξη του κόστους παραγωγής είναι ένας από τους κύριους λόγους που προτιμάται ακόμα η μεθανόλη από ορυκτά καύσιμα. Παρόλα αυτά, το κόστος παραγωγής βιοαιθανόλης εκτιμάται να γίνει πιο ανταγωνιστικό στο μέλλον με την βελτίωση των υπαρχόντων τεχνολογιών ή/και με την ανάπτυξη των διεργασιών βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς. Αυτές οι διεργασίες οδηγούν στην μετατροπή όλων των βιομαζών σε βιοαιθανόλη μέσω της ζύμωσης της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης. [1]

1.4 Προεπεξεργασία

Σε αυτό το στάδιο απομακρύνονται τα συστατικά του ελαίου που μπορεί να έχουν αρνητική επίδραση στην αντίδραση της μετεστεροποίησης. Μόρια, κολλοειδής ύλη, χρωτικές, υπολείμματα εκχύλισης μπορούν να απομακρυνθούν μέσω διήθησης. Όταν το περιεχόμενο νερό (>0,06%) και τα ελεύθερα λιπαρά οξέα (>4%) είναι υψηλά, μπορεί να προκληθεί αντίδραση σαπωνοποίησης δημιουργώντας σάπωνα αντί για βιοντίζελ. Για την αποφυγή αυτού είναι απαραίτητη η απομάκρυνση του νερού καθώς και η μείωση του περιεχομένου σε ελεύθερα λιπαρά οξέα με τη χρήση: εξουδετέρωσης ή προ-εστεροποίησης καθώς οι αλκαλικοί καταλύτες δεν μπορούν να καταλύσουν ευθέως την μετεστεροποίηση των ελαίων που περιέχουν ελεύθερα λιπαρά οξέα σε ποσοστό >3% κατά μάζα. Οι όξινοι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως το θειικό, το υδροχλωρικό, το σουλφονικό και το φωσφορικό οξύ. [22] Η εστεροποίηση σαν μέθοδος προεπεξεργασίας στην παραγωγή βιοντίζελ μπορεί να συνδυαστεί με την μετεστεροποίηση για να προκύψει σχεδόν πλήρης μετατροπή σε βιοντίζελ. Υπάρχουν δύο γενικές μέθοδοι για την εστεροποίηση: η διεργασία διαλείποντος έργου και η συνεχής. Η εστεροποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί στην πρώτη περίπτωση σε θερμοκρασία 200-250. Καθώς είναι αντίδραση ισορροπίας, το νερό πρέπει να απομακρύνεται συνεχώς για την απόκτηση υψηλής απόδοσης σε εστέρα. Ο ρυθμός μετατροπής επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία. Βέβαια, η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου σε υψηλούς χρόνους. Γενικά, η αντίδραση πραγματοποιείται κοντά στο σημείο βρασμού της αλκοόλης.[14]

1.5 Καταλύτες για την παραγωγή αιθυλεστέρων

Η αιθανόλυση είναι αργή γι' αυτό γίνεται χρήση καταλυτών για την επιτάχυνση του ρυθμού αντίδρασης. Τα μονοπάτια κατάλυσης που μελετούνται και παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία για την παραγωγή των αιθυλεστέρων συνήθως κατηγοριοποιούνται σε ομογενή, ετερογενή, και ενζυμικά λόγω της ειδικής δραστηριότητάς τους.[3]

1.5.1 Ομογενής κατάλυση

Η ομογενής κατάλυση κατά την αιθανόλυση μπορεί να λάβει χώρα είτε σε ένα διφασικό μέσο αντίδρασης το οποίο να αποτελείται από μία λιπιδική φάση και μία φάση αιθανόλης στην οποία ο καταλύτης έχει διαλυθεί από πριν είτε σε ένα μονοφασικό μέσο, εξαρτώμενο σε μεγάλο βαθμό από τις παραμέτρους τις αντίδρασης, ιδιαίτερα την αναλογία αιθανόλης/ελαίου και την συγκέντρωση του καταλύτη. Κατά την αιθανόλυση, το αρχικό μέσο αντίδρασης δημιουργεί ένα νέο σύστημα το οποίο αποτελείται σε μερικές περιπτώσεις από μία φάση πλούσια σε αιθυλεστέρες και μία φάση πλούσια σε γλυκερόλη. Σε κάποιες άλλες περιπτώσεις, ανάλογα με τις παραμέτρους τις αντίδρασης, μπορεί να παρατηρηθεί μια ψευδο-ομογενής φάση και να παραμείνει σταθερή. Οι ομογενείς καταλύτες που μελετώνται και παρουσιάζονται στην βιβλιογραφία είναι είτε αλκαλικοί είτε όξινοι.

1.5.1.1 Ομογενής αλκαλική κατάλυση

Οι ομογενείς αλκαλικοί καταλύτες είναι οι πιο χρησιμοποιούμενοι καταλύτες για την παραγωγή αιθυλεστέρων. Κατηγοριοποιούνται σε δύο κατηγορίες με βάση τον μηχανισμό της αντίδρασης: πρόδρομοι καταλύτες, όντας τα αλκαλικά υδροξείδια μετάλλων (NaOH, KOH), καταλύτες αντίδρασης, όντας αλκαλικά αλκοξείδια μετάλλων, μεθοξείδια (CH_3ONa , CH_3OK) ή αιθοξείδια ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OK}$) και πιο σποραδικά ανθρακικά άλατα του νατρίου ή του καλίου. (Na_2CO_3 , K_2CO_3). Το ανθρακικό κάλιο και ασβέστιο είναι μερικώς αποτελεσματικά, ακόμα και μη αποτελεσματικά ως καταλύτες για την παραγωγή αιθυλεστέρων μερικώς εξ' αιτίας της μη διαλυτοποίησής τους στο μέσο της αντίδρασης.

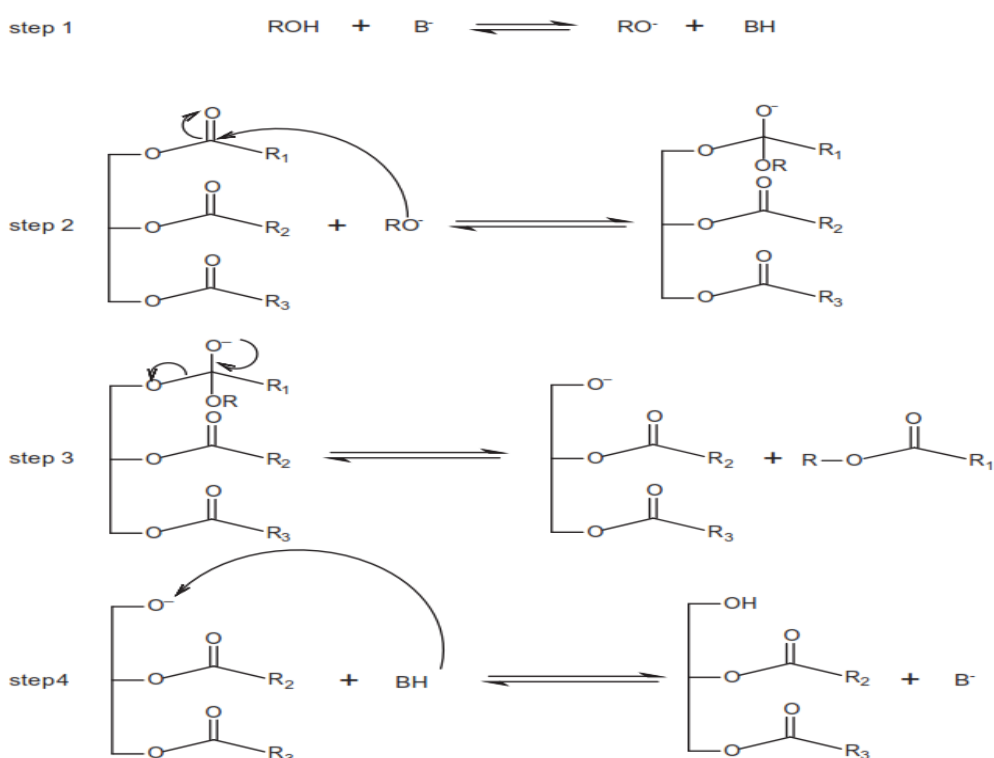
Περισσότερες από το ¼ των ερευνών που δημοσιεύονται για την αιθανόλυση χρησιμοποιούν αλκαλικά υδροξείδια ή αλκοξείδια μετάλλων για την κατάλυση της αντίδρασης. Αυτός ο τύπος κατάλυσης μπορεί να δώσει υψηλή απόδοση υπό

ορισμένες συνθήκες: i) όταν το περιεχόμενα ελεύθερα λιπαρά οξέα δεν είναι υψηλά, γύρω στο 1% ii) όταν οι συνθήκες αντίδρασης είναι ήπιες, με συγκέντρωση καταλύτη περίπου 0,5-1%, iii) όταν το περιεχόμενο νερό της αιθανόλης είναι κάτω από 0,1%.

Ο μηχανισμός της ομογενούς αλκαλικής κατάλυσης της αιθανόλυσης χωρίζεται σε 4 βασικά στάδια:

- Την παραγωγή του ιόντος αλκοξειδίου RO^- που είναι ένα ισχυρό πυρηνόφιλο. Προϊόντα αυτού του σταδίου όπως το νερό ή η μεθανόλη μπορούν να οδηγήσουν σε δευτερογενείς αντιδράσεις.
- Την πυρηνόφιλη προσθήκη του RO^- στην καρβonyλομάδα των τριγλυκεριδίων με τη δημιουργία ενός τετραεδρικού ενδιάμεσου.
- Την διάσπαση που οδηγεί στον σχηματισμό του αιθυλεστέρα.
- Την αναγέννηση του RO^- και την παραγωγή ενός διγλυκεριδίου.

Τα βήματα 2-4 επαναλαμβάνονται 2 φορές για τους άλλους 2 υποκαταστάτες οδηγώντας στην παραγωγή μονογλυκεριδίου και γλυκερόλης.



Σχήμα 1-3 : Ομογενής βασικά καταλύμενος μηχανισμός για την μετεστεροποίηση τριγλυκεριδίων, βήματα 1-4

1.5.1.1.1 Αλκαλικά υδροξείδια μετάλλων

Τα αλκαλικά υδροξείδια μετάλλων είναι στην πραγματικότητα πρόδρομοι καταλύτες της μετεστεροποίησης καθώς αντιδρούν με την αιθανόλη δίνοντας το δραστικό ιόν αιθοξειδίου $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ ενώ τα αλκαλικά αλκοξείδια μετάλλων είναι καταλύτες της αντίδρασης. Ταυτόχρονα γίνεται σχηματισμός νερού κατά την δημιουργία του δραστικού $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ που οδηγεί σε αντιδράσεις υδρόλυσης και σαπωνοποίησης και μειώνει την απόδοση των αιθυλεστέρων. Παρόλα αυτά τα υδροξείδια είναι τα πιο χρησιμοποιούμενα στα πειράματα με την αιθανόλη μιας που είναι φθηνότερα.

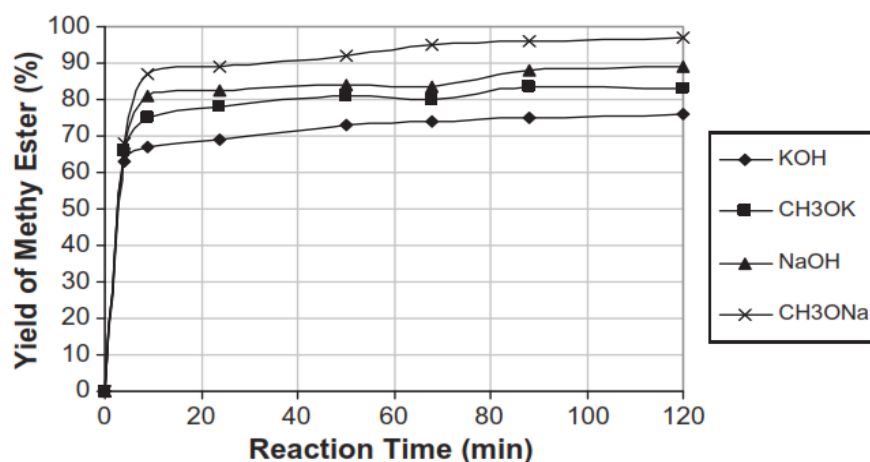
Δεν μπορούν να εξαχθούν γενικά συμπεράσματα για την σχετική αποτελεσματικότητα των NaOH , KOH για την παραγωγή αιθυλεστέρων σύμφωνα με τους Meneghetti et al. Αυτό διότι η αποτελεσματικότητα ποικίλει εξαιρετικά με βάση τα έλαια που χρησιμοποιούνται, τον χρόνο της αντίδρασης και την συγκέντρωση των υδροξειδίων. Είναι χρήσιμο να σημειωθεί πως οι περισσότερες μελέτες βασίζονται στην % κατά μάζα περιεκτικότητα και όχι σε μοριακή. Καθώς όμως το NaOH έχει χαμηλότερο μοριακό βάρος από το KOH το ισοδύναμο ποσό 1% NaOH είναι 1,4% KOH σε μοριακή βάση. Αυτό είναι μια πιθανή εξήγηση του γιατί σε μερικές μελέτες το KOH οδηγεί σε χαμηλότερη απόδοση από το NaOH στις ίδιες ποσότητες μάζας, παράγοντας λιγότερα ιόντα αιθοξειδίου.

1.5.1.1.2 Αλκαλικά αλκοξείδια μετάλλων

Τα αλκαλικά αιθοξείδια μετάλλων είναι καταλύτες αντίδρασης και αναμένονται να είναι πολύ αποτελεσματικοί διότι δεν οδηγούν σε δευτερογενείς αντιδράσεις όπως τα μεθοξείδια. Οι αντιδράσεις με μεθοξείδια (που συνήθως συντίθενται και προωθούνται σε διάλυμα μεθανόλης) οδηγούν σε ένα μείγμα μεθυλεστέρων και αιθυλεστέρων όπου οι αιθυλεστέρες αναμένονται να είναι σε μεγαλύτερη ποσότητα. Όπως και με τα υδροξείδια, είναι δύσκολο να εξαχθούν συμπεράσματα για την σχετική αποτελεσματικότητα των αλκοξειδίων του καλίου και του νατρίου.

Οι Rashid et al. μετέτρεψαν βαμβακέλαιο σε βιοντίζελ με τη χρήση KOH , NaOH , CH_3OK , CH_3ONa . Οδηγήθηκαν σε 96% απόδοση μεθυλεστέρων με τη χρήση CH_3ONa , 89% με τη χρήση NaOH , 84% με τη χρήση CH_3OK και 76% με τη χρήση

KOH σε 2h στους 65°C. Η απόδοση των μεθυλεστέρων με την χρήση αυτών των καταλυτών για διάφορους χρόνους αντίδρασης φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.[21]



Διάγραμμα 1-1: Rashid et al. Επίδραση του τύπου καταλύτη στην απόδοση μεθυλεστέρων από βαμβακέλαιο (αναλογία μεθανόλης: ελαίου 6:1, θερμοκρασία 65°C και ρυθμός ανάδευσης 600 rpm)

1.5.1.2 Ομογενής όξινη κατάλυση

Όπως και με την παραγωγή των μεθυλεστέρων, το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων αιθυλεστέρων έχει γίνει με ομογενείς αλκαλικούς καταλύτες καθώς, συγκρινόμενοι με τους όξινους καταλύτες :

- i. Δεν διαβρώνουν τον εξοπλισμό
- ii. Είναι πιο ενεργοί εάν το έλαιο δεν είναι πολύ όξινο
- iii. Οι συνθήκες λειτουργίας είναι πιο ήπιες

Παρόλα αυτά, οι ομογενείς όξινοι καταλύτες έχουν ένα σημαντικό πλεονέκτημα σε σχέση με τους αλκαλικούς καταλύτες: μπορούν να καταλύσουν ταυτόχρονα την εστεροποίηση και την μετεστεροποίηση και συνίστανται συχνά για έλαια υψηλών ελεύθερων λιπαρών οξέων όπως τα τηγανέλαια. Οι βασικοί όξινοι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την αντίδραση της μετεστεροποίησης είναι το θειικό οξύ, το υδροχλωρικό οξύ και πιο σπάνια το σουλφονικό οξύ.

1.5.2 Ετερογενής κατάλυση

Η ετερογενής κατάλυση, σε σύγκριση με την ομογενή κατάλυση, προσφέρει το πλεονέκτημα του ότι έχει μικρότερο περιβαλλοντολογικό αντίκτυπο λόγω των λιγότερων ποσοτήτων λυμάτων που παράγονται. Πράγματι, οι διεργασίες

εξευγενισμού απλοποιούνται, μιας που οι στερεοί καταλύτες μπορούν να απομακρυνθούν με απλή διήθηση και πιθανώς να χρησιμοποιηθούν ξανά. Η ετερογενής κατάλυση απαιτεί ισχυρές συνθήκες αντίδρασης, συνήθως όσον αφορά την πίεση και την θερμοκρασία, που είναι πιο δύσκολο να διαχειρισθούν και απαιτούν ισχυρότερα μέσα από ότι στην περίπτωση της ομογενούς κατάλυσης.

Λίγες μελέτες έχουν δημοσιευθεί για την παραγωγή αιθυλεστέρων με ετερογενή κατάλυση καθώς απαιτούν ειδικό εξοπλισμό για τις ακραίες συνθήκες αντίδρασης αλλά και διότι η ομογενής κατάλυση είναι το κύριο μονοπάτι για την παραγωγή αιθυλεστέρων σε βιομηχανικό επίπεδο. Οι ετερογενείς καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι πολλών ειδών: πολύ αποτελεσματικά μεικτά οξείδια, αποτελεσματικές ρητίνες ανταλλαγής ιόντων, σουλφονικοί, προερχόμενοι από υδατάνθρακες και κάρβουνο καταλύτες.

Οι αποδόσεις των καταλυτών αυτών για την παραγωγή αιθυλεστέρων βασίζονται καθαρά στις συνθήκες της αντίδρασης. Κρίνεται αναγκαία η εφαρμογή ισχυρών συνθηκών αντίδρασης ώστε να αντιμετωπιστούν φαινόμενα διάχυσης που περιορίζουν την αντίδραση σε ένα τριφασικό μέσο λιπιδικής φάσης/φάσης αιθανόλης/στερεού καταλύτη και να επιτευχθεί υψηλή απόδοση μετεστεροποίησης. Αυτές οι συνθήκες περιλαμβάνουν:

- i. Την ποσότητα του καταλύτη που μπορεί να φτάσει έως 20% mol προς έλαιο και την αναλογία αιθανόλης: ελαίου που μπορεί να φτάσει 30:1, ακόμα και 100:1
- ii. Την πίεση και την θερμοκρασία που μπορούν να φτάσουν 25 atm και 200 °C αντίστοιχα
- iii. Τον χρόνο της αντίδρασης που μπορεί να ξεπεράσει τις 100 h.

Οι ενζυμικοί καταλύτες είναι πιο φιλικό προς το περιβάλλον μιας που είναι βιολογικής προέλευσης και η χρήση τους απαιτεί λιγότερη ενέργεια καθώς οι συνθήκες αντίδρασης είναι πιο ήπιες από ότι με χημικούς καταλύτες. Κατά την βιβλιογραφία οι ενζυμικοί καταλύτες είναι αποτελεσματικοί για την παραγωγή αιθυλεστέρων αν ξεπεραστούν κάποιοι περιορισμοί, μιας που η απόδοση σε αιθυλεστέρες επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες που χρειάζονται για να διαπιστωθεί η βέλτιστη ενζυματική δραστηριότητα (θερμοκρασία, pH, μοριακή αναλογία, ποσότητα καταλύτη). Μπορούν να επιτευχθούν αποδόσεις μεγαλύτερες

από 80% βελτιστοποιώντας τις παραμέτρους της αντίδρασης, αν και απαιτείται μεγάλος χρόνος αντίδρασης που μπορεί να ξεπεράσει τις 24h ή η χρήση συνδιαλύτη.[3]

1.6 Η επίδραση βασικών παραγόντων στην απόδοση των αιθυλεστέρων

Λόγω έλλειψης δεδομένων όσον αφορά την όξινη ομογενή κατάλυση, την ετερογενή κατάλυση και την ενζυμική κατάλυση, τα περισσότερα σημεία που συζητούνται παρακάτω αφορούν την αλκαλική ομογενή κατάλυση. Οι βασικές παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση των αιθυλεστέρων είναι:

- i. Η μοριακή αναλογία αιθανόλης: φυτικού ελαίου
- ii. Η θερμοκρασία της αντίδρασης
- iii. Η ποσότητα του καταλύτη (μοριακή αναλογία καταλύτη προς φυτικό έλαιο wt%)
- iv. Η καθαρότητα των αντιδρώντων (ποσοστά ελεύθερων λιπαρών οξέων και νερού)

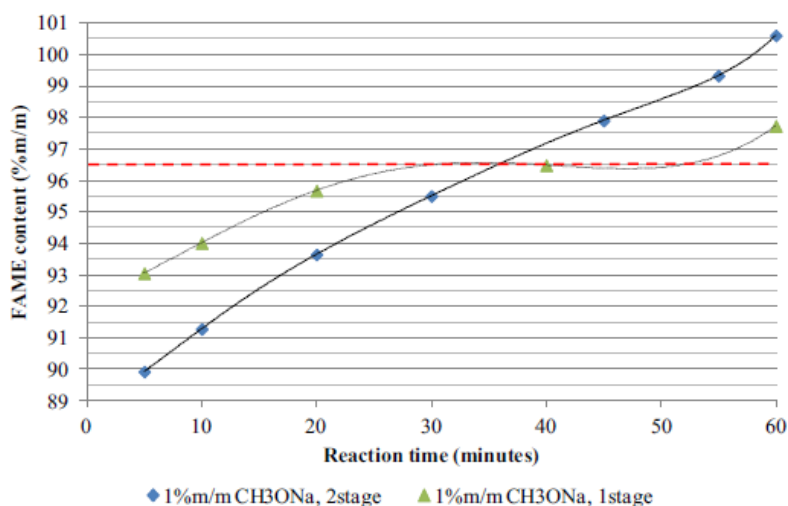
Αυτές οι μεταβλητές έχουν μεγάλη επίδραση στην απόδοση και καθαρότητα των αιθυλεστέρων όπως και των μεθυλεστέρων. Άλλες μεταβλητές όπως ο χρόνος της αντίδρασης t και η ταχύτητα ανάδευσης f είναι μικρότερης σημασίας, ιδιαίτερα στην περίπτωση της παραγωγής αιθυλεστέρων. Συχνά χρησιμοποιούνται στατιστικά μοντέλα για να κατανοηθούν και να εξηγηθούν οι επιδράσεις αυτών των παραγόντων. Τα στατιστικά μοντέλα διερευνούν την επίδραση τριών ή τεσσάρων παραγόντων και χρησιμοποιούν τον σχεδιασμό πειράματος για να σχεδιάσουν ένα μοντέλο της απόδοσης εντός των περιοχών των παραμέτρων που διερευνούνται. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι επιδράσεις αυτές εξαρτώνται από την φύση του καταλύτη που χρησιμοποιείται, ομογενούς, ετερογενούς ή ενζυμικού. Μιας που η περισσότερη μελέτη στην παραγωγή αιθυλεστέρων έχει γίνει με ομογενή αλκαλική κατάλυση, τα περισσότερα δεδομένα για την επίδραση των διάφορων παραγόντων στην απόδοση είναι πιο ολοκληρωμένα για αυτό το είδος κατάλυσης παρά για τα άλλα δύο.

1.6.1 Ο χρόνος της αντίδρασης

Ο χρόνος της αντίδρασης έχει μικρή επίδραση στον συντελεστή μετατροπής της αιθανόλυσης στην ομογενή αλκαλική κατάλυση. Υπάρχει ομοφωνία στην ύπαρξη βέλτιστου χρόνου αντίδρασης. Η απόδοση αυξάνεται στην έναρξη της αντίδρασης και

έπειτα φτάνει ένα μέγιστο προτού μειωθεί ελαφρώς. Ο βέλτιστος χρόνος αντίδρασης στην παραγωγή των αιθυλεστέρων με ομογενή αλκαλική κατάλυση ποικίλει ανάμεσα στη μία και στις 3 ώρες ανάλογα με το φυτικό έλαιο που χρησιμοποιείται υπό κανονική ανάδευση και βρίσκεται περίπου στη μιάμιση ώρα. Η αντίδραση ξεκινά πολύ γρήγορα λόγω της καλής διασποράς της αιθανόλης στο έλαιο. Έπειτα από 10m περίπου, η απόδοση φτάνει ήδη μία ασυμπτωτική τιμή πάνω από 90% και έπειτα η αντίδραση επιβραδύνεται και φτάνει σε ισορροπία. Έπειτα από 1h πάνω από το 95% των τριγλυκεριδίων έχουν μετατραπεί σε αιθυλεστέρες. Τέλος, όταν βρισκόμαστε κοντά σε ισορροπία, για υψηλούς χρόνους αντίδρασης της 1,5h με 2h, υπάρχει πτώση στην απόδοση λόγω της λόγω της αντίστροφης αντίδρασης όπου οι αιθυλεστέρες υδρολύονται σε λιπαρά οξέα. Αν και στην αρχή της αντίδρασης ο χρόνος αντίδρασης έχει θετική επίδραση, η επίδρασή του είναι δύσκολο να καθοριστεί όταν επιτευχθεί ισορροπία.

Στο διάγραμμα 1-2 φαίνονται τα αποτελέσματα δοκιμών μετεστεροποίησης ενός και δύο σταδίων με χρήση καταλύτη CH_3ONa 1% m/m (Pullen et al.). Στην αντίδραση των δύο σταδίων έγινε προσθήκη 80% κατ'όγκον του καταλύτη και της αλκοόλης στο πρώτο στάδιο της αντίδρασης, εξηγώντας την πιο αργή αντίδραση στα πρώτα 30 min. Στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης και στα 45 min το εστερικό περιεχόμενο του προϊόντος δύο σταδίων είναι σαφώς μεγαλύτερο από αυτό του ενός σταδίου. Με την απομάκρυνση της γλυκερόλης η ισορροπία της αντίδρασης μετατοπίστηκε προς τα δεξιά σύμφωνα με την αρχή του LeChatelier. Φαίνεται συνεπώς ότι η αντίδραση των δύο σταδίων βελτίωσε το εστερικό περιεχόμενο και την ταχύτητα της αντίδρασης. Το εστερικό περιεχόμενο του τελικού προϊόντος δύο σταδίων (>100%) οφείλεται σε σφάλμα μέτρησης και η μετατροπή θεωρείται πλήρης.[24]



Διάγραμμα 1-2: Περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες με την πάροδο του χρόνου αντίδρασης (min) για μετεστεροποίηση ενός και δύο σταδίων με χρήση 1% m/m CH₃ONa

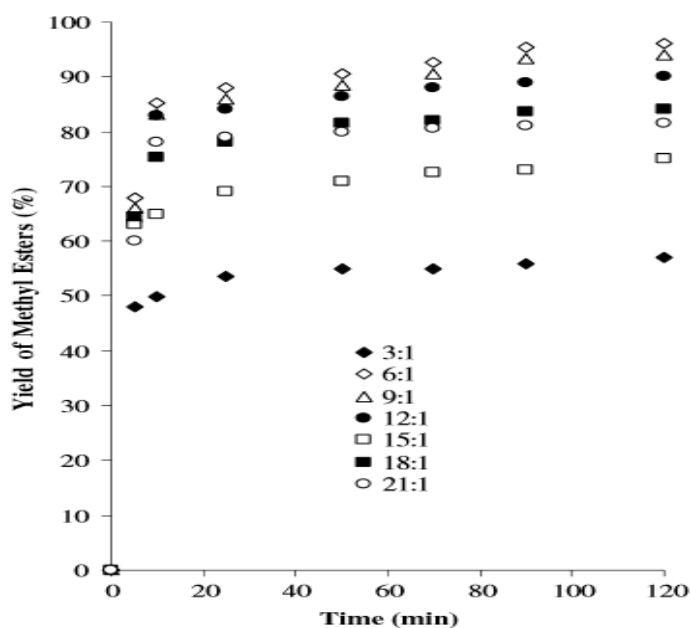
1.6.2 Μοριακή αναλογία αιθανόλης:ελαίου

Η μοριακή αναλογία αιθανόλης: φυτικού ελαίου είναι ένας από τους παράγοντες που έχουν την μεγαλύτερη επίδραση στην απόδοση των αιθυλεστέρων. Η βέλτιστη απόδοση επιτυγχάνεται για μοριακές αναλογίες που ποικίλουν από 6:1 έως 9:1 ανάλογα τον συγγραφέα, αν και έχουν βρεθεί αναλογίες που ποικίλουν από 3:1 έως 20:1. Η ελάχιστη στοιχειομετρία αιθανόλης: φυτικού ελαίου είναι 3:1. Η αιθανόλη εισάγεται σε περίσσεια για να βελτιστοποιήσει την απόδοση και να μειώσει τον χρόνο της αντίδρασης. Απαιτείται μία ικανοποιητική ποσότητα αιθανόλης για να διασπάσει τους δεσμούς γλυκερόλης-λιπαρών οξέων, αλλά αυτή η ποσότητα δεν πρέπει να ξεπεράσει ένα ορισμένο όριο καθώς, πέρα από αυτό, η διεργασία εξευγενισμού των αιθυλεστέρων γίνεται πιο δύσκολη και πιο ακριβή.

Πολλές μελέτες που έγιναν με σχεδιασμό πειραμάτων έδειξαν ότι η επίδραση της μοριακής αναλογίας στην απόδοση των αιθυλεστέρων εξαρτάται αυστηρά από τις υπόλοιπες συνθήκες της αντίδρασης και ιδιαίτερα από την ποσότητα του καταλύτη. Οι τιμές αλληλεπίδρασης της μοριακής αναλογίας-καταλύτη είναι συχνά σημαντικές αφ' ενός, και αρνητικές αφ' ετέρου. Συνεπώς, για να βελτιστοποιηθεί η απόδοση, είναι προτιμότερο να αποφευχθεί η ταυτόχρονα υψηλή μοριακή αναλογία και ποσότητα καταλύτη. Για χαμηλές ποσότητες καταλύτη η απόδοση αυξάνεται όσο αυξάνεται η μοριακή αναλογία. Για υψηλότερες ποσότητες καταλύτη η απόδοση αυξάνεται μέχρι ένα μέγιστο και έπειτα μειώνεται όσο η μοριακή αναλογία συνεχίζει να αυξάνεται.

Το όριο ανάμεσα στην εξέλιξη αυτών των δύο μεγεθών καθορίζεται με μία κρίσιμη ποσότητα καταλύτη που είναι περίπου 1wt%, αναλόγως την μελέτη. Ο ανταγωνισμός μεταξύ δύο φαινομένων εξηγεί στη ύπαρξη μίας κρίσιμης τιμής της αναλογίας αιθανόλης: ελαίου. Όταν η αναλογία αιθανόλης: φυτικού ελαίου αυξάνεται η επίδρασή του είναι: i) εν μέρει θετική όσο η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά, ευνοώντας την μετεστεροποίηση ii) εν μέρει αρνητική καθώς η διαλυτοτητα της γλυκερόλης αυξάνεται στην φάση που είναι πλούσια σε αιθανόλη οδηγώντας σε πτώση της απόδοσης. Είναι συνεπώς απαραίτητο να βρεθεί η κρίσιμη μοριακή αναλογία αιθανόλης: ελαίου ώστε να βελτιστοποιηθεί η απόδοση.

Για να μελετήσουν την επίδραση της μοριακής αναλογίας στην απόδοση των μεθυλεστέρων, οι Rashid et al. διεξήγαγαν δοκιμές με μοριακές αναλογίες μεθανόλης προς κραμβέλαιο 3:1 έως 21:1. Η απόδοση σε μεθυλεστέρες για τις αναλογίες 3:1, 6:1, 9:1, 12:1, 15:1, 18:1, 21:1 φαίνεται στο διάγραμμα 1-3. Όπως φαίνεται, μέγιστη απόδοση λήφθηκε για αναλογία μεθανόλης ελαίου 6:1.[12]



Διάγραμμα 1-3:Rashid et al. Επίδραση της μοριακής αναλογίας σε μεθυλεστέρες από κραμβέλαιο (KOH 1%, θερμοκρασία 65°C, ταχύτητα ανάδευσης 600rpm)

1.6.3 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο σε κάθε καταλυτικό σύστημα έχοντας θετική επίδραση με το να προωθεί την μεταβίβαση των φάσεων αλλά και αλλά και

επιβλαβή επίδραση προωθώντας δευτερογενείς αντιδράσεις εάν είναι πολύ υψηλή. Στην περίπτωση της αιθανόλυσης, η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση των αιθυλεστέρων δεν είναι συστηματική και εξαρτάται σημαντικά από τις υπόλοιπες παραμέτρους της αντίδρασης (μοριακή αναλογία αιθανόλης: φυτικού ελαίου, ποσότητα καταλύτη και περιεκτικότητα σε νερό) αλλά και από το εύρος θερμοκρασιών που μελετάται.

Ανάλογα με τον σχεδιασμό των πειραμάτων είναι γνωστό πως η θερμοκρασία έχει διαφορετική επίδραση στην απόδοση:

- i. Είναι είτε θετική, δηλαδή όσο υψηλότερη η θερμοκρασία τόσο υψηλότερη και η απόδοση
- ii. Αμελητέα συγκρινόμενη με τις άλλες παραμέτρους
- iii. Αρνητική. Οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν επίσης αντιδράσεις υδρόλυσης ή σαπωνοποίησης που οδηγούν στη σχάση των δεσμών των εστέρων. Αυτό το φαινόμενο στις υψηλές θερμοκρασίες ενισχύεται από την παρουσία του νερού.

Η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην βέλτιστη απόδοση ποικίλει ανάλογα τις συνθήκες και είναι συνήθως μεταξύ 20°C και 80°C ανάλογα με την μελέτη και σπάνια ξεπερνά το σημείο βρασμού της αιθανόλης. Κάτι ανάλογο ισχύει και στις αντιδράσεις με μεθανόλη.

1.6.4 Ποσότητα καταλύτη

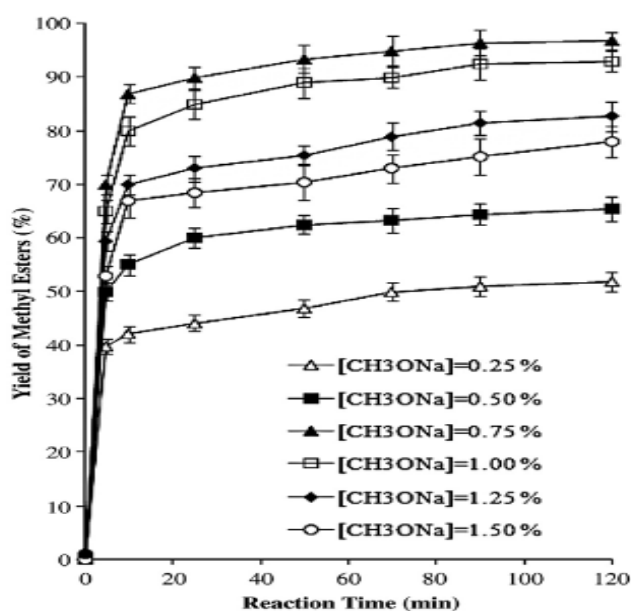
Η ποσότητα του καταλύτη είναι, μαζί με την μοριακή αναλογία, ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν περισσότερο την απόδοση των αιθυλεστέρων. Η ποσότητα του καταλύτη μπορεί να επιταχύνει την αιθανόλυση αλλά και να προωθήσει δευτερογενείς αντιδράσεις όπως την υδρόλυση ή την σαπωνοποίηση εάν είναι πολύ υψηλή.

Στις περισσότερες μελέτες μια κρίσιμη ποσότητα καταλύτη αντιστοιχεί σε μία βέλτιστη απόδοση σε αιθυλεστέρες. Η κρίσιμη ποσότητα είναι εξαιρετικά μεταβλητή μεταξύ 0,25 wt% και 3wt% και συνήθως είναι γύρω στο 1wt%. Η κρίσιμη αυτή τιμή είναι παρόμοια και στην περίπτωση των μεθυλεστέρων.

Όπως και όλοι οι υπόλοιποι παράγοντες, η επίδραση της ποσότητας καταλύτη εξαρτάται σημαντικά από τις υπόλοιπες συνθήκες της αντίδρασης, ιδιαίτερα από την

μοριακή αναλογία αιθανόλης: ελαίου και από το εύρος ποσοτήτων που εξετάζεται. Σε όλα τα στατιστικά μοντέλα που δημοσιεύονται η επίδραση της ποσότητας καταλύτη είναι είτε θετική είτε αρνητική ανάλογα με τις άλλες παραμέτρους της αντίδρασης αλλά η αλληλεπίδραση ποσότητας καταλύτη-μοριακής αναλογίας είναι πολύ συχνά αρνητική. Αυτές οι παρατηρήσεις υποστηρίζουν την ύπαρξη μιας κρίσιμης ποσότητας καταλύτη πέρα από την οποία η απόδοση μειώνεται. Η ύπαρξη της κρίσιμης αυτής ποσότητας καταλύτη εξηγείται από τον αυξανόμενο ανταγωνισμό ανάμεσα στην μετατροπή των γλυκεριδίων και την μετατροπή ελεύθερων λιπαρών οξέων σε υψηλές ποσότητες καταλύτη

Οι Rashid et al. διεξήγαγαν 6 πειράματα μεταβάλλοντας της συγκέντρωση του CH_3ONa ανάμεσα σε 0,25 και 1,50%. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στο διάγραμμα 1-4 η καλύτερη απόδοση λήφθηκε για συγκέντρωση καταλύτη 0,75%. Η χαμηλότερη ποσότητα καταλύτη (0,25%) δεν ήταν αρκετή για να καταλύσει την αντίδραση. Η μετατροπή δεν αυξήθηκε με αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη άνω του 0,75%, ενώ παρατηρήθηκε γαλακτωματοποίηση του προϊόντος με μεγάλες συγκεντρώσεις καταλύτη. Η πτώση στην απόδοση των μεθυλεστέρων μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη δημιουργία γλυκερίνης και σαπώνων. [11]



Διάγραμμα 1-4: Επίδραση της συγκέντρωσης του CH_3ONa στην απόδοση μεθυλεστέρων από βαμβακέλαιο (αναλογία μεθανόλης: ελαίου 6:1, θερμοκρασία 65°C , ταχύτητα ανάδευσης 600 rpm)

1.6.5 Ταχύτητα ανάδευσης

Η ταχύτητα ανάδευσης είναι μία από τις παράμετρος που δεν επηρεάζουν πολύ την απόδοση των αιθυλεστέρων. Λόγω της καλύτερης ανάμειξης των αντιδρώντων η αιθανόλη δεν διέπεται τόσο από φαινόμενα μεταφοράς όσο στην περίπτωση αντίδρασης με μεθανόλη, κάνοντας το αναδευόμενο μέσο αντίδρασης, αντίστοιχα, λιγότερα σημαντικό. Η ταχύτητα ανάδευσης συχνά σταθεροποιείται στα 600rpm, ακόμα και στα 400rpm.

Η ανάδευση αποτελεί την πιο εύκολη και συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική μεταξύ των τεχνικών που εφαρμόζονται για να φέρουν την αιθανόλη και το φυτικό έλαιο σε επαφή. Έχουν δοκιμαστεί και άλλες μέθοδοι όπως οι υπέρηχοι ή τα μικροκύματα αλλά μέχρι στιγμής δεν συνίστανται καθώς απαιτούν μεγαλύτερη τεχνική ικανότητα και δίνουν παρόμοια αποτελέσματα με αυτά που επιτυγχάνονται με την απλή μηχανική ανάδευση.

1.6.6 Καθαρότητα των αντιδρώντων

Οι δύο βασικές προσμίξεις των αντιδρώντων, το νερό και τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, οδηγούν στην δημιουργία σαπώνων στην ομογενή αλκαλική κατάλυση. Αυτοί οι σάπωνες:

- i. Μειώνουν την αποτελεσματικότητα του καταλύτη καθώς μέρος αυτού καταναλώνεται για την σαπωνοποίηση,
- ii. Μειώνουν την απόδοση της μετεστεροποίησης,
- iii. Αυξάνουν το ιξώδες, επάγουν το σχηματισμό πήγματος και συνεπώς προκαλούν δυσκολίες κατά τον διαχωρισμό της γλυκερόλης. Αυτό το σημείο δεν είναι τόσο σημαντικό όσο φαίνεται για τον περαιτέρω εξευγενισμό των αιθυλεστέρων και μπορεί να επιτευχθεί υψηλή απόδοση ακόμα και όταν ο διαχωρισμός των φάσεων είναι δύσκολος.

Το νερό και τα ελεύθερα λιπαρά οξέα έχουν αρνητική και συνεργιστική επίδραση στην απόδοση των αιθυλεστέρων. Συνεπώς, το περιεχόμενο νερό στο μέσο της αντίδρασης πρέπει να περιορίζεται όσο το δυνατόν περισσότερο.

1.6.7 Περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα

Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα έχουν αρνητική επίδραση στην απόδοση των αιθυλεστέρων και ιδιαίτερα στην ομογενή αλκαλική κατάλυση. Περιέχονται στα φυτικά έλαια και η παρουσία τους συνδέεται με:

- i. Την αποθήκευση των ελαιούχων σπόρων,
- ii. Την επεξεργασία του ελαίου,
- iii. Την αποθήκευση του ελαίου.

Η μέγιστη περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα που συνίσταται για το έλαιο που θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοντίζελ ποικίλει ανάλογα με τον συγγραφέα. Γενικότερα, η αποδεκτή μέγιστη περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα για παραγωγή βιοντίζελ είναι περίπου 2 mg KOH/g (1wt%).

Τα εξευγενισμένα έλαια περιέχουν λιγότερο από 0,5wt% ελεύθερα λιπαρά οξέα. Η περιεκτικότητα των τηγανέλαιων πάραυτα μπορεί να φτάσει το 15wt%. Σε αυτήν την περίπτωση, είναι απαραίτητη μία προκατεργασία των ελαίων ώστε να εξουδετερωθούν τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και να μην μειωθεί η απόδοση της μετεστεροποίησης.

Δύο είναι οι κύριες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την εξουδετέρωση ελαίων με υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα. Η πρώτη τεχνική είναι πολλαπλών σταδίων και περιλαμβάνει την εστεροποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων σε όξινο περιβάλλον και έπειτα την μετεστεροποίηση σε αλκαλικό περιβάλλον. Η δεύτερη τεχνική λέγεται μείωση της οξύτητας μέσω εκχύλισης σώματος διαλυμένου σε υγρό από ένα άλλο υγρό (liquid-liquid extraction), απαιτεί τη χρήση κατάλληλου διαλύτη, όπως η αιθανόλη, για την επιλεκτική εκχύλιση των ελεύθερων λιπαρών οξέων από το έλαιο. Έτσι, η μείωση της οξύτητας μπορεί να συνδυαστεί με την εστεροποίηση σε ένα στάδιο.

Η όξινη ομογενής κατάλυση και η ενζυμική κατάλυση είναι λιγότερο ευαίσθητες στην περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα από την αλκαλική ομογενή κατάλυση καθώς καταλύουν ταυτόχρονα την εστεροποίηση και την μετεστεροποίηση. Είναι προτιμότερες όταν χρησιμοποιούνται σχετικά όξινα έλαια, όπως τα τηγανέλαια.

1.6.8 Περιεκτικότητα σε νερό

Κατά την αιθανόλυση, το νερό μπορεί να προέρχεται κυρίως από την βιοαιθανόλη αλλά και από το φυτικό έλαιο. Η περιεκτικότητα σε νερό είναι ένας από τους κύριους παράγοντες που περιορίζουν την απόδοση των μεθυλεστέρων και των αιθυλεστέρων και αυτή τη στιγμή περιορίζουν τη χρήση της βιοαιθανόλης σε βιομηχανική κλίμακα. Οι καταλυτικές διεργασίες μπορούν να ανεχθούν το νερό μέχρι ένα ορισμένο επίπεδο που είναι εξαιρετικά μεταβλητό, ανάλογα με την διεργασία. Γι'αυτό έχουν αναπτυχθεί κάποιες στρατηγικές για τον περιορισμό του νερού στο μέσο αντίδρασης, με τη χρήση ισχυρών προσροφητικών ουσιών ή πολικών συν-διαλυτών.

Στην ομογενή αλκαλική κατάλυση η περιεκτικότητα σε νερό θεωρείται πολύ κρίσιμος παράγοντας αν και έχει γίνει ελάχιστη δουλειά για την μελέτη της επίδρασής της στην περίπτωση της μεθανόλης, και ακόμα λιγότερη στην περίπτωση της βιοαιθανόλης. Το νερό οδηγεί σε δευτερογενείς αντιδράσεις υδρόλυσης και σαπωνοποίησης που προκαλούν μείωση στην απόδοση και καταναλώνουν μέρος του καταλύτη. Αν και δεν υπάρχουν επίσημες προδιαγραφές, πολλές ανασκοπήσεις ορίζουν σαν μέγιστη περιεκτικότητα νερού στο μέσο αντίδρασης για παραγωγή βιοντίζελ την 0,1%. σύμφωνα με τους Ma et al. η περιεκτικότητα σε νερό έχει μεγαλύτερη αρνητική επίδραση από αυτή των ελεύθερων λιπαρών οξέων στην περίπτωση των μεθυλεστέρων. Αυτή η αρνητική επίδραση μπορεί να ελαχιστοποιηθεί αν αυξηθεί σημαντικά ο χρόνος της αντίδρασης, ελαχιστοποιώντας τις ευτερογενείς αντιδράσεις και αυξάνοντας την απόδοση σε μεθυλεστέρες, ακόμα και για περιεκτικότητες από 5% έως 10%. Αυτή η αμελητέα επίδραση της περιεκτικότητας σε νερό μπορεί να εξηγηθεί από το ρόλο του νερού στο διαχωρισμό των φάσεων κατά τον εξευγενισμό. Η ίδια αρνητική επίδραση υπάρχει και στην περίπτωση των αιθυλεστέρων και μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με την προσθήκη γλυκερόλης μετά την αιθανόλυση.

Στην όξινη ομογενή κατάλυση η περιεκτικότητα σε νερό είναι πιο σημαντικός παράγοντας ενώ στην ετερογενή κατάλυση είναι γνωστό ότι το νερό μπορεί να προκαλέσει παρεμπόδιση ή απόπλυση του καταλύτη. Η ενζυμική κατάλυση φαίνεται πως ανέχεται μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε νερό από τις άλλες διεργασίες.

Απαιτείται μία βέλτιστη περιεκτικότητα σε νερό για να μεγιστοποιηθεί η ενεργότητα των λιπασών ενώ ταυτόχρονα να ελαχιστοποιηθεί η υδρόλυση των τριγλυκεριδίων.[3]

1.7 Εξευγενισμός των αιθυλεστέρων

Όταν ολοκληρωθεί η αντίδραση, οι αιθυλεστέρες πρέπει να διαχωριστούν από τις προσμείξεις, αρχικά από την φάση της γλυκερόλης. Ο διαχωρισμός είναι πιο δύσκολος στους αιθυλεστέρες παρά στους μεθυλεστέρες καθώς συχνά εμφανίζεται μια ψευδομογενής φάση.

Μετά την αιθανόλυση, αν έχουν βελτιστοποιηθεί οι παράμετροι της αντίδρασης γίνεται τυπικά η εμφάνιση δύο φάσεων διαχωριζόμενες λόγω της πυκνότητάς τους:

- i. Μίας άνω φάσης πλούσια σε αιθυλεστέρες με πυκνότητα της τάξης των 880kg/m^3 και
- ii. Μίας πιο πολικής κάτω φάσης πλούσια σε γλυκερόλη με πυκνότητα τάξης 1050kg/m^3

Η κάτω φάση είναι καθαρά μικρότερου όγκου από την άνω φάση. Η δουλειά των Cernoch et al. οδήγησε στον καθορισμό της σύστασης των δύο φάσεων. Έδειξαν ότι τυπικά:

- i. Οι αιθυλεστέρες και τα τριγλυκερίδια βρίσκονται κυρίως στην άνω φάση και
- ii. Η γλυκερόλη και τα μονογλυκερίδια βρίσκονται κυρίως στην κάτω φάση.

Τα διγλυκερίδια κατανέμονται ισότιμα στις δύο φάσεις.

Συμπερασματικά, η άνω οργανική φάση “πλούσια σε εστέρα” περιέχει μεγάλες ποσότητες αιθυλεστέρων και επιπλέον κάποιες ποσότητες μονο,δι και τριγλυκεριδίων κατά αυξανόμενη σειρά, γλυκερόλη και αιθανόλη. Η κάτω φάση “πλούσια σε γλυκερόλη” αποτελείται κυρίως από γλυκερόλη, την περίσσεια αιθανόλης, νερό, οργανικά και ανόργανα άλατα (από τον καταλύτη), μικρή συνήθως ποσότητα εστέρων, μονογλυκεριδίων και κάποια ίχνη δι και τριγλυκεριδίων. Όταν γίνεται χρήση αλκαλικών υδροξειδίων μετάλλων οι φυτικές χρωστικές δίνουν καφέ χρώμα στη φάση της γλυκερόλης αν η ποσότητα του καταλύτη είναι μεγάλη ή η θερμοκρασία της αντίδρασης πολύ υψηλή.[3]

Πίνακας 1-3: Σύσταση φάσεων βιοντίζελ μετά την αντίδραση

| Συστατικό (wt%) | Εστερική φάση | Γλυκερινική φάση |
|-----------------|---------------|------------------|
| Αιθυλεστέρες | >97 | 28-64 |
| Τριγλυκερίδια | 0,010-0,449 | 0,001-0,143 |
| Διγλυκερίδια | 0,23-0,96 | 0,14-0,82 |
| Μονογλυκερίδια | 0,50-0,94 | 3,34-5,77 |
| Γλυκερόλη | 0,07-0,30 | 24-52 |

1.7.1 Μέθοδοι εξευγενισμού

1.7.1.1 Πλύση με νερό

Η εξουδετέρωση μέσω πλύσης με νερό ή ελαφρώς οξινομένο νερό είναι η πιο κοινά χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τον εξευγενισμό των αιθυλεστέρων και του βιοντίζελ γενικότερα. Είναι η μόνη μέθοδος που μπορεί να δώσει βιοντίζελ με χαρακτηριστικά που να ανταποκρίνονται στα διεθνή πρότυπα. Κατά την πλύση με νερό γίνεται προσθήκη ποσότητας νερού ίσης με $\frac{1}{4}$ έως $\frac{1}{2}$ της ποσότητας του βιοντίζελ. Η απομάκρυνση της υδατικής φάσης οδηγεί στην απομάκρυνση της γλυκερόλης, του καταλύτη, της αιθανόλης και των σαπώνων που έχουν παραμείνει. Κατά τις πλύσεις με νερό η υδατική φάση γίνεται ολοένα καθαρότερη και η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να επιτευχθεί ουδέτερο pH.

Η ένταση της ανάδευσης κατά την πλύση είναι υψίστης σημασίας στην απόδοση του βιοντίζελ. Αν είναι ήπια, απαιτούνται 3-4 επαναλήψεις και οι απώλειες του βιοντίζελ είναι κάτω από 10%. Αν όμως είναι έντονη, απαιτείται μία εκτέλεση και οι απώλειες μπορεί να φτάσουν το 20%.

Η πλύση με νερό περιλαμβάνει και κάποια μειονεκτήματα. Η μεγάλη ποσότητα λυμάτων που παράγεται αυξάνει το κόστος και τον χρόνο παραγωγής. Επιπλέον, το νερό πρέπει να απομακρυνθεί. Κάθε υπόλειμμα νερού μπορεί να προωθήσει την μικροβιακή ανάπτυξη στο βιοντίζελ, οδηγώντας σε διάβρωση των δεξαμενών αποθήκευσης ή των μηχανών και στην δημιουργία ελεύθερων λιπαρών οξέων που είναι πιθανό να πολυμεριστούν. Το νερό μπορεί να απομακρυνθεί με απόσταξη του βιοντίζελ ή με την προσθήκη παραγόντων ξήρανσης όπως το άνυδρο θειικό νάτριο ή άνυδρο θειικό μαγνήσιο ή/και ξήρανση σε φούρνο στους 107°C σε ρεύμα αζώτου.

1.7.1.2 Ξηρά πλύση (dry washing)

Η ξηρά πλύση είναι μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική μέθοδος σε μικρή κλίμακα, μιας που δεν απαιτείται η χρήση νερού. Χρησιμοποιούνται προσροφητικά όπως το Magnesol® ή ρητίνες ανταλλαγής ιόντων για να απομακρύνουν το νερό και άλλες προσμίξεις από το βιοντίζελ. Ένας από τους βασικούς περιορισμούς είναι η ικανότητα προσρόφησης. Επιπλέον, το προϊόν που παράγεται δεν ικανοποιεί τις απαιτήσεις των Ευρωπαϊκών προτύπων και καθώς η ανάκτηση του μέσου είναι δύσκολη, η τεχνική αυτή δεν μπορεί να προσαρμοστεί καλά σε διεργασίες μεγάλης κλίμακας.

1.7.1.3 Εκχύλιση με μεμβράνη

Αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη μέθοδο που απομακρύνει αποτελεσματικά τις προσμίξεις από το βιοντίζελ. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την άντληση του βιοντίζελ μέσω μίας πολυσουλφονικής ή κεραμικής μεμβράνης. Η μεμβράνη απομακρύνει πρακτικά όλη την γλυκερόλη από το βιοντίζελ .[3]

1.8 Επανεξοπλισμός εργοστασίων παραγωγής FAME για παραγωγή FAEE

Τεχνικά αλλά και χημικά, η παραγωγή FAEE είναι αρκετά συγκρίσιμη με την παραγωγή FAME. Συνεπώς, τα υπάρχοντα εργοστάσια παραγωγής μεθυλεστέρων έχουν την δυνατότητα να παράξουν FAEE χωρίς πολλά προβλήματα επανεξοπλισμού. Βέβαια, κάποιες τεχνικές παράμετροι πρέπει να τροποποιηθούν.

Ειδικότερα, θα μπορούσε να απαιτηθεί ένα επιπλέον βήμα επεξεργασίας λόγω των πιθανών προβλημάτων διαχωρισμού των αιθυλεστέρων από την γλυκερόλη (π.χ. φυγοκέντρωση ή εισαγωγή γλυκερόλης ή οξέων για καλύτερο διαχωρισμό φάσεων). Επιπλέον, για την εξασφάλιση υψηλών ρυθμών μετατροπής σε συνδυασμό με ελάχιστες απώλειες των χημικών ουσιών που απαιτούνται για την μετεστεροποίηση, όλα τα μέρη του εξοπλισμού θα πρέπει να βελτιστοποιηθούν για τον εξευγενισμό της αιθανόλης που προέρχεται από την διεργασία. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η περίσσεια αιθανόλης (υψηλής καθαρότητας) είναι απαραίτητη για υψηλή μετατροπή των ελαίων. Κατά την διάρκεια της διεργασίας αυτή η περίσσεια αιθανόλης θα επιμολυνθεί με νερό. Συνεπώς, για την επαναχρησιμοποίηση της αιθανόλης είναι απαραίτητη η ανακυκλοφορία της και ο εξευγενισμός της, γεγονός που απαιτεί επιπλέον εξοπλισμό και κατά συνέπεια επιπλέον κόστος επένδυσης. Αυτός ο

εξοπλισμός πιθανώς αντιπροσωπεύει το κύριο μέρος των επιπλέον επενδύσεων για τον επανεξοπλισμό των εργοστασίων για παραγωγή FAEE.

Θα μπορούσαν να προκύψουν επιπλέον προβλήματα αλλά δεν μπορούν να αξιολογηθούν γενικά. Στην πραγματικότητα, οι περισσότερες τεχνολογίες για την παραγωγή αιθυλεστέρων βασίζονται στην κλασική διεργασία βιοντίζελ που χρησιμοποιείται για τους FAME. Οι διεργασίες διαλείποντος έργου των αιθυλεστέρων έχουν διερευνηθεί εκτενώς και θεωρούνται πιο κατάλληλες για τον πρώιμο επανεξοπλισμό σε σύγκριση με τις συνεχείς διεργασίες.

Το πιο προφανές και σημαντικό εμπόδιο για την παραγωγή αιθυλεστέρων είναι η υψηλότερη τιμή της αιθανόλης σε σχέση με τη αυτή της μεθανόλης και η επιπλέον ενέργεια που απαιτείται για τη διεργασία και την ανάκτηση αιθανόλης, που αποθαρρύνουν τους παραγωγούς FAME να κάνουν αλλαγή σε FAEE. Τα περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα των FAEE σε σχέση με τους FAME είναι περιορισμένα. Επιπλέον, τα μη υπάρχοντα πρότυπα ποιότητας για τους FAEE θα έχουν αρνητική επίδραση στους καταναλωτές και στους κατασκευαστές κινητήρων. [9]

1.9 Πρακτική εμπειρία παραγωγής

Η πρακτική εμπειρία για την χρήση των FAEE σαν καύσιμο περιορίζεται κυρίως σε κάποιες χρηματοδοτούμενες μελέτες και σε λίγα προγράμματα επίδειξης. Η Βραζιλία παράγει την φθηνότερη αιθανόλη και διαθέτει κάποια εμπειρία με την παραγωγή FAEE. Βέβαια, δεν είναι ξεκάθαρο το αν οι FAEE παράγονται αυτή την στιγμή στη Βραζιλία. Πληροφορίες από το εθνικό ίδρυμα βιοντίζελ οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η παραγωγή περιορίζεται κυρίως σε FAME καθώς υπάρχουν τεχνικές δυσκολίες για την αλλαγή σε FAEE.

Η εμπορική παραγωγή μεγάλης κλίμακας των FAEE δεν έχει δοκιμαστεί ακόμη. Το πρόσφατα κατασκευασμένο εργοστάσιο της Usina Barralcool S.A. είναι το πρώτο εργοστάσιο βιοντίζελ με ολοκληρωμένο εργοστάσιο αιθανόλης που προορίζεται και για την παραγωγή αιθυλεστέρων.

Επιπρόσθετα, πολλά από τα απόρρητα εργοστάσια πιλοτικής κλίμακας στις ΗΠΑ και την Βραζιλία έχουν χρησιμοποιηθεί μέσω χρηματοδοτούμενων προγραμμάτων για διερευνήσεις πρακτικής εμπειρίας στην τεχνολογία και σε δοκιμές κινητήρα και

έχουν αποσυναρμολογηθεί ή κλείσει μετά την λήξη των προγραμμάτων. Συνεπώς, δεν είναι δυνατόν να ληφθούν εμπιστευτικές πληροφορίες από τα τρέχοντα εργοστάσια παραγωγής FAEE ούτε για τις ποσότητες παραγωγής αλλά ούτε και για την ποιότητα. Μία παρόμοια κατάσταση επικρατεί στην Ευρώπη, όπου δεν υπάρχει σε λειτουργία εργοστάσιο παραγωγής FAEE βιομηχανικής κλίμακας. Βέβαια, σχεδιάζεται ένα εργοστάσιο μεσαίας κλίμακας κοντά στο Seté(Γαλλία) το οποίο πιθανώς θα παράξει FAEE αλλά και αυτή η πληροφορία δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί.

Λόγω έλλειψης ενδιαφέροντος των καταναλωτών, έλλειψης κινήτρων και συστημάτων ελέγχου ποιότητας, η παραγωγή FAEE σε μεγάλη κλίμακα είναι πρακτικά μη υπάρχουσα. Οι μόνες εγκαταστάσεις παραγωγής που λειτουργούν έχουν χαρακτήρα εργαστηριακής ή πιλοτικής κλίμακας. [9]

1.10 Πηγές τριγλυκεριδίων

Συμβατικά, οι πηγές τριγλυκεριδίων που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή βιοντίζελ κατηγοριοποιούνται σε πολλές κατηγορίες με βάση την προέλευσή τους και τις ιδιαιτερότητες της σύστασής τους σε λιπαρά οξέα. Οι κατηγορίες ποικίλουν ανάλογα με τους συγγραφείς αλλά μπορούν να συνοψισθούν ως εξής:

- i. Εδώδιμα και μη φυτικά έλαια
- ii. Ζωικά λίπη
- iii. Χρησιμοποιημένα έλαια τηγανίσματος
- iv. Άλλες πηγές ελαίων όπως μικρο-άλγη, βακτήρια, μύκητες

Τα φυτικά λίπη παραμένουν οι πιο χρησιμοποιούμενες πηγές τριγλυκεριδίων στον κόσμο για βιομηχανική παραγωγή μεθυλεστέρων. Τα κυριότερα φυτά από τα οποία εξάγονται καλλιεργούνται σε πολλές αγροτικές περιοχές:

- i. Το σογιέλαιο στις Ηνωμένες Πολιτείες και τη Νότια Αμερική
- ii. Το κραμβέλαιο στην Ευρώπη και τον Καναδά
- iii. Το ηλιέλαιο στην Ευρώπη και σε τροπικές χώρες
- iv. Το φοινικέλαιο και το έλαιο ινδοκάρυδου σε τροπικές χώρες

Τα ακατέργαστα φυτικά έλαια δεν συστήνονται σαν πηγή τριγλυκεριδίων για βιοντίζελ μιας που περιέχουν φωσφολιπίδια και ελεύθερα λιπαρά οξέα που μπορούν να μειώσουν την απόδοση της μετεστεροποίησης. Συνεπώς, τα φυτικά έλαια πρέπει

να αποκομμωθούν, να εξουδετερωθούν, να πλυθούν και να ξηρανθούν για να απομακρυνθούν τα φωσφολιπίδια και τα ελεύθερα λιπαρά οξέα. Τα φυτικά έλαια που έχουν απλώς αποκομμωθεί είναι επίσης αποδεκτά σαν πηγή τριγλυκεριδίων αλλά το προτεινόμενο μέγιστο περιεχόμενο σε ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι γύρω στο 1%.

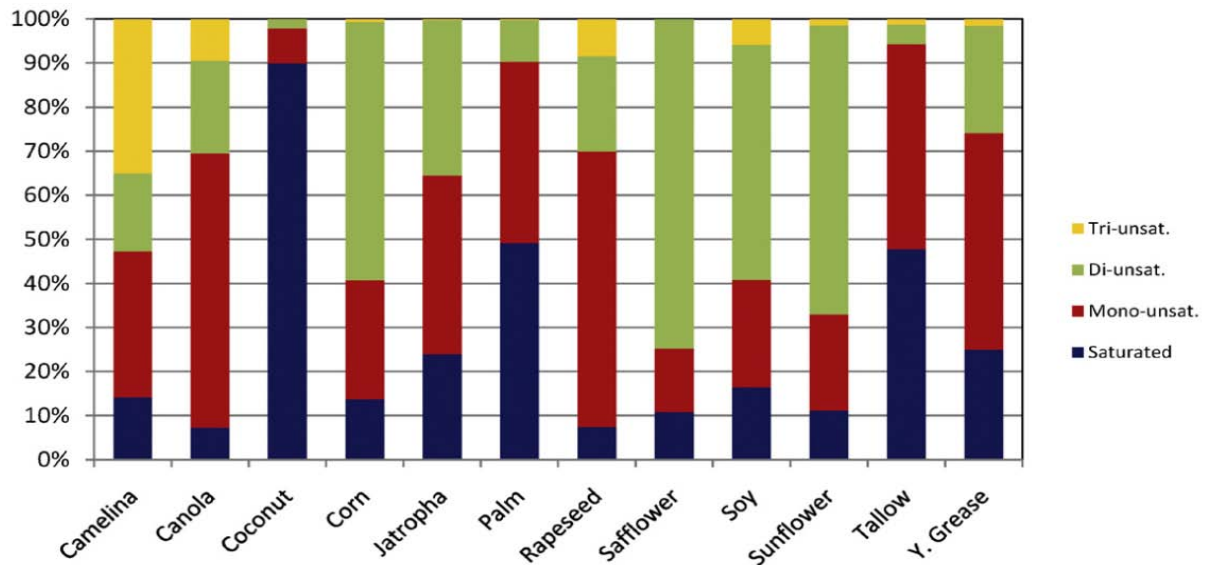
Σύμφωνα με τους Pinzi et al., ιδανικά για εφαρμογές σε βιοντίζελ, ένα έλαιο πρέπει να αποτελείται από:

- i. Μεγάλες ποσότητες μονοακόρεστων λιπαρών οξέων
- ii. Μικρές ποσότητες πολυακόρεστων λιπαρών οξέων
- iii. Ρυθμιζόμενες ποσότητες κορεσμένων λιπαρών οξέων

Αυτός ο τύπος σύστασης κάνει δυνατή την απόκτηση ενός βέλτιστου για τις διάφορες ιδιότητες που επιζητούνται στο βιοντίζελ όπως την υψηλή θερμαντική αξία και την καλή οξειδωτική σταθερότητα.

Για την μεγιστοποίηση της παραγωγής αιθυλεστέρων πολλές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στα φυτικά λίπη που χρησιμοποιούνται τυπικά για την παραγωγή μεθυλεστέρων όπως το σογιέλαιο, το κραμβέλαιο, το ηλιέλαιο, το φοινικέλαιο και το έλαιο ινδοκάρυδου. Στις περισσότερες έρευνες η απόδοση που επιτυγχάνεται με την αιθανόλη είναι πάνω από 90%. Κάποια πιο εξωτικά έλαια, τα οποία έλκουν ενδιαφέρον στην ζώνη παραγωγή τους, έχουν επίσης δοκιμαστεί για την παραγωγή αιθυλεστέρων: το καστορέλαιο, το έλαιο *Jatropha curcas*, το βαμβακέλαιο, το έλαιο από πίτουρο ρυζιού, το σιναπέλαιο, το έλαιο καφέ, το λινέλαιο, το έλαιο από ραπανάκι. Οι αποδόσεις ήταν εξίσου υψηλές (>90%) και άμεσα συγκρινόμενες με αυτές από τα πιο κοινά έλαια.[3]

Μία χρήσιμη σύγκριση μεταξύ ζωικών λιπών και φυτικών ελαίων όσον αφορά την κορεσμένη και ακόρεστη σύσταση φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Διάγραμμα 1-5: Προφίλ τροφοδοσιών βιοντίζελ από φυτικά έλαια και ζωικά λίπη [7]

1.10.1 Πυρηνέλαιο



Εικόνα 1-1: Το δέντρο και οι καρποί της ελιάς

Στις Μεσογειακές χώρες μία από τις πιθανές πηγές για την παραγωγή βιοντίζελ είναι το πυρηνέλαιο (olive pomace oil) που εκχυλίζεται από τον διφασικό ελαιοπυρήνα. Το πυρηνέλαιο είναι ένα άφθονο υποπροϊόν. Την περίοδο του 2005-2006 η ετήσια παραγωγή πυρηνέλαιου στην Ισπανία εκτιμήθηκε στους 56.000 τόνους. Από την άλλη πλευρά, ο εντοπισμός βνζοπυρενίου στο πυρηνέλαιο που έγινε το 2001 μείωσε θεαματικά την ανθρώπινη κατανάλωση. Χρησιμοποιείται βασικά στην σαπωνοποιία και σε βιομηχανικές διεργασίες.[6] Συνεπώς, η παραγωγή βιοντίζελ έχει γίνει μία σημαντική εναλλακτική χρήση του πυρηνέλαιου. Βέβαια, παρότι ο ελαιοπυρήνας είναι εύκολα διαθέσιμος, και χαμηλού κόστους πρώτη ύλη, πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν και άλλες πτυχές του όπως το υψηλό περιεχόμενό του σε υγρασία (50-70%) και το χαμηλό περιεχόμενό του σε έλαιο. Οι τεχνολογικές παρεμβάσεις σε ελαιουργεία έχουν εισάγει πιο αποτελεσματικές μεθόδους για την

εκχύλιση του ελαιόλαδου όπως το διφασικό σύστημα φυγοκέντρωσης (two-phase centrifugation system). Επιπλέον, ο ελαιοπυρήνας κατεργάζεται με δεύτερη φυγοκέντρωση για την εκχύλιση του υπολειμματικού ελαίου, ώστε το τελικό περιεχόμενο σε έλαιο να είναι μόλις 1-2,5%. Με αυτά τα δεδομένα φαίνεται ότι το κόστος παραγωγής αυξάνεται σαν αποτέλεσμα της ξήρανσης του ελαιοπυρήνα και της υποβολής του σε εκχύλιση μέσω εξανίου για την απόκτηση του πυρήνελαιου.[5]

1.10.2 Ηλιέλαιο

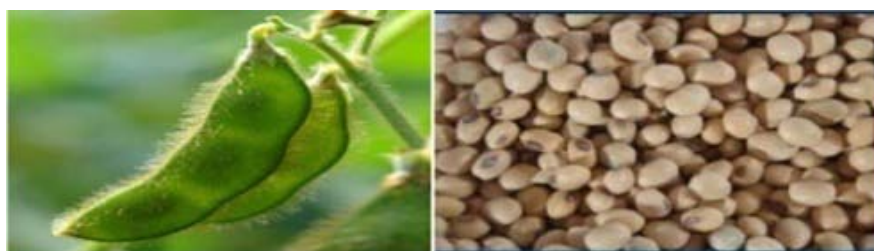


Sunflower

Εικόνα1-2: Ο ηλιάνθος και οι σπόροι του[23]

Ο ηλιάνθος (*Helianthus annuus* L.) είναι ένα φυτό της οικογένειας Asteraceae (Compositae). Αρχαιολογικές ενδείξεις μαρτυρούν ότι η καλλιέργειά του είχε αρχίσει στην Αμερική ήδη από το 3000 π.Χ. Κατά τον 16ο αιώνα Ευρωπαίοι μετέφεραν το φυτό στην Ευρώπη, αρχικά στην Ισπανία, από όπου εξαπλώθηκε σε όλη την ήπειρο. Ο ηλιάνθος είναι ανάμεσα στις πιο σημαντικές ετήσιες καλλιέργειες παγκοσμίως για την παραγωγή εδωδιμου ελαίου. Η βελτίωση μέσω διασταυρώσεων του περιεχόμενου του σε έλαιο από κάτω του 30% σε άνω του 50% ήταν βασικός παράγοντας στην ανάπτυξη του ηλιάνθου σε μία σημαντική παγκόσμια καλλιέργεια. Η Ευρώπη και η Αμερική (Βόρεια, Κεντρική και Νότια) είναι οι κορυφαίοι παραγωγοί του ηλιάνθου, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 50% της παγκόσμιας παραγωγής.[28] Ο ηλιάνθος μπορεί να αναπτυχθεί σε οποιαδήποτε περιοχή με περιορισμένη διαθεσιμότητα νερού. Επίσης είναι ανθεκτικός και σε χαμηλές και σε υψηλές θερμοκρασίες (περισσότερο στις χαμηλές). Στην Ελλάδα, ο ηλιάνθος καλλιεργείται κυρίως στο Βόρειο τμήμα της χώρας. Επί του παρόντος, η καλλιεργήσιμη έκταση είναι 26.000 εκτάρια. Το αυξανόμενο ενδιαφέρον για την αξιοποίηση των ελαιούχων σπόρων για βιοντίζελ ίσως ενθαρρύνει την καλλιέργεια του ηλιάνθου.[29]

1.10.3 Σογιέλαιο



Soybean

Εικόνα 1-3: Η σόγια και οι σπόροι της [23]

Η παραγόμενη ποσότητα σόγιας συνεχώς αυξάνεται τα τελευταία χρόνια. Η παγκόσμια παραγωγή σόγιας το 2003 εκτιμήθηκε να είναι 184,49 εκατομμύρια μεγατόνοι από ενός συνολικά 317,89 εκατομμύρια μεγατόνους παραγόμενων ελαιούχων φυτών, κάνοντας τη σόγια τη μεγαλύτερη καλλιέργεια ελαιούχων σπόρων, συναγωνιζόμενη μόνο από το φοινικέλαιο. Η καλλιέργεια σόγιας του 2003 αναμενόταν να οδηγήσει στην παραγωγή 29,85 εκατ. Μεγατόνων σογιέλαιου έναντι 91,79 εκατ. Μεγατόνων συνολικά παραγόμενου φυτικού ελαίου σε παγκόσμια κλίμακα. Ο πίνακας δείχνει την τυπική σύσταση σπόρων σόγιας που καλλιεργήθηκαν ενός Ηνωμένες Πολιτείες τα τελευταία χρόνια. Εκτός από διαφορές στην ποικιλία, η σύσταση επηρεάζεται και από ποικίλους γεωγραφικούς/ περιβαλλοντικούς παράγοντες.

Πίνακας 1-6: Τυπική σύσταση (%κ.β.± τυπική απόκλιση) των σπόρων σόγιας (επί ξηράς βάσης).

| Συστατικό | Σύσταση (%κ.β.± τυπική απόκλιση) |
|--------------|----------------------------------|
| Πρωτεΐνες | 40,69 ±0,51 |
| Λυσίνη | 2,56 ±0,11 |
| Μεθειονίνη | 0,57 ±0,03 |
| Κυστεΐνη | 0,72 ±0,06 |
| Τρυπτοφάνη | 0,52 ±0,05 |
| Θρεονίνη | 1,54 ±0,07 |
| Έλαιο | 21,38± 0,64 |
| Τέφρα | 4,56 ±0,34 |
| Υδατάνθρακες | 29,4 ±3,29 |

Το κύριο συστατικό του ελαίου είναι η τριακυλογλυκερόλη (94.4%) Το περιεχόμενο σε φωσφολιπίδια είναι 3,7% και είναι υψηλότερο από αυτό ενός τυπικού ελαίου που έχει εξαχθεί με εξάνιο (1,85-2,75%).[4]

1.10.4 Ενδεχόμενες καλλιέργειες για την παραγωγή βιοντίζελ στην Ελλάδα

Οι διαθέσιμοι πόροι για την παραγωγή βιοντίζελ είναι: Τα έλαια σπόρων (ηλίανθος, σόγια, ελαιοκράμβη κτλ.) και τα χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια. Τέσσερα ελαιούχα φυτά (η αραχίδα, το σουσάμι, η σόγια και ο ηλίανθος) καλλιεργούνται επί του παρόντος για τους σπόρους τους. Από αυτά, η αραχίδα, το σουσάμι και η σόγια καλλιεργούνται σε μικρή σχετικά έκταση ενώ ο ηλίανθος καλλιεργείται σε σχετικά μεγαλύτερη έκταση. Τα φυτά αυτά χρησιμοποιούνται κυρίως για την εκχύλιση ελαίου και για τον εδώδιμο σπόρο τους. Τις τελευταίες δεκαετίες η καλλιεργούμενη έκταση αραχίδας, σόγιας και σουσαμιού έχει μειωθεί σημαντικά, ενώ ο ηλίανθος έχει παρουσιάσει αυξητική τάση από το 1993. Παράλληλα, η καλλιέργεια ελαιοκράμβης βρίσκεται ακόμα σε κλίμακα επίδειξης. Το 2001, περίπου το 13% (7.6 μεγατόνοι) της παγκόσμιας παραγωγής φυτικών ελαίων ήταν το ηλιέλαιο, με την Ευρώπη να αποτελεί έναν από τους κορυφαίους παραγωγούς. Το περιεχόμενο του σπόρου σε έλαιο ποικίλλει από 25% σε 48% . Στις Ελληνικές ποικιλίες, το περιεχόμενο σε έλαιο ποικίλλει από 40% έως 45%. Οι αντίστοιχες αποδόσεις σε σπόρους ποικίλλουν από 1,3 έως 3 τόνους/εκτάριο. Ο ηλίανθος καλλιεργείται κυρίως στις Βόρειες περιοχές της χώρας (Μακεδονία και Θράκη). Το 2004 το Υπουργείο Ανάπτυξης δημοσίευσε την ‘Πρώτη Εθνική Έκθεση’ σχετικά με την προώθηση της χρήσης βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για την μεταφορά στην Ελλάδα την περίοδο 2005-2010. Το 2005 ψηφίστηκε ο πρώτος ελληνικός νόμος για την ‘Προώθηση βιοκαυσίμων και άλλων ανανεώσιμων καυσίμων στην Ελληνική αγορά’ 3423/2005, διασφαλίζοντας τη χρήση βιοκαυσίμων στον τομέα μεταφορών. Σύμφωνα με την εκτιμώμενη ζήτηση diesel το 2010, η απαιτούμενη ποσότητα βιοντίζελ το 2010 ήταν 148.000 τόνοι. Η απόδοση της παραγωγής ηλίανθου εκτιμάται σε 1200-3000 kg/εκτάριο και η απόδοση σε βιοκαύσιμο σε 430-1100 L/εκτάριο. [29]

1.11 Τοξικότητα, βιοαποικοδομησιμότητα

Οι Khanetal. πραγματοποίησαν δοκιμές για τον καθορισμό της τοξικότητας του βιοντίζελ, των μιγμάτων βιοντίζελ και του καθαρού ντίζελ σε οργανισμούς του γλυκού νερού (D. Magna, O. Mykiss). Από τα αποτελέσματα της μελέτης μπορεί να εξαχθεί ότι το βιοντίζελ και τα μίγματά του προερχόμενα από μη εδώδιμα έλαια είναι σημαντικά λιγότερο τοξικά στους οργανισμούς του νερού από το συμβατικό ντίζελ. Συνεπώς, το βιοντίζελ θεωρείται καλώς ένα βιώσιμο και περιβαλλοντικά φιλικό

καύσιμο εναλλακτικό του ντίζελ, με χαμηλότερη τοξικότητα. Βέβαια, τα αποτελέσματα της μελέτης υποδεικνύουν ότι ο κίνδυνος των οργανισμών από το βιοντίζελ παραμένει σημαντικός και το βιοντίζελ θα έχει σοβαρή επίπτωση στους οργανισμούς αν δεν χειριστεί σωστά κατά την μεταφορά, αποθήκευση και χρήση. [26]

Μελέτες τοξικότητας πραγματοποίησε και το πανεπιστήμιο του Idaho την δεκαετία του '90 με χρήση μεθυλεστέρων και αιθυλεστέρων από κραμβέλαιο σε ποντικούς και κουνέλια. Όσον αφορά την επαφή με το δέρμα το βιοντίζελ προκάλεσε σημαντικά λιγότερα συμπτώματα από το ντίζελ αλλά σε κάθε περίπτωση η επαφή με το δέρμα θα πρέπει να αποφεύγεται. Το δείγμα μεθυλεστέρων βρέθηκε να είναι το πιο ασφαλές στην επαφή με το στόμα ενώ το δείγμα αιθυλεστέρων ήταν το πιο ασφαλές στην επαφή με το δέρμα. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με τον *D. magna* με βάση αναφοράς το NaCl έδειξαν ότι το ντίζελ είναι 2,6 φορές περισσότερο τοξικό, οι μεθυλεστέρες 6,2 φορές λιγότερο τοξικοί ενώ οι αιθυλεστέρες 26 φορές λιγότερο τοξικοί. Συνεπώς, οι μεθυλεστέρες βρέθηκαν 16 φορές και οι αιθυλεστέρες 69 φορές λιγότερο τοξικοί από το ντίζελ. [27]

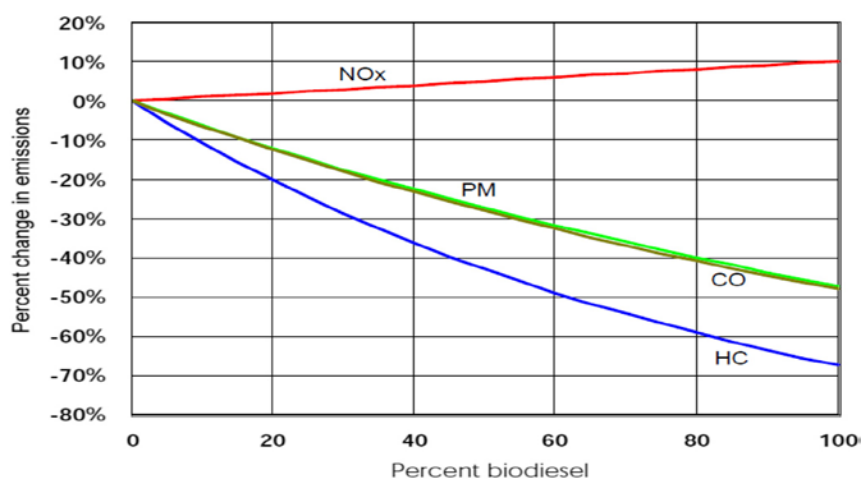
Οι αιθυλεστέρες εμφανίζουν καλύτερη βιοαποικοδομησιμότητα σε υδάτινο περιβάλλον από τους μεθυλεστέρες. Σύμφωνα με τους Makareviciene et al. οι αιθυλεστέρες από κραμβέλαιο είναι πιο εύκολα βιοαποικοδομήσιμοι σε υδάτινο περιβάλλον σε σχέση με τους αντίστοιχους μεθυλεστέρες και ιδιαίτερος σε σχέση με το ντίζελ. Κατά μία περίοδο 21 ημερών υπήρξε βιολογική αποικοδόμηση του 97,7% των μεθυλεστέρων από κραμβέλαιο, του 98% των αιθυλεστέρων ενώ μόνο του 61,3% του συμβατικού ντίζελ. [30]

Μελέτες βιοδιασπασιμότητας πραγματοποίησε και το πανεπιστήμιο του Idaho σε υδάτινο περιβάλλον και στο χώμα με μεθυλεστέρες και αιθυλεστέρες κραμβέλαιου και μίγματά τους με συμβατικό ντίζελ. Όλα τα δείγματα βιοντίζελ βρέθηκαν εύκολα διασπασίμα και στα δύο περιβάλλοντα. Σε περίοδο 28 ημερών η μέση εξαφάνιση ουσίας έφτασε το 88% στο χώμα ενώ η εξέλιξη του CO₂ έφτασε το 84% στο υδάτινο περιβάλλον. Παρατηρήθηκε πως η αύξηση στην παρουσία αιθυλεστέρων στα μίγματα προκάλεσε γραμμική αύξηση στην βιοαποικοδόμησή τους. [27]

1.12 Εκπομπές βιοντίζελ

1.12.1 NO_x

Η υπηρεσία προστασίας του περιβάλλοντος των ΗΠΑ (USEPA) μέσω μίας ανασκόπησης των μελετών για το βιοντίζελ κατέληξε στην τάση των εκπομπών που φαίνονται στην παρακάτω εικόνα. Εν συντομία, τα αποτελέσματα της USEPA ανακτήθηκαν από μελέτες σε 43 διαφορετικούς κινητήρες ποικίλων μοντέλων και χρονολογίας, αν και ένας μεγάλος αριθμός κινητήρων προερχόταν από ένα κατασκευαστή (ανάμεσα στο 1991 με 1993). Οι μελέτες που αποτελούν την βάση δεδομένων της USEPA ερεύνησαν μία μικρή ποικιλία πρώτων υλών για βιοντίζελ: σόγια (232), ελαιοκράμβη (41), έλαιο canola (3), μαγειρικό λίπος (23), ζωικό λίπος (9), λαρδί (3) έτσι τα αποτελέσματα υποδεικνύουν την επίδοση σχετικά υψηλά ακόρεστων βιοντίζελ προερχόμενων από σόγια. Η μελέτη της USEPA δεν περιείχε λεπτομερή διερεύνηση της επίδρασης της σύστασης του βιοντίζελ σε λιπαρά οξέα στις εκπομπές του. Επιπλέον, καθότι διεξήχθη προ δεκαετίας θεωρείται ότι συγκέντρωσε δεδομένα από τύπους κινητήρα που τώρα θεωρούνται παρωχημένοι. [17] Παρόλα αυτά, επιβεβαίωσε την άμεση σχέση των εκπομπών NO_x με την μοριακή ακορεστότητα. Παρατηρήθηκε ότι κατά μέσο όρο το βιοντίζελ από σογιέλαιο είχε 15% αύξηση σε εκπομπές NO_x σε σχέση με το ντίζελ, το προερχόμενο από κραμβέλαιο είχε 12% αύξηση ενώ το βιοντίζελ από ζωικά λίπη είχε μόνο αύξηση 3%. [16]



Διάγραμμα 1-7: Τάσεις εκπομπών ρύπων σε σχέση με την περιεκτικότητα του μίγματος καυσίμου σε βιοντίζελ από στατιστική ανάλυση μελετών (EPA)

Η μελέτη της USEPA παρουσιάζει υψηλές αυξήσεις σε εκπομπές NO_x για το B100.Βέβαια, αυτό δεν βρίσκεται σε συμφωνία με τα ευρήματα των Xueetal. όπου μόνο το 65% (των 69 μελετών) έδειξαν αύξηση στις εκπομπές NO_x και περίπου το ένα τρίτο (29%) έδειξαν μείωση για το B100. Επιπλέον το 88% (των 73 μελετών) ανέφεραν μείωση σε εκπομπές PMκατά 50%-70% για το καθαρό βιοντίζελ. Τα σύνολα δεδομένων που συλλέχθηκαν από τις διάφορες έρευνες φαίνεται ότι οδηγούν σε διαφορετικά συμπεράσματα, συνεπώς η επίδραση του βιοντίζελ στις εκπομπές είναι δύσκολο να εξαχθεί γενικά. Επιπλέον η ποικιλία πρώτων υλών για βιοντίζελ που χρησιμοποιούνται στις έρευνες προφανώς επηρεάζει τις παρατηρούμενες τάσεις στις εκπομπές NO_x. [17]

Έχουν προταθεί πολλά επιχειρήματα στην βιβλιογραφία για την εξήγηση των αυξημένων εκπομπών NO_x που παρατηρούνται με τη χρήση του βιοντίζελ. Φαίνεται πως οι κύριοι λόγοι έχουν σχέση με την πρόωρη έγχυση του καυσίμου και συνεπώς την πρόωρη καύση του λόγω του αυξημένου ιξώδους του, κάτι που οδηγεί σε υψηλότερες θερμοκρασιακές κορυφές και αυξημένους ρυθμούς παραγωγής NO_x. [18]

1.12.2 Αιωρούμενα σωματίδια (PM)

Τα αιωρούμενα σωματίδια που εκπέμπονται από τους κινητήρες ντίζελ αποτελούνται κυρίως από πτητικά οργανικά συστατικά (VOC), ανθρακούχα σωματίδια αιθάλης και από μικρές ποσότητες ανθρακούχας τέφρας. [16] Σε συντριπτική πλειοψηφία (87,7%) παρατηρείται ότι η χρήση βιοντίζελ προκαλεί μείωση των εκπομπών αιωρούμενων σωματιδίων. Οι Wu et al. διερεύνησαν τις εκπομπές 5 καθαρών δειγμάτων βιοντίζελ και κατέληξαν, ανάλογα με το βιοντίζελ, σε μία 53-69% μείωση στις εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων σε σχέση με το ντίζελ. Πολλοί συγγραφείς αποδίδουν την μείωση αυτή στην υψηλότερη περιεκτικότητα του βιοντίζελ σε οξυγόνο, σε σχέση με το ντίζελ, γεγονός που οδηγεί σε πιο πλήρη καύση και οδηγεί στην οξείδωση της αιθάλης. Η έλλειψη αρωματικών και θειικών συστατικών συντελεί περαιτέρω στη μείωση αυτών των εκπομπών. (Yoshiyuki et al.) [19]

1.12.3 Υδρογονάνθρακες

Η αυξημένη παρουσία υδρογονανθράκων στα καυσαέρια υποδηλώνει ατελή καύση. [16] Τα αποτελέσματα των περισσότερων συγγραφέων απεικονίζουν μία οξεία μείωση στις εκπομπές ολικών υδρογονανθράκων όταν γίνεται αντικατάσταση του

συμβατικού ντίζελ με βιοντίζελ. Η μελέτη της EPA παρουσιάζει μία μέση μείωση ίση με 70% στις εκπομπές αυτές με τη χρήση βιοντίζελ αντί του συμβατικού ντίζελ (διάγραμμα 1-7). Βέβαια, κάποιες μελέτες δείχνουν ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές (Labeckas et al. Serdari et al.) ή ακόμα και αυξήσεις (Hamasaki et al.) στις εκπομπές υδρογονανθράκων με τη χρήση βιοντίζελ αντί για συμβατικό ντίζελ στον κινητήρα. Αυτές οι τάσεις μπορεί να οφείλονται είτε στη μικρή περιεκτικότητα του καυσίμου-μίγματος σε βιοντίζελ είτε στις μικρές εκπομπές υδρογονανθράκων, που είναι κοντά στο κατώτερο όριο ανίχνευσης των ανιχνευτών που χρησιμοποιούνται. Ανάμεσα στους λόγους που έχουν προταθεί για να εξηγήσουν την μείωση στις εκπομπές υδρογονανθράκων με τη χρήση του βιοντίζελ είναι: το περιεχόμενο οξυγόνο στο μόριο του βιοντίζελ που οδηγεί σε πιο πλήρη καύση, ο υψηλότερος αριθμός κετανίου του που μειώνει την καθυστέρηση ανάφλεξης και το υψηλότερο τελικό σημείο απόσταξης του συμβατικού ντίζελ (αν και το βιοντίζελ είναι λιγότερο πτητικό από το ντίζελ) με συνέπεια ένα κλάσμα του να μην εξατμίζεται και καίγεται πλήρως, αυξάνοντας τις εκπομπές ολικών υδρογονανθράκων.[18]

1.12.4 CO

Η παρουσία αυξημένων ποσοτήτων CO στα καυσαέρια είναι επίσης ένας δείκτης ατελούς καύσης. Οι περισσότερες μελέτες μείωση στις εκπομπές CO με τη χρήση του βιοντίζελ αλλά τα επίπεδα μείωσης ποικίλουν ευρέως ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας.[16] Η μελέτη της EPA κατέληξε σε μία μέση μείωση 50% στις εκπομπές CO με τη χρήση καθαρού βιοντίζελ. Οι βασικοί λόγοι που έχουν προταθεί για την εξήγηση της μείωσης των εκπομπών CO είναι ξανά το αυξημένο περιεχόμενο του βιοντίζελ σε οξυγόνο και ο υψηλότερος αριθμός κετανίου του σε σύγκριση με το συμβατικό ντίζελ.

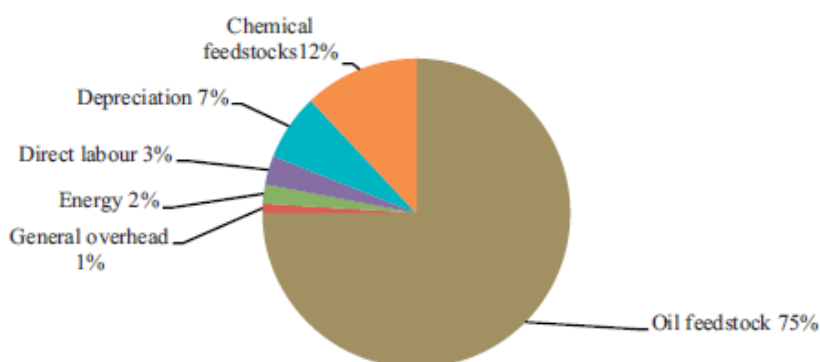
1.12.5 CO₂

Το βιοντίζελ θεωρείται 100% ανανεώσιμο καύσιμο όταν η αλκοόλη που χρησιμοποιείται στην μετεστεροποίηση είναι επίσης ανανεώσιμη, αλλά η αναλογία αυτή μειώνεται σε περίπου 90% (κατά μάζα) ή περίπου 95% (σε μάζα άνθρακα) όταν χρησιμοποιείται ορυκτή αλκοόλη (συνήθως μεθανόλη). Η υψηλή αυτή ανανεώσιμη αναλογία δικαιολογεί την μηδενική θεώρηση εκπομπών CO₂ από την καύση βιοντίζελ. Βέβαια, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι αναλύσεις του κύκλου ζωής των εκπομπών CO₂ για να γίνει αξιολόγηση της επίπτωσης του βιοντίζελ στο

φαινόμενο του θερμοκηπίου. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων κύκλου ζωής των εκπομπών CO₂ είναι αρκετά μεταβλητά και συχνά αναξιόπιστα αλλά ένα εύρος μείωσης εκπομπών CO₂ σε σύγκριση με το ντίζελ ίσο με 50%-80% μπορεί να θεωρηθεί αξιόπιστο. Σε κάθε περίπτωση, το βιοντίζελ είναι ένα ισχυρό εργαλείο για την μείωση των εκπομπών CO₂ στις μεταφορές, στις οποίες αναλογεί το 23% των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου (GHGDATA 2006, United Nations Framework Convention). [18]

1.13 Οικονομικές επιπτώσεις της χρήσης βιοντίζελ

Όπως προκύπτει από την βιβλιογραφία, το έλαιο αντιπροσωπεύει το 75% του συνολικού κόστους παραγωγής του βιοντίζελ όπως φαίνεται στο σχήμα 1-4. Συνεπώς, το έλαιο ιδανικά θα πρέπει να πληροί δύο βασικές παραμέτρους: χαμηλό κόστος παραγωγής και μεγάλη κλίμακα παραγωγής. Η διαθεσιμότητα του ελαίου για παραγωγή βιοντίζελ εξαρτάται από το κλίμα της κάθε περιοχής, τη γεωγραφική τοποθεσία, την κατάσταση του εδάφους και τις αγροτικές δραστηριότητες κάθε χώρας.[6]



Σχήμα 1-4: Ανάλυση του κόστους για την παραγωγή βιοντίζελ σε ποσοστό επί του συνολικού.[6]

Η τιμή των αιθυλεστέρων σήμερα δεν μοιάζει να είναι ανταγωνιστική ούτε με αυτή των μεθυλεστέρων ούτε με αυτή του ντίζελ. Το γεγονός ότι μόνο η παραγωγή μεθυλεστέρων γίνεται σε βιομηχανική κλίμακα για λόγους κόστους είναι απόδειξη αυτού. Πράγματι, σύμφωνα με την βιβλιογραφία το κόστος των μεθυλεστέρων είναι χαμηλότερο από αυτό των αιθυλεστέρων λόγω κυρίως του ότι η μεθανόλη είναι φθηνότερη από τη βιοαιθανόλη. Στην πραγματικότητα, υπάρχει σοβαρή έλλειψη δεδομένων όσον αφορά το κόστος παραγωγής αιθυλεστέρων εκτός από την Βραζιλία

όπου η βιοαιθανόλη είναι διαθέσιμη σε ικανοποιητικές ποσότητες ώστε να διασφαλίσει μία βιώσιμη παραγωγή βιοντίζελ. Επιπλέον, οι διαθέσιμες οικονομικές αξιολογήσεις στην βιβλιογραφία για την παραγωγή βιοντίζελ έχουν διεξαχθεί: i) σε ποικίλα περιβάλλοντα με διαφορετική διαθεσιμότητα ελαίου και αλκοόλης ii) σε ποικίλα επίπεδα παραγωγής και iii) με ποικίλες υποθέσεις (π.χ. ανάκτηση αλκοόλης) που οδηγούν σε μία ευρεία κλίμακα κόστους παραγωγής. Βέβαια, είναι δύσκολο να εξαχθεί συμπέρασμα για το αν το κόστος παραγωγής αιθυλεστέρων είναι πραγματικά υψηλότερο από αυτό των μεθυλεστέρων χωρίς συγκριτική μελέτη αυτών στο ίδιο περιβάλλον.

Ο οικονομικός υπολογισμός της παραγωγής αιθυλεστέρων είναι σε θέση να δώσει μία ιδέα στους παραγωγούς και επενδυτές που ενδιαφέρονται για αυτό το βιοκαύσιμο για τα κόστη που θα προκύψουν. Τα αποτελέσματα μπορούν να θεωρηθούν απλώς εκτιμήσεις βασισμένες στην γνωστή εμπειρία και δεν είναι απόλυτα αξιόπιστα καθώς αποτελούν υπολογισμούς που επηρεάζονται από πολλές και διαφορετικές παραμέτρους.

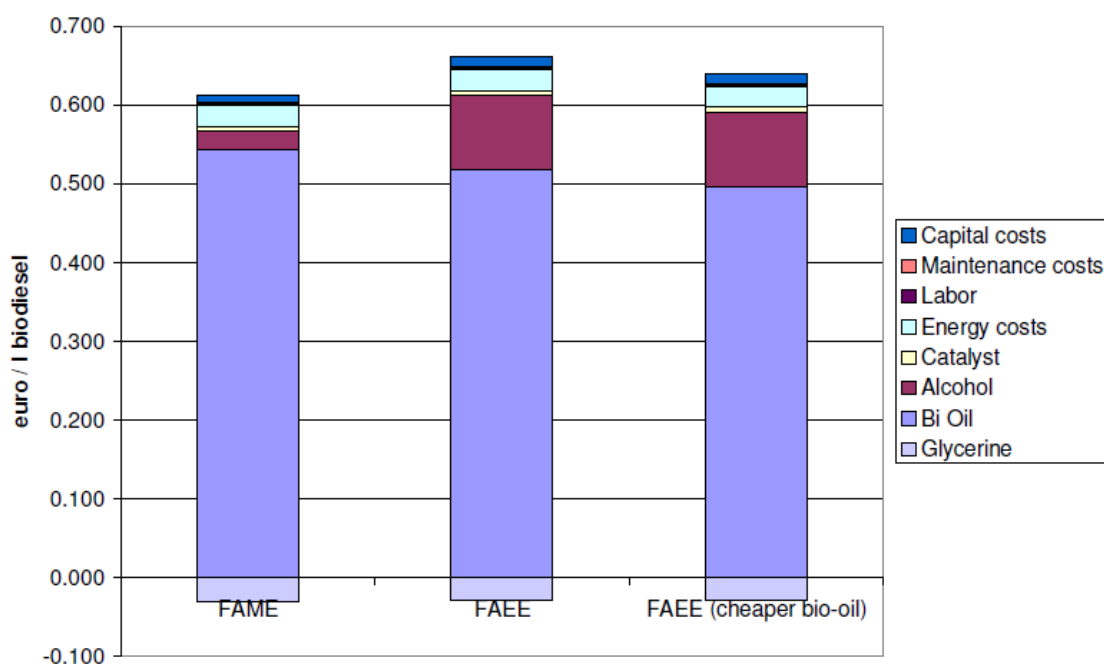
Το υποθετικό εργοστάσιο παραγωγής FAEE θα εκτελεί την κλασική διεργασία παραγωγής βιοντίζελ μετεστεροποίησης 2 σταδίων, εξευγενισμό με πρώτο βήμα την πλύση, επεξεργασία της γλυκερόλης, αλκαλική μετεστεροποίηση με χρήση καταλύτη ΚΟΗ. Η αιθανόλη πρέπει να είναι υψηλής καθαρότητας συνεπώς επιλέγεται άνυδρη για τον υπολογισμό.. Η περίσσεια αιθανόλης είναι απαραίτητη για την παραγωγή των εστέρων καθώς και ο εξευγενισμός της για επαναχρησιμοποίηση για να είναι εγγυημένη η ποιότητά της.

Οι αλλαγές στις παραμέτρους του κόστους παραγωγής με μετάβαση από FAME σε FAEE υπολογίζονται:

- Απαίτηση σε βιο-έλαιο: 1,0047 kg ελαίου/kg βιοντίζελ αντί για 1,0053 λόγω του υψηλότερου μοριακού βάρους της αιθανόλης σε σχέση με την αιθανόλη.
- Απαίτηση σε αλκοόλη: 0,150 kg αιθανόλης/kg βιοντίζελ αντί για 0,109 ξανά λόγω του υψηλότερου μοριακού βάρους της αιθανόλης.
- Κατανάλωση ενέργειας: αυξάνεται κατά 5% κυρίως λόγω της ανάκτησης της αιθανόλης που έχει υψηλότερο σημείο βρασμού.

- Το κόστος επένδυσης αυξάνεται κατά 15%.
- Η τιμή της αιθανόλης στην Ευρώπη υπολογίζεται σε 700€/τόνο
- Έλαιο: Αναλύονται δύο επιλογές. Στην πρώτη η τροφοδοσία παραμένει η ίδια π.χ. 85% κραμβέλαιο και 15% φοινικέλαιο ενώ στην δεύτερη το κλάσμα του φοινικέλαιου (φθηνό έλαιο) αυξάνεται σε 25%, κάτι εφικτό αν το επιτρέπουν οι καλύτερες ιδιότητες ψυχρής ροής των FAEE.
- Οι υπόλοιπες παράμετροι κόστους (π.χ. καταλύτης) επιλέγονται ίσες και στις δύο περιπτώσεις.

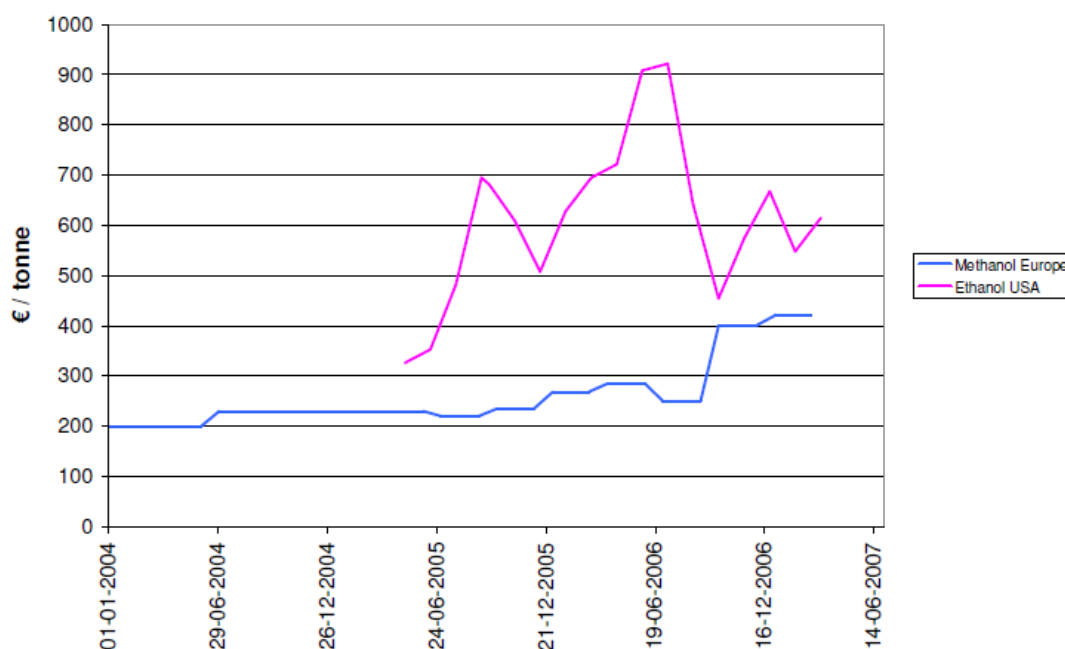
Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 1-5.



Σχήμα 1-5:Κόστος παραγωγής FAME και FAEE. Στην περίπτωση των FAEE έχουν υπολογιστεί δύο σενάρια, στο πρώτο η τροφοδοσία είναι ίδια με αυτή των FAME και στο δεύτερο έχει αυξηθεί η τροφοδοσία σε φοινικέλαιο (25% από 15%)

Το συνολικό κόστος για την παραγωγή FAEE(0,66€/l) είναι υψηλότερο από αυτό για την παραγωγή FAME(0,61€/l) κατά 7,7%. Αν γίνει αυξημένη χρήση φθηνότερου ελαίου το κόστος μειώνεται αλλά εξακολουθεί να είναι 4,3% υψηλότερο από αυτό των FAME. Η κύρια διαφορά του κόστους τους εντοπίζεται στην αυξημένη τιμή της αιθανόλης σε σύγκριση με τη μεθανόλη.

Η τιμή της αιθανόλης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την γεωγραφική τοποθεσία και παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις στην πάροδο του χρόνου όπως φαίνεται στην διάγραμμα 1-10. Η τιμή της μεθανόλης είναι γενικά περισσότερο σταθερή αλλά πρόσφατα παρουσίασε μία απότομη αύξηση. Τον Ιανουάριο του 2007 η τιμή της μεθανόλης ήταν 420/τόνο ενώ ήταν μόλις 250/τόνο έξι μήνες πριν. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πως αν η τιμή της μεθανόλης αυξηθεί με ταχύτερο ρυθμό από αυτόν της αιθανόλης τα επόμενα χρόνια τότε η παραγωγή των FAEEs μπορεί να εξελιχθεί σε καλύτερη εναλλακτική από την παραγωγή των FAMES από οικονομικής σκοπιάς.[9]



Διάγραμμα 1-8: Η εξέλιξη των τιμών της μεθανόλης και της αιθανόλης.

Βιβλιογραφία

- [1] **K. Suppalakpanya, S.B. Ratanawilai, C. Tongurai**, 2010, Production of ethyl ester from crude palm oil by two-step reaction with a microwave system, *Fuel*, 89: 2140–2144
- [2] **A.M. Ashrafal , H.H. Masjuki, M.A. Kalam, I.M. Rizwanul Fattah, S. Imtenan, S.A. Shahir, H.M. Mobarak**, 2014, Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review, *Energy Conversion and Management*, 80: 202–228
- [3] **C. Brunschwig, W. Moussavou, J. Blin**, 2012, Use of bioethanol for biodiesel production, *Progress in Energy and Combustion Science*, 38: 283–301
- [4] **Earl G. Hammond, Lawrence A. Johnson, Caiping Su, Tong Wang, and Pamela J. White**, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2005
- [5] **Antonio Lama-Muñoz, Paloma _Alvarez-Mateos ,Guillermo Rodríguez-Gutierrez, María Montana Duran-Barrantes**, 2014, Biodiesel production from olive pomace oil of steam-treated alperujo, *biomass and bioenergy*, 67: 443–450
- [6] **A.S. Silitonga, H.H.Masjuki, T.M.I.Mahlia, H.C.Ong, W.T.Chong, M.H.Boosroh**, 2013, Overview properties of biodiesel diesel blends from edible and non-edible feedstock, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22: 346–360
- [7] **S. Kent Hoekman, Amber Broch, Curtis Robbins, Eric Cenicerros, Mani Natarajan**, 2012, Review of biodiesel composition, properties, and specifications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16: 143– 169
- [8] **Niraj Kumar, Varun, SantRamChauhan**, 2013, Performance and emission characteristics of biodiesel from different origins: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21: 633–658
- [9] **Carlo Hamelinck, Sigurd Schober, Martin Mittelbach, Julien Verolet, Bart Dehue**, *Fatty Acid Ethyl Esters*, BIOScopes, 2007
- [10] **Amit Sarin**, *Biodiesel Production and Properties*, RSC Publishing, 2012
- [11] **Umer Rashid, Farooq Anwar, Gerhard Knothe**, 2009, Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil, *Fuel Processing Technology*, 90: 1157–1163
- [12] **Umer Rashid, Farooq Anwar**, 2008, Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil, *Fuel*, 87: 265–273
- [13] **K. Chowdhury, L. A. Banu, S. Khan and A. Latif**, 2007, Studies on the Fatty Acid Composition of Edible Oil, *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.*, 42: 311–316
- [14] **L.E. Rincón, J.J. Jaramillo, C.A. Cardona**, 2014, Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: An environmental and techno-economic evaluation, *Renewable Energy*, 69: 479–487
- [15] **S.P. Singh, Dipti Singh**, 2010, Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 200–216
- [16] **James Pullen, Khizer Saeed**, 2014, Factors affecting biodiesel engine performance and exhaust emissions Part I: Review, *Energy*, 72: 1–16
- [17] **S. Kent Hoekman , Curtis Robbins**, 2012, Review of the effects of biodiesel on NOx emissions, *Fuel Processing Technology*, 96: 237–249

- [18] **Magi'n Lapuerta, Octavio Armas, Jose' Rodr'iguez-Ferna'ndez**, 2008, Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34: 198–223
- [19] **Jinlin Xue, Tony E. Grift, Alan C. Hansen**, 2011, Effect of biodiesel on engine performances and emissions, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15:1098–1116
- [20] **Ivana B. Bankovi'c-Ili'c, Olivera S. Stamenkovi'c, Vlada B. Veljkovi'c**, 2012, Biodiesel production from non-edible plant oils, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16: 3621– 3647
- [21] **Ejaz M. Shahid, Younis Jamal**, 2011, Production of biodiesel: A technical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 4732– 4745
- [22] **E.F. Aransiola, T.V. Ojumu, O.O. Oyekola, T.F. Madzimbamuto, D.I.O. Ikhu-Omoregbe**, 2014, A review of current technology for biodiesel production: State of the art, biomass and bioenergy, 61: 276 -297
- [23] **A.E. Atabani, A.S. Silitonga, Irfan Anjum Badruddin, T.M.I. Mahlia, H.H. Masjuki, S. Mekhilef**, 2012, A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16: 2070– 2093
- [24] **James Pullen, Khizer Saeed**, 2015, Investigation of the factors affecting the progress of base-catalyzed transesterification of rapeseed oil to biodiesel FAME, *Fuel Processing Technology* 130: 127–135
- [25] **Jianchu Ye, Song Tu, Yong Sha**, 2010, Investigation to biodiesel production by the two-step homogeneous base-catalyzed Transesterification, *Bioresource* , 101: 7368–7374
- [26] **Nalissa Khan, Mostafa A. Warith and Grace Luk**, 2007, A comparison of acute toxicity of biodiesel, biodiesel blends and diesel on aquatic organisms, *Air & Waste Manage*, 57: 286-296
- [27] **Gerpen Jon Van, Van Gerpen, In Knothe**, *The Biodiesel Handbook*, Champaign, IL: AOCS Press, 2005
- [28] **F J Sa'nchez-Muniz and C Cuesta**, 2003, *Sunflower Oil*, Elsevier Science Ltd.
- [29] **A.A. Zabaniotou, E.K. Kantarelis, D.C. Theodoropoulos**, 2008, Sunflower shells utilization for energetic purposes in an integrated approach of energy crops: Laboratory study pyrolysis and kinetics, *Bioresource Technology*, 99: 3174–3181
- [30] **Makareviciene, V. and Janulis**, 2003, Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester, *P. Renewable Energy*, 28: 2395-2403

2 Προδιαγραφές βιοντίτζελ

2.1 Πρότυπα βιοντίτζελ

Το EN 14214 είναι ένα ευρωπαϊκό πρότυπο που περιγράφει τις προδιαγραφές και τις μεθόδους προσδιορισμού για τους μεθυλεστέρες (πίνακας 2-1)

Πίνακας 2-1: Πρότυπο EN14214

| Ιδιότητα | Μονάδες | Min. | Max. | Μέθοδος |
|--|---------------------------|---------|---------|----------------------------|
| Εστερικό περιεχόμενο | %(m/m) | 96,5 | - | EN 14103 |
| Πυκνότητα στους 15 °C | kg/m ³ | 860 | 900 | EN ISO 3675/ 12185 |
| Ιξώδες στους 40 °C | mm ² /s | 3,50 | 5,00 | EN ISO 3104 |
| Σημείο ανάφλεξης | °C | 101 | - | EN ISO 3679/ EN ISO 2719 |
| Περιεχόμενο θείο | mg/kg | - | 10,0 | EN ISO 20846/ EN ISO 20884 |
| Αριθμός κετανίου | | 51 | - | EN ISO 5165 |
| Περιεκτικότητα σε θειική τέφρα | %(m/m) | - | 0,02 | ISO 3987 |
| Περιεχόμενο νερό | mg/kg | - | 500 | EN ISO 12937 |
| Συνολική μόλυνση | mg/kg | - | 24 | EN 12662 |
| Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3h στους 50) | Rating | Class 1 | Class 1 | EN ISO 2160 |
| Σταθερότητα στην οξείδωση στους 110°C | hours | 8,0 | - | EN 15751 EN 14112 |
| Αριθμός οξύτητας | mg KOH/g | - | 0,5 | EN 14104 |
| Αριθμός Ιωδίου | g _{iodine} /100g | - | 120 | EN 16300 |
| Μεθυλεστέρες λινολειακού οξέως | %(m/m) | - | 12,0 | EN 14103 |
| Πολυακόρεστοι μεθυλεστέρες(≥4 διπλούς δεσμούς) | %(m/m) | - | 1,00 | EN 14103 |
| Μεθανόλη | %(m/m) | - | 0,20 | EN 14110 |
| Περιεχόμενο μονογλυκεριδίων | %(m/m) | - | 0,70 | EN 14105 |
| Περιεχόμενο διγλυκεριδίων | %(m/m) | - | 0,20 | EN 14105 |
| Περιεχόμενο τριγλυκεριδίων | %(m/m) | - | 0,20 | EN 14105 |
| Ελεύθερη γλυκερίνη | %(m/m) | - | 0,02 | EN 14105/ EN 14106 |
| Συνολική Γλυκερίνη | %(m/m) | - | 0,25 | EN 14105 |
| Μέταλλα (Na,K) | mg/kg | - | 5,0 | EN 14108/ 14538 |
| Μέταλλα (Ca,Mg) | mg/kg | - | 5,0 | EN 14538 |
| Περιεχόμενο σε Φώσφορο | mg/kg | - | 4,0 | EN 14107 |

Η πρώτη χώρα που επιδίωξε τη θέσπιση προδιαγραφών για το βιοντίτζελ που προέρχεται από κραμβέλαιο ήταν η Αυστρία το 1992. Οι προδιαγραφές αυτές τροποποιήθηκαν το 1995 (O-NORM C-1190,1995), ενώ στα επόμενα έτη παρουσιάστηκαν και άλλες αυστηρότερες και λεπτομερέστερες προδιαγραφές για το

βιοντίζελ από άλλες χώρες όπως η Γερμανία (DINV51606,1996). Το EN υπάρχει σε τρεις επίσημες εκδόσεις: Αγγλικά, Γερμανικά, Γαλλικά. Η τωρινή έκδοση του προτύπου δημοσιεύτηκε τον Νοέμβριο του 2008 και υπερίσχυσε έναντι της EN 14214:2003. Υπάρχουν διαφορές μεταξύ των εθνικών εκδόσεων του προτύπου που σχετίζονται με τις ιδιότητες ψυχρής ροής.

Το αντίστοιχο αμερικάνικο πρότυπο είναι το ASTM . Τα μίγματα χαρακτηρίζονται από τον αριθμό B και έναν αριθμό που υποδηλώνει το ποσοστό του βιοντίζελ στο μίγμα diesel-βιοντίζελ. Για το καθαρό βιοντίζελ (B100) το πρότυπο είναι το ASTM D6751 και παραθέεται στον κάτωθι πίνακα.

Πίνακας 2-2: Πρότυπο ASTM [2]

| Ιδιότητα | ASTM Μέθοδος | Όρια | Μονάδες |
|-------------------------------------|--------------|--------------------|----------------------|
| Ασβέστιο και Μαγνήσιο συνδυασμένα | EN 14538 | 5 max. | ppm |
| Σημείο ανάφλεξης | D93 | 93,0 | °C |
| Έλεγχος Αλκοόλης | | | |
| 1. Περιεχόμενο μεθανόλης | EN 14110 | 0.2 max | % mass |
| 2. Σημείο ανάφλεξης | D93 | 130 min | °C |
| Νερό και ιζήματα | D2709 | 0.050 max | % vol |
| Κινηματικό ιξώδες °C | D445 | 1.9 - 6.0 | mm ² /sec |
| Θευκή Τέφρα | D874 | 0.020 max | % mass |
| Θείο S15 Grade | D5453 | 0.0015 max | % mass (ppm) |
| Θείο S500 Grade | D5453 | 0.05 max | % mass (ppm) |
| Διάβρωση ελάσματος χαλκού | D130 | No. 3 max | |
| Αριθμός κετανίου | D613 | 47 min | |
| Σημείο θόλωσης | D2500 | Report to customer | °C |
| Ανθρακούχο υπόλειμμα | D4530 | 0.050 max | % mass |
| Αριθμός οξύτητας | D664 | 0.50 max | mg KOH/gm |
| Ελεύθερη γλυκερίνη | D6584 | 0.020 max | % mass |
| Συνολική γλυκερίνη | D6584 | 0.240 max | % mass |
| Περιεκτικότητα σε Φώσφορο | D 4951 | 0.001 max | % mass |
| Θερμοκρασία απόσταξης, 90% ανάκτηση | D 1160 | 360 max | °C |
| Νάτριο/ Κάλιο συνδυασμένα | EN 14538 | 5 max | ppm |
| Οξειδωτική σταθερότητα | EN 14112 | 3 min | hours |

Καθώς το βιοντίζελ είναι ένα μίγμα εστέρων λιπαρών οξέων, οι ιδιότητές του ως καύσιμο εξαρτώνται από τους εστέρες που προέρχονται κατά το ήμισυ από την αλκοόλη (μεθανόλη/αιθανόλη) αλλά και από την δομή του λιπαρού οξέος (βαθμός ακορεστότητας και μήκος αλυσίδας).

Το βιοντίζελ μπορεί να χαρακτηριστεί όπως τα άλλα υγρά καύσιμα από πολλές ιδιότητες: το κινηματικό ιξώδες, την πυκνότητα, την θερμογόνο δύναμη, τον αριθμό κετανίου, το σημείο ανάφλεξης, το σημείο θόλωσης και ροής, την οξειδωτική σταθερότητα. Οι ιδιότητες αυτές ποικίλουν σημαντικά ανάλογα με το φυτικό έλαιο που χρησιμοποιείται. Σε σύγκριση με τους μεθυλεστέρες και το diesel, οι αμιγείς αιθυλεστέρες παρουσιάζουν καλύτερες ιδιότητες καυσίμου αν και αυτό εξαρτάται από την καθαρότητα των αιθυλεστέρων.

2.2 Κινηματικό ιξώδες

Το ιξώδες ενός καυσίμου είναι πολύ σημαντική ιδιότητα καθώς επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της έγχυσης και την καύση. Υψηλές τιμές ιξώδους μπορούν να προκαλέσουν κακό ψεκασμό του καυσίμου, ατελή καύση και αποθέσεις άνθρακα στους εγχυτές. Το κινηματικό ιξώδες των αιθυλεστέρων, από 2 έως 6 mm²/s είναι ίδιου μεγέθους με το ιξώδες του diesel. Είναι λίγο μεγαλύτερο από αυτό των μεθυλεστέρων λόγω μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Όσο μεγαλύτερη είναι η ακορεστότητα και όσο μικρότερη η ανθρακική αλυσίδα τόσο χαμηλότερο είναι το ιξώδες των αιθυλεστέρων. Επιπλέον, μικρές επιμολύνσεις με γλυκερίδια μπορούν να αυξήσουν σημαντικά το ιξώδες.

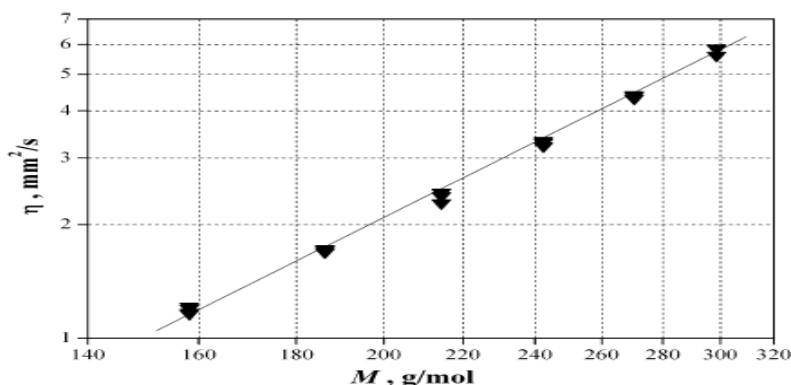
Ο πίνακας συνοψίζει αρκετές από τις πιο σημαντικές φυσικές/χημικές ιδιότητες του βιοντίζελ (FAME) προερχόμενο από 12 διαφορετικές τροφοδοσίες με χρήση ποικίλων πηγών βιβλιογραφίας. Τα δεδομένα για το κινηματικό ιξώδες δείχνουν ότι τα 10 από τα 12 βιοντίζελ διαφορετικής προέλευσης βρίσκεται στην περιοχή των 4-5mm²/sec. Η προδιαγραφή του ASTM ικανοποιείται από όλα τα βιοντίζελ ενώ η πιο περιοριστική προδιαγραφή του EN θα έθετε εκτός ορίων το βιοντίζελ από έλαιο καρύδας.[4]

Πίνακας 2-3 : Φυσικές/χημικές ιδιότητες βιοντίζελ (FAME) διαφόρων ελαίων και λιπών

| Property | Camelina | | Canola | | Coconut | | Corn | | Jatropha | | Palm | | Rapeseed | | Safflower | | Soy | | Sunflower | | Tallow | | Yellow Grease | |
|---|----------|-------|--------|-------|---------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|----------|-------|-----------|-------|-------|-------|-----------|-------|--------|-------|---------------|-------|
| | mean | dev | mean | dev | mean | dev | mean | dev | mean | dev | mean | dev | mean | dev | mean | dev | mean | dev | mean | dev | mean | dev | mean | dev |
| Sulfur Content, ppm | 2 | 2 | 2 | 0 | 3 | 1 | 4 | 1 | 5 | 6 | 2 | 2 | 4 | 3 | ND | | 2 | 2 | 2 | 3 | 7 | 8 | 5 | 5 |
| Kinematic Viscosity @ 40 °C, mm ² /s | 3.80 | 0.55 | 4.38 | 0.27 | 2.75 | 0.24 | 4.19 | 0.33 | 4.75 | 0.58 | 4.61 | 0.56 | 4.50 | 0.35 | 4.14 | 0.13 | 4.26 | 0.39 | 4.42 | 0.26 | 4.69 | 0.44 | 4.80 | 0.48 |
| Cloud Point, °C | 3 | 1 | -2 | 1 | -3 | 3 | -3 | | 5 | 3 | 14 | 2 | -3 | 2 | -4 | 2 | 0 | 2 | 2 | 1 | 13 | 2 | 8 | 5 |
| Pour Point, °C | -7 | 3 | -6 | 3 | -9 | 5 | -2 | 2 | 0 | 5 | 13 | 2 | -10 | 3 | -7 | 1 | -4 | 3 | -2 | 2 | 10 | 3 | 3 | 7 |
| CFPP, °C | -3 | 2 | -9 | 4 | -5 | 1 | -8 | 6 | ND | | 9 | 5 | -12 | 6 | -6 | | -4 | 2 | -2 | 1 | 13 | 2 | 1 | 5 |
| Flash Point, °C | 136 | | 153 | 29 | 113 | 6 | 171 | 16 | 152 | 20 | 163 | 17 | 169 | 16 | 174 | 7 | 159 | 18 | 175 | 9 | 124 | 35 | 161 | 22 |
| Cetane No. | 50.4 | 1.6 | 53.7 | 1.5 | 59.3 | 9.7 | 55.7 | 2.9 | 55.7 | 3.0 | 61.9 | 3.6 | 53.7 | 2.9 | 51.1 | 1.8 | 51.3 | 4.6 | 51.1 | 3.2 | 58.9 | 2.1 | 56.9 | 4.2 |
| Cetane Index* | ND | | 61.5 | | ND | | 60.9 | | ND | | 50.5 | 4.4 | 54.7 | 5.0 | ND | | 52.3 | 5.7 | 55.0 | 8.4 | 59.1 | | 48.5 | |
| Iodine Value | 152.8 | 2.5 | 108.8 | 1.3 | 18.5 | 16.3 | 101.0 | | 109.5 | | 54.0 | 6.1 | 116.1 | 6.7 | 141.0 | | 125.5 | 5.4 | 128.7 | 4.6 | 65.9 | 15.6 | 88.9 | 16.2 |
| Specific Gravity | 0.882 | 0.007 | 0.883 | 0.003 | 0.874 | 0.001 | 0.883 | 0.005 | 0.876 | 0.009 | 0.873 | 0.008 | 0.879 | 0.010 | 0.879 | 0.012 | 0.882 | 0.007 | 0.878 | 0.011 | 0.878 | 0.006 | 0.879 | 0.010 |
| Lower Heating Value, MJ/Kg | ND | | 38.9 | 1.6 | 35.2 | | 39.9 | | 37.7 | | 37.3 | 2.3 | 37.6 | 1.6 | ND | | 37.0 | 1.9 | 35.3 | 2.1 | 37.2 | 0.2 | 37.6 | 1.6 |
| Higher Heating Value, MJ/Kg | 45.2 | | 41.3 | 3.1 | 38.1 | | 43.1 | 2.7 | 40.7 | 1.5 | 40.6 | 1.5 | 41.1 | 2.3 | 42.2 | 2.7 | 39.7 | 0.8 | 40.6 | 2.4 | 39.7 | 0.2 | 39.4 | 1.1 |
| Avg. Chain Length | 19.10 | | 18.20 | | 13.40 | | 17.80 | | 18.30 | | 17.20 | | 17.90 | | 17.80 | | 17.90 | | 18.10 | | 17.30 | | 18.50 | |
| Avg. Unsaturation | 1.81 | | 1.34 | | 0.12 | | 1.46 | | 1.15 | | 0.62 | | 1.31 | | 1.63 | | 1.50 | | 1.59 | | 0.59 | | 1.06 | |
| No. of References | 7 | | 15 | | 7 | | 6 | | 23 | | 44 | | 39 | | 4 | | 59 | | 20 | | 12 | | 37 | |

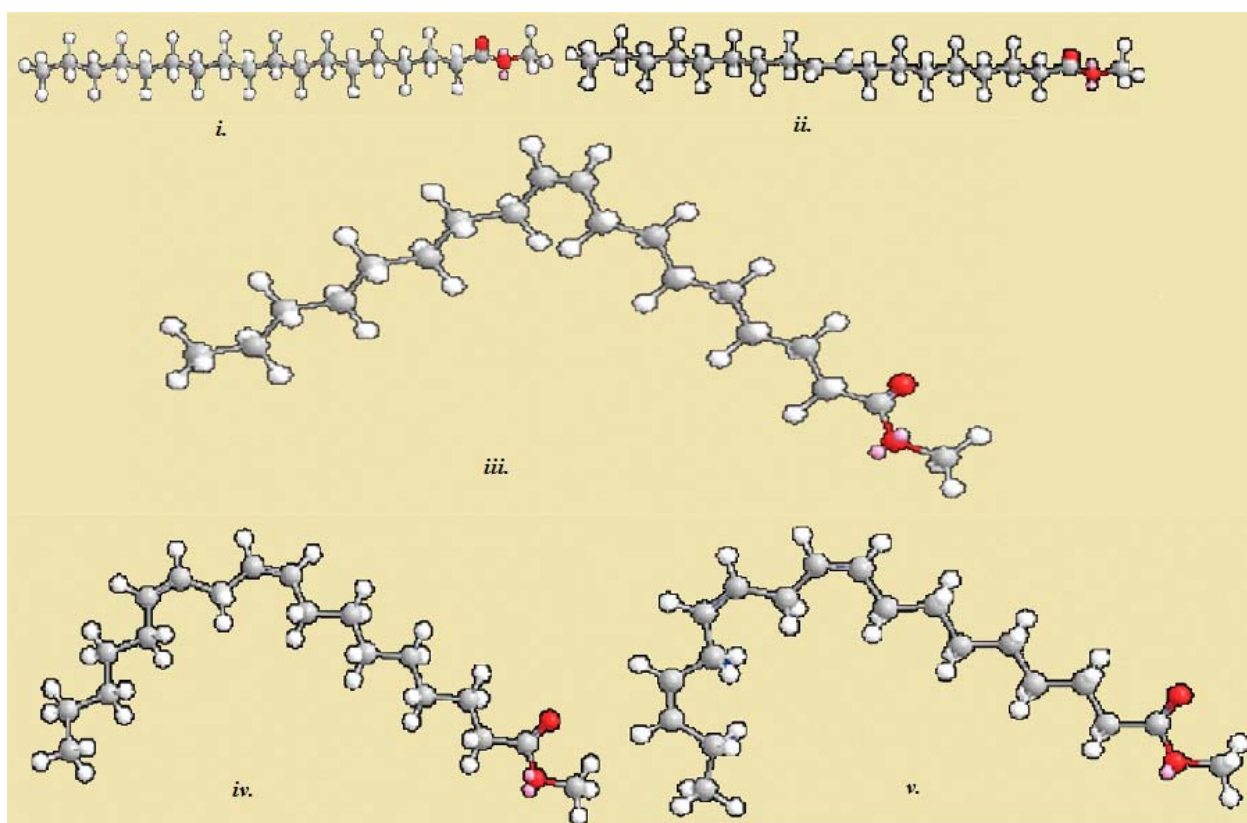
ND = No Data found in literature
 * = No accepted method for determining cetane index of biodiesel

Όσον αφορά τους κορεσμένους μεθυλεστέρες, το κινηματικό ιξώδες αυξάνεται ευθέως ανάλογα με το μήκος της αλυσίδας, κάτι αναμενόμενο δεδομένου ότι οι δυνάμεις van der Waals αναπτύσσονται με το μήκος των μη πολικών τμημάτων των μεθυλεστέρων. Επιπλέον, η σχέση που συνδέει το κινηματικό ιξώδες των μεθυλεστέρων με το μοριακό τους βάρος μπορεί να περιγραφεί από μία ευθεία σε λογαριθμικό διάγραμμα (διάγραμμα 2-1)



Διάγραμμα 2-1: Το κινηματικό ιξώδες στους 40°C συναρτήσει του μοριακού βάρους (M) για μεθυλεστέρες σε λογαριθμικό διάγραμμα.

Επιπλέον, οι ακόρεστοι μεθυλεστέρες έχουν χαμηλότερο ιξώδες από τους κορεσμένους για τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα. Η αιτιολόγηση μπορεί να βρεθεί αν ληφθούν υπόψη οι χωρικές γεωμετρίες. Οι τετραεδρικές δεσμικές γωνίες του άνθρακα συντελούν στην ύπαρξη ευθείας μοριακής γεωμετρίας των κορεσμένων μεθυλεστέρων. Αυτή η δομή επιτρέπει στα μόρια των FAMES να είναι σχετικά κοντά, παρουσία δυνάμεων van der Waals μεταξύ ατόμων με υβριδισμό sp^3 . Η εισαγωγή όμως ενός ή παραπάνω διπλών δεσμών στην ανθρακική αλυσίδα έχει ως αποτέλεσμα να μην υπάρχει κάμψη στην *trans* διαμόρφωση και σε μία ή περισσότερες κάμψεις σε μόρια με *cis* διαμόρφωση. Η γεωμετρία του διπλού δεσμού είναι σχεδόν πάντα *cis* στους μεθυλεστέρες με αποτέλεσμα τα μόρια να μην πλησιάζουν αρκετά. Συνεπώς, οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις είναι ασθενέστερες στα ακόρεστα μόρια και το ιξώδες τους χαμηλότερο.[5]

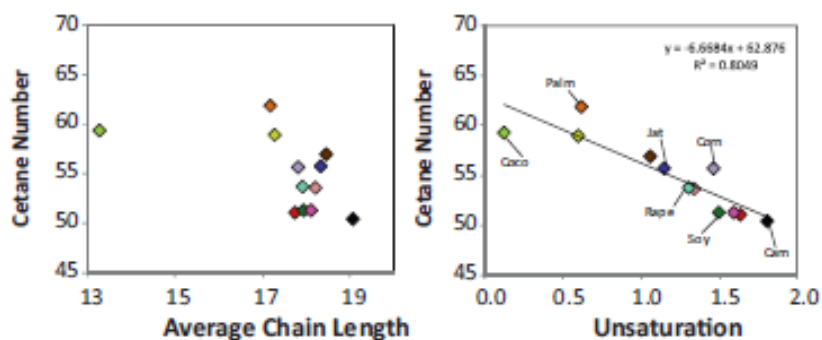


Εικόνα 2-1: Χωρική γεωμετρία του i) στεατικού (C18:0), ii) ελαϊδικού (C18:1, *trans*-9), iii) ελαϊκού (C18:1, *cis*-9), iv) λινελαϊκού (C18:2, *cis*-9,12,15), v) λινολενικού (C18:3, *cis*-9,12,15) μεθυλεστέρα. Οι λευκές, γκρι και κόκκινες σφαίρες αντιπροσωπεύουν άτομα υδρογόνου, άνθρακα και οξυγόνου αντίστοιχα.[5]

2.3 Αριθμός κετανίου

Ο αριθμός κετανίου είναι μία παράμετρος της ποιότητας ενός καυσίμου που χρησιμοποιείται ευρέως για να χαρακτηρίσει την καθυστέρηση ανάφλεξης και την ποιότητα καύσης στους κινητήρες diesel. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός κετανίου τόσο καλύτερες είναι οι ιδιότητες ανάφλεξης. Ο αριθμός κετανίου προκύπτει μέσω μίας σχέσης με βάση δύο καύσιμα αναφοράς, το κ-δεκαεξάνιο (αριθμός κετανίου 100) και το επτα-μεθυλο-εννεάνιο (αριθμός κετανίου 15). [6] Οι αιθυλεστέρες έχουν αριθμό κετανίου περίπου 50-60, η τιμή του οποίου είναι κοντά σε αυτή των μεθυλεστέρων αν και κάποιες δημοσιεύσεις αναφέρουν υψηλότερες τιμές για τους αιθυλεστέρες λόγω του επιπλέον άνθρακα που προέρχεται από την αιθανόλη. Ισχύει πως όσο μεγαλύτερη και πιο κορεσμένη είναι η ανθρακική αλυσίδα του λιπαρού οξέος τόσο υψηλότερος είναι ο αριθμός κετανίου.

Ο αριθμός κετανίου των 12 βιοντίζελ διαφορετικών προελεύσεων του πίνακα 2-3 ξεπερνά την ελάχιστη προδιαγραφή του ASTM(47). Η ευρωπαϊκή προδιαγραφή όντας πιο αυστηρή (51) θέτει τα βιοντίζελ από camelina, σόγια και ηλιάνθο κοντά στα όρια.[4]



Διάγραμμα 2-2: Ο αριθμός κετανίου συναρτίζεται του μέσου μήκους της αλυσίδας και της ακορεστότητας των FAME[4]

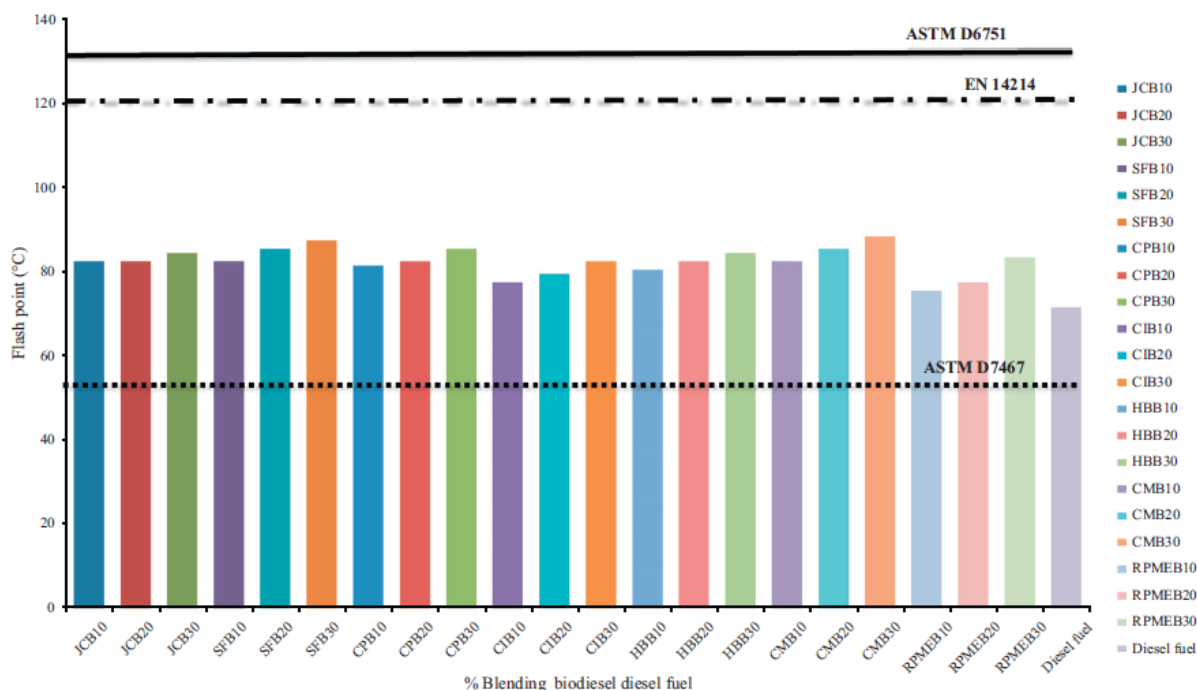
2.4 Σημείο ανάφλεξης

Το σημείο ανάφλεξης ορίζεται ως η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία ένα καύσιμο αποδίδει αρκετούς ατμούς οι οποίοι αναμειγνυόμενοι με τον αέρα αναφλέγονται στιγμιαία. Το σημείο ανάφλεξης χρησιμοποιείται στο βιοντίζελ σαν μηχανισμός περιορισμού του επιπέδου αλκοόλης που δεν έχει αντιδράσει. Είναι επίσης σημαντικό σε σχέση με τα μέτρα ασφαλείας που πρέπει να ληφθούν στην

διαχείριση και αποθήκευση του καυσίμου. Μετράται σύμφωνα με τη μέθοδο EN-ISO 3679 όπου κατώτατο όριο είναι οι 101°C και σύμφωνα με την ASTM-D93 όπου κατώτατο όριο είναι οι 93°C .[2]

Οι αιθυλεστέρες έχουν υψηλότερο σημείο ανάφλεξης από αυτό του diesel, κάτι που δίνει τη δυνατότητα ασφαλέστερης μεταφοράς, αποθήκευσης και χρήσης. Έχουν σημείο ανάφλεξης ανάλογων τιμών με αυτό των μεθυλεστέρων , ανάμεσα στους 100°C και 200°C. Το σημείο ανάφλεξης μπορεί να μειωθεί βέβαια αν αυξηθεί η περιεκτικότητα σε αιθανόλη.[3]

Στο διάγραμμα 2-3 φαίνεται το σημείο ανάφλεξης 21 μιγμάτων βιοντίζελ-ντίζελ που μελετήθηκαν σε σύγκριση με το ντίζελ και παρατηρείται φανερά ότι το σημείο ανάφλεξης των μιγμάτων είναι ανώτερο από αυτό του ντίζελ. Ο μέσος όρος του σημείου ανάφλεξης των μιγμάτων είναι περίπου 82,59°C., κατά 13,42% αυξημένο από αυτό του ντίζελ. Χαμηλότερο σημείο ανάφλεξης παρουσίασε το μίγμα 10% μεθυλεστέρων ραφινάρισμένου φοινικέλαιου RPMEB10 (75,5°C.) ενώ το μίγμα 30% μεθυλεστέρων από cerberamanghas CMB30 είχε το υψηλότερο (88,5°C.) που είναι σχετικά υψηλότερο από την ελάχιστη προδιαγραφή του ASTM D7467 των 52 °C. (προδιαγραφή του ASTM για μίγματα B6 έως B20).[7]

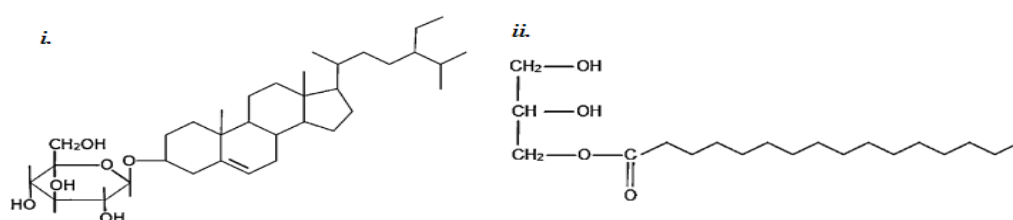


Διάγραμμα 2-3: Σημείο ανάφλεξης μιγμάτων βιοντίζελ-ντίζελ.

2.5 Ιδιότητες σε χαμηλές θερμοκρασίες (σημείο θόλωσης και ροής)

Οι ιδιότητες σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι μείζονα ζητήματα για τις βόρειες χώρες αλλά λιγότερης σημασίας για τις νότιες χώρες. Τα σημεία θόλωσης και ροής χρησιμοποιούνται για να καθορίσουν τις ιδιότητες ψυχρής ροής. Όσο χαμηλότερα είναι τα σημεία θόλωσης και ροής τόσο καλύτερες είναι οι ιδιότητες ψυχρής ροής. Σε σύγκριση με τους μεθυλεστέρες, οι αιθυλεστέρες έχουν βελτιωμένες ιδιότητες ψυχρής ροής καθώς έχουν συνήθως χαμηλότερο σημείο θόλωσης και ροής, κάτι που βελτιώνει την ψυχρή εκκίνηση και αποθήκευση. Επιπλέον, οι ιδιότητες ψυχρής ροής του βιοντίζελ εξαρτώνται κυρίως από τον βαθμό ακορεστότητας των λιπαρών οξέων. Μία μείωση στην περιεκτικότητα των κορεσμένων εστέρων μπορεί να βελτιώσει τις ιδιότητες ψυχρής ροής των αιθυλεστέρων.

Τα τελευταία χρόνια έχει αναγνωριστεί ένα επιπλέον πρόβλημα λειτουργίας σε χαμηλές θερμοκρασίες που προκύπτει από την δημιουργία αδιάλυτων μορίων κατά την αποθήκευση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Γι' αυτό το λόγο το ASTM έχει καθορίσει μία νέα δοκιμή μέσω του προτύπου D6751 (cold soak filtration test). Οι δύο αναγνωρισμένες ομάδες αυτών των ενώσεων είναι τα κορεσμένα μονογλυκερίδια και οι γλυκοσίδες στερόλης η δομή των οποίων φαίνεται στην εικόνα 2-2.[4]



Εικόνα 2-2: Τυπικές δομές των συστατικών i) γλυκοσίδες στερόλης και ii) κορεσμένα μονογλυκερίδια

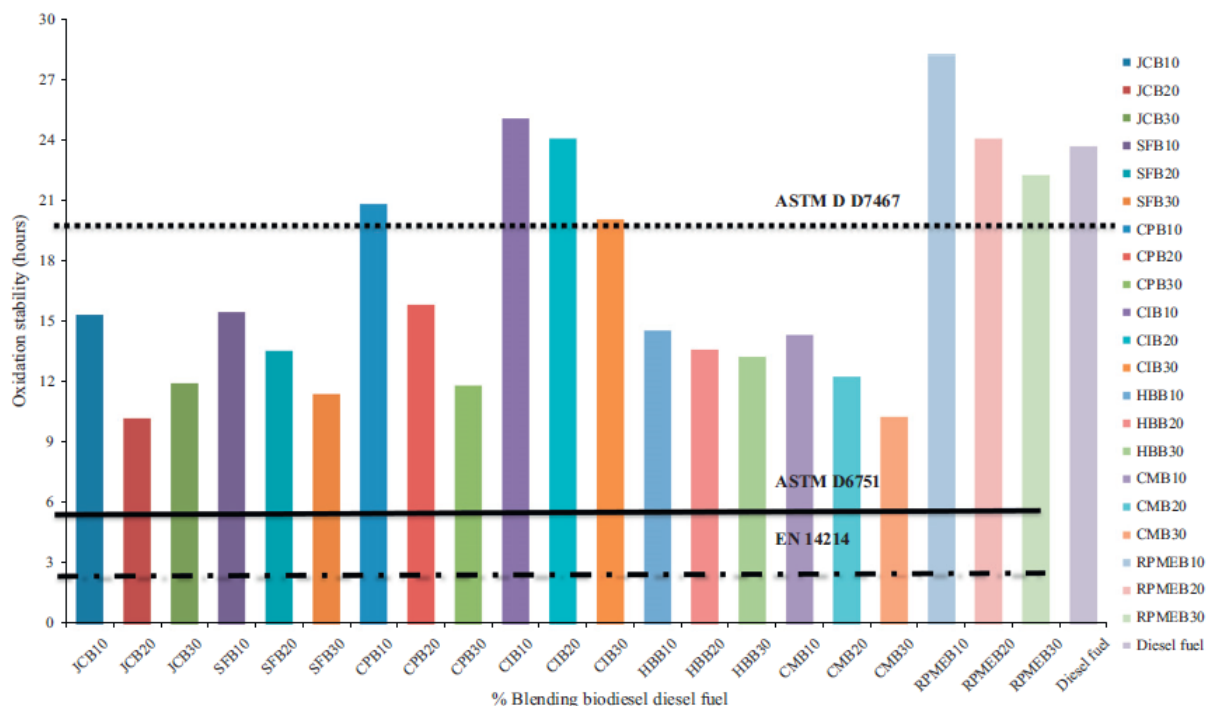
2.6 Οξειδωτική σταθερότητα

Η οξείδωση του βιοντίζελ είναι ένας από τους κύριους παράγοντες που βοηθούν στην αξιολόγηση της ποιότητάς του. Η οξειδωτική σταθερότητα είναι ένας δείκτης του βαθμού της οξείδωσης και μπορεί να καθορίσει την ανάγκη χρήσης αντιοξειδωτικών. Η οξείδωση λαμβάνει χώρα λόγω της παρουσίας ακόρεστων αλυσίδων λιπαρών οξέων που αντιδρούν αμέσως με το οξυγόνο όταν το καύσιμο εκτεθεί σε αέρα. Η χημική σύσταση του βιοντίζελ το κάνει πιο επιρρεπές στην

οξειδωση από το ντίζελ.[7] Στα καύσιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε ακόρεστους εστέρες παρατηρείται ότι οι ομάδες μεθυλενίων των διπλών δεσμών είναι ιδιαίτερος επιρρεπείς σε προσβολή στο πρώτο βήμα της οξειδωσης. Τα υδροπεροξειδία που δημιουργούνται μπορούν να πολυμεριστούν με άλλες ελεύθερες ρίζες προς την δημιουργία αδιάλυτων επικαθίσεων που σχετίζονται με την φραγή του φίλτρου καυσίμου και επικαθίσεις στο σύστημα έγχυσης και στον θάλαμο καύσης.[2] Μία μέθοδος μέτρησης για την οξειδωτική σταθερότητα είναι η μέθοδος Rancimat (EN ISO 14212) όπου το ελάχιστο όριο έχει τεθεί στις 8 ώρες.

Η οξειδωτική σταθερότητα είναι ένα από τα κύρια ζητήματα που επηρεάζουν την χρήση των αιθυλεστέρων λόγω της περιεκτικότητάς τους σε πολυακόρεστους αιθυλεστέρες. Δεν μπορούν να εξαχθούν γενικότητες για την οξειδωτική σταθερότητα των αιθυλεστέρων σε σύγκριση με αυτή των μεθυλεστέρων. Στην πραγματικότητα, η οξειδωτική σταθερότητα των αιθυλεστέρων, όπως και των μεθυλεστέρων, εξαρτάται περισσότερο από την περιεκτικότητα σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα παρά από την φύση της ακυλο-ομάδας (αίθυλ-/μέθυλ-): μειώνεται με την αύξηση των πολυακόρεστων αιθυλεστέρων.[3] Συνεπώς, όταν η τροφοδοσία αποτελείται από υψηλή συγκέντρωση κορεσμένων λιπαρών οξέων η οξειδωτική σταθερότητα αναμένεται καλύτερη. Φυτικά έλαια πλούσια σε λινελαϊκό Οξύ και λινολενικό οξύόπως το J. Curcas τείνουν να έχουν χαμηλότερη οξειδωτική σταθερότητα.[7]

Η οξειδωτική σταθερότητα 21 μιγμάτων B10, B20 και B30 φαίνεται στο διάγραμμα 2-4. Η μελέτη δείχνει ότι το συμβατικό ντίζελ έχει ισχυρή επίπτωση στην οξειδωτική σταθερότητα όταν η ελάχιστη περίοδος επαγωγής είναι 10 ώρες (ASTMD445 για μίγματα B6 έως B20). Επιπλέον, η οξειδωτική σταθερότητα των B20 και B30 μιγμάτων είναι χαμηλότερη από αυτή των B10. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να εξηγηθεί από την παρουσία διπλών δεσμών στα μη φυτικά έλαια προέλευσης που επηρεάζουν το βαθμό γήρανσης σχεδόν γραμμικά στα βιοντίζελ.[7]



Διάγραμμα 2-4: Οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων ντίζελ-βιοντίζελ

2.7 Αριθμός Ιωδίου

Ο αριθμός ιωδίου είναι ένα μέτρο ολικής ακορεστότητας σε ένα μίγμα λιπαρών οξέων και εκφράζεται ως τα γραμμάρια ιωδίου που μπορούν να αντιδράσουν με 100 g βιοντίζελ. Ο αριθμός ιωδίου ενός φυτικού ελαίου ή ζωικού λίπους είναι σχεδόν ταυτόσημος με αυτόν ενός μεθυλεστέρα.[2] Οι Goïnath et al. έδειξαν ότι αύξηση στην ακορεστότητα οδηγεί σε αύξηση των διπλών δεσμών και του αριθμού ιωδίου. Η ακορεστότητα μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό εναποθέσεων και σε προβλήματα σταθερότητας κατά την αποθήκευση των καυσίμων.[8] Ενώ ο αριθμός ιωδίου είναι απλά ένα μέτρο ολικής ακορεστότητας, η οξειδωτική σταθερότητα επηρεάζεται πιο ισχυρά από τον αριθμό μορίων μεθυλεστέρα που έχουν πολλαπλούς διπλούς δεσμούς. Γι'αυτό το λόγο οι απόψεις δίστανται για την ανάγκη ύπαρξης ορίου για τον αριθμό ιωδίου. Το ASTM D6751 δεν περιλαμβάνει προδιαγραφή για τον αριθμό ιωδίου, ενώ το EN 14111 έχει μέγιστη προδιαγραφή των 120 mgI₂/100g FAME. Το βιοντίζελ από ελαιοκράμβη είναι οριακά κάτω από αυτό το όριο των 120, ενώ το βιοντίζελ από σόγια και ηλίανθο είναι μόλις άνω του ορίου. Το βιοντίζελ από camelina και κνήκο έχουν ακόμα υψηλότερα επίπεδα αριθμού ιωδίου και θα ήταν ξεκάθαρα εκτός προδιαγραφών όσον αφορά το πρότυπο EN 14214. Το βιοντίζελ από καρύδα είναι υψηλά κορεσμένο και έχει έναν εξαιρετικά χαμηλό αριθμό ιωδίου περίπου 19.[4]

2.8 Θεικκή τέφρα, Θείο

Το περιεχόμενο τέφρας περιγράφει την ποσότητα ανόργανων μολυσματικών ουσιών όπως τα υπολείμματα καταλύτη και την συγκέντρωση διαλυτών σαπώνων μετάλλων που περιέχονται στο καύσιμο. Αυτά τα στοιχεία οξειδώνονται κατά την καύση προς τη δημιουργία τέφρας, η οποία συμβάλει στη φθορά του εγχυτή, της αντλίας καυσίμου, του εμβόλου και του δακτυλίου καθώς και σε αποθέσεις στον κινητήρα.

Η επίδραση του περιεχομένου σε θείο στην φθορά του κινητήρα και στις αποθέσεις φαίνεται να ποικίλει σημαντικά και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες λειτουργίας. Το θείο σε ένα καύσιμο μπορεί επίσης να επηρεάσει την επίδοση του συστήματος ελέγχου εκπομπών και έχουν τεθεί πολλά όρια σε αυτό για περιβαλλοντικούς λόγους. Το B100 ιδανικά δεν περιέχει θείο.

2.9 Αλκάλια και αλκαλικές γαίες

Τα ιόντα μετάλλων εμφανίζονται στο βιοντίζελ κατά την διεργασία παραγωγής ή την αποθήκευσή του. Ενώ τα ιόντα αλκαλίων εμφανίζονται από τα κατάλοιπα καταλύτη, τα μέταλλα αλκαλικών γαιών μπορεί να προέρχονται από πλύση με σκληρό νερό. Το κάλιο και το νάτριο σχετίζονται με τη δημιουργία τέφρας στον κινητήρα ενώ οι σάπωνες ασβεστίου είναι υπεύθυνοι για κολλήματα της αντλίας έγχυσης. Αυτά τα στοιχεία περιορίζονται μερικώς από τη θεικκή τέφρα όμως αυστηρότεροι έλεγχοι απαιτούνται σε οχήματα με παγίδες σωματιδίων.

2.10 Περιεχόμενο μεθανόλης

Η μεθανόλη μπορεί να προκαλέσει διάβρωση του συστήματος καυσίμου, χαμηλή λιπαντικότητα και δυσμενείς επιπτώσεις στους εγχυτές λόγω της υψηλής πτητικότητάς της. Μπορεί επίσης να βλάψει κάποια υλικά στα συστήματα διάθεσης καυσίμου. Επιπλέον επηρεάζει το σημείο ανάφλεξης των εστέρων. Η ποσότητα μεθανόλης μετράται σύμφωνα με το EN 14110 και περιορίζεται σε 0,20% κατά μάζα.

2.11 Διάβρωση ελάσματος χαλκού

Αυτή η δοκιμή αποτελεί ένα μέτρο των πιθανών δυσκολιών με τα τμήματα χαλκού, ψευδάργυρου, ορείχαλκου και μπρούντζου του συστήματος καυσίμου. Η παρουσία οξέων ή στοιχείων που περιέχουν θείο μπορεί να αμαυρώσει το έλασμα χαλκού, προκαλώντας διάβρωση. Ένα έλασμα χαλκού θερμαίνεται στους 50 βυθισμένο σε καύσιμο για 3 ώρες και έπειτα συγκρίνεται με πρότυπα ελάσματα για να γίνει η διαπίστωση του βαθμού της διάβρωσης. Η διάβρωση από το βιοντίζελ μπορεί να προκαλείται από στοιχεία θείου και οξέα, συνεπώς σχετίζεται με τον αριθμό οξύτητας.

2.12 Περιεκτικότητα σε φώσφορο

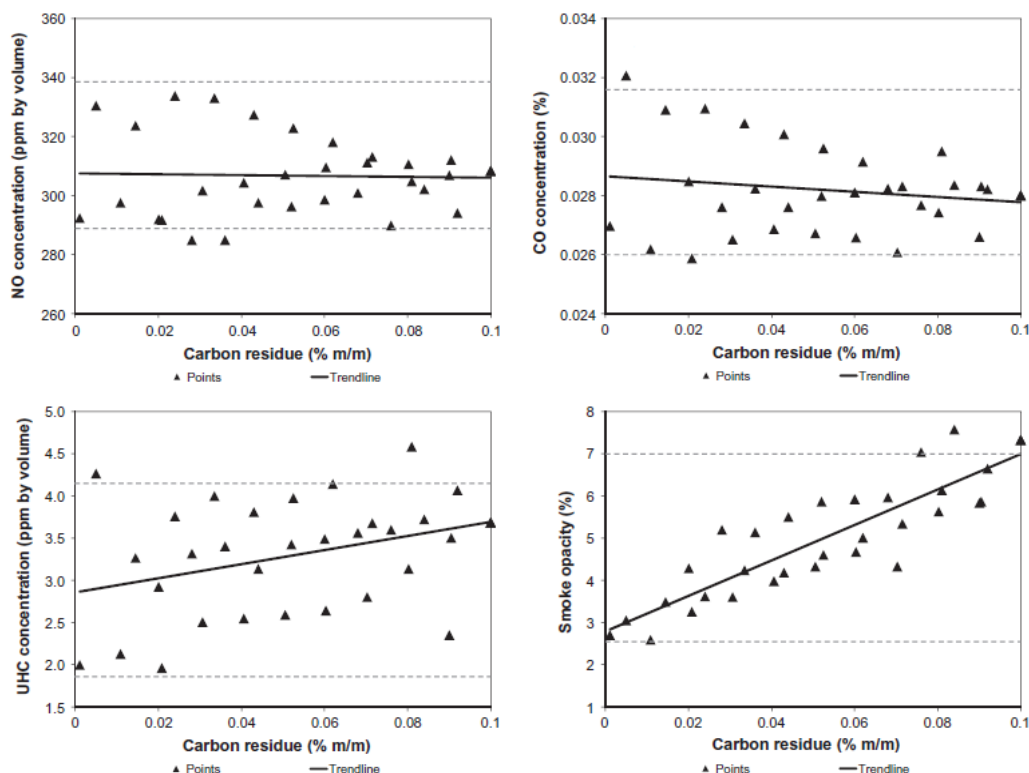
Ο φώσφορος στους FAME προέρχεται από τα φωσφολιπίδια (ζωικά και φυτικά) και τα ανόργανα άλατα (χρησιμοποιημένα τηγανέλαια) που περιέχονται στην τροφοδοσία. Ο φώσφορος μπορεί να βλάψει τους καταλυτικούς μετατροπείς που χρησιμοποιούνται στα συστήματα ελέγχου εκπομπών και τα επίπεδά του πρέπει να κρατούνται χαμηλά. Οι καταλυτικοί μετατροπείς γίνονται ολοένα και πιο συνήθεις σε ντιζελοκίνητο εξοπλισμό μιας που τα πρότυπα εκπομπών γίνονται αυστηρότερα, συνεπώς τα χαμηλά επίπεδα φωσφόρου αποκτούν σημασία. Το βιοντίζελ που παράγεται στις ΗΠΑ φαίνεται να έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο (κάτω από 1ppm) και έτσι η μέγιστη προδιαγραφή των 10 ppm δεν δημιουργεί πρόβλημα. Το βιοντίζελ από άλλες πηγές μπορεί να έχει υψηλότερα επίπεδα φωσφόρου και αυτή η προδιαγραφή προστέθηκε για να διασφαλίσει ότι κάθε βιοντίζελ, ανεξαρτήτως πηγής προέλευσης, έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο.

2.13 Ανθρακούχο υπόλειμμα

Το ανθρακούχο υπόλειμμα ορίζεται ως η ποσότητα ανθρακώδους ύλης που μένει μετά την εξάτμιση και την πυρόλυση ενός δείγματος καυσίμου κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Το ανθρακούχο υπόλειμμα δίνει ένα μέτρο της τάσης απόθεσης άνθρακα ενός καυσίμου. Είναι ένα μέτρο της τάσης ενός δείγματος καυσίμου να παράγει αποθέσεις στις άκρες των εγχυτών και στον θάλαμο καύσης όταν χρησιμοποιείται σαν καύσιμο κίνησης. Θεωρείται ένα από τα πιο σημαντικά

κριτήρια ποιότητας του βιοντίζελ μιας που συνδέεται με πολλές άλλες παραμέτρους. Γι' αυτούς τους λόγους περιορίζεται με προδιαγραφή.

Η συσχέτιση των καυσαερίων με το ανθρακούχο υπόλειμμα φαίνεται στο διάγραμμα 2-5. Όπως φαίνεται, το ανθρακούχο υπόλειμμα επηρεάζει μόνο τα επίπεδα αδιαφάνειας των καυσαερίων.[9]



Διάγραμμα 2-5: Επίδραση του ανθρακούχου υπολείμματος στις συγκεντρώσεις καυσαερίων

2.14 Περιεκτικότητα σε εστέρες

Αυτή η παράμετρος είναι ένα σημαντικό εργαλείο για τον καθορισμό της παρουσίας άλλων ουσιών και σε μερικές περιπτώσεις για την ταυτοποίηση του επίσημου ορισμού του βιοντίζελ. Χαμηλό εστερικό περιεχόμενο σε δείγματα καθαρού βιοντίζελ μπορεί να προέρχεται από ακατάλληλες συνθήκες αντίδρασης ή από ποικίλα στοιχεία από την αρχική πηγή ελαίου. Μία υψηλή συγκέντρωση ασαπωνοποίητης ύλης όπως στερολών, εναπομεινάντων αλκοολών και μη διαχωρισμένης γλυκερίνης μπορεί να οδηγήσει σε τιμές κάτω του ορίου. Καθώς τα περισσότερα από αυτά τα στοιχεία απομακρύνονται κατά την απόσταξη του τελικού προϊόντος, οι απεσταγμένοι εστέρες εμφανίζουν μεγαλύτερο εστερικό περιεχόμενο

από τους μη απεσταγμένους. Το εστερικό περιεχόμενο μετράται σύμφωνα με το EN 14103 με ελάχιστο όριο 96,5% κατά μάζα. Δεν υπάρχει μέθοδος ή όριο στο ASTM για το εστερικό περιεχόμενο.

2.15 Ολική μόλυνση, ελεύθερη και ολική γλυκερίνη

Η ολική μόλυνση ορίζεται ως η ποσότητα της αδιάλυτης ύλης που συγκρατείται έπειτα από διήθηση ενός δείγματος καυσίμου κάτω από καθορισμένες συνθήκες. Συνεπώς, η ολική μόλυνση είναι ένα σημαντικό κριτήριο ποιότητας μιας που το βιοντίζελ με υψηλή συγκέντρωση αδιάλυτης ύλης τείνει να προκαλεί έμφραξη των φίλτρων καυσίμων και των αντλιών έγχυσης. Υψηλές συγκεντρώσεις ιζημάτων και σαπώνων συνδέονται σε μεγάλο βαθμό με αυτά τα φαινόμενα.

Η ποσότητα ελεύθερης γλυκερίνης στο βιοντίζελ εξαρτάται από τη διεργασία παραγωγής και υψηλές τιμές αυτής μπορούν να πηγάσουν από ανεπαρκή διαχωρισμό ή πλύση του εστερικού προϊόντος. Η γλυκερίνη μπορεί να διαχωριστεί κατά την αποθήκευση όταν ο διαλύτης της (μεθανόλη) εξατμιστεί. Διαχωρίζεται από το βιοντίζελ και πέφτει στον πυθμένα της δεξαμενής ή του οχήματος αποθήκευσης έλκοντας άλλα πολικά συστατικά όπως το νερό, μονογλυκερίδια και σάπωνες. Αυτά τα συστατικά μπορούν να διαμείνουν στο φίλτρο καυσίμου και να βλάψουν το σύστημα έγχυσης καυσίμου του οχήματος. Υψηλά επίπεδα ελεύθερης γλυκερίνης μπορούν επίσης να προκαλέσουν οπτανθρακοποίηση του συστήματος έγχυσης. Η ελεύθερη γλυκερίνη μετράται σύμφωνα με το EN 14105/14106 και το ASTM D-6584 και περιορίζεται σε 0,02% m/m.

Η μέθοδος ολικής γλυκερίνης χρησιμοποιείται για τον καθορισμό του επιπέδου της γλυκερίνης στο καύσιμο και περιλαμβάνει την ελεύθερη γλυκερίνη και το τμήμα της γλυκερίνης οποιουδήποτε ελαίου ή λίπους που δεν έχει αντιδράσει ή έχει αντιδράσει μερικώς. Χαμηλά επίπεδα ολικής γλυκερίνης διαβεβαιώνουν την υψηλή μετατροπή του ελαίου σε εστέρες. Υψηλά επίπεδα μονο-, δι-, και τριγλυκεριδίων μπορούν να δημιουργήσουν αποθέσεις στο σύστημα έγχυσης και να επηρεάσουν δυσμενώς την λειτουργία σε ψυχρό καιρό και την έμφραξη του φίλτρου.

2.16 Νερό και ιζήματα

Το νερό μπορεί να εισέλθει στο βιοντίζελ κατά το στάδιο της έκπλυσης της παραγωγικής διεργασίας και πρέπει να μειωθεί μέσω της ξήρανσης. Καθώς το βιοντίζελ είναι υγροσκοπικό, μπορεί να απορροφήσει μέχρι και 1000 ppm νερού κατά την αποθήκευση. Όταν το όριο διαλυτότητας ξεπερασθεί, το νερό διαχωρίζεται στην δεξαμενή αποθήκευσης και συλλέγεται στον βυθό. Αξιόλογες ποσότητες νερού και ιζήματος σε ένα καύσιμο τείνουν να προκαλέσουν ρύπανση στις εγκαταστάσεις διαχείρισης καυσίμου και δημιουργούν προβλήματα στο στο σύστημα καυσίμου του καυστήρα ή του κινητήρα. Συσσώρευση ιζήματος στις δεξαμενές αποθήκευσης μπορεί να εμποδίζει την ροή του καυσίμου από τη δεξαμενή στον θάλαμο καύσης. Το νερό σε καύσιμα μεσαίου αποστάγματος μπορεί να προκαλέσει διάβρωση δεξαμενών και εξοπλισμού, καθώς και να οδηγήσει σε γαλακτώματα και θολή εμφάνιση. Το νερό είναι απαραίτητο για τη μικροβιακή ανάπτυξη στις διεπιφάνειες καυσίμου-νερού στα συστήματα καυσίμου. Επιπλέον, υψηλό περιεχόμενο σε νερό σχετίζεται με αντιδράσεις υδρόλυσης, μετατρέποντας το βιοντίζελ μερικώς σε ελεύθερα λιπαρά οξέα., και με τη φραγή του φίλτρου καυσίμων. Χαμηλότερες συγκεντρώσεις νερού, οι οποίες δεν προκαλούν δυσκολίες σε καθαρά δείγματα βιοντίζελ μπορούν να αποβούν προβληματικές σε μείγματα με το συμβατικό ντίζελ μιας που μπορεί να συμβεί διαχωρισμός φάσεων. Γι'αυτούς τους λόγους το μέγιστο περιεχόμενο νερό περιορίζεται από τις προδιαγραφές. Το περιεχόμενο νερό μετράται σύμφωνα με το ASTM-D-2709 και περιορίζεται σε 0,050% κατ'όγκο. Και σύμφωνα με το EN-ISO 12937 σε 500 mg/kg.

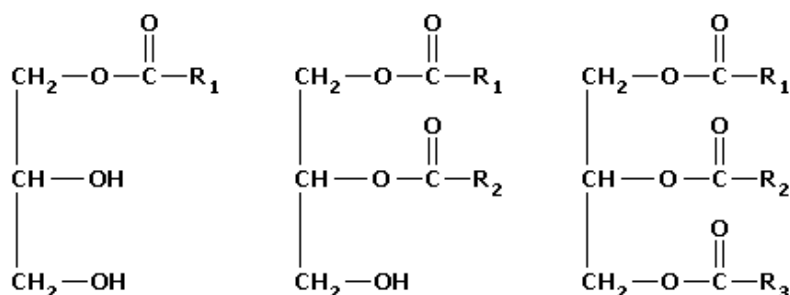
2.26 Αριθμός οξύτητας

Ο αριθμός οξύτητας ή αριθμός εξουδετέρωσης είναι ένα μέτρο της ποσότητας των ελεύθερων λιπαρών οξέων που περιέχονται σε ένα νεοπαραχθέν δείγμα καυσίμου και των ελεύθερων λιπαρών οξέων/οξέων από αλλοίωση σε παλαιά δείγματα. Αυτή η δοκιμή χρησιμοποιείται για να καθορίσει τα όξινα συστατικά στο βιοντίζελ. Αν χρησιμοποιηθούν ανόργανα οξέα κατά τη διεργασία παραγωγής, τότε η παρουσία τους στο τελικό δείγμα μπορεί επίσης να μετρηθεί με τον αριθμό οξύτητας. Ο αριθμός εκφράζεται ως τα mg KOH που απαιτούνται για την εξουδετέρωση 1 g FAME. Το δείγμα διαλύεται σε ένα μείγμα τολουολίου και 2-προπανόλης με μία μικρή ποσότητα νερού και τιτλοδοτείται ποτενσιομετρικά με αλκοολικό διάλυμα KOH. Τα τελικά σημεία σημειώνονται και οι ενδείξεις των όγκων του διαλύματος λαμβάνονται και

χρησιμοποιούνται σε μία φόρμουλα υπολογισμού του συνολικού αριθμού οξύτητας του βιοντίζελ. Η παράμετρος αυτή καθορίζει το βαθμό γήρανσης του δείγματος κατά την αποθήκευση, καθώς αυξάνεται σταδιακά λόγω αλλοίωσης του βιοντίζελ. Υψηλή οξύτητα μπορεί να προκαλέσει διάβρωση και αποθέσεις στον κινητήρα γι' αυτό και περιορίζεται με τις προδιαγραφές. Μετράται σύμφωνα με το EN14104 και το ASTM D-664 και περιορίζεται σε 0,5 mg KOH ανά g.

2.27 Μονο-, δι- και τρι-γλυκερίδια

Όπως και με την περίπτωση της ελεύθερης γλυκερόλης, η ποσότητα των γλυκεριδίων εξαρτάται από την διεργασία παραγωγής. Καύσιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε γλυκερίδια είναι επιρρεπή στη δημιουργία επικαθίσεων σε ακροφύσια, έμβολα και βαλβίδες. Τα μονογλυκερίδια μετρώνται σύμφωνα με το EN-ISO 14105 όπου περιορίζονται σε 0,80% m/m. Τα διγλυκερίδια και τριγλυκερίδια μετρώνται επίσης με το EN-ISO 14105 όπου περιορίζονται σε 0,20% m/m. Δεν υπάρχουν μέθοδοι σύμφωνα με το ASTM για τα μονο-, δι- και τρι-γλυκερίδια.



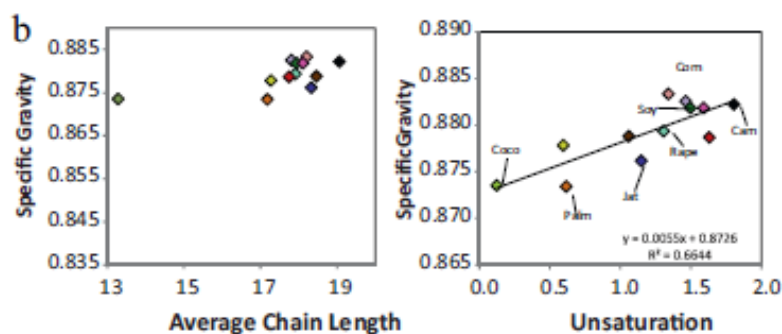
Εικόνα 2-3: Μονο-, δι- και τριγλυκερίδιο

2.28 Πυκνότητα

Η πυκνότητα των βιοντίζελ είναι γενικά μεγαλύτερη από αυτήν του συμβατικού ντίζελ. Οι τιμές πυκνότητας εξαρτώνται από την σύσταση λιπαρών οξέων του βιοντίζελ αλλά και από την καθαρότητά του. Η πυκνότητα αυξάνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των διπλών δεσμών και όσο μειώνεται το μήκος της αλυσίδας, ή μπορεί να μειωθεί από την παρουσία συστατικών χαμηλής πυκνότητας όπως η μεθανόλη. Η πυκνότητα μετράται σύμφωνα με το EN-ISO 3675/12185 όπου περιορίζεται στην περιοχή 860-900 kg/m³. Δεν υπάρχει μέθοδος ή όριο του ASTM για την πυκνότητα.

Το ειδικό βάρος του βιοντίζελ και των 12 προελεύσεων του πίνακα 2-3 ποικίλει στο εύρος του 0,873-0,883 (το ειδικό βάρος και η πυκνότητα θεωρούνται εναλλάξιμοι όροι). Συνεπώς όλοι οι τύποι του βιοντίζελ βρίσκονται εντός των προδιαγραφών του EN.[4]

Το παρακάτω διάγραμμα των 12 δειγμάτων του πίνακα 2-3 βρίσκεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία για τη σχέση της πυκνότητας με το βαθμό ακορεστότητας, όχι όμως και για την σχέση της με το μήκος της αλυσίδας.



Διάγραμμα 2-6: Το ειδικό βάρος συναρτίζει του μέσου μήκους αλυσίδας και της ακορεστότητας των FAME.[4]

2.29 Μεθυλεστέρες λινολεϊκού οξέος και πολυακόρεστοι μεθυλεστέρες

Ο καθορισμός ορίου για τα ακόρεστα λιπαρά οξέα είναι απαραίτητος λόγω του ότι η θέρμανση πολυακόρεστων λιπαρών οξέων οδηγεί στον πολυμερισμό των γλυκεριδίων. Μπορεί συνεπώς να υπάρξει δημιουργία επικαθίσεων ή αλλοίωση των ικανοτήτων λίπανσης. Οι τρεις ή περισσότερες φορές ακόρεστοι εστέρες αποτελούν μόνο ένα μικρό κομμάτι στο προφίλ λιπαρών οξέων πολλών σημαντικών ελαιούχων σπόρων, οι οποίοι έχουν αποκλειστεί σαν τροφοδοσία σύμφωνα με κάποια τοπικά πρότυπα λόγω του υψηλού αριθμού ιωδίου τους. Κάποιοι ειδήμονες έχουν προτείνει την οριοθέτηση των μεθυλεστέρων λινολενικού οξέος και των πολυακόρεστων μεθυλεστέρων παρά το συνολικό βαθμό ακορεστότητας, όπως εκφράζεται από τον αριθμό ιωδίου. Το σογιέλαιο, το ηλιέλαιο και το έλαιο από σπόρους σταφυλιού είναι εντός προδιαγραφών για τους μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος (C18:3) σύμφωνα με το πρότυπο UNE-EN 14214, παρόλα αυτά η περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος με δύο διπλούς δεσμούς στην ανθρακική αλυσίδα ήταν πολύ υψηλή. Συνεπώς, ένας βαθμός ακορεστότητας μεγαλύτερος του 137 σήμαινε ότι τα έλαια δεν ήταν εντός προδιαγραφών του προτύπου EN για τον αριθμό ιωδίου. Ο

μέγιστος βαθμός ακορεστότητας στην Ισπανία είναι 160. Το φοινικέλαιο, που είναι πλούσιο σε εστέρες λιπαρών οξέων όπως το παλμιτικό (C16:0) και στεατικό(C18:0) έχει χαμηλότερο αριθμό ιωδίου. Οι μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος μετρώνται σύμφωνα με το EN 14103 με όριο 12,0 mg/kg. Δεν υπάρχει μέθοδος ή όριο σύμφωνα με το ASTM. Οι πολυακόρεστοι μεθυλεστέρες (≥ 4 διπλών δεσμών) οριοθετείται ως 1mg/kgστην Ευρώπη ενώ η μέθοδος μέτρησης είναι ακόμα υπό εξέλιξη. Παρόμοια, δεν υπάρχει μέθοδος ή όριο σύμφωνα με το ASTM για τους πολυακόρεστους μεθυλεστέρες (≥ 4 διπλών δεσμών).

Βιβλιογραφία

- [1] EN 14214:2012
- [2] **Amit Sarin**, Biodiesel Production and Properties, RSC Publishing, 2012
- [3] **C. Brunschwig, W. Moussavou, J. Blin**, 2012, Use of bioethanol for biodiesel production, Progress in Energy and Combustion Science, 38: 283-301
- [4] **S. Kent Hoekman, Amber Broch, Curtis Robbins, Eric Cenicerros, Mani Natarajan**, 2012, Review of biodiesel composition, properties, and specifications, Renewable and Sustainable Energy Reviews 16: 143– 169
- [5] **Ivana B. Banković-Ilić, Olivera S. Stamenković, Vlada B. Veljković**, 2012, Biodiesel production from non-edible plant oils, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16: 3621– 3647
- [6] **Σ.Σπούρνας, Ε.Λόης, Φ.Ζαννίκος**, Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, Εκδόσεις ΕΜΠ, 2007
- [7] **A.S. Silitonga, H.H.Masjuki, T.M.I.Mahlia, H.C.Ong, W.T.Chong, M.H.Boosroh**, 2013, Overview properties of biodiesel diesel blends from edible and non-edible feedstock, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 22: 346–360
- [8] **Niraj Kumar, Varun, Sant Ram Chauhan**, 2013, Performance and emission characteristics of biodiesel from different origins: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 21: 633–658
- [9] **Jo-Han Ng, Hoon Kiat Ng, Suyin Gan**, 2012, Development of emissions predictor equations for a light-duty diesel engine using biodiesel fuel properties, Fuel, 95: 544–552

3 Περιγραφή πειραματικού μέρους

3.1 Σκοπός των πειραμάτων

Ο σκοπός της πειραματικής διαδικασίας ήταν η μελέτη της διαδικασίας παραγωγής αιθυλεστέρων από διάφορα φυτικά έλαια με χρήση βασικών ομογενών καταλυτών σε διάφορες αναλογίες αλκοόλης. Η παραγωγή έγινε με την μέθοδο της αντίδρασης μετεστεροποίησης σε δύο στάδια. Στη συνέχεια ακολούθησε ο εξευγενισμός των παραγόμενων αιθυλεστέρων με δύο διαφορετικές τεχνικές και η μέτρηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους. Κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας καταγράφηκαν τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η χρήση της αιθανόλης ως αλκοόλη στην αντίδραση της μετεστεροποίησης σε σύγκριση με τη μεθανόλη, καθώς και τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η εξαγωγή της αντίδρασης σε δύο στάδια έναντι ενός και σημειώθηκαν οι δυσκολίες και δυσχέρειες κατά την παραγωγή και τον εξευγενισμό των αιθυλεστέρων.

3.2 Πειραματική διαδικασία παραγωγής αιθυλεστέρων

3.2.1 Πρώτες ύλες (Φυτικά έλαια)

3.2.1.1 Πυρηνέλαιο

Η ετήσια παραγωγή πυρηνελαίου στην Ελλάδα εκτιμάται στους 40.000 τόνους, κυρίως από τις περιοχές της Πελοποννήσου και της Κρήτης. Αυτή την στιγμή το μεγαλύτερο ποσοστό της παραγωγής προωθείται για την δημιουργία σαπουνιών ή την παραγωγή μειγμάτων ελαιόλαδου και πυρηνελαίου χαμηλής ποιότητας. Η τιμή του πυρηνελαίου στην αγορά ποικίλει από 0,6 έως 0,7€/L.[1] Μία τυπική σύσταση του πυρηνελαίου σε λιπαρά οξέα φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3-1: Τυπική σύσταση πυρηνέλαιου σε λιπαρά οξέα (% w/w)[2]

| Σύσταση λιπαρών οξέων (%w/w) | Πυρηνέλαιο |
|------------------------------|------------|
| Μυριστικό οξύ, 14:0 | 0,03 |
| Παλμιτικό οξύ, 16:0 | 13,00 |
| Παλμιτελαϊκό Οξύ 16:1 | 0,94 |
| Μαργαρικό οξύ, 17:0 | 0,07 |
| Δεκαεπτανικό οξύ, 17:1 | 0,15 |
| Στεατικό Οξύ, 18:0 | 3,00 |
| Ελαϊκό Οξύ, 18:1 | 70,00 |
| Λινελαϊκό Οξύ, 18:2 | 11,50 |
| Λινολενικό οξύ, 18:3 | 0,73 |
| Αραχιδονικό Οξύ, 20:0 | 0,33 |
| Εικοσενοϊκό Οξύ, 20:1 | 0,08 |
| Μπεχενικό Οξύ, 22:0 | 0,16 |

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε πυρηνέλαιο εμπορίου που παράγεται στην Ελλάδα, το οποίο ήταν βρώσιμο. Οι κύριες φυσικοχημικές ιδιότητές του ήταν οι εξής:

Πίνακας 3-2: Κύριες φυσικοχημικές ιδιότητες πυρηνέλαιου

| Ιδιότητα | Πυρηνέλαιο |
|--|------------|
| Κινηματικό Ιξώδες (mm ² /s) | 40,270 |
| Πυκνότητα (g/cm ³) | 0,9183 |
| Αριθμός Οξύτητας (mg KOH/g) | 0,35 |

3.2.1.2 Σογιέλαιο

Η τυπική σύσταση του σογιέλαιου σε λιπαρά οξέα φαίνεται στον παρακάτω πίνακα. Η κατά βάρος αναλογία του σε κορεσμένα, μονοακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα είναι 16:24:60 [3].

Πίνακας 3-3: Τυπική σύσταση λιπαρών οξέων του σογιέλαιου[4]

| Σύσταση λιπαρών οξέων % (\pm τυπική απόκλιση) | Σογιέλαιο |
|--|------------------|
| Παλμιτικό | 14,04 \pm 0,62 |
| Στεατικό | 4,07 \pm 0,29 |
| Ελαϊκό | 23,27 \pm 2,43 |
| Λινελαϊκό | 52,18 \pm 2,64 |
| Λινολενικό | 5,63 \pm 3,48 |

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε σογιέλαιο εμπορίου που παράγεται στην Ελλάδα. Οι κύριες φυσικοχημικές του ιδιότητες μετά από μετρήσεις ήταν οι εξής:

Πίνακας 3-4: Κύριες φυσικοχημικές ιδιότητες σογιέλαιου

| | |
|--|-----------|
| Ιδιότητα | Σογιέλαιο |
| Κινηματικό Ιξώδες (mm ² /s) | 32,628 |
| Πυκνότητα (g/cm ³) | 0,9214 |
| Αριθμός Οξύτητας (mg KOH/g) | 0,25 |

3.2.1.3 Ηλιέλαιο

Η τυπική σύσταση λιπαρών οξέων του ηλιέλαιου παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα. Η κατά βάρος αναλογία του σε κορεσμένα, μονοακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα είναι 11:22:67 [3].

Πίνακας 3-5: Τυπική σύσταση ηλιέλαιου σε λιπαρά οξέα.[5]

| | |
|-------------|-------------|
| Λιπαρό οξύ | Σύσταση (%) |
| Παλμιτικό | 6,2 |
| Στεατικό | 3,7 |
| Ελαικό | 25,2 |
| Λινελαϊκό | 63,0 |
| Αραχιδονικό | 1,9 |

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε ηλιέλαιο εμπορίου που παράγεται στην Ελλάδα. Οι κύριες φυσικοχημικές του ιδιότητες καθώς μετρήθηκαν ήταν οι κάτωθι:

Πίνακας 3-6: Κύριες φυσικοχημικές ιδιότητες ηλιέλαιου

| | |
|--|----------|
| Ιδιότητα | Ηλιέλαιο |
| Κινηματικό Ιξώδες (mm ² /s) | 33,638 |
| Πυκνότητα (g/cm ³) | 0,9223 |
| Αριθμός Οξύτητας (mg KOH/g) | 0,3 |

3.2.2 Πρώτες ύλες (αλκοόλη)

Η αιθανόλη είναι ένα άχρωμο υγρό με έντονη οσμή, πτητική και εύφλεκτη. Χρησιμοποιείται σαν αντισηπτικό, καύσιμο και σαν ενεργό υγρό στα σύγχρονα θερμόμετρα.. Στην χημεία χρησιμοποιείται σαν διαλύτης αλλά και ως πρώτη ύλη για την σύνθεση άλλων προϊόντων. Επανήλθε πρόσφατα στο προσκήνιο ως καύσιμο για

κινητήρες εσωτερικής καύσης, στην καθαρή της μορφή. Η τάση, όμως, για χρήση όλο και περισσότερο αποδοτικών κινητήρων ντίζελ, ιδιαίτερα στην Ευρώπη, εμφανίζει την ανάγκη για χρήση της ως το ένα μόνο μέρος του εστέρα στο βιοντίζελ. Ως καύσιμο χρησιμοποιείται ευρέως στην Βραζιλία και τις ΗΠΑ, οι οποίες είναι υπεύθυνες για το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής αιθανόλης παγκοσμίως.

Οι φυσικές ιδιότητές της φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3-7: Κύριες φυσικές ιδιότητες της αιθανόλης

| | |
|---------------------------------------|------------------|
| Φυσική ιδιότητα | Αιθανόλη |
| Σημείο τήξης (°C) | -114 |
| Σημείο βρασμού (°C) | 78 |
| Πυκνότητα (g/cm ³ , 25 °C) | 0,789 |
| Διαλυτότητα στο νερό | Πλήρως αναμίξιμη |
| Ιξώδες (mPa·s, 20 °C) | 1,5 |
| Δείκτης διάθλασης | 1,36 |
| Τάση ατμών (kPa, 20 °C) | 5,95 |
| Εμφάνιση | Άχρωμο υγρό |

Η παραγωγή της αιθανόλης μπορεί να γίνει βιομηχανικά από αιθυλένιο μέσω της παρακάτω αντίδρασης παρουσίας οξέος:



Η πλειοψηφία της αιθανόλης, όμως, προέρχεται από αλκοολική ζύμωση των σακχάρων με την βοήθεια ενζύμων σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Συνεπώς, το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στη λήψη της αιθανόλης από βιολογικές διεργασίες, έτσι ώστε το καύσιμο που προκύπτει να προέρχεται μόνο από βιολογικές πηγές. Για την παραγωγή αιθυλεστέρων χρησιμοποιείται άνυδρη αιθανόλη καθώς η ένυδρη προκαλεί διάφορα προβλήματα (υδρόλυση τριγλυκεριδίων-αύξηση σαπώνων). Η αιθανόλη, που χρησιμοποιείται σε όλη την πειραματική διαδικασία είναι άνυδρη υψηλής καθαρότητας (99.9%).

3.2.3 Καταλύτες

3.2.3.1 Υδροξείδιο του Καλίου (KOH)

Το υδροξείδιο του καλίου είναι μία ανόργανη ένωση με κοινή ονομασία καυστική ποτάσα. Είναι μία ισχυρή βάση με πολλές βιομηχανικές εφαρμογές: σαν πρόδρομος για άλλες ενώσεις καλίου, για την παραγωγή σαπουνιών, σαν καταλύτης, σαν ηλεκτρολύτης. Οι περισσότερες εφαρμογές του εκμεταλλεύονται την ικανότητά του να αντιδράσει με οξέα και την διαβρωτική του φύση. Παράγεται κυρίως μέσω της ηλεκτρόλυσης διαλυμάτων χλωριούχου καλίου.



Πωλείται συνήθως με την μορφή ημιδιαφανών σφαιριδίων που γίνονται κολλώδη παρουσία αέρα λόγω της υγροσκοπικής φύσης του KOH. Το υδροξείδιο του καλίου που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία ήταν καθαρότητας 85% κατά μάζα.

Πίνακας 3-8: Κύριες φυσικές ιδιότητες του υδροξειδίου του καλίου

| | |
|--------------------------------|---|
| Φυσική Ιδιότητα | KOH |
| Εμφάνιση | Λευκό στερεό |
| Πυκνότητα (g/cm ³) | 2,12 |
| Σημείο τήξης (°C) | 406 |
| Σημείο Βρασμού (°C) | 1.327 |
| Διαλυτότητα στο νερό (g/100mL) | 121 |
| Διαλυτότητα | Διαλυτό στις αλκοόλες, στη γλυκερόλη, αδιάλυτο στους αιθέρες και την υγρή αμμωνία |
| Δείκτης διάθλασης (20 °C) | 1,409 |

3.2.3.2 Υδροξείδιο του Νατρίου (NaOH)

Το υδροξείδιο του νατρίου, γνωστό και ως καυστική σόδα, είναι μία ανόργανη λευκή στερεή ένωση. Απορροφά υγρασία και διοξείδιο του άνθρακα από τον αέρα. Χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανίες κυρίως ως ισχυρή χημική βάση στην κατασκευή πολτού και χαρτιού, σαπουνιών, απορρυπαντικών, πόσιμου νερού και στην υφαντουργία. Το NaOH προτιμάται στην βιομηχανία έναντι του KOH λόγω του

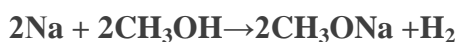
χαμηλότερου κόστους του. Οι βασικές φυσικές του ιδιότητες φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Το υδροξείδιο του νατρίου που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία ήταν καθαρότητας 99,9% κατά μάζα.

Πίνακας 3-9: Κύριες φυσικές ιδιότητες του υδροξειδίου του νατρίου

| | |
|--------------------------------------|--|
| Φυσική Ιδιότητα | NaOH |
| Εμφάνιση | Λευκοί, κολλώδεις κρύσταλλοι |
| Πυκνότητα (g/cm ³) | 2,13 |
| Σημείο τήξης (°C) | 318 |
| Σημείο Βρασμού (°C) | 1.388 |
| Διαλυτότητα στο νερό (g/100mL, 20°C) | 111 |
| Διαλυτότητα | Διαλυτό στις αλκοόλες, στη γλυκερόλη, αδιάλυτο στους αιθέρες |
| Διαλυτότητα στην αιθανόλη (g/100mL) | <<13,9 |
| Τάση ατμών (kPa, 20 °C) | <2,4 |
| Δείκτης διάθλασης (20 °C) | 1,3576 |

3.2.3.3 Μεθοξείδιο του Νατρίου (CH₃ONa)

Το μεθοξείδιο του νατρίου είναι ένα λευκό στερεό που παράγεται μέσω της αποπρωτονίωσης της μεθανόλης, μία αντίδραση εξαιρετικά εξώθερμη. Χρησιμοποιείται ευρέως σαν αντιδραστήριο στην βιομηχανία και σε εργαστηριακές εφαρμογές. Είναι επιπλέον μία επικίνδυνα καυστική βάση.



Το μεθοξείδιο του νατρίου χρησιμοποιείται ευρέως στην οργανική χημεία για την σύνθεση ενώσεων, στην φαρμακευτική και λειτουργεί ως νουκλεόφιλο για την κατάλυση της αντίδρασης της μετεστεροποίησης. Κατά την υδρόλυσή του παράγει μεθανόλη.

Πίνακας 3-10: Κύριες φυσικές ιδιότητες του μεθοξειδίου του νατρίου

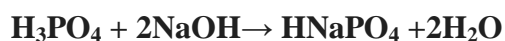
| | |
|--------------------------------|--|
| Φυσική Ιδιότητα | CH ₃ ONa |
| Εμφάνιση | Λευκό στερεό |
| Πυκνότητα (g/cm ³) | 2,12 |
| Σημείο τήξης (°C) | 127 |
| Σημείο Βρασμού (°C) | >300 |
| Διαλυτότητα | Διαλυτό στην μεθανόλη, αιθανόλη, τα λίπη, τους εστέρες, αδιάλυτο στους υδρογονάνθρακες |

Το μεθοξείδιο δεν χρησιμοποιήθηκε στην καθαρή του μορφή ως στερεό άλας αλλά σε διάλυμα του με διαλύτη τη μεθανόλη. Η περιεκτικότητα του διαλύματος ήταν 30% κατά μάζα. Κατά την μέτρηση αναλογίας βέβαια στις αντιδράσεις λήφθηκε υπόψη η καθαρή μάζα του μεθοξειδίου του νατρίου και όχι του διαλύματος.

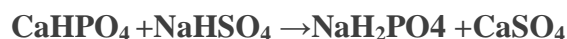
3.2.3.4 Προσροφητικό (Na_2HPO_4)

Το όξινο φωσφορικό νάτριο είναι η ανόργανη ένωση με τύπο Na_2HPO_4 . Το άλας αυτό υπάρχει σε άνυδρη και ένυδρες μορφές. Όλες οι μορφές είναι λευκές, υδατοδιαλυτές σκόνες ενώ η άνυδρη μορφή είναι υγροσκοπική.

Μπορεί να παραχθεί από την εξουδετέρωση του φωσφορικού οξέος με υδροξείδιο του νατρίου:



Βιομηχανικά, λαμβάνεται μέσω μίας διεργασίας 2 βημάτων με την αντίδραση του όξινου φωσφορικού ασβεστίου με όξινο θειικό νάτριο και τη δημιουργία ιζήματος (θεικού ασβεστίου).



Στο δεύτερο βήμα, το προκύπτον διάλυμα του φωσφορικού νατρίου εξουδετερώνεται μερικώς:



Το όξινο φωσφορικό νάτριο χρησιμοποιείται στα τρόφιμα και την επεξεργασία του νερού. Στα τρόφιμα χρησιμοποιείται για την ρύθμιση του pH. Επίσης, η παρουσία του εμποδίζει την πήξη στην παρασκευή του συμπυκνωμένου γάλατος. Παρομοίως, χρησιμοποιείται σαν πρόσθετο κατά της συσσωμάτωσης σε προϊόντα σκόνης και σε επιδόρπια για επιτάχυνση του χρόνου ψησίματος και πάχυνση. Στο νερό, καθυστερεί την απόθεση αλάτων ασβεστίου. Βρίσκεται, τέλος, σε απορρυπαντικά και καθαριστικά.

Το Na_2HPO_4 προϋπήρχε στο εργαστήριο και κρίθηκε σκόπιμο να χρησιμοποιηθεί για τον εξευγενισμό των αιθυλεστέρων λόγω του χαμηλού του κόστους αλλά και της φύσης του που αποτελείται από όξινες περιοχές που μπορούν να δημιουργήσουν δεσμούς με τις πολικές ενώσεις που βρίσκονται στο μη εξευγενισμένο βιοντίζελ όπως μεθανόλη, γλυκερόλη, γλυκεριδίων, ίχνη σαπώνων και γαλακτωμάτων και να έχει παραπλήσια δράση με αυτή του Magnesol® (Magnesium Silicate) το οποίο χρησιμοποιείται εκτεταμένα ως προσροφητικό στον εξευγενισμό του βιοντίζελ και οδηγεί σε ικανοποιητική απομάκρυνση των προσμίξεων, ιδιαιτέρως των σαπώνων και της γλυκερόλης (Berrios et al.)[8]. Το Na_2HPO_4 στην βιβλιογραφία δεν αναφέρεται ως προσροφητικό για τον εξευγενισμό του βιοντίζελ.

Οι βασικές φυσικές του ιδιότητες φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3-11: Κύριες φυσικές ιδιότητες του όξινου φωσφορικού νατρίου

| | |
|--|---|
| Φυσική Ιδιότητα | CH_3ONa |
| Εμφάνιση | Λευκό κρυσταλλικό στερεό |
| Πυκνότητα (g/cm^3) | 1,7 |
| Σημείο τήξης ($^\circ\text{C}$) | 250 |
| Μοριακή μάζα (g/mol) | 141,96 (άνυδρο) |
| Διαλυτότητα: | |
| Στο νερό | 11,8 $\text{g}/100\text{mL}$ (25°C) |
| Στην αιθανόλη | Πρακτικά αδιάλυτο |

3.2.4 Πειραματική Διάταξη – Διαδικασία

3.2.4.1 Μετεστεροποίηση δύο σταδίων

Ο καθαρισμός των υλικών και οργάνων που χρησιμοποιούνται στην αντίδραση είναι βασικό στάδιο προκειμένου να αποφεύγονται σφάλματα και παρεκκλίσεις λόγω επιμολύνσεων από άλλα συστατικά. Τα όργανα, αφού καθαριστούν με ψύκτρες, καθαρίζονται με νερό και σαπούνι, ξεπλένονται με δις απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια τοποθετούνται στο φούρνο μέχρι τελικής ξήρανσης.

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται κατά την αντίδραση της μετεστεροποίησης και τον εξευγενισμό είναι:

Σφαιρική φιάλη ζέσεως 500ml

Μαγνήτης Ανάδευσης 35x8mm
Εστία θέρμανσης και ανάδευσης
Ψυκτήρας Liebig
Ποτήρια ζέσεωςτων50ml
Σύριγγα 5ml
Κωνική διαχωριστική χοάνη1000ml
Ζυγοί ακριβείας ως χιλιοστού του γραμμαρίου
Περιστροφικός εξατμιστήρας υπό κενό (Vacuum Rotary evaporator)
Συσκευή φυγοκέντρωσης (Centrifuge apparatus)
Διηθητικός ηθμός [6]

Αρχικά τοποθετούνται 100 g. Του δείγματος ελαίου με πλαστικό χωνί στη σφαιρική φιάλη με ακρίβεια δεκάτου του γραμμαρίου και προθερμαίνεται προς 70°C. Στη συνέχεια ζυγίζεται η αλκοόλη σε ένα ποτήρι ζέσεως ανάλογα με την μοριακή αναλογία που χρησιμοποιείται κάθε φορά. Γίνεται ο υπολογισμός για την ισομοριακή αναλογία. Λαμβάνεται ένα μέσο μοριακό βάρος ελαίου ίσο με 885 g/mol. Το μοριακό βάρος της αιθανόλης είναι 46,07g/mol. Για στοιχειομετρική αναλογία ελαίου προς αλκοόλη 6:1 προκύπτει:

$$m_{\text{eth}} = \frac{6 \times M_{\text{Beth}} \times m_{\text{oil}}}{M_{\text{Boil}}} = 31,234 \text{g αιθανόλης}$$

Για αναλογίες 9:1,12:1,15:1 είναι αντίστοιχα 46,851g, 62,468 g, 78,085 g αιθανόλης.

Καθώς η αντίδραση πραγματοποιείται σε δύο στάδια, η ποσότητα προς απαιτούμενης αιθανόλης διαχωρίζεται ώστε στο πρώτο στάδιο προς αντίδρασης να προστίθεται περίπου το 70% προς συνολικά απαιτούμενης ποσότητας και στο δεύτερο στάδιο προς αντίδρασης να προστίθεται το υπόλοιπο 30%. Έτσι στο πρώτο στάδιο προς αντίδρασης για αναλογίες 6:1,9:1,12:1,15:1ζυγίζονται 21,9g, 32,8g, 43,8g και 54,6g αντίστοιχα. Η αιθανόλη μετράται με ακρίβεια δεκάτου του γραμμαρίου.

Στη συνέχεια ζυγίζεται ο καταλύτης που χρησιμοποιείται κάθε φορά με ακρίβεια εκατοστού του γραμμαρίου και προστίθεται στην αιθανόλη. Οι καταλύτες KOH και NaOH που βρίσκονται με την μορφή κρυσταλλικών σφαιριδίων ζυγίζονται και προστίθεται στην αιθανόλη και το προκύπτον μείγμα αναδεύεται για διάλυση του

καταλύτη με τη βοήθεια μαγνήτη. Το CH₃ONa βρίσκεται σε διάλυμα 30% (m/m). Η μάζα του διαλύματος που προστίθεται προκύπτει από την απαραίτητη% κατά βάρος περιεκτικότητα σε καταλύτη ως προς τη μάζα του ελαίου προς αντίδρασης. Για μια κατά βάρος συγκέντρωση ίση με 0,7%, η μάζα του δ/τος CH₃ONa υπολογίζεται ως εξής:

$$m_{\text{CH}_3\text{ONa}} = 0,7\% \times \frac{100}{30} \times m_{\text{oil}} = 2,333\text{g}$$

Η ποσότητα του διαλύματος προστίθεται με την βοήθεια σύριγγας στην αιθανόλη έτσι ώστε να έχουμε ακρίβεια εκατοστού του γραμμαρίου και το μίγμα αναδεύεται με τη βοήθεια μαγνήτη ανάδευσης.

Η ποσότητα του κάθε καταλύτη τοποθετείται σε δύο στάδια με το 70% της συνολικά απαιτούμενης ποσότητας να προστίθεται στο πρώτο στάδιο προς αντίδρασης. Έτσι για τους KOH και NaOH και για συγκέντρωση 0,7 % m/m ζυγίζονται 0,49g για το πρώτο στάδιο προς αντίδρασης ενώ για το CH₃ONa και για ίδια περιεκτικότητα ζυγίζονται 1,63g στο πρώτο στάδιο.

Το μίγμα αιθανόλης-καταλύτη προστίθεται στο έλαιο και η αντίδραση ξεκινά. Το τελικό μίγμα θερμαίνεται στην εστία υπό σταθερή θερμοκρασία 80°C, σε ατμοσφαιρική πίεση και υπό σταθερή ανάδευση 500rpm για ομοιόμορφη ανάμιξη σε όλη τη μάζα του μίγματος, καθώς η αιθανόλη και το έλαιο δημιουργούν διφασικό μίγμα. Προκειμένου να μην υπάρχει απώλεια σε αιθανόλη (Σ.ζ. 78,37°C), στο στόμιο προς σφαιρικής φιάλης τοποθετείται ψυκτήρας Liebig συνδεδεμένος με νερό.

Η αντίδραση λαμβάνει χώρα για 1h περίπου, έτσι ώστε να ολοκληρωθεί το πρώτο στάδιό της. Την επομένη 0,5h σταματά η θέρμανση του μίγματος, όχι προς και η ανάδευση, έτσι ώστε το μίγμα να ψυχθεί κοντά στους 50°C, για να επιτρέπεται ο χειρισμός του χωρίς λαβίδες.



Εικόνα 3-1: Η αντίδραση της μετεστεροποίησης.

Το μίγμα εγχέεται σε κωνική διαχωριστική χοάνη, όπου του προστίθεται μικρή ποσότητα άνυδρης γλυκερόλης (καθαρότητας 99,9%) και σε μικρό χρονικό διάστημα (περίπου μία ώρα) διαχωρίζεται σε δύο φάσεις. Τη φάση των εστέρων (εστερική) και τη φάση της γλυκερίνης (γλυκερινική). Αφού το μίγμα διαχωριστεί, γίνεται αφαίρεση της γλυκερινικής φάσης (κάτω φάση).

Το δεύτερο στάδιο προς αντίδρασης ξεκινά. Ζυγίζονται οι κατάλληλες ποσότητες αιθανόλης και καταλύτη (30% προς συνολικής ποσότητας) και αναμειγνύονται στη σφαιρική φιάλη καθώς αναδεύονται. Όσον αφορά την αιθανόλη στο δεύτερο στάδιο προς αντίδρασης για αναλογίες 6:1,9:1,12:1,15:1 ζυγίζονται 9,4g, 14g, 18,7g, 23,4g αντίστοιχα.

Όσον αφορά τους KOH και NaOH, για συγκέντρωση 0,7% m/m ζυγίζονται 0,21g για το δεύτερο στάδιο προς αντίδρασης ενώ για το CH₃ONa και για ίδια συγκέντρωση ζυγίζονται 0,7g.

Έπειτα, η εστερική φάση που έχει ληφθεί προηγουμένως προστίθεται στο μίγμα αιθανόλης-καταλύτη και η αντίδραση ξεκινά και πάλι υπό τις ίδιες συνθήκες και για 1h ακόμα.

Μετά το πέρας του δεύτερου σταδίου της αντίδρασης το μίγμα ψύχεται για ακόμα 0,5h υπό ανάδευση και τοποθετείται σε διαχωριστική χοάνη για δεύτερη φορά και γίνεται προσθήκη μικρής ποσότητας γλυκερόλης ώστε να διαχωριστεί σε δύο φάσεις. Το μίγμα αφήνεται για 24h και ακολούθως γίνεται αφαίρεση της γλυκερινικής φάσης.

Το στάδιο αυτό της διαδικασίας δεν ήταν πάντοτε εφικτό καθώς κάποιες φορές δημιουργείται ένα μονοφασικό μίγμα. Αυτό προκαλείται από μεγάλη περίσσεια της αιθανόλης, η οποία έχει καλή διαλυτότητα και στην εστερική φάση αλλά και στη φάση της γλυκερίνης και είχε ως συνέπεια η διαδικασία να μεταβαίνει στο επόμενο βήμα.



Εικόνα 3-2: Ο διαχωρισμός των φάσεων γλυκερίνης και εστέρα.

3.2.4.2 Εξευγενισμός (Υγρός και Ξηρός)

Η πρώτη μέθοδος εξευγενισμού που χρησιμοποιείται είναι η υγρή μέθοδος. Σαν επόμενο βήμα της διαδικασίας λοιπόν ακολουθούν εκπλύσεις της εστερικής φάσης με δις απιονισμένο, θερμό (50°C) νερό.



Εικόνα 3-3: Σχηματισμός γαλακτωμάτων κατά τις εκπλύσεις.

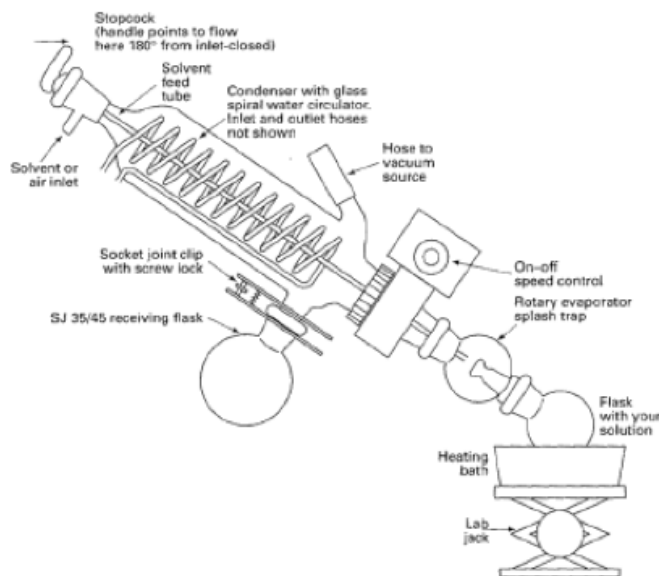
Οι εκπλύσεις πραγματοποιούνται έως ότου η εστερική φάση να απαλλαχτεί από σάπωνες, υπολείμματα καταλύτη και αιθανόλης και να γίνει απόλυτα διαυγής.



Εικόνα 3-4: Βιοντίζελ διαυγές με νερό.

Στη συνέχεια προκειμένου να αφαιρεθούν τυχόν υπολείμματα νερού και αιθανόλης το βιοντίζελ διοχετεύεται στον περιστρεφόμενο εξατμιστήρα υπό κενό για 1h. Το κενό υπολογίζεται αρκετά υψηλό και κοντά στα 150mmHg.

Η εστερική φάση απαλλάσσεται από την αιθανόλη ενώ πετυχαίνουμε υψηλή ανάκτηση αιθανόλης της τάξης του 95%. Έχοντας αφαιρέσει την αιθανόλη που είναι αντιδρών, η ισορροπία της αντίδρασης μετεστεροποίησης, σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier μετακινείται προς την πλευρά των αντιδρώντων, δηλαδή προς το σχηματισμό τριγλυκεριδίων. Για το λόγο αυτό, η αφαίρεση της αιθανόλης πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, προκειμένου να μη ξαναδημιουργηθούν συνθήκες αντίδρασης και έχουμε μετατόπιση προϊόντων προς τα αντιδρώντα. Τα δείγματα με μοριακή αναλογία 15:1 τοποθετούνται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και πριν την πραγματοποίηση των εκπλύσεων με νερό για να αποφευχθεί η δημιουργία ισχυρών γαλακτωμάτων όπου ο διαχωρισμός και η ανάκτηση της αιθανόλης θεωρούνται δύσκολοι. Επιπλέον όταν προκύπτει μονοφασικό μίγμα είναι υποχρεωτική η αφαίρεση της αιθανόλης στον περιστρεφόμενο εξατμιστήρα. Σε όλα τα πειράματα η εστερική φάση περιείχε ποσότητα γλυκερίνης.



Σχήμα 3-1: Περιστρεφόμενος εξατμιστήρας υπό κενό

Σε αυτό το στάδιο μετράται και η απόδοση σε προϊόν μέσω ζύγισης του εξευγενισμένου προϊόντος στο ζυγό.

Η δεύτερη μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η ξηρή μέθοδος με χρήση του Na_2HPO_4 ως προσροφητικού. Το δείγμα τοποθετείται σε κωνική φιάλη και γίνεται προσθήκη ποσότητας Na_2HPO_4 ώστε να καλυφθεί η επιφάνεια του πυθμένα του. το προσροφητικό υλικό δεν είναι πακτωμένο σε γυάλινη στήλη αλλά βρίσκεται υπό αιώρηση. Προστίθεται μαγνήτης ανάδευσης και το δείγμα τοποθετείται στην εστία θέρμανσης όπου θερμαίνεται στους 40°C υπό ανάδευση 600rpm για 3h. Καθώς ένα μέρος του προσροφητικού διαλύεται στο μείγμα λόγω της καλής διαλυτότητας του Na_2HPO_4 στους εστέρες, ακολουθεί ψύξη του δείγματος στους 5°C και φυγοκέντρησή του ώστε να επιτευχθεί γρήγορος διαχωρισμός των FAEE από το Na_2HPO_4 .

Ακολουθεί διήθηση του δείγματος και η προσθήκη του στον περιστροφικό εξατμιστήρα.

3.3 Φυσικοχημικές Ιδιότητες

Παρακάτω γίνεται μια περιγραφή των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία. Οι αναλύσεις γίνονται με το ευρωπαϊκό πρότυπο που ισχύει για τους μεθυλεστέρες, EN14214:2012. Η πειραματική διαδικασία δεν περιελάμβανε την προσθήκη πρόσθετων με σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων του καυσίμου. Για

το λόγο αυτό, σε κάποιες από τις μεθόδους που προσανατολίζονται στο κατά πόσο τα βελτιωτικά πρόσθετα επηρεάζουν τις ιδιότητες, δεν δόθηκε μεγάλη σημασία.

3.3.1 Πυκνότητα και Ιξώδες

Η μέτρηση της πυκνότητας, του δυναμικού και του κινηματικού ιξώδους έγινε με χρήση αυτόματου ιξωδομέτρου Stabinger Viscometer SVM 3000, της εταιρείας ANTON PAAR (Εικόνα 4-5). 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 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Από τις δύο αυτές μετρήσεις υπολογίζει αυτόματα κινηματικό ιξώδες από την παρακάτω εξίσωση:

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

όπου: ν – το κινηματικό ιξώδες,

η – το δυναμικό ιξώδες,

ρ – η 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.



Εικόνα 3-5: 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

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 0,0020 g/ ml.

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

Ανακίνηση του προς μέτρηση δείγματος ώστε να γίνει ομοιογενές.

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

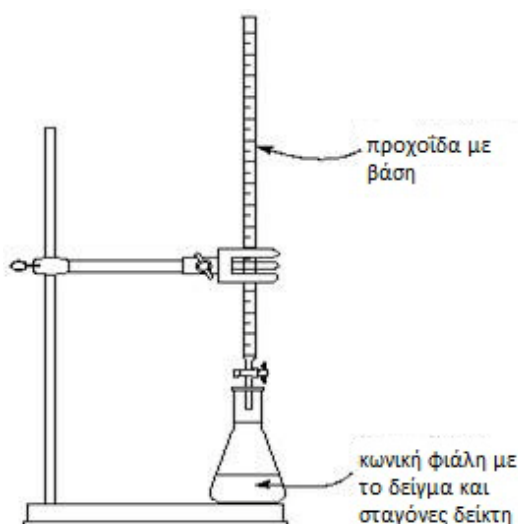
Εκκίνηση της λειτουργίας της συσκευής και καταγραφή των τελικών τιμών που υποδεικνύει η συσκευή.

Εισαγωγή 1 ml 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.

Καθαρισμός των κελιών.

3.3.2 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.



Σχήμα 4-2: Διάταξη τιτλοδότησης.

Πειραματική διαδικασία

Σε κωνική φιάλη 250 ml ζυγίζονται 10 g του δείγματος δοκιμής.

Σαν διαλύτης χρησιμοποιείται διαιθυλαιθέρας και 95% αιθανόλη, 1+1 κατ'όγκο μίγματος αναλυτικής καθαρότητας. Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί:

- Τολουόλιο και 95% (v/v) αιθανόλη, 1+1 κατ'όγκο μίγματος.

- Τολουόλιο και 99% (v/v) προπαν-2-όλη, 1+1 κατ'όγκο μίγματος, ενώ ο μικτός διαλύτης μπορεί να αντικατασταθεί με 99% (v/v) προπαν-2-όλης.

Στο παραπάνω διάλυμα, ανά 100 ml προστίθενται και 0,3 ml δείκτη φαινολοφθαλεΐνης και προστίθενται στα 10 g του δείγματος.

Το περιεχόμενο τιτλοδοτείται με διάλυμα ΚΟΗ συγκέντρωσης 0,1 N σε αιθανόλη.

Το αιθανολικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου μπορεί να αντικατασταθεί από υδατικά διαλύματα καλίου ή υδροξειδίου του νατρίου, αλλά μόνο εάν ο όγκος του ύδατος που εισάγεται στο δείγμα δεν οδηγεί σε διαχωρισμό φάσεων.

Ενώ το διάλυμα αναδεύεται με στροβιλισμό, τιτλοδοτείται με το διάλυμα υδροξειδίου του καλίου μέχρι πλήρους εξουδετέρωσης. Αυτό λαμβάνει χώρα όταν η προσθήκη μιας μοναδικής σταγόνας παράγει μια ελαφρά, αλλά σαφή μεταβολή χρώματος, που επιμένει για τουλάχιστον 15 δευτερόλεπτα.

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

$$A. O. = V \times c \times 56,1/m$$

Όπου:

V– Όγκος διαλύματος KOH σε ml, που απαιτείται για την εξουδετέρωση του εξεταζόμενου δείγματος

c- κανονικότητα διαλύματος KOH (στην συγκεκριμένη περίπτωση 0,1)

m–Βάρος δείγματος σε g.

Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως mg KOH/g δείγματος και στρογγυλοποιούνται στο δεύτερο δεκαδικό ψηφίο.

3.3.3 Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες και λινολενικό οξύ

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 μ m.

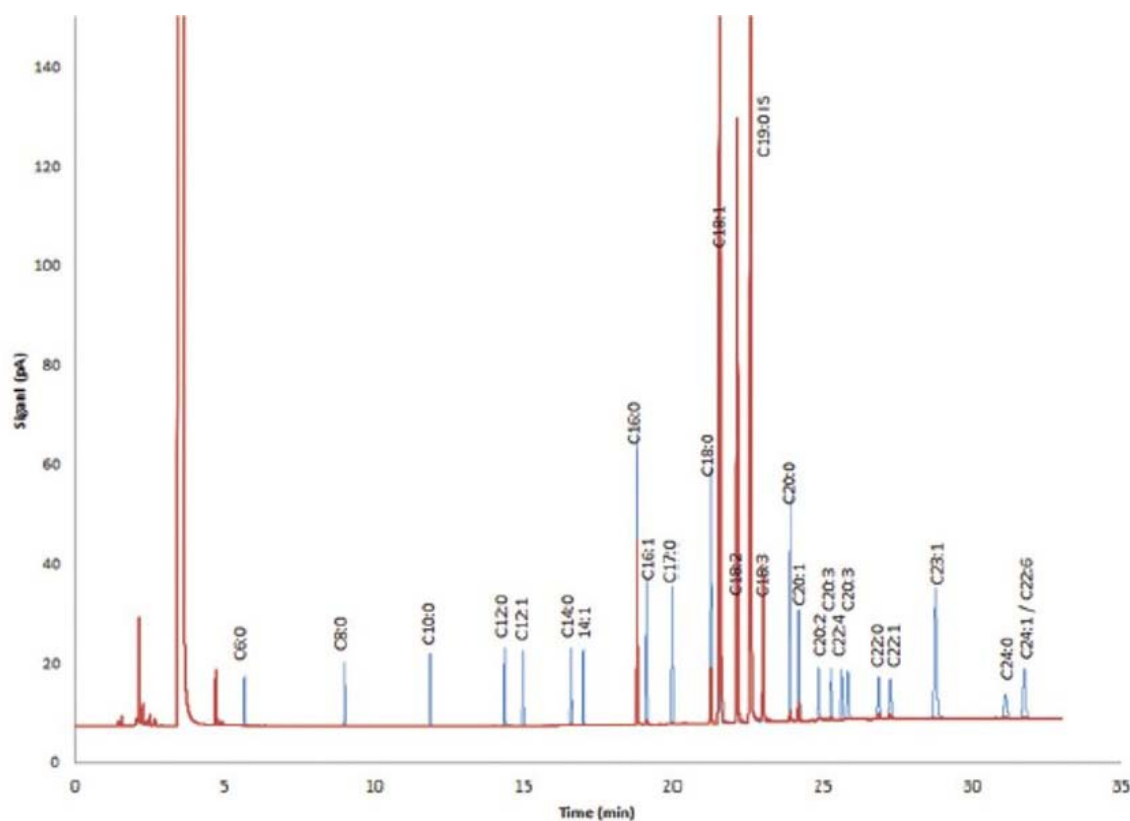
Σκοπός είναι να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα σε εστέρα των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων που προορίζονται για χρήση ως αμιγή βιοκαύσιμα ή ως μίγματα καυσίμων θέρμανσης με ντίζελ. Η συσκευή επιτρέπει τον καθορισμό της περιεκτικότητας εστέρα του FAME να είναι μεγαλύτερη από 90% (m/m) και ότι η περιεκτικότητα σε λινολενικό οξύ είναι 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 C14 (μυριστικός) και C 24 (λιγνοκηρικός).

Πειραματική διαδικασία

Αρχικά κατασκευάζεται το πρότυπο διάλυμα επτανοδακανοϊκού μεθυλίου, υψηλής καθαρότητας (10 mg/ml). Ζυγίζονται με ακρίβεια 500 mg δεκαεπτανοϊκού μεθυλεστέρα σε φιάλη των 50 ml και στη συνέχεια γεμίζεται η φιάλη με επτάνιο.

Έπειτα ζυγίζονται περίπου 250 mg του δείγματος σε φιαλίδια των 10 ml και συνεχώς προστίθενται σε αυτό 5 ml του προτύπου. Το δείγμα είναι πλέον έτοιμο προς μέτρηση. Απαιτούνται 0,1 ml 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.



Σχήμα 4-3: Χρωματογράφημα ενός μίγματος μεθυλεστέρων κραιβελαιίου με τη μέθοδο EN 14014:2011 (κόκκινο ίχνος) και δείγματος αναφοράς εστέρων C6:0 έως C24:1 (μπλε ίχνος)[7]

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε εστέρες που εκφράζεται ως ποσοστό σε κλάσμα μάζας υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τον ακόλουθο τύπο.

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

ΣA είναι το συνολικό εμβαδόν κορυφής από τον μεθυλεστέρα σε C14 έως C24:1

A_{EI} είναι το εμβαδόν της κορυφής που αντιστοιχεί στον δεκαεπτανοϊκό μεθυλεστέρα.

C_{EI} είναι η συγκέντρωση του διαλύματος δεκαεπτανοϊκού μεθυλεστέρα που χρησιμοποιείται.

m είναι η μάζα του δείγματος.

Προσδιορισμός του περιεχομένου λινολενικού μεθυλεστέρα, που εκφράζεται ως ποσοστό σε κλάσμα μάζας, υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τον τύπο:

$$L = \{A_L / (\Sigma A) - A_{EI}\} \times 100\%$$

A_L είναι το εμβαδόν της κορυφής που αντιστοιχεί στο λινολενικό μεθυλεστέρα.

3.3.4 Σημείο Απόφραξης Ψυχρού 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 60 sec ή το καύσιμο να μην 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.

Η μέθοδος επιτρέπει την χρήση χειροκίνητης αλλά και αυτοματοποιημένης συσκευής. Χρησιμοποιήθηκε συσκευή τύπου ISL.



Εικόνα 3-6: Αυτοματοποιημένη συσκευή μέτρησης CFPP.

Πριν από κάθε δοκιμή, αποσυναρμολογείται η διάταξη φίλτρου και ξεπλένονται τα τμήματα της συσκευής: ο δοκιμαστικός σωλήνας, το σιφόνι, το θερμόμετρο και η πλατινένια αντίσταση με επτάνιο και μετά, ξεπλένονται με ακετόνη. Ελέγχεται η καθαρότητα και η ξηρότητα όλων των στοιχείων, περιλαμβανομένου του μανδύα.

Φιλτράρονται περίπου 50 ml του δείγματος σε θερμοκρασία εργαστηρίου αλλά σε καμία περίπτωση σε θερμοκρασία μικρότερη από 15°C, με ένα χάρτινο ξηρό φίλτρο.

Τα 50 ml του δείγματος τοποθετούνται στο δοκιμαστικό σωλήνα της συσκευής και ασφαρίζεται με το καπάκι, πάνω στο οποίο βρίσκεται το σιφόνιο της συσκευής.

Το θερμομέτρο τοποθετείται προσεκτικά στο τέλος.

Ρυθμίζεται η συσκευή και γίνεται η ρόφηση και η εκρόφηση του δείγματος έως ότου το δείγμα να διέρχεται διάμεσου του μεταλλικού φίλτρου σε χρόνο μικρότερο των 60 sec. Καταγράφεται η θερμοκρασία CFPP.

Μετά το τέλος της διαδικασίας και αφού η θερμοκρασία του μανδύα φθάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, επαναλαμβάνεται το πρώτο βήμα.

Βιβλιογραφία

- [1] **K. Suppalakpanya, S.B. Ratanawilai, C. Tongurai**, 2010, Production of ethyl ester from crude palm oil by two-step reaction with a microwave system, *Fuel*, 89: 2140–2144
- [2] **A.S. Silitonga, H.H.Masjuki, T.M.I.Mahlia, H.C.Ong, W.T.Chong, M.H.Boosroh**, 2013, Overview properties of biodiesel diesel blends from edible and non-edible feedstock, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22: 346–360
- [3] **S. Kent Hoekman, Amber Broch, Curtis Robbins, Eric Cenicerros, Mani Natarajan**, 2012, Review of biodiesel composition, properties, and specifications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16: 143– 169
- [4] **K. Chowdhury, L. A. Banu, S. Khan and A. Latif**, 2007, Studies on the Fatty Acid Composition of Edible Oil, *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.*,42: 311-316
- [5] **F J Sa´nchez-Muniz and C Cuesta**, 2003, *Sunflower Oil*, Elsevier Science Ltd.
- [6] **Laurence M. Harwood, Christopher J. Moody**, 1989, *Experimental organic chemistry: Principles and Practice (Illustrated ed.)*.
- [7] **Rob de Jong, Rik Suijker**, 2012, *GC Analysis of Biodiesels: Compliance With International Standards Using a Single System*, *American Laboratory*, 44: 1-4.
- [8] **M. Berrios, R.L. Skelton**, Comparison of purification methods for biodiesel, 2008, *Chemical Engineering Journal*, 144: 459-465

4 Αποτελέσματα -Συμπεράσματα

4.1 Αποτελέσματα

4.1.1 Πειράματα μετεστεροποίησης

Πυρηνέλαιο (pomace olive oil)

Πείραμα 1

100 g πυρηνέλαιου αναμείχθηκαν με 31,2 g αιθανόλης σε αναλογία 6:1 (21,9 g στο πρώτο στάδιο και 9,4g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 0,75g KOH (0,52g στο πρώτο στάδιο και 0,23g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,75% ως προς τη μάζα του ελαίου).

Πείραμα 2

100 g πυρηνέλαιου αναμείχθηκαν με 46,9 g αιθανόλης σε αναλογία 9:1 (32,8 g στο πρώτο στάδιο και 14 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 0,75g KOH (0,52g στο πρώτο στάδιο και 0,23g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,75% ως προς τη μάζα του ελαίου).

Πείραμα 3

100 g πυρηνέλαιου αναμείχθηκαν με 62,5 g αιθανόλης σε αναλογία 12:1 (43,8 g στο πρώτο στάδιο και 18,7 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 0,75g KOH (0,52g στο πρώτο στάδιο και 0,23g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,75% ως προς τη μάζα του ελαίου).

Πείραμα 4

100 g πυρηνέλαιου αναμείχθηκαν με 78,1 g αιθανόλης σε αναλογία 15:1 (54,6 g στο πρώτο στάδιο και 23,4 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 0,75g KOH (0,52g στο πρώτο στάδιο και 0,23g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,75% ως προς τη μάζα του ελαίου).

Πείραμα 5

100 g πυρηνέλαιου αναμείχθηκαν με 31,2 g αιθανόλης σε αναλογία 6:1 (21,9 g στο πρώτο στάδιο και 9,4g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 0,7g NaOH (0,49g στο πρώτο στάδιο και 0,21g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου).

Πείραμα 6

100 g πυρηνέλαιου αναμείχθηκαν με 46,9 g αιθανόλης σε αναλογία 9:1 (32,8 g στο πρώτο στάδιο και 14 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 0,7g NaOH (0,49g στο πρώτο στάδιο και 0,21g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου).

Πείραμα 7

100 g πυρηνέλαιου αναμείχθηκαν με 62,5 g αιθανόλης σε αναλογία 12:1 (43,8 g στο πρώτο στάδιο και 18,7 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 0,7g NaOH (0,49g στο πρώτο στάδιο και 0,21g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου).

Πείραμα 8

100 g πυρηνέλαιου αναμείχθηκαν με 78,1 g αιθανόλης σε αναλογία 15:1 (54,6 g στο πρώτο στάδιο και 23,4 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 0,7g NaOH (0,49g στο πρώτο στάδιο και 0,21g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου).

Πείραμα 9

100 g πυρηνέλαιου αναμείχθηκαν με 31,2 g αιθανόλης σε αναλογία 6:1 (21,9 g στο πρώτο στάδιο και 9,4g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 2,33g δ/τος CH_3ONa (1,63g στο πρώτο στάδιο και 0,7g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου).

Πείραμα 10

100 g πυρηνέλαιου αναμείχθηκαν με 46,9 g αιθανόλης σε αναλογία 9:1 (32,8 g στο πρώτο στάδιο και 14 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 2,33g δ/τος CH_3ONa (1,63g στο πρώτο στάδιο και 0,7g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου).

Πείραμα 11

100 g πυρηνέλαιου αναμείχθηκαν με 62,5 g αιθανόλης σε αναλογία 12:1 (43,8 g στο πρώτο στάδιο και 18,7 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 2,33g δ/τος CH_3ONa (1,63g στο πρώτο στάδιο και 0,7g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου).

Πείραμα 12

100 g πυρηνέλαιου αναμείχθηκαν με 78,1 g αιθανόλης σε αναλογία 15:1 (54,6 g στο πρώτο στάδιο και 23,4 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 2,33g δ/τος CH_3ONa (1,63g στο πρώτο στάδιο και 0,7g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου).

Οι εικόνες 4-1 έως 4-6 που ακολουθούν παρουσιάζουν την πυκνότητα, το ιξώδες, την περιεκτικότητα σε εστέρες, την απόδοση, το CFPP και τον αριθμό οξύτητας αντίστοιχα για τους προκύπτοντες FAEE από πυρηνέλαιο με αντίδραση δύο σταδίων, με χρήση 0,75% m/m KOH, 0,7% m/m NaOH και 0,7% m/m CH_3ONa , με μοριακές αναλογίες αιθανόλης: έλαιο

6:1, 9:1, 12:1, 15:1 και με την τεχνική υγρού εξευγενισμού. Ακολουθεί ο σχολιασμός των ιδιοτήτων των FAEE στην ενότητα 4.2.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των προϊόντων παρατίθενται συνολικά στον κάτωθι πίνακα.

Πυρηνέλαιο

Πίνακας 4-1: Φυσικοχημικές ιδιότητες αιθυλεστέρων από πυρηνέλαιο.

| Αιθανολη: Έλαιο | Καταλύτης (w/w%) | Πυκνότητα (g/m ³ , 15 °C) | Κινηματικό ιξώδες (mm ² /s, 40 °C) | Περιεκτικότητα σε εστέρες (%) | Αριθμός οξύτητας (mg KOH/g) | CFPP (°C) | Απόδοση σε βιοντίζελ (%) |
|--------------------|-------------------------|---|--|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------|--------------------------------|
| Μέθοδος | - | EN ISO 12185 | EN ISO 3104 | EN ISO 14103 | EN 14104 | EN116 | - |
| 6:1 | KOH 0,75 | 0,862 | 5,82 | 90,71 | 0,18 | 5 | 55 |
| 9:1 | KOH 0,75 | 0,8769 | 5,15 | 92,2 | 0,2 | 1 | 60 |
| 12:1 | KOH 0,75 | 0,8744 | 4,96 | 97,73 | 0,23 | -6 | 70 |
| 15:1 | KOH 0,75 | 0,8755 | 5,12 | 96,6 | 0,3 | -5 | 65 |
| 6:1 | NaOH 0,7 | 0,8764 | 5,33 | 96,7 | 0,2 | -4 | 50 |
| 9:1 | NaOH 0,7 | 0,8746 | 4,98 | 97,84 | 0,3 | -6 | 75 |
| 12:1 | NaOH 0,7 | 0,8749 | 5,06 | 96,83 | 0,32 | -6 | 75 |
| 15:1 | NaOH 0,7 | 0,8767 | 5,17 | 92,02 | 0,3 | -1 | 70 |
| 6:1 | CH ₃ ONa 0,7 | 0,8786 | 5,45 | 95,8 | 0,18 | -3 | 73 |
| 9:1 | CH ₃ ONa 0,7 | 0,8757 | 4,86 | 97,5 | 0,25 | -5 | 72 |
| 12:1 | CH ₃ ONa 0,7 | 0,8755 | 5,08 | 96,8 | 0,32 | -5 | 47 |
| 15:1 | CH ₃ ONa 0,7 | 0,8765 | 5,10 | 95,2 | 0,32 | 1 | 57 |

Σογιέλαιο (soybean oil)

Πείραμα 1

100 g σογιέλαιου αναμείχθηκαν με 31,2 g αιθανόλης σε αναλογία 6:1 (21,9 g στο πρώτο στάδιο και 9,4g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 0,7g KOH (0,49g στο πρώτο στάδιο και 0,21g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 2

Επαναλήφθηκαν τα βήματα του πειράματος 1. Ακολούθησε ξηρός εξευγενισμός.

Πείραμα 3

100 g σογιέλαιου αναμείχθηκαν με 46,9 g αιθανόλης σε αναλογία 9:1 (32,8 g στο πρώτο στάδιο και 14 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης και 0,7g KOH (0,49g στο πρώτο στάδιο και 0,21g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 4

Επαναλήφθηκαν τα βήματα του πειράματος 3. Ακολούθησε ξηρός εξευγενισμός.

Πείραμα 5

100 g σογιέλαιου αναμείχθηκαν με 62,5 g αιθανόλης σε αναλογία 12:1 (43,8 g στο πρώτο στάδιο και 18,7 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 0,7g KOH (0,49g στο πρώτο στάδιο και 0,21g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 6

Επαναλήφθηκαν τα βήματα του πειράματος 5. Ακολούθησε ξηρός εξευγενισμός.

Πείραμα 7

100 g σογιέλαιου αναμείχθηκαν με 78,1 g αιθανόλης σε αναλογία 15:1 (54,6 g στο πρώτο στάδιο και 23,4 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 0,7g KOH (0,49g στο πρώτο στάδιο και 0,21g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 8

Επαναλήφθηκαν τα βήματα του πειράματος 7. Ακολούθησε ξηρός εξευγενισμός.

Πείραμα 9

100 g σογιέλαιου αναμείχθηκαν με 31,2 g αιθανόλης σε αναλογία 6:1 (21,9 g στο πρώτο στάδιο και 9,4g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 0,4g NaOH (0,28g στο πρώτο στάδιο και 0,12g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,4% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 10

Επαναλήφθηκαν τα βήματα του πειράματος 9. Ακολούθησε ξηρός εξευγενισμός.

Πείραμα 11

100 g σογιέλαιου αναμείχθηκαν με 46,9 g αιθανόλης σε αναλογία 9:1 (32,8 g στο πρώτο στάδιο και 14 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης και 0,4g NaOH (0,28g στο πρώτο στάδιο και 0,12g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,4% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 12

Επαναλήφθηκαν τα βήματα του πειράματος 11. Ακολούθησε ξηρός εξευγενισμός.

Πείραμα 13

100 g σογιέλαιου αναμείχθηκαν με 62,5 g αιθανόλης σε αναλογία 12:1 (43,8 g στο πρώτο στάδιο και 18,7 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης και 0,4g NaOH (0,28g στο πρώτο στάδιο και 0,12g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,4% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 14

Επαναλήφθηκαν τα βήματα του πειράματος 13. Ακολούθησε ξηρός εξευγενισμός.

Πείραμα 15

100 g σογιέλαιου αναμείχθηκαν με 78,1 g αιθανόλης σε αναλογία 15:1 (54,6 g στο πρώτο στάδιο και 23,4 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 0,4g NaOH (0,28g στο πρώτο στάδιο και 0,12g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,4% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 16

Επαναλήφθηκαν τα βήματα του πειράματος 15. Ακολούθησε ξηρός εξευγενισμός.

Πείραμα 17

100 g σογιέλαιου αναμείχθηκαν με 31,2 g αιθανόλης σε αναλογία 6:1 (21,9 g στο πρώτο στάδιο και 9,4g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 2,33g δ/τος CH_3ONa (1,63g στο πρώτο στάδιο και 0,7g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 18

Επαναλήφθηκαν τα βήματα του πειράματος 17. Ακολούθησε ξηρός εξευγενισμός.

Πείραμα 19

100 g σογιέλαιου αναμείχθηκαν με 46,9 g αιθανόλης σε αναλογία 9:1 (32,8 g στο πρώτο στάδιο και 14 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης και 2,33g δ/τος CH_3ONa (1,63g στο πρώτο στάδιο και 0,7g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 20

Επαναλήφθηκαν τα βήματα του πειράματος 19. Ακολούθησε ξηρός εξευγενισμός.

Πείραμα 21

100 g σογιέλαιου αναμείχθηκαν με 62,5 g αιθανόλης σε αναλογία 12:1 (43,8 g στο πρώτο στάδιο και 18,7 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης και 2,33g δ/τος CH_3ONa (1,63g στο πρώτο στάδιο και 0,7g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 22

Επαναλήφθηκαν τα βήματα του πειράματος 21. Ακολούθησε ξηρός εξευγενισμός.

Πείραμα 23

100 g σογιέλαιου αναμείχθηκαν με 78,1 g αιθανόλης σε αναλογία 15:1 (54,6 g στο πρώτο στάδιο και 23,4 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 2,33g δ/τος CH_3ONa (1,63g στο πρώτο στάδιο και 0,7g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 24

Επαναλήφθηκαν τα βήματα του πειράματος 23. Ακολούθησε ξηρός εξευγενισμός.

Οι εικόνες 4-7 έως 4-12 που ακολουθούν παρουσιάζουν την πυκνότητα, το ιξώδες, την περιεκτικότητα σε εστέρες, την απόδοση, το CFPP και τον αριθμό οξύτητας αντίστοιχα για τους προκύπτοντες FAEE από σογιέλαιο με αντίδραση δύο σταδίων, με χρήση 0,7% m/m KOH, 0,4% m/m NaOH και 0,7% m/m CH_3ONa , με μοριακές αναλογίες αιθανόλης: έλαιο 6:1, 9:1, 12:1, 15:1 και με την τεχνική υγρού και ξηρού εξευγενισμό σε όλα τα δείγματα. Ακολουθεί ο σχολιασμός των ιδιοτήτων των FAEE στην ενότητα 4.2.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των προϊόντων παρατίθενται συνολικά στον κάτωθι πίνακα.

Σογιέλαιο

Πίνακας 4-2: Φυσικοχημικές ιδιότητες αιθυλεστέρων από σογιέλαιο.

| Αιθανολη: Έλαιο | Καταλύτης (w/w%) | Τύπος εξευγενισμού | Πυκνότητα (g/m ³ , 15 °C) | Κινηματικό ιξώδες (mm ² /s , 40 °C) | Περιεκτικότητα σε εστέρες (%) | CFPP (°C) | Απόδοση σε βιοντίζελ (%) |
|--------------------|---------------------|-----------------------|---|--|-------------------------------------|--------------|--------------------------------|
| Μέθοδος | - | - | EN ISO 12185 | EN ISO 3104 | EN ISO 14103 | EN116 | - |
| 6:1 | KOH 0,7 | Υγρός | 0,8837 | 4,96 | 92,12 | 2 | 60 |
| | | Ξηρός | 0,8919 | 6,29 | 84,6 | 4 | 60 |
| 9:1 | KOH 0,7 | Υγρός | 0,8809 | 4,67 | 95,91 | -2 | 85 |
| | | Ξηρός | 0,882 | 4,79 | 96,23 | -6 | 75 |
| 12:1 | KOH 0,7 | Υγρός | 0,8801 | 4,62 | 96,68 | -3 | 92 |
| | | Ξηρός | 0,8804 | 4,62 | 97,24 | -1 | 85 |
| 15:1 | KOH 0,7 | Υγρός | 0,882 | 4,98 | 93,33 | -2 | 85 |
| | | Ξηρός | 0,8804 | 4,72 | 96,7 | 0 | 80 |
| 6:1 | NaOH 0,4 | Υγρός | 0,8839 | 5,01 | 95,2 | 2 | 68 |
| | | Ξηρός | 0,881 | 4,73 | 93,97 | -2 | 59 |
| 9:1 | NaOH 0,4 | Υγρός | 0,8812 | 4,61 | 96,82 | -4 | 85 |
| | | Ξηρός | 0,8805 | 4,63 | 97,79 | -2 | 81 |
| 12:1 | NaOH 0,4 | Υγρός | 0,8813 | 4,63 | 97,49 | -2 | 82 |
| | | Ξηρός | 0,8802 | 4,64 | 97,26 | 2 | 83 |

Σογιέλαιο (συνέχεια)

| Αιθανολη: Έλαιο | Καταλύτης (w/w%) | Τύπος εξευγενισμού | Πυκνότητα (g/m ³ , 15° C) | Κινηματικό ιξώδες (mm ² /s , 40°C) | Περιεκτικότητα σε εστέρες (%) | Αριθμός οξύτητας (mg KOH/g) | CFPP (°C) | Απόδοση σε βιοντίζελ |
|--------------------|---------------------|-----------------------|---|--|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------|----------------------------|
| Μέθοδος | - | - | EN ISO 12185 | EN ISO 3104 | EN ISO 14103 | EN 14104 | EN116 | - |
| 15:1 | NaOH 0,4 | Υγρός | 0,8822 | 4,72 | 96,91 | - | -1 | 75 |
| | | Ξηρός | 0,8817 | 4,78 | 92,54 | - | -2 | 76 |
| 6:1 | CH ₃ ONa | Υγρός | 0,8805 | 4,62 | 95,61 | 0,14 | -3 | 92 |
| | 0,7 | Ξηρός | 0,881 | 5,76 | 89,58 | - | 3 | 70 |
| 9:1 | CH ₃ ONa | Υγρός | 0,8798 | 4,52 | 97,96 | 0,17 | -4 | 95 |
| | 0,7 | Ξηρός | 0,8808 | 4,62 | 97,96 | - | -2 | 85 |
| 12:1 | CH ₃ ONa | Υγρός | 0,8798 | 4,54 | 97,86 | 0,2 | -5 | 92 |
| | 0,7 | Ξηρός | 0,881 | 4,64 | 97,86 | - | -2 | 85 |
| 15:1 | CH ₃ ONa | Υγρός | 0,88 | 4,59 | 92,12 | 0,28 | 5 | 88 |
| | 0,7 | Ξηρός | 0,8812 | 4,83 | 92,05 | - | -2 | 78 |

Ηλιέλαιο (Sunflower oil)

Πείραμα 1

100 g ηλιέλαιου αναμείχθηκαν με 31,2 g αιθανόλης σε αναλογία 6:1 (21,9 g στο πρώτο στάδιο και 9,4g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 0,7g KOH (0,49g στο πρώτο στάδιο και 0,21g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 2

100 g ηλιέλαιου αναμείχθηκαν με 46,9 g αιθανόλης σε αναλογία 9:1 (32,8 g στο πρώτο στάδιο και 14 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 0,7g KOH (0,49g στο πρώτο στάδιο και 0,21g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 3

100 g ηλιέλαιου αναμείχθηκαν με 62,5 g αιθανόλης σε αναλογία 12:1 (43,8 g στο πρώτο στάδιο και 18,7 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 0,7g KOH (0,49g στο πρώτο στάδιο και 0,21g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 4

100 g ηλιέλαιου αναμείχθηκαν με 78,1 g αιθανόλης σε αναλογία 15:1 (54,6 g στο πρώτο στάδιο και 23,4 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 0,7g KOH (0,49g στο πρώτο στάδιο και 0,21g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 5

100 g ηλιέλαιου αναμείχθηκαν με 31,2 g αιθανόλης σε αναλογία 6:1 (21,9 g στο πρώτο στάδιο και 9,4g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 0,4g NaOH (0,28g στο πρώτο στάδιο και 0,12g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,4% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 6

100 g ηλιέλαιου αναμείχθηκαν με 46,9 g αιθανόλης σε αναλογία 9:1 (32,8 g στο πρώτο στάδιο και 14 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 0,4g NaOH (0,28g στο πρώτο στάδιο και 0,12g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,4% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 7

100 g ηλιέλαιου αναμείχθηκαν με 62,5 g αιθανόλης σε αναλογία 12:1 (43,8 g στο πρώτο στάδιο και 18,7 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης και 0,4g NaOH (0,28g στο πρώτο στάδιο και 0,12g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,4% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 8

100 g ηλιέλαιου αναμείχθηκαν με 78,1 g αιθανόλης σε αναλογία 15:1 (54,6 g στο πρώτο στάδιο και 23,4 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 0,4g NaOH (0,28g στο πρώτο στάδιο και 0,12g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,4% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 9

100 g ηλιέλαιου αναμείχθηκαν με 31,2 g αιθανόλης σε αναλογία 6:1 (21,9 g στο πρώτο στάδιο και 9,4g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 2,33g δ/τος CH₃ONa (1,63g στο πρώτο στάδιο και 0,7g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 10

Επαναλήφθηκαν τα βήματα του πειράματος 13. Ακολούθησε ξηρός εξευγενισμός.

Πείραμα 11

100 g ηλιέλαιου αναμείχθηκαν με 46,9 g αιθανόλης σε αναλογία 9:1 (32,8 g στο πρώτο στάδιο και 14 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης και 2,33g δ/τος CH₃ONa (1,63g στο πρώτο στάδιο και 0,7g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 12

Επαναλήφθηκαν τα βήματα του πειράματος 15. Ακολούθησε ξηρός εξευγενισμός.

Πείραμα 13

100 g ηλιέλαιου αναμείχθηκαν με 62,5 g αιθανόλης σε αναλογία 12:1 (43,8 g στο πρώτο στάδιο και 18,7 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης και 2,33g δ/τος CH₃ONa (1,63g στο πρώτο στάδιο και 0,7g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 14

Επαναλήφθηκαν τα βήματα του πειράματος 17. Ακολούθησε ξηρός εξευγενισμός.

Πείραμα 15

100 g ηλιέλαιου αναμείχθηκαν με 78,1 g αιθανόλης σε αναλογία 15:1 (54,6 g στο πρώτο στάδιο και 23,4 g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης) και 2,33g δ/τος CH_3ONa (1,63g στο πρώτο στάδιο και 0,7g στο δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, 0,7% ως προς τη μάζα του ελαίου). Ακολούθησε υγρός εξευγενισμός.

Πείραμα 16

Επαναλήφθηκαν τα βήματα του πειράματος 19. Ακολούθησε ξηρός εξευγενισμός.

Οι εικόνες 4-13 έως 4-18 που ακολουθούν παρουσιάζουν την πυκνότητα, το ιξώδες, την περιεκτικότητα σε εστέρες, την απόδοση, το CFPP και τον αριθμό οξύτητας αντίστοιχα για τους προκύπτοντες FAEE από ηλιέλαιο με αντίδραση δύο σταδίων, με χρήση 0,7% m/m KOH, 0,4% m/m NaOH και 0,7% m/m CH_3ONa , με μοριακές αναλογίες αιθανόλης: έλαιο 6:1, 9:1, 12:1, 15:1 και με την τεχνική υγρού εξευγενισμού σε όλα τα δείγματα και με την τεχνική ξηρού εξευγενισμού στα δείγματα με καταλύτη 0,7% m/m CH_3ONa . Ακολουθεί ο σχολιασμός των ιδιοτήτων των FAEE στην ενότητα 4.2.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των προϊόντων παρατίθενται συνολικά στον κάτωθι πίνακα.

Ηλιέλαιο

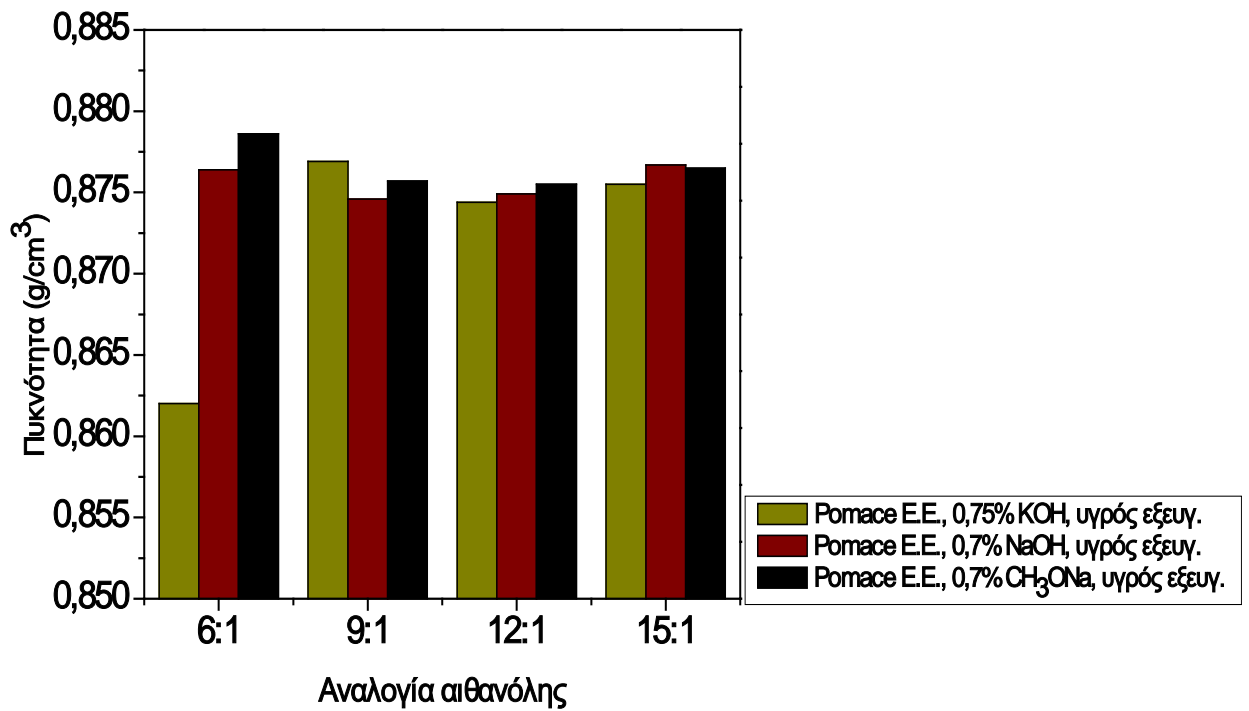
Πίνακας 4-3: Φυσικοχημικές ιδιότητες αιθυλεστέρων από ηλιέλαιο.

| Αιθανολη: Έλαιο | Καταλύτης (w/w%) | Τύπος εξευγενισμού | Πυκνότητα (g/m ³ , 15° C) | Κινηματικό ιξώδες (mm ² /s, 40 °C) | Περιεκτικότητα σε εστέρες (%) | Αριθμός οξύτητας (mg KOH/g) | CFPP (°C) | Απόδοση σε βιοντίζελ (%) |
|--------------------|---------------------|-----------------------|---|---|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------|--------------------------------|
| Μέθοδος | - | - | EN ISO 12185 | EN ISO 3104 | EN ISO 14103 | EN 14104 | EN116 | - |
| 6:1 | KOH 0,7 | Υγρός | 0,882 | 4,84 | 93,8 | 0,33 | -1 | 65 |
| 9:1 | KOH 0,7 | Υγρός | 0,8806 | 4,72 | 94,9 | 0,3 | -3 | 80 |
| 12:1 | KOH 0,7 | Υγρός | 0,88 | 4,53 | 97,6 | 0,33 | -1 | 75 |
| 15:1 | KOH 0,7 | Υγρός | 0,8805 | 4,53 | 96,2 | 0,45 | -1 | 70 |
| 6:1 | NaOH 0,4 | Υγρός | 0,8822 | 4,77 | 95,8 | 0,3 | -1 | 67 |
| 9:1 | NaOH 0,4 | Υγρός | 0,8809 | 4,58 | 97,63 | 0,28 | -6 | 80 |
| 12:1 | NaOH 0,4 | Υγρός | 0,8807 | 4,59 | 97,59 | 0,38 | -5 | 80 |
| 15:1 | NaOH 0,4 | Υγρός | 0,88 | 4,66 | 95,9 | 0,39 | -1 | 65 |

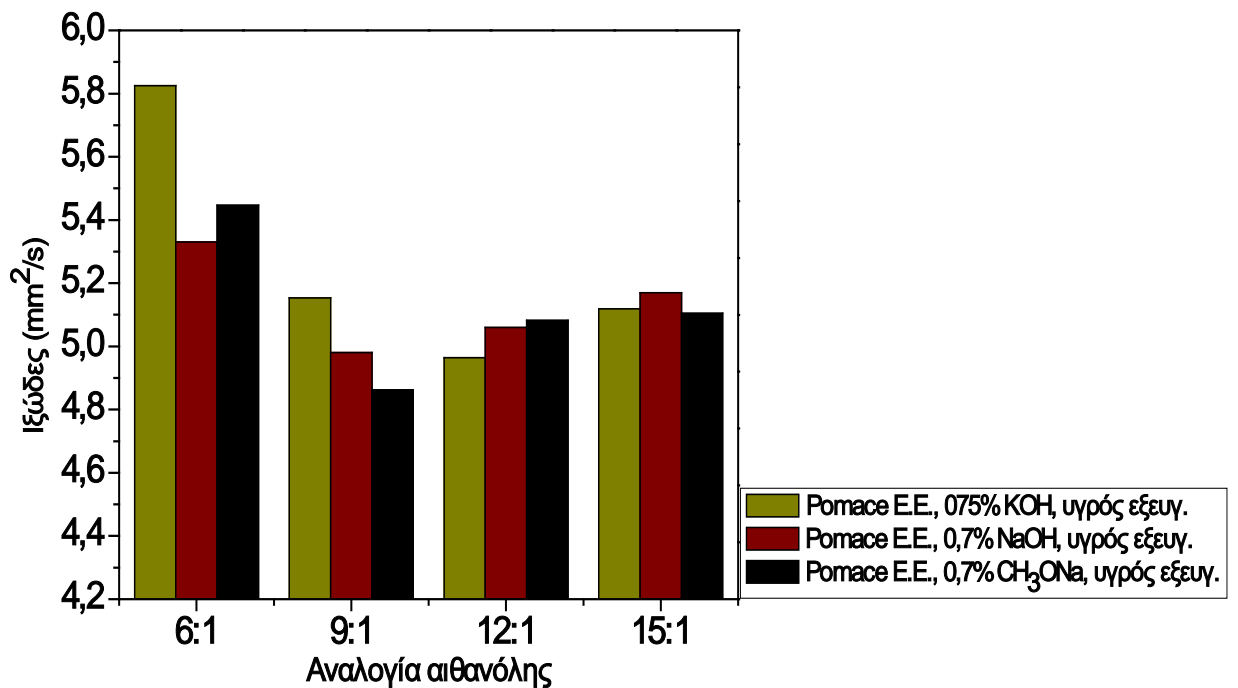
Ηλιέλαιο (συνέχεια)

| Αιθανολη: Έλαιο | Καταλύτης (w/w%) | Τύπος εξευγενισμού | Πυκνότητα (g/m ³ ,15°C) | Κινηματικό ιξώδες (mm ² /s), 40°C | Περιεκτικότητα σε εστέρες (%) | Αριθμός οξύτητας (mg KOH/g) | CFPP (°C) | Απόδοση σε βιοντίζελ (%) |
|--------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------------------------|--|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------|--------------------------------|
| Μέθοδος | - | - | EN ISO 12185 | EN ISO 3104 | EN ISO 14103 | EN 14104 | EN116 | - |
| 6:1 | CH ₃ ONa 0,7 | Υγρός | 0,8815 | 4,73 | 96,7 | 0,17 | -11 | 85 |
| | | Ξηρός | 0,8808 | 4,65 | 95,8 | - | -5 | 75 |
| 9:1 | CH ₃ ONa 0,7 | Υγρός | 0,8805 | 4,52 | 97,83 | 0,2 | -12 | 86 |
| | | Ξηρός | 0,8798 | 4,52 | 96,8 | - | -6 | 78 |
| 12:1 | CH ₃ ONa 0,7 | Υγρός | 0,8809 | 4,52 | 96,2 | 0,28 | -9 | 83 |
| | | Ξηρός | 0,8805 | 4,53 | 95,2 | - | -6 | 78 |
| 15:1 | CH ₃ ONa 0,7 | Υγρός | 0,8813 | 4,67 | 97,2 | 0,31 | -12 | 81 |
| | | Ξηρός | 0,881 | 4,73 | 95,2 | - | -5 | 75 |

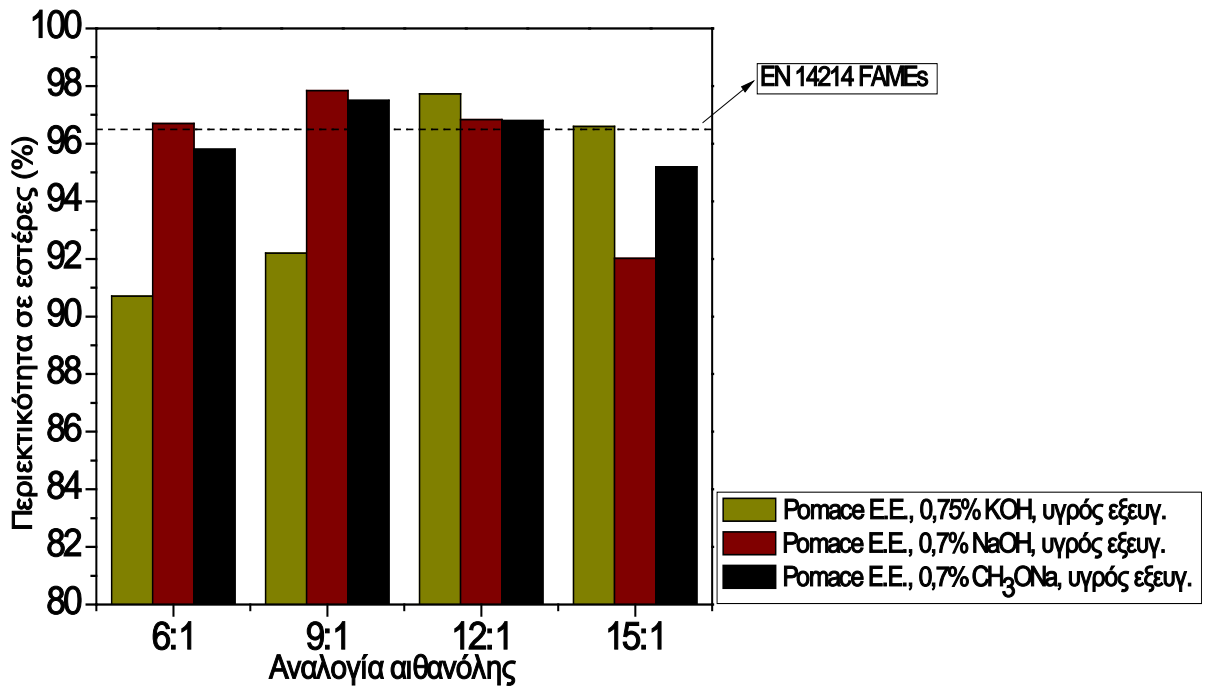
Πυρηνέλαιο



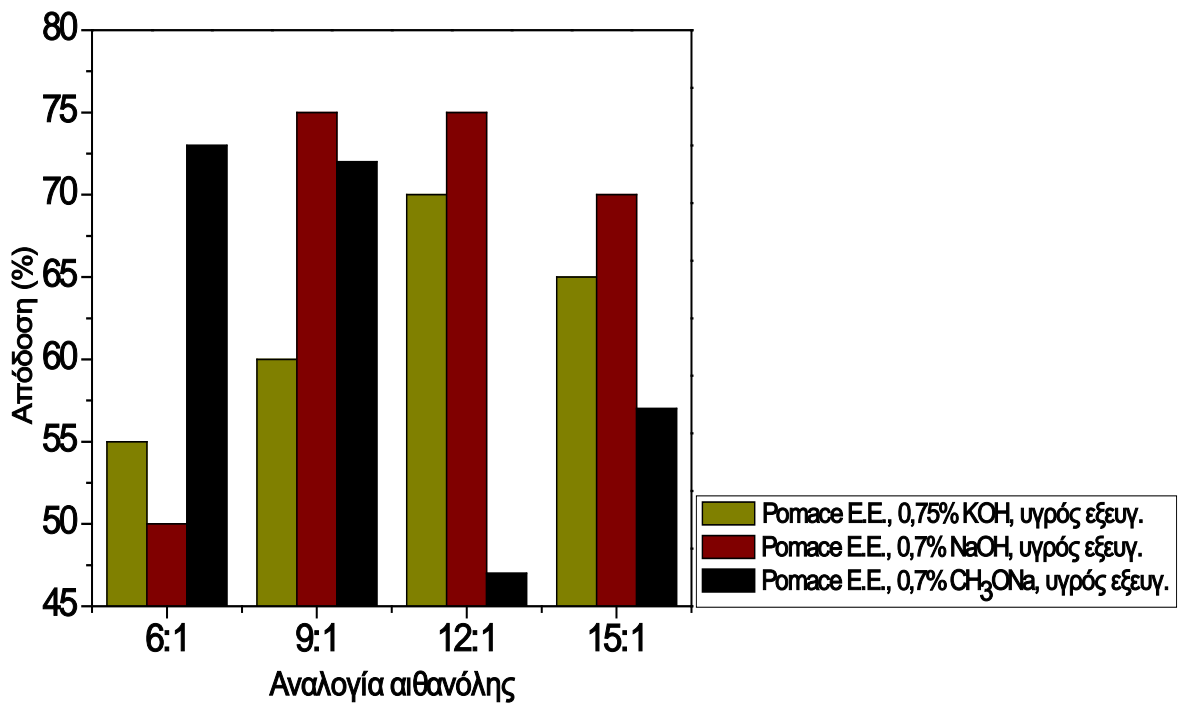
Εικόνα 4-1: Επίδραση του τύπου καταλύτη και της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης: ελαίου στην πυκνότητα των αιθυλεστέρων πυρηνελαίου. Θερμοκρασία αντίδρασης 80 °C. Υγρός εξευγενισμός.



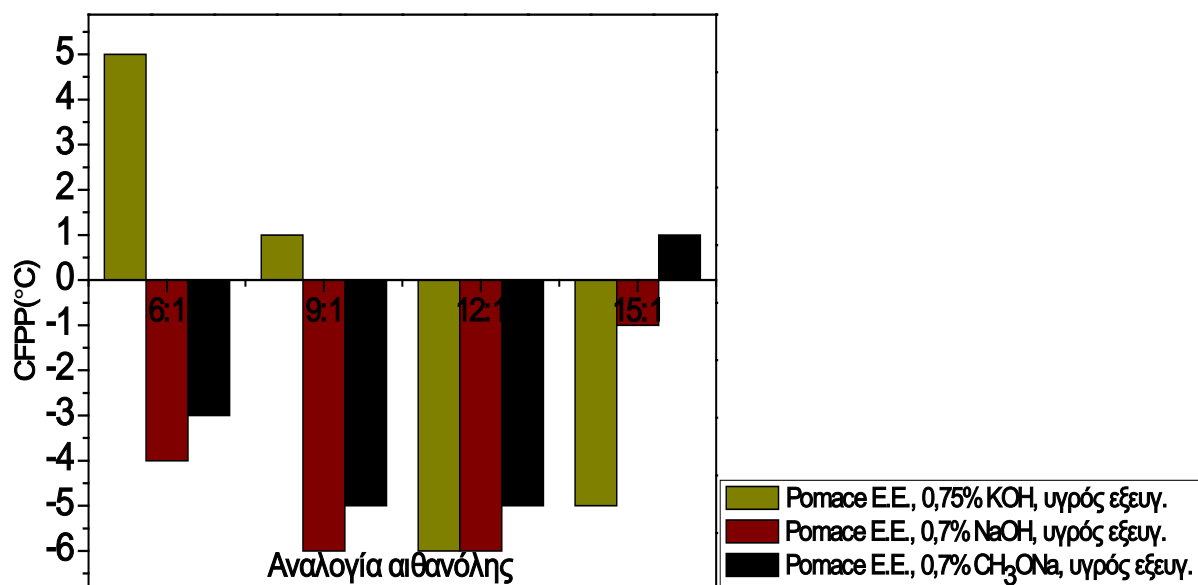
Εικόνα 4-2: Επίδραση του τύπου καταλύτη και της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης: ελαίου στο ιξώδες των αιθυλεστέρων πυρηνελαίου. Θερμοκρασία αντίδρασης 80 °C. Υγρός εξευγενισμός.



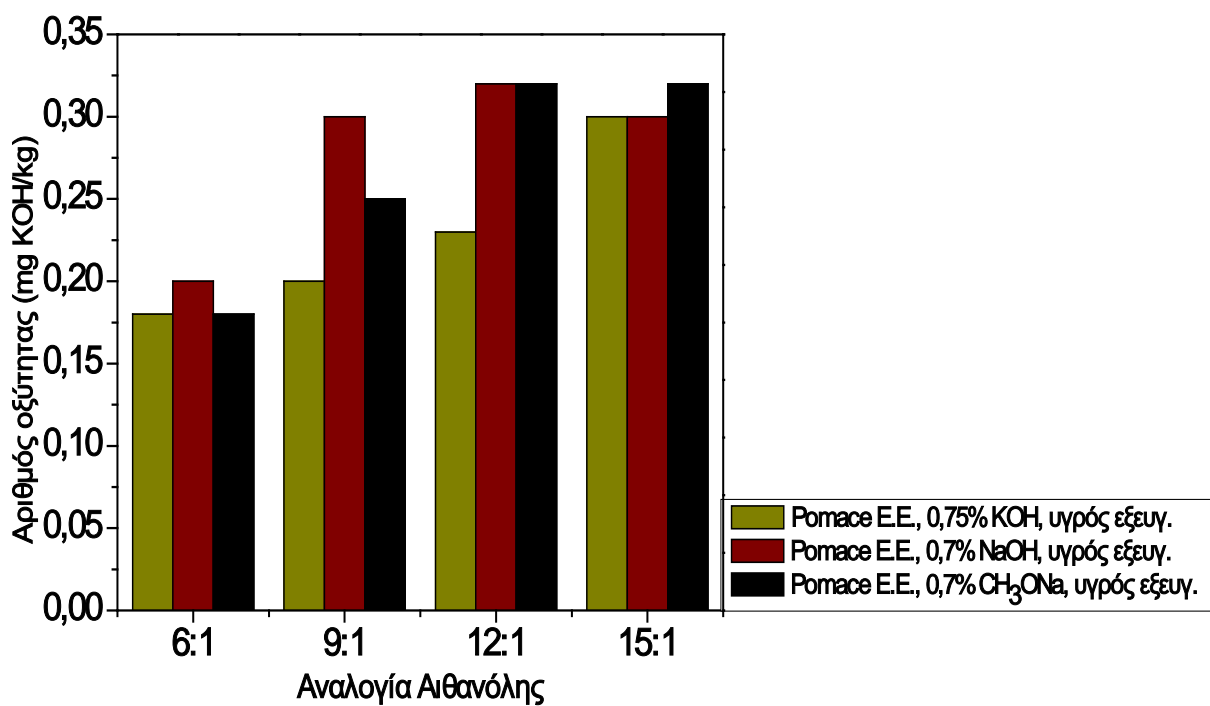
Εικόνα 4-3: Επίδραση του τύπου καταλύτη και της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης: ελαίου στην περιεκτικότητα εστέρων πυρηγελαίου. Θερμοκρασία αντίδρασης 80 °C. Υγρός εξευγενισμός.



Εικόνα 4-4: Επίδραση του τύπου καταλύτη και της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης: ελαίου στην απόδοση σε τελικό προϊόν. Θερμοκρασία αντίδρασης 80 °C. Υγρός εξευγενισμός.

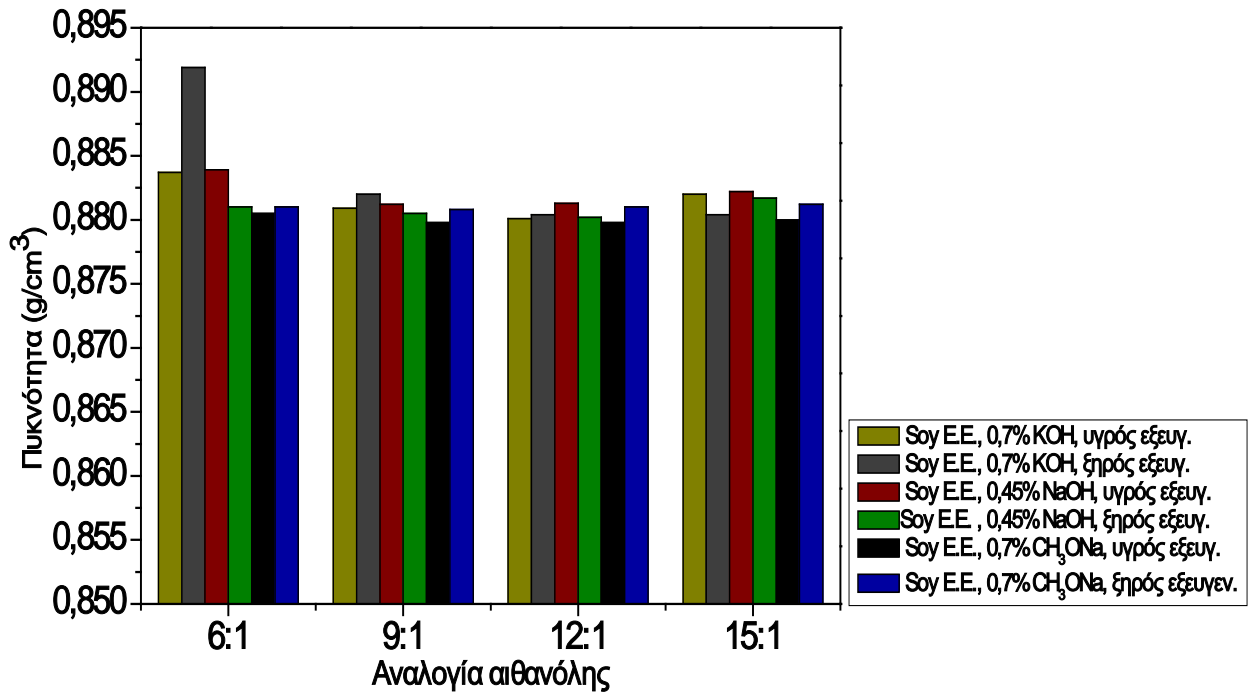


Εικόνα 4-5: Επίδραση του τύπου καταλύτη και της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης: ελαίου στο CFPP αιθυλεστέρων πυρηνελαίου. Θερμοκρασία αντίδρασης 80 °C. Υγρός εξευγενισμός.

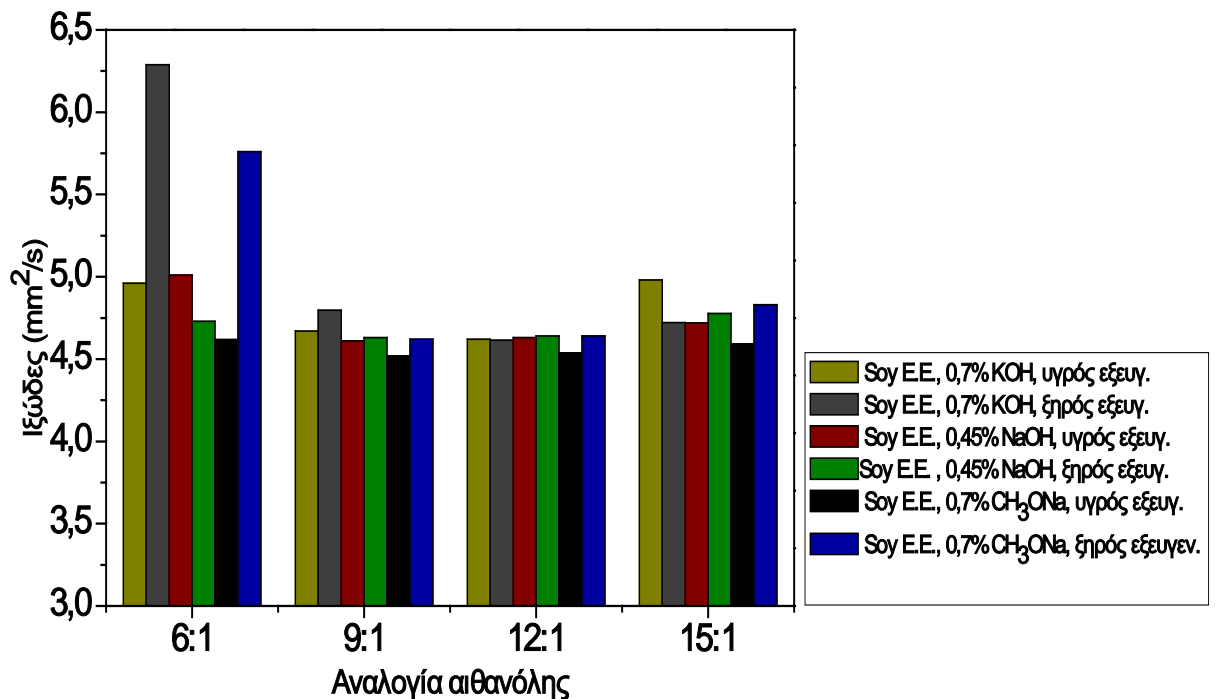


Εικόνα 4-6: Επίδραση του τύπου καταλύτη και της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης: ελαίου στον αριθμό οξύτητας αιθυλεστέρων πυρηνελαίου. Θερμοκρασία αντίδρασης 80 °C. Υγρός εξευγενισμός.

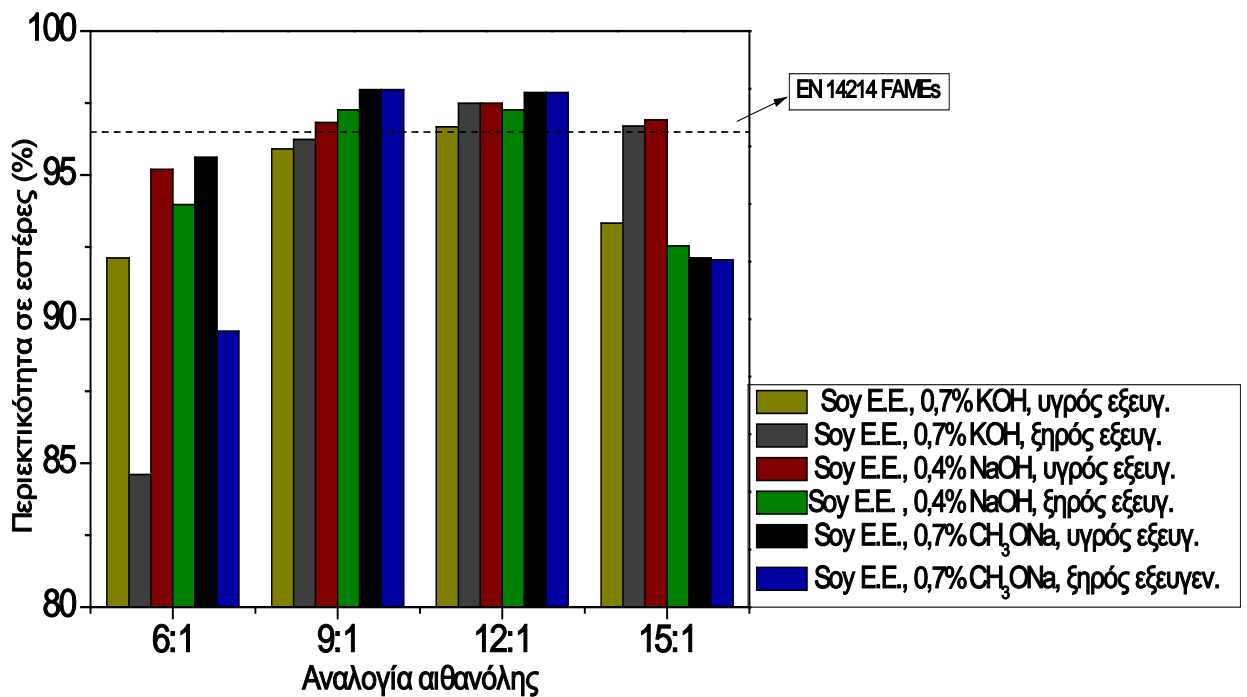
Σογιέλαιο



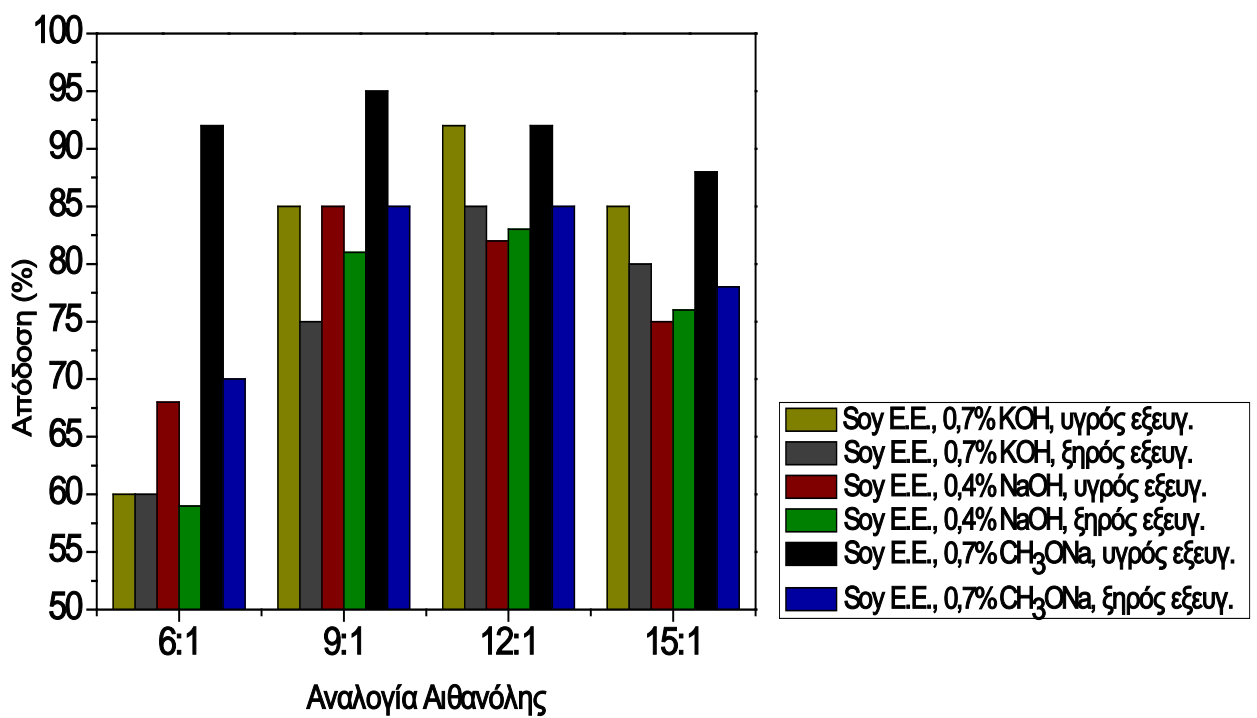
Εικόνα 4-7: Επίδραση του τύπου καταλύτη, της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης: ελαίου και του τύπου εξευγενισμού στην πυκνότητα αιθυλεστέρων σογιέλαιου. Θερμοκρασία αντίδρασης 80 °C.



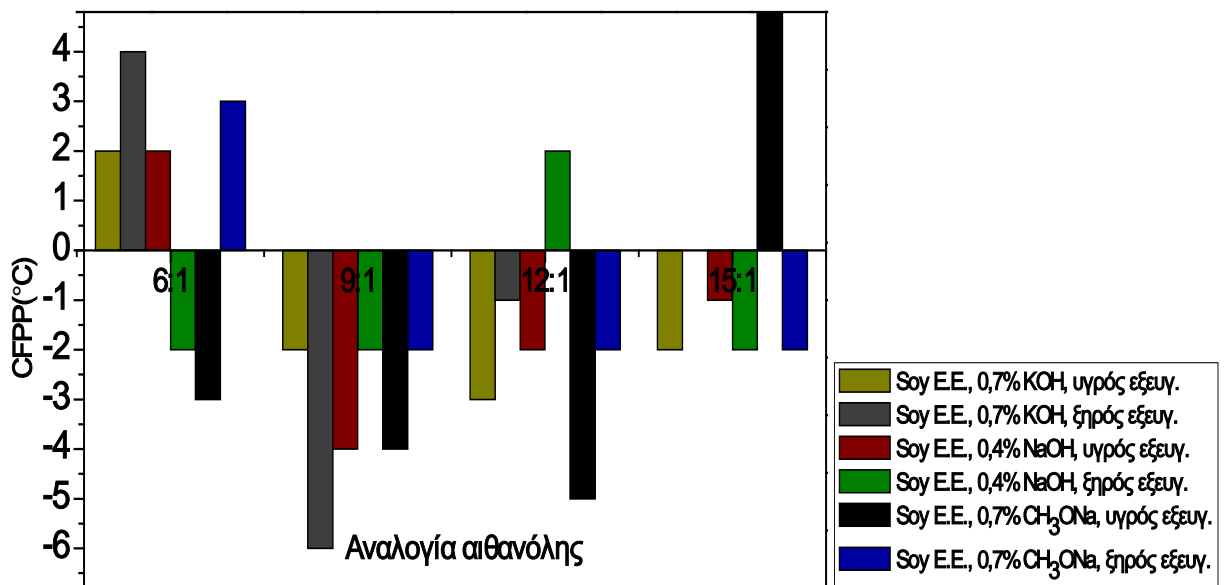
Εικόνα 4-8: Επίδραση του τύπου καταλύτη, της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης: ελαίου και του τύπου εξευγενισμού στο ιζώδες αιθυλεστέρων σογιέλαιου. Θερμοκρασία αντίδρασης 80 °C.



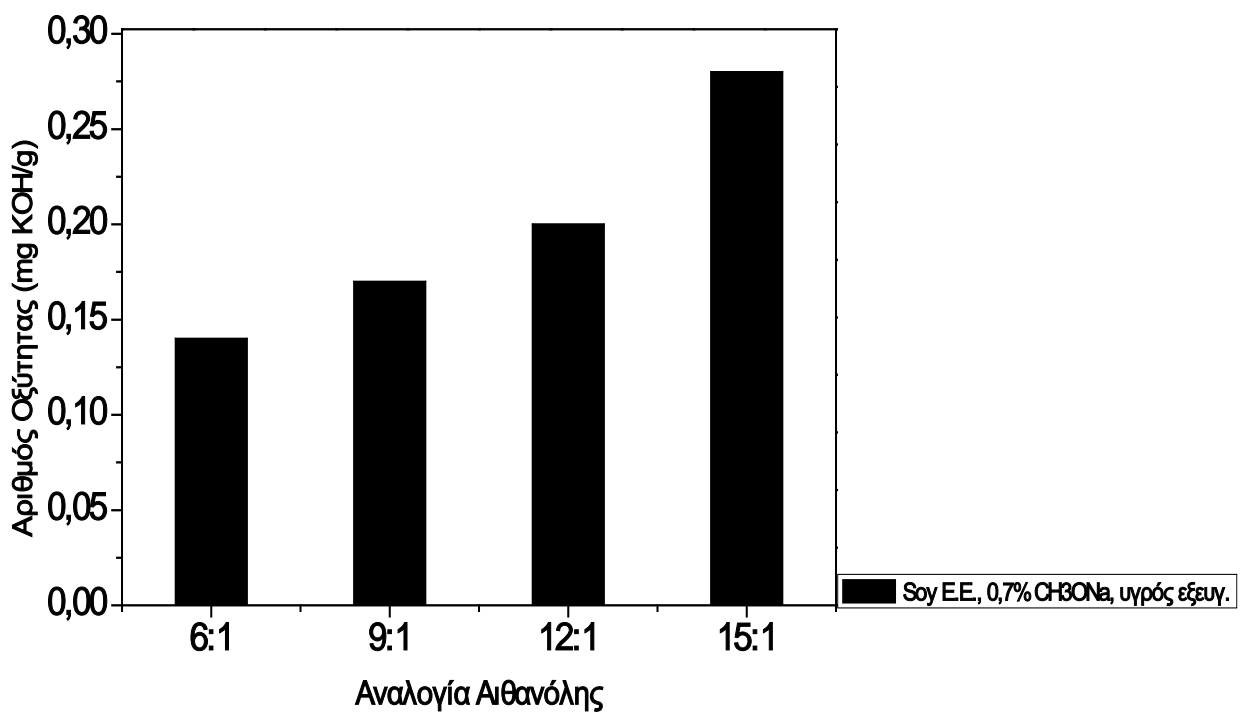
Εικόνα 4-9: Επίδραση του τύπου καταλύτη, της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης: ελαίου και του τύπου εξευγενισμού στην περιεκτικότητα εστέρων σογιέλαιου. Θερμοκρασία αντίδρασης 80 °C.



Εικόνα 4-10: Επίδραση του τύπου καταλύτη, της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης: ελαίου και του τύπου εξευγενισμού στην απόδοση σε τελικό προϊόν. Θερμοκρασία αντίδρασης 80 °C.

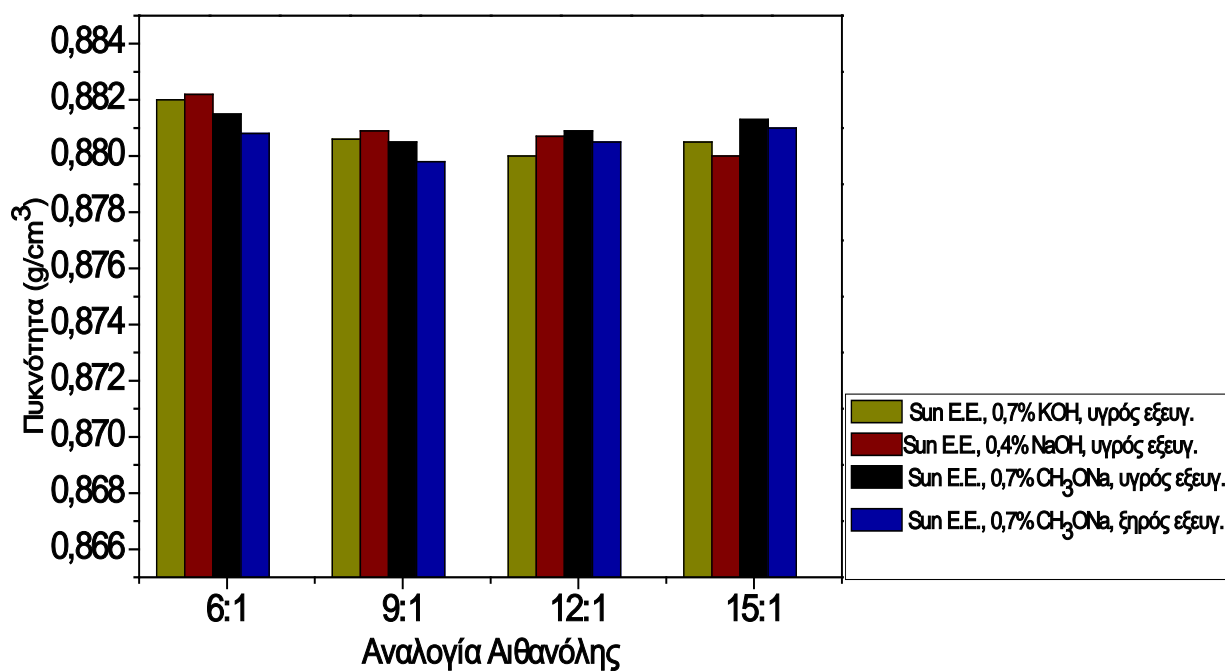


Εικόνα 4-11: Επίδραση του τύπου καταλύτη, της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης: ελαίου και του τύπου εξευγενισμού στο CFPP αιθυλεστέρων σογιέλαιου. Θερμοκρασία αντίδρασης 80 °C.

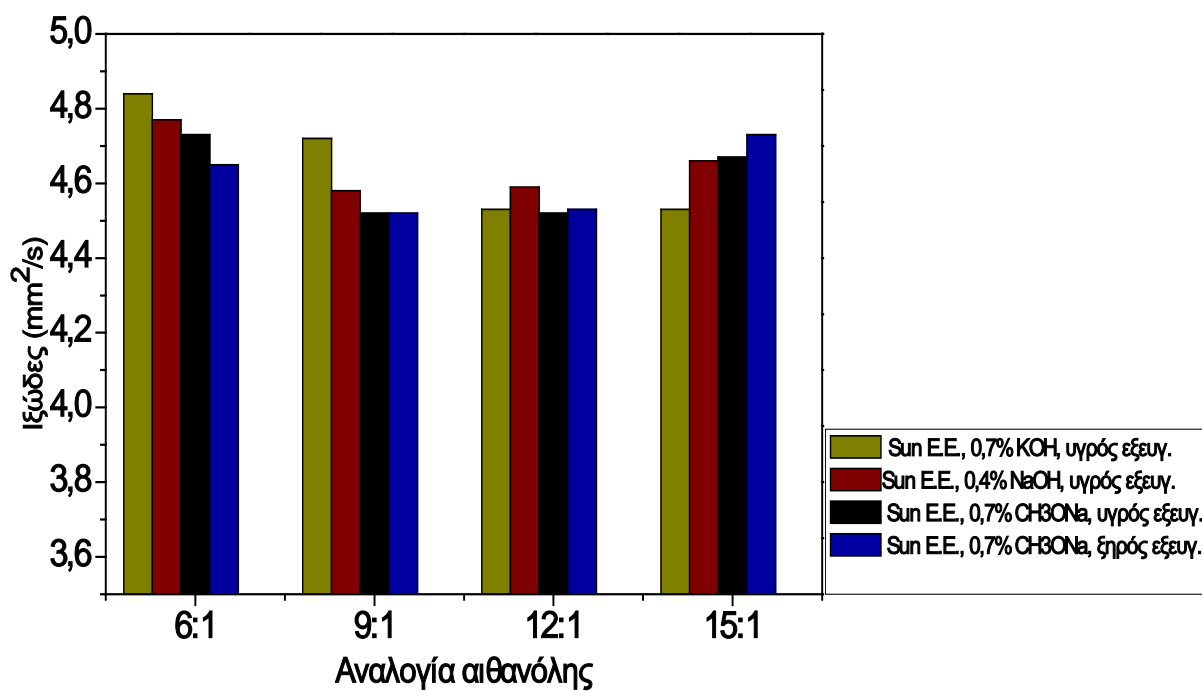


Εικόνα 4-12: Επίδραση της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης: ελαίου αριθμό οξύτητας αιθυλεστέρων σογιέλαιου. Συγκέντρωση CH₃ONa 0,7%. Θερμοκρασία αντίδρασης 80 °C.

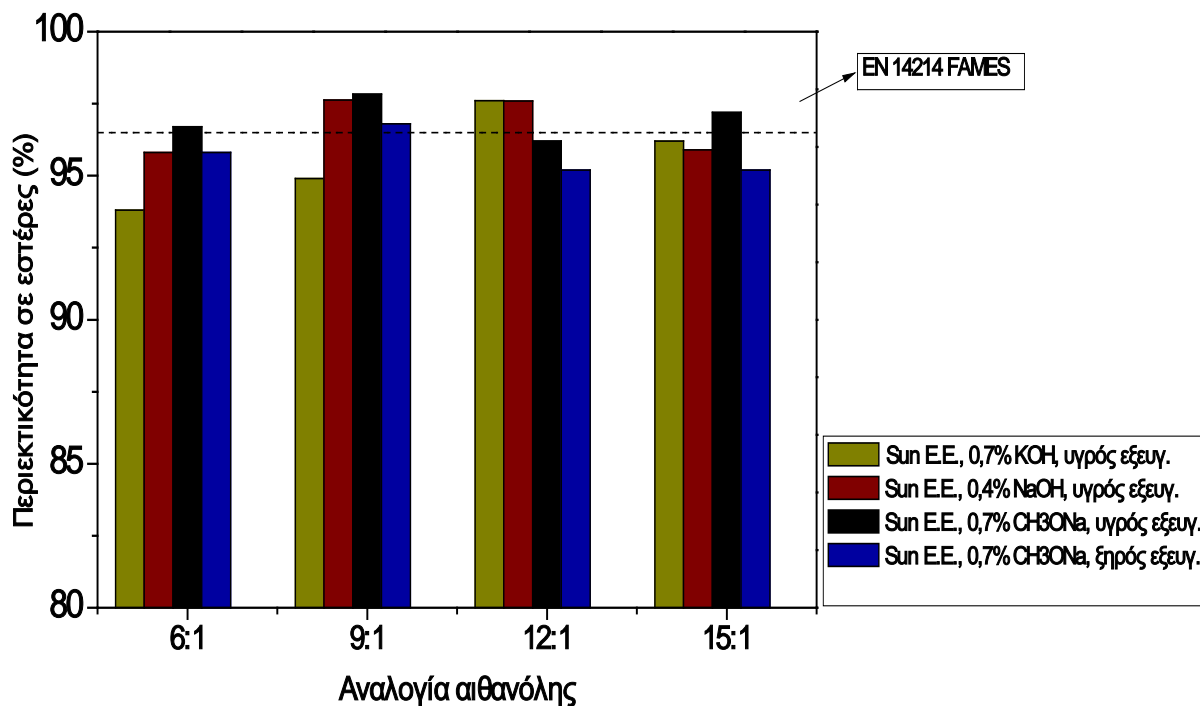
Ηλιέλαιο



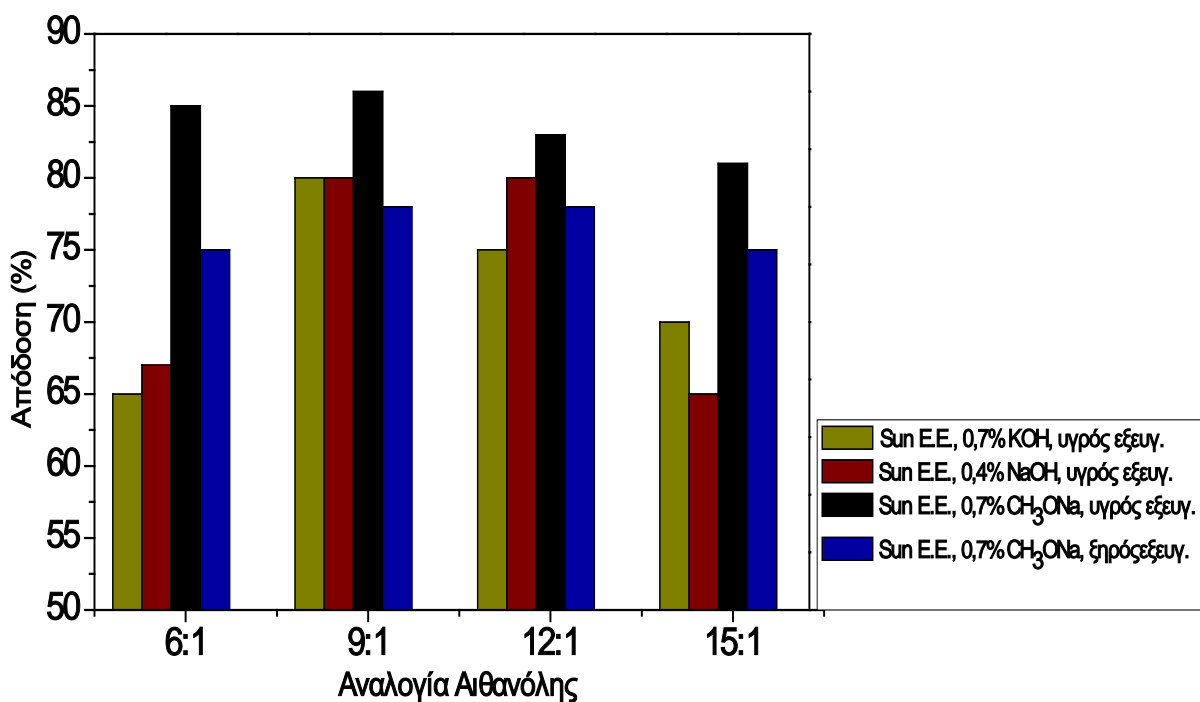
Εικόνα 4-13: Επίδραση του τύπου καταλύτη, της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης: ελαίου και του τύπου εξευγενισμού στην πυκνότητα των αιθυλεστέρων ηλιέλαιου. Θερμοκρασία αντίδρασης 80 °C.



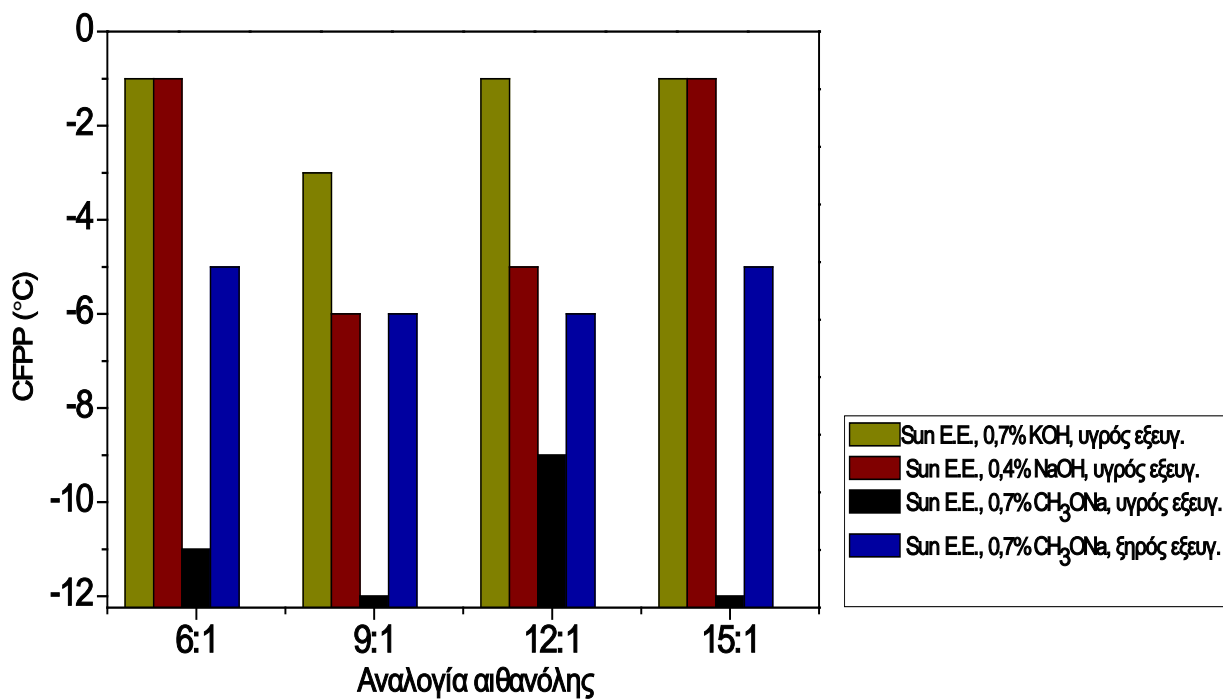
Εικόνα 4-14: Επίδραση του τύπου καταλύτη, της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης: ελαίου και του τύπου εξευγενισμού στο ιξώδες των αιθυλεστέρων ηλιέλαιου. Θερμοκρασία αντίδρασης 80 °C.



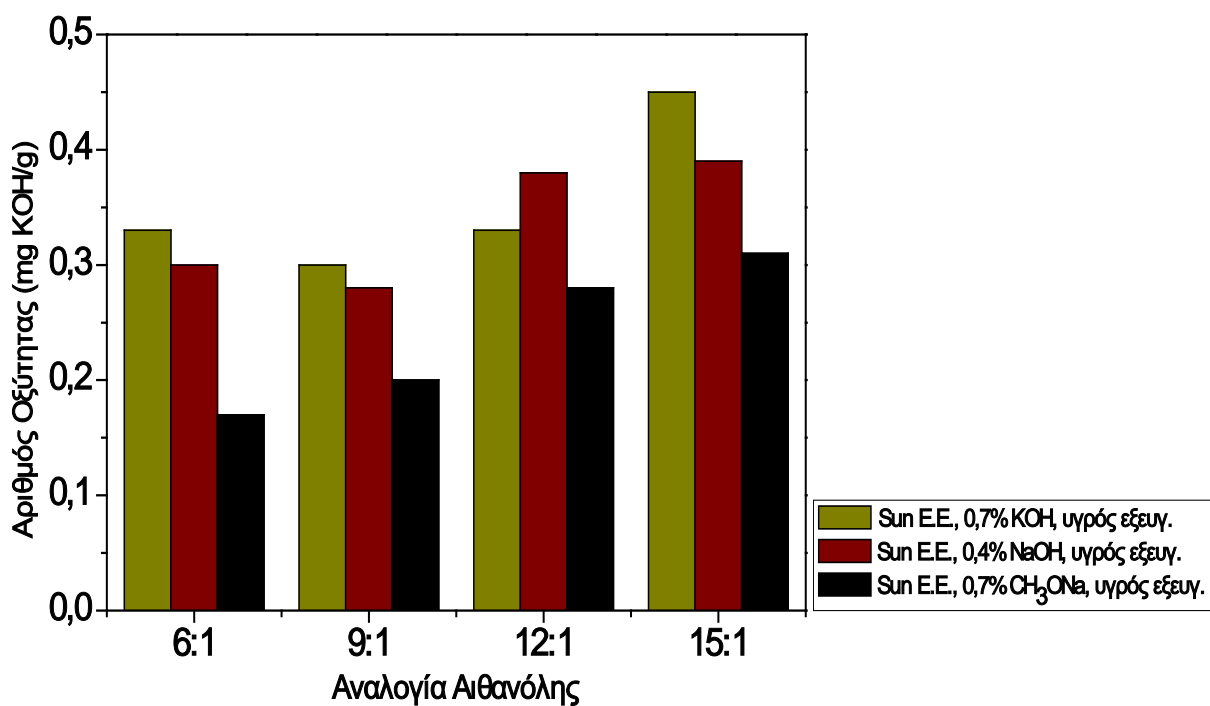
Εικόνα 4-15: Επίδραση του τύπου καταλύτη, της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης: ελαίου και του τύπου εξευγενισμού στην περιεκτικότητα εστέρων ηλιέλαιου. Θερμοκρασία αντίδρασης 80 °C.



Εικόνα 4-16: Επίδραση του τύπου καταλύτη, της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης: ελαίου και του τύπου εξευγενισμού στην απόδοση σε τελικό προϊόν. Θερμοκρασία αντίδρασης 80 °C.



Εικόνα 4-17: Επίδραση του τύπου καταλύτη, της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης: ελαίου και του τύπου εξευγενισμού στο CFPP αιθυλεστέρων ηλιέλαιου. Θερμοκρασία αντίδρασης 80 °C.



Εικόνα 4-18: Επίδραση του τύπου καταλύτη και της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης: ελαίου στον αριθμό οξύτητας αιθυλεστέρων ηλιέλαιου. Θερμοκρασία αντίδρασης 80 °C. Υγρός εξευγενισμός.

4.2 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Πυρηνέλαιο

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης κάθε τύπου καταλύτη (KOH, NaOH, CH₃ONa) για την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Για το KOH έγιναν δοκιμές με συγκεντρώσεις 0,6% m/m, 0,75% m/m και 1% m/m σε αναλογία 12:1. Με απλές μετρήσεις πυκνότητας και ιξώδους κρίθηκε πως η συγκέντρωση 0,75% m/m ήταν η βέλτιστη μιας που οι υπόλοιπες δύο οδήγησαν σε προϊόν εκτός προδιαγραφών για το ιξώδες (η 0,6% m/m έδωσε προϊόν με ιξώδες 5,012 mm²/s ενώ η 1% m/m έδωσε 5,25 mm²/s). Ομοίως για το NaOH έγιναν δοκιμές με συγκεντρώσεις 0,6% m/m, 0,7% m/m και 1% m/m σε αναλογία 12:1 και επιλέχθηκε η συγκέντρωση 0,7% m/m μιας που η 0,6% m/m έδωσε χαμηλή ανάκτηση σε προϊόν (45%) ενώ η 1% m/m έδωσε προϊόν με υψηλό ιξώδες (5,18 mm²/s). Για το CH₃ONa έγιναν δοκιμές με συγκεντρώσεις 0,6% m/m, 0,7% m/m και 1% m/m σε αναλογία 9:1 και επιλέχθηκε η 0,7% m/m ως βέλτιστη καθώς η 0,6% m/m έδωσε προϊόν με ιξώδες 5,38 και η 1% m/m έδωσε προϊόν με 5,02.

Με βάση τις μετρήσεις με χρήση των τριών καταλυτών στο πυρηνέλαιο την πιο ικανοποιητική επίδραση είχαν οι NaOH, CH₃ONa δίνοντας ικανοποιητική περιεκτικότητα σε εστέρες από χαμηλή αναλογία (6:1) με τον CH₃ONa να πληροί την προδιαγραφή ήδη από τον αναλογία 6:1. Ο KOH απαιτήσε μεγαλύτερη μοριακή αναλογία για να φτάσει την προδιαγραφή των εστέρων (12:1). Σημαντικό ρόλο στην χαμηλότερη αποτελεσματικότητα του KOH διαδραμάτισε η καθαρότητά του (85% m/m). Επίσης καθώς το NaOH έχει χαμηλότερο μοριακό βάρος από το KOH το ισοδύναμο ποσό 1% NaOH είναι 1,4% KOH σε μοριακή βάση. Αυτό είναι μια πιθανή εξήγηση του γιατί το KOH οδήγησε σε χαμηλότερη απόδοση από το NaOH στις ίδιες ποσότητες μάζας,

Στον πίνακα 4-1 φαίνεται πως η βέλτιστη μοριακή αναλογία για το NaOH και το CH₃ONa είναι η 9:1 που έδωσε προϊόν περιεκτικότητας σε εστέρες 97,84% και 97,5% αντίστοιχα ενώ για το KOH ήταν η 12:1 που έδωσε προϊόν περιεκτικότητας 97,73% σε εστέρες. Η καλύτερη μετατροπή τριγλυκεριδίων πυρηνελαίου σε FAEE πραγματοποιήθηκε με καταλύτη NaOH σε αναλογία 9:1.

Το ιξώδες των προϊόντων με τη χρήση των καταλυτών κυμάνθηκε για το KOH

από 4,96-5,82 mm²/s, για το NaOH από 4,98-5,33 mm²/s και για το CH₃ONa από 4,86-5,44 mm²/s. Το χαμηλότερο ιξώδες και εντός προδιαγραφών παρατηρήθηκε για την βέλτιστη αναλογία αιθανόλης: έλαιο που για το KOH είναι η 12:1 ενώ για το NaOH, CH₃ONa είναι η 9:1, αποτελέσματα που βρίσκονται σε συμφωνία με την περιεκτικότητα σε εστέρες. Το μικρότερο ιξώδες καταγράφηκε με καταλύτη CH₃ONa 0,7% m/m για μοριακή αναλογία αιθανόλης: έλαιο 9:1 με τιμή 4,86 mm²/s.

Οι τιμές του αριθμού οξύτητας ήταν για όλα τα δείγματα FAEE από πυρηνέλαιο εντός προδιαγραφών ενώ τις χαμηλότερες τιμές παρουσίασαν οι FAEE με χρήση KOH.

Οι ιδιότητες ψυχρής ροής μέσω του CFPP κυμάνθηκαν με χρήση KOH από -6 °C έως 5 °C, με χρήση NaOH από -6 °C έως -1 °C και με χρήση CH₃ONa από -5 °C έως 1 °C. Οι χαμηλότερες τιμές σημειώθηκαν στην βέλτιστη αναλογία για κάθε καταλύτη, δηλαδή στην 12:1 για το KOH και στην 9:1 για τα NaOH, CH₃ONa. Το CH₃ONa παρουσίασε κατώτερη τιμή και για αναλογία 12:1. Παρατηρήθηκε συσχέτιση (όχι απόλυτη) του ιξώδους με την τιμή CFPP καθώς δείγματα που είχαν υψηλό ιξώδες (άνω των 5 mm²/s) παρουσίασαν και υψηλές τιμές CFPP, δείχνοντας ότι ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης είχαν παραμείνει στους FAEE, μειώνοντας την ποιότητά τους ως καύσιμο.

Το ποσοστό ανάκτησης σε τελικό προϊόν είναι μία σημαντική ιδιότητα για την εμπορική αξιολόγηση των FAEE καθώς περιοριστικό βήμα στην διεργασία παραγωγής τους είναι το στάδιο του εξευγενισμού. Ο εξευγενισμός στους FAEE πυρηνελαίου έγινε με χρήση νερού. Η απόδοση κυμάνθηκε με χρήση KOH από 55-70% m/m, με χρήση NaOH από 50-75 % m/m και με χρήση CH₃ONa από 47-73% m/m με τη βέλτιστη ανάκτηση προϊόντος σε συμφωνία με την βέλτιστη αναλογία αιθανόλης: ελαίου: 12:1 για το KOH, 9:1 για τα NaOH, CH₃ONa. Υψηλότερη ανάκτηση έδωσε και η αναλογία 12:1 για το NaOH και η 6:1 για το CH₃ONa. Στην αναλογία 6:1 με χρήση KOH και NaOH η επαφή με το νερό οδήγησε σε ισχυρά γαλακτώματα καθώς ενδιάμεσα προϊόντα είχαν παραμείνει στην εστερική φάση και η ανάκτηση ήταν αρκετά χαμηλή.

Σογιέλαιο

Με βάση τα αποτελέσματα προηγούμενων ερευνών του εργαστηρίου οι βέλτιστες συγκεντρώσεις για FAEE από ηλιέλαιο ήταν 0,7% % m/m CH₃ONa και

0,4% % m/m NaOH οπότε έγινε χρήση αυτών καθώς και χρήση συγκέντρωσης 0,7% m/m KOH από τη βιβλιογραφία.

Στο σογιέλαιο πραγματοποιήθηκαν και οι δύο τεχνικές εξευγενισμού εκτενώς, για όλους τους χρησιμοποιούμενους καταλύτες και αναλογίες αιθανόλης: ελαίου.

Όσον αφορά τα προϊόντα στα οποία πραγματοποιήθηκε υγρός εξευγενισμός οι πιο αποτελεσματικοί καταλύτες ήταν το CH_3ONa και το NaOH τα οποία έδωσαν προϊόντα με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε εστέρες και έφτασαν την προδιαγραφή από την αναλογία 9:1. Η χρήση KOH έδωσε περιεκτικότητα σε εστέρες εντός προδιαγραφών μόνο για την αναλογία 12:1. Η μέγιστη περιεκτικότητα σε εστέρες από σογιέλαιο πραγματοποιήθηκε με καταλύτες το CH_3ONa και το NaOH και στα προϊόντα στα οποία πραγματοποιήθηκε ξηρός εξευγενισμός.

Στον πίνακα 4-2 φαίνεται πως η βέλτιστη αναλογία με υγρό εξευγενισμό για το CH_3ONa είναι η 9:1 που έδωσε 97,96% περιεκτικότητα σε εστέρες, η βέλτιστη αναλογία για το KOH ήταν η 12:1 που έδωσε 96,68% περιεκτικότητα σε εστέρες και η βέλτιστη αναλογία για το NaOH η 12:1 (97,79% περιεκτικότητα σε εστέρες). Η καλύτερη μετατροπή τριγλυκεριδίων σογιέλαιου σε FAEE πραγματοποιήθηκε με καταλύτη CH_3ONa σε αναλογία 9:1.

Στα προϊόντα με ξηρό εξευγενισμό η βέλτιστη περιεκτικότητα σε εστέρες παρατηρήθηκε για το CH_3ONa στην 9:1 (97,96% περιεκτικότητα σε εστέρες), για το KOH στην 12:1 με 97,24% περιεκτικότητα σε εστέρες. Στην περίπτωση του NaOH η βέλτιστη απόδοση σε εστέρες διαφοροποιήθηκε στην τεχνική του ξηρού εξευγενισμού και επιτεύχθηκε σε αναλογία 9:1 (97,79% περιεκτικότητα σε εστέρες). Η καλύτερη μετατροπή τριγλυκεριδίων σογιέλαιου σε FAEE με ξηρό εξευγενισμό παρατηρήθηκε ξανά με καταλύτη CH_3ONa σε αναλογία 9:1. Επιπλέον, η μοριακή αναλογία 6:1 έδωσε προϊόντα με χαμηλή περιεκτικότητα σε εστέρες, κυρίως για τον ξηρό εξευγενισμό.

Οι τιμές της πυκνότητας των προϊόντων του ξηρού εξευγενισμού ήταν ελάχιστα υψηλότερες σε σύγκριση με αυτές του υγρού αλλά αποδεκτές και για τους τρεις καταλύτες και τις δύο τεχνικές εξευγενισμού. Η μεγαλύτερη πυκνότητα παρατηρήθηκε με καταλύτη 0,7% m/m KOH σε μοριακή αναλογία 6:1 και ήταν ίση με $0,8919 \text{ g/cm}^3$, αλλά εντός του ευρωπαϊκού προτύπου.

Το ιξώδες των προϊόντων με τη χρήση των καταλυτών ήταν γενικά εντός προδιαγραφών και για τις δύο τεχνικές εξευγενισμού με εξαίρεση την συγκέντρωση

0,7% m/m KOH σε αναλογία 6:1 με ξηρό εξευγενισμό (6,29 mm²/s), κάτι που είναι σε συμφωνία με την υψηλότερη πυκνότητά του (0,8919 g/cm³) και την χαμηλή απόδοση σε εστέρες (84,6%). Ο συνδυασμός αυτός μαρτυρά τη μη ολοκλήρωση της αντίδρασης και την ύπαρξη ενδιάμεσων προϊόντων στο τελικό (μονο-,δι- και τριγλυκερίδια). Υψηλό ιξώδες παρουσίασε και η συγκέντρωση 0,7% % m/m CH₃ONa σε αναλογία 6:1 (5,7629 mm²/s). Το μικρότερο ιξώδες καταγράφηκε με καταλύτη NaOH 0,4% m/m για μοριακή αναλογία αιθανόλης: έλαιο 9:1 με τιμή 4,61 mm²/s.

Οι τιμές του αριθμού οξύτητας ήταν για τα δείγματα FAEE από σογιέλαιο με με CH₃ONa και υγρό εξευγενισμό εντός προδιαγραφών.

Σε όλα τα δείγματα ικανοποιείται η θερινή προδιαγραφή για το CFPP (5 °C). Την χαμηλότερη τιμή παρουσίασε το προϊόν με συγκέντρωση 0,7% m/m KOH σε αναλογία 9:1 με ξηρό εξευγενισμό (-6 °C) που πληροί την προδιαγραφή για την χειμερινή περίοδο ενώ την υψηλότερη παρουσίασε η συγκέντρωση 0,7% % m/m CH₃ONa σε αναλογία 15:1 (5 °C). Η ύπαρξη ενδιάμεσων προϊόντων στο τελικό για την συγκέντρωση 0,7% m/m KOH σε αναλογία 6:1 με ξηρό εξευγενισμό υποδεικνύεται και από την ψηλή τιμή του CFPP (4 °C).

Η απόδοση σε προϊόν ήταν χαμηλότερη στα δείγματα με ξηρό εξευγενισμό για όλους τους καταλύτες και αυτό κρίνεται σημαντικό καθώς οι δύο μέθοδοι εξευγενισμού οδήγησαν σε προϊόντα με παραπλήσια περιεκτικότητα εστέρων. Η καλή διαλυτότητα που παρουσίασε το Na₂HPO₄ στους εστέρες οδήγησε σε σημαντική απώλεια προϊόντος για την απομάκρυνσή του. Η επαφή με το νερό, ιδίως στις βέλτιστες αναλογίες αιθανόλης: ελαίου φάνηκε ως πιο αποτελεσματική τεχνική για την απομάκρυνση επιμολύνσεων (92% m/m με χρήση υγρού εξευγενισμού έναντι 85% m/m με χρήση ξηρού εξευγενισμού για συγκέντρωση 0,7% m/m KOH σε αναλογία 12:1). Οι χαμηλότερες ανακτήσεις προϊόντος σημειώθηκαν και για τις δύο τεχνικές εξευγενισμού για την αναλογία 6:1.

Επιπλέον, κάποια δείγματα στα οποία ακολουθήθηκε η τεχνική του ξηρού εξευγενισμού εξετάστηκαν ως προς την συγκέντρωση αλκαλικών μετάλλων με ατομική απορρόφηση (AAS). Συγκεκριμένα, στα δείγματα 0,7% % m/m CH₃ONa και 0,4% % m/m NaOH με αναλογία 9:1 μετρήθηκαν 10 mg/kg Na και 12 mg/kg Na αντίστοιχα ενώ στο δείγμα με συγκέντρωση 0,7% m/m KOH σε αναλογία 12:1 μετρήθηκαν 8 mg/kg K. Και τα τρία δείγματα ξεπερνούν την προδιαγραφή EN 14214

για τα εμπορικά καύσιμα ($K+Na < 5 \text{ mg/kg}$).

Ηλιέλαιο

Με βάση τα αποτελέσματα προηγούμενων ερευνών του εργαστηρίου οι βέλτιστες συγκεντρώσεις για FAEE από ηλιέλαιο ήταν 0,7% % m/m CH_3ONa και 0,4% % m/m NaOH οπότε έγινε χρήση αυτών. Στη συνέχεια διερευνήθηκε η βέλτιστη συγκέντρωση KOH . Έγιναν δοκιμές με συγκεντρώσεις 0,5% m/m, 0,7% m/m και 1% m/m. Επιλέχθηκε ως βέλτιστη η 0,7% m/m καθώς η συγκέντρωση 1% m/m αποδείχθηκε υψηλή και οδήγησε σε σχηματισμό μεγάλων ποσοτήτων σαπώνων και γαλακτωμάτων και σε χαμηλή ανάκτηση προϊόντος, ενώ η 0,5% m/m οδήγησε σε χαμηλή περιεκτικότητα σε εστέρες (80%).

Στους αιθυλεστέρες από ηλιέλαιο πραγματοποιήθηκε υγρός εξευγενισμός με τη χρήση των τριών καταλυτών ενώ ξηρός εξευγενισμός μόνο στα δείγματα με χρήση CH_3ONa καθώς με τη χρήση 0,7% m/m KOH και 0,4% % m/m NaOH απαιτήθηκε μεγαλύτερος χρόνος ανάδευσης των FAEE με το Na_2HPO_4 ώστε το τελευταίο να συγκεντρώσει τις επιμολύνσεις. Στο τέλος το προσροφητικό υλικό διαλύθηκε εντελώς και η απομόνωσή του ήταν εξαιρετικά δύσκολη. Έτσι δεν συνεχίστηκε η παραγωγή FAEE από ηλιέλαιο με 0,7% m/m KOH και 0,4% % m/m NaOH με ξηρό εξευγενισμό.

Ο πιο αποτελεσματικός καταλύτης ήταν το CH_3ONa το οποίο έδωσε προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα σε εστέρες και εντός προδιαγραφών ήδη από την αναλογία 6:1. Η χρήση KOH έδωσε περιεκτικότητα σε εστέρες εντός προδιαγραφών μόνο για την αναλογία 12:1 ενώ η χρήση του NaOH έδωσε περιεκτικότητα σε εστέρες εντός προδιαγραφών για τις αναλογίες 9:1 και 12:1.

Στον πίνακα 4-3 φαίνεται πως η βέλτιστη αναλογία για το CH_3ONa είναι η 9:1 που έδωσε 97,83% περιεκτικότητα σε εστέρες Η βέλτιστη αναλογία για το KOH ήταν η 12:1 που έδωσε 97,6% περιεκτικότητα σε εστέρες ενώ για το NaOH η 9:1 (97,63% περιεκτικότητα σε εστέρες), όμοια συμπεριφορά με την περίπτωση του πυρηνέλαιου. Η καλύτερη μετατροπή τριγλυκεριδίων ηλιέλαιου σε FAEE πραγματοποιήθηκε με καταλύτη CH_3ONa σε αναλογία 9:1. Η βέλτιστη περιεκτικότητα σε εστέρες με χρήση CH_3ONa και ξηρό εξευγενισμό είναι 96,8% για αναλογία 9:1 και η μόνη εντός προδιαγραφών.

Η πυκνότητα όλων των δειγμάτων και με τις δύο τεχνικές εξευγενισμού ήταν

εντός του ευρωπαϊκού προτύπου που ορίζει εύρος 860-900 kg/m³ αλλά λίγο αυξημένη σε σχέση με τα δείγματα από σογιέλαιο. Οι τιμές της πυκνότητας εξαρτώνται από το προφίλ λιπαρών οξέων του ελαίου αλλά και από την ποιότητα του εξευγενισμού.

Το ιξώδες των προϊόντων με τη χρήση των καταλυτών κυμάνθηκε για το KOH από 4,53-4,84 mm²/s, για το NaOH από 4,58-4,77 mm²/s και για το CH₃ONa από 4,52-4,73 mm²/s και με τις δύο τεχνικές εξευγενισμού, όλα εντός προδιαγραφών. Το χαμηλότερο ιξώδες παρατηρήθηκε για την βέλτιστη αναλογία αιθανόλης: έλαιο που για το KOH είναι η 12:1 ενώ για το NaOH, CH₃ONa είναι η 9:1, αποτελέσματα που βρίσκονται ξανά σε συμφωνία με την περιεκτικότητα σε εστέρες. Το μικρότερο ιξώδες καταγράφηκε με καταλύτη CH₃ONa 0,7% m/m για μοριακή αναλογία αιθανόλης: έλαιο 9:1 με τιμή 4,52 mm²/s.

Οι τιμές του αριθμού οξύτητας ήταν για όλα τα δείγματα FAEE από ηλιέλαιο με υγρό εξευγενισμό εντός προδιαγραφών ενώ τις χαμηλότερες τιμές παρουσίασαν οι FAEE με χρήση CH₃ONa.

Οι πειραματικές τιμές του CFPP κυμάνθηκαν με χρήση KOH από -3 °C έως -1 °C, με χρήση NaOH από -6 °C έως -1 °C και με χρήση CH₃ONa από -12 °C έως -9 °C. Οι χαμηλότερες τιμές σημειώθηκαν στην αναλογία 9:1 για κάθε καταλύτη. Το CH₃ONa παρουσίασε κατώτερη τιμή και για αναλογία 12:1 και η χρήση του οδήγησε σε FAEE από ηλιέλαιο με τις καλύτερες ιδιότητες ψυχρή ροής που μαρτυρά σχεδόν την πλήρη μετατροπή σε εστέρες αλλά και τον καλό εξευγενισμό του προϊόντος. Η χρήση του CH₃ONa με την τεχνική ξηρού εξευγενισμού οδήγησε σε προϊόντα με τιμές CFPP -6 °C έως -5 °C. Στην περίπτωση λοιπόν του CH₃ONa ικανοποιείται η προδιαγραφή για την χειμερινή περίοδο (-5 °C) ενώ σε όλα τα δείγματα ικανοποιείται η θερινή προδιαγραφή (5 °C). Παρατηρήθηκε ξανά συσχέτιση (όχι απόλυτη) του ιξώδους με την τιμή CFPP. Οι τιμές CFPP των FAEE από ηλιέλαιο ήταν χαμηλότερες από αυτές του σογιέλαιου για τις ίδιες συνθήκες. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το διαφορετικό προφίλ λιπαρών οξέων των δύο ελαίων.

Η απόδοση σε προϊόν για τον υγρό εξευγενισμό κυμάνθηκε με χρήση KOH και NaOH από 65-80% m/m και με χρήση CH₃ONa από 81-86% m/m με τη βέλτιστη ανάκτηση προϊόντος για αναλογία αιθανόλης: ελαίου 9:1 για το KOH και τα NaOH, CH₃ONa. Υψηλότερη ανάκτηση έδωσε και η αναλογία 9:1 για το CH₃ONa. Στην αναλογία 15:1 με χρήση CH₃ONa και NaOH η ύπαρξη γλυκερόλης στην εστερική

φάση δημιούργησε γαλακτώματα κατά την επαφή με το νερό και μείωσε την ανάκτηση. Οι απώλειες συνεπώς στους FAEE από ηλιέλαιο ήταν μεγαλύτερες με χρήση των υδροξειδίων των μετάλλων και σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία καθώς και μεγαλύτερες σε σχέση με τους FAEE από σογιέλαιο για τις ίδιες συνθήκες. Το τελευταίο σχετίζεται με το διαφορετικό προφίλ λιπαρών οξέων των δύο ελαίων, ιδιαίτερος το βαθμό ακορεστότητας μιας που το νερό είναι ένα πολικό μέσο εξευγενισμού. Στον ξηρό εξευγενισμό με χρήση καταλύτη CH_3ONa οι απώλειες ήταν μεγαλύτερες και η απόδοση σε προϊόν ήταν 75-78% m/m με βέλτιστη απόδοση για τις αναλογίες 9:1,12:1.

4.3 Συμπεράσματα

Η παραγωγή FAEE με αντίδραση δύο σταδίων μετεστεροποίησης παρουσίασε χαμηλότερο κόστος έναντι της διεργασίας ενός σταδίου με βάση προηγούμενες έρευνες του εργαστηρίου: ο χρόνος της αντίδρασης μειώθηκε από 2,5h σε 2h, ευκολότερος εξευγενισμός με δημιουργία λιγότερων γαλακτωμάτων καθώς και παράλειψη του στάδιου της αφαίρεσης της αιθανόλης πριν την πραγματοποίηση των εκπλύσεων με νερό. Τέλος στην αντίδραση δύο σταδίων με ηλιέλαιο απαιτήθηκε μικρότερη αναλογία αιθανόλης με χρήση καταλύτη 0,7% m/m CH_3ONa (6:1) έναντι της αντίδρασης μονού σταδίου (8:1) και για την λήψη προϊόντος εντός ευρωπαϊκών προδιαγραφών.

Η σύγκριση των βασικών ομογενών καταλυτών υδροξειδίων των μετάλλων και αλκοξειδίων των μετάλλων (KOH , NaOH , CH_3ONa) σε εδάδιμα έλαια (πυρηνέλαιο, ηλιέλαιο, σογιέλαιο) έδειξε διαφορετική βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη για την παραγωγή FAEE σε κάθε έλαιο. Η πρώτη ύλη παίζει σημαντικό ρόλο στην αντίδραση μετεστεροποίησης με αιθανόλη.

Για το ηλιέλαιο οι βέλτιστες συγκεντρώσεις καταλύτη ήταν 0,7% m/m KOH , 0,7% m/m CH_3ONa και 0,4% m/m NaOH . Η βέλτιστη μοριακή αναλογία αιθανόλης: έλαιο για τα FAEE με καταλύτη CH_3ONa και NaOH ήταν 9:1 και για τους FAEE με καταλύτη KOH ήταν 12:1. Οι καλύτερες φυσικοχημικές ιδιότητες για FAEE από ηλιέλαιο, με ιδιαίτερος χαμηλές τιμές CFPP λήφθηκαν με χρήση 0,7% m/m CH_3ONa (-12 °C έως -9 °C). Η χρήση του καταλύτη CH_3ONa έδωσε προϊόν εντός προδιαγραφής ήδη από την μοριακή αναλογία 6:1.

Για το σογιέλαιο με χρήση ίδιας συγκέντρωσης καταλυτών 0,7% m/m KOH, 0,7% m/m CH₃ONa και 0,4% m/m NaOH η βέλτιστη αναλογία με υγρό εξευγενισμό για το CH₃ONa είναι η 9:1, η βέλτιστη αναλογία για το KOH ήταν η 12:1 ενώ για το NaOH η 12:1. Η καλύτερη μετατροπή τριγλυκεριδίων σογιέλαιου σε FAEE πραγματοποιήθηκε με καταλύτη CH₃ONa σε αναλογία 9:1. Οι αποδόσεις σε τελικό προϊόν ήταν υψηλότερες στους FAEE σογιέλαιου σε σχέση με τους FAEE ηλιέλαιου για τις ίδιες συνθήκες δείχνοντας το σημαντικό ρόλο της σύστασης του ελαίου στην παραγωγή των FAEE.

Όσον αφορά το πυρηνέλαιο, οι βέλτιστες συγκεντρώσεις καταλύτη ήταν υψηλότερες με 0,75% m/m KOH, 0,7% m/m CH₃ONa και 0,7% m/m NaOH. Η βέλτιστη μοριακή αναλογία αιθανόλης: έλαιο για τους FAEE με καταλύτη CH₃ONa και NaOH ήταν 9:1 και για τους FAEE με καταλύτη KOH ήταν 12:1. Πιο ικανοποιητικές ιδιότητες παρουσίασαν οι FAEE με χρήση CH₃ONa και NaOH που σημείωσαν υψηλή περιεκτικότητα σε εστέρες (97,5% m/m και 97,84% m/m αντίστοιχα) από μικρότερη αναλογία (9:1) παρότι οδήγησαν σε χαμηλή απόδοση σε προϊόν (73% m/m και 75 % m/m αντίστοιχα).

Πραγματοποιήθηκε προσπάθεια βελτίωσης της απόδοσης σε προϊόν μέσω της ξηρής τεχνικής εξευγενισμού με χρήση όξινου φωσφορικού νατρίου (Na₂HPO₄) για τη μείωση της δημιουργίας σαπώνων και γαλακτωμάτων που δημιουργούνται κατά την επαφή με το νερό στον υγρό εξευγενισμό. Στόχος ήταν επίσης η μείωση του όγκου των αποβλήτων και του κόστους της διεργασίας (νερό, ενέργεια για θέρμανση). Το προσροφητικό δοκιμάστηκε σε σογιέλαιο και ηλιέλαιο και οι παραγόμενοι FAEE με την τεχνική του ξηρού εξευγενισμού είχαν παραπλήσιες ιδιότητες με τους FAEE με την τεχνική του υγρού εξευγενισμού.

Στο σογιέλαιο η βέλτιστη απόδοση σε εστέρες παρατηρήθηκε για την ίδια μοριακή αναλογία αιθανόλης για τους καταλύτες CH₃ONa, KOH (9:1,12:1 αντίστοιχα) ανεξάρτητα από την τεχνική εξευγενισμού που ακολούθησε. Στην περίπτωση όμως του καταλύτη NaOH φάνηκε ότι η βέλτιστη απόδοση σε εστέρες διαφοροποιήθηκε ανάλογα με την τεχνική εξευγενισμού που χρησιμοποιήθηκε: 12:1 στην περίπτωση του υγρού εξευγενισμού και 9:1 στην περίπτωση του ξηρού. Το προϊόν με καταλύτη 0,7% m/m KOH σε αναλογία 6:1 με ξηρό εξευγενισμό δεν ήταν αποδεκτό σύμφωνα με το πρότυπο EN 14214.

Η χρήση του συγκεκριμένου προσροφητικού για τον εξευγενισμό των FAEE δεν

μείωσε το κόστος της διεργασίας καθώς εμφάνισε καλή διαλυτότητα στους εστέρες και δεν ήταν δυνατή η επαναχρησιμοποίηση του.

Η χρήση του Na_2HPO_4 συνέβαλε στην παραμονή ιχθών καλίου και νατρίου στους παραγόμενους FAEE, οδηγώντας σε συγκεντρώσεις εκτός του ορίου που προβλέπεται από το EN 14214 ($\text{K}+\text{Na}<5\text{mg/kg}$) και δεν κρίνεται αποτελεσματικό στην αφαίρεση ιχθών καταλύτη.

Οι βέλτιστες φυσικοχημικές ιδιότητες επιτεύχθηκαν μέσω του υγρού εξευγενισμού.

Οι βέλτιστες συνθήκες που βρέθηκαν μπορούν να μεταβληθούν εύκολα ανάλογα με την ποιότητα των πρώτων υλών (χρησιμοποιούμενο έλαιο, καθαρότητα αντιδραστηρίων), την προσοχή του ερευνητή κατά την διεξαγωγή της αντίδρασης και το στάδιο του εξευγενισμού καθώς η διεργασία κρίνεται ευαίσθητη, γεγονός που δικαιολογεί την μη εφαρμογή της σε βιομηχανικό επίπεδο.

4.4 Δυσκολίες κατά τη χρήση της αιθανόλης

Η χρήση της αιθανόλης σε σχέση με τη μεθανόλη έχει αρκετές δυσκολίες, αλλά σίγουρα όχι αξεπέραστες. Η πρώτη και σημαντικότερη δυσκολία με την χρήση της αιθανόλης ως αλκοόλη στη μετεστεροποίηση είναι η μεγάλη διαλυτότητα που έχει στους αιθυλεστέρες και τη γλυκερίνη. Κατά το διαχωρισμό των φάσεων, μάλιστα, στην αναλογία 6:1 από σογιέλαιο προέκυψε μονοφασικό μίγμα καθώς ένα μεγάλο ποσοστό της γλυκερίνης συγκρατείται από την εστερική φάση. Η μεγάλη διαλυτότητα στη φάση της γλυκερίνης μειώνει το ιξώδες της και γίνεται ίσως πιο εύκολα διαχειρίσιμη, αλλά η διαλυτότητα στη φάση του εστέρα δημιουργεί μόνο προβλήματα. Κατά την βιβλιογραφία, η επιλογή της λήψης της αιθανόλης από το αντιδρών μίγμα και η δημιουργία περισσότερο διακριτών φάσεων κατά το διαχωρισμό ή η προσθήκη νερού όπως στη μεθανόλη και ο μετέπειτα διαχωρισμός, δεν φαίνεται να είναι τόσο σαφής όπως στην περίπτωση της μεθανόλης.

Κι αυτό γιατί η δεύτερη δυσκολία που παρουσιάζει η αιθανόλη σε σχέση με τη μεθανόλη είναι το αζεότροπο μίγμα που παρουσιάζει με το νερό. Το αζεότροπο μίγμα βρίσκεται στην αναλογία 95,63% αιθανόλη και 4,37% νερό (m/m). Η αιθανόλη έχει σημείο βρασμού $78,4^\circ\text{C}$ και το νερό έχει σημείο βρασμού 100°C αλλά το αζεότροπο έχει σημείο βρασμού $78,2^\circ\text{C}$. Η σημασία της καθαρότητας της

αιθανόλης στη μετεστεροποίηση είναι δεδομένη. Για την ανάκτηση της αιθανόλης και την επίτευξη μιας καθαρότητας της τάξης του 99%, η απλή απόσταξη δεν αρκεί. Απόσταξη υπό κενό, χημικός διαχωρισμός ή και διαχωρισμός με μεμβράνες είναι απαραίτητος. Αυτό όμως συνεπάγεται μεγαλύτερο κόστος εξοπλισμού και λειτουργικών εξόδων για μια μονάδα παράγωγης βιοντίζελ.

Τελευταία, αλλά εξίσου μεγάλη δυσκολία είναι η δημιουργία γαλακτωμάτων κατά το χειρισμό των αιθυλεστέρων με το νερό, κατά την διάρκεια των εκπλύσεων. Επιβάλλεται μια πιο ομαλή ανάδευση κατά την αρχική ανάμιξη του νερού με το βιοντίζελ. Στην Εικόνα 3-3 μπορούν να φανούν τα γαλακτώματα αυτά. Για την παραγωγική μονάδα αυτό συνεπάγει τη χρήση διαφόρων υγρών και αλάτων για τη διασπορά του γαλακτώματος, άρα και ένα πρόσθετο λειτουργικό κόστος.

4.5 Θέματα αειφορίας

Το σημαντικότερο θέμα όσον αφορά τη χρήση της αιθανόλης έχει να κάνει με την παραγωγή της από ένα τελείως ανανεώσιμο τρόπο που είναι η καλλιέργεια φυτών και η αλκοολική ζύμωση. Τέτοια φυτά είναι το ζαχαροκάλαμο, το ζαχαρότευτλο και το σιτάρι. Η κύρια παράγωγή της μεθανόλης είναι από φυσικό αέριο και νερό. Το φυσικό αέριο είναι ορυκτό καύσιμο. Το βιοντίζελ, ως ανανεώσιμο καύσιμο, προϋποθέτει την παράγωγή από φυτά και καλλιέργειες, που η ανάπτυξη τους στηρίζεται στην ηλιακή ακτινοβολία.

Ένα ακόμα βασικό θέμα είναι αυτό των τροφίμων έναντι των καυσίμων. Σύμφωνα με μία ανάλυση του διεθνούς ινστιτούτου έρευνας τροφίμων (IFPRI) η βιοενέργεια είναι υπεύθυνη για ένα ποσοστό της παγκόσμιας αύξησης της τιμής των δημητριακών και του αραβοσίτου ανάμεσα στο 2000 και το 2007. Οι επιστήμονες διερεύνησαν τις πιθανές απώλειες φυσικού περιβάλλοντος και βιοποικιλότητας που μπορούν να προκύψουν από μία παγκόσμια αύξηση στην παραγωγή βιοντίζελ για την κάλυψη των μελλοντικών απαιτήσεων (εκτιμώμενων κατά 277 εκ. τόνων ανά χρόνο μέχρι το 2050) και εκτίμησαν σημαντικές αυξήσεις στις καλλιεργούμενες εκτάσεις για όλες τις κύριες τροφοδοσίες βιοντίζελ, συμπεριλαμβανομένης της σόγιας στις ΗΠΑ, του ηλίανθου στη Ρωσία, της ελαιοκράμβης στην Κίνα και του φοινικέλαιου στη Μαλαισία.

Οι τιμές του καλαμποκιού και του σιταριού βέβαια παρέμειναν σταθερές κατά την περίοδο του 1996 με 2006 ακολουθούμενη από μία απότομη αύξηση την επόμενη διετία και μείωση την επόμενη χρονιά στα προηγούμενα επίπεδα. Αυτό αποδεικνύει

ότι η τιμή των τροφίμων είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ανάπτυξη της τιμής του ακατέργαστου ελαίου. Επιπλέον οι επιστήμονες απέδειξαν ότι η παραγωγή βιοντίζελ έχει μέτρια επίδραση στις τιμές των τροφίμων.

Τα προβλήματα που σχετίζονται με την χρήση της γης για την παραγωγή βιοντίζελ και αιθανόλης έχουν ποικίλες λύσεις. Καταρχήν μπορεί να γίνει χρήση βέλτιστων μιγμάτων βιοντίζελ. Για παράδειγμα η χρήση φοινικέλαιου που είναι σε περίσσεια σε κάποιες χώρες σε συνδυασμό με το *Jatropha* που διερευνάται εκτενώς σε άλλες χώρες θα δώσει ένα τελικό προϊόν με βελτιωμένες ιδιότητες που πιθανώς είναι το βέλτιστο μείγμα για την Ασιατική ενεργειακή ασφάλεια. Επίσης μπορεί να γίνει ανάπτυξη πόρων που απαιτούν λιγότερη καλλιεργήσιμη γη όπως τα μικροάλγη και το ξύλο καθώς και των διεργασιών για την μετατροπή αυτών των πόρων σε υγρά καύσιμα. Η χρήση μη κατάλληλης γης για καλλιέργεια τροφίμων μπορεί να κάνει την παραγωγή βιοντίζελ περισσότερο περιβαλλοντικά αειφόρα. Τέλος, θεωρείται απαραίτητη η ανάπτυξη κωδίκων δεοντολογίας και πολιτικών που διαβεβαιώνουν ότι η παραγωγή βιοντίζελ είναι περιβαλλοντικά φιλική και δεν έρχεται σε αντίθεση με την ασφάλεια των τροφίμων.