

Abstract

Due to the recent interest in global warming and the lack of conventional fuels, such as diesel, many countries throughout the world have set barriers in toxic exhaust emissions. In the same time, the use of renewable, clean, energy resources that can replace the conventional fuels is yet essential.

A fuel that can be produced from plant oils and vegetable oils is biodiesel. Biodiesel is a mixture of fatty acid esters that has similar properties to common diesel and can be used as a substitute or an additive in common fuels. Moreover, biodiesel is less toxic than common diesel and can be friendlier to the environment. The growing price of diesel is making biodiesel an increasingly advantageous solution.

In the present thesis, biodiesel is produced from sunflower oil and used frying oil, using solid catalysts and methanol. Apart from the type of feed oil, the changing concentration of the catalysts and the different actuating substances that were used for the production of the catalysts, were factors that lead us into producing eight different biodiesel samples that were afterwards examined for their physicochemical properties. All of the produced biodiesel samples were evaluated according to EN14214 standards for fatty acid methyl esters (FAME).

The whole project took place in the ‘Laboratory of Fuel Technology and Lubricants’ of the ‘Synthesis and Development of Industrial Processes Sector’ of the ‘Chemical Engineering Faculty’ at the ‘National Technical University of Athens’ from February to September 2010.



ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Εισαγωγή

Η ατμοσφαιρική ρύπανση, η ενεργειακή ασφάλεια, η μικρή ποσότητα των ενεργειακών αποθεμάτων και οι αυξημένες τιμές των συμβατικών καυσίμων είναι μερικοί από τους σημαντικότερους προβληματισμούς της σύγχρονης εποχής που αφορούν στο ενεργειακό μέλλον της παγκόσμιας κοινότητας. Σημαντικότερος αυτών θεωρείται η μείωση των παγκόσμιων αποθεμάτων πετρελαίου, δεδομένου ότι οι ενεργειακές ανάγκες των περισσότερων χωρών αυξάνονται παράλληλα με τη βιομηχανική και τη βιοτική τους ανάπτυξη που στηρίζεται κατά βάση στο πετρέλαιο. Απαιτείται λοιπόν σταδιακή αντικατάσταση των παραδοσιακών καυσίμων από νέες μορφές ενέργειας, οπότε λύση στους παραπάνω προβληματισμούς θα δώσει η χρήση των εναλλακτικών καυσίμων.

Ένα εμπορικό προϊόν, παραπλήσιο και άρα υποκατάστατο του συμβατικού ντήζελ, είναι το βιοντήζελ, ένα υγρό και καθαρό βιοκαύσιμο που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (βιομάζα). Εκτός από το γεγονός ότι πλεονεκτεί ως ανανεώσιμο καύσιμο, το βιοντήζελ, λόγω του οξυγόνου που περιέχει (περίπου 10 %), όταν χρησιμοποιείται είτε ως αμιγές καύσιμο είτε αναμεμιγμένο με συμβατικό ντήζελ έχει θετική επίδραση στις εκπομπές καυσαερίων σε σχέση με το πετρελαϊκό ντήζελ, με το οποίο έχει παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις έχει και καλύτερα χαρακτηριστικά από αυτό (όπως μεγαλύτερο σημείο ανάφλεξης, μικρότερη ποσότητα θείου αλλά μεγαλύτερη λιπαντική ικανότητα λόγω του περιεχόμενου οξυγόνου, μεγαλύτερο αριθμό κετανίου). Έτσι, σε αντίθεση με το πετρελαϊκό ντήζελ (και γενικότερα με τα ορυκτά καύσιμα) το βιοντήζελ είναι ένα καθαρό, μη τοξικό, βιοδιασπώμενο καύσιμο, δεν περιέχει αρωματικές ενώσεις, έχει πολύ χαμηλές εκπομπές SOx, σωματιδιακού καπνού, αιθάλης (υπόλειμμα άκαυστου καυσίμου και άνθρακα) και CO, δεν αυξάνει ή αυξάνει λίγο τις εκπομπές NOx {17,18}, ενώ συμβάλλει αποτελεσματικά στη μείωση των αερίων του θερμοκηπίου (π.χ. CO₂), αφού προέρχεται από βιολογικές πηγές. Τέλος, η παραγωγή του βιοντήζελ ενισχύει σημαντικά την παγκόσμια οικονομία στα πλαίσια της εξάντλησης των πετρελαϊκών πόρων.

2. Πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ

Το βιοντήζελ μπορεί να παρασκευαστεί από οποιοδήποτε φυτικό ή ζωικό προϊόν που με τις κατάλληλες διεργασίες θα δώσει έλαιο ή λίπος. Αυτό σημαίνει μια πληθώρα από πρώτες ύλες που πρακτικά όμως δεν είναι κατάλληλες για την παραγωγή ελαίων. Τα κριτήρια για την καταλληλότητα ενός προϊόντος είναι τα παρακάτω:

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

2.1. Διαθεσιμότητα πρώτων υλών

2.1.1. Ενεργειακά φυτά

Η ελαιοκράμβη (*Brassica napus*), αποτελεί τη ναυαρχίδα των ενεργειακών φυτών στην Ευρώπη, ευδοκίμει σε εύκρατο κλίμα και κυρίως παράγεται στην Κίνα, Γαλλία, Καναδά, Ινδία και Γερμανία. Είναι η κύρια επιλογή της Γερμανίας αφού καλλιεργείται σε ένα εκατομμύριο εκτάρια, δηλαδή στο 8.3% της διαθέσιμης γης. Στην Κεντρική Ευρώπη έχει την υψηλότερη απόδοση για βιομηχανική παραγωγή. Το κάθε εκτάριο αποδίδει 2-4 τόνους και το περιεχόμενο έλαιο κυμαίνεται από 40% μέχρι 50% που αποδίδει 900-1700 λίτρα μεθυλεστέρες κραμβελαίου. Η canola είναι ένα είδος ελαιοκράμβης. Σε σχέση με το εργοστασιακό κραμβέλαιο η canola παράγει εδώδιμο έλαιο και καλής ποιότητας πρωτεϊνική πίτα για ζωοτροφή. {22}

Η *Brassica carinata* L. Braun είναι φυτό αιθιοπικής προέλευσης, με μεγάλη επιφάνεια φύλλων, συγγενές της ελαιοκράμβης (*Brassica napus* L.). Παρουσιάζει πολύ καλή προσαρμοστικότητα στις μεσογειακές εδαφοκλιματικές συνθήκες. Η *Brassica napus* L. είναι πρώιμη, κυρίως διαδεδομένη στα εύκρατα δροσερά κλίματα. Υπάρχει σε δύο τύπους καλλιέργειας, τη χειμερινή και την ανοιξιάτικη. {15}

Πρόσφατα, η Ισπανία, η Ελλάδα και η Ιταλία, χώρες όπου επικρατούν ημιξηρικές κλιματικές συνθήκες, δείχνουν μεγάλο ενδιαφέρον για την εκμετάλλευση του φυτού για ενεργειακούς σκοπούς (παραγωγή βιοελαίου – βιοντήζελ και στερεών βιοκαυσίμων). Εξετάζονται δύο κατηγορίες ποικιλιών:

- για παραγωγή βιομάζας, και
- για παραγωγή βιοελαίου.

Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι η *Brassica carinata* παρουσιάζει αγρονομικά χαρακτηριστικά που τη καθιστούν καλή εναλλακτική λύση έναντι των χειμερινών σιτηρών, στις μεσογειακές χώρες. Συγκεκριμένα:

- έχει καλά ανεπτυγμένο ριζικό σύστημα και είναι πολύ ανθεκτικό σε ξηρικές και ημιξηρικές συνθήκες.
- Είναι ιδιαίτερα ανθεκτική στις κυριότερες ασθένειες των άλλων ειδών του γένους της *Brassica*.
- παρουσιάζει χαμηλές απαιτήσεις σε λίπανση.

Τα τελευταία έτη, διεξάγονται πειράματα σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας, σχετικά με τη προσαρμοστικότητα και τις αποδόσεις (σε βιομάζα και βιοέλαιο) διαφόρων ποικιλιών *B. carinata*.

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

Το βαμβάκι (*Gossypium L. spec.*) έχει 20% περιεκτικότητα σε έλαιο και εξαιτίας του χαμηλού αριθμού ιωδίου (103 – 116) θεωρείται από τα πιο κατάλληλα για την παραγωγή βιοντήζελ. Καλλιεργείται στην Ινδία, Πακιστάν, Κίνα και Βραζιλία και κατέχει την τέταρτη θέση (από πλευράς σοδειάς) μετά τη σόγια, το φοινικέλαιο και την κράμβη.

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

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

Το φοινικέλαιο (*Elaeis guineensis*) έχει τη μεγαλύτερη απόδοση. Στη Μαλαισία αποδίδει πάνω από επτά τόνους/εκτάριο και 1.25 τόνους επιπλέον από την κατεργασία των σπόρων. Ευδοκιμεί στις τροπικές ζώνες του Ειρηνικού Ωκεανού και στην αφρικανική τροπική ζώνη. {23}

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

Στις τροπικές χώρες το Euphorbiaceae *Jatropha curcas* L. φαίνεται να είναι ένα πολλά υποσχόμενο ενεργειακό φυτό. Οι σπόροι του δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για άλλους σκοπούς λόγω ύπαρξης πολλών δηλητηριωδών συστατικών.

Η *Jatropha curcas* L. είναι ένα δασύ δέντρο, που φτάνει το ύψος των οκτώ μέτρων. Ο κορμός είναι χυμώδης. Ανάλογα το είδος, τα φύλλα είναι σε σχήμα οβάλ ή πλατιά. Οι ρίζες του αποτελούνται από 3-4 οριζόντιες και μια κατακόρυφη που φτάνει το βάθος των 5 μέτρων. Η απαίτηση σε έδαφος και κλίμα διαφέρει ανάλογα με την προέλευση των δέντρων. Η *Jatropha curcas* L. μεγαλώνει μεταξύ 250-300 mm ετήσιας βροχόπτωσης και απαντάται από το επίπεδο της θάλασσας μέχρι και 1800m υψόμετρο. Αναπτύσσεται σε όλα τα εδάφη εκτός από τα vertisols, παρόλο που ελαφρά αμμώδη εδάφη προτιμώνται. Λόγω της μεγάλης παραγωγής βιομάζας, τα δέντρα έχουν μεγάλη απαίτηση σε άζωτο και φώσφορο. Η ωρίμανση των καρπών κρατάει 45-50 μέρες, μέχρι την αλλαγή του χρώματος από πράσινο σε κίτρινο και τότε είναι έτοιμοι για συγκομιδή.

Καθώς το έλαιο που προέρχεται από τη *Jatropha curcas* L. δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για εδωδιμους σκοπούς χωρίς αποτοξικοποίηση, η χρήση του ως πηγή ενέργειας για παραγωγή καυσίμων φαίνεται πολύ ελκυστική. Εκτός από την παραγωγή σαπουνιών, το έλαιο χρησιμοποιούνταν και ως φωτιστικό καύσιμο. Στη Μαδαγασκάρη, στο Πράσινο Ακρωτήριο (Cape Verde) και στο Μπενίν, το έλαιο της *Jatropha curcas* L. χρησιμοποιούνταν ως υποκατάστατο καύσιμο ντήζελ κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου πολέμου.

Τα 1000 εκτάρια φυτείας *Jatropha curcas* L. έδωσαν τα ακόλουθα προϊόντα: 1500-1700 τόνους βιοντήζελ, 1600 τόνους ζωοτροφής (μετά την αποτοξικοποίηση του προϊόντος) και 144 τόνους γλυκερίνης. Το κομπόστ από τον πολτό των καρπών μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα και με καύση της φλούδας των σπόρων μπορούμε να το χρησιμοποιήσουμε για θέρμανση.

2.1.2. Χρησιμοποιημένα έλαια και ζωικά λίπη

Σε αυτή την κατηγορία συγκαταλέγεται ίσως το πιο υποσχόμενο είδος ελαίων για τη φθινή παραγωγή βιοντήζελ: τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά και τηγανισμένα έλαια. Εκτός από τη χαμηλή τους τιμή, η παραγωγή βιοντήζελ είναι η διέξοδος για τη μη απόρριψή τους σε χωματερές ή βιολογικούς καθαρισμούς και επομένως την προστασία του περιβάλλοντος. {10}

Στην ίδια κατηγορία εντάσσονται και τα ζωικά λίπη. Στην Ιρλανδία όπου έχει λάβει χώρα το μεγαλύτερο μέρος της ερευνητικής προσπάθειας, το μίγμα που χρησιμοποιείται αποτελείται από λίπος προερχόμενο κατά 70% από αγελάδα, 20% από πρόβατο και 10% από χοίρο. Το προφίλ του παραγόμενου μίγματος είναι το παρακάτω:

C14:0*	4.6 %
C16:0	29.1 %
C18:0	23.6 %
C18:1	34.5 %
C18:2	2.2 %

* C14 σημαίνει λιπαρό οξύ με 14 άτομα άνθρακα

Το προϊόν έχει υψηλά ποσοστά ελεύθερων λιπαρών οξέων με αποτέλεσμα χαμηλή απόδοση μετεστεροποίησης. Επίσης, είναι ακατάλληλο για χαμηλές θερμοκρασίες καθώς το 50% των μεθυλεστέρων είναι στερεάς μορφής σε θερμοκρασία δωματίου. Το καύσιμο είναι ακατάλληλο για τη Βόρεια Ευρώπη εκτός και αν χρησιμοποιείται σε μικρά ποσοστά μίγματος με το καύσιμο ντήζελ.

2.1.3. Μικροφύκη

Τα μικρόφυκη είναι μικροσκοπικά φυτά που ζουν σε υδατικό περιβάλλον των οποίων το σώμα αποτελείται σε μεγάλο ποσοστό από λιπίδια. Μικροφύκη που ζουν σε αλμυρές λίμνες και άλλες πηγές μπορούν να παράγουν 15 φορές περισσότερο έλαιο ανά εκτάριο σε σχέση με τις φυτείες. Ευδοκιμούν σε θερμοκρασίες ακόμα και 38 °C, και επίσης σε αλμυρά ύδατα. Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να καλλιεργηθούν σε εκτάσεις όπου η σπορά ενεργειακών φυτών κρίνεται ακατάλληλη. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα είναι η καλλιέργειά τους σε περιοχές μη καλλιεργήσιμες και με απαγορευτικές ποσότητες νερού για την άρδευση των ενεργειακών φυτών.

Μαζική απόθεση λιπιδίων στα μικροφύκη συμβαίνει σε συνθήκες περιβαλλοντικά αντίξοες (απουσία/περιορισμός τροφής), όμως με αντίστοιχη μείωση στην ανάπτυξη των ποικιλιών. Μέχρι σήμερα τα λιπίδια που δημιουργούνται είναι πολυακόρεστα λιπαρά οξέα. Η λύση στο πρόβλημα ονομάζεται γενετική μηχανική για την απολαβή τόσο υψηλών αποδόσεων όσο και κατάλληλης ποιότητας ελαίων για την παραγωγή του βιοντήζελ. {25}

Ο δρόμος για τη βελτιστοποίηση της παραγωγής λιπιδίων από μικροφύκη ξεκίνησε όταν ερευνητές συνέλλεξαν 3000 στελέχη μικροφυκών κυρίως από έρμημα και αλμυρά περιβάλλοντα. Από αυτά ξεχώρισαν περισσότερα από 400 με κριτήρια:

- μεγάλο ρυθμό ανάπτυξης (τρεις διπλασιασμοί/ημέρα),
- μεγάλη παραγωγή λιπιδίων και αντοχή σε ευρείες μεταβολές της αλατότητας και της θερμοκρασίας.

Στο φυσικό τους περιβάλλον τα μικροφύκη περιέχουν από 5% μέχρι 20% λιπίδια (ξηρό βάρος απουσία τέφρας). Επεμβαίνοντας στους ρυθμούς ανάπτυξης, οι ερευνητές κατάφεραν να αυξήσουν το περιεχόμενο σε λιπίδια πάνω από 60% σε συνθήκες εργαστηρίου και περισσότερο από 40% σε συνθήκες ανοικτού περιβάλλοντος π.χ. λίμνες.

Πολλά μικροφύκη ευδοκιμούν σε υδατικά περιβάλλοντα που περιέχουν περισσότερη ή ίδια ποσότητα αλατιού με το θαλασσινό νερό. Σε τέτοιες περιπτώσεις το νερό είναι ακατάλληλο για άλλες χρήσεις.

2.1.4. Διαδικασίες παραγωγής βιοντήζελ

Η μετατροπή των φυτικών ελαίων σε εστέρες επιτυγχάνεται με την αντίδραση μετεστεροποίησης, κατά την οποία μια απλή αλκοόλη, αντιδρά με τα συστατικά του ελαίου (τριγλυκερίδια) προς σχηματισμό μεθυλεστέρων και γλυκερίνης, παρουσία καταλύτη.

Η μετεστεροποίηση δεν είναι η μόνη διεργασία για την παραγωγή μεθυλεστέρων. Ούτε και ο μεθυλεστέρας είναι η μόνη μορφή εστέρα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Μια εναλλακτική προσέγγιση της μετεστεροποίησης είναι η πλήρη υδρόλυση των τριγλυκεριδίων σε λιπαρά οξέα, και κατόπιν η άμεση εστεροποίηση των λιπαρών οξέων με μεθανόλη σε όξινο περιβάλλον. Απλώς, η μετεστεροποίηση έχει καθιερωθεί ως η κύρια διεργασία παραγωγής βιοντήζελ σχεδόν σε όλη την Ευρώπη. Αλκοόλες όπως η αιθανόλη, βουτανόλη και η ισοπροπανόλη έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή αιθυλ-, βούτυλ- και ισοπροπυλεστέρων. Όμως, το μεγαλύτερο μέρος της βιομηχανικής εμπειρίας αφορά τη χρήση μεθανόλης για την παραγωγή μεθυλεστέρων μέσω της αντίδρασης μετεστεροποίησης. {2,7}

3. Είδη Καταλυτικής Μετεστεροποίησης

Η καταλυτική μετεστεροποίηση διακρίνεται σε ομογενή και ετερογενή. Στην πρώτη, αντιδρών μίγμα και καταλύτης βρίσκονται στην ίδια φάση, ενώ στη δεύτερη ο καταλύτης βρίσκεται σε στερεή μορφή και τα αντιδρώντα συστατικά στην υγρή φάση. Στην *ετερογενή* καταλυτική μετατροπή, οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια μεταξύ των δύο φάσεων, ενώ η κύρια μάζα του καταλύτη δε συμμετέχει.

3.1. Μετεστεροποίηση Ελαίου με Ομογενείς Καταλύτες

Υπάρχουν δύο μέθοδοι παραγωγής μεθυλεστέρων από έλαια και λίπη με χρήση ομογενών καταλυτών:

- Καταλυτική μετεστεροποίηση του ελαίου με μεθανόλη σε βασικό περιβάλλον (Αλκαλική μετεστεροποίηση). {16,19}
- Απευθείας καταλυτική μετεστεροποίηση του ελαίου με μεθανόλη σε όξινο περιβάλλον (Οξινή μετεστεροποίηση). {2, 21}

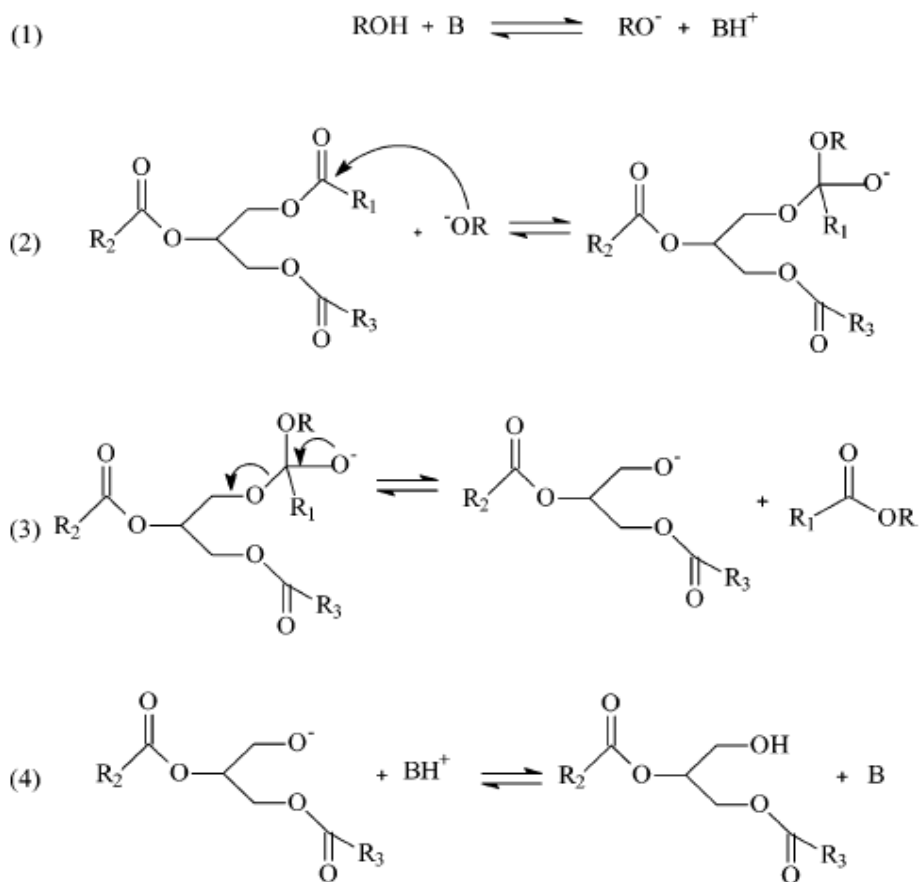
Η πλειοψηφία των συμβατικών τεχνολογιών, στις οποίες βασίζεται η έως τώρα ανάπτυξη των παραγωγικών μονάδων πρώτης γενιάς χρησιμοποιεί την πρώτη μέθοδο για την παραγωγή βιοντήζελ εξαιτίας των ακόλουθων πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει :

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

Στην διεργασία, ως καταλύτες χρησιμοποιούνται κυρίως ισχυρές βάσεις (NaOH ή KOH, CH₃ONa κ.ά.).

3.2. Μηχανισμός Αντίδρασης

Στο σχήμα 1, απεικονίζεται ο μηχανισμός της *αλκαλικής μετεστεροποίησης*. Το πρώτο στάδιο (1) αφορά την αντίδραση μεταξύ βάσης και αλκοόλης προς σχηματισμό αλκοξειδίου και πρωτονιομένου καταλύτη. Ακολουθεί η νουκλεοφιλική «επίθεση» του αλκοξειδίου στις καρβονυλικές ομάδες του τριγλυκεριδίου προς ανάπτυξη ενός τετραεδρικού ενδιάμεσου (2), από το οποίο παράγεται ο αλκυλεστέρας και το αντίστοιχο ανιόν (3). Το τελευταίο συμμετέχει στην αποπρωτονίωση του καταλύτη (4), βελτιώνοντας την ενεργότητα του, έτσι ώστε αυτός να αντιδράσει με δεύτερο μόριο αλκοόλης, ξεκινώντας ένα νέο καταλυτικό κύκλο. {13}



Σχήμα 1. Μηχανισμός αλκαλικής μετεστεροποίησης.

3.3. Κινητική Αντίδρασης

Όσον αφορά την κινητική της αντίδρασης έχει παρατηρηθεί ότι, στην αρχή ο ρυθμός είναι χαμηλός, στη συνέχεια αυξάνεται και φθάνει σε υψηλές τιμές και λίγο πριν την ολοκλήρωση της αντίδρασης μειώνεται εκ νέου. Επιπλέον, έχουν παρατηρηθεί κινητικές διαφορών τάξεων. Η τάξη της αντίδρασης διαφοροποιείται ανάλογα με τις συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση, τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη και την μοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου. Οι κινητικές σταθερές είναι γενικά πολύ μεγαλύτερες για την μετεστεροποίηση του ελαίου σε βασικό περιβάλλον από ότι για την όξινη μετεστεροποίηση και αυξάνουν καθώς αυξάνεται η ποσότητα του καταλύτη. Οι ενέργειες ενεργοποίησης E_a κυμαίνονται συνήθως από 8 - 20 kcal/mol. {16}

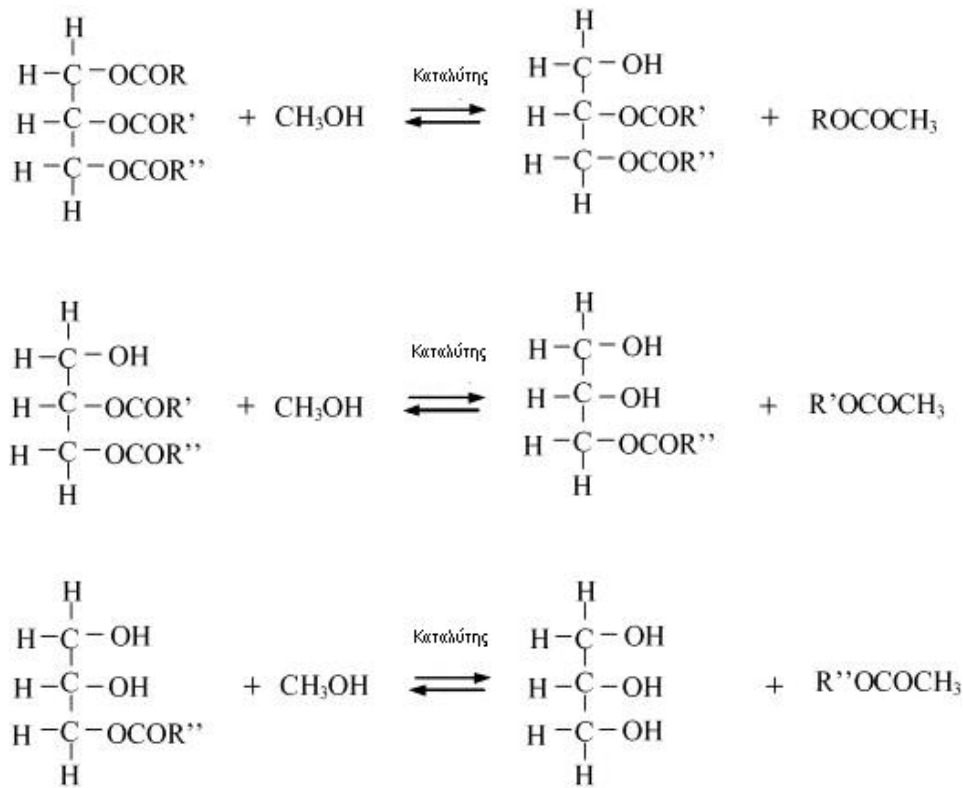
Η κινητική της αντίδρασης μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων σε θερμοκρασία μεταξύ 55 – 65 °C, περιγράφεται από το ακόλουθο μαθηματικό μοντέλο:

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{TG}]}{dt} &= -k_1[\text{TG}][\text{A}] + k_2[\text{DG}][\text{A}] - k_7[\text{TG}][\text{A}]^3 + k_8[\text{A}][\text{GL}]^3, \\ \frac{d[\text{DG}]}{dt} &= k_1[\text{TG}][\text{A}] - k_2[\text{DG}][\text{E}] - k_3[\text{DG}][\text{A}] + k_4[\text{MG}][\text{E}], \\ \frac{d[\text{MG}]}{dt} &= k_3[\text{DG}][\text{A}] - k_4[\text{MG}][\text{E}] - k_5[\text{MG}][\text{A}] + k_6[\text{E}][\text{GL}], \\ \frac{d[\text{TG}]}{dt} &= k_1[\text{TG}][\text{A}] - k_2[\text{DG}][\text{E}] + k_3[\text{DG}][\text{A}] - k_4[\text{MG}][\text{E}] \\ &\quad + k_5[\text{MG}][\text{A}] - k_6[\text{GL}][\text{E}] + k_7[\text{TG}][\text{A}]^3 - k_8[\text{E}]^3[\text{GL}], \\ \frac{d[\text{TG}]}{dt} &= k_5[\text{ML}][\text{A}] - k_6[\text{GL}][\text{E}] + k_7[\text{TG}][\text{A}]^3 - k_8[\text{GL}][\text{E}]^3, \\ \frac{d[\text{A}]}{dt} &= -\frac{d[\text{E}]}{dt}.\end{aligned}$$

Όπου:

- [TG] – Συγκέντρωση τριγλυκεριδίων
- [DG] – Συγκέντρωση διγλυκεριδίων
- [MG] – Συγκέντρωση μονογλυκεριδίων
- [GL] – Συγκέντρωση γλυκερίνης
- [A] – Συγκέντρωση μεθανόλης
- [E] – Συγκέντρωση μεθυλεστέρα

Το μοντέλο αυτό εκφράζει τα τρία στάδια του σχήματος 2.



Σχήμα 2. Μηχανισμός μετατροπής ελαίου σε μεθυλεστέρες.

Στο πρώτο στάδιο της αντίδρασης πραγματοποιείται μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε διγλυκερίδια. Ακολούθως, στο δεύτερο στάδιο, γίνεται μετατροπή των διγλυκεριδίων σε μονογλυκερίδια και τέλος, κατά το τρίτο στάδιο συμβαίνει μετατροπή των μονογλυκεριδίων σε γλυκερίνη. Σε όλα τα στάδια αποδίδεται από ένα μόριο μονοαλκυλικού εστέρα.

Για την επίλυση του ανωτέρω μαθηματικού μοντέλου, χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες τιμές των σταθερών ταχύτητας:

- k1 : 0.049
- k2 : 0.102
- k3 : 0.218
- k4 : 1.280
- k5 : 0.239
- k6 : 0.007
- k7 : 7.84E-5
- k8 : 1.58E-5

{16}

Για τον προσδιορισμό των ανωτέρω τιμών χρησιμοποιείται ο παρακάτω τύπος:

$$k(T) = AT^n \cdot e^{(-E/RT)}$$

3.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα της αντίδρασης

Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα και την απόδοση της αντίδρασης είναι οι εξής:

- Αναλογία αλκοόλης – ελαίου.
- Θερμοκρασία.
- Καθαρότητα αντιδρώντων συστατικών.
- Ρυθμός ανάδευσης

Αναλογία αλκοόλης – ελαίου

Η στοιχειομετρικά απαιτούμενη μοριακή αναλογία αλκοόλης προς τριγλυκερίδια είναι 3:1. Για να μετατοπιστεί η χημική ισορροπία προς τα προϊόντα και να επιτευχθεί μεγαλύτερη απόδοση πρέπει να χρησιμοποιηθεί περίσσεια αλκοόλης ή να αφαιρεθεί ένα από τα προϊόντα της αντίδρασης. Όταν η δεύτερη επιλογή είναι δυνατή, είναι προτιμότερη, καθώς με αυτό τον τρόπο η αντίδραση μπορεί να ολοκληρωθεί. Σε βιομηχανικές διεργασίες χρησιμοποιείται συνήθως μοριακή αναλογία αλκοόλης / ελαίου 6:1 για την παραγωγή μεθυλεστέρων, με απόδοση υψηλότερη από 98 % κ.β. Παρόλο που η μεγαλύτερη αναλογία αλκοόλης / ελαίου δίνει μεγαλύτερη απόδοση, εντούτοις, εμποδίζει το διαχωρισμό της γλυκερίνης. {1, 14, 15, 19}

Θερμοκρασία

Ο ρυθμός της αντίδρασης επηρεάζεται σημαντικά από την θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση. Αντίθετα, η απόδοση της αντίδρασης (βαθμός μετατροπής) δεν επηρεάζεται καθόλου από την θερμοκρασία. Έτσι, αν στην αντίδραση δοθεί αρκετός χρόνος, αυτή θα προχωρήσει σχεδόν μέχρι τέλους ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Γενικά, η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η μετεστεροποίηση διαφέρει ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη, την χρησιμοποιούμενη αλκοόλη (κοντά στο σημείο βρασμού της) και το χρησιμοποιούμενο έλαιο. Η μέγιστη απόδοση σε εστέρες πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες γύρω στους 60-80°C, υπό ατμοσφαιρική πίεση, σε μοριακή αναλογία αλκοόλης / ελαίου 6:1. Μεγαλύτερη αύξηση της θερμοκρασίας, έχει αρνητικά αποτελέσματα στη μετατροπή. {14, 15, 19, 23}

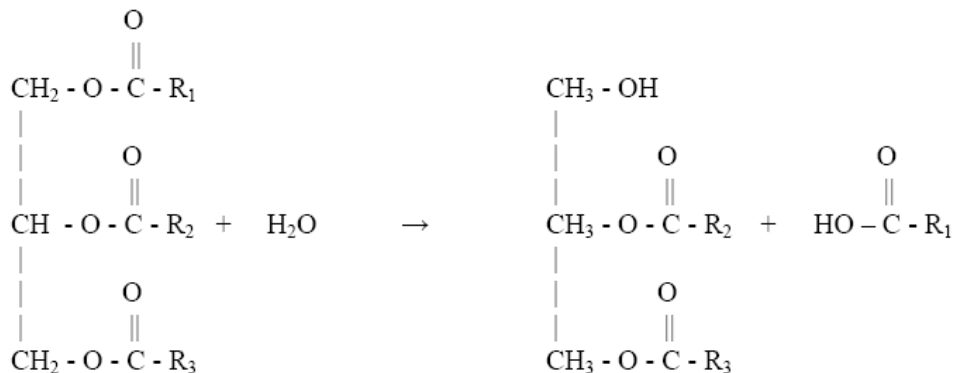
Καθαρότητα αντιδρώντων συστατικών

Αρκετά από τα συστατικά ελαίου, επηρεάζουν αρνητικά την απόδοση της μετεστεροποίησης. Έτσι, υπό τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης, ακατέργαστα έλαια δίνουν αποδόσεις της τάξεως του 67-84%, ενώ όταν έχουν επεξεργαστεί δίνουν αποδόσεις μεταξύ 94-97%. Αυτό οφείλεται στα περιεχόμενα ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα οποία κατά την μετατροπή του ελαίου σε αλκαλικό περιβάλλον, αντιδρούν με τον καταλύτη σχηματίζοντας σάπωνες. {4, 10, 13}



Σχήμα 3. Αντίδραση σαπωνοποίησης.

Σάπωνες δημιουργούνται και εξαιτίας του υψηλού υδατικού περιεχομένου του ελαίου.



Σχήμα 4. Αντίδραση υδρόλυσης τριγλυκεριδίων.

Γενικά, εάν το περιεχόμενο της πρώτης ύλης σε ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι κάτω του 0.5%, η ποσότητα των στερεών ομογενών καταλυτών που απαιτείται για την διεργασία μετεστεροποίησης θα είναι:

Υδροξείδιο του νατρίου	1% κ.β.
Υδροξείδιο του καλίου	1% κ.β.
Μεθοξείδιο του νατρίου	0.25% κ.β.

Εάν το επίπεδο των ελεύθερων οξέων είναι > 0.5%, τότε οι απαιτούμενες ποσότητες ομογενών καταλυτών, υπολογίζονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

Υδροξείδιο του νατρίου	[FFA,%] x (0.144)+1%
Υδροξείδιο του καλίου	[FFA,%] x (0.86)+1%
Μεθοξείδιο του νατρίου	[FFA,%] x (0.190)+0.25%

Ρυθμός ανάδευσης

Στην αντίδραση μετεστεροποίησης τα αντιδρώντα αρχικά σχηματίζουν ένα διφασικό υγρό. Η αντίδραση έχει έλεγχο στάδιο τη διάχυση οπότε μια φτωχή διάχυση ανάμεσα στις φάσεις έχει ως αποτέλεσμα έναν μικρό ρυθμό αντίδρασης. Καθώς σχηματίζονται οι μεθυλεστέρες δρουν ως κοινοί διαλύτες για τα αντιδρώντα οπότε και σχηματίζεται ένα μονοφασικό σύστημα. Η επιρροή της ανάμιξης είναι σημαντικότερη κατά το στάδιο εκείνο όπου ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μικρός. Καθώς στη συνέχεια δημιουργείται μία φάση η σημασία της ανάμιξης περιορίζεται.

Θα πρέπει ακόμα να επισημανθεί πως η ανάμιξη πρέπει να είναι τέτοια ώστε να διατηρείται ομοιογένεια στο μίγμα της αντίδρασης χωρίς όμως να έχουμε ανεπιθύμητα φαινόμενα έντονης ανάμιξης, όπως ο αφρισμός, που μειώνουν το ρυθμό της αντίδρασης. {19}

3.5. Ετερογενής Καταλυτική Μετεστεροποίηση

Οι διεργασίες νέας γενιάς χρησιμοποιούν στερεούς ετερογενείς καταλύτες για την μετεστεροποίηση κι έχουν ήδη παρουσιαστεί στην αγορά της E.E., δημιουργώντας έτσι μια νέα εποχή για την τεχνολογία παραγωγής μεθυλεστέρων. Τα κύρια πλεονεκτήματα των διεργασιών αυτών, είναι ο καλύτερος διαχωρισμός των προϊόντων, η μετατροπή όξινων ελαίων σε βιοντήζελ με σημαντική περιεκτικότητα σε νερό, χωρίς οποιαδήποτε προεπεξεργασία της πρώτης ύλης και χωρίς τη δημιουργία ανεπιθύμητων παραπροϊόντων, ενώ κυρίως σε βιομηχανική κλίμακα συμβάλει στη μείωση των αποβλήτων και στην εξοικονόμηση χρημάτων. Επίσης, τόσο οι μεθυλεστέρες όσο και η γλυκερίνη παράγονται σε υψηλή καθαρότητα. {21}

Η ετερογενής μετεστεροποίηση είναι δυνατόν να θεωρηθεί ως μια σειρά επιμέρους βημάτων. Θεωρώντας τον καταλύτη διεσπαρμένο σε ένα πορώδες υπόστρωμα τα βήματα αυτά έχουν ως εξής:

1. Μεταφορά μάζας (διάχυση) των αντιδρώντων από την κύρια μάζα του αντιδρώντος μίγματος προς την εξωτερική επιφάνεια ενός πορώδους καταλυτικού σωματιδίου.
2. Διάχυση των αντιδρώντων συστατικών κατά μήκος της διαδρομής από την είσοδο των πόρων προς το εσωτερικό τους και συνεπώς προς την ενεργό καταλυτική επιφάνεια.
3. Ρόφηση των αντιδρώντων πάνω στην καταλυτική επιφάνεια.
4. Αντίδραση των ροφημένων ειδών πάνω στην ενεργό καταλυτική επιφάνεια.
5. Εκρόφηση των προϊόντων από την καταλυτική επιφάνεια .
6. Διάχυση των προϊόντων από το εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου προς την είσοδο των πόρων στην εξωτερική επιφάνεια του.
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 αντίδρασης.

Το βραδύτερο από τα παραπάνω βήματα στην αντίδραση μετεστεροποίησης είναι αυτό που καθορίζει το συνολικό ρυθμό της. Αν η αντίδραση βρεθεί σε μόνιμη κατάσταση, οι επιμέρους ρυθμοί ρόφησης, επιφανειακής αντίδρασης και εκρόφησης εξισώνονται μεταξύ τους. Ωστόσο αυτό γίνεται στην τιμή του ρυθμού ο οποίος χαρακτηρίζει το βραδύτερο από όλα τα βήματα, το λεγόμενο ρυθμιστικό βήμα (rate - limiting, rate - controlling ή rate - determining). Επιταχύνοντας το βήμα αυτό, επιταχύνουμε και το σύνολο της αντίδρασης.

Προκειμένου να προσδιοριστεί ο εγγενής καταλυτικός ρυθμός (intrinsic catalytic rate) δηλαδή η εγγενής ενεργότητα του καταλύτη, επιλέγονται συνθήκες όπου τα βήματα διάχυσης είναι πολύ γρήγορα. Τότε οι συγκεντρώσεις στην άμεση γειτονιά των

ενεργών καταλυτικών κέντρων είναι ίδιες με εκείνες στην κυρίως μάζα του αντιδρώντος μίγματος (τριγλυκερίδια + μεθανόλη).

4. Είδη ετερογενών καταλυτών

Χαρακτηρίζοντας τις επιφάνειες των καταλυτών που χρησιμοποιούνται για την μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες με βάση τη φυσική τους δομή είναι δυνατόν να κάνουμε δύο διακρίσεις. Έτσι οι καταλυτικές επιφάνειες διακρίνονται σε:

- Πορώδη στερεά, στα οποία καταλυτικά συμμετέχει και η εσωτερική επιφάνεια των τοιχωμάτων και των πυθμένων των πόρων (internal surface) εκτός της εξωτερικής τους επιφάνειας (external surface ή geometrical surface). Επομένως, όσο πιο πορώδης είναι ο καταλύτης τόσο μεγαλύτερη είναι η ειδική του επιφάνεια. Η ειδική επιφάνεια (specific surface area) ισούται με τη συνολική επιφάνεια του καταλύτη ανά μονάδα βάρους καταλύτη.
- Στερεά παρασκευαζόμενα με διασπορά μιας καταλυτικά ενεργού φάσης σε ένα πορώδες υλικό, το οποίο ονομάζεται υπόστρωμα (support) ή φορέας (carrier). Ο φορέας μπορεί να είναι καταλυτικά αδρανής μπορεί όμως και όχι. Στη δεύτερη περίπτωση αυτό γίνεται προκειμένου το σύνολο του καταλύτη να επιδρά ταυτόχρονα πάνω σε δύο διαφορετικά στάδια της αντίδρασης. {21}

4.1. Στηριζόμενοι καταλύτες

Στους στηριζόμενους καταλύτες (supported catalysts), η ενεργός φάση μπορεί να είναι συνεχής σε μικροσκοπικό επίπεδο ή ασυνεχής. Όπως αναφέρεται και παραπάνω η αντίδραση μετεστεροποίησης λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια μεταξύ καταλύτη και αντιδρώντων συστατικών. Από αυτό συνεπάγεται ότι το ποσοστό των επιφανειακών ατόμων ως προς το συνολικό αριθμό ατόμων παίζει σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα του καταλύτη, δεδομένου του ότι αν αυτό είναι πολύ μικρό τότε και η ειδική επιφάνεια του καταλύτη είναι μικρή. Αύξηση της ειδικής επιφάνειας μπορούμε να επιτύχουμε με τη μείωση του μεγέθους των καταλυτικών σωματιδίων.

4.2. Σύνθεση Στηριζόμενων Καταλυτών

Οι περισσότεροι ετερογενείς καταλύτες που χρησιμοποιούνται σήμερα στη βιομηχανία παραγωγής βιοντήζελ αποτελούνται από μία ή περισσότερες ενεργές φάσεις εναποτιθέμενες σε διάφορα υποστρώματα. Οι λόγοι για τους οποίους γίνεται εναπόθεση της ενεργού φάσης σε υποστρώματα είναι οι ακόλουθοι:

- Επίτευξη μέγιστης διασποράς της καταλυτικά ενεργού φάσης με τη χρήση υποστρωμάτων μεγάλης ειδικής επιφάνειας.
- Σταθεροποίηση της ενεργού φάσης έναντι της συσσωμάτωσης με τη χρήση θερμικά σταθερών υποστρωμάτων.
- Ηλεκτρονιακή επίδραση του υποστρώματος στην ενεργό φάση με τη χρησιμοποίηση υποστρώματος που μπορεί να επιδράσει θετικά (π.χ. ηλεκτρονιακά) στην ενεργό φάση και να μεταβάλει τις χημειοροφητικές και καταλυτικές της ιδιότητες.

Η διαδικασία σύνθεσης ενός ετερογενή καταλύτη για την μετατροπή των ελαίων σε μεθυλεστέρες, αποτελεί αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητών λόγω της σημαντικότητάς της στην όλη πορεία ανάπτυξης της καταλυτικής διεργασίας. Η σημαντικότητά της έγκειται στο γεγονός ότι με τη σύνθεση μπορεί κανείς να ρυθμίσει την ενεργότητα, την εκλεκτικότητα, την σταθερότητα του καταλύτη σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης και την αναγεννησιμότητα του. Τα χαρακτηριστικά αυτά σχετίζονται άμεσα με τις φυσικές και τις χημικές ιδιότητες του καταλύτη. {20}

Η σύνθεση ενός στηριζόμενου καταλύτη διακρίνεται γενικά από δύο στάδια:

- την εναπόθεση της πρόδρομης ένωσης της ενεργού φάσης πάνω στο υπόστρωμα.
- την μετατροπή της πρόδρομης ένωσης στην επιθυμητή ενεργό φάση, η οποία μπορεί να είναι υπό τη μορφή οξειδίου ή μετάλλου.

Οι περισσότερες μέθοδοι σύνθεσης περιλαμβάνουν την εναπόθεση από υδατικά διαλύματα, μέσω της διεπιφάνειας υγρού-στερεού. Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι παρασκευής καταλυτών σήμερα είναι ο υγρός και ο ξηρός εμποτισμός (wet and dry impregnation), η εναπόθεση-καταβύθιση (impregnation-precipitation) και η τεχνική λύματος-πηκτώματος (Sol-Gel). {21}

i) Υγρός και Ξηρός Εμποτισμός (Wet and Dry Impregnation)

Οι δύο αυτές τεχνικές συνίστανται στην εισαγωγή διαλύματος της 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.

Στην περίπτωση που ανάμεσα στην επιφάνεια του φορέα και τη διαλυμένη ουσία δεν ασκούνται κάποιου είδους ειδικές αλληλεπιδράσεις που 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. {21}

Παράμετροι Εμποτισμού

Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη διεργασία του εμποτισμού είναι οι ακόλουθες:

- **Θερμοκρασία:** Η αύξηση της θερμοκρασίας του εμποτισμού προκαλεί αύξηση της διαλυτότητας της πρόδρομης ένωσης, κάτι το επιθυμητό στις περιπτώσεις δυσδιάλυτων αλάτων. Επιπλέον, η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει το ιξώδες του διαλύματος με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται ομοιόμορφη κατανομή του διαλύματος εντός των πόρων του φορέα. Η υπερβολική όμως αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσει γρήγορη εξάτμιση του διαλύματος της πρόδρομης ένωσης, με αποτέλεσμα να μην ευνοείται η μεταφορά της στο εσωτερικό του φορέα με μηχανισμούς διάχυσης και να προκύπτει ανομοιόμορφη κατανομή.
- **Χρόνος Εμποτισμού:** Ο χρόνος εμποτισμού καθορίζει την κατανομή της πρόδρομης ένωσης μέσα στους πόρους του φορέα. Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος εμποτισμού, τόσο πιο μεγάλη είναι και η ομοιομορφία στην κατανομή της πρόδρομης ένωσης πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος.
- **Είδος Διαλύτη:** Ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος διαλύτης στη βιομηχανία είναι το νερό. Σε μερικές περιπτώσεις στις οποίες απαιτείται η μείωση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ διαλύτη και φορέα, χρησιμοποιούνται και διάφοροι άλλοι οργανικοί διαλύτες, όπως η ακετόνη, η αιθανόλη, κ.α.
- **Είδος και Ποσότητα Προσθέτων:** Σε μερικές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται διάφορα οργανικά πρόσθετα, τα οποία μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα με το πρόδρομο άλας, αυξάνοντας έτσι τη διαλυτότητά του. Τα πρόσθετα αυτά μπορούν να επηρεάσουν σε κάποιο βαθμό τις ιδιότητες της ενεργού φάσης.

Διαδικασία ξήρανσης

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο 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:

- 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 ανομοιομορφη 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 επανυγροποιήσεις στο πορώδες σύστημα [recondensation].

Από τους ανωτέρω μηχανισμούς, ο πρώτος είναι κυρίως υπεύθυνος για την ανακατανομή της πρόδρομης ένωσης κατά το στάδιο της ξήρανσης. Γι' αυτό θα πρέπει να τον περιγράψουμε πιο αναλυτικά: Η μεταφορά του διαλύματος με το μηχανισμό αυτό γίνεται με τρόπο που να ευνοούνται οι πόροι με σχετικά μικρή ακτίνα. Παρατηρούμε ότι η κινούσα δύναμη, αυξάνει καθώς μειώνεται η ακτίνα, r , των κυλινδρικών πόρων. Δηλαδή όταν στη διάρκεια της εξάτμισης αρχίζουν να αδειάζουν οι πόροι, γίνεται συγχρόνως μετακίνηση της υγρής φάσης, μέσω του μηχανισμού (1), από φαρδύτερους προς στενότερους πόρους, υπό την προϋπόθεση βέβαια, ότι αυτοί επικοινωνούν μεταξύ τους.

Η διασπορά, αλλά και η μακροκατανομή, της πρόδρομης ένωσης στην επιφάνεια του φορέα εξαρτάται, από τις σχετικές ταχύτητες των διεργασιών (a) έως (d). Είναι φανερό ότι μια θεωρητική πρόβλεψη της διασποράς και της μακροκατανομής της στηριζόμενης φάσης είναι εξαιρετικά δυσχερής, όταν 4 τουλάχιστον διεργασίες γίνονται συγχρόνως με διαφορετικές ταχύτητες. Ωστόσο, τέτοιες προβλέψεις έχουν γίνει και έχουν επιβεβαιωθεί πειραματικά για συγκεκριμένες περιπτώσεις. Δηλαδή όταν μία, ή το πολύ δυο, από τις παραπάνω διεργασίες καθορίζουν την ταχύτητα του φαινομένου. Οι προβλέψεις αυτές αφορούν δυο ακραίες περιπτώσεις ξήρανσης, δηλαδή ταχύτατη και εξαιρετικά βραδεία εξάτμιση. Πριν αναφερθούμε αναλυτικά στις περιπτώσεις αυτές, ας δούμε πως κατανέμεται γενικά η υγρή φάση κατά την διάρκεια της ξήρανσης, σ' ένα πορώδες σύστημα πολύ μικρών διαστάσεων. Η εξάτμιση της υγρής φάσης αρχίζει από την εξωτερική επιφάνεια και προχωρεί προς το εσωτερικό κάποιου σφαιρικού μικροτεμαχιδίου. Κατά την διαδικασία αυτή θα μπορούσε κανείς να διακρίνει τέσσερις περιοχές. Η περιοχή (I) περιλαμβάνει μόνο

κενούς πόρους. Δηλαδή στην περιοχή αυτή το κλάσμα του όγκου των πόρων που περιέχει υγρή φάση, U , είναι ίσο με μηδέν. Στην περιοχή (II) το πορώδες σύστημα περιέχει υγρό κάτω από μια κρίσιμη τιμή όγκου, U_{cr} , έτσι που η υγρή φάση περιέχεται σε αποκλεισμένα σύνολα πόρων τα οποία διαχωρίζονται από τα υπόλοιπα με σύνολα κενών πόρων. Στην περιοχή αυτή δεν μπορεί να γίνει μεταφορά της υγρής φάσης παρά μόνο μέσα σ' ένα σύνολο μη κενών πόρων. Δηλαδή δεν μπορεί να λάβει χώρα η διεργασία (1) σε "μακροαποστάσεις". Στην περιοχή (III) το κλάσμα του όγκου των πόρων που περιέχει την υγρή φάση είναι $U_{cr} < U < 1$. Στην περιοχή αυτή διακρίνουμε δυο διαμορφώσεις για την υγρή φάση:

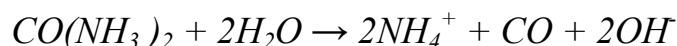
- Απομονωμένα σύνολα υγρών πόρων εκεί $0 < U < U_{cr}$.
- Ένα σύνολο από υγρούς πόρους που επικοινωνούν μεταξύ τους και του οποίου οι διαστάσεις είναι συγκρίσιμες με εκείνες του μικροτεμαχιδίου.

Τέλος, η περιοχή (IV) περιέχει μόνο γεμάτους από υγρό πόρους" εκεί $U=1$. Να σημειωθεί ότι οι περιοχές (I) έως (IV) ορίστηκαν με βάση τις τιμές που παίρνει το U . Εντούτοις, θα μπορούσαν να ορισθούν με βάση τις διεργασίες που πραγματοποιούνται σε κάθε μια από αυτές. Έτσι στην περιοχή (I) γίνεται, μόνο μεταφορά υδρατμών. Στην περιοχή (II) γίνεται μεταφορά υδρατμών καθώς και μετακινήσεις της υγρής φάσης μέσω της διεργασίας (2). Στην περιοχή (III) πέρα από τις παραπάνω διεργασίες γίνονται και μετακινήσεις υγρού μέσω της διεργασίας (1) που, όπως θα δούμε πιο κάτω, είναι, κυρίως υπεύθυνες για την ανακατανομή της πρόδρομης ένωσης στο στάδιο της ξήρανσης. Προφανώς καθίζηση και διάχυση της πρόδρομης ένωσης γίνεται μόνο στις περιοχές (II) και (III), οι οποίες ουσιαστικά συνιστούν και τη ζώνη εξάτμισης [evaporation zone]. Προφανώς τα όρια των περιοχών (I) έως (IV) μετακινούνται συνεχώς προς το κέντρο του μικροτεμαχιδίου κατά την διάρκεια της ξήρανσης.

ii) 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 αναδεδυμένο 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.

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. {13}

iii) Μέθοδος Λύματος-Πηκτώματος (Sol-Gel)

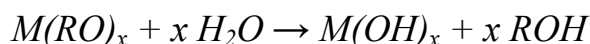
Η μέθοδος λύματος-πηκτώματος είναι μία σχετικά σύγχρονη μέθοδος παρασκευής κόνεων υψηλής καθαρότητας και συνίσταται στην παρασκευή ενός λύματος (solution), το οποίο με την πάροδο του χρόνου μετασχηματίζεται σε πήκτωμα (gel).

Η μέθοδος βασίζεται στη διάλυση πρόδρομων οργανικών ή ανόργανων ενώσεων σε οργανικούς διαλύτες ή νερό. Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία Sol-Gel βρίσκονται συνήθως υπό τη μορφή αλκοολικών ενώσεων μετάλλων του τύπου $(RO)_xM$ (αλκοξειδία μετάλλων). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως τα τελευταία χρόνια λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει. Τα πλεονεκτήματα αυτά είναι:

1. Η ομοιόμορφη ανάμιξη των αντιδρώντων και η ικανότητα ελέγχου της δομής σε μοριακό επίπεδο.
2. Η καλύτερη διασπορά των ενισχυτικών ιόντων (dopants).
3. Ο εύκολος σχηματισμός υπερκαθαρών κόνεων.
4. Ο καλύτερος έλεγχος της στοιχειομετρίας του τελικού προϊόντος λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών αντίδρασης που εφαρμόζονται.
5. Η δυνατότητα επίδρασης στην κινητική με σκοπό τη σταθεροποίηση μιας μετασταθούς φάσης.

Ο μηχανισμός των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια παρασκευής καταλυτών με τη μέθοδο Sol-Gel, περιγράφεται από τα εξής βήματα:

1. Υδρόλυση του αλκοξειδίου του μετάλλου (όξινη, βασική ή ουδέτερη):



Η ταχύτητα της υδρόλυσης είναι σχεδόν πάντα πολύ μεγάλη και εξαρτάται από το μήκος και τη δομή του αλκυλίου R. Η συμπύκνωση μπορεί να συμβεί με την απομάκρυνση ενός μικρού μορίου, όπως είναι για παράδειγμα το H_2O , το CO_2 ή η NH_3 . Αρχικά, ο σχηματισμός του πηκτώματος λόγω συμπύκνωσης μερικώς υδρολυόμενων μορίων αλκοξειδίου οδηγεί στο σχηματισμό ενός τρισδιάστατου πολυμερικού δικτύου. Στη συνέχεια, μπορεί να επιτευχθεί μεταβολή των ιδιοτήτων του πηκτώματος υπό την επίδραση διαφόρων παραμέτρων, όπως είναι ο χημικός τύπος του αλκοξειδίου, η ποσότητα και το είδος του διαλύτη, η θερμοκρασία, ο χρόνος που μεσολαβεί ανάμεσα σε κάθε προσθήκη, η ποσότητα του πηκτώματος που απαιτείται να παρασκευαστεί και η ποσότητα του οξέος ή της βάσεως που χρησιμοποιείται.

Για τον έλεγχο της δομής των πόρων του τελικού προϊόντος η συχνότερα ρυθμιζόμενη πειραματική παράμετρος είναι το pH. Σε όξινο περιβάλλον η υδρόλυση γίνεται με υψηλότερο ρυθμό απ' ό,τι η συμπύκνωση και το τελικό πήκτωμα είναι ελαφρά διακλαδισμένο, ενώ σε βασικό pH το προϊόν που προκύπτει είναι ισχυρά διακλαδισμένο. Λόγω της διαφοράς στο βαθμό διακλάδωσης, τα όξινα καταλυόμενα πηκτώματα αποτελούνται κυρίως από μικροπόρους, ενώ τα βασικά αποτελούνται συνήθως από μεσοπόρους.

Σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος παίζει επίσης το είδος της πρόδρομης ένωσης, το οποίο καθορίζει τη μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων που προκύπτουν. Όσο μεγαλύτερο είναι το αλκύλιο της πρόδρομης ένωσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η ελάττωση της επιφάνειας και του όγκου των πόρων και τόσο πιο "χονδροειδής" είναι η δομή του τελικού προϊόντος.

Το πήκτωμα που σχηματίζεται με την τεχνική Sol-Gel περιέχει μεγάλες ποσότητες διαλύτη, ο οποίος απομακρύνεται με ξήρανση. Οι συνθήκες ξήρανσης του πηκτώματος επηρεάζουν σημαντικά το τελικό προϊόν. Για παράδειγμα, η ξήρανση σε υψηλές θερμοκρασίες θα έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη τριχοειδούς πίεσης στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου μέσα στους σχηματιζόμενους πόρους. Συνέπεια του γεγονότος αυτού είναι η κατάρρευση του δικτύου των πόρων και ο σχηματισμός του ξηροπηκτώματος (xerogel), το οποίο παρουσιάζει αρκετά μικρή επιφάνεια και όγκο πόρων. Στις περιπτώσεις που αυτό δεν είναι επιθυμητό, εφαρμόζεται ξήρανση σε υπερκρίσιμες συνθήκες που οδηγεί στο σχηματισμό αεροπηκτωμάτων (aerogel). Τα αεροπηκτώματα παρουσιάζουν υψηλές επιφάνειες, υψηλά πορώδη και χαμηλές πυκνότητες, ιδιότητες επιθυμητές όσον αφορά τις εφαρμογές των υλικών αυτών στην ετερογενή κατάλυση.

Το πήκτωμα δεν είναι στατικό κατά τη διάρκεια της γήρανσής του, αφού οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης συνεχίζουν να πραγματοποιούνται. Κατά τα στάδια της συρρίκνωσης του πραγματοποιείται εκδίωξη του διαλύτη και ωρίμανση του πηκτώματος. Κατά την ωρίμανση αυξάνεται ο όγκος των πόρων και ελαττώνεται η επιφάνεια λόγω διάλυσης και επανακαταβύθισης των σωματιδίων που σχηματίζονται με χαμηλό ρυθμό. Τέλος, λαμβάνει χώρα διαχωρισμός των φάσεων ή κρυστάλλωση του υλικού. {13}

iv) Βήματα Περαιτέρω Ενεργοποίησης

Στις προηγούμενες παραγράφους έγινε αναφορά στις διάφορες μεθόδους σύνθεσης στηριζόμενων καταλυτών. Οι μέθοδοι αυτοί χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, ανάλογα με το αν το φορτίο του μετάλλου είναι μηδενικό ή θετικό. Όταν το μέταλλο βρίσκεται σε οξειδωμένη κατάσταση, καθίσταται απαραίτητη η αναγωγή των ιόντων του για το σχηματισμό κρυσταλλιτών του μετάλλου. Σε μερικές περιπτώσεις, πριν από την αναγωγή, γίνεται και πύρωση του στερεού προϊόντος. Η πύρωση λαμβάνει χώρα είτε παρουσία αέρα, είτε παρουσία οξυγόνου. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά το στάδιο αυτό είναι:

1. Σχηματισμός του οξειδίου του μετάλλου με αποσύνθεση της πρόδρομης ένωσης και σύνδεση του σχηματιζόμενου οξειδίου με το φορέα.
2. Απομάκρυνση ορισμένων στοιχείων που εισάγονται κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας του καταλύτη με το σχηματισμό πτητικών ενώσεων.
3. Αποσύνθεση του ιοντικού συμπλόκου της πρόδρομης ένωσης, περαιτέρω αντιδράσεις εναλλαγής υποκαταστατών ανάμεσα στις επιφανειακές ομάδες (OH, O₂⁻) και ένωση των υποκαταστατών με τα ιόντα του μετάλλου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων μεταξύ πρόδρομης ένωσης και φορέα.
4. Απομάκρυνση ανθρακούχων ακαθαρσιών που πιθανόν να εισήχθησαν στον καταλύτη κατά την παρασκευή του.
5. Συσσωμάτωση της πρόδρομης ένωσης ή του σχηματιζόμενου οξειδίου του μετάλλου (ανεπιθύμητη διεργασία).

Από τα πιο πάνω γίνεται εμφανής η επίδραση που μπορεί να έχει η πύρωση στην ευκολία αναγωγής, τη διασπορά και την κατανομή του μετάλλου στον τελικό καταλύτη. Για παράδειγμα, η κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να οδηγήσει σε πολύ σταθερά διαλύματα στερεών ή σε πολύ μεγάλους κρυσταλλίτες οξειδίου του μετάλλου. Στην περίπτωση των στερεών διαλυμάτων είναι δύσκολη η αναγωγή του μετάλλου, λόγω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων πρόδρομης ένωσης-φορέα, γι' αυτό εφαρμόζονται υψηλότερες θερμοκρασίες αναγωγής. Εξαιτίας των ισχυρών αυτών αλληλεπιδράσεων πρόδρομης ένωσης-φορέα, είναι δυνατό να επιτευχθεί υψηλή διασπορά του μετάλλου στον τελικό καταλύτη.

Ο Kubo και οι συνεργάτες του αναφέρουν ότι η θερμοκρασία πύρωσης σε αέρα πριν από αναγωγή με υδρογόνο, παίζει καθοριστικό ρόλο στη διασπορά του μετάλλου πάνω στους ζεόλιθους NaY και NH₄Y. Η καλύτερη διασπορά παρατηρήθηκε μετά από πύρωση σε αέρα στους 300 °C. Σε πολλές περιπτώσεις, η πύρωση παρουσία αέρα χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της αποσύνθεσης των συμπλόκων των ιόντων που χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ενώσεις, όπως επίσης και για την ανάπτυξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων με το φορέα, έτσι ώστε μετά από αναγωγή να σχηματιστούν μικρά σωματίδια μετάλλου.

Οι συνθήκες αναγωγής είναι πολύ σημαντικές εφόσον μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την τελική κατανομή των σωματιδίων του μετάλλου. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες θα οδηγήσουν σε πιο γρήγορη αναγωγή του οξειδίου του μετάλλου, αλλά και σε συσσωμάτωση των σωματιδίων του μετάλλου. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να εφαρμόζονται ενδιάμεσες θερμοκρασίες αναγωγής.

Όπως θα αναφερθεί και στη συνέχεια, το υδρογόνο χημειοροφάται διασπαστικά πάνω στα άτομα του μετάλλου. Τα άτομα του υδρογόνου είναι ευκίνητα και μπορούν να διαχυθούν στη διεπιφάνεια μεταλλικού σωματιδίου-μεταλλοξειδίου και να προκαλέσουν την αναγωγή του οξειδίου. {20}

Σταθεροποίηση Ενεργούς Φάσης

Η ενεργότητα ενός στηριζόμενου καταλύτη εξαρτάται από τον αριθμό των επιφανειακών ατόμων της στηριζόμενης φάσης. Για το λόγο αυτό καθίσταται αναγκαία η σύνθεση καταλυτών με όσο το δυνατό μεγαλύτερη διασπορά (δηλ. μικρότερο μέγεθος σωματιδίων). Στην περίπτωση όμως των μικρών σωματιδίων ευνοείται η συσσωμάτωση λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που εφαρμόζονται κατά την προκατεργασία του καταλύτη ή κατά το στάδιο της αντίδρασης. Έτσι, καθίσταται απαραίτητη η σταθεροποίηση της ενεργούς φάσης έναντι της συσσωμάτωσης. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρησιμοποίηση του κατάλληλου υποστρώματος. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι θερμικά πολύ σταθερά υλικά με υψηλό πορώδες και υψηλή μηχανική αντοχή. Για τους προαναφερθέντες λόγους γίνεται κατανοητή η σημασία που έχει η επιλογή του υποστρώματος όσον αφορά τη σταθεροποίηση της ενεργού φάσης.

Όταν η ειδική επιφάνεια του υποστρώματος δεν επηρεάζεται από την πρόδρομη ένωση του ενεργού στοιχείου, τότε μπορεί να επιτευχθεί μέγιστη ενεργή επιφάνεια της τάξεως της επιφάνειας του υποστρώματος, δηλ. σχηματισμός πολύ μικρών σωματιδίων. Το γεγονός αυτό δεν είναι όμως πάντοτε επιθυμητό, ειδικά στις περιπτώσεις που η ενεργότητα ανά μονάδα επιφάνειας μειώνεται με τη μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών.

4.3. Χαρακτηρισμός Ετερογενών Καταλυτών

ι) Μέτρηση ειδικής επιφάνειας - 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. Τότε ισχύει η εξίσωση που είναι γνωστή ως εξίσωση των BET:

$$\frac{P}{V \times (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \times C} + \left[\frac{(C - 1)}{V_m \times C} \right] \times \frac{P}{P_0}$$

όπου :

- P : είναι η μερική πίεση του αζώτου πάνω από το στερεό.
- P_0 : η τάση ατμών του αζώτου σε ισορροπία με υγρό άζωτο.
- V : ο όγκος του αζώτου που προσροφάται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες.
- V_m : ο μέγιστος όγκος του αζώτου που απαιτείται για την πλήρη μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας του στερεού.

Το C υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$C = e \frac{(Q_1 - Q_2)}{R \times T}$$

όπου :

Q_1 : θερμότητα προσρόφησης του N_2

Q_2 : λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του N_2 .

Με βάση τις καμπύλες προσρόφησης / εκρόφησης, μπορούν αφ' ενός μεν να γίνουν τεκμηριωμένες εκτιμήσεις για το σχήμα των πόρων, αφ' ετέρου δε με τη χρήση διαθέσιμων προεπιλεγμένων μοντέλων προσδιορίζεται η κατανομή μεγέθους ή επιφάνειας πόρων, έτσι ώστε να υπάρχει πλήρης χαρακτηρισμός του πορώδους χαρακτήρα του δείγματος. {21}

ii) Περίθλαση ακτίνων - X

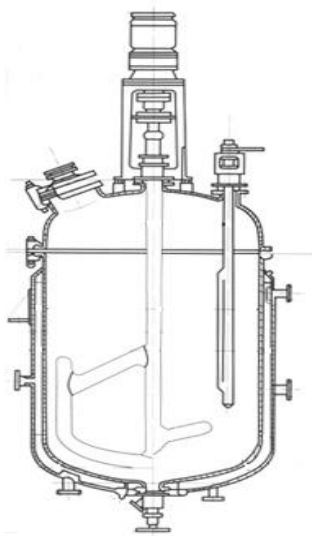
Μία από τις βασικότερες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών ουσιών είναι η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων - X (XRD). Οι ακτίνες X συνίστανται από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος μεταξύ 10^{-7} και 10^{-9} cm. Παράγονται όταν ηλεκτρόνια που προσπίπτουν με μεγάλη 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 ακτίνων που παράγονται κατ' αυτόν τον τρόπο είναι συνάρτηση του υλικού που συνιστά τον στόχο.

Όταν παράλληλη δέσμη φωτός ή ακτίνων-X 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 ακτίνων. 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 ακτίνων-X. Έτσι μπορούν να παραχθούν χαρακτηριστικά φάσματα των ουσιών με τα οποία μπορεί να χαρακτηριστεί η δομή τους. Η ανάλυση XRD πραγματοποιείται σε περιθλασίμετρο ακτίνων-X και μελετάται η δομή του υλικού σε σχέση με τη βιομηχανική σίλικα. {21}

5. Βιομηχανικές Διεργασίες Παραγωγής Μεθυλεστέρων

5.1. Διεργασίες Διαλείποντος Έργου

Σε μονάδες ασυνεχούς παραγωγής ενός βήματος, η μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 85 - 94%, ενώ σε μονάδες δύο βημάτων, η απόδοση μετατροπής φθάνει το 99%. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι, οι περισσότερες εγκαταστάσεις ανά τον κόσμο με δυναμικότητα 5.000– 40.000 τ/έτος είναι κατασκευασμένες για παραγωγή ασυνεχούς ροής δύο βημάτων. Το κάθε βήμα αποτελείται από τον αντιδραστήρα και την συσκευή διαχωρισμού. Αυτές οι εγκαταστάσεις δεν έχουν ιδιαίτερα υψηλό κόστος, και παράγουν βιοντήζελ με καλές ιδιότητες. Ωστόσο, αντιμετωπίζουν δυσκολίες στην ασφάλεια και σταθερότητα της παραγωγής. Υποστηριζόμενες από διεργασίες ελέγχου είναι οι καλύτερες για την προσαρμογή τους σε διαφορετικές πρώτες ύλες. {23}

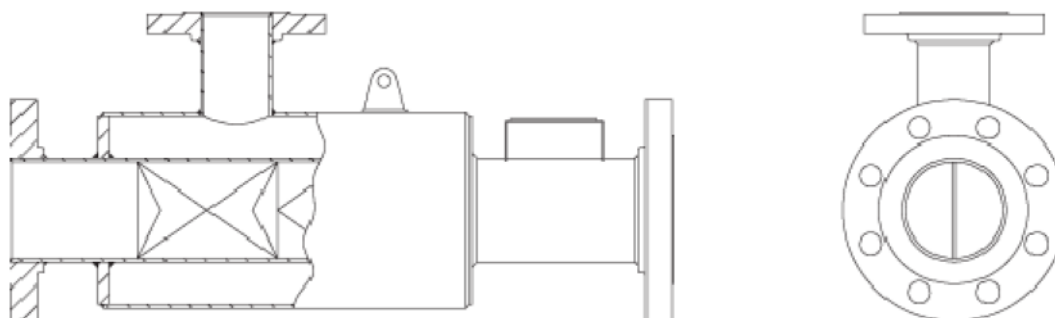


Σχήμα 5. Αντιδραστήρας πλήρους ανάδευσης διπλών τοιχωμάτων.

5.2. Διεργασίες Συνεχούς Ροής

Μια άλλη δημοφιλής κατηγορία τεχνολογιών για την παραγωγή μεθυλεστέρων, είναι οι τεχνολογίες μετεστεροποιήσεις συνεχούς ροής. Μια μονάδα συνεχούς λειτουργίας αποτελείται από έναν ή περισσότερους αντιδραστήρες συνεχούς ροής, πλήρους ανάδευσης (σχήμα 5), τοποθετημένους σε σειρά. (Continuous stirred tank reactors – CSTRs). Συνήθως, σε μια μονάδα μετεστεροποίησης δύο αντιδραστήρων συνεχούς ροής, ο πρώτος διαθέτει μεγαλύτερη χωρητικότητα από τον δεύτερο, αυξάνοντας τον χρόνο παραμονής των συστατικών εντός του αντιδραστήρα CSTR1 και επιτυγχάνοντας έτσι, καλύτερες συνθήκες αντίδρασης. Μετά την μετάγγιση της αρχικής ποσότητας γλυκερίνης, τα αντιδρώντα οδηγούνται στον αντιδραστήρα CSTR2, όπου η μετατροπή του ελαίου σε βιοντήζελ φθάνει σε απόδοση το 98%.

Υπάρχουν αρκετές τεχνολογίες συνεχούς ροής που χρησιμοποιούν συνθήκες έντονης ανάδευσης, όπου η ανάδευση εντός των αντιδραστήρων πραγματοποιείται με την βοήθεια αντλιών ή μηχανικών αναδευτήρων. Προκειμένου να μειωθεί ο χρόνος παραμονής των αντιδρώντων εντός των αντιδραστήρων και κατ' επέκταση η διάρκεια των αντιδράσεων μετεστεροποίησης, αντί για αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης συνεχούς ροής, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σωληνωτοί αντιδραστήρες (σχήμα 6). Σε τέτοιους αντιδραστήρες, τα αντιδρώντα μετακινούνται υπό συνεχή εμβολική ροή με μικρή αξονική ανάδευση. Με την χρήση αντιδραστήρων συνεχούς εμβολικής ροής (Continuous-plug flow), ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση της αντίδρασης μειώνεται σε 6-10 min. Σε αρκετές περιπτώσεις, οι PFRs λειτουργούν υπό την επίδραση υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων, για την αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων μετεστεροποίησης και επομένως των αποδόσεων τους. {23}



Σχήμα 6. Αντιδραστήρας εμβολικής ροής.

5.3. Τεχνολογία Henkel

Η διεργασία αυτή περιλαμβάνει δύο αυλωτούς αντιδραστήρες με δεξαμενή καθίζησης. Η πίεση λειτουργίας είναι μεταξύ 4-5 bar και θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 70 και 80 °C. Η γλυκερινική φάση κατακρατείται από διαχωριστές πυκνότητας EuroNorm prEN 858 (coalescence separators), ενώ ο εστέρας εξευγενίζεται με απόσταξη.

Η ποιότητα του εστέρα είναι καλή, με ελαφρύ χρώμα, υψηλή καθαρότητα και χαμηλή περιεκτικότητα σε γλυκερίδια. Η καθαρότητα της γλυκερίνης είναι υψηλή (>92%).

Τα μειονεκτήματα είναι: Ακριβή επένδυση, μεγάλη κατανάλωση ενέργειας, υψηλό περιεχόμενο ελεύθερης γλυκερίνης >0.02%, μικρότερη μείωση του CFPP, και χαμηλότερη σταθερότητα στην οξείδωση, λόγω της απόστασης και τέλος απώλεια υπολείμματος 4-5%.

5.4. Τεχνολογία μετεστεροποίησης CD

Η σημαντική διαφοροποίηση της συγκεκριμένης διεργασίας είναι ότι δεν υπάρχει το στάδιο της απόσταξης για την παραγωγή των τελικών προϊόντων. Η καινοτομία της διεργασίας έγκειται:

1. Στις στήλες αντίδρασης με ρεύματα κατ' αντιρροή συγκεκριμένης ταχύτητας που εξαρτάται από τη διαφορά ειδικού βάρους μεταξύ των φάσεων.
2. Στη βραχυπρόθεσμη διεργασία εκχύλισης με νερό, που πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια του διαχωρισμού σε διαχωριστικούς δίσκους, περιορίζοντας έτσι την περιεχόμενη ελεύθερη γλυκερίνη στην ελαφριά φάση στο 0.5%.
3. Το νερό έκπλυσης και τα μεσαία προϊόντα της εκχύλισης (αν χρειαστεί μετά την προσθήκη διορθωτικών ουσιών για το pH) οδηγούνται στο πρώτο στάδιο μετεστεροποίησης για εξοικονόμηση μεθανόλης και ενέργειας.

Επίσης ο χρόνος επαφής μεταξύ της εστερικής φάσης και των ενδιάμεσων προϊόντων εκχύλισης είναι τόσο σύντομος, ώστε ουσιαστικά δεν εμφανίζονται αντιδράσεις υδρόλυσης και σαπωνοποίησης.

Πλεονεκτήματα μεθόδου: Συμπαγής κατασκευή, μάλλον φτηνή επένδυση, συνεχής λειτουργία σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασίες 65 -70 °C, δυναμικότητα από 8.000-150.000 τ/έτος, χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση, άριστη ποιότητα προϊόντος, μεγάλη σταθερότητα και ασφάλεια.

Μειονεκτήματα μεθόδου: Δεν είναι κατάλληλη για όξινες πρώτες ύλες (>2% σε λιπαρά οξέα). Χρώμα κιτρινωπό ανάλογα με την πρώτη ύλη.

5.5. Τεχνολογία μετεστεροποίησης Lurgi

Στην εν λόγω τεχνολογία χρησιμοποιούνται δύο αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης συνεχούς λειτουργίας με απόδοση 90% ο καθένας. Ως καταλύτες χρησιμοποιούνται το υδροξείδιο του νατρίου ή του καλίου. Στους αντιδραστήρες επικρατεί έντονη ανάδευση για την καλύτερη επαφή του ελαίου με την μεθανόλη. Το διφασικό προϊόν οδηγείται σε δεξαμενές κατακάθισης. Η ελαιώδης φάση που περιέχει τον εστέρα είναι ελαφρύτερη από την υδατική φάση που περιέχει την γλυκερίνη και την μεθανόλη. Η υδατική φάση απομακρύνεται από τον πυθμένα των δεξαμενών και οδεύει για την ανάκτηση της μεθανόλης και της γλυκερίνης. Η ελαιώδης φάση από την πρώτη δεξαμενή κατακάθισης οδηγείται στο δεύτερο αντιδραστήρα. Η ελαιώδης φάση από το δεύτερο αντιδραστήρα οδηγείται στο τμήμα εκπλύσης των μεθυλεστέρων, ενώ η βαριά στιβάδα οδηγείται στον πρώτο αντιδραστήρα καθώς περιέχει σημαντικά ποσά μεθανόλης και καταλύτη.

Μερικά από τα κύρια χαρακτηριστικά της τεχνολογίας Lurgi είναι:

- Εφαρμογή σε διαφορετικού είδους τροφοδοσίες
- Συνεχής λειτουργία σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία 60 °C
- Διπλό σύστημα αντιδραστήρων με πατενταρισμένη λειτουργία εγκάρσιας ροής των γλυκερινικών στιβάδων
- Ανακύκλωση μεθανόλης
- Επαναχρησιμοποίηση νερών πλύσης των μεθυλεστέρων
- Χρήση διαχωριστών βαρύτητας

5.6. Διάθεση τελικών προϊόντων και παραπροϊόντων

Οι Μεθυλεστέρες των φυτικών ελαίων, εκτός από την χρήση τους ως υποκατάστατα του πετρελαίου κίνησης, χρησιμοποιούνται και ως ενδιάμεσα προϊόντα για την παρασκευή των ακόλουθων χημικών προϊόντων:

- Πλαστικοποιητές
- Λιπαντικά,
- Αγροτικά χημικά
- Απορρυπαντικά,
- Γαλακτωματοποιητές
- Αντιοξειδωτικά
- Καλλυντικά
- Φαρμακευτικά προϊόντα.

Η γλυκερίνη ως παραπροϊόν της παρασκευής μεθυλεστέρων, είναι ένα προϊόν αξιολόγητο για τις χρήσεις του σχεδόν σε όλους τους κλάδους της χημικής βιομηχανίας. Η γλυκερίνη που παράγεται από τη μετεστεροποίηση μετά από εξευγενισμό, κυριολεκτικά, μπορεί να έχει χιλιάδες χρήσεις. Κυρίως:

- Τροφές και ποτά: Η γλυκερίνη χρησιμοποιείται για την ύγρανση, γλύκανση και διατήρηση τροφών και ποτών. Παραδείγματα: ελαφρά ποτά, γλυκά, συσκευασίες για κρέας, τυροκομικά και ξηρές τροφές κατοικίδιων. Ως ενδιάμεσο προϊόν, η γλυκερίνη χρησιμοποιείται στην μαργαρίνη, σε σάλτσες για σαλάτες και σε κατεψυγμένα επιδόρπια.
- Φάρμακα: Η γλυκερίνη είναι από τα πιο ευρύτατα χρησιμοποιημένα συστατικά στα φάρμακα. Συμπεριλαμβάνονται οι χρήσεις για: κάψουλες, υπόθετα, αναισθητικά, αντιβηχικά, παστίλιες, δερματικά παρασκευάσματα και πολλές φορές για αντιβιοτικά και αντισηπτικά.
- Καλλυντικά: Επειδή η γλυκερίνη είναι μη τοξική, μη ερεθιστική και άοσμη χρησιμοποιείται ευρύτατα στα καλλυντικά δηλ. οδοντόπαστες, κρέμες προσώπου και λοσιόν, αποσμητικά, είδη μακιγιάζ και γενικά περιποίησης προσώπου.
- Καπνός: Η γλυκερίνη κρατά τον καπνό υγρό και μαλακό και τον προφυλάσσει από θρυμματισμό κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του. Επίσης προσφέρει άρωμα στον καπνό μασήματος και πίπας.
- Χαρτί, υφάσματα: Η γλυκερίνη χρησιμοποιείται για τη μείωση του ζαρώματος του χαρτιού κατά την παρασκευή του, όπως επίσης και στην παρασκευή υφασμάτων και ινών.

6. Φυσικοχημικές ιδιότητες βιοντήζελ

Εξαιτίας των παρόμοιων ιδιοτήτων των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων και του πετρελαϊκού ντήζελ σε σχέση με τα χαρακτηριστικά τους (π.χ. καύση), αρκετές από τις ιδιότητες του βιοντήζελ μπορούν να ληφθούν από τις προδιαγραφές ποιότητας του πετρελαϊκού ντήζελ. Λόγω της φύσης των μεθυλεστέρων (κυρίως φυτικής προέλευσης) ένα σύνολο από επιπλέον προδιαγραφές θα πρέπει να προστεθούν ώστε να συμπεριληφθούν τα χαρακτηριστικά της παραγωγικής διεργασίας καθώς και η χημική φύση και σύσταση των προϊόντων. Για τον έλεγχο των παραμέτρων ποιότητας σε πολλές περιπτώσεις, οι αντίστοιχες μέθοδοι που ισχύουν για το πετρελαϊκό ντήζελ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για τους μεθυλεστέρες χωρίς κάποιες αλλαγές. Κάποιες μέθοδοι που αφορούν έλαια και λίπη είναι κατάλληλες και για τους μεθυλεστέρες. Παρόλα αυτά, καθίσταται αναγκαία η δημιουργία νέων μεθόδων για ιδιότητες που δεν έχουν προτυποποιηθεί, αλλά είναι απαραίτητες για τη διασφάλιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος.

Με βάση τα ανωτέρω, οι παράμετροι που περιγράφουν τις ιδιότητες του βιοντήζελ μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τις παραμέτρους του ντήζελ που μπορούν να εφαρμοστούν και στο βιοντήζελ, ενώ η δεύτερη κατηγορία αφορά παραμέτρους που περιγράφουν αποκλειστικά τις ιδιότητες του βιοντήζελ. {12}

6.1. Κοινές ιδιότητες ντήζελ – βιοντήζελ

Κινηματικό ιξώδες

Το κινηματικό ιξώδες προσδιορίζεται με την χρήση ιξωδομετρικών σωλήνων (σχήμα), σύμφωνα με τις διαδικασίες των πρότυπων μεθόδων ISO 3104, ASTM D 445-74 και IP 71/83. Το ιξώδες επηρεάζει τη ροή μέσω των μετρητικών διαφραγμάτων, καθώς ο αριθμός Reynolds είναι συναρτήσεως του ιξώδους. Όμως ο συντελεστής ροής μέσω των διαφραγμάτων είναι περίπου σταθερός όταν ο αριθμός Reynolds είναι πάνω από μια συγκεκριμένη τιμή και επειδή για τους περισσότερους κινητήρες ο αριθμός Reynolds είναι πάνω από αυτό το όριο, δεν παρατηρούνται προβλήματα για τις συνήθεις τιμές κύμανσης του ιξώδους. Αν όμως αυξηθεί υπερβολικά το ιξώδες τότε η ροή παύει να είναι τυρβώδης και το υψηλό ιξώδες δεν επιτρέπει την ροή της απαιτούμενης ποσότητας καυσίμου και έτσι δημιουργείται φτωχό μίγμα.

Πυκνότητα

Η πυκνότητα είναι η μάζα ενός καυσίμου ανά μονάδα όγκου στη θερμοκρασία των 15 °C και προσδιορίζεται με την χρήση αραιόμετρων βάσει των πρότυπων μεθόδων ISO 3675 και ASTM D 1298. Η πυκνότητα δίνει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την σύσταση του καυσίμου και τα χαρακτηριστικά λειτουργίας του, όπως η ποιότητα ανάφλεξης, η ισχύς, η οικονομία, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες και η τάση για σχηματισμό καπνού.

Η πυκνότητα των βιοντήζελ κυμαίνεται μεταξύ 860 και 900 kg/m³. Συνεπώς, η ογκομετρική ποσότητα του βιοντήζελ οδηγεί στην παροχή ελαφρώς μεγαλύτερης μάζας καυσίμου. Επειδή όμως, τα βιοντήζελ έχουν χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο εν συγκρίσει με το πετρελαϊκό ντήζελ, η πραγματική ενέργεια που παρέχεται στον κινητήρα είναι σημαντικά λιγότερη.

Σημείο Θόλωσης (Cloud point)

Το σημείο θόλωσης είναι η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται διαχωρισμός κρυστάλλων παραφίνης από το καύσιμο, όταν αυτό ψύχεται κάτω από πρότυπες συνθήκες. Η μέθοδος δίνει τα πιο αισιόδοξα αποτελέσματα καθώς η εμφάνιση των πρώτων κρυστάλλων δεν περιορίζει τη δυνατότητα ροής του καυσίμου.

Σημείο ροής (Pour point)

Το σημείο ροής δίνει τη θερμοκρασία στην οποία ο διαχωρισμός παραφίνης είναι τόσο έντονος που δεν επιτρέπει στο καύσιμο να είναι ρευστό, όταν ψυχθεί κάτω από πρότυπες συνθήκες. Ο προσδιορισμός του σημείου ροής, διεξάγεται σύμφωνα με τις διαδικασίες των πρότυπων μεθόδων ISO 3015 και ASTM D 97. Το δείγμα, ψύχεται υπό καθορισμένες συνθήκες και δοκιμάζεται κατά διαστήματα που αντιστοιχούν σε πτώση της θερμοκρασίας κατά 3 °C (5 F), για να διαπιστωθεί εάν ρέει. Η κατώτατη θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο εξακολουθεί να ρέει, αναφέρεται ως σημείο ροής.

Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (CFPP)

Η αδυναμία του σημείου θόλωσης και του σημείου ροής να προβλέψουν την ικανότητα ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες έκανε επιτακτική την ανάγκη ύπαρξης μίας δυναμικής μεθόδου δοκιμής που προσομοιάζει τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Στη μέθοδο αυτή, το καύσιμο εξαναγκάζεται να περάσει από φίλτρο καθώς ψύχεται.

Όλα τα βιοντήζελ παρουσιάζουν φτωχές ρεολογικές ιδιότητες, με σημεία ροής και θόλωσης να είναι κατά 20-25 °C υψηλότερα από αυτά του πετρελαϊκού ντήζελ. Οι τιμές αυτές είναι σχετικά μεγάλες, ειδικά για τις θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά την χειμερινή περίοδο.

Σημείο ανάφλεξης (Flash point)

Το σημείο ανάφλεξης είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία αναφλέγονται οι ατμοί του καυσίμου με προσαγωγή όταν αυτό θερμαίνεται κάτω από πρότυπες συνθήκες. Ο προσδιορισμός του σημείου ανάφλεξης πραγματοποιείται με την συσκευή Pensky – Martens. Το δείγμα θερμαίνεται με μικρή, σταθερή ταχύτητα και συνεχή ανάδευση. Μικρή δοκιμαστική φλόγα προσάγεται μέσα στο δοχείο του δείγματος κατά τακτά χρονικά διαστήματα, ενώ συγχρόνως διακόπτεται η ανάδευση. Ως σημείο ανάφλεξης λαμβάνεται η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία η προσαγωγή της δοκιμαστικής φλόγας προκαλεί την ανάφλεξη των ατμών του δείγματος, οι οποίοι δημιουργούνται πάνω από την επιφάνεια του .

Γενικά τα βιοντήζελ, παρουσιάζουν υψηλότερα σημεία ανάφλεξης εν συγκρίσει με αυτά του πετρελαϊκού ντήζελ. Συνήθως τα χαμηλά σημεία ανάφλεξης που παρατηρούνται καμιά φορά σε διάφορα είδη βιοντήζελ, πιθανόν οφείλονται σε υπολείμματα μεθανόλης.

Ανθρακούχο Υπόλειμμα

Κατά την καύση ενός καυσίμου, μέρος των βαρύτερων συστατικών του πυρολύεται υπό την επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών και δημιουργεί επικαθίσεις άνθρακα. Η τάση των καυσίμων να δημιουργούν επικαθίσεις μετράται με το πείραμα Conradson, όπου δείγμα καυσίμου θερμαίνεται απουσία αέρα σε καθορισμένη θερμοκρασία. Υψηλός βαθμός υπολείμματος άνθρακα δείχνει αυξημένη τάση του πετρελαίου να δημιουργεί κατάλοιπα κατά την καύση με τη μορφή εξανθρακωμάτων, που έχουν σαν αποτέλεσμα επικαθίσεις και φθορά στα χιτώνια, βαλβίδες εξαγωγής, ελατήρια εμβόλων, ακροφύσια στροβίλου υπερπληρωτή και εγχυτήρες.

Θειούχος τέφρα

Τα καύσιμα περιέχουν μικρές ποσότητες ανόργανων συστατικών που μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό τέφρας κατά την καύση, όπως αιωρούμενα στερεά και διαλυτές οργανομεταλλικές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα αποθέσεων στο σύστημα ψεκασμού, στο θάλαμο καύσης καθώς και φθορά στο έμβολο και στα ελατήρια.

Αριθμός κετανίου (Cetane Number)

Ο αριθμός κετανίου εκφράζει την ποιότητα ανάφλεξης ενός καυσίμου, η οποία καθορίζεται από την ταχύτητα με την οποία το καύσιμο αυτοαναφλέγεται μέσα στον κύλινδρο της μηχανής μετά την έγχυσή του. Ο χρόνος μεταξύ έγχυσης και ανάφλεξης εξαρτάται από την ποιότητα του καυσίμου, το είδος και την αναλογία των υδρογονανθράκων που συνοπτικά περιγράφει ο αριθμός κετανίου. Ο προσδιορισμός του αριθμού κετανίου γίνεται σε πρότυπο κινητήρα σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D 613 (ISO 5165), όπου η καθυστέρηση ανάφλεξης του υπό εξέταση καυσίμου συγκρίνεται με την καθυστέρηση ανάφλεξης που παρουσιάζει ένα μίγμα κανονικού δεκαεξανίου (κετάνιο, πολύ καλή ποιότητα ανάφλεξης, αριθμός κετανίου 100) και επτα-μεθυλο-εννεανίου (κακή ποιότητα ανάφλεξης, αριθμός κετανίου 15). Στη συνέχεια, ο αριθμός κετανίου προκύπτει από τη σχέση:

$$[\text{Αριθμός Κετανίου}] = [\% \text{κετάνιο}] + 0,15 \cdot [\% \text{επτα-μέθυλο εννεάνιο}]$$

Ο Α.Κ. του βιοντήζελ εξαρτάται από την πηγή του ελαίου και τείνει προς το άνω όριο της προδιαγραφής για το πετρελαϊκό ντήζελ. Για τους μεθυλεστέρες σόγιας, ο Α.Κ. κυμαίνεται από 45,8 ως 56,9, ενώ για τους μεθυλεστέρες ελαιοκράμβης μεταξύ 48 ως 61,5. Το μεγάλο εύρος τιμών του Α.Κ. των εν λόγω μεθυλεστέρων οφείλεται στις διαφορές κατά τη μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε εστέρες και στην παρουσία μεθανόλης και γλυκερόλης στο μίγμα.

6.2. Ιδιότητες που αφορούν αποκλειστικά το βιοντήζελ

Φυσικά λιπαρά οξέα

Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται από τη σύσταση των φυτικών και ζωικών ελαίων από τα οποία προκύπτει το βιοντήζελ, καθώς και από τη διεργασία της μετεστεροποίησης. Τα φυσικά λιπαρά οξέα αποτελούνται από τα παρακάτω συστατικά {8}:

- Τριγλυκερίδια - Τα λίπη και έλαια είναι τριεστέρες της γλυκερίνης και ονομάζονται τριγλυκερίδια. Οι φυσικές ιδιότητες ενός τριγλυκεριδίου εξαρτώνται από τα λιπαρά οξέα που το συνιστούν. Γενικά, το σημείο τήξεως ενός τριγλυκεριδίου αυξάνεται καθώς ο αριθμός των ανθράκων στις ανθρακικές αλυσίδες αυξάνεται, και ελαττώνεται καθώς ο βαθμός ακορεστότητας αυξάνεται.
- Λιπαρά οξέα (κορεσμένα και ακόρεστα) - Το ποσοστό των ακόρεστων λιπαρών οξέων ορίζει τις χημικές και φυσικές ιδιότητες του ελαίου. Για παράδειγμα, το βιοντήζελ σογιαλαίου έχει υψηλότερο περιεχόμενο ακόρεστων λιπαρών οξέων σε σχέση με το βιοντήζελ κραμβελαίου (53% έναντι 20%) με αποτέλεσμα να έχει και υψηλότερο αριθμό ιωδίου.
- Φωσφολιπίδια - Τα φωσφολιπίδια είναι το δεύτερο σημαντικό είδος λιπιδίων που απαντώνται στη φύση. Βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά στις φυτικές και ζωικές μεμβράνες, που αποτελούνται από 40-50% περίπου σε φωσφολιπίδια. Τα φωσφολιπίδια περιέχουν γλυκερίνη και λιπαρά οξέα, όπως και τα λίπη. Επιπλέον, περιέχουν φωσφορικό οξύ και χαμηλού μοριακού βάρους αλκοόλη, όπως η χολίνη, η αιθυλαμίνη, η σερίνη και η ινοσιτόνη.

- Κηροί
- Στερόλες και εστέρες στερολών - Οι στερόλες είναι βασικά συστατικά των λιπιδίων όλων των οργανισμών (χοληστερόλη στα ζωικά λίπη). Έχουν κρυσταλλική μορφή είναι ουδέτερες, μη σαπωνοποιήσιμες αλκοόλες με υψηλά σημεία ζέσεως. Οι ενώσεις αυτές είναι αδιάλυτες στο νερό, διαλυτές σε μη-πολικούς οργανικούς διαλύτες και έχουν καλή κρυσταλλότητα. Είναι θερμοανθεκτικές, άοσμες και άγευστες. Σε πολλά φυτικά έλαια οι στερόλες αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο ποσοστό του μη σαπωνοποιήσιμου μέρους. Συναντώνται ως ελεύθερες στερόλες, εστέρες στερολών, γλυκοζίτες στερολών και ενωμένες με άλλα μόρια. Το 25-50% είναι εστεροποιημένες με λιπαρά οξέα.
- Τερπενοειδή (Τοκοφερόλη - Βιταμίνη E)
- Υδρογονάνθρακες
- Βιταμίνες - Οι βιταμίνες είναι συνένζυμα τα οποία οι περισσότεροι οργανισμοί αδυνατούν να συνθέσουν. Χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, με βάση τις φυσικές τους ιδιότητες, στις υδατοδιαλυτές και στις λιποδιαλυτές.

Περιεχόμενο σε ανόργανα συστατικά

Τα ανόργανα συστατικά, όπως οι ακαθαρσίες του εναπομείναντα καταλύτη, υπολογίζονται από την τιμή της τέφρας. Στις αυστριακές προδιαγραφές για τους εστέρες της ελαιοκράμβης, ο προσδιορισμός της θειικής 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.

Περιεκτικότητα σε φώσφορο

Ο περιεχόμενος φωσφόρος εξαρτάται κυρίως από το βαθμό καθαρισμού της πρώτης ύλης. Πλήρως εξευγενισμένα έλαια περιέχουν λίγα ppm φωσφόρου, ενώ σε άλλες περιπτώσεις με υδροαποκομμωμένα έλαια, η τιμή ξεπερνά τα 100 ppm. Κατά τη διάρκεια της μετεστεροποίησης η ποσότητα του φωσφόρου μειώνεται σημαντικά, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις μπορεί να συμβεί το αντίθετο με την χρήση φωσφορικού οξέος ως καταλύτη ή ως εξουδερωτικού μέσου για την απομάκρυνση των σαπώνων. Η παρουσία φωσφόρου στο βιοντήζελ οδηγεί σε υψηλότερες εκπομπές σωματιδίων και μόλυνση του καταλύτη.

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.

Περιεχόμενο σε μεθανόλη

Η μεθανόλη, μαζί με τους μεθυλεστέρες είναι τα κύρια συστατικά που δείχνουν την απόδοση της μετεστεροποίησης και των σταδίων καθαρισμού. Όμως η μεθανόλη έχει σχέση και με το περιβάλλον καθώς η αύξησή της οδηγεί σε αύξηση της τοξικότητας του βιοντήζελ. Επιπλέον, αυξημένη περιεκτικότητα μεθανόλης στο τελικό προϊόν δημιουργεί δυσχέρειες στη μεταφορά και αποθήκευση λόγω του χαμηλού σημείου ανάφλεξης.

Ελεύθερη γλυκερόλη

Η ποσότητα της ελεύθερης γλυκερίνης στους μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων εξαρτάται από τη διεργασία μετεστεροποίησης. Εάν οι μεθυλεστέρες δεν εκπλυθούν με νερό, η ποσότητα της ελεύθερης γλυκερίνης εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις του νερού και της μεθανόλης. Όσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση νερού και μεθανόλης, τόσο λιγότερη είναι και η συγκέντρωση της ελεύθερης γλυκερόλης. Αρκετοί ερευνητές υποστηρίζουν ότι η παρουσία ελεύθερης γλυκερίνης στο βιοντήζελ, προκαλεί προβλήματα στα συστήματα τροφοδοσίας καυσίμου των κινητήρων.

Δεσμευμένη γλυκερίνη, μονο-, δι- και τριγλυκερίδια

Ένα βασικό κριτήριο για την ποιότητα των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων είναι το περιεχόμενο σε μονο-, δι- και τριγλυκερίδια. Πειραματικές μετρήσεις σε μηχανές έχουν δείξει ότι το υψηλό περιεχόμενο σε γλυκερίδια, προκαλεί σχηματισμό αποθέσεων στο ακροφύσιο έγχυσης, στα έμβολα και στις βαλβίδες.

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.

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.

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.

7. Ευρωπαϊκές Προδιαγραφές Μεθυλεστέρων (EN 14214)

Το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14214 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. {12}

Πίνακας . Γενικές Εφαρμοσίμες προδιαγραφές και Μέθοδοι ελέγχου.

Ιδιότητα	Μονάδα Μέτρησης	Όρια		Μέθοδος Ελέγχου ^α
		Ελάχιστο	Μέγιστο	
Περιεκτικότητα σε Εστέρες	% (m/m)	96,5 ^ε		prEN 14103 ^ο
Πυκνότητα στους 15°C ^β	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Ιξώδες στους 40°C ^γ	mm ² /sec	3,5	5,0	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	°C	>101	—	ISO/CD 3679 ^ε
Περιεκτικότητα σε Θείο ^{στ}	mg/kg	—	10	
Ανθρακούχο Υπόλειμμα (στο 10% του υπολείμματος απόσταξης) ^ς	% (m/m)	—	0,3	EN ISO 10370
Αριθμός Κετανίου		51,0		EN ISO 5165
Περιεκτικότητα σε Θεϊκή Τέφρα	% (m/m)	—	0,02	ISO 3987
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	—	500	EN ISO 12937
Ολική Μόλυση ^η	mg/kg	—	24	EN 12662
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (3h στους 50°C)	Βαθμίδα	κατηγορία 1		EN ISO 2160
Θερμική σταθερότητα ^θ				
Οξειδωτική Σταθερότητα, στους 110°C	ώρες	6	—	prEn 14112 ^ι
Αριθμός Οξύτητας	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 ^{ιο}
Περιεκτικότητα σε Μονογλυκερίδια	% (m/m)		0,8	prEn 14105 ^{ιβ}
Περιεκτικότητα σε Διγλυκερίδια	% (m/m)		0,2	prEn 14105 ^{ιβ}
Περιεκτικότητα σε Τριγλυκερίδια	% (m/m)		0,2	prEn 14105 ^{ιβ}
Ελεύθερη Γλυκερίνη	% (m/m)		0,02	prEn 14105 ^{ιβ} prEn 14106
Ολική Γλυκερίνη	% (m/m)		0,25	prEn 14105 ^{ιβ}
Αλκαλικά Μέταλλα (Na+K)	mg/kg		5	prEn 14108 prEn 14109
Περιεκτικότητα σε Φώσφορος	mg/kg		10	prEn 14107 ^{ιο}

^α Βλέπε επίσης παράγραφο 5.5.1

^β Βλέπε επίσης παράγραφο 5.5.2

^γ Εάν το Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου είναι -20°C ή χαμηλότερο, το ιξώδες που μετρείται στους -20°C δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 48mm²/sec. Σε αυτή την περίπτωση το πρότυπο EN ISO 3104 είναι εφαρμόσιμο χωρίς δεδομένα ακρίβειας.

^δ CEN/TC 307 έκδοση του NF T 60-703:1997

^ε Η συσκευή που θα χρησιμοποιηθεί πρέπει να είναι εφοδιασμένη με μηχανισμό θερμικής ανίχνευσης.

^{στ} Κατάλληλες μεθόδους ελέγχου θα προταθούν από το CEN/TC 19.

^ζ Η μέθοδος ASTM D1160 πρέπει να χρησιμοποιείται για να προσδιοριστεί το 10% υπόλειμμα της απόσταξης. αναμένοντας την ανάπτυξη κατάλληλης μεθόδου από το CEN/TC 19, το πρότυπο EN 12662 πρέπει να χρησιμοποιείται. Η ακρίβεια της μεθόδου αυτής για προϊόντα ΜΛΟ είναι χαμηλή.

^η Κατάλληλη μέθοδος ελέγχου και όρια θα προταθούν από την επιτροπή CEN/TC 19.

^ι έκδοση της επιτροπής CEN/TC 307 για το τροποποιημένο πρότυπο ISO 6886.

^{ια} έκδοση της επιτροπής CEN/TC 307 για το πρότυπο NF T 60-701 (μέθοδος Α) και του προτύπου DIN 51608 (μέθοδος Β).

^{ιβ} έκδοση της επιτροπής CEN/TC 307 για το πρότυπο NF T 60-704:1997.

^{ιγ} Θα εξεταστεί η επέκταση της μεθόδου ώστε να περιλαμβάνει κατάλληλα στοιχεία όπως π.χ. Ca και Mg

^{ιδ} έκδοση της επιτροπής CEN/TC 307 για το πρότυπο NF T 60-705:1997.

^{ιε} προσοχή στην παράγραφο 5.2.

^{ιοστ} Κατάλληλη μέθοδος θα αναπτυχθεί.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 Περίληψη

Κατά την διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρασκευάστηκαν διάφορα είδη στερεών καταλυτών με βάση (φορέα) την γ -αλούμινα και σε διάφορες φορτίσεις, έτσι ώστε να χρησιμοποιηθούν κατά την αντίδραση της μετεστεροποίησης για την παραγωγή μεθυλεστέρων από φυτικά έλαια και μεθανόλη ως πρώτες ύλες. Οι ιδιότητες των βιοντήζελ που παρήχθησαν μετρήθηκαν στη συνέχεια. Το σύνολο των πειραμάτων και των αναλύσεων έγινε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου από όπου και προμηθεύτηκαν όλα τα σκεύη και τα αντιδραστήρια.

Στην συνέχεια παρατίθενται τα είδη των καταλυτών που παρασκευάστηκαν, οι μετρήσεις των δειγμάτων των μεθυλεστέρων (βιοντήζελ) που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν στο Εργαστήριο με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά τις μεταβολές των ιδιοτήτων τους ανάλογα με τον εκάστοτε καταλύτη και τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν, οι ιδιότητες των φυτικών ελαίων που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες, καθώς και η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παραγωγή τόσο των καταλυτών αλλά και του βιοντήζελ.

1.2 Είδη καταλυτών και πειραματική διαδικασία παρασκευής τους

Για την παραγωγή όλων των καταλυτών χρησιμοποιήθηκε ως βάση η γ -αλούμινα (γ - Al_2O_3). Η γ - Al_2O_3 είναι ένα στερεό λευκό πορώδες υλικό το οποίο εξυπηρετεί την παραγωγή καταλυτών και χρησιμοποιείται ευρέως στο εμπόριο γιατί παρουσιάζει:

- Πολύ μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας (ειδική επιφάνεια – specific surface area, m^2g^{-1}). Αυτή μπορεί να κυμαίνεται, για κάθε υλικό, μέσα σε αρκετά μεγάλα όρια, ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής του.
- Συγκεκριμένο όγκο πόρων ανά μονάδα μάζας (ειδικός όγκος πόρων - specific pore volume, cm^3g^{-1}), ο οποίος σχετίζεται με συγκεκριμένο μέγεθος ή κατανομή μεγέθους πόρων. Τα μεγέθη αυτά επηρεάζονται επίσης από τη μέθοδο παρασκευής του στερεού.
- Υψηλή χημική σταθερότητα, ώστε να μην αλλοιώνονται όταν βρεθούν στο περιβάλλον της αντίδρασης.
- Υψηλή μηχανική αντοχή, ώστε να μη θρυμματίζονται: α) σε υψηλές πιέσεις αντίδρασης, β) κάτω από το βάρος της ίδιας της καταλυτικής κλίνης, όταν βρεθούν στο κάτω μέρος της, γ) εξαιτίας των τριβών που ασκεί το αντιδρόν ρεύμα κατά τη διέλευσή του μέσα από την καταλυτική κλίνη, δ) εξαιτίας των τριβών μεταξύ των τεμαχιδίων του καταλύτη σε ρευστοποιημένες καταλυτικές κλίνες.
- Υψηλή υδροθερμική αντοχή, ώστε να μην αλλοιώνονται όταν βρεθούν σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης και συγκέντρωσης H_2O στο προϊόν της αντίδρασης ή της τροφοδοσίας .
- Καλές ιδιότητες εναπόθεσης της δραστικής φάσης, έτσι ώστε να ευνοούν την υψηλή διασπορά της (dispersion) (π.χ. επιφανειακή τάση).

Η γ - Al_2O_3 είναι ο πιο κοινός εμπορικός καταλυτικός φορέας. Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι αλούμινας, οι οποίοι έχουν διαφορετικές κρυσταλλικές δομές, διαφορετικές ειδικές επιφάνειες, διαφορετικές κατανομές μεγέθους πόρων και επιφανειακές οξύτητες. Οι ιδιότητες της αλούμινας εξαρτώνται από τον τρόπο παρασκευής της, την καθαρότητά της και τη θερμική της κατεργασία. (π.χ γ -αλούμινα μπορεί να παραχθεί από βοημίτη με θέρμανση στους 500 – 850 °C καθώς αλλάζει η κρυσταλλική του δομή). {24}

Στη συνέχεια με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και της πύρωσης παρασκευάστηκαν καταλύτες με ενεργά καταλυτικά είδη τα: KF, KI, KNO_3 , NaNO_2 και KHCO_3 σε φορτίσεις 10, 20 και 30% έτσι ώστε να διαπιστωθεί ποια αναλογία θα παρείχε τα βέλτιστα αποτελέσματα, δηλαδή τα αποτελέσματα εκείνα που θα έδιναν καλύτερης ποιότητας βιοντήζελ. Όπως διαπιστώθηκε, αυξανόμενης της φόρτισης του καταλύτη βελτιωνόταν και η ποιότητα του βιοντήζελ. {21}

1.2.1 Υγρός εμποτισμός και πειραματική διαδικασία παρασκευής καταλυτών

Η μέθοδος αυτή σύνθεσης καταλυτών στηρίζεται στη μεταφορά πάνω στο φορέα μιας πρόδρομης ένωσης η οποία περιέχει το μέταλλο ή το οξείδιο σε τρόπο ώστε, μετά από διάφορες πρόσθετες διεργασίες να δημιουργηθούν ενεργά κέντρα σε συγκεκριμένη οξειδωτική κατάσταση. Συνήθως ο φορέας πάνω στον οποίο στηρίζεται η ενεργή καταλυτική ουσία είναι πορώδης και εμβαπτίζεται σε ένα διάλυμα πρόδρομης ένωσης που περιέχει το ενεργό στοιχείο. Ο προσδιορισμός αυτού του τρόπου παρασκευής ως υγρός εμποτισμός, έγκειται στο γεγονός ότι ο όγκος του διαλύματος είναι σε περίσσεια, ενώ στον ξηρό εμποτισμό ο όγκος αυτός είναι υπολογισμένος έτσι ώστε η συγκέντρωση της ενεργής ουσίας να είναι ίση με τον όγκο των πόρων του υποστρώματος. Έτσι, με τον υγρό εμποτισμό επιτυγχάνονται εναποθέσεις με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις της ενεργής ουσίας πάνω στο υπόστρωμα, η τιμή όμως της συγκέντρωσης αυτής είναι λιγότερο ελεγχόμενη απ' ότι στον ξηρό εμποτισμό (βλ. Θεωρητικό μέρος § 5.2.(i)). Το διάλυμα ήταν υδατικό. Μετά τον εμποτισμό ακολούθησε ξήρανση, οπότε ο διαλύτης απομακρύνθηκε με εξάτμιση και τελικά η πρόδρομη ένωση παρέμεινε διεσπαρμένη πάνω στο φορέα. Ακολούθησε πύρωση για να επιτευχθεί η επιθυμητή οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου ή του σχηματιζόμενου οξειδίου. Με αυτή την μέθοδο το ενεργό καταλυτικό είδος δεν έχει καταλυτικές ιδιότητες πριν την πρόσδεσή του στο φορέα και αυτός είναι ο λόγος που δεν χρησιμοποιήθηκε εξ' αρχής μόνο του. (βλ. Θεωρητικό Μέρος 4.2.[i])

Για την παραγωγή του υδατικού διαλύματος χρησιμοποιήθηκε γ -αλούμινα, το εκάστοτε ενεργό καταλυτικό είδος σε ποσότητα ανάλογη της ποσότητας της γ -αλούμινας και της επιθυμητής φόρτισης και διαλυμένο σε περίσσεια απιονισμένου νερού, ενώ όλο το διάλυμα βρισκόταν σε περίσσεια απιονισμένου νερού. Ακολούθησε θέρμανση, σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 100 °C και συνεχής ανάδευση του υδατικού διαλύματος για 24 ώρες, στη συνέχεια θέρμανση σε υψηλότερη θερμοκρασία για την εξάτμιση του διαλύτη και τέλος πύρωση σε περίπου σταθερή θερμοκρασία 700 °C για πέντε ώρες. Για την αποφυγή της ενυδάτωσης των παρασκευασμένων καταλυτών και τη μείωση κατ' αυτόν τον τρόπο της ενεργότητάς τους, καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, οι έτοιμοι καταλύτες διατηρήθηκαν σε ξηραντήρα εντός του Εργαστηρίου. Πριν την τοποθέτηση της ζυγισμένης ποσότητας καταλύτη για την εκάστοτε αντίδραση προηγούνταν κονιορτοποίηση αυτού σε γουδί για να αυξηθεί η ενεργή του επιφάνεια.



Εικόνα 1: Έτοιμος προς χρήση καταλύτης.

1.3 Πρώτες ύλες

1.3.1 Είδη και χαρακτηριστικά ελαίων

Ως πρώτες ύλες για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν βιομηχανικό ηλιέλαιο (sunflower) υψηλής ποιότητας όσον αφορά την καθαρότητά του και την περιεκτικότητά του σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, τηγανέλαιο στο οποίο προηγήθηκε μια απλή διήθηση υπό κενό για τον διαχωρισμό του από τα στερεά σωματίδια που περιείχε. Το χρησιμοποιημένο τηγανέλαιο λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και της υψηλής περιεκτικότητας σε νερό, θεωρήθηκε ότι θα ήταν δυσκολότερο να φέρει αποτελέσματα εντός προδιαγραφής κατά EN14214. Χρησιμοποιήθηκε όμως για να εξεταστεί πως θα δουλέψει ένα χρησιμοποιημένο λάδι χωρίς εξευγενισμό. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ελαίων που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής {10, 11}:

ΙΔΙΟΤΗΤΑ		ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ	
		ΗΛΙΕΛΑΙΟ	ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΤΗΓΑΝΕΛΑΙΟ
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ	kg/m ³	922,5	914,8
ΙΞΟΔΕΣ	mm ² /sec	33,26	39,27
ΑΡ. ΟΞΥΤΗΤΑΣ	mg KOH/g	0,1	2,9
H ₂ O	ppm	522,6	742,1
S	ppm	2	0
Ε.Λ.Ο*	%	0,06	1,45

* Κατόπιν από τον αριθμό οξύτητας δύναται να υπολογιστεί η περιεκτικότητα του δείγματος σε ελεύθερα λιπαρά οξέα ως εξής: [FFA%] = Α.Ο. / 2

1.3.2 Μεθανόλη

Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε και μεθανόλη καθαρότητας αναλυτικού αντιδραστήριου η οποία είχε προμηθευτεί το Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Ε.Μ.Πολυτεχνείου.

1.4 Πειραματική διαδικασία

1. Καθαρισμός των σκευών που λαμβάνουν μέρος στο πείραμα (φλάσκες, ψυκτήρες, μαγνήτης ανάδευσης, φιάλες διήθησης, χωνιά διήθησης, ποτήρια ζέσεως, διαχωριστική χοάνη) με ανόργανους (απιονισμένο νερό) και οργανικούς διαλύτες (ακετόνη) για να αποφευχθεί τυχόν μόλυνση του δείγματος και ξήρανση αυτών στους 100 °C ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα των διαλυτών.
2. Ζύγιση ελαίου (100g), μεθανόλης και κονιορτοποιημένου καταλύτη στον εργαστηριακό ζυγό και τοποθέτησή τους στη φλάσκα της αντίδρασης μαζί με τον ειδικό μαγνήτη ανάδευσης. Η αναλογία CH₃OH (%) ως προς το εκάστοτε έλαιο ήταν αρχικά 24%, στα επόμενα πειράματα όμως για να ευνοηθεί ακόμη περισσότερο η παραγωγή των προϊόντων στην αντίδραση της μετεστεροποίησης και με βάση την αρχή *Le Chatelier* αυξήθηκε το ποσοστό της μεθανόλης σε 36% (βλ. Παράρτημα Ι).
3. Τοποθέτηση της φλάσκας και του ψυκτήρα πάνω στο πιάτο θέρμανσης σε κατάλληλη διάταξη ώστε να μην υπάρχουν διαρροές δείγματος ή και ατμών μεθανόλης.
4. Άνοιγμα της παροχής του νερού του ψυκτήρα, ρύθμιση της ανάδευσης και της θερμοκρασίας στους 65 °C. Ο χρόνος για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση παρέμεινε σταθερός στις 2 ώρες για την διεξαγωγή όλων των πειραμάτων καθώς στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας η διάρκεια της αντίδρασης δεν ήταν παράγοντας προς μελέτη.



Εικόνα 2: Διάταξη πειραματική.

1.4.1 Εξευγενισμός των δειγμάτων:

1. Διήθηση του δείγματος υπό κενό για την εξαγωγή του στερεού καταλύτη.
2. Φυγοκέντριση του δείγματος στις 2500 rpm για τον περαιτέρω καθαρισμό του δείγματος από στερεά κατάλοιπα.
3. Απομάκρυνση της μεθανόλης που δεν αντέδρασε με εξάτμιση υπό κενό και συνεχή ανάδευση (rota vapor) σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 65 °C .
4. Απομάκρυνση της ποσότητας της γλυκερίνης που παράχθηκε κατά την αντίδραση σε διαχωριστική χοάνη. Η διαδικασία αυτή επιταχύνθηκε με εισαγωγή περίσσειας γλυκερίνης από το Εργαστήριο στη διαχωριστική χοάνη.
5. Σαν πρώτη ένδειξη της ποιότητας του δείγματος κάθε φορά αφού το δείγμα είχε έρθει σε θερμοκρασία δωματίου γινόταν μέτρηση του κινηματικού του ιξώδους στους 40 °C και της πυκνότητάς του στους 15°C στο ιξωδόμετρο SVM 3000 της Anton Paar εντός του Εργαστηρίου (βλ. Παράρτημα II) οπότε επιλέγονταν και τα δείγματα εκείνα που μετρήθηκαν ως προς τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Οι επαναλήψεις της διαδικασίας

Με βάση την ανωτέρω διαδικασία έγιναν 46 διαφορετικές αντιδράσεις μετεστεροποίησης φυτικών ελαίων. Δύο από αυτές τις αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με ποσότητα καταλύτη που είχε ήδη χρησιμοποιηθεί μια φορά για την εξαγωγή περαιτέρω συμπερασμάτων με σταθερή πάντα την διάρκεια του πειράματος στις 2 ώρες. Οι αντιδράσεις αυτές είναι:

	Ενεργό καταλυτικό είδος	Φόρτιση (%)	Ποσότητα καταλύτη (%)	CH ₃ OH (%)	έλαιο
1	KF	10	5	24	Ηλιέλαιο
2	KI	10	5	24	Ηλιέλαιο
3	KNO ₃	10	5	24	Ηλιέλαιο
4	KI	20	5	36	Ηλιέλαιο
5	KI	20	4	36	Ηλιέλαιο
6	KNO ₃	20	5	36	Ηλιέλαιο
7	KNO ₃	20	4	36	Ηλιέλαιο
8	KNO ₃	20	3	36	Ηλιέλαιο
9	KNO ₃	20	2	36	Ηλιέλαιο
10	KF	30	5	36	Ηλιέλαιο
11	KF	30	4	36	Ηλιέλαιο
12	KF	30	3	36	Ηλιέλαιο
13	KF	30	2	36	Ηλιέλαιο
14	KF	30	5	36	τηγανέλαιο
15	KF	30	4	36	τηγανέλαιο
16	KF	30	3	36	τηγανέλαιο
17	KF	30	2	36	τηγανέλαιο
18	KI	30	5	24	Ηλιέλαιο
19	KI	30	4	36	Ηλιέλαιο
20	KI	30	3	36	Ηλιέλαιο
21	KI	30	2	36	Ηλιέλαιο
22	KI	30	5	36	τηγανέλαιο
23	KNO ₃	30	5	24	Ηλιέλαιο
24	KNO ₃	30	4	36	Ηλιέλαιο
25	KNO ₃	30	3	36	Ηλιέλαιο
26	KNO ₃	30	2	36	Ηλιέλαιο
27	KNO ₃	30	5	36	τηγανέλαιο
28	KNO ₃	30	4	36	τηγανέλαιο
29	KNO ₃	30	3	36	τηγανέλαιο
30	KNO ₃	30	2	36	τηγανέλαιο
31	NaNO ₂	30	5	36	Ηλιέλαιο
32	NaNO ₂	30	4	36	Ηλιέλαιο
33	NaNO ₂	30	3	36	Ηλιέλαιο
34	NaNO ₂	30	2	36	Ηλιέλαιο
35	NaNO ₂	30	5	36	τηγανέλαιο
36	NaNO ₂	30	4	36	τηγανέλαιο
37	KHCO ₃	30	5	36	Ηλιέλαιο
38	KHCO ₃	30	4	36	Ηλιέλαιο
39	KHCO ₃	30	3	36	Ηλιέλαιο
40	KHCO ₃	30	2	36	Ηλιέλαιο
41	KHCO ₃	30	5	36	τηγανέλαιο
42	KHCO ₃	30	4	36	τηγανέλαιο
43	KHCO ₃	30	3	36	τηγανέλαιο
44	KHCO ₃	30	2	36	τηγανέλαιο

Οι δύο αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν με καταλύτες ήδη μία φορά χρησιμοποιημένους είναι:

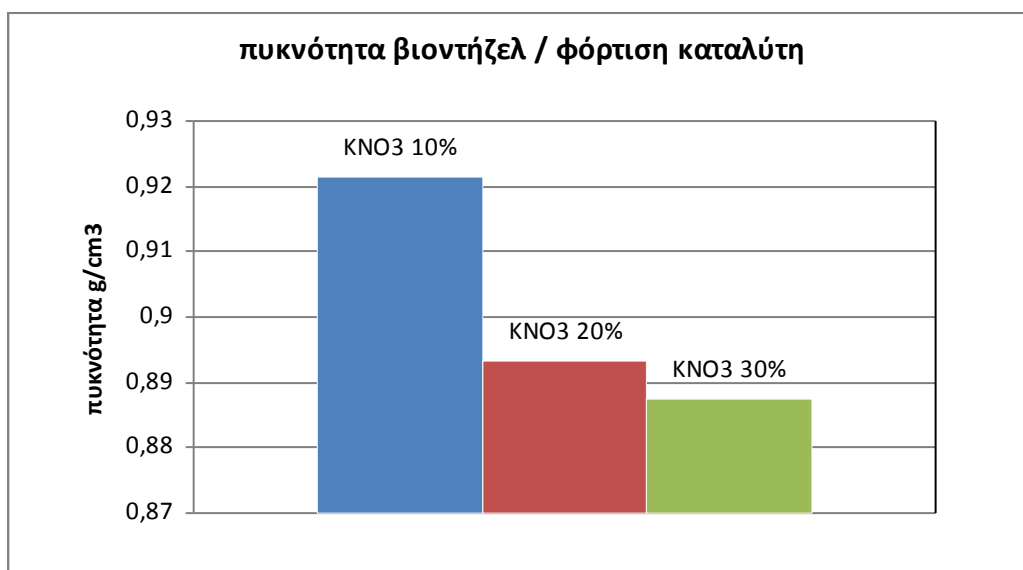
	Ενεργό καταλυτικό είδος	Φόρτιση (%)	Ποσότητα καταλύτη (%)	CH ₃ OH (%)	έλαιο
1	KNO ₃	30	5	36	Ηλιέλαιο
2	KHCO ₃	30	5	36	Ηλιέλαιο

2.2 Επιλογή βέλτιστης φόρτισης της γ- αλούμινας σε ενεργό καταλυτικό είδος

Αρχικά έγινε ένας αριθμός πειραμάτων για την επιλογή της βέλτιστης φόρτισης του καταλυτικού φορέα με ενεργό καταλυτικό είδος και χρήση ηλιελαίου (sunflower) ως πρώτη ύλη. Η επιλογή αυτή έγινε με κριτήριο το κινηματικό ιξώδες και την πυκνότητα, τα οποία μια ικανή φόρτιση στον καταλύτη θα έφερνε εντός της προδιαγραφής κατά το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14214. Από τα πειράματα αυτά εξήχθη το συμπέρασμα ότι η βέλτιστη φόρτιση σε ενεργό καταλυτικό μέσο είναι αυτή του 30%. Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών καθώς και διαγράμματα που παρουσιάζουν την υπεροχή της φόρτισης με 30% έναντι των 20 και 10%.

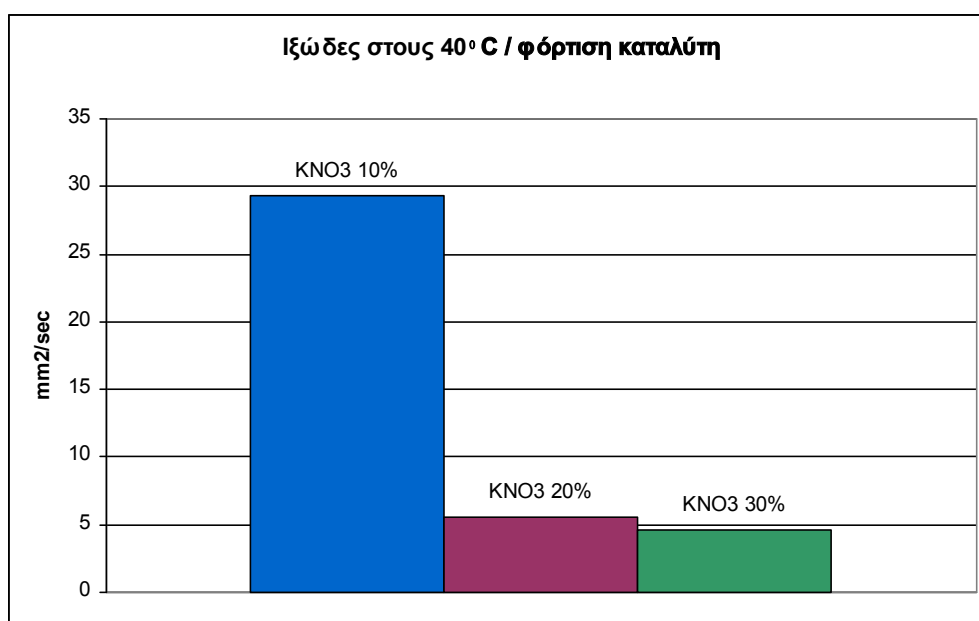
Αρ.Πειράματος	Καταλυτικό είδος	Φόρτιση	Ποσότητα %	CH ₃ OH %	Πρώτη ύλη	ρ(15 ⁰ C)	V(40 ⁰ C)
1	KF	10	5	24	Ηλιέλαιο	0,920	27,7
2	KI	10	5	24	Ηλιέλαιο	0,922	29,8
3	KNO ₃	10	5	24	Ηλιέλαιο	0,921	29,3
4	KI	20	5	36	Ηλιέλαιο	0,917	19,6
5	KI	20	4	36	Ηλιέλαιο	0,920	25,3
6	KNO ₃	20	5	36	Ηλιέλαιο	0,893	5,6
7	KNO ₃	20	4	36	Ηλιέλαιο	0,920	23,0
8	KNO ₃	20	3	36	Ηλιέλαιο	0,921	27,9
9	KNO ₃	20	2	36	Ηλιέλαιο	0,917	20,1
10	KI	30	5	24	Ηλιέλαιο	0,891	5,09
11	KNO ₃	30	5	24	Ηλιέλαιο	0,887	4,6

Για το KNO_3 προέκυψαν τα εξής διαγράμματα:



Διάγραμμα 2.2.(1) Μείωση της πυκνότητας του βιοντήζελ σε σχέση με τη φόρτιση του καταλύτη σε KNO_3

Το Διάγραμμα 2.2.(1) παρουσιάζει την εξάρτηση της πυκνότητας του παραγόμενου βιοντήζελ από το ποσοστό φόρτισης του καταλυτικού φορέα με ενεργό καταλυτικό είδος κρατώντας σταθερή την ποσότητα επί τοις εκατό του καταλύτη στα 5% του ελαίου. Είναι εμφανές ότι σε φόρτιση 30% η πυκνότητα βρίσκεται εντός των ορίων της προδιαγραφής και είναι μικρότερη από αυτή που έδωσε η φόρτιση 20%.

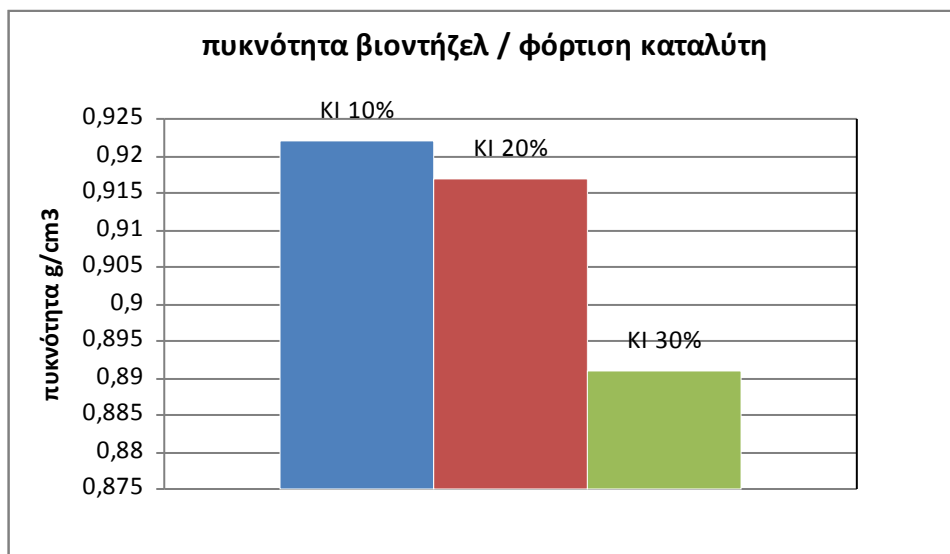


Διάγραμμα 2.2.(2) Μείωση του ιξώδους του βιοντήζελ σε σχέση με τη φόρτιση του καταλύτη σε KNO_3

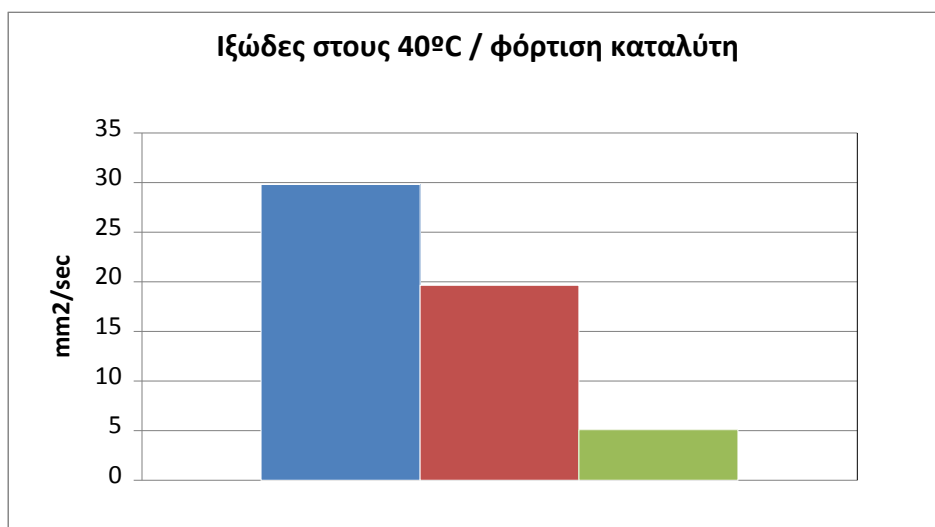
Το Διάγραμμα 2.2.(2) παρουσιάζει την εξάρτηση του ιξώδους του παραγόμενου βιοντήζελ από το ποσοστό φόρτισης του καταλυτικού φορέα με ενεργό καταλυτικό είδος με σταθερή την ποσότητα επί τοις εκατό του καταλύτη στα 5% του ελαίου. Η

παρατήρηση είναι ότι και πάλι το 30% έφερε το κινηματικό ιξώδες εντός προδιαγραφής σε αντίθεση με τις δύο άλλες φορτίσεις.

Παρόμοια συμπεράσματα προέκυψαν και για το ΚΙ κρατώντας σταθερή την ποσότητα επί τοις εκατό του καταλύτη στα 5% ως προς την πρώτη ύλη και μεταβάλλοντας το ποσοστό του ενεργού καταλυτικού είδους στον καταλύτη, για την πυκνότητα και το κινηματικό ιξώδες αντίστοιχα στα Διαγράμματα 2.2.(3) και 2.2.(4).



Διάγραμμα 2.2.(3) Μείωση της πυκνότητας του βιοντήζελ σε σχέση με την φόρτιση του καταλύτη σε ΚΙ.



Διάγραμμα 2.2.(4) Μείωση του ιξώδους του βιοντήζελ σε σχέση με τη φόρτιση του καταλύτη σε ΚΙ.

Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, θεωρήθηκε ότι βέλτιστη φόρτιση της γ-αλούμινας σε ενεργό καταλυτικό είδος είναι αυτή των 30% και τα πειράματα συνεχίστηκαν κρατώντας σταθερή τη φόρτιση του εκάστοτε καταλύτη σε ενεργό καταλυτικό είδος στο 30% και μεταβάλλοντας τώρα την επί τοις εκατό ποσότητα καταλύτη. Θεωρήθηκε επίσης ότι οι καταλύτες με τα υπόλοιπα ενεργά καταλυτικά

είδη λειτουργούν παρόμοια με το KNO_3 και το KI , και για αυτό δεν εξετάστηκε η βέλτιστη φόρτιση και για αυτούς.

Συνοπτικά στη συνέχεια έγινε μια προσπάθεια να βρεθεί για το κάθε είδος καταλύτη που επιλέχθηκε να εξεταστεί, η ποσότητα εκείνη επί τοις εκατό του καταλύτη ως προς την πρώτη ύλη (ηλιέλαιο ή ακατέργαστο χρησιμοποιημένο ελαιόλαδο - τηγανέλαιο) που θα έφερνε τους παραγόμενους μεθυλεστέρες όσο το δυνατόν πιο κοντά στις απαιτήσεις της προδιαγραφής κατά το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14214.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 Κινηματικό ιξώδες στους 40°C και πυκνότητα στους 15°C

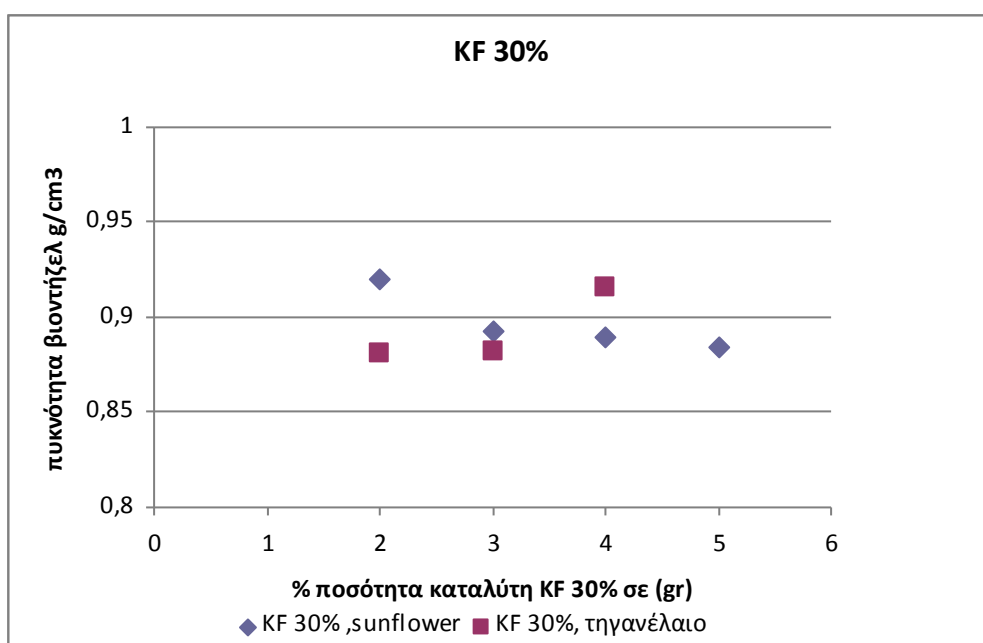
Οι μετρήσεις της πυκνότητας και του ιξώδους έγιναν στη συσκευή του Εργαστηρίου SVM 3000 και είναι οι εξής:

Ενεργό καταλυτικό είδος	Φόρτιση %	% ποσότητα καταλύτη	% ποσότητα CH ₃ OH	Πρώτη ύλη	ρ (15 °C)	ν (40 °C)
KF	30	5	36	Ηλιέλαιο	0,884	4,1
KF	30	4	36	Ηλιέλαιο	0,889	4,7
KF	30	3	36	Ηλιέλαιο	0,892	5,6
KF	30	2	36	Ηλιέλαιο	0,920	23,8
KF	30	5	36	τηγανέλαιο	1,3	60
KF	30	4	36	τηγανέλαιο	0,880	4,9
KF	30	3	36	τηγανέλαιο	0,881	5,18
KF	30	2	36	τηγανέλαιο	0,915	37,5
KI	30	5	24	Ηλιέλαιο	0,891	5,09
KI	30	4	36	Ηλιέλαιο	0,910	12,7
KI	30	3	36	Ηλιέλαιο	0,909	11,9
KI	30	2	36	Ηλιέλαιο	0,916	21,1
KI	30	5	36	τηγανέλαιο	0,916	26,8
KNO ₃	30	5	24	Ηλιέλαιο	0,887	4,6
KNO ₃	30	4	36	Ηλιέλαιο	0,892	5,5
KNO ₃	30	3	36	Ηλιέλαιο	0,904	8,6
KNO ₃	30	2	36	Ηλιέλαιο	0,919	20,7
KNO ₃	30	5	36	τηγανέλαιο	0,88	4,8
KNO ₃	30	4	36	τηγανέλαιο	0,863	7,2
KNO ₃	30	3	36	τηγανέλαιο	0,894	9,1
KNO ₃	30	2	36	τηγανέλαιο	0,907	20,3
NaNO ₂	30	5	36	Ηλιέλαιο	0,886	4,5
NaNO ₂	30	4	36	Ηλιέλαιο	0,888	4,7
NaNO ₂	30	3	36	Ηλιέλαιο	0,904	9,1
NaNO ₂	30	2	36	Ηλιέλαιο	0,911	14,6
NaNO ₂	30	5	36	τηγανέλαιο	0,894	9,5
NaNO ₂	30	4	36	τηγανέλαιο	0,894	9,8
KHCO ₃	30	5	36	Ηλιέλαιο	0,887	4,6
KHCO ₃	30	4	36	Ηλιέλαιο	0,890	5,3
KHCO ₃	30	3	36	Ηλιέλαιο	0,887	4,7
KHCO ₃	30	2	36	Ηλιέλαιο	0,891	5,5
KHCO ₃	30	5	36	τηγανέλαιο	0,881	5,1
KHCO ₃	30	4	36	τηγανέλαιο	0,885	5,9
KHCO ₃	30	3	36	τηγανέλαιο	0,891	7,9
KHCO ₃	30	2	36	τηγανέλαιο	0,918	40,9

Με βάση τις μετρήσεις που λήφθηκαν για το κινηματικό ιξώδες (ν mm²/sec) και την πυκνότητα (ρ g/cm³) των δειγμάτων που παρήχθησαν, όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα, μπόρεσε να γίνει μια εκτίμηση για το ποια είναι η καταλληλότερη ποσότητα % καταλύτη ως προς το εκάστοτε έλαιο που χρησιμοποιήθηκε και το εκάστοτε ενεργό καταλυτικό είδος, η ποσότητα δηλαδή εκείνη του καταλύτη που είναι ικανή να φέρει το προϊόν της αντίδρασης εντός των ορίων του ιξώδους και της πυκνότητας κατά το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214. Οι μετρήσεις του ιξώδους και της πυκνότητας έγιναν με το ιξωδόμετρο SVM 3000 της Anton Paar εντός του Εργαστηρίου (βλ. Παράρτημα Π.1. και Π.2.) και τα δείγματα που ήταν εντός προδιαγραφής μελετήθηκαν ως προς τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους.

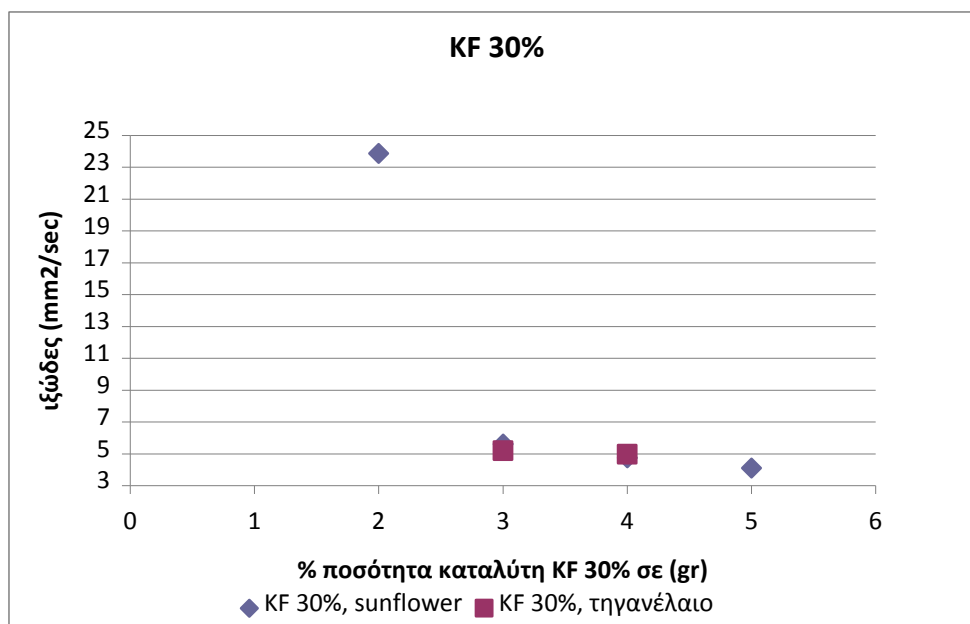
3.1.1 Διαγράμματα ποσότητας καταλύτη συγκριτικά με το ιξώδες και την πυκνότητα του παραγόμενου βιοντήζελ

A. Για τον καταλύτη με φόρτιση 30% KF



Διάγραμμα 3.1.1.(1) Εξάρτηση πυκνότητας βιοντήζελ από το ποσοστό καταλύτη KF 30% στην αντίδραση.

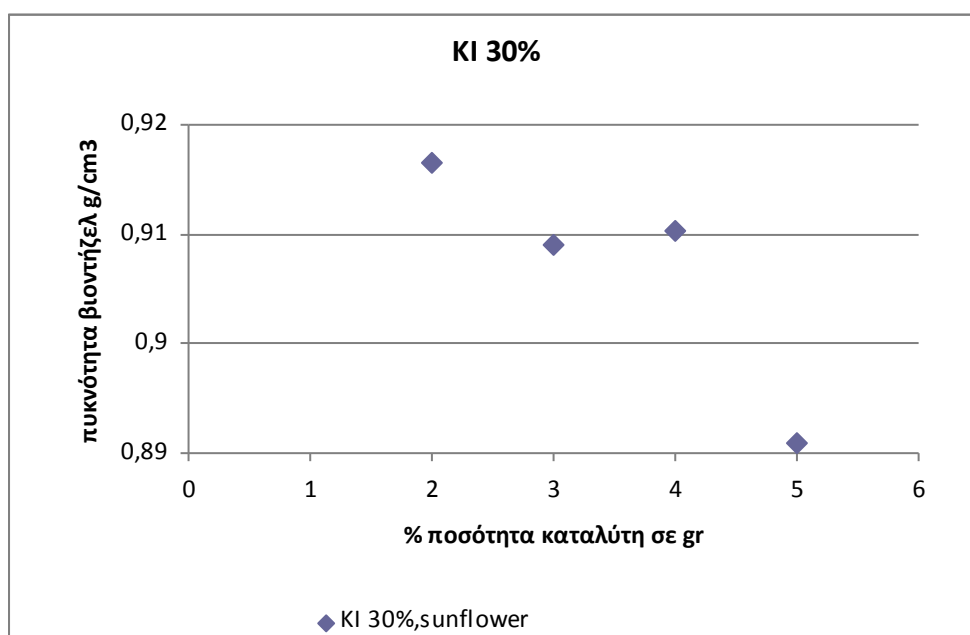
Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα πυκνότητας βιοντήζελ / % ποσότητας καταλύτη η μοναδιαία μείωση της % ποσότητας καταλύτη είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας του βιοντήζελ. Παρά όλα αυτά ειδικότερα στην επανάληψη του πειράματος με ηλιέλαιο ως πρώτη ύλη η πυκνότητα του βιοντήζελ παραμένει εντός προδιαγραφής ακόμη και για 3% καταλύτη με φόρτιση 30% KF. Στην περίπτωση του χρησιμοποιημένου τηγανελαίου παρατηρήθηκε αντίστροφη συμπεριφορά, όπου, η πυκνότητά του αυξήθηκε με την αύξηση της % ποσότητας του καταλύτη.



Διάγραμμα 3.1.1.(2) Εξάρτηση κινηματικού ιξώδους βιοντήζελ από το ποσοστό καταλύτη KF 30% στην αντίδραση.

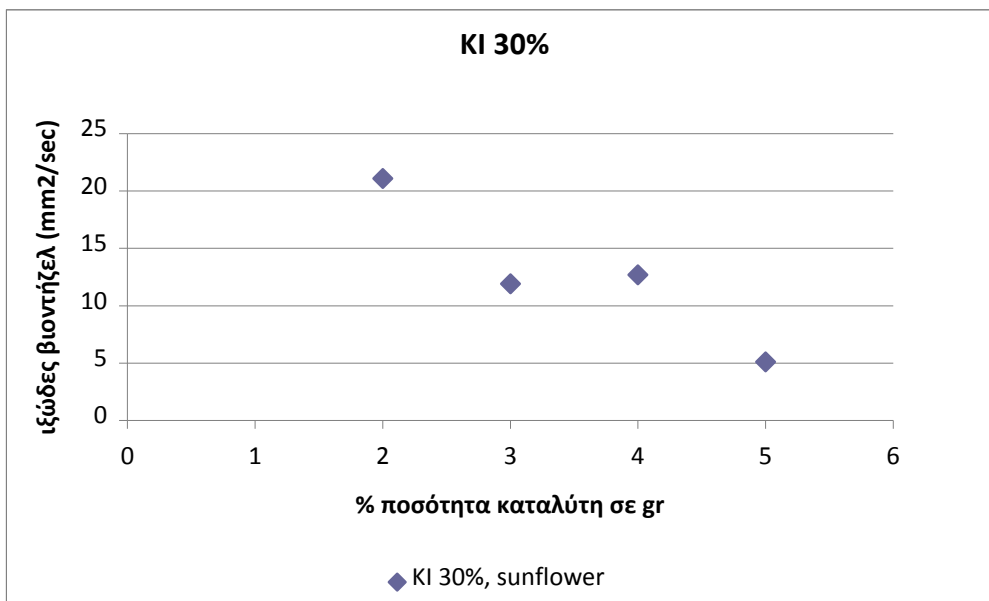
Ικανοποιητικά αποτελέσματα με κινηματικό ιξώδες μικρότερο του 5 mm²/sec όπως προβλέπεται και από την προδιαγραφή κατά το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14214, έδωσαν τα πειράματα με ποσότητες καταλύτη 5 και 4% ενώ παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του ιξώδους στα 2%, όσον αφορά την πρώτη ύλη ηλιέλαιο. Για το χρησιμοποιημένο τηγανέλαιο ο καταλύτης KF με φόρτιση 30% λειτούργησε για ποσότητες 3 και 4%, αλλά μετρήθηκαν υψηλές τιμές ιξώδους σε συγκεντρώσεις 2 και 5%.

B. Για τον καταλύτη με φόρτιση 30% KI



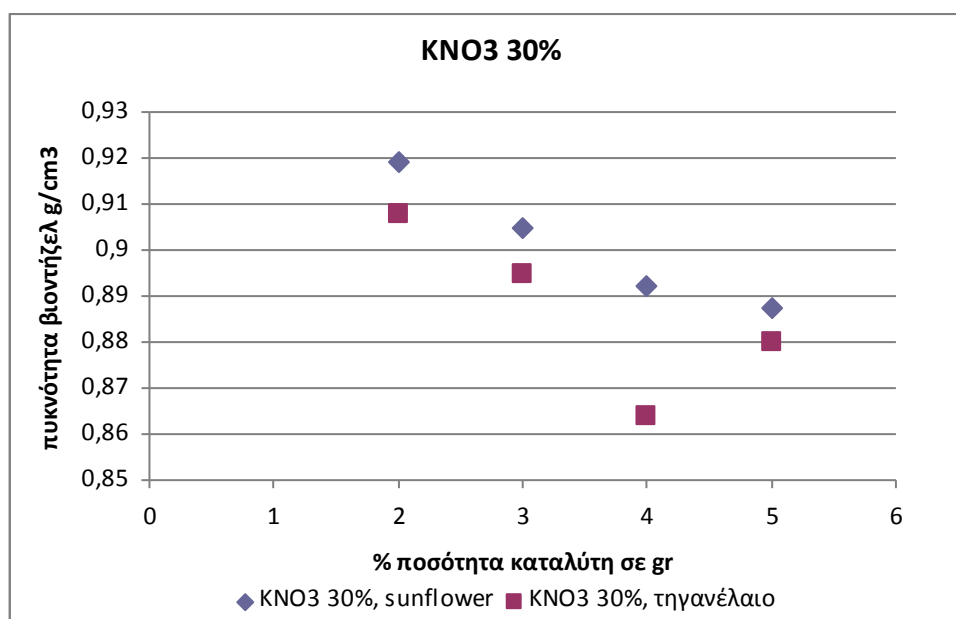
Διάγραμμα 3.1.1.(3) Εξάρτηση πυκνότητας βιοντήζελ από το ποσοστό καταλύτη KI 30% στην αντίδραση.

Το παραπάνω διάγραμμα αφορά τον καταλύτη με 30% φόρτιση σε KI και την πυκνότητα βιοντήζελ που έδωσε κατά τη μεταβολή της % ποσότητας καταλύτη. Ικανοποιητική πυκνότητα απέδωσε μόνο το 5% για το οποίο όπως φαίνεται παρακάτω στο διάγραμμα κινηματικού ιξώδους / % ποσότητας καταλύτη μετρήθηκε και ικανοποιητικό ιξώδες.



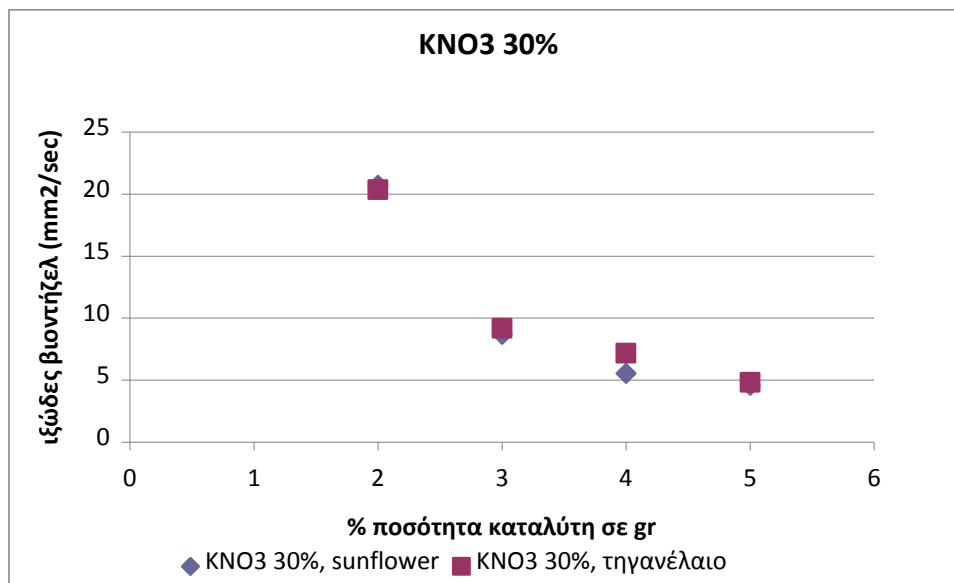
Διάγραμμα 3.1.1.(4) Εξάρτηση κινηματικού ιξώδους βιοντήζελ από το ποσοστό καταλύτη KI 30% στην αντίδραση.

Γ. Για τον καταλύτη με φόρτιση 30% KNO₃



Διάγραμμα 3.1.1.(5) Εξάρτηση πυκνότητας βιοντήζελ από το ποσοστό καταλύτη KNO₃ 30% στην αντίδραση.

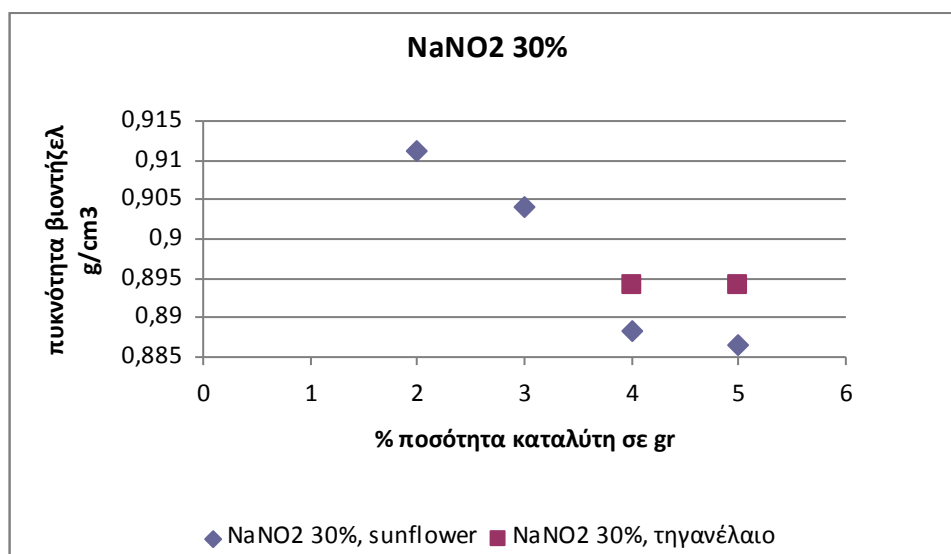
Ο καταλύτης με φόρτιση 30% KNO_3 ακόμη και για 3% ποσότητα καταλύτη ως προς το χρησιμοποιημένο τηγανέλαιο δεν κατέβασε την πυκνότητα κάτω από 900 kg/m^3 κάτι που δεν συνέβη όμως και για το ηλιέλαιο. Ακόμη στα 4% η πυκνότητα του βιοντήζελ από το χρησιμοποιημένο τηγανέλαιο είναι πάλι εντός ορίων αφού είναι μεγαλύτερη των 860 kg/m^3 .



Διάγραμμα 3.1.1.(6) Εξάρτηση κινηματικού ιξώδους βιοντήζελ από το ποσοστό καταλύτη KNO_3 30% στην αντίδραση.

Στο Διάγραμμα 3.1.1.(6) του ιξώδους των μεθυλεστέρων ως προς την % ποσότητα καταλύτη στην αντίδραση ως προς την πρώτη ύλη φαίνεται ότι για 5% ποσότητα καταλύτη στην αντίδραση το ιξώδες έπεσε κάτω από $5 \text{ mm}^2/\text{sec}$, κάτι που είναι ικανοποιητικό και για τα δύο έλαια. Παρατηρείται επίσης ότι για 4 και 3% ποσότητα καταλύτη το ηλιέλαιο έφερε καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το χρησιμοποιημένο τηγανέλαιο.

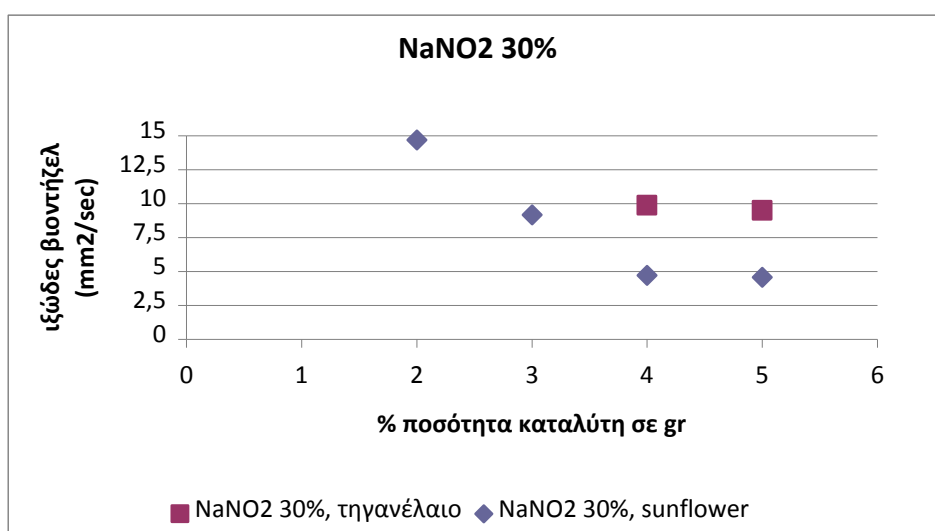
Δ. Για τον καταλύτη με φόρτιση 30% NaNO₂



Διάγραμμα 3.1.1.(7) Εξάρτηση πυκνότητας βιοντήζελ από το ποσοστό καταλύτη NaNO₂ 30% στην αντίδραση.

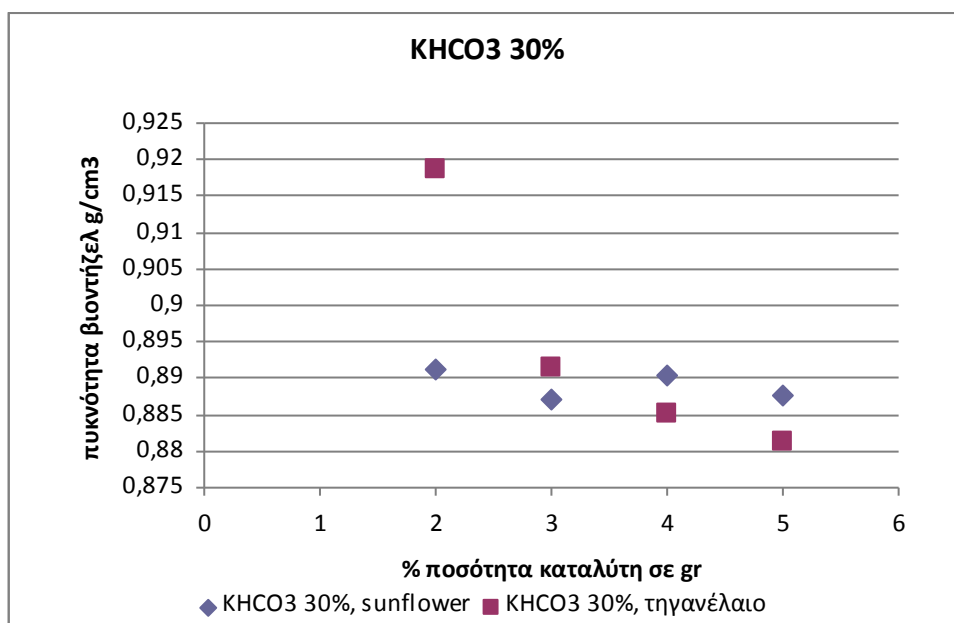
Ο καταλύτης με φόρτιση 30% NaNO₂ έφερε ικανοποιητικά αποτελέσματα για ποσότητες 5 και 4 % ως προς το ηλιέλαιο για την πυκνότητα. Παρακάτω δίνεται το διάγραμμα ιξώδους / % ποσότητας καταλύτη.

Στο Διάγραμμα 3.1.1.(8) παρατηρείται ότι το ιξώδες του βιοντήζελ στα 5 και 4% ποσότητας καταλύτη ξεπερνάει κατά πολύ τα 5 mm²/sec και παρουσιάζει και αυξητικές τάσεις με τη μείωση της % ποσότητας καταλύτη. Για αυτό το λόγο θεωρήθηκε σκόπιμο να μετρηθεί το ιξώδες σε μικρότερες συγκεντρώσεις καταλύτη και οι δυο αυτές μετρήσεις δεν έγιναν.



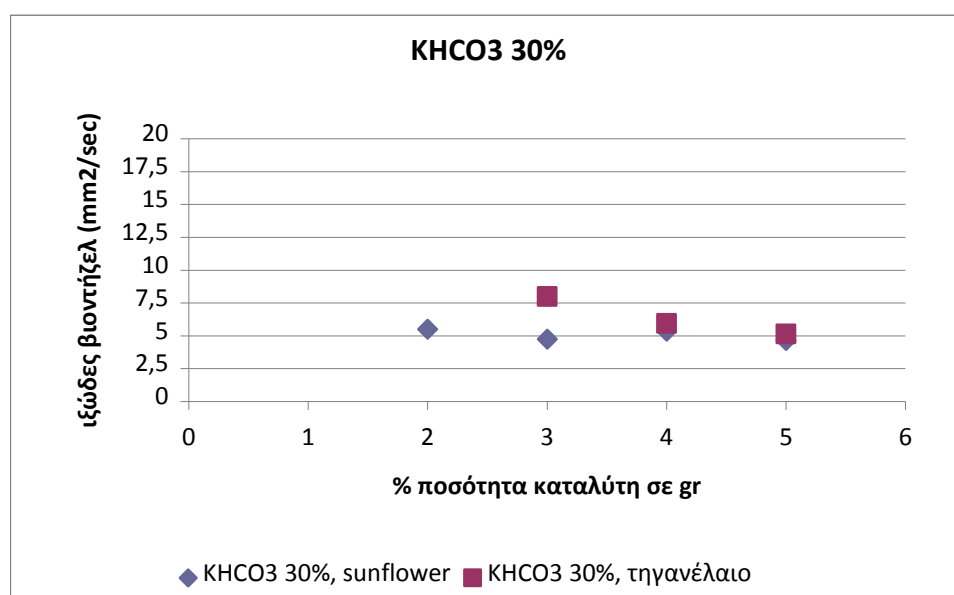
Διάγραμμα 3.1.1.(8) Εξάρτηση κινηματικού ιξώδους βιοντήζελ από το ποσοστό καταλύτη NaNO₂ 30% στην αντίδραση.

E. Για τον καταλύτη με φόρτιση 30% KHCO_3



Διάγραμμα 3.1.1.(9) Εξάρτηση πυκνότητας βιοντήζελ από το ποσοστό καταλύτη KHCO_3 30% στην αντίδραση.

Ως προς την πυκνότητα όπως φαίνεται και από το διάγραμμα ο καταλύτης με φόρτιση 30% KHCO_3 έδρασε ικανοποιητικά σε όλες τις % ποσότητες εκτός του 2% ως προς το χρησιμοποιημένο τηγανέλαιο που ξεπερνάει τα 900 kg/m³.



Διάγραμμα 3.1.1.(10) Εξάρτηση κινηματικού ιξώδους βιοντήζελ από το ποσοστό καταλύτη KHCO_3 30% στην αντίδραση.

Στην περίπτωση του ηλιέλαιου για 5 και 3% ποσότητα καταλύτη μετρήθηκαν τιμές ιξώδους μικρότερες του επιτρεπόμενου μέγιστου ορίου κατά EN14214. Για όλες τις

υπόλοιπες δοκιμές το ιξώδες ξεπέρασε τα 5 mm²/sec, ενώ στη δοκιμή που έγινε με 2% ποσότητα καταλύτη ως προς το χρησιμοποιημένο τηγανέλαιο, το ιξώδες του προϊόντος είχε πολύ υψηλή τιμή, κοντά σε αυτή της πρώτης του ύλης. Η αντίδραση δηλαδή πραγματοποιήθηκε σε πολύ χαμηλό ποσοστό.

Οι παραπάνω επαναλήψεις της αντίδρασης της μετεστεροποίησης και με κριτήριο την πυκνότητα και το κινηματικό ιξώδες των παραγόμενων μεθυλεστέρων υπέδειξαν ποια από όλα τα πειράματα θα έπρεπε να αναλυθούν περαιτέρω ώστε να πιστοποιηθεί ότι πράγματι τηρούν τα όρια των προδιαγραφών κατά το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN14214.

3.2 Δείγματα εντός προδιαγραφής κατά EN14214 ως προς το κινηματικό ιξώδες και την πυκνότητα

Οι επαναλήψεις αυτές των αντιδράσεων μετεστεροποίησης που ήρθαν εντός προδιαγραφής κατά EN 14214 για το κινηματικό ιξώδες και την πυκνότητα είναι οι παρακάτω. Τα δείγματα αυτά μελετήθηκαν περαιτέρω ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και στο εξής θα αναφέρονται το κάθε ένα με τον αριθμό του.

Πείραμα	Ενεργό καταλυτικό είδος	Φόρτιση (%)	Ποσότητα καταλύτη (%)	έλαιο 100g	ρ	v
10	KF	30	5	ηλιέλαιο	0,884	4,10
11	KF	30	4	ηλιέλαιο	0,889	4,75
15	KF	30	4	τηγανέλαιο	0,880	4,96
18	KI	30	5	ηλιέλαιο	0,891	5,09
23	KNO ₃	30	5	ηλιέλαιο	0,887	4,60
27	KNO ₃	30	5	τηγανέλαιο	0,880	4,83
31	NaNO ₂	30	5	ηλιέλαιο	0,886	4,57
37	KHCO ₃	30	5	ηλιέλαιο	0,887	4,64

* Το πείραμα με αριθμό 10 δεν έδωσε ικανή ποσότητα δείγματος βιοντήζελ για να μετρηθούν όλες οι φυσικοχημικές του ιδιότητες.

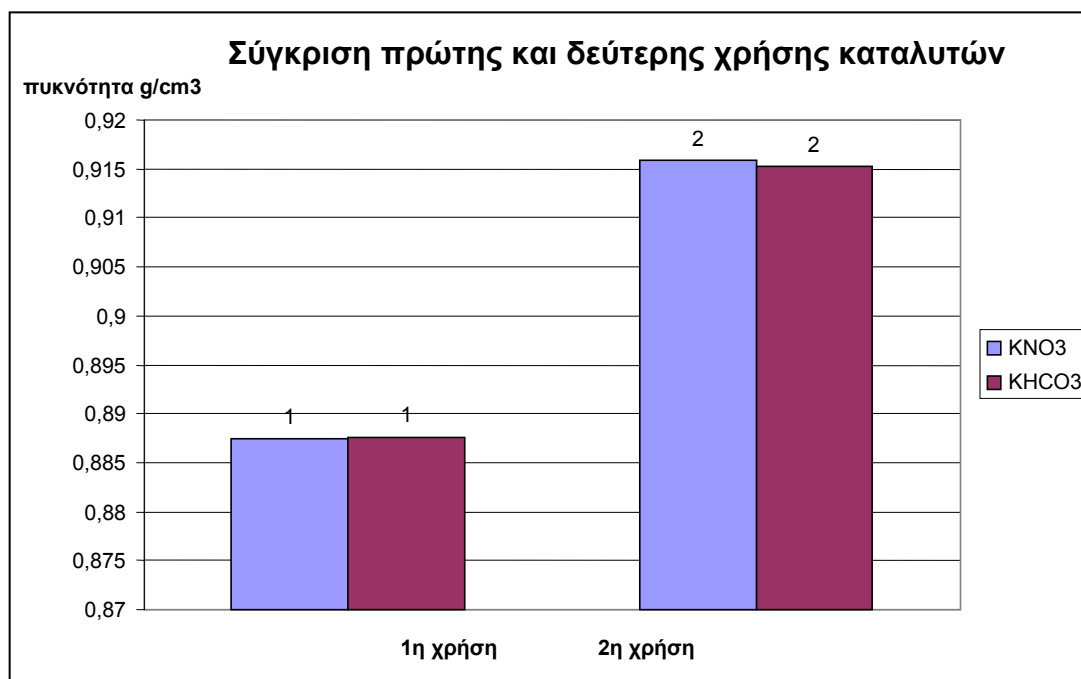
**Το πείραμα με αριθμό 18 ξεπερνάει για λίγο τα 5 mm²/sec στο κινηματικό ιξώδες αλλά θεωρήθηκε καλό από ερευνητικής σκοπιάς να εξεταστεί ως προς τις φυσικοχημικές ιδιότητές του (βλ. §3.1).

3.3 Επαναχρησιμοποίηση καταλυτών

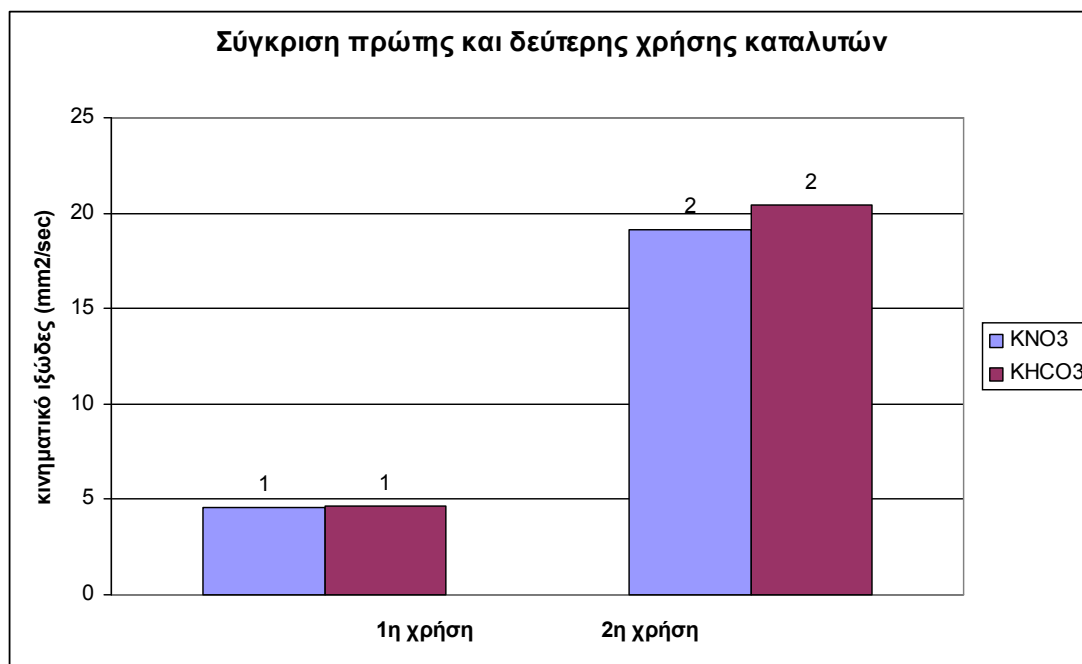
Ενδεικτικά για να μελετηθεί το κατά πόσο μειώνεται η ενεργότητα των καταλυτών έγιναν δύο αντιδράσεις σε ήδη μία φορά χρησιμοποιημένους καταλύτες. Οι μετρήσεις της πυκνότητας και του κινηματικού ιξώδους στα προϊόντα των δύο αυτών αντιδράσεων είναι οι παρακάτω:

Ενεργό καταλυτικό είδος	Φόρτιση (%)	Ποσότητα καταλύτη (%)	CH ₃ OH (%)	έλαιο 100g	ρ (15 °C)	ν (40 °C)	Χρήση
KNO ₃	30	5	36	ηλιέλαιο	0,887	4,6	1η
KNO ₃	30	5	36	ηλιέλαιο	0,915	19,1	2η
KHCO ₃	30	5	36	ηλιέλαιο	0,887	4,6	1η
KHCO ₃	30	5	36	ηλιέλαιο	0,915	20,4	2η

Έγιναν δηλαδή δύο πανομοιότητες αντιδράσεις, αλλά αυτή τη φορά με ήδη μια φορά χρησιμοποιημένους καταλύτες. Στα παρακάτω δύο διαγράμματα φαίνεται το κατά πόσο αυξήθηκε η πυκνότητα και το κινηματικό ιξώδες αντίστοιχα μετά την επαναχρησιμοποίηση των καταλυτών.



Διάγραμμα 3.3.(1) Σύγκριση πυκνοτήτων των βιοντήζελ που προέκυψαν από την πρώτη και δεύτερη χρήση των δύο καταλυτών.



Διάγραμμα 3.3.(2) Σύγκριση κινηματικών ιζωδών που προέκυψαν από την πρώτη και δεύτερη χρήση των δύο καταλυτών.

Από τα πειράματα που έγιναν με τους ίδιους καταλύτες σε δεύτερη χρήση παρατηρείται ότι δεν υπάρχει περιθώριο επαναχρησιμοποίησης εκτός και αν γίνει αναγέννηση των καταλυτών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 Αριθμός οξύτητας

Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στην αντίδραση πλήρους εξουδετέρωσης ενός οξέος από μια βάση και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης γίνεται με τη μέτρηση του όγκου του διαλύματος του αντιδρώντος γνωστής συγκέντρωσης (**διάλυμα τιτλοδότησης**) που απαιτείται για να αντιδράσει πλήρως με συγκεκριμένη ποσότητα / διαλύματος του άλλου αντιδρώντος (βλ. Παράρτημα II.3). Με βάση αυτή τη μέθοδο υπολογίστηκαν:

Αριθμός πειράματος	A.O mg KOH/g
10	X
11	0,22
15	0,28
18	0,45
23	0,40
27	0,17
31	0,57
37	0,11

(*Στον πίνακα με κίτρινο είναι τα δείγματα που σαν πρώτη ύλη είχαν το τηγανέλαιο.)

από την σχέση: $A.O. = (A - B) \times N \times 56.1/W$

Όπου:

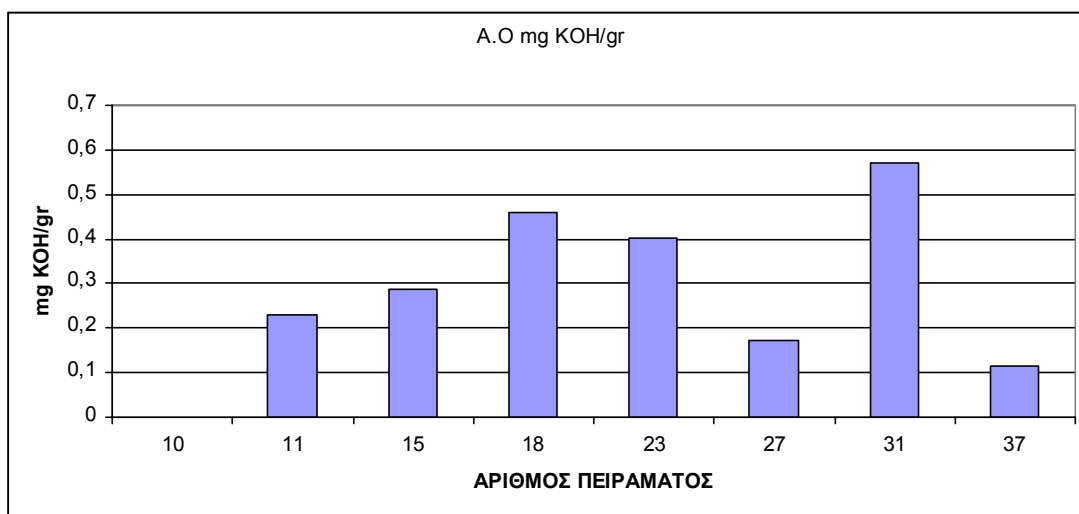
A – Ποσότητα διαλύματος KOH σε ml, που απαιτείται για την εξουδετέρωση του εξεταζόμενου δείγματος.

B – Ποσότητα διαλύματος KOH σε ml, που απαιτείται για την εξουδετέρωση του πρότυπου διαλύματος.

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

W – Βάρος δείγματος σε g.

Σε μορφή διαγράμματος διακρίνεται παραστατικότερα ότι το δείγμα 31 ξεπερνάει τα 0,5 mg KOH/g που είναι και το όριο της προδιαγραφής.



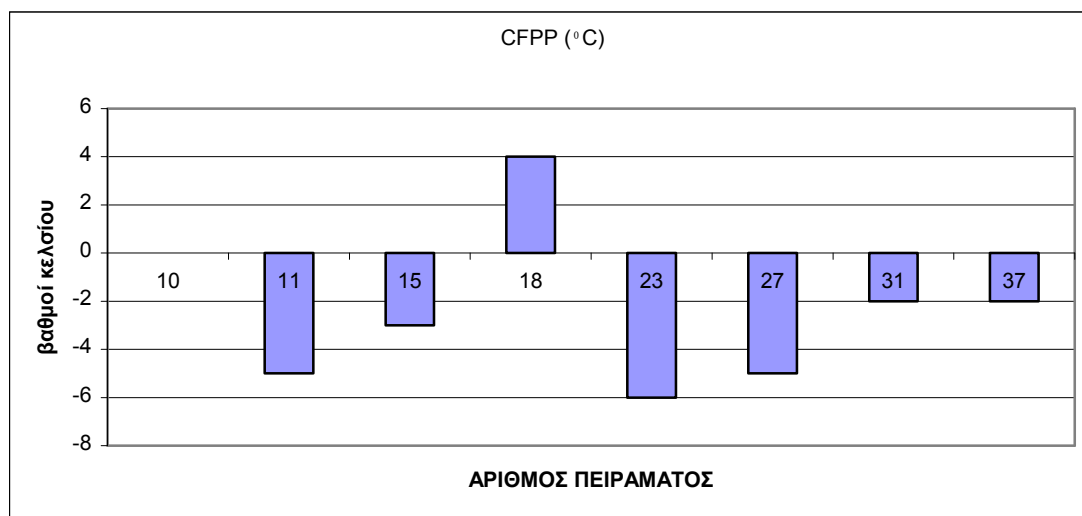
4.2 Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP)

Ως σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου ορίζεται η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία αυτό, όταν ψύχεται υπό πρότυπες συνθήκες, ή δεν ρέει καθόλου δια μέσου ενός λεπτού φίλτρου ορισμένων προδιαγραφών ή απαιτούνται περισσότερα από 60 sec για να περάσουν 20 mL δείγματος. Η μέτρηση έγινε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Ε.Μ.Π.(βλ. Παράρτημα Π.6.).

Αριθμός πειράματος	CFPP (°C)
10	x
11	-5
15	-3
18	4
23	-6
27	-5
31	-2
37	-2

(*Στον πίνακα με κίτρινο είναι τα δείγματα που σαν πρώτη ύλη είχαν το τηγανέλαιο.)

Και σε μορφή διαγράμματος:



4.3 Περιεκτικότητα σε θείο

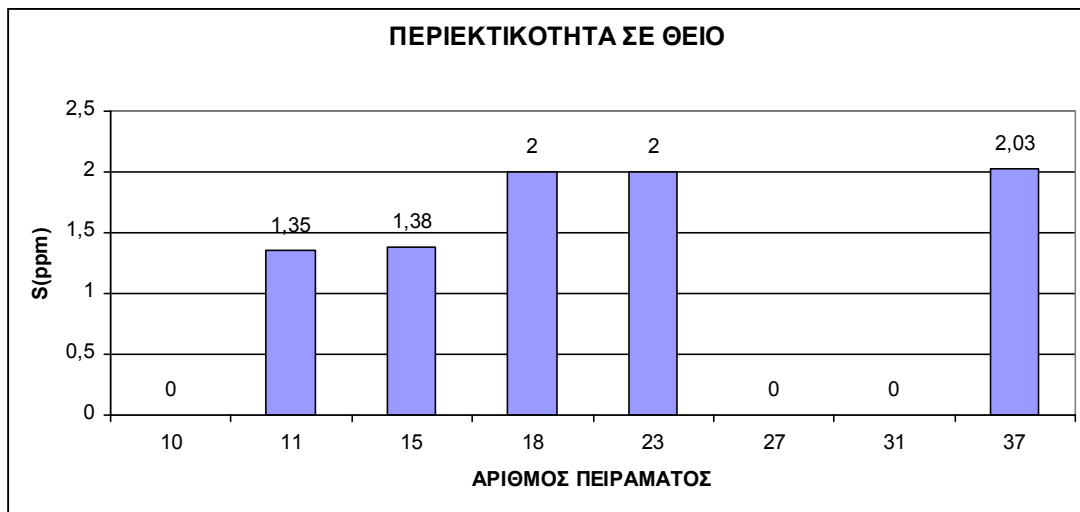
Ο προσδιορισμός της συνολικής περιεκτικότητας σε θείο έγινε με τον αναλυτή ANTEK, βασισμένη στη μέθοδο ASTM D 5623 και μπορεί να εφαρμοστεί στην περίπτωση υγρών υδρογονανθράκων με σημεία ζέσεως 50-400 °C και ιξώδη 0,2-10 cSt (mm²/s). Επίσης γίνεται χρήση της μεθόδου και για τις περιπτώσεις προϊόντων νάφθας, πετρελαϊκών αποσταγμάτων, καυσίμων κινητήρων και ελαίων με περιεκτικότητα σε θείο 1,0-8,000 mg/kg και με περιεκτικότητα σε άζωτο από 0,3-100 mg/kg (βλ. Παράρτημα II.7.).

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

Αριθμός πειράματος	S (ppm)
10	x
11	1
15	1
18	2
23	2
27	0
31	0
37	2

(*Στον πίνακα με κίτρινο είναι τα δείγματα που σαν πρώτη ύλη είχαν το τηγανέλαιο.)

Και επίσης σε μορφή διαγράμματος παρατηρούμε ότι κανένα από τα δείγματα που μετρήθηκαν δεν ξεπερνάει το όριο των 10 mg/kg ή ppm:



4.4 Περιεκτικότητα σε νερό

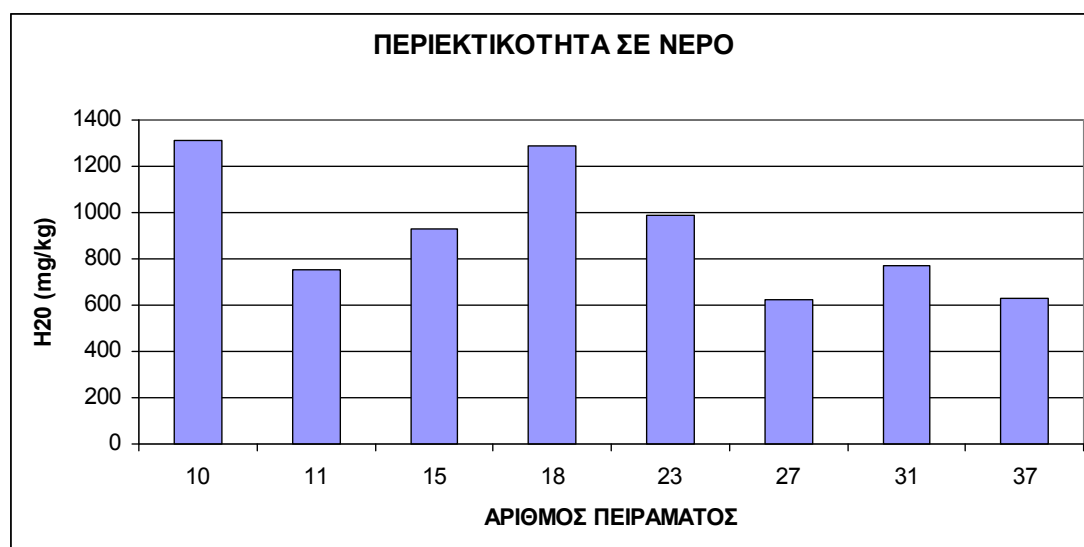
Για τη μέτρηση της περιεκτικότητας σε νερό χρησιμοποιήθηκε μια κουλομετρική συσκευή στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών. Οι κουλομετρικές τιτλοδοτήσεις χρησιμοποιούν συνεχές ρεύμα για να υπολογιστεί με ακρίβεια η συγκέντρωση ενός είδους. Η συσκευή λειτουργεί με βάση την αντίδραση Karl Fischer κατά την οποία ένα μόριο ιωδίου αντιδράει με ένα μόριο νερού και όταν εξαντληθεί το νερό σταματάει η τιτλοδότηση. Η κατανάλωση του ιωδίου στοιχειομετρικά δίνει την ποσότητα του νερού στο δείγμα (βλέπε Παράρτημα Π.4.). Το όριο που προβλέπει το EN 14214 είναι 500 ppm μέγιστο.

Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν είναι:

Αριθμός πειράματος	H ₂ O (mg/l)
10	1309
11	750
15	929
18	1290
23	990
27	622
31	768
37	629

(*Στον πίνακα με κίτρινο είναι τα δείγματα που σαν πρώτη ύλη είχαν το τηγανέλαιο.)

Και σε μορφή διαγράμματος:



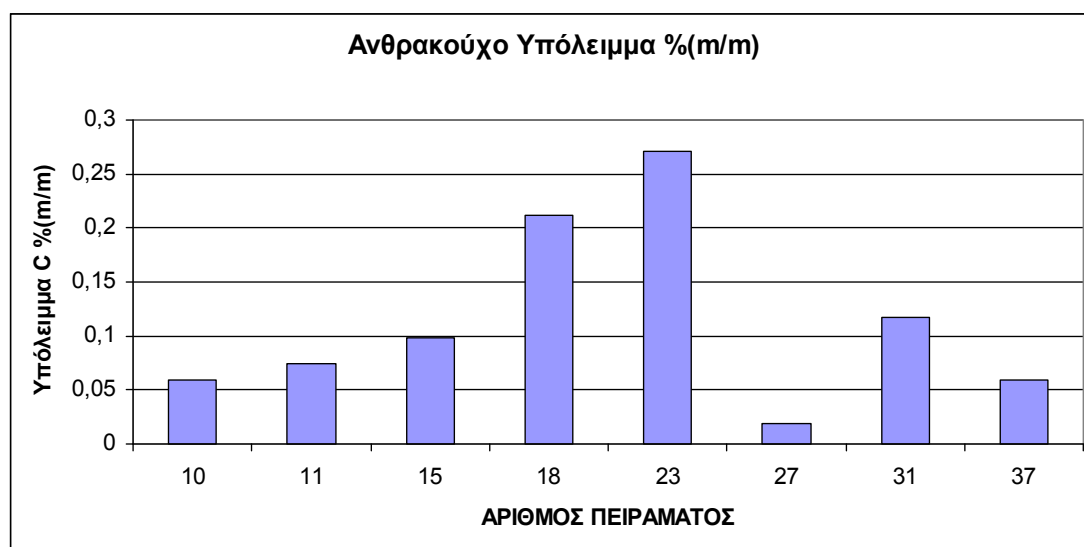
4.5 Ανθρακούχο υπόλειμμα

Κατά την καύση μέρος των βαρύτερων υδρογονανθράκων πυρολύεται στις υψηλές θερμοκρασίες και δημιουργεί επικαθίσεις άνθρακα. Η τάση των καυσίμων να δημιουργούν επικαθίσεις μετράται με πείραμα (EN ISO 10370), όπου δείγμα καυσίμου θερμαίνεται απουσία αέρα σε καθορισμένη θερμοκρασία. Στο τέλος υπολογίζεται η διαφορά βάρους στα φιαλίδια που περιείχαν το δείγμα η οποία αντιπροσωπεύει το ανθρακικό υπόλειμμα και μεταφράζεται σε % περιεκτικότητα ως προς το αρχικό δείγμα. Υψηλός βαθμός υπολείμματος άνθρακα δείχνει αυξημένη τάση του πετρελαίου να δημιουργεί κατάλοιπα κατά την καύση με τη μορφή εξανθρακωμάτων, που έχουν σαν αποτέλεσμα επικαθίσεις και φθορά στα χιτώνια, βαλβίδες εξαγωγής, ελατήρια εμβόλων, ακροφύσια στροβίλου υπερπληρωτή και εγχυτήρες (βλ Παράρτημα Π.8.).

Αριθμός πειράματος	υπολ. C%
10	0,06
11	0,07
15	0,1
18	0,21
23	0,27
27	0,02
31	0,12
37	0,06

(*Στον πίνακα με κίτρινο είναι τα δείγματα που σαν πρώτη ύλη είχαν το τηγανέλαιο.)

Σε μορφή διαγράμματος είναι εμφανές ότι όλα τα δείγματα βιοντήζελ που μετρήθηκαν δεν παρουσίασαν ανθρακικό υπόλειμμα μεγαλύτερο από 0,3%(m/m).



4.6 Σημείο ανάφλεξης

Σημείο ανάφλεξης ορίζεται η ελάχιστη θερμοκρασία κατά την οποία μια δοκιμαστική φλόγα, κατά τη μέθοδο ISO 2719 (βλ. Παράρτημα II.5.), είναι ικανή να προκαλέσει την ανάφλεξη των ατμών του δείγματος που δημιουργούνται στην επιφάνειά του. Λόγω έλλειψης επαρκούς ποσότητας δείγματος το σημείο ανάφλεξης για κάθε δείγμα μετρήθηκε με τη μέθοδο EN ISO 3679 (Microflash) και λήφθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

Αριθμός πειράματος	F.P (°C)
10	>140
11	>140
15	>140
18	>140
23	173
27	167
31	>140
37	179

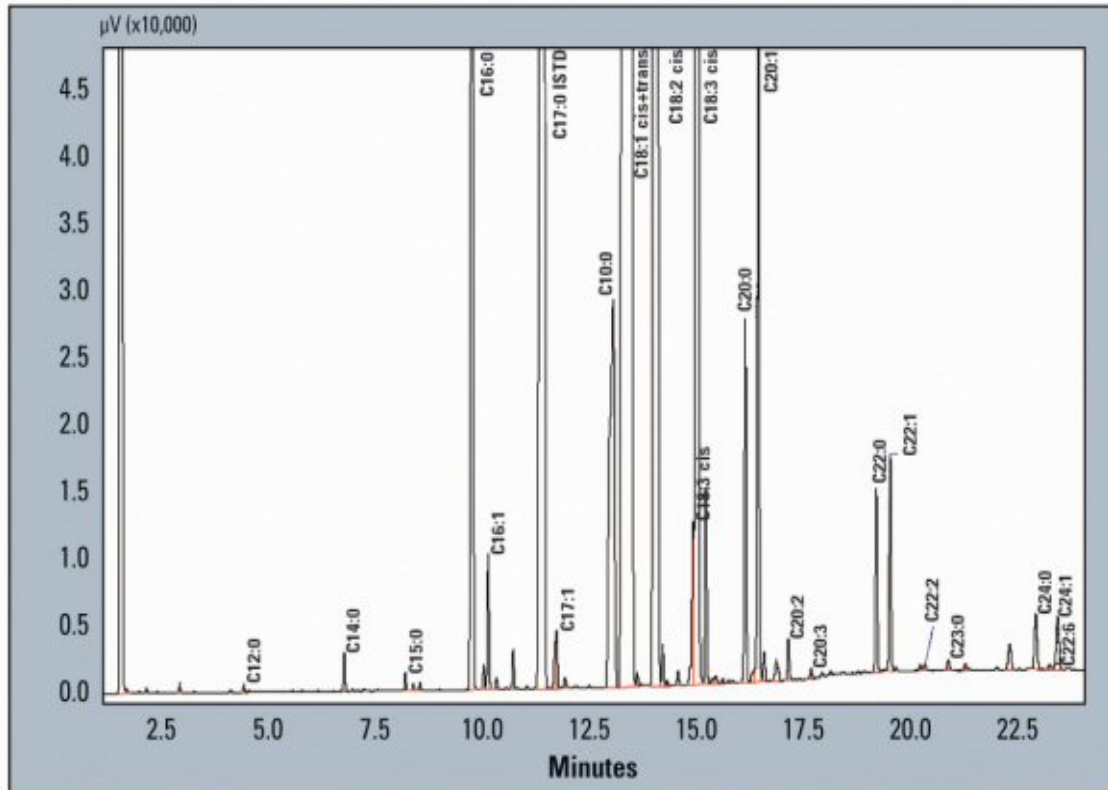
(*Στον πίνακα με κίτρινο είναι τα δείγματα που σαν πρώτη ύλη είχαν το τηγανέλαιο.)

Το ελάχιστο όριο που επιτρέπει το Ευρωπαϊκό Πρότυπο Μεθυλεστέρων κατά EN14214 είναι οι 101°C.

4.7 Περιεχόμενο σε εστέρες

Αρχή αυτής της μέτρησης είναι να καθορίσει το ποσοστό % των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME) και του μεθυλεστέρα λινολεϊνικού οξέος (C18:3) σε ένα δείγμα, μέσω της αέριας χρωματογραφίας σύμφωνα με το EN ISO 5508, με εσωτερική βαθμονόμηση με πρότυπο διάλυμα επτανίου και δεκαεπτανικού μεθυλεστέρα (methyl heptadecanoate).

Για την μέτρηση κάθε δείγματος χρησιμοποιείται πρότυπο διάλυμα επτανίου - δεκαεπτανικού μεθυλεστέρα τουλάχιστον 99% καθαρότητας. Σε 5ml από αυτό το πρότυπο διάλυμα προσθέτουμε περίπου 250mg από το προς ανάλυση δείγμα FAME. Οι συνθήκες για τη μέτρηση στον αέριο χρωματογράφο ρυθμίζονται έτσι ώστε να απεικονίζουν σωστά τις κορυφές του προτύπου διαλύματος από τις κορυφές C₁₄ έως C_{24:1} (lignoceric acid - nervonic acid) του χρωματογραφήματος. Ένα τυπικό τέτοιο διάγραμμα που αντιστοιχίζει το είδος της ουσίας, που ανιχνεύτηκε, με τα μV ανάλογα με τη συγκέντρωσή της στο μετρούμενο δείγμα είναι το:



Το περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων **C**, μπορεί να εκφραστεί σε κλάσμα μάζας % (m/m) χρησιμοποιώντας την σχέση:

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

Όπου:

- $\sum A$: η συνολική περιοχή των κορυφών από C₁₄ έως αυτόν με C_{24:1},
- A_{EI} : η περιοχή κορυφών για την οποία είναι υπεύθυνο το πρότυπο διάλυμα ISTD (methyl heptadecanoate acid C₁₇),
- C_{EI} : η συγκέντρωση (mg/ml) του πρότυπου διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε,
- V_{EI} : ο όγκος σε ml του διαλύματος του προτύπου που χρησιμοποιήθηκε,
- m : η μάζα σε mg του δείγματος.

Ενώ το περιεχόμενο λινολενικό οξύ **L** σε ποσοστό μάζας επί % βρίσκεται από τη σχέση:

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

Όπου:

- A_L : η περιοχή των κορυφών που αφορούν το λινολενικό οξύ (C_{18:3}),
- $\sum A$: η συνολική περιοχή των κορυφών από C₁₄ έως αυτόν με C_{24:1},
- A_{EI} : η περιοχή κορυφών για την οποία είναι υπεύθυνο το πρότυπο διάλυμα ISTD (methyl heptadecanoate acid C₁₇).

Με τον ίδιο τρόπο υπολογίστηκαν οι μεθυλεστέρες των οξέων που βρίσκονται στον παρακάτω πίνακα. Σε διεργαστηριακές μετρήσεις που έχουν γίνει, για μεθυλεστέρες που προέρχονται αποκλειστικά από ηλιέλαιο, το περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες πρέπει να φτάνει το 99,68% (m/m) και του λινολεϊνικού (C18:3) το 0,12%. Ενώ η επαναληψιμότητα για τους ολικούς μεθυλεστέρες είναι 1,6% (m/m). Το ελάχιστο όριο κατά EN 14214 είναι 96,5%.

Υπολογίστηκαν τα ποσοστά των συνολικών μεθυλεστέρων στο δείγμα επί τοις εκατό:

FAME	palmitic	stearic	oleic	linoleic	erucic	
Αριθμός πειράματος	% C16:0	% C18:0	% C18:1	% C18:2	% C22:1	Ester content %
10	6,2	3,4	33,7	53,7	0,1	97,7
11	6,2	3,5	34	51,7	0,3	96,4
15	13	2,8	71,4	8,6	0,1	96,1
18	6,2	3,6	34	52,6	0,3	96,9
23	6,4	3,4	33,8	53,3	0,2	97,9
27	13,5	2,7	71,1	8,5	0,1	96,5
31	6	3,4	33,8	53,9	0,1	98,2
37	6,1	3,3	33,1	54,9	0,1	98,3

(*Στον πίνακα με κίτρινο είναι τα δείγματα που σαν πρώτη ύλη είχαν το τηγανέλαιο.)

Και σε μορφή διαγράμματος:



Η περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε μεθυλεστέρες καθώς και το είδος των μεθυλεστέρων αυτών επηρεάζεται άμεσα από το είδος της πρώτης ύλης. Αυτό φαίνεται και από τον παραπάνω πίνακα.

Συμπεράσματα

- 1) Από τις μετρήσεις της πυκνότητας και του ιξώδους στο ηλιέλαιο βέλτιστα αποτελέσματα απέδωσε η φόρτιση 30% σε ενεργό καταλυτικό είδος για κάθε περίπτωση καταλύτη που εξετάστηκε. Η αύξηση της φόρτισης του καταλύτη σε ενεργό καταλυτικό είδος ήταν εκείνη που αύξησε τα ενεργά κέντρα στην επιφάνειά του και κατέστησε ευκολότερη τη δημιουργία του αλκοξειδίου στο πρώτο στάδιο της αντίδρασης της μετεστεροποίησης. Κατά την παρασκευή των καταλυτών δημιουργήθηκαν περισσότερα οξειδία των μετάλλων στην επιφάνεια τους τα οποία προσροφήθηκαν από τον φορέα και επομένως βελτιώθηκε η ενεργότητα του τελικού καταλύτη (βλ. Πειραματικό μέρος §2.2.).
- 2) Συγκριτικά όπως διακρίνεται και από την §3.1. του Πειραματικού Μέρους η συγκέντρωση του καταλύτη που έφερε το κινηματικό ιξώδες και την πυκνότητα των FAME πιο κοντά στις προδιαγραφές κατά EN14214 ήταν εκείνη του 5%. Η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην αντίδραση αύξησε αυτομάτως και την επιφάνεια του. Αυξήθηκε έτσι ο αριθμός των ενεργών κέντρων του καταλύτη μέσα στην αντίδραση.
- 3) Από τις μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των βιοντήζελ που παρήχθησαν λήφθηκαν παρεμφερή αποτελέσματα ανεξάρτητα από την πρώτη ύλη (Κεφάλαια 3 και 4, Πειραματικό Μέρος). Η διαφορά κόστους των δύο ελαίων σε βιομηχανική κλίμακα μπορεί να παίξει σημαντικό ρόλο, όπως και το γεγονός ότι όλα τα πειράματα έγιναν σε ένα βήμα. Τέλος αξιοσημείωτο είναι και το ότι όλη η πειραματική διαδικασία της ετερογενούς κατάλυσης, σε αντίθεση με την ομογενή, έχει μειωμένο όγκο αποβλήτων.
- 4) Το σύνολο των 8 δειγμάτων που αναλύθηκαν περισσότερο εμφάνισαν αυξημένη περιεκτικότητα σε νερό (βλ. §4.5. Πειραματικό Μέρος). Αιτία αυτού του φαινομένου είναι ότι κατά το τελευταίο στάδιο του εξευγενισμού των δειγμάτων για να επιταχυνθεί ο διαχωρισμός των φάσεων της γλυκερίνης με τους μεθυλεστέρες έγινε χρήση γλυκερίνης από το εργαστήριο η οποία περιείχε 14% νερό. Για το λόγο αυτό, και μεν επιταχύνθηκε η διαδικασία του εξευγενισμού αλλά αυξήθηκε η περιεκτικότητα σε νερό. Η συγκέντρωση του νερού μπορεί να επηρεάσει και άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων όπως π.χ. τον αριθμό οξύτητας.
- 5) Τα δείγματα του βιοντήζελ που μετρήθηκαν ως προς το σημείο ανάφλεξης εμφάνισαν αρκετά υψηλές τιμές (βλ. §4.7. Πειραματικό Μέρος) πράγμα που σημαίνει ότι είχε προηγηθεί καλή απομάκρυνση της μεθανόλης κατά τη διαδικασία του εξευγενισμού τους με απόσταξη.
- 6) Δεδομένου του ότι καθ' όλη την πειραματική διαδικασία και την διαδικασία του εξευγενισμού δεν έγινε χρήση θεικών ενώσεων, ήταν αναμενόμενο να μην εμφανιστούν υψηλές συγκεντρώσεις θείου (βλ. §4.3. Πειραματικό Μέρος). Οι συγκεντρώσεις του θείου που μετρήθηκαν το

πιθανότερο προέρχονται από τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία και στην διαδικασία του εξευγενισμού. Παρά όλα αυτά οι τιμές του θείου είναι μικρές και μπορούν να θεωρηθούν μηδενικές.

- 7) Ορισμένα από τα δείγματα που μετρήθηκαν ως προς το περιεχόμενό τους σε FAME εμφάνισαν σχετικά χαμηλά ποσοστά σε σχέση και με την πρότυπη μέθοδο EN14103. Το ότι η αντίδραση γινόταν πάντα σε ένα βήμα εξηγεί το φαινόμενο. Η αντίδραση της μετεστεροποίησης είναι αμφίδρομη, οπότε η αύξηση της συγκέντρωσης των προϊόντων μείωσε την ταχύτητα της αντίδρασης σε κάποιο χρονικό σημείο. Σε βιομηχανική κλίμακα η παραγωγή βιοντήζελ γίνεται κατά κύριο λόγο σε δύο βήματα όπου μετά το πρώτο βήμα αφαιρούνται τα προϊόντα και οι ποσότητες μεθανόλης και καταλύτη ανανεώνονται. Επομένως, ένας πιο αποδοτικός καταλύτης ή και ένα δεύτερο βήμα κατά την πειραματική διαδικασία θα έδιναν και υψηλότερα ποσοστά μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων στα παραγόμενα δείγματα. Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της αντίδρασης είναι επίσης και η θερμοκρασία, ο ρυθμός ανάδευσης κλπ (βλ. Θεωρητικό Μέρος §3.4.) που οι τιμές τους δεν διατηρούνται απόλυτα σταθερές. Παρ' όλα αυτά τα περισσότερα δείγματα είναι εντός προδιαγραφής κατά EN 14214.
- 8) Στην §3.3 του Πειραματικού Μέρους φαίνεται η διαφορά στο κινηματικό ιξώδες και στην πυκνότητα που έχουν δύο δείγματα βιοντήζελ όταν σε αυτά έγινε επαναχρησιμοποίηση του ίδιου καταλύτη για δεύτερη φορά. Όπως φαίνεται το κινηματικό ιξώδες και η πυκνότητα των δειγμάτων αυξήθηκε κατά πολύ κατά τη δεύτερη χρήση του καταλύτη. Αφού οι αντιδράσεις που έγιναν ήταν πανομοιότυπες, υπεύθυνη για αυτή την αύξηση ήταν η ενεργότητα των καταλυτών που φαίνεται να μειώθηκε. Η αλούμινα είναι υδρόφιλη και ίσως προσρόφησε μόρια νερού, πιθανότερη αιτία όμως είναι ότι μειώθηκαν τα ενεργά κέντρα του καταλύτη κατά την πρώτη του χρήση. Στον καταλύτη κατά την πρώτη χρήση επίσης είναι λογικό να επικάθισαν και μεθυλεστέρες, γλυκερίνη, μονο-, δι- και τριγλυκερίδια από την πρώτη ύλη τα οποία δεν επέτρεψαν στη μεθανόλη να φτάσει τα ενεργά κέντρα και να προχωρήσει η αντίδραση. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι σε αυτήν τη δεύτερη χρήση δεν έγινε καμία προσπάθεια αναγέννησης των καταλυτών.
- 9) Στην παράγραφο 3.1.1.(Α). του Πειραματικού Μέρους, όπου μελετάται η συμπεριφορά του καταλύτη με ενεργό καταλυτικό είδος το KF, στην περίπτωση όπου σαν πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε το χρησιμοποιημένο τηγανέλαιο και συγκέντρωση καταλύτη 5%, παρατηρήθηκε δημιουργία gel στο προϊόν που αύξησε σημαντικά το ιξώδες και την πυκνότητα του. Αιτία αυτού του φαινομένου είναι ίσως το ότι στο δείγμα δημιουργήθηκαν σάπωνες λόγω μόλυνσης του δείγματος με νερό. Οι μεγάλες τιμές του ιξώδους και της πυκνότητας ξεπερνάνε ακόμη και αυτές της πρώτης τους ύλης οπότε το ενδεχόμενο να μην πραγματοποιήθηκε αντίδραση αποκλείεται. Με τέτοια φόρτιση καταλύτη και συγκέντρωση στην αντίδραση ήταν αναμενόμενο να προκύψουν ικανοποιητικά χαμηλές τιμές.

- 10) Το δείγμα 18 είναι το δείγμα εκείνο το οποίο είχε ιξώδες κατά λίγο μεγαλύτερο από $5 \text{ mm}^2/\text{sec}$ και πυκνότητα ελαφρώς μεγαλύτερη από τα άλλα δείγματα (της τάξης του $10 \text{ kg}/\text{m}^3$). Η διαφορά αυτή, σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, αποτυπώνεται στη μέτρηση του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου (βλ. §4.2. Πειραματικό μέρος.). Το ιξώδες και η πυκνότητα παίζουν σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά ενός καυσίμου σε χαμηλές θερμοκρασίες. Μεγαλύτερο ιξώδες σημαίνει μεγαλύτερα μόρια (μονο-, δι-, και τριγλυκερίδια, πιθανότατα σάπωνες αλλά και ίχνη γλυκερίνης) και επομένως υψηλότερη τιμή CFPP.
- 11) Ο αριθμός οξύτητας εκφράζει την ποσότητα του ΚΟΗ που είναι ικανή να εξουδετερώσει τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και τα τυχόν ανόργανα οξέα ανά γραμμάριο βιοντήζελ (στην ετερογενή κατάλυση δεν γίνεται χρήση ανόργανων οξέων). Επομένως, όσο μεγαλύτερος είναι ο Α.Ο. τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η συγκέντρωση των Ε.Λ.Ο στο δείγμα. Ανάλογα με το δείγμα που μετρήθηκε και σε σχέση με τον Α.Ο της εκάστοτε πρώτης ύλης μπορεί να συνέβη είτε υδρόλυση του οξειδίου του μετάλλου στον εκάστοτε καταλύτη και έπειτα σαπωνοποίηση των Ε.Λ.Ο. οπότε ο αριθμός οξύτητας μειώθηκε, είτε τα δείγματα με τα FAME υδρολύθηκαν, καθώς είναι υδρόφιλοι οι μεθυλεστέρες, με το χρόνο και ο αριθμός οξύτητας αυξήθηκε (βλ. §4.1. Πειραματικό μέρος.). Ο Α.Ο. στο βιοντήζελ εξαρτάται και από την πρώτη ύλη του και το βαθμό που αυτή είναι εξευγενισμένη. Το αναμενόμενο θα ήταν μεγαλύτερο αριθμό οξύτητας να εμφάνιζαν τα δείγματα 15 και 27 που προέρχονται από τηγανέλαιο, κάτι που όμως δεν συνέβη για κάποια από τα δείγματα. Είναι γεγονός πάντως το πόσο σημαντικό είναι το βιοντήζελ να αποθηκεύεται σωστά αλλά και να καταναλώνεται σε μικρό χρονικό διάστημα ώστε να μην οξειδώνεται.
- 12) Το σύνολο των ενεργοποιητών που χρησιμοποιήθηκαν στους καταλύτες έδωσαν παραπλήσιες τιμές πυκνότητας στα FAME που παρήχθησαν. Για τα κινηματικά ιξώδη όμως δεν ισχύει κάτι τέτοιο. Αν θεωρήσουμε ότι για ιξώδες $4-6 \text{ mm}^2/\text{sec}$ ενός δείγματος που μετρήθηκε, ο καταλύτης λειτούργησε σωστά, αγνοήσουμε την πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε και πάρουμε υπόψιν τα πειράματα που έγιναν με 30% φορτισμένους καταλύτες σε όλες τις συγκεντρώσεις τότε μπορούμε να κατατάξουμε, βάσει των πειραμάτων που έγιναν, τους καταλύτες με τα διαφορετικά ενεργά είδη σε σειρά δυναμικότητας από τον λιγότερο δυναμικό έως τον περισσότερο δυναμικό ως εξής:

καταλύτης με φόρτιση KI, NaNO_2 , KNO_3 , KF και KHCO_3 .

Κατά το πρώτο στάδιο της αντίδρασης της μετεστεροποίησης γίνεται μεταφορά υδρογόνου από την μεθανόλη στο ενεργό καταλυτικό είδος (η μεθανόλη δρά ως οξύ και το οξείδιο του μετάλλου σαν βάση). Όσο πιο εύκολα μπορεί να δεχτεί υδρογόνο το οξείδιο του μετάλλου τόσο πιο δραστικός θα είναι και ο καταλύτης. Η φύση του κάθε ενεργού καταλυτικού είδους είναι αυτή που επηρεάζει και την ενεργότητα του καταλύτη (κατανομή ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του φορέα). Σημαντικό ρόλο στην απόδοση του καταλύτη παίζει η μέθοδος

παρασκευής του. Το πορώδες και η ενεργή επιφάνεια στους καταλύτες είναι αποτέλεσμα της μεθόδου παρασκευής του καταλύτη και αλλάζουν ανάλογα με το πόσο σωστά εφαρμόστηκε αυτή η μέθοδος, εκτός από τη φύση του ενεργού καταλυτικού είδους και του φορέα. Σε όλα τα είδη καταλυτών που φτιάχτηκαν στο Εργαστήριο εφαρμόστηκε η ίδια μέθοδος παρασκευής αλλά παρ' όλα αυτά δεν μπορούμε να υποθέσουμε ότι όλοι οι καταλύτες είχαν ίδιο πορώδες και ίσο αριθμό ενεργών κέντρων εφόσον δεν έγινε και ανάλυση πάνω σε αυτά τα χαρακτηριστικά τους. Επομένως, δεν μπορεί να γίνει αξιόλογη σύγκριση ανάμεσα στα είδη των καταλυτών. Το μόνο στοιχείο που μπορεί να συμβάλει στην σύγκριση των καταλυτών ως προς την ενεργότητά τους είναι τα αποτελέσματα των πειραμάτων που υποδεικνύουν την παραπάνω σειρά.

- 13) Στην Παράγραφο 4.8 του Πειραματικού Μέρους γίνεται υπολογισμός του περιεχόμενου των δειγμάτων σε μεθυλεστέρες καθώς και για ορισμένα είδη μεθυλεστέρων οξέων. Η σημαντική διαφορά που υπάρχει ανάμεσα στα δείγματα 15 και 27 και στα υπόλοιπα όσον αφορά τα είδη των μεθυλεστέρων που ταυτοποιήθηκαν εξηγείται από την διαφορετική πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους. Τα δείγματα με πρώτη ύλη το ηλιέλαιο είχαν αυξημένη περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες λινελαϊκού οξέος (C18:2) ενώ τα δείγματα με πρώτη ύλη το χρησιμοποιημένο τηγανέλαιο είχαν αυξημένη περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες παλμιτικού (C16:0) και ελαϊκού οξέος (C18:1).
- 14) Στην Παράγραφο 4.6 του Πειραματικού μέρους παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ποσοστού του ανθρακούχου υπολείμματος (% m/m) στα δείγματα που αναλύθηκαν. Το ανθρακούχο υπόλειμμα είναι αποτέλεσμα της πυρόλυσης μέρους των βαρύτερων υδρογονανθράκων σε υψηλές θερμοκρασίες απουσία αέρα. Το σύνολο των δειγμάτων δεν ξεπερνά τα 0,3% (m/m) σε υπόλειμμα άνθρακα. Μπορούμε όμως να υποθέσουμε ότι τα δείγματα με τα υψηλότερα ποσοστά υπολείμματος περιείχαν μεγαλύτερη ποσότητα ουσιών με μεγαλύτερες ανθρακικές αλυσίδες (γλυκερίδια) που ευνοούσαν την πυρόλυση.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΦΥΤΙΚΩΝ ΕΛΑΙΩΝ ΣΕ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΕΣ

I.1 Ποσότητες Αντιδρώντων

I.1.1 Αναγκαία ποσότητα τριγλυκεριδίων

Η ποσότητα των τριγλυκεριδίων που απαιτείται, προκειμένου να παραχθεί συγκεκριμένη ποσότητα μεθυλεστέρων, {3, 7} υπολογίζεται από τη σχέση:

$$m_{\text{τριγλυκεριδίων}} = \frac{m_{\text{μεθυλεστέρων}} \cdot MB_{\text{τριγλυκεριδίων}}}{(MB_{\text{μεθυλεστέρων}} \cdot 3) \cdot (a_{\text{A.B.M.}}/100)} \quad (1.1)$$

όπου:

$m_{\text{τριγλυκεριδίων}}$: Απαιτούμενη ποσότητα τριγλυκεριδίων, kg

$m_{\text{μεθυλεστέρων}}$: Απαιτούμενη ποσότητα μεθυλεστέρων, kg

$MB_{\text{τριγλυκεριδίων}}$: Μοριακό βάρος τριγλυκεριδίων, gr/mole

$MB_{\text{μεθυλεστέρων}}$: Μοριακό βάρος μεθυλεστέρων, gr/mole

$a_{\text{A.B.M.}}$: Απαιτούμενος βαθμός μετατροπής, %

Ο απαιτούμενος βαθμός μετατροπής A.B.M., υπολογίζεται έχοντας υπόψη τα ακόλουθα:

1 mole γλυκερίνης ζυγίζει 92,10 gr, ενώ 1 mole τριγλυκερίδιου έχει βάρος 885,46 gr. Οπότε, 1 τριγλυκερίδιο περιλαμβάνει στο μόριό του:

$$\frac{92,10}{885,46} = 0,104 \text{ gr}$$

Επιπλέον, στο ευρωπαϊκό πρότυπο EN-14214, αναφέρεται ότι το συνολικό περιεχόμενο των μεθυλεστέρων σε γλυκερίνη δεν θα πρέπει να ξεπερνά το 0,25%

Με βάση τα παραπάνω, ο επιθυμητός βαθμός μετατροπής προκειμένου να ολοκληρωθεί η αντίδραση μετεστεροποίησης θα είναι:

$$\alpha_{\text{A.B.M.}} = \frac{10,4 - 0,25}{10,4} \cdot 100 = 97,6\%$$

I.1.2 Απαιτούμενη ποσότητα ελαίου

Η απαιτούμενη ποσότητα ελαίου, {3, 7} για να παρασκευασθεί η δεδομένη ποσότητα μεθυλεστέρων υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$m_{\text{ελαίου}} = m_{\text{τριγλυκεριδίων}} + m_{\text{νερού}} + m_{\text{λιπαρών οξέων}} \quad (1.2)$$

όπου:

$m_{\text{νερού}}$: Περιεχόμενη μάζα νερού στην πρώτη ύλη

$m_{\text{λιπαρών οξέων}}$: Περιεχόμενη μάζα ελεύθερων λιπαρών οξέων στην πρώτη ύλη

1.1.3 Απαιτούμενη Ποσότητα μεθανόλης

Η στοιχειομετρία της αντίδρασης απαιτεί τρία μόρια μεθανόλης για κάθε μόριο αντιδρώντος τριγλυκεριδίου. Όμως για να επιτευχθεί υψηλή απόδοση (κοντά ή και πάνω από 98%) είναι απαραίτητη η παρουσία της μεθανόλης σε περίσσεια. Κι αυτό γιατί η αντίδραση μετεστεροποίησης είναι μία αντίδραση ισορροπίας η οποία σταματά όταν έχουν σχηματιστεί τα 2/3 του εστέρα. {1, 14, 15, 19} Επομένως, η ποσότητα μεθανόλης που απαιτείται, για την μετεστεροποίηση ενός ελαίου υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$m_{\text{μεθανόλης}} = \left(\frac{m_{\text{τριγλυκεριδίων}}}{MB_{\text{τριγλυκεριδίων}}} \right) \cdot n_{\text{μεθανόλης}} \cdot MB_{\text{μεθανόλης}} \quad (1.3)$$

Ωστόσο, αν:

$$C_{\text{νερού}} < 0,1\%$$

$$C_{\text{λιπαρών οξέων}} < 0,5\%$$

Τότε: $m_{\text{τριγλυκεριδίων}} \approx m_{\text{ελαίου}}$

Επομένως:

$$m_{\text{μεθανόλης}} = \left(\frac{m_{\text{ελαίου}}}{MB_{\text{τριγλυκεριδίων}}} \right) \cdot n_{\text{μεθανόλης}} \cdot MB_{\text{μεθανόλης}} \quad (1.4)$$

όπου:

$m_{\text{μεθανόλης}}$: Μάζα μεθανόλης (gr)
$m_{\text{ελαίου}}$: Μάζα ελαίου (gr)
$MB_{\text{τριγλυκεριδίων}}$: Μοριακό βάρος τριγλυκεριδίων (885,46 gr)
$MB_{\text{μεθανόλης}}$: Μοριακό βάρος μεθανόλης (32,04 gr)
$n_{\text{μεθανόλης}}$: Mole μεθανόλης

I.1.4 Απαιτούμενη ποσότητα στερεού ομογενούς καταλύτη

Γενικά εάν το περιεχόμενο της πρώτης ύλης σε ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι κάτω του 0,5%, η ποσότητα των στερεών ομογενών καταλυτών {19} που απαιτείται για την διεργασία μετεστεροποίησης θα είναι:

- Υδροξείδιο του νατρίου : 1% κ.β.
- Υδροξείδιο του καλίου : 1% κ.β.
- Μεθοξείδιο του νατρίου : 0,25% κ.β.

Εάν το επίπεδο των ελεύθερων λιπαρών οξέων είναι >0,5%, τότε οι απαιτούμενες ποσότητες ομογενών καταλυτών, υπολογίζονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

- Υδροξείδιο του νατρίου = $[FFA, \%] \cdot (0,144) + 1\%$
- Υδροξείδιο του καλίου = $[FFA, \%] \cdot (0,86) + 1\%$
- Μεθοξείδιο του νατρίου = $[FFA, \%] \cdot (0,190) + 0,25\%$

I.1.5 Απαιτούμενη ποσότητα στερεού ετερογενούς καταλύτη

Η απαιτούμενη μάζα στερεού καταλύτη {21, 23} υπολογίζεται από την σχέση:

$$m_{\text{στερεού καταλύτη}} = \frac{C_{\text{στερεού καταλύτη}} \cdot m_{\text{ελαίου}}}{100} \quad (1.5)$$

όπου:

- $m_{\text{στερεού καταλύτη}}$: Μάζα στερεού καταλύτη (gr)
- $C_{\text{στερεού καταλύτη}}$: Περιεκτικότητα στερεού καταλύτη (% κ.β.)

1.2 Παρασκευή ενισχυμένου στερεού καταλύτη

Χρησιμοποιείται η μέθοδος του υγρού εμποτισμού. Η διαδικασία περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα:

(α) Προζυγισμένη ποσότητα φορέα προστίθεται σε υδατικό διάλυμα ενισχυτή (ένωση ενίσχυσης της καταλυτικής ενεργότητας του φορέα) υπό συνεχή ανάδευση για 1½ hr.

(β) Ακολουθεί εξάτμιση του νερού με θέρμανση στους 80 °C υπό κενό.

(γ) Ξήρανση στους 120 °C σε ηλεκτρικό φούρνο.

(δ) Πύρωση για 4hrs σε υψηλή θερμοκρασία (400 – 900 °C) για την αποβολή του διοξειδίου του άνθρακα.

Ο ενισχυμένος καταλύτης που προκύπτει από την ανωτέρω διαδικασία, τοποθετείται σε ξηραντήρα με μοριακά κόσκινα.

1.2.1 Απαιτούμενη μάζα ενισχυτή

Η απαιτούμενη μάζα στερεού καταλύτη {21} υπολογίζεται από την σχέση:

$$m_{\text{ενισχυτή}} = \frac{C_{\text{ενισχυτή}} \cdot m_{\text{φορέα}}}{100} \quad (1.6)$$

όπου:

$m_{\text{φορέα}}$: Μάζα φορέα (gr)

$m_{\text{ενισχυτή}}$: Μάζα ενισχυτή (gr)

$C_{\text{ενισχυτή}}$: % κ.β. περιεκτικότητα του ενισχυτή στο φορέα

1.2.3 Υδατικό διάλυμα ενισχυτή

Η μάζα του διαλύματος υπολογίζεται από την σχέση:

$$m_{\text{διαλύματος}} = \frac{100 \cdot m_{\text{ενισχυτή}}}{C_{\text{διαλύματος}}}$$

Ωστόσο:

$$C_{\text{διαλύματος}} = C_{\text{ενισχυτή}} \cdot$$

Επομένως :

$$m_{\text{διαλύματος}} = \frac{100 \cdot m_{\text{ενισχυτή}}}{C_{\text{ενισχυτή}}} \quad (1.7)$$

Η απαιτούμενη μάζα διαλύτη για την παρασκευή του διαλύματος, υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$m_{\text{διαλύτη (νερού)}} = m_{\text{διαλύματος}} - m_{\text{ενισχυτή}} \quad (I.8)$$

όπου:

$C_{\text{διαλύματος}}$: % κ.β. περιεκτικότητα του ενισχυτή στο διάλυμα

$m_{\text{διαλύματος}}$: Μάζα διαλύματος (gr)

$m_{\text{διαλύτη (νερού)}}$: Μάζα διαλύτη (νερού) (gr)

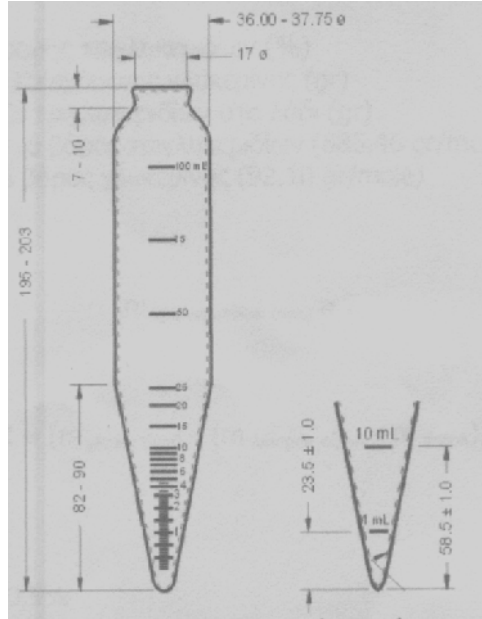
I.3 Διαδικασία Μετεστεροποίησης

Συνοπτικά η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

- Η επιθυμητή ποσότητα πρώτης ύλης και οι απαιτούμενες ποσότητες μεθανόλης και καταλύτη μεταφέρονται, σε σφαιρική φιάλη. Το μίγμα θερμαίνεται υπό συνεχή ανάδευση για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.
- Μετά την παρέλευση του απαιτούμενου χρονικού διαστήματος, η θέρμανση καθώς και η ανάδευση διακόπτονται και στο μίγμα που προκύπτει, εφαρμόζεται διήθηση υπό κενό (σχήμα I.1) ή φυγοκέντρηση (σχήμα I.2) για την απομόνωση του καταλύτη.
- Κατόπιν το μίγμα τοποθετείται σε διαχωριστική χοάνη (σχήμα I.3) όπου αφήνεται σε ηρεμία για 12 hrs, προκειμένου να πραγματοποιηθεί διαχωρισμός της γλυκερινικής στιβάδας.
- Ακολουθεί διαχωρισμός των δύο στιβάδων και απομάκρυνση της περιεχόμενης μεθανόλης από την ελαφριά φάση. Η ανάκτηση της μεθανόλης από την ελαφριά στιβάδα γίνεται με απόσταξη υπό κενό {7}.



Σχήμα I.1.



Σχήμα I.2.



Σχήμα I.3.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

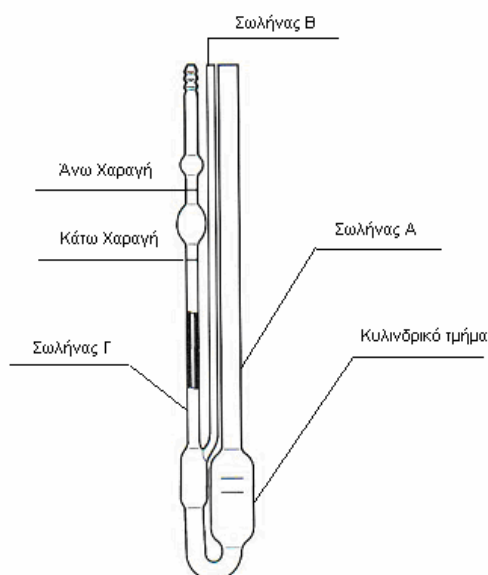
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

II.1 Προσδιορισμός κινηματικού ιξώδους

Το κινηματικό ιξώδες της πρώτης ύλης μπορεί να προσδιοριστεί από τις διαδικασίες της πρότυπης μεθόδου ASTM D 445.

Απαιτούμενες συσκευές

- Συσκευή με θερμοστατικό λουτρό – Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει τον ακόλουθο εξοπλισμό:
 - Γυάλινα ιξωδόμετρα, σύμφωνα με τις προδιαγραφές ASTM D 445 ή IP-71.
 - Κατάλληλα στηρίγματα ώστε τα ιξωδόμετρα να τοποθετούνται με ασφάλεια σε κατακόρυφη θέση μέσα στο λουτρό.
 - Θερμοστατούμενο λουτρό: Ως λουτρό χρησιμοποιείται διαφανές υγρό. Σε οποιαδήποτε στιγμή της δοκιμής, δεν επιτρέπεται ποσότητα του εξεταζόμενου δείγματος να βρίσκεται λιγότερο από 2 cm κάτω από την επιφάνεια και λιγότερο από 2 cm πάνω από τη βάση του. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας πρέπει να είναι τέτοια, ώστε μεταξύ 15 - 100 °C (60-212 °F) η θερμοκρασία του λουτρού σε οποιοδήποτε σημείο του να είναι η ίδια ή να μη διαφέρει περισσότερο από 0.01 °C (0,02 °F).
 - Θερμόμετρα σύμφωνα με τις προδιαγραφές ASTM D-445.
 - Χρονόμετρα ακριβείας 0.2 sec.
- Ηλεκτρονικό ιξωδόμετρο με περιστρεφόμενη κυψελίδα – Το ηλεκτρονικό ιξωδόμετρο για την εκτέλεση των μετρήσεων, πρέπει να είναι σε θέση να παρέχει το ιξώδες σε cSt, μέχρι 5 δεκαδικά ψηφία. Η λειτουργία του ιξωδομέτρου είναι αποδεκτή μόνο εάν η κυψελίδα μέτρησης συνδέεται σε ειδικό ρυθμιστή θερμοκρασίας που μπορεί να επιτύχει σταθερότητα θερμοκρασίας μέσα στο όριο των ± 0.02 °C ή καλύτερη.



Σχήμα II.1. Ιξωδόμετρο για διαφανή υγρά.

Πειραματική διαδικασία

Η Διαδικασία μέτρησης του κινηματικού ιξώδους σε διαφανή υγρά έχει ως εξής:

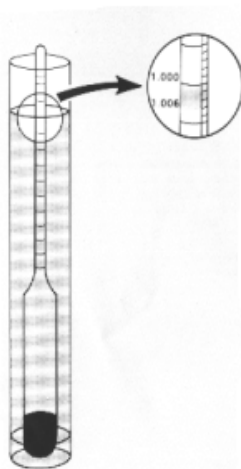
- Το ιξωδόμετρο (Σχήμα Π.1), τοποθετείται σε κατακόρυφη θέση εντός του λουτρού.
- Μέσω του σωλήνα Α, εισάγεται δείγμα μέχρι να πληρωθεί το κυλινδρικό τμήμα του ιξωδομέτρου.
- Όταν η θερμοκρασία του ιξωδομέτρου σταθεροποιηθεί (τουλάχιστον μετά από 10 min στους 100 °F και 15 min στους 210 °F), ο σωλήνας Β κλείνεται με το δάκτυλο και το δείγμα αναρροφάται μέσω του σωλήνα Γ μέχρι η στάθμη του υγρού να ανέλθει 5 cm τουλάχιστον πάνω από την άνω χαραγή.
- Απομακρύνεται το δάκτυλο από το σωλήνα Β και μετράται ο χρόνος που απαιτείται για να περάσει η βάση του μηνίσκου του δείγματος από την άνω χαραγή μέχρι τη κάτω χαραγή.
- Η διαδικασία επαναλαμβάνεται, χωρίς να χρησιμοποιηθεί νέα ποσότητα δείγματος, μέχρι τα αποτελέσματα των δυο μετρήσεων να μη διαφέρουν περισσότερο από 0,2% .
- Σημειώνεται το μέσος όρος των δυο μετρήσεων και υπολογίζεται το κινηματικό ιξώδες του δείγματος.

II.2 Προσδιορισμός πυκνότητας με αραιόμετρο

Η πυκνότητα της πρώτης ύλης προσδιορίζεται από τις πειραματικές διαδικασίες της πρότυπης μεθόδου ASTM D 1298.

Απαιτούμενες συσκευές

- Σύστημα αραιόμετρων – Το σύστημα αποτελείται από:
 - Γυάλινα αραιόμετρα βαθμολογημένα σε μονάδες πυκνότητας, ειδικού βάρους ή API βάρους αντίστοιχα, που ανταποκρίνονται στις προδιαγραφές των αραιομέτρων ASTM D-1298 (Σχήμα Π.2) . Στον πίνακα 8, δίνονται οι προδιαγραφές των γυάλινων αραιομέτρων που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της πυκνότητας.



Σχήμα Π.2 Γυάλινο αραιόμετρο βαθμολογημένο σε μονάδες πυκνότητας.

- Θερμόμετρα περιοχής από -20 έως 102 °C που ανταποκρίνονται στις προδιαγραφές θερμομέτρων ASTM D1298. Στον πίνακα 9, παρουσιάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά των θερμομέτρων που χρησιμοποιούνται για προσδιορισμό της πυκνότητας με αραιόμετρο.
- Γυάλινοι κύλινδροι εσωτερικής διαμέτρου μεγαλύτερης τουλάχιστον κατά 2.5 cm από τη διάμετρο του αραιόμετρου. Το ύψος του κυλίνδρου πρέπει να είναι τόσο, ώστε το αραιόμετρο να επιπλέει στο δείγμα και να υπάρχει τουλάχιστον 2.5 cm απόσταση μεταξύ του κάτω άκρου του αραιόμετρου και της βάσης του κυλίνδρου.

Πειραματική διαδικασία

Η διαδικασία μέτρησης της πυκνότητας με αραιόμετρο έχει ως εξής:

- Το δείγμα μεταγγίζεται σε καθαρό ογκομετρικό κύλινδρο.
- Απομακρύνονται με διηθητικό χαρτί ή φυσαλίδες που τυχόν σχηματίζονται στην επιφάνεια του δείγματος.
- Κατά την δοκιμή, η θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν πρέπει να μεταβληθεί περισσότερο από 2°C .
- Στη συνέχεια, το θερμόμετρο βυθίζεται στο δείγμα και πραγματοποιείται ανάδευση μέχρι σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία.
- Κατόπιν, το αραιόμετρο βυθίζεται στο δείγμα και, όταν ηρεμήσει, πιέζεται κατά 2 υποδιαιρέσεις της κλίμακας μέσα στο υγρό και στην συνέχεια αφήνεται ελεύθερο. Αφού σταθεροποιηθεί, παρατηρείται η ένδειξη του βαριόμετρου με ακρίβεια 0,0001. Η πραγματική ένδειξη του αραιόμετρου είναι σημείο εκείνο της κλίμακας στο οποίο η επιφάνεια του υγρού τέμνει την κλίμακα.
- Σημειώνεται ταυτόχρονα η θερμοκρασία του δείγματος με ακρίβεια 0.2°C .

Για την αναγωγή του αποτελέσματος στους 15°C , χρησιμοποιείται η ακόλουθη εξίσωση:

$$d_{15} = d_T + C (T - 15)$$

όπου:

- d_{15} η πυκνότητα του καυσίμου στους 15 °C,
- d_T η πυκνότητα του ίδιου καυσίμου στη θερμοκρασία T
- C συντελεστής διόρθωσης

Σημείωση: Για την μέτρηση του κινηματικού ιξώδους και της πυκνότητας χρησιμοποιήθηκε το αυτόματο ιξωδόμετρο *Stabinger Viscometer SVM 3000* της *Anton Paar* (Σχήμα II.3). Το σύστημα *SVM 3000* διαθέτει δύο ξεχωριστές κυψελίδες ενσωματωμένες στο ίδιο μπλοκ για ταυτόχρονη μέτρηση του δυναμικού ιξώδους και της πυκνότητας σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ -20 °C – 100 °C. Από τις δύο αυτές μετρήσεις υπολογίζει αυτόματα το κινηματικό ιξώδες από την παρακάτω εξίσωση:

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

όπου: ν - κινηματικό ιξώδες
 η - δυναμικό ιξώδες
 ρ - πυκνότητα του υγρού

Τα χαρακτηριστικά του συστήματος έχουν ως εξής:

- Εύρος μέτρησης : 0.2 έως 10.000 mPa.s για το δυναμικό ιξώδες
 0.2 έως 10.000 mm²/s για το κινηματικό ιξώδες
 0.65 έως 2 g/cm³ για την πυκνότητα
 - 40 έως + 100 °C για τη θερμοκρασία
- Ανάλυση : πέντε (5) ψηφία για το ιξώδες
 g/cm³ για την πυκνότητα
 0.001 °C για τη θερμοκρασία
- Ελάχιστη ποσότητα δείγματος περίπου 3 ml και για τις δύο κυψελίδες.
- Τυπικός χρόνος ανάλυσης περίπου 1 min .
- Έξοδο RS 232 για σύνδεση με εκτυπωτή και ηλεκτρονικό υπολογιστή.
- Δυνατότητα σύνδεσης με πληκτρολόγιο.
- Ψηφιακή οθόνη ενδείξεων (VFD).
- Μνήμη που περιλαμβάνει έτοιμες μεθόδους και δυνατότητα αποθήκευσης νέων.
- Μνήμη για αποθήκευση αποτελεσμάτων μέτρησης.
- Δυνατότητα υπολογισμού του δείκτη ιξώδους, ο οποίος αποτελεί αυθαίρετη κλίμακα που μετράει με αριθμούς και σε σύγκριση με την ευαισθησία πρότυπων λαδιών, την ευαισθησία του ιξώδους συγκεκριμένου λαδιού απέναντι στις μεταβολές της θερμοκρασίας. Δηλαδή μετράει το πόσο αλλάζει το ιξώδες ενός λαδιού σε σύγκριση με άλλα λάδια για μια δεδομένη μεταβολή της θερμοκρασίας.



Σχήμα II.3 Ιξωδόμετρο SVM 3000 της Anton Paar.

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

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

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

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

Πειραματική διαδικασία

- 1) Καθαρισμός των κελιών:
 - Εισαγωγή διαλύτη (τολουόλιο) μέσω του ανοίγματος εισαγωγής.
 - Εισαγωγή ξηραντικού μέσου (ακετόνη).
 - Ενεργοποίηση άντλησης ζεστού ρεύματος αέρα στο κελί από τη συσκευή έως ότου απομακρυνθούν και τα τελευταία ίχνη δείγματος και διαλυτών.
 - Η τιμή της πυκνότητας που υποδεικνύει η συσκευή πριν την έναρξη νέας μέτρησης δεν πρέπει να ξεπερνάει τα 0.0020g/ml.
- 2) Ρύθμιση της θερμοκρασίας στο επιθυμητό ανάλογα με το προς μέτρηση δείγμα (15 °C για την πυκνότητα και 40 °C για το ιξώδες και για δείγμα μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων).
- 3) Ανακίνηση του προς μέτρηση δείγματος ώστε να γίνει ομοιογενές.
- 4) Εισαγωγή τουλάχιστον 3ml δείγματος με σύριγγα η οποία παραμένει στο άνοιγμα εισαγωγής της συσκευής μέχρι το τέλος της μέτρησης.
- 5) Εκκίνηση της λειτουργίας της συσκευής και καταγραφή των τελικών τιμών που υποδεικνύει η συσκευή.
- 6) Εισαγωγή 1ml επιπλέον από τη σύριγγα και επανεκκίνηση της μέτρησης. Αν οι δύο τελικές τιμές που υποδεικνύει η συσκευή διαφέρουν περισσότερο από 5% τότε επαναλαμβάνεται η διαδικασία.
- 7) Καθαρισμός των κελιών όπως στο πρώτο βήμα.

II.3 Προσδιορισμός Αριθμού Οξύτητας

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

Διαδικασία:

1. Σε 2 ποτήρια ζέσης των 500 ml, τοποθετούνται από 125 ml διαλύτη. Ο διαλύτης αποτελείται από 50 % ισοπροπυλική αλκόολη και 50 % τολουόλιο.
2. Στο ένα από τα δύο ποτήρια ζέσης, προστίθενται (με ιδιαίτερα μεγάλη ακρίβεια) 5 g δείγματος.
3. Κατόπιν και στα δύο ποτήρια ζέσης τοποθετούνται 2 ml φαινολοφθαλείνης
4. Το περιεχόμενο των ποτηριών ζέσης, τιτλοδοτείται με διάλυμα ΚΟΗ συγκέντρωσης 0,1 N, έως ότου εμφανιστεί και στα δύο δείγματα ένα ροζ χρώμα.
5. Κατόπιν, υπολογίζεται ο αριθμός οξύτητας, ο οποίος δίνεται από την σχέση:

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

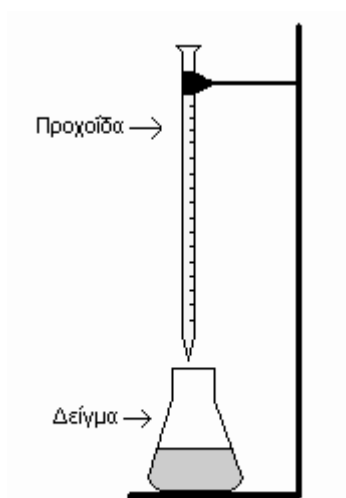
Όπου:

A – Ποσότητα διαλύματος KOH σε ml, που απαιτείται για την εξουδετέρωση του εξεταζόμενου δείγματος.

B – Ποσότητα διαλύματος KOH σε ml, που απαιτείται για την εξουδετέρωση του πρότυπου διαλύματος.

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

W – Βάρος δείγματος σε gr.



Σχήμα II.4. Διάταξη για τη μέτρηση του αριθμού οξύτητας.

II.4 Προσδιορισμός Νερού με τη μέθοδο EN ISO 12937

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



Σχήμα II.5. Συσκευή Titrino 831 της Metrohm.

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

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

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι άνυδρα για να είναι η ανάλυση ποσοτική. Η χημική εξίσωση είναι:



Σε αυτήν την αντίδραση, ένα μόριο νερού αντιδρά με ένα μόριο του ιωδίου. Δεδομένου ότι η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε νερό των δειγμάτων, η ατμοσφαιρική υγρασία θα μπορούσε να αλλοιώσει τα αποτελέσματα. Ως εκ τούτου, το σύστημα είναι συνήθως απομονωμένο, με ξηραντικά μέσα. Επιπλέον, ο διαλύτης θα έχει αναμφίβολα λίγο νερό μέσα, οπότε

η περιεκτικότητα του διαλύτη σε νερό πρέπει να μετράται για να αντισταθμίσει αυτή η ανακρίβεια. Τελικά η συσκευή υπολογίζει το κλάσμα μάζας του νερού (W) σαν ποσοστό % με βάση τη σχέση:

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

Όπου:

m_1 : μάζα του δείγματος που εισήχθη σε g,

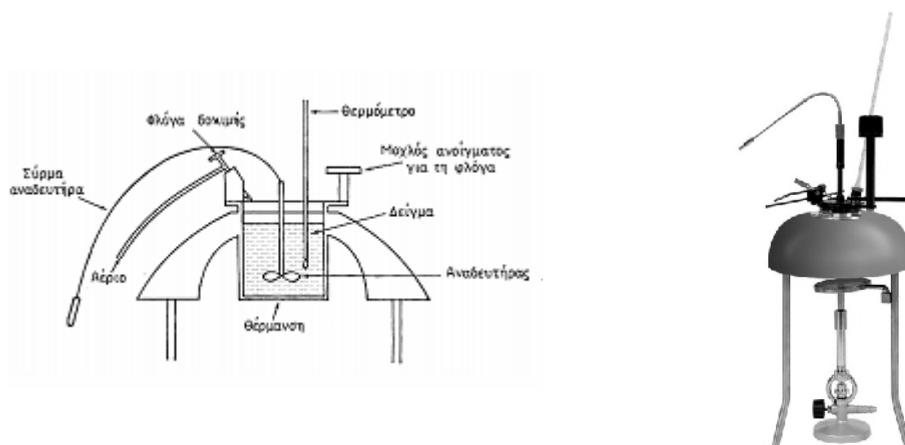
m_2 : μάζα νερού που υπολογίζεται από την τιτλοδότηση σε μg.

II.5 Προσδιορισμός Σημείου Ανάφλεξης

Ο προσδιορισμός του σημείου ανάφλεξης στα καύσιμα πραγματοποιείται με την μέθοδο ISO 2719. Το δείγμα θερμαίνεται με μικρή, σταθερή ταχύτητα και συνεχή ανάδευση. Μικρή δοκιμαστική φλόγα προσάγεται μέσα στο δοχείο του δείγματος κατά τακτά χρονικά διαστήματα, ενώ συγχρόνως διακόπτεται η ανάδευση. Ως σημείο ανάφλεξης λαμβάνεται η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία η προσαγωγή της δοκιμαστικής φλόγας προκαλεί την ανάφλεξη των ατμών του δείγματος, οι οποίοι δημιουργούνται πάνω από την επιφάνεια του .

Απαιτούμενη συσκευή

- Συσκευή Pensky – Martens κλειστού δοχείου (Σχήμα II.6).



Σχήμα II.6. Συσκευή Pensky – Martens για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης.

Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης έχει ως εξής:

- Στο δοχείο της συσκευής τοποθετείται δείγμα, μέχρι τη γραμμή πλήρωσης.
- Τοποθετούνται το κάλυμμα και το θερμομέτρο και αρχίζει η θέρμανση (με λύχνο ή με ηλεκτρικό ρεύμα). Πρώτα χρησιμοποιείται το θερμομέτρο ASTM P.M. low και όταν η θερμοκρασία του δείγματος φτάσει τους 100 °C, αντικαθίσταται από το θερμομέτρο ASTM P.M. High.
- Ρυθμίζεται η δοκιμαστική φλόγα σε μέγεθος σφαιριδίου, διαμέτρου 4 mm.
- Η θέρμανση πραγματοποιείται έτσι, ώστε η θερμοκρασία να αυξάνει με ρυθμό 5-6 °C / min ή 9-11 °F /min.
- Η ανάδευση γίνεται με ταχύτητα 90-120 στροφές /min.
- Η πρώτη προσαγωγή της δοκιμαστικής φλόγας γίνεται σε θερμοκρασία 17- 28 °C κάτω από το αναμενόμενο Σ. Α. και μετά σε κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 1 °C, για περιπτώσεις όπου το σημείο ανάφλεξης είναι χαμηλότερο των 104 °C (220 °F). Για περιπτώσεις όπου το Σ.Α. είναι υψηλότερο από 104 °C (220 °F), η πρώτη προσαγωγή της δοκιμαστικής φλόγας γίνεται όταν η θερμοκρασία βρίσκεται 17- 28 °C κάτω από το αναμενόμενο Σ.Α.
- Η προσαγωγή της δοκιμαστικής φλόγας συνεχίζεται για κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 3 °C. Η προσαγωγή της δοκιμαστικής φλόγας γίνεται περιστρέφοντας το κλείστρο και μετατοπίζοντας τη δοκιμαστική φλόγα προς την επιφάνεια του δείγματος. Ο χειρισμός αυτός πρέπει να γίνει μέσα σε 0,5 sec.
- Η φλόγα παραμένει στην κατώτερη θέση για 1 sec και μετά επαναφέρεται γρήγορα στην αρχική της θέση. Η ανάδευση διακόπτεται κατά την προσαγωγή της φλόγας.

Ως Σημείο Ανάφλεξης λαμβάνεται η ένδειξη του θερμομέτρου φλόγας όταν προκαλεί σαφή ανάφλεξη στο εσωτερικό του δοχείου. Η πραγματική ανάφλεξη δεν πρέπει να συγχέεται με τη γαλάζια φλόγα που μερικές φορές περιβάλλει την δοκιμαστική φλόγα κατά την προσαγωγή της, πριν γίνει η πραγματική ανάφλεξη.

Σημείωση:

Για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης των FAME χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος EN ISO 3679 (microflash). Το σημείο ανάφλεξης είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στη οποία το προς μέτρηση δείγμα με εφαρμογή σπινθήρα αναφλέγεται στιγμιαία σε όλη του την επιφάνεια υπό τις συνθήκες της μέτρησης (101,3 kPa βαρομετρική πίεση, θερμοκρασία μέτρησης).

Κατά τη μέθοδο αυτή δείγμα συγκεκριμένου όγκου εισάγεται στο δοχείο μέτρησης το οποίο διατηρείται κοντά στην εκτιμώμενη θερμοκρασία του σημείου ανάφλεξης. Μετά από συγκεκριμένη ώρα εφαρμόζεται σπινθήρας και παρατηρείται η παρουσία ή μη φλόγας. Το ακριβές σημείο ανάφλεξης προσδιορίζεται με συνεχείς μετρήσεις του εξεταζόμενου δείγματος σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Για την μέθοδο αυτή σε κάθε μέτρηση 2 ml FAME είναι αρκετά ανεξάρτητα από την θερμοκρασία.

Πειραματική διαδικασία

- 1) Με καθαρή σύριγγα λαμβάνονται 2 ml δείγματος, το οποίο βρίσκεται σε θερμοκρασία 10 °C χαμηλότερη από την εκτιμώμενη θερμοκρασία του σημείου ανάφλεξης.
- 2) Εισαγωγή του δείγματος μέσω του στομίου εισαγωγής στο δοχείο μέτρησης και απομάκρυνση της σύριγγας.
- 3) Εκκίνηση του χρονόμετρου 1 min. Όταν ακουστεί ο ήχος γίνεται εφαρμογή σπινθήρα ενώ ανοίγεται αργά και σταθερά το κλείστρο για 2-3 sec. Στη συνέχεια γίνεται έλεγχος για ανάφλεξη ή μη του δείγματος. Αν το δείγμα έχει αναφλεγεί πριν την εφαρμογή σπινθήρα τότε το σημείο ανάφλεξης είναι χαμηλότερο από το σημείο που έχει επιλεγεί και η διαδικασία επαναλαμβάνεται με νέο δείγμα σε 10 °C χαμηλότερη θερμοκρασία αυτή τη φορά.
- 4) Αν παρατηρηθεί ανάφλεξη μετά την επιβολή σπινθήρα, η διαδικασία επαναλαμβάνεται με νέο δείγμα και με θερμοκρασία 5 °C χαμηλότερη από αυτή τη θερμοκρασία που παρατηρήθηκε ανάφλεξη.
- 5) Αν δεν παρατηρηθεί ανάφλεξη η διαδικασία επαναλαμβάνεται με νέο δείγμα σε θερμοκρασία 5 °C υψηλότερη έως ότου παρατηρηθεί ανάφλεξη.
- 6) Η διαδικασία επαναλαμβάνεται με βήματα του 1 °C στη συνέχεια και καταγράφεται η θερμοκρασία ανάφλεξης.
- 7) Γίνεται επαλήθευση της μέτρησης με επανάληψη της διαδικασίας για 0.5 °C χαμηλότερη θερμοκρασία. Αν δεν παρατηρηθεί ανάφλεξη το σημείο ανάφλεξης που μετρήθηκε στο προηγούμενο βήμα είναι αληθές, ενώ αν παρατηρηθεί ανάφλεξη ορίζεται ως σημείο ανάφλεξης η θερμοκρασία αυτή που γίνεται η επαλήθευση.

II.6 Προσδιορισμός σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP)

Ως σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου ορίζεται η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία αυτό, όταν ψύχεται υπό πρότυπες συνθήκες, ή δεν ρέει καθόλου δια μέσου ενός λεπτού φίλτρου ορισμένων προδιαγραφών ή απαιτούνται περισσότερα από 60 sec για να περάσουν 20 mL δείγματος (EN 116).

Πειραματική διαδικασία

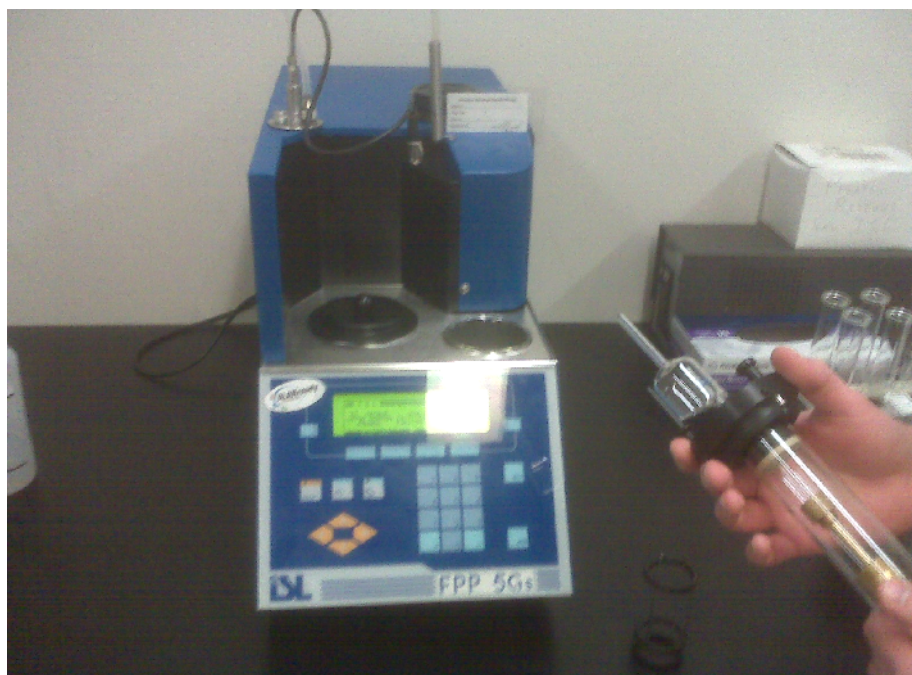
Αρχικά καθαρίζεται το φιαλίδιο, η πιπέτα, το φίλτρο και το δείγμα αφού θερμανθεί σε λουτρό που έχει θερμοκρασία 40 °C μεταφέρεται στο φιαλίδιο με ταυτόχρονη διήθηση - με λεπτό διηθητικό φίλτρο - έτσι ώστε τυχόν ποσότητα νερού που υπάρχει στο δείγμα να παραμείνει στον ηθμό. Γεμίζεται το φιαλίδιο μέχρι τη χαραγή και στη συνέχεια σκεπάζεται με το stopper που μεταφέρει την πιπέτα, το θερμόμετρο και το φίλτρο. Το θερμόμετρο που χρησιμοποιείται είναι χαμηλής θερμοκρασιακής περιοχής εάν αναμένεται CFPP κάτω από -30 °C. Τα θερμόμετρα δεν πρέπει να αλλάζουν κατά τη διάρκεια της δοκιμής.

Ακολούθως τοποθετείται το φιαλίδιο σε κάθετη θέση μέσα στο περίβλημα. Το φίλτρο παραμένει στη βάση του φιαλιδίου και το θερμόμετρο τοποθετείται έτσι ώστε να απέχει 1,3 με 1,7 mm από τη βάση του φιαλιδίου. Σε περίπτωση που το περίβλημα δεν πιάνει με τον όγκο του όλο σχεδόν το λουτρό, τοποθετείται μαζί με το φιαλίδιο,

κάθετα ένα βάρος μέσα στο λουτρό το οποίο διατηρείται σε θερμοκρασία $-34 \pm 0,5$ °C. Στη συνέχεια συνδέεται η κορυφή της πιπέτας με το σύστημα κενού με πλαστικό σωλήνα. Η δοκιμή μπορεί να ξεκινήσει αμέσως, αλλά εάν το σημείο θόλωσης είναι γνωστό, θα ήταν προτιμότερο να καθυστερήσει η δοκιμή μέχρι το δείγμα να ψυχθεί σε θερμοκρασία όχι λιγότερο από 5 °C πάνω από το σημείο θόλωσης. Εάν το δείγμα έχει πλησιάσει τους -20 °C χωρίς να βρίσκεται ήδη στη θερμοκρασία του CFPP πρέπει γρήγορα το φιαλίδιο να μεταφερθεί σε περίβλημα που βρίσκεται σε ψυκτικό λουτρό θερμοκρασίας $-51 \pm 0,5$ °C. Σε περίπτωση που βρίσκεται το δείγμα σε -35 °C μη έχοντας δείξει το CFPP, πρέπει να μεταφερθεί σε λουτρό που διατηρείται στους -67 ± 2 °C.

Η δοκιμή ξεκινά ανοίγοντας την τριόδο βάνα έτσι ώστε το φίλτρο να συνδεθεί με το σύστημα κενού, το οποίο θα τραβήξει το δείγμα στην πιπέτα μέσω του φίλτρου. Μόλις το δείγμα φτάσει στη χαραγή της πιπέτας η τριόδος βάνα γυρίζει στην αρχική της θέση ώστε να ελευθερωθεί το δείγμα και να επιστρέψει στο φιαλίδιο. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται κάθε 1 °C μέχρι να προσέγγισης της θερμοκρασίας στην οποία ή το δείγμα δεν μπορεί να ρεύσει δια μέσου του φίλτρου ή η πιπέτα δεν γεμίζεται μέχρι την χαραγή μέσα σε 60 sec. Σημειώνεται η θερμοκρασία στην οποία αρχίζει το τελευταίο γέμισμα της πιπέτας. Αυτή αποτελεί και το CFPP.

Αφού εισαχθεί το φιαλίδιο στη συσκευή, προσαρμόζεται το θερμόμετρο και τα φωτοκύτταρα στην πιπέτα, ενεργοποιείται το κενό, εισάγεται η θερμοκρασία από την οποία θα ξεκινά η άνοδος του δείγματος και ενεργοποιείται το καταγραφικό. Η ένδειξη του CFPP καταγράφεται στο καταγραφικό.



Σχήμα II.7. Συσκευή μέτρησης του CFPP.

Π.7 Προσδιορισμός Περιεκτικότητας σε Θείο

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

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

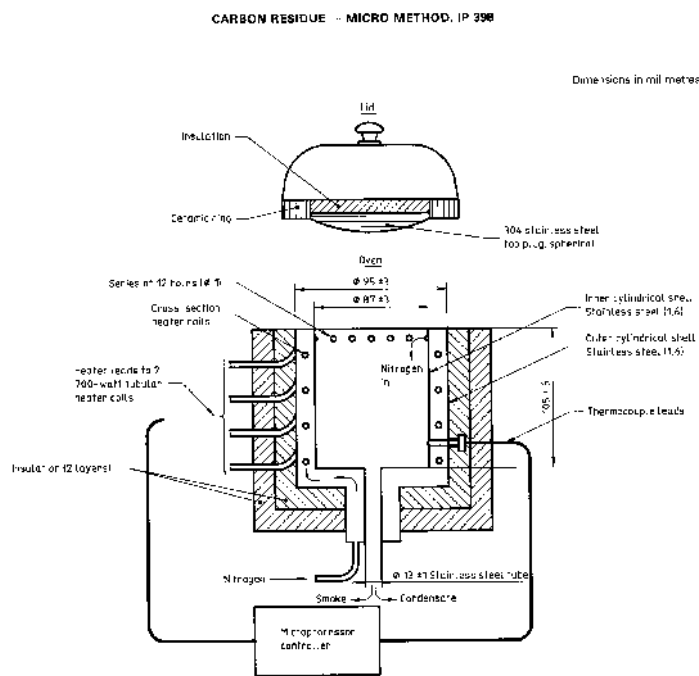


Σχήμα Π.8. Συσκευή ANTEK για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας σε θείο

II.8 Προσδιορισμός Υπολείμματος Άνθρακα

Κατά την καύση μέρος των βαρύτερων υδρογονανθράκων πυρολύεται στις υψηλές θερμοκρασίες και δημιουργεί επικαθίσεις άνθρακα. Η τάση των καυσίμων να δημιουργούν επικαθίσεις μετράται με την παρακάτω πειραματική διαδικασία, όπου δείγμα καυσίμου θερμαίνεται απουσία αέρα σε καθορισμένη θερμοκρασία. Υψηλός βαθμός υπολείμματος άνθρακα δείχνει αυξημένη τάση του πετρελαίου να δημιουργεί κατάλοιπα κατά την καύση με τη μορφή εξανθρακωμάτων, που έχουν σαν αποτέλεσμα επικαθίσεις και φθορά στα χιτώνια, βαλβίδες εξαγωγής, ελατήρια εμβόλων, ακροφύσια στροβίλου υπερπληρωτή και εγχυτήρες.

Το υπόλειμμα άνθρακα είναι το υπόλειμμα που παράγεται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες κατά EN ISO 10370 με εξάτμιση και πυρόλυση των προς εξέταση δειγμάτων. Η συσκευή που χρησιμοποιείται αποτελείται από γυάλινα κυλινδρικά δοχεία χωρητικότητας 2 ml, εξωτερικής διαμέτρου 12 mm και ύψους περίπου 35 mm, φούρνο ικανό να αναπτύσσει θερμοκρασία 500 °C με ρυθμό 10-40 °C/min, σύστημα κυκλοφορίας αερίου αζώτου, χωρίς οξυγόνο, με ρυθμιζόμενη παροχή, μικρό τροχό μεταφοράς των δοχείων με 12 θέσεις.



Πειραματική διαδικασία

- 1) Ζύγιση των άδειων δοχείων και καταγραφή της μάζας τους.
- 2) Εισαγωγή δείγματος στα δοχεία (~0.5 g) και ζύγιση της νέας μάζας τους.
- 3) Τοποθετούμε τα δοχεία στον τροχό και πριν ο φούρνος ξεπεράσει τους 100 °C τον τοποθετούμε μέσα στο φούρνο.
- 4) Ρυθμίζεται η παροχή του αζώτου στα 600 ml/min για 10 λεπτά και στη συνέχεια την χαμηλώνουμε στα 150 ml/min ώστε να απομακρυνθεί ο ατμοσφαιρικός αέρας από τον θάλαμο του φούρνου.
- 5) Ρυθμίζεται η θερμοκρασία του φούρνου στους 500 °C και διατηρείται για 15 min. Στη συνέχεια ο φούρνος κλείνει και ρυθμίζεται η παροχή του αζώτου ξανά στα 600 ml/min.
- 6) Όταν η θερμοκρασία του φούρνου πέσει κάτω από 250 °C τα δείγματα τοποθετούνται σε ξηραντήρα έως ότου ψυχθούν σε θερμοκρασία δωματίου.
- 7) Ζύγιση των δοχείων που περιέχουν το υπόλειμμα άνθρακα.

Το ποσοστό % του υπολείμματος άνθρακα των δειγμάτων υπολογίστηκε με βάση τη σχέση:

$$\text{Υπόλειμμα άνθρακα \% (m/m)} = \{(m_3 - m_1)/(m_2 - m_1)\} * 100$$

Όπου:

- m₁**: μάζα άδειου δοχείου σε g,
- m₂**: μάζα δοχείου και δείγματος σε g,
- m₃**: μάζα δοχείου και υπολείμματος σε g.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Diasakou M., Louloudi A., Papayannakos N., Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. *Fuel* 77, December 1998, pp 1297–1302.
2. Canakci, M., Gerpen J., Biodiesel Production via acid catalysis, *Transactions of the ASAE* 42, 1999, pp 1203–1210.
3. Freedman, B., Butterfield, R.O., Pryde, E.H., Transesterification kinetics of soybean oil, *JAOCS* 63, October 1986, pp 1375-1380.
4. Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L., Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *JAOCS* 61, October 1984, pp 1638-1643.
5. Hanna, M.A., Ma, F., Biodiesel production: a review, *Bioresource technology* 70, January 1999, pp 1–15.
6. Plank C., Lorbeer E., Simultaneous determination of glycerol, and mono-, di-, and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography, *Journal of chromatography A*. 697, 1995, pp 461–468.
7. Fukuda H., Kondo A., Noda H., Review: Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *Journal of bioscience and Bioengineering* 92, May 2001, pp 405–416.
8. Srivastava A., Prasad R., Triglycerides-based diesel fuels, *Renewable & Sustainable Energy Review* 4, 2000, pp 111–133.
9. Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R., J., Transesterification of vegetable oils: a review, *Braz. Chem. Soc.* 9, 1998, pp 199–210.
10. Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D., Kates, M., Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, *Bioresource Technology* article in press, 2003
11. Goering, E., Schwab, W., Daugherty, J., Pryde, H., Heakin, J., Fuel properties of eleven vegetable oils, *Trans. ASAE*, 25, 1982, pp 1472–1483.
12. Στούρνας, Σ., Λόης, Ε., Ζαννίκος, Φ., *Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών*, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2007.
13. John McMurry, *Οργανική Χημεία*, Τόμος ΙΙ, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2006, σελ. 1148 – 1152, 1191-1194.
14. A.K. Gupta and S.V.A.R. Sastry, Developing the Rte-Equation for biodiesel production reaction, *Advances in Energy Research*, 2006.
15. Abderrahim Bouaid, Mercedes Martinez, Jose Aracil, A comparative study of the production of ethylesters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design, *Chemical Engineering Journal* 134, 2007, pp 93–99.

16. J.M. Marchetti_, V.U. Miguel, A.F. Errazu, Possible methods for biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11, 2007, pp 1300–1305.
17. Ayhan Demirbas, Importance of biodiesel as transportation fuel, *Energy Policy* 35, June 2007, pp 4661–4670.
18. Ming Zheng, Mwila C. Mulenga, Graham T. Reader, Meiping Wang, David S-K. Ting, Jimi Tjong, Biodiesel engine performance and emissions in low temperature combustion, *Fuel*, June 2007.
19. Umer Rashid, Farooq Anwar, Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil, *Fuel*, March 2008.
20. M. López Granados, M.D. Zafra Poves, D. Martín Alonso, R. Mariscal, F. Cabello Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, *Applied Catalysis B: Environmental* 73, January 2007, pp 317–326.
21. Wenlei Xie, Haitao Li, Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 255, May 2006, pp 1–9.
22. Abderrahim Bouaid, Yolanda Diaz, Mercedes Martinez, Jose Aracil, Pilot plant studies of biodiesel production using *Brassica carinata* as raw material, *Catalysis Today* 106, 2005, pp 193–196.
23. S. Chongkhong, C. Tongurai, P. Chetpattananondh, C. Bunyakan, Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate, *Biomass and Bioenergy* 31, May 2007, pp 563–568.
24. X. A. Κορδούλης, Α. Σ. Λυκουργώτης, Καταλυτικές επιφάνειες, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2003.
25. <http://www.dotyenergy.com/Markets/Micro-algae.htm>



‘Νεοτέρου ονείρου το ένστικτο είδε στον ύπνο του
πως η διάταξη του κόσμου ονειρεύεται
όνειρα να μη βλέπουνε τα όνειρα καλά
για να μη τα εαρινά τους διαβήματα κάνουνε
κάνα όνειρο ανθρωπιστικό.’

,της Φωτεινής Κωνσταντίνου.