



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Παραγωγή και Αξιολόγηση Αιθυλεστέρων Λιπαρών Οξέων από Χρησιμοποιημένα Τηγανέλαια



ΡΟΥΣΣΟΥ ΓΕΩΡΓΙΑ

Επιβλέπων αναπλ. Καθηγητής : ΚΑΡΩΝΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2017

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Παραγωγή και Αξιολόγηση Αιθυλεστέρων Λιπαρών Οξέων από Χρησιμοποιημένα Τηγανέλαια» εκπονήθηκε κατά το εαρινό ακαδημαϊκό εξάμηνο του 2017 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. Καρώνη Δημήτριο για την ανάθεση της εργασίας αυτής και την καθοριστική συμβολή του στην ολοκλήρωσή της.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερω τον Δρ. Αναστόπουλο Γεώργιο για το επιστημονικό υπόβαθρο που μου προσέφερε από την αρχή της εκπόνησης της εργασίας και για την πολύτιμη καθοδήγηση που μου προσέφερε συμβάλλοντας τα μέγιστα στην ολοκλήρωσή της.

Τις ευχαριστίες μου θα ήθελα να δώσω στον Δρ. Ντόντο Γεώργιο για την βοήθεια και την στήριξή τους σε αυτήν την προσπάθεια προσφέροντάς μου συνεχώς νέες ιδέες και πολύτιμες συμβουλές.

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

Ρούσσου Γεωργία

Αθήνα, Ιούνιος 2017

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η αντίδραση της αιθανόλυσης παρουσία στερεού καταλύτη. Έγινε σύνθεση 4 διαφορετικών καταλυτών CaO μέσω πύρωσης κελύφους αυγών, CaO/SrO μέσω σχηματισμού, ανάμειξης και πύρωσης στους $380\text{ }^\circ\text{C}$ των αντίστοιχων νιτρικών αλάτων, CaO μέσω υγρής εναπόθεσης στους πόρους φορέα MgO και K_2O μέσω εναπόθεσης και καταβύθισης σε CaO από πύρωση κελύφους αυγών. Οι καταλύτες αυτοί δοκιμάστηκαν στην ίδια τροφοδοσία τηγανέλαιου με μεγάλο ασαπωνοποίητο μέρος λόγω μακροχρόνιας αποθήκευσης. Έγινε σύγκριση των καταλυτών ως προς το χρόνο αντίδρασης, την αναλογία αιθανόλης: τηγανέλαιου και κινηματικού ιξώδους του βιοντήζελ.

Αποδείχθηκε ότι το μικτό οξείδιο CaO/SrO επιτυγχάνει μέγιστη μετατροπή, άρα ελάχιστο κινηματικό ιξώδες, για αναλογία αιθανόλη: τηγανέλαιο ίση με 14,86:1, συγκέντρωση καταλύτη 1,83 % κ.β. και χρόνο αντίδρασης 179,76 λεπτά. Η βέλτιστη τιμή ιξώδους που επιτεύχθηκε είναι ίση με 5,095 cSt. Επιπρόσθετα, μελετήθηκε η αντικατάσταση του θειικού οξέος από ιοντοεναλλακτική ρητίνη Amberlyst CSP3 κατά την αντίδραση της εστεροποίησης. Διαπιστώθηκε ότι σε 5 ώρες ο αριθμός οξύτητας μεταβάλλεται από 5,33 σε 3,86 για αναλογία αιθανόλης: τηγανέλαιου ίση με 20:1 και συγκέντρωση καταλύτη ίση με 12% κ.β.

Τέλος, ο καταλύτης CaO/SrO χρησιμοποιήθηκε στις βέλτιστες συνθήκες αναλογία αιθανόλη: τηγανέλαιο ίση με 14,86:1, συγκέντρωση καταλύτη 1,83 % κ.β. και χρόνο αντίδρασης 179,76 λεπτά για τη μετεστεροποίηση μίγματος 90 %κ.β. εξευγενισμένο ηλιέλαιο και 10% κ.β. τηγανέλαιο με μεγάλο ασαπωνοποίητο μέρος. Υπολογίστηκε το ιξώδες του μίγματος ίσο με 4,64 cSt κάτω από το μέγιστο όριο που επιβάλλεται από την ευρωπαϊκή προδιαγραφή.

Abstract

In this thesis, transesterification in the presence of ethanol and a solid heterogeneous catalyst is studied. A feed of waste cooking oil, stocked during a long period in the laboratory is subjected to ethanolysis in the presence of 4 different catalysts. The first catalyst is CaO synthesized by calcination of egg shells. The second catalyst is a mixed oxide CaO / SrO which was formed by mixing and sintering at 380 °C the corresponding nitrates. The 3rd catalyst is formed by the method of wet deposition of CaO inside the porous of MgO. The 4th catalyst is formed with the method deposition and precipitation of K₂O in the presence of UREA inside the porous and on the surface of CaO derived from calcination of egg shells. The catalysts were compared to the reaction time, the ethanol: waste cooking oil (WCO) ratio and the kinematic viscosity of biodiesel produced.

It was proved that the mixed oxide of CaO / SrO achieves maximum conversion, thus minimal kinematic viscosity of biodiesel for ethanol: WCO ratio of 14.86: 1, catalyst concentration of 1.83 wt% and reaction time of 179.76 minutes. The optimum viscosity value obtained is 5,095 cSt. Additionally, the substitution of sulfuric acid from Amberlyst CSP3 ion exchange resin during the esterification reaction was studied. It was found that within 5 hours the Acid Value varied from 5.33 to 3.86 for ethanol: WCO ratio of 20: 1 and a catalyst concentration of 12 wt%.

Finally, the CaO / SrO catalyst was used in the optimal conditions ratio ethanol: WCO 14.86: 1, 1.83 wt% catalyst concentration and a reaction time of 179.76 minutes for the transesterification of a mixture made off 90%wt refined sunflower oil and 10% wt WCO with a large unsaponifiable matter. The viscosity of the mixture was calculated to be 4.64 cSt below the maximum limit imposed by the European Union.

1. Περιεχόμενα

1.	Θεωρητικό υπόβαθρο	8
1.1.	Τι είναι βιοκαύσιμα και τι είναι βιοντήζελ;.....	8
1.2.	Αγορά του βιοντήζελ.....	9
1.2.1.	Παραγωγή βιοντήζελ στην Ευρώπη το 2014	9
1.2.2.	Οικονομικά οφέλη από την παραγωγή βιοντήζελ	10
1.3.	Πρώτη ύλη	11
1.4.	Βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς.....	11
1.4.1.	Σύσταση βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς- Ζωικά λίπη, φυτικά έλαια.....	12
1.4.2.	Ακυλογλυκερόλες	13
1.4.3.	Ελεύθερα λιπαρά οξέα	14
1.4.4.	Παραδείγματα φυτικών ελαίων για την παραγωγή βιοντήζελ	16
1.4.5.	Άμεση χρήση φυτικών ελαίων στην αυτοκίνηση	19
1.5.	Μέθοδοι παραλαβής ελαίου από του σπόρους	20
1.5.1.	Παραλαβή με έκθλιψη.....	20
1.5.2.	Παραλαβή με εκχύλιση.....	21
1.6.	Βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς.....	23
1.6.1.	Μη εδώδιμα έλαια (Non edible oils)	23
1.6.2.	Χρησιμοποιημένα Βρώσιμα έλαια-Τηγανέλαια (Waste Cooking Oil)	24
1.7.	Σύγκριση ενεργειακού ισοζυγίου κύκλου ζωής 3 πρώτων υλών για την παραγωγή βιοντήζελ.....	25
1.7.1.	Πρώτος δείκτης σύγκρισης	27
1.7.2.	Δεύτερος δείκτης σύγκρισης	29
1.7.3.	Συμπέρασμα	30
1.8.	Χημική σύσταση τηγανέλαιων-Επίδραση της αποθήκευσης.....	30
1.8.1.	Επιδράσεις των υψηλών θερμοκρασιών του τηγανίσματος στη σύσταση του λαδιού 30	
1.8.2.	Ασαπνωποίητα συστατικά.....	36
1.8.3.	Επιδράσεις της μακροχρόνιας αποθήκευσης στη σύσταση.....	37
1.9.	Συμπέρασμα για την πρώτη ύλη της διπλωματικής εργασίας.....	40
2.	Εξευγενισμός ελαίου	41
2.1.	Απομάκρυνση στερεών/αδιάλυτων προσμίξεων (για τηγανέλαια).....	41
2.2.	Εξευγενισμός από διαλυτές προσμίξεις	42
2.3.	Εστεροποίηση	42
3.	Μετεστεροποίηση-Παραγωγή βιοντήζελ.....	43
3.1.	Γενική αντίδραση	43

3.2.	Επιλογή αλκοόλης για μετεστεροποίηση	43
3.2.1.	Μειονεκτήματα της μεθανόλης.....	44
3.2.2.	Πλεονεκτήματα της αιθανόλης.....	44
3.2.3.	Πλεονεκτήματα των αιθυλεστέρων σε σχέση με τους μεθυλεστέρες.....	44
3.3.	Παραγωγή βιοαιθανόλης	45
3.3.1.	Πρώτες ύλες.....	45
3.3.2.	Μέθοδος παραγωγής	45
3.4.	Είδη μετεστεροποίησης.....	46
3.4.1.	Με βάση τη μορφή του καταλύτη	47
3.4.2.	Με βάση τις ιδιότητες του καταλύτη	47
3.5.	Στάδια ετερογενούς κατάλυσης	48
3.5.1.	Μετεστεροποίησης σε επιφάνεια βασικού στερεού καταλύτη.....	48
3.6.	Παρεμποδιστική αντίδραση σαπωνοποίησης στερεού βασικού καταλύτη CaO.....	50
4.	Στερεοί καταλύτες	50
4.1.	Όξινοι καταλύτες (για εστεροποίηση και μετεστεροποίηση)	50
4.1.1.	Όξινοι καταλύτες για εστεροποίηση	51
4.2.	Βασικοί καταλύτες (κυρίως για μετεστεροποίηση)	52
4.3.	Επιφανειακή αλκαλικότητα των μεταλλικών οξειδίων των αλκαλικών γαιών.....	54
4.3.1.	Ορισμός αλκαλικότητας στερεών καταλυτών	54
4.3.2.	Ένταση της βασικότητας ενός πεδίου	54
4.4.	Μέθοδοι σύνθεσης MgO, CaO και SrO.....	55
4.4.1.	Οξείδιο του μαγνησίου (MgO).....	55
4.4.2.	Οξείδιο του ασβεστίου (CaO)	56
4.4.3.	Οξείδιο του στροντίου (SrO).....	57
4.4.4.	Συνθήκες πύρωσης και σύνθεσης CaO, SrO	57
4.4.5.	Αποτελέσματα αστοχίας στη σύνθεση του καταλύτη.....	58
4.5.	Ανάλυση της επιφάνειας ενός στερεού καταλύτη.....	59
4.5.1.	Περιγραφή της επιφάνειας του MgO	59
4.6.	Μέθοδοι σύνθεσης στερεών καταλυτών	60
4.6.1.	Υγρός και Ξηρός Εμποτισμός (Wet and Dry Impregnation).....	60
4.6.2.	Εναπόθεση – Καταβύθιση (Deposition – Precipitation)	61
4.7.	Θερμοκρασία κατεργασίας στερεού καταλύτη.....	61
4.8.	Σύγκριση μεταξύ των οξειδίων των αλκαλικών γαιών	62
4.8.1.	Διαλυτότητα, ενεργή επιφάνεια, διάσταση ανθρακικών αλάτων, βασικότητα	62
4.8.2.	Εξάρτηση της ενεργούς επιφάνειας από την πρώτη ύλη.....	63

4.8.3.	Αποτελέσματα ανάλυσης με θερμικές μεθόδους προσροφημένων ανιχνευτών μορίων (TPD).....	64
4.9.	Αξιολόγηση των 3 ετερογενών καταλυτών CaO, SrO, MgO στην μετεστεροποίηση	65
5.	Εξευγενισμός αιθυλεστέρων	66
5.1.	Διαχωρισμός γλυκερινικής φάσης μεταξύ των 2 σταδίων μετεστεροποίησης μέσω βαρύτητας.....	66
5.2.	Διαχωρισμός με μέθοδο συνένωσης σταγονιδίων ‘coalescence’	66
5.3.	Απομάκρυνση αιθανόλης και υγρασίας.....	68
6.	Πειραματική διαδικασία.....	69
6.1.	Φιλτράρισμα λαδιού	70
6.1.1.	Πρώτες ύλες.....	70
6.1.2.	Εξοπλισμός.....	70
6.1.3.	Διαδικασία	70
6.2.	Υπολογισμός Αριθμού Οξύτητας και περιεκτικότητας σε FFA.....	70
6.2.1.	Πρώτες ύλες.....	70
6.2.2.	Εξοπλισμός.....	71
6.2.3.	Διαδικασία	71
6.2.4.	Υπολογισμός Αριθμού Οξείδωσης και %FFA -Μαθηματικές σχέσεις	71
6.3.	Υπολογισμός ιξώδους λαδιού.....	72
6.3.1.	Εξοπλισμός.....	72
6.3.2.	Αρχή λειτουργίας συσκευής	72
6.3.3.	Διαδικασία μέτρησης.....	73
6.3.4.	Πειραματικά αποτελέσματα ιξώδους και ΑΟ τηγανέλαιων.....	73
6.4.	Εστεροποίηση τηγανέλαιων-Μείωση FFA%.....	74
6.4.1.	Ομογενής εστεροποίηση σε όξινο περιβάλλον	74
6.4.2.	Εξευγενισμός προϊόντος ομογενούς εστεροποίησης.....	77
6.4.3.	Σύγκριση ομογενούς και ετερογενούς εστεροποίησης.....	82
6.4.4.	Γαλλία- Γλυκερόλυση σε χαμηλή θερμοκρασία	83
6.4.5.	Τελικά συμπεράσματα εστεροποίησης- γλυκερόλυσης	85
6.5.	Μετεστεροποίηση με ομογενή καταλύτη- Πειραματική διαδικασία	85
6.5.1.	1 ^ο πείραμα με υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) – Βρώσιμα έλαια	87
6.5.2.	2 ^ο πείραμα με υδροξείδιο του καλίου (KOH) – Βρώσιμα έλαια.....	88
6.6.	Σύνθεση στερεών καταλυτών	91
6.6.1.	. Σύνθεση αιθοξειδίου του ασβεστίου	91
6.6.2.	Σύνθεση μικτού οξειδίου CaO/SrO- Κύριος καταλύτη των πειραμάτων μας	92

6.6.3.	Σύνθεση καταλύτη CaO με φορέα MgO-Στηριζόμενος καταλύτης. (Μέθοδος υγρού εμποτισμού).....	96
6.6.4.	Σύνθεση CaO από κέλυφος αυγών- Πείραμα στη Γαλλία	96
6.6.5.	Σύνθεση καταλύτη K ₂ O/Eggshells (Εναπόθεση – Καταβύθιση)	97
6.7.	Μετεστεροποίηση με στερεό καταλύτη και εξευγενισμός βιοντήζελ	98
6.7.1.	Μετεστεροποίηση με καταλύτη CaO από κέλυφος αυγών-Πείραμα Γαλλίας.....	99
6.7.2.	Γενική διαδικασία μετεστεροποίησης με στερεό καταλύτη και εξευγενισμός	103
6.7.3.	Μετεστεροποίηση με καταλύτη CaO σε φορέα MgO	107
6.7.4.	Μετεστεροποίηση με καταλύτη K ₂ O σε φορέα CaO από κέλυφος αυγών.	108
6.7.5.	Μετεστεροποίηση με μεικτό καταλύτη CaO/SrO.....	108
6.8.	Σύγκριση όλων των αποτελεσμάτων των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν.....	111
6.8.1.	Παραγωγή βιοντήζελ από σπορέλαιο με 3 διαφορετικούς καταλύτες	111
6.8.2.	Παραγωγή βιοντήζελ από τηγανέλαιο 5 ετών με 4 διαφορετικούς καταλύτες.....	111
6.8.3.	Μετατροπή τηγανέλαιου με CaO από κέλυφος αυγών (Γαλλία) και CaO/SrO	113
6.9.	Στατιστική ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων-Αποτελέσματα	114
6.9.1.	CaO/SrO-Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης	114
6.9.2.	Βέλτιστες τιμές παραμέτρων για ύψιστη τιμή του Yield % για τον καταλύτη CaO/SrO	118
6.10.	Ανάλυση αποτελεσμάτων σε GC χρωματογράφο	119
6.11.	Μίγμα ηλιέλαιου/τηγανέλαιου 5 ετών στις βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης	120
7.	Συμπεράσματα.....	121
8.	ANNEX 1: Μέθοδοι χαρακτηρισμού των ελαίων και του βιοντήζελ.....	122
8.1.	Ευρωπαϊκές προδιαγραφές μεθυλεστέρων	122
8.2.	Ιξώδες.....	122
8.2.1.	Μονάδα μέτρησης	123
8.2.2.	Χαρακτηριστικά συσκευής.....	123
8.3.	Περιεχόμενο σε ανόργανα συστατικά.....	123
8.4.	Περιεκτικότητα σε αλκαλικά μέταλλα Na και K	124
8.5.	Περιεκτικότητα σε νερό	124
8.6.	Αριθμός ιωδίου.....	124
8.7.	Αριθμός Οξύτητας.....	124
8.8.	Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου	124
9.	ANNEX 2: Χαρακτηρισμός ετερογενών καταλυτών.....	125
9.1.	Τιτλοδότηση.....	125
9.2.	Φασματοσκοπικές μέθοδοι XPS και EPR.....	126
9.3.	Υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR) προσροφημένων μορίων ανιχνευτών.....	127

9.3.1.	Αποτελέσματα IR για ενεργοποιημένο CaO του εμπορίου	128
9.4.	Θερμική μέθοδος προσροφημένων ανιχνευτών μορίων (TPD)	128
9.5.	Επιφάνεια, όγκος πόρων και κατανομή μεγέθους πόρων	128
9.6.	Πραγματική πυκνότητα καταλύτη	129
9.7.	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	129
9.8.	Στοιχειακή ανάλυση	129
9.9.	Περίθλαση ακτινών X- XRD	130
10.	ANNEX 3: Θεωρητικό υπόβαθρο για στατιστικό μοντέλο ανάλυσης πειραματικών αποτελεσμάτων	131
10.1.	Στατιστική ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων	131
10.1.1.	1 ^{ος} έλεγχος: Έλεγχος της σηματικότητας της τιμής F του πίνακα ANOVA (Analysis of Variance)	132
10.1.2.	2 ^{ος} έλεγχος: Καταλληλότητα του τετραγωνικού παλινδρομικού μοντέλου-R ²	133
10.1.3.	3 ^{ος} έλεγχος: Έλεγχος της σημαντικότητας του σταθερού όρου	133
10.1.4.	4 ^{ος} έλεγχος: Έλεγχος αυτοσυσχέτισης (autocorrelation)	133
10.1.5.	5 ^{ος} έλεγχος: Έλεγχος της συγραμμικότητας-πολυσυγγραμμικότητας	133
11.	Βιβλιογραφία	134

1. Θεωρητικό υπόβαθρο

Η θαυμαστή ανάπτυξη της βιομηχανίας βιοκαυσίμων χρονολογείται από τα τέλη της δεκαετίας του 1970. Η ανάγκη για αναζήτηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας προκειμένου να αντιμετωπιστεί η παγκόσμια έλλειψη ορυκτών καυσίμων ήταν σημαντική.

1.1. Τι είναι βιοκαύσιμα και τι είναι βιοντήζελ;

Σαν βιοκαύσιμα χαρακτηρίζονται όλα τα στερεά, υγρά και αέρια καύσιμα που προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές (φυτά, βιομάζα κλπ.). Τα πλέον διαδεδομένα βιοκαύσιμα που αντικαθιστούν τα συμβατικά είναι τα εξής:

- 1) Το βιοαέριο (μεθάνιο) που παράγεται από την αποσύνθεση οργανικών αποβλήτων.
- 2) Τα υπολείμματα γεωργικών καλλιεργειών και δασικών προϊόντων (βιομάζα).
- 3) Η βιοαιθανόλη που παράγεται από φυτά σακχαρούχα, κυτταρινούχα και αμυλούχα με αλκοολική ζύμωση. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ανάμιξη με την βενζίνη στους υπάρχοντες βενζινοκινητήρες μετά από ελάχιστες ή και καθόλου μετατροπές ανάλογα με την περιεκτικότητα του μίγματος (Ε. Λόης, 2014).
- 4) Το βιοντήζελ είναι ένας αλκυλεστέρας, που παράγεται από τριακυλογλυκερόλες, βασικό συστατικό των ελαίων. Είναι παραπλήσιο και άρα υποκατάστατο του πετρελαϊκού ντήζελ, δεδομένου ότι έχουν παρόμοια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Είναι υγρό και καθαρό βιοκαύσιμο που παράγεται από κυρίως ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (M.M. Gui, 2008).

Η παρούσα διπλωματική επικεντρώνεται στο βιοντήζελ. Όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια, ως αλκοόλη στην παραγωγική διεργασία του βιοντήζελ επιλέχθηκε η βιοαιθανόλη, για το λόγο αυτό γίνεται και μια μικρή αναφορά στη μέθοδο παραγωγής της βιοαιθανόλης. Το βιοντήζελ είναι διαλυτό στο συμβατικό ντήζελ και παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, όντας ένα αρκετά ανταγωνιστικό προϊόν όσον αφορά τα τεχνικά χαρακτηριστικά. Στον ακόλουθο πίνακα γίνεται μια σύγκριση των δύο ανταγωνιστικών καυσίμων (Gerhard Knothe, 2005) (Ε. Λόης, 2014):

Πίνακας 1-1: Πλεονεκτήματα βιοντήζελ έναντι του συμβατικού ντήζελ. (Gerhard Knothe, 2005) (Ravindra Pogaku, 2013)

Βιοντήζελ	Πετρελαϊκό ντήζελ
Προέλευση από ανανεώσιμους εγχώριους πόρους συμβάλλοντας στη δυναμική διατήρηση της ενέργειας μιας χώρας	Εξάρτηση από χώρες-προμηθευτές πετρελαίου (π.χ. Βενεζουέλα)
Βιοαποδομήσιμο (φυτική προέλευση αποκλείει την περιεκτικότητα σε θείο)	Τοξικό
Μείωση των περισσότερων εκπομπών καυσαερίων (εκτός NOx)	Υψηλές εκπομπές SOx, CO, αιθάλης (υπόλειμμα άκαυστου καυσίμου και άνθρακα) και CO ₂
Μεγαλύτερη ασφάλεια κατά τη μεταφορά και την αποθήκευσή του για μικρό χρονικό διάστημα (υψηλότερο σημείο ανάφλεξης)	Χαμηλότερο σημείο ανάφλεξης
Εξαιρετική λιπαντική ικανότητα	Αφαίρεση του θείου λόγω καταστροφής του καταλύτη υποβαθμίζει τη λιπαντική ικανότητα του ντήζελ

Προσθήκη 1-2% βιοντήζελ στο συμβατικό ντήζελ αποκαθιστά την απαραίτητη προδιαγραφή λίπανσης για χρήση σε κινητήρα ντήζελ. Παρ' όλα αυτά το βιοντήζελ παρουσιάζει και ορισμένα σημαντικά μειονεκτήματα και για το λόγο αυτό δεν έχει αντικαταστήσει εξ' ολοκλήρου το

πετρελαϊκό ντήζελ. Ο ακόλουθος πίνακας συνοψίζει κάποια από αυτά (Gerhard Knothe, 2005) (Ε. Λόης, 2014) :

Πίνακας 1-2: Μειονεκτήματα του βιοντήζελ.

Μειονεκτήματα Βιοντήζελ
Υψηλή τιμή σε σχέση με ντήζελ
Οξείδωση κατά την έκθεση στον ατμοσφαιρικό αέρα (μικρή οξειδωτική σταθερότητα)
Κρυστάλλωση σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (κακές ιδιότητες ψυχρής ροής)
Ευκολία στην ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου και οξείδωσης κατά την αποθήκευση σε δεξαμενές.

1.2. Αγορά του βιοντήζελ

Τα ορυκτά καύσιμα αντιπροσωπεύουν πάνω από το 80,3% της πρωτογενούς ενέργειας που καταναλώνεται στον κόσμο και το 57,7% αυτού του ποσού χρησιμοποιείται στον τομέα των μεταφορών. Οι αυξημένες ενεργειακές ανάγκες της σύγχρονης κοινωνίας καθιστούν αναγκαία την επένδυση σε νέες μορφές ενέργειας που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στον τομέα των μεταφορών. Από το 1998 μέχρι το 2008 η παραγωγή βιοντήζελ στην Ευρώπη έγινε 33 φορές μεγαλύτερη από πριν, φτάνοντας τα 16 εκατομμύρια γαλόνια. Εκπληκτική αύξηση της παραγωγής σημειώθηκε και στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, όπου η παραγωγή από 2 εκατομμύρια γαλόνια το 2000 εκτοξεύθηκε στα 700 εκατομμύρια γαλόνια το 2008. Τα τελευταία χρόνια (από το 2010 και έπειτα) σημειώνεται σημαντική πρόοδος στην παραγωγή βιοντήζελ στις αναπτυσσόμενες χώρες όπως Κίνα, Βραζιλία και Ινδονησία (Ravindra Pogaku, 2013).

1.2.1. Παραγωγή βιοντήζελ στην Ευρώπη το 2014

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (European Biodiesel Board, 2004) η δυνατότητα παραγωγής βιοντήζελ στα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης όπως καταγράφηκε το 2014 είναι η ακόλουθη:

Πίνακας 1-3: Παραγωγή βιοντήζελ στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης το έτος 2014.

Όνομα κράτους-μέλους της ΕΕ	Χιλιάδες τόνοι
Austria	495
Belgium	741
Bulgaria	378
Croatia	55
Cyprus	20
Czech Republic	502
Denmark	250
Estonia	35
Finland	400
France	2445
Germany	4655
Greece	702
Hungary	158
Ireland	74
Italy	1837
Latvia	156
Lithuania	147

Luxemburg	20
Malta	5
The Netherlands	2505
Poland	1269
Portugal	590
Romania	407
Slovakia	158
Slovenia	108
Spain	4194
Sweden	282
UK	505
TOTAL	23,093

Όπως είναι εμφανές η Ελλάδα κατέχει την 8^η θέση στην παραγωγή βιοντίζελ, γεγονός που καταδεικνύει πόσο σημαντικός είναι αυτός ο τομέας παραγωγής για την Ελλάδα. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι σημαντικότερες βιομηχανίες παραγωγής βιοντίζελ και η δυναμικότητα τους.

Πίνακας 1-4: Παραγωγή Βιοντίζελ στην Ελλάδα (Δ. Καρώνης, 2013).

Ελληνικές εταιρείες παραγωγής βιοντίζελ	Δυναμικότητα (MT)	Περιοχή
ΕΛ.ΒΙ-ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΒΙΟΠΕΤΡΕΛΑΙΑ Α.Β.Ε.Ε.	79200	Κιλκίς
ΠΑΥΛΟΣ Ν. ΠΕΤΤΑΣ Α.Β.Ε.Ε.	99000	Αχαΐα
VERT OIL Α.Ε.	10450	Κιλκίς
AGROINVEST Α.Ε.Β.Ε	230000	Φθιώτιδα
STAFF COLOURS-ENERGY Α.Β.Ε.Ε.	11000	Λάρισα
ΕΚΚΟΚΚΙΣΤΗΡΙΑ-ΚΛΩΣΤΗΡΙΑ ΒΟΡΕΙΟΥ ΕΛΛΑΔΟΣ Α.Ε.	6600	Ξάνθη
ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ Ε.Π.Ε.	21000	Θεσσαλονίκη
ΕΛΙΝ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ Α.Ε.	73300	Μαγνησία
ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΑΠΑΝΤΩΝΙΟΥ Α.Ε.	9000	Χαλκιδική
MIL OIL HELLAS Α.Ε.	9900	Σέρρες
ΦΥΤΟΕΝΕΡΓΕΙΑ Α.Ε. (NEW ENERGY S.A)	21000	Σέρρες
GF ENERGY Α.Ε.	99000	Κορινθία
ΜΑΝΟΣ Α.Ε.	33000	Μαγνησία
ΣΥΝΟΛΟ	702450	

Ύστερα από τη συνάντηση των πολιτικών αρχηγών στο Παρίσι το 2016 στα πλαίσια του COP21 αποφασίστηκε ότι μέχρι το 2020 το ποσοστό του βιοντίζελ που θα χρησιμοποιείται στις μεταφορές θα φτάνει το 10%. Εν έτει 2017 το ντίζελ αυτοκίνησης στην Ελλάδα περιέχει 7% βιοντίζελ. Είναι γεγονός ότι από το Μάρτιο του 2016, περίπου 3000 από τα 8900 λεωφορεία που κινούνται στο Λονδίνο άρχισαν να χρησιμοποιούν ως καύσιμο μίγμα ντίζελ με 20% βιοντίζελ.

1.2.2. Οικονομικά οφέλη από την παραγωγή βιοντίζελ

Τα τελευταία χρόνια η παραγωγή βιοντίζελ στην Ευρωπαϊκή ένωση έχει δημιουργήσει 220.000 νέες θέσεις εργασίας σε διάφορους τομείς όπως η γεωργία, οι μονάδες σύνθλιψης ελαιούχων σπόρων, η έρευνα (Research and Development), η παραγωγή ζωοτροφών και η λεγόμενη 'πράσινη χημεία'. Στην Ευρώπη αριθμούνται 150 μονάδες έκθλιψης και εκχύλισης ελαίου από σπόρους καθώς και 120 μονάδες παραγωγής βιοντίζελ. Οι αγρότες έχουν τη δυνατότητα να εξασφαλίσουν ένα επιπλέον εισόδημα δεδομένου ότι είναι πρόθυμοι να εισέλθουν στην

καλλιέργεια των λεγόμενων ενεργειακών φυτών που αναλύονται στη συνέχεια. Δυστυχώς στην Ελλάδα η εγχώρια παραγωγή πρώτης ύλης δεν είναι αρκετή για τις ανάγκες των εργοστασίων, με αποτέλεσμα να εισάγεται πρώτη ύλη από το εξωτερικό (European Biodiesel Board, 2004) (ΟΙ ΠΡΩΤΟΠΟΡΟΙ ΤΩΝ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ, 2006).

1.3. Πρώτη ύλη

Θεωρητικά, το βιοντήζελ μπορεί να παρασκευαστεί από οποιοδήποτε φυτικό ή ζωικό προϊόν που με τις κατάλληλες διεργασίες θα δώσει έλαιο ή λίπος. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει μια πληθώρα από πρώτες ύλες. Πρακτικά όμως δεν είναι όλες κατάλληλες για την παραγωγή βιοντήζελ. Τα κριτήρια για την καταλληλότητα ενός προϊόντος είναι τα παρακάτω (ΕΣΥΕ, 2002):

1. Διαθεσιμότητα πρώτων υλών.
2. Απόδοση παραγωγής λαδιού (oil yield) από την καλλιέργεια (για την παραγωγή ικανοποιητικής ποσότητας ελαίου).
3. Κόστος πρώτων υλών.
4. Ποιότητα πρώτων υλών (για την καλή ποιότητα του ελαίου και κατά συνέπεια του παραγόμενου βιοντήζελ). Αυτό συνεπάγεται μεγάλη περιεκτικότητα σε σαπωνοποίησιμο κλάσμα. Στην ενότητα 1.8.2 περιγράφονται αναλυτικά αυτές οι χημικές ενώσεις.

Τα βιοκαύσιμα χωρίζονται σε 4 βασικές κατηγορίες. Τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς αναφέρονται στο βιοντήζελ και στη βιοαιθανόλη που προέρχονται από βιολογικές πηγές. Τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς έχουν ως πρώτη ύλη μη βρώσιμα προϊόντα. Για τα βιοκαύσιμα τρίτης γενιάς, η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται είναι κυρίως τα φύκη και τα μικρόβια (προηγμένα βιοκαύσιμα). Στα βιοκαύσιμα 4^{ης} γενιάς ανήκει το λεγόμενο 'green oil' και γενικά προϊόντα εξελιγμένων παραγωγικών διεργασιών. Ο ακόλουθος πίνακας συνοψίζει τις διάφορες κατηγορίες βιοκαυσίμων (Ravindra Pogaku, 2013):

Πίνακας 1-5: Κατηγορίες βιοκαυσίμων.

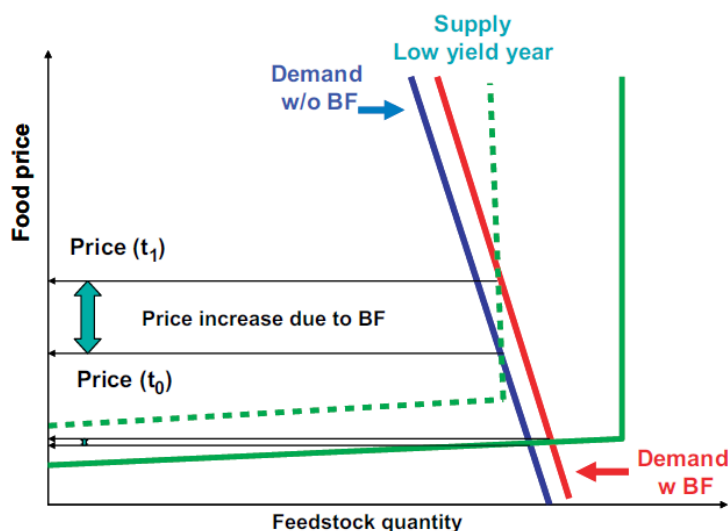
1 ^{ης} γενιάς	2 ^{ης} γενιάς	3 ^{ης} γενιάς	4 ^{ης} γενιάς
Βρώσιμα έλαια	Μη εδώδιμα έλαια	Μικροάλγεις	Εξελιγμένες μέθοδοι παραγωγής όπως υδρογονοκατεργασία
	Τηγανέλαια	Φύκη	

Στη συνέχεια αναλύονται μόνο τα βιοκαύσιμα πρώτης και δεύτερης γενιάς, καθώς είναι αυτά που μελετήθηκαν κατά την εκπόνηση της συγκεκριμένης διπλωματικής.

1.4. Βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς

Τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς αναφέρονται στο βιοντήζελ και στη βιοαιθανόλη που προέρχονται από βιολογικές πηγές, π.χ. ζαχαρότευτλα, άμυλο, καλαμπόκι, φυτικό έλαιο ή ζωικά λίπη με τη χρήση συμβατικών τεχνολογιών. Με άλλα λόγια, ο άνθρακας προέρχεται από σάκχαρα, λιπίδια ή άμυλο που λαμβάνονται απευθείας από ένα φυτό. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει προϊόντα της διατροφικής αλυσίδας ως πρώτη ύλη. Ως εκ τούτου, ανακύπτει η συζήτηση για ανταγωνισμό μεταξύ των τροφίμων και των καυσίμων. Είναι, λοιπόν, ανάγκη να αντιμετωπιστούν θέματα όπως η επισιτιστική ασφάλεια έναντι της ενεργειακής ασφάλειας, η έλλειψη τροφίμων και η άνοδος της τιμής των τροφίμων (Ravindra Pogaku, 2013).

Σε περιόδους με υψηλή γεωργική απόδοση, η αύξηση της ζήτησης πρώτων υλών για παραγωγή βιοκαυσίμων δεν έχει σημαντική επίπτωση στις τιμές των τροφίμων. Αλλά σε περιόδους με χαμηλή γεωργική απόδοση η αύξηση των τιμών των τροφίμων θα μπορούσε να είναι σημαντική εξ' αιτίας της παραγωγής βιοκαυσίμων, όπως αντικατοπτρίζεται στο ακόλουθο διάγραμμα:



Διάγραμμα 1-1: Αύξηση τιμής των τροφίμων εξ' αιτίας της ζήτησης για την παραγωγής βιοκαυσίμων. Όπως φαίνεται σε περίοδο υψηλής απόδοσης της γεωργίας η συνεχής πράσινη γραμμή δεν παρουσιάζει μεταβολή στην τιμή των τροφίμων για αυξημένη ζήτηση σε βιοκαύσιμα (η μεταβολή της τιμής από την διαγώνια μπλε γραμμή που συμβολίζει μια μέση ζήτηση σε βιοκαύσιμα 'Biofuel Demand' και της κόκκινης για υψηλή ζήτηση είναι πολύ μικρή). Όμως σε περίοδο χαμηλής απόδοσης της γεωργίας, η διακεκομμένη πράσινη γραμμή δείχνει σημαντική μεταβολή στην τιμή των τροφίμων από την μεσαία ζήτηση (μπλε γραμμή) έως τη μεγάλη ζήτηση σε βιοκαύσιμα (κόκκινη γραμμή). (Amela Ajanovic, 2010)

1.4.1. Σύσταση βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς- Ζωικά λίπη, φυτικά έλαια

Η πλειονότητα των λιπιδίων είναι παράγωγα των λιπαρών οξέων. Σε αυτά τα αποκαλούμενα ακυλο-λιπίδια, η παρουσία των λιπαρών οξέων διαφέρει. Άλλοτε τα λιπαρά οξέα έχουν τη μορφή εστέρα και άλλοτε τη μορφή αμιδίων. Το τμήμα του ακυλίου είναι υπεύθυνο για την υδροφοβικότητα και την ενεργότητα του μορίου σε αντιδράσεις.

Πίνακας 1-6: Ταξινόμηση λιπιδίων σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά της ακυλο-ομάδας. (H.D. Belitz, 2009)

1. Απλά λιπίδια (μη σαπωνοποιήσιμα)	
Ελεύθερα λιπαρά οξέα	
Ισοπρενοειδή λιπίδια (στερόλες,καροτινοειδή,μονοτερπένια)	
2. Τοκοφερόλες	
3. Ακυλολιπίδια (σαπωνοποιήσιμα)	Συστατικά
Μονο-,δι-, τριακυλο-γλυκερόλες	Λιπαρό οξύ (δεσμευμένο), γλυκερόλη
Φωσφολιπίδια	Λιπαρό οξύ, γλυκερόλη ή σφινγκοσίνη, φωσφορικό οξύ, οργανική βάση
Γλυκολιπίδια	Λιπαρό οξύ, γλυκερόλη ή σφινγκοσίνη, μονο-, δι- ή ολιγοζαχαρίτης
Λιπίδια διολών	Λιπαρό οξύ, διόλη αιθανίου, προπανίου ή βουτανίου
Κήροι	Λιπαρό οξύ, λιπαρή αλκοόλη
Εστέρες στερόλης	Λιπαρό οξύ, στερόλη (κυκλική αλκοόλη μεγάλου μοριακού βάρους)

Οι τριακυλογλυκερόλες (αποκαλούμενες επίσης τριγλυκερίδια) συσσωρεύονται σε ορισμένους ζωικούς ιστούς και όργανα και σε ορισμένους φυτικούς ιστούς. Όταν αυτό το λιπίδιο απομονωθεί και καθαριστεί, είναι διαθέσιμο προς κατανάλωση με τη μορφή ελαίου ή λίπους (H.D. Belitz,

2009). Εκτός από τα τριγλυκερίδια φυσικά, τα φυτικά έλαια περιέχουν μικρές ποσότητες από άλλα συστατικά προερχόμενα από τον σπόρο, σχηματιζόμενα κατά την έκθλιψη και παραλαβή του ελαίου όπως (Ε. Λόης, 2014):

- Ελεύθερα λιπαρά οξέα
- Φωσφολιπίδια
- Στερόλες
- Φαινόλες (επηρεάζουν την σταθερότητα των ελαίων και απομακρύνονται κατά τον εξευγενισμό καθώς είναι πολικά συστατικά)
- Χρωστικές (βασικό χαρακτηριστικό αξιολόγησης της ποιότητας του ελαίου ,καθώς σχετίζονται με την αυτοξειδωση και τη φωτοξειδωση)
- Αλειφατικές αλκοόλες
- Χρωστικές
- Τοκοφερόλες (ετεροκυκλικές ενώσεις μεγάλους μοριακού βάρους (μ.β.) που συνεισφέρουν στην οξειδωτική σταθερότητα του ελαίου)
- Πτητικές οργανικές ενώσεις
- Διάφορες ρητινοειδείς και ζελατινοειδείς ουσίες

1.4.2. Ακυλογλυκερόλες

Οι ακυλογλυκερόλες ή ακυλογλυκερίδια περιλαμβάνουν τους μονο-, δι-, τριεστέρες της γλυκερίνης με λιπαρά οξέα (Πίνακας 1-6). Αυτά τα λιπαρά οξέα χαρακτηρίζονται ως δεσμευμένα λιπαρά οξέα. Οι ακυλογλυκερόλες θεωρούνται ουδέτερα λιπίδια. Τα βρώσιμα έλαια και τα λίπη αποτελούνται σχεδόν αποκλειστικά από τριακυλογλυκερόλες ή αλλιώς τριγλυκερίδια (TAG). Σε μικρότερες περιεκτικότητες συναντώνται μονογλυκερίδια και διγλυκερίδια. Πιο αναλυτικά, τα TAG αποτελούνται από 3 mol δεσμευμένων λιπαρών οξέων (FA) και 1 mol γλυκερόλη (1,2,3-προπανοτριόλη ή γλυκερίνη). Τα TAG των φυτικών ελαίων και των ζωικών λιπών τυπικά περιέχουν αρκετά διαφορετικά δεσμευμένα λιπαρά οξέα (FA). Με άλλα λόγια, διαφορετικά FA μπορούν να συνδέονται με ένα σκελετό γλυκερόλης (Gerhard Knothe, 2005). Κατά συνέπεια, είναι συχνή η ύπαρξη μικτών εστέρων με 2 ή 3 διαφορετικά μέρη ακυλίου. Ο αριθμός Z δίνει τις πιθανές διαφορετικές τριακυλογλυκερόλες που μπορούν να υπάρξουν σε ένα λίπος ή σε ένα έλαιο.

$$Z = \frac{n^3 + n^2}{2}$$

n: ο αριθμός των διαφορετικών λιπαρών οξέων που προσδιορίστηκαν στο λάδι αυτό.

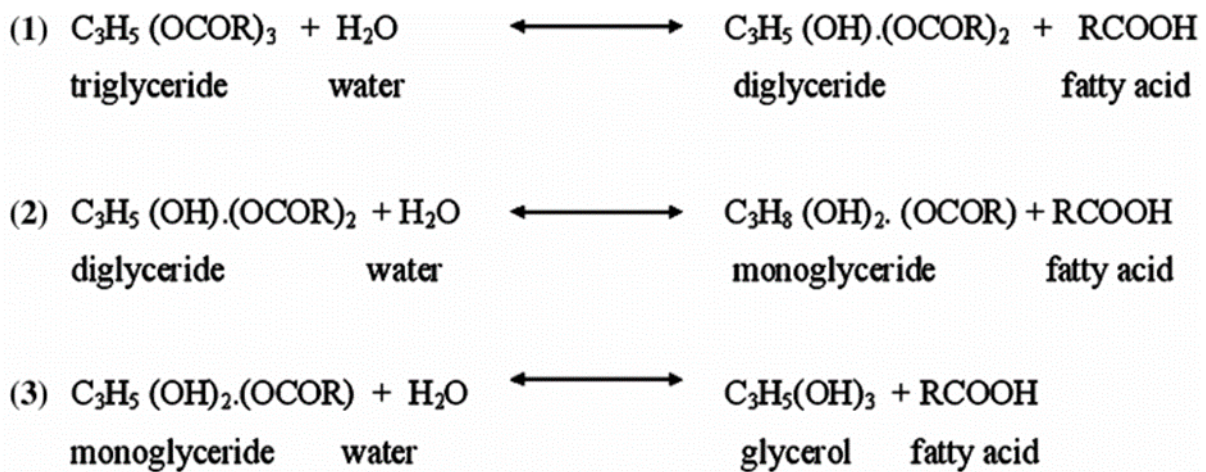
Το στέαρ της Βόρνεο έχει Z=18, δηλαδή περιέχει μόνο n=3 διαφορετικά είδη ελεύθερων λιπαρών οξέων και είναι το μοναδικό λάδι στη φύση και αυτή την ιδιότητα (H.D. Belitz, 2009). Η δομή τους παρουσιάζεται στην ακόλουθη εικόνα (John McMurry, 2012):

Monoglyceride	Diglyceride	Triglyceride
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C(=O)(CH}_2\text{)}_{14}\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-C(=O)(CH}_2\text{)}_7\text{CH=CH(CH}_2\text{)}_7\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C(=O)(CH}_2\text{)}_{14}\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-C(=O)(CH}_2\text{)}_{14}\text{CH}_3 \\ \\ \text{Glyc} \\ \text{erol} \\ \text{CH-O-C(=O)(CH}_2\text{)}_{14}\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C(=O)(CH}_2\text{)}_{14}\text{CH}_3 \end{array}$

Εικόνα 1-1: Δομή τυπικών γλυκεριδίων που συναντώνται στα ελαια και τα λίπη.

1.4.2.1. Υδρόλυση ακυλογλυκεριδίων- Παρεμποδιστική αντίδραση για την παραγωγή βιοντήζελ
 Η υδρόλυση των ακυλολιπιδίων απελευθερώνει αλειφατικά καρβοξυλικά οξέα που διαφέρουν στη χημική δομή (H.D. Belitz, 2009). Η υδρόλυση ενός ζωικού λίπους ή ενός ελαίου σε βασικό περιβάλλον (π.χ. σε υδατικό διάλυμα NaOH) οδηγεί στο σχηματισμό γλυκερόλης και τριών μορίων λιπαρών οξέων, όπως φαίνεται στην ακόλουθη σειρά αντιδράσεων. Τα λιπαρά οξέα που προέρχονται από την υδρόλυση δεν είναι συνήθως διακλαδισμένα και περιέχουν άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα μεταξύ 12 και 20. Εάν υπάρχουν διπλοί δεσμοί έχουν συνήθως γεωμετρία Z (cis) (John McMurry, 2012).

Ο μηχανισμός της αντίδρασης για μονο-,δι-, τριακυλο-γλυκερόλες περιγράφεται από την Αντίδραση 1-1.



Αντίδραση 1-1: Παρεμποδιστική αντίδραση υδρόλυσης σε βασικό περιβάλλον, παρουσία νερού και σχηματισμός ελεύθερων λιπαρών οξέων. (John McMurry, 2012)

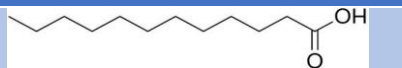
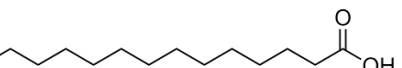
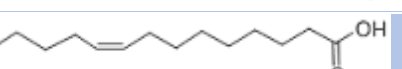

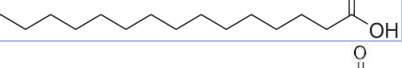
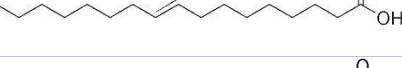
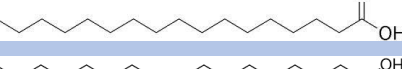

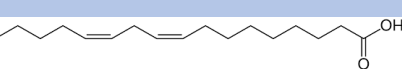

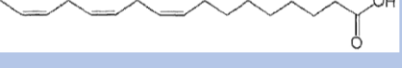
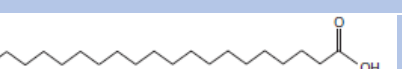

Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα που προκύπτουν από τα γλυκερίδια δεν είναι πάντα ίδια, αλλά εξαρτώνται από τον τύπο του δεσμευμένου λιπαρού οξέος (FA) στο μόριο του γλυκεριδίου. Η αντίδραση αυτή μπορεί να δράσει παρεμποδιστικά κατά τη μετεστεροποίηση του ελαίου αν το νερό που παράχθηκε από την εστεροποίηση δεν απομακρυνθεί σε ικανοποιητικό βαθμό.

1.4.3. Ελεύθερα λιπαρά οξέα

Τα προϊόντα της υδρόλυσης μπορούν να ταξινομηθούν σε ομάδες σύμφωνα με το μήκος αλυσίδων, τον αριθμό, τη θέση και τη διαμόρφωση των διπλών δεσμών και την παρουσία επιπλέον λειτουργικών μονάδων κατά μήκος των αλυσίδων. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι σημαντικότεροι τύποι λιπαρών οξέων (FA) στα τρόφιμα. Τα παλμιτικό, ελαϊκό

και λινελαϊκό οξύ συχνά εμφανίζονται σε υψηλότερα ποσοστά στα φυτικά έλαια (H.D. Belitz, 2009).

Πίνακας 1-7: Πίνακας χαρακτηριστικών ακόρεστων και κορεσμένων λιπαρών οξέων που συναντώνται στα έλαια και στα ζωικά λίπη (John McMurry, 2012) (H.D. Belitz, 2009).

Κοινή ονομασία	Συστηματική Ονομασία	Συντομογραφία	Μοριακός Τύπος	Μοριακό βάρος	Συντακτικός τύπος
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	
Παλμιτοελαϊκό 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	
α-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	
Βαχενικό οξύ	Εικοσιδιανοϊκό οξύ	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340,60	
Ερουκικό οξύ	cis-13-Εικοσιδιενοϊκό οξύ	22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	338,58	

Δεδομένα από την κατανομή των οξέων καθιστούν προφανές ότι τα ακόρεστα λιπαρά οξέα είναι η κυρίαρχη μορφή στη φύση.

1.4.3.1. Κορεσμένα λιπαρά οξέα

Τα μη διακλαδισμένα, ευθύγραμμης αλυσίδας μόρια με περιττό αριθμό άνθρακα είναι κυρίαρχα μεταξύ των κορεσμένων λιπαρών οξέων, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 1-7. Τα μικρή αλυσίδας, χαμηλού μοριακού βάρους λιπαρά οξέα, με συντομογραφία <14:0, είναι συστατικά των τριγλυκεριδίων μόνο στο λίπος και στο έλαιο του γάλακτος της καρύδας και των φοινικόσπορων. Στην ελεύθερη ή στην εστεροποιημένη μορφή (με μια αλκοόλη χαμηλού μ.β.) οι μικρές αυτές αλυσίδες εμφανίζονται σε πολύ μικρά ποσά στα φυτικά τρόφιμα. Το παλμιτικό οξύ

(C₁₆) και το στεατικό οξύ (C₁₈) είναι τα πιο διαδεδομένα κορεσμένα οξέα (H.D. Belitz, 2009) (John McMurry, 2012).

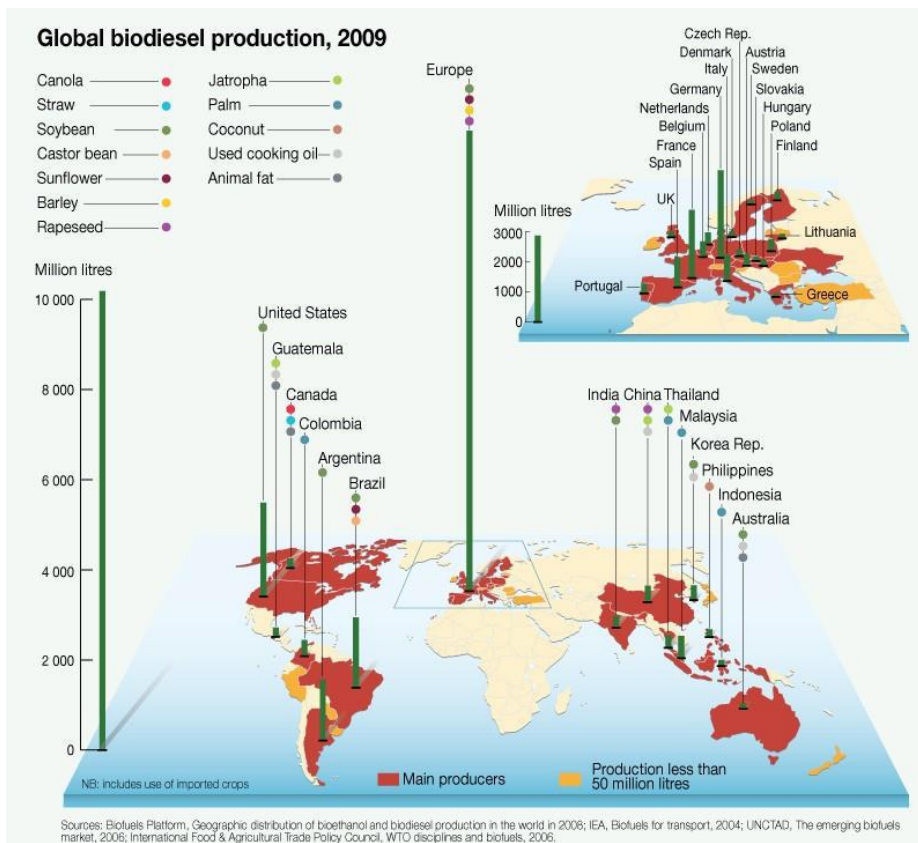
1.4.3.2. Ακόρεστα λιπαρά οξέα

Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα, που κυριαρχούν στα λιπίδια, περιέχουν μία, δύο ή τρεις αλλυλικές ομάδες στο ακυλικό τμήμα. Οξέα με απομονωμένους διπλούς δεσμούς, στα οποία μια ομάδα μεθυλενίου παρεμβάλλεται μεταξύ 2 cis-διπλών δεσμών, ονομάζονται συνήθως ως τύπου ισολενίου ή μη συζυγιακά λιπαρά οξέα. Παραδείγματα μη συζυγιακών λιπαρών οξέων με cis-διπλούς δεσμούς αποτελούν το ελαιικό, λινελαϊκό, λινολενικό και παλμιτοελαϊκό οξύ (H.D. Belitz, 2009).

Το ελαιικό οξύ και το λινελαϊκό (με τύπο C₁₈ και τα δύο) είναι τα πιο διαδεδομένα ακόρεστα. Το αλινολενικό οξύ συντίθεται μόνο από φυτά και διαδραματίζει σημαντικό ρόλο ως βασικό λιπαρό οξύ. Το ελαιικό οξύ είναι μονοακόρεστο, ενώ το λινελαϊκό, το λινολενικό και το αραχιδονικό είναι πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (John McMurry, 2012).

1.4.4. Παραδείγματα φυτικών ελαίων για την παραγωγή βιοντήζελ

Η επιλογή της πρώτης ύλης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη γεωγραφία. Ανάλογα με την προέλευση και την ποιότητα της πρώτης ύλης, ενδέχεται να απαιτούνται αλλαγές στη διαδικασία παραγωγής όπως θα αναφερθούν αργότερα (Gerhard Knothe, 2005). Στην ακόλουθη εικόνα αντικατοπτρίζονται τα διάφορα είδη φυτικών ελαίων από τα οποία παράγεται βιοντήζελ ανά τον κόσμο:



Εικόνα 1-2: Είδη φυτικών ελαίων που χρησιμεύουν ως πρώτη ύλη στην παγκόσμια παραγωγή βιοντήζελ.

Στις επόμενες παραγράφους αναφέρονται τα πιο δημοφιλή ενεργειακά φυτά που χρησιμοποιούνται στην παγκόσμια βιομηχανία παραγωγής βιοντήζελ.

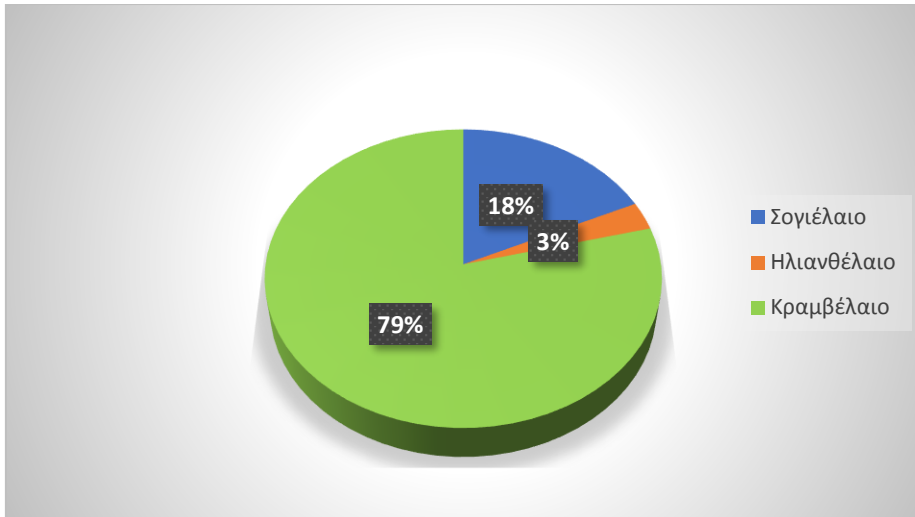
1. Σόγια (Glycane max): Η σόγια καλλιεργείται στην Ανατολική Ασία, στις Η.Π.Α. και στη Βόρεια Λατινική Αμερική, ενώ δεν ευδοκιμεί στην Κεντρική και Βόρεια Ευρώπη. Η απόδοση της σε έλαιο είναι μόλις 12% και για αυτό δεν συμπεριλαμβάνεται στα πιο αποδοτικά φυτά για την παραγωγή ελαίων. Ένα ακόμη μειονέκτημα της, ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ, είναι οι πολλές και σημαντικές εναλλακτικές της χρήσεις. Παρ' όλα αυτά αποτελεί την κύρια πρώτη ύλη για παραγωγή βιοντήζελ στις Η.Π.Α. λόγω της τεράστιας παραγωγής του φυτού στις συγκεκριμένες χώρες (Γ. Καραβαλάκης, 2005) (C. Papoutsou , 2004) (ΚΑΠΕ, 2004).

2. Φοίνικας: Ο φοίνικας βρίσκεται στη κορυφή των ελαιοπαραγωγικών φυτών με απόδοση 595 L/στρ. Το φοινικέλαιο, που έχει ταξινομηθεί στη βοτανολογία ως *Elaeis guineensis* κατάγεται από τη Δυτική Αφρική. Αρχικά αναπτυσσόταν στην άγρια φύση και αργότερα εξελίχθηκε σε γεωργική καλλιέργεια. Το *Elaeis guineensis* Jacq είναι η πιο παραγωγική ποικιλία φοινικέλαιου, η οποία μπορεί να παράγει ετησίως 10-35 τόνους/εκτάριο φρέσκου φρούτου (FFB) φοινικέλαιου (H.C. Ong, 2011). Χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή σαπουνιών, κεριών, μαργαρίνης και μαγειρικών ελαίων. Το βιοντήζελ που παράγεται από φοινικέλαιο παρουσιάζει σημαντικά προβλήματα όσον αφορά τη συμπεριφορά του σε χαμηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η χρήση του σε χώρες με ψυχρό κλίμα. Το φοινικέλαιο αποτελεί τη κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ στην Μαλαισία (Massimo Cardone, 2003) (P. Venturi, 2003) (L. Kallivroussis, 2002) (Vijai Kumar Gupta, 2013).



Εικόνα 1-3: Αριστερά φαίνεται το φοινικόδεντρο και δεξιά ο καρπός του, από τον οποίο παραλαμβάνεται ο λάδι.

3. Ελαιοκράμβη (Brassica napus): Η ελαιοκράμβη είναι ετήσιο πλατύφυλλο φυτό που ανήκει στην οικογένεια των σταυρανθών. Πολλαπλασιάζεται με σπόρο και καλλιεργείται συνήθως σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή ελαίου και σε μικρότερη έκταση για τα φύλλα της (ανθρώπινη κατανάλωση, ζωοτροφή, λίπανση). Η ελαιοκράμβη καλλιεργείται στις περισσότερες χώρες της Ευρώπης, στον Καναδά, στην Ρωσία και γενικά σε χώρες με εύκρατο κλίμα. Θεωρείται παγκοσμίως ως το τρίτο σημαντικότερο ελαιοπαραγωγό φυτό, μετά την σόγια και τον φοίνικα. Έχει απόδοση 37-50%. Οι τεχνικές καλλιέργειας είναι όμοιες με εκείνες των χειμερινών σιτηρών (Luis Carlos ALONSO ARNEDO , 1999). Η ελαιοκράμβη είναι μάλιστα η πρώτη πηγή παραγωγής βιοντήζελ όπως φαίνεται στο ακόλουθο διάγραμμα:

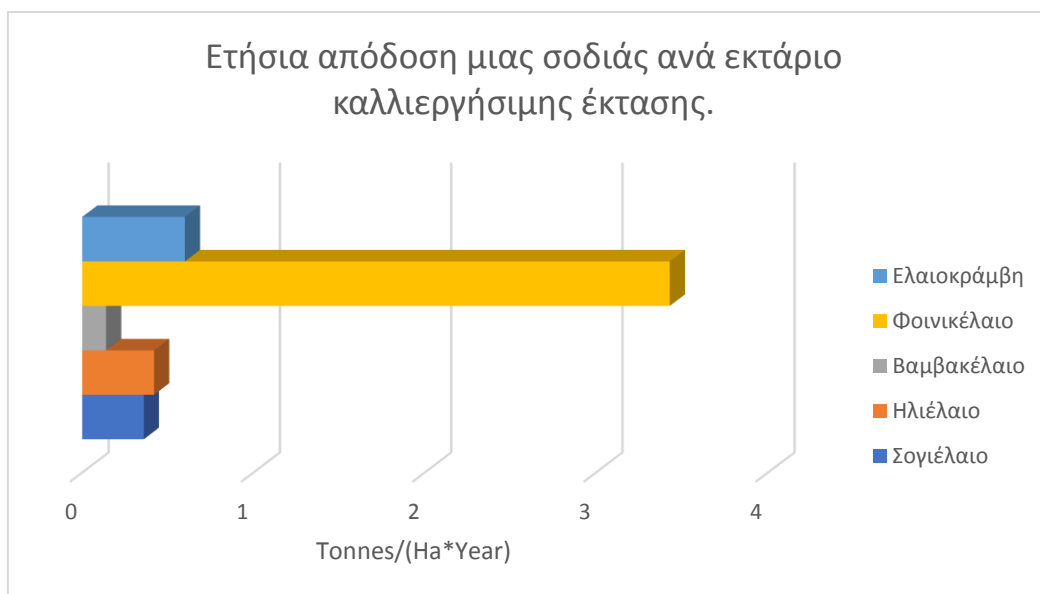


Διάγραμμα 1-2: Βασικές πηγές παραγωγής ελαίου για βιοντήζελ στην Ευρώπη.

4.Βαμβάκι (*Gosypium L. spec.*): Το βαμβάκι έχει 20% περιεκτικότητα σε έλαιο και εξαιτίας του υψηλού αριθμού ιωδίου είναι από τα πιο κατάλληλα για την παρασκευή βιοντήζελ. Καλλιεργείται στην Ινδία, Πακιστάν, Κίνα και Βραζιλία και κατέχει την τέταρτη θέση (από πλευράς σοδειάς) μετά τη σόγια, το φοινικέλαιο και την ελαιοκράμβη (Γ. Καραβαλάκης, 2005) (C. Papoutsou , 2004).

5.Ηλίανθος (*Helianthus annuus*): Ο ηλίανθος είναι μονοετής καλλιέργεια, κατάγεται από την Κ. και Ν. Αμερική και μεταφέρθηκε στην Ευρώπη από Ισπανούς εξερευνητές. Η καλλιέργεια του έγινε ιδιαίτερα δημοφιλής το 18^ο αιώνα. Η Ρωσία παράγει τις μεγαλύτερες ποσότητες ηλιόσπορου και ακολουθούν η Ανατολική Ευρώπη, η Αργεντινή και η ΕΕ. Η τελευταία, παράγει 2,7 εκατ. τόνους ηλιόσπορου/έτος, ενώ εισάγει 1,6 εκατ. τόνους. Η Ιταλία που είναι η τρίτη μεγαλύτερη παραγωγός χώρα βιοντήζελ στην Ευρώπη, χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη, κυρίως ηλίανθο (Γ. Καραβαλάκης, 2005) (C. Papoutsou , 2004).

Ακολουθεί ένα διάγραμμα στο οποίο γίνεται σύγκριση της απόδοσης των 5 αυτών φυτών ανά εκτάριο καλλιεργήσιμης γης.



Διάγραμμα 1-3: Σύγκριση των 5 πιο διαδεδομένων πρώτων υλών για την παραγωγή βιοντήζελ. (Ravindra Rogaku, 2013)

6.Αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus* L.): Η αγριαγκινάρα είναι πολυετής, βαθύρριζο, χειμερινό αλλά και ανοιξιάτικο φυτό με ενδιαφέρουσες παραγωγικές ιδιότητες. Ανήκει στην οικογένεια Compositae και παράγει ταξιανθίες «κεφάλια», όπου αναπτύσσονται πολλοί ελαιούχοι καρποί (γνωστοί ως «σπόρια»), όπως ακριβώς παρατηρείται και στον ηλιανθό, ο οποίος ανήκει στην ίδια οικογένεια. Σε μεσογειακές συνθήκες (450 mm βροχής /έτος), η αγριαγκινάρα, καλλιεργούμενη ως πολυετής καλλιέργεια, αποδίδει κατά μέσο όρο στην Ισπανία 1,7 t/στρ. βιομάζας με 12% υγρασία (δηλαδή 1,5 t/στρ. ξηρής βιομάζας), ενώ στην Ελλάδα σε πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί, έχει καταμετρηθεί σοδειά ως και 3,3 t/στρ. ξηρής βιομάζας. Οι σπόροι αντιπροσωπεύουν περίπου το 11% της βιομάζας και απόδοση τους σε έλαιο φθάνει το 25% (ΚΑΠΕ, 2004).

6.Σουσαμιά (*Sesamum indicum*): Η σουσαμιά, είναι μονοετές φυτό και ο σπόρος του περιέχει μέχρι 50% έλαιο (ανάλογα με την ποικιλία). Το φυτό καλλιεργείται από τους Πέρσες από το 4000 π.Χ. Σήμερα καλλιεργείται σε τροπικές και υποτροπικές περιοχές, κυρίως στην Ινδία, την Κίνα, το Σουδάν, τη Νιγηρία, το Μεξικό και τη Γουατεμάλα. Οι αποδόσεις κυμαίνονται μεταξύ 150-200 κιλών ανά στρέμμα. (European Biodiesel Board, 2004) (J.M. Encinar, 2002)

7.Λινάρι (*Linus usitatissimum*): Το λινάρι είναι μονοετής καλλιέργεια και κατάγεται από την Μεσόγειο. Καλλιεργείται κυρίως σε Ευρώπη, Καναδά Αργεντινή και ΗΠΑ, για την ίνα και τον σπόρο του. Οι μέσες αποδόσεις της καλλιέργειας σε σπόρο είναι περίπου 100-400 σπόρου /στρ., ενώ η απόδοση του σπόρου σε λάδι κυμαίνεται μεταξύ 34-37% κ.β. (European Biodiesel Board, 2004) (J.M. Encinar, 2002).

8.Ρετινολαδιά (*Ricinus communis*): Η ρετινολαδιά είναι φυτό πολυετές, αλλά καλλιεργείται ως ετήσιο φυτό επειδή είναι πολύ ευαίσθητο στον παγετό. Στα τροπικά κλίματα μπορεί να φθάσει ως και 12 m ύψος. Οι σπόροι, οι βλαστοί και τα φύλλα του είναι δηλητηριώδη. Καλλιεργείται από αρχαιοτάτων χρόνων στην Ινδία για τους σπόρους του, που περιέχουν 50-55% λάδι. Οι μέσες αποδόσεις είναι 90-270 κιλά σπόρου/στρ. Η παγκόσμια παραγωγή σε ρετινόλαδο ή κικινέλαιο φθάνει το 1 εκατομμύριο τόνους. Οι χώρες με την μεγαλύτερη παραγωγή είναι η Ινδία, η Κίνα, η Βραζιλία και οι χώρες της πρώην Σοβ. Ένωσης (J.M. Encinar, 2002).

9.Καπνός: Ο καπνός είναι μονοετές, ποώδες φυτό και ανήκει στο γένος *Nicotiana*, το οποίο καλλιεργείται για τα φύλλα του. Ο βλαστός του φυτού φτάνει το ύψος των 2 μέτρων, ενώ τα άνθη του είναι σωληνόμορφα και σχηματίζουν ταξιανθίες. Ο καρπός είναι κάψα και περιέχει μερικές χιλιάδες σπόρια, τα οποία είναι ανθεκτικά σε συνθήκες υψηλής υγρασίας και συνήθεις θερμοκρασίες. Το ενδόσπερμα των σπόρων καπνού περιέχει λεπτά στρώματα κυττάρων, πλούσια σε έλαιο. Η καλλιέργεια του καπνού παρουσιάζει μια ιδιαίτερη δυναμική για την παραγωγή βιοντήζελ στην Ελλάδα η οποία βρίσκεται στις 10 πρώτες χώρες που κατέχουν περίπου το 85 % της παραγωγής καπνού παγκοσμίως. Η καλλιεργούμενη έκταση καπνού στην Ελλάδα αγγίζει τα 60,000 εκτάρια ενώ η απόδοση του σπόρου σε έλαιο κυμαίνεται στο 40 με 45 % (P.N. Giannelos, 2002).

1.4.5. Άμεση χρήση φυτικών ελαίων στην αυτοκίνηση

Η άμεση χρήση φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών ως καυσίμου είναι εφικτή. Η ιδέα αυτή ξεκίνησε από του E.Duffy και J.Patrick το 1853 και οι δοκιμές σε κινητήρα έγιναν από τον R.Diesel το 1893. Μάλιστα στην παγκόσμια έκθεση του 1900 στο Παρίσι χρησιμοποιήθηκε φυσικό έλαιο σε ένα μικρό κινητήρα Diesel της εταιρείας French Otto Company. Η άμεση χρήση φυτικών ελαίων δεν είναι κατάλληλη λόγω του υψηλού κινηματικού τους ιξώδους και της χαμηλής πτητικότητας. Η μακροχρόνια χρήση του θέτει σοβαρά προβλήματα όπως είναι οι εναποθέσεις, η συγκόλληση του σωλήνα παροχής καυσίμου και του εγχυτήρα στο θάλαμο καύσης. Επομένως, τα φυτικά

έλαια και τα ζωικά λίπη πρέπει να υποβάλλονται σε κάποια κατεργασία πριν χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο. Για την επίλυση του προβλήματος του υψηλού ιξώδους φυτικού ελαίου, έχουν χρησιμοποιηθεί μικρογαλακτώματα ελαίου με διαλύτες όπως μεθανόλη, αιθανόλη και βουτανόλη. Για παράδειγμα ένα μίγμα 53% ηλιέλαιο, 13,3% αιθανόλη και 33,4% βουτανόλη μπορεί να επιτύχει μείωση του ιξώδους μέχρι το ανώτατο επιτρεπτό όριο για κινητήρες ντήζελ. Επίσης μείωση του ιξώδους μπορεί να επιτευχθεί επίσης με θερμική πυρόλυση, όμως η μη δυνατότητα ελέγχου των σχηματιζόμενων προϊόντων την καθιστά περίπλοκη. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος για το σκοπό αυτό είναι η μετεστεροποίηση. Στην αντίδραση αυτή, τα τριγλυκερίδια μετατρέπονται σε εστέρες λιπαρών οξέων (FAME ή FAEE), παρουσία αλκοόλης βραχείας αλυσίδας, όπως μεθανόλης ή αιθανόλης, και βασικού ή όξινου καταλύτη. Η αντίδραση αυτή παρουσιάζεται με μεγαλύτερες λεπτομέρειες στη συνέχεια (A.S. Ramadhas, 2004).

1.5. Μέθοδοι παραλαβής ελαίου από του σπόρους

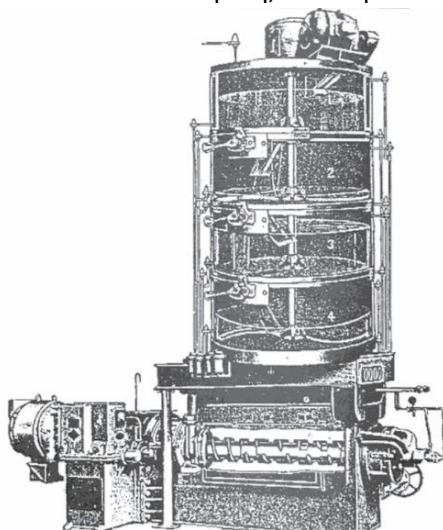
Η παραλαβή ελαίου από τους καρπούς μιας καλλιέργειας μπορεί να γίνει με έκθλιψη και με εκχύλιση.

1.5.1. Παραλαβή με έκθλιψη

Οι ελαιούχοι σπόροι ή καρποί υποβάλλονται σε προκατεργασία και εν συνέχεια σε έκθλιψη προς παραλαβή του περιεχόμενου ελαίου. Η πλέον συνήθης διαδικασία παραλαβής περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια (Berk, 1993):

- 1) Πλύση των σπόρων με καθαρό νερό, απομάκρυνση των συνυπαρχόντων φύλλων, κλώνων κλπ. και διαλογή κατά ποιότητα, εάν αυτή δεν έχει γίνει κατά την αποθήκευση του προϊόντος.
- 2) Σύνθλιψη των σπόρων με ειδικούς θραυστήρες. Ο στόχος της σύνθλιψης είναι να σπάσει τους σπόρους σε μικρότερους ώστε γίνει διαχωρισμός του καρπού που περιέχει το έλαιο από το φλοιό του. Έτσι καθίστανται δυνατή η απομάκρυνση του φλοιού με αναρρόφηση. Οι μηχανές θραύσης αποτελούνται από ζεύγη κυλίνδρων, διαμέτρου 25 cm, που γυρίζουν με αντίστροφη περιστροφική κατεύθυνση. Ο ένας κύλινδρος από το κάθε ζεύγος περιστρέφεται γρηγορότερα από τον άλλο, έτσι ώστε να δημιουργείται η απαιτούμενη διατμητική τάση, για τη διάσπαση του σπόρου.
- 3) Κατεργασία παρουσία θερμού ατμού είναι απαραίτητη για τη βελτίωση της πλαστικότητας των σπόρων. Συγχρόνως πραγματοποιείται μετουσίωση των πρωτεϊνικών ινών που περιέχουν το έλαιο και συσσωμάτωση των σταγονιδίων των λιπιδίων που παραλαμβάνονται από αυτά. Γενικά οι αποφλοιωμένοι σπόροι μπορούν εύκολα να θρυμματιστούν, γεγονός που δεν είναι επιθυμητό στη διαδικασία παραλαβής του ελαίου. Οι σπόροι εισέρχονται σε θερμαινόμενους αντιδραστήρες, όπου θερμότητα παρέχεται άμεσα ή έμμεσα από θερμό ατμό. Η περιεκτικότητα σε υγρασία διατηρείται στο 10,5-11% και η θερμοκρασία των σπόρων 65-70°C. Αποτέλεσμα αυτή της επεξεργασίας είναι η αύξηση της πλαστικότητας με αποτέλεσμα το σχηματισμό πεπλατυσμένων σωματιδίων κατά την άλεση.
- 4) Άλεση των σπόρων με ειδικές μηχανές και δημιουργία νιφάδων. Οι μηχανές αυτές αποτελούν ειδικά τριβεία, τα οποία φέρουν δύο ή τρία ζεύγη κυλίνδρων με ραβδώσεις, διαμέτρου 60-80 cm. Οι κύλινδροι ωθούνται ο ένας κοντά στον άλλο δημιουργώντας υψηλές πιέσεις στο σύστημα από ένα υδραυλικό σύστημα. Η πίεση αυτή ρυθμίζεται με βάση το τελικό επιθυμητό πάχος των σωματιδίων. Η άλεση των σπόρων πραγματοποιείται προκειμένου να διευκολυνθεί η παραλαβή του ελαίου κατά την διαδικασία της έκθλιψης, αφού μειώνεται η απόσταση που πρέπει να διασχίσει το έλαιο από το εσωτερικό προς την επιφάνεια του σωματιδίου.

- 5) Ξήρανση των σπόρων. Το ποσοστό υγρασίας του σπόρου πρέπει να μειώνεται στο 6-8% περίπου. Αυτό το τελικό ποσοστό υγρασίας αποτελεί σημαντική προϋπόθεση για την αποθήκευση του σπόρου για πολλούς μήνες και ιδιαίτερα για την ιδανική συμπίεσή του, η οποία ακολουθεί.
- 6) Ο αλεσθείς και ξηρός σπόρος πιέζεται σε υδραυλικά συνήθως πιεστήρια, κατ' αρχάς εν ψυχρώ και υπό χαμηλή πίεση, οπότε παραλαμβάνεται το λεγόμενο "παρθένο έλαιο". Τα στερεά σωματίδια μετακινούνται μέσω του περιστρεφόμενου κοχλία κατά μήκος του άξονα ενός κυλινδρικού κλωβού. Καθώς τα σωματίδια μεταφέρονται η πίεση που δέχονται λόγω περιστροφής τους άξονα του κοχλία αυξάνεται σταδιακά οδηγώντας τα προς την έξοδο του κλωβού. Στη συνέχεια μεταφέρεται σε πιεστήρια εν θερμώ με προσθήκη συνήθως νερού και υπό πίεση 300 – 500 atm, ώστε να αφαιρεθεί όσον το δυνατό περισσότερο έλαιο. Η πίεση που εφαρμόζεται στο πιεστήριο, διατηρείται ανάλογα με την περίπτωση από 1 ως 12 h. Η επεξεργασία εν θερμώ γίνεται σε κυκλικά δωμάτια που βρίσκονται σε κάθετη διάταξη με τη μηχανική πίεση όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα.
- 7) Το λαμβανόμενο έλαιο εάν μεν είναι καλής ποιότητας, χρησιμοποιείται ως έχει σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ, αφού προηγουμένως έχει υποστεί μόνο απομάκρυνση των αιρούμενων υλών δια καθίζησης, διήθησης ή φυγοκέντρωσης. Εάν, όμως η ποιότητα του δεν είναι ικανοποιητική, τότε υφίσταται εξευγενισμό.

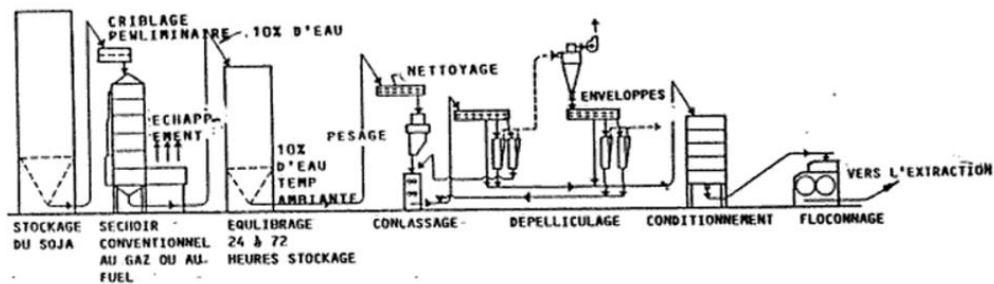


Εικόνα 1-4: Διάταξη του μονάδας έκθλιψης από FRENCH Oil Mill Machinery.

Αρνητικό αυτής της διεργασίας είναι η απόδοση σε λάδι. Ακόμη και η καλύτερη μηχανή έκθλιψης έχει απόδοση σε έλαιο μέχρι 5 % κ.β.. Σπόροι πλούσιοι σε έλαιο, όπως ο σπόρος σησαμιού και φιστικιού έχουν παραγωγή ικανοποιητικής ποσότητας λαδιού. Συνήθως ο σπόρος υφίσταται επεξεργασία αρχικά σε μια μονάδα έκθλιψης και στη συνέχεια σε μια μονάδα εκχύλισης. Εξαίρεση αποτελεί το σογιέλαιο, που υφίσταται παραλαβή μόνο με εκχύλιση, λόγω της δυσκολίας έκθλιψης του σπόρου.

1.5.2. Παραλαβή με εκχύλιση

Η παραλαβή του ελαίου με την διαδικασία της εκχύλισης, εφαρμόζεται τόσο σε ύλες που υπεβλήθησαν σε έκθλιψη και οι οποίες περιέχουν ποσό ελαίου κυμαινόμενο μεταξύ 4 και 15% ανάλογα του είδους πίεσης (ψυχρή ή θερμή συμπίεση), όσο και επί της αρχικής πρώτης ύλης. Η προκατεργασία του καρπού είναι ακριβώς η ίδια από το βήμα (1) μέχρι το βήμα (5) της διαδικασίας της έκθλιψης και περιγράφεται εν συντομία στην ακόλουθη εικόνα:



Εικόνα 1-5: Προκατεργασία των σπόρων ενός φυτικού ελαίου πριν από την παραλαβή του ελαίου μέσω εκχύλισης.

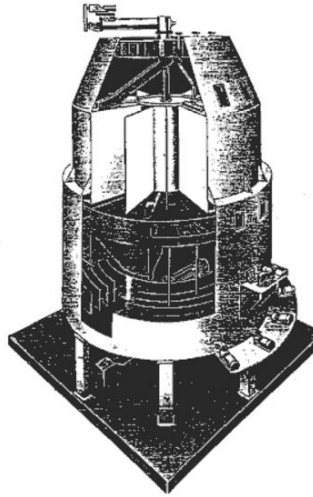
Πριν την διεργασία εκχύλισης, πραγματοποιείται έκπλυση, άλεση και ξήρανση (υγρασία 5-10%) των ελαιούχων σπόρων. Η ξήρανση του ελαιούχου υλικού είναι εξαιρετικά σημαντική, αφού η παρουσία νερού παρεμποδίζει την διεισδυτικότητα του διαλύτη. Όσον αφορά το βήμα (4) της άλεσης, σκοπός της είναι η αύξηση της επιφάνειας επαφής μεταξύ του ιστού του σπόρου που περιέχει το έλαιο και του διαλύτη. Όσο πιο μικρά και πεπλατυσμένα είναι τα σωματίδια τόσο μειώνεται η απόσταση που πρέπει να διανύσει ο διαλύτης για να έρθει σε επαφή με το έλαιο και κατά συνέπεια τόσο περισσότερο μειώνεται το μήκος της στήλης εκχύλισης. Επιπλέον, η θέρμανση διευκολύνει την εκχύλιση του ελαίου από τον διαλύτη, λόγω θραύσεως των περιβλημάτων των κυττάρων που περιέχουν το έλαιο (Berk, 1993).

1.5.2.1. Παραδείγματα διαλύτη

Το ιδανικό εκχυλιστικό μέσο πρέπει να είναι καλός και εκλεκτικός διαλύτης του ελαίου, μεγάλης διεισδυτικής ικανότητας, άφλεκτος, μη διαβρωτικός, μη τοξικός και χημικά σταθερός. Επιπλέον, να απομακρύνεται εύκολα και να έχει χαμηλό κόστος. Αναμφισβήτητα τέτοιο διαλυτικό μέσο δεν υπάρχει. Τα χρησιμοποιούμενα δε για την εκχύλιση μέσα είναι κυρίως το εξάνιο με απόδοση μέχρι και 96% κατά βάρος, ο διθειάνθρακας και διάφοροι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, τα οποία καλύπτουν μόνο ορισμένα από τα παραπάνω κριτήρια. Για παράδειγμα, το εξάνιο ως διαλύτης είναι φθηνός, εκλεκτικός στην εκχύλιση και απομακρύνεται σχετικά εύκολα με απόσταξη. Μειονεκτεί όμως διότι είναι αρκετά εύφλεκτος. Ο διθειάνθρακας αν και έχει πολύ καλή διαλυτική ικανότητα, ωστόσο, μειονεκτεί διότι αναφλέγεται ακόμη και όταν έρχεται σε επαφή με θερμές επιφάνειες, ενώ επιπλέον έχει ιδιαίτερα κακή οσμή. Σχηματίζει επίσης εκρηκτικά μίγματα με τον αέρα σε αναλογία περίπου 4%. Ανάμεσα στους χλωριωμένους υδρογονάνθρακες, οι οποίοι πλεονεκτούν διότι δεν αναφλέγονται, χρησιμοποιείται κυρίως το χλωροαιθυλένιο. Το χλωροαιθυλένιο δεν πρέπει να θερμαίνεται παρουσία ελεύθερου αλκάλειου, διότι δύναται να προκληθεί έκρηξη, ίσως λόγω σχηματισμού χλωροακετυλενίου. Ο τετραχλωράνθρακας, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε στον παρελθόν, μειονεκτεί διότι υφίσταται μερική υδρόλυση με αποτέλεσμα την προσβολή των λεβήτων, συσκευών κλπ. (Berk, 1993).

1.5.2.2. Διαδικασία εκχύλισης

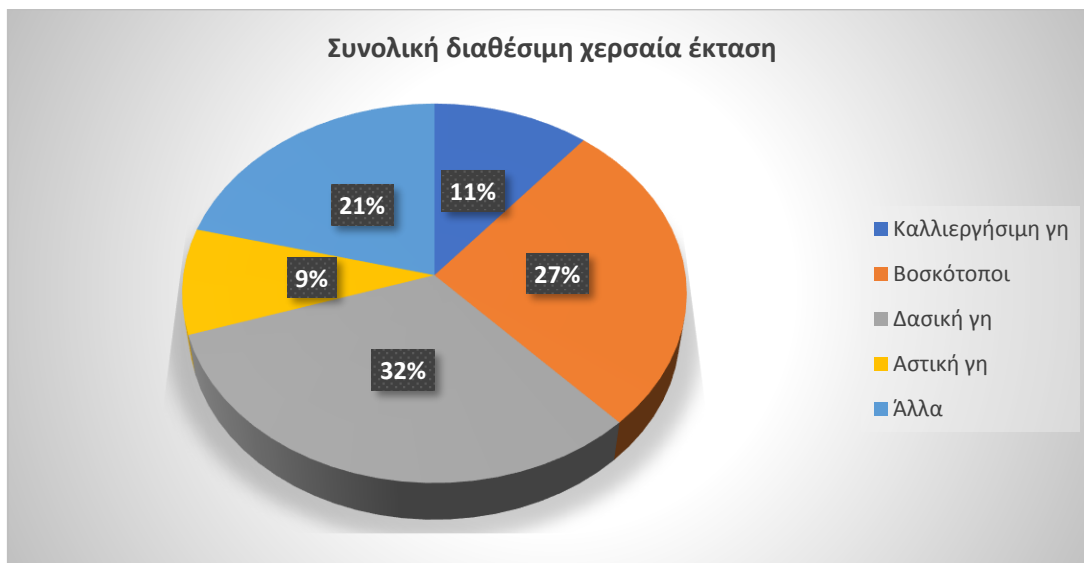
Για την παραλαβή του ελαίου από την πρώτη ύλη, το προς εκχύλιση υλικό τοποθετείται εντός κατάλληλου δοχείου, το οποίο φέρει διάτρητο ψευδοπυθμένα για την συγκράτηση του υλικού και κατάλληλο σύστημα θέρμανσης. Ο διαλύτης διαβιβάζεται από την κορυφή εάν έχει μικρό ειδικό βάρος (ε.β.) ή από τον πυθμένα, εάν διαθέτει μεγάλο ε.β. Κατά την διόδο του διαλύτη δια της μάζας του εκχυλιζόμενου υλικού, μέρος της λιπαρής ύλης διαλύεται και δύναται να παραληφθεί κατά την απόσταξη του διαλυτικού μέσου. Για να αποφευχθεί η απόσταξη μεγάλων ποσοτήτων διαλύτη, χρησιμοποιούνται συστοιχίες αποστακτικών στηλών. Η απομάκρυνση του διαλύτη από το συστατικά του ελαίου πραγματοποιείται συνήθως με απόσταξη υπό κενό, ώστε η θερμοκρασία να παραμένει χαμηλή, δεδομένου ότι οι διαλύτες είναι εύφλεκτοι.



Εικόνα 1-6: Κατακόρυφη στήλη εκχύλισης με περιστροφικούς άξονες στο εσωτερικό που διευκολύνουν την καλύτερη επαφή και εναλλαγή μάζας μεταξύ τροφοδοσίας και διαλύτη, της εταιρείας FRENCH Oil Mill Machinery Co.

1.6. Βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς

Δεδομένου ότι το 99.7% του ανθρώπινου φαγητού προέρχεται από το χερσαίο περιβάλλον και ένα 0.3% προέρχεται μόλις από τον ωκεανό. Παγκοσμίως η έκταση του χερσαίου περιβάλλοντος ανέρχεται στα 13 δισεκατομμύρια εκτάρια από τα οποία μόνο το 21% παραμένει ανεκμετάλλευτο.



Διάγραμμα 1-4: Αξιοποίηση διαθέσιμης χερσαίας γης.

Αυτό το 21% είναι συνήθως μη γόνιμο και ακατάλληλο για καλλιέργεια. Επιπλέον, σε αυτό το ποσοστό περιλαμβάνονται περιοχές με πάρα πολύ ζέστη ή πάρα πολύ κρύο, υγρασία καθώς και πετρώδες έδαφος (Amela Ajanonis, 2010). Οι συνθήκες αυτές χαρακτηρίζονται ως ακραίες και μόνο συγκεκριμένα είδη φυτών μπορούν να ευδοκιμήσουν. Τα φυτά αυτά συνήθως παράγουν μη εδώδιμα έλαια.

1.6.1. Μη εδώδιμα έλαια (Non edible oils)

Για το λόγο έγιναν μελέτες για ορισμένα μη εδώδιμα έλαια όπως αυτά που παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 1-8: Μη εδώδιμα έλαια.

Όνομα ελαίου	Απόδοση καρπού σε έλαιο (%wt)
Jatropha	35-40
Rubber seed	40-50
Καστορέλαιο	53
Sea mango	54

Οι μοναδικές οικολογικές απαιτήσεις των μη εδώδιμων φυτών όπως jatropha, castor oil τα καθιστούν καλλιεργήσιμα σε εδάφη με άμμο και αλάτι, χωρίς να απαιτούν ιδιαίτερη φροντίδα κατά την καλλιέργεια. Τα χωράφια στα οποία καλλιεργούνται είναι συνήθως ακατάλληλα για την καλλιέργεια βρώσιμων ελαίων.

Ο κύκλο ζωής του jatropha είναι 30-50 έτη, αποφεύγοντας έτσι έξοδα ετήσιας φυτείας. Το Jatropha curcas είναι ένας μεγάλος θάμνος που ανήκει στο γένος Euphorbiaceae που προέρχεται από τροπικές αμερικάνικες περιοχές αλλά είναι ευρέως διανεμημένο και σε τροπικές και υποτροπικές περιοχές σε ολόκληρη την Αφρική, την Ινδία και τη Νοτιοανατολική Ασία. Πρόκειται για ένα τροπικό φυτό που μπορεί να καλλιεργηθεί σε χαμηλές και σε υψηλές βροχοπτώσεις, στους καλλιεργήσιμους αγρούς ή ακόμα και στα όρια των αγρών ως φυσική περίφραξη. Απαιτεί πολύ λίγη άρδευση και αναπτύσσεται σε όλους τους τύπους εδαφών. Το Jatropha είναι καλά προσαρμοσμένο στις ημι-άνυδρες συνθήκες, όμως υψηλή υγρασία οδηγεί σε καλύτερη απόδοση των καλλιεργειών. Το φυτό Jatropha είναι ανθεκτικό στην ξηρασία και έχει την ικανότητα να αναπτύσσεται σε άνυδρα εδάφη. Είναι μια σκληραγωγημένη και εξαιρετικά προσαρμοσμένη καλλιέργεια που μπορεί να αναπτυχθεί σε ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες. (H.C. Ong, 2011)

Μοναδικό αρνητικό αυτών των ελαίων είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA). Συγκεκριμένα το λάδι jatropha φτάνει μέχρι 15% FFA. Η όξινη εστεροποίηση πρέπει να ακολουθείται από βασική μετεστεροποίηση 2 σταδίων προκειμένου να ληφθεί μια απόδοση σε εστέρες της τάξης του 90%. Επιπλέον το καστορέλαιο είναι συνήθως ακατάλληλη πηγή για παραγωγή βιοντήζελ λόγω του πολύ υψηλού ιξώδους του (98-130 cSt), με αποτέλεσμα να είναι πολύ δύσκολο το αντίστοιχο βιοντήζελ να φτάσει την προδιαγραφή των 5 cSt. Πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι το CFPP για το καστορέλαιο ανέρχεται στους -7 °C, αλλά το ιξώδες του αντίστοιχου βιοντήζελ στα 13,34 cSt. Παρ' όλα αυτά, η σειρά βέλτιστης οξειδωτικής σταθερότητας συγκρίνοντας το βιοντήζελ από φοινικέλαιο με τα υπόλοιπα μη εδώδιμα έλαια είναι η ακόλουθη (M.M. Gui, 2008) (Ernesto C. Zuleta, 2012):

castor > palm > jatropha > sacha inchi

1.6.2. Χρησιμοποιημένα Βρώσιμα έλαια-Τηγανέλαια (Waste Cooking Oil)

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, πολλοί πιστεύουν ότι η χρήση καλλιεργειών όπως το σιτάρι και το καλαμπόκι για την παραγωγή βιοκαυσίμων θέτει σε κίνδυνο την επάρκεια σε τρόφιμα, και κατ' επέκταση συντελεί στην άνοδο των τιμών.

Τα χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια (τηγανέλαια) αποτελούν μια εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ. Η συλλογή τους γίνεται από μεγάλες μονάδες εστίασης, π.χ. ξενοδοχειακές μονάδες, εστιατόρια, νοσοκομεία και στρατόπεδα. Εταιρείες συλλογής τηγανέλαιων αναλαμβάνουν τη συλλογή 'πόρτα-πόρτα'. Στην Αμερική οι τοπικές κοινότητες είναι οργανωμένες προκειμένου να συλλέγουν τηγανέλαια από τα νοικοκυριά. Στη Γαλλία οι εταιρεία 'Allo à l'huile' είναι μια από τις μεγαλύτερες εταιρείες συλλογής τηγανέλαιων προσφέροντας τη δυνατότητα διαδικτυακής εγγραφής οποιουδήποτε χώρου εστίασης. Η εταιρεία αυτή είναι θυγατρική της

εταιρείας 'Saria Group' μιας από τις μεγαλύτερες εταιρείες στην Ευρώπη στον τομέα των βιοκαυσίμων.

Η χρήση τους στην βιομηχανία παραγωγής βιοντήζελ, να μεν μειώνει το κόστος πρώτης ύλης όμως αυξάνει το κόστος εξευγενισμού της πρώτης ύλης. Όπως θα αναφερθεί και στη συνέχεια, πέρα από την μείωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων απαιτείται απομάκρυνση των στερεών κατάλοιπων. Παρ' όλα αυτά η συλλογή τους λύνει πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως (V. Lychnaras, 2004) (M. Monfreda, 2014):

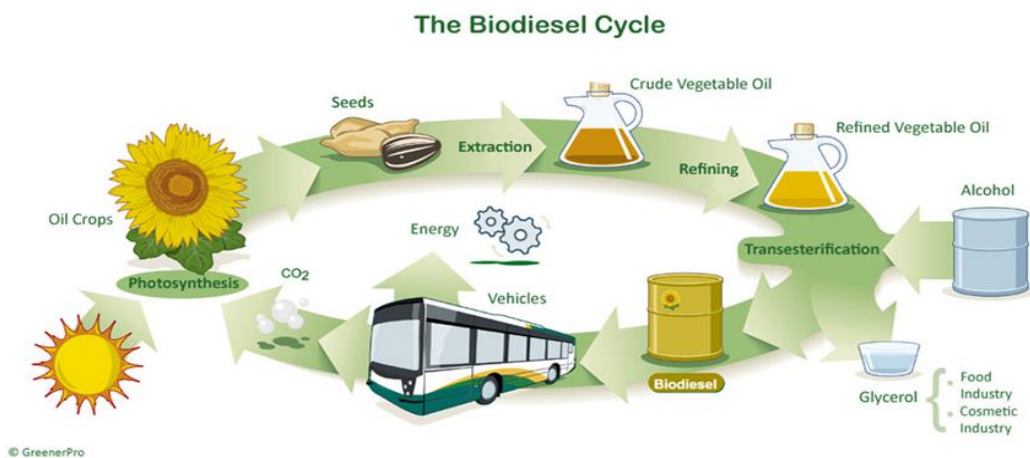
- Τα λάδια αυτά πρέπει να αποβάλλονται οριστικά από τη διατροφική αλυσίδα, δηλαδή πρέπει να αποφεύγεται η επαναχρησιμοποίηση τους μετά από παράνομη επεξεργασία ως βρώσιμα (κάτι που ρητά απαγορεύεται από τη σχετική νομοθεσία) αλλά και η έμμεση εισαγωγή τους στη διατροφική αλυσίδα μέσω ζωοτροφών (που επίσης απαγορεύεται).
- Επιλύονται τα μεγάλα προβλήματα μόλυνσης του δασικού περιβάλλοντος που ως υγρά απόβλητα, δημιουργούν τα λάδια αυτά όταν καταλήγουν στο αποχετευτικό δίκτυο.

1.7. Σύγκριση ενεργειακού ισοζυγίου κύκλου ζωής 3 πρώτων υλών για την παραγωγή βιοντήζελ

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο κύκλος ζωής της παραγωγής βιοντήζελ από την καλλιέργεια ενός συγκεκριμένου φυτού. Μέχρι πρόσφατα υπήρχε η εντύπωση ότι το βιοντήζελ αποτελεί το ιδανικό καύσιμο, καθώς το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται κατά την καύση ισούται με το διοξείδιο που καταναλώνει το φυτό από το οποίο έγινε παραλαβή του ελαίου. Επομένως, το βιοντήζελ αποτελεί μια σίγουρη λύση βιώσιμης ανάπτυξης (sustainable development) σε σχέση με το συμβατικό ντήζελ. Αυτός ο τρόπος σκέψης είναι αρκετά απλοϊκός καθώς αγνοούνται οι ενεργειακές ανάγκες για τις ακόλουθες δραστηριότητες:

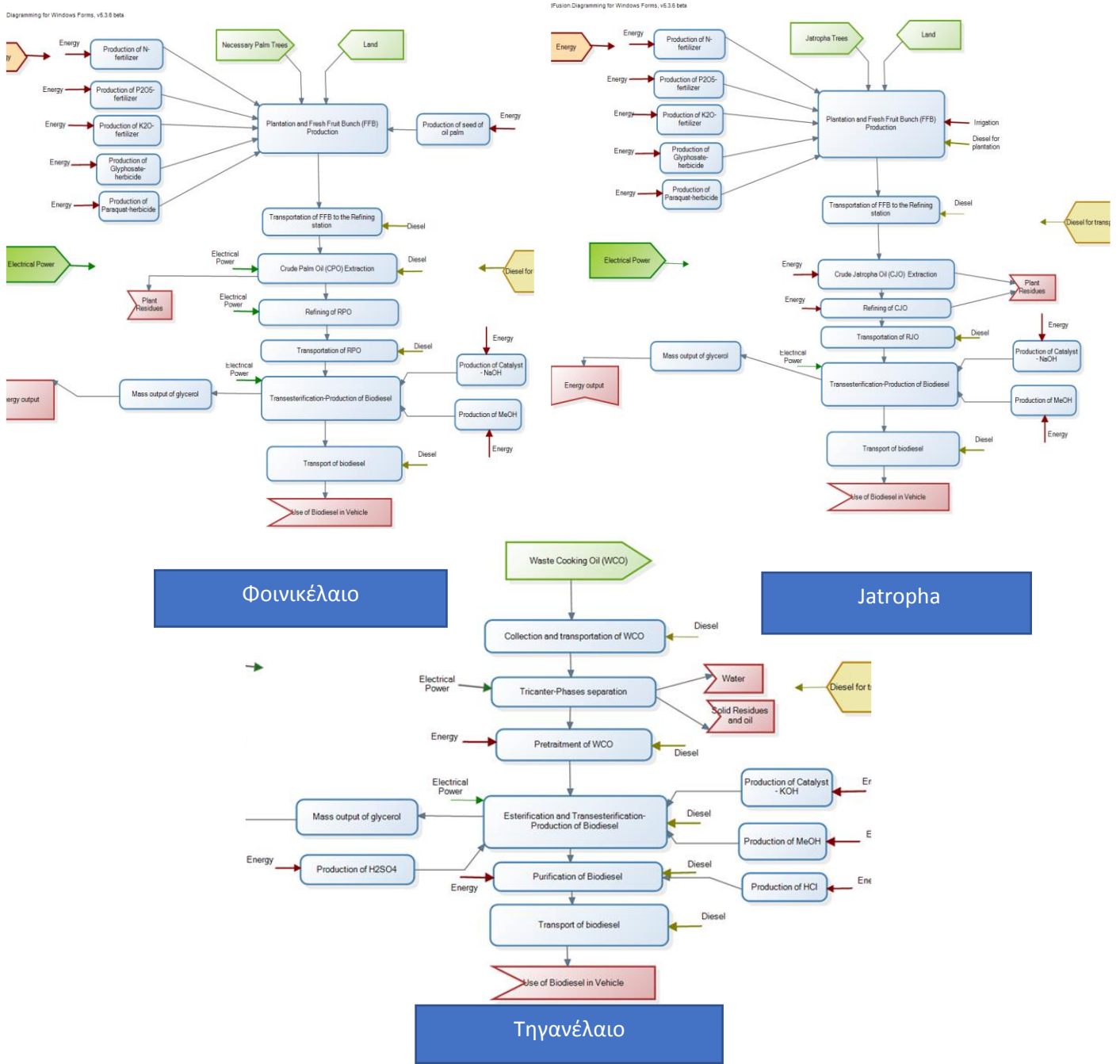
- Καλλιέργεια, άρδευση, παραγωγή λιπασμάτων και ζιζανιοκτόνων.
- Εκχύλιση και εξευγενισμός του φυτικού ελαίου από τους σπόρους του φυτού.
- Μεταφορά των καρπών από τις καλλιεργήσιμες εκτάσεις στο εργοστάσιο εκχύλισης του ελαίου και μεταφοράς του εξευγενισμένου ελαίου στο εργοστάσιο παραγωγής βιοντήζελ. Τέλος το ενεργειακό κόστος για τη μεταφορά του βιοντήζελ προς την κατανάλωση.

Η ακόλουθη εικόνα αντικατοπτρίζει ικανοποιητικά τον κύκλο ζωής του βιοντήζελ:



Εικόνα 1-7: Κύκλος ζωής βιοντήζελ από φυτικά έλαια.

Σχεδιάζεται στο πρόγραμμα SEAT¹ το ακόλουθο διάγραμμα ροής του κύκλου ζωής του βιοντίζελ από φοινικέλαιο. Τα ενεργειακά δεδομένα βασίζονται στη βιβλιογραφία (Somprorn Pleanjai, 2009), (Sanjib Kumar Karmee, 2015), (Emilio Font de Mora, 2015) και (Penjit Srinorhakun et al., 2011) και αφορούν την παραγωγή βιοντίζελ από φοινικέλαιο και έλαιο Jatropha στην Ταϊλάνδη και παραγωγή βιοντίζελ από τηγανέλαιο στην Ισπανία.



Διάγραμμα 1-5: Κύκλος ζωής βιοντίζελ από φοινικόδεντρο, θάμνο jatropha και τηγανέλαιο.

Για την ενεργειακή ανάλυση έγιναν οι ακόλουθες παραδοχές:

¹ SEAT: Το πρόγραμμα αυτό έχει αναπτυχθεί από το εργαστήριο 'Διαχείρισης Ενεργειακών και Περιβαλλοντικών Συστημάτων' και διδάσκεται στους φοιτητές της κατεύθυνσης σχεδιασμού στα πλαίσια του μαθήματος 'Όρθολογική και Αειφορική Διαχείριση Ενέργειας' του 8^{ου} εξαμήνου.

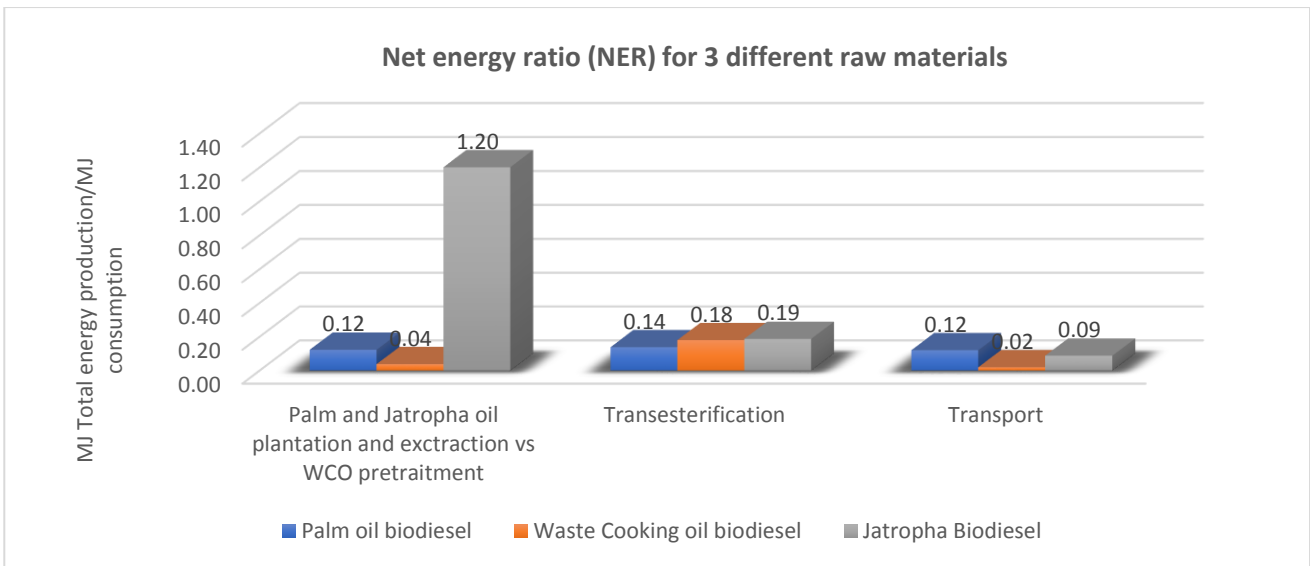
- Όλες οι αποστάσεις στον τομέα της μεταφοράς θεωρούνται ίσες, κατά συνέπεια το ενεργειακό κόστος των μετακινήσεων μεταβάλλεται μόνο εξ' αιτίας της ποσότητας πρώτων υλών που πρέπει να μεταφερθούν για την παραγωγή ενός τόνου βιοντήζελ.
- Όσον αφορά το Jatrorpha το ενεργειακό κόστος για τα λιπάσματα και τα ζιζανιοκτόνα είναι λίγο μεγαλύτερο, δεδομένου ότι η οργανωμένη καλλιέργεια του θάμνου Jatrorpha γίνεται σε εκτάσεις με ακραίες κλιματολογικές συνθήκες και περίεργη μορφολογία. Επίσης η γνώση για οργανωμένη καλλιέργεια του συγκεκριμένου φυτού είναι περιορισμένη. Έχει αποδειχθεί το jatrorpha έχει ανάγκη σε μεγάλες ποσότητες ζιζανιοκτόνων 5 φορές το χρόνο και συνυπολογίζεται το επιπλέον κόστος μεταφοράς των λιπασμάτων στις μη συμβατικές καλλιέργειες. Οι ακραίες συνθήκες καλλιέργειας του Jatrorpha απαιτεί επιπλέον ενέργεια για άρδευση, βοτανισμό (απομάκρυνση ανεπιθύμητης βλάστησης) για μεγαλύτερη απόδοση του χωραφιού.
- Στις αντιδράσεις μετεστεροποίησης των 2 φυτικών ελαίων χρησιμοποιείται ως καταλύτης NaOH, ενώ για το τηγανέλαιο KOH, επειδή αυτοί είναι οι πιο αποδοτικοί καταλύτες για κάθε πρώτη ύλη σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Να σημειωθεί ότι για τις ποσότητες μεθανόλης έχει ληφθεί υπόψη, η ανάκτηση και επαναχρησιμοποίησή της.
- Τέλος, η ενεργειακή απόδοση κάθε τόνου βιοντήζελ είναι διαφορετική καθώς η σύστασή του είναι διαφορετική και άμεσα εξαρτώμενη από την πρώτη ύλη. Η γλυκερίνη έχει με τη σειρά της ενεργειακή αξία, καθώς όπως είναι γνωστό μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην τσιμεντοβιομηχανία.
- Δεν λαμβάνεται υπόψη η παραγωγή ενέργειας από τη βιομάζα του φλοιού και των μεμβρανών του καρπού των φυτικών ελαίων.

1.7.1. Πρώτος δείκτης σύγκρισης

Βασικός δείκτης για την ενεργειακή κατανάλωση κάθε δραστηριότητας του κύκλου ζωής είναι ο λόγος καθαρής ενέργειας (Net Energy Ratio, NER) που υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$Net\ Energy\ Ratio\ (NER) = \frac{Input\ energy\ (MJ/kg)}{Energy\ output\ of\ each\ process\ (MJ/kg)} \quad (1)$$

Όσο μεγαλύτερη αυτή η τιμή τόσο πιο δαπανηρή η διεργασία αυτή. Μια σύγκριση μεταξύ των 3 διαφορετικών πηγών ενέργειας δίνεται στο ακόλουθο διάγραμμα:

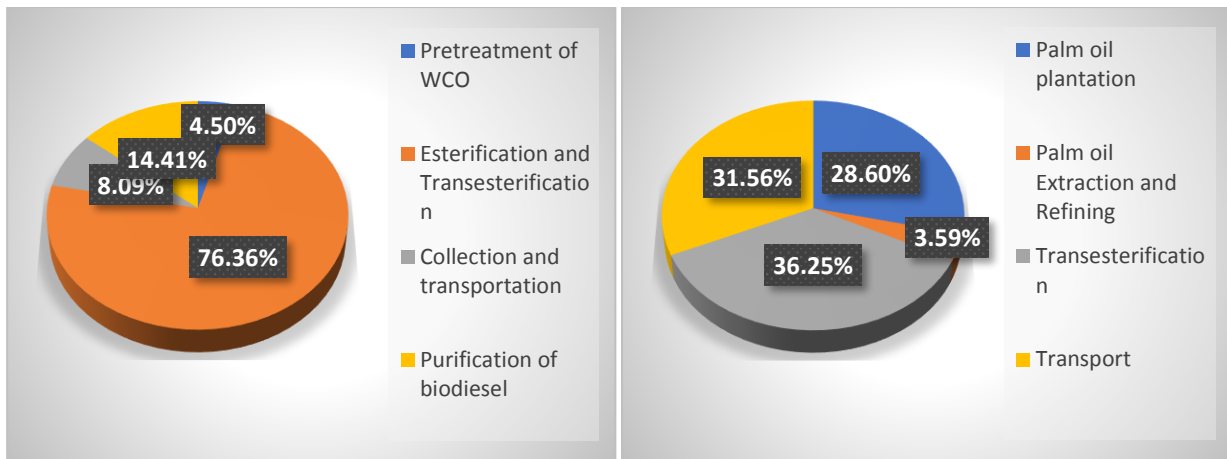


Διάγραμμα 1-6: Λόγος καθαρής ενέργειας για: (1) Συλλογή τηγανέλαιων έναντι της καλλιέργειας και της εκχύλισης ελαίου από φοίνικα και θάμνο Jatropha. (2) Μετεστεροποίηση για κάθε διαφορετική πρώτη ύλη. (3) Συνολική κατανάλωση στις μεταφορές κάθε ελαίου.

Η καλλιέργεια του Jatropha παρουσιάζει μεγάλο ποσό καταναλισκόμενης ενέργειας λόγω των ακραίων περιβαλλοντικών συνθηκών των εκτάσεων στις οποίες καλλιεργείται ο θάμνος Jatropha. Αυτή η τιμή του NER που ξεπερνά την τιμή 1 δείχνει ότι ενεργειακά η καλλιέργεια του jatropha δεν συμφέρει, σε σχέση με την καλλιέργεια ενός συμβατικού ελαίου όπως το φοινικέλαιο. Επιπρόσθετα, το ενεργειακό κόστος από τη συλλογή και τον εξευγενισμό του τηγανέλαιου παρουσιάζεται πολύ μικρότερο από το συνολικό κόστος της καλλιέργειας ενός χωραφιού με φοίνικες ή jatropha.

Το κόστος εστεροποίησης και μετεστεροποίησης του τηγανέλαιου είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του φοινικέλαιου που είναι ένα εξευγενισμένο λάδι. Όμως είναι παρόμοιο με αυτό του ελαίου από Jatropha, εξ' αιτίας της υψηλής περιεκτικότητας σε FFA όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

Τέλος όσον αφορά τον τομέα μεταφοράς του σπόρου και του ελαίου τα 2 φυτικά έλαια παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη κατανάλωση σε σχέση με το τηγανέλαιο. Αυτό είναι ευνόητο καθώς ο εξευγενισμός των τηγανέλαιων και η μετεστεροποίηση γίνεται στην ίδια παραγωγική μονάδα και αποφεύγεται επιπλέον κόστος λόγω μεταφοράς από το χωράφι στο εργοστάσιο εκχύλισης και από το εργοστάσιο εκχύλισης στο εργοστάσιο παραγωγής βιοντίζελ.



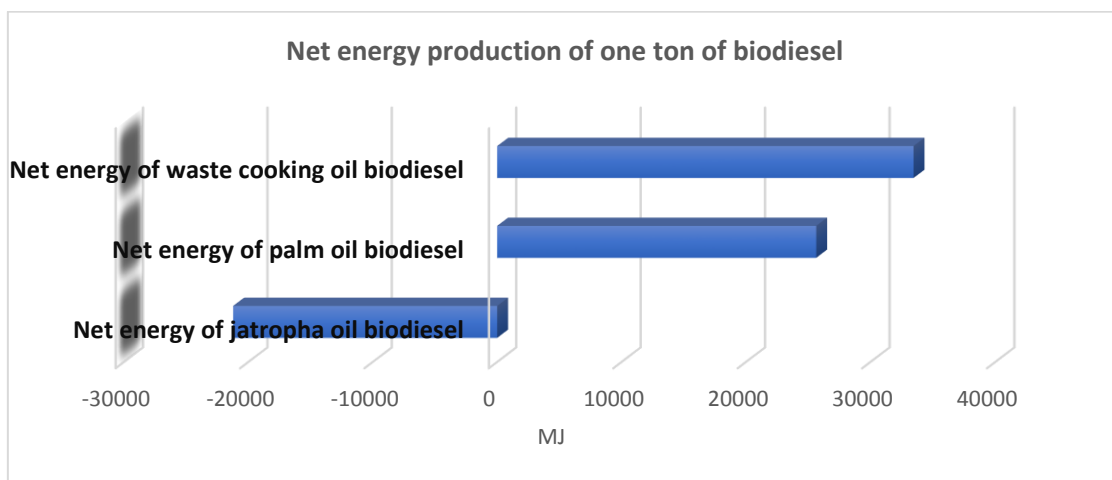
Διάγραμμα 1-7: Κατανομή της συνολικής καταναλισκόμενης ενέργειας ανά δραστηριότητα του κύκλου ζωής. Αριστερά για το τηγανέλαιο και δεξιά για το φοινικέλαιο.

Όπως φαίνεται στα τηγανέλαια, η δραστηριότητα με τη μεγαλύτερη κατανάλωση είναι η εστεροποίηση και η μετεστεροποίηση. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο λόγω της κακής ποιότητας της πρώτης ύλης. Αντιθέτως, όσον αφορά το φοινικέλαιο η καλλιέργεια των χωραφιών σε συνδυασμό με της μεταφορά του σπόρου και στη συνέχεια του ελαίου καταναλώνουν το μεγαλύτερο ποσό της συνολικής ενέργειας. Αυτή η κατανάλωση ενέργειας έχει αντίκτυπο και στην τιμή του εξευγενισμένου ελαίου που αγοράζεται από τη βιομηχανία βιοντίζελ. Τα τηγανέλαια έχουν συνήθως μισή τιμή από τα εξευγενισμένα έλαια. Κατά συνέπεια, το τελικό προϊόν έχει μικρότερο κόστος. Βελτιστοποίηση της αντίδρασης μετεστεροποίησης και εξευγενισμού του τελικού προϊόντος μπορούν μειώσουν την κατανάλωση ενέργειας σε αυτή τη δραστηριότητα βελτιώνοντας συγχρόνως το δείκτη NER και μειώνοντας την τιμή του τελικού βιοντίζελ (J.M. Encinar, 2007).

1.7.2. Δεύτερος δείκτης σύγκρισης

Ένας τελευταίος δείκτης που εξετάζεται είναι το δείκτης της καθαρής παραγωγής ενέργειας που δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\text{Net energy} = \text{Total output energy} \left(\frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right) - \text{Input energy} \left(\frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right) \quad (2)$$



Διάγραμμα 1-8: Καθαρή παραγωγή ενέργειας από τον κύκλο ζωής 3 διαφορετικών πρώτων υλών για την παραγωγή βιοντίζελ.

Το Διάγραμμα 1-8 δείχνει ότι κύκλος ζωής του βιοντήζελ από τηγανέλαια έχει τη μεγαλύτερη παραγωγή καθαρής ενέργειας. Ο κύκλος ζωής του Jatropha παρ' όλα αυτά παρουσιάζει αρνητικό ισοζύγιο, καθιστώντας μη συμφέρουσα την οργανωμένη καλλιέργειά του. Η παραγωγή βιομάζας από το φλοιό και τον καρπό του και η μείωση του κόστους καλλιέργειας λόγω της προηγμένης τεχνολογίας μπορούν να μειώσουν τη συνολική καταναλισκόμενη ενέργεια στο μέλλον, βελτιώνοντας σημαντικά τον δείκτη NER.

1.7.3. Συμπέρασμα

Από το λόγο καθαρής ενέργειας (NER) και από το δείκτη καθαρής παραγωγής ενέργειας (Net Energy Production) είναι φανερό ότι ο κύκλος ζωής των τηγανέλαιων έχει την υψηλότερη ενεργειακή απόδοση. Για το λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί έμφαση στην τεχνολογία παραγωγής βιοντήζελ από τηγανέλαια. Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία έχει ως πρώτη ύλη τηγανέλαια που έχουν υποστεί μακροχρόνια αποθήκευση. Στη συνέχεια, γίνεται ανάλυση της χημικής σύστασης και της επίδρασης της αποθήκευσης στην πρώτη ύλη ώστε να είναι πιο κατανοητές οι τεχνικές δυσκολίες αυτής της διεργασίας.

1.8. Χημική σύσταση τηγανέλαιων-Επίδραση της αποθήκευσης

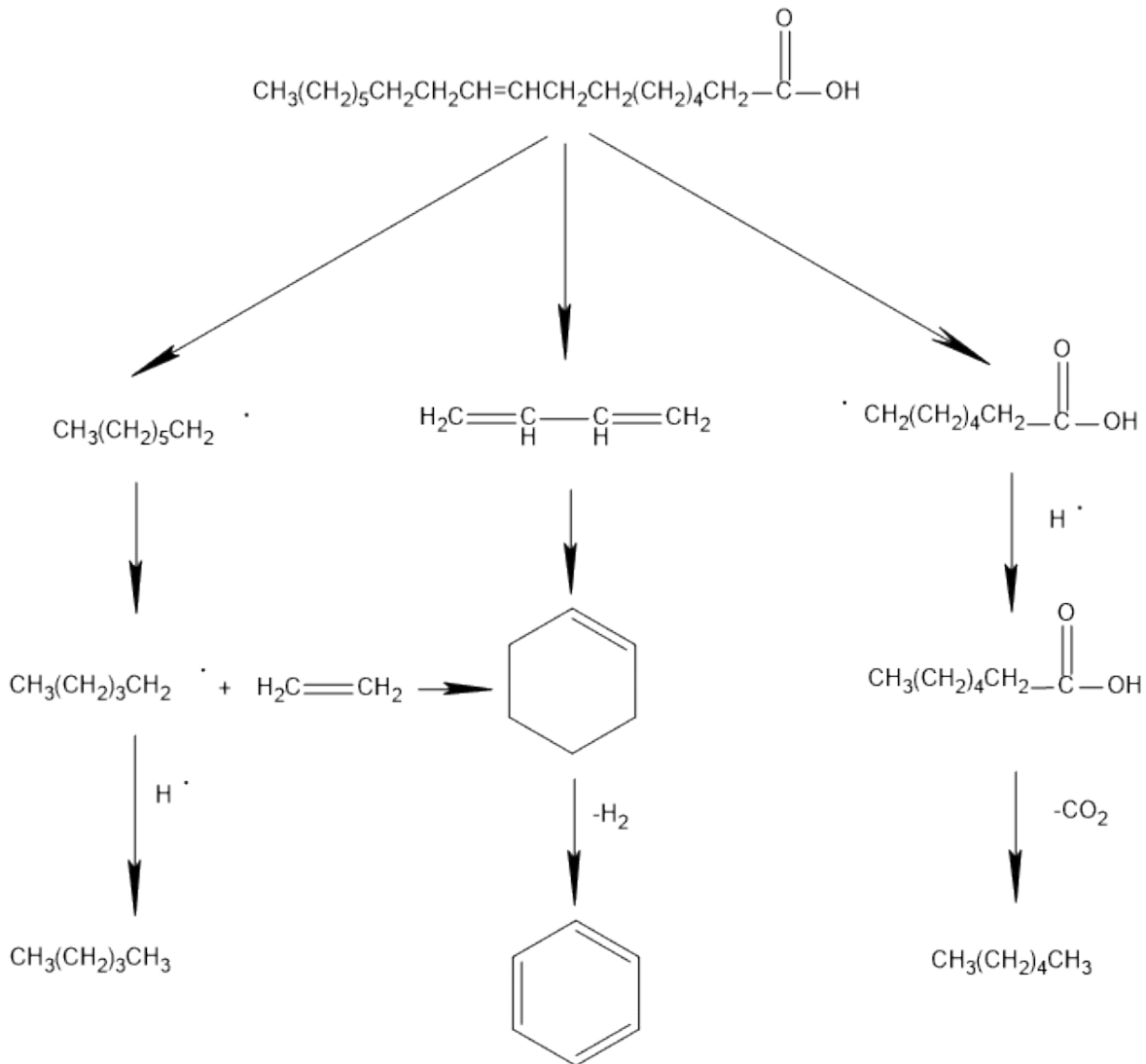
1.8.1. Επίδρασεις των υψηλών θερμοκρασιών του τηγανίσματος στη σύσταση του λαδιού
Το τηγάνισμα είναι μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους προετοιμασίας τροφίμων που χρησιμοποιείται τόσο στην εστίαση όσο και στη βιομηχανία. Οι τροφές εμβαπτίζονται σε λίπος (έλαιο) το οποίο θερμαίνεται στους 180°C σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα. Κατά συνέπεια, οι χημικές και φυσικές ιδιότητες του τηγανισμένου λίπους ή ελαίου αλλάζουν ύστερα από παρατεταμένη χρήση. Στη συνέχεια, παρατίθενται τα στοιχεία από ένα μερικώς υδρογονωμένο σογιέλαιο. Παρουσιάζονται κάποιες από τις βασικές ιδιότητες του βρώσιμου σογιέλαιου και του τηγανέλαιου προερχόμενο από σογιέλαιο.

Πίνακας 1-9: Επίδραση του τηγανίσματος στις ιδιότητες του σογιέλαιου. Το λάδι αυτό θερμάνθηκε συνολικά για 80 ώρες στους 195 °C (H.D. Belitz, 2009).

Χαρακτηριστικά	Ωμό λάδι σόγιας	Τηγανισμένο λάδι σόγιας
Αριθμός Ιωδίου	108,9	101,3
Αριθμός σαπωνοποίησης (mg KOH/g)	191,4	195,9
Ελεύθερα λιπαρά οξέα	0,03	0,59
Αριθμός υδροξειλίων	2,25	9,34
DG	1,18	2,73
Σύσταση λιπαρών οξέων (% κατά βάρος)		
14:0	0,06	0,06
16:0	9,9	9,82
18:0	4,53	4,45
18:1 (9)	45,3	42,9
18:2 (9,12)	37	29,6
18:3 (9,12,15)	2,39	1,67
20:0	0,35	0,32
22:0	0,38	0,38
Άλλα	0,5	0,67

Όπως φαίνεται η θέρμανση του ελαίου προκαλεί αντιδράσεις οι οποίες επιδρούν στους διπλούς δεσμούς. Το λινελαϊκό (18:2) και το λινολενικό οξύ (18:3) επηρεάζονται περισσότερο από την υψηλή θερμοκρασία επεξεργασίας. Άμεσο αποτέλεσμα είναι η μείωση του αριθμού ιωδίου από 108,9 σε 101,3. Τα υπεροξείδια που σχηματίζονται διασπώνται αμέσως προς σχηματισμό υδροξυ-ενώσεων. Ακόρεστα τριγλυκερίδια πολυμερίζονται κατά τη διάρκεια της θέρμανσης αυξάνοντας έτσι το ιξώδες του ελαίου. Οι υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να προκαλέσουν σχάση του εστερικού δεσμού του τριγλυκεριδίου οδηγώντας στην αυξημένη περιεκτικότητα σε διγλυκερίδια μετά τη διαδικασία τηγανίσματος όπως φαίνεται στον Πίνακα 1-9.

Ο ακόλουθος μηχανισμός θερμικής πυρόλυσης περιγράφει τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά το τηγάνισμα:



Αντίδραση 1-2: Μηχανισμός θερμικής πυρόλυσης φυτικών ελαίων.

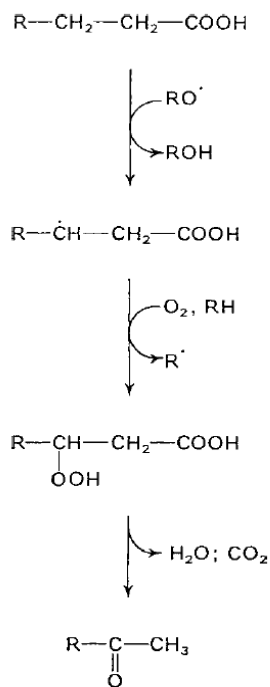
Όπως φαίνεται κατά τη διαδικασία του τηγανίσματος τα λιπαρά οξέα διασπώνται, σχηματίζονται συζυγιακές αλυσίδες όπως φαίνεται από την αριστερή και τη μεσαία στήλη του μηχανισμού. Το μόρια αυτά αλληλοεπιδρούν με 1,4-κυκλοπροσθήκη σχηματίζοντας πτητικά μόρια όπως βενζολικούς δακτυλίους που θα αναφερθούν στη συνέχεια.

Πίνακας 1-10: Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την θέρμανση λιπών και λαδιών.

Θέρμανση λίπους/ελαίου	Αντίδραση	Προϊόντα
1.Τηγάνισμα χωρίς τρόφιμο	Αυτοξειδωση	Πτητικά οξέα: Αλδεΐδες Εστέρες Αλκοόλες Εποξειδία
		Λιπαρά οξέα με διακλαδισμένη αλυσίδα
	Ισομερίωση	Μόνο- και δικυκλικές ενώσεις
		Αρωματικές ενώσεις
		Ενώσεις με trans διπλούς δεσμούς
	Πολυμερισμός	Υδρογόνο, CO ₂
2.Τηγάνισμα με προσθήκη τροφίμου	Ίδιο με 1. + Υδρόλυση	Ίδιο με 1. +Λιπαρά οξέα +Μονο και διακυλογλυκερόλες (MAG, DAG) +Γλυκερόλη

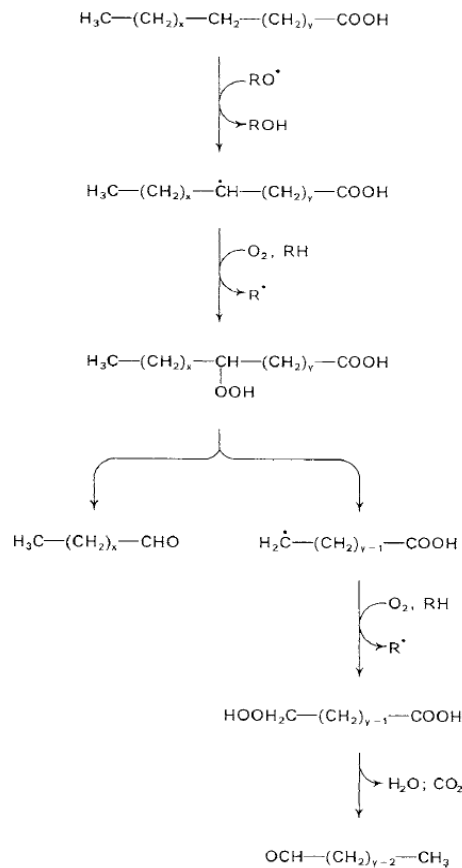
1.8.1.1. Αυτοξειδωση των κορεσμένων ακυλολιπιδίων

Πάνω από τους 60 °C η εκλεκτικότητα της αυτοξειδωσης μειώνεται. Τα υδροϋπεροξειδία που σχηματίζονται λόγω παρουσίας οξυγόνου στο περιβάλλον θέρμανσης υφίστανται ομόλυση δίνοντας υδροξύ (HO•) και αλκόξυ ρίζες (RO•). Η δραστηριότητα αυτών των ριζών τις καθιστά ικανές για αφαίρεση ατόμων υδρογόνου ακόμη και από τα κορεσμένα λιπαρά οξέα. Κατ' επέκταση πολυάριθμες ενώσεις προκύπτουν ως αποτέλεσμα της αυτοξειδωσης που λαμβάνει χώρα είτε λόγω θερμικής αποικοδόμησης είτε λόγω μακροχρόνιας αποθήκευσης του ελαίου. Μερικές από τις αντιδράσεις σύνθεσης κετονών και αλδεϋδών περιγράφονται ακολούθως:



Αντίδραση 1-3: Αντίδραση κορεσμένων λιπαρών οξέων με αλκόξυ ρίζες προς σχηματισμό μεθυλοκετονών.

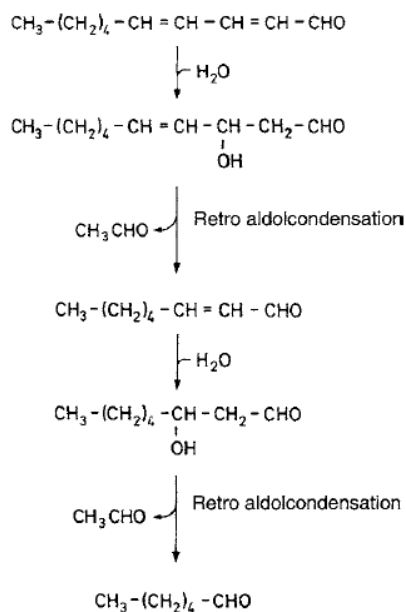
Για το σχηματισμό μεθυλοκετονών αρχικά γίνεται απόσπαση υδρογόνου από ένα κορεσμένο λιπαρό οξύ. Ακολουθεί β-οξείδωση σχηματίζοντας ένα υδροϋπεροξειδίο στη σχηματιζόμενη ρίζα. Τέλος, λαμβάνει χώρα αντίδραση αποκαρβοξυλίωσης με παραγωγή νερού και διοξειδίου. Παρόμοιος είναι και ο μηχανισμός σχηματισμού πτητικών αλδεϋδών κατά την αυτοοξείδωση κορεσμένων λιπαρών οξέων (H.D. Belitz, 2009).



Αντίδραση 1-4: Σχηματισμός πτητικών αλδευδών λόγω αυτοξειδωσης κορεσμένων λιπαρών οξέων.

Κατά το μηχανισμό αυτό ο σχηματισμός του υδροϋπεροξειδίου ακολουθείται από μια αντίδραση β-σπάσης που λαμβάνει χώρα μη εκλεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες.

Τέλος, οι ακόρεστες αλδεΐδες με ένα διπλό συζυγιακό δεσμό στην καρβονυλική ομάδα αποικοδομούνται εύκολα σε συνθήκες τηγανίσματος σύμφωνα με τον ακόλουθο μηχανισμό.

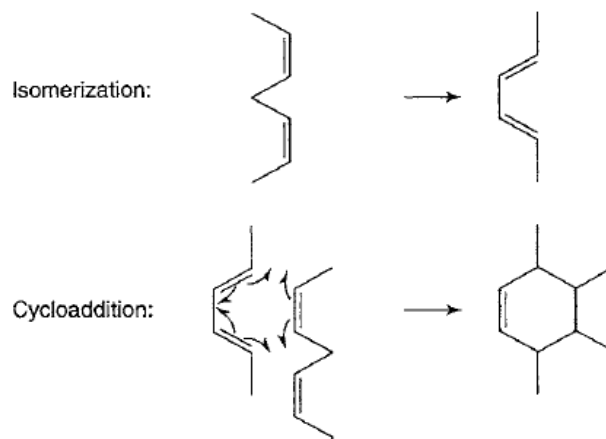


Αντίδραση 1-5: Αποικοδόμηση ακόρεστων αλδευδών με ένα συζυγιακό διπλό δεσμό.

Όπως φαίνεται η παρουσία υγρασίας από τον ατμοσφαιρικό αέρα, την παρουσία τρόφιμου στο τηγάνισμα αλλά και την παραγωγή νερού από τις άλλες αντιδράσεις αυτοξειδωσης αποφέρει το σχηματισμό μιας 3-υδροξυαλδεΐδης που διαχωρίζεται με retro-αλδολική συμπύκνωση καταλυόμενη από την υψηλή θέρμανση. Αποτέλεσμα αυτή της retro-αλδολικής συμπύκνωσης είναι ο σχηματισμός αιθανάλης (ακεταλδεΐδης). Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι την πλήρη διάσπαση της αρχική αλυσίδας (H.D. Belitz, 2009).

1.8.1.2. Πολυμερισμός

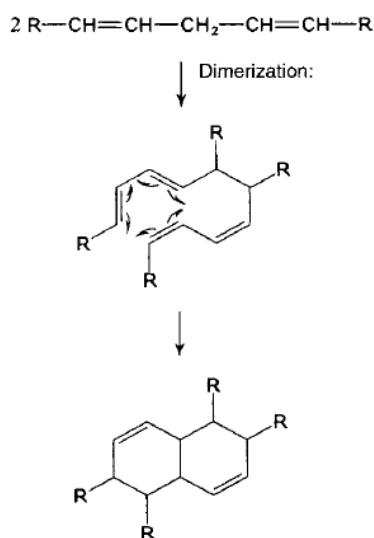
Κάτω από συνθήκες τηγανίσματος τα ισολενικά λιπαρά οξέα ισομεριώνονται σε συζυγικά λιπαρά οξέα που αλληλοεπιδρούν με 1,4-κυκλοπροσθήκη σχηματίζοντας τα λεγόμενα σύμπλοκα Diels-Alder όπως φαίνεται στην ακόλουθη αντίδραση:



Αντίδραση 1-6: Σχηματισμός κυκλοεξανικών παραγώγων.

Οι πλευρικές αλυσίδες αυτών των τετρα-υποκατεστημένων κυκλοεξανικών παραγώγων που προκύπτουν αποσπώνται λόγω οξείδωσης σε όξο, υδρόξυ ή ακόμα και προς εποξικές ομάδες.

Απουσία οξυγόνου οι ρίζες λιπαρών οξέων ή τριγλυκεριδίων μπορούν να διμερισθούν σχηματίζοντας επίσης δομή δακτυλίου. Μια χαρακτηριστική αντίδραση διμερισμού είναι η ακόλουθη:



Αντίδραση 1-7: Διμερισμός ριζών λιπαρών οξέων προς σχηματισμό δομής δακτυλίου.

Η περιεκτικότητα σε ασαπωνοποίητα συστατικά εξαρτάται από την προέλευση του λαδιού. Η φυσική σύσταση ενός ελαίου εξαρτάται από το φυτό προέλευσης του και τις συνθήκες καλλιέργειάς του. Ένας ενδεικτικός πίνακας περιεκτικότητας σε ασαπωνοποίητα συστατικά για διάφορα είδη ελαίων είναι ο ακόλουθος:

Πίνακας 1-12: Περιεκτικότητα σε ασαπωνοποίητα συστατικά διαφόρων ελαίων.

Fat/oil	Unsaponifiable (weight-%)	Fat/oil	Unsaponifiable (weight-%)
Soya	0.6–1.2	Shea	3.6–10.0
Sunflower	0.3–1.2	Lard	0.1–0.2
Cocoa	0.2–0.3	Shark	15–17
Peanut	0.2–4.4	(refined)	
Olive	0.4–1.1	Herring	0.7–1.0
Palm	0.3–0.9	(refined)	
Rapeseed	0.7–1.1		

Όπως είναι ευκόλως εννοούμενο τριγλυκερίδια, ελεύθερα λιπαρά οξέα και φωσφολιπίδια ανήκουν στην κατηγορία των σαπωνοποίησιμων συστατικών του ελαίου (H.D. Belitz, 2009) (Ε. Λόης, 2014). Όπως αναλύσαμε προηγουμένως επεξεργασία του λαδιού σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως συμβαίνει κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος, έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό:

Πίνακας 1-13: Ασαπωνοποίητα συστατικά λόγω τηγανίσματος.

Ασαπωνοποίητες ενώσεις σε έλαια λόγω τηγανίσματος
Υπεροξειδία (ROOR)
Αλδεΐδες
Μεθυλοκετόνες
Προϊόντα πολυμερισμού (ROOH, ROR, Δομές δακτυλίου)

Όλα τα συστατικά αυτά είναι ασαπωνοποίητα, με άλλα λόγια δεν μπορούν να μετατραπούν σε μεθυλεστέρες ή αιθυλεστέρες (βιοντήζελ). Κατά συνέπεια, υψηλή περιεκτικότητα τους στην πρώτη ύλη μειώνει την απόδοση σε εστέρες του τελικού προϊόντος (George Anastopoulos, 2009). Έτσι, μπορεί να εξηγηθεί η χαμηλή απόδοση σε μεθυλεστέρες του τελικού βιοντήζελ κατά την εκπόνηση πειραμάτων στη συγκεκριμένη διπλωματική.

1.8.3. Επιδράσεις της μακροχρόνιας αποθήκευσης στη σύσταση

Δεδομένου ότι σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής είναι η μελέτη τηγανέλαιου που έχει αποθηκευτεί για χρονικό διάστημα άνω των 5 ετών κρίνεται σκόπιμο να μελετηθούν οι πιθανές αντιδράσεις που έχουν λάβει μέρος σε αυτό το χρονικό διάστημα, ώστε να γίνει κατανοητό με ποιο τρόπο έχει μεταβληθεί η σύσταση της πρώτης ύλης των παρόντων πειραμάτων.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (M. Martín-Polvillo, 2004) μελετήθηκε η μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων (PV, Peroxide value), τα σχηματιζόμενα οξειδωμένα μονομερή τριγλυκεριδίων (oxTGM, oxidized TG monomers) και πολυμερή τριγλυκεριδίων (TGP, TG polymers) για 2 διαφορετικά είδη λαδιού και ένα μείγμα. Το ένα δείγμα είναι ηλιέλαιο (sunflower SO) και το άλλο δείγμα είναι ηλιέλαιο με υψηλό ελαϊκό δείκτη (High-oleic sunflower oil, HOSO). Με SO/HOSO συμβολίζεται το μίγμα 1:1 των 2 τύπων ηλιέλαιου. Τα έλαια αποθηκεύτηκαν σε συνθήκες δωματίου στους 25 °C για πολλές μέρες προκειμένου να μελετηθούν τα αποτελέσματα της

φυσικής οξείδωσης και όχι της βεβιασμένης οξείδωσης, όπως έχει γίνει στο παρελθόν. Η αρχική σύσταση των 3 δειγμάτων είναι η ακόλουθη:

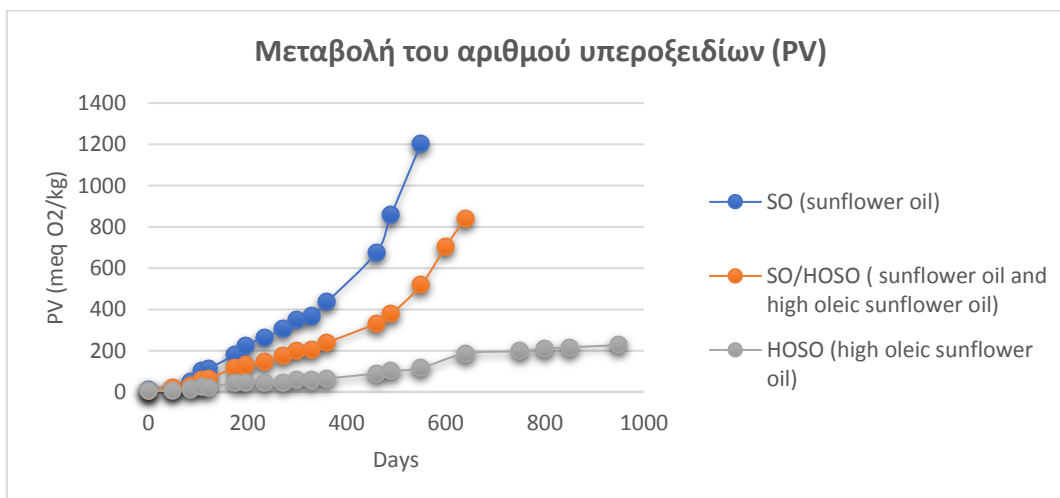
Πίνακας 1-14: Σύσταση 3 τύπων ελαίου που αποθηκεύτηκαν για μεγάλο χρονικό διάστημα.

FA and TG Compositions of the Starting Sunflower Oils ^{a,b}			
	SO	SO/HOSO	HOSO
FA			
16:0	6.4	5.5	4.0
18:0	4.7	4.5	4.3
18:1	21.0	46.7	72.4
18:2	67.7	42.3	16.8
Others	0.2	1.0	2.5
TG			
LLL	26.4	17.0	5.6
OLL	25.6	17.4	7.5
PLL	10.9	7.3	2.2
OOL	8.1	8.7	9.5
POL + SLL	12.9	9.1	4.0
OOO	1.7	25.2	51.1
POO + SOL	4.7	5.8	8.7
SOO	1.6	3.7	7.9
Others	5.0	2.5	0.7

Παρατηρείται ότι το απλό ηλιέλαιο (SO) έχει αυξημένη περιεκτικότητα σε λινελαϊκό οξύ (18:2 (9,12)) σε σχέση με το HOSO. Επομένως, η ακορεστότητα του είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το HOSO το οποίο παρουσιάζει αυξημένη περιεκτικότητα σε ελαϊκό. Αυτή η διαφορά στην ακορεστότητα είναι υπεύθυνη για τις μεταβολές στα PV, οχTGM, TGP, όπως περιγράφονται στη συνέχεια.

1.8.3.1. Αριθμός υπεροξειδίων

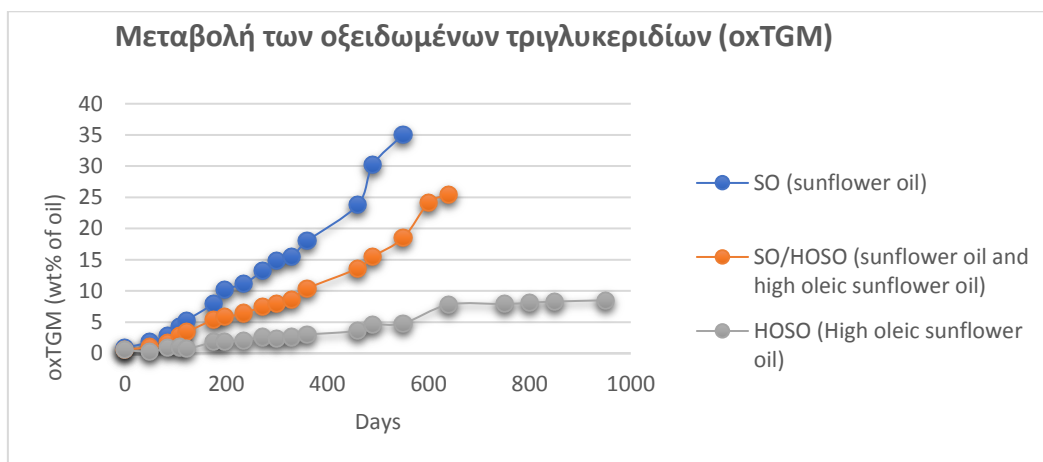
Αύξηση στον αριθμό υπεροξειδίων έχει ως αποτέλεσμα αύξηση στον αριθμό κετανίου (Cetane Number) του τελικού προϊόντος, δηλαδή του βιοντίζελ. Όμως η παρουσία του στην πρώτη ύλη, δηλαδή στο έλαιο, αυξάνει το ασαπνωποίητο και μειώνει την απόδοση σε εστέρες, που είναι βασική προδιαγραφή του βιοντίζελ. Η ύπαρξη ακόρεστων δεσμών στα λιπαρά οξέα οδηγεί σε εύκολη οξείδωση του λαδιού κατά την αποθήκευσή του και στο σχηματισμό υπεροξειδίων (ROOR'). Ο προσδιορισμός τους γίνεται με ιοδομετρική ανάλυση. Η μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων συναρτήσει των ημερών αποθήκευσης παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα:



Διάγραμμα 1-9: Μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων με το χρόνο αποθήκευσης.

1.8.3.2. Σχηματιζόμενα οξειδωμένα μονομερή τριγλυκεριδίων (oxTGM)

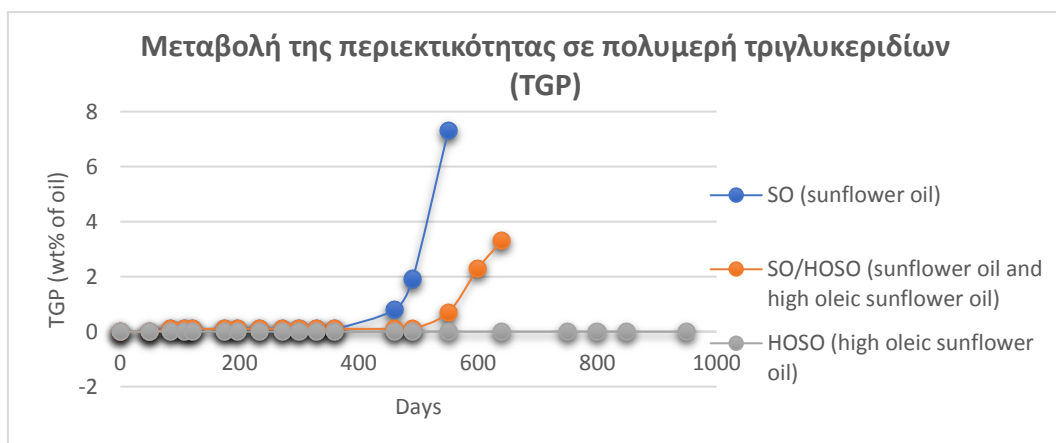
Την πρώτη περίοδο της οξείδωσης ενός εξευγενισμένου ελαίου τα οξειδωμένα μονομερή είναι κυρίως υδροϋπεροξειδία (ROOH). Ο αριθμός ιωδίου, δηλαδή ο βαθμός ακορεστότητας ενός ελαίου είναι άμεσα συνδεδεμένος με το oxTGM. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα από την ημέρα 360 και έπειτα παρατηρείται μια απότομη αύξηση του αριθμού υπεροξειδίων για το απλό ηλιέλαιο και το μίγμα των 2 ελαίων. Η αυξημένη περιεκτικότητά τους σε λινελαϊκό οξύ, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση δευτερευόντων προϊόντων οξείδωσης όπως εποξειδία (ROR), κετόνες, υδροξυ- ενώσεις (Εικόνα 1-8) πολύ πιο νωρίς απ' ό τι το HOSO. Τα δευτερεύοντα αυτά προϊόντα οξείδωσης σχηματίζονται σύμφωνα με τις αντιδράσεις που αναφέρονται στην ενότητα 1.8.1.1 όπου τα υδροϋπεροξειδία υφίστανται αποκαρβοξυλίωση προς σχηματισμό μεθυλοκετονών και αλδευδών. Η μεταβολή της περιεκτικότητας σε oxTGM συναρτήσει των ημερών αποθήκευσης παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα:



Διάγραμμα 1-10: Μεταβολή οξειδωμένων τριγλυκεριδίων συναρτήσει των ημερών αποθήκευσης.

1.8.3.3. Σχηματιζόμενα πολυμερή τριγλυκεριδίων (TGP)

Τέλος όπως φαίνεται στην Εικόνα 1-9 τα υδροϋπεροξειδία (ROOH) και οι υδροξυ-ομάδες των λιπαρών οξέων και τα σχηματιζόμενα υδροϋπεροξειδία μπορούν να αλληλοεπιδράσουν μεταξύ τους σχηματίζοντας πολυμερή. Όπως φαίνεται και στο ακόλουθο διάγραμμα μετά την 400^η ημέρα αποθήκευσης και ενώ έχει ξεκινήσει ο σχηματισμός δευτερευόντων προϊόντων της αυτοοξείδωσης, δηλαδή έχει ξεκινήσει η αύξηση του oxTGM, παρουσιάζεται συγχρόνως και απότομη αύξηση της περιεκτικότητας σε πολυμερή TGP.



Διάγραμμα 1-11: Αύξηση της συγκέντρωσης σε πολυμερή κατά την μακρόχρονη αποθήκευση των ελαίων.

Να σημειωθεί ότι οι περιεκτικότητες σε οχTGM, TGP μελετώνται μέσω χρωματογραφίας χρησιμοποιώντας κατάλληλους διαλύτες.

1.9. Συμπέρασμα για την πρώτη ύλη της διπλωματικής εργασίας

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 1-9 κατά το τηγάνισμα μειώνεται ο αριθμός των κορεσμένων λιπαρών οξέων λόγω σχηματισμού αλκόξυ ριζών (RO•) και υδρόξυ ριζών (OH•). Επομένως, αυξάνεται κατακόρυφα ο αριθμός των υδροξυ-ενώσεων (ROH) λόγω αντίδρασης με τις δραστικές υδροξυ-ρίζες. Επιπλέον, οι ενεργές αυτές ρίζες έχουν ως αποτέλεσμα την απόσπαση των δεσμευμένων FA από τη δομή του τριγλυκεριδίου αυξάνοντας έτσι την περιεκτικότητα σε διγλυκερίδια (DG) και σε ελεύθερα λιπαρά οξέα. Ο σχηματισμός αλδεϋδών, μεθυλοκετονών και δομών δακτυλίου κατά την διαδικασία του τηγανίσματος έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη τιμή του αριθμού υπεροξειδίων και του οχTGM στο τηγανέλαιο σε σχέση με το αντίστοιχο εξευγενισμένο βρώσιμο έλαιο.

Τα υπεροξείδια που σχηματίστηκαν ύστερα από το τηγάνισμα, υφίστανται αποκαρβοξυλίωση σχηματίζοντας αλδεΐδες και κετόνες κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Παρατεταμένη αποθήκευση έχει ως αποτέλεσμα σύνθετες αντιδράσεις αυτοξειδωσης με αποτέλεσμα την μετατροπή των αλδεϋδών και των κετονών σε οξέα, αυξάνοντας τον αριθμό οξύτητας του λαδιού. Επιπλέον ο πολυμερισμός μεταξύ των υδροϋπεροξειδίων και των υδροξυ-ενώσεων συντελεί σε αυξημένο ιξώδες ύστερα από εκτεταμένη αποθήκευση. Σε τηγανέλαια οι αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα σε συντομότερο χρονικό διάστημα απ' ότι στα εξευγενισμένα έλαια της ενότητας 1.8.3, δεδομένου ότι το λάδι έχει ήδη καταπονηθεί και οξειδωθεί. Η 5ετής αποθήκευσή του στις περιβαλλοντικές συνθήκες του εργαστηρίου το καθιστά μια πολύ δύσκολη πρώτη ύλη δεδομένου ότι η περιεκτικότητα σε ασαπνωποίητο υλικό είναι πολύ μεγάλη.

Η απομάκρυνση των ασαπνωποίητων συστατικών μπορεί να γίνει με εκχύλιση με έναν οργανικό διαλύτη και απομόνωση των ασαπνωποίητων ενώσεων από διάλυμα σάπωνα (αλκαλικά άλατα των λιπαρών οξέων) (H.D. Belitz, 2009). Η διαδικασία αυτή ξεπερνά τα όρια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, για το λόγο αυτό το έλαιο μετεστεροποιήθηκε περιέχοντας το ασαπνωποίητο μέρος του.

Πίνακας 1-15: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα χρήσης τηγανέλαιων ως πρώτη ύλη στην παραγωγή βιοντήζελ.

Τηγανέλαια
(+) Αποφυγή οικονομικής επιβάρυνσης της κυβέρνησης για τη διάθεση των αποβλήτων
(+) Απόσυρση από τη διατροφική αλυσίδα όπως επιβάλλει η νομοθεσία
(+) Χαμηλή τιμή πρώτης ύλης και επιδότηση από την Ευρωπαϊκή Ένωση (δυνατότητα διεκδίκησης δικαιωμάτων άνθρακα (carbon offsets) από την εταιρεία)
(+) Μεγαλύτερο ενεργειακό κόστος εξευγενισμού και εστεροποίησης του ελαίου που όμως δεν ξεπερνά το συνολικό ενεργειακό κόστος καλλιέργειας, μεταφοράς και εξευγενισμού του ελαίου από τον καρπό ενός φυτού
(-) Μεγάλο ασαπνωποίητο υλικό έχει ως αποτέλεσμα τελικό προϊόν κακής ποιότητας

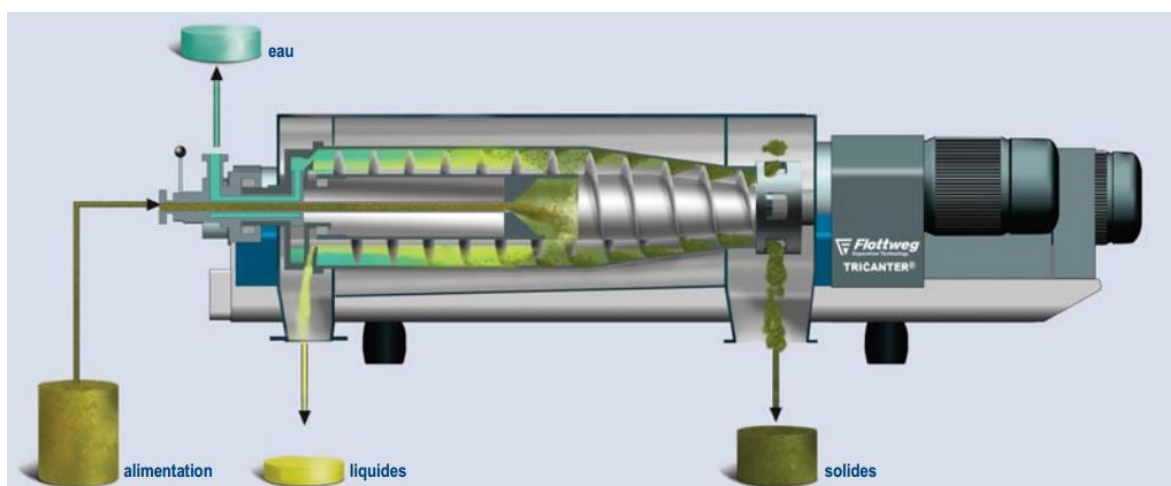
2. Εξευγενισμός ελαίου

2.1. Απομάκρυνση στερεών/αδιάλυτων προσμίξεων (για τηγανέλαια)

Τα βυτιοφόρα οχήματα μεταφοράς των τηγανέλαιων αδειάζουν το περιεχόμενο τους εντός της δεξαμενής τήξεως, η οποία έχει συνήθως έχει σχήμα ανεστραμμένης τετραγωνικής πυραμίδας. Αφού ολοκληρωθεί η πλήρωση της δεξαμενής, αρχίζει η θέρμανση των τηγανέλαιων με την βοήθεια σερπαντίνων ατμού, οι οποίες βρίσκονται εντός της εν λόγω δεξαμενής. Κατά την διάρκεια της θέρμανσης, τα τηγανέλαια διατηρούνται εντός της δεξαμενής τήξεως σε ανακυκλοφορία με την βοήθεια ειδικής αντλίας ανακύκλωσης, ώστε αφενός να αποφευχθεί η περίπτωση τοπικής υπερθέρμανσης των τηγανέλαιων στα σημεία που έρχονται σε επαφή με τις σερπαντίνες ατμού και αφετέρου να επιτευχθεί υψηλότερη μεταφορά θερμότητας και ταχύτερη τήξη των τηγανέλαιων. Κατά την επίτευξη μια ομοιογενούς θερμοκρασίας σε όλη τη μάζα του τηγανέλαιου το σύστημα οδηγείται σε ένα διαχωριστήρα τύπου Decanter προκειμένου να γίνει απομάκρυνση των στερεών κατάλοιπων. Οι αδιάλυτες στο φυτικό έλαιο ουσίες (crude oil) είναι συνήθως υπολείμματα του σπόρου ή του φλοιού, σκόνη, υγρασία κ.τ.λ.. Οι ουσίες αυτές απομακρύνονται συνήθως με διήθηση ή φυγοκέντρωση αλλά και με τη βοήθεια διαχωριστήρα (Berk, 1993). Οι στερεές προσμίξεις των τηγανέλαιων είναι συνήθως κατάλοιπα των τροφίμων που εμβαπτίστηκαν σε αυτό κατά τη διαδικασία του τηγανίσματος.

Η εταιρεία ELIN βιοκαύσιμα στο Βόλο χρησιμοποιεί ένα φυγοκεντρικό διαχωριστήρα τριών φάσεων (Tricanter), στην οποία τα τρία συστατικά (λάδι, νερό, στερεές αποθέσεις) διαχωρίζονται. Βασική προϋπόθεση για τη σωστή λειτουργία του μηχανήματος είναι ότι οι δύο υγρές φάσεις να είναι μη αναμίξιμες μεταξύ τους.

Όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα η διάμετρος του κυλινδρικού κλωβού που περικλείει τον στρόβιλο μειώνεται κατά μήκος του άξονα του στρόβιλου αυξάνοντας έτσι την πίεση κατά μήκος του κλωβού. Κατά συνέπεια, οι υγρές προσμίξεις, ως πιο ελαφριές, απομακρύνονται από τις στερεές που παραλαμβάνονται στο δεξί άκρο του διαχωριστήρα μέσω μηχανικού διαχωρισμού. Στο αριστερό τμήμα, η διάμετρος του κυλινδρικού κλωβού είναι μεγαλύτερη με αποτέλεσμα και η πίεση να είναι μικρότερη. Η πιο πυκνή υγρή φάση (υδατική φάση) διαχωρίζεται από την ελαφριά φάση (έλαιο) μέσω της βαρύτητας. Ο περιστρεφόμενος στρόβιλος είναι υπεύθυνος για την απόδοση του διαχωρισμού (Tricanter Flottweg, 2014).



Εικόνα 2-1: Διαχωριστής τριών φάσεων. Με κίτρινο χρώμα είναι η φάση του τηγανέλαιου απαλλαγμένου από στερεά κατάλοιπα και μεγάλο μέρος της υγρασίας.

2.2. Εξευγενισμός από διαλυτές προσμίξεις

Με τον όρο εξευγενισμός ή ραφινάρισμα εννοούμε διάφορες κατεργασίες των ελαίων, οι οποίες έχουν σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους, με την απομάκρυνση ή χημική μεταβολή ορισμένων συστατικών του ελαίου. Οι ουσίες αυτές είναι είτε αδιάλυτες, είτε διαλυτές στο έλαιο, ενώ μια τρίτη κατηγορία ξένων ουσιών είναι οι κολλοειδώς διαλυμένες σε αυτό. Οι κολλοειδώς διαλυμένες ουσίες, αποτελούμενες κυρίως από φωσφολιπίδια υδρογονανθράκων (λεκιθίνη, κεφαλίνη, σφιγγομυελίνη) και ορισμένων αζωτούχων και οξυγονούχων ενώσεων, απομακρύνονται συνήθως με εκπλύσεις, χρησιμοποιώντας νερό, διαλύματα ηλεκτρολυτών ή ατμό (Berk, 1993).

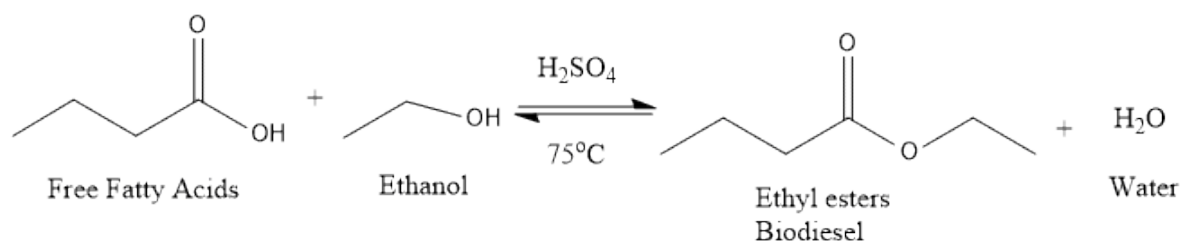
Οι λιποδιαλυτές ουσίες, οι οποίες αποτελούνται κυρίως από ελεύθερα λιπαρά οξέα, διγλυκερίδια, χρωστικές, προϊόντα οξείδωσης και διάσπασης των ελαίων, απομακρύνονται με την μέθοδο του χημικού εξευγενισμού λιπών και ελαίων. Γενικά τα στάδια εξευγενισμού ελαίων που προορίζονται ως πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ, είναι (Berk, 1993):

- Αποκομμίωση: Διαδικασία κατά την οποία γίνεται απομάκρυνση των κόμμεων, ρητινών, πρωτεϊνών και φωσφολιπιδίων με κατεργασία της λιπαρής ύλης με διάλυμα καυστικού νατρίου.
- Εξουδετέρωση: Διαδικασία για την απομάκρυνση των ελεύθερων λιπαρών οξέων τα όποια εμφανίζονται σε υψηλή συγκέντρωση είτε λόγω φυσικής σύστασης του λαδιού είτε δημιουργήθηκαν από την υδρόλυση του τριεστέρα (Αντίδραση 1-1). Πραγματοποιείται εξουδετέρωση με κάποια αλκαλική ένωση και στη συνέχεια απομάκρυνση του σχηματιζόμενου σάπωνα.

Άλλοι τρόποι απομάκρυνσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων είναι η απόσταξη υπό κενό καθώς και η εκχύλιση. Μια άλλη ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι η εστεροποίηση με όξινο καταλύτη ή ιονεναλλακτική ρητίνη.

2.3. Εστεροποίηση

Η εστεροποίηση ως μέθοδος προεπεξεργασίας στην παραγωγή βιοντήζελ μπορεί να συνδυαστεί με διεστεροποίηση για να επιτευχθεί σχεδόν πλήρης μετατροπή σε βιοντήζελ. Ο μηχανισμός της αντίδρασης εστεροποίησης με σκοπό τη μείωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων, παρουσία καταλύτη θειϊκού οξέος είναι ο ακόλουθος:



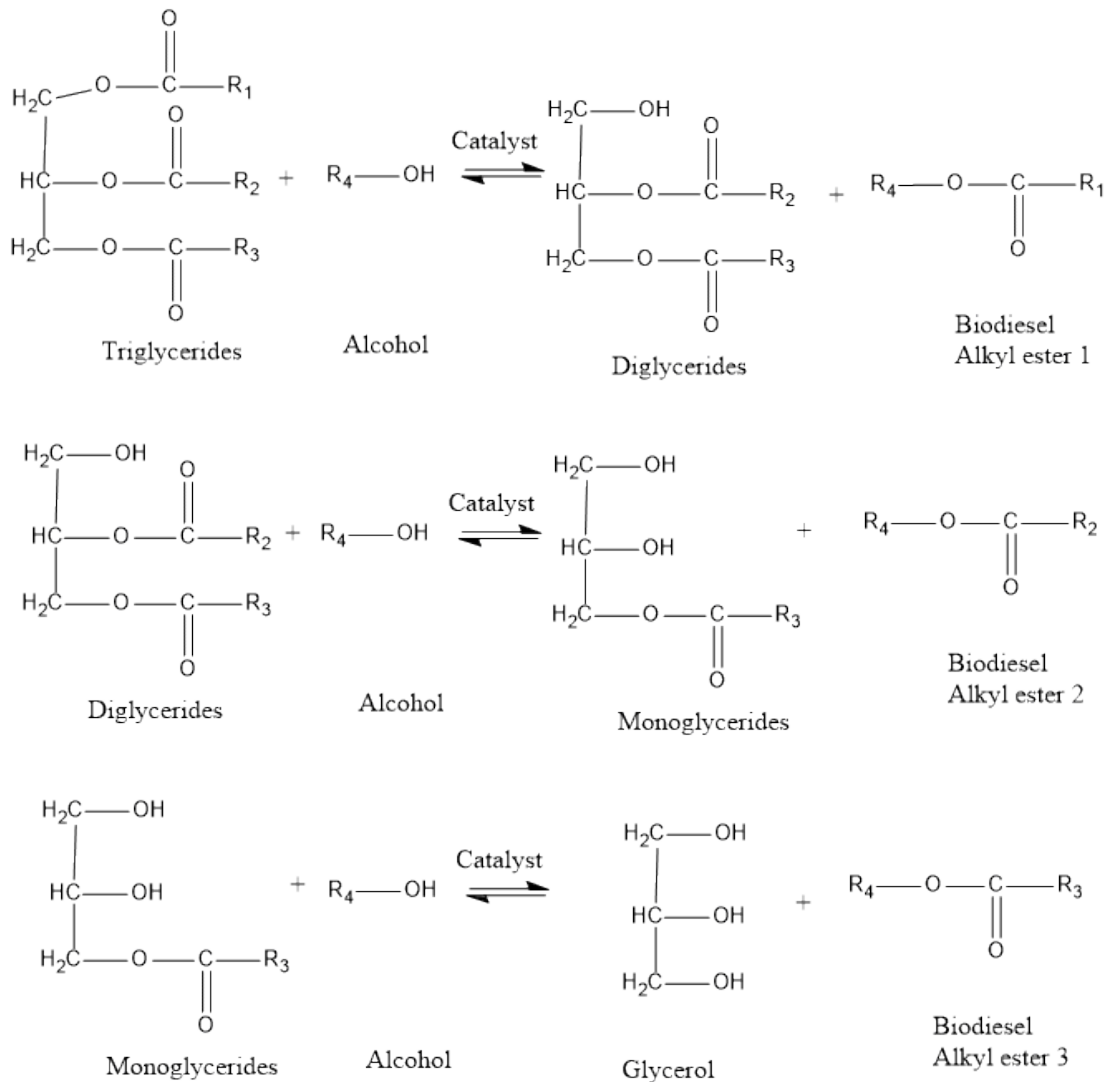
Αντίδραση 2-1: Μείωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων μέσω της αντίδρασης της εστεροποίησης.

Για την εστεροποίηση χρησιμοποιούνται δύο γενικές μέθοδοι: η διαδικασία διαλείποντος έργου και η διαδικασία συνεχούς παραγωγής. Εφόσον πρόκειται για αντίδραση ισορροπίας, το νερό πρέπει να απομακρύνεται συνεχώς ώστε να επιτυγχάνεται υψηλή απόδοση εστέρα. Ο ρυθμός μετατροπής επηρεάζεται επίσης έντονα από τη θερμοκρασία αντίδρασης. Κατά τη γενική μεθοδολογία, η αντίδραση διεξάγεται κοντά στο σημείο ζέσεως της αλκοόλης (L.E. Rincón, 2014).

3. Μετεστεροποίηση-Παραγωγή βιοντίζελ

3.1. Γενική αντίδραση

Η μέθοδος παραγωγής βιοντίζελ που εφαρμόζεται παγκόσμια σε βιομηχανικό επίπεδο είναι αυτή της αλκοόλυσης (μετεστεροποίησης) των τριγλυκεριδίων. Κατά την αντίδραση μετεστεροποίησης των λιπών και ελαίων, ένα τριγλυκερίδιο αντιδρά με μία αλκοόλη παρουσία καταλύτη, παράγοντας ένα μίγμα αλκυλεστέρων των λιπαρών οξέων και γλυκερίνης. Η γενική διαδικασία είναι μια ακολουθία τριών διαδοχικών και αντιστρέψιμων αντιδράσεων, στις οποίες τα διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια σχηματίζονται σαν ενδιάμεσα προϊόντα (George Anastoroulos, 2009). Ο γενικός τύπος της αντίδρασης μετεστεροποίησης είναι ο ακόλουθος:



Αντίδραση 3-1: Γενική αντίδραση μετεστεροποίησης με μεθανόλη.

3.2. Επιλογή αλκοόλης για μετεστεροποίηση

Η επιλογή της αλκοόλης βασίζεται στην τιμή, τη διαθεσιμότητά της, την απόδοση της αντίδρασης μετεστεροποίησης και την ποιότητα του τελικό προϊόντος, δηλαδή του εστέρα. Η μεθανόλη είναι η βασική αλκοόλη που χρησιμοποιείται στη σύγχρονη βιομηχανία βιοντίζελ λόγω χαμηλής τιμής, φυσικοχημικών ιδιοτήτων και ήπιων συνθηκών αντίδρασης. Αιθανόλη, προπανόλη, βουτανόλη και αμυλική αλκοόλη είναι ορισμένες από τις αλκοόλες που έχουν δοκιμαστεί σε πειραματικό επίπεδο για την παραγωγή βιοντίζελ. Θεωρητικά όσο μεγαλύτερη είναι η ανθρακική αλυσίδα της

αλκοόλης τόσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος των παραγόμενων εστέρων. Κατά συνέπεια, τόσο καλύτερες είναι οι ιδιότητες ψυχρής ροής του παραγόμενου βιοντήζελ. Παρ' όλα αυτά, η υψηλή τιμή τους καθώς και οι περίπλοκες και ενεργοβόρες συνθήκες μετεστεροποίησης που απαιτούν τις καθιστούν ακατάλληλες για βιομηχανική χρήση (Olivera S. Stamenkovic', 2011).

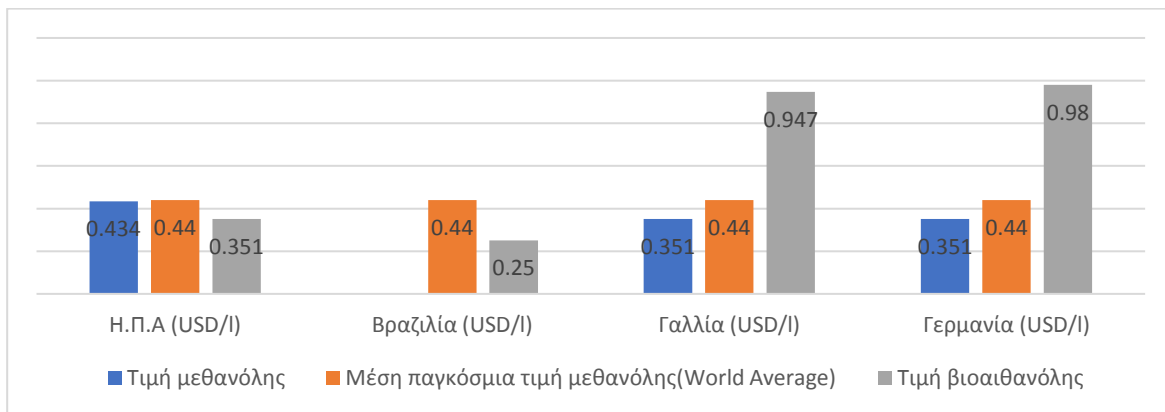
3.2.1. Μειονεκτήματα της μεθανόλης

Το χαμηλό σημείο βρασμού της μεθανόλης αυξάνει τον κίνδυνο έκρηξης λόγω διαρροής ατμών μεθανόλης στο χώρο της βιομηχανίας. Επιπρόσθετα, η μεθανόλη και το μεθοξείδιο είναι ιδιαίτερος τοξικά, καθώς προέρχονται από το πετρέλαιο και απαιτείται μεγάλη προσοχή κατά τη χρησιμοποίησή τους. Για το λόγο αυτό, η αιθανόλη αποτελεί μια πιθανή λύση για αντικατάσταση της μεθανόλης στη μετεστεροποίηση.

3.2.2. Πλεονεκτήματα της αιθανόλης

Την παρούσα στιγμή στην Ευρώπη η τιμή της αιθανόλης είναι αρκετά υψηλή, όμως ύστερα από έρευνα που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο LGPM της της Ecole Centrale de Paris στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής, διαπιστώθηκε ότι στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής και στη Βραζιλία, η τιμή της βιοαιθανόλης είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη της μεθανόλης σύμφωνα με το ακόλουθο διάγραμμα:

Πίνακας 3-1: Σύγκριση της τιμής της μεθανόλης έναντι της βιοαιθανόλης (U.S. Energy Information Administration, 2012).



Δεδομένου ότι η βιοαιθανόλη παράγεται από αγροτικά προϊόντα όπως θα περιγράψει στη συνέχεια, συμβάλλει στην πλήρη απεξάρτηση από πετρελαϊκά προϊόντα στον τομέα των μεταφορών. Από φυσικοχημικής άποψης η αιθανόλη έχει πολύ μεγαλύτερη ισχύ διάλυσης για τα έλαια σε σχέση με τη μεθανόλη, καθιστώντας πιο εύκολη τη μεταφορά μάζας μεταξύ των 2 φάσεων και διευκολύνοντας την αντίδραση της μετεστεροποίησης (George Anastopoulos, 2009).

3.2.3. Πλεονεκτήματα των αιθυλεστέρων σε σχέση με τους μεθυλεστέρες.

Η ύπαρξη ενός επιπλέον άνθρακα στους αιθυλεστέρες, σε σχέση με τους μεθυλεστέρες οδηγεί σε αύξηση του αριθμού κετανίου του τελικού προϊόντος. Όσον αφορά τις εκπομπές στο περιβάλλον σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (V. Makarenciene, 2003) προέκυψαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Πίνακας 3-2: Εκπομπές αιθυλεστέρων από σπορέλαιο έναντι μεθυλεστέρων του αντίστοιχου ελαίου.

Αιθυλεστέρες έναντι μεθυλεστέρων
Μείωση οξειδίων αζώτου (NOx)
Μείωση μονοξειδίου του άνθρακα (CO)
Μείωση πυκνότητας καπνού (smoke density)
Αύξηση εκπομπής μικροσωματιδίων HC

Πίνακας 3-3: Εκπομπές αιθυλεστέρων από σπορέλαιο έναντι πετρελαίου κίνησης.

Αιθυλεστέρες έναντι πετρελαίου diesel
53% μείωση εκπομπών μικροσωματιδίων HC
72.6% μείωση πυκνότητας καπνού
7.2% μείωση εκπομπών CO
782.87 g/kWh μείωση εκπομπών CO ₂

Η χρήση της βιοαιθανόλης ως αλκοόλη για την παραγωγή βιοντήζελ είναι μια πιθανή λύση που μπορεί να οδηγήσει σε εστέρες καλύτερης ποιότητας, αντιμετωπίζοντας ίσως το τεράστιο πρόβλημα παραγωγής μικροβίων κατά την αποθήκευσή τους, δεδομένου ότι η αιθανόλη είναι ισχυρό αντιμικροβιακό.

3.3. Παραγωγή βιοαιθανόλης

Δεδομένου ότι στόχος της συγκεκριμένης διπλωματικής είναι όχι μόνο η χρήση κακής ποιότητας τηγανέλαιου, αλλά και η αντικατάσταση της μεθανόλης από βιοαιθανόλη γίνεται μια μικρή αναφορά στη μέθοδο παραγωγής βιοαιθανόλης. Η ποσότητα παραγωγής βιοαιθανόλης εκτινάχθηκε κατά την έναρξη της χρήσης της σε μίγμα με βενζίνη στον κινητήρα Otto.

3.3.1. Πρώτες ύλες

Για την παραγωγή βιοαιθανόλης μπορούν να χρησιμοποιηθούν αγροτικά προϊόντα που περιέχουν σάκχαρα (ζαχαρότευτλο, ζαχαροκάλαμο, γλυκόσοργο, μελάσα κ.α.), άμυλο (δημητριακά, καλαμπόκι, πατάτα κτλ), ή куτταρινικό υλικό (ξυλεία, υπολείμματα χαρτοβιομηχανίας).

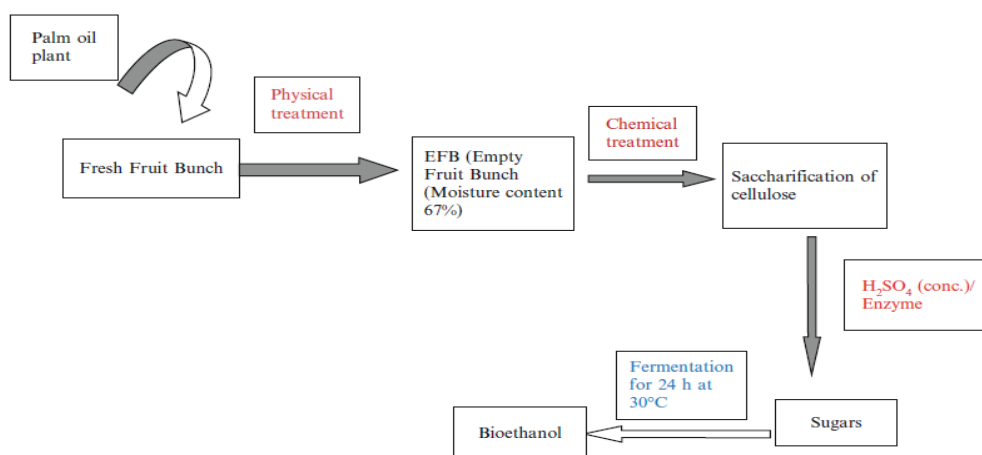
3.3.2. Μέθοδος παραγωγής

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα βήματα που ακολουθούνται κατά την παραγωγή βιοαιθανόλης από ένα οποιοδήποτε φυτό που περιέχει σάκχαρα και παρουσιάζονται 2 μελλοντικές λύσεις για τη χημική μετατροπή σε βιοαιθανόλη βάση της βιβλιογραφίας (Ravindra Pogaku, 2013).

- 1) Αρχικά η πρώτη ύλη του φυτού θα πρέπει να υποβληθεί σε προκατεργασία με ορισμένες φυσικές μεθόδους για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων υλικών από τους καρπούς του φυτού. Σε αυτό το στάδιο, πρέπει να ληφθεί μέριμνα ώστε τα куτταρινικά υλικά να παραμείνουν αναλλοίωτα.
- 2) Η διάσπαση των καθαρών куτταρινικών υλικών σε σάκχαρα μπορεί να επιτευχθεί μέσω χημικής επεξεργασίας με αραιωμένο H₂SO₄. Αυτό το αραιωμένο H₂SO₄ μπορεί να χρησιμοποιηθεί επανειλημμένα φτάνοντας το pH του σε κατάλληλα επίπεδα ακολουθούμενο από απομάκρυνση της υγρασίας με εξάτμιση.
- 3) Η μετατροπή των σακχάρων σε βιοαιθανόλη είναι μια διαδικασία με τεράστιες ενεργειακές ανάγκες. Για το λόγο αυτό γίνονται ποικίλλες έρευνες προκειμένου να ελαττωθεί το ενεργειακό κόστος του συγκεκριμένου βήματος. Προτείνονται δύο καινοτόμες μέθοδοι μετά από το βήμα της επεξεργασίας με αραιό οξύ. Η μάζα που περιέχει σάκχαρα μπορεί να μετατραπεί σε βιοκαύσιμα μέσω των εξής μεθόδων:
 - a. Χημική επεξεργασία με επαναχρησιμοποιούμενο καταλύτη, φιλικό προς το περιβάλλον όπως ο Pd ή Rh μέσω κάποιου ήπιου οξειδικού ή υδροφορμικού μέσου. Η χρήση μεταλλικού παλλαδίου σε διαφορετικούς χημικούς μετασχηματισμούς έχει ήδη αποδειχθεί αποτελεσματική έχοντας μικρό κόστος, χαμηλό αντίκτυπο προς το περιβάλλον και κυρίως παρουσιάζοντας δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης με απόδοση μέχρι και 100%. Έτσι, αυτή η μέθοδος μοιάζει

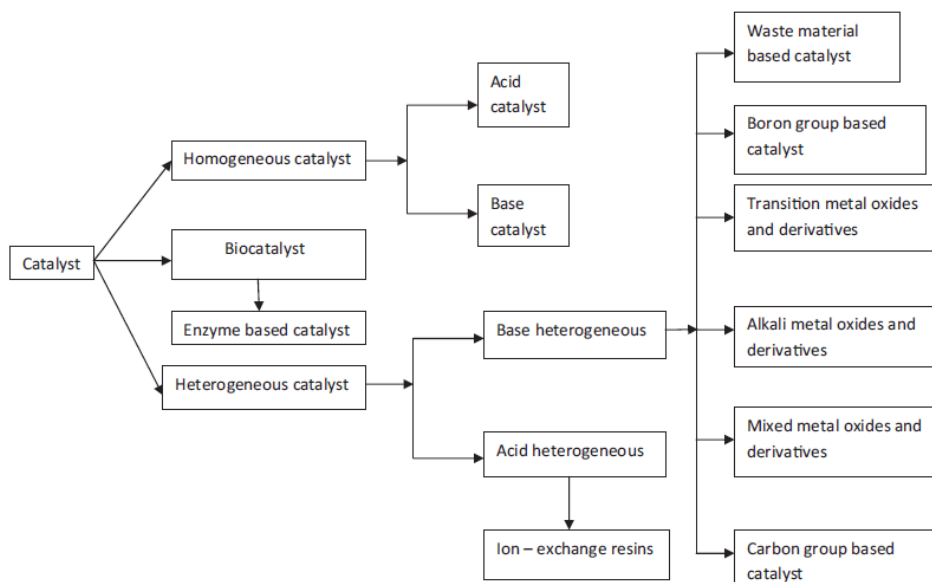
αρκετά φιλόδοξη για την αντίδραση της μετατροπής των σακχάρων σε βιοαιθανόλη.

- b. Ένζυμα / μικροοργανισμοί σε στερεά στήριγμα. Αυτή η μέθοδος παρουσιάζει δυσκολίες στην επιλογή των μικροοργανισμών. Επειδή η μετατροπή των σακχάρων σε αιθανόλη είναι άμεση και επειδή η αιθανόλη σε συγκέντρωση πάνω από 12% ξεκινά να δρα ως δηλητήριο για τους μικροοργανισμούς, πρέπει να γίνει ταχύτατα απομάκρυνση της αιθανόλης. Ο διαχωρισμός της αιθανόλης από τους μικροοργανισμούς στο στερεό στήριγμα μπορεί να γίνει με σύγχρονα εξοπλισμένα κόσκινα. Με σωστό σχεδιασμό και σωστή επιλογή των μικροοργανισμών ή των ενζύμων, η μετατροπή αυτή μπορεί να έχει σημαντική απόδοση.



Διάγραμμα 3-1: Διάγραμμα ροής για παραγωγής βιοαιθανόλης από φοίνικα.

3.4. Είδη μετεστεροποίησης



Διάγραμμα 3-2: Κατηγορίες καταλυτών που χρησιμοποιούνται κατά την εστεροποίηση και τη μετεστεροποίηση. (A.P. Singh Chouhan, 2011)

3.4.1. Με βάση τη μορφή του καταλύτη

Η καταλυτική μετεστεροποίηση χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, στην ομογενή και στην ετερογενή. Η διαφοροποίηση έγκειται στη φύση του καταλύτη, όπου στην πρώτη περίπτωση αντιδρών μίγμα και καταλύτης βρίσκονται στην ίδια φάση, ενώ στη δεύτερη περίπτωση ο καταλύτης βρίσκεται σε στερεά μορφή, ενώ τα αντιδρώντα είναι σε υγρή και η καταλυτική δράση στη συντριπτική πλειοψηφία περιορίζεται στη διεπιφάνεια μεταξύ των δύο διαφορετικών φάσεων ενώ η κυρίως μάζα του στερεού καταλύτη δε συμμετέχει (L.C. Meher, 2006). Μια αναπτυσσόμενη μέθοδος είναι η κατάλυση με ένζυμα, η οποία όμως έχει αρκετά υψηλό κόστος λόγω της ευαισθησίας των ενζύμων (κυρίως λιπάση) στις συνθήκες της αντίδρασης.

3.4.2. Με βάση τις ιδιότητες του καταλύτη

Υπάρχουν δύο μέθοδοι παραγωγής μεθυλεστέρων από έλαια και λίπη με χρήση ομογενών καταλυτών (Man Kee Lam, 2010):

- Απευθείας καταλυτική μετεστεροποίηση του ελαίου με αλκοόλη σε όξινο περιβάλλον (Όξινη Μετεστεροποίηση).
- Καταλυτική μετεστεροποίηση του ελαίου με αλκοόλη σε βασικό περιβάλλον (Αλκαλική Μετεστεροποίηση).

Πίνακας 3-4: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα για τα 5 διαφορετικά είδη καταλύτη (Ravindra Pogaku, 2013).

	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Ομογενής βασικός καταλύτης	1) 4000 φορές πιο γρήγορη αντίδραση σε σχέση με όξινο καταλύτη	1) Απαίτηση για χαμηλή περιεκτικότητα σε FFA και άνυδρο περιβάλλον αντίδρασης αλλιώς λαμβάνουν χώρα σαπωνοποίηση και υδρόλυση.
	2) Υψηλή καταλυτική ικανότητα σε ήπιες συνθήκες αντίδρασης	2) Επιπλέον εξευγενισμός του τελικού προϊόντος κάνοντας έκπλυση του καταλύτη με αποτέλεσμα επιπρόσθετο κόστος για κατεργασία του νερού έκπλυσης (wastewater) 3) Αδυναμία ανακύκλωσης του καταλύτη
Ομογενής όξινος καταλύτης	1) Δυνατότητα μετεστεροποίησης ελαίου με υψηλή περιεκτικότητα σε FFA και υγρασία	1) Χαμηλή απόδοση μετεστεροποίησης
	2) Ταυτόχρονη εστεροποίηση και μετεστεροποίηση της πρώτης ύλης συντελεί στο μη σχηματισμό σαπώνων	2) Υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης και μεγαλύτερος χρόνος αντίδρασης 3) Διάβρωση του βιομηχανικού εξοπλισμού και περισσότερα απόβλητα λόγω εξευγενισμού του τελικού προϊόντος
Ετερογενής βασικός καταλύτης	1) Ήπιες συνθήκες αντίδρασης αλλά λίγο πιο έντονες από αυτές της ομογενούς βασικής κατάλυσης.	1) Απαίτηση για χαμηλή περιεκτικότητα σε FFA και άνυδρο περιβάλλον αντίδρασης αλλιώς λαμβάνουν χώρα σαπωνοποίηση και υδρόλυση
	2) Δυνατότητα ανακύκλωσης και μεγάλος χρόνος ζωής καταλύτη	2) Μεγάλη περίσσεια αλκοόλης, μεγάλος λόγος αλκοόλης: ελαίου 3) Η διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα καθυστερεί την προσρόφηση στην επιφάνεια απαιτώντας υψηλότερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης
	3) Μη διαβρωτικός για το βιομηχανικό εξοπλισμό, ευκολία απομόνωσης και εξευγενισμού του τελικού προϊόντος	4) Μεγαλύτερη ενεργειακή κατανάλωση κατά τη

		μετεστεροποίηση σε σχέση με την βασική ομογενή
Ετερογενής όξινος καταλύτης	1) Ανθεκτικότητα σε πρώτη ύλη υψηλής περιεκτικότητας σε FFA και υγρασία	1) Υψηλότερη θερμοκρασία και χρόνο αντίδρασης σε σχέση με την βασική ετερογενή κατάλυση
	2) Ταυτόχρονη κατάλυση εστεροποίησης και μετεστεροποίησης	2) Διαβρωτικό για το βιομηχανικό εξοπλισμό
	3) Μεγάλος χρόνος ζωής του καταλύτη, ευκολία στο διαχωρισμό του και ευκολία στον εξευγενισμό του τελικού προϊόντος	3) Καθυστέρηση λόγω διάχυσης σε υγρό οριακό στρώμα όπως και πριν
		4) Μεγαλύτερη ενεργειακή κατανάλωση σε σχέση με την όξινη ομογενή
Ένζυμα	1) Αποδοτική κατάλυση σε υδατικό ή μη υδατικό περιβάλλον	1) Υψηλό κόστος κατάλυσης σε βιομηχανική κλίμακα, ανάγκη για χρήση συνδιαλυτή τύπου THF
	2) Υψηλή εκλεκτικότητα και έλλειψη ευαισθησίας σε υγρασία και FFA αποφεύγοντας την πιθανότητα σχηματισμού σαπώνων	2) Χαμηλή ταχύτητα αντίδρασης (4-40 ώρες)
	3) Ευκολότερη ανακύκλωση γλυκερίνης	3) Μεσαίες θερμοκρασίες της τάξης των 35-45 °C

Στη συγκεκριμένη διπλωματική έγινε μελέτη της ετερογενούς μετεστεροποίησης σε βασικό καταλύτη για το λόγο αυτό παρουσιάζεται μόνο ο μηχανισμός ετερογενούς κατάλυσης της μετεστεροποίησης στη συνέχεια.

3.5. Στάδια ετερογενούς κατάλυσης

Η ετερογενής μετεστεροποίηση είναι δυνατόν να θεωρηθεί ως μια σειρά επιμέρους βημάτων. Θεωρώντας τον καταλύτη ως ένα πορώδες στερεό σωματίδιο τα βήματα αυτά είναι τα ακόλουθα (Fogler, 2009) (Yaohui Feng, 2011):

- 1) Μεταφορά μάζας (διάχυση) των αντιδρώντων από την κυρίως μάζα του αντιδρώντος μίγματος προς το υγρό οριακό στρώμα της εξωτερικής επιφάνειας ενός πορώδους καταλυτικού σωματιδίου.
- 2) Διάχυση των αντιδρώντων από την είσοδο των πόρων προς το εσωτερικό των πόρων και συνεπώς προς την ενεργό καταλυτική επιφάνεια.
- 3) Προσρόφηση των αντιδρώντων πάνω στην καταλυτική επιφάνεια
- 4) Αντίδραση των προσροφημένων ειδών πάνω στην καταλυτική επιφάνεια
- 5) Εκρόφηση των προϊόντων από την καταλυτική επιφάνεια
- 6) Διάχυση των προϊόντων από το εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου προς την έξοδο των πόρων στην εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου.
- 7) Μεταφορά μάζας των προϊόντων από την εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου προς την κυρίως μάζα του αντιδρώντος μίγματος.

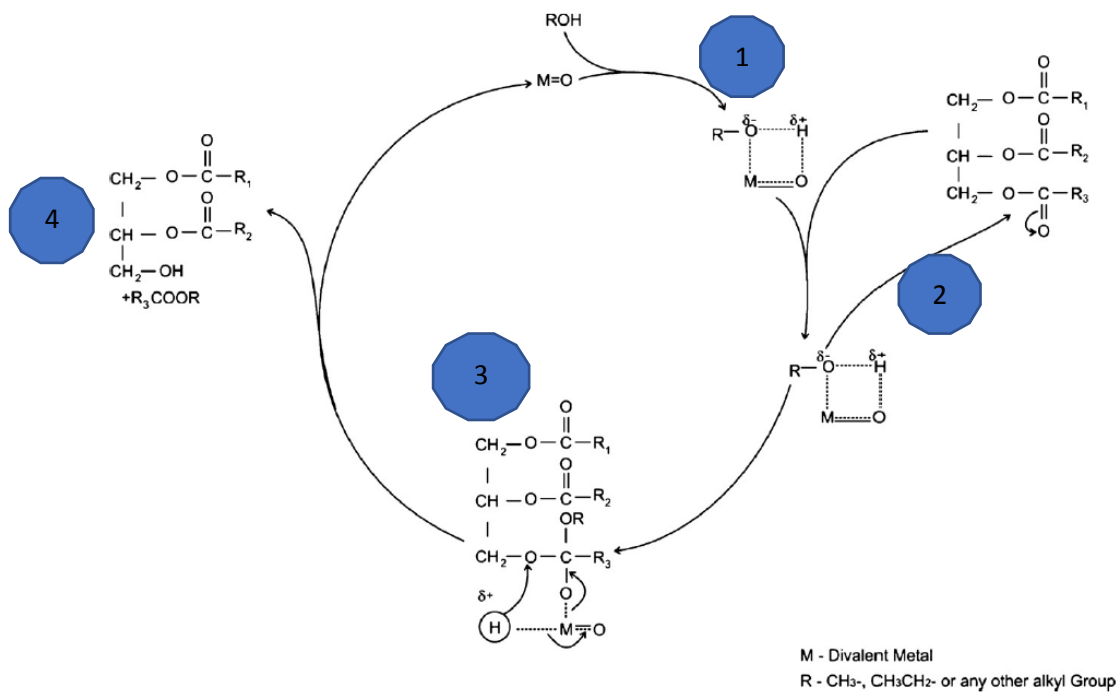
Τα βήματα 1, 2 και 6, 7 περιγράφουν διεργασίες διάχυσης ενώ τα βήματα 3, 4 και 5 διεργασίες χημικής μετατροπής. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι μηχανισμοί μετεστεροποίησης στην επιφάνεια του καταλύτη, δηλαδή το βήμα (4) που περιεγράφηκε προηγουμένως.

3.5.1. Μετεστεροποίησης σε επιφάνεια βασικού στερεού καταλύτη

Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 3-4 η μετεστεροποίηση σε βασικό περιβάλλον απαιτεί μικρό χρόνο και μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Από την άλλη

πλευρά, η μετεστεροποίηση σε όξινο περιβάλλον, όπως για παράδειγμα παρουσία θειικού οξέος ή σε στερεό καταλύτη σίλικα SiO_2 απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των $100\text{ }^\circ\text{C}$ (George Anastopoulos, 2009).

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ο μηχανισμός ετερογενούς αντίδρασης μετεστεροποίησης σε βασικό καταλύτη με τη μορφή οξειδίου αλκαλικών γαιών MO . Κατά συνέπεια, ο μηχανισμός αυτός αντικατοπτρίζει το μηχανισμό αντίδρασης της πειραματικής διαδικασίας της παρούσας διπλωματικής.



Εικόνα 3-1: Μηχανισμός μετεστεροποίησης με βασικό ετερογενή καταλύτη. (A.P. Singh Chouhan, 2011)

1^ο βήμα

Τα ενεργά κέντρα των βασικών στερεών καταλυτών που είναι σε θέση να καταλύουν την αντίδραση συμβολίζονται με την ιοντική μορφή $\text{M}^{2+}\text{O}^{2-}$. Απόσπαση του H^+ της αλκοόλης από το αρνητικά φορτισμένο (O^{2-}) της επιφάνειας του καταλύτη. Σχηματισμός ανιόντος αλκοξειδίου όπως φαίνεται στην Εικόνα 3-1, το οποίο συγκρατείται ελαφρώς από το κατιόν του μετάλλου σχηματίζοντας το αλκοξείδιο του μετάλλου. Το αλκοξείδιο του μετάλλου είναι η καταλυτική ουσία της αντίδρασης.

2^ο βήμα

Το κομμάτι του ανιόντος αλκοξειδίου προσβάλλει τον άνθρακα του καρβονυλίου ενός τριγλυκεριδίου, επιφέροντας το σχηματισμό ενός ασταθούς ενδιάμεσου.

3^ο βήμα

Σχηματισμός του ασταθούς αλκοξυκαρβονυλίου, το οποίο έχει τη δομή που φαίνεται στο βήμα 3. Η ασταθής αυτή ένωση συγκρατείται γερά στην επιφάνεια του καταλύτη μέσω αλληλεπίδρασης μεταξύ του θετικά φορτισμένου ιόντος του μετάλλου της επιφάνειας και του αρνητικά φορτισμένου οξυγόνου του καρβονυλίου (οξυγόνο διπλού δεσμού). Συγχρόνως το H^+ της αλκοόλης που συγκρατείται επίσης στην επιφάνεια προσβάλλει το άλλο O του καρβονυλίου.

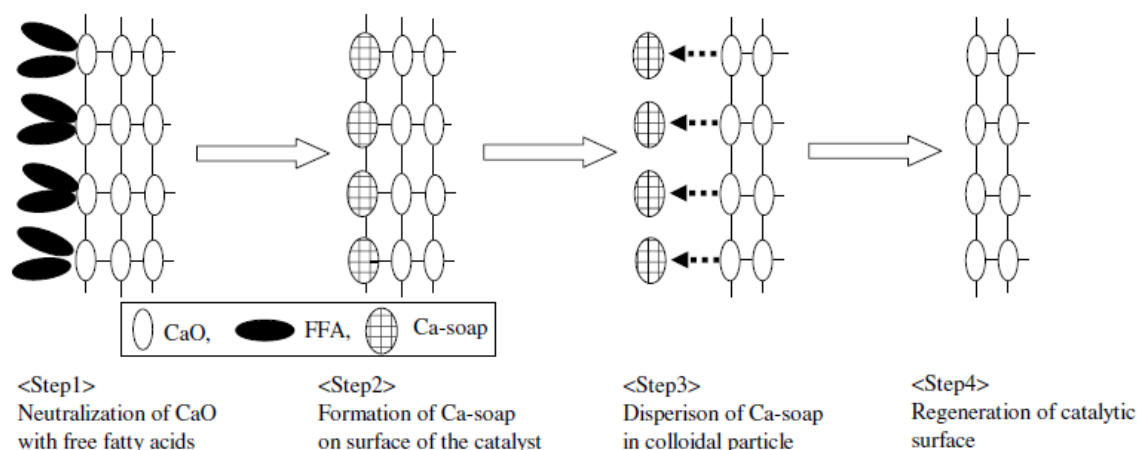
4^ο βήμα

Εκρόφηση του αλκοξυκαρβονυλίου από την επιφάνεια του καταλύτη και σχηματισμός 2 νέων ενώσεων:

- Του διγλυκεριδίου (DAG).
- Του ζητούμενου εστέρα, δηλαδή του βιοντήζελ.

Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για όλα τα μόνο-,δι-, τριγλυκερίδια μέχρι η απόδοση σε εστέρες να είναι πάνω από τα όρια του ευρωπαϊκού προτύπου, δηλαδή πάνω από 96,5% και συγχρόνως η περιεκτικότητα σε γλυκερίδια να είναι πολύ μικρή.

3.6. Παρεμποδιστική αντίδραση σαπωνοποίησης στερεού βασικού καταλύτη CaO



Εικόνα 3-2: Μηχανισμός σαπωνοποίησης ετερογενούς βασικού καταλύτη. (Masato Kouzu et al., 2008)

Όταν η περιεκτικότητα του ελαίου σε ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι υψηλή τότε είναι αναπόφευκτη η αντίδραση της σαπωνοποίησης. Για το λόγο αυτό το έλαιο υφίσταται εξευγενισμό πριν η αντίδραση της μετεστεροποίησης λάβει χώρα. Η αντίδραση της σαπωνοποίησης είναι παρόμοια τόσο για τους ομογενείς όσο και για τους ετερογενείς καταλύτες.

Αρχικά τα ελεύθερα λιπαρά οξέα προσβάλλουν το ενεργό κέντρο. Το θετικά φορτισμένο Ca^{2+} προσβάλλεται από το ζεύγος ηλεκτρονίων του οξυγόνου του καρβονυλίου των FFA. Κατά συνέπεια, υπάρχει σχηματισμός σάπωνα ασβεστίου με ταυτόχρονη απομάκρυνση του υδροξυλίου -OH του καρβονυλίου. Ακολουθεί απελευθέρωση του σάπωνα στο μέσο της αντίδρασης και αναγέννηση της ενεργούς επιφάνειας του καταλύτη (Masato Kouzu et al., 2008).

4. Στερεοί καταλύτες

4.1. Όξινοι καταλύτες (για εστεροποίηση και μετεστεροποίηση)

Μια περιοχή μεγάλου ενδιαφέροντος της κατάλυσης είναι η έρευνα για βιώσιμη αντικατάσταση των ευρέως χρησιμοποιούμενων όξινων διαλυμάτων κατά Bronsted Lowry, HF και H_2SO_4 και στερεών οξέων κατά Lewis όπως AlCl_3 και MgCl_2 . Τα διαλύματα οξέων είναι διαβρωτικά και επίσης δαπανηρά, λόγω της ανάγκης επεξεργασίας των προϊόντων με εξουδετέρωση και επανειλημμένες εκπλύσεις. Σε πολλές περιπτώσεις, η μόλυνση των προϊόντων από αυτά τα οξέα επάγει αποικοδόμηση με την πάροδο του χρόνου και περιορίζει την εφαρμογή των προϊόντων. Το κόστος των πολλαπλών σταδίων έκπλυσης μπορεί να είναι αρκετά υψηλό. Ως εκ τούτου, η χρήση όξινων στερεών καταλυτών αποτελεί μια πιθανή λύση (A. CORMA and S. IBORRA, 2006).

Πίνακας 4-1: Κατηγορίες όξινων ετερογενών καταλυτών.

(1) Θειικό ζirkόνιο/ στηριζόμενος καταλύτης
(2) Ετεροπολικί όξινοι καταλύτες
(3) Οργανικά τροποποιημένοι όξινοι καταλύτες- Ιονεναλλακτικές ρητίνες
(4) Οξειδία μετάλλων μετάβασης
(5) Κυανιούχες διμεταλλικές ενώσεις

Μερικά παραδείγματα ετερογενών όξινων καταλυτών παρουσιάζονται ακολούθως:

Πίνακας 4-2: Παραδείγματα όξινων ετερογενών καταλυτών για κάθε κατηγορία.

Solid acid catalyst	Example
1. Sulfated zirconia-based catalysts	ZrO ₂ /SO ₂ ⁻⁴ ZrO ₂ /WO ₂ ⁻³ TiO ₂ /SO ₂ ⁻⁴
2. Heteropoly acid catalysts	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ , Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀ , H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ 15% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Nb ₂ O ₅ , 15% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂ 15% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /TiO ₂
3. Organically-functionalized acid catalysts	Poly (DVB) resin sulfonated with H ₂ SO ₄ Amberlyst-35, Amberlyst-15 Nafion SAC-13
4. Transition metal oxide	ZrO, TiO, ZnO, VPO
5. Double metal cyanide	Fe-Zn DMC

Η ανάπτυξη ετερογενούς συστήματος μετεστεροποίησης ανοίγει προοπτικές για χρήση αντιδραστήρα συνεχούς ροής. Συνεχής παραγωγική διαδικασία μπορεί να ελαχιστοποιήσει το κόστος διαχωρισμού και καθαρισμού προϊόντων, καθιστώντας το οικονομικά βιώσιμο και ικανό να ανταγωνιστεί ακόμα και την εμπορική τιμή του πετρελαίου. Ένας ιδανικός όξινος στερεός καταλύτης για την αντίδραση μετεστεροποίησης πρέπει να έχει χαρακτηριστικά όπως ένα διακλαδισμένο σύστημα μεγάλων πόρων, μέτρια έως υψηλή συγκέντρωση ισχυρών όξινων ενεργών κέντρων και υδροφοβική επιφάνεια.

Το ερευνητικό ενδιαφέρον της συγκεκριμένη διπλωματικής εργασίας επικεντρώνεται στην 3^η κατηγορία όξινων στερεών καταλυτών, καθώς μελετήθηκε η καταλυτική ικανότητα του Amberlyst CSP3 για την εστεροποίηση τηγανέλαιου.

4.1.1. Όξινοι καταλύτες για εστεροποίηση

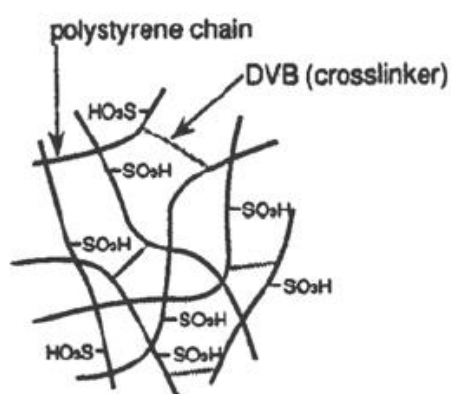
4.1.1.1. Παράδειγμα ζεολίθων

Μελετήθηκαν πειράματα εστεροποίησης τηγανελαιών με μεθανόλη χρησιμοποιώντας ως καταλύτες 4 είδη όξινων στερών ζεολίθων : ZSM-5 (MFI), modern site (MOR), fauja site (FAU), beta (BEA) ζεόλιθοι υποστηριζόμενοι από σίλικα. Οι επαναλήψεις των πειραμάτων βασίστηκαν στην αλλαγή της γραμμομοριακής αναλογίας ζεόλιθου/σίλικας. Μελετήθηκε η επίδραση της δομής των πόρων και της οξύτητας των ενεργών κέντρων των ζεολίθων ως προς τη μετατροπή των FFA. Ο ζεόλιθος MFI απομάκρυνε αποτελεσματικά τα FFA με σπάσιμο των ελεύθερων λιπαρών οξέων στο εσωτερικό των πόρων του, λόγω μικρής διαμέτρου του πορώδους. Τα ισχυρά ενεργά όξινα κέντρα των ζεολίθων προκάλεσαν την υψηλή μετατροπή του FFA. Η όξινη ισχύς και η δομή των πόρων των όξινων ζεολίθων επηρέασαν την καταλυτική δραστηριότητα κατά την αφαίρεση του FFA. (A.P. Singh Chouhan, 2011)

4.1.1.2. Σουλφονική ρητίνη ιονεναλλαγής για εστεροποίηση

Οι ρητίνες ιονεναλλαγής είναι αδιάλυτα πολυμερή μεγάλου πορώδους που είναι ικανά για ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του ίδιου του πολυμερούς και του μέσου αντίδρασης. Συνήθως, σουλφονικές ρητίνες ιονεναλλαγής είναι συμπολυμερή του διβινυλοβενζολίου (DVB), στυρενίου και ομάδων σουλφονικών οξέων ($-SO_3H$) (οι δραστικές θέσεις- οξέα κατά Brønsted).

Η πολυμερής δομή της ρητίνης χαρακτηρίζεται κυρίως από τη σύνθεση του πολυμερικού δικτύου (συνήθως DVB), που είναι υπεύθυνο για τον καθορισμό της επιφάνειας και της κατανομής του μεγέθους των πόρων. Εκτός από αυτό, η καταλυτική δραστηριότητα εξαρτάται επίσης έντονα από τις ιδιότητες διόγκωσης επειδή η ικανότητα για διόγκωση του δικτύου περιορίζει την προσπελασιμότητα των αντιδραστηρίων στις ενεργές όξινες θέσεις. Κατά συνέπεια, η διόγκωση επηρεάζει τη συνολική δραστηριότητα του καταλύτη. Συνήθη παραδείγματα όξινων ιονεναλλακτικών ρητινών είναι: η Amberlyst-15, η Amberlyst-35 και το Nafion SAC-13.



Εικόνα 4-1: Αναπαράσταση δικτύου σουλφονικής όξινης ρητίνης ιονεναλλαγής.

Αυτοί οι καταλύτες δίνουν καλή απόδοση για την αντίδραση εστεροποίησης των FFA, αλλά δεν είναι τόσο ισχυρά για την πραγματοποίηση της μετεστεροποίησης (A.P. Singh Chouhan, 2011). Η εφαρμογή του Amberlyst-15 έχει παρουσιάσει εξαιρετική καταλυτική δραστηριότητα στην αντίδραση εστεροποίησης. Τα θετικά αυτά αποτελέσματα του Amberlyst-15 οφείλονται και στις εξαιρετικές φυσικές ιδιότητες που διαθέτει, όπως η υψηλή ικανότητα ανταλλαγής H^+ (4,2 meq/g) και μεγάλη ειδική επιφάνεια (42 m^2/g) (Ziyauddin S. Qureshi, 2010).

4.2. Βασικοί καταλύτες (κυρίως για μετεστεροποίηση)

Όσον αφορά την ετερογενή κατάλυση διεξάγονται πολλές έρευνες με σκοπό την ανακάλυψη και ειδικότερα, τη βελτίωση ετερογενών καταλυτών, πολλοί από τους οποίους έχουν καλύτερες επιδόσεις από τους συμβατικούς ομοιογενείς καταλύτες, όπως τα υδροξείδια των αλκαλικών μετάλλων με πιο δημοφιλή το καυστικό νάτριο (sodium hydroxide, $NaOH$) και το καυστικό κάλιο (potassium hydroxide, KOH). Αν και οι πρόσφατες έρευνες αυξάνουν τις θεμελιώδεις γνώσεις της βασικής κατάλυσης, η εφαρμογή στερεών βασικών καταλυτών σε βιομηχανική κλίμακα είναι περιορισμένη. Είναι αδιαμφισβήτητο ότι είναι δύσκολο να ανταγωνιστούν οικονομικά το $NaOH$. Πολλές από τις υφιστάμενες διεργασίες είναι κατάλληλα σχεδιασμένες για λειτουργία με τη χρήση ομογενών καταλυτών, διαθέτοντας κατάλληλες εγκαταστάσεις επεξεργασίας των λυμάτων. (A. CORMA and S. IBORRA, 2006)

Επιπρόσθετα σύμφωνα με έρευνα που δημοσιεύθηκε στο περιοδικό 'Biodiesel Magazine' της εταιρείας 'SRI Consulting of Menlo Park' για την εξοικονόμηση χρημάτων της εταιρείας 'Catilin

Inc.' από την χρήση ενός νέου ετερογενούς καταλύτη με το όνομα T300 για την παραγωγή βιοντίζελ προέκυψαν τα ακόλουθα στοιχεία (Susanne Retka Schill, 2009):

- a) Τελικό κόστος βιοντίζελ: $3.24 \frac{\text{cent}}{L \text{ biodiesel}}$
 b) Εξοικονόμηση σε κόστος επένδυσης: $4.73 \frac{\text{cent}}{L \text{ biodiesel}}$

Τα πλεονεκτήματα αυτά σε συνδυασμό με τις τεχνικές δυσκολίες της αιθανόλυσης (μετεστεροποίησης με αιθανόλη) καθιστούν τη μελέτη ετερογενών συστημάτων ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται όλα τα είδη ετερογενών βασικών καταλυτών:

Πίνακας 4-3: Κατηγορίες βασικών ετερογενών καταλυτών. (Hideshi Hattori, 2004)

(1) Μονοσυστατικά οξείδια μετάλλων	
a	Οξείδια αλκαλικών γαιών
b	Οξείδια αλκαλιών
c	Οξείδια μετάλλων σπανίων αλκαλικών γαιών
d	ThO ₂ , ZrO ₂ , ZnO, TiO ₂ ,
(2) Ζεόλιθοι	
a	Αλκαλικοί ιονεναλλακτικοί ζεόλιθοι
b	Αλκαλικοί ζεόλιθοι προστιθέμενων ιόντων
(3) Υποστηριζόμενα ιόντα αλκαλιμετάλλων	
a	Ιόντα αλκαλιμετάλλων σε αλούμινα
b	Ιόντα αλκαλιμετάλλων σε σίλικα
c	Αλκαλιμέταλλα σε οξείδια αλκαλικών γαιών
d	Αλκαλιμέταλλα και υδροξείδια αλκαλιμετάλλων σε αλούμινα
(4) Μίγμα μεταλλικών οξειδίων	
(5) Ορυκτά αργίλου	
a	Υδροταλκίτης
b	Χρυσόλιθος
c	Σεπιόλιθος
(6) Μη οξείδια	
a	KF υποστηριζόμενο σε αλούμινα
b	Ιμίδιο και νιτρίδιο της λανθανίδης σε ζεόλιθο

Στη συνέχεια παρουσιάζονται κάποια παραδείγματα βασικών καταλυτών τα οποία αντιστοιχούν στις 5 από τις 6 κατηγορίες του Πίνακας 4-3.

Πίνακας 4-4: Παραδείγματα βασικών ετερογενών καταλυτών ανά κατηγορία. (Ravindra Pogaku, 2013)

Solid base catalyst	Type	Example
1. Single component metal oxide	Alkaline earth oxide	MgO, CaO, SrO, BaO
	Rare earth oxide	La ₂ O ₃ , Pr ₆ O ₁₁ , Nd ₂ O ₃ , Sm ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , CeO ₂
2. Zeolites	Alkali ion-exchanged zeolite	Na-X, K-X, Cs-X
	Alkali ion-supported zeolite	Titanosilicates (ETS-4 and 10) Mesoporous zeolites
3. Supported alkali metal (or alkaline earth metal)	Alumina support	Metal salts: halides, carbonate, nitrate Na-, K-, Li-, Cs-Al ₂ O ₃ Mg-, Ca-Al ₂ O ₃
	Alkali metal salt	
	Alkali earth metal salt	
	Silica	
	SBA-15 MCM-41	MgO-, CaO/SBA-15 CaO-MCM-41
4. Mixed metal oxide	Alkaline earth oxide support	Li/CaO, Na/CaO, K/CaO
	CaO as support	
	Mg-based mixed oxide Ca-based mixed oxide	MgLa ₂ O ₃ , MgZrO CaMgO, CaZnO, CaLa ₂ O ₃ , CaZrO, CaSiO ₂ CaZrO, CaSiO ₂
5. Clay	Layer double hydroxide/ Hydrotalcite	MgAl ₂ O ₃ , LiAl ₂ O ₃ , CaAl ₂ O ₃ , Zn/Al ₂ O ₃

Η ανάλυση που ακολουθεί αφορά κυρίως τα οξείδια αλκαλικών γαιών, δηλαδή την 1^η γραμμή των παραπάνω πινάκων, καθώς αυτά χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα πειραματική έρευνα. Να σημειωθεί ότι ο βασικός καταλύτης της πειραματικής έρευνας ανήκει στην κατηγορία (4) και είναι ένα μικτό βασικό οξείδιο ασβεστίου (Ca-based mixed oxide). Ο καταλύτης αυτός είναι το μείγμα CaO/SrO. Γίνεται ανάλυση των ιδιοτήτων των 2 οξειδίων και εξηγείται γιατί έγινε επιλογή αυτού του καταλύτη.

4.3. Επιφανειακή αλκαλικότητα των μεταλλικών οξειδίων των αλκαλικών γαιών

4.3.1. Ορισμός αλκαλικότητας στερεών καταλυτών

Η επιφάνεια βασικότητα ενός στερεού καταλύτη μπορεί να οριστεί με όμοιο τρόπο με αυτόν που χρησιμοποιείται για τον ορισμό των συμβατικών βάσεων. Έτσι, μία επιφάνεια χαρακτηρίζεται βασική κατά Lewis όταν είναι σε θέση να δωρίσει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων σε ένα προσροφημένο μόριο. Για τον ορισμό της επιφανειακής βασικότητας με μια πιο ευρεία έννοια, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι τα ενεργά κέντρα αντιστοιχούν σε σημεία με σχετικά υψηλές τοπικές πυκνότητες ηλεκτρονίων. Αυτός ο γενικός ορισμός περιλαμβάνει την έννοια της βασικότητας κατά Lewis επιτρέποντας και την ύπαρξη θέσεων όπου δότης είναι ένα μονήρες ηλεκτρόνιο. Αξίζει να τονιστεί ότι στη βιβλιογραφία της ετερογενούς κατάλυσης αναφέρεται η ύπαρξη τόσο μονήρων ηλεκτρονίων όσο και ζεύγους ηλεκτρονίων που δρουν ως δότες στην επιφάνεια των βασικών ετερογενών καταλυτών (A. CORMA and S. IBORRA, 2006).

4.3.2. Ένταση της βασικότητας ενός πεδίου

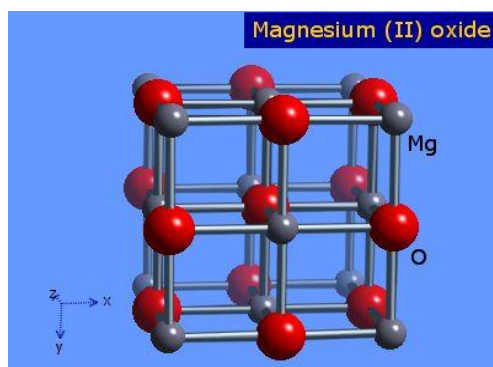
Όσον αφορά τη φύση του οξυγόνου στις βασικές περιοχές κατά Lewis τόσο στα οξείδια των μετάλλων των αλκαλικών γαιών όσο και στους ζεόλιθους, υπάρχει ένα μοντέλο πρόβλεψης της βασικότητας. Το μοντέλο αυτό προβλέπει την ένταση της βασικότητας ενός πεδίου υπολογίζοντας την πυκνότητα φόρτισης του πεδίου αυτού. Η ένταση της βασικότητας μειώνεται με την ακόλουθη σειρά: $O^{2-} > OH^- > H_2O > H_3O^+$. (A. CORMA and S. IBORRA, 2006)

Επομένως τα οξείδια των μετάλλων είναι πιο ισχυρές βάσεις από τα αντίστοιχα υδροξειδιά τους.

4.4. Μέθοδοι σύνθεσης MgO, CaO και SrO

Το οξείδιο του μαγνησίου, το οξείδιο του ασβεστίου και το οξείδιο του στροντίου είναι πολύ σημαντικά οξείδια που έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία ως καταλύτες για τη μετεστεροποίηση ελαίων. Τα οξείδια αυτά χρησιμοποιήθηκαν και κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας και για το λόγο αυτό αναλύονται οι ιδιότητές τους. Στη συνέχεια παρουσιάζονται κάποιες από τις αντιδράσεις που έχουν οδηγούν στο σχηματισμό τους.

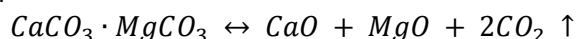
4.4.1. Οξείδιο του μαγνησίου (MgO)



Εικόνα 4-2: Στερεοχημική αναπαράσταση οξειδίου του μαγνησίου (MgO).

Πρόκειται για μια λευκή σκόνη, ελαφρώς διαλυτή σε νερό. Το διάλυμά του είναι ελαφρώς αλκαλικό και χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση της γαστρικής οξύτητας. Το οξείδιο του μαγνησίου έχει ένα πολύ υψηλό σημείο τήξης (πάνω από 2800 °C) και είναι εξαιρετικά σταθερό, δείχνοντας μηδενικά σημάδια αποσύνθεσης σε αυτή τη θερμοκρασία. Για τους λόγους αυτούς χρησιμοποιείται εκτενώς ως μια πυρίμαχη επένδυση για κλιβάνους. Αντιδρά με οξέα σχηματίζοντας τα αντίστοιχα άλατα μαγνησίου. Σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης είναι μια ήπια βασική ουσία. Μερικές από τις αντιδράσεις σχηματισμού του είναι οι ακόλουθες (John Hicks, 1971):

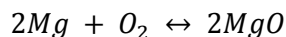
1. Δολομίτης θερμαίνεται πρώτα έντονα με αποτέλεσμα την αποσύνθεσή του σε οξείδια του ασβεστίου και μαγνησίου.



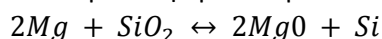
2. Το υδροξείδιο του μαγνησίου θερμαίνεται έντονα και αποσυντίθεται στο οξείδιο του μαγνησίου.



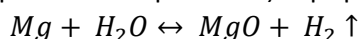
3. Όταν θερμαίνεται πάνω από το σημείο τήξης (650°C) του σε περιβάλλον οξυγόνου αναφλέγεται και καίγεται εκπέμποντας ένα λαμπρό λευκό φως προς το οξείδιο.



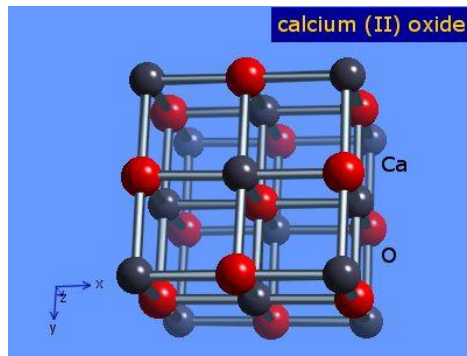
4. Το κονιοποιημένο μέταλλο είναι ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο το οποίο εκρήγνυται όταν θερμαίνεται με πολλά οξυγονούχα άλατα. Η Silica ανάγεται κατά τη θέρμανση με μαγνήσιο, και το ίδιο συμβαίνει και με διάφορα αλογονίδια των μετάλλων.



5. Κατά την έκθεση σε υγρό αέρα το μαγνήσιο σχηματίζει ένα προστατευτικό φιλμ οξειδίου, το οποίο εμποδίζει την περαιτέρω οξείδωση. Όμως σε αντιδραστήρα ζέοντος ύδατος και με την παρουσία ατμού αντιδρά απελευθερώνοντας υδρογόνο:



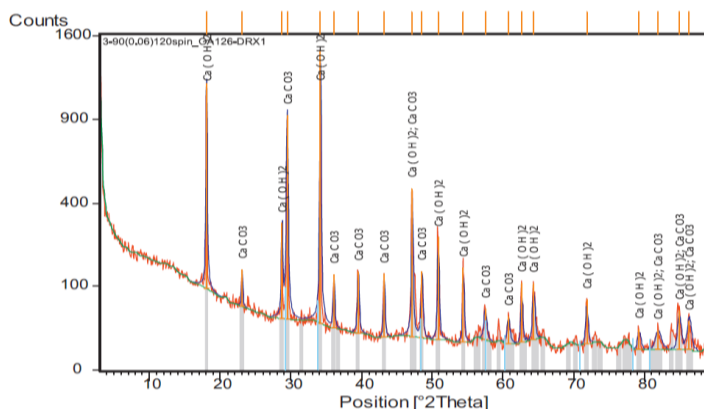
4.4.2. Οξείδιο του ασβεστίου (CaO)



Εικόνα 4-3: Στερεοχημική αναπαράσταση οξειδίου του ασβεστίου (CaO).

Το οξείδιο του ασβεστίου είναι μία λευκή άμορφη σκόνη η οποία τήκεται περίπου στους 2600 °C. Είναι εξαιρετικά σταθερό, δεν εμφανίζει σημάδια αποσύνθεσης κάτω από το σημείο τήξης, αλλά όταν είναι πολύ ζεστό πυρακτώνεται, που εκπέμποντας ένα έντονο φως («ασβεστο-φως»). Αντιδρά έντονα με νερό προς σχηματισμό του υδροξειδίου. (John Hicks, 1971)

Κατασκευάζεται σε βιομηχανικό επίπεδο με πύρωση ασβεστόλιθου σε κατακόρυφους ή περιστροφικούς κλιβάνους σε θερμοκρασία 800 – 1000 °C. Όπως περιγράφεται και στη συνέχεια, η πίεση του διοξειδίου του άνθρακα κατά τη διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου φθάνει την ατμοσφαιρική στους 1000 °C. Όμως αποσύνθεση μπορεί να επιτευχθεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία, αν το διοξείδιο του άνθρακα αφαιρείται συνεχώς από ένα ρεύμα αέρα. Η χημική σύνθεση των πυρωμένων κελύφων αυγών (calcined eggshells, CES) παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε Ca (61,95%) και μικρότερες ποσότητες Mg (0,79%), Si (0,65%), Na (0,64%), P (0,47%), Al (0,17%), Cl (0,12%) και (0,08%). Η διάθλαση ακτίνων X (XRD) στους κόκκους ενός πυρωμένου κελύφους αυγού είναι η ακόλουθη (Rachid Slimani, 2013):



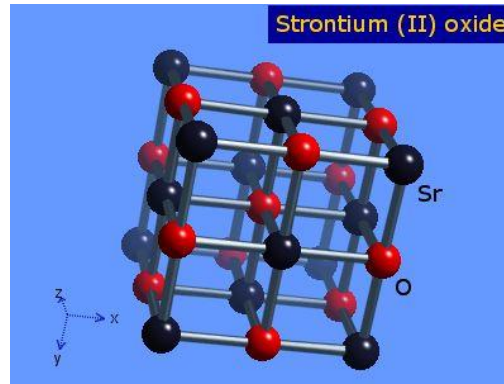
Εικόνα 4-4: Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X σε πυρωμένο κέλυφος αυγού.

Όπως φαίνεται η ύπαρξη ανθρακικού ασβεστίου και υδροξειδίου του ασβεστίου κυριαρχούν στην επιφάνεια του κελύφους.

Κύριες χρήσεις του CaO είναι στην παραγωγή ένυδρου ασβέστη ($Ca(OH)_2$) και ανθρακασβεστίου και σε διεργασίες τήξης συνεισφέροντας στην απομάκρυνση των πυριτιούχων προσμίξεων. Το οξείδιο του ασβεστίου χρησιμοποιείται επίσης ως πυρίμαχη επένδυση σε κλιβάνους. Το γεγονός ότι είναι άτηκτο (θερμοκρασία τήξης οι 2572 °C) και έχει βασικό χαρακτήρα είναι πολύτιμες

ιδιότητες στην επιλογή του ως υλικό για κατασκευή γυαλιού και λιπασμάτων. Στο εργαστήριο άνυδρος ασβέστης χρησιμοποιείται για την ξήρανση του αμμωνιακού αερίου και για σύνθεση νατρασβέστου. (John Hicks, 1971) (Peng-Lim Boey, 2013)

4.4.3. Οξείδιο του στρόντιου (SrO)

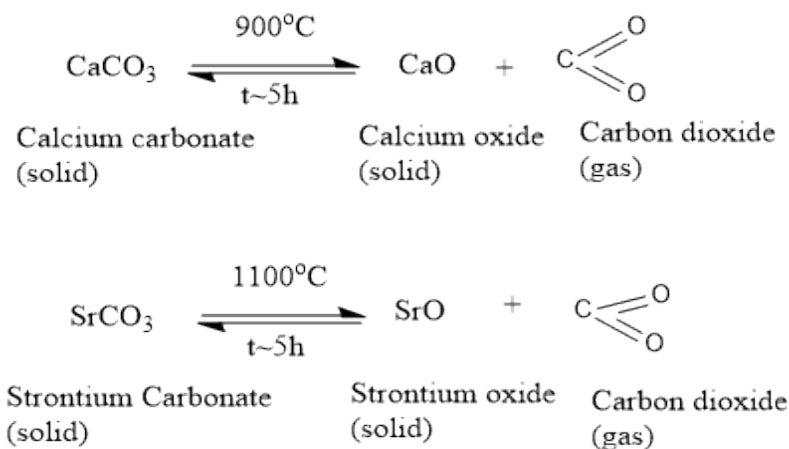


Εικόνα 4-5: Στερεοχημική αναπαράσταση οξειδίου του στρόντιου (SrO).

Εμφανίζεται στην ορυκτά, σικελιανίτης, $SrSO_4$, και στρόντιανίτης, $SrCO_3$, κανένα από τα οποία δεν είναι κοινά. Το στρόντιο μοιάζει πολύ με το ασβέστιο στις φυσικές και χημικές του ιδιότητες, αλλά τείνει να είναι πιο δραστικό. Όπως είναι γνωστό όσο αυξάνεται η γραμμομοριακή μάζα στις αλκαλικές γαίες τόσο πιο ισχυρή βάση είναι το αντίστοιχο υδροξείδιο. Κατά συνέπεια, το $Sr(OH)_2$ είναι ισχυρότερη βάση σε σχέση με το $Ca(OH)_2$. (John Hicks, 1971)

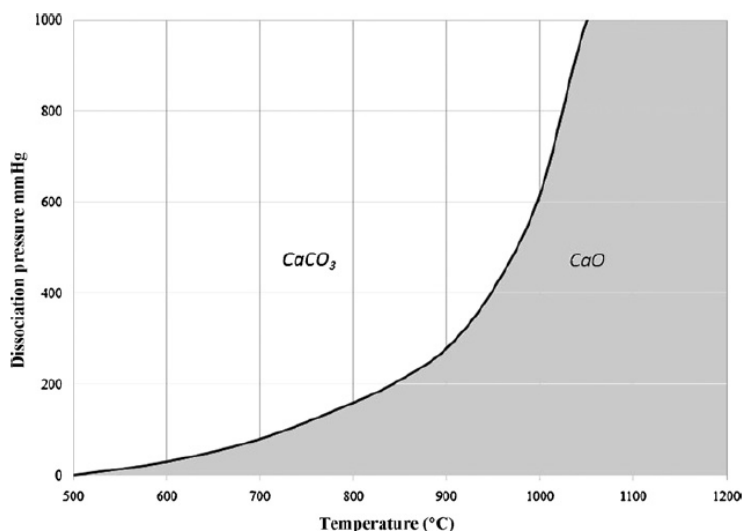
4.4.4. Συνθήκες πύρωσης και σύνθεσης CaO , SrO

Οι αντιδράσεις πύρωσης των ανθρακικών αλάτων της ομάδας των αλκαλίων απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες και περιβάλλον κενού ή αδρανούς αερίου (κατά προτίμηση αργού) προκειμένου να λάβει μέρος η διάσπαση του ισχυρών ηλεκτροστατικών δυνάμεων Coulomb και η απελευθέρωση αερίου διοξειδίου του άνθρακα προς σχηματισμό οξειδίων. Επιπρόσθετα, όπως αναλύεται στη συνέχεια η υψηλή θερμοκρασία κατεργασίας του καταλύτη είναι πολύ σημαντική για τον αριθμό και την ισχύ των ενεργών κέντρων. Το αδρανές περιβάλλον συνεισφέρει στην προστασία από επιμολύνσεις των βασικών ενεργών κέντρων. Οι αντιδράσεις πύρωσης του ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) και του ανθρακικού στρόντιου ($SrCO_3$) προς σχηματισμό των αντίστοιχων οξειδίων, παρουσιάζονται ακολούθως:



Αντίδραση 4-1: Πύρωση ανθρακικών αλάτων προς σχηματισμό οξειδίων. (John Hicks, 1971)

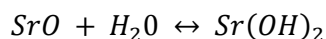
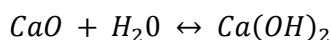
Αξίζει να σημειωθεί ότι ο χρόνος πύρωσης έχει επίδραση στη βασική ισχύ των ενεργών κέντρων. Στη βιβλιογραφία, ως μέσος χρόνος πύρωσης αναφέρονται οι 5 ώρες. Στο Έργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών έχουν γίνει πειράματα σχετικά με τη δραστηριότητα του καταλύτη μεταβάλλοντας το χρόνο πύρωσης και την θερμοκρασία πύρωσης αντίστοιχα, στα πλαίσια διδακτορικών διατριβών. Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η χαρακτηριστική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας, η οποία είναι γνωστή ως πίεση διασπάσεως.



Διάγραμμα 4-1: Διάγραμμα διάστασης του ανθρακικού ασβεστίου $CaCO_3$. (Peng-Lim Boey, 2013)

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, (Peng-Lim Boey, 2013) και (John Hicks, 1971), ως συχνή θερμοκρασία πύρωσης αναφέρονται οι 700°C, καθώς αρχίζει ο σχηματισμός οξειδίων σε έντονο βαθμό. Αξίζει να ληφθεί υπόψη ότι η πίεση του περιβάλλοντος πύρωσης παίζει σημαντικό ρόλο για την επιλογή της βέλτιστης θερμοκρασίας πύρωσης. Κατά συνέπεια, για πύρωση σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα από το Διάγραμμα 4-1 η μερική πίεση του ανθρακικού ασβεστίου φτάνει την τιμή 760 mmHg σε θερμοκρασία κοντά στους 1000 °C. Επομένως σε αυτή τη θερμοκρασία, έχουμε σχηματισμό οξειδίου του ασβεστίου.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα 2 οξείδια (CaO , SrO) αντιδρούν με την υγρασία σχηματίζοντας υδροξείδια σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Αντίδραση 4-2: Υδρόλυση του οξειδίου του ασβεστίου και του οξειδίου του στροντίου.

Αποθήκευση της σκόνης των οξειδίων για μεγάλο χρονικό διάστημα σε μη προστατευμένο χώρο, καθώς και μη καλή απομάκρυνση του νερού που παράγεται κατά την αντίδραση της μετεστεροποίησης έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία υδροξειδίων καθώς τα οξείδια αντιδρούν άμεσα παρουσία κρύου νερού. Προκειμένου οι αντιδράσεις αυτές να αντιστραφούν χρειάζονται υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των 850 °C.

4.4.5. Αποτελέσματα αστοχίας στη σύνθεση του καταλύτη

Προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδραση της αστοχίας στη σύνθεση τους οξειδίου έγιναν πειράματα χρησιμοποιώντας ως καταλύτες της μεθανόλυσης (μετεστεροποίηση με μεθανόλη) καθαρό υδροξείδιο και καθαρό ανθρακικό άλας.

Στην περίπτωση του οξειδίου του ασβεστίου (CaO), οι δοκιμές έγιναν κάτω από τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης, αναλογίας μεθανόλης: ελαίου και συγκέντρωσης καταλύτη. Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε λάδι σόγιας και η αντίδραση διήρκησε μία ώρα. Τα αποτελέσματα έχουν ως ακολούθως:

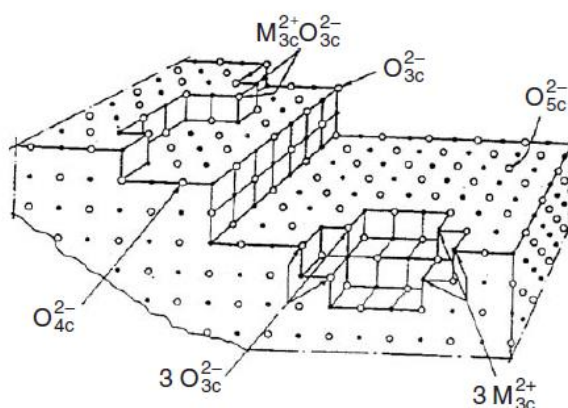
Πίνακας 4-5: Σύγκριση της καταλυτικής απόδοσης μεταξύ οξειδίου, υδροξειδίου και ανθρακικού ασβεστίου. (Peng-Lim Boey, 2013)

Είδος καταλύτη	Απόδοση σε FAME
CaO	93%
Ca(OH)₂	12%
CaCO₃	Καμία μετατροπή

4.5. Ανάλυση της επιφάνειας ενός στερεού καταλύτη

4.5.1. Περιγραφή της επιφάνειας του MgO

Ο στερεός καταλύτης που αναλύεται είναι το οξείδιο του μαγνησίου. Η ανάλυση αυτή μπορεί να γενικευτεί και για τους άλλους 2 στερεούς καταλύτες που μελετούνται.



Εικόνα 4-6: Ανομοιομορφίες στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη MgO. Περιοχές με διαφορετική δραστικότητα. (A. CORMA and S. IBORRA, 2006)

Το MgO διαθέτει μια πολύ ανομοιόμορφη επιφανειακή δομή που παρουσιάζει βαθμίδες, ακμές, γωνίες, συστροφές, κλπ. Αυτές οι ανωμαλίες στην επιφάνεια διαθέτουν θέσεις O^{2-} χαμηλών αριθμών μοριακής εντάξεως (μικρού πλήθους γειτονικών μορίων). Αυτές οι θέσεις ανιόντων οξυγόνου O^{2-} συμβολίζονται ως ακολούθως:

- $O_{(5c)}^{2-}$ στην όψη
- $O_{(4c)}^{2-}$ για άκρα
- $O_{(3c)}^{2-}$ στις γωνίες

Οι επιφανειακές ανωμαλίες είναι υπεύθυνες για την παρουσία βασικών ενεργών κέντρων με διαφορετική δραστικότητα. Η βασική ισχύς της επιφάνειας O^{2-} αυξάνει καθώς ο αριθμός μοριακής εντάξεως γίνεται μικρότερος. Έτσι, οι $Mg_{(3c)}^{2+} O_{(3c)}^{2-}$ περιοχές είναι οι πιο δραστικές περιοχές της επιφάνειας του καταλύτη. Δηλαδή οι περιοχές στις γωνίες του καταλύτη είναι πιο δραστικές από τον υπόλοιπο καταλύτη. Κατά συνέπεια, στα ενεργά αυτά κέντρα παρουσιάζεται πιο έντονη προσρόφηση του CO_2 , και είναι δυνατός ο διαχωρισμός μορίων με τιμές pKa (αρνητικού λογαρίθμου σταθεράς διάστασης) υψηλότερες από 30, όπως η αμμωνία, το αιθάνιο, και το βενζόλιο (A. CORMA and S. IBORRA, 2006).

4.6. Μέθοδοι σύνθεσης στερεών καταλυτών

Οι 3 μέθοδοι σύνθεσης στερεού καταλύτη που χρησιμοποιήθηκαν είναι η μέθοδος υγρού και ξηρού εμποτισμού, καθώς και η μέθοδος της εναπόθεσης-καταβύθισης.

4.6.1. Υγρός και Ξηρός Εμποτισμός (Wet and Dry Impregnation)

Οι δύο αυτές τεχνικές συνίστανται στην εισαγωγή διαλύματος πρόδρομης ένωσης που περιέχει το ενεργό καταλυτικό στοιχείο εντός των πόρων του στερεού υποστρώματος, πάνω στο οποίο πρόκειται να εναποτεθεί η ενεργός φάση. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται εναπόθεση της ενεργού φάσης στην εσωτερική επιφάνεια του υποστρώματος, η οποία μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους (Ertl G., 1997), (Hegedus, 1987).

Στην περίπτωση που ανάμεσα στην επιφάνεια του φορέα και τη διαλυμένη ουσία δεν ασκούνται κάποιοι είδους ειδικές αλληλεπιδράσεις που να μπορούν να προκαλέσουν εναπόθεση κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης, η εναπόθεση πραγματοποιείται στο στάδιο της ξήρανσης. Στην αντίθετη περίπτωση, είναι δυνατό να λάβουν χώρα ειδικές αλληλεπιδράσεις, ανάλογα με τη φύση της πρόδρομης ένωσης και του υποστρώματος, που μπορούν να προκαλέσουν την εναπόθεση ιόντων μέσω προσρόφησης κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης.

Αν ο όγκος του διαλύματος της πρόδρομης ένωσης, V , είναι ίσος με τον όγκο των πόρων του υποστρώματος, V_p , τότε για την σύνθεση του καταλύτη, χρησιμοποιείται η διαδικασία του ξηρού ή τριχοειδή εμποτισμού (dry or capillary impregnation), ενώ, στην περίπτωση που ο όγκος του διαλύματος είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από τον όγκο των πόρων του υποστρώματος, τότε χρησιμοποιείται η διεργασία του υγρού εμποτισμού ή εμποτισμού με διάχυση (wet or diffusional impregnation). Από τις δύο αυτές τεχνικές παρασκευής μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών, η πιο διαδεδομένη είναι αυτή του υγρού εμποτισμού (Ertl G., 1997), (Hegedus, 1987).

Η μέθοδος υγρού εμποτισμού χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του καταλύτη CaO σε στήριγμα MgO που δοκιμάστηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία.

4.6.1.1. Ξήρανση

Όπως και πριν η διασπορά, αλλά και μακροκατανομή μιας στηριζόμενης φάσης στην επιφάνεια του φορέα ρυθμίζεται κατά το στάδιο της ξήρανσης, όπου γίνεται η εναπόθεση της.

Υπενθυμίζουμε ότι αυτό ισχύει απόλυτα όταν δεν γίνεται πρακτικά εναπόθεση στο στάδιο της εμβάπτισης. Γενικά κατά την διαδικασία ξήρανσης πραγματοποιούνται οι ακόλουθες διεργασίες (J.T. Richardson, 1989):

- a) Εξάτμιση του διαλύτη,
- b) Μετακινήσεις της υγρής φάσης εντός των πόρων του φορέα,
- c) Διάχυση της διαλυμένης ουσίας μέσα στο πορώδες σύστημα του φορέα, εξαιτίας της μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης της που προκαλεί η ανομοιόμορφη εξάτμιση.
- d) Καθίζηση της φάσης που περιέχει το ενεργό ιόν.

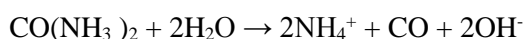
Η διεργασία (b) μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους ακόλουθους μηχανισμούς:

- 1) Μετακίνηση της κύριας μάζας του διαλύματος, που βρίσκεται στους πόρους του φορέα, κάτω από την επίδραση τριχοειδών δυνάμεων [capillary flow].
- 2) Επιφανειακή μετακίνηση ενός υγρού film που είναι "προσροφημένο" σ' ένα εσωτερικό τοίχωμα κάποιου, σχεδόν άδειου, πόρου [film flow].
- 3) Μετακίνηση με διαδοχικές εξατμίσεις και επαναυγροποιήσεις στο πορώδες σύστημα [recondensation].

4.6.2. Εναπόθεση – Καταβύθιση (Deposition – Precipitation)

Η τεχνική της εναπόθεσης-καταβύθισης εντάσσεται στις μεθόδους εμποτισμού. Η τεχνική αυτή αναπτύχθηκε από τον Geus με σκοπό την αντιμετώπιση του μειονεκτήματος της ανομοιόμορφης κατανομής των κρυσταλλιτών της στηριζόμενης φάσης, σε ότι αφορά το μέγεθος και τα σημεία εναπόθεσής τους που παρατηρείται στον ξηρό και τον υγρό εμποτισμό. Για την επίτευξη καταβύθισης στο στάδιο του εμποτισμού, εισάγεται βραδέως στο αναδευόμενο αιώρημα μία ένωση που μπορεί να προκαλέσει καταβύθιση. Η βραδεία εισαγωγή της ένωσης που προκαλεί καταβύθιση και η ταυτόχρονη ανάδευση του αιωρήματος επιτρέπουν την αποφυγή του τοπικού υπερκορεσμού του διαλύματος, που θα οδηγούσε σε σχηματισμό κρυσταλλιτών σε ορισμένες μόνο περιοχές (Ertl G., 1997) (Rodolfo Zanella et al., 2004).

Ο Geus χρησιμοποίησε την ουρία ως “ένωση που προκαλεί καταβύθιση”, η οποία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στην οποία πραγματοποιείται ο εμποτισμός δεν προκαλεί καταβύθιση. Με τον τρόπο αυτό παρέχεται ο απαραίτητος χρόνος στην εν λόγω ένωση να εισέλθει στους πόρους του φορέα και να αναμιχθεί πλήρως με την πρόδρομη ένωση. Στη συνέχεια, με αύξηση της θερμοκρασίας στους 70-90 °C προκαλείται βραδεία υδρόλυση της ουρίας, με ομοιόμορφο τρόπο, παράγοντας ιόντα υδροξυλίου, σύμφωνα με την αντίδραση:



Με τη ρύθμιση της συγκέντρωσης της ένωσης που μπορεί να προκαλέσει καταβύθιση μπορεί να επιτευχθεί εκλεκτική καθίζηση στην επιφάνεια του φορέα. Η καταβύθιση στην επιφάνεια φορέων μπορεί να επιτευχθεί επίσης με αύξηση του pH, αλλά και με άλλους τρόπους.

4.7. Θερμοκρασία κατεργασίας στερεού καταλύτη

Στην περίπτωση των οξειδίων των μετάλλων των αλκαλικών γαιών, τα ενεργά κέντρα βασικού χαρακτήρα που είναι σε θέση να αποσπούν πρωτόνια από ένα αντιδρών μόριο είναι εκείνα που συμβολίζονται από το ζεύγος ιόντων $\text{M}^{2+}\text{O}^{2-}$, καθώς και από ομάδες $-\text{OH}$. Το παρακείμενο μεταλλικό κατιόν δρα ως σταθεροποιητής του σχηματιζόμενου ανιονικού ενδιάμεσου. Ωστόσο, οι επιφάνειες αυτών των υλικών, όταν είναι σε επαφή με την ατμόσφαιρα, καλύπτονται με CO_2 , υγρασία, και σε ορισμένες περιπτώσεις με οξυγόνο (όπως το BaO και το SrO που σχηματίζουν υπεροξείδια παρουσία οξυγόνου, (M.J. O'Neil, 2013) και (Hideshi Hattori, 2004)). Επειδή οι επιφανειακές θέσεις βασικού χαρακτήρα είναι εκτεθειμένες κατά την προ-επεξεργασία του οξειδίου σε υψηλή θερμοκρασία, μία σημαντική μεταβλητή κατά την παρασκευή του καταλύτη στην περίπτωση των οξειδίων των αλκαλικών γαιών είναι η θερμοκρασία κατεργασίας.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στη δημιουργία ενεργών κέντρων βασικού χαρακτήρα σχετίζεται με την προοδευτική μείωση του αριθμού μοριακής εντάξεως στην επιφάνεια του καταλύτη. Αυτή η μείωση προκύπτει από την αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας του καταλύτη. Η θερμοκρασία επηρεάζει όχι μόνο το συνολικό αριθμό των ενεργών κέντρων, αλλά και τη βασικότητά τους. Έτσι, καθώς η θερμοκρασία κατεργασίας αυξάνει, τα προσροφημένα μόρια στην επιφάνεια, διαδοχικά εκροφώνται σύμφωνα με την ισχύ της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ενεργών κέντρων και των ατμοσφαιρικών επιμολύνσεων. Τα ενεργά κέντρα βασικού χαρακτήρα που εμφανίζονται στην επιφάνεια ύστερα από επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες πρέπει να είναι ισχυρότερα από ό, τι εκείνα που δημιουργούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (A. CORMA and S. IBORRA, 2006).

4.8. Σύγκριση μεταξύ των οξειδίων των αλκαλικών γαιών

4.8.1. Διαλυτότητα, ενεργή επιφάνεια, διάσπαση ανθρακικών αλάτων, βασικότητα

Η μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων παρουσία αιθανόλης είναι ένα δύσκολο σύστημα λόγω διαλυτότητας της αιθανόλης στη φάση των εστέρων και στη γλυκερινική φάση. Για την επίτευξη αυτής της μετατροπής πρέπει να μελετηθεί η βασικότητας των οξειδίων. Εξίσου σημαντική είναι η θερμοκρασία κατεργασίας των ανθρακικών αλάτων από τα οποία προέρχονται τα οξείδια. Η θερμοκρασία αποτελεί δείκτη της ενεργειακής κατανάλωσης για τη σύνθεση του καταλύτη.

Επειδή κατά τη διάρκεια της εστεροποίησης υπάρχει σχηματισμός νερού και επειδή η αιθανόλη δεν ανακτάται ποτέ σε 100% καθαρότητα, είναι σίγουρο ότι η αντίδραση υδρόλυσης λαμβάνει χώρα όπως παρουσιάζεται στην Αντίδραση 4-2. Κατά συνέπεια, μια ακόμη παράμετρος που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι η διαλυτότητα (solubility) των οξειδίων στο μέσο αντίδρασης της μετεστεροποίησης (John Hicks, 1971) (M.J. O'Neil, 2013).

Η καταλυτική δραστηριότητα εξαρτάται από τον αριθμό και την ισχύ των βασικών ενεργών κέντρων, τα οποία πρέπει να είναι προσπελάσιμα στα αντιδρώντα μόρια. Επομένως, η καταλυτική σταθερότητα εξαρτάται άμεσα από την προσπελάσιμη επιφανειακή περιοχή. Έχει αποδειχθεί ότι το εμβαδόν προσπελάσιμης επιφανείας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του πρόδρομου άλατος, όπως παρουσιάζεται με παραδείγματα στην ακόλουθη ενότητα.

Επομένως, ως τελευταία παράμετρος σύγκρισης παρατίθεται το εμβαδόν της ενεργής επιφάνειας των καταλυτών όπως προκύπτει από ανάλυση BET των οξειδίων. (A. CORMA and S. IBORRA, 2006)

Πίνακας 4-6: Πίνακας σύγκρισης των ιδιοτήτων των οξειδίων των αλκαλικών γαιών. (John Hicks, 1971) (M.J. O'Neil, 2013) (Masoud Zabeti, 2009)

Ιδιότητες	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Σταθερότητα των ανθρακικών	Αποσύνθεση με ήπια θέρμανση	Αποσύνθεση στους 550°C	Αποσύνθεση στους 900-1000°C	Αποσύνθεση στους 1100°C	Αποσύνθεση στους 1400°C
Βασικότητα των οξειδίων	Διπολικό ιόν	Μέτρια βασικό	Ισχυρώς βασικό		Πολύ ισχυρώς βασικό (τοξικό)
Διαλυτότητα των οξειδίων	Διαλυτότητα σε: i. Αδιάλυτο σε νερό. ii. ΕΛΑΦΡΩΣ σε διαλύματα οξέων και αλκαλικών υδροξειδίων.	Διαλυτότητα σε: i. Σχεδόν αδιάλυτο σε νερό. ii. Αύξηση διαλυτότητας CO ₂ . iii. Διαλύματα οξέων. iv. Αδιάλυτο σε αλκοόλες.	Διαλυτότητα σε: i. Νερό (σχηματισμός υδροξειδίου). ii. Γλυκερόλη. iii. Διαλύματα οξέων. iv. Αδιάλυτο σε αλκοόλες.	Διαλυτότητα σε: i. Νερό (εξώθερμα). ii. Αδιάλυτο σε μέσο αντίδρασης μετεστεροποίησης . iii. Αντιδρά με O ₂ (SrO ₃).	Διαλυτότητα σε: i. Νερό (εξώθερμα). ii. Διαλύματα οξέων. iii. Μεθανόλη, αιθανόλη (σχηματίζοντας αλκοξειδία). iv. Αντιδρά με O ₂ (BaO ₃).
Ενεργή επιφάνεια (m ² / g)		130-300	60	10	2

Το MgO αντιδρά μόνο με ατμό όπως αναφέρθηκε προηγουμένως και είναι αδιάλυτο στο νερό και στις αλκοόλες. Αντιθέτως το CaO είναι διαλυτό στη γλυκερινική φάση που παράγεται κατά τη μετεστεροποίηση. Κατά συνέπεια, η μελέτη της συμπεριφοράς του MgO και η σύγκρισή του με τα άλλα 2 οξείδια (CaO, SrO) σε σύστημα ετερογενούς μετεστεροποίησης παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, δεδομένου ότι ο καταλύτης δεν επιλέγεται μόνο με βάση την υψηλή βασικότητά του.

4.8.2. Εξάρτηση της ενεργούς επιφάνειας από την πρώτη ύλη

Ύστερα από ποικίλες έρευνες στον τομέα της βασικής κατάλυσης με στερεό καταλύτη προέκυψε το συμπέρασμα ότι, αφού επιλεγθεί το είδος του καταλύτη που είναι ιδανικό για την εκάστοτε αντίδραση, υπάρχουν 3 βασικές παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά τη σύνθεσή του:

- 1) Θερμοκρασία πύρωσης
- 2) Ατμόσφαιρα περιβάλλοντος πύρωσης
- 3) Είδος πρώτης ύλης

4.8.2.1. Εξάρτηση του MgO από την πρώτη ύλη

Τα άλατα που αποτελούν την πρώτη ύλη για τη σύνθεση του υδροξειδίου του μαγνησίου παίζουν σημαντικό ρόλο στην ενεργή επιφάνεια του τελικού προϊόντος, δηλαδή του MgO .

Πίνακας 4-7: Άλατα μαγνησίου τα οποία πρώτα μετατρέπονται σε υδροξείδιο του μαγνησίου και στη συνέχεια μέσω πύρωσης δίνουν MgO με διαφορετική ενεργή επιφάνεια ανά μάζα καταλύτη. (A. CORMA and S. IBORRA, 2006)

Influence of the Salt Used to Prepare $Mg(OH)_2$ Precursor on the Surface Area of the Resultant MgO (23)

Magnesium salt precursor	Surface area of MgO (m^2/g)
$Mg(NO_3)_2$	85.7
$MgSO_4$	86.3
$MgCl_2$	19.0
$Mg(CH_3COO)_2$	117

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα, μεγαλύτερη ελεύθερη επιφάνεια παρουσιάζει το MgO που προέρχεται από ξήρανση του $Mg(OH)_2$ σε σχέση με το αυτό που προέρχεται από πύρωση του $MgCO_3$. Αξίζει να σημειωθεί ότι το $Mg(OH)_2$ με τα καλύτερα αποτελέσματα προέρχεται από αντίδραση των αλάτων: $Mg(NO_3)_2$ ή $MgSO_4$ τα οποία με κάποιο βασικό υδατικό διάλυμα (για παράδειγμα KOH). Αξίζει να σημειωθεί ότι τα νιτρικά άλατα είναι υδατοδιαλυτά σε αντίθεση με τα ανθρακικά. (A. CORMA and S. IBORRA, 2006)

4.8.2.2. Εξάρτηση του CaO από την πρώτη ύλη

Παρόμοια αποτελέσματα για το εύρος της ελεύθερης επιφάνειας ισχύουν και για το CaO . Στη συνέχεια, παρατίθεται ένας πίνακας στον οποίο εμφανίζονται αποτελέσματα της ενεργούς επιφάνειας, της συγκέντρωσης του καταλύτη, της θερμοκρασίας αντίδρασης και της απόδοσης σε μεθυλεστέρες για διαφορετικές τροφοδοσίες ελαίων. Δεδομένου ότι η τροφοδοσία και οι συνθήκες αντίδρασης είναι διαφορετικές, μπορεί να γίνει σύγκριση ως προς την ενεργή επιφάνεια των CaO .

Πίνακας 4-8: Πειραματικά αποτελέσματα της σύνθεσης ενεργού καταλύτη CaO από διάφορες πρώτες ύλες. (Masato Kouzu, 2012)

Entry	Source material	CaO catalyst		Feedstock	Catalyst (wt%)	Transesterification		FAME ^c
		Calcination	Surface area ^a			M/O ^b	Temp.	
1	Commercially available CaO	None	N.A.	Sunflower	1	13	333 K	ca. 60% (1.5 h)
2	Precipitated calcium carbonate	973 K	N.A.	Soybean	0.8	12	Reflux	>90% (1.5 h)
		(He) ^d	13 m ² g ⁻¹					93% (1 h)
3	Calcium nitrate Calcium acetate Calcium oxalate Calcium carbonate Calcium hydroxide	(He + CO ₂) ^d	N.A.	Tributyrin	0.1	6	333 K	2% (1 h)
		(He + H ₂ O) ^d	N.A.					53% (1 h)
		873 K	N.A.					ca. 50% (2 h)
		1073 K	21 m ² g ⁻¹					ca. 80% (2 h)
		1073 K	15 m ² g ⁻¹					ca. 80% (2 h)
4	Limestone Dolomite	1173 K	11 m ² g ⁻¹	Palm kernel	6	30	333 K	ca. 80% (2 h)
		973 K	25 m ² g ⁻¹					ca. 95% (2 h)
		1073 K	14 m ² g ⁻¹					49% (3 h)
5	Oyster shell	20 m ² g ⁻¹	N.A.	Palm kernel	6	30	333 K	98% (3 h)
		1273 K	N.A.	Soybean	20	6	338 K	96% (4 h)
6	Mud crab shell	1173 K	13 m ² g ⁻¹	Palm olein	5	14	338 K	98% (2.5 h)
7	Egg shell	1073 K	1 m ² g ⁻¹	Palm olein	10	18	333 K	>90% (2 h)

^a Determined by BET method, and "N.A." means not analyzed.

^b A methanol/oil molar ratio.

^c Value in parentheses is the reaction time.

^d Gaseous matter flowing in the calcination oven is noted in parentheses, "He" means helium gas and the calcination temperature was 1173 K.

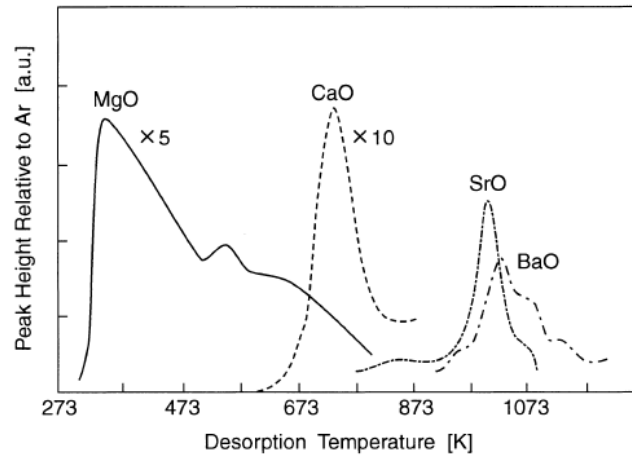
Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4-8 την καλύτερη απόδοση εμφανίζει ο δολομίτης (CaMg(CO₃)₂). Αυτό συμβαίνει γιατί πύρωση του δολομίτη έχει ως αποτέλεσμα παραγωγή CaO και MgO το οποίο είναι εξαιρετικά δραστικό. Αντιθέτως, ο ασβεστόλιθος, αν και συμφέρει από οικονομικής άποψης λόγω της πολύ χαμηλής του τιμής, παρουσιάζει φτωχή δραστικότητα λόγω ύπαρξης ασβεσίτη (calcite) ακόμα και μετά την πύρωση.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4-8, το CaO προερχόμενο από κέλυφος αυγών παρουσιάζει πολύ μικρή ενεργή επιφάνεια και απόδοση σε μεθυλεστέρες 90% , πολύ χαμηλότερη από το όριο του ευρωπαϊκού προτύπου EN14214.

Επιπρόσθετα, ούτε το CaO προερχόμενο από νιτρικό ασβέστιο (Ca(NO₃)₂) παρουσιάζει ικανή μετατροπή, όμως σε πειράματα που έγιναν σε αναλογία μεθανόλης: ελαίου (6:1) και με συγκέντρωση καταλύτη (0.1%wt) οι μετατροπές που σημειώθηκαν ήταν πολύ μικρές. Οι 2 αυτές πρώτες ύλες επιλέχθηκαν για την πειραματική διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε. Τα κελύφη αυγών είναι φθηνή πρώτη ύλη και ήταν δυνατή η επίτευξη υψηλών θερμοκρασιών για σωστή πύρωση της 1^{ης} ύλης στο εργαστήριο της Γαλλίας. Τα νιτρικά άλατα έχουν τη μικρότερη θερμοκρασία πύρωσης και για το λόγο αυτό επιλέχθηκε ως πρώτη ύλη για τα πειράματα στην Ελλάδα.

4.8.3. Αποτελέσματα ανάλυσης με θερμικές μεθόδους προσροφημένων ανιχνευτών μορίων (TPD)

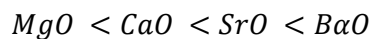
Η μέθοδος TPD όπως και οι υπόλοιπες τεχνικές ανάλυσης της επιφάνειας στερεού καταλύτη περιγράφονται στην ενότητα 'ANNEX 2: Χαρακτηρισμός ετερογενών καταλυτών'. Υπολογίζεται με επιτυχία η σχετική ισχύς και ο αριθμός των βασικών ενεργών κέντρων διαφόρων καταλυτών. Η μέθοδος TPD υπό τις ίδιες συνθήκες εφαρμόστηκε και για τους 4 βασικούς καταλύτες της μετεστεροποίησης. Αν και η μέθοδος αυτή είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη, είναι δύσκολο οι μετρήσεις της βασικότητας να εκφραστούν σε μια καθορισμένη κλίμακα και να προσδιοριστεί ο ακριβής αριθμός των βασικών ενεργών κέντρων ποσοτικά. Έτσι, οι μετρήσεις TPD των οξειδίων των αλκαλικών γαιών που διεξήχθη κάτω από τις ίδιες συνθήκες, σύμφωνα με τις πηγές (A. CORMA and S. IBORRA, 2006), (Masato Kouzu, 2012) και (Hajime Kabashima, 2001), αντικατοπτρίζονται στο ακόλουθο διάγραμμα:



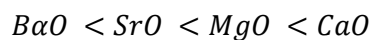
× 5 for MgO and × 10 for CaO indicate that the scale of the ordinate should be expanded by 5 and 10 times, respectively.

Διάγραμμα 4-2: TPD διάγραμμα εκρόφησης του CO₂ από τα οξείδια των αλκαλικών γαιών. (Hideshi Hattori, 2004)

Από τη θερμοκρασία εμφάνισης των κορυφών εκρόφησης συμπεραίνεται ότι η βασικότητα των ενεργών κέντρων αυξάνει με την ακόλουθη σειρά:



Το ύψος των κορυφών στο αντίστοιχο διάγραμμα αποδεικνύει ότι ο αριθμός των ενεργών κέντρων ανά γραμμάριο καταλύτη ($N_{ενεργών\ κέντρων/g}$) αυξάνει με την ακόλουθη σειρά:



4.9. Αξιολόγηση των 3 ετερογενών καταλυτών CaO, SrO, MgO στην μετεστεροποίηση

Το SrO είχε υψηλή βασικότητα και είναι αδιάλυτο σε μεθανόλη, φυτικό έλαιο και μεθυλεστέρες. Επομένως, θα μπορούσε να είναι θεωρηθεί κατάλληλος ετερογενής καταλύτης. Έρευνες στις οποίες χρησιμοποιήθηκε το SrO για τη μετεστεροποίηση σογιέλαιου και ανέφεραν απόδοση 90% σε FAME ύστερα από 30 λεπτά σε θερμοκρασία 65 °C με γραμμομοριακή αναλογία αλκοόλης / ελαίου 12:1 και 3%κ.β συγκέντρωση σε καταλύτη. Ο καταλύτης μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί έως και 10 φορές.

Έχουν γίνει δοκιμές του MgO σε συστήματα αυτοκλείστου σε συνθήκες υπερκρίσιμης θερμοκρασίας 523 °C, υψηλής πίεσης 24 MPa, 36:1 αναλογία μεθανόλης: λαδιού, για συγκέντρωση καταλύτη 3 %κ.β. όπου μέσα σε 10 λεπτά παρατηρήθηκε απόδοση με μεθυλεστέρες 99% (Masoud Zabeti, 2009). Δεδομένου ότι η επίτευξη τέτοιων συνθηκών αντίδρασης σε εργαστηριακό επίπεδο είναι δύσκολη το οξείδιο του μαγνησίου χρησιμοποιήθηκε ως φορέας οξειδίου του ασβεστίου στην παρούσα έρευνα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (A. CORMA and S. IBORRA, 2006) αναφέρεται ότι η δραστηριότητα του CaO στη μετεστεροποίηση ενισχύεται από την παρουσία MgO. Περισσότερες λεπτομέρειες για την παρασκευή του καταλύτη παρουσιάζονται στην ενότητα Πειραματική διαδικασία.

Τέλος, το οξείδιο του ασβεστίου είναι ο πλέον μελετημένος βασικός ετερογενής καταλύτης. Κάποια ενδεικτικά αποτελέσματα αιθανόλυσης παρουσία CaO παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα. Πύρωση του καταλύτη στους 1000 °C για περίπου 5 ώρες σε αδρανές περιβάλλον έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση των ενεργών κέντρων. Στον ακόλουθο πίνακα, παρουσιάζονται 2

αντιδράσεις. Η 1^η έχει ως πρώτη ύλη το ηλιέλαιο για αναλογία 13:1 και διάρκεια 1 ώρα και 40 λεπτά έδωσε 94% απόδοση σε μεθυλεστέρες.

Πίνακας 4-9: Αιθανόλυση ηλιέλαιου και σογιέλαιου παρουσία CaO ετερογενούς καταλύτη.

CaO solid base	SSA ^a = 32 m ² /g, MPS ^b = 25-30 nm	CaO powder was calcined at 1000 °C.	Sunflower oil	T = 60 °C, t = 100 min, alcohol/oil = 13:1, catalyst content = 3%	Conversion = 94%
CaO solid base	SSA = 56 m ² /g	Not reported	Soybean oil	T = 65 °C, t = 3 h, alcohol/oil = 12:1, catalyst content = 8%	Conversion = 95%

Αλλάζοντας την πρώτη ύλη σε σογιέλαιο και αυξάνοντας το χρόνο αντίδρασης στις 3 ώρες και τη συγκέντρωση του καταλύτη στα 8% wt δεν σημειώνεται μεγάλη διαφορά στην τελική απόδοση σε FAME.

5. Εξευγενισμός αιθυλεστέρων

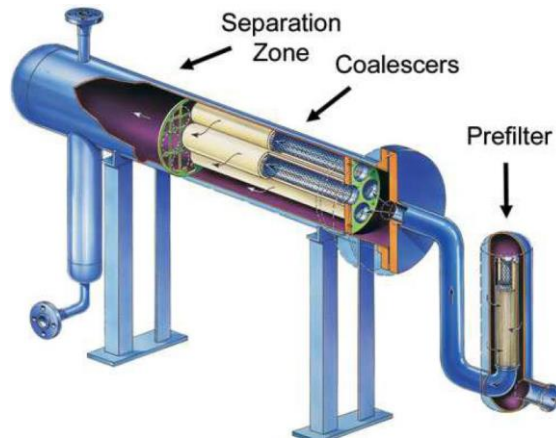
5.1. Διαχωρισμός γλυκερινικής φάσης μεταξύ των 2 σταδίων μετεστεροποίησης μέσω βαρύτητας

Όταν η δεξαμενή διαχωρισμού πληρωθεί από τις διαδοχικές παρτίδες παραγωγής αιθυλεστέρων από τον αντιδραστήρα, υπερχειλίζει την στιβάδα (άνω στιβάδα) των διαχωρισμένων αιθυλεστέρων προς την δεξαμενή υπερχειλίσας, από την οποία εν συνεχεία το μίγμα των μεθυλεστέρων και του λαδιού που δεν αντέδρασε, προωθείται προς το στάδιο της δεύτερης αντίδρασης μετεστεροποίησης. Από το κάτω μέρος της δεξαμενής διαχωρισμού απομακρύνεται περιοδικά η βαριά στιβάδα (γλυκερινική στιβάδα), η οποία μεταφέρεται προς ενδιάμεση αποθήκευση.

Μετά την συμπλήρωση του απαραίτητου χρόνου αντίδρασης (~ 3 ώρες), η ανάδευση καθώς και η ανακυκλοφορία στον αντιδραστήρα διακόπτονται και το μίγμα που έχει προκύψει μεταφέρεται στην δεξαμενή διαχωρισμού, όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός της εστερικής στιβάδας από τη φάση της γλυκερίνης λόγω βαρύτητας. Ομοίως όπως και στο στάδιο της πρώτης αντίδρασης μετεστεροποίησης, μετά την πλήρωση της δεξαμενής διαχωρισμού με διαδοχικές παρτίδες μίγματος, η στιβάδα των μεθυλεστέρων υπερχειλίζει στην δεξαμενή υπερχειλίσας. Από το κάτω μέρος της δεξαμενής διαχωρισμού απομακρύνεται περιοδικά η βαριά στιβάδα (γλυκερινική στιβάδα), η οποία μεταφέρεται προς τις δεξαμενές ενδιάμεσης αποθήκευσης. Η γλυκερινική στιβάδα περιέχει το μεγαλύτερο μέρος της αιθανόλης και σχεδόν την ποσότητα του στερεού καταλύτη. Επομένως αναγέννηση του καταλύτη θα γίνει από την γλυκερινική φάση.

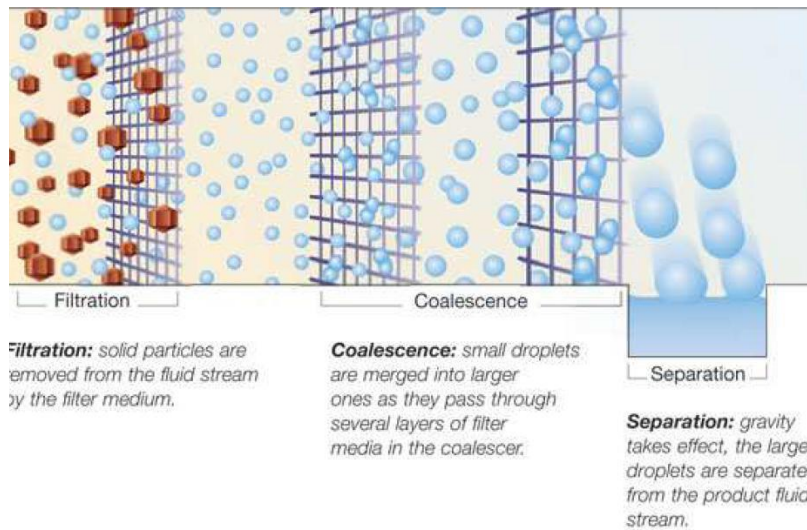
5.2. Διαχωρισμός με μέθοδο συνένωσης σταγονιδίων 'coalescence'

Μια άλλη μέθοδος διαχωρισμού μεταξύ 2 υγρών φάσεων είναι η μέθοδος συνένωσης σταγονιδίων σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Maria Anez-Lingerfelt, 2009). Η συσκευή διαχωρισμού διαθέτει ένα φίλτρο (Prefilter) για την κατακράτηση του αδιάλυτου στερεού καταλύτη, όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα:



Εικόνα 5-1: Διάταξη συσκευής coalescence.

Η μέθοδος διαχωρισμού περιγράφεται από την ακόλουθη εικόνα:



Εικόνα 5-2: Μέθοδος διαχωρισμού της γλυκερικής φάσης από την εστερική με συνένωση σταγονιδίων.

Αφού απομακρυνθεί ο στερεός καταλύτης το υγρό μίγμα εστέρα/γλυκερίνης/αιθανόλης τα σταγονίδια κινούνται μέσα από τα φίλτρα συνένωσης τα οποία κατά μήκος του άξονα του κυλινδρικού θόλου της συσκευής παρουσιάζουν προοδευτικά μεγαλύτερους πόρους και συνενώνονται για να σχηματίσουν μεγαλύτερα σταγονίδια. Τα σταγονίδια της ίδιας φάσης έλκονται σχηματίζοντας όλο και μεγαλύτερα σταγονίδια. Τέλος, αφού απελευθερωθούν τα σταγονίδια από το μέσο, οι φάσεις διαχωρίζονται με βαρύτητα στη ζώνη καθίζησης (separation zone).



Εικόνα 5-3: Αποτελέσματα διαχωρισμού μιας τροφοδοσίας μεθυλεστέρων/γλυκερίνης/μεθανόλης/ ομογενούς καταλύτη (Feed) στην εστερική φάση (Biodiesel) που περιέχει βιοντήζελ και μεθανόλη και στην γλυκερινική φάση (Glycerol) που περιέχει την γλυκερίνη, τον καταλύτη και μια μικρή ποσότητα μεθανόλης.

Η μέθοδος αυτή παρέχει στη βιομηχανία βιοντήζελ μια βελτιωμένη επιλογή επίτευξης διαχωρισμού υψηλής απόδοσης χωρίς μεγάλο χρόνο παραμονής με μικρή κατανάλωση ενέργειας και απαιτώντας χαμηλό κόστος επένδυσης και συντήρησης.

5.3. Απομάκρυνση αιθανόλης και υγρασίας

Οι αιθυλεστέρες που αποτελούν την ανώτερη στιβάδα του διαχωριστήρα ή του 'coalescer' περιέχουν ακόμη κάποιες μικρές ποσότητες υγρασίας και αιθανόλης. Για το λόγο αυτό και προκειμένου τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους να είναι σύμφωνα με το πρότυπο EN14214, οι μεθυλεστέρες πρέπει να υποστούν μία επιπλέον επεξεργασία στόχος της οποίας είναι η απομάκρυνση των ουσιών αυτών. Η επεξεργασία αυτή συνίσταται στην υπό κενό εξάτμιση της υγρασίας και της αιθανόλης σε δύο διαδοχικά στάδια (H. Noureddini, 1998).

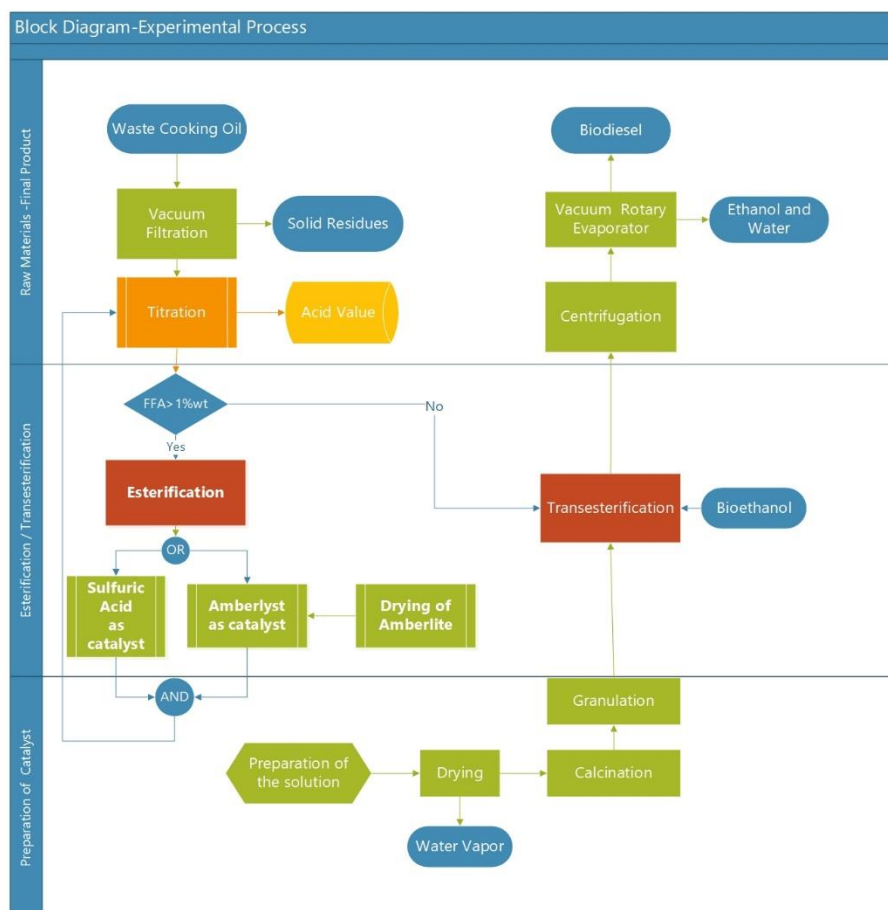
Πιο συγκεκριμένα, οι αιθυλεστέρες αρχικά μεταφέρονται από τις δεξαμενές προσωρινής αποθήκευσης τους σε σύστημα συμπύκνωσης. Πριν την είσοδο τους στον συμπυκνωτή οι αιθυλεστέρες διέρχονται μέσω σωληνωτού εναλλάκτη, όπου θερμαίνονται σε θερμοκρασία 95 - 100 °C. Στο κύκλωμα του εναλλάκτη κυκλοφορεί κατ' αντιστροφή ατμός. Οι θερμοί αιθυλεστέρες μετά την έξοδο τους από τον εναλλάκτη προθέρμανσης εισέρχονται στην βάση του συμπυκνωτή, όπου μία φυγοκεντρική αντλία τους ωθεί να περάσουν μέσα από ζώνη θέρμανσης. Στους σωλήνες υπάρχει επαρκές υδροστατικό ύψος, ώστε να μην συμβεί βρασμός του υγρού μέσα στους σωλήνες. Στην είσοδο του δοχείου διαχωρισμού (Flash) (έξοδος από εναλλάκτη) το μίγμα αιθανόλης/νερού εξατμίζεται ακαριαία λόγω εκτόνωσης και μετατρέπεται σε μίγμα ατμού και υγρού. Το μίγμα προσκρούει κατά την είσοδο του στον ανακλαστήρα, οπότε το υγρό πέφτει στον πυθμένα του θαλάμου του διαχωριστή και από εκεί παραλαμβάνεται από φυγοκεντρική αντλία και ωθείται προς τους σωλήνες του εναλλάκτη, ώστε να επαναληφθεί η διαδρομή που ακολουθήθηκε προηγουμένως. Ο παραγόμενος ατμός της εξέρχεται από την κορυφή του διαχωριστή και οδηγείται προς τον ψυκτήρα, προκειμένου να συμπυκνωθεί. Στο δοχείο του συμπυκνωτή, επικρατεί κενό αέρος (200 mbar), το οποίο δημιουργείται από αντλία τύπου υγρού δακτυλίου. Η δράση αυτή οφείλεται στο ότι οι θερμοκρασίες ζέσεως του νερού και της αιθανόλης σε ατμοσφαιρική πίεση είναι αντίστοιχα 100 °C και 75°C, ενώ από την άλλη το μίγμα αιθυλεστέρων/υγρασίας/αιθανόλης τροφοδοτείται σε θερμοκρασία 100 °C σε χώρο όπου επικρατεί κενό. Όσον αφορά τους μεθυλεστέρες, αυτοί δεν επηρεάζονται από τις συνθήκες λειτουργίας του συστήματος, καθότι η θερμοκρασία ζέσεως τους υπό κενό αντίστοιχο με το κενό που εφαρμόζεται στο συγκεκριμένο σύστημα είναι της τάξης των 286 °C. Οι αιθυλεστέρες συγκεντρώνονται στον πυθμένα του διαχωριστή (H. Noureddini, 1998).

6. Πειραματική διαδικασία

Για την πειραματική διαδικασία έγιναν πολλά πειράματα μέχρι να βρεθεί ο κατάλληλος καταλύτης του οποίου ο χρόνος αντίδρασης παρουσιάζει βιομηχανικό ενδιαφέρον, δηλαδή δεν ξεπερνά τις 4 ώρες συνολικής αντίδρασης σε 2 στάδια. Για το λόγο αυτό, οι περισσότεροι καταλύτες δοκιμάστηκαν σε αντίδραση με τροφοδοσία εξευγενισμένο λάδι αρχικά, ώστε να δούμε πόσο αποδοτικοί είναι. Στην συνέχεια, η τροφοδοσία έγινε πιο δύσκολη, καθώς χρησιμοποιήθηκε τηγανέλαιο αποθηκευμένο πάνω από 5 έτη σε πλαστικό δοχείο στο χώρο του εργαστηρίου. Τα βασικά χαρακτηριστικά του κάθε ελαίου που μετρήθηκαν είναι ο αριθμός οξύτητας και το ιξώδες. Οι βασικές τροφοδοσίες και τα χαρακτηριστικά των ελαίων παρουσιάζονται στη συνέχεια.

Ακολουθεί μια αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε στο εργαστήριο για τη μετεστεροποίηση τηγανέλαιου. Το διάγραμμα βαθμίδων (Block Diagram) που παρατίθεται στη συνέχεια παρουσιάζει περιληπτικά την διαδικασία που τηρήθηκε για κάθε πείραμα. Όπως φαίνεται και από την ακόλουθη εικόνα η πειραματική διαδικασία χωρίζεται σε 3 βασικούς άξονες:

- i. Εξευγενισμός των πρώτων υλών και του τελικού προϊόντος
- ii. Εστεροποίηση/ Μετεστεροποίηση
- iii. Σύνθεση και ενεργοποίηση του καταλύτη.



Εικόνα 6-1: Διάγραμμα βαθμίδων πειραματικής διεργασίας.

6.1. Φιλτράρισμα λαδιού

6.1.1. Πρώτες ύλες

- Τηγανέλαιο

6.1.2. Εξοπλισμός

- Διηθητικό χαρτί
- Χωνί Buchner
- Κωνική φιάλη διήθησης υπό κενό
- Πλάκα θέρμανσης
- Κωνική ή σφαιρική φιάλη

6.1.3. Διαδικασία

1. Το λάδι τοποθετείται στη φιάλη και θερμαίνεται στους 60 °C. Το ιξώδες του ελαίου μειώνεται και διευκολύνεται η ροή του.
2. Το θερμό λάδι διέρχεται από το χωνί Buchner όπου έχουν τοποθετηθεί 2 φύλλα διηθητικού χαρτιού. Μέρος της υγρασίας συγκρατείται από το χαρτί.
3. Σύνδεση της φιάλης με την αντλία κενού, ώστε το λάδι να διηθηθεί λόγω διαφοράς πίεσης και οι τα στερεά κατάλοιπα του λαδιού να συγκρατηθούν στο διηθητικό χαρτί.



Εικόνα 6-2: Διάταξη διήθησης υπό κενό των τηγανελαίων.

6.2. Υπολογισμός Αριθμού Οξύτητας και περιεκτικότητας σε FFA

Ο υπολογισμός του αριθμού οξύτητας ακολουθεί την διαδικασία που προβλέπεται από την ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 14214.

6.2.1. Πρώτες ύλες

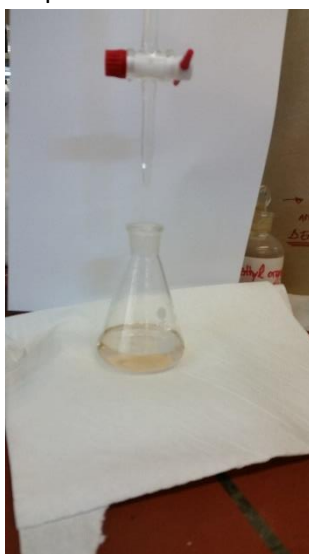
- 10g τηγανέλαιου (χωρίς προσμίξεις)
- Διαλύτης: 50 ml αιθυλαιθέρα και αιθανόλης 95% κ. β.
 - αναλογία 1 : 1 κατ' όγκο, δηλαδή 25 mL αιθυλαιθέρα και 25 mL αιθανόλης)
- Διάλυμα KOH (υδροξείδιο του καλίου) με 0,1 N συγκέντρωση σε αιθανόλη
- Δείκτης φαινολοφθαλεΐνης: 0,3 mL

6.2.2. Εξοπλισμός

- 3 φιάλες Erlenmeyer
- Μια γυάλινη προχοϊδα
- Ζυγός

6.2.3. Διαδικασία

1. Αρχικά γίνεται τιτλοδότηση τυφλού διαλύματος του διαλύτη. Στη μία φιάλη Erlenmeyer προστίθενται 50mL αιθέρα και αιθανόλης, καθώς και σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνη.
2. Μικρά σταγονίδια διαλύματος KOH προστίθενται σταδιακά στο μίγμα διαλύτη έως ότου να παρατηρηθεί σταθερό κόκκινο χρώμα.
3. Καταγράφεται ο όγκος του KOH που καταναλώθηκε για την εξουδετέρωση του ασθενώς όξινου διαλύτη.
4. 10g του του τηγανόλαδου ζυγίζονται στη μία νέα φιάλη Erlenmeyer με τη βοήθεια του ζυγού.
5. Στην άλλη φιάλη μετρήθηκαν 50mL αιθέρα και αιθανόλης.
6. Το λάδι προστίθεται στο διαλύτη και αναδεύονται.
7. Σταγόνες του δείκτη φαινολοφθαλεΐνης προστίθεται στο διάλυμα.
8. Η τιτλοδότηση αρχίζει με την προσθήκη μικρών σταγόνων διαλύματος KOH μέσω της προχοϊδας και σύγχρονη ανάδευση.
9. Σταθεροποίηση του κόκκινου χρώματος της φαινολοφθαλεΐνης σημαίνει εξουδετέρωση των λιπαρών οξέων και του διαλύτη.



Εικόνα 6-3: Αποτέλεσμα τιτλοδότησης του τηγανέλαιου.

6.2.4. Υπολογισμός Αριθμού Οξείδωσης και %FFA -Μαθηματικές σχέσεις

1. Αριθμός οξύτητας

$$\text{Αριθμός οξύτητας (AO)} = \frac{(56.1 \cdot V \cdot C)}{m_{oil}}$$
$$\text{Μονάδες: } \frac{mg \text{ KOH}}{gr \text{ oil}} \quad (3)$$

- i. m_{oil} : βάρος του τηγανελαιίου

- ii. V : όγκος ΚΟΗ που χρησιμοποιήθηκε για την εξουδετέρωση του τηγανελαιίου μείον τον όγκο του ΚΟΗ που χρησιμοποιήθηκε για το τυφλό διάλειμμα του καθαρού διαλύτη.
- iii. C : Ισοδύναμη συγκέντρωση (ή κανονικότητα) του ΚΟΗ (για παράδειγμα 0,1N αν αναγράφεται στο δοχείο του οξέος)
- iv. $Mr_{ΚΟΗ} = 56.1 \frac{gr}{mol}$: Μοριακό βάρος του οξειδίου του καλίου.

2. Free Fatty Acids

Όσον αφορά την περιεκτικότητα των λιπαρών οξέων χρησιμοποιείται ο ακόλουθος τύπος:

$$FFA\% = n_{FFA} \cdot \frac{Mr_{FFA}}{m_{oil}}$$

$$\text{Μονάδες : } \frac{gr_{FFA}}{100 gr\ oil}$$

Δεδομένου ότι η αντίδραση εξουδετέρωσης είναι ισομοριακή η επί τις % περιεκτικότητα σε FFA δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$FFA\% = \frac{Mr_{FFA} \cdot 100 \cdot AO}{1000 \cdot Mr_{ΚΟΗ}} = \frac{Mr_{FFA} \cdot V \cdot C}{10 \cdot m_{oil}} \quad (4)$$

- i. Mr_{FFA} : μοριακή μάζα των λιπαρών οξέων.
Συνήθως χρησιμοποιείται η μοριακή μάζα του λαδιού που είναι ίση με:
 $283.5 \frac{g}{mol}$ (Ελαϊκό οξύ)

Κατά συνέπεια, επειδή:

$$\frac{Mr_{FFA}}{10 \cdot Mr_{ΚΟΗ}} = \frac{283.5}{10 \cdot 56.1} \approx 0.5$$

$$FFA\% \approx \frac{AO}{2} \quad (5)$$

Ο υπολογισμός του αριθμού οξείδωσης επιτρέπει μέσω της εξίσωσης (5) μια προσέγγιση για την % περιεκτικότητα σε FFA στο έλαιο.

6.3. Υπολογισμός ιξώδους λαδιού

6.3.1. Εξοπλισμός

- Αυτόματο ιξωδόμετρο Stabinger Viscometer SVM 3000 (της εταιρείας ANTON PAAR)
- Σύριγγα 10mL

6.3.2. Αρχή λειτουργίας συσκευής

Το σύστημα SVM 3000 διαθέτει δύο ξεχωριστές κυψελίδες ενσωματωμένες στο ίδιο μπλοκ για ταυτόχρονη μέτρηση του δυναμικού ιξώδους (η) και της πυκνότητας (ρ). Η θερμοκρασία που επιλέγεται για μέτρηση του ιξώδους είναι οι 40°C ενώ για τη μέτρηση της πυκνότητας οι 15°C, όπως προβλέπεται από το Ευρωπαϊκό Πρότυπο (EN 14214), όπως φαίνεται στην ενότητα 8.1. Από τις δύο αυτές μετρήσεις υπολογίζει αυτόματα το κινηματικό ιξώδες (ν) μέσω της σχέσης:

$$v = \frac{\eta}{\rho} \quad (6)$$

- i. v : σε mm^2/s ή cSt .
- ii. η : σε $mPa \cdot s$ ή cP .
- iii. ρ : σε g/cm^3 .

Είναι αναγκαία η νευτωνική συμπεριφορά των ρευστών που μετρούνται μέσω αυτής της μεθόδου.

6.3.3. Διαδικασία μέτρησης

Καθαρισμός των κελιών:

1. Εισαγωγή διαλύτη (τολουόλιο) μέσω του ανοίγματος εισαγωγής.
2. Εισαγωγή εξανίου για επιπλέον καθαρισμό από κατάλοιπα προηγούμενων μετρήσεων.
3. Εισαγωγή ξηραντικού μέσου (ακετόνη).
4. Ενεργοποίηση άντλησης (pump) ζεστού ρεύματος αέρα στο κελί από τη συσκευή έως ότου απομακρυνθούν και τα τελευταία ίχνη δείγματος και διαλυτών.
5. Η τιμή της πυκνότητας που αναγράφεται στη συσκευή πριν την έναρξη νέας μέτρησης δεν πρέπει να ξεπερνάει τα 0.0020 g/mL .
6. Ρύθμιση της θερμοκρασίας στο επιθυμητό επίπεδο ανάλογα με το μέγεθος ως προς το οποίο εξετάζεται το δείγμα (15°C για την πυκνότητα και 40°C για το ιξώδες).
7. Ανακίνηση του προς μέτρηση δείγματος ώστε να γίνει ομοιογενές.
8. Εισαγωγή τουλάχιστον 3 mL δείγματος με σύριγγα, η οποία παραμένει στο άνοιγμα εισαγωγής της συσκευής μέχρι το τέλος της μέτρησης.
9. Εκκίνηση της λειτουργίας της συσκευής και καταγραφή των τελικών τιμών που υποδεικνύει η συσκευή.
10. 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.
11. Καθαρισμός των κελιών με τους ίδιους διαλύτες.

6.3.4. Πειραματικά αποτελέσματα ιξώδους και ΑΟ τηγανέλαιων

Ως πρώτες ύλες δοκιμάστηκαν 4 διαφορετικοί τύποι ελαίων. Ένα μείγμα σπορέλαιων και κατ' επέκταση εξευγενισμένο λάδι και 3 διαφορετικά τηγανέλαια. Οι ακόλουθοι πίνακες περιγράφουν τα αποτελέσματα του ΑΟ και του ιξώδους μέσω των διαδικασιών που περιεγράφηκαν.

Πίνακας 6-1: Χαρακτηριστικά λαδιών-1.

	Μίγμα σπορέλαιων	Τηγανέλαιο 5 ετών	Τηγανέλαιο μιας ημέρας	Τηγανέλαιο Γαλλίας	Ηλιέλαιο
Αριθμός οξύτητας ($mg \text{ KOH} / gr \text{ oil}$)	0,58	5,33	1,35	1,3464	0,6732
μ ($mPa \cdot s$)	34,10	39,75	37,18	34,95	29,74
ν (cSt)	37,69	43,98	41,00	38,55	32,84
ρ (g/cm^3) στους 40°C	0,9047	0,9037	0,9068	0,9067	0,9057

6.4. Εστεροποίηση τηγανέλαιων-Μείωση FFA%

Δεδομένου ότι ο αριθμός οξύτητας και επομένως η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα του τηγανέλαιου των 5 ετών είναι πάρα πολύ μεγάλος, ο κίνδυνος για το σχηματισμό σαπώνων κατά τη διαδικασία της μετεστεροποίησης είναι υψηλός. Για το λόγο αυτό έγινε εστεροποίηση σε όξινο περιβάλλον με ομογενή αλλά και ετερογενή καταλύτη.

Η εστεροποίηση γίνεται σε μια μεγάλη ποσότητα τηγανέλαιου, προκειμένου να υπάρχει διαθέσιμη αρκετή ποσότητα εξευγενισμένου τηγανέλαιου, το οποίο χρησιμοποιείται στη συνέχεια σαν τροφοδοσία στην αντίδραση μετεστεροποίησης με τους διαφορετικούς καταλύτες.

6.4.1. Ομογενής εστεροποίηση σε όξινο περιβάλλον

Ως όξινος ομογενής διαλύτης χρησιμοποιείται πυκνό θειικό οξύ υψηλής καθαρότητας.

6.4.1.1. Πρώτες ύλες- Αναλογίες

- 300g τηγανέλαιου (χωρίς προσμίξεις)
- Καταλύτης: 1 % κ.β. του ελαίου, θειϊκού οξέος καθαρότητας 99% κ.β.
 - 3 g θειϊκού οξέος
- 20: 1 γραμμομοριακή αναλογία αιθανόλης: τηγανέλαιου
 - 311,85 g αιθανόλης

6.4.1.2. Εξοπλισμός

- Σφαιρική φιάλη των 2000 mL
- Πλάκα θέρμανσης
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Ψυκτήρας Liebig

6.4.1.3. Πειραματική διαδικασία ομογενοῦς εστεροποίησης

1. Το θειϊκό οξύ προστίθεται στην αιθανόλη και αναδεύονται στους 65 °C.
2. Το λάδι θερμαίνεται στους 65 °C ώστε να μειωθεί το ιξώδες του και να προσεγγίσει τη θερμοκρασία εστεροποίησης.



Εικόνα 6-4: Θέρμανση τηγανελαιίου από το οποίο έχουν απομακρυνθεί τα στερεά κατάλοιπα.

3. Το θερμό λάδι προστίθεται στο μίγμα καταλύτη/ αλκοόλης και η αντίδραση συνεχίζεται για 2 ώρες με σταθερή ανάδευση στα 700 rpm στους 80 °C, δηλαδή κοντά στο σημείο βρασμού της αιθανόλης.



Εικόνα 6-5: Διάταξη αντίδρασης εστεροποίησης με καταλύτη θειικού οξέος.

6.4.1.4. Πειραματικά αποτελέσματα- υπολογισμοί ομογενοϋς εστεροποίησης

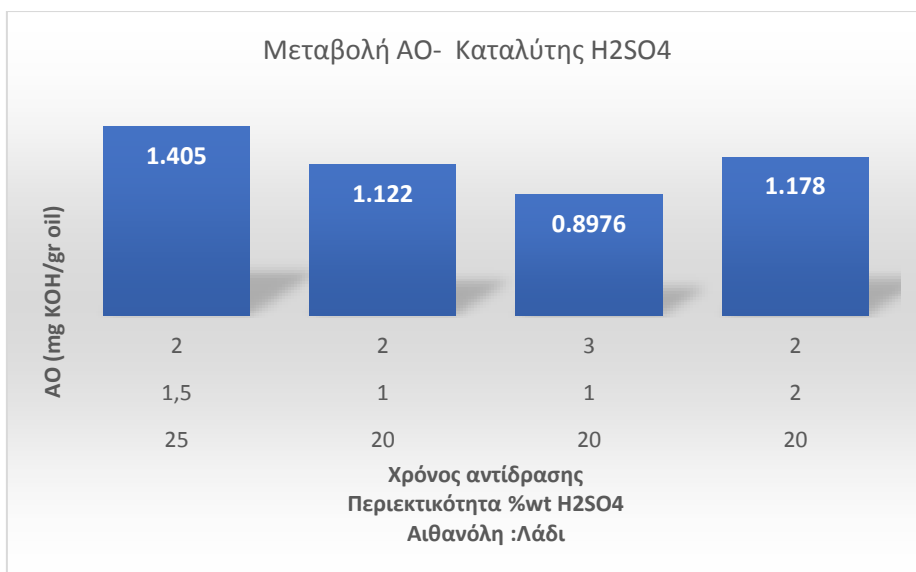
Τα γραμμάρια της αιθανόλης που πρέπει να μετρηθούν υπολογίζονται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$m_{ethanol} = \frac{20 \cdot Mr_{ethanol}}{Mr_{oil}} \cdot m_{oil} \quad (7)$$

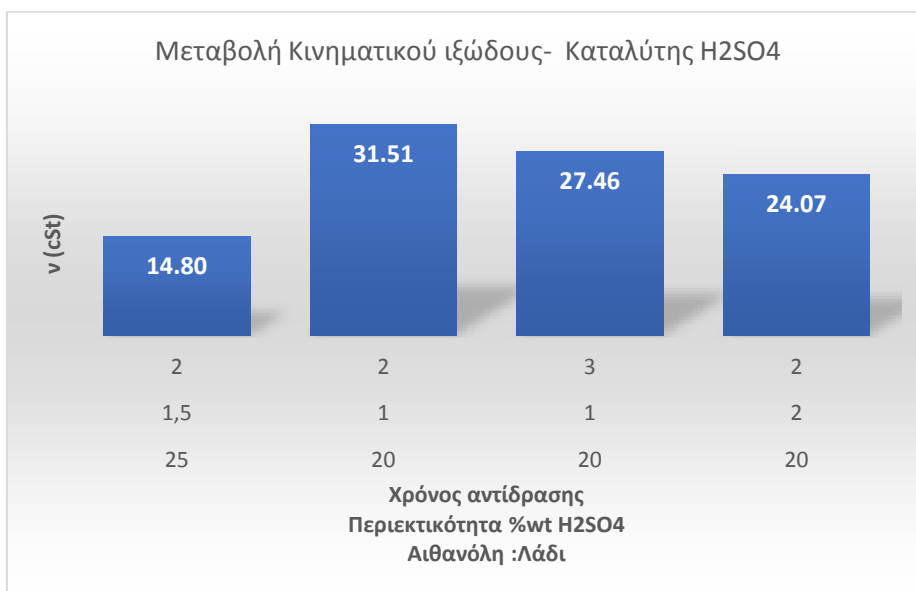
- i. $Mr_{ethanol} = 46 \text{ g/mol}$
- ii. $Mr_{oil} = 885 \text{ g/mol}$ μια μέση τιμή που επιλέγεται για τα τριγλυκερίδια του ελαίου.

Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την εστεροποίηση ένα ποσό των τριγλυκεριδίων μετατρέπεται σε αιθυλεστέρες. Με άλλα λόγια, η αντίδραση της μετεστεροποίησης λαμβάνει χώρα σε μικρή έκταση. Αν η αντίδραση διαρκέσει αρκετές ώρες τότε το σύστημα περνά αμέσως σε αιθυλεστέρες με αντίδραση σε όξινο περιβάλλον.

Η μείωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων φαίνεται μέσω της μείωσης του αριθμού οξύτητας. Παράλληλα, η έκταση της μετεστεροποίησης γίνεται εμφανής μέσω της αλλαγής της τιμής του κινηματικού ιξώδους. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα μεταβάλλοντας τον χρόνο αντίδρασης, το ποσό του καταλύτη και την αναλογία αιθανόλης: τηγανέλαιου. Η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης και του κινηματικού ιξώδους σε τηγανέλαιο, με αρχικό Αριθμό οξύτητας = $5.33 \text{ mg KOH/gr oil}$ και $\nu=43,98 \text{ cSt}$ παρουσιάζεται στη συνέχεια.



Διάγραμμα 6-1: Μεταβολή αριθμού οξείδωσης αλλάζοντας μία εκ των 3 παραμέτρων χρόνου, αναλογία αιθανόλης και %wt περιεκτικότητας σε καταλύτη.



Διάγραμμα 6-2: Μεταβολή του κινηματικού ιξώδους αλλάζοντας μία εκ των 3 παραμέτρων χρόνου, αναλογία αιθανόλης και %wt περιεκτικότητας σε καταλύτη.

6.4.1.5. Συμπεράσματα ομογενοῦς εστεροποίησης

Σε όξινο περιβάλλον λαμβάνουν χώρα εστεροποίηση και μετεστεροποίηση ταυτόχρονα όπως αναλύεται στη θεωρία. Επομένως, είναι δύσκολο να ελεγχθεί η έκταση της μετεστεροποίησης που λαμβάνει χώρα παράλληλα μαζί την αντίδραση της εστεροποίησης. Ακόμα και κατά την επανάληψη των αντιδράσεων υπό τις ίδιες συνθήκες υπήρξαν διαφορετικά τελικά αποτελέσματα.

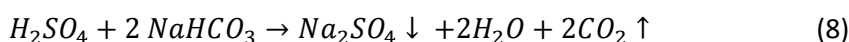
Στην 1^η περίπτωση υψηλή αναλογία αιθανόλης και καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα τη ραγδαία μείωση του ιξώδους. Δεδομένου ότι το κινηματικό ιξώδες είναι ένα δείκτης της ποσότητας μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων σε αιθυλεστέρες, συμπεραίνεται ότι το μεγαλύτερο μέρος των τριγλυκεριδίων του λαδιού του 1^{ου} πειράματος έχει ήδη μετεστεροποιηθεί. Δεδομένου ότι σκοπός είναι να εξεταστεί η ενεργότητα των νέων στερεών καταλυτών, το λάδι αυτό λόγω του ότι

έχει υποστεί μετεστεροποίηση σε μεγάλη έκταση δεν ενδείκνυται για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων για τη δραστικότητα των καταλυτών.

Ως βέλτιστες συνθήκες εστεροποίησης επιλέχθηκαν οι συνθήκες του 3^{ου} πειράματος, δηλαδή 3 ώρες διάρκεια, 1% κ.β. συγκέντρωση θειικού οξέος και 20:1 αναλογία αιθανόλης: ελαίου.

6.4.2. Εξευγενισμός προϊόντος ομογενούς εστεροποίησης

Η υψηλή διαλυτότητα της αιθανόλης στην γλυκερινική και την εστερική φάση έχει ως αποτέλεσμα τη λήψη μονοφασικού συστήματος. Κάποιες φορές κατά την ψύξη του προϊόντος της εστεροποίησης παρατηρείται η φάση της αιθανόλης στην κορυφή λόγω ύπαρξης περίσσειας αλκοόλης. Προκειμένου να εξευγενιστεί το προϊόν και να είναι κατάλληλο για μετεστεροποίηση αρκεί να απομακρυνθεί ο όξινος καταλύτης. Για το λόγο, αυτό γίνεται σύνθεση διαλύματος ανθρακικού νατρίου ($NaHCO_3$) που είναι ασθενής βάση κατά Bronsted Lowry. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά τον εξευγενισμό περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:



Όπου το θειικό νάτριο (Na_2SO_4) είναι ένα δυσδιάλυτο άλας στο νερό σε χαμηλές θερμοκρασίες. Για το λόγο αυτό το διάλυμα ανθρακικού νατρίου πρέπει να είναι ψυχρό σχηματίζοντας έτσι ένα σχετικό θόλωμα στη φάση του νερού. Η ύπαρξη θολώματος σηματοδοτεί την εξουδετέρωση του όξινου καταλύτη.

6.4.2.1. Πρώτες ύλες

- Απιονισμένο νερό
- Σκόνη ανθρακικού νατρίου ($NaHCO_3$)
 - 1:2 γραμμομοριακή αναλογία θειικού οξέος: ανθρακικού νατρίου

6.4.2.2. Εξοπλισμός

- Διαχωριστική χοάνη 1000 mL
- Πλάκα μαγνητικής ανάδευσης
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Λεκάνη ψύξης
- Σφαιρική φιάλη 1000 mL
- Περιστρεφόμενος εξατμιστήρας υπό κενό

6.4.2.3. Πειραματική διαδικασία εξευγενισμού

1. Ψύξη του προϊόντος της εστεροποίησης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
2. Καλή ανακίνηση του μίγματος προκειμένου να μην είναι εμφανής κάποια διαφορά φάσης ώστε ο καταλύτης να είναι κατανεμημένος παντού και προσθήκη στη διαχωριστική χοάνη.
3. Προσθήκη κατάλληλης ποσότητας ανθρακικού νατρίου σε απιονισμένο νερό και ανάδευση μέχρι να διαλυτοποιηθεί η σκόνη.
4. Ψύξη του διαλύματος του ανθρακικού νατρίου σε μία λεκάνη ψύξης.
5. Προσθήκη ποσότητας διαλύματος στη διαχωριστική χοάνη, αφήνοντας το μίγμα σε ηρεμία έως ότου οι 2 φάσεις να διαχωριστούν πλήρως.
6. Απομάκρυνση της κάτω φάσης του νερού.
7. Επανάληψη της διαδικασίας (περίπου 6 φορές) έως ότου η κάτω φάση να είναι διαυγής.



Εικόνα 6-6: Θόλωμα στη φάση του νερού λόγω εξουδετέρωσης του όξινου ομογενούς καταλύτη της εστεροποίησης και σχηματισμό δυσδιάλυτου άλατος.

8. Η απαλλαγμένη από θειικό οξύ άνω φάση τοποθετείται στη σφαιρική φιάλη και οδηγείται σε απόσταση υπό κενό στον περιστρεφόμενο εξατμιστήρα υπό κενό.
9. Ρύθμιση του υδατόλουτρου στους 90 °C με σκοπό την απομάκρυνση αιθανόλης και νερού από το μίγμα τριγλυκεριδίων και εστέρων.



Εικόνα 6-7: Εργαστηριακή διάταξη περιστροφικού αναδευτήρα υπό κενό.

6.4.2.4. Αστοχία- Σχηματισμός γαλακτωμάτων

Αξίζει να σημειωθεί ότι εξ' αιτίας της δυσκολίας του συστήματος αιθανόλης-εστέρων- γλυκερίνης κάποιες φορές εμφανίστηκαν σημαντικά προβλήματα κατά τον εξευγενισμό του προϊόντος της εστεροποίησης. Προσθήκη διαλύματος ανθρακικού νατρίου είχε ως αποτέλεσμα σχηματισμό γαλακτωμάτων, αντί του σχηματισμού αλάτων. Η ακόλουθη εικόνα αντικατοπτρίζει τη μορφή των γαλακτωμάτων σε ένα τέτοιο σύστημα.



Εικόνα 6-8: Σχηματισμός γαλακτωμάτων στο δείγμα της δεξιάς χοάνης σε αντίθεση με το σχηματισμό αλάτων-προϊόντων εξουδετέρωσης του θειικού οξέος.

Πρόκειται για το τηγανέλαιο 5 ετών που υπέστη εστεροποίηση για 2 ώρες σύμφωνα με τις συνθήκες που αναγράφονται στην παράγραφο 6.4.1.1. Το προϊόν της εστεροποίησης στον αντιδραστήρα δεν ανακινήθηκε σωστά κατά συνέπεια το πάνω μέρος του αντιδραστήρα τοποθετήθηκε στη δεξιά χοάνη και το κατώτερο μέρος στην αριστερή χοάνη. Επομένως, η σύσταση του προϊόντος της εστεροποίησης που είναι τοποθετημένο στη δεξιά χοάνη είναι ελαφρώς διαφορετική από τη σύσταση στην αριστερή αν και προέρχονται από τον ίδιο αντιδραστήρα.

Εάν το διάλυμα της εστεροποίησης είναι θερμό είτε το υδατικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου είναι θερμό τότε ο κίνδυνος για σχηματισμό γαλακτωμάτων είναι επίσης υψηλός. Υψηλή θερμοκρασία σημαίνει υψηλή διαλυτότητα. Κατά συνέπεια, υψηλή διαλυτότητα του θειικού οξέος τόσο στη φάση των τριγλυκεριδίων/αιθυλεστέρα όσο και στη γλυκερινική φάση είναι δυνατόν να οδηγήσει σε γαλακτώματα κατά την εξουδετέρωση. Γενικά, ο καταλύτης συγκρατείται κατά κύριο λόγο από την γλυκερινική φάση, δηλαδή την κάτω φάση της διαχωριστικής χοάνης.

Τέτοιου είδους γαλακτώματα πρέπει να αφεθούν σε ηρεμία για διάστημα περίπου 2 ημερών προκειμένου να διαχωριστούν πλήρως. Σε βιομηχανικό επίπεδο τα γαλακτώματα αυτά αποτελούν καθυστέρηση στην παραγωγή διαδικασία. Για το σπάσιμο των γαλακτωμάτων χρησιμοποιήθηκε το τετραυδροφουράνιο (THF) και αιθυλαιθέρας και το μίγμα ανακινήθηκε και αφέθηκε σε ηρεμία για αρκετή ώρα. Τα συστατικά αυτά είναι πολύ πτητικά, κατά συνέπεια η απομάκρυνσή τους από το σύστημα είναι εύκολη κατά την απόσταξη υπό κενό. Σε βιομηχανικό επίπεδο υπάρχει σύστημα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη.

Όπως γίνεται αντιληπτό οι συνεχείς εκπλύσεις με διάλυμα ασθενούς βάσης για την απομάκρυνση του ομογενούς καταλύτη είναι ένα σημαντικό κόστος για τη βιομηχανία. Δεδομένου ότι το νερό μετά την έκπλυση αποτελεί απόβλητο, απαιτείται είτε η εγκατάσταση συστήματος βιολογικού καθαρισμού είτε συστήματος πολυβάθμιας ανάκτησης όπως αυτό που διαθέτει η εταιρεία Elin Biofuels SA. Για το λόγο αυτό έγιναν δοκιμές με ένα στερεό καταλύτη προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδραση του στον Αριθμό Οξύτητας. Ο καταλύτης που επιλέχθηκε είναι η όξινη ρητίνη Amberlyst CSP3.



Εικόνα 6-9: Συσκευασία διυλιστηρίου που περιέχει την όξινη ρητίνη.

6.4.2.5. Πρώτες ύλες- Αναλογίες

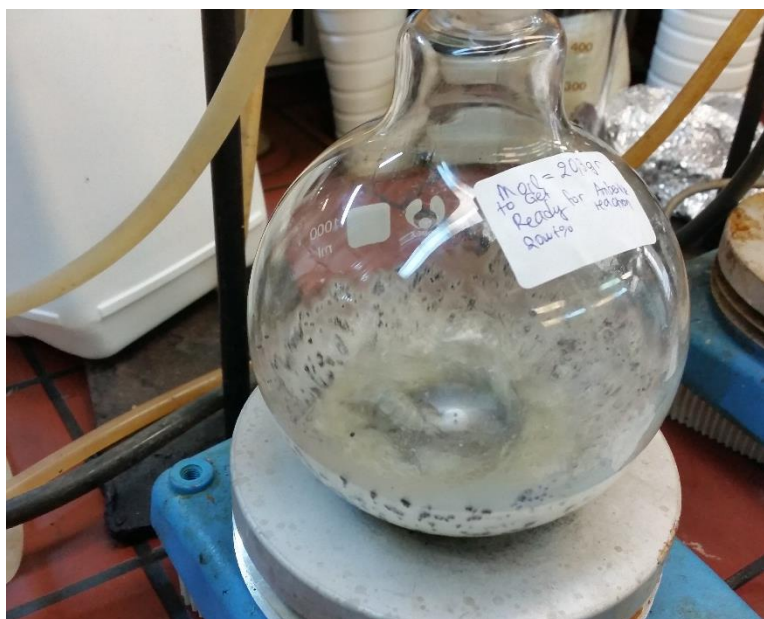
- 30g τηγανελαιίου (χωρίς προσμίξεις)
- Καταλύτης Amberlyst CSP3: Μεταβλητή ποσότητα καταλύτη % κ. β. του ελαίου,
- 20: 1 γραμμομοριακή αναλογία αιθανόλης:τηγανελαιίου
 - ο 31,2 g αιθανόλης

6.4.2.6. Εξοπλισμός

- Σφαιρική φιάλη των 1000 mL
- Πλάκα θέρμανσης
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Ψυκτήρας Liebig
- Διηθητικό χαρτί
- Αντλία κενού
- Χωνί Buchner
- Κωνική φιάλη διήθησης υπό κενό
- Σφαιρική φιάλη
- Περιστρεφόμενος εξατμιστήρας υπό κενό

6.4.2.7. Πειραματική διαδικασία ετερογενούς εστεροποίησης-Εξευγενισμός τελικού προϊόντος

1. Ξήρανση του καταλύτη Amberlyst στο φούρνο στους 105 °C για μία νύχτα με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας του.
2. Το τηγανέλαιο θερμαίνεται όπως και πριν στους 65 °C και σε αυτό προστίθεται ο καταλύτης και η αιθανόλη.
3. Η αντίδραση συνεχίζεται για διάστημα 5 ωρών σε σταθερή θερμοκρασία ίση με 80 °C και μαγνητική ανάδευση ίση με 600 rpm.



Εικόνα 6-10: Αναπαράσταση συστήματος Amberlyst και τηγανελαίου με σκοπό τη μείωση των FFA%.

4. Διήθηση υπό κενό σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στο κεφάλαιο Φιλτράρισμα λαδιού με σκοπό το διαχωρισμού του μίγματος ελαίων/ αιθυλεστέρων από το στερεό καταλύτη.
5. Η απομάκρυνση της περίσσειας αιθανόλης και κατάλοιπων υγρασίας γίνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα κενού όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 6.5.1.3.

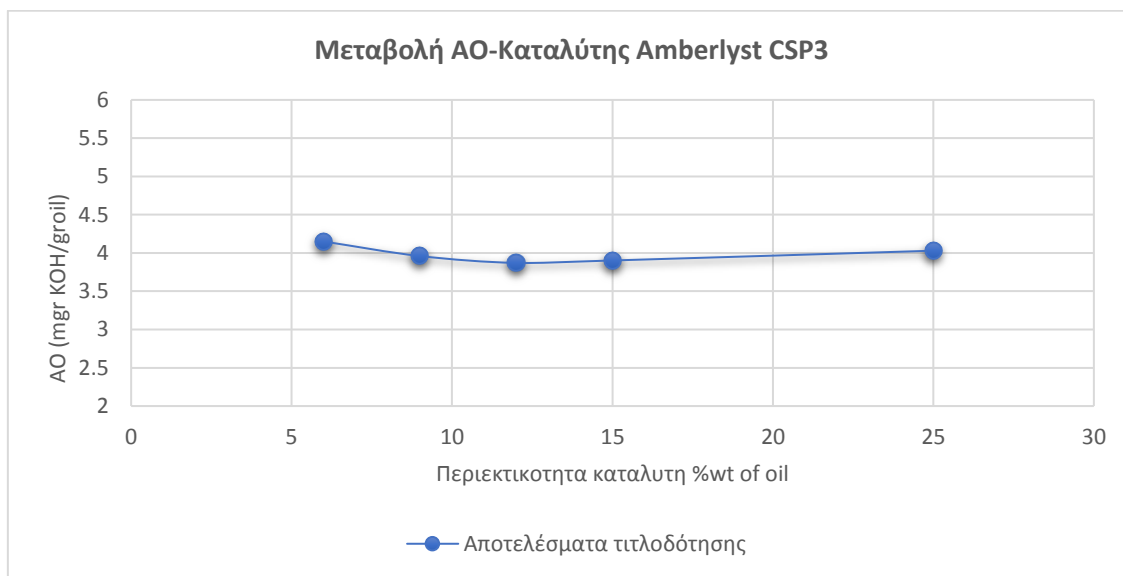
6.4.2.8. Πειραματικά αποτελέσματα- υπολογισμοί ετερογενούς εστεροποίησης

Η ποσότητα της προστιθέμενης αιθανόλης δίνεται από τον τύπο που αναγράφεται στην παράγραφο Πειραματικά αποτελέσματα- υπολογισμοί ομογενούς εστεροποίησης της ομογενούς εστεροποίησης. Κρατώντας τις παραμέτρους θερμοκρασίας, ανάδευσης, αναλογίας αιθανόλης και χρόνου αντίδρασης, έγιναν 5 επαναλήψεις αλλάζοντας κάθε φορά την ποσότητα του Amberlyst. Στον Πίνακα 6-2 αναγράφονται οι μεταβολές καθώς και η τελική τιμή του αριθμού οξείδωσης του προϊόντος.

Πίνακας 6-2: Επίδρασης της ποσότητας του καταλύτη Amberlyst CSP3 στον αριθμό οξύτητας.

Τηγανέλαιο 5 ετών AO=5,33 mg KOH/gr oil					
Αριθμός πειραμάτων	10	20	30	40	50
Αναλογία αιθανόλης/ λαδιού	20	20	20	20	20
Περιεκτικότητα καταλύτη %wt	6	9	12	15	25
Ώρες αντίδρασης	5	5	5	5	5
Αποτελέσματα Αριθμού οξύτητας mg KOH/gr oil					
	4,15	3,96	3,87	3,902	4,03

Η μεταβολή του αριθμού οξύτητας με την ποσότητα του καταλύτη αναπαρίσταται στο ακόλουθο διάγραμμα:



Διάγραμμα 6-3: Σχηματική αναπαράσταση μεταβολής του αριθμού οξύτητας συναρτήσει της ποσότητας του καταλύτη κατά την όξινη ετερογενή αντίδραση.

6.4.2.9. Συμπέρασμα ετερογενούς εστεροποίησης

Το συγκεκριμένο τηγανέλαιο ύστερα από 5 ώρες αντίδρασης δεν φτάνει στα επιθυμητά επίπεδα συγκέντρωσης FFA%. Η όξινη ρητίνη είναι λιγότερο δραστική από το θειικό οξύ, αλλά αρκεί μόνο μια απόσταξη υπό κενό για τον εξευγενισμό του προϊόντος της εστεροποίησης.

Ως βέλτιστο σημείο μείωσης των FFA λαμβάνεται το 3^ο πείραμα με 12 %wt του τηγανελαιίου Amberlyst, 20:1 γραμμομοριακή αναλογία αιθανόλης: τηγανελαιίου για τις 5 ώρες αντίδρασης.

6.4.2.10. Υλικά κατασκευής αντιδραστήρα ομογενούς εστεροποίησης

Επιπλέον, σε βιομηχανικό επίπεδο η χρήση θειικού οξέος ως καταλύτη απαιτεί τη χρήση εφυαλωμένων αντιδραστήρων προκειμένου να αποφευχθεί η διάβρωση. Με βάση τη βιβλιογραφία για συστήματα σε όξινο περιβάλλον ο εξοπλισμός πρέπει να είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα (τύπου 316) (Y. Zhang et al., 2003). Κατά συνέπεια, το θειικό οξύ μπορεί να αυξήσει κατακόρυφα το κόστος επένδυσης μιας εταιρείας σε εξοπλισμό.

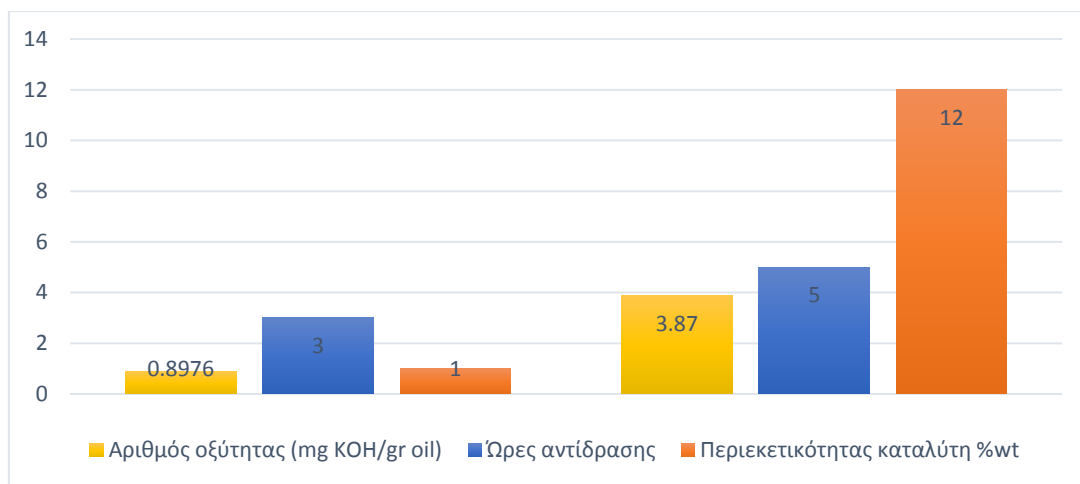
6.4.2.11. Αστοχία ετερογενούς εστεροποίησης

Αύξηση της θερμοκρασίας ή της ταχύτητας ανάδευσης οδηγεί σε τήξη του καταλύτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ενεργότητα του να μειώνεται αλλά και να γίνεται πιο δύσκολος ο διαχωρισμός του από τη φάση των τριγλυκεριδίων/εστέρων.

Αν και το προϊόν της εστεροποίησης υποβλήθηκε 2 φορές σε διήθηση υπό κενό με διπλό διηθητικό χαρτί παρατηρήθηκαν κατάλοιπα μαύρου χρώματος από τον καταλύτη στο τελικό προς εξέταση προϊόν.

6.4.3. Σύγκριση ομογενούς και ετερογενούς εστεροποίησης

Στη συνέχεια γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων της εστεροποίησης με θειικό οξύ και Amberlyst CSP3 για τις βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης που επιλέχθηκαν.



Διάγραμμα 6-4: Αριστερά είναι τα αποτελέσματα του βέλτιστου σημείου για ομογενή εστεροποίηση με θειικό οξύ και δεξιά οι συνθήκες βέλτιστου σημείου ετερογενούς εστεροποίησης με Amberlyst CSP3.

Όπως γίνεται εμφανές σε διάστημα 5 ωρών επιτυγχάνεται μείωση Αριθμού οξύτητας από 5,33 σε 3,87 στην ετερογενή εστεροποίηση, ενώ για τη μείωση σε 0,8976 απαιτούνται μόνο 3 ώρες παρουσία θειικού οξέος. Δεδομένου ότι ο Αριθμός οξύτητας πρέπει να είναι μικρότερος από 1, γίνεται αντιληπτό ότι η ετερογενής κατάλυση πρέπει να συνεχιστεί για πάνω από 10 ώρες.

6.4.4. Γαλλία- Γλυκερόλυση σε χαμηλή θερμοκρασία

Βασισμένοι σε βιβλιογραφικά δεδομένα (Godlisten G. Kombe et al., 2013) θεωρήθηκε κατάλληλο να γίνει μια διαφορετική αντίδραση για τη μείωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων πέραν της ευρέως χρησιμοποιούμενης εστεροποίησης. Ως γνωστόν η γλυκερόλυση λαμβάνει μέρος σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των 220°C – 260°C λόγω περιορισμένης μεταφοράς μάζας μεταξύ γλυκερίνης και τριγλυκεριδίων και σε όξινο περιβάλλον. (Nanjing Zhong et al., 2010). Η ενεργειακή απαίτηση είναι αρκετά υψηλή σε σχέση με την αιθανόλυση (εστεροποίηση με αιθανόλη) που λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία κοντά στη θερμοκρασία βρασμού της αιθανόλης.

Βασικό πλεονέκτημα της γλυκερόλυσης είναι ότι η ποσότητα γλυκερίνης που λαμβάνεται ως παραπροϊόν της μετεστεροποίησης μπορεί να ανακυκλωθεί και να χρησιμοποιηθεί για τη μείωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων.

6.4.4.1. Πρώτες ύλες

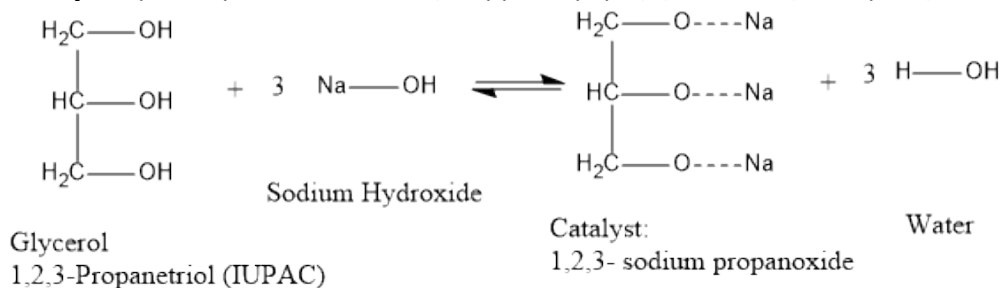
- 200 g λάδι
 - Αναλογία μάζας: $\frac{2,24 \text{ g λαδιού}}{1 \text{ g γλυκερόλης}}$
- 90 g γλυκερόλης
- 3,5 g καταλύτη NaOH
 - Αναλογία μάζας: 2,24 % wt του λαδιού

6.4.4.2. Εξοπλισμός

- Βάση θέρμανσης
- Θερμόμετρο
- 2 Σφαιρικές φιάλες των 500 mL
- Ανάδευση (μαγνητική ανάδευση)
- Συμπυκνωτήρας Liebig
- Κωνικό χωνί
- Διαχωριστική χοάνη 1000 mL
- Περιστρεφόμενος εξατμιστήρας υπό κενό

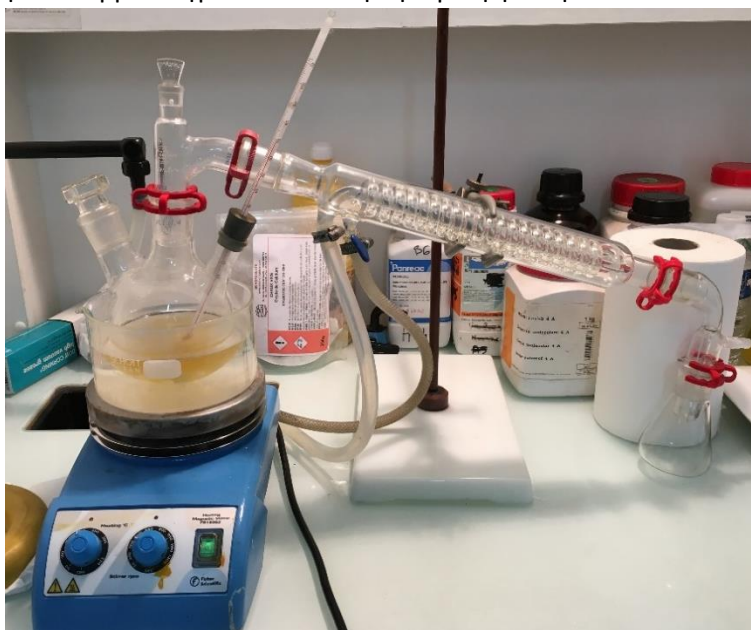
6.4.4.3. Πειραματική διαδικασία

1. Εισαγωγή της γλυκερόλης και του υδροξειδίου στη σφαιρική φιάλη .
2. Τοποθέτηση της σφαιρικής στη θερμική βάση μέσα σε λουτρό θέρμανσης και παράλληλη θέρμανση του τηγανέλαιου.
3. Θέρμανση του διαλύματος και σταθεροποίηση στους $65^{\circ}C$ και με ανάδευση στα 800 rpm για 1 ώρα. Κατ' επέκταση, λαμβάνει μέρος η ακόλουθη αντίδραση:



Αντίδραση 6-1: Σχηματισμός 1,2,3- προπανοξειδίου του νατρίου που δρα ως καταλύτης της αντίδρασης της γλυκερόλυσης.

4. Προσθήκη του θερμού τηγανέλαιου στη σφαιρική φιάλη.



Εικόνα 6-11: Πειραματική διάταξη γλυκερόλυσης σε χαμηλή θερμοκρασία.

5. Έναρξη ανάδευσης με ταχύτητα 800 rpm για 73 λεπτά.
6. Μεταφορά του διαλύματος στη διαχωριστική χοάνη.
7. Ύστερα από 3 ώρες (συνήθως ο διαχωρισμός δεν απαιτεί τόσο χρόνο) αφαιρείται η κάτω φάση και συγκρατείται η φάση του λαδιού στη χοάνη.
 - a. Κάτω φάση: γλυκερόλη + καταλύτης+ νερό
 - b. Άνω φάση: λάδι (με χαμηλή περιεκτικότητα σε FFA)



Εικόνα 6-12: Διαχωρισμός φάσεων μετά την γλυκερόλυση.

8. Μέτρηση του αριθμού οξύτητας της άνω φάσης ακολουθώντας της μέθοδο της παραγράφου Υπολογισμός Αριθμού Οξύτητας και περιεκτικότητας σε FFA.
9. Έκπλυση της άνω φάσης με απιονισμένο νερό με σκοπό την αφαίρεση του καταλύτη.
10. Απομάκρυνση υγρασία στον περιστρεφόμενο εξατμιστήρα υπό κενό.

6.4.5. Τελικά συμπεράσματα εστεροποίησης- γλυκερόλυσης

Σκοπός της εύρεσης των βέλτιστων τιμών εστεροποίησης είναι η μείωση του χρόνου ή η μείωση του κόστους εξευγενισμού της πρώτης ύλης προκειμένου να επιτευχθεί συγκέντρωση ελεύθερων λιπαρών οξέων κάτω από 1 %wt. Όπως αναφέρεται και στη θεωρία τα ελεύθερα λιπαρά οξέα αποτελούν πρόβλημα για το σχηματισμό σαπώνων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μετεστεροποίησης σε βασικό περιβάλλον.

Σύμφωνα όμως με τη βιβλιογραφία (Lee, 2013) η ιδέα χρησιμοποίησης της αντίδρασης της γλυκερόλυσης είναι αρχικά η αποφυγή των προβλημάτων που παρουσιάζει το σύστημα εστεροποίησης του ελαίου με μία αλκοόλη. Ένα χαρακτηριστικό πρόβλημα είναι η παραγωγή νερού κατά την διάρκεια της αντίδρασης, η οποία σε συνδυασμό με την παρουσία περίσσειας αιθανόλης οδηγεί σε αζεότροπο. Όπως είναι γνωστό το σύστημα εκχυλιστική απόσταξης για διαχωρισμό του νερού από την αιθανόλη έχει αρκετά υψηλό λειτουργικό κόστος. Επιπρόσθετα, βασική ιδέα είναι η επαναχρησιμοποίηση της γλυκερίνης που λαμβάνεται ως παραπροϊόν από τη μετεστεροποίηση, παρ' όλα αυτά όμως στη Γαλλία δεν έγιναν δοκιμές έχοντας ως τροφοδοσία την γλυκερίνη χαμηλής καθαρότητας, αλλά μόνο με γλυκερίνη καθαρότητας 99%.

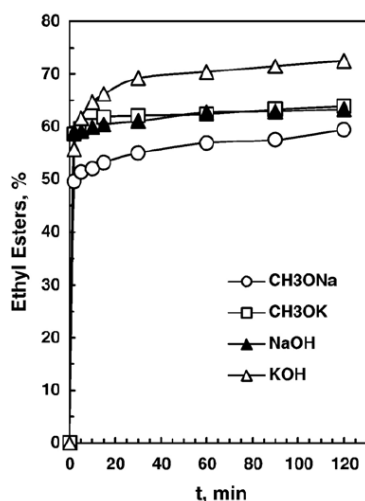
6.5. Μετεστεροποίηση με ομογενή καταλύτη- Πειραματική διαδικασία

Αρχικά γίνονται πειράματα στο μίγμα σπορέλαιων, τα χαρακτηριστικά του οποίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 6-1. Η αντίδραση της αιθανόλυσης με ομογενή καταλύτη έχει ήδη επαναληφθεί πολλές φορές και από το Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών και από άλλα εργαστήρια.

Κατά συνέπεια, αξιοποιήθηκαν στοιχεία από παλαιότερες δημοσιεύσεις στις οποίες γίνεται μάλιστα σύγκριση 4 καταλυτών:

- I. Μεθοξείδιο του καλίου
- II. Μεθοξείδιο του νατρίου
- III. Υδροξείδιο του νατρίου
- IV. Υδροξείδιο του καλίου

Βασισμένοι στο άρθρο (J.M. Encinar, 2007) στο οποίο για τους 4 παραπάνω καταλύτες επιλέγονται ως μεταβλητές η αναλογία αιθανόλης/τηγανελαιίου (6:1–12:1), συγκέντρωση καταλύτη (0.1–1.5 wt.%), θερμοκρασία (35–78 °C) έγινε η επιλογή του πιο δραστικού ομογενούς καταλύτη. Το ακόλουθο διάγραμμα αναπαριστά τα αποτελέσματα για τους 4 διαφορετικούς καταλύτες. Ως μεταβλητή επιλέγεται ο χρόνος αντίδρασης. Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιούνται τα πειράματα αφορούν αναλογία αιθανόλης/τηγανελαιίου: 12: 1 ,συγκέντρωση καταλύτη: 1%wt του ελαίου και θερμοκρασία: 60°C.



Διάγραμμα 6-5: Απόδοση σε αιθυλεστέρες της αντίδρασης εστεροποίησης για 12:1 αιθανόλη/τηγανέλαιο, 1 %wt καταλύτη και θερμοκρασία 60°C για τους 4 διαφορετικούς καταλύτες.

Όπως είναι φανερό από το Διάγραμμα 6-5 για αντίδραση ενός σταδίου το υδροξείδιο του καλίου έχει καλύτερη απόδοση σε αιθυλεστέρες. Στην συνέχεια, στο συγκεκριμένο άρθρο επαναλαμβάνονται πειράματα αλλάζοντας είτε τη συγκέντρωση του υδροξειδίου του καλίου, είτε τη θερμοκρασία, είτε την αναλογία αιθανόλης/ τηγανελαιίου για 2 ώρες. (J.M. Encinar, 2007)

Βρέθηκε ότι οι βέλτιστες συνθήκες είναι:

- Αναλογία αιθανόλης/τηγανελαιίου: 12: 1
- Συγκέντρωση καταλύτη: 1%wt του ελαίου
- Θερμοκρασία: 78°C

Βρέθηκε ότι αντίδραση σε 2 στάδια αυξάνει την απόδοση αιθυλεστέρων κατά 30 %. Στο Εργαστήριο πραγματοποιήθηκαν 2 πειράματα με ομογενείς καταλύτες προκειμένου να μελετηθούν οι δυσκολίες ενός τέτοιου συστήματος.

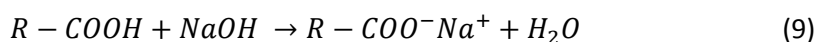
6.5.1. 1^ο πείραμα με υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) – Βρώσιμα έλαια

Ως τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκε σησαμέλαιο 5ετίας με αριθμό οξύτητας 0,897. Η αλλαγή στο χρώμα του σησαμελαίου καταδεικνύει την οξείδωση που έχει υποστεί ύστερα από την πολυετή αποθήκευσή του.



Εικόνα 6-13: Σησαμέλαιο πρώτη ύλη για μετεστεροποίηση με NaOH.

Το λάδι αυτό χρησιμοποιήθηκε ως απ' ευθείας τροφοδοσία χωρίς να υποστεί εστεροποίηση και εξευγενισμό. Ήταν δεδομένο ότι ένα μέρος της ποσότητας του καταλύτη θα καταναλωνόταν για την εξουδετέρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:



Σάπωνας

Ενώ η υπόλοιπη ποσότητα θα δρούσε ως καταλύτης. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται στη συνέχεια.

6.5.1.1. Πρώτες ύλες

- Σησαμέλαιο: 40 gr
- Αιθανόλη, καθαρότητας 99% (CH_3CH_2OH): 18.71 gr
 - 9:1 γραμμομοριακή αναλογία αιθανόλης: ελαίου
- Υδροξείδιο του Νατρίου σε pellets ($NaOH$): 0.32 gr
 - 0,8% wt του ελαίου

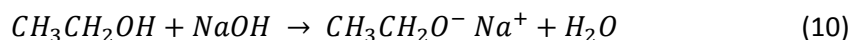
6.5.1.2. Εξοπλισμός

- Διαχωριστική χοάνη 250 mL
- Πλάκα θέρμανσης και μαγνητικής ανάδευσης
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Σφαιρική φιάλη με επίπεδη βάση 500 mL
- Ψυκτήρας Liebig
- Σφαιρική φιάλη 500 mL

6.5.1.3. Πειραματική διαδικασία εξευγενισμού

1. Μετρούνται οι ποσότητες των πρώτων υλών στο ζυγό.
2. Θέρμανση του ελαίου στους 70 °C για προσέγγιση της θερμοκρασίας αντίδρασης.
3. Προσθήκη της αιθανόλης και του υδροξειδίου στη σφαιρική φιάλη με επίπεδη βάση.

4. Θέρμανση και ανάδευση του μίγματος στους 70 °C για μία ώρα συνδέοντας τη φιάλη με τον ψυκτήρα ώστε να αποφευχθεί εξάτμιση της πτητικής αιθανόλης. Κατά συνέπεια, πραγματοποιείται σχηματισμός αιθοξειδίου του νατρίου (CH_3CH_2ONa) που είναι ο καταλύτης της αντίδρασης μετεστεροποίησης σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Καταλύτης

5. Προσθήκη θερμού λαδιού στον αντιδραστήρα και συνέχιση της αντίδρασης για 3 ώρες με ανάδευση στα 650 rpm. Για εξοικονόμηση ενέργειας το σύστημα μονώνεται με αλουμίνιου όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα:



Εικόνα 6-14: Μετεστεροποίηση σησαμελαίου με 9:1 αναλογία αιθανόλης:ελαίου, 0.8 %wt NaOH και για χρόνο 3 ωρών.

6. Ψύξη του μίγματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
7. Προσθήκη μικρής ποσότητας καθαρής γλυκερίνης και τοποθέτηση του μίγματος στην διαχωριστική χοάνη.

Ύστερα από 2 ώρες δεν υπάρχει διαχωρισμός των 2 φάσεων. Προσθήκη νερού και δημιουργία σαπώνων αποδεικνύει ότι όλη η ποσότητα αιθοξειδίου του νατρίου καταναλώθηκε για την εξουδετέρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων. Κατά συνέπεια, το πείραμα αυτό απέτυχε.

6.5.2. 2ο πείραμα με υδροξείδιο του καλίου (KOH) – Βρώσιμα έλαια

Στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες της βιβλιογραφίας (J.M. Encinar, 2007). Ως πρώτη ύλη για τα βιβλιογραφικά πειράματα χρησιμοποιήθηκε το τηγανέλαιο, αλλά εμείς χρησιμοποιήθηκε το μίγμα σπορέλαιων τα χαρακτηριστικά του οποίου δίνονται στον Πίνακας 6-1: Χαρακτηριστικά λαδιών-1.

6.5.2.1. Πρώτες ύλες

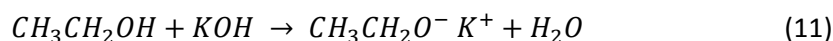
- Μίγμα σπορέλαιων: 40 gr
- Αιθανόλη, καθαρότητας 99% (CH_3CH_2OH): 24,95 gr
 - 12:1 γραμμομοριακή αναλογία αιθανόλης: ελαίου
- Υδροξείδιο του καλίου σε pellets (KOH): 0.40 gr
 - 1% wt του ελαίου
- Γλυκερίνη καθαρότητας 98%
- Αραιό διάλυμα θειϊκού οξέος (H_2SO_4)
 - 1ml H_2SO_4 σε 200mL απιονισμένου νερού

6.5.2.2. Εξοπλισμός

- Διαχωριστική χοάνη 250 mL
- Πλάκα θέρμανσης και μαγνητικής ανάδευσης
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Σφαιρική φιάλη με επίπεδη βάση 500 mL
- Ψυκτήρας Liebig
- Σφαιρική φιάλη 500 mL
- Περιστρεφόμενος εξατμιστήρας υπό κενό
- Απιονισμένο νερό
- Φυγόκεντρος
- Σύριγγα 15 mL

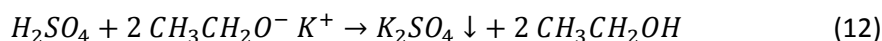
6.5.2.3. Πειραματική διαδικασία ομογενούς μετεστεροποίησης- Εξευγενισμός τελικού προϊόντος

1. Μετρούνται οι ποσότητες των πρώτων υλών στο ζυγό.
2. Θέρμανση του ελαίου στους 75°C για προσέγγιση της θερμοκρασίας αντίδρασης.
3. Προσθήκη της αιθανόλης και του υδροξειδίου στη σφαιρική φιάλη με επίπεδη βάση.
4. Θέρμανση και ανάδευση του μίγματος στους 75°C για μία ώρα συνδέοντας τη φιάλη με τον ψυκτήρα ώστε να αποφευχθεί εξάτμιση της πτητικής αιθανόλης. Κατά συνέπεια, πραγματοποιείται σχηματισμός αιθοξειδίου του καλίου (CH_3CH_2OK) που είναι ο καταλύτης της αντίδρασης μετεστεροποίησης σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Καταλύτης

5. Προσθήκη θερμού λαδιού στον αντιδραστήρα και συνέχιση της αντίδρασης για 3 ώρες με ανάδευση στα 650 rpm. Για εξοικονόμηση ενέργειας το σύστημα μονώνεται με αλουμίνιου όπως και πριν.
6. Ψύξη του μίγματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
7. Προσθήκη μικρής ποσότητας καθαρής γλυκερίνης και τοποθέτηση του μίγματος στην φυγόκεντρο με στροφές που αγγίζουν τα 3000 rpm. Ύστερα από 30 λεπτά είναι εμφανής ο διαχωρισμός των 2 φάσεων.
 - a. Άνω φάση: Εστερική φάση + αιθανόλη+ κατάλοιπα του καταλύτη
 - b. Κάτω φάση: Γλυκερινική φάση + αιθανόλη + μεγαλύτερη ποσότητα καταλύτη
8. Η άνω φάση αφαιρείται με μια σύριγγα και τοποθετείται στη διαχωριστική χοάνη.
9. Το αραιό διάλυμα θεικού οξέος θερμαίνεται στους 50°C και προστίθεται σταδιακά στη διαχωριστική χοάνη για εξουδετέρωση του καταλύτη από την εστερική φάση σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



10. Αφού αφαιρεθεί η κάτω φάση, προστίθεται εκ νέου ποσότητα θερμού αραιού διαλύματος θεικού οξέος και η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου η κάτω φάση να είναι διαυγής και απαλλαγμένη από υπολείμματα καταλύτη και σαπώνων, έχοντας τα ακόλουθα αποτελέσματα:



Εικόνα 6-15: Στάδια εξευγενισμού εστερικής φάσης μετεστεροποίησης με ομογενή καταλύτη.

11. Η εστερική φάση τοποθετείται στη σφαιρική φιάλη των 500 mL και στη συνέχεια υφίσταται απόσταξη υπό κενό στον περιστρεφόμενο εξατμιστήρα υπό κενό στους 90°C . Η απομάκρυνση της αιθανόλης διαρκεί περίπου 1 ώρα . Λόγω ευνοϊκών συνθηκών και μετατόπιση της ισορροπίας προς τα αντιδρώντα κατά την απομάκρυνση της αιθανόλης (αρχή Le Chatelier) , υπάρχει ο κίνδυνος για αναστροφή της αντίδρασης. Για το λόγο αυτό, η θερμοκρασία διαχωρισμού δεν μπορεί να είναι πολύ υψηλή. Με αυτή τη μέθοδο, η αιθανόλη απομακρύνεται κατά 95% από την εστερική φάση.
12. Ψύξη της εστερικής φάσης και μέτρηση ιξώδους όπως περιγράφεται στην παράγραφο Υπολογισμός ιξώδους λαδιού. Δίνονται τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Αποτελέσματα	
μ (mPa*s)	4,3349
ν (cSt)	5,0269
ρ (g/cm ³)	0,8623

6.5.2.4. Συμπεράσματα ομογενοῦς μετεστεροποίησης

Όπως αναφέρθηκε για την εστεροποίηση μείωση του κινηματικού ιξώδους ν , αποτελεί δείκτη επίτευξης μετεστεροποίησης. Αποσύνθεση των τρι-, δι-, μόνο- γλυκεριδίων έχει ως αποτέλεσμα οι μεγαλομοριακές ενώσεις της πρώτης ύλης, δηλαδή του ελαίου να μετατρέπονται με πολλές μικρότερες αλυσίδες εστέρων με αποτέλεσμα τη μείωση του ιξώδους του τελικού προϊόντος.

Επιπρόσθετα με βάση το EN 14214 για το βιοντίζελ μεθυλεστέρων ως μέγιστη προδιαγραφή του ιξώδους ορίζονται τα 5 cSt. Η αντίδραση μετεστεροποίησης με ομογενή καταλύτη σε ένα στάδιο πλησιάζει τα όρια της προδιαγραφής. Κατ' επέκταση, συνεχίζοντας την αντίδραση μετεστεροποίησης σε ένα 2^ο στάδιο είναι σίγουρο ότι θα επιτευχθεί η προδιαγραφή και θα επιτευχθεί ακόμα υψηλότερη απόδοση σε αιθυλεστέρες φτάνοντας ή πλησιάζοντας την προδιαγραφή περιεκτικότητας σε εστέρες ίση με 96,5%.

Παρ' όλα αυτά η Εικόνα 6-15 αναπαριστά το πρόβλημα εξευγενισμού του προϊόντος της ομογενούς μετεστεροποίησης. Οι συνεχείς εκπλύσεις με θερμό νερό και η παράσυρση όχι μόνο του βασικού καταλύτη αλλά και τμήματος αιθανόλης και αιθυλεστέρα αποτελεί ένα επιπλέον κόστος για τη βιομηχανία. Όπως αναφέρθηκε και στην ομογενή εστεροποίηση καθώς απαιτείται είτε η εγκατάσταση συστήματος βιολογικού καθαρισμού είτε συστήματος πολυβάθμιας ανάκτησης.

6.5.2.5. Υλικά κατασκευής αντιδραστήρα ομογενούς μετεστεροποίησης

Όσον αφορά τα υλικά κατασκευής για συστήματα βασικής κατάλυσης η βιβλιογραφία (Y. Zhang et al., 2003) αναφέρει ότι για καταλύτη υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) μπορεί να χρησιμοποιηθεί κοινός χάλυβας (carbon steel), ενώ για καταλύτη υδροξειδίου του καλίου (KOH) ανοξείδωτος χάλυβας (stainless steel).

6.5.2.6. Αστοχία ομογενούς μετεστεροποίησης

Κατά την απομάκρυνση της κάτω φάσης των σαπώνων της διαχωριστικής χοάνης θεωρήθηκε δόκιμο να ελεγχθεί αν μέρος του βιοντήζελ έχει συγκρατηθεί στους σάπωνες της κάτω φάσης. Για το λόγο αυτό προστέθηκε μικρή ποσότητα τετραυδροφουρανίου (tetrahydrofuran THF) στους σάπωνες της κάτω φάσης της Εικόνα 6-15, το οποίο αποτελεί το βέλτιστο συνδιαλύτη για το σύστημα εστέρα/αλκοόλης σύμφωνα με το (David G.B. Boocock, 1998). Ύστερα από κάποια λεπτά άρχισε να παρατηρείται διαχωρισμός φάσεων. Την επόμενη μέρα ήταν εμφανές στο ποτήρι ζέσεως ένα στρώμα αιθυλεστέρων πάνω στο στρώμα του νερού.

Κατά συνέπεια, οι συνεχείς εκπλύσεις πέρα από το διαλύτη συμπαρασύρουν και ποσότητα αιθυλεστέρων στη φάση των σαπώνων, μειώνοντας έτσι την τελική ποσότητα των αιθυλεστέρων που μπορεί να θεωρηθεί ως τελικό προϊόν της μετεστεροποίησης.

6.6. Σύνθεση στερεών καταλυτών

6.6.1. Σύνθεση αιθοξειδίου του ασβεστίου

Το αιθοξείδιο του ασβεστίου είναι ένας στερεός καταλύτης του οποίου η σύνθεση δεν απαιτεί πύρωση και έχει δοκιμαστεί σε συστήματα αιθυλεστέρων. Η πειραματική διαδικασία σύνθεσης περιγράφεται παρακάτω:

6.6.1.1. Πρώτες ύλες

- Ασβέστιο σε στερεή μορφή: 3 gr
- Αιθανόλη, καθαρότητας 99% (CH_3CH_2OH): 6.9 gr
 - 2:1 γραμμομοριακή αναλογία αιθανόλης: ελαίου

6.6.1.2. Εξοπλισμός

- Πλάκα θέρμανσης και μαγνητικής ανάδευσης
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Σφαιρική φιάλη με επίπεδη βάση 500 mL
- Ψυκτήρας Liebig
- Σφαιρική φιάλη 500 mL
- Περιστρεφόμενος εξατμιστήρας υπό κενό

6.6.1.3. Πειραματική διαδικασία σύνθεσης αιθοξειδίου του ασβεστίου

1. Μετρούνται οι ποσότητες των πρώτων υλών στο ζυγό.
2. Προσθήκη αιθανόλης και ασβεστίου στη σφαιρική φιάλη. Θέρμανση στους 65°C και ανάδευση στα 700 rpm. Λαμβάνει μέρος η ακόλουθη αντίδραση:

6.6.2.1. Πρώτες ύλες

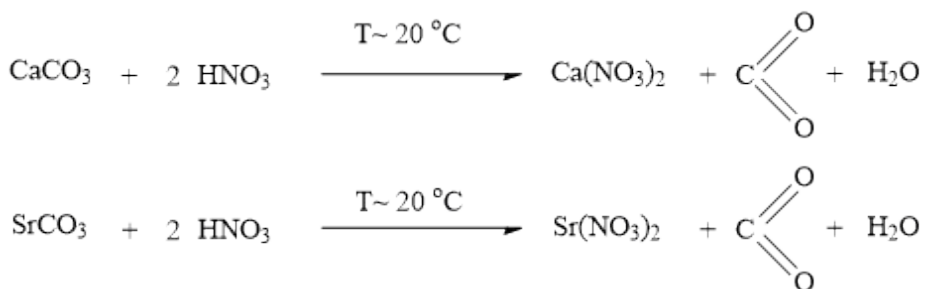
- Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) σε στερεή μορφή: 15 gr
- Ανθρακικό στρόντιο (SrCO_3) σε στερεή μορφή: 15 gr
- Διάλυμα νιτρικού οξέος (HNO_3), περιεκτικότητας 65% vol και $\rho = 1,41 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$: 75,3 mL
 - 2:1 γραμμομοριακή αναλογία νιτρικού: ασβεστίου
 - 2:1 γραμμομοριακή αναλογία νιτρικού: στρόντιου
 - $m_{\text{HNO}_3} = 69\text{g}$

6.6.2.2. Εξοπλισμός

- Πλάκα θέρμανσης και μαγνητικής ανάδευσης
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Ποτήρι ζέσεως 1000 mL
- Κλίβανος 1000 °C
- Απαγωγός
- Πορσελάνινη κάψα

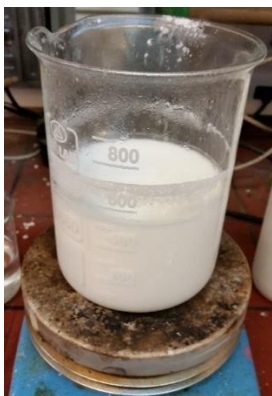
6.6.2.3. Πειραματική διαδικασία σύνθεσης μίγματος οξειδίων

1. Μετρούνται οι ποσότητες των ανθρακικών μετάλλων και του διαλύματος νιτρικού οξέος.
2. Προσθήκη του διαλύματος νιτρικού στο ποτήρι ζέσεως. Μαγνητική ανάδευση στα 700 rpm και προσθήκη του στερεού ασβεστίου και στρόντιου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επομένως, λαμβάνει χώρα η ακόλουθη αντίδραση:



Αντίδραση 6-4: Σύνθεση νιτρικών αλάτων ασβεστίου και στρόντιου από τα αντίστοιχα ανθρακικά.

3. Θέρμανση στους 100°C και ισχυρή ανάδευση έως ότου να εξατμιστεί η μεγαλύτερη ποσότητα υγρασίας, αφήνοντας μια υφή λάσπης. Τα νιτρικά άλατα είναι διαλυτά στο νερό, για το λόγο αυτό απλούστερος τρόπος απομόνωσης της πούδρας των δύο νιτρικών αλάτων είναι εξάτμιση της υγρασίας. Η εξάτμιση λαμβάνει χώρα στον απαγωγό, καθώς συνοδεύεται από εκπομπές NO_x , CO και CO_2 .



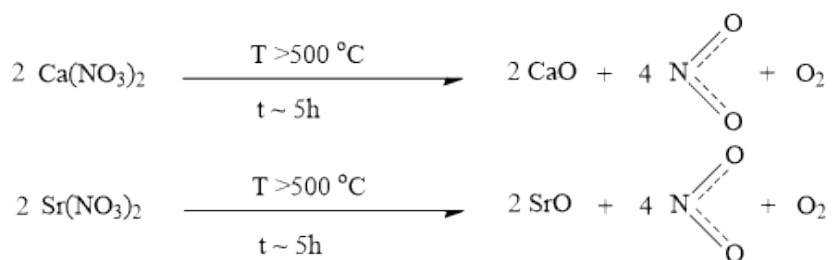
Εικόνα 6-16: Σταδιακή εξάτμιση της υγρασίας του διοξειδίου του άνθρακα κατά το σχηματισμό των νιτρικών αλάτων.

4. Μεταφορά του μίγματος νιτρικών αλάτων με την ελάχιστη υγρασία σε μια κάψα και τοποθέτηση σε ανοιχτό κλίβανο στους 380°C.
5. Κατά διαστήματα η πορσελάνινη κάψα αφαιρείται από το κλίβανο και το μίγμα των νιτρικών αλάτων αναδεύεται προκειμένου να μην υποστεί τήξη και κολλήσει στα τοιχώματα της κάψας.



Εικόνα 6-17: Ανακάτεμα μίγματος νιτρικών αλάτων για απομάκρυνση του συνόλου της υγρασίας.

6. Επανάληψη της διαδικασίας μέχρι να απομακρυνθεί εξ' ολοκλήρου η υγρασία.
7. Παραμονή του μίγματος σε ανοιχτό κλίβανο για 8 ώρες στους 380°C σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα, προκειμένου να λάβει χώρο η ακόλουθη αντίδραση:



Αντίδραση 6-5: Πύρωση νιτρικών αλάτων προς σχηματισμό οξειδίων του ασβεστίου και του στρόντιου.²

8. Όταν σταματήσουν οι εκπομπές αερίων, διατηρούμε τον καταλύτη στους 380 °C σε κλειστό κλίβανο για 2 ημέρες αποτρέποντας την προσβολή της ελεύθερης επιφάνειας από υγρασία και CO₂ της ατμόσφαιρας και δίνοντας χρόνο για το σχηματισμό κρυσταλλικής δομής.

² Θερμοκρασία πύρωσης 380°C: Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η θερμοκρασία πύρωσης πρέπει να ξεπερνά τους 500°C, όμως σε τέτοια θερμοκρασία ξεκινά η τήξη των αλάτων και ο σχηματισμός οξειδίων τα οποία προσκολλώνται στα τοιχώματα της κάψας καθιστώντας δύσκολη την απόσπασή τους. Στη συνέχεια, θα γίνει περιγραφή της πύρωσης κάτω από τις σωστές συνθήκες και τα αποτελέσματά της.



Εικόνα 6-18: Τελική μορφή καταλύτη CaO/SrO σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

6.6.2.4. Σωστή πύρωση μίγματος νιτρικών αλάτων

Η διαδικασία είναι ίδια μέχρι το βήμα 7, όπου ξεκινάει η επεξεργασία των νιτρικών αλάτων.

- Το μίγμα νιτρικών αλάτων τοποθετείται σε ανοιχτό κλίβανο στους 600°C για 4 ώρες μέχρι να απομακρυνθούν τα αέρια παραπροϊόντα. Λόγω τήξης το μίγμα έχει υγρή μορφή σε αυτή τη θερμοκρασία.
- Πύρωση στους 800°C σε κλειστό κλίβανο, καθ' όλη τη νύχτα.



Εικόνα 6-19: Πύρωση του μίγματος νιτρικών αλάτων στους 800°C και σχηματισμός οξειδίων τα οποία προσκολλώνται στα τοιχώματα της κάψας.

- Απόσπαση του καταλύτη σπάζοντας την κάψα. Θρυμματισμός του καταλύτη σε λεπτόκοκκα σωματίδια.



Εικόνα 6-20: Απόσπαση καταλύτη CaO/SrO την κάψα.

6.6.3. Σύνθεση καταλύτη CaO με φορέα MgO-Στηριζόμενος καταλύτης. (Μέθοδος υγρού εμποτισμού)

6.6.3.1. Πρώτες ύλες

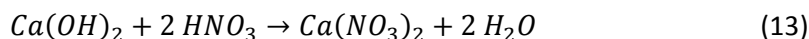
- Οξείδιο του μαγνησίου (MgO) σε στερεή μορφή: 30 gr
- Υδροξείδιο του ασβεστίου ($Ca(OH)_2$) για φόρτιση 35 %wt: 10,5 gr
- Διάλυμα νιτρικού οξέος(HNO_3), περιεκτικότητας 65% vol και $\rho = 1,41 \frac{g}{mL}$: 22,97 mL
 - 2:1 γραμμομοριακή αναλογία νιτρικού: ασβεστίου
 - $m_{HNO_3} = 21g$

6.6.3.2. Εξοπλισμός

- Πλάκα θέρμανσης και μαγνητικής ανάδευσης
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Ποτήρι ζέσεως 1000 mL
- Κλίβανος 1000 °C
- Απαγωγός
- Πορσελάνινη κάψα

6.6.3.3. Πειραματική διαδικασία σύνθεσης μίγματος οξειδίων

1. Ζυγίζεται η ποσότητα του οξειδίου του μαγνησίου και τοποθετείται στον κλίβανο στους 800 °C για 8 ώρες με σκοπό τη διόγκωση των πόρων.
2. Προσθήκη του διαλύματος νιτρικού στο ποτήρι ζέσεως. Μαγνητική ανάδευση στα 700 rpm και προσθήκη του υδροξειδίου του ασβεστίου σταδιακά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παρατηρείται σχηματισμός αερίων παραπροϊόντων NOx, υγρασία. Επομένως, λαμβάνει χώρα η ακόλουθη αντίδραση:



3. Προσθήκη του πυρωμένου MgO, αύξηση της ανάδευσης και της θερμοκρασίας προκειμένου το υδατοδιαλυτό άλας νιτρικού ασβεστίου να εναποτεθεί στα ενεργά κέντρα των πόρων του MgO.
4. Αφού εξατμιστεί σχεδόν όλη η υγρασία ο καταλύτη τοποθετείται σε μία κάψα και πυρώνεται στους 800 °C ολόκληρη τη νύχτα απομακρύνοντας τα κατάλοιπα υγρασίας και δίνοντας χρόνο για την ανάπτυξη κρυσταλλικής δομής .
5. Διατήρηση του καταλύτη σε φούρνο στους 100 °C για αποφυγή προσβολής των ενεργών κέντρων της επιφάνειας από υγρασία και CO₂.

6.6.4. Σύνθεση CaO από κέλυφος αυγών- Πείραμα στη Γαλλία

6.6.4.1. Πρώτες ύλες

- Κέλυφος αυγών

6.6.4.2. Εξοπλισμός

- Κλίβανος 1000 °C
- Φούρνος 100 °C
- Απαγωγός
- Πορσελάνινη κάψα
- Μεταλλικό γουδί

6.6.4.3. Πειραματική διαδικασία σύνθεσης μίγματος οξειδίων

1. Εναπόθεση των κελυφών στο φούρνο στους 100 °C για μία μέρα προκειμένου να καταστραφεί η οργανική ύλη της μεμβράνης.

2. Θρυμματισμός των κελυφών με το γουδί δημιουργώντας λεπτόκοκκα σωματίδια.
3. Τοποθέτηση της πούδρας που προκύπτει στο κλίβανο στους 800 °C για 2 ημέρες.
4. Διατήρηση του καταλύτη σε φούρνο στους 100 °C για αποφυγή προβολής των ενεργών κέντρων της επιφάνειας από υγρασία και CO₂.

6.6.5. Σύνθεση καταλύτη K₂O/Eggshells (Εναπόθεση – Καταβύθιση)

6.6.5.1. Πρώτες ύλες

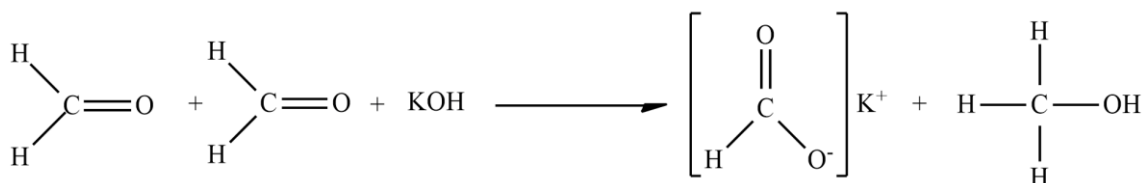
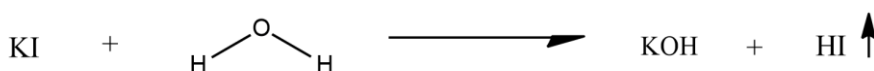
- CaO από πυρωμένο κέλυφος αυγού: 12 gr
- Ιωδιούχο κάλιο (KI) για φόρτιση 35 %wt: 14.83 gr
- Απιονισμένο νερό
- UREA ((NH₂)₃CO): 9 gr
- Διάλυμα φορμαλδεΐδης (HCOH), περιεκτικότητας 38% vol και $\rho = 1,12 \frac{g}{mL}$: 12,6mL
 - 2:1 γραμμομοριακή αναλογία φορμαλδεΐδη: KI

6.6.5.2. Εξοπλισμός

- Πλάκα θέρμανσης και μαγνητικής ανάδευσης
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Ποτήρι ζέσεως 1000 mL
- Κλίβανος 1000 °C
- Απαγωγός
- Πορσελάνινη κάψα

6.6.5.3. Πειραματική διαδικασία σύνθεσης μίγματος οξειδίων

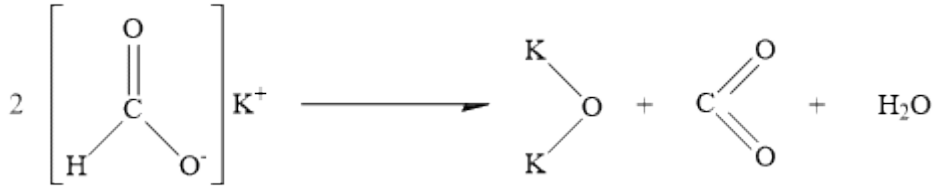
1. Ζυγίζονται οι απαιτούμενες ποσότητες στο ζυγό.
2. Αρχικά απιονισμένο νερό αναδεύεται με ιωδιούχο κάλιο στο ποτήρι ζέσεως για αρκετή ώρα προς σχηματισμό υδροξειδίου του καλίου (KOH).
3. Προσθήκη της φορμαλδεΐδης και συνέχιση της ανάδευσης προς σχηματισμό της πρόδρομης ένωσης σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Αντίδραση 6-6: Σχηματισμός πρόδρομης ένωσης για εναπόθεση στην επιφάνεια και στους πόρους του κελύφους των αυγών.

4. Προσθήκη φορέα, δηλαδή CaO από πύρωση και της ουρίας συνεχίζοντας την ισχυρή ανάδευση. Η ουρία εμποδίζει την καταβύθιση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος κατά τον εμποτισμό και έτσι παρέχεται ο απαραίτητος χρόνος προκειμένου να εισέλθει στους πόρους του φορέα και να αναμιχθεί πλήρως με την πρόδρομη ένωση. Όπως αναφέρεται και στη θεωρία έτσι επιτυγχάνεται η ομοιογενής εναπόθεση του καταλύτη στην επιφάνεια και στους πόρους του φορέα. Το στάδιο του εμποτισμού συνεχίζεται για 3 ώρες.

- Αύξηση της θερμοκρασίας στους 100 °C έχει ως αποτέλεσμα την σταδιακή απομάκρυνση της υγρασία και των παραπροϊόντων της σύνθεσης.
- Τοποθέτηση της τελικής πούδρας σε ανοιχτό κλίβανο στους 600 °C για 6 ώρες προκειμένου να απομακρυνθούν ίχνη υγρασίας και γίνει η επικάλυψη του οξειδίου του καλίου στην επιφάνεια και τους πόρους σύμφωνα με την αντίδραση:



Αντίδραση 6-7: Σχηματισμός ενεργού φάσης οξειδίου του καλίου στην επιφάνεια του CaO.

- Απόσπαση καταλύτη από τα τοιχώματα της κάψας και θρυμματισμός προς λεπτόκοκκα σωματίδια.



Εικόνα 6-21: Τελική δομή καταλύτη KO/eggshells.

6.7. Μετεστεροποίηση με στερεό καταλύτη και εξευγενισμός βιοντήζελ

Το γενικό διάγραμμα ροής της μετεστεροποίησης και του εξευγενισμού του τελικού προϊόντος παρουσιάζεται ακολούθως:



Διάγραμμα 6-6: Διάγραμμα ροής μετεστεροποίησης και εξευγενισμού του βιοντήζελ.

6.7.1. Μετεστεροποίηση με καταλύτη CaO από κέλυφος αυγών-Πείραμα Γαλλίας
 Να σημειωθεί ότι στο πείραμα αυτό δεν χρησιμοποιήθηκε φυγόκεντρος. Η απομάκρυνση του βασικού καταλύτη έγινε με έκπλυση της εστερικής φάσης με αραιό διάλυμα θειϊκού οξέος. Αναλυτικά η νέα πειραματική διαδικασία περιγράφεται στο ακόλουθο διάγραμμα:



Διάγραμμα 6-7: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε στα πειράματα της Γαλλίας.

6.7.1.1. Διαφορές στην πειραματική διαδικασία

Η σύνθεση του καταλύτη περιγράφεται στην ενότητα 6.6.4. Χρησιμοποιήθηκε αναλογία αιθανόλης: τηγανέλαιου ίση με 12:1 και 1,5%wt. Οι συγκεντρώσεις αυτές παρουσιάζουν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Yie Hua Tan et al., 2015) βέλτιστα αποτελέσματα για το σύστημα μεθανόλης, τηγανέλαιου και στερεού καταλύτη CaO.

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα για τον εξευγενισμό της εστερικής φάσης δεν χρησιμοποιήθηκε διήθηση υπό κενό με όξινη ρητίνη, αλλά σαπωνοποίηση και απομάκρυνση των σαπώνων με διήθηση υπό κενό. Στην ακόλουθη εικόνα φαίνεται η συλλογή των σαπώνων στο διηθητικό χαρτί.



Εικόνα 6-22: Συλλογή σαπώνων καταλύτη-θειϊκού οξέος στο διηθητικό χαρτί.

Στην συνέχεια, η απομάκρυνση της υγρασίας, λόγω των διαδοχικών εκπλύσεων γίνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα. Η πειραματική διάταξη του εργαστηρίου της Γαλλίας δεν διαθέτει παγίδες για υγροποίηση της αιθανόλης και της υγρασίας που εγκαταλείπουν την εστερική φάση και αναπαρίσταται στην ακόλουθη εικόνα:



Εικόνα 6-23: Διάταξη περιστροφικού εξατμιστήρα υπό κενό στην Ecole Centrale de Paris.

Μετά από τον περιστροφικό εξατμιστήρα η εστερική φάση πρέπει να ψυχθεί και να παραμένει σε ηρεμία για περίπου μία μέρα. Έτσι τα μικροσωματίδια του καταλύτη που δεν έχουν απομακρυνθεί ακόμα κατακρατούνται στον πυθμένα της χοάνης. Η προσθήκη θειϊκού οξέος πρέπει να γίνεται πολύ προσεκτικά, ώστε να μην σαπωνοποιηθεί εξ'ολοκλήρου η εστερική φάση. Αφού απομακρυνθούν οι αρχικοί σάπωνες κατά τη διήθηση υπό κενό, προστίθεται νέα ποσότητα διαλύματος θειϊκού οξέος και επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία. Τέλος με απιονισμένο νερό απομακρύνονται τα κατάλοιπα του οξέος στην εστερική φάση.

Η εστερική φάση ύστερα από τις συνεχείς εκπλύσεις έχει υγρασία. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η απόσταξη υπό κενό της εστερικής φάσης. Τα όρια της υγρασίας στο τελικό προϊόν, δηλαδή στο βιοντήζελ, πρέπει να μην ξεπερνά το όριο των $500 \frac{mg}{kg \text{ βιοντήζελ}}$.

6.7.1.2. Δείγματα που μελετήθηκαν

Να σημειωθεί ότι στη Γαλλία έγινε μετεστεροποίηση με ομογενή καταλύτη KOH με τη διαδικασία που περιγράφεται στην ενότητα 6.5.2, όπου αντί για αιθανόλη, χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη ως αλκοόλη και ως τροφοδοσία μείγμα τηγανέλαιου και ηλιέλαιου σε αναλογία 1:1 κατά μάζα, καθώς και μετεστεροποίηση έχοντας ως καταλύτη CaO από κέλυφος αυγών και ως τροφοδοσία τηγανέλαιο. Η μείωση των FFA και στα 2 τηγανέλαια έγινε με γλυκερόλυση. Τέλος, αγοράστηκε μια ποσότητα εμπορικού ντήζελ (με 7% βιοντήζελ) από ένα τοπικό βενζινάδικο.



Εικόνα 6-24: Αριστερό δείγμα: Νητζέλ με 7% βιονητζέλ στη Γαλλία. Μεσαίο δείγμα: Προϊόν μετεστεροποίησης με αιθανόλη και καταλύτη από πυρωμένο κέλυφος αυγών. Δεξί δείγμα: Προϊόν μετεστεροποίησης με μεθανόλη και καταλύτη ΚΟΗ.

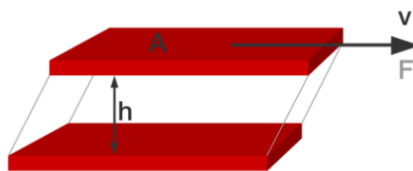
6.7.1.3. Ιξωδομετρική ανάλυση δειγμάτων

Τα δείγματα αυτά μελετήθηκαν ως προς ιξώδες τους. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε το όργανο 'Rheometer Physica MCR 301 Anton Paar' που μπορεί να κάνει μετρήσεις για τη ρεολογία ενός υγρού βάση του μοντέλου των 2 πλακών:

- Ρυθμός διάτμησης του υγρού (shear rate, $\dot{\gamma}(t)$ σε 1/s): Ο ρυθμός διάτμησης είναι η ταχύτητα της άνω πλάκας (σε μέτρα ανά δευτερόλεπτο) διαιρούμενη με την απόσταση μεταξύ των δύο πλακών (σε μέτρα).

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{v(t)}{A}$$

Εγγυάται την ομοιογένεια του δείγματος που επιτρέπει την αποφυγή λανθασμένης εναπόθεσης του δείγματος στη βάση από το χειριστή. Επιπλέον, το βήμα αυτό συμβάλλει στην εξουδετέρωση των αδύναμων δεσμών που δημιουργούνται στο δείγμα λόγω του χρόνου ανάπαυσης (πηκτωματοποίηση).



Εικόνα 6-25: Ρυθμός διατμητικής τάσης σε μοντέλο παράλληλων πλακών.

- Διατμητική τάση (shear stress, $\tau(t)$ σε N/m^2 ή Pa): Η κάτω πλάκα δεν κινείται. Η ανώτερη πλάκα παρασύρεται πολύ αργά και υποβάλλει το ρευστό σε μια τάση, η οποία είναι παράλληλη με την επιφάνειά της: η διατμητική τάση ($\tau(t)$). Η δύναμη που εφαρμόζεται στην άνω πλάκα (σε newton) διαιρούμενη με την περιοχή αυτής της πλάκας (σε τετραγωνικά μέτρα) ορίζει την τάση διατμήσεως.

$$\tau(t) = \frac{F(t)}{A}$$



Εικόνα 6-26: Διατμητική τάση στο μοντέλο παράλληλων πλακών.

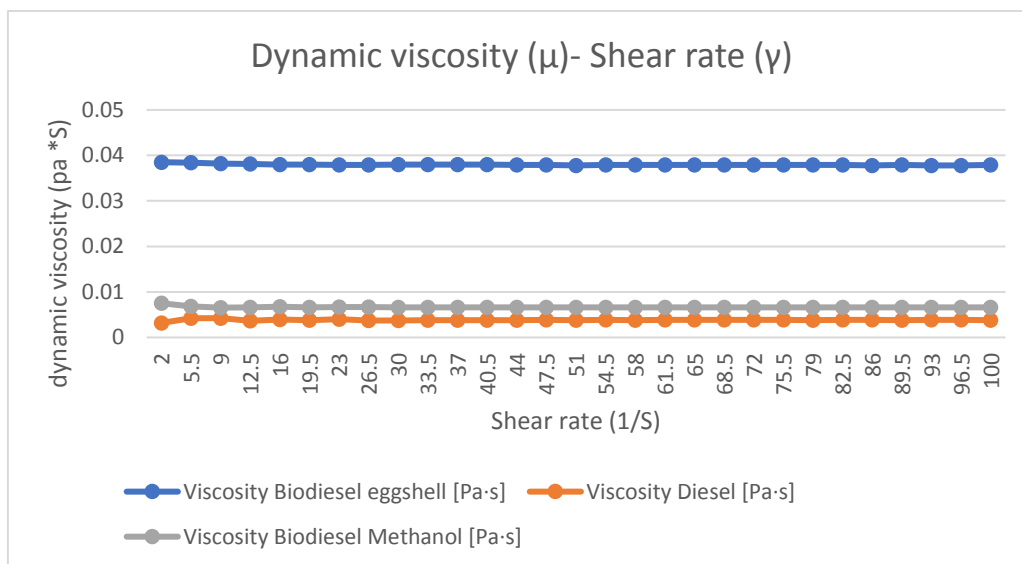
- Δυναμικό ιξώδες (dynamic viscosity, μ σε $Pa \cdot s$ ή *Poise*).

Η διάταξη του συγκεκριμένου ρόμετρου είναι η ακόλουθη:



Εικόνα 6-27: Ρόμετρο 'Physica MCR 301 Anton Paar'.

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση των 3 δειγμάτων παρουσιάζονται στο ακόλουθο διάγραμμα δυναμικού ιξώδους συναρτήσει του ρυθμού μεταβολής της διάτμησης:



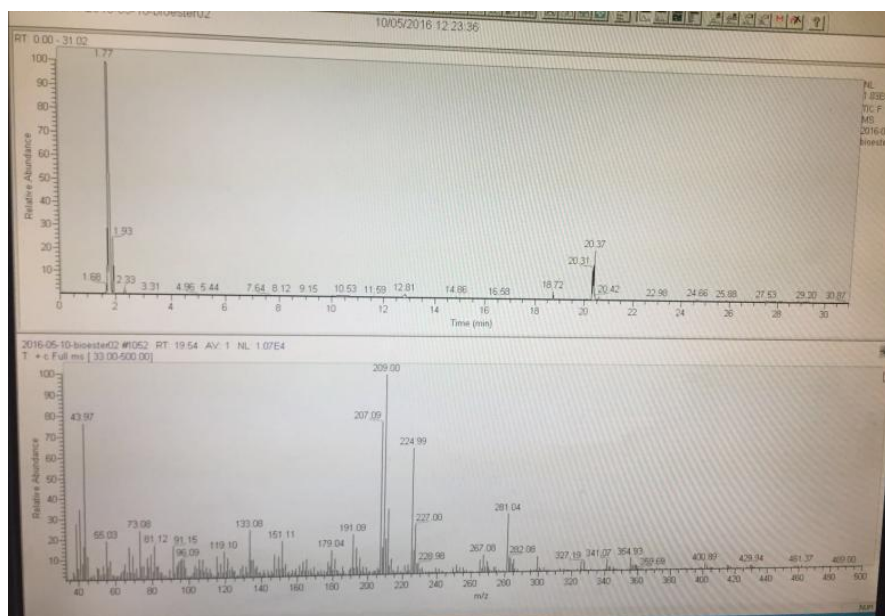
Διάγραμμα 6-8: Σύγκριση του δυναμικού ιξώδους μεταξύ των 3 δειγμάτων.

Όπως φαίνεται το βιοντήζελ με αιθανόλη και καταλύτη CaO από κέλυφος αυγών, αντικατοπτρίζεται από την μπλε γραμμή και είναι πολύ μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του εμπορικού ντήζελ με πρόσθετο βιοντήζελ και του καθαρού βιοντήζελ με μεθανόλη.

Από τα αποτελέσματα αυτά συμπεραίνεται ότι το κινηματικό ιξώδες του τηγανέλαιου από το εστιατόριο της Ecole Centrale κατά την αντίδραση με αιθανόλη και καταλύτη CaO μεταβλήθηκε από 38,546 cSt σε 21,020 cSt.

6.7.1.4. Ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο GC

Τέλος το τελικό προϊόν της μετεστεροποίησης τηγανέλαιου με CaO και αιθανόλη αναλύθηκε σε αέριο χρωματογράφο. Προέκυψαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:



Διάγραμμα 6-9: Αποτελέσματα αέριας χρωματογραφίας του προϊόντος μετεστεροποίησης στη Γαλλία.

Το τελικό προϊόν παρουσιάζει μεγάλη περιεκτικότητα και λινελαϊκό οξύ (18:2) και επίσης υπολογίστηκε ότι η απόδοση σε εστέρες έφτανε το 14%.

6.7.1.5. Σχολιασμός των αποτελεσμάτων

Η μετατροπή τηγανέλαιου σε βιοντήζελ με αιθανόλη και καταλύτη CaO από κέλυφος αυγών κρίνεται ανεπιτυχής, καθώς δεν επιτεύχθηκαν τα όρια που προτείνονται από την ευρωπαϊκή ένωση. Με μεθυλεστέρες το ανώτατο όριο κινηματικού ιξώδους είναι τα 5 cSt και η κατώτερη απόδοση σε μεθυλεστέρες είναι 96,5%. Κανένα από τα 2 αυτά όρια δεν επιτυγχάνεται, κατά συνέπεια το τελικό προϊόν της πειραματικής διαδικασίας που έγινε στη Γαλλία δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως βιοντήζελ. Να σημειωθεί ότι οι αναλύσεις αυτές έγιναν τις τελευταίες μέρες πριν από την παρουσίαση και το ροόμετρο δεν ήταν διαθέσιμο μετά το πέρας κάθε αντίδρασης ώστε να ελέγξουμε αν έχει γίνει μετατροπή. Οι μετρήσεις έγιναν μέσα σε μία μέρα ύστερα από συνεννόηση με τους υπεύθυνους των οργάνων. Αυτή η δυσκολία στον άμεσο έλεγχο του τελικού προϊόντος είχε ως επίπτωση να επαναλαμβάνονται τα ίδια λάθη στην πειραματική διαδικασία. Αντιθέτως, η διαθεσιμότητα του ροομέτρου SVM στο εργαστήριο 'Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών' του ΕΜΠ, καθώς και η εμπειρία των καθηγητών είχε ως αποτέλεσμα να διορθωθούν όλα τα λάθη και να σχεδιαστεί μια νέα πειραματική μέθοδος όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6-6.

6.7.2. Γενική διαδικασία μετεστεροποίησης με στερεό καταλύτη και εξευγενισμός

6.7.2.1. Πρώτες ύλες

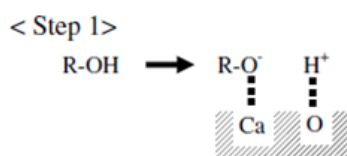
- Λάδι
- Καταλύτης
- Αιθανόλη, καθαρότητας 99%

6.7.2.2. Εξοπλισμός

- Διαχωριστική χοάνη 250 mL
- Πλάκα θέρμανσης και μαγνητικής ανάδευσης
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Σφαιρική φιάλη με επίπεδη βάση 500 mL
- Ψυκτήρας Liebig
- Σφαιρική φιάλη 500 mL
- Φυγόκεντρος
- Πλαστικού δειγματοφορείς κατάλληλες για φυγοκέντρηση
- Διηθητικό χαρτί
- Αντλία κενού
- Χωνί Buchner με μικρούς πόρους
- Κωνική φιάλη διήθησης υπό κενό

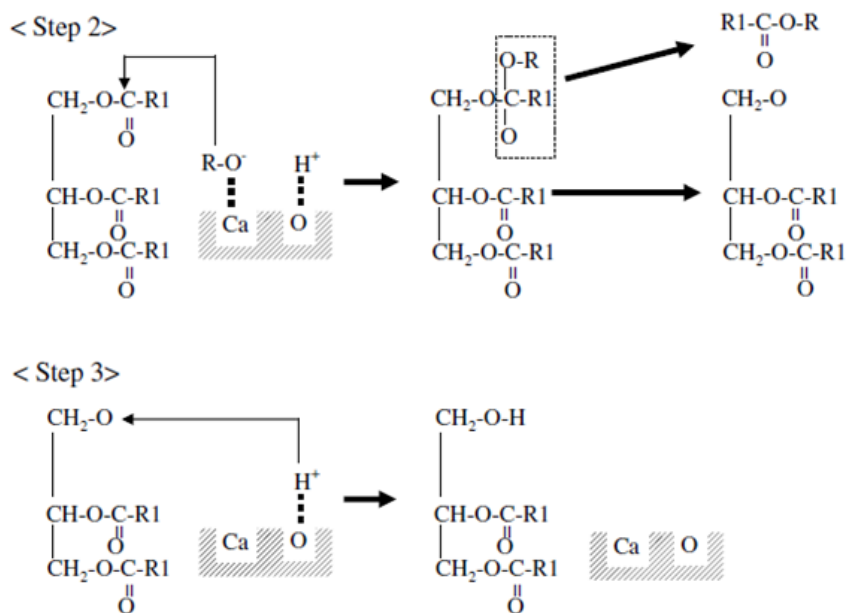
6.7.2.3. Πειραματική διαδικασία

1. Μετρούνται οι ποσότητες των πρώτων υλών, όπου η αναλογία αιθανόλης:λαδιού και η συγκέντρωση του καταλύτη διαφέρουν για κάθε πείραμα.
2. Θέρμανση του ελαίου στους 70°C για απομάκρυνση μέρους της υγρασίας.
3. Προσθήκη της αιθανόλης και του καταλύτη στη σφαιρική φιάλη με επίπεδη βάση.
4. Θέρμανση και ανάδευση του μίγματος στους 70°C για μία ώρα συνδέοντας τη φιάλη με τον ψυκτήρα ώστε να αποφευχθεί εξάτμιση της πτητικής αιθανόλης. Κατά συνέπεια, πραγματοποιείται σχηματισμός του ανιόντος αιθοξειδίου ($CH_3CH_2O^-$) που αποτελεί την ενεργό ουσία της μετεστεροποίησης. Με άλλα λόγια, λαμβάνει χώρα το 1^ο βήμα της ετερογενούς μετεστεροποίησης όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα, όπου RO^- είναι το αιθοξείδιο.



Εικόνα 6-28: Σχηματισμός αιθοξειδίου στην ενεργό φάση του CaO ή αντίστοιχα του K₂O.

5. Προσθήκη θερμού λαδιού στον αντιδραστήρα και συνέχιση της αντίδρασης για το χρόνο που απαιτεί το 1^ο στάδιο μιας αντίδρασης σε σταθερή θερμοκρασία και με ανάδευση στα 650 rpm. Κατά τη διάρκεια αυτή λαμβάνει χώρα το 2^ο βήμα του μηχανισμού όπου τα τριγλυκερίδια αντιδρούν με το ανιόν αιθοξειδίου προς σχηματισμός εστέρα στην επιφάνεια του καταλύτη. Έπειτα πραγματοποιείται το 3^ο βήμα του μηχανισμού όπου τα προϊόντα της αντίδρασης εκροφώνται από το ενεργό κέντρο:



Εικόνα 6-29: Απεικόνιση 2ου και 3ου βήματος του μηχανισμού της μετεστεροποίησης στα ενεργά κέντρα του CaO.

6. Ψύξη του μίγματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
7. Προσθήκη μικρής ποσότητας καθαρής γλυκερίνης και τοποθέτηση του μίγματος στους πλαστικούς δειγματοφορείς με μικρή ποσότητα καθαρής γλυκερίνης που θα βοηθήσει στο διαχωρισμό των φάσεων
8. Φυγοκέντρηση για 30 λεπτά στα 3000 rpm και αφαίρεση της άνω φάσης . Στο κάτω μέρος κατακρατείται η γλυκερίνη μαζί με την μεγαλύτερη ποσότητα του στερεού καταλύτη.



Εικόνα 6-30: Η άνω φάση στην αριστερή εικόνα είναι η περίσσεια αιθανόλης που δεν αντέδρασε, η μεσαία φάση είναι η εστερική, δηλαδή το βιοντήζελ και η κατώτερη φάση είναι η γλυκερινική, δηλαδή το παραπροϊόν της μετεστεροποίησης. Στη δεξιά εικόνα δεν είναι εμφανής η περίσσεια αιθανόλης.

9. Διήθηση υπό κενό της άνω φάσης. Στο διηθητικό χαρτί τοποθετείται όξινη ρητίνη Amberlyst με σκοπό την κατακράτηση του διαλυτού στην εστερική φάση καταλύτη. Μια μικρή ποσότητα της αιθανόλης εξατμίζεται λόγω των συνθηκών κενού.

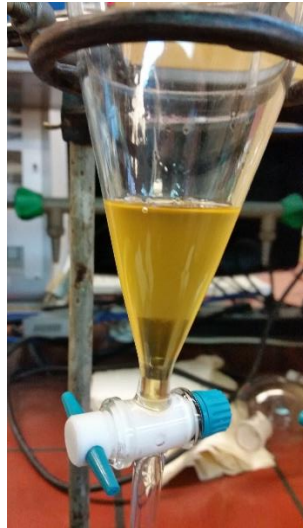


Εικόνα 6-31: Διάταξη διήθησης υπό κενό για απομάκρυνση διαλυτού στην εστερική φάση καταλύτη.



Εικόνα 6-32: Το άσπρο χρώμα στην επιφάνεια του Amberlyst αποδεικνύει ότι στην εστερική φάση υπάρχει μια ποσότητα του καταλύτη που διαλυτοποιείται.

10. Αφαίρεση της άνω φάσης με σύριγγα τοποθέτηση σε σφαιρική φιάλη των 500 mL . Στη συνέχεια υφίσταται απόσταξη υπό κενό στον περιστρεφόμενο εξατμιστήρα υπό κενό στους 95°C . Η απομάκρυνση της αιθανόλης διαρκεί περίπου 1 ώρα . Απομακρύνοντας όλη την ποσότητα του καταλύτη αποφεύγεται μετατόπιση της ισορροπίας προς τα αντιδρώντα κατά την απομάκρυνση της αιθανόλης (αρχή Le Chatelier). Λόγω υψηλών θερμοκρασιών υπάρχει ο κίνδυνος για αναστροφή της αντίδρασης. Με αυτή τη μέθοδο, η αιθανόλη απομακρύνεται κατά 95% από την εστερική φάση.
11. Ψύξη του προϊόντος της απόσταξης και τοποθέτησή του στη διαχωριστική χοάνη. Παρατηρείται η ακόλουθη εικόνα:



Εικόνα 6-33: Λόγω απομάκρυνσης της αιθανόλης μέρος της γλυκερινικής φάσης που μεταφέρθηκε στην απόσταξη υπό κενό γίνεται ευδιάκριτο. Η απομάκρυνση της αιθανόλης που είναι διαλυτή τόσο στην εστερική όσο και στην γλυκερινική φάση συνεισφέρει στον ολικό διαχωρισμό των 2 φάσεων.

12. Απομόνωση της άνω φάσης και ζύγισής της στο ζυγό. Επαναλαμβάνεται ακριβώς η ίδια διαδικασία για μικρότερη αναλογία αιθανόλης: λαδιού και συγκέντρωσης καταλύτη.
13. Το 2^ο βήμα της αντίδρασης έχει μικρότερη διάρκεια από το πρώτο, καθώς στόχος του είναι η επίτευξη της υψηλότερης μετατροπής στο ελάχιστο χρονικό διάστημα.
14. Ιδιαίτερη βαρύτητα δίνεται στο βήμα 11, δηλαδή την απομάκρυνση της αιθανόλης. Σκοπός είναι η ολική απομάκρυνση της αιθανόλης προκειμένου το ιξώδες να είναι αντιπροσωπευτικό της μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε βιοντήζελ.
15. Μέτρηση του ιξώδους στο ιξωδόμετρο SVM.

6.7.3. Μετεστεροποίηση με καταλύτη CaO σε φορέα MgO

Ο καταλύτης αυτός δοκιμάστηκε σε 2 διαφορετικές τροφοδοσίες. Το μίγμα σπορέλαιων και σε εστεροποιημένο τηγανέλαιο 5 ετών. Οι αναλογίες, ο χρόνος αντίδρασης και τα αποτελέσματα του ιξώδους δίνονται στο ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 6-3: Αποτελέσματα μετεστεροποίησης σπορέλαιων και σε τηγανέλαιου 5 ετών με καταλύτη CaO σε φορέα MgO.

CaO σε φορέα MgO		
Είδος πρώτης ύλης	Τηγανέλαιο 5 ετών	Μίγμα σπορέλαιων
1ο βήμα		
Αναλογία αιθανόλης/ λαδιού	15:1	16:1
Περιεκτικότητας καταλύτη %wt	4	4
Ώρες αντίδρασης	4	4
2ο βήμα		
Αναλογία αιθανόλης/ λαδιού	13:1	12:1
Περιεκτικότητας καταλύτη %wt	3	3
Ώρες αντίδρασης	2,3	1
Αποτελέσματα ιξώδους		
μ (mPa · s)	4,322	9,470
ν (cSt)	5,018	10,65
ρ (g/cm ³) στους 40°C	0,8613	0,8891

6.7.3.1. Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Φαίνεται ότι η χρόνος αντίδρασης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Η μετεστεροποίηση του τηγανέλαιου έφτασε κοντά στο όριο προδιαγραφής. Αντιθέτως δεδομένου ότι το 2^ο βήμα της αντίδρασης με το μίγμα σπορέλαιου διήρκησε μόνο 1 ώρα η μετατροπή σε εστέρες ήταν μικρή, γεγονός που φαίνεται από το υψηλό ιξώδες των 10,65cSt. Σε βιομηχανικό επίπεδο η αντιδράσεις αυτές δεν είναι ιδιαίτερα προσφιλείς λόγω της μεγάλης χρονικής διάρκειας που απαιτούν. Μεγάλο πλεονέκτημα του καταλύτη αυτού είναι ότι είναι δυσδιάλυτος και απομονώνεται εύκολα στο διηθητικό χαρτί και σε συνθήκες αυτοκλείστου το MgO μπορεί να δράσει και αυτό ως καταλύτης με πολύ καλά αποτελέσματα.

6.7.4. Μετεστεροποίηση με καταλύτη K₂O σε φορέα CaO από κέλυφος αυγών.

Ο καταλύτης αυτός δοκιμάστηκε στην ίδια τροφοδοσία για 2 διαφορετικές αναλογίες αιθανόλης: ελαίου. Οι αναλογίες, ο χρόνος αντίδρασης και τα αποτελέσματα του ιξώδους δίνονται στο ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 6-4: Αποτελέσματα μετεστεροποίησης τηγανέλαιου 5 ετών με καταλύτη K₂O σε φορέα CaO από κέλυφος αυγών.

Eggshells/K ₂ O		
Τηγανέλαιο 5 ετών		
1ο βήμα		
Αναλογία αιθανόλης/ λαδιού	12:1	15:1
Περιεκτικότητα καταλύτη %wt	5	5
Ώρες αντίδρασης	2	3
Αποτελέσματα ιξώδους		
μ (mPa · s)		4,595
ν (cSt)		5,341
ρ (g/cm ³) στους 40°C		0,8603
2ο βήμα		
Αναλογία αιθανόλης/ λαδιού	12:1	12:1
Περιεκτικότητα καταλύτη %wt	3	3
Ώρες αντίδρασης	3	1
Αποτελέσματα ιξώδους		
μ (mPa · s)	4,868	4,487
ν (cSt)	5,639	5,221
ρ (g/cm ³) στους 40°C	0,8633	0,8595

6.7.4.1. Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Ο καταλύτης αυτός παρουσιάζει εξαιρετικά αποτελέσματα. Είναι αποδοτικός σε υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης και ο συνολικός χρόνος αντίδρασης είναι μεταξύ 4-5 ωρών. Η απομάκρυνση του καταλύτη είναι σχετικά εύκολη και η αντίδραση καταλύεται τόσο από την ενεργό φάση K₂O που εναποθέσαμε στο CaO όσο και από τα ενεργά κέντρα του CaO.

6.7.5. Μετεστεροποίηση με μεικτό καταλύτη CaO/SrO

6.7.5.1. Μετατροπή σπορέλαιου και ηλιέλαιου

Αρχικά η δραστηριότητα του καταλύτη δοκιμάζεται στο μίγμα σπορέλαιων. Η αντίδραση είναι ενός βήματος και οι συνθήκες περιγράφονται ακολούθως:

Πίνακας 6-5: Αποτελέσματα σπορέλαιου σε αντίδραση ενός βήματος με το μεικτό καταλύτη CaO/SrO.

Νέο CaO/SrO	
	Σπορέλαιο
1ο βήμα	
Αναλογία αιθανόλης/ λαδιού	12:1
Περιεκτικότητα καταλύτη %wt	2
Ώρες αντίδρασης	2
Αποτελέσματα ιξώδους	
μ (mPa · s)	5,123
ν (cSt)	5,890
ρ (g/cm ³) στους 40°C	0,8697

Η μεταβολή αυτή στο ιξώδες από 37,692 cSt σε 5,89 cSt αποδεικνύει ότι ο καταλύτης αυτός σε 2 ώρες αντίδρασης μπορεί να δώσει πολύ καλά αποτελέσματα.

Το δείγμα αυτό αναλύθηκε σε αέριο χρωματογράφο. Οι αρχές λειτουργίας αυτής της μεθόδου ανάλυσης του βιοντήζελ περιγράφεται στην ενότητα 6.10 και μας δίνει αναλυτικά αποτελέσματα για την απόδοση σε αιθυλεστέρες, δηλαδή την μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε αιθυλεστέρες. Για το μίγμα σπορέλαιων σε αντίδραση ενός σταδίου διάρκειας 2 ωρών λάβαμε απόδοση 92,26%.

Ως βέλτιστη αναλογία αιθανόλης: τηγανέλαιου παρουσιάζεται η αναλογία 17:1, η οποία όμως δεν είναι κάτω από 5 cSt όπως απαιτείται από τα ευρωπαϊκά πρότυπα.

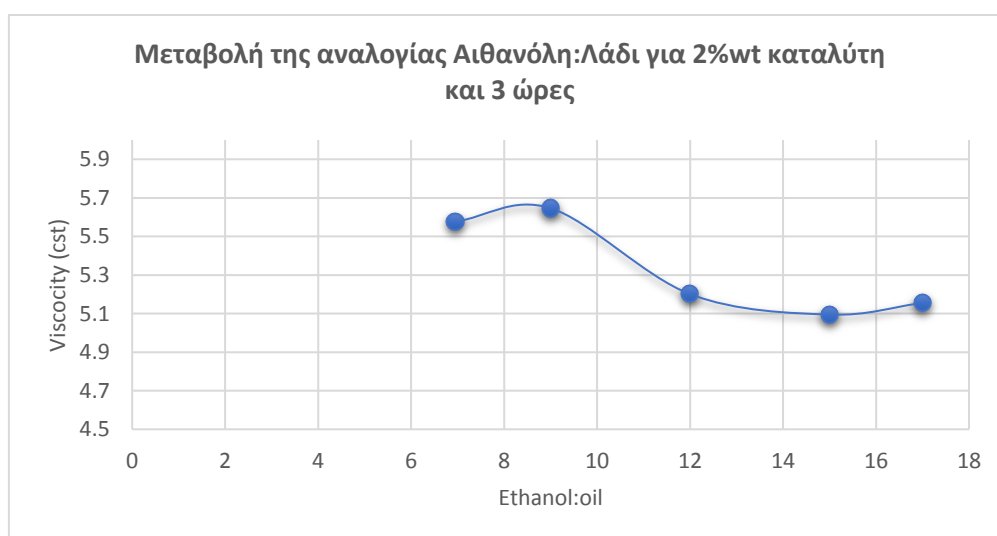
6.7.5.2. Μετατροπή τηγανέλαιου αποθηκευμένου για 5 χρόνια στο περιβάλλον του εργαστηρίου

Η τροφοδοσία αυτή παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς η σύσταση του τηγανέλαιου έχει τροποποιηθεί τόσο λόγω της διεργασίας του τηγανίσματος όσο και λόγω της πολυετούς αποθήκευσης. Όπως αναφέρεται χαρακτηριστικά στις ενότητες 1.8.1, 1.8.2 και 1.8.3 οι αντιδράσεις πολυμερισμού και αυτοξειδωσης έχουν αυξήσει το ποσοστό των ασαπνωποίητων συστατικών στο λάδι αυτό, με αποτέλεσμα να είναι αδύνατη η επίτευξη των ευρωπαϊκών προδιαγραφών. Παρ' όλα αυτά μια τόσο δύσκολη τροφοδοσία ίσως να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ενέργεια ύστερα από ανάμειξη της με καθαρό βρώσιμο έλαιο και μετεστεροποίηση με αιθανόλη και στερεό καταλύτη.

Με άλλα λόγια, το κεντρικό ερευνητικό ενδιαφέρον της συγκεκριμένης διπλωματικής έγκειται στο να ελεγχθεί αν αυτό το κακής ποιότητας λάδι, το οποίο εάν πεταχτεί θα αποτελέσει σημαντική πηγή περιβαλλοντικής μόλυνσης, μπορεί να επιστρέψει στην αγορά ως μια μορφή ενέργειας και συγκεκριμένα ως βιοντήζελ. Αρχικά μελετάται η επίδραση της μεταβολής της αναλογίας της αιθανόλης για σταθερό χρόνο αντίδρασης στις 3 ώρες και σταθερή συγκέντρωση καταλύτη στα 2%wt. Οι αναλογίες και τα αποτελέσματα των πειραμάτων φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα και το ακόλουθο διάγραμμα:

Πίνακας 6-6: Συνθήκες πειραμάτων μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα σε αιθανόλης για σταθερή συγκέντρωση καταλύτη και ίδιο χρόνο αντίδρασης με καταλύτη το μεικτό οξείδιο CaO/SrO και τροφοδοσία το αποθηκευμένο τηγανέλαιο 5 ετών.

Τηγανέλαιο 5 ετών		Μεταβολή αναλογίας αιθανόλης				
1ο βήμα		1ο	2ο	3ο	4ο	5ο
Αναλογία αιθανόλης/λαδιού		6,95	9	12	15	17,01
Περιεκτικότητα καταλύτη %wt		2	2	2	2	2
Ώρες αντίδρασης		2	2	2	2	2
Αποτελέσματα ιξώδους						
μ (mPa · s)			5,091	4,953	4,706	5,042
ν (cSt)			5,877	5,729	5,463	5,825
ρ (g/cm ³) στους 40°C			0,8662	0,8645	0,8613	0,8656
2ο βήμα		1ο	2ο	3ο	4ο	5ο
Αναλογία αιθανόλης/λαδιού		6	6,95	9	12	15
Περιεκτικότητα καταλύτη %wt		1	1	1	1	1
Ώρες αντίδρασης		1	1	1	1	1
Αποτελέσματα ιξώδους						
μ (mPa · s)		4,802	4,875	4,477	4,376	4,425
ν (cSt)		5,576	5,646	5,201	5,095	5,156
ρ (g/cm ³) στους 40°C		0,8611	0,8634	0,8607	0,8588	0,8582



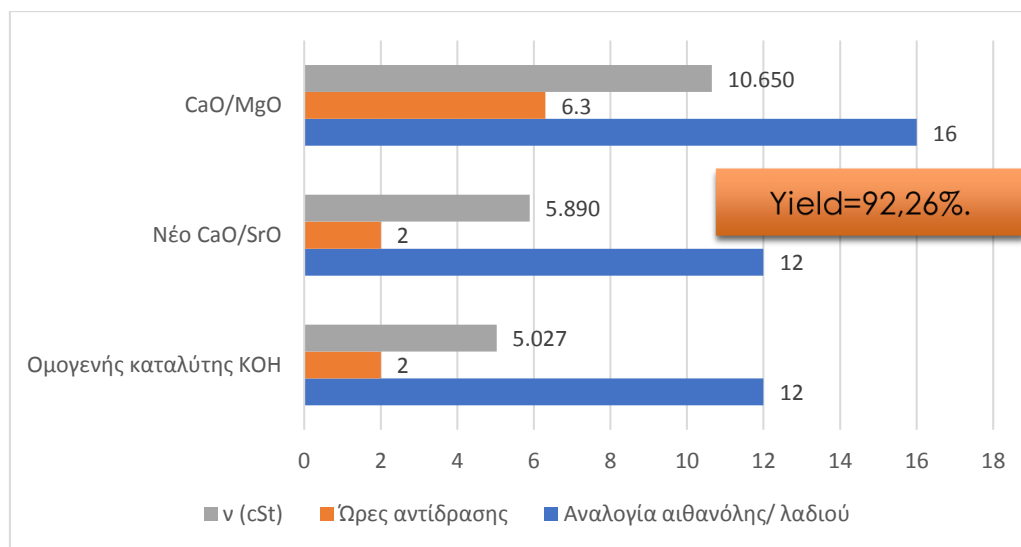
Διάγραμμα 6-10: Αποτελέσματα μεταβολής του ιξώδους συναρτήσει της αναλογίας αιθανόλης: τηγανέλαιου.

Όπως φαίνεται η αναλογία 15:1 φαντάζει ως η βέλτιστη αναλογία για μεγαλύτερη μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε αιθυλεστέρες. Το ιξώδες 5,0948 cSt είναι πολύ κοντά στην ευρωπαϊκή προδιαγραφή. Η μεταβολή του χρόνου αντίδρασης και της συγκέντρωσης του καταλύτη για διάφορες αναλογίες αιθανόλης: ελαίου μελετώνται μέσω ενός στατικού μοντέλου τα αποτελέσματα του οποίου παρουσιάζονται στην ενότητα 6.9.1. Δεδομένου ότι δεν υπήρχε η δυνατότητα ανάλυσης όλων των δειγμάτων σε αέρια χρωματογραφία προκειμένου να διαπιστωθεί η απόδοση σε αιθυλεστέρες, το στατιστικό μοντέλο προσδιορίζει τις συνθήκες για βέλτιστη απόδοση σε εστέρες.

6.8. Σύγκριση όλων των αποτελεσμάτων των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν

6.8.1. Παραγωγή βιοντήζελ από σπορέλαιο με 3 διαφορετικούς καταλύτες

Αρχικά συγκρίνονται οι συνθήκες αντίδρασης και τα αποτελέσματα κινηματικού ιξώδους για τους 3 διαφορετικούς καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στη μετεστεροποίηση του μίγματος σπορέλαιων.

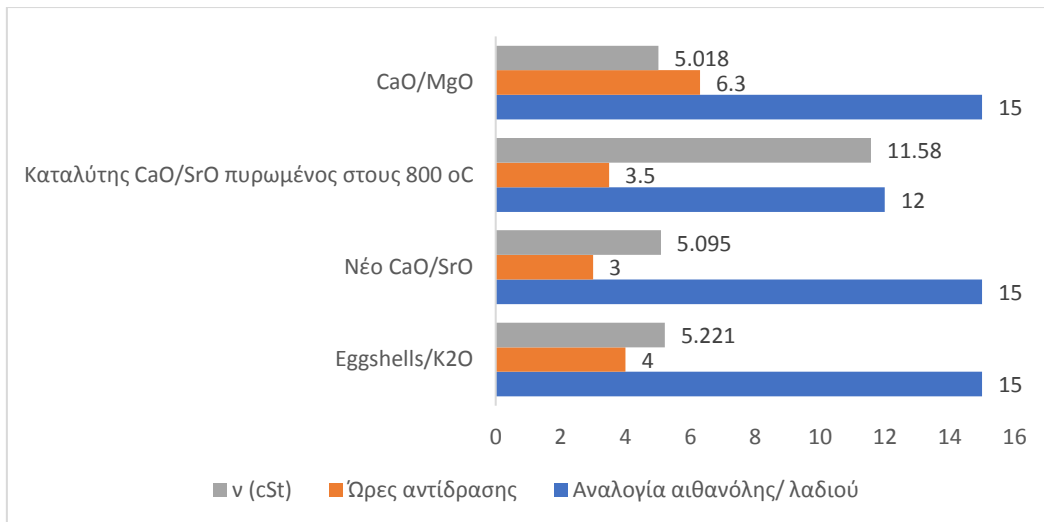


Διάγραμμα 6-11: Σύγκριση 3 καταλυτών ως προς την αναλογία αιθανόλης: σπορέλαιου, χρόνο αντίδρασης και το κινηματικό ιξώδες του τελικού προϊόντος.

Ο ομογενής καταλύτης εμφανίζει χαμηλότερο ιξώδες και κατά συνέπεια υψηλότερη μετατροπή σε διάστημα 2 ωρών. Παρ' όλα αυτά το γεγονός ότι μέσα σε 2 ώρες το βιοντήζελ από σπορέλαιο παρουσία του μεικτού καταλύτη παρουσιάζει απόδοση σε αιθυλεστέρες 92,3% και ιξώδες 5,86 cSt είναι απόδειξη ότι ο καταλύτης αυτός σε διπλό στάδιο μπορεί να επιτύχει τα ευρωπαϊκά όρια. Ο πρώτος καταλύτης δεν μπορεί να έχει βιομηχανική εφαρμογή γιατί σε διάρκεια 6,3 ωρών παρουσιάζει μικρή μετατροπή.

6.8.2. Παραγωγή βιοντήζελ από τηγανέλαιο 5 ετών με 4 διαφορετικούς καταλύτες

Η κακή τροφοδοσία, δηλαδή το τηγανέλαιο που έχει αποθηκευτεί πάνω από 5 έτη υπέστη μετεστεροποίηση από 4 διαφορετικούς καταλύτες. Οι συνθήκες αντίδρασης και το ιξώδες του τελικού προϊόντος συγκρίνονται στο ακόλουθο διάγραμμα:



Διάγραμμα 6-12: Αποτελέσματα μετεστεροποίησης τηγανέλαιου 5 ετών από 4 διαφορετικούς στερεούς καταλύτες.

Ο καταλύτης CaO/MgO πλησιάζει την προδιαγραφή των 5 cSt, όμως ο χρόνος που απαιτείται για αντίδραση είναι 6,3 ώρες, επομένως δεν εμφανίζει βιομηχανικό ενδιαφέρον. Ο καταλύτης CaO/SrO προερχόμενος από πύρωση νιτρικών αλάτων στους 380 °C παρουσιάζει μεγαλύτερη μετατροπή σε λιγότερο χρόνο σε σχέση με τον καταλύτη K₂O/eggshells για ίδια αναλογία αιθανόλης: τηγανέλαιου ίση με 15:1. Τέλος, ο πυρωμένος στους 800 οC καταλύτης CaO/SrO παρουσιάζει πολύ μικρή μετατροπή, παράγοντας βιοντίζελ ιξώδους 11,58 cSt σε 3.30 ώρες.

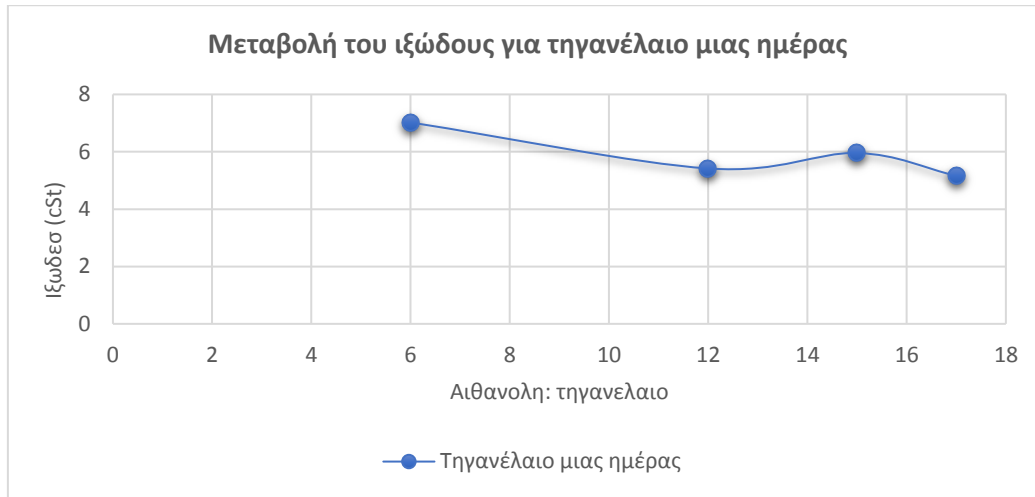
Συμπεραίνεται ότι ο καταλύτης CaO/SrO προερχόμενος από πύρωση νιτρικών αλάτων στους 380 °C παρουσιάζει τη βέλτιστη μετατροπή στο μικρότερο χρονικό διάστημα και για το μίγμα σπορέλαιων. Για το λόγο αυτό ο καταλύτης αυτός μελετάται για τη μετεστεροποίηση τηγανέλαιου που συλλέχθηκε από χώρο εστίασης τη φετινή χρονιά και χρησιμοποιείται μοντέλο στατικής ανάλυσης για την εύρεση του βέλτιστου σημείου στη μετεστεροποίηση του τηγανέλαιου 5 ετών. Μετατροπή τηγανέλαιου 1 ημέρας από καταλύτη CaO/SrO

Για συγκέντρωση αναλογία 2%wt και χρόνο αντίδρασης 3 ώρες, η αναλογία αιθανόλης: τηγανέλαιου μεταβάλλεται όπως φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα:

Νέο CaO/SrO				
Τηγανέλαιο μιας ημέρας	2ου πειράματος	Μεταβολή της αναλογίας αιθανόλη: τηγανέλαιο		
1ο βήμα	1ο	2ο	3ο	4ο
Αναλογία αιθανόλης/ λαδιού	6:1	12:1	15:1	17:1
Περιεκτικότητα καταλύτη %wt	2	2	2	2
Ώρες αντίδρασης	2	2	2	2
2ο βήμα	1ο	2ο	3ο	4ο
Αναλογία αιθανόλης/ λαδιού	6:1	9:1	12:1	15:1
Περιεκτικότητα καταλύτη %wt	1	1	1,5	1
Ώρες αντίδρασης	1	1	1	1
Αποτελέσματα ιξώδους				
μ (mPa · s)	6,110	4,689	5,160	4,425

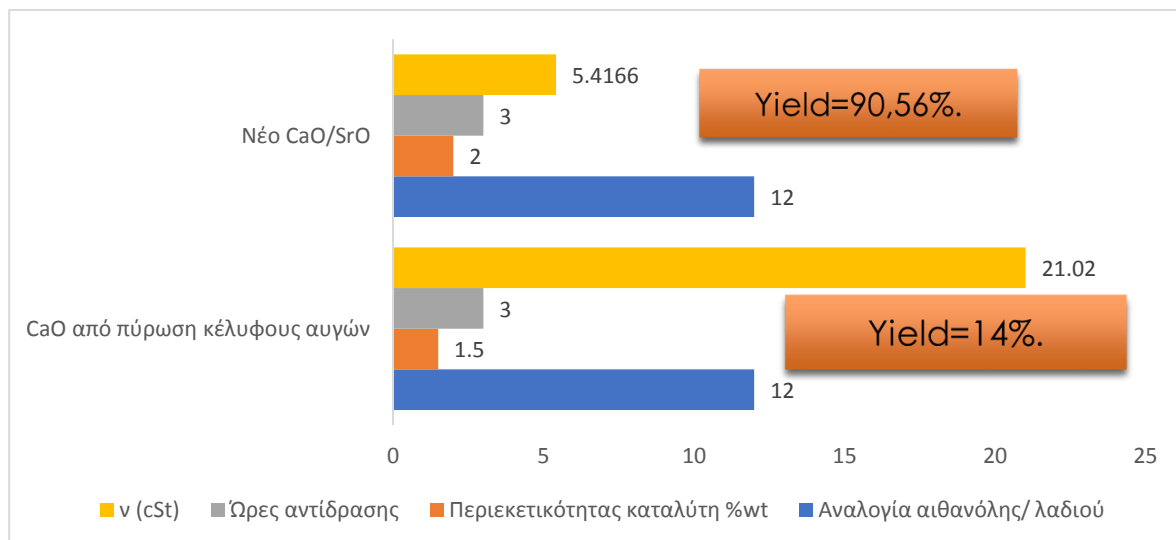
ν (cSt)	7,021	5,417	5,955	5,156
ρ (g/cm ³) στους 40°C	0,8702	0,8657	0,8665	0,8582

Η μεταβολή του ιξώδους φαίνεται και από το ακόλουθο διάγραμμα:



Διάγραμμα 6-13: Αποτελέσματα μεταβολής ιξώδους για τροφοδοσία το τηγανέλαιο μίας ημέρας, έχοντας ως καταλύτη το μικτό οξείδιο CaO/SrO.

6.8.3. Μετατροπή τηγανέλαιου με CaO από κέλυφος αυγών (Γαλλία) και CaO/SrO
Γίνεται σύγκριση της μετατροπής τηγανέλαιου μιας ημέρας ως προς 2 διαφορετικούς καταλύτες. Ο πρώτος καταλύτης είναι το CaO που προκύπτει λόγω πύρωσης του κελύφους αυγών στους 1000 °C , παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα και ο δεύτερος το μικτό οξείδιο CaO/SrO.



Διάγραμμα 6-14: Αποτελέσματα μετεστεροποίησης τηγανέλαιου από 2 διαφορετικούς στερεούς καταλύτες.

Όπως είναι εμφανές το CaO από κέλυφος αυγών προκάλεσε ελάχιστη μεταβολή του κινηματικού ιξώδους ίση με 22,02 cSt από αρχική τιμή 38,55 cSt. Ο καταλύτης αυτός είναι πολύ ασθενής σε σχέση με το μικτό οξείδιο, δεδομένου ότι ο χρόνος αντίδρασης και αναλογία αιθανόλης: τηγανέλαιου είναι η ίδια. Αξίζει να σημειωθεί ότι για αναλογία 12:1 και 3 ώρες αντίδρασης το

βιοντήζελ από το τηγανέλαιο 5 ετών έχει περιεκτικότητα σε αιθυλεστέρες ίση με 90,56 % ενώ το 'φρέσκο τηγανέλαιο' που συλλέχθηκε στη Γαλλία περιεκτικότητα σε αιθυλεστέρες ίση με 14%.

6.9. Στατιστική ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων-Αποτελέσματα

Η μέθοδος Response Surface του λογισμικού Design-Expert 7.0 επιλέχθηκε για το σχεδιασμό του στοχαστικού μοντέλου και την βελτιστοποίηση των σχεδιαστικών παραμέτρων της μετεστεροποίησης του τηγανέλαιου. Αρχικά ορίστηκαν οι στάθμες (levels of independent variables) για κάθε ανεξάρτητη μεταβλητή και στη συνέχεια εισήχθησαν στο μοντέλο τα πειραματικά δεδομένα του ιξώδους. Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή των αποτελεσμάτων για το μεικτό οξείδιο CaO/SrO. Ως ανεξάρτητες μεταβλητές επιλέγονται η αναλογία αιθανόλης: τηγανέλαιου, η συγκέντρωση του καταλύτη και ο χρόνος αντίδρασης.

Δεδομένου ότι οι στερεοί καταλύτες SrO/CaO και Eggshells/KO χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά για την μετεστεροποίηση τηγανέλαιου σε βιοντήζελ, δεν υπάρχουν δεδομένα για τη βέλτιστη αναλογία αιθανόλης: λαδιού, τη συγκέντρωση επί τις % του καταλύτη στο μίγμα και συνολικού χρόνου αντίδρασης σε 2 στάδια. Οι 3 αυτοί σχεδιαστικοί παράγοντες (design factors) αποτελούν τις ανεξάρτητες μεταβλητές της διεργασίας.

Σκοπός της επανάληψης των πειραμάτων είναι ο προσδιορισμός του τοπικού βέλτιστου των 3 ανεξάρτητων μεταβλητών που επιφέρουν τη μέγιστη απόδοση του βιοντήζελ (yield % wt) ή του ελάχιστου ιξώδους (cSt). (N. Sh. El-Gendy, 2014)

6.9.1. CaO/SrO-Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης

6.9.1.1. Δεδομένα εισόδου στο μοντέλο

Στον ακόλουθο πίνακα αναγράφονται οι τιμές των επιπέδων για τις 3 ανεξάρτητες μεταβλητές που επιλέχθηκαν να εξεταστούν.

Πίνακας 6-7: Πειραματικές μεταβολές και επίπεδα των σχεδιαστικών παραμέτρων για τον καταλύτη CaO/SrO.

Level							
Variables	Coding	Unit	-1,68	-1	0	1	1,68
Ethanol to oil mole ratio	A	mol/mol	6,95	9	12	15	17,05
Catalyst %wt of oil	B	%wt	1,16	1,5	2	2,5	2,84
Time	C	hours	2,16	2,30	3	3,30	4,24

Έπειτα παρουσιάζεται η σειρά των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν και στην τελευταία στήλη η τελική τιμή του ιξώδους ύστερα από 2 βήματα. Ο ακόλουθος πίνακας αποτελεί την είσοδο του μοντέλου Response Surface του λογισμικού που χρησιμοποιήθηκε.

Πίνακας 6-8: Επαναλήψεις πειραμάτων και αποτελέσματα της μεταβολής του ιξώδους για τον καταλύτη CaO/SrO.

New Cao/SrO			
Factor 1	Factor 2	Factor 3	Response
Ethanol to oil molar ratio	Catalyst %wt of oil	Time	Viscosity
mol/mol	%wt	hours	cSt
6.95	2.00	3,00	5,576
9.00	2.5	2,30	6,065
9.00	1.5	2,30	5,683
9.00	2.5	3,30	6,004
9.00	1.5	3,30	6,802
12.00	2.00	3,00	5,201
12.00	2.00	3,00	5,694
12.00	2.00	3,00	5,201
12.00	2.00	3,00	5,300
12.00	2,84	3,00	5,839
12.00	2.00	4,24	5,474
12.00	2.00	3,00	5,201
12.00	2.00	2,16	5,439
12.00	2.00	3,00	5,300
12.00	1,16	3,00	5,498
15.00	2.5	2,30	5,223
15.00	1.5	2,30	5,232
15.00	2.5	3,30	5,452
15.00	1.5	3,30	5,383
17.05	2.00	3,00	5,156

6.9.1.2. 1^{ος} έλεγχος της σημαντικότητας των 3 ανεξάρτητων μεταβλητών-ANOVA

Ο πίνακας ανάλυσης διασποράς για τον καταλυτή CaO/SrO υπολογίζεται μέσω των εξισώσεων του Πίνακας 10-1 και για το συγκεκριμένο πείραμα είναι ο ακόλουθος:

Πίνακας 6-9: Ανάλυση διασποράς (ANOVA) για μοντέλο παλινδρόμησης του καταλυτή CaO/SrO.

Analysis of Variance of Fitted Quadratic Regression Model						
New Cao/SrO						
Πηγή μεταβολής	Άθροισμα τετραγώνων (SS)	Βαθμοί ελευθερίας	Μέση μεταβολή	F-κατανομή	P-value probability > F	Remarks
(source of variation)	(Sum of squares)	(Degrees of Freedom)	(Mean Square)	(F-test)		
Model	1.89	9	0.21	2.00	0.1479	not significant
A-Catalyst CaO/SrO	3,55E+00	1	3,55E+00	0.034	0.8578	not significant
B-Ethanol: WCO	1.15	1	1.15	10.99	0.0078	significant
C-Time	0.16	1	0.16	1.56	0.2401	not significant
AB	0.028	1	0.028	0.27	0.6165	
AC	0.15	1	0.15	1.44	0.2570	
BC	0.057	1	0.057	0.54	0.4779	
A ²	0.29	1	0.29	2.74	0.1290	
B ²	0.017	1	0.017	0.16	0.6969	
C ²	0.063	1	0.063	0.60	0.4559	
Residual	1.05	10	0.11			
Lack of Fit	0.79	5	0.16	3.07	0.1220	not significant
Pure Error	0.26	5	0.052			
Cor Total	2.94	19				
Model	1.89	9	0.21	2.00	0.1479	not significant

Το Fisher F-test είναι δείκτης της υψηλής στατιστικής σημασίας των παραμέτρων του παλινδρομικού μοντέλου που επιλέχθηκε. Τιμές του F μεγαλύτερες από 0,1 όπως η συγκέντρωση του καταλυτή και ο χρόνος αντίδρασης δείχνουν ότι οι συγκεκριμένες ανεξάρτητες μεταβλητές δεν έχουν μεγάλη στατιστική σημασία στην μεταβολή του ιξώδους και κατά συνέπεια της μετατροπής σε αιθυλεστέρες. Παρ' όλα αυτά η αναλογία αιθανόλης: τηγανέλαιο είναι μια σημαντική παράμετρος, δηλαδή αύξηση της περισσειας αιθανόλης θα προκαλέσει μεταβολή της εξαρτημένης μεταβλητής, δηλαδή του ιξώδους.

6.9.1.3. 2^{ος} έλεγχος συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης R²

Είναι επιθυμητό η πιθανότητα του παράγοντα ' Lack of Fit F-value ' να είναι μεγαλύτερη από 0.5, δηλαδή να μην είναι σημαντική για το στατιστικό μοντέλο, δεδομένου ότι θέλουμε πλήρη ταύτιση του μοντέλου (fit of the model). Οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης R² και του διορθωμένου συντελεστή προσδιορισμού (Adjusted R²) που υπολογίστηκαν μέσω του προγράμματος παρατίθενται στον Πίνακα 6-10.

Πίνακας 6-10: Συντελεστής πολλαπλής συσχέτισης για τα πειράματα με καταλύτη CaO/SrO.

Fitting Reliability for the quadratic model	
R ²	0.6427
R ² adjusted	0.3211

Η τιμή R² είναι μεγαλύτερη από 0,5, οπότε χαρακτηρίζεται ως ικανοποιητική, ενώ η τιμή του R² adjusted είναι μικρότερη και δείχνει την παλινδρόμηση των ανεξάρτητων μεταβλητών σε σχέση με το μέγεθος του δείγματος, το επίπεδο σημαντικότητας και το πλήθος των ανεξάρτητων μεταβλητών.

6.9.1.4. 4^{ος} έλεγχος της αυτοσυσχέτισης

Η τιμή του δείκτη Durbin-Watson δίνεται από τιμή του 'Model F-value' και είναι ίση με 2, που σημαίνει ότι το φαινόμενο της αυτοσυσχέτισης δεν είναι έντονο. Από την τιμή του F συμπεραίνεται ότι η πιθανότητα αυτή η τιμή του 'Model F-value' να οφείλεται σε 'θόρυβο' είναι ίση με 14.79 %.

6.9.1.5. 3^{ος} έλεγχος των συντελεστων παλινδρόμησης και 5^{ος} έλεγχος της πολυσυγγραμμικότητας VIF

Πίνακας 6-11: Αποτελέσματα Variance Inflation Factor (VIF) και συντελεστή συσχέτισης R² του πειραματικού μοντέλου.

Term	VIF	Ri-Squared
A	1.00	0.0000
B	1.00	0.0000
C	1.00	0.0000
AB	1.00	0.0000
AC	1.00	0.0000
BC	1.00	0.0000
A ²	1.02	0.0179
B ²	1.02	0.0179
C ²	1.02	0.0179

Όπως φαίνεται δείκτης VIF είναι είτε 1 είτε 1.02, τιμές ιδανικές που δηλώνουν μια ασθενή πολυσυγγραμμικότητα. Η μηδενική τιμή του R² είναι ιδανική καθώς δηλώνεται η ανεξαρτησία των τιμών της εξαρτημένης μεταβλητής.

6.9.1.6. Εξίσωση της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης

Ο υπολογισμός της εξίσωσης της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης, μέσω της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων είναι η ακόλουθη:

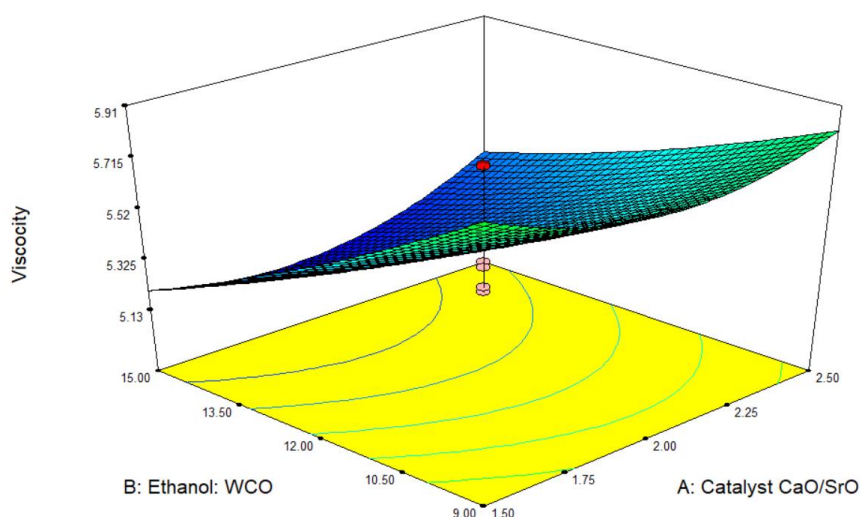
$$\begin{aligned}
 (\text{Viscosity}) = & 6.64420 - 1.0488 \cdot \text{Catalyst} \frac{\text{CaO}}{\text{SrO}} - 0.098146 \cdot \frac{\text{Ethanol}}{\text{WCO}} + 6.79518E \cdot 10^{-3} \cdot \text{Time} \\
 & + 0.039482 \cdot \left[\text{Catalyst} \frac{\text{CaO}}{\text{SrO}} \cdot \frac{\text{Ethanol}}{\text{WCO}} \right] - 9.18317 \cdot 10^{-3} \cdot \left[\text{Catalyst} \frac{\text{CaO}}{\text{SrO}} \cdot \text{Time} \right] \\
 & - 9.38861 \cdot 10^{-4} \cdot \left[\frac{\text{Ethanol}}{\text{WCO}} \cdot \text{Time} \right] + 0.56506 \cdot \left(\text{Catalyst} \frac{\text{CaO}}{\text{SrO}} \right)^2 \\
 & + 3.80295 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{\text{Ethanol}}{\text{WCO}} \right)^2 + 7.35813 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Time}^2
 \end{aligned}$$

6.9.2. Βέλτιστες τιμές παραμέτρων για ύψιστη τιμή του Yield % για τον καταλύτη CaO/SrO
 Η βελτιστοποίηση (optimization) του προβλήματος μετεστεροποίησης των τηγανέλαιων με στερεό καταλύτη CaO/SrO σε 2 στάδια γίνεται μέσω του μαθηματικού μοντέλου που είναι ενσωματωμένο στο λογισμικό Design-Expert 7.0. Αρχικά τίθενται τα όρια των μεταξύ των οποίων μπορούν να μεταβάλλονται οι σχεδιαστικοί παράμετροι, καθώς επίσης και τα όρια της απόδοσης των αιθυλεστέρων. Επιλέγεται ως ανώτερο όριο απόδοσης το 98% καθώς είναι το ανώτερο όριο της αιθανόλυσης. Τα αποτελέσματα του λογισμικού για βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης παρατίθενται στο ακόλουθο πίνακα:

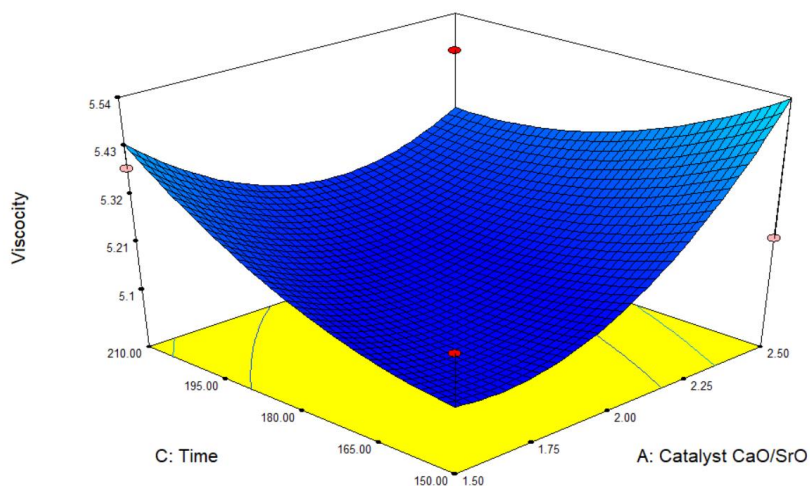
Πίνακας 6-12: Βελτιστοποίηση συνθηκών μετεστεροποίησης τηγανελαιών με καταλύτη CaO/SrO.

New Cao/SrO			
Αιθανόλη: Τηγανέλαιο	Περιεκτικότητα καταλύτη	Χρόνος αντίδρασης	Κινηματικό ιξώδες
mol/mol	%wt	λεπτά	cSt
14,86:1	1,83	179,76	5.151

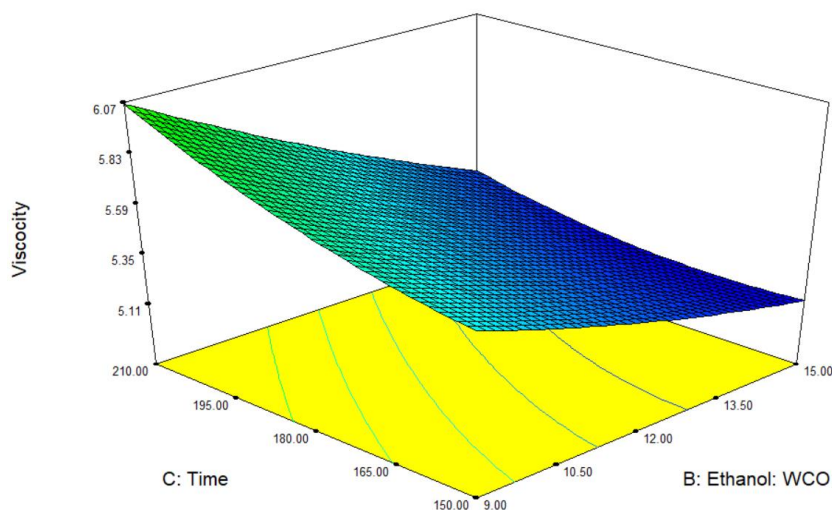
Στην συνέχεια παρουσιάζονται εικόνες από το τρισδιάστατο μοντέλο της βελτιστοποίησης των 3 σχεδιαστικών παραμέτρων για βέλτιστη τιμή κινηματικού ιξώδους.



Διάγραμμα 6-15: Μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει την αναλογίας αιθανόλης: τηγανέλαιο και της συγκέντρωσης του καταλύτη.



Διάγραμμα 6-16: Μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης και της συγκέντρωσης του καταλύτη.



Διάγραμμα 6-17: Μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης και την αναλογίας αιθανόλης: τηγανέλαιο.

6.10. Ανάλυση αποτελεσμάτων σε GC χρωματογράφο

Για όλα τα δείγματα που μελετώνται πρέπει να γίνει ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο ώστε να επιβεβαιωθεί ότι επιτεύχθηκε η επιθυμητή απόδοση σε αιθυλεστέρες. Η μέθοδος μέτρησης της απόδοσης σε εστέρες γίνεται με βάση την μέθοδο EN 14103 που οριοθετείται στο ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214 για την αξιολόγηση των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων. (ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΜΕΣΩ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΥΟ ΣΤΑΔΙΩΝ, 2013)

Δύο από τα δείγματα αιθυλεστέρα αναλύθηκαν σε ένα αέριο χρωματογράφο HP 5890 εφοδιασμένο με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας και τριχοειδή στήλη DANI/Master GC με ανιχνευτή FID και στήλη DN 10 (30 m × 0,15 mm × 0,2 μm). Τέσσερα μικρολίτρα του άνω στρώματος του ελαίου διαλύθηκαν σε 300 μL κ-εξανίου και σε 100 μL εσωτερικού πρότυπου διαλύματος για ανάλυση GC. Δείγματα (1 μL) εγχύθηκαν μέσω ενός δειγματολήπτη σε θερμοκρασία φούρνου της τάξης των 220 °C. Μετά από μια ισοθερμική περίοδο 4 λεπτών, ο φούρνος GC θερμάνθηκε με ρυθμό 10 °C /min έως τους 230 °C, και διατηρήθηκε στη θερμοκρασία αυτή για 7,5 min. Χρησιμοποιήθηκε ήλιο ως αέριο φορέα σε ένα ρυθμό ροής (ογκομετρικής ροής) 2 mL /min, το οποίο μετράται στους 20 °C και ως ανιχνευτής σύνθετο αέριο με ρυθμό ροής 30 mL /min. Η πίεση

εισόδου ήταν 96,4 kPa. Η αναλογία διαχωρισμού ήταν 10:1. Οι θερμοκρασίες εγχυτήρα και ανιχνευτή ήταν της τάξης των 300 °C και 320 °C, αντίστοιχα (G. Anastopoulos, 2013).

Η απόδοση FAEE σε κάθε πείραμα υπολογίστηκε από την ακόλουθη έκφραση:

$$yield \% = \frac{m_{actual}}{m_{theoretical}} \cdot 100\% \approx \frac{C_{esters} \cdot n}{\rho_{oil}} \cdot 100\% \quad (14)$$

- i. $m_{actual} (g)$: πραγματική μάζα αιθυλεστέρων που παράγεται πειραματικά από την αντίδραση.
- ii. $m_{theoretical} (g)$: θεωρητική ή μάζα αιθυλεστέρων θα παραγόταν αν είχε μετατραπεί όλη η ποσότητα των γλυκεριδίων (μόνο-, δι- και τρι-) σε αιθυλεστέρες.
- iii. n : είναι το αραιωμένο πολλαπλάσιο του αιθυλεστέρα.
- iv. $C_{esters} \left(\frac{g}{mL}\right)$: συγκέντρωση των αιθυλεστέρων που λαμβάνεται από την αέρια χρωματογραφία.
- v. $\rho_{oil} \left(\frac{g}{mL}\right)$: είναι η πυκνότητα του λαδιού (τηγανέλαιου).

6.11. Μίγμα ηλιέλαιου/τηγανέλαιου 5 ετών στις βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης

Είναι επιθυμητό το τελικό προϊόν να βρίσκεται μέσα στα επιβαλλόμενα από την Ευρωπαϊκή Ένωση πρότυπα όπως αυτά παρουσιάζονται στην ενότητα '8.ANNEX 1: Μέθοδοι χαρακτηρισμού των ελαίων και του βιοντίζελ'. Κατά την εκπόνηση της συγκεκριμένης διπλωματικής ελέγχεται μόνο η μεταβολή του ιξώδους που αποτελεί βασικό δείκτη της μετατροπής σε αιθυλεστέρες. Για την παραγωγή βιοντίζελ κινηματικού ιξώδους κάτω από 5 cSt γίνεται σύνθεση 3 τροφοδοσιών.

Η 1^η τροφοδοσία είναι εξευγενισμένο ηλιέλαιο, οι ιδιότητες του οποίου περιγράφονται στον 'Πίνακας 6-1: Χαρακτηριστικά λαδιών-1.', η 2^η τροφοδοσία ηλιέλαιο με 20% κ.β. περιεκτικότητα σε εστεροποιημένο τηγανέλαιο 5 ετών και η 3^η τροφοδοσία ηλιέλαιο με 10% κ.β. περιεκτικότητα σε εστεροποιημένο τηγανέλαιο 5 ετών. Οι τροφοδοσίες αυτές υφίστανται μετεστεροποίηση στις βέλτιστες συνθήκες που προέκυψαν από το στατιστικό μοντέλο.

Πίνακας 6-13: Αποτελέσματα 3 διαφορετικών τροφοδοσιών για βέλτιστο σημείο.

Αναλογία αιθανόλης/ λαδιού	14,86		
Περιεκτικότητα CaO/SrO %wt	1,83		
Χρόνος αντίδρασης (λεπτά)	179,76		
Τροφοδοσία	Ηλιέλαιο	20%κ.β. τηγανέλαιο	10%κ.β. τηγανέλαιο
$\mu (mPa \cdot s)$	4,030	4,579	4,000
$\nu (cSt)$	4,673	5,273	4,641
$\rho (g/cm^3)$ στους 40°C	0,8625	0,8684	8621

Όπως φαίνεται το κακής ποιότητας τηγανέλαιο, εξ' αιτίας της πενταετούς αποθήκευσης, μπορεί να μετατραπεί σε βιοντίζελ μόνο αν αναμειχθεί με εξευγενισμένο ηλιέλαιο σε αναλογία 10% κ.β. Η αντίδραση διαρκεί 3 ώρες, γίνεται σε 2 βήματα, όπου το 1^ο διαρκεί 2 ώρες και το 2^ο 1 ώρα και η περιεκτικότητα σε μικτό καταλύτη CaO/SrO πυρωμένο στους 380 °C είναι 1,83% κ.β. Το βιοντίζελ έχει κινηματικό ιξώδες κάτω από 5 cSt, επομένως βρίσκεται μέσα στα επιβαλλόμενα από της Ευρωπαϊκή Ένωση όρια.

7. Συμπεράσματα

- 1) Από τη σύγκριση μεταξύ ομογενούς και ετερογενούς εστεροποίησης προκύπτει ότι η χρησιμοποίηση όξινης ιονεναλλακτικής ρητίνης Amberlyst CPS3 στην αντίδραση της εστεροποίησης απαιτεί περισσότερες από 5 ώρες, προκειμένου ο Αριθμός Οξύτητας να φτάσει τα επιθυμητά όρια (κοντά στη μονάδα). Η αντίδραση αυτή αν και έχει πολύ μεγαλύτερη διάρκεια σε σχέση με την εστεροποίηση παρουσία θεικού οξέος, επιτρέπει την **αποφυγή του σταδίου των συνεχών εκπλύσεων** για απομάκρυνση του καταλύτη και μηδενίζει τον κίνδυνο σχηματισμού γαλακτωμάτων.
- 2) **Το μεικτό οξείδιο CaO/SrO πετυχαίνει μικρότερες τιμές κινηματικού ιξώδους (άρα μεγαλύτερη απόδοση σε αιθυλεστέρες) μιας πολύ κακής τροφοδοσίας** (τηγανέλαιο 5 ετών) έναντι των CaO από πύρωση κελύφους αυγών, CaO που έχει εναποτεθεί στους πόρους MgO και K₂O που έχει εναποτεθεί στην επιφάνεια και τους πόρους CaO από πύρωση κελύφους αυγών.
- 3) Κατά τη μετεστεροποίηση του τηγανέλαιου 5 ετών, η βέλτιστη τιμή ιξώδους που επιτεύχθηκε πειραματικά για συνθήκες αντίδρασης 15:1 αναλογία αιθανόλης: τηγανέλαιου, 2% κ.β. καταλύτη CaO/SrO και 3 ώρες αντίδραση διπλού σταδίου είναι ίση με 5,095 cSt τη στιγμή που από το στοχαστικό μοντέλο προβλέπεται βέλτιστη τιμή ίση με 5,151 cSt. Όπως γίνεται αντιληπτό το **στοχαστικό μοντέλο βρίσκεται πολύ κοντά στις πραγματικές τιμές** παρέχοντας ικανοποιητική πρόβλεψη για το συγκεκριμένο σύστημα τροφοδοσίας, καταλύτη και αλκοόλης.
- 4) **Από τα αποτελέσματα γίνεται εμφανές ότι δεν μπορεί να επιτευχθεί μείωση του ιξώδους κάτω από 5 cSt για το τηγανέλαιο 5 ετών.** Η τροφοδοσία έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε ασαπνωποίητο υλικό, δηλαδή σε αλδεΐδες, κετόνες, υπεροξείδια και άλλα προϊόντα πολυμερισμού προϊόντα τόσο της καταπόνησης του ελαίου σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των 180 οC όσο της μακροχρόνιας αποθήκευσης σε περιβάλλον εκτεθειμένο στον ατμοσφαιρικό αέρα. Τα ασαπνωποίητα αυτά συστατικά δεν αντιδρούν και δεν μετατρέπονται. Αυτό γίνεται εμφανές και από την πολύ μικρή μεταβολή του ιξώδους που συμβαίνει κατά το 2^ο στάδιο της μετεστεροποίησης. Για παράδειγμα, για το πείραμα μετεστεροποίησης της συγκεκριμένης τροφοδοσίας παρουσία αιθανόλης σε αναλογία 15:1, 2% wt CaO/SrO και 2 ώρες αντίδραση προκύπτει μείωση του ιξώδους από 43,98 cSt σε 5,463 cSt. Όταν η αντίδραση αυτή συνεχιστεί στο 2^ο στάδιο με αναλογία αιθανόλης: ελαίου 12:1 και διάρκεια 1 ώρα το ιξώδες φτάνει στην τιμή 5,095 cSt. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι **η αντίδραση έχει σχεδόν ολοκληρωθεί από το πρώτο στάδιο της αντίδρασης.**
- 5) Αυτό το τηγανέλαιο τόσο κακής ποιότητας θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία για την παραγωγή βιοντίζελ εντός προδιαγραφών της ΕΕ μόνο αν χρησιμοποιηθεί σε μείγμα με εξευγενισμένο έλαιο. Για το λόγο αυτό γίνεται ανάμειξη του τηγανέλαιου 5 ετών με εξευγενισμένο ηλιέλαιο που αποτελεί πρώτη ύλη για τις περισσότερες βιομηχανίες βιοντίζελ στην Ελλάδα. **Το μίγμα 10% κ.β. τηγανέλαιο και 90% κ.β. ηλιέλαιο έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό αιθυλεστέρων ιξώδους ίσου με 4,641 cSt.** Επομένως, υπάρχει η πιθανότητα αυτή η κακής ποιότητας πρώτη ύλη να χρησιμεύσει ως πηγή ενέργειας στον τομέα των μεταφορών.

8. ANNEX 1: Μέθοδοι χαρακτηρισμού των ελαίων και του βιοντίζελ

8.1. Ευρωπαϊκές προδιαγραφές μεθυλεστέρων

Το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14214 (ELOT EN14214), καθορίζει τις απαιτήσεις και τις μεθόδους ελέγχου για τους εμπορικά διατιθέμενους μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (ΜΛΟ) που χρησιμοποιούνται είτε για χρήση ως καύσιμα κινητήρων αυτανάφλεξης (diesel) σε συγκέντρωση 100%, είτε ως πρόσθετα του πετρελαίου κίνησης, σύμφωνα με τις απαιτήσεις του προτύπου EN 590. Να σημειωθεί ότι όσον αφορά τους αιθυλεστέρες δεν υπάρχει κάποιο νέο Ευρωπαϊκό Πρότυπο, για το λόγο αυτό ακολουθείται το πρότυπο των αιθυλεστέρων και στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Πίνακας 8-1: Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14214.

Ιδιότητα	Μονάδα Μέτρησης	Όρια		Μέθοδος Ελέγχου ^α
		Ελάχιστο	Μέγιστο	
Περιεκτικότητα σε Εστέρες	% (m/m)	96,5		prEN 14103
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Ιξώδες στους 40°C	mm ² /sec	3,5	5,0	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	°C	>101	—	ISO/CD 3679
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	—	10	
Ανθρακούχο Υπόλειμμα (στο 10% του υπολείμματος απόσταξης)	% (m/m)	—	0,3	EN ISO 10370
Αριθμός Κετανίου		51,0		EN ISO 5165
Περιεκτικότητα σε Θειϊκή Τέφρα	% (m/m)	—	0,02	ISO 3987
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	—	500	EN ISO 12937
Ολική Μόλυνση	mg/kg	—	24	EN 12662
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (3h στους 50°C)	Βαθμίδα	κατηγορία 1		EN ISO 2160
Θερμική σταθερότητα				
Οξειδωτική Σταθερότητα, στους 110°C	ώρες	6	—	prEn 14112
Αριθμός Οξέος	mgKOH/gr		0,5	prEn 14104
Αριθμός Ιωδίου			120	prEn 14111
Μεθυλεστέρας του Λινολενικού οξέος	% (m/m)		12	prEn 14103
Μεθυλεστέρες των Πολυακόρεσων Οξέων (>= 4 διπλούς δεσμούς)	% (m/m)		1	
Περιεκτικότητα σε Μεθανόλη	% (m/m)		0,2	prEn 14110
Περιεκτικότητα σε Μονογλυκερίδια	% (m/m)		0,8	prEn 14105
Περιεκτικότητα σε Διγλυκερίδια	% (m/m)		0,2	prEn 14105
Περιεκτικότητα σε Τριγλυκερίδια	% (m/m)		0,2	prEn 14105
Ελεύθερη Γλυκερίνη	% (m/m)		0,02	prEn 14105 prEn 14106
Ολική Γλυκερίνη	% (m/m)		0,25	prEn 14105
Αλκαλικά Μέταλλα (Na+K)	mg/kg		5	prEn 14108 prEn 14109
Περιεκτικότητα σε Φώσφορο	mg/kg		10	prEn 14107

8.2. Ιξώδες

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 ή αλλιώς απόλυτο

ιξώδες είναι ο λόγος του δυναμικού ιξώδους προς την πυκνότητα του υγρού στην ίδια θερμοκρασία μέτρησης.

Το ιξώδες του καυσίμου είναι πολύ σημαντικό για τη σωστή λειτουργία του κινητήρα. Η συμβολή του στη λίπανση των κινούμενων μερών στο σύστημα τροφοδοσίας καυσίμου και στην ποιότητα του εκνεφώματος που παράγεται από το σύστημα έγχυσης καυσίμου είναι σημαντική. (Ε. Λόης, 2014)

8.2.1. Μονάδα μέτρησης

Η μονάδα του κινηματικού ιξώδους είναι το Stoke (St), μετρημένο σε cm^2/s . Για αριθμητική απλούστευση αναφέρονται συχνά σε centipoise (cP) και σε centistokes (cSt). Τα 2 ιξώδη συνδέονται με την ακόλουθη σχέση:

$$cP = cSt \cdot \text{density of carburant} \quad (15)$$

8.2.2. Χαρακτηριστικά συσκευής

Τα χαρακτηριστικά της συσκευής μέτρησης έχουν ως εξής:

Εύρος μέτρησης :

- I. η : 0.2 έως 10.000 $mPa \cdot s$.
- II. v : 0.2 έως 10.000 mm^2/s .
- III. ρ : 0.65 έως 2 g/cm^3 .
- IV. T : - 40 έως + 100 $^{\circ}C$.

Βασικά χαρακτηριστικά της συσκευής:

- I. Ελάχιστη ποσότητα δείγματος περίπου 3 mL και για τις δύο κυψελίδες.
- II. Τυπικός χρόνος ανάλυσης περίπου 1 min .
- III. Έξοδο RS 232 για σύνδεση με εκτυπωτή και ηλεκτρονικό υπολογιστή.
- IV. Δυνατότητα σύνδεσης με πληκτρολόγιο.
- V. Ψηφιακή οθόνη ενδείξεων (VFD).
- VI. Μνήμη που περιλαμβάνει έτοιμες μεθόδους και δυνατότητα αποθήκευσης νέων.
- VII. Μνήμη για αποθήκευση αποτελεσμάτων μέτρησης.



Εικόνα 8-1: Ιξωδόμετρο Stabinger SVM 3000.

8.3. Περιεχόμενο σε ανόργανα συστατικά

Τα ανόργανα συστατικά, όπως οι ακαθαρσίες του εναπομείναντα καταλύτη, υπολογίζονται από την τιμή της τέφρας. Στην Ευρωπαϊκή προδιαγραφή για τους μεθυλεστέρες, ο προσδιορισμός της

θεικής τέφρας προτιμάται από αυτόν της τέφρας των οξειδίων. Ο λόγος είναι ότι οι εναπομείναντες αλκαλικοί καταλύτες μετατρέπονται σε αλκαλικά θειικά άλατα, τα οποία έχουν μικρότερη πτητικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες από τα αντίστοιχα όξινα, και, επομένως, ανακτώνται καλύτερα. Κατά τη μετεστεροποίηση των εξευγενισμένων ελαίων, η θειική τέφρα προσδιορίζεται από τη συγκέντρωση των σαπώνων.

8.4. Περιεκτικότητα σε αλκαλικά μέταλλα Na και K

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 14214 η συγκέντρωση του αθροίσματος των αλκαλικών μετάλλων δεν μπορεί να υπερβαίνει τα 5 ppm. Η πηγή προέλευσης των μετάλλων στο βιοντήζελ προέρχεται κυρίως από την διαδικασία της μετεστεροποίησης. Αυξημένο περιεχόμενο σε μέταλλα (Na+K) συνδέεται με τον σχηματισμό τέφρας στον κινητήρα.

8.5. Περιεκτικότητα σε νερό

Η γνώση του περιεχόμενου νερού στα υγρά καύσιμα είναι χρήσιμη στην πρόβλεψη των ποιοτικών και λειτουργικών χαρακτηριστικών του προϊόντος. Το νερό συμβάλλει στη φραγή των φίλτρων του δικτύου διανομής καυσίμου και μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα διάβρωσης και φθοράς στο σύστημα ψεκασμού. Τα υψηλής ποιότητας βιοντήζελ δεν πρέπει να περιέχουν νερό σε συγκεντρώσεις άνω των 500 ppm .

8.6. Αριθμός ιωδίου

Ο αριθμός ιωδίου περιγράφει το περιεχόμενο του καυσίμου σε ακόρεστα λιπαρά οξέα και εξαρτάται αποκλειστικά από την προέλευση των φυτικών ελαίων. Ο περιορισμός των ακόρεστων λιπαρών οξέων ίσως είναι απαραίτητος, λόγω του ότι η θέρμανση των ακόρεστων λιπαρών οξέων έχει σαν αποτέλεσμα τον πολυμερισμό των γλυκεριδίων. Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό αποθέσεων ή στην αποικοδόμηση των λιπαντικών. Το αποτέλεσμα αυτό αυξάνει κατά την παρουσία διπλών δεσμών στην υδρογονοανθρακική αλυσίδα των λιπαρών οξέων. Κατά συνέπεια, ίσως είναι καλύτερο να περιοριστεί το περιεχόμενο σε ακόρεστα λιπαρά οξέα, όπως το λινολεϊκό οξύ, παρά να περιοριστεί ο βαθμός ακορεστότητας με τον αριθμό ιωδίου.

8.7. Αριθμός Οξύτητας

Ο αριθμός οξύτητας περιγράφει το περιεχόμενο σε ανόργανα οξέα και ελεύθερα λιπαρά οξέα στα φυτικά έλαια και στους μεθυλεστέρες τους. Ο αριθμός οξύτητας του βιοντήζελ εξαρτάται από τον τύπο της πρώτης ύλης καθώς επίσης και από τον βαθμό εξευγενισμού της. Συνακόλουθα, ο αριθμός οξύτητας μπορεί να αυξηθεί κατά την διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας με την προσθήκη ανόργανων οξέων ως καταλυτών. Ο υψηλός αριθμός οξύτητας στο βιοντήζελ συνδέεται με διάβρωση των μεταλλικών μερών του κινητήρα, ενώ βοηθά και στην δημιουργία αποθέσεων.

8.8. Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου

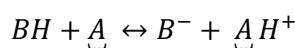
Το αντιπροσωπευτικό δείγμα ψύχεται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες και σε διαστήματα του ενός βαθμού κελσίου, αναρροφάται μέσα σε σιφόνι κάτω από ελεγχόμενο κενό διαμέσου ενός τυποποιημένου φίλτρου συρμάτινου πλέγματος. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται καθώς το δείγμα συνεχίζει να ψύχεται για κάθε ένα βαθμό 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 μη έχει επανέλθει τελείως στο δοκιμαστικό δοχείο πριν η θερμοκρασία του εναπομείναντος καυσίμου στο δοκιμαστικό δοχείο να έχει ελαττωθεί κατά 1 °C. Η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο διηθήθηκε την τελευταία φόρα, καταγράφεται ως CFPP.

9. ANNEX 2: Χαρακτηρισμός ετερογενών καταλυτών

Οι κύριες τεχνικές που χρησιμοποιούνται συχνά για το χαρακτηρισμό στερεών καταλυτών είναι οι ακόλουθες: τιτλοδότηση, φασματοσκοπικοί έλεγχοι σε συνδυασμό με την εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία προσρόφηση και την εκρόφηση (TPD) μορίων ανιχνευτών, παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη φύση, τον αριθμό, την ισχύ και τη δραστικότητα των ενεργών κέντρων σε στερεούς καταλύτες. (A. CORMA and S. IBORRA, 2006)

9.1. Τιτλοδότηση

Ο αριθμός των βασικών θέσεων διαφορετικής ισχύος μπορεί να αξιολογηθεί με τιτλοδότηση χρησιμοποιώντας οργανικά οξέα (για παράδειγμα βενζοϊκό οξύ, ακρυλικό οξύ, φαινόλη κλπ.) σε νερό ή σε οργανικό διαλύτη. Η γενική μεθοδολογία περιλαμβάνει την εναιώρηση του στερεού καταλύτη στο διαλύτη όπως για παράδειγμα στο βενζόλιο ή στο κυκλοεξάνιο παρουσία ενός δείκτη Hammett (BH). Η αντίδραση του δείκτη με το βασικό ενεργό κέντρο της επιφάνειας του καταλύτη (A) περιγράφεται από την ακόλουθη αντίδραση:



Έτσι ο δείκτης προσροφάται στην επιφάνεια του ενεργού κέντρου σχηματίζοντας τη συζευγμένη βάση B⁻, και στη συνέχεια τιτλοδοτείται με το οργανικό οξύ με αποτέλεσμα την αλλαγή χρώματος. Η απαιτούμενη ποσότητα οργανικού οξέος για την εξουδετέρωση της συζευγμένης βάσης είναι ένα μέτρο του αριθμού των θέσεων που έχουν βασική ισχύ ίση με την τιμή pK_{BH} (ο αρνητικός λογάριθμος της σταθεράς διάστασης του δείκτη BH). Η ισχύς των βασικών θέσεων μπορεί να εκφραστεί σε μια κλίμακα που δίνεται από το δείκτη οξύτητας H_- και προτάθηκε από τους Paul and Long (Hideshi Hattori, 2004). Η κλίμακα αυτή ορίζεται από την εξίσωση:

$$H_- = pKa + \log\left(\frac{[B^-]}{[BH]}\right) \quad (16)$$

- i. $[B^-]$: συγκέντρωση συζυγούς βάσης του δείκτη.
- ii. $[BH]$: συγκέντρωση δείκτη.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό μεγάλης ποικιλίας οξειδίων και υδροξειδίων των μετάλλων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι τιμές H_- που μετρήθηκαν για το MgO και το CaO, τα οποία είχαν υποστεί κατεργασία σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 673K ξεπερνούν το 26, ενώ το SrO παρουσιάζεται λιγότερο βασικό ($H_- < 18$). Στη συνέχεια, παρουσιάζεται μια ενδεικτική λίστα δεικτών Hammett:

Πίνακας 9-1: Δείκτες τύπου Hammett και οι αντίστοιχοι χρωματισμοί σε βασικό και όξινο περιβάλλον. (Hamayoon Khan et al., 2009)

Indicator	Color		pK _a	H ₀	Rank
	Basic	Acidic			
4'-Dimethylaminoazobenzene 2-carboxylic acid (Methyl Red)	Yellow	Red	5.0	+5.0 ~ +4.0	I
4-Phenylazo-1-naphthylamine (Naphthyl Red)	Yellow	Purple	4.0	+4.0 ~ +3.3	II
N,N-Dimethyl-4(phenylazo)- Benzenamine (Butter Yellow)	Yellow	Red	3.3	+3.3 ~ +2.0	III
2-Methyl-4[(2-methylphenyl)-azo] Benzenamine (o-aminoazotoluene)	Yellow	Red	2.0	+3.3 ~ +2.0	III
4-Phenylazodiphenylamine (4-Benzenazodiphenylamine)	Yellow	Red	1.5	+2.0 ~ +1.5	IV
4-Phenylazodiphenylamine (4-Benzenazodiphenylamine)	Yellow	Purple	-3.0	+1.5 ~ -3.0	V
1,3-Diphenyl-2-propen-1- one (Benzalacetophenone)	Colorless	Yellow	-5.6	-3.0 ~ -5.6	VI

Αν και οι δείκτες Hammett εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της βασικότητας των στερεών, η τεχνική δεν είναι η πλέον ιδανική. Πράγματι, η χρήση της συνάρτησης H_0 δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα για ομοιογενή διαλύματα βάσεων, όμως ούτε η α_B ούτε η συνάρτηση H_0 έχουν φυσική σημασία για τα στερεά. Ίσως ο δείκτης να αλλάζει χρώμα όχι λόγω εξουδετέρωσης, αλλά λόγω παράπλευρων αντιδράσεων. Για παράδειγμα, δεν είναι λίγες οι φορές που η επιφάνεια του καταλύτη διασπάται στο διάλυμα τιτλοδότησης με αποτέλεσμα την υπερεκτίμηση της βασικότητας των ενεργών κέντρων. (Hideshi Hattori, 2004)

Επομένως, η εφαρμογή των δεικτών Hammett για τον χαρακτηρισμό των καταλυτικών ιδιοτήτων των στερεών βάσεων μπορεί να είναι παραπλανητική. Παρ' όλα αυτά η μέθοδος είναι απλή και σχετικά οικονομικά ώστε να δώσει μια πρώτη εικόνα για τον καταλύτη. (A. CORMA and S. IBORRA, 2006)

9.2. Φασματοσκοπικές μέθοδοι XPS και EPR

Τεχνικές όπως η φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία με ακτίνες X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) και η φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (electron paramagnetic resonance, EPR) έχουν εφαρμοστεί ευρέως για τον προσδιορισμό των βασικών ιδιοτήτων των στερεών.

Η χρησιμότητα του XPS βασίζεται στο γεγονός ότι η ικανότητα δωρεάς ηλεκτρονιακών ζευγών από μια στερεή βάση μπορεί να σχετίζεται άμεσα με την ενέργεια σύνδεσης του ατόμου του οξυγόνου O. Αποδείχθηκε ότι υπάρχει μια καλή συσχέτιση μεταξύ του ωφέλιμου φορτίου του οξυγόνου και της ενέργειας σύνδεσης του O_{1s} για όλα τα οξειδία των μετάλλων.

Η μέθοδος EPR, σε συνδυασμό με την προσρόφηση μορίων ανιχνευτή όπως το τετρακυανοαιθυλένιο και το περλένιο, έχει χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση θέσεων που είναι δότες ηλεκτρονίων στον καταλύτη MgO. Παρατηρήθηκαν δύο τύποι ενεργών κέντρων (δότες ηλεκτρονίων) στην επιφάνεια του MgO, ανάλογα με τη θερμοκρασία κατεργασίας του καταλύτη.

Όπως αναλύεται προηγουμένως, η κατεργασία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, έχει ως αποτέλεσμα τα ενεργά κέντρα να αποτελούνται από ομάδες υδροξυλίου. Όμως αυξάνοντας τη θερμοκρασία κατεργασίας του καταλύτη, τα ενεργά κέντρα μετατρέπονται σε βάσεις κατά Lewis, καθώς αποτελούνται από θέσεις O²⁻. Η υψηλή θερμοκρασία λαμβάνεται υπόψη στην αξιολόγηση

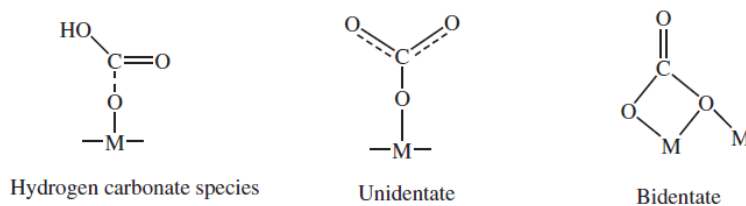
των αποτελεσμάτων όταν στόχος είναι ο προσδιορισμός της φύσης των βασικών ενεργών κέντρων. (A. CORMA and S. IBORRA, 2006)

9.3. Υπέρυθη φασματοσκοπία (IR) προσροφημένων μορίων ανιχνευτών

Η προσρόφηση ενός συγκεκριμένου μορίου ανιχνευτή σε έναν καταλύτη προκαλεί αλλαγές στα δονητικά φάσματα των επιφανειακών ομάδων και στα προσροφημένα μόρια που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό της φύσης και της ισχύος των βασικών θέσεων. Μερικά από τα μόρια ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται είναι τα: CO, CO₂, SO₂, πυρόλη, χλωροφόρμιο, ακετονιτρίλιο, αλκοόλες, θειόλες, τριμεθυλαιθέρα βορικού οξέος, ακετυλένια, αμμωνία και περιδίνη. (A. CORMA and S. IBORRA, 2006)

Το CO₂ είναι ένα πολύ καλό μόριο ανιχνευτής για υπέρυθη φασματοσκοπία IR και φασματοσκοπία μαζών. Το IR του CO₂ δίνει πληροφορίες σχετικά με την προσρόφηση του διοξειδίου στα βασικά ενεργά κέντρα, το οποίο αντικατοπτρίζει τη δομή των θέσεων αυτών. Η φασματοσκοπία μάζας του ¹⁸O δίνει πληροφορίες σχετικές με τη δυναμική συμπεριφορά των δεσμών μεταξύ του ζεύγους ηλεκτρονίων και του προσροφημένου μορίου. (Hideshi Hattori, 2004)

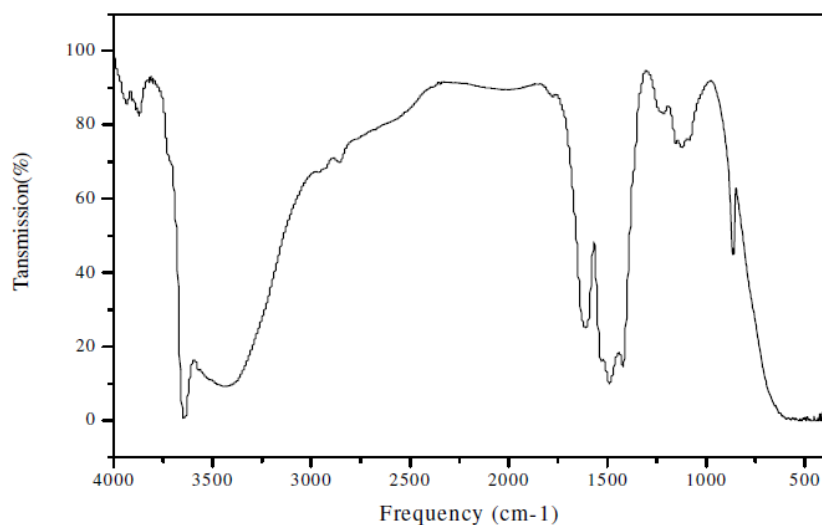
Η ύπαρξη υδροξυλίου (ομάδα HO-) στα ενεργά κέντρα έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό όξινου ανθρακικού άλατος (hydrogen carbonate species) λόγω προσρόφησης CO₂, αλλά η προσρόφηση CO₂ σε βασικές θέσεις κατά Lewis οδηγεί στον σχηματισμό μονοσθενών (unidentate) και δισθενών (bidentate) ανθρακικών ενώσεων όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα.



Εικόνα 9-1: Τρόπος πρόσδεσης του διοξειδίου του άνθρακα στην επιφάνεια ενός οξειδίου ενός μετάλλου. (A. CORMA and S. IBORRA, 2006)

Κάθε διαφορετική κορυφή του IR αντιστοιχεί σε διαφορετικό τρόπο προσρόφησης του CO₂ στην επιφάνεια δίνοντας στοιχεία για τη φύση του ενεργού κέντρου.

9.3.1. Αποτελέσματα IR για ενεργοποιημένο CaO του εμπορίου



Εικόνα 9-2: Αποτελέσματα IR για ενεργοποιημένο CaO. (Ying Tang, 2011)

Οι ζώνες φάσματος στα 867 και στα 1477 cm^{-1} , αντιστοιχούν σε μονοσθενή (unidentate) και δισθενή (bidentate) ανθρακικά άλατα αντίστοιχα. Οι ζώνες στα 1621 και 3460 cm^{-1} σχετίζονται με την ύπαρξη υδροξυλίων στην επιφάνεια λόγω προσρόφησης ατμοσφαιρικής υγρασίας. Τέλος, η ύπαρξη ανθρακικών αλάτων CaCO_3 στην επιφάνεια αποδεικνύεται λόγω της ύπαρξης ασύμμετρης δόνησης του δεσμού C-O που εμφανίζεται στις ζώνες 2800-3000 cm^{-1} και στην κάμψη του δεσμού -C-O του CO_3^{2-} που εμφανίζεται στη ζώνη 1440 cm^{-1} . Μπορεί να υποθεθεί ότι το ενεργοποιημένο CaO έχει ισχυρή βασική ιδιότητα επειδή μπορεί να απορροφά CO_2 σε θερμοκρασία δωματίου. (Ying Tang, 2011)

9.4. Θερμική μέθοδος προσροφημένων ανιχνευτών μορίων (TPD)

Η μέθοδος IR παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη φύση των βασικών ενεργών θέσεων στη επιφάνεια των οξειδίων. Ωστόσο, δεν δίνει πληροφορίες σχετικά με τον αριθμό και την κατανομή της ισχύς των ενεργών κέντρων σε ένα στερεό καταλύτη βάσης. Για να προσδιοριστεί ο αριθμός και η κατανομή της έντασης των βασικών θέσεων, οι φασματοσκοπικές τεχνικές πρέπει να συνδυαστούν με τη μέθοδο TPD (Thermal Methods of Adsorbed Probe Molecules), συνοδευόμενη από την προσρόφηση CO_2 . Σε αυτές τις μετρήσεις, η προσρόφηση του CO_2 συνήθως παρακολουθείται με θερμιδομετρία. Η θερμότητα προσρόφησης του CO_2 μπορεί να ληφθεί ως μέτρο της βασικότητας των ενεργών θέσεων προσρόφησης.

Ένα διάγραμμα TDP έχει ως οριζόντιο άξονα τη θερμοκρασία εκρόφησης και ως κατακόρυφο άξονα το σχετικό ύψος κορυφής. Όσον πιο δεξιά στο διάγραμμα εμφανίζεται η κορυφή ενός καταλύτη τόσο πιο μεγάλη η ισχύς των ενεργών του κέντρων. Ύστερα όσο πιο μεγάλο είναι το ύψος της κορυφής μιας στερεής επιφάνειας τόσο περισσότερα ενεργά κέντρα ανά μάζα καταλύτη διαθέτει. Στην ενότητα 4.8.3, γίνεται σύγκριση των 4 οξειδίων των μετάλλων των αλκαλικών γαιών σύμφωνα με το διάγραμμα TPD. (Hideshi Hattori, 2004)

9.5. Επιφάνεια, όγκος πόρων και κατανομή μεγέθους πόρων

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας, του όγκου και της κατανομής μεγέθους των πόρων, πραγματοποιείται με στατική ογκομετρική φυσική προσρόφηση αερίου αζώτου (N_2) στην θερμοκρασία υγροποίησής του (77 K). Από τα δεδομένα της προσρόφησης υπολογίζεται η ποσότητα του αερίου που απαιτείται για μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας του στερεού.

Ακολούθως από την επιφάνεια που καλύπτει ένα προσροφημένο μόριο υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια του στερεού. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες θεωρίες για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας από τα δεδομένα της ισόθερμους προσρόφησης. Η πιο απλή είναι η θεωρία που αναπτύχθηκε από τους Brunauer, Emmet, Teller. Η θεωρία αυτή επεκτάθηκε για την περίπτωση της πολυστρωματικής προσρόφησης, με την προϋπόθεση των ισοενεργειακών θέσεων προσρόφησης και των άπειρων μονομοριακών στοιβάδων.

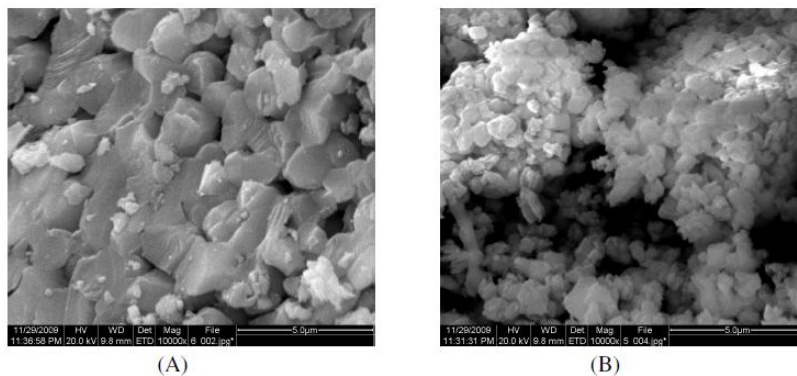
Ο υπολογισμός της επιφάνειας του καταλύτη, του όγκου και του μεγέθους των πόρων γίνεται υπολογίζοντας τις ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου στους -196°C . Η Brunauer-Emmett-Teller (BET) ενεργή επιφάνεια (S_{BET} , m^2/g) και ο συνολικός όγκος πόρων (V_t , cm^3/g at STP) λαμβάνονται από τα δεδομένα απορρόφησης αζώτου στην επιφάνεια. (W.T. Tsai et al., 2006)

9.6. Πραγματική πυκνότητα καταλύτη

Η πραγματική πυκνότητα (ρ_s) του καταλύτη μετρώντας την εκτόπιση ηλίου σε κατάλληλο πυκνόμετρο. Έχοντας από πριν την τιμή του όγκου V_t και μετρώντας την τιμή της πυκνότητας ρ_s γίνεται υπολογισμός της πυκνότητας του σωματιδίου ρ_p κατ' επέκταση του πορώδους ϵ_p . (W.T. Tsai et al., 2006)

9.7. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Για να διασαφηνιστεί το πορώδες του καταλύτη ύστερα από τη μέτρηση των ισοθερμοκρασιακών καμπυλών προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου, το πορώδες μπορεί να εξεταστεί περαιτέρω με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), αφού ο καταλύτης επικαλυφθεί με λεπτό στρώμα χρυσού. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει τη μέτρηση της διαμέτρου των σωματιδίων και την απεικόνιση του πορώδους του όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα



Εικόνα 9-3: Αποτελέσματα SEM για α) CaO του εμπορίου και β) ενεργοποιημένου CaO . (Ying Tang, 2011)

Το εμπορικό CaO αποτελείται από συσσωματώματα, ενώ το ενεργοποιημένο CaO αποτελείται από λεπτόκοκκα σωματίδια. Η μορφολογία συνδέεται συνήθως με υψηλότερες καταλυτικές ιδιότητες. (Ying Tang, 2011)

9.8. Στοιχειακή ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση του καταλύτη είναι μπορεί να επιτευχθεί μέσω διάλυσης του στερεού καταλύτη σε κατάλληλο διαλύτη και ανάλυση του δείγματος σε φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS).

Συνήθως όταν γίνεται σύνθεση CaO από κελύφη αυγών ή οστρακοειδών η πρώτη ύλη και το αποτέλεσμα της πύρωσης αναλύονται στοιχειακά προκειμένου να διαπιστωθεί αν έχει υπάρξει

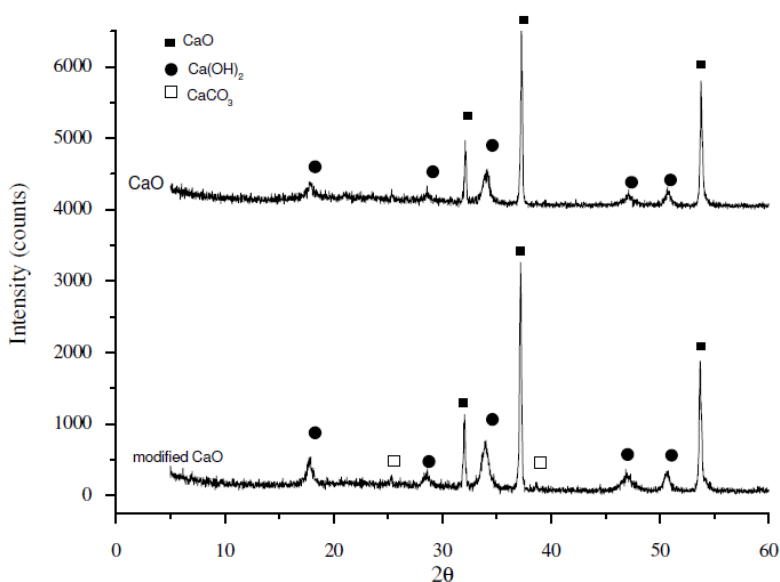
κάποια μετατροπή. Για τέτοιου είδους αναλύσεις επιλέγονται ως στοιχεία ανάλυσης ο άνθρακας, το οξυγόνο, το άζωτο, το υδρογόνο, το μαγνήσιο και το θείο. (W.T. Tsai et al., 2006)

9.9. Περίθλαση ακτινών Χ- XRD

Μία από τις βασικότερες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών ουσιών είναι η μέθοδος της περίθλασης ακτινών - χ (XRD). Οι ακτίνες Χ συνίστανται από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος μεταξύ 10^{-7} και 10^{-9} cm. Παράγονται όταν ηλεκτρόνια που προσπίπτουν με μεγάλη ταχύτητα σε μια μεταλλική επιφάνεια ή στόχο που καλείται και αντικάθοδος. Είναι αποτέλεσμα του ποσού της ενέργειας που απελευθερώνεται όταν τα ηλεκτρόνια των ατόμων του μετάλλου διεγείρονται, μεταβαίνοντας εκτός των κανονικών τροχιών τους από τα προσπίπτοντα σωματίδια. Το μήκος κύματος των ακτινών που παράγονται κατ' αυτόν τον τρόπο είναι συνάρτηση του υλικού που συνιστά τον στόχο (D.L. Trimm, 1980).

Όταν παράλληλη δέσμη φωτός ή ακτινών-χ περνούν διαμέσου ενός λεπτού δικτυώματος (πλέγματος) κάθε στοιχείο (γραμμή) του δικτυώματος γίνεται το κέντρο επανεκπομπής ενός κύματος με 'σφαιρικό μέτωπο'. Καθώς τα μέτωπα αυτά "διασχίζουν" το ένα το άλλο, παράγονται περιοχές σκοτεινότητας και φωτεινότητας που εξαρτώνται από την σχέση των φάσεων των συμβαλλόντων ακτινών. Αυτό είναι γνωστό ως φάσμα περίθλασης. Αυτά τα φάσματα παράγονται μόνο εάν η απόσταση των στοιχείων του πλέγματος είναι του ίδιου μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Γενικά στις κρυσταλλικές ουσίες οι αποστάσεις μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων αντιστοιχούν στο μέγεθος του μήκους κύματος των ακτινών-χ. Έτσι μπορούν να παραχθούν χαρακτηριστικά φάσματα των ουσιών με τα οποία μπορεί να χαρακτηριστεί η δομή τους.

Παρέχει πληροφορίες για τη δομή του καταλύτη. Ακολουθεί ένα διάγραμμα σύγκρισης ανάλυσης XRD για ένα δείγμα ενεργοποιημένου CaO και ένα δείγμα εμπορικού CaO.



Διάγραμμα 9-1: Αποτελέσματα ανάλυσης XRD σε εμπορικό και ενεργοποιημένο (modified) CaO. (Ying Tang, 2011)

Μικρές διαθλάσεις στις γωνίες 17.9, 28.6, 34.1, 46.9 και 50.7 αποδίδονται στην ύπαρξη $\text{Ca}(\text{OH})_2$, πράγμα που δείχνει η επιμόλυνση με υγρασία του φρέσκου CaO δεν μπορεί να αποφευχθεί κατά τη διάρκεια της ενεργοποίησης του καταλύτη. Η κορυφή στις γωνίες 29.2 και 38.9 αποδόθηκε σε αντανάκλαση του CaCO_3 λόγω της έκθεσης του φρέσκου CaO στον αέρα. Συγκρίνοντας την κύρια

περιοχή κορυφών για το CaO του εμπορίου, με τις αντίστοιχες κορυφές για το ενεργοποιημένο CaO φαίνεται ότι για το CaO του εμπορίου οι διαθλώμενες κορυφές είναι ελαφρώς λιγότερο έντονες. Η μικρότερη αυτή ένταση στις κορυφές δηλώνει καλύτερη κρυσταλλικότητα του εμπορικού CaO έναντι του ενεργοποιημένου. (Ying Tang, 2011)

10. ANNEX 3: Θεωρητικό υπόβαθρο για στατιστικό μοντέλο ανάλυσης πειραματικών αποτελεσμάτων

10.1. Στατιστική ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων

Όταν είναι διαθέσιμα περισσότερα από 3 δείγματα η διαδικασία σύγκρισης ανά δύο γίνεται κοπιαστική. Επιπρόσθετα, αυξάνεται η πιθανότητα απόρριψης τουλάχιστον μίας αρχικής υπόθεσης, ενώ τελικά μπορεί να είναι σωστή. Για το λόγο αυτό απαιτείται σφαιρική αντιμετώπιση του προβλήματος (Σ. ΚΟΥΝΙΑ κ.α., 2001). Επομένως επιλέγεται ένα στοχαστικό μοντέλο με σκοπό τη σύνδεση της παρατήρησης (response) που σε αυτή την περίπτωση είναι το ιξώδες (ή η απόδοση των αιθυλεστέρων (yield %)) και των 3 ανεξαρτήτων μεταβλητών που περιγράφονται προηγουμένως. Συγκεκριμένα επιλέγεται να ορισθεί :

- I. X_1 : η γραμμομοριακή αναλογία αιθανόλης: λαδιού (*mol/mol*).
- II. X_2 : η % κατά βάρος αναλογία καταλύτη ως προς το λάδι (% *wt*).
- III. X_3 : ο χρόνος (*hours*).

Εφαρμόζεται πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση, η οποία προκύπτει με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων (least square methods) για τον υπολογισμό της απόκρισης του συστήματος (response surface) μέσω της ακόλουθης εξίσωσης:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} \cdot x_i^2 \quad (17)$$

- I. Y : ιξώδες (cSt) (θα μπορούσε να είναι απόδοση FAEE (%)).
- II. n : είναι ο αριθμός των παραμέτρων, 3 για την περίπτωση αυτή.
- III. β_0 : σημείο τομής (intercept term).
- IV. β_i : γραμμικός συντελεστής (linear coefficient).
- V. β_{ij} : συντελεστή αλληλεπίδρασης (interactive coefficient).
- VI. β_{ii} : συντελεστής 2^{ου} βαθμού (quadratic coefficient).
- VII. x_i : οι ανεξάρτητες μεταβλητές που αναγράφονται προηγουμένως.

Όπως γίνεται αντιληπτό η εξίσωση αυτή καθορίζει την καμπυλότητα και μελετά την αλληλεπίδραση μεταξύ των σχεδιαστικών παραγόντων με σκοπό τη βελτιστοποίηση της εξαρτημένης μεταβλητής (N. Sh. El-Gendy, 2014). Για τον υπολογισμό των συντελεστών παλινδρόμησης και την πρόβλεψη των τιμών της εξαρτημένης μεταβλητής πρέπει να ικανοποιούνται οι παρακάτω προϋποθέσεις (ΔΗΜΗΤΡΙΑΔΗΣ, 2010):

- **Γραμμικότητα των μεταβλητών:** Η γραμμικότητα της σχέσης μεταξύ εξαρτημένων και ανεξάρτητων μεταβλητών εκφράζει το βαθμό κατά τον οποίο η αλλαγή στις τιμές της εξαρτημένης μεταβλητής Y είναι σταθερή για τις διάφορες τιμές της ανεξάρτητης μεταβλητής.
- **Σταθερή διακύμανση των διαταρακτικών όρων-λαθών (error terms):** Η παρουσία άνισων διακυμάνσεων (ετεροσκεδαστικότητα) είναι μια από τις συνηθέστερες αποκλίσεις από τις υποθέσεις.

- **Ανεξαρτησία των διαταρακτικών όρων-λαθών (error terms):** Υποτίθεται ότι κάθε προβλεπόμενη τιμή είναι ανεξάρτητη. Δηλαδή η κάθε θεωρητική τιμή Y_i είναι ανεξάρτητη από κάθε άλλη προηγούμενη ή επόμενη.
- **Κανονικότητα της κατανομής του διαταρακτικού όρου:** Ίσως η συνηθέστερη απόκλιση από τις υποθέσεις είναι η μη κανονικότητα της εξαρτημένης μεταβλητής ή των ανεξάρτητων μεταβλητών ή και των δύο.

Για την αξιολόγηση του μοντέλου γραμμικής παλινδρόμησης γίνεται μια σειρά από ελέγχους, οι σημαντικότεροι από τους οποίους είναι :

10.1.1. 1^{ος} έλεγχος: Έλεγχος της σηματικότητας της τιμής F του πίνακα ANOVA (Analysis of Variance)

Η ανάλυση διασποράς (ANOVA) χρησιμοποιείται προκειμένου να επιβεβαιωθεί η υψηλή σημασία και το ποσοστό εμπιστοσύνης του παλινδρομικού μοντέλου (regression model). Με άλλα λόγια, η στατική ανάλυση ANOVA επιβεβαιώνει ότι οι 3 ανεξάρτητες μεταβλητές που επιλέχθηκαν, X_1, X_2, X_3 είναι υψίστης στατιστικής σημασίας, δηλαδή έχουν σημαντική επίδραση στην μεταβολή της εξαρτημένης μεταβλητής (ιζώδες ή απόδοση σε FAEE%) (Godlisten G. Kombe et al., 2013). Η στατιστική σημασία του στοχαστικού μοντέλου για k δείγματα υπολογίζεται μέσω του πίνακα της ανάλυσης διασποράς (ANOVA) της οποίας η γενική μορφή παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 10-1: Πίνακας ανάλυσης διασποράς (ANOVA). (Σ. ΚΟΥΝΙΑ κ.α., 2001)

Πηγή μεταβολής (source of variation)	Άθροισμα τετραγώνων (SS) (Sum of squares)	Βαθμοί ελευθερίας (Degrees of Freedom)	Μέση μεταβολή (Mean Square)	F-κατανομή (F-test)	P-value probability > F
Μεταβολή μεταξύ των δειγμάτων (παράγοντας)	$SSR = \sum_{i=1}^k (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	k	$MSR = \frac{SSR}{k}$	$F_a = \frac{MS_a}{\sigma^2}$	$F_a > F_{k,n-k-1,\alpha}$
Μεταβολή μέσα στο ίδιο το δείγμα (σφάλμα)	$SSE = \sum_{i,j} (y_i - \hat{y}_i)^2$	n-k-1	$\sigma^2 = \frac{MSE}{n-k-1} = \frac{SSE}{n-k-1}$		
Ολική	$SST = SSR + SSE$	n-1			

- \hat{y}_i : θεωρητικές τιμές.
- \bar{y} : μέση τιμή των εμπειρικών τιμών.
- k: το πλήθος των δειγμάτων.
- y_i : εμπειρικές τιμές i δείγματος.

Το άθροισμα των SSR είναι ενδεικτικό των διαφορών που οφείλονται στη γραμμική παλινδρόμηση και SSE είναι το άθροισμα των καταλοίπων- σφαλμάτων, δηλαδή των διαφορών μεταξύ εμπειρικών και θεωρητικών τιμών (ΔΗΜΗΤΡΙΑΔΗΣ, 2010). Η τιμή F συγκρίνεται με την τιμή της κατανομής F σε δεδομένο επίπεδο σημαντικότητας α και με k βαθμούς ελευθερίας στον αριθμητή και n-k-1 βαθμούς ελευθερίας στον παρονομαστή.

Για τη στατιστική ανάλυση και το σχεδιασμό της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Design-Expert 7.0. Για πολύ μικρή πιθανότητα $p - value < 0.0001$ υπάρχει μικρότερη από 0.01 % πιθανότητα για σφάλμα λόγω 'θορύβου'.

10.1.1.1. Θεώρημα F-κατανομής

Αν X_1, X_2 δύο τυχαίες ανεξάρτητες μεταβλητές που ακολουθούν κατανομή X^2 με ν_1, ν_2 βαθμούς ελευθερίας τότε η τυχαία μεταβλητή $Y = \frac{X_1/\nu_1}{X_2/\nu_2}$ ακολουθεί την F-κατανομή με ν_1, ν_2 βαθμούς ελευθερίας (Σ. ΚΟΥΝΙΑ κ.α., 2001). Κατά συνέπεια, σκοπός είναι να αποδειχθεί ότι όλα τα στοιχεία της 1^η στήλης του Πίνακα 10-1 ακολουθούν F-κατανομή και ότι τα περιθώρια σφάλματος είναι αμελητέα για το στατιστικό μοντέλο που επιλέχθηκε.

10.1.2. 2^{ος} έλεγχος: Καταλληλότητα του τετραγωνικού παλινδρομικού μοντέλου- R^2

Ο συντελεστής πολλαπλής συσχέτισης R^2 (determination coefficient) είναι ένα μέτρο σχέσης μεταξύ του Y και των X_1, X_2, \dots, X_k ανεξάρτητων μεταβλητών. Εκφράζει το ποσοστό της διακύμανσης της εξαρτημένης μεταβλητής, το οποίο ερμηνεύεται από τις ανεξάρτητες μεταβλητές. Κατά συνέπεια, είναι μια ένδειξη για την αξιοπιστία του μοντέλου που επιλέχθηκε.

Για τον υπολογισμό του συντελεστή R^2 απαιτείται η επίλυση των ακόλουθων εξισώσεων.

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (18)$$

Οι τιμές κυμαίνονται από 0 έως 1 και τιμές μεγαλύτερες του 0,5 θεωρούνται ικανοποιητικές. Για ασφαλέστερα συμπεράσματα, η τιμή που πρέπει να ελέγχεται σε σχέση με το μέγεθος του δείγματος, το επίπεδο σημαντικότητας και το πλήθος των ανεξάρτητων μεταβλητών. Επομένως ορίζεται ένας διορθωμένος συντελεστής προσδιορισμού (Adjusted R-square) με τιμές επίσης από 0 έως 1 που ορίζεται ως εξής :

$$\bar{R}^2 = 1 - (1 - R^2) \cdot \frac{n - 1}{n - k - 1} \quad (19)$$

Όπου k το πλήθος των ανεξάρτητων μεταβλητών και n το πλήθος των παρατηρήσεων.

10.1.3. 3^{ος} έλεγχος: Έλεγχος της σημαντικότητας του σταθερού όρου

Πρέπει να γίνει έλεγχος της σημαντικότητας και των συντελεστών παλινδρόμησης σε συγκεκριμένο και καθορισμένο επίπεδο σημαντικότητας, συνήθων $\alpha=5\%$. Η υπόθεση που ελέγχεται είναι αν οι συντελεστές είναι 0.

10.1.4. 4^{ος} έλεγχος: Έλεγχος αυτοσυσχέτισης (autocorrelation)

Με τη χρήση του δείκτη Durbin-Watson (τιμές από 0 έως 4) γίνεται ο έλεγχος της αυτοσυσχέτισης. Τιμές κοντά στο 2 δείχνουν ότι το φαινόμενο της αυτοσυσχέτισης δεν είναι έντονο.

10.1.5. 5^{ος} έλεγχος: Έλεγχος της συγραμμικότητας-πολυσυγγραμμικότητας

Ο έλεγχος αυτός γίνεται με τη χρήση δεικτών Tolerance (από 0 έως 1) και VIF (variance inflation factor) η τιμή του δείκτη VIF προκύπτει από τη σχέση :

$$VIF = 1/Tolerance$$

Ανεξάρτητες μεταβλητές με δείκτη VIF μεγαλύτερο του 10 συνίσταται να αποβάλλονται από το μοντέλο.

11. Βιβλιογραφία

1. **J. J. LANDER. 1951.** Experimental Heat Contents of SrO, BaO, CaO, BaCO, and SrCO, at High Temperatures. Dissociation Pressures of BaCO, and SrCO,. *Journal of the American Chemical Society*. BELL TELEPHONE LABORATORIES, 1951, Τόμ. 73, 5794-5797.
2. **J.T. Richardson. 1989.** *Principles of Catalyst Development in "Fundamental and Applied Catalysis" Series (MV Twigg, MS Spencer, Eds.)*. New York : Plenum Press, 1989.
3. **Σ. ΚΟΥΝΙΑ κ.α. 2001.** *ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ*. Θεσσαλονίκη : Εκδόσεις Χριστοδουλίδη, 2001.
4. **A. CORMA and S. IBORRA. 2006.** Optimization of Alkaline Earth Metal Oxide and Hydroxide Catalysts for Base-Catalyzed Reactions. [συγγρ. βιβλίου] B.C. GATES and H. KNO" ZINGER. *Advances in Catalysis*. 2006.
5. **A.P. Singh Chouhan, A.K. Sarma. 2011.** Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Elsevier. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, Τόμ. 15, 4378-4399.
6. **A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan. 2004.** Use of vegetable oils as I.C. engine fuels—A review. *Elsevier. Renewable energy*, 2004, Τόμ. 29, 727-742.
7. **Abderrahim Bouaid, Mercedes Martinez, Jose´ Aracil. 2006.** Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. *Elsevier. Fuel*, 2006, Τόμ. 86, 2596-2602.
8. **Amela Ajanovic. 2010.** Biofuels versus food production: Does biofuels production increase food prices? *Energy. Elsevier*, 2010, Τόμ. 33, 2070-2076.
9. **Andréia F. Zanette et al. 2011.** Screening, optimization and kinetics of *Jatropha curcas* oil transesterification with heterogeneous catalysts. *Elsevier. Renewable Energy*, 2011, Τόμ. 26, 726-731.
10. **Berk, Zeki. 1993.** *Technologie De Production De Farines Alimentaires Et De Produits Protéiques Issus Du Soja*. s.l. : Food & Agriculture Org., 1993.
11. **C. Panoutsou . 2004.** *Strategic analysis for the future implementation of energy crops*. Rome : 2nd World Biomass Conference in Rome, 2004.
12. **D.L. Trimm. 1980.** Design of Industrial Catalysts. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 1980.
13. **David G.B. Boocock, Samir K. Konar, V. Mao, C. Lee, Sonia Buligan. 1998.** Fast Formation of High-Purity Methyl Esters from Vegetable Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1998, Τόμ. 75, 1167-1172.
14. **ELOT EN14214.** *Liquid petroleum products—fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications requirements and test methods*. Greece : Hellenic Organization for Standardization.
15. **Emilio Font de Mora, César Torres, Antonio Valero. 2015.** Thermo-economic Analysis of Biodiesel Production from Used Cooking Oils. *Sustainability*. 2015, Τόμ. 7, 6321-6335.

16. **Ernesto C. Zuleta, Luis A. Rios, Pedro N. Benjumea. 2012.** Oxidative stability and cold flow behavior of palm, sacha-inchi, jatropha and castor oil biodiesel blends. *Fuel Processing Technology*. Elsevier, 2012, Τόμ. 102, 96–101.
17. **Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J. 1997.** *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim : VCH, 1997.
18. **European Biodiesel Board. 2004.** European Biodiesel Board. *Biodiesel Production Statistics*. [Ηλεκτρονικό] 2004. [Παραπομπή: 14 April 2017.] <http://www.ebb.eu.org/>.
19. **Fogler, H. Scott. 2009.** *Μηχανική χημικών αντιδράσεων και σχεδιασμός αντιδραστήρων*. s.l. : ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ, 2009.
20. **G. Anastopoulos, G. S. Dodos, S. Kalligeros, F. Zannikos. 2013.** Biodiesel Production by Ethanolysis of Various Vegetable Oils Using Calcium Ethoxide as a Solid Base Catalyst. *International Journal of Green Energy*. 2013, Τόμ. 10, 468-481.
21. **George Anastopoulos, Ypatia Zannikou, Stamoulis Stournas, Stamatis Kalligeros. 2009.** Transesterification of Vegetable Oils with Ethanol and Characterization of the Key Fuel Properties of Ethyl Esters. *Energies*. Elsevier, 2009, Τόμ. 2, 362-376.
22. **Gerhard Knothe, Jon Van Gerpen, Jürgen Krahl. 2005.** *The Biodiesel Handbook*. Champaign, Illinois : AOCS Press, 2005.
23. **Godlisten G. Kombe et al. 2013.** Low Temperature Glycerolysis as a High FFA Pre-Treatment Method for Biodiesel Production. *Scientific Research*. Advances in Chemical Engineering and Science, 2013, Τόμ. 3, 248-254.
24. **H. Nouredini, D. Harkey, V. Medikonduru. 1998.** A continuous process for the conversion of vegetable oils into methylesters of fatty acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1998, Τόμ. 75, 1775-1783.
25. **H.C. Ong, T.M.I. Mahlia, H.H. Masjuki, R.S. Norhasyima. 2011.** Comparison of palm oil, Jatropha curcas and Calophyllum inophyllum for biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 2011, Τόμ. 15, 3501–3515.
26. **H.D. Belitz, W. Grosh, P.Schieberle. 2009.** 3rd Chapter: Lipids. *Food Chemistry*. s.l. : Springer, 2009.
27. **Hajime Kabashima, Tomokazu Katou, Hideshi Hattori. 2001.** Conjugate addition of methanol to 3-buten-2-one over solid base catalysts. *Elsevier*. Applied Catalysis A: General, 2001, Τόμ. 214, 121–124.
28. **Hamayoon Khan et al. 2009.** Water Adsorption and Surface Acidity of Nano-Ball Allophane as Affected by Heat Treatment. *Science Alert*. [Ηλεκτρονικό] 2009. [Παραπομπή: 20 Απριλίου 2017.] <http://scialert.net/fulltext/?doi=jest.2009.22.30>.
29. **Hegedus, L. 1987.** *Catalyst Design – Progress and Perspectives*. New York : J. Wiley, 1987.
30. **Hideshi Hattori. 2004.** Solid base catalysts: generation, characterization, and catalytic behavior of basic sites. *Journal of the Japan Petroleum Institute*. 2004, Τόμ. 47, 67-81.

31. **J.M. Encinar, J.F. González, A. Rodríguez-Reinares. 2007.** Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology*. Elsevier, 2007, Τόμ. 88, 513–522.
32. **J.M. Encinar, J.F. Gonzalez, J.J. Rodriguez and A. Tejedor. 2002.** Biodiesel production from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oil ethanol. *Energy Fuels*. American Chemical Society, 2002, Τόμ. 16, 443-450.
33. **John Hicks. 1971.** *COMPREHENSIVE CHEMISTRY*. s.l. : THE MACMILLAN PRESS LTD, 1971. 2nd edition.
34. **John McMurry. 2012.** Βιομόρια: ΛΙΠΙΔΙΑ. [συγγρ. βιβλίου] John McMurry. *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*. ΗΡΑΚΛΕΙΟ : ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΡΗΤΗΣ, 2012.
35. **L. Kallivroussis, A. Natsis, G. Papadakis. 2002.** The Energy Balance of Sunflower Production for Biodiesel in Greece. *Biosystems Engineering*. Elsevier Science Ltd, 2002, Τόμ. 81, 347–354.
36. **L.C. Meher, D. Vidya Sagar, S.N. Naik. 2006.** Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Elsevier*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006, Τόμ. 10, 248–268.
37. **L.E. Rincón, J.J. Jaramillo, C.A. Cardona. 2014.** Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: An environmental and techno-economic evaluation. *Elsevier*. Renewable Energy, 2014, Τόμ. 69, 479-487.
38. **Lee, Y. H. Taufiq-Yap and H. V. 2013.** Higher Grade Biodiesel Production by Using Solid Heterogeneous Catalysts. [συγγρ. βιβλίου] Soh Kheang Loh et al. *Advances in Biofuels*. s.l. : Springer US, 2013.
39. **Luis Carlos ALONSO ARNEDO . 1999.** Brassica carinata: “The outset of a new crop for biomass and industrial non-food. *CORDIS, European Commission's primary portal for results of EU-funded research projects*. [Ηλεκτρονικό] 1999. [Παραπομπή: 14 April 2017.] http://cordis.europa.eu/project/rcn/37448_en.html.
40. **M. Canakci, J. Van Gerpen. 2001.** BIODIESEL PRODUCTION FROM OILS AND FATS WITH HIGH FREE FATTY ACIDS. *TRANSACTIONS OF THE ASAE*. s.l. : American Society of Agricultural Engineers, 2001.
41. **M. Martín-Polvillo, G. Márquez-Ruiz, M.C. Dobarganes. 2004.** Oxidative Stability of Sunflower Oils Differing in Unsaturation Degree During Long-Term Storage at Room Temperature. *AOCS Press*. JAOCS, 2004, Τόμ. 81, 578-583.
42. **M. Monfreda, L. Gobbi, A. Grippa. 2014.** Blends of olive oil and seeds oils: characterization and olive oil quantification using fatty acids composition and chemometric tools. *Food Chemistry*. Elsevier, 2014, Τόμ. 145, 584-592.
43. **M.J. O'Neil. 2013.** *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Cambridge. s.l. : UK: Royal Society of Chemistry, 2013. 294.
44. **M.M. Gui, K.T. Lee , S. Bhatia. 2008.** Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Elsevier*. Energy, 2008, Τόμ. 33, 1646– 1653.

45. **Man Kee Lam, Keat Teong Lee, Abdul Rahman Mohamed. 2010.** Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Elsevier. Biotechnology Advances*, 2010, Τόμ. 28, 500–518.
46. **Maria Anez-Lingerfelt . 2009.** Coalescing Technology for Liquid/Liquid Separations. *Biodiesel Magazine*. 2009, Τόμ. 9, 1-4.
47. **Masato Kouzu et al. 2008.** Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Elsevier. Fuel*, 2008, Τόμ. 87, 2798–2806.
48. **Masato Kouzu, Jyu-suke Hidaka. 2012.** Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. *Elsevier. Fuel*, 2012, Τόμ. 93, 1-12.
49. **Masoud Zabeti, Wan Mohd Ashri Wan Daud, Mohamed Kheireddine Aroua. 2009.** Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Elsevier. Fuel Processing Technology*, 2009, Τόμ. 90, 770–777.
50. **Massimo Cardone, Marco Mazzoncini, Stefano Menini, Vittorio Rocco, Adolfo Senatore, Maurizia Seggiani and Sandra Vitolo. 2003.** Brassica carinata as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: agronomic evaluation, fuel production by transesterification and characterization. *Biomass and Bioenergy*. Pergamon, 2003, Τόμ. 25, 623 – 636.
51. **N. Sh. El-Gendy, S. S. Abu Amr, H. Abdul Aziz. 2014.** The Optimization of Biodiesel Production from Waste Frying Sunflower Oil Using a Heterogenous Catalyst. *Taylor & Francis. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2014, Τόμ. 36, 1615-1625.
52. **Nanjing Zhong et al. 2010.** Production of diacylglycerols through low-temperature chemical glycerolysis. *Elsevier. Food chemistry*, 2010, Τόμ. 122, 228-232.
53. **Olivera S. Stamenkovic´, Ana V. Velic´kovic´, Vlada B. Veljkovic. 2011.** The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. *Elsevier. Fuel*, 2011, Τόμ. 90, 3141–3155.
54. **P. Venturi, G. Venturi. 2003.** Analysis of energy comparison for crops in European agricultural systems. *Biomass and Bioenergy*. Pergamon, 2003, Τόμ. 25, 235 – 255.
55. **P.N. Giannelos, F. Zannikos, S.Stournas, E. Lois, G. Anastopoulos. 2002.** Tobacco seed oil as an alternative diesel fuel: physical and chemical properties. *Industrial Crops and Products*. Elsevier, 2002, Τόμ. 16, 1–9.
56. **Peng-Lim Boey, Gaanty Pragas Maniam, Shafida Abd Hamid. 2013.** Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review. *Elsevier. Chemical Engineering Journal*, 2013, Τόμ. 168, 15–22.
57. **Penjit Srinophakun et al. 2011.** *Integrated Research on Jatropha curcas Plantation Management*. Sweden : World Renewable Energy Congress, 2011.
58. **Rachid Slimani, Imane El Ouahabi, Ferid Abidi. 2013.** Calcined eggshells as a new biosorbent to remove basic dye from aqueous solutions: Thermodynamics, kinetics,

- isotherms and error analysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2013, Τόμ. 45, 1578-1587.
59. **Ravindra Pogaku, Rosalam Hj. Sarbatly. 2013.** *Advances in Biofuels*. s.l. : Springer, 2013.
60. **Rodolfo Zanella et al. 2004.** Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea. *Elsevier. Journal of Catalysis*, 2004, Τόμ. 222, 357–367.
61. **Sanjib Kumar Karmee, Raffel Dharma Patria, Carol Sze Ki Lin. 2015.** Techno-Economic Evaluation of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil—A Case Study of Hong Kong. *International Journal of Molecular Sciences*. Int. J. Mol. Sci., 2015, Τόμ. 16, 4362-4371.
62. **Somporn Pleanjai, Shabbir H. Gheewala. 2009.** Full chain energy analysis of biodiesel production from palm oil in Thailand. *Applied Energy*. Elsevier, 2009, Τόμ. 86, 209–214.
63. **Susanne Retka Schill. 2009.** SRI Consulting reviews Catilin technology. *Biodiesel Magazine*. [Ηλεκτρονικό] 14 Οκτωβρίου 2009. [Παραπομπή: 15 Απριλίου 2017.] <http://www.biodieselmagazine.com/articles/3829/sri-consulting-reviews-catilin-technology/>.
64. **Tricanter Flottweg. 2014.** Le décanteur centrifuge polyvalent de haute qualité, ‘L’expertise de la séparation trois phases. *Technology Flottweg Separation*. 2014.
65. **U.S. Energy Information Administration. 2012.** E85 BIOETHANOL: Powering the Future. [Ηλεκτρονικό] 2012. [Παραπομπή: 20 06 2017.] <http://e85bioethanol.com/2010/02/15/210-ft-az-e85/>.
66. **V. Lychnaras, S. Kalligeros, N. Liapis, Y. Panoulas, C. Panoutsou, A. Nicolaou, G. Karavalakis, E. Lois and S. Stournas. 2004.** *Implementation and evaluation of the first biodiesel chain in Greece*. Rome : 2nd World Biomass Conference, 2004.
67. **V. Makareviciene, P. Janulis. 2003.** Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester. *Pergamon. Renewable Energy*, 2003, Τόμ. 28, 2395–2403.
68. **Vijai Kumar Gupta, Maria G. Tuohy. 2013.** *Biofuel Technologies: Recent Developments*. s.l. : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
69. **W.T. Tsai et al. 2006.** Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Elsevier. Bioresource Technology*, 2006, Τόμ. 97, 488-493.
70. **Y. Zhang et al. 2003.** Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Elsevier. Bioresource Technology*, 2003, Τόμ. 89, 1–16.
71. **Yaohui Feng, Aiqing Zhang, Jianxin L, Benqiao He. 2011.** A continuous process for biodiesel production in a fixed bed reactor packed with cationexchange resin as heterogeneous catalyst. *Elsevier. Bioresource Technology*, 2011, Τόμ. 102, 3607–3609.
72. **Yie Hua Tan et al. 2015.** Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalystfor biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance. *Applied Energy*. 160, 2015.

73. **Ying Tang, Gang Chen, Jie Zhang, Yong Lu. 2011.** HIGHLY ACTIVE CaO FOR THE TRANSESTERIFICATION TO BIODIESEL PRODUCTION FROM RAPESEED OIL. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*. 2011, Τόμ. 25, 37-42.
74. **Ziyauddin S. Qureshi, Krishna M. Deshmukh, Pawan J. Tambade, Bhalchandra M. Bhanage. 2010.** Amberlyst-15 in ionic liquid: an efficient and recyclable reagent for the benzylation and hydroalkylation of b-dicarbonyl compounds. *Elsevier. Tetrahedron Letters*, 2010, Τόμ. 51, 724–729.
75. **Γ. Καραβαλάκης, Σ. Στούρνας, Δ. Καρώνης, Φ. Ζαννίκος, Α. Αναστασάκος. 2005.** Αξιολόγηση Γεωργικών Πρώτων Υλών για την Παραγωγή Βιοντίζελ στον Ελλαδικό Χώρο. s.l. : 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Βιοκαυσίμων, 2005.
76. **Δ. Καρώνης, Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος. 2013.** Παραγωγή Βιοντίζελ 1ης και 2ης Γενιάς, Αναπτυξιακή και Τεχνολογική Προοπτική. s.l. : Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών ΕΜΠ, 2013.
77. **ΔΗΜΗΤΡΙΑΔΗΣ, ΕΥΣΤΑΘΙΟΣ. 2010.** ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΕ SPSS 17.0 ΚΑΙ LISRAEL 8.7. s.l. : ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΡΙΤΙΚΗ ΑΕ, 2010.
78. **Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, Δ. Καρώνης. 2014.** ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ. ΑΘΗΝΑ : ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ, 2014.
79. **ΕΣΥΕ. 2002.** Εθνική Στατιστική Υπηρεσία Ελλάδας (ΕΣΥΕ). Αθήνα : s.n., 2002.
80. **ΚΑΠΕ. 2004.** Ενεργειακές Καλλιέργειες για την Παραγωγή Υγρών και Στερεών Βιοκαυσίμων στην Ελλάδα – Οδηγίες για την ανάπτυξη μιας αειφόρου βιομηχανίας. 2004.
81. **ΟΙ ΠΡΩΤΟΠΟΡΟΙ ΤΩΝ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ. ΓΙΩΡΓΟΣ ΠΟΥΛΕΡΕΣ. 2006.** ΕΛΛΗΝΟΒΡΕΤΑΝΙΚΑ ΝΕΑ, s.l. : ΤΑ ΝΕΑ, 2006.
82. **ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΜΕΣΩ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΥΟ ΣΤΑΔΙΩΝ. Δέσποινα Χείλαρη, Δημήτριος Καρώνης. 2013.** Αθήνα : 9ο ΠΕΣΧΜ, 2013.