

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ & ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

**ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ  
ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ ΟΞΙΝΩΝ ΦΥΤΙΚΩΝ ΕΛΑΙΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΠΑΣΙΑΣ ΣΤΕΡΓΙΟΣ**

ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2012

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)

*... στη σύζυγό μου Διονυσία*

# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

---

Η παρούσα διατριβή αποτελεί τον καρπό μιας προσπάθειας που ξεκίνησε το 2004 στη Μονάδα Μηχανικής Διεργασιών Υδρογονανθράκων και Βιοκαυσίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Για τη συμβολή τους στην περάτωση της εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω κάποιους ανθρώπους των οποίων η υποστήριξη με κάθε τρόπο ήταν καθοριστική.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή μου κ. Νικόλαο Παπαγιαννάκο τόσο για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου, αναθέτοντάς μου το συγκεκριμένο έργο, όσο και για την καθοδήγηση, τη συνεχή υποστήριξη, τις πολύτιμες γνώσεις του, στάσεις και αξίες που μου μετέδωσε. Όλα όσα μου δίδαξε όλα αυτά τα χρόνια, με όρεξη και ενδιαφέρον, με ενέπνευσαν όχι μόνο στα στενά πλαίσια εκπόνησης της διατριβής αλλά και στη ζωή μου και μετέπειτα πορεία μου.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελε να εκφράσω και στα άλλα δύο μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Κ. Φιλιππόπουλο και την Καθηγήτρια κα. Ε. Γρηγοροπούλου για τις πολύτιμες συμβουλές, τη συμπαράσταση και την άμεση ανταπόκριση κάθε φορά που χρειάστηκα τη βοήθειά τους.

Ο πρωτεργάτης της περιπέτειας αυτής, και στη συνέχεια συνεργάτης στον καθημερινό αγώνα της ζωής είναι ο Νικόλαος Μπαράκος. Η συνάντηση, και στη συνέχεια συνεργασία μαζί του, αποδείχθηκε καθοριστική για την μετέπειτα πορεία μου. Χωρίς την καθοδήγηση, την παρότρυνση και τη στάση του Νίκου δεν θα είχα καταφέρει να ανακαλύψω και να αναπτύξω πτυχές του χαρακτήρα και της προσωπικότητάς μου. Από τη στιγμή που τον συνάντησα, μέχρι και σήμερα, συνεχίζει ακούραστα να με στηρίζει και να με προτρέπει καθημερινά να κάνω την υπέρβαση.

Ο Λεωνίδας Καλλίνικος είναι ένας σημαντικός συνάδελφός με τον οποίο είχα την τύχη να μοιραστώ όλα αυτά τα χρόνια το ίδιο εργαστήριο. Αν και «αντίπαλος πετρελαιάς» συνέβαλε ουσιαστικά στην ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής με τις πολύτιμες γνώσεις και εμπειρίες του, αλλά και την ειλικρινή και ανιδιοτελή βοήθειά του κάθε στιγμή που τη χρειάστηκα. Ο Κώστας Μεταξάς, αποτέλεσε επίσης ένα σημαντικό συνάδελφό που όλα αυτά τα χρόνια ανταλλάσαμε σκέψεις και απόψεις καθημερινά κάνοντας όλες εκείνες τις ατελείωτες ώρες αναλύσεων μπροστά από ένα χρωματογράφο ένα ευχάριστο διάλειμμα.

Δεν μπορώ να μην αναφερθώ στους προπτυχιακούς φοιτητές που ολοκλήρωσαν τη διπλωματική τους εργασία στο εργαστήριο και με τους οποίους συνεργάστηκα. Τον Κωνσταντίνο Αλεξόπουλο εξαίρετο μεθοδικό μηχανικό και άνθρωπο, τον Αναστάσιο Δημά που ταίριαξε απόλυτα με την υπόλοιπη ομάδα, το Μανώλη Αναστασάκη που με βοήθησε σημαντικά και τον Παναγιώτη Παπαδόπουλο. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω και όλα τα υπόλοιπα παιδιά που πέρασαν από το εργαστήριο και συνεργάστηκαν μαζί μου.

Παράλληλα με την εκπόνηση της παρούσας διατριβής μου είχα την τύχη να ασχοληθώ στη γενικότερη ανάπτυξη και προώθηση του βιοντίζελ στην Ελλάδα στα πλαίσια σχετικού ερευνητικού προγράμματος της Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας στο οποίο συμμετέχουν το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), το Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών (ΓΠΑ), το Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ) στη Θεσσαλονίκη, τα ΕΛ.ΠΕ., η Μότορ Όιλ, η Μινέρβα, οι Μύλοι Σόγιας και η ΔΕΗ, με ανάδοχο του έργου το Ε.Μ.Π.

Ευχαριστώ την ομάδα της Μονάδας Μηχανικής Διεργασιών Υδρογονανθράκων και Βιοκαυσίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, με υπεύθυνο τον καθηγητή κ. Νίκο Παπαγιαννάκο και συμμετέχοντες κ.κ. Ν. Μπαράκο και Β. Καλοϊδά που με δέχτηκε κοντά της, ως

ισότιμο μέλος της ομάδας, προφέροντας μου ασύλληπτες στιγμές χαράς δημιουργίας συμβάλλοντας στην καθοριστική ολοκλήρωσή μου ως Χημικό Μηχανικό. Δεν θα μπορούσα να μην αναφερθώ στους κ.κ. Βασίλη Καλοϊδά και Στέλιο Καραγρηγορίου με τους οποίους περάσαμε μήνες δημιουργικής και εποικοδομητικής συνεργασίας και ανταλλαγής απόψεων σε τεχνικά - κατασκευαστικά θέματα, που αποτέλεσαν την τροφή μου για την μετέπειτα πορεία μου. Παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπόλοιπή ομάδα του «Ελληνικού Βιοντίζελ» για τις ανυπολόγιστες εμπειρίες που αποκομίστηκαν μέσα από την τριβή και συμμετοχή στο συγκεκριμένο εγχείρημα.

Τις θερμές ευχαριστίες μου θα ήθελα να εκφράσω προς το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών, του οποίου υπήρξα υπότροφος, για την πολύχρονη πολύτιμη οικονομική στήριξη που μου παρείχε.

Ένα πολύ μεγάλο, ευχαριστώ οφείλω στους γονείς μου Ανδρέα και Ευθυμία και στον αδερφό μου Βλάση, που χωρίς τη συμπαράσταση, παρότρυνση και υποστήριξή τους, η εκπόνηση της διατριβής μου δε θα ήταν δυνατή.

Τελειώνοντας θα ήθελα να αναφερθώ στη πολυαγαπημένη μου σύζυγο και σύντροφό της ζωής μου Διονυσία. Η συγκεκριμένη πολυετής πορεία δεν θα ήταν εφικτή δίχως την καθημερινή κατανόηση, προτροπή, στήριξη και ουσιαστική ενθάρρυνση κάθε βήματός μου. Η Διονυσία είναι ο ηθικός υπαίτιος που κρύβεται πίσω από τη συγκεκριμένη δουλειά, είναι αυτή η οποία «ανεχόταν» και ταυτόχρονα στήριζε και συνεχίζει να στηρίζει καθημερινά τις «θυσίες» και υπερβάσεις που απαιτούνται. Δεν μένει παρά να της αφιερώσω την παρούσα διατριβή ως ένδειξη της ευγνωμοσύνης για όλα αυτά τα χρόνια που μου αφιέρωσε.

Αθήνα 16 Ιουλίου 2012  
Στέργιος Πασιάς

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	1
ABSTRACT .....	3
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	5
1 BIONTIZEΛ.....	5
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	5
1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	5
1.3 ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΤΟ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ.....	6
1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΚΑΥΣΗ .....	6
1.5 ΣΗΜΑΣΙΑ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	8
1.6 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ - ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ .....	8
1.7 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ.....	9
1.7.1 Μετεστεροποίηση.....	9
1.7.1.1 Συνθήκες.....	10
1.7.1.2 Βασικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση.....	10
1.7.1.3 Όξινα καταλυόμενη μετεστεροποίηση.....	12
1.7.1.4 Η επίδραση του τύπου της αλκοόλης.....	13
1.7.1.5 Επίδραση του νερού.....	13
1.7.2 Εστεροποίηση.....	16
1.7.2.1 Τάξη αντίδρασης - σταθερά ισορροπίας - σταθερά ρυθμού.....	16
1.7.2.2 Συνθήκες.....	16
1.7.2.3 Όξινα καταλυόμενη εστεροποίηση.....	17
1.7.2.4 Επίδραση της υδροφοβικότητας του καταλύτη στην αντίδραση εστεροποίησης..	18
1.7.3 Υδρόλυση ελαίων και λιπών.....	19
1.7.3.1 Μέθοδοι διάσπασης.....	20
1.7.4 Θερμική - μη καταλυτική μετεστεροποίηση.....	21
1.7.5 Ετερογενής κατάλυση αντιδράσεων εστεροποίησης και μετεστεροποίησης.....	22
1.7.6 Ενζυμική εστεροποίηση και μετεστεροποίηση.....	23
1.7.7 Συμβατική βιομηχανική τεχνολογία μετεστεροποίησης και εστεροποίησης.....	23
1.8 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ.....	25
1.8.1 Χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των φυτικών ελαίων και λιπαρών οξέων.....	26
1.8.1.1 Ηλίανθος.....	27
1.8.1.2 Σόγια.....	28
1.8.1.3 Ελαιοκράμβη.....	28
1.8.1.4 Βαμβάκι.....	29
1.8.1.5 Ζωικά λίπη.....	29
1.8.1.6 Τηγανέλαια.....	29
1.8.1.7 Απόβλητα λίπη και έλαια, λιπαρά οξέα, ολεΐνες.....	30
1.8.2 Προϊόντα και παραπροϊόντα αντίδρασης.....	30
1.8.3 Προδιαγραφές βιοντίζελ.....	31
1.9 ΤΙ ΣΥΜΒΑΙΝΕΙ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ.....	32
1.9.1 Θεσμικό πλαίσιο.....	33
1.9.2 Πρόγραμμα κατανομής βιοντίζελ.....	34
1.9.3 Φορολόγηση.....	35

1.9.4	Στοιχεία καταναλώσεων - πετρέλαιο κίνησης .....	35
1.9.5	Βιοντίζελ - Εθνικός ενεργειακός στόχος.....	35
1.9.6	Πρώτες ύλες - Εθνικό δυναμικό .....	37
<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>		<b>38</b>
2	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	38
2.1	ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ .....	38
2.1.1	Πειράματα θερμικής μετεστεροποίησης - εστεροποίησης .....	38
2.1.2	Πειράματα καταλυτικής εστεροποίησης.....	39
2.1.3	Στοιχεία καταλύτη Purolite CT-275 .....	40
2.2	ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ .....	41
2.3	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.....	42
2.3.1	Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης .....	42
2.3.1.1	Τμήμα δειγματοληψίας - νεκρός όγκος.....	44
2.3.1.2	Ψύξη αντιδραστήρα.....	45
2.3.1.3	Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	45
2.3.2	Αντιδραστήρας εμβολικής ροής .....	46
2.3.2.1	Ηλεκτρονικά .....	48
2.3.2.2	Διαχωριστής υγρού - αερίου.....	49
2.3.2.3	Δόμηση καταλυτικής κλίνης - έλεγχος πίεσης - στεγανότητα.....	51
<b>ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ .....</b>		<b>54</b>
3	ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ .....	54
3.1	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ .....	54
3.2	ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	54
3.2.1	Προσδιορισμός γλυκερίνης, τριγλυκεριδίων, διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων ....	55
3.2.1.1	Αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC 2010 .....	55
3.2.1.2	Σιλιανοποίηση δειγμάτων.....	57
3.2.1.3	Περιγραφή προτύπου EN-14105 και διαδικασία βαθμονόμησης .....	57
3.2.1.4	Προσδιορισμός άγνωστου δείγματος .....	62
3.2.1.5	Ακρίβεια και επαναληψιμότητα της μεθόδου .....	63
3.2.1.6	Βαθμονόμηση τριγλυκεριδίων σε δείγματα υψηλής συγκέντρωσης .....	64
3.2.2	Προσδιορισμός οξύτητας.....	66
3.2.2.1	Ανάλυση δειγμάτων χαμηλής οξύτητας 0,05 - 0,5%.....	66
3.2.2.2	Ανάλυση δειγμάτων μέσης οξύτητας 0,5 - 15%.....	67
3.2.2.3	Ανάλυση δειγμάτων υψηλής οξύτητας > 15% .....	67
3.2.3	Προσδιορισμός υγρασίας .....	68
3.2.3.1	Βασικές αρχές μεθόδου.....	68
3.2.3.2	Περιγραφή διαδικασίας ανάλυσης.....	69
3.2.4	Προσδιορισμός αριθμού Ιωδίου.....	70
<b>ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ.....</b>		<b>72</b>
4	ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ.....	72
4.1	ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ .....	72
4.1.1	Αντίδραση μη καταλυτικής μετεστεροποίησης.....	73
4.1.2	Παράλληλη αντίδραση εστεροποίησης.....	74
4.1.3	Καταλυτική επίδραση ελεύθερων λιπαρών οξέων .....	74
4.1.4	Καταλυτική επίδραση ετερογενούς καταλύτη.....	75

4.1.5	Εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων .....	76
4.2	ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	78
4.2.1	Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης .....	78
4.2.2	Καταλυτική επίδραση ελεύθερων λιπαρών οξέων.....	78
4.2.3	Συνδυασμός καταλυτικής επίδρασης ελεύθερων λιπαρών οξέων και καταλύτη.....	79
4.2.4	Αντιδραστήρας εμβολικής ροής.....	80
4.2.5	Εκτίμηση κινητικών παραμέτρων .....	81
4.3	ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΕΛΑΙΩΝ.....	82
4.3.1	Ισοζύγια μάζας .....	82
	<b>ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....</b>	<b>84</b>
5	ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ.....	84
5.1	ΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ.....	84
5.1.1	Εκτίμηση των σταθερών χημικής ισορροπίας.....	84
5.1.2	Σταθερές ρυθμού αντίδρασης σε ραφινέ έλαια .....	86
5.1.3	Σταθερές ρυθμού αντίδρασης σε όξινα έλαια .....	87
5.1.4	Καταλυτική επίδραση FFAs στην αντίδραση της μετεστεροποίησης .....	87
5.1.5	Προσαρμογή μαθηματικού μοντέλου σε ραφινέ και όξινα έλαια .....	89
5.2	ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ .....	94
5.2.1	Σταθερές ρυθμού αντίδρασης σε ραφινέ έλαια .....	94
5.2.2	Καταλυτική μετεστεροποίηση όξινου βαμβακέλαιου .....	95
5.2.3	Προσαρμογή μαθηματικού μοντέλου σε ραφινέ και όξινα έλαια .....	96
5.2.4	Σύγκριση καταλυτικής και θερμικής μετεστεροποίησης .....	98
5.3	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	100
5.3.1	Θερμική μετεστεροποίηση.....	100
5.3.2	Καταλυτική μετεστεροποίηση .....	101
5.3.3	Υπολογισμός ενθαλπίας αντίδρασης.....	102
5.4	ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΣ ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ .....	103
5.4.1	Υπολογισμός αδιάλυτης στοιβάδας μεθανόλης - διφασικό μίγμα .....	106
5.4.2	Υπολογισμός ποσότητας μεθανόλης στην αέρια φάση .....	107
5.4.3	Υπολογισμός εξάρτησης πυκνότητας με τη θερμοκρασία.....	108
5.4.3.1	Πολικά συστατικά .....	108
5.4.3.2	Μη-πολικά συστατικά .....	109
5.4.3.3	Μεταβολή πυκνότητας με τη θερμοκρασία.....	110
5.4.4	Υπολογισμός συντελεστή συμπίεστότητας z .....	111
5.4.5	Υπολογισμός μεταβολής της πίεσης με το χρόνο.....	113
5.4.6	Σύνοψη και υπολογισμός απόκλισης.....	114
5.4.6.1	Υπολογισμός κινητικών παραμέτρων.....	117
5.4.6.2	Υπολογισμός ενέργειας ενεργοποίησης.....	119
6	ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ .....	120
6.1	ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ .....	121
6.1.1	Υπολογισμός θερμικών σταθερών ρυθμού αντίδρασης .....	121
6.2	ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ.....	123
6.2.1	Επίδραση του ρυθμού ανάδευσης.....	123
6.2.2	Μελέτη ύπαρξης φαινομένων μεταφοράς στο εσωτερικό του καταλύτη .....	123
6.2.3	Μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου .....	124



6.2.4	Εκτίμηση της διαλυτότητας της μεθανόλης - προσδιορισμός συντελεστών Henry	124
6.2.5	Διερεύνηση της χημικής ισορροπίας του συστήματος	126
6.2.6	Υπολογισμός σταθερών ρυθμού αντίδρασης	128
6.2.6.1	Μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου - 6,60 :1	128
6.2.6.2	Μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου - 2,89:1	130
6.2.7	Σύγκριση καταλυτικής επίδρασης ελεύθερων λιπαρών οξέων και καταλύτη	131
6.2.8	Υπολογισμός Ενέργειας Ενεργοποίησης	133
6.2.8.1	Θερμική εστεροποίηση	133
6.2.8.2	Καταλυτική εστεροποίηση	134
6.2.8.3	Συσχέτιση με εστεροποίηση σε υψηλή θερμοκρασία	135
6.2.9	Υπολογισμός ενθαλπίας αντίδρασης	136
6.2.10	Επαλήθευση μαθηματικού μοντέλου	137
6.2.10.1	Σταθερά χημικής ισορροπίας	137
6.2.10.2	Σταθερές ρυθμού αντίδρασης	138
6.2.11	Σύγκριση αποτελεσμάτων με βιβλιογραφία	139
6.2.12	Απενεργοποίηση καταλύτη	140
6.3	<b>ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ - ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΕΜΒΟΛΙΚΗΣ ΡΟΗΣ</b>	142
6.3.1	Πειραματικά αποτελέσματα	142
6.3.2	Μεταβολή της απόδοσης με την παροχή και τη θερμοκρασία	144
6.3.3	Υπολογισμός σταθερών ρυθμού αντίδρασης	145
6.3.4	Μη καταλυτική - θερμική συνεισφορά στο ρυθμό της αντίδρασης	145
6.3.5	Υπολογισμός ειδικών ταχυτήτων της αντίδρασης	145
6.3.5.1	Σύγκριση με βιβλιογραφία	146
6.3.6	Υδρόλυση γλυκεριδίων	148
6.3.6.1	Επίλυση Μαθηματικού μοντέλου σε διάφορες θερμοκρασίες	152
6.3.7	Υπολογισμός Ενέργειας Ενεργοποίησης	153
6.3.8	Απενεργοποίηση καταλύτη	155
6.3.9	Εφαρμογή μοντέλου σε πειραματικά σημεία βιβλιογραφίας	157
	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	<b>159</b>
	<b>ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ</b>	<b>161</b>
	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>163</b>
	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ</b>	<b>167</b>
	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ - ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΜΟΝΤΕΛΩΝ</b>	<b>193</b>

## ΠΙΝΑΚΕΣ

---

Πίνακας 1-1. Ιδιότητες και χαρακτηριστικά μεθυλεστέρων φυτικών ελαίων.....	7
Πίνακας 1-2. Εκπομπές B100 και μίγμα B20 σε σύγκριση με το συμβατικό ντίζελ.....	8
Πίνακας 1-3. Μετατροπή Σογιέλαιου με τη χρήση διαφόρων καταλυτών στους 120 °C για 24 ώρες. ....	22
Πίνακας 1-4. Σύγκριση αλκαλικής-κατάλυσης και κατάλυσης με λιπάσες .....	23
Πίνακας 1-5. Παραγωγικότητα διαφόρων φυτών σε λάδι.....	25
Πίνακας 1-6. Χημική δομή και ονομασία των κυριότερων λιπαρών οξέων ελαίων και λιπών.....	27
Πίνακας 1-7. Λιπαρά οξέα που συναντιούνται στα κοινά φυτικά έλαια και λίπη .....	27
Πίνακας 1-8. Τυπική σύσταση αποβλήτων ραφινερίας ως πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντίζελ ....	30
Πίνακας 1-9. Σύσταση τεχνικής γλυκερίνης μετά την επεξεργασία της μέσω οξίνισης.....	31
Πίνακας 1-10. Πιστοποίηση του παραγόμενου βιοντίζελ σύμφωνα με το EN-14214:2009 (E).....	32
Πίνακας 1-11. Συντελεστής ειδικού φόρου κατανάλωσης .....	35
Πίνακας 1-12. Εταιρείες παραγωγής και εισαγωγής βιοντίζελ στην Ελλάδα .....	36
Πίνακας 1-13. Παραγωγή βιοντίζελ από εγχώριες πρώτες ύλες - κατανομή 2008 .....	37
Πίνακας 2-1. Προφίλ ελεύθερων λιπαρών οξέων στο βαμβακέλαιο που χρησιμοποιήθηκε .....	38
Πίνακας 2-2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά καταλυτικής ρητίνης Purolite CT-275 .....	40
Πίνακας 2-3. Χαρακτηριστικά PID ρυθμιστή για έλεγχο της θερμοκρασίας της μονάδας .....	49
Πίνακας 2-4. Ποσότητες για τη δόμηση της καταλυτικής κλίνης .....	52
Πίνακας 3-1. Συγκεντρώσεις προτύπων διαλυμάτων βαθμονόμησης gl, mg, dg και tg .....	58
Πίνακας 3-2. Λόγοι μάζας στα δείγματα προς βαθμονόμηση του χρωματογράφου .....	58
Πίνακας 3-3. Όρια αξιόπιστης χρήσης καμπυλών βαθμονόμησης.....	64
Πίνακας 3-4. Παρασκευή προτύπων δειγμάτων βαθμονόμησης tgs υψηλής συγκέντρωσης.....	64
Πίνακας 3-5. Υπολογισμών τελικών συγκεντρώσεων τριγλυκεριδίων στα πρότυπα δείγματα .....	65
Πίνακας 3-6. Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων βαθμονόμησης διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων..	66
Πίνακας 5-1. Τιμές σταθερών χημικής ισορροπίας στο θερμοκρασιακό εύρος 170 - 220 °C .....	85
Πίνακας 5-2. Σταθερές ρυθμού αντίδρασης για την θερμική μετεστεροποίηση .....	87
Πίνακας 5-3. Σταθερές ρυθμού αντίδρασης για την όξινα καταλυόμενη μετεστεροποίηση .....	87
Πίνακας 5-4. Σταθερές ρυθμού αντίδρασης καταλυτικής μετεστεροποίησης ραφινέ ελαίου.....	94
Πίνακας 5-5. Σταθερές ρυθμού αντίδρασης καταλυτικής μετεστεροποίησης όξινου ελαίου .....	95
Πίνακας 5-6. Παράμετροι για τον υπολογισμό της πυκνότητας μεθανόλης και γλυκερίνης.....	109
Πίνακας 5-7. Υπολογισμός $Z_{RA}$ και $T_C$ για το έλαιο και το αντίστοιχο βιοντίζελ.....	109
Πίνακας 5-8. Υπολογισμοί για την εφαρμογή προσεγγιστικής εξίσωσης Virial.....	112

Πίνακας 5-9. Σύγκριση σταθερών ρυθμού ψευδομογενούς και ετερογενούς μοντέλου.....	117
Πίνακας 5-10. Μεταβολή σταθερών ρυθμού λόγω δειγματοληψίας στους 170 °C.....	117
Πίνακας 6-1 Σταθερές του ρυθμού αντίδρασης για την αντίδραση της θερμικής εστεροποίησης.....	121
Πίνακας 6-2. Συντελεστές Henry για το σύστημα μεθανόλης - όξινου ελαίου.....	125
Πίνακας 6-3. Υπολογιζόμενες τιμές των σταθερών Χημικής Ισορροπίας.....	126
Πίνακας 6-4. Μάζες αντιδρώντων στην έναρξη και μετά την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας ..	128
Πίνακας 6-5. Τιμές σταθερών ρυθμού αντίδρασης για καταλυτική εστεροποίηση - 6,6 :1 molmol <sup>-1</sup> .....	128
Πίνακας 6-6. Τιμές σταθερών ρυθμού αντίδρασης για καταλυτική εστεροποίηση - 2,89:1 molmol <sup>-1</sup> .....	130
Πίνακας 6-7. Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης για θερμική εστεροποίηση και υδρόλυση.....	133
Πίνακας 6-8. Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης για καταλυτική εστεροποίηση και υδρόλυση.....	134
Πίνακας 6-9. Προβλέψεις μοντέλου για την καταλυτική μετατροπή στο σημείο X.I. - AD 58 %.....	137
Πίνακας 6-10. Προβλέψεις μοντέλου για την καταλυτική μετατροπή στο σημείο X.I. - AD 100 %.....	137
Πίνακας 6-11. Βαθμός ενεργότητας καταλύτη.....	141
Πίνακας 6-12. Συγκενρωτικά πειραματικά αποτελέσματα για όξινο ηλιέλαιο.....	142
Πίνακας 6-13. Συγκενρωτικά πειραματικά αποτελέσματα για όξινο βαμβακέλαιο.....	143
Πίνακας 6-14. Συγκενρωτικά πειραματικά αποτελέσματα για όξινο κραμβέλαιο.....	143
Πίνακας 6-15. Υπολογιζόμενες τιμές των σταθερών Χημικής Ισορροπίας.....	145
Πίνακας 6-16. Υπολογιζόμενες τιμές των σταθερών Χημικής Ισορροπίας.....	146
Πίνακας 6-17. Σύγκριση καταλυτικής κλίνης της παρούσας διατριβής με τη βιβλιογραφία (Santacesaria, et al., 2007).....	147
Πίνακας 6-18. Σταθερές ρυθμού, πειραματικές και θεωρητικές τιμές στον αντιδραστήρα T = 100 °C...	149
Πίνακας 6-19. Σταθερές ρυθμού καταλυτικής εστεροποίησης στο θερμοκρασιακό εύρος 70 - 120 °C .	152
Πίνακας 6-20. Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης για τις αντιδράσεις εστεροποίησης και υδρόλυσης.....	153
Πίνακας 6-21. Σταθερές ρυθμού και προβλέψεις μοντέλου σε βιβλιογραφικά δεδομένα (TR2-100°C) .	157

## ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

---

Διάγραμμα 1-1. Παραγωγή βιοντίζελ στην Ευρώπη των 27 έως το 2009 .....	6
Διάγραμμα 1-2. Μεταβολές συγκέντρωσης σε ετερογενώς καταλυόμενη υδρόλυση τριγλυκεριδίων .....	21
Διάγραμμα 1-3. Αγορά γλυκερίνης (ποσότητες και βιομηχανικές χρήσεις) .....	30
Διάγραμμα 1-4. Κατανάλωση πετρελαίου κίνησης για χρήση στις μεταφορές .....	35
Διάγραμμα 2-1. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης.....	43
Διάγραμμα 2-2. Διάγραμμα ροής της εργαστηριακής μονάδας .....	47
Διάγραμμα 2-3. Διαχωριστήρας και σύστημα δειγματοληψίας πριν και μετά την αναβάθμιση .....	50
Διάγραμμα 3-1. Πλήρες θερμοπρόγραμμα για την ανάλυση GL, MGs, DGs, TGs (EN-14105) .....	59
Διάγραμμα 3-2. Σύνομο θερμοπρόγραμμα για την ανάλυση MGs, DGs, TGs.....	59
Διάγραμμα 3-3. Καμπύλη βαθμονόμησης γλυκερίνης.....	61
Διάγραμμα 3-4. Καμπύλη βαθμονόμησης μονογλυκεριδίων .....	61
Διάγραμμα 3-5. Καμπύλη βαθμονόμησης διγλυκεριδίων .....	62
Διάγραμμα 3-6. Καμπύλη βαθμονόμησης τριγλυκεριδίων (χαμηλής συγκέντρωσης) .....	62
Διάγραμμα 4-1. Αντίστροφο πείραμα μετεστεροποίησης .....	73
Διάγραμμα 4-2. Καταλυτική δράση ελεύθερων λιπαρών οξέων στην κατανάλωση των τριγλυκεριδίων όξινου βαμβακελαίου και σύγκριση με το αντίστοιχο ραφινέ στους 200 °C.....	75
Διάγραμμα 5-1. Πειραματικά δεδομένα θερμικής μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακελαίου, στους 200 °C με αρχική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1, για τη μελέτη της χημικής ισορροπίας. ....	85
Διάγραμμα 5-2. Σταθερές Χημικής Ισορροπίας για τις αντιδράσεις των διγλυκεριδίων, μονογλυκεριδίων και ελεύθερων λιπαρών οξέων στο θερμοκρασιακό εύρος 170-220 °C .....	86
Διάγραμμα 5-3. Επίδραση της συγκέντρωσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων στους θερμικούς και καταλυτικούς ρυθμούς αντίδρασης κατανάλωσης των τριγλυκεριδίων .....	88
Διάγραμμα 5-4. Επίδραση της συγκέντρωσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων στους θερμικούς και καταλυτικούς ρυθμούς αντίδρασης κατανάλωσης των διγλυκεριδίων .....	88
Διάγραμμα 5-5. Επίδραση της συγκέντρωσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων στους θερμικούς και καταλυτικούς ρυθμούς αντίδρασης κατανάλωσης των μονογλυκεριδίων .....	89
Διάγραμμα 5-6. Θερμική μετεστεροποίηση ραφινέ βαμβακέλαιου, στους 180 °C με αρχική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1 molmol <sup>-1</sup> .....	90
Διάγραμμα 5-7. Θερμική μετεστεροποίηση του όξινου βαμβακέλαιου, στους 180 °C με αρχική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1 molmol <sup>-1</sup> .....	90
Διάγραμμα 5-8. Εξέλιξη της συγκέντρωσης των τριγλυκεριδίων σε βαμβακέλαιο κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας. Η αρχική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ρυθμίστηκε στο 6:1 molmol <sup>-1</sup> ...91	
Διάγραμμα 5-9. Διάγραμμα των προβλεπόμενων μαζών TGs στο αντιδρών μίγμα σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές. Θερμοκρασίες αντίδρασης από 170-220 °C.....	92

Διάγραμμα 5-10. Διάγραμμα των προβλεπόμενων μαζών DGs στο αντιδρών μίγμα σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές. Θερμοκρασίες αντίδρασης από 170-220 °C.....	92
Διάγραμμα 5-11. Διάγραμμα των προβλεπόμενων μαζών MGs στο αντιδρών μίγμα σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές. Θερμοκρασίες αντίδρασης από 170-220 °C.....	92
Διάγραμμα 5-12. Διάγραμμα των προβλεπόμενων μαζών των MEs στο αντιδρών μίγμα σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές. Θερμοκρασίες αντίδρασης από 170-220 °C.....	92
Διάγραμμα 5-13. Διάγραμμα των προβλεπόμενων μαζών των FFAs στο αντιδρών μίγμα σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές. Θερμοκρασίες αντίδρασης από 170-220 °C.....	93
Διάγραμμα 5-14. Σύγκριση της θερμικής και καταλυτικής συνεισφοράς στην αντίδραση κατανάλωσης των τριγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων .....	95
Διάγραμμα 5-15. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης του ετερογενούς καταλύτη HT-2 στην αντίδραση κατανάλωσης των τριγλυκεριδίων σε ραφινέ και όξινο έλαιο .....	96
Διάγραμμα 5-16. Προσαρμογή κινητικού μοντέλου σε αντίδραση καταλυτικής μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακέλαιου, στους 170 °C με μια αρχική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1 molmol <sup>-1</sup> ...	96
Διάγραμμα 5-17. Προσαρμογή κινητικού μοντέλου σε αντίδραση καταλυτικής μετεστεροποίησης όξινου βαμβακέλαιου, στους 170 °C με μια αρχική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1 molmol <sup>-1</sup> ...	97
Διάγραμμα 5-18. Προσαρμογή κινητικού μοντέλου σε αντίδραση θερμικής μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακέλαιου, στους 200 °C με μια αρχική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1 molmol <sup>-1</sup> ...	98
Διάγραμμα 5-19. Προσαρμογή κινητικού μοντέλου σε αντίδραση θερμικής μετεστεροποίησης όξινου βαμβακέλαιου, λαμβάνοντας υπόψη τις ειδικές ταχύτητες από το ραφινέ. Αντίδραση στους 200 °C με αρχική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1 molmol <sup>-1</sup> .....	98
Διάγραμμα 5-20. Προσαρμογή κινητικού μοντέλου σε αντίδραση καταλυτικής μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακέλαιου, λαμβάνοντας υπόψη τις ειδικές ταχύτητες από το αντίστοιχο ραφινέ. Αντίδραση στους 200 °C με αρχική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1 molmol <sup>-1</sup> .....	99
Διάγραμμα 5-21. Προσαρμογή κινητικού μοντέλου σε αντίδραση καταλυτικής μετεστεροποίησης όξινου βαμβακέλαιου, λαμβάνοντας υπόψη τις ειδικές ταχύτητες από το αντίστοιχο ραφινέ και όξινο. Αντίδραση στους 200 °C με αρχική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1 molmol <sup>-1</sup> .....	99
Διάγραμμα 5-22. Διάγραμμα Arrhenius-Van't Hoff για ραφινέ θερμικό βαμβακέλαιο .....	100
Διάγραμμα 5-23. Διάγραμμα Arrhenius-Van't Hoff για το όξινο θερμικό βαμβακέλαιο .....	100
Διάγραμμα 5-24. Διάγραμμα Arrhenius-Van't Hoff για ραφινέ καταλυτικό βαμβακέλαιο .....	101
Διάγραμμα 5-25. Διάγραμμα Arrhenius-Van't Hoff για όξινο καταλυτικό βαμβακέλαιο.....	102
Διάγραμμα 5-26. Θερμική μετεστεροποίηση όξινου βαμβακέλαιου στους 170 °C με μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 9:1, 6:1 και 3:1 molmol <sup>-1</sup> .....	103
Διάγραμμα 5-27. Θερμική μετεστεροποίηση όξινου βαμβακέλαιου στους 170 °C με σταδιακή προσθήκη μεθανόλης (1+1+1:1 και 3+3+3:1 molmol <sup>-1</sup> ) στις 6 και 18 h αντίστοιχα και σύγκριση με πείραμα αρχικής μοριακής αναλογία 3:1 molmol <sup>-1</sup> .....	104

Διάγραμμα 5-28. Θερμική μετεστεροποίηση όξινου βαμβακελαίου στους 170 °C με σταδιακή προσθήκη μεθανόλης (3+3+3:1 molmol <sup>-1</sup> ) στις 6 και 18 h και σύγκριση με πείραμα μετεστεροποίησης με σταδιακή προσθήκη μεθανόλης (3+3+3:1 molmol <sup>-1</sup> ) και ταυτόχρονη απομάκρυνση γλυκερινικής στοιβάδας.....	105
Διάγραμμα 5-29. Τάση κορεσμού της μεθανόλης και σύγκριση με την τάση των ατμών της μεθανόλης στα πειράματα μετεστεροποίησης με μοριακή αναλογία 6:1 και 9:1 molmol <sup>-1</sup> .....	106
Διάγραμμα 5-30. Μεταβολή της πίεσης σε συνάρτηση με την μετατροπή άρα και την κατανάλωση μεθανόλης στους 170 και 200 °C .....	107
Διάγραμμα 5-31. Μεταβολή της πυκνότητας της μεθανόλης, της γλυκερίνης, του βαμβακελαίου και των μεθυλεστέρων με τη θερμοκρασία .....	110
Διάγραμμα 5-32. Μεταβολή της πυκνότητας της μεθανόλης, της γλυκερίνης, του βαμβακελαίου και των μεθυλεστέρων με τη θερμοκρασία στο θερμοκρασιακό εύρος των πειραμάτων .....	111
Διάγραμμα 5-33. Μεταβολή του συντελεστή συμπίεστικότητας z με την πίεση στα θερμοκρασιακά εύρη και πιέσεις που επικρατούν στο εσωτερικό του αντιδραστήρα .....	113
Διάγραμμα 5-34. Μεταβολή της πίεσης με το χρόνο και εφαρμογή μαθηματικού μοντέλου σε πειράματα μετεστεροποίησης βαμβακελαίου στους 170 και 220 °C.....	114
Διάγραμμα 5-35. Μεταβολή της πίεσης με το χρόνο και εφαρμογή μαθηματικού μοντέλου σε πείραμα μετεστεροποίησης βαμβακελαίου στους 200 °C .....	114
Διάγραμμα 5-36. Προσαρμογή ετερογενούς μαθηματικού μοντέλου στις πειραματικές τιμές για την μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακελαίου στους 220 °C.....	115
Διάγραμμα 5-37. Υπολογισμός της πορείας της ποσότητας της μεθανόλης με το χρόνο στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και υπολογισμός της αέριας και υγρής κατανομής.....	116
Διάγραμμα 5-38. Μεταβολή της συνολικής μάζας του της αέρια και υγρής φάσης στον αντιδραστήρα (περίπτωση χωρίς και με υπολογισμό της δειγματοληψίας).....	116
Διάγραμμα 5-39. Προσαρμογή ετερογενούς μαθηματικού μοντέλου στις πειραματικές τιμές για την μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακελαίου στους 180 °C.....	118
Διάγραμμα 5-40. Προσαρμογή ετερογενούς μαθηματικού μοντέλου στις πειραματικές τιμές για την μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακελαίου στους 170 °C.....	118
Διάγραμμα 5-41. Διάγραμμα Arrhenius-Van't Hoff για ραφινέ βαμβακέλαιο. ....	119
Διάγραμμα 6-1. Σύγκριση καταλυτικής (2 % καταλύτη) και θερμικής εστεροποίησης στους 90 και 120 °C με μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίσης με 2.89:1 molmol <sup>-1</sup> .....	121
Διάγραμμα 6-2. Διάγραμμα υπολογιζόμενων από το μοντέλο mol FFAs στο αντιδρών μίγμα σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές για πειράματα θερμικής εστεροποίησης στους 90 - 120 °C.....	122
Διάγραμμα 6-3. Εξέλιξη της αντίδρασης καταλυτικής εστεροποίησης ελεύθερων λιπαρών οξέων σε έλαιο υψηλής οξύτητας (38,1 % κ.β.). Μοριακή αναλογία μεθανόλης / FFA ίση με 2,98 / 1 molmol <sup>-1</sup> .....	122
Διάγραμμα 6-4. Σύγκριση μετατροπών ελεύθερων λιπαρών οξέων στους 110 °C σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης του μίγματος.....	123
Διάγραμμα 6-5. Σύγκριση μεταβολής της συγκέντρωσης ελεύθερων λιπαρών οξέων με το χρόνο στους 120 °C με διαφορετικές συγκεντρώσεις μεθανόλης (0,97 - 2,89 - 5,79 - 6,60 και 8,45 :1 molmol <sup>-1</sup> ).....	124

Διάγραμμα 6-6. Σύγκριση πορείας καταλυτικής εστεροποίησης σε όξινο έλαιο και για θερμοκρασίες 90, 100, 110, και 120 °C .....	127
Διάγραμμα 6-7. Μεταβολή της σταθεράς της χημικής ισορροπίας με τη θερμοκρασία .....	127
Διάγραμμα 6-8. Εξέλιξη της αντίδρασης καταλυτικής εστεροποίησης ελεύθερων λιπαρών οξέων σε έλαιο υψηλής οξύτητας (38,1 % κ.β.). Μοριακή αναλογία μεθανόλης ως προς τα FFA ίση με 6,6 : 1 molmol <sup>-1</sup> . Θερμοκρασία αντίδρασης: 120 και 110 °C.....	129
Διάγραμμα 6-9. Εξέλιξη της αντίδρασης καταλυτικής εστεροποίησης ελεύθερων λιπαρών οξέων σε έλαιο υψηλής οξύτητας (38,1 % κ.β.). Μοριακή αναλογία μεθανόλης ως προς τα FFA ίση με 6,6 : 1 molmol <sup>-1</sup> . Θερμοκρασία αντίδρασης: 100 και 90 °C.....	129
Διάγραμμα 6-10. Διάγραμμα υπολογιζόμενων από το μοντέλο μαζών FFAs στο αντιδρών μίγμα σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές. Θερμοκρασίες από 90 - 120 °C .....	130
Διάγραμμα 6-11. Εξέλιξη της αντίδρασης καταλυτικής εστεροποίησης ελεύθερων λιπαρών οξέων σε έλαιο υψηλής οξύτητας (38,1 % κ.β.). Μοριακή αναλογία μεθανόλης ως προς τα FFA ίση με 2,89 : 1. Θερμοκρασία αντίδρασης: 120 και 110 °C.....	131
Διάγραμμα 6-12. Εξέλιξη της αντίδρασης καταλυτικής εστεροποίησης ελεύθερων λιπαρών οξέων σε έλαιο υψηλής οξύτητας (38,1 % κ.β.). Μοριακή αναλογία μεθανόλης ως προς τα FFA ίση με 2,89 : 1. Θερμοκρασία αντίδρασης: 100 και 90 °C.....	131
Διάγραμμα 6-13. Διάγραμμα σύγκρισης ρυθμού καταλυτικής και θερμικής εστεροποίησης. ....	132
Διάγραμμα 6-14. Διάγραμμα Arrhenius - Van't Hoff της σταθεράς χημικής ισορροπίας και των σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης στο θερμοκρασιακό εύρος από 90 έως 120 °C για τη θερμική εστεροποίηση. ....	133
Διάγραμμα 6-15. Διάγραμμα Arrhenius - Van't Hoff των σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης της εστεροποίησης στο θερμοκρασιακό εύρος από 90 έως 120 °C .....	134
Διάγραμμα 6-16. Διάγραμμα Arrhenius - Van't Hoff των σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης της υδρόλυσης στο θερμοκρασιακό εύρος από 90 έως 120 °C.....	135
Διάγραμμα 6-17. Διάγραμμα Arrhenius - Van't Hoff των σταθερών της χημικής ισορροπίας της αντίδρασης στο θερμοκρασιακό εύρος από 90 έως 120 °C .....	135
Διάγραμμα 6-18. Διάγραμμα Arrhenius - Van't Hoff των σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης εστεροποίησης και υδρόλυσης στο θερμοκρασιακό εύρος από 90 έως 200 °C.....	136
Διάγραμμα 6-19. Επαλήθευση του κινητικού μοντέλου συγκρίνοντας πειραματικές και θεωρητικές τιμές που προέκυψαν από τη χρήση των υπολογιζόμενων σταθερών του ρυθμού.....	138
Διάγραμμα 6-20. Καταλυτική ενεργότητα για 8 επαναλαμβανόμενα πειράματα στους 110 °C.....	140
Διάγραμμα 6-21. Διάγραμμα βαθμού ενεργότητας καταλύτη (θερμοκρασία αντίδρασης 110 °C) με τον χρόνο .....	141
Διάγραμμα 6-22. Παραδείγματα επίτευξης συνθηκών ομαλής λειτουργίας steady-state του αντιδραστήρα εστεροποίησης στη θερμοκρασία των 100 °C.....	144
Διάγραμμα 6-23. Επιτυγχανόμενη απόδοση της αντίδρασης εστεροποίησης, στο εύρος των παροχών, για τροφοδοσία ηλιέλαιου στην θερμοκρασία των 70, 80, 90 και 100 °C. ....	144

Διάγραμμα 6-24. Υπολογισμός ειδικής ταχύτητας της αντίδρασης στους 100 °C σε διαφορετικές παροχές.....	146
Διάγραμμα 6-25. Μεταβολή της ειδικής ταχύτητας της αντίδρασης με την παροχή σε διαφορετικούς αντιδραστήρες TR0 (παρούσα μελέτη), TR1 και TR2 στους 100°C. ....	147
Διάγραμμα 6-26. Συντελεστής εξωτερικών συντελεστών μεταφοράς μάζας που υπολογίστηκε από τους (Santacesaria, et al., 2007) για τον αντιδραστήρα TR2.....	148
Διάγραμμα 6-27. Σύγκριση μεταβολής της συγκέντρωσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων και των εστέρων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα με τη χρήση των δύο μοντέλων χωρίς και με αντίδραση υδρόλυσης γλυκεριδίων. ....	150
Διάγραμμα 6-28. Μεταβολή των μορίων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα την παροχή των 20 gph. .	150
Διάγραμμα 6-29. Μεταβολή των μορίων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα της παρούσης διατριβής TR0 στο εύρος παροχών από 60 - 180 gph. ....	151
Διάγραμμα 6-30. Σύγκριση πειραματικών και υπολογιστικών τιμών από την εφαρμογή του μαθηματικού μοντέλου στο θερμοκρασιακό εύρος από 70 - 120 °C .....	152
Διάγραμμα 6-31. Ειδικές ταχύτητες της αντίδρασης με και χωρίς την αντίδραση της υδρόλυσης των γλυκεριδίων.....	153
Διάγραμμα 6-32. Διάγραμμα Arrhenius - Van't Hoff των ειδικών ταχυτήτων των αμφίδρομων αντιδράσεων εστεροποίησης λιπαρών οξέων και υδρόλυσης τριγλυκεριδίων .....	154
Διάγραμμα 6-33. Διάγραμμα Arrhenius - Van't Hoff της σταθεράς χημικής ισορροπίας της αντίδρασης υδρόλυσης των γλυκεριδίων στο θερμοκρασιακό εύρος από 120 - 80 °C .....	154
Διάγραμμα 6-34. Μεταβολή της απόδοσης της αντίδρασης της εστεροποίησης με το χρόνο ως αποτέλεσμα της απενεργοποίησης του καταλύτη. ....	155
Διάγραμμα 6-35. Διάγραμμα ενεργότητας του καταλύτη στην αντίδραση της εστεροποίησης με το χρόνο λειτουργίας.....	156
Διάγραμμα 6-36. Μεταβολή των μορίων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα TR-2 (Santacesaria, et al., 2007) (194 g καταλύτη Relite CFS, εύρος παροχών από 324 - 3593 gph).....	158
Διάγραμμα 6-37. Μεταβολή των κλασμάτων μάζας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα TR-2 (Santacesaria, et al., 2007) σε κατάσταση χημικής ισορροπίας.....	158



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

Σκοπός της διατριβής ήταν η μελέτη της αντίδρασης της μετεστεροποίησης φυτικών ελαίων και της εστεροποίησης των ελεύθερων λιπαρών οξέων σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου και εμβολικής ροής, ο προσδιορισμός των παράλληλων αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στον αντιδραστήρα, καθώς και η μοντελοποίηση των διεργασιών.

Η διατριβή επικεντρώθηκε κυρίως στη μελέτη εναλλακτικών μεθόδων εστεροποίησης υψηλής οξύτητας ελαίων ως στάδιο προετοιμασίας για την περαιτέρω παραγωγή βιοντίζελ, και συγκεκριμένα το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στην χρήση ετερογενή υπερόξινου καταλύτη (ρητίνης εναλλαγής ιόντων Purolite CT-275). Με τη συγκεκριμένη διεργασία, αποφεύγονται προβλήματα που εμφανίζονται από τη χρήση ομογενών όξινων καταλυτών και ταυτόχρονα αξιοποιούνται φθηνές πρώτες ύλες όπως χρησιμοποιημένα ή και απόβλητα έλαια, απλοποιώντας αντίστοιχα την διεργασία παραγωγής του βιοντίζελ και συμβάλλοντας στην μείωση του κόστους παραγωγής του βιοκαυσίμου. Η παρούσα διατριβή χωρίζεται σε δύο κύρια μέρη:

1. Μελέτη, μοντελοποίηση και προσομοίωση της διεργασίας της μετεστεροποίησης φυτικών ραφινέ και όξινων ελαίων.
2. Μελέτη, μοντελοποίηση και προσομοίωση της διεργασίας εστεροποίησης ελεύθερων λιπαρών οξέων.

Στο 1<sup>ο</sup> μέρος της διατριβής προσδιορίζεται η κινητική της αντίδρασης της μετεστεροποίησης σε εργαστηριακό αντιδραστήρα διαλείποντος έργου για τη διερεύνηση της συνεισφοράς της θερμικής δράσης, της καταλυτικής δράσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων καθώς και στερεού ετερογενούς καταλύτη σε ραφινέ και όξινα έλαια. Η εκτίμηση της συνεισφοράς κάθε παραμέτρου ξεχωριστά δίνει τη δυνατότητα χρήσης ενιαίου κινητικού μοντέλου το οποίο περιγράφει με επιτυχία όλο το σύστημα. Δίδεται έμφαση στον περιορισμό των σφαλμάτων εκτίμησης της επίδρασης διαφόρων παραγόντων όπως η πυκνότητα και η αέρια φάση της μεθανόλης στον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων της αντίδρασης.

Αρχικά, η προσπάθεια επικεντρώθηκε στον προσδιορισμό κινητικού μοντέλου το οποίο να περιγράφει με ακρίβεια τις παραμέτρους της μετεστεροποίησης των ραφινέ ελαίων, τα οποία αποτέλεσαν τη βάση των μετέπειτα υπολογισμών. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε μελέτη της αντίδρασης της μετεστεροποίησης σε όξινο βαμβακέλαιου 9,8 % κ.β. και προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων λαμβάνοντας υπόψη τα βασικά ραφινέ πειράματα. Για την περαιτέρω μελέτη της αντίδρασης πραγματοποιήθηκε προσαρμογή του μαθηματικού μοντέλου σε αποτελέσματα καταλυτικής μετεστεροποίησης με τη χρήση ετερογενούς καταλύτη τόσο σε ραφινέ όσο και σε όξινο έλαιο.

Η χρήση σταθερών χημικής ισορροπίας αλλά και η εκτίμηση της συνεισφοράς κάθε δράσης βοήθησαν στη βέλτιστη μοντελοποίηση του συστήματος. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν καταλυτική επίδραση από τα ελεύθερα λιπαρά οξέα τόσο στη θερμική όσο και στην καταλυτική μετεστεροποίηση. Ενδιαφέρουσα αποδείχθηκε και η χρήση του στερεού βασικού καταλύτη ο οποίος λειτουργεί συνεργικά με την οξύτητα και μάλιστα η δράση του ενισχύεται από την παρουσία της. Από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση των τριγλυκεριδίων ίση με  $67,30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  των διγλυκεριδίων ίση με  $58,65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  και των μονογλυκεριδίων ίση με  $60,41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Η ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση της εστεροποίησης των λιπαρών οξέων υπολογίστηκε στα  $67,05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Στο 2<sup>ο</sup> μέρος της διατριβής πραγματοποιήθηκε η μελέτη της αντίδρασης εστεροποίησης των ελεύθερων λιπαρών οξέων που προέρχονται από φυτικά έλαια με τη μεθανόλη παρουσία ετερογενούς υπερόξιου καταλύτη σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης διαλείποντος έργου. Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε όξινο έλαιο υποπροϊόν κλώννας κλασματικής απόσταξης ραφινερίας οξύτητας 38,1 % κ.β. Στα πειράματα, που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων και των σταθερών ισορροπίας, η μοριακή αναλογία της μεθανόλης ως προς τα ελεύθερα λιπαρά οξέα διατηρήθηκε σταθερή στο 2,89:1 και 6,6:1 molmol<sup>-1</sup>, και η θερμοκρασία αντίδρασης στους 90 - 120 °C. Από τα πειραματικά δεδομένα υπολογίστηκαν οι σταθερές της χημικής ισορροπίας της αντίδρασης, η καταλυτική συνεισφορά των ελεύθερων λιπαρών οξέων και οι κινητικές παράμετροι της αντίδρασης. Τα πειραματικά αποτελέσματα επίσης έδειξαν μια αποδοτική λειτουργία του ετερογενή καταλύτη ιδιαίτερα σε θερμοκρασίες λίγο μεγαλύτερες από τους 100 °C και μια ικανοποιητική διατήρηση της καταλυτικής δραστηρότητάς του.

Από την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με τη χρήση ψευδο-ομογενούς μοντέλου, θεωρώντας την εστεροποίηση ως αντιστρεπτή αντίδραση δεύτερης τάξης υπολογίστηκε η ειδική ταχύτητα του ρυθμού εστεροποίησης στους 100 °C ίση με 11,3 g<sup>2</sup>·min<sup>-1</sup>·xmol<sup>-1</sup>·xg<sub>cat</sub><sup>-1</sup>. Τέλος υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία βρέθηκε ίση με 75,16 kJxmol<sup>-1</sup> για την αντίδραση εστεροποίησης και 42,65 kJxmol<sup>-1</sup> για την αντίδραση στην υδρόλυση.

Στο 2<sup>ο</sup> μέρος της διατριβής μελετήθηκε επίσης η αντίδραση της εστεροποίησης των ελεύθερων λιπαρών οξέων σε αυλωτό ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα κλίνης σωματιδίων με την παρουσία της ίδια καταλυτικής ρητίνης. Χρησιμοποιήθηκαν χαμηλής οξύτητας φυτικά έλαια της τάξης του 3 % κ.β. και η μοριακή αναλογία μεθανόλης ελεύθερων λιπαρών οξέων ρυθμίστηκε ίση με 10:1 molmol<sup>-1</sup>. Εκτιμήθηκαν οι κινητικές παράμετροι και η αποδραστικοποίηση του καταλύτη. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε πίεση συστήματος 7 - 10 bar και σε θερμοκρασία 70 - 120 °C, επιτυγχάνοντας αποδόσεις που κυμαίνονται από 10 έως 80 %.

Στην προσομοίωση της λειτουργίας του αντιδραστήρα εμβολικής ροής παράλληλα με την αντίδραση της εστεροποίησης συνυπολογίστηκε και η καταλυτική αντίδραση της υδρόλυσης - διάσπασης των γλυκεριδίων. Λαμβάνοντας υπόψη κατά τη μοντελοποίηση του αντιδραστήρα την αντίδραση της διάσπασης επιτεύχθηκε εξαιρετική προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων. Επίσης πραγματοποιήθηκε επιτυχής προσαρμογή του προτεινόμενου μοντέλου σε βιβλιογραφικά δεδομένα. Από τα πειραματικά δεδομένα υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης της εστεροποίησης ίσης με 71 kJxmol<sup>-1</sup> και η αντίστοιχη της υδρόλυσης των γλυκεριδίων ίσης με 264 kJxmol<sup>-1</sup> τιμές η οποίες βρίσκονται κοντά σε αντίστοιχες βιβλιογραφικές αναφορές.

## ABSTRACT

---

The aim of this thesis was to study the transesterification reaction of vegetable oils and esterification reaction of free fatty acids in batch and plug flow reactors, the identification of parallel reactions taking place in the reactor, and the modeling of the process.

The thesis focused primarily on the study of alternative methods of esterification of high acidity oils as preparation for further production of biodiesel, particularly with the use of heterogeneous strongly acidic catalyst (ion exchange resin Purolite CT-275). With this process, problems arising from the use of homogeneous acid catalysts are avoided and simultaneously cheap raw materials such as used or waste oils and fats are exploited, simplifying the production process of biodiesel and helping to reduce production cost of biofuels. This thesis is divided into two main parts:

1. Kinetic modeling and simulation of the transesterification process of both refined and acid vegetable oils
2. Study, kinetic modeling and simulation of the esterification reaction process of free fatty acids.

In the first part, the kinetics of the transesterification reaction in a laboratory batch reactor was determined with the aim to investigate the contribution of the thermal effect, the catalytic effect of free fatty acids and solid heterogeneous catalyst in both refined and acid oils. Estimating separately the contribution of each parameter gives possibility to use a single kinetic model that successfully describes the whole system. The emphasis is to reduce the error of evaluating the effect of various factors such as density and vapor phase of methanol in the determination of kinetic parameters of the reaction.

Initially, efforts focused on identifying a kinetic model that successfully describes the transesterification reactions taking place in refined oils and which became the basis for subsequent calculations. After, the reaction of transesterification in acid cottonseed oil (9.8 wt %) was studied and the kinetic parameters were determined taking into account the key refined experiments. To further study the reaction, the mathematical model was fitted to catalytic transesterification data using a heterogeneous catalyst for both refined and acid oils.

The use of chemical equilibrium constants and the assessment of the contribution of each effect helped the optimum model fitting. The experimental results revealed the catalytic effect of free fatty acids in both the thermal and catalytic transesterification. The use of the solid base catalyst which acts synergistically with the acidity was proved interesting and indeed its catalytic effect is enhanced by the presence of the free fatty acids. From the analysis of the experimental data the activation energy for the conversion reaction of triglycerides was calculated equal to  $67.30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , for diglycerides equal to  $58.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and for monoglycerides equal to  $60.41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . The activation energy for the reaction of fatty acids esterification was estimated  $67.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

In the second part of this thesis the esterification reaction of the free fatty acids derived from vegetable oils was studied, in the presence of a strongly acidic heterogeneous catalyst in a batch reactor. The feedstock used was a highly acidic oil (38.1 wt %) derived as byproduct from a vegetable oil refinery distillation column. In experiments performed to determine the kinetic parameters and equilibrium constants, the molar ratio of methanol to free fatty acids was kept constant at 2.89:1 and 6.6:1  $\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ , while the reaction temperature ranged from 90 to 120 °C. From the experimental data there were calculated the equilibrium constants, the catalytic contribution of free fatty acids and the kinetic parameters of the reaction. The experimental results also showed an effective operation of the

heterogeneous catalyst at temperatures slightly higher than 100 °C and a good preservation of the catalytic activity.

From the simulation of the experimental data, the specific rate constant of the esterification at 100 °C was calculated equal to  $11.3 \text{ g}^2 \times \text{min}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \times \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  using a pseudo-homogeneous model and considering the esterification as a second-order reversible reaction. Finally, the calculated activation energy was equal to  $75.16 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$  for the reaction of esterification and  $42.65 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$  for the reverse hydrolysis reaction.

In the second part, the free fatty acid esterification reaction in an isothermal fixed bed reactor was studied in the presence of the same catalytic resin. We used low acidity vegetable oils with about 3 wt% FFAs and the methanol to free fatty acids molar ratio was adjusted equal to 10:1 mol/mol. The kinetic parameters as well as the catalyst deactivation were estimated. The reaction was performed at 7 - 10 bar pressure and temperatures from 70 to 120 °C, achieving yields ranging from 10 to 80 %.

In simulating the plug flow reactor operation the catalytic reaction of glycerides hydrolysis - fat splitting was taken into account in parallel with the esterification reaction. Taking into account the decomposition reaction in the reactor modeling, excellent fitting of the experimental results was achieved. A successful fitting of the proposed model in literature data has also been achieved. The activation energy of the esterification reaction calculated from experimental data of the fixed bed reactor was equal to  $71 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$  and the corresponding for glycerides hydrolysis equal to  $264 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$ , values which are close to the corresponding literature references.

# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

---

## 1 ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

### 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια, η συστηματική ανάπτυξη της βιομηχανίας παράλληλα με την αύξηση του ανθρωπίνου πληθυσμού, ώθησε τον πλανήτη στην υπερβολική χρήση ορυκτών καυσίμων όπως το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και ο λιγνίτης. Ήταν λοιπόν αναπόφευκτο και φανερό ότι η συνεχιζόμενη και αλόγιστη χρήση ορυκτών καυσίμων θα οδηγούσε τόσο στην επιβάρυνση του περιβάλλοντος με συστηματική αύξηση των επιπέδων των αερίων ρύπων όπως SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub> που σχετίζονται με την καύση του πετρελαίου και των γαιανθράκων, όσο και στη διατάραξη της οικονομίας των κρατών και των παγκόσμιων κοινωνικών ισορροπιών λόγω της διαρκούς ελάττωσης των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων. Η εξέλιξη αυτή οδήγησε σε μία μεγάλη αύξηση της τιμής των ορυκτών καυσίμων και του κόστους της παραγόμενης ενέργειας από αυτά. Η αυξημένη ζήτηση για ενέργεια και κυρίως η υποβάθμιση του περιβάλλοντος από τη χρήση των συμβατικών πηγών ενέργειας, οδήγησαν στην αναζήτηση νέων, πιο αποδοτικών, φθηνών και φιλικών για το περιβάλλον ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

Ένας αριθμός μελετών έχει δείξει ότι τα φυτικά έλαια θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικό καύσιμο σε πετρελαιοκινητήρες (Forson, et al., 2004) (He & Bao, 2005) (Ramadhas, et al., 2005) (Zaher, et al., 2003). Ωστόσο, η απευθείας χρήση των φυτικών ελαίων ή και των μειγμάτων τους με πετρελαϊκό ντίζελ ως καύσιμο γενικά δεν είναι αρκετά ικανοποιητική. Το υψηλό ιξώδες, η περιεκτικότητα τους σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, η κολλώδης υφή που αποκτούν λόγω της οξειδωσης και του πολυμερισμού που υφίστανται κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και της καύσης τους όπως επίσης και οι αποθέσεις άνθρακα είναι μερικά από τα πιο εμφανή προβλήματα τα οποία αποτρέπουν την χρήση των φυτικών ελαίων ως καύσιμο (Srivastava & Prasad, 2000).

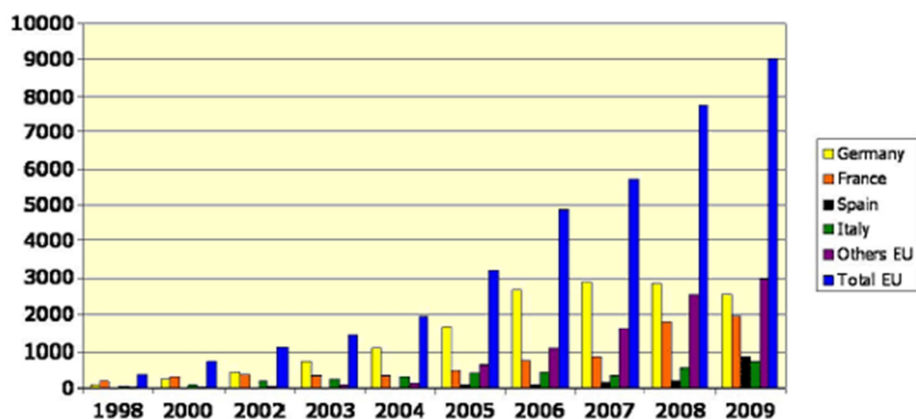
Συνεπώς, μεγάλη προσπάθεια έχει γίνει στην ανάπτυξη μεθόδων μετατροπής των φυτικών ελαίων σε σταθερά και εύχρηστα προς τον καταναλωτή προϊόντα που να προσεγγίζουν τις ιδιότητες και την απόδοση του πετρελαϊκού ντίζελ. Η κυρίαρχη διεργασία για τη μετατροπή των φυτικών ελαίων σε εναλλακτικό καύσιμο κίνησης είναι η μετεστεροποίηση με μεθανόλη ή αιθανόλη για την παραγωγή εστέρων λιπαρών οξέων που είναι γνωστοί ως βιοντίζελ.

### 1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Η χρήση των φυτικών ελαίων ως εναλλακτικά καύσιμα έγινε πριν περίπου 100 έτη όταν ο εφευρέτης της μηχανικής diesel, Rudolph Diesel, χρησιμοποίησε αρχικά το έλαιο από φιστίκια σε μηχανή συμπίεσης. Ο Rudolph Diesel ισχυρίστηκε ότι η χρήση των φυτικών ελαίων για τα καύσιμα μηχανών μπορεί να φαινόταν ασήμαντη τότε, αλλά τέτοια έλαια στη πορεία του χρόνου μπορεί να γίνουν τόσο σημαντικά όσο το πετρέλαιο και ο άνθρακας. Από την αρχή του 20<sup>ου</sup> αιώνα τα φυτικά έλαια χρησιμοποιήθηκαν ως καύσιμο στη μηχανή του diesel. Κατά τη διάρκεια του δεύτερου παγκόσμιου πολέμου, το φυτικό έλαιο εξετάστηκε στις μηχανές diesel, ενώ στα μέσα του 1940, οι μεθυλικοί και οι αιθυλικοί εστέρες φυτικού ελαίου χρησιμοποιήθηκαν στη Γαλλία και στο Βέλγιο ως καύσιμα για τα λεωφορεία.

Ο όρος βιοντίζελ παλαιότερα έχει επίσης χρησιμοποιηθεί, για καύσιμα που είχαν ως σύσταση ντίζελ με αλκοόλες ή διάλυμα ντίζελ με φυτικά έλαια, καθώς και για προϊόντα πυρόλυσης και μικρογαλακτώματα. Τα τελευταία χρόνια όμως, μετά το 1993, ο όρος βιοντίζελ αναφέρεται αποκλειστικά στους εστέρες λιπαρών οξέων που προέρχονται από μετεστεροποίηση λιπών και ελαίων. Το 1983 στην Αυστρία ο Δρ. Mittelbach παρουσίασε την πρώτη εμπορική μέθοδο για την παραγωγή βιοντίζελ από

τηγανισμένα έλαια (Mittelbach, et al., 1983). Στη συνέχεια και μέχρι 1988 ξεκίνησαν τη λειτουργία τους, στην Αυστρία, πιλοτικές μονάδες παραγωγής βιοντίζελ δυναμικότητας 500 τόνους το έτος, από μικρές αγροτικές ενώσεις. Τέλος τον Απρίλιο του 1989 τέθηκε σε λειτουργία η πρώτη βιομηχανικής κλίμακας μονάδα με ετήσια δυναμικότητα 10.000 τόνους με πρώτη ύλη το κραμβέλαιο (Körbitz, 1999). Καθ' όλη τη δεκαετία του 1990, διάφορες μονάδες ξεκίνησαν τη λειτουργία τους σε πολλές ευρωπαϊκές χώρες, συμπεριλαμβανομένης της Δημοκρατίας της Τσεχίας, της Γερμανίας, της Γαλλίας και της Σουηδίας. Την ίδια περίοδο σε διάφορα κράτη του κόσμου ξεκίνησε παράλληλα η παραγωγή του βιοντίζελ. Μέχρι και το 1998, το Αυστριακό Ινστιτούτο βιοκαυσίμων είχε εντοπίσει 21 χώρες με επιτυχημένες εμπορικές μονάδες βιοντίζελ (ABI, 2010) (EBB, 2010),



Διάγραμμα 1-1. Παραγωγή βιοντίζελ στην Ευρώπη των 27 έως το 2009

Το Σεπτέμβριο του 2005 η Μινεσότα έγινε η πρώτη πολιτεία των ΗΠΑ η οποία νομοθέτησε την προσθήκη τουλάχιστον 2% βιοντίζελ στο πωλούμενο ντίζελ. Συχνά γίνεται χρήση μιγμάτων βιοντίζελ - πετρελαϊκού ντίζελ στους πετρελαιοκινητήρες και παγκοσμίως έχουν εξεταστεί διάφορα μίγματα βιοντίζελ / ντίζελ όπως το B5 και το B20, μίγματα πετρελαϊκού ντίζελ και βιοντίζελ 5 και 20% αντίστοιχα, αλλά και η χρήση καθαρού βιοντίζελ B100.

### 1.3 ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΤΟ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Ως Βιοντίζελ (Biodiesel), ορίζεται το προερχόμενο από φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη καύσιμο, το οποίο αποτελείται από εστέρες μακριάς ανθρακικής αλυσίδας λιπαρών οξέων, οι οποίοι παράγονται με τη διεργασία της μετεστεροποίησης (transesterification) με μικρής ανθρακικής αλυσίδας αλκοόλες (Meher, et al., 2006). Οι συγκεκριμένοι εστέρες έχουν συναφείς φυσικές ιδιότητες με το πετρελαϊκό προερχόμενο ντίζελ και μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ως καύσιμο στις μεταφορές έναντι του πετρελαίου κίνησης (Nabi, et al., 2006).

Αντίθετα με ότι έχει επικρατήσει στην καθημερινή γλώσσα, ο όρος βιοντίζελ εκφράζει μια πολύ συγκεκριμένη ομάδα χημικών ενώσεων τους μεθυλεστέρες των ανώτερων λιπαρών οξέων οι οποίοι προέρχονται από οργανικά έλαια και όχι οποιοδήποτε καύσιμο οργανικής προέλευσης το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες ντίζελ. Το γεγονός ότι οι μεθυλεστέρες προέρχονται από πρώτες ύλες οργανικής βάσης, οι οποίες είναι ανανεώσιμες, δικαιολογεί το χαρακτηρισμό τους ως βιοκαύσιμο.

### 1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΚΑΥΣΗ

Εκτός από το γεγονός ότι το βιοντίζελ πλεονεκτεί ως ανανεώσιμο καύσιμο, εμφανίζει παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες με το συμβατικό ντίζελ, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις έχει και καλύτερα χαρακτηριστικά από αυτό, όπως μεγαλύτερο σημείο ανάφλεξης οπότε είναι ασφαλέστερο στη χρήση,

πολύ μικρότερη περιεκτικότητα θείου αλλά μεγαλύτερη λιπαντική ικανότητα λόγω του οξυγόνου που περιέχει και μεγαλύτερο αριθμό κετανίου.

Η μείωση του περιεχόμενου θείου που επιβάλλεται στα ορυκτά καύσιμα έχει αρνητική επίδραση στη λίπανση του κινητήρα γιατί μειώνονται οι λιπαντικές ενώσεις του υδρογονοεπεξεργασμένου προϊόντος (Anastopoulos, et al., 2001). Έτσι, τα διυλιστήρια κάνουν χρήση πανάκριβων και ταυτόχρονα μη βιοαποικοδομήσιμων πρόσθετων για την επαναφορά της λιπαντικότητας του καυσίμου. Η προσθήκη, όμως, του βιοντίζελ στο πετρελαϊκό ντίζελ ακόμα και σε περιεκτικότητες μικρότερες από 1% κ.β. επαναφέρει τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου (Goodrum & Geller, 2005), με αποτέλεσμα να παρατείνεται η ζωή του πετρελαιοκινητήρα, να προστατεύεται το περιβάλλον από τα πρόσθετα λίπανσης και ταυτόχρονα να εξοικονομούνται αρκετά χρήματα.

Ο μεγαλύτερος αριθμός κετανίου που παρουσιάζει το βιοντίζελ έναντι του συμβατικού ντίζελ αντισταθμίζει το γεγονός ότι κατά την καύση του το βιοντίζελ απελευθερώνει λίγο μικρότερη ενέργεια από την ενέργεια που απελευθερώνει το συμβατικό ντίζελ. Έτσι, η απόδοση ενός πετρελαιοκινητήρα που κινείται με καθαρό βιοντίζελ κυμαίνεται τουλάχιστον στα επίπεδα του συμβατικού ντίζελ. Επίσης, το βιοντίζελ είναι κατάλληλο για τους ήδη υπάρχοντες πετρελαιοκινητήρες, όπου δεν χρειάζεται να γίνει σχεδόν καμία μετατροπή ακόμα και αν χρησιμοποιηθεί αμιγές βιοντίζελ.

Οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων έχουν σημαντικά μικρότερο ιξώδες σε σχέση με τα τριγλυκερίδια με το κινηματικό τους ιξώδες να είναι παρόμοιο με αυτό του ντίζελ. Οι μεθυλεστέρες έχουν μοριακά βάρη της τάξης των 280 - 300 g·mol<sup>-1</sup>, δηλαδή το 1/3 των μοριακών βαρών των ελαίων. Επίσης, ο αριθμός κετανίου των μεθυλεστέρων υψηλός και σε ορισμένες περιπτώσεις υψηλότερος και από αυτόν του ντίζελ No2. Αποτέλεσμα του χαμηλότερου μοριακού τους βάρους είναι ότι οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων είναι πτητικότεροι των τριγλυκεριδίων, κάτι που συμβάλει στην καλύτερη συμπεριφορά του καυσίμου σε συνθήκες ψύχους (χαμηλότερο σημείο θόλωσης και ροής). Το σημείο ανάφλεξης τους είναι υψηλότερο του ντίζελ No2. Οι κύριες ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των μεθυλεστέρων (βιοντίζελ) διαφόρων φυτικών ελαίων παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί (Φονταράς, et al., 2007) (Fukuda, et al., 2001) (Muniyappa, et al., 1996) (Arkoudeas, et al., 2003) (Dorado, et al., 2003).

Πίνακας 1-1. Ιδιότητες και χαρακτηριστικά μεθυλεστέρων φυτικών ελαίων

Μεθυλεστέρες	Πυκνότητα στους 20 °C g / L	Κινηματικό ιξώδες στους 40°C mm <sup>2</sup> / s	Αριθμός Κετανίου	Α.Θ.Δ. kJ / kg	Σημείο ανάφλεξης °C
Φοινικέλαιο	870	4.75	62	37800	158
Σογιέλαιο	890	4.1	50	32800	163
Ηλιέλαιο	885	4.2	51	38450	170-174
Κραμβέλαιο	883	4.5	53	36700	160
Βαμβάκέλαιο	883	4.2	52	40600	169-172
Ζωικό λίπος	873-877	5.3 - 6.8	-	40230	172
Λινέλαιο	890	3.7	52	33000	-
Ντίζελ No2	832	2.72	52.5	44900	67.7

Από τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα, διαπιστώνεται πως το βιοντίζελ έχει χαρακτηριστικά που βρίσκονται πολύ κοντά σε αυτά του πετρελαϊκού ντίζελ. Τα σημεία στα οποία υπάρχει σημαντική απόκλιση μεταξύ του βιοντίζελ και του πετρελαϊκού ντίζελ είναι στις ψυχρές ιδιότητες όπως το σημείο θόλωσης και σημείο ροής στις οποίες το βιοντίζελ έχει υψηλότερες τιμές σε σύγκριση με το συμβατικό ντίζελ και στο σημείο ανάφλεξης που στην περίπτωση του βιοντίζελ είναι αρκετά υψηλότερο από το αντίστοιχο του ντίζελ. Το ιξώδες του βιοντίζελ είναι ελάχιστα μεγαλύτερο του ντίζελ και ουσιαστικά δεν επιφέρει καμία ουσιαστική διαφορά στο χειρισμό του.

## 1.5 ΣΗΜΑΣΙΑ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Ως προϊόν ανανεώσιμων πηγών ενέργειας το βιοντίζελ είναι καθαρό, μη τοξικό και βιοαποικοδομήσιμο καύσιμο, δεν περιέχει αρωματικές ενώσεις και οι εκπομπές των ρυπαντών οξειδίων του θείου, μονοξειδίου του άνθρακα, άκαυστων υδρογονανθράκων και αιθάλης που προέρχονται από την καύση του στις μηχανές ντίζελ είναι πολύ χαμηλές. Η παρουσία του θείου στα ορυκτά καύσιμα ευθύνεται για τα οξείδια του θείου (SOx) στα καυσαέρια τα οποία αποτελούν έναν από τους κυριότερους ρύπους του ντίζελ. Στο βιοντίζελ η περιεκτικότητα σε θείο είναι σχεδόν μηδενική. Επίσης, το βιοντίζελ περιέχει σημαντικά ποσοστά οξυγόνου (περίπου 10 % κ.β.) που καθιστά την καύση του λιγότερο ατελή, με αποτέλεσμα η περιεκτικότητα των καυσαερίων σε μονοξείδιο του άνθρακα (CO), σε άκαυστους υδρογονάνθρακες (H/C) και σε αιθάλη (C) να είναι πολύ μικρότερη από ότι στο συμβατικό ντίζελ (Knothe, et al., 2006). Επιπλέον, η καύση του βιοντίζελ δεν αυξάνει το επίπεδο του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα (το οποίο είναι υπεύθυνο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου), αφού η ποσότητα του CO<sub>2</sub> που απελευθερώνεται κατά την καύση του αφομοιώνεται στη συνέχεια από το φυτό κατά τη φωτοσύνθεση. Ο Πίνακας 1-2 (Lotero, et al., 2005) συνοψίζει το τυπικό προφίλ εκπομπών από την καύση του καθαρού βιοντίζελ (B100), αλλά και ενός από τα πλέον συνηθισμένα μίγματά του με συμβατικό ντίζελ το οποίο αποτελείται από 20% βιοντίζελ και 80% ντίζελ (B20), χρησιμοποιώντας ως αναφορά τις εκπομπές από την καύση του πετρελαϊκού ντίζελ.

Πίνακας 1-2. Εκπομπές B100 και μίγμα B20 σε σύγκριση με το συμβατικό ντίζελ

Εκπομπή	B100	B20
Μονοξείδιο του άνθρακα	-48%	-12%
Άκαυστοι υδρογονάνθρακες	-67%	-20%
Σωματίδια	-47%	-12%
Οξείδια του αζώτου	+10%	+2%
Οξείδια του Θείου	-100%	-20%
Τοξικά αέρια	-60% έως -90%	-12% έως -20%

## 1.6 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ - ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Ορισμένα από τα πλεονεκτήματα που χαρακτηρίζουν το βιοντίζελ, είναι τα ακόλουθα:

- Το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) που παράγεται από τη καύση του βιοντίζελ είναι τόσο όσο έχουν απορροφήσει προηγουμένως από την ατμόσφαιρα τα φυτά που χρησιμοποιούνται για τη παραγωγή του. Επομένως το βιοντίζελ όπως και λοιπά βιοκαύσιμα δεν επιφέρει αύξηση των συγκεντρώσεων του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα, άρα και διεύρυνση του φαινομένου του θερμοκηπίου.
- Είναι βιοαποικοδομήσιμο. Σε περίπτωση διαρροής του δε μολύνει το έδαφος, το υπέδαφος και τον υδροφόρο ορίζοντα.
- Περιέχει μικρές ποσότητες θείου (max. 10 mg / kg). Οπότε, κατά την καύση του, δεν παράγεται διοξείδιο του θείου, SO<sub>2</sub>, (αέριο υπεύθυνο για την όξινη βροχή).
- Λόγω καλύτερης καύσης, τα καυσαέρια του περιέχουν λιγότερο αιθάλη και αιωρούμενα σωματίδια..
- Έχει αυξημένη λιπαντική ικανότητα με αποτέλεσμα να συμβάλει στη καλύτερη λίπανση του κινητήρα, πρόβλημα ιδιαίτερα έντονο τελευταία, λόγω της μείωσης του θείου στο πετρελαϊκό ντίζελ.
- Έχει "απορρυπαντικές" ιδιότητες καθώς μειώνει τα κατάλοιπα της καύσης, τις επικαθίσεις δηλαδή στον κινητήρα.



- Συμβάλει στη μείωση της εξάρτησης μίας χώρας από εισαγόμενα καύσιμα και στη βελτίωση του εμπορικού ισοζυγίου.
- Συμβάλει στην τόνωση και ανάπτυξη της αγροτικής οικονομίας μέσω των ενεργειακών καλλιεργειών.
- Με σύγχρονες μεθόδους μπορεί να μετατραπούν σε βιοντίζελ απόβλητα έλαια και λίπη (π.χ. τηγανέλαια, χαμηλής ποιότητας ζωικά λίπη, λίπη από λιποσυλλέκτες) τα οποία έως σήμερα κατέληγαν και μόλυναν τον υδροφόρο ορίζοντα

Τα μειονεκτήματα του βιοντίζελ έχουν να κάνουν κυρίως με οικονομικές παραμέτρους, όπως:

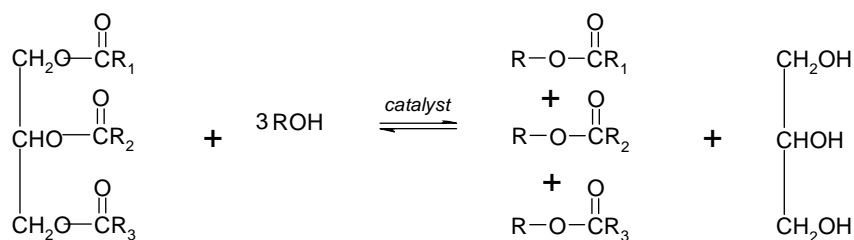
- Το υψηλό κόστος τελικού βιοκαυσίμου (βιοντίζελ) σε σχέση με το αρκετά φθηνότερο ντίζελ. Σε αυτό συμβάλει το υψηλό κόστος της πρώτης ύλης (ελαίων και λιπών).
- Σε ορισμένες περιπτώσεις αλόγιστες εισαγωγές βρώσιμων ελαίων από τρίτες χώρες, για την παραγωγή βιοκαυσίμου, καθώς επίσης και καταστροφή οικοσυστημάτων για την καλλιέργεια φτηνών τροπικών ελαιούχων φυτών όπως π.χ. φοινικέλαιο.
- Παραγωγή γλυκερίνης ως παραπροϊόν.
- Κατανάλωση μεθανόλης για την παραγωγή του.

Για την αντιμετώπιση των τριών πρώτων προβλημάτων απαιτείται η στόχευση της βιομηχανίας αλλά και της κοινωνίας σε διεργασίες παραγωγής φτηνότερου βιοντίζελ, διεργασίες αξιοποίησης απόβλητων ελαίων και λιπών ως πρώτες ύλες και διεργασίες συνεκμετάλλευσης των παραπροϊόντων όπως η γλυκερίνη.

## 1.7 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

### 1.7.1 Μετεστεροποίηση

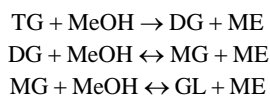
Η διεργασία της μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μονοεστέρες ονομάζεται μετεστεροποίηση. Η μετεστεροποίηση (αλκοόλυση), είναι η αντίδραση ενός εστέρα με μια αλκοόλη για το σχηματισμό ενός νέου εστέρα και μιας νέας αλκοόλης (Meher, et al., 2006). Στην συγκεκριμένη μετεστεροποίηση ο εστέρας της γλυκερίνης αντιδρά με μία αλκοόλη, για την παραγωγή ενός μίγματος εστέρων των λιπαρών οξέων και γλυκερίνης (Σχήμα 1-1).



Σχήμα 1-1. Συνοπτικός μηχανισμός μετεστεροποίησης τριγλυκεριδίων

Κατάλληλες αλκοόλες για τη συγκεκριμένη διαδικασία αυτή είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη, η προπανόλη και η βουτανόλη. Κυρίως όμως χρησιμοποιείται η μεθανόλη λόγω του χαμηλού της κόστους και των φυσικών - χημικών της πλεονεκτημάτων έναντι των υπολοίπων. Η αντίδραση της μετεστεροποίησης πραγματοποιείται σε τρία στάδια (Fukuda, et al., 2001) (Schuchardt, et al., 1998) (Ma & Hanna, 1999). Αρχικά, τα τριγλυκερίδια (TGs) αντιδρούν με τη μεθανόλη και παράγονται μεθυλεστέρες (MEs) και διγλυκερίδια (DGs), τα οποία στη συνέχεια αντιδρούν περαιτέρω με τη

μεθανόλη για την παραγωγή μεθυλεστέρων και μονογλυκεριδίων (MGs). Τέλος, τα μονογλυκερίδια αντιδρούν με τη μεθανόλη και δίνουν μεθυλεστέρες και γλυκερίνη (GL).



#### 1.7.1.1 Συνθήκες

Οι παράμετροι που επηρεάζουν το ρυθμό της μετεστεροποίησης είναι η θερμοκρασία αντίδρασης, η μοριακή αναλογία αλκοόλης : ελαίου, ο τύπος και ποσότητα του καταλύτη, το είδος της διεργασίας - ρυθμός ανάδευσης, η σύσταση και καθαρότητα του αντιδρώντος μίγματος. Η αντίδραση της μετεστεροποίησης πραγματοποιείται υπό την παρουσία διαφόρων ειδών καταλυτών, και συγκεκριμένα παρουσία βασικών, όξινων και ενζυμικών καταλυτών.

Η αναλογία αλκοόλης ελαίου είναι ένας από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση της μετεστεροποίησης. Με βάση τη στοιχειομετρία της η μετεστεροποίηση χρειάζεται τρία (3) μόρια αλκοόλης και ένα μόριο τριγλυκεριδίου για να δώσει τρία (3) μόρια εστέρων και ένα (1) μόριο γλυκερίνης. Αν και η στοιχειομετρική μοριακή αναλογία είναι 3:1 mol/mol<sup>-1</sup> στην πράξη δεν χρησιμοποιείται αυτή η αναλογία αλλά μεγαλύτερη με σκοπό να μετατοπιστεί η ισορροπία και να αυξηθούν έτσι οι αποδόσεις σε εστέρες. Η μοριακή αναλογία που χρησιμοποιείται στην πράξη είναι συνδεδεμένη με τον τύπο του καταλύτη που χρησιμοποιείται. Μία περίσσεια της αλκοόλης ευνοεί το σχηματισμό των προϊόντων. Από την άλλη μεριά, μια υπερβολική περίσσεια αλκοόλης κάνει δύσκολο το διαχωρισμό της γλυκερίνης καθώς και δαπανηρή την ανάκτηση της μεθανόλης, με αποτέλεσμα η ιδανική αναλογία αλκοόλης : ελαίου πρέπει να προσδιοριστεί εμπειρικά, λαμβάνοντας υπόψη κάθε ξεχωριστή διαδικασία. Η όξινα καταλυόμενη αντίδραση χρειάζεται τουλάχιστον 30:1 mol/mol<sup>-1</sup> μοριακή αναλογία, ενώ η αλκαλικά καταλυόμενη απαιτεί μόνο 6:1 mol/mol<sup>-1</sup> για να επιτύχει την ίδια μετατροπή.

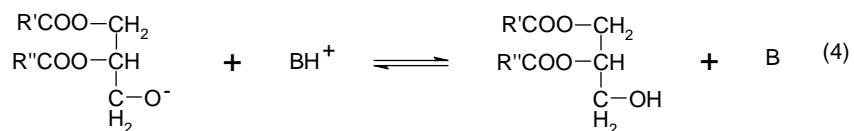
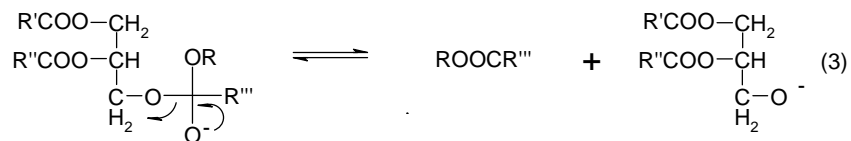
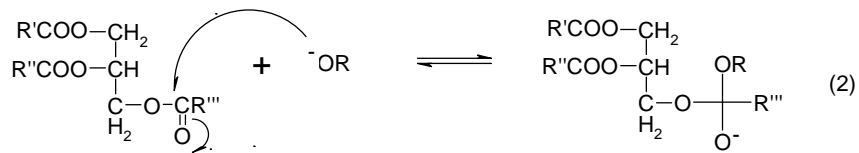
#### 1.7.1.2 Βασικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση

Η βασικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων είναι γρηγορότερη (έως και 4.000 φορές) από την όξινα καταλυόμενη μετεστεροποίηση (Srivastava & Prasad, 2000). Εξαιτίας του γεγονότος αυτού αλλά και επειδή οι βασικοί καταλύτες είναι λιγότερο διαβρωτικοί από τους όξινους (όπως τα ανόργανα οξέα), οι συνθήκες βιομηχανικές προτιμούν τους βασικούς καταλύτες. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται σήμερα στη βασικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση είναι τα μεθοξειδία και υδροξειδία του νατρίου και καλίου (CH<sub>3</sub>ONa και CH<sub>3</sub>OK), (NaOH και KOH). Σε εργαστηριακές μελέτες έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία τα αντίστοιχα αιθοξειδία, το πρωτοξειδίο και το βουτοξειδίο του νατρίου (Fukuda, et al., 2001). Η τυπική μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου που χρησιμοποιείται στη βασική μετεστεροποίηση είναι το 6:1 mol/mol<sup>-1</sup>, η θερμοκρασία αντίδρασης κυμαίνεται από 55 - 62 °C, ενώ ο χρόνος αντίδρασης από 20 - 40 min.

#### Μηχανισμός

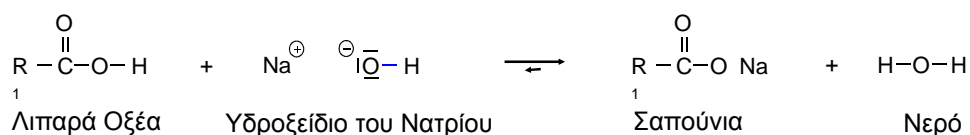
Ο μηχανισμός της βασικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης των ελαίων και λιπών παρουσιάζεται στο Σχήμα 1-2. Στο πρώτο βήμα (1) γίνεται η αντίδραση της βάσης **B** με την αλκοόλη, κατά το οποίο σχηματίζεται ένα αλκοξειδίο και η πρωτονιομένη μορφή του καταλύτη. Κατόπιν η πυρηνόφιλη επίθεση του αλκοξειδίου στο σύμπλεγμα του καρβονυλίου του τριγλυκεριδίου δημιουργεί ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο (2), από το οποίο σχηματίζονται ο αλκυλεστέρας και το αντίστοιχο ανιόν του διγλυκεριδίου (3). Το τελευταίο αποπρωτονιώνει τον καταλύτη επαναφέροντας τον στην ενεργή του μορφή (4) έτσι ώστε να μπορέσει να αντιδράσει με ένα δεύτερο μόριο αλκοόλης, ξεκινώντας ένα νέο καταλυτικό κύκλο.

Τα διγλυκερίδια και τα μονογλυκερίδια μετατρέπονται με τον ίδιο μηχανισμό σε ένα μείγμα αλκυλεστέρων και γλυκερίνης (Schuchardt, et al., 1998).

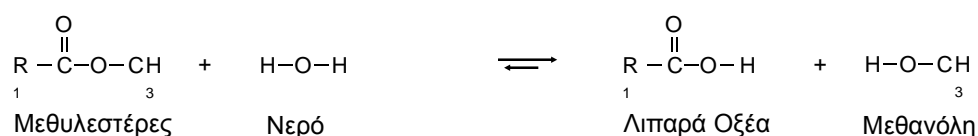


Σχήμα 1-2. Μηχανισμός βασικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης (Schuchardt, et al., 1998)

Καθοριστικός παράγοντας για την ομαλή διεξαγωγή της συγκεκριμένης αντίδρασης είναι η παρουσία στην πρώτη ύλη υγρασίας και ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA). Τα υδροξείδια του καλίου και του νατρίου είναι φτηνότερα από τα αντίστοιχα αλκοξείδια, αλλά λιγότερο ενεργά και με περισσότερα προβλήματα. Στην περίπτωση χρήσης υδροξειδίων ως καταλύτη, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα αντιδρούν σχεδόν ακαριαία με τον βασικό καταλύτη με αποτέλεσμα το σχηματισμό σαπουνιών και νερού.

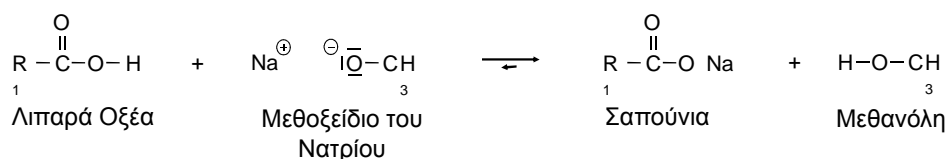


Η ανεπιθύμητη αντίδραση της σαπωνοποίησης μειώνει σημαντικά τις αποδόσεις σε εστέρες (κατανάλωση καταλύτη) ενώ παράλληλα αυξάνει τη δυσκολία στον καθαρισμό του τελικού βιοντίζελ εξαιτίας του σχηματισμού γαλακτωμάτων (Schuchardt, et al., 1998). Επίσης η υγρασία που προϋπήρχε στις πρώτες ύλες αλλά και παράχθηκε κατά την σαπωνοποίηση, υδρολύει τους παραγόμενους εστέρες προς το σχηματισμό λιπαρών οξέων και αλκοόλης σύμφωνα με την αντίδραση.



Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, οι αλυσιδωτές αντιδράσεις υδρόλυσης / σαπωνοποίησης σε έλαια με πάνω από 0.5 - 1.0 % οξύτητα και 500 - 1000 mgkg<sup>-1</sup> υγρασία καθιστούν τη μέθοδο ακατάλληλη για την παραγωγή βιοντίζελ σύμφωνα με τα EN-14214.

Τα αλκοξειδία, όπως το CH<sub>3</sub>ONa στην περίπτωση της μεθανόλυσης, είναι οι πιο ενεργοί καταλύτες, αφού δίνουν πολύ υψηλές αποδόσεις (>99%) σε χρονικό διάστημα μικρότερο από 30 min, ακόμα και όταν χρησιμοποιούνται σε μικρές μοριακές συγκεντρώσεις (0.5 mol%). Παρόλα αυτά, χρειάζονται και αυτά την απουσία νερού. Βέβαια λόγω της παραγωγής μεθανόλης αντί νερού κατά τη σαπωνοποίηση τα καθιστούν ικανά να καταλύσουν με επιτυχία αντιδράσεις με έως και 1 - 1.5 % οξύτητα (χρησιμοποιώντας μεγαλύτερες συγκεντρώσεις).



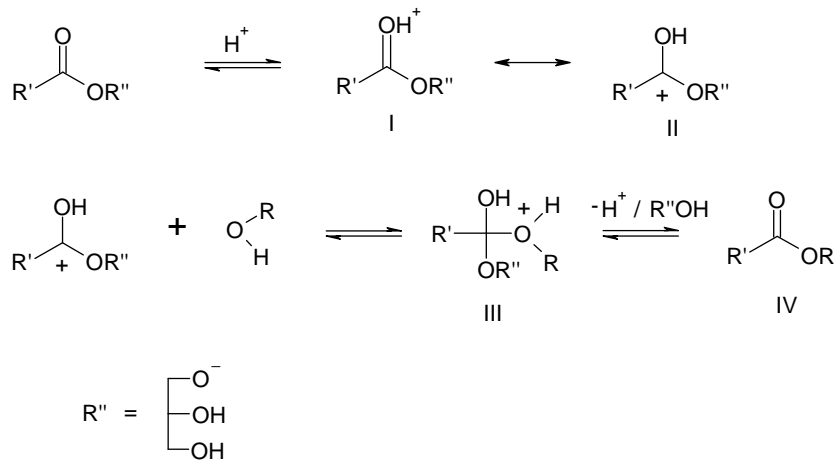
Παρόλα αυτά είναι μια καλή και φτηνή λύση για χρήση ελαφρώς όξινων ελαίων, αφού μπορούν να δώσουν υψηλές μετατροπές με περιεκτικότητα του καταλύτη στο 1 ή 2 mol %.

#### 1.7.1.3 Όξινα καταλυόμενη μετεστεροποίηση

Η διαδικασία της μετεστεροποίησης καταλύεται επίσης από οξέα κατά Brønsted και κυρίως από θειικό και θειώδες οξύ. Αυτού του είδους οι καταλύτες δίνουν πολύ υψηλές αποδόσεις σε αλκυλεστέρες, αλλά οι αντιδράσεις είναι αργές, απαιτούν τυπικά θερμοκρασίες πάνω των 100 °C και χρόνο μεγαλύτερο των 3h για να φτάσουν σε πλήρη μετατροπή. Οι (Pryde, et al., 1984) έδειξαν ότι για τη μεθανόλυση του σογιέλαιου με την παρουσία 1 mol % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και με μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 30:1 molmol<sup>-1</sup> και 65 °C, απαιτούνται 50 h για να επιτευχθεί πλήρης μετατροπή του ελαίου (>99%).

#### Μηχανισμός

Ο μηχανισμός της όξινα καταλυόμενης μετεστεροποίησης των φυτικών ελαίων παρουσιάζεται στο Σχήμα 1-3 για το μόριο του μονογλυκεριδίου. Ωστόσο μπορεί να επεκταθεί και στα διγλυκερίδια και τριγλυκερίδια. Η πρωτονίωση της καρβονυλικής ομάδας του εστέρα δημιουργεί το καρβοκατιόν (II) το οποίο, ύστερα από την πυρηνόφιλη προσθήκη της αλκοόλης, παράγει το τετραεδρικό ενδιάμεσο (III), το οποίο αποβάλλει γλυκερόλη έτσι ώστε να δημιουργηθεί ο νέος εστέρας (IV) και να αναγεννηθεί ο καταλύτης H<sup>+</sup> (Schuchardt, et al., 1998). Σύμφωνα με το μηχανισμό, όταν υπάρχει νερό στο αντιδρών σύστημα, καρβοξυλικά οξέα μπορούν να σχηματιστούν από την αντίδραση του καρβοκατιόντος (II) με το νερό.



Σχήμα 1-3. Μηχανισμός όξινα καταλυόμενης μετεστεροποίησης (R'' : Γλυκερόλη και R' : Ανθρακική αλυσίδα λιπαρού οξέως).

#### 1.7.1.4 Η επίδραση του τύπου της αλκοόλης

Οι αλκοόλες που χρησιμοποιούνται στην όξινη καταλυτική (αλλά και στην βασική καταλυτική) μετεστεροποίηση είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη, η προπανόλη και η βουτανόλη. Η μεθανόλη και η αιθανόλη χρησιμοποιούνται πιο συχνά και στην εργαστηριακή έρευνα και στη βιομηχανία βιοντίζελ (Demibras, 2003), (Loterio, et al., 2005). Το χαμηλό κόστος, αλλά και τα φυσικοχημικά της χαρακτηριστικά (δραστικό και μικρό στερεοχημικά μόριο), καθιστούν τη μεθανόλη την πρώτη επιλογή για την αντίδραση μετεστεροποίησης. Η αιθανόλη, από την άλλη μεριά, προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (γεωργικά προϊόντα) και αποτελεί μια πιο φιλική προς το περιβάλλον αλκοόλη σε σχέση με τη μεθανόλη. Κατά συνέπεια, η αιθανόλη αποτελεί την ιδανική επιλογή για την σύνθεση ενός πλήρως βιολογικού καυσίμου (Demibras, 2003).

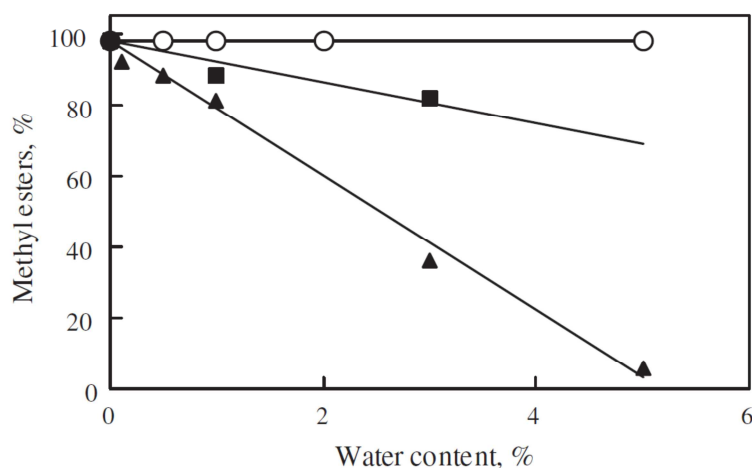
Η χρήση μεγαλύτερου μοριακού βάρους αλκοολών, όπως η βουτανόλη, επιφέρει κάποια ενδιαφέροντα πλεονεκτήματα. Η βουτανόλη έχει μεγαλύτερη διαλυτότητα στην πρώτη ύλη (λίπη και έλαια) σε σχέση με τις μικρότερου μοριακού βάρους αλκοόλες, συμβάλλοντας σε ένα λιγότερο έντονο αρχικό στάδιο μεταφοράς μάζας. Επιπλέον, τα υψηλότερα σημεία ζέσης των μεγαλύτερου μοριακού βάρους αλκοολών επιτρέπουν τη χρήση υψηλότερων θερμοκρασιών διατηρώντας χαμηλές πιέσεις στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, ιδιαίτερα στην όξινη καταλυτική μετεστεροποίηση λόγω των υψηλότερων θερμοκρασιών αντίδρασης. Εντούτοις, μόνο ένας περιορισμένος αριθμός εργασιών έχει εξετάσει πραγματικά το θέμα των χαρακτηριστικών της αλκοόλης. Οι (Nye, et al., 1983) σύγκριναν γραμμικές αλκοόλες από τη μεθανόλη έως τη βουτανόλη για να βρουν την καταλληλότερη για την μετεστεροποίηση των χρησιμοποιημένων λαδιών (τηγανελαιών). Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας 0,1 % κ.β. θειικό οξύ σε διάφορες θερμοκρασίες. Με τη βουτανόλη παρατηρήθηκαν οι υψηλότεροι ρυθμοί αντίδρασης και η μεγαλύτερες μετατροπή, και ακολούθησε η 1-προπανόλη και έπειτα η αιθανόλη. Ακόμα κι αν οι όξινα καταλυόμενες αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν με τη μεθανόλη αποδείχθηκαν οι πιο αργές, το αντίστροφο ίσχυε για τη βασικά καταλυόμενη διεργασία. Αυτά τα αποτελέσματα οδηγούν στο ότι η αρχική διαλυτότητα των αντιδραστηρίων ήταν κρίσιμότερη στην όξινη κατάλυση απ' ότι στην βασική κατάλυση.

#### 1.7.1.5 Επίδραση του νερού

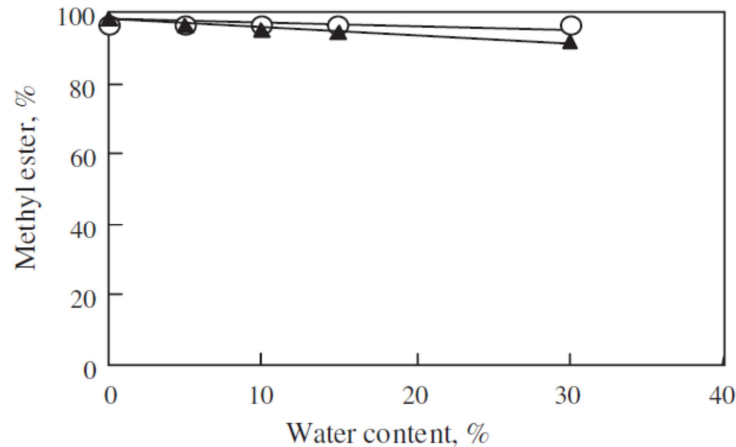
Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, το κόστος παραγωγής του βιοντίζελ μπορεί να μειωθεί με τη χρησιμοποίηση χαμηλού κόστους πρώτων υλών οι οποίες όμως περιέχουν μεγάλες

ποσότητες ελεύθερων λιπαρών οξέων και υγρασίας. Από την άλλη πλευρά η όξινα καταλυόμενη μετατροπή των χαμηλού κόστους πρώτων υλών οδηγεί στο σχηματισμό σημαντικών ποσοτήτων νερού, το οποίο έχει αρνητική επίπτωση στην παραγωγή βιοντίζελ. Η όξινη κατάλυση θεωρείται γενικά πιο ανεκτική στην υγρασία και στα υψηλά επίπεδα οξύτητας στην πρώτη ύλη και, ως εκ τούτου, είναι καταλληλότερη για τα χαμηλής ποιότητας λίπη και έλαια (Sendzikiene, et al., 2004), (Loterio, et al., 2005), (Kusdiana & Saka, 2004). Σε μια προσπάθεια να ποσοτικοποιηθεί η επίδραση του νερού στην παρασκευή βιοντίζελ με καταλύτη θειικό οξύ, οι (Canakci & Van Gerpen, 1999) ερεύνησαν την ευαισθησία των αντιδράσεων σχηματισμού εστέρα στο νερό και στην οξύτητα, που είναι παρόντα στο σογιέλαιο. Η παραγωγή εστέρων επηρεάστηκε και από μια μικρή συγκέντρωση νερού, 0,1 % κ.β., και εμποδίστηκε σχεδόν ολοκληρωτικά όταν η συγκέντρωση νερού έφθασε το 5 % κ.β. Οι παραπάνω καθόρισαν ότι η περιεκτικότητα σε νερό πρέπει να κρατηθεί κάτω από 0,5 % κ.β. για να επιτευχθεί 90% μετατροπή σε εστέρες στις χρησιμοποιηθείσες συνθήκες αντίδρασης. Οι (Kusdiana & Saka, 2004) μελέτησαν την επίδραση του νερού στο σχηματισμό μεθυλεστέρων από την μετεστεροποίηση του ελαίου σιναπόσπορου με μεθανόλη χρησιμοποιώντας διάφορους καταλύτες (Σχήμα 1-4). Οι αντιδράσεις διεξήχθησαν υπό τις ίδιες συνθήκες εκτός από τις ποσότητες καταλυτών οι οποίες ρυθμίστηκαν στο 1.5 % κ.β. NaOH και 3 % κ.β. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και το χρόνο αντίδρασης ο οποίος ήταν 1 h για τις αλκαλικά καταλυόμενες και 48h για τις όξινα καταλυόμενες αντιδράσεις. Από τις παραπάνω μελέτες διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση νερού ήταν κρισιμότερη στην όξινη κατάλυση απ' ότι στην βασική κατάλυση. Στην όξινα καταλυόμενη μετεστεροποίηση, η μετατροπή εστέρα μειώθηκε σε 6 % όταν υπήρχε 5 % κ.β. νερό στο αρχικό μίγμα αντιδραστήριων. Αντίθετα, η αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση επηρεάστηκε μόνο ελαφρώς από την παρουσία νερού, και συγκεκριμένα για μία ισοδύναμη ποσότητα νερού στο αντιδρών μίγμα η μετατροπή εστέρα ήταν περίπου 70 %, το οποίο είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των (Canakci & Van Gerpen, 1999).

Οι (Kusdiana & Saka, 2004) μελέτησαν επίσης και την αντίδραση της εστεροποίησης των ελεύθερων λιπαρών οξέων (Σχήμα 1-5). Όπως αναμενόταν, ο αλκαλικός καταλύτης οδήγησε στην πλήρη σαπωνοποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων αλλά η όξινα καταλυόμενη εστεροποίηση παρουσίασε άριστη ανοχή στο νερό, διατηρώντας μια σχεδόν σταθερή μετατροπή εστέρα σε όλες τις προστιθέμενες ποσότητες νερού.



Σχήμα 1-4. Μετατροπές μεθυλεστέρων συναρτήσει της περιεκτικότητας νερού στην μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων. (o) υπερκρίσιμη μεθανόλη, (■) αλκαλικά καταλυόμενη, (▲) όξινα καταλυόμενη μετεστεροποίηση.



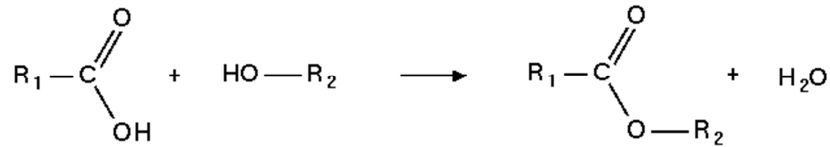
Σχήμα 1-5. Παραγωγή μεθυλεστέρων συναρτήσει της περιεκτικότητας του νερού στην εστεροποίηση του ελαϊκού οξέος. (○) υπερκρίσιμη μεθανόλη, (▲) όξινα καταλυόμενη εστεροποίηση.

Οι (Sridharan & Mathai, 1974) παρατήρησαν ότι η μετεστεροποίηση των μικρής ανθρακικής αλυσίδας εστέρων επιβραδύνθηκε από την παρουσία πολικών ενώσεων. Σύμφωνα με τα συμπεράσματά τους, κατά τη διάρκεια των όξινα καταλυόμενων αντιδράσεων αλκοόλυσης η παρουσία πολικών ενώσεων μείωνε σημαντικά τους ρυθμούς αντίδρασης. Οι παραπάνω απέδωσαν την επιβραδυντική επίδραση στο γεγονός ότι οι πολικές ενώσεις παρεμβαίνουν στην αντίδραση, δεσμεύοντας ιόντα υδρογόνου και εμποδίζοντας τη διαθεσιμότητα αυτών των ιόντων για κατάλυση. Το νερό ως πολική ένωση ενεργεί καθ' αυτόν τον τρόπο στην μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων. Έχοντας υπόψη την ισχυρή συγγένεια που το θειικό οξύ έχει για το νερό, είναι πιθανό ότι το οξύ θα αλληλεπιδράσει εντονότερα με τα μόρια του νερού παρά με τα μόρια της αλκοόλης. Κατά συνέπεια, εάν το νερό είναι παρόν στην πρώτη ύλη ή παράγεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, ο όξινος καταλύτης θα δεσμευτεί κατά προτίμηση στο νερό, οδηγώντας σε έναν αντιστρέψιμο τύπο απενεργοποίησης του καταλύτη (Loterio, et al., 2005).

Επομένως, υπάρχουν δύο πτυχές που επιδρούν στη δυνατότητα πρόσβασης του καταλύτη στα μόρια των τριγλυκεριδίων. Η πρώτη έχει συζητηθεί προηγουμένως και έχει να κάνει με το μακροσκοπικό διαχωρισμό φάσεων, που γίνεται αντιληπτός από το αρχικό ελεγχον στάδιο της μεταφοράς μάζας, το οποίο μπορεί να περιορίζει σοβαρά τον ρυθμό αντίδρασης. Μάλιστα, όταν χρησιμοποιούνται συνδιαλύτες, όπως το τετραϋδροφουράνιο (THF), για να αντιμετωπιστεί στο πρόβλημα της μη αναμιξιμότητας, ο ρυθμός μεθανόλυσης αυξάνεται εντυπωσιακά (Boocock, et al., 1996). Η άλλη λιγότερο εμφανής πτυχή, που φαίνεται να έχει επιπτώσεις στην όξινη κατάλυση, είναι η επίδραση που το νερό έχει στη δραστηριότητα του καταλύτη. Το νερό όχι μόνο μπορεί να δεσμεύσει τα όξινα ιόντα ( $H^+$ ) στο διάλυμα αποτελεσματικότερα από την αλκοόλη (δημιουργώντας μ' αυτόν τρόπο ένα ασθενέστερο οξύ), αλλά καθώς αυξάνεται η συγκέντρωσή του, μπορεί να προκαλέσει τη δημιουργία πλουσιών υδάτινων στοιβάδων γύρω από τα πρωτόνια. Αυτά τα πρόσθετα μόρια του νερού γύρω από τον καταλύτη τον προστατεύουν από τα υδροφοβικά μόρια τριγλυκεριδίων, εμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο την αντίδραση. Αξίζει να σημειωθεί πως η ενυδάτωση του όξινου καταλύτη έχει μια εντονότερη επίδραση στην μετεστεροποίηση απ' ό,τι στην εστεροποίηση, λαμβάνοντας υπόψη τις μεγαλύτερες και πιο υδροφοβικές ενώσεις που εμπλέκονται στην μετεστεροποίηση (τριγλυκερίδια). Αντίθετα οι πολικές καρβοξυλικές ομάδες των ελεύθερων λιπαρών οξέων και η ικανότητά τους να αλληλεπιδρούν μέσω δεσμών υδρογόνου με τα μόρια του νερού διευκολύνουν την αλληλεπίδραση ελεύθερων λιπαρών οξέων - καταλύτη και, συνεπώς, την εστεροποίηση (Loterio, et al., 2005).

### 1.7.2 Εστεροποίηση

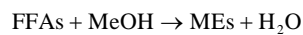
Η διεργασία της μετατροπής των καρβοξυλικών οξέων σε μονοεστέρες υπό την παρουσία οξέως ονομάζεται εστεροποίηση. Η εστεροποίηση, είναι η αντίδραση ενός καρβοξυλικού οξέως με μια αλκοόλη για το σχηματισμό ενός εστέρα και νερού. Στην συγκεκριμένη εστεροποίηση ένα ελεύθερο λιπαρό οξύ αντιδρά με μία αλκοόλη, για την παραγωγή ενός εστέρα λιπαρού οξέος και νερού (Σχήμα 1-6) (Meher, et al., 2006).



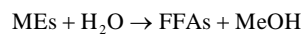
Σχήμα 1-6. Συνοπτικός μηχανισμός αντίδρασης εστεροποίησης

Κατάλληλες αλκοόλες για τη συγκεκριμένη διαδικασία αυτή είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη, η προπανόλη και η βουτανόλη. Κυρίως όμως χρησιμοποιείται η μεθανόλη λόγω του χαμηλού της κόστους και των φυσικών - χημικών της πλεονεκτημάτων έναντι των υπολοίπων. Από την άλλη πλευρά η αιθανόλη λόγω του υγροσκοπικού της χαρακτήρα, άρα και των υψηλών επιπέδων υγρασίας, αποφεύγεται για τέτοιου είδους αντιδράσεις.

Η αντίδραση της εστεροποίησης πραγματοποιείται σε ένα στάδια. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFAs) αντιδρούν με τη μεθανόλη (MeOH) και παράγονται μεθυλεστέρες (MEs) και Νερό (H<sub>2</sub>O).



Στον αντιδραστήρα παράλληλα με την αντίδραση της εστεροποίησης πραγματοποιείται και η αντίδραση της όξινης υδρόλυσης. Το παραγόμενο νερό υπό την παρουσία του οξέως αντιδρά με τους μεθυλεστέρες προς την παραγωγή ελευθέρων λιπαρών οξέων και μεθανόλης.



#### 1.7.2.1 Τάξη αντίδρασης - σταθερά ισορροπίας - σταθερά ρυθμού

Η εστεροποίηση είναι μία αντίδραση δεύτερης τάξης, που σε ισχυρή περίσσεια ενός από τα αντιδρώντα γίνεται πρώτης τάξης. Η εστεροποίηση με αλκοόλες μικρού μοριακού βάρους (μεθανόλη, αιθανόλη, βουτανόλη) είναι μία όξινα καταλυόμενη αντίδραση που εκτός από το καθιερωμένο θειικό οξύ ως καταλύτης μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης το υδροχλωρικό οξύ, οξέα κατά Lewis και όξινες ρητίνες ανταλλαγής ιόντων.

Οι σταθερές ρυθμού για την εστεροποίηση των κορεσμένων ελευθέρων λιπαρών οξέων που κυμαίνονται από το βουτυρικό (C4:0) ως το στεατικό (C18:0) είναι πρακτικά οι ίδιες. Οι σταθερές ρυθμού για την εστεροποίηση των ακόρεστων ελευθέρων λιπαρών οξέων όπως το ελαϊκό (C18:1) και το ερουκικό (C22:1) είναι παρόμοιες και κάπως μικρότερες από το μισό των σταθερών ρυθμού των κορεσμένων (Kocsisova, et al., 2005).

#### 1.7.2.2 Συνθήκες

Οι παράμετροι που επηρεάζουν το ρυθμό της εστεροποίησης είναι η θερμοκρασία αντίδρασης, η μοριακή αναλογία αλκοόλης : ελευθέρων λιπαρών οξέων, ο τύπος και ποσότητα του καταλύτη, το είδος της διεργασίας - ρυθμός ανάδευσης, η σύσταση και καθαρότητα του αντιδρώντος μίγματος. Η αντίδραση



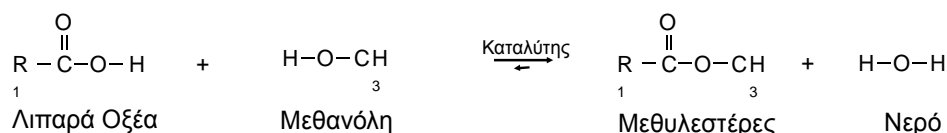
της εστεροποίησης πραγματοποιείται υπό την παρουσία διαφόρων ειδών καταλυτών, και συγκεκριμένα παρουσία οξίνων και ενζυμικών καταλυτών.

Η αναλογία αλκοόλης ελαίου αλλά και η περιεκτικότητα του αντιδρώντος μίγματος σε υγρασία σε είναι δύο από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση της εστεροποίησης. Με βάση τη στοιχειομετρία της η μετεστεροποίηση χρειάζεται ένα (1) μόριο αλκοόλης και ένα μόριο ελεύθερου λιπαρού οξέως για να παραχθεί ένα (1) μόριο εστέρων και ένα (1) μόριο νερού. Αν και η στοιχειομετρική μοριακή αναλογία είναι 1:1 mol/mol<sup>-1</sup> στην πράξη δεν χρησιμοποιείται αυτή η αναλογία αλλά μεγαλύτερη με σκοπό να μετατοπιστεί η ισορροπία και να αυξηθούν έτσι οι αποδόσεις σε εστέρες. Η μοριακή αναλογία που χρησιμοποιείται στην πράξη είναι συνδεδεμένη με τον τύπο του καταλύτη που χρησιμοποιείται. Επίσης στο συγκεκριμένο σημείο θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η αντίδραση της εστεροποίησης είναι ισχυρά αμφίδρομη αντίδραση και επηρεάζεται πολύ από την περιεκτικότητα του αντιδρώντος μίγματος σε υγρασία.

Μία περίσσεια της αλκοόλης ευνοεί το σχηματισμό των προϊόντων. Από την άλλη μεριά, μια υπερβολική περίσσεια αλκοόλης κάνει δαπανηρή τη διεργασία λόγω του κόστους ανάκτησης της μεθανόλης, με αποτέλεσμα η ιδανική αναλογία αλκοόλης : ελαίου πρέπει να προσδιοριστεί εμπειρικά, λαμβάνοντας υπόψη κάθε ξεχωριστή διαδικασία. Η όξινα καταλυόμενη εστεροποίηση χρειάζεται τουλάχιστον από 3:1 mol/mol<sup>-1</sup> έως 30:1 mol/mol<sup>-1</sup> μοριακή αναλογία ανάλογα με τον τύπο του καταλύτη που χρησιμοποιείται κάθε φορά.

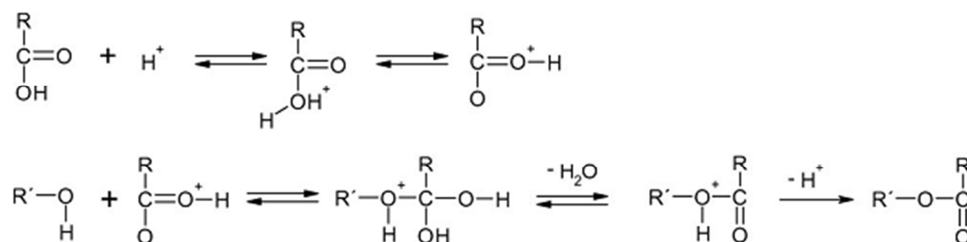
### 1.7.2.3 Όξινα καταλυόμενη εστεροποίηση.

Οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων παράγονται όπως αναφέρθηκε μέσω της διεργασίας της μετεστεροποίησης των φυτικών λαδιών, αλλά και μέσω της εστεροποίησης των ελεύθερων λιπαρών οξέων (οξύτητα). Η αντίδραση της εστεροποίησης όπως και η μετεστεροποίησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μέθοδος παραγωγής μεθυλεστέρων από τα ελεύθερα λιπαρά οξέα με ταυτόχρονη παραγωγή νερού αντί για γλυκερίνη, σύμφωνα με την αντίδραση.



### Μηχανισμός εστεροποίησης

Ο μηχανισμός της εστεροποίησης περιλαμβάνει την προσθήκη ενός πρωτονίου σε ένα οξυγόνο μιας καρβοξυλικής ομάδας που ακολουθείται από μία πυρηνόφιλη αντίδραση του πρωτονιομένου οξέος με μία αλκοόλη με απομάκρυνση ενός μορίου νερού και ενός πρωτονίου (Σχήμα 1-7).



Σχήμα 1-7. Μηχανισμός εστεροποίησης

#### 1.7.2.4 Επίδραση της υδροφοβικότητας του καταλύτη στην αντίδραση εστεροποίησης

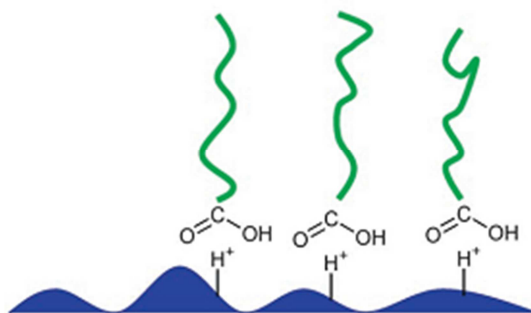
Παρόλο που ο μηχανισμός της ετερογενούς όξινης κατάλυσης της αντίδρασης εστεροποίησης φαίνεται να είναι παρόμοιος με αυτών της ομογενούς, υπάρχει μεγάλη εξάρτηση της υδροφοβικότητας του στερεού καταλύτη με την δραστηριότητά του. Τρεις περιπτώσεις θα μπορούσε να ξεχωρίσει κάποιος:

- A.** αν υπάρχει μια απομονωμένη υδρόφιλη θέση ανάμεσα σε πλειάδα υδροφοβικών, είναι πιθανόν ότι η υδρόφοβη ουρά του οξέος θα ροφηθεί παράλληλα στην υδρόφοβη επιφάνεια.



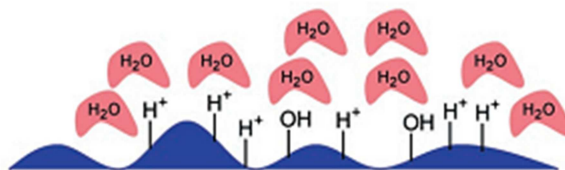
**A** - υδρόφοβη επιφάνεια με μια απομονωμένη υδρόφιλη θέση

- B.** αν υπάρχουν μερικές υδρόφιλες περιοχές σε μια υδρόφοβη «γειτονιά» τα μόρια του ελεύθερου λιπαρού οξέος θα ροφηθούν κάθετα στη επιφάνεια.



**B** - υδρόφοβη επιφάνεια με γειτονικές υδρόφιλες θέσης

- C.** αν υπάρχει πληθώρα υδρόφιλων περιοχών το παράγωγο της αντίδρασης εστεροποίησης νερό θα ροφηθεί στην επιφάνεια με αποτέλεσμα να απενεργοποιήσει τον καταλύτη.



**C** - υδρόφοβη επιφάνεια με πλειάδα υδρόφιλων θέσεων

Το δυναμικό διαχωρισμού των φάσεων μεταξύ μια υδατικής και μια λιπώδους φάσης μπορεί να έχει σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη της αντίδρασης. Στην ομογενή κατάλυση ο καταλύτης μεταφέρεται στην υδατική φάση χάνοντας την δραστηριότητά του καθώς δεν έρχεται σε επαφή με τα ελεύθερα λιπαρά οξέα. Κάποιοι ετερογενείς καταλύτες μπορεί να έχουν τέτοια παρόμοια συμπεριφορά εάν διαθέτουν πάρα πολλές υδρόφιλες θέσεις ανά επιφάνεια.

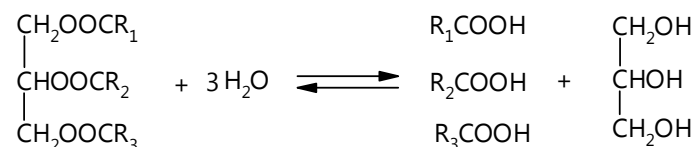
Όσον αφορά τους ζεόλιθους η υδροφοβικότητα και η οξύτητα εξαρτώνται και οι δύο από την αναλογία  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ . Οι ζεόλιθοι περιέχουν πυρίτιο, αλουμίνιο και οξυγόνο στη δομή τους και κατιόντα νερού ή και άλλα μόρια στους πόρους τους. Η αναλογία  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καθοριστεί η υδροφοβικότητα και η οξύτητα. Η οξύτητα μειώνεται αυξανόμενης της αναλογίας και η

υδροφοβικότητα αυξάνεται αυξανόμενης της αναλογίας. Είναι προφανές λοιπόν ότι χρειάζεται τέτοια αναλογία ώστε κανένα από τα δύο φαινόμενα να μην είναι πολύ ισχυρό. Καθώς μεγάλη αναλογία συνεπάγεται μικρή οξύτητα δηλαδή κακή δραστηριότητα αλλά παράλληλα μικρή αναλογία συνεπάγεται μεγάλη υδροφοβικότητα .

Οι υπερόξινες καταλυτικές ρητίνες τύπου Amberlyst και Nafion έχουν μεγάλους και καθόλου πόρους αντίστοιχα. Η υδροφοβικότητα σε αυτή την περίπτωση οφείλεται στις αλυσίδες πολυμερισμού των ρητινών εναλλαγής ιόντων που έχουν μεγάλη συγγένεια με τις ουρές των λιπαρών οξέων και τις αλκοόλες. Εκτός αυτού οι σουλφονικές ομάδες οξέων που παρεμβάλλονται στις χημικές αλυσίδες είναι ισχυρά οξέα σε σύγκριση με τις υδροξυομάδες που υπάρχουν στους ζεόλιθους και στα μεταλλικά οξειδία. Αυτό κάνει της ρητίνες πολύ καλούς καταλύτες για την εστεροποίηση, στερούν όμως ως προς την αντοχή στη θερμοκρασία (Kiss, et al., 2006).

### 1.7.3 Υδρόλυση ελαίων και λιπών

Τα λιπαρά οξέα καθώς και οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων αποτελούν ίσως τα σημαντικότερα προϊόντα της βιομηχανίας ελαιοχημικών. Τα λιπαρά οξέα χρησιμοποιούνται κατά κόρων όπως πρώτη ύλη για την παραγωγή σαπουνιών, για το σχηματισμό μέσης ανθρακικής αλυσίδας τριγλυκεριδίων, πολυολεστέρων και λοιπών ενώσεων. Τα φυτικά έλαια και ζωικά λίπη, μπορούν να υδρολυθούν ή να διασπαστούν στα περιεχόμενα λιπαρά οξέα που και τη γλυκερίνη - Fat Splitting. Η αντίδραση περιγράφεται από την ακόλουθη αντίδραση:



Η διάσπαση των ελαίων και λιπών σε ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι ουσιαστικά μια ομογενής αντίδραση που ολοκληρώνεται σε τρία στάδια. Αρχικά τα τριγλυκερίδια αντιδρούν προς σχηματισμό διγλυκεριδίων και ελεύθερων λιπαρών οξέων, στη συνέχεια τα διγλυκερίδια προς μονογλυκερίδια και λιπαρά οξέα και τέλος τα μονογλυκερίδια προς γλυκερίνη και λιπαρά οξέα. Οι αντιδράσεις του κάθε σταδίου είναι ισχυρά αμφίδρομες επομένως μία τυπική διάσπαση έχει ως αποτέλεσμα ένα μίγμα λιπαρών οξέων, γλυκερίνης, μονογλυκεριδίων, διγλυκεριδίων και τριγλυκεριδίων (Patil, et al., 1988) (Sturzenegger & Sturm, 1951).

Κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου, δηλαδή τη διάσπαση των τριγλυκεριδίων, η αντίδραση προχωρά αργά, αυτό οφείλεται στη χαμηλή διαλυτότητα του νερού στην ελαιώδη φάση. Στο δεύτερο στάδιο, δηλαδή τη διάσπαση των διγλυκεριδίων, η αντίδραση προχωρά αρκετά γρήγορα που οφείλεται στη μεγαλύτερη διαλυτότητα του νερού στα λιπαρά οξέα που έχουν σχηματιστεί (Ackelsberg, 1958). Η τελική φάση χαρακτηρίζεται από μία αργή αντίδραση μιας και τα λιπαρά οξέα που παράγονται καθώς και το παραπροϊόν η γλυκερίνη φτάνουν σε συνθήκες χημικής ισορροπίας. Στο σημείο της ισορροπίας, οι ρυθμοί υδρόλυσης και επανα-εστεροποίησης, re-esterification είναι ίσοι.

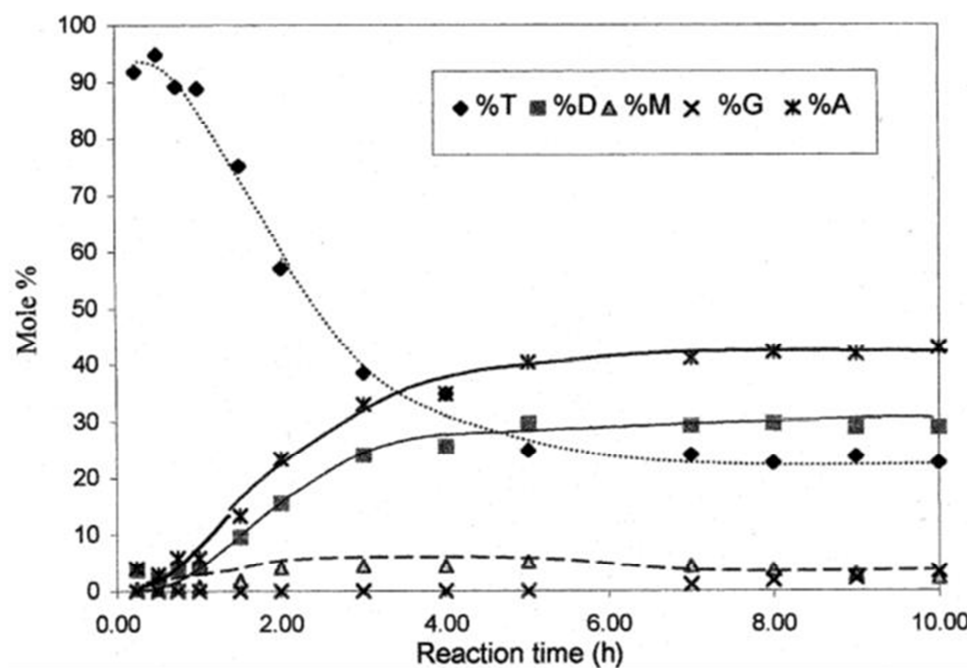
Για την πλήρη ολοκλήρωση της αντίδρασης, το υποπροϊόν της αντίδρασης, δηλαδή η γλυκερίνη, θα πρέπει να απομακρύνεται συνεχώς από το σύστημα. Η αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης επιταχύνει την αντίδραση λόγω της αυξανόμενης διαλυτότητας του νερού στη φάση του ελαίου καθώς και στην υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησής της. Μια αύξηση στη θερμοκρασία από 150 °C σε 220 °C αυξάνει τη διαλυτότητα νερού από δύο - τρεις φορές. Η παρουσία μικρών ποσοτήτων ανόργανων οξέων, όπως το θειικό οξύ ή ορισμένων οξειδίων μετάλλων, όπως για παράδειγμα τα οξειδία του ψευδάργυρου ή του μαγνησίου, επιταχύνουν την αντίδραση της διάσπασης (Shahidi, 2005).

### 1.7.3.1 Μέθοδοι διάσπασης

Υπάρχουν τουλάχιστον τέσσερις γνωστές μεθόδους διάσπασης των τριγλυκεριδίων των ελαίων.

- Η μέθοδος Twitchell (Twitchell, 1897) η οποία κάνει χρήση του αντιδραστήριου Twitchell και θειικού οξέως για την κατάλυση της αντίδρασης της υδρόλυσης. Το αντιδραστήριο είναι ένα μίγμα σουλφοποιημένου (sulfonated) ελαϊκού ή άλλο λιπαρού οξέως και ναφθαλίνης (naphthalene). Η αντίδραση πραγματοποιείται, σε ανθεκτικό στα οξέα δοχείο με 50 / 50 μαζική αναλογία ελαίου νερό, υπό την παρουσία 1-2% θειικού οξέος, και 0,75-1,25% αντιδραστήριου Twitchell, σε ατμοσφαιρική πίεση υπό τη συνεχή διαβίβαση ζωντανού ατμού για χρονικό διάστημα 36 - 48 h. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται συνήθως δύο έως τέσσερις φορές, απομακρύνοντας τη γλυκερίνη σε κάθε στάδιο για την μετατόπιση της ισορροπίας.
- Η μέθοδος σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα (Shahidi, 2005), μικρής διαμέτρου 1.220 - 1.829 mm και μεγάλου ύψους 6-12 m, κατά την οποία χρησιμοποιείται συνήθως ως καταλύτες, οξείδια ψευδαργύρου, μαγνησίου και ασβεστίου σε μικρό ποσοστό 2-4%. Κατά τη λειτουργία, το αυτόκλειστο, γεμίζει με το λάδι και το νερό σε αναλογία 50/50 και τον καταλύτη. Στη συνέχεια και εφόσον ο αντιδραστήρας σφραγίσει διοχετεύεται ατμός από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα έως την αύξηση της πίεσης στα 1.135 kPa και στη συνέχεια συνεχίζεται η διαβίβαση ατμού από τον πυθμένα και η εξαγωγή από την οροφή ώστε να διατηρηθεί η επιθυμητή ανάδευση και πίεση λειτουργίας. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο επιτυγχάνεται άνω του 95% μετατροπή μετά από 6-10 h αντίδραση.
- Η συνεχής αντιρροή μέθοδος υψηλής πίεσης (Lurgi AG, Technical brochure no. 197e/3.91/30), γνωστή και ως η διαδικασία Colgate-Emery (Barnebey & Brown, 1948), είναι η πιο αποτελεσματική από τις τρέχουσες μεθόδους υδρόλυσης. Η υψηλή θερμοκρασία και η πίεση που χρησιμοποιούνται επιτρέπουν μικρό χρόνο αντίδρασης. Η πλήρης αντιρροή του ελαίου και του νερού επιφέρουν ένα εξαιρετικά υψηλό βαθμό διάσπασης, χωρίς την ανάγκη χρήσης καταλύτη. Ο αντιδραστήρας και σε αυτήν τη περίπτωση έχει μικρή διάμετρο 508 - 1.220 mm και μεγάλο ύψος 18 - 25 m και είναι σχεδιασμένος για πίεση λειτουργίας τα 5.000 kPa ώστε σε αυτήν την πίεση να αυξηθεί η διαλυτότητα του νερού στο λάδι. Κατά τη διαδικασία το λάδι εισέρχεται από τον πυθμένα και το νερό εισάγεται κατά αντιρροή κοντά στην κορυφή, σε αναλογία 40 - 50% της μαζικής παροχής του ελαίου. Η σχετικά υψηλή θερμοκρασία διάσπασης (250 - 260 °C) εξασφαλίζει επαρκή διάλυση της υδατικής στοιβάδας στο λάδι, έτσι ώστε να μην απαιτείται μηχανική ανάδευση. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο πάνω από 99% μετατροπή μπορεί να επιτευχθεί σε μόλις 2-3 h.
- Η Ενζυματική μέθοδος διάσπασης. Τα έλαια μπορούν να υδρολυθούν επίσης υπό την παρουσία ενζύμων. Η συγκεκριμένη μέθοδος διάσπασης μέσω της χρήσης λιπολυτικών ενζύμων είχαν διενεργηθεί σε πειραματικές δοκιμές. Ωστόσο, προς το παρόν, η συγκεκριμένη διαδικασία είναι αμφίβολης σημασίας λόγω του υψηλού κόστους του και του μεγάλου χρόνου αντίδρασης. Η Ενζυματική διάσπαση των λιπών και ελαίων από τις λιπάσες *Candida Rugosa*, *Aspergillus niger* και *Rhizopus arrhizus* είχε μελετηθεί σε εύρος θερμοκρασίας από 26 - 46 °C για χρόνο αντίδρασης 48 - 72 h με περίπου 98 % μετατροπή (Linfield, et al., 1984). Υπάρχουν όμως ακόμη και σήμερα σοβαρά προβλήματα που θα πρέπει να λυθούν στην περαιτέρω ανάπτυξη της διαδικασίας πριν η συγκεκριμένη μέθοδος γίνει εμπορικά βιώσιμη και εφικτή.

Σύμφωνα με τους (Yow & Liew, 1999) η διεργασία της διάσπασης μπορεί να πραγματοποιηθεί από παρουσία στερεών όξινων καταλυτών. Οι τελευταίοι προχώρησαν στην υδρόλυση φοινικέλαιου (Palm oil) στο θερμοκρασιακό εύρος από 130 - 160 °C με τη χρήση όξινων καταλυτικών ρητινών όπως οι Purolite CT-110, CT-151, CT-165 και CT-175. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε τρίλαιμη κωνική φιάλη με τη συνεχή διαβίβαση ζωντανού ατμού στο εσωτερικό του ελαίου διαδικασία παρόμοια με τη μέθοδο Twitchell η οποία κάνει τη χρήση θειικού οξέως. Μετά το πέρας 14 h επιτεύχθηκε μετατροπή της τάξης 70%.



Διάγραμμα 1-2. Μεταβολές συγκέντρωσης σε ετερογενώς καταλυόμενη υδρόλυση τριγλυκεριδίων Τριγλυκερίδια (T), διγλυκερίδια (D), μονογλυκερίδια (M), ελεύθερα λιπαρά οξέα (A) και γλυκερίνη (G). Καταλύτης CT-165 (polystyrene sulfonic acid cation-exchanged resin; Purolite International Ltd., Pontyclun, United Kingdom) στους 155 °C.

#### 1.7.4 Θερμική - μη καταλυτική μετεστεροποίηση

Τα τελευταία έτη εκτός από την αλκαλική και όξινη μετεστεροποίηση έχουν αρχίσει να μελετούνται και να αναπτύσσονται και νέες μέθοδοι μετεστεροποίησης. Μία από αυτές είναι και η θερμική μέθοδος μετεστεροποίησης. Η θερμική μέθοδος πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (>180°C) και πίεση (>30 bar) απουσία καταλύτη (Diasakou, et al., 1998). Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι το γεγονός στα τελικά προϊόντα, βιοντίζελ και γλυκερίνη, δεν υπάρχουν επιμολύνσεις καταλύτη. Η γλυκερίνη που λαμβάνεται είναι απολύτως άχρωμη και διαυγής, σε αντίθεση με τη γλυκερίνη των κλασικών μεθόδων που το χρώμα της είναι σκούρο καφέ. Τα μειονεκτήματα της θερμικής, μη καταλυτικής μεθόδου είναι οι χαμηλοί ρυθμοί αντίδρασης, καθώς και οι απαιτούμενες υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις για τη διεξαγωγή της αντίδρασης.

Μια παραλλαγή της θερμικής μετεστεροποίησης είναι η αντίδραση με υπερκρίσιμη μεθανόλη. Η υπερκρίσιμη κατάσταση της μεθανόλης επιτυγχάνει εξαιρετικά επίπεδα διαλυτότητας της μεθανόλης στο λάδι, διαμορφώνοντας ενιαία φάση αντίδρασης (Kusdiana & Saka, 2001). Έτσι, η ολοκλήρωση της αντίδρασης γίνεται μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα, πολύ μικρότερο από το απαιτούμενο για την αντίδραση σε διφασικό σύστημα. Παράλληλα, λόγω της μη καταλυτικής διαδικασίας, ο καθαρισμός των

προϊόντων μετά την μετεστεροποίηση είναι φιλικός προς το περιβάλλον σε σύγκριση με τη συμβατική μέθοδο. Μειονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι υψηλές οι πιέσεις που αναπτύσσονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Η μέθοδος της υπερκρίσιμης μεθανόλης, σύμφωνα με τους (Saka & Dadan, 2001), προσφέρει μια πιθανότητα χαμηλού κόστους, με πολύ απλή τεχνολογία για την παραγωγή εναλλακτικού καυσίμου βιοντίζελ.

#### 1.7.5 Ετερογενής κατάλυση αντιδράσεων εστεροποίησης και μετεστεροποίησης

Στην περιοχή της ετερογενούς κατάλυσης έχουν γίνει σημαντικά βήματα από ινστιτούτα και ερευνητές. Κύριος στόχος των προσπαθειών είναι η δημιουργία ενός καταλυτικού συστήματος το οποίο θα λειτουργεί σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, θα έχει ικανοποιητικούς χρόνους αντίδρασης αλλά το κυριότερο θα μπορεί να διαχειριστεί λίπη και έλαια χαμηλής ποιότητας, με υψηλά επίπεδα οξύτητας και υγρασίας. Το μεγάλο ενδιαφέρον ξεκίνησε με τη χρήση του καταλύτη Amberlyst της Rohm & Hass (Coteron, et al., 1997) ο οποίος παρουσίασε πολύ καλά αποτελέσματα στην μετατροπή των λιπαρών οξέων και τριγλυκεριδίων σε βιοντίζελ στην θερμοκρασία των 65 - 75 °C . Η ιδέα όμως μετά μερικά χρόνια εγκαταλείφθηκε λόγω της δυσκολία στο να επιτευχθεί απόδοση σε εστέρες πάνω από το 80-90%.

Ως στερεοί καταλύτες έχουν προταθεί διάφορα συστήματα υποστηριγμένων και μη μετάλλων. Μεταξύ των πλέον δημοφιλών στερεών καταλυτών είναι και ζεολιθικά συστήματα (Suppes, et al., 2004). Οι πρώτες ύλες που έχουν δοκιμασθεί είναι τόσο ραφιναρισμένα έλαια όσο και όξινα έλαια για την ταυτόχρονη εξουδετέρωση των λιπαρών οξέων. Στον Πίνακα 1-3 παρουσιάζονται οι αποδόσεις διαφόρων συστημάτων όταν αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες ενός αντιδρώντος μίγματος σογιέλαιου με συγκέντρωση ελευθέρων λιπαρών οξέων ~ 2.6 % κ.β. και μεθανόλης.

Πίνακας 1-3. Μετατροπή Σογιέλαιου με τη χρήση διαφόρων καταλυτών στους 120 °C για 24 ώρες.

Καταλύτης	Μεθυλεστέρες (wt.%)
Χωρίς καταλύτη	0.13
CaCO <sub>3</sub>	1.7
ZnCO <sub>3</sub>	9.3
Νικέλιο	53
Παλλάδιο	29
ZnO	80
Χυτοσίδηρος	3.1
Ανοξειδωτο ασάλι	3.9
KX <sup>a</sup>	11
(Cs,K) X <sup>a</sup>	9
Cs-ETS10 <sup>a</sup>	18.2
K-ETS10 <sup>a</sup>	11.5
(Cs,K)ETS10 <sup>a</sup>	15
ETS-10 <sup>b</sup>	94.6
K-ETS10 <sup>b</sup>	93.5
Cs-ETS10 <sup>b</sup>	85.5
(Cs,K)ETS10 <sup>b</sup>	83.9
1 (NaOx/NaX) <sup>b</sup>	72.4
3 (NaOx/NaX) <sup>b</sup>	93.2

<sup>a</sup> Ζεόλιθοι χωρίς προ-επεξεργασία.

<sup>b</sup> Ζεόλιθοι που έχουν υποστεί θερμική προ-επεξεργασία στους 500 °C

Από τη συγκεκριμένη μελέτη προκύπτει ότι το νικέλιο παρουσίασε ιδιαίτερα υψηλή δραστηριότητα, άρα θα μπορούσε να είναι αποτελεσματικός καταλύτης για την αλκοόλυση. Το οξειδίο και το ανθρακικό άλας του ψευδάργυρου ήταν επίσης αποτελεσματικά. Εντούτοις, η τάση αυτών για διάλυση, ειδικά παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων ελευθέρων λιπαρών οξέων, μειώνει τις δυνατότητές τους. Οι μισοί από τους ζεόλιθους που μελετήθηκαν και δεν είχαν υποστεί κάποια προ-επεξεργασία παρά τις υψηλότερες ενεργές επιφάνειες που κατείχαν, δεν ήταν τόσο αποτελεσματικοί όσο το νικέλιο και το

παλλάδιο. Σε αντίθεση οι αντιδράσεις με ζεόλιθους που υπέστησαν προ-επεξεργασία στους 500 °C για 4h παρουσίασαν αυξημένη δραστηριότητα.

#### 1.7.6 Ενζυμική εστεροποίηση και μετεστεροποίηση

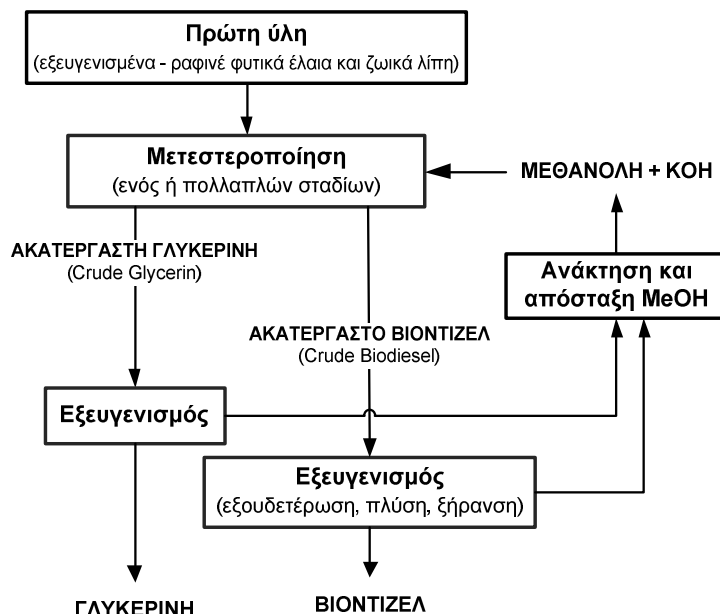
Τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να αναπτύσσεται και η μέθοδος της εστεροποίησης και μετεστεροποίησης των ελαίων με τη χρήση ενζύμων ως βιοκαταλύτες. Οι βιο-καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην μετεστεροποίησης ελαίων είναι λιπάσες όπως οι *Candida antarctica*, *M.miehei*, *Rhizopus*, *P.ceracia*, *Fusarium* κ.λπ. Οι λιπάσες μπορούν να καταλύσουν την μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων είτε σε υδατικά είτε σε μη υδατικά συστήματα. Χρησιμοποιούνται σε μικρές θερμοκρασίες (30 - 40 °C) και μικρές αναλογίας μεθανόλης ελαίου (1-1.5:1 mol/mol<sup>1</sup>) μικρότερες της στοιχειομετρίας της αντίδρασης. Μεγαλύτερες θερμοκρασίες και μοριακές αναλογίες παρεμποδίζουν την πραγματοποίηση της αντίδρασης, λόγω μη αναστρέψιμης απενεργοποίηση του ενζύμου. Οι μετατροπές που μπορούν να επιτευχθούν με τις λιπάσες είναι αξιόλογες χαρακτηριστικό που τους προσδίδει εξαιρετικό ενδιαφέρον. Επειδή συνήθως η αντίδραση γίνεται σε αναλογία αλκοόλης / ελαίου 1:1 έτσι ώστε να μη γίνει απενεργοποίηση του ενζύμου, η αντίδραση πραγματοποιείται σε τρία στάδια. Σε κάθε ένα από αυτά προστίθεται 1:1 αλκοόλη και αφού καταναλωθεί όλη αυτή η ποσότητα γίνεται εν συνεχεία η δεύτερη και η τρίτη προσθήκη με αποτέλεσμα την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Ένα πλεονέκτημα της ενζυμικής κατάλυσης είναι η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του ενζύμου. Έτσι το ένζυμο που έχει χρησιμοποιηθεί υπό τις παραπάνω συνθήκες, μπορεί να δώσει >95% μετατροπή ακόμα και μετά από 50 επαναχρησιμοποιήσεις (Fukuda, et al., 2001). Το πιο σημαντικό μειονέκτημα είναι η τιμή των ενζύμων η οποία μερικές φορές φτάνει σε υπερβολικά ύψη καθώς επίσης και η απαίτηση χρήσης επεξεργασμένων ελαίων για την αποφυγή αποδραστικοποίησης των βιοκαταλυτών. Στον Πίνακα 1-4 γίνεται μια σύγκριση της βασικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης με την ενζυμικά καταλυόμενη.

Πίνακας 1-4. Σύγκριση αλκαλικής-κατάλυσης και κατάλυσης με λιπάσες

Παράμετροι	Αλκαλική κατάλυση	Ενζυμική κατάλυση
Θερμοκρασία αντίδρασης	60-70 οC	30-40 οC
Ελεύθερα λιπαρά οξέα	Σχηματισμός σαπώνων	Σχηματισμός μεθυλεστέρων
Νερό	Επηρεάζει τη αντίδραση	Καμιά επίδραση
Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρα	Φυσιολογική	Υψηλή
Ανάκτηση γλυκερίνης	Δύσκολη	Εύκολη
Καθαρισμός μεθυλεστέρων	Επανελημμένα πλυσίματα	Κανένας
Κόστος παραγωγής καταλύτη	Χαμηλό	Εξαιρετικά υψηλό

#### 1.7.7 Συμβατική βιομηχανική τεχνολογία μετεστεροποίησης και εστεροποίησης

Η συμβατική τεχνολογία παραγωγής βιοντίζελ όπως αναφέρθηκε και στις προηγούμενες παραγράφους βασίζεται στην μετεστεροποίηση με τη χρήση ομογενούς βασικού καταλύτη (π.χ. KOH, NaOH, CH<sub>3</sub>ONa). Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρατίθεται απλοποιημένο διάγραμμα ροής της συμβατικής τεχνολογίας παραγωγής βιοντίζελ από εξευγενισμένα (ραφινέ) λίπη και έλαια (Σχήμα 1-8). Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο η πρώτη ύλη, η οποία είναι απαλλαγμένη από οξύτητα και υγρασία, οδηγείται για αντίδραση στους 55 - 60 °C σε αντιδραστήρα ή αντιδραστήρες μετεστεροποίησης υπό την παρουσία του καταλύτη και της μεθανόλης. Η αντίδραση μπορεί να γίνει σε ένα στάδιο, δηλαδή προσθήκη όλης της μεθανόλης και του καταλύτη απευθείας, ή σε τμηματική προσθήκη της μεθανόλης και του καταλύτη σε δύο ή τρία στάδια, σε έναν ή πολλούς εν σειρά αντιδραστήρες.

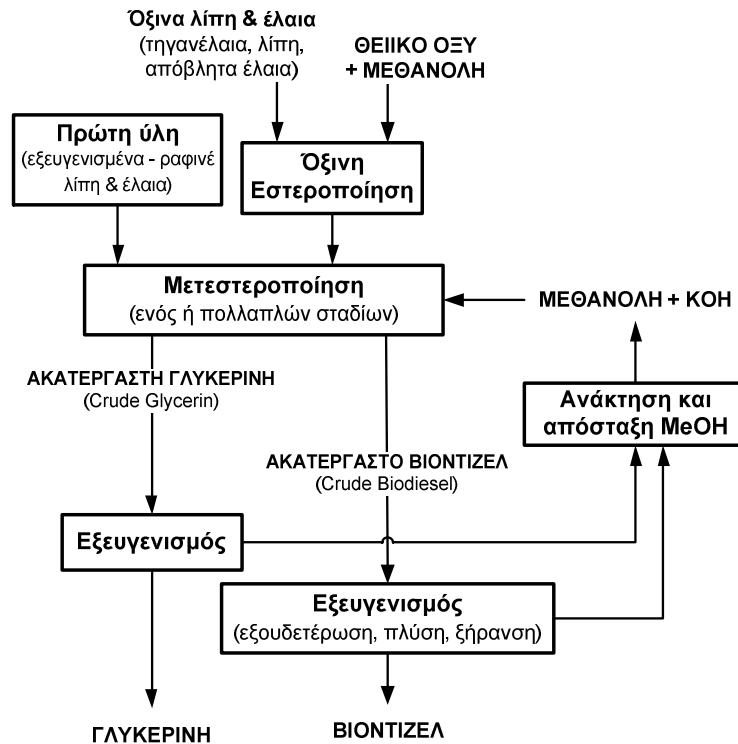


Σχήμα 1-8. Μεθοδολογικό διάγραμμα ροής διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από εξευγενισμένα έλαια

Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης λαμβάνονται δύο βαρυντικά διαχωρίσιμα κλάσματα. Το βαρύ κλάσμα της ακατέργαστης γλυκερίνης και το κλάσμα των μεθυλεστέρων. Τα συγκεκριμένα κλάσματα περιέχουν την περίσσεια της μεθανόλης, τα υπολείμματα του καταλύτη καθώς επίσης και υπολείμματα σαπώνων που έχουν σχηματιστεί. Για τον εξευγενισμό της στοιβάδας του βιοντίζελ ακολουθούνται τα στάδια εξουδετέρωσης του βασικού καταλύτη με οξύ, απομάκρυνσης της περίσσειας της μεθανόλης με εξάτμιση, πλύσης με νερό για την απομάκρυνση των τελευταίων ιχνών επιμολύνσεων και στο τέλος το στάδιο ξήρανσης για την απομάκρυνση της υγρασίας. Στη στοιβάδα της γλυκερίνης ο αρχικός εξευγενισμός πραγματοποιείται με την οξίνιση με πυκνό οξύ (διάσπαση σαπώνων), την εξάτμιση της περίσσειας της μεθανόλης και τέλος το διαχωρισμό σε τεχνική γλυκερίνη και λιπαρά οξέα. Από όλη τη διεργασία εξευγενισμού ανακτάται μεθανόλη. Η μεθανόλη αποστάζεται σε καθαρότητα τουλάχιστον 99% και επιστρέφει στην παραγωγική διαδικασία για επαναχρησιμοποίηση.

Στην περίπτωση χρήσης όξινων ελαίων και λιπών σύμφωνα με τη συμβατική τεχνολογία απαιτείται η προεργασία με τη χρήση οξίνου καταλύτη όπως το  $H_2SO_4$ . Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει ήδη σχεδόν απαλειφθεί λόγω της δυσκολίας διαχείρισης του πυκνού οξέως καθώς επίσης και των στις επιμολύνσεων που προκαλεί το  $H_2SO_4$  στο τελικό βιοκαύσιμο, δημιουργία ενώσεων του θείου οι οποίες δύσκολα απομακρύνονται με νερό, με αποτέλεσμα την παραγωγή βιοντίζελ με υψηλή (>10 ppm) περιεκτικότητα σε θείο. Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 1-9) παρουσιάζεται η τροποποίηση της κλασικής μεθόδου με στάδιο προ-επεξεργασίας με  $H_2SO_4$ .





Σχήμα 1-9. Μεθοδολογικό διάγραμμα ροής διεργασίας παραγωγής βιοντίζελ από όξινα έλαια με προεπεξεργασία εστεροποίησης ελεύθερων λιπαρών οξέων με θειικό οξύ.

### 1.8 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Η πρώτη ύλη αποτελεί ένα σημαντικό κεφάλαιο στην παραγωγή του βιοντίζελ αφού εκτιμάται πως υπερβαίνει το 60 - 70% του συνολικού κόστους παραγωγής του βιοκαυσίμου. Παγκοσμίως, υπάρχουν περισσότερα από 280 είδη φυτών με μικρή ή μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε λάδι των σπόρων, των βολβών ή των ριζών τους. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι αποδόσεις σε σπόρο και η περιεκτικότητα σε λάδι διαφόρων ελαιούχων φυτών (Bassam, 2010).

Πίνακας 1-5. Παραγωγικότητα διαφόρων φυτών σε λάδι

Διεθνής ονομασία	Ελληνική ονομασία	Απόδοση σε σπόρο (t/ha)	Περιεκτικότητα σε λάδι (%)	Απόδοση σε λάδι (t/ha)
Coconut palm	Καρύδα	4.17	36	1.5
Cotton	Βαμβάκι	1.2	15 - 25	0.29
Flax, linseed	Λινάρι	1.8	30 - 48	0.70
Hemp	Κάναβη	0.5 - 2.0	28 - 35	0.14 - 0.7
Oil palm	Φοινικέλαιο	30	26	7.8
Olive	Ελιά	1.0 - 12.5	40	0.4 - 5.0
Rapeseed	Ελαιοκράμβη	2.0 - 3.5	30 - 50	1.26
Safflower	Ατρακτυλίδα	1.8	18 - 50	0.63
Sesame	Σουσάμι	0.5	50 - 60	0.25
Soybean	Σόγια	2.1	18 - 24	0.38
Sunflower	Ηλίανθος	2.5 - 3.2	35 - 52	0.88 - 1.67
White mustard	Σπ. μουστάρδας	1.5 - 2.5	22 - 42	0.64

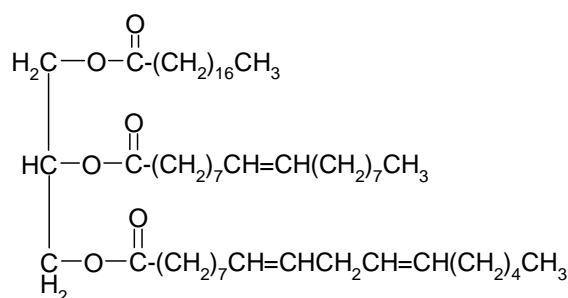
Άλλα πολλά υποσχόμενα φυτικά έλαια είναι το λάδι της *Jatropha curcas* με πολύ μεγάλη διάδοση στις Ινδίες, Μεξικό και άλλες θερμές ξερικές περιοχές καθώς και το λάδι των σπόρων της Αγριαγκινάρας (*Cynara Cridunculus*).

Επίσης, μεγάλο ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί στην καλλιέργεια μικροφυκών (algae) για την παραγωγή ελαίων με στόχο το βιοντίζελ. Η καλλιέργεια μικροφυκών υπόσχεται εξαιρετικές αποδόσεις της τάξης των 1600 - 1700 λίτρων ελαίου το στρέμμα ανά έτος βασιζόμενοι σε πραγματικές καλλιέργειες σε ανοιχτές δεξαμενές. Θεωρητικά σε ιδανικές συνθήκες και με τη χρήση φωτοβιοαντιδραστήρων η παραγωγή μπορεί να ανέβει στα 4.600 - 17.000 λίτρα ελαίου το στρέμμα ανά έτος.

#### 1.8.1 Χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των φυτικών ελαίων και λιπαρών οξέων

Ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ έχει δοκιμαστεί μία πολύ μεγάλη ποικιλία φυτικών ελαίων προερχόμενων από διάφορους ελαιούχους σπόρους. Από τα έλαια αυτά μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν αυτά που παράγονται σε μεγάλες ποσότητες και έχουν σχετικά μικρό κόστος, όπως το κραμβέλαιο, το σογιέλαιο, το ηλιέλαιο, το φοινικέλαιο και το βαμβακέλαιο. Η διαθεσιμότητα και το κόστος κάθε ενός από τα παραπάνω έλαια εξαρτάται από την καλλιέργεια των αντίστοιχων ελαιούχων σπόρων, κάτι που προφανώς επηρεάζεται από τις επικρατούσες κλιματολογικές συνθήκες, αλλά και την αγροτική πολιτική κάθε χώρας. Έτσι, το σογιέλαιο παράγεται σε αρκετά μεγάλες ποσότητες στις ΗΠΑ, το κραμβέλαιο και το ηλιέλαιο στην Ευρώπη και το φοινικέλαιο σε χώρες της Ασίας (Ινδονησία και Μαλαισία). Στην Ελλάδα παράγονται σε διάφορες ποσότητες σπορέλαια όπως το ηλιέλαιο και το βαμβακέλαιο ενώ τα τελευταία έτη έχουν ξεκινήσει προσπάθειες ανάπτυξης νέων καλλιεργειών για τα ελληνικά δεδομένα όπως ελαιοκράμβης.

Τα λίπη και έλαια αποτελούνται από γλυκερίδια διαφόρων λιπαρών οξέων και επίσης περιέχουν σε μικρές ποσότητες φωσφατίδια, μη-σαπωνοποιησίμα συστατικά, καροτένια, τοκοφερόλες, ενώσεις θείου, ίχνη νερού και ελεύθερα λιπαρά οξέα. Τα γλυκερίδια που περιέχουν τα λίπη και τα έλαια είναι τριγλυκερίδια. Στο Σχήμα 1-10 παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό μόριο τριγλυκεριδίου. Τα τριγλυκερίδια είναι τριεστέρες της γλυκερίνης με λιπαρά οξέα. Τα ποσοστά των τριγλυκεριδίων που περιέχουν τα φυτικά έλαια ποικίλει, ανάλογα με την προέλευση του ελαίου, από 95-98% (Srivastava & Prasad, 2000).



Σχήμα 1-10. Δομή χαρακτηριστικού μορίου τριγλυκεριδίου

Τα λιπαρά οξέα ( π.χ.  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  ) ποικίλουν ως προς το μήκος της ανθρακικής τους αλυσίδας και τον αριθμό των διπλών δεσμών. Οι χημικές δομές των πιο κοινών λιπαρών οξέων δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί (Srivastava & Prasad, 2000) (Shahidi, 2005).

Πίνακας 1-6. Χημική δομή και ονομασία των κυριότερων λιπαρών οξέων ελαίων και λιπών

Λιπαρό οξύ (Δομή <sup>1</sup> )	Κοινή ονομασία		Χημικός τύπος
4:0	Βουτυρικό	Butyric	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH
6:0	Καπροϊκό	Caproic	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH
8:0	Καπριλικό	Caprylic	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH
10:0	Καπρικό	Capric	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH
12:0	Λαυρικό	Lauric	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH
14:0	Μυριστικό	Myristic	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH
16:0	Παλμιτικό	Palmitic	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH
18:0	Στεαρικό	Stearic	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH
18:1	Ελαϊκό	Oleic	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
18:2	Λινελαϊκό	Linoleic	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH
18:3	α-λινολενικό	α-Linoleic	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> (CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH
22:1	Ερουκικό	Erucic	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH
20:5	-	EPA <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> (CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH
22:6	-	DHA <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> (CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> COOH

Πίνακας 1-7. Λιπαρά οξέα που συναντιούνται στα κοινά φυτικά έλαια και λίπη

Λιπαρό οξύ	Σημαντικές πηγές
4:0	βούτυρο, γαλακτοκομικά λίπη
6:0	καρύδα, πυρήνας φοίνικα
8:0	"
10:0	"
12:0	"
14:0	"
16:0	βαμβακόσπορος, φοίνικας
18:0	βούτυρο κακάου, ζωικό λίπος
18:1	βαμβακόσπορος, ελιά, φοίνικας, κράμβη
18:2	καλαμπόκι, σουσάμι, σόγια, ηλιάνθος
18:3	λιναρόσπορος
22:1	ελαιοκράμβη υψηλού ερουκικού οξέως
20:5	ψάρια και ζωικά λίπη
22:6	ψάρια και ζωικά λίπη

Τα λιπαρά οξέα των τριγλυκεριδίων είναι ευθείας αλυσίδας, αποτελούνται από ζυγό αριθμό ανθράκων και φέρουν την καρβοξυλομάδα στο άκρο της ανθρακικής αλυσίδας. Τα λιπαρά οξέα μπορεί να είναι κορεσμένα ή ακόρεστα. Σημαντικά συστατικά των ελαίων, αν και βρίσκονται σε μικρές αναλογίες, είναι τα μη-σαπωνοποιήσιμα συστατικά. Μη-σαπωνοποιήσιμα συστατικά μίας λιπαρής ουσίας είναι οι αδιάλυτες στο νερό ουσίες, που δεν σαπωνοποιούνται με υδροξείδιο του καλίου (ΚΟΗ) και δεν είναι πτητικές στους 80 °C. Τα μη-σαπωνοποιήσιμα συστατικά περιλαμβάνουν υδρογονάνθρακες, χρωστικές, ανώτερες αλκοόλες και στερόλες (χοληστερόλη στις ζωικές, φυτοστερόλη στις φυτικές λιπαρές ύλες). Τα περισσότερα λάδια με συνηθισμένη καθαρότητα περιέχουν λιγότερο από 2 % μη-σαπωνοποιήσιμα συστατικά.

#### 1.8.1.1 Ηλιάνθος

Είναι ετήσιο φυτό και στη χώρα μας η καλλιέργειά του περιορίζεται στο νομό Έβρου (κυρίως στην περιοχή της Ορεστιάδας) με κύριο σκοπό την παραγωγή φυτικού ελαίου διατροφής. Μετά την εξαγωγή του ελαίου, τα υπολείμματα του φυτού (η πίπτα) χρησιμοποιούνται ως ζωοτροφή στην κτηνοτροφία, αφού είναι πολύ πλούσια σε πρωτεΐνη.

1 xx:y υποδηλώνει xx άτομα άνθρακα στην ανθρακική αλυσίδα του λιπαρού οξέως με y διπλούς δεσμούς

2 Συντομογραφίες των συστηματικών ονομάτων του εικοσα-πεντα-εν-οϊκού οξέος και εικοσιδυα-εξα-εν-οϊκού οξέος



Οι τεχνικές καλλιέργειες είναι όμοιες με εκείνες των φυτών μεγάλης καλλιέργειας γραμμικής σποράς, όπως το βαμβάκι και ο αραβόσιτος. Ο ηλιάνθος καλλιεργείται σήμερα κυρίως ως ξηρικός με μέση στρεμματική απόδοση στα 100 κιλά/στρ. και απόδοση σε λάδι 35 - 40 kg/στρ. Αντίθετα, η αρδευόμενη καλλιέργεια επιτυγχάνει σημαντικά υψηλότερες στρεμματικές αποδόσεις, της τάξεως των 250 - 300 kg/στρ., ενώ οι αντίστοιχες αποδόσεις σε λάδι φτάνουν τα 80 - 100 kg / στρέμμα (Κυρίτσης, et al., 2007).

#### 1.8.1.2 Σόγια

Η Σόγια είναι ένα όσπριο που αναπτύσσεται στα τροπικά και υποτροπικά κλίματα. Αποτελεί μια πολύ σημαντική πηγή υψηλής ποιότητας πρωτεΐνης και ελαίων. Η σόγια έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη (40%) από όλες τις καλλιέργειες και μια από τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε λάδι (20%). Η σόγια είναι η μεγαλύτερη πηγή εδωδιμου σπορέλαιου. Υπολογίζεται ότι το σογιέλαιο αποτελεί το 50% της συνολικής παραγωγής σπορέλαιων παγκοσμίως. Ένα υποπροϊόν από την παραγωγή του ελαίου, το αποκαλούμενο κέικ σόγιας, χρησιμοποιείται ως ζωική τροφή πλούσια σε πρωτεΐνες (Κυρίτσης, et al., 2007).



#### 1.8.1.3 Ελαιοκράμβη

Η ελαιοκράμβη είναι ετήσιο φυτό, πολλαπλασιάζεται με σπόρο και καλλιεργείται κυρίως για την παραγωγή ελαίου. Μετά την εξαγωγή του ελαίου, τα υπολείμματα του φυτού (η πίττα) χρησιμοποιούνται ως ζωοτροφή στην κτηνοτροφία, αφού είναι πολύ πλούσια σε πρωτεΐνη.

Θεωρείται παγκοσμίως το τρίτο σημαντικότερο ελαιοπαραγωγό φυτό μετά τη σόγια και το φοινικέλαιο με περιεκτικότητα σε λάδι που κυμαίνεται μεταξύ 30 - 50%. Οι τεχνικές καλλιέργειες είναι όμοιες με εκείνες των χειμερινών σιτηρών, ενώ ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί κατά τη συγκομιδή και του χρόνου αυτής, ώστε να αποφευχθεί η απώλεια του σπόρου από τις υψηλές θερμοκρασίες (Κυρίτσης, et al., 2007).



#### 1.8.1.4 Βαμβάκι

Οι καλλιεργητικές τεχνικές του βάμβακος στην χώρα μας είναι ευρέως γνωστές. Το βαμβάκι είναι το πλέον καλλιεργούμενο φυτό μεγάλης καλλιέργειας στην Ελλάδα, η οποία αποτελεί τον πρώτο παραγωγό στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Από το σύνολο του σύσπορου βάμβακος, το 32 - 33% είναι καθαρές εκμεταλλεύσιμες ίνες, το 52 - 54% είναι βαμβακόσπορος για ζωοτροφή ή επεξεργασία και το 14 - 16% που υπολείπεται είναι μικρού μήκους ίνες, φύλλα, σκόνη κ.λπ. Τα ποσοστά αυτά εξαρτώνται σημαντικά από την περιοχή, την ποικιλία και την ένταση της καλλιέργειας. Ο βαμβακόσπορος μπορεί με ψυχρή πίεση να δώσει φυτικό έλαιο σε ποσοστό 14 - 20 %, οπότε έχουμε μια παραγωγή της τάξεως των 21 - 31 kg / στρέμμα. Το γεγονός αυτό κάνει την καλλιέργεια πιθανό παραγωγό πρώτης ύλης για παραγωγή βιοντίζελ, μόνο αν συνεχιστεί η εκμετάλλευση του βασικού προϊόντος της καλλιέργειας που είναι οι ίνες του βάμβακος (Κυρίσης, et al., 2007).



#### 1.8.1.5 Ζωικά λίπη

Εκτός από τα σπορέλαια μια εξαιρετική πηγή πρώτων υλών για την παραγωγή βιοντίζελ αποτελούν τα χαμηλής ποιότητας και αξίας (χρηματικής και διατροφικής) λίπη και έλαια. Η συγκεκριμένη κατηγορία περιλαμβάνει ζωικά λίπη που μπορούν να ανακτηθούν από ζωικά υποπροϊόντα σφαγείου κατηγορίας 3 και 2. Οι πιο σημαντικές πηγές των λιπών είναι τα βοοειδή, οι χοίροι, τα αμνοερίφια και τα πουλερικά. Κατά μέσο όρο τα ζωικά από τα βοοειδή περιέχουν 5% υποδόριο λίπος και 3.5% ενδομυϊκό λίπος, οι χοίροι 6 % υποδόριο και 4.5 % ενδομυϊκό λίπος, τα αμνοερίφια 3% υποδόριο και 3.1% ενδομυϊκό λίπος και τέλος τα πουλερικά 1.4 - 1.6 % ενδομυϊκό λίπος. Από τα δύο είδη λίπους το μεγαλύτερο μέρος του υποδόριου λίπους χρησιμοποιείται κυρίως στην βιομηχανία τροφίμων π.χ. αλλαντικά, ενώ το ενδομυϊκό λίπος μπορεί να ανακτηθεί με τη μέθοδο της αδρανοποίησης (rendering) από τα ζωικά υποπροϊόντα όπως τα σπλάχνα και τα αποβαλλόμενα ζωικά υποπροϊόντα με στόχο την παραγωγή βιοντίζελ.

#### 1.8.1.6 Τηγανέλαια

Στη χώρα μας είδη δραστηριοποιούνται 10 περίπου εταιρείες συλλογής και μεταφορών τηγανελίων από εστιατόρια, ψησταριές και ξενοδοχειακές μονάδες ενώ ήδη έχει ξεκινήσει προσπάθεια από δήμους για τη συλλογή ελαίων καθώς επίσης και περισυλλογή από τα νοικοκυριά. Σύμφωνα με τα σημερινά ανεπίσημα στοιχεία στην Ελλάδα συλλέγονται περίπου 20.000 - 30.000 τόνοι τηγανελίου το

έτος ενώ τα επόμενα έτη αναμένεται σημαντική αύξηση (διπλασιασμός ή και τριπλασιασμός εάν αναλογιστεί κανείς το λάδι που εισέρχεται στα εστιατόρια) του συγκεκριμένου ποσού.

#### 1.8.1.7 Απόβλητα λίπη και έλαια, λιπαρά οξέα, ολεΐνες

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα τελευταία έτη χαμηλής αξίας και ποιότητας πρώτες ύλες όπως όξινα λάδια που προκύπτουν από την επεξεργασία βρωσίμου ελαίου, ολεΐνες (acid oils) που προκύπτουν από τη διάσπαση της σαπουνόπαστας (απόβλητο ραφινερίας) καθώς και αποστάγματα λιπαρών οξέων που προκύπτουν από κολόνες απόσμησης και απόσταξης σε ραφινερίες ελαίων. Οι συγκεκριμένες πρώτες ύλες είναι χαμηλής ποιότητας (Πίνακας 1-8) και μπορούν να μετατραπούν σε βιοντίζελ μόνο μέσω συνδυασμό των διεργασιών εστεροποίησης και μετεστεροποίησης (Shahidi, 2005).

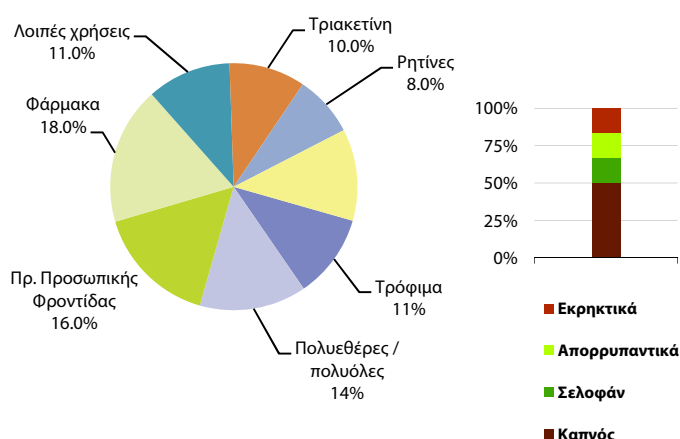
Πίνακας 1-8. Τυπική σύσταση αποβλήτων ραφινερίας ως πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντίζελ

Συστατικό (%)	Σαπουνόπαστα	Ολεΐνες	Αποστάγματα λιπαρών οξέων <sup>3</sup>	
			PAA	EAA
Νερό	32-67	<1-3	-	-
Λιπαρά Οξέα	10-28	39-79	80-90	30-60
Γλυκερίδια	12-13	18-30	<1-14	5-12
Φωσφατίδια	5-9	-	-	-
Μη-σαπωνοποιησίμα	<1	<1-4	5-10	25-33

#### 1.8.2 Προϊόντα και παραπροϊόντα αντίδρασης

Το κύριο προϊόν της διεργασίας της μετεστεροποίησης είναι οι μεθυλεστέρες (βιοντίζελ). Παράλληλα από τη διεργασία παράγονται ως παραπροϊόντα η γλυκερίνη και τα λιπαρά οξέα σε μικρότερες ποσότητες.

Η γλυκερίνη αποτελεί το πιο σημαντικό παραπροϊόν της διεργασίας μιας και παράγεται σε μεγάλες ποσότητες, 10% του βάρους του παραγόμενου βιοντίζελ. Η γλυκερίνη ή γλυκερόλη ή 1,2,3 προπανοτριόλη είναι μια αλκοόλη υγρή, διαφανής, άοσμη, γλυκιά στη γεύση και παχύρρευστη (Maneely, 2006). Οι παραδοσιακές εφαρμογές της γλυκερίνης είτε ως πρώτη ύλη είτε ως βοηθητική ύλη, ήταν ως πρόσθετο τροφίμων, καπνού και φαρμάκων καθώς και στη σύνθεση τρι-νιτρογλυκερίνης, ρητινών και πολυουρεθάνης.



Διάγραμμα 1-3. Αγορά γλυκερίνης (ποσότητες και βιομηχανικές χρήσεις)

(Πηγή: Nonaol, Μάιος 2002.)

<sup>3</sup> PAA : Ραφινρισμένο Αποχρωματισμένο Αποσμισμένο, EAA : Εξουδετερωμένο, Αποχρωματισμένο, Αποσμισμένο

Χρησιμοποιείται επίσης για την κατασκευή λάκας, βερνικιών, μελάνης, κόλλας, συνθετικών πλαστικών, ή αναγεννημένης κυτταρίνης, εκρηκτικών υλών κ.λπ. Τα τελευταία χρόνια λόγω της μεγάλης παραγωγής του βιοντίζελ υπήρξε μια υπερπαραγωγή και πλεόνασμα γλυκερίνης με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της αγοραστικής της αξίας. Επίσης τα τελευταία χρόνια η βιομηχανία στοχεύει στην ανάπτυξη λύσεων και νέων προϊόντων για την αξιοποίηση της γλυκερίνης. Οι συγκεκριμένοι τομείς είναι η παραγωγή βιοκαυσίμων όπως βιοαερίου και υδρογόνου. Η γλυκερίνη που παράγεται από τις τυπικές μονάδες παραγωγής βιοντίζελ είναι τεχνικής ποιότητας και προέρχεται μετά από:

- διάσπαση της ακατέργαστης γλυκερίνης (διάσπαση περιεχόμενων σαπουνιών) με ισχυρό οξύ, όπως  $H_2SO_4$  ή  $HCl$  και στη συνέχεια διαχωρισμό από αυτήν των παραγόμενων λιπαρών οξέων.
- εξάτμιση και απομάκρυνση της περίσσειας της μεθανόλης.

Από την τεχνικής ποιότητας γλυκερίνη μπορεί να παραχθεί με κλασματική απόσταξη αναλυτικής ποιότητας γλυκερίνη. Στον Πίνακα 1-9 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά τεχνικής ποιότητας (Technical Grade) γλυκερίνης που παράγεται από την κύρια μάζα των εργοστασίων παραγωγής βιοντίζελ.

Πίνακας 1-9. Σύσταση τεχνικής γλυκερίνης μετά την επεξεργασία της μέσω οξίνισης

Τεχνική Γλυκερίνη	Σύσταση (%)
Γλυκερίνη	>80-85
Νερό	Υπόλοιπο
Μεθανόλη	< 0,1
Μονογλυκερίδια	< 1,5
Άλατα	< 5

Τα λιπαρά οξέα που παράγονται κατά τη διάσπαση (οξίνιση) της γλυκερίνης συνήθως χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενέργειας με την καύση τους σε λέβητες μαζούτ. Θεωρητικά αποτελούν πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ με την προϋπόθεση της χρήσης έντονου συστήματος εστεροποίησης.

### 1.8.3 Προδιαγραφές βιοντίζελ

Όπως σε όλα τα βιομηχανικώς παραγόμενα προϊόντα, έτσι και στη περίπτωση του βιοντίζελ, που είναι ένα καύσιμο που χρησιμοποιείται στα πετρελαιοκίνητα οχήματα και διακινείται σε όλον τον κόσμο είναι επιτακτικός ο έλεγχος της ποιότητάς του. Απαιτείται επομένως η ύπαρξη προδιαγραφών που να διασφαλίζουν την ποιότητα και τις ιδιότητες του σε παγκόσμιο επίπεδο. Το γεγονός πως το βιοντίζελ παράγεται από μία πολύ μεγάλη ποικιλία πρώτων υλών (ελαίων και λιπών) με τη χρήση διαφόρων μεθόδων παραγωγής, καθιστά τη προτυποποίησή του απαραίτητη και τη θέσπιση τέτοιων προδιαγραφών ώστε να ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις ενός καυσίμου που τροφοδοτεί σύγχρονους κινητήρες εσωτερικής καύσης.

Η πρώτη χώρα που επιδίωξε τη θέσπιση προδιαγραφών για το βιοντίζελ που προέρχεται από κραμβέλαιο ήταν η Αυστρία το 1992. Οι προδιαγραφές αυτές τροποποιήθηκαν το 1995 (O-NORM C-1190,1995), ενώ στα επόμενα έτη παρουσιάστηκαν και άλλες αυστηρότερες και λεπτομερέστερες προδιαγραφές για το βιοντίζελ από άλλες χώρες όπως από τη Γερμανία (DIN V51606,1996). Το 2001 θεσπίστηκε μία νεώτερη ευρωπαϊκή οδηγία (prEN14214:2001) που καθορίζει τις γενικές προδιαγραφές του βιοντίζελ καθώς και τις μεθόδους προσδιορισμού των διαφόρων παραμέτρων. Σήμερα στην Ευρώπη αλλά και σε πολλές άλλες χώρες του κόσμου εφαρμόζεται το EN-14214:2009 (E) σύμφωνα με

το οποίο γίνεται η πιστοποίηση και ο χαρακτηρισμός του παραγόμενου βιοντίζελ. Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 1-10) παρατίθενται οι ιδιότητες καθώς και τα όρια που επιβάλει το EN-14214:2009.

Πίνακας 1-10. Πιστοποίηση του παραγόμενου βιοντίζελ σύμφωνα με το EN-14214:2009 (E)

Ιδιότητα	Μονάδες	Όρια		Μέθοδος
		Min.	Max.	
Εστερικό Περιεχόμενο	% (m/m)	96.5	-	EN 14103
Πυκνότητα στους 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN 3675/12185
Ιξώδες στους 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3.50	5.00	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	°C	101	-	prEN ISO 3679
Περιεχόμενο Θείο	mg/kg	-	10.0	EN ISO 10370
Υπόλειμμα άνθρακα	% (m/m)	-	0.3	EN ISO 10370
Αριθμός Κετανίου		51	-	EN ISO 5165
Περιεκτικότητα σε Θεική τέφρα	% (m/m)	-	0.02	ISO 3987
Περιεχόμενο νερό	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Συνολική μόλυνση	mg/kg	-	24	EN 12662
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3h στους 50 °C)	rating	Class 1	Class 1	EN ISO 2160
Σταθερότητα στην Οξειδωση στους 110 °C	hours	8.0	-	EN 14112
Αριθμός Οξύτητας	mgKOH/g	-	0.50	EN 14104
Αριθμός Ιωδίου	gIodine/100g	-	120	EN 14111
Μεθυλεστέρες Λινολενικού Οξέως	%(m/m)	-	12.0	EN 14103
Πολυακόρεστοι Μεθυλεστέρες (≥ 4 διπλ. δεσ.)	% (m/m)	-	1	
Μεθανόλη	% (m/m)	-	0.20	EN 14110
Περιεχόμενο Μονογλυκεριδίων	% (m/m)	-	0.80	EN 14105
Περιεχόμενο Διγλυκεριδίων	% (m/m)	-	0.20	EN 14105
Περιεχόμενο Τριγλυκεριδίων	% (m/m)	-	0.20	EN 14105
Ελεύθερη Γλυκερίνη	% (m/m)	-	0.02	EN 14105
Συνολική Γλυκερίνη	% (m/m)	-	0.25	EN 14105
Μέταλλα (Na, K)	mg/kg	-	5.0	EN 14108/14109
Μέταλλα (Ca, Mg)	mg/kg	-	5.0	prEN 14538
Περιεχόμενο σε Φώσφορο	mg/kg	-	4.0	EN 14107

Μια σημαντική ιδιότητα του βιοντίζελ που σχετίζεται άμεσα με την ροή του βιοντίζελ στις σωληνώσεις του οχήματος είναι το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου CFPP (Cold Filter Plugging Point / EN 116). Η ιδιότητα αυτή ουσιαστικά παρουσιάζει τη χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία το καύσιμα ρέει από το φίλτρο σωματιδίων του οχήματος. Τα όρια της ιδιότητας αυτής έχουν πολλές παραλλαγές από χώρα σε χώρα. Κάθε χώρα ανάλογα με τις θερμοκρασιακές συνθήκες που επικρατούν σε αυτή θέτει τα ανάλογα όρια για το CFPP. Στην Ελλάδα έχει υιοθετηθεί η θερμοκρασία των -5 °C για τους χειμερινούς μήνες και η θερμοκρασία των 5 °C για τους καλοκαιρινούς μήνες. Επειδή ορισμένα έλαια δεν πληρούν τις παραπάνω προδιαγραφές κρίνεται επιτακτική η προσθήκη σε αυτά αντιπηκτικών προσθέτων για την βελτίωση της ιδιότητας του CFPP.

## 1.9 ΤΙ ΣΥΜΒΑΙΝΕΙ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Η χάραξη της πολιτικής της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας βασίστηκε στην ανάγκη να αντιμετωπιστούν τα προβλήματα αειφορίας που σχετίζονται με την κλιματική αλλαγή και την ατμοσφαιρική ρύπανση, να βελτιωθεί η ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού της Ευρώπης και να αναπτυχθεί η ανταγωνιστικότητα της Ευρώπης και η βιομηχανική και τεχνολογική καινοτομία. Το σταθερό πλαίσιο άσκησης πολιτικής εξασφαλίζεται από τη θέσπιση ευρωπαϊκής νομοθεσίας, όπου προσδιορίζεται η αναμενόμενη ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε κάθε κράτος μέλος. Στις Οδηγίες 2001/77/EK και 2003/30/EK καθορίζονται ενδεικτικοί στόχοι για όλα τα κράτη μέλη με ορίζοντα το έτος 2010. Ειδικότερα, η Οδηγία 2003/30/EK (εφεξής Οδηγία) στοχεύει στην προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων προς αντικατάσταση του



πετρελαίου κίνησης ή της βενζίνης στις μεταφορές σε κάθε κράτος - μέλος, ως μέτρο για τη συμμόρφωση προς το πρωτόκολλο του Κιότο. Στα πλαίσια αυτής της αρχής, τα κράτη - μέλη πρέπει να διασφαλίσουν ότι μία ελάχιστη αναλογία βιοκαυσίμων και άλλων ανανεώσιμων καυσίμων διατίθεται στις αγορές τους και καθορίζουν εθνικούς ενδεικτικούς στόχους.

Σύμφωνα με την Οδηγία, ως τιμή αναφοράς έως τις 31.12.2005 καθορίστηκε το 2% βάσει του ενεργειακού περιεχομένου επί του συνόλου της βενζίνης και του πετρελαίου κίνησης προς χρήση στις μεταφορές. Έως τις 31.12.2010 το ποσοστό αυτό έπρεπε να ανέλθει σε 5,75%. Κατ' εφαρμογή του άρθρου 4 της Οδηγίας, η 1η εθνική έκθεση υποβλήθηκε στην Ευρωπαϊκή Επιτροπή τον Ιούλιο του 2004 και περιλάμβανε τα αποτελέσματα της διαβούλευσης με σκοπό την ενσωμάτωση της Οδηγίας στο Ελληνικό θεσμικό πλαίσιο. Τα βασικά σημεία της συγκεκριμένης έκθεσης σχετικά με την εισαγωγή και προώθηση του βιοντίζελ στη χώρα μας ήταν τα ακόλουθα:

- Από ανάλυση παλινδρόμησης εκτιμήθηκαν οι καταναλώσεις ντίζελ κίνησης για την περίοδο 2005 - 2010, με βάση τις οποίες προέκυψε ότι η ποσότητα βιοντίζελ που απαιτείται για την κάλυψη του ενδεικτικού στόχου του 2%, ο οποίος για το έτος 2005 ανερχόταν σε 47.000 τόνους, ενώ για το έτος 2010 και τον ενδεικτικό στόχο του 5.75% η αντίστοιχη ποσότητα ανερχόταν σε 148.000 τόνους.
- Δύο εργοστάσια παραγωγής βιοντίζελ κατασκευάζονταν εκείνη την περίοδο στην Ελλάδα, το ένα από την εταιρία ΕΛ.ΒΙ. Α.Ε. στο Κιλκίς με ετήσια δυναμικότητα 40.000 τόνους και το δεύτερο από την εταιρία ΕΛΙΝΟΙΛ Α.Ε. στο Βόλο με ίδια ετήσια δυναμικότητα. Επίσης τρεις ακόμη εταιρίες είχαν εκφράσει ενδιαφέρον για την κατασκευή μονάδων παραγωγής βιοντίζελ χαμηλής-μέσηςς ετήσιας δυναμικότητας (10.000 - 30.000 τόνους).
- Μεγάλο μέρος των πρώτων υλών που χρησιμοποιήσαν οι δύο υπό κατασκευή μονάδες παραγωγής βιοντίζελ ήταν εισαγόμενα λάδια (κυρίως κραμβέλαιο και σογιέλαιο), ενώ τα εγχώρια λάδια (κυρίως βαμβακέλαιο και χρησιμοποιημένα τηγανέλαια) είχαν μικρότερη συνεισφορά.
- Το Γενικό Χημείο του Κράτους ξεκίνησε τη διαδικασία ενσωμάτωσης στο εθνικό δίκαιο των αναγκαίων τεχνικών κανονισμών:
  - EN 590:2004 για το ντίζελ κίνησης, και
  - EN 14214 για τις προδιαγραφές βιοντίζελ κίνησης,
- Για την προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων, κρίθηκε απαραίτητη, σε πρώτη φάση, η αποφορολόγηση τους, ώστε να καταστούν ανταγωνιστικά έναντι των ορυκτών καυσίμων, δεδομένου ότι είχαν διπλάσια τιμή ex-factory (χωρίς να περιλαμβάνονται φόροι). Επίσης την ίδια περίοδο αλλά και τα μεταγενέστερα έτη εξετάστηκαν διάφορα σενάρια ολικής ή μερικής αποφορολόγησης των βιοκαυσίμων σε συνεργασία με το Υπουργείο Οικονομίας και Οικονομικών, βάσει των κατευθύνσεων της Οδηγίας 2003/96/ΕΚ, λαμβανομένης υπόψη και της τελικής τιμής καταναλωτή.

#### 1.9.1 Θεσμικό πλαίσιο

Η εναρμόνιση με την Οδηγία 2003/30/ΕΚ και η εισαγωγή των βιοκαυσίμων στην ελληνική αγορά έγινε με την ένταξή τους στο ισχύον θεσμικό πλαίσιο για τα πετρελαιοειδή προϊόντα, με κατάλληλη συμπλήρωση και τροποποίηση του νόμου 3054/2002 «Οργάνωση της αγοράς πετρελαιοειδών και άλλες διατάξεις» (ΦΕΚ 230Α'/02.10.2002), με το νόμο 3423/2005 «Εισαγωγή στην Ελληνική Αγορά των βιοκαυσίμων και άλλων ανανεώσιμων καυσίμων» (ΦΕΚ 304 Α'/13.12.2005). Με τον τρόπο αυτό έγινε ομαλά και απρόσκοπτα η εισαγωγή των βιοκαυσίμων στην ελληνική αγορά καυσίμων.

Με το νόμο 3423/2005 εισήχθη ο θεσμός της Άδειας Διάθεσης Βιοκαυσίμων και καθίσταται υποχρεωτική η παραλαβή εκ των διυλιστηρίων των ποσοτήτων αυτούσιων βιοκαυσίμων που προορίζονται για ανάμειξη με προϊόντα διύλισης αργού πετρελαίου, καθώς και η διάθεσή τους από α) κατόχους Άδειας Διύλισης, β) κατόχους Άδειας Εμπορίας κατηγορίας Α', εφόσον αυτοί πραγματοποιούν εισαγωγές έτοιμων προϊόντων διύλισης αργού πετρελαίου. Εντός του έτους 2008 ψηφίσθηκε ο νόμος 3653/2008 «Θεσμικό πλαίσιο έρευνας και τεχνολογίας και άλλες διατάξεις» (ΦΕΚ Α' 49/21.03.2008) και συγκεκριμένα, διαγράφεται η φράση, «που υπόκεινται στο ειδικό φορολογικό καθεστώς των διατάξεων του άρθρου 78 του ν. 2960/2001 (ΦΕΚ 265 Α')».

Εντός του έτους 2009 ψηφίσθηκε ο νόμος 3769. Σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 22 του συγκεκριμένου νόμου:

- Επιτρέπεται η διάθεση μιγμάτων βιοκαυσίμων με προϊόντα διύλισης του αργού πετρελαίου με περιεκτικότητα σε βιοκαύσιμα πέραν του ορίου που καθορίζεται στις αποφάσεις του Ανώτατου Χημικού Συμβουλίου (ΑΧΣ), εφόσον οι λοιπές προδιαγραφές των μιγμάτων αυτών βρίσκονται εντός των ορίων των προδιαγραφών, όπως καθορίζονται στις ισχύουσες αποφάσεις του ΑΧΣ για το βιοκαύσιμο ή άλλο ανανεώσιμο καύσιμο και το προϊόν διύλισης αργού πετρελαίου.
- Υποχρεούνται οι κάτοχοι άδειας λιανικής εμπορίας και άδειας διάθεσης βιοκαυσίμων να αναρτούν ειδική σήμανση στα σημεία πώλησης α) αυτούσιων βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων, β) βιοντίζελ αναμειγμένου με πετρέλαιο κίνησης σε ποσοστό που υπερβαίνει το όριο που καθορίζεται στις εκάστοτε σχετικές αποφάσεις του ΑΧΣ για τις προδιαγραφές του πετρελαίου κίνησης.
- Ρυθμίζονται τα θέματα της ετήσιας κατανομής αυτούσιου βιοντίζελ σε ότι αφορά την πρόσκληση κατανομής, τον υπολογισμό της ποσότητας, τον έλεγχο των αιτήσεων συμμετοχής και τα κριτήρια αξιολόγησης και τέλος την απόφαση της κατανομής. Η προς κατανομή ετήσια ποσότητα αυτούσιου βιοντίζελ καθορίζεται με κοινή υπουργική απόφαση των Υπουργών Ανάπτυξης και Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, η οποία εκδίδεται κάθε έτος πριν την 15η Απριλίου, για την περίοδο από 1η Ιουλίου τρέχοντος έτους έως 30 Ιουνίου του επόμενου έτους.
- Εισάγεται ειδικός τύπος Σ, βάσει του οποίου γίνεται η αξιολόγηση των κριτηρίων για την ετήσια κατανομή βιοντίζελ, η ποσότητα αυτούσιου βιοντίζελ που προέρχεται από συμβολαιοποιημένες ελληνικές ενεργειακές καλλιέργειες ανέρχεται σε ποσοστό 25% επί του συνόλου της κατανεμόμενης ποσότητας. Ειδικά για το έτος 2009, το ποσοστό αυτό μεταβάλλεται σε 35%. Επίσης, σύμφωνα με τον ίδιο τύπο, ποσοστό 10% επί του συνόλου της κατανεμόμενης ποσότητας κατανέμεται μεταξύ των δικαιούχων οι οποίοι καταθέτουν συμβάσεις συνεργασίας με ερευνητικά ιδρύματα ή συμβάσεις συμμετοχής σε ερευνητικά προγράμματα, εντός της Ε.Ε., για θέματα σχετικά με τα βιοκαύσιμα και τη βιομάζα.

#### 1.9.2 Πρόγραμμα κατανομής βιοντίζελ

Βάσει των ανωτέρω νόμων, καταρτίζεται το «Πρόγραμμα Κατανομής Ποσοτήτων Βιοκαυσίμων», για τη ρύθμιση των διαδικασιών και της μεθοδολογίας κατανομής των ποσοτήτων αυτούσιων βιοκαυσίμων σε ετήσια βάση. Όπως προβλέπεται στο νόμο 3769/2009, κατόπιν πρόσκλησης, μέσω ΚΥΑ των Υπουργείων Ανάπτυξης και Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, στους ενδιαφερόμενους παραγωγούς ή εμπόρους - εισαγωγείς, εγκρίνεται η κατανομή των ποσοτήτων αυτούσιου βιοντίζελ,

μέσω ΚΥΑ των Υπουργείων Οικονομίας και Οικονομικών, Ανάπτυξης και Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων.

### 1.9.3 Φορολόγηση

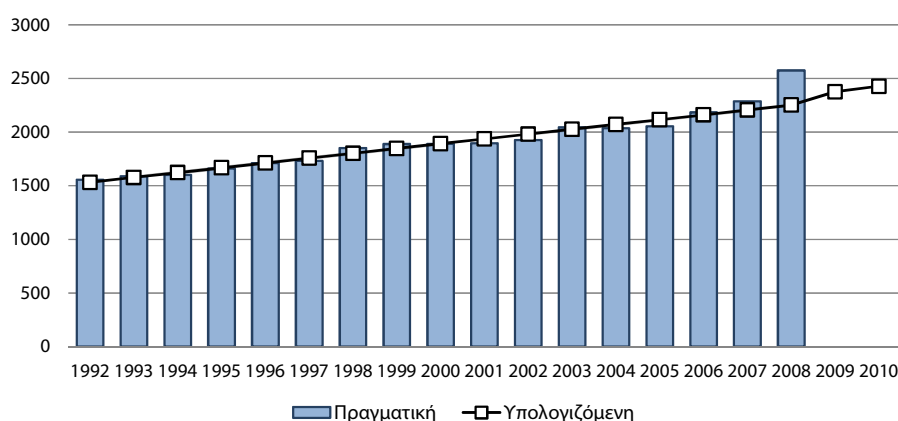
Μετά τη λήξη του προγράμματος αποφορολόγησης του αυτούσιου βιοντίζελ στις 31.12.2007, το εν λόγω ενεργειακό προϊόν από 01.01.2008 φορολογείται (εκτός από τις ποσότητες κάλυψης του στόχου) σύμφωνα, με τον ανάλογο συντελεστή ΕΦΚ και ουσιαστικά του επιβάλλονται οι ίδιοι φόροι με το συμβατικό ντίζελ (Υ.Π.Ε.ΚΑ, 2005-2010).

Πίνακας 1-11. Συντελεστής ειδικού φόρου κατανάλωσης

Συντελεστής Ειδικού Φόρου Κατανάλωσης (Euro/m <sup>3</sup> )	2006	2007	2008	2009	2010
Βιοντίζελ (εκτός αποφορολόγησης)	260	276	293	302	352
Πετρέλαιο κίνησης	260	276	293	302	352

### 1.9.4 Στοιχεία καταναλώσεων - πετρέλαιο κίνησης

Για το έτος 2008 οι καταναλώσεις για το πετρέλαιο κίνησης για μεταφορές στην Ελλάδα ανήλθαν σε 2.575.000 MT. Την ίδια χρονική περίοδο, διατέθηκαν 76.255 MT βιοντίζελ από 17 εταιρείες: δεκατρείς (13) ελληνικές εταιρείες με εγχώρια μονάδα παραγωγής, δύο (2) ελληνικές εταιρείες με εισαγωγή από μονάδα παραγωγής εγκατεστημένη στην Ευρωπαϊκή Ένωση και δύο (2) απευθείας εισαγωγείς (Υ.Π.Ε.ΚΑ, 2005-2010).



Διάγραμμα 1-4. Κατανάλωση πετρελαίου κίνησης για χρήση στις μεταφορές

### 1.9.5 Βιοντίζελ - Εθνικός ενεργειακός στόχος

Το αυτούσιο βιοντίζελ αναμειγνύεται με το ντίζελ κίνησης, σύμφωνα με το πρότυπο EN 590:2004, το οποίο ήταν σε ισχύ έως τον Ιανουάριο 2010, ενώ διατίθεται από το υπάρχον δίκτυο διανομής πετρελαίου κίνησης σε όλη τη εγχώρια αγορά. Ο Εθνικός Στόχος Βιοκαυσίμων, σύμφωνα με την Οδηγία 2003/30/ΕΚ, υπολογίζεται βάσει του ενεργειακού περιεχομένου επί του συνόλου της βενζίνης και του πετρελαίου κίνησης που διατίθενται την ίδια περίοδο προς χρήση στις μεταφορές.

- Εντός του 2005 στη χώρα διακινήθηκαν στο τέλος του έτους μόνο 420 MT αυτούσιου βιοντίζελ
- Για το έτος 2006 ο Εθνικός στόχος ήταν οι 80.000 MT αυτούσιου βιοντίζελ (ή 91.000 m<sup>3</sup>), το οποίο αποτελούσε το 1.1% του Εθνικού Ενδεικτικού Στόχου Βιοκαυσίμων. Τελικά όμως παράχθηκαν και διακινήθηκαν μόνο 53.600 MT.
- Για το έτος 2007 ο Εθνικός στόχος ήταν οι 100.000 MT αυτούσιου βιοντίζελ (ή 114.000 m<sup>3</sup>), το οποίο αποτελούσε το 1.4% του Εθνικού Ενδεικτικού Στόχου Βιοκαυσίμων. Τελικά στη χώρα διατέθηκαν 94.470 MT αυτούσιου βιοντίζελ. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι μία

εταιρεία δεν διάθεσε καθόλου ποσότητα από τους 3.520 ΜΤ (4.000 m<sup>3</sup>) και οι λοιπές ποσότητες από τεχνικά - πρακτικά κωλύματα που προέκυψαν κατά τη διάρκεια του έτους.

- Για το έτος 2008 ο Εθνικός στόχος ήταν οι 108.240 ΜΤ αυτούσιου βιοντίζελ (ή 123.000 m<sup>3</sup>) το οποίο αποτέλεσε το 1.47% του Εθνικού στόχου βιοκαυσίμων. Τελικά στη χώρα διατέθηκαν 76.255 ΜΤ αυτούσιου βιοντίζελ. Αυτό οφείλεται στη μη τήρηση υποχρέωσης από ορισμένες εταιρείες καθώς και τεχνικά - πρακτικά κωλύματα που προέκυψαν κατά τη διάρκεια του έτους.
- Για το έτος 2009 ο Εθνικός στόχος ήταν οι 120.000 ΜΤ αυτούσιου βιοντίζελ (ή 136.000 m<sup>3</sup>) το οποίο αποτελούσε το 1.59% του Εθνικού Ενδεικτικού Στόχου Βιοκαυσίμων.
- Για το έτος 2010 ο Εθνικός στόχος ήταν οι 158.000 ΜΤ αυτούσιου βιοντίζελ (ή 180.000 m<sup>3</sup>) το οποίο αποτελούσε το 2.02% του Εθνικού Ενδεικτικού Στόχου Βιοκαυσίμων.

Στον Πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι εταιρείες παραγωγής και εισαγωγής Βιοντίζελ που δραστηριοποιούνται ή δραστηριοποιήθηκαν το χώρο καθώς και τις ποσότητες βιοντίζελ (σε m<sup>3</sup>) που του καταμετρήθηκαν τα έτη 2007-2010 (Δ1/Α/3495/14.02.2007, 2007) (Δ1/Α/19792/08.08.2008, 2008) (ΚΥΑ/Δ1/Α/25573/10.12.2009, 2009).

Πίνακας 1-12. Εταιρείες παραγωγής και εισαγωγής βιοντίζελ στην Ελλάδα

α/α	ΕΤΑΙΡΕΙΑ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ	2007-08	2008-09	2009-10
1	ΕΚΚΟΚΚΙΣΤΗΡΙΑ ΚΛΩΣΤΗΡΙΑ ΒΟΡΕΙΟΥ ΕΛΛΑΔΟΣ Α.Ε.	Μονάδα παραγωγής στο Δ.Δ. Βιστωνίδας Ξάνθης	3.000	3,250	5.892
2	ΠΑΥΛΟΣ Ν. ΠΕΤΤΑΣ Α.Β.Ε.Ε.	Μονάδα παραγωγής στη ΒΙ.ΠΕ Αχαΐας	31.000	33,525	38.513
3	ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ Ε.Π.Ε.	Μονάδα παραγωγής στο Δ.Δ. Δρυμού Ν. Θεσσαλονίκης	3.500	4,026	6.835
4	BIODIESEL A.E	Εισαγωγή από Ιταλία	2.000	5,699	7.270
5	VERT OIL A.E.	Μονάδα παραγωγής στον Αγ. Αθανάσιο Θεσσαλονίκης	9.000	5,259	2.230
6	AGROINVEST A.E.B.E.	Μονάδα παραγωγής δικαιούχου στο Αχλάδι Ν. Φθιώτιδας	11.500	25,467	26.165
7	STAFF COLOUR – ENERGY A.B.E.E.	Μονάδα παραγωγής στη ΒΙ.ΠΕ Λάρισας	5.000	4,752	5.284
8	ΕΛ.ΒΙ. ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΒΙΟΠΕΤΡΕΛΑΙΑ Α.Β.Ε.Ε.	Μονάδα παραγωγής στο Σταυροχώρι Ν. Κιλκίς	34.000	17,191	19.744
9	ΕΛΙΝ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ Α.Ε.	Μονάδα παραγωγής στη Β' ΒΙ.ΠΕ Μαγνησίας	8.000	10,740	14.095
10	MIL OIL HELLAS A.E.	Μονάδα παραγωγής στη ΒΙ.ΠΕ. Λευκώνα Ν. Σερρών	800	406	2.655
11	DP LUBRIFICANTI SRL	Εισαγωγή από Ιταλία	1.000	2,682	3.789
12	ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΑΠΑΝΤΩΝΙΟΥ Α.Ε.	Μονάδα παραγωγής στη ΒΙ.ΠΑ Λάκκωμα Χαλκιδικής	1.200	2,395	3.801
13	GF ENERGY A.B.E.E.	Μονάδα παραγωγής στους Αγ. Θεοδώρους Ν. Κορινθίας	-	2,251	20.269
14	ΜΟΤΟΡ ΟΙΛ (ΕΛΛΑΣ) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ ΑΕ	Εισαγωγή από Ιταλία, Πορτογαλία, Ρουμανία, Βουλγαρία	-	2,320	5.874
15	ΦΥΤΟΕΝΕΡΓΕΙΑ Α.Ε.	Μονάδα παραγωγής στο Παραλίμνιο Ν. Σερρών	-	2,272	11.706
16	CAFFARO CHIMICA SRL	Εισαγωγή από Ιταλία	-	582	-
17	ΜΑΝΟΣ Α.Ε.	Μονάδα παραγωγής στη Β' ΒΙ.ΠΕ Μαγνησίας	-	183	4.465
18	ΚΑΤΟΪΛ Α.Ε.Β.Ε.	Εισαγωγή από Αυστρία	-	-	221
19	BIODIESEL VIENNA GmbH	Εισαγωγή από Αυστρία	-	-	1.075
20	OIL.B S.R.L.	Εισαγωγή από Ιταλία	-	-	2.117
21	ΕΒΤ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ Α.Ε.	Εισαγωγή από Γερμανία	4.000	-	-
	ΣΥΝΟΛΟ			123,000	182.000

#### 1.9.6 Πρώτες ύλες - Εθνικό δυναμικό

Για την εγχώρια παραγωγή βιοντίζελ, σημαντικό ρόλο έχουν το ηλιέλαιο, το κραμβέλαιο και το βαμβακέλαιο. Από τα παραπάνω, το βαμβάκι καλλιεργείται συστηματικά σε πολλές περιοχές της χώρας, ενώ ο ηλιάνθος και η ελαιοκράμβη άρχισαν να καλλιεργούνται συστηματικά σε αρκετές περιοχές της χώρας εντός του 2007, με κυρίαρχες τη Θράκη και τη Μακεδονία, ενώ η σόγια εισάγεται. Επίσης τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια, τα τηγανέλαια, αλλά και τα ζωικά λίπη μπορούν να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικά ως πρώτες ύλες, σε κάποιο ποσοστό, για την παραγωγή βιοντίζελ, βοηθώντας παράλληλα στην μείωση της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος από τα εν λόγω απόβλητα. Ενδεικτικά, στην κατανομή έτους 2008 κατά τη διαδικασία αξιολόγησης ελήφθησαν υπόψη τα στοιχεία του Πίνακα 1-13, σε ότι αφορά την προέλευση του βιοντίζελ από εγχώριες πρώτες ύλες (Υ.Π.Ε.ΚΑ, 2005-2010):

Πίνακας 1-13. Παραγωγή βιοντίζελ από εγχώριες πρώτες ύλες - κατανομή 2008

		Απόδοση σε βιοντίζελ (m <sup>3</sup> )	Κατανεμημένη ποσότητα βιοντίζελ (m <sup>3</sup> )	Ποσοστό επί της συνολικής κατανεμόμενης ποσότητας βιοντίζελ (123.000 m <sup>3</sup> )
Ενεργειακές καλλιέργειες (στρ.)	116.725	11.672	36.900	30%
Βαμβακόσπορος (κιλά)	900.000	126		
Τηγανέλαια, χρησιμοποιημένα φυτικά και ζωικά λίπη (τόνοι)	3.999	3.799	7.134	6%

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

### 2.1 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

#### 2.1.1 Πειράματα θερμικής μετεστεροποίησης - εστεροποίησης

Για τη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων εξευγενισμένο καθώς επίσης και υψηλής οξύτητας βαμβακέλαιο χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες. Το εξευγενισμένο (ραφινέ) βαμβακέλαιο ήταν τυπικό εμπορικό βαμβακέλαιο το οποίο προμηθευθήκαμε από τη Μινέρβα Α.Ε., το υψηλής οξύτητας βαμβακέλαιο προήλθε από μίξη κατάλληλων ποσοτήτων εξευγενισμένου βαμβακελαίου και αποστάγματος ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFAs distillate) υποπροϊόν της κολώνας φυσικού εξευγενισμού και απόσμησης (de-acidification deodorization column) της Μινέρβα. Η οξύτητα (AD) του εξευγενισμένου βαμβακελαίου μετρήθηκε 0,05 % κ.β. ενώ η οξύτητα του όξινου βαμβακελαίου ρυθμίστηκε στο 9,5 % κ.β. (18,85 mg<sub>ΚΟΗΓ</sub><sup>-1</sup>). Η υγρασία και των δύο πρώτων υλών ήταν ίση με 420 και 1020 mgkg<sup>-1</sup> αντίστοιχα. Η αλκοόλη που χρησιμοποιήθηκε για τις αντιδράσεις ήταν η αναλυτικής καθαρότητας μεθανόλη η οποία περιείχε 2500 mgkg<sup>-1</sup> υγρασία. Και οι δύο πρώτες ύλες είχαν αριθμό Ιωδίου 105,6, περιεχόμενο Φωσφόρου (P) 0,5 mgkg<sup>-1</sup>, ασβεστίου (Ca) 0,6 mgkg<sup>-1</sup>, Μαγνησίου (Mg) 0,05 mgkg<sup>-1</sup>, Νατρίου (Na) 0,08 mgkg<sup>-1</sup> και Καλίου (K) 0,15 mgkg<sup>-1</sup>.

Από χρωματογραφική ανάλυση υπολογίστηκε ότι το εξευγενισμένο βαμβακέλαιο περιείχε 99% τριγλυκερίδια και μικροποσότητες μονογλυκεριδίων και διγλυκεριδίων της τάξης του 1%. Σε αντίθεση με το εξευγενισμένο βαμβακέλαιο το όξινο βαμβακέλαιο περιέχει τριγλυκερίδια σε ποσοστό 80,04 % κ.β., διγλυκερίδια σε ποσοστό 7,095 % κ.β. και μονογλυκερίδια σε ποσοστό 3,753 % κ.β.

Σχετικά με τα μοριακά βάρη που χρησιμοποιούνται στην παραπάνω ανάλυση, οι τιμές τους υπολογίστηκαν με βάση την χρωματογραφική ανάλυση. Από την παρακάτω χρωματογραφική ανάλυση (Πίνακας 2-1) υπολογίστηκε ότι το μίγμα είχε την παρακάτω σύσταση ελεύθερων λιπαρών οξέων:

Πίνακας 2-1. Προφίλ ελεύθερων λιπαρών οξέων στο βαμβακέλαιο που χρησιμοποιήθηκε

Όνομασία	(xx:y) <sup>a</sup>	Δομή	MW	Ποσότητα (%)
Palmitic acid	16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	22,96
Palmitoleic acid	16:1	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	254	0,90
Stearic acid	18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	2,3
Oleic acid	18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	16,62
Trans-Oleic acid	18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	0,10
Linoleic acid	18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	55,90
Trans-Linoleic acid	18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	0,02
Linolenic acid	18:3	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	278	0,2

<sup>a</sup> xx: ο αριθμός των ατόμων άνθρακα, y: ο αριθμός των διπλών δεσμών

Επομένως το μέσο μοριακό βάρος των λιπαρών οξέων που περιέχονται στο συγκεκριμένο μίγμα λαδιού είναι κατά προσέγγιση:

$$\overline{MW}_{\text{FFAs, Cottonseed Oil}} = 275$$

Ενώ το μέσο μοριακό βάρος των αντίστοιχων μεθυλεστέρων προκύπτει αντικαθιστώντας ένα άτομο υδρογόνου με ένα μεθύλιο.

$$\overline{MW}_{\text{ME}} = 275 + 15 - 1 = 289$$

Επίσης βάση των προηγούμενων μοριακών μαζών και γνωρίζοντας το μοριακό βάρος της γλυκερίνης ( $MW = 92$ ), μπορεί να υπολογιστεί και το μέσο μοριακό βάρος των τριγλυκεριδίων, το οποίο είναι και το μέσο μοριακό βάρος του παραπάνω ραφινέ μίγματος λαδιού (αφού τα τριγλυκερίδια αποτελούν το κύριο συστατικό του λαδιού). Επίσης με παρόμοιο τρόπο υπολογίζεται το μοριακό βάρος των διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων.

$$\overline{MW}_{TG} = 863, \overline{MW}_{DG} = 606, \overline{MW}_{MG} = 349$$

#### 2.1.2 Πειράματα καταλυτικής εστεροποίησης

Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη αποστάγματα ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFAs distillate) τα οποία αποτελούν υποπροϊόν της κλώνας φυσικού εξευγενισμού και απόσμησης (deacidification deodorization column) ραφινερίας βρώσιμων ελαίων. Η συγκεκριμένη πρώτη ύλη αποτελεί σημαντικό υποπροϊόν της βιομηχανίας εξευγενισμού ελαίων και λιπών.

Η οξύτητα (AD) της πρώτης ύλης μετρήθηκε στα 38,1 % κ.β. (ή  $75,58 \text{ mg}_{\text{KOH}}\text{g}^{-1}$ ). Η περιεκτικότητα σε υγρασία της πρώτης ύλης ήταν  $1250 \text{ mgkg}^{-1}$  ενώ η συνολική περιεκτικότητα σε μέταλλα (K, Na, Ca και Mg) ήταν κάτω από τα  $10 \text{ mgkg}^{-1}$ . Επίσης χρησιμοποιήθηκαν αποστάγματα λιπαρών οξέων με 58 και 100 % κ.β περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα.

Τέλος πειράματα εστεροποίησης πραγματοποιήθηκαν σε χαμηλής οξύτητας μη επεξεργασμένα μπρούτα (crude) σπορέλαια όπως βαμβακέλαιο, ηλιέλαιο και κραμβέλαιο. Οι συγκεκριμένες πρώτες ύλες περιείχαν αντίστοιχα 3,03 % , 2,94 % και 2,41% οξύτητα και  $450, 520$  και  $796 \text{ mgkg}^{-1}$  υγρασία και αποτελούν πρώτες ύλες οι οποίες προέρχονται απευθείας από το σπόρο μετά από αρχική επεξεργασία αποκομμίωσης, πλύσης και ξήρανσης.

Η αλκοόλη που χρησιμοποιήθηκε για τις αντιδράσεις ήταν η αναλυτικής καθαρότητας μεθανόλη η οποία περιείχε  $2500 \text{ mgkg}^{-1}$  υγρασία.

### 2.1.3 Στοιχεία καταλύτη Purolite CT-275

Στη συγκεκριμένη μελέτη ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε η εμπορική ρητίνη Purolite CT-275 ένας μακροπορώδης, ισχυρά όξινος, πολυμερής καταλύτης. Στις μοναδικές ιδιότητες του συμπεριλαμβάνονται η υψηλή οξύτητα του, τα υψηλά επίπεδα όξινων κέντρων και υψηλή θερμική σταθερότητα σε σχέση με παρεμφερείς καταλύτες. Ο καταλύτης έχει επίσης μοναδική δομή με επιθυμητές ιδιότητες όπως η μεγάλη διάμετρος και όγκος των πόρων επιτρέποντας την εύκολη πρόσβαση των αντιδρώντων στις δραστικά όξινα κέντρα. Λόγω της μεγαλοπορώδους δομής του, ο καταλύτης παρουσιάζει μεγάλη αντοχή σε επικαθήσεις (fouling) που οφείλονται στο σχηματισμό πολυμερών παραπροϊόντων (side products). Τέλος, ο καταλύτης παρουσιάζει χαμηλότερα ποσοστά συρρίκνωσης και διόγκωση από αντίστοιχους καταλύτες. Ο CT-275 έχει αναπτυχθεί για την κατάλυση πολλών οργανικές αντιδράσεις συμπεριλαμβανομένων οξυγονώσεων όπως στην παραγωγή του ETBE, MTBE και TAME επομένως θεωρήθηκε ότι μπορεί να καταλύσει με επιτυχία τη αντίδραση της εστεροποίησης των λιπαρών οξέων. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται αναλυτικά οι φυσικοχημικές ιδιότητες της καταλυτικής ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε.

Πίνακας 2-2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά καταλυτικής ρητίνης Purolite CT-275

Βασικά χαρακτηριστικά	Μονάδες	
Περιγραφή	-	Ισχυρά όξινη ρητίνη μεγάλου πορώδους
Δομή πολυμερούς	-	Μακροπορώδες πολυστυρένιο διασυνδεδεμένο με διβινιλβενζένιο
Μορφή	-	Σφαιρικά σωματίδια
Λειτουργική ομάδα	-	Σουλφονικό οξύ
Ιονική μορφή	-	H+
Κατακράτηση υγρασίας	%	51-59% (H+ μορφή)
Ολική οξύτητα (dry weight capacity)	eq H+ / kg	5,2 (min)
Μέση διάμετρος	μm	775 ± 125
Μέσο τυπικό μέγεθος	mm	0,65 - 0,90
Ειδική βάρος	g / mL	1,2
Μέγεθος των πόρων	mL / g	0,4 - 0,6
Ειδική επιφάνεια	m <sup>2</sup> / g	20 - 40
Μέση διάμετρος πόρων D50	Å	400 - 700
Όριο αντοχής θερμοκρασίας	°C	145
Όριο αντοχής σε pH		0 - 14
Οξύτητα επιφάνειας	kJ mol <sup>-1</sup>	60



## 2.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Τα πειράματα, τα οποία διεξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μπορούν να χωριστούν σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- A.** Πειράματα μη-καταλυτικής (θερμικής) μετεστεροποίησης - εστεροποίησης ραφινέ και όξινου βαμβακελαίου απουσία καταλύτη σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης με στόχο την παραγωγή βιοντίζελ και τη μελέτη της κινητικής της αντίδρασης. Επιγραμματικά στο θερμοκρασιακό εύρος από 170 - 220 °C πραγματοποιήθηκαν:
- Πειράματα εξευγενισμένου και όξινου βαμβακέλαιου για σύγκριση διαφορών.
  - Πειράματα διερεύνησης της ισορροπίας του συστήματος και μελέτης της κινητικής της αντίδρασης.
  - Πειράματα διερεύνησης της καταλυτικής δράσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων στην αντίδραση της μετεστεροποίησης.
  - Πειράματα με διαφορετικές μοριακές αναλογίες μεθανόλης ελαίου (6:1, 3:1, 1:1 και 9:1).
  - Πειράματα υπολογισμού της διαλυτότητας της μεθανόλης στην αέρια και ελαιώδη φάση.
- B.** Πειράματα καταλυτικής εστεροποίησης ελευθέρων λιπαρών οξέων φυτικών σε έλαια υψηλής οξύτητας με τη χρήση υπερόξινης καταλυτικής ρητίνης σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης. Επιγραμματικά στο θερμοκρασιακό εύρος 90 - 120 °C πραγματοποιήθηκαν:
- Πειράματα απουσία καταλύτη (θερμικά) για διερεύνηση της καταλυτικής δράσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων.
  - Πειράματα με χρήση ετερογενούς καταλύτη.
  - Πειράματα με διαφορετική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελεύθερων λιπαρών οξέων (1:1, 3:1, 6:1 και 9:1)
  - Πειράματα για τη μελέτη αποδραστικοποίησης του καταλύτη.
  - Πειράματα διερεύνησης της ισορροπίας του συστήματος και μελέτης της κινητικής της αντίδρασης.
  - Πειράματα με χρήση στερεού και τριμμένου καταλύτη για μελέτη εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς.
- C.** Πειράματα καταλυτικής εστεροποίησης ελεύθερων λιπαρών οξέων όξινου ηλιέλαιου, βαμβακέλαιου και κραμβελαίου με τη χρήση υπερόξινης καταλυτικής ρητίνης σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής. Επιγραμματικά στο θερμοκρασιακό εύρος από 120 - 70 °C πραγματοποιήθηκαν:
- Πειράματα σε εύρη παροχών από 20 - 180 g/h για τη μελέτη της κινητικής της αντίδρασης με μοριακή αναλογία μεθανόλης ελεύθερων λιπαρών οξέων 10:1 mol/mol<sup>-1</sup>.
  - Πειράματα μελέτης απενεργοποίησης καταλύτη.
  - Πειράματα στο θερμοκρασιακό εύρος 70-120 °C.

## 2.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

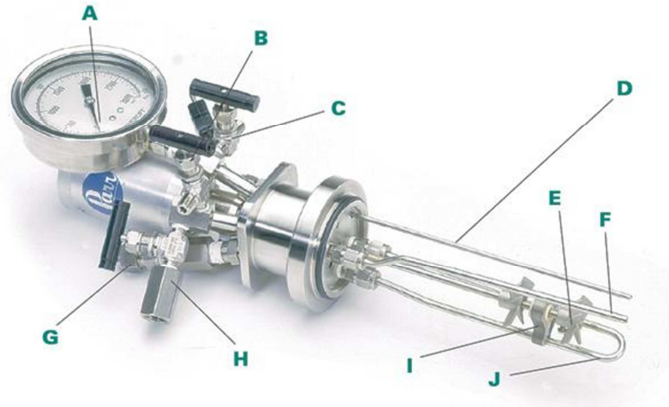
Στη διατριβή χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη αντιδραστήρων ο πρώτος ήταν αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης διαλείποντος έργου και ο δεύτερος ήταν αυλωτός ισοθερμοκρασιακός αντιδραστήρας κλίνης σωματιδίων. Για κάθε είδους αντιδραστήρα διαμορφώθηκαν και οι κατάλληλες υποδομές για την ορθή λειτουργία τους αλλά και για τον σωστό τρόπο δειγματοληψίας.

### 2.3.1 Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης

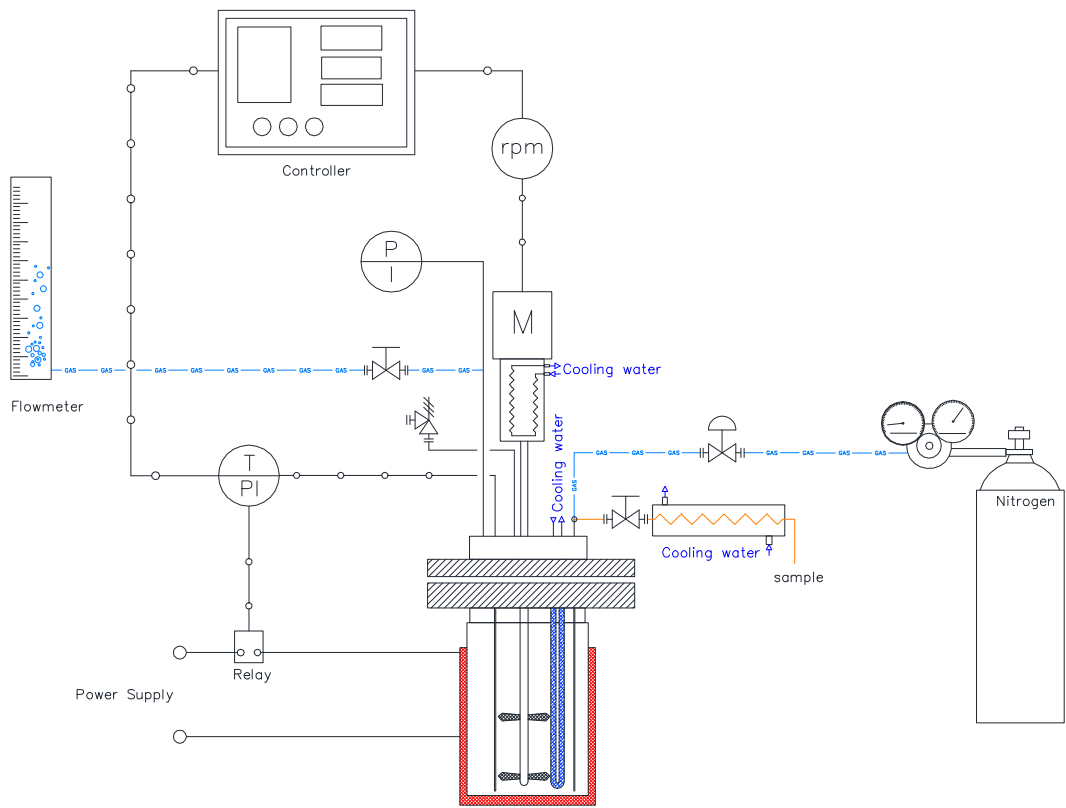
Στο συγκεκριμένο σύστημα την καρδιά αποτέλεσε αυτόκλειστος αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης. Ο αυτόκλειστος αντιδραστήρας υψηλής πίεσης (Series 4560 Bench Top Mini Reactor της Parr Instrument Company), ο οποίος αποτελείται από:

- Το κυρίως σώμα του αντιδραστήρα χωρητικότητας 500 mL το οποίο είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα SS 316
- Το καπάκι στεγάνωσης επίσης κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα (SS 316) στο οποίο βρίσκονται ενσωματωμένα
  - Μανόμετρο υψηλής πίεσης (-1 έως 200 bar) ή ( έως 3.000 Psi) για την παρακολούθηση της πίεσης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα
  - Τρεις (3) βαλβίδες επικοινωνίας του εσωτερικού του αντιδραστήρα με το περιβάλλον, εκ των οποίων η μία οδηγεί στην κορυφή του αντιδραστήρα, ενώ οι άλλες δύο καταλήγουν μέσω κοινού ανοξείδωτου σωλήνα στον πυθμένα του αντιδραστήρα
  - Θερμοστοιχείο τύπου K που εκτείνεται σε όλο το μήκος του αντιδραστήρα
  - Μηχανικό αναδευτήρα με δύο προπέλες ανάδευσης προσαρμοσμένες καθ' ύψος
  - Εναλλάκτης θερμότητας που καταλήγει στον πυθμένα του αντιδραστήρα από όπου και μπορεί να γίνει η ταχεία ψύξη του αντιδραστήρα
  - Ασφαλιστικό υπερπίεσης με rupture disk, για την εκτόνωση του αντιδραστήρα σε περίπτωση αύξησης της πίεσης σε επίπεδα πάνω από τα επιτρεπτά που ορίζει ο κατασκευαστής.
  - Δύο σιαγόνες συγκράτησης / ασφάλισης του καπακιού πάνω στον αντιδραστήρα με έξι βίδες σύσφιξης καθώς και δακτύλιο σύσφιξης των σιαγόνων για πρόσθετη ασφάλεια σε υψηλές πιέσεις.
- Τον κινητήρα κίνησης και περιστροφής του αναδευτήρα
- Τον εξωτερικό μανδύα θέρμανσης του αντιδραστήρα με ηλεκτρικές αντιστάσεις
- Το κύκλωμα ελέγχου στο οποίο υπάρχουν ρυθμιστικά PID για τον έλεγχο της θέρμανσης του αντιδραστήρα, ρυθμιστής των στροφών του κινητήρα, οι διακόπτες on/off. Πάνω στο κύκλωμα ελέγχου συνδέονται: το θερμοστοιχείο, ο κινητήρας κίνησης και ο μανδύας θέρμανσης.

Στην Εικόνα 2-1 που ακολουθεί παρουσιάζονται αναλυτικά τα επιμέρους τμήματα του αντιδραστήρα. Επίσης στο Διάγραμμα 2-1 που ακολουθεί παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης.



Εικόνα 2-1. Καπάκι αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης: **A.** μανόμετρο πίεσης, αναλογικού τύπου, **B.** βαλβίδα εισαγωγής αερίου για την πλήρωση του αντιδραστήρα με αέριο (η συγκεκριμένη βαλβίδα και η βαλβίδα υγρής δειγματοληψίας **G** είναι συνδεδεμένες στο σωλήνα **F** που καταλήγει στο πυθμένα του αντιδραστήρα, **C.** βαλβίδα απελευθέρωσης αερίου από τον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια ή μετά την ολοκλήρωση ενός κύκλου αντίδρασης, **D.** θερμοστοιχείο για τη μέτρηση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, **E.** εσωτερικό σύστημα ανάδευσης αποτελούμενο από μαγνητικά κινούμενο κινητήρα με εσωτερικό άξονα αναδευτήρα με αναδευτήρες τύπου τουρμπίνας, **F.** σωλήνας δειγματοληψίας ή εισαγωγής αερίου, **J.** εναλλάκτης ψύξης, **H.** rupture disk ασφαλείας για την προστασία του αντιδραστήρα και του χειριστή από επικίνδυνη αύξηση της πίεσης (πέραν των επιτρεπόμενων ορίων λειτουργίας), **G.** βαλβίδα δειγματοληψίας υγρού μέσω του κοινού σωλήνα **F** με τη βαλβίδα εισαγωγής αερίου, **I.** οδηγός με δακτύλιο από PTFE ο οποίος υποστηρίζει και σταθεροποιεί τον κάτω άξονα αναδευτήρα.



Διάγραμμα 2-1. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης



Εικόνα 2-2. Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης

#### 2.3.1.1 Τμήμα δειγματοληψίας - νεκρός όγκος

Επειδή η θερμοκρασία πραγματοποίησης των πειραμάτων ήταν αρκετά υψηλή το δείγμα από το εσωτερικό του αντιδραστήρα έβγαινε σε υψηλή θερμοκρασία με αποτέλεσμα την ταχεία εξάτμιση της μεθανόλης μόλις αυτή εξερχόταν από τη βαλβίδα δειγματοληψίας καθώς και την εκτόξευση της ελαιώδους στοιβάδας λόγω της μεθανόλης. Για την αποφυγή του συγκεκριμένου προβλήματος στην έξοδο της βάνας σχηματίστηκε εναλλάκτης θερμότητας από ανοξείδωτο σωληνάκι 1/16'' το οποίο και αφού τυλίχθηκε σε κυλινδρική μορφή τοποθετήθηκε σε δοχείο που περιείχε νερό ψύξης. Επομένως κατά τη διάρκεια εξαγωγής του δείγματος επιτυγχάνονταν επαρκής ψύξη του δείγματος ώστε αυτό να βγαίνει ομοιογενές και με τη μεθανόλη σε υγρή μορφή. Επίσης ο σωλήνας δειγματοληψίας είχε μεγάλη διάμετρο 1/8'', με αποτέλεσμα να συγκρατεί πολύ υγρό στο εσωτερικό του άρα και να απαιτείται απομάκρυνση μεγάλης ποσότητας δείγματος για το πλύσιμο του εσωτερικού του με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση του αντιδρώντος όγκου στην αρχή και στο τέλος της αντίδρασης. Για τον περιορισμό του παραπάνω φαινομένου η διάμετρος του σωλήνα μειώθηκε με την προσθήκη στο εσωτερικό του ανοξείδωτων συρμάτων.

Για την κατασκευή του εναλλάκτη χρησιμοποιήθηκαν 20 cm ανοξείδωτου σωλήνα 1/16'' με πάχος τοιχώματος 0,02 in άρα η εσωτερική διάμετρος υπολογίζεται στα 0,108 cm άρα ο κενός όγκος του εναλλάκτη είναι ίσος με 0,183 mL. Επίσης ο νεκρός όγκος του εσωτερικού σωλήνα δειγματοληψίας 1/8'' μήκους 15 cm μεταβλήθηκε με την προσθήκη των συρμάτων από 0,715 mL σε 0,137 mL με αποτέλεσμα ο νεκρός όγκος να είναι ίσος με 0,320 mL ή περίπου 0,4 mL λαμβάνοντας υπόψη τον νεκρό όγκο της βάνας.

Επομένως πριν από κάθε δειγματοληψία απορρίπτονται ~2 mL (όγκος ίσος με πέντε (5) φορές τον όγκο των σωληνώσεων δειγματοληψίας) θεωρώντας ότι με αυτόν τον τρόπο έχουμε πλήρες πλύσιμο του συστήματος δειγματοληψίας από το προηγούμενο δείγμα. Επίσης στα καταλυτικά πειράματα λόγω της ύπαρξης ελεύθερου καταλύτη στο εσωτερικό του αντιδραστήρα υπήρχε το ενδεχόμενο εισχώρησης καταλύτη ή θρυμμάτων καταλύτη στο σωλήνα δειγματοληψίας αλλοιώνοντας

έτσι τα αποτελέσματα απομακρύνοντας καταλύτη από το σύστημα, αλλά και προξενώντας βλάβη στην βελονοειδή βάνα από τυχών επικαθήσεις καταλύτη. Για αυτό στα καταλυτικά πειράματα στο κάτω τμήμα του σωλήνα δειγματοληψίας τοποθετήθηκε ανοξειδωτή σήτα κατάλληλου διαμετρήματος και υαλοβάμβακας για την κατακράτηση του καταλύτη.

### 2.3.1.2 Ψύξη αντιδραστήρα

Για την ταχεία ψύξη του αντιδραστήρα μετά το πέρας της αντίδρασης ή για την ταχεία ψύξη κατά τη διάρκεια του πειράματος δημιουργήθηκε κύκλωμα νερού ψύξης το οποίο συνδέθηκε με τον εσωτερικό εναλλάκτη θερμότητας του αντιδραστήρα. Επίσης για την άμεση ψύξη του αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε υδατόλουτρο εξωτερικά του αντιδραστήρα. Το κύκλωμα ψύξης αποδείχθηκε αρκετά αποδοτικό επιτυγχάνοντας ψύξη του αντιδραστήρα από τους 220 °C στους 55 °C σε χρονικό διάστημα 3-4 min με την αρχική πτώση στους 120 °C να επιτυγχάνεται σε μόλις 30 - 45 sec τη στιγμή που ο χρόνος αντίδρασης ήταν της τάξης των 12 - 24 h. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών της αντίδρασης αλλά και λόγω τριβών από τη συνεχή λειτουργία της ανάδευσης, ο μηχανισμός μετάδοσης κίνησης στον αναμικτήρα διαθέτει σύστημα ψύξης το οποίο και συνδέθηκε με νερό το οποίο εξασφάλιζε τη σωστή θερμοκρασία λειτουργίας του.

### 2.3.1.3 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Αρχικά ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό τριών δεκαδικών ψηφίων η ποσότητα του λαδιού, και έπειτα η αντίστοιχη ποσότητα της μεθανόλης έτσι ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή μοριακή αναλογία μεθανόλης / λαδιού για το κάθε πείραμα. Στην περίπτωση των καταλυτικών αντιδράσεων ζυγίζεται επιπρόσθετα και η ποσότητα του καταλύτη ανάλογα με την επιθυμητή κατά βάρος αναλογία καταλύτη / λαδιού. Για να επιτυγχάνεται σωστή ανάδευση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, αλλά και για να υπάρχει η δυνατότητα λήψης αρκετών δειγμάτων χωρίς να επηρεάζεται σημαντικά η αντίδραση από την δειγματοληψία, η ποσότητα του λαδιού που χρησιμοποιείται κάθε φορά είναι της τάξης των 200 g.

Μετά την ακριβή ζύγιση των υλικών, τα αντιδρώντα και ο καταλύτης τοποθετούνται στον αντιδραστήρα, ο οποίος στη συνέχεια σφραγίζεται. Πριν την έναρξη της λειτουργίας του αντιδραστήρα πρέπει να απομακρυνθεί από αυτόν το οξυγόνο που υπάρχει εγκλωβισμένο στο εσωτερικό του. Για την απομάκρυνση του αέρα διαβιβάζεται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα άζωτο για περίπου 15 min και με τέτοια ροή ώστε στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα να έχει περάσει όγκος αζώτου ίσος με (4) φορές τον όγκο του νεκρού όγκου.

Αναλυτικότερα για πείραμα μετεστεροποίησης με μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1 απαιτούνται 200,0 g ή 200,0 g / 0,92 g / mL = 217,4 mL ελαίου και 42,7 g ή 42,7 / 0,79 g / mL = 54,0 mL μεθανόλης άρα  $V_L = 217,4 + 54,0 = 271,4$  mL άρα  $V_G = V_R - V_L = 500,0 - 271,4 = 228,6$  mL. Άρα θα πρέπει να περάσει από τον αντιδραστήρα Άζωτο συνολικού όγκου  $V_{N_2} = 4 \times V_G = 4 \times 228,6 = 914,4$  mL.

Δηλαδή η ροή του αζώτου πρέπει να είναι ίση με 60,9 mL min<sup>-1</sup> για χρονικό διάστημα 15 min.

Η διαβίβαση του αζώτου γίνεται μέσω της βάνας εισόδου αερίου (B), και η απομάκρυνση του αερίου μίγματος (αέρα και αζώτου) από την βάνα εξόδου (C). Ο εγκλωβισμένος αέρας εάν παραμείνει στον αντιδραστήρα μπορεί να προκαλέσει οξειδώσεις στο αντιδρών μίγμα στις σχετικά υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Μετά την ολοκλήρωση της διαβίβασης του αζώτου και αντικατάστασης με αυτόν του ατμοσφαιρικού αέρα ξεκινά ταυτόχρονα η ανάδευση και θέρμανση του αντιδρώντος μίγματος στην επιθυμητή θερμοκρασία. Ως αρχή του πειράματος (t = 0) θεωρείται η στιγμή κατά την οποία η θερμοκρασία του μίγματος φτάσει στην επιθυμητή τιμή, πράγμα το οποίο συμβαίνει σε 10 - 20 min ανάλογα με την προεπιλεγμένη θερμοκρασία αντίδρασης.

Η δειγματοληψία γίνεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα από τη βάνα υγρής δειγματοληψίας (G). Το δείγμα, που λαμβάνεται μέσω αυτής της βάνας, διέρχεται από τον εναλλάκτη θερμότητας, όπου συμπυκνώνονται οι ατμοί της μεθανόλης που εξέρχονται μαζί με το δείγμα. Πριν από κάθε δειγματοληψία απορρίπτονται όπως αναφέραμε ~ 2 mL δείγματος (πλύσιμο την κατακρατημένης ελαιώδους φάσης στους νεκρούς όγκους της βάνας και των σωληνώσεων δειγματοληψίας). Στα πειράματα των καταλυτικών αντιδράσεων ακολουθήθηκε η ίδια ακριβώς διαδικασία δειγματοληψίας με τη μόνη διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκε σήτα στο σωλήνα δειγματοληψίας για κατακράτηση του καταλύτη.

Στο τέλος του εκάστοτε πειράματος ο αντιδραστήρας αδειάζει και το τελικό μίγμα αποθηκεύεται σε δοχείο αεροστεγώς κλεισμένο για περαιτέρω μελέτη και επεξεργασία. Τα δείγματα υφίστανται προεπεξεργασία όπως θα αναλύσουμε σε επόμενο κεφάλαιο και στη συνέχεια υποβάλλονται σε ανάλυση οξύτητας ή / και σε χρωματογραφική ανάλυση.

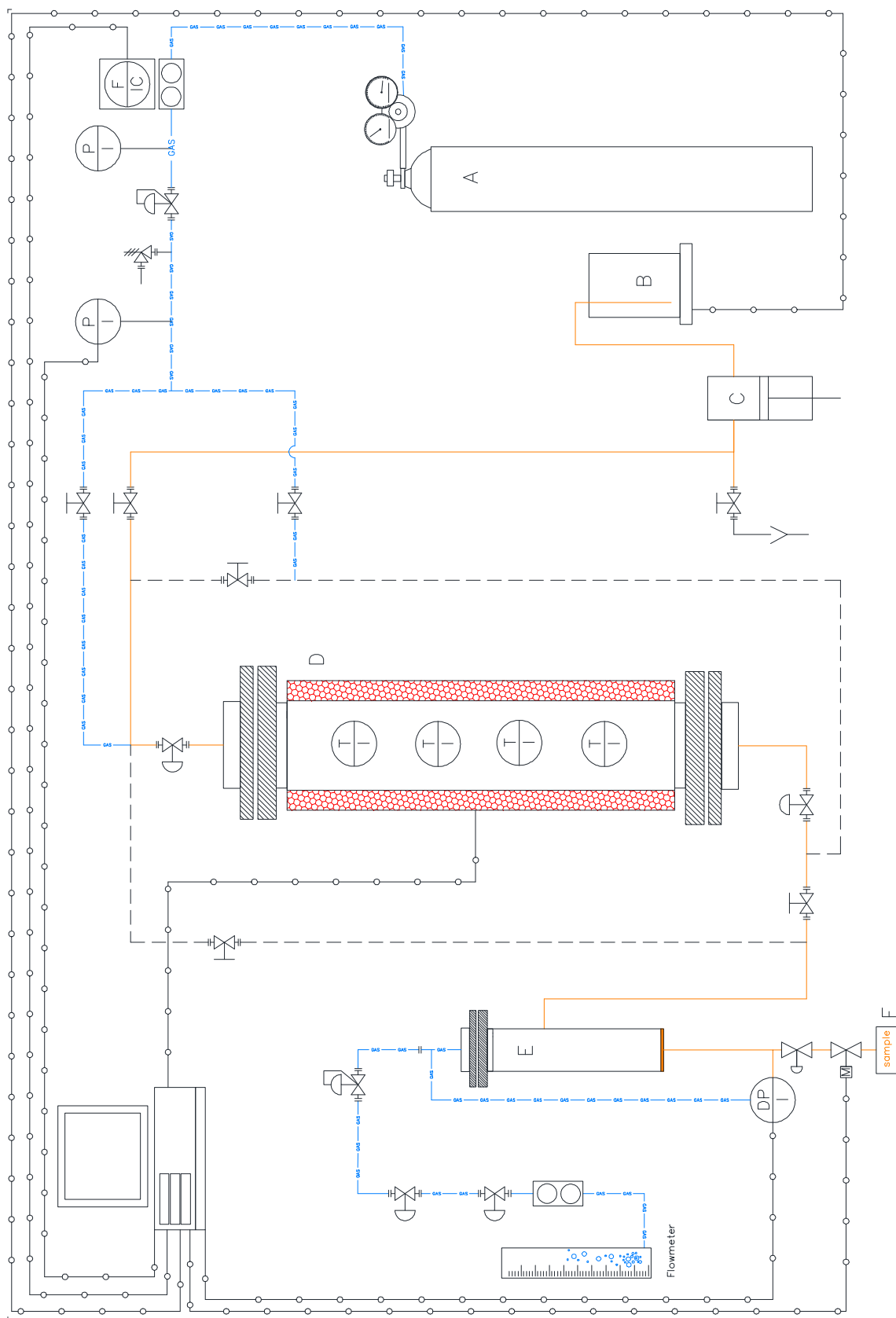
### 2.3.2 Αντιδραστήρας εμβολικής ροής

Τα πειράματα της παρούσης διατριβής που έλαβαν χώρα σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής πραγματοποιήθηκαν σε ήδη υπάρχουσα μονάδα υδρογόνωσης η οποία τροποποιήθηκε και αναβαθμίστηκε σε λίγα σημεία, ώστε να καταστεί δυνατή η διεξαγωγή πειραμάτων εστεροποίησης. Οι σημαντικότερες αλλαγές έγιναν στην περιοχή της εξόδου του δείγματος από τη μονάδα καθώς και στον τρόπο υπολογισμού του ύψους του διαχωριστήρα λόγο του υψηλού ιξώδους υλικών που χρησιμοποιήθηκαν (σε σχέση με την προηγούμενη λειτουργία της μονάδας). Τέλος με τη βοήθεια ενός προγράμματος ρύθμισης και παρακολούθησης της μονάδας προσαρμοσμένο στα νέα δεδομένα λειτουργίας επετεύχθη η ομαλή λειτουργία της μονάδας.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της εργαστηριακής μονάδας. Το αέριο το οποίο χρησιμοποιείται για τη δημιουργία πίεσης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα οδηγείται μέσω σωληνώσεων διαμέτρου ¼" στην είσοδο του αντιδραστήρα. Πριν τον αντιδραστήρα υπάρχουν δύο μανόμετρα, ένα ηλεκτρονικό και ένα τύπου Bourdon, που δείχνουν την πίεση της μονάδας, καθώς και ένα ασφαλιστικό εκτόνωσης της πίεσης αν ξεπεράσει μία μέγιστη τιμή. Η πίεση της μονάδας ρυθμίζεται στην είσοδο με δύο μειωτήρες σε σειρά ενώ υπάρχει δυνατότητα ρύθμισης ροής του αερίου στην έξοδο με δύο διαδοχικές βάνες (στα πειράματά μας οι βάνες παρέμειναν κλειστές επειδή δεν θέλαμε καθόλου ροή αερίου). Στην έξοδο υπάρχει ένας επιπλέον μειωτήρας πίεσης για την μείωση της πίεσης της μονάδας στην ατμοσφαιρική.

Το υγρό τροφοδοτείται στην είσοδο του αντιδραστήρα από ένα κλειστό δοχείο στο οποίο εισάγεται η πρώτη ύλη (έλαιο με διαλυμένη μεθανόλη) με μία εμβολοφόρο αντλία. Η παροχή του υγρού ρυθμίζεται με το βερνιέρο της αντλίας και μετράται με τη μείωση του βάρους του δοχείου τροφοδοσίας στη ζυγαριά. Σε περίπτωση προβλήματος ή ανάγκης για τεστ πίεσης σε γραμμές εκτός του αντιδραστήρα χρησιμοποιείται η γραμμή παράκαμψής του. Στην έξοδο του αντιδραστήρα βρίσκεται ο διαχωριστής υψηλής πίεσης υγρού - αερίου. Το υγρό συλλέγεται και αναλύεται.

Η εργαστηριακή μονάδα είναι κατάλληλα διαμορφωμένη έτσι ώστε με τη χρήση βανών να μπορούμε να δουλέψουμε τόσο σε συνθήκες κατωροής όσο και σε ανωροής. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία επιλέχθηκε η λειτουργία του αντιδραστήρα σε κατωροή. Στο διάγραμμα που ακολουθεί με πορτοκαλί χρώμα είναι σημειωμένη η πορεία του ελαίου στον στην πειραματική διάταξη.



Διάγραμμα 2-2. Διάγραμμα ροής της εργαστηριακής μονάδας

**A.** Φιάλη  $H_2$ , **B.** Δοχείο υγρής τροφοδοσίας, **C.** Εμβολοφόρος αντλία, **D.** Αντιδραστήρας, **E.** Διαχωριστής αερίου - υγρού, **F.** Δοχείο συλλογής δείγματος

Η πειραματική μονάδα αποτελείται από τα ακόλουθα μέρη:

- δοχείο τροφοδοσίας, ζυγαριά, εμβολοφόρος αντλία
- φιάλη υδρογόνου, μανόμετρα, μειωτήρες πίεσης, συσκευή μέτρησης παροχής αερίου
- αυλωτός αντιδραστήρας, βάνες
- ηλεκτροβάνα, συσκευή μέτρησης διαφοράς πίεσης, διαχωριστής υγρού αερίου
- ηλεκτρικές αντιστάσεις θέρμανσης, θερμοστοιχεία τύπου K, ηλεκτρονικός υπολογιστής

Το κύριο μέρος της μονάδας είναι ο αντιδραστήρας της. Ο αντιδραστήρας είναι αυλωτός, με εσωτερική διάμετρο 1" και μήκος 47,5 cm. Στο εσωτερικό του διέρχεται σωλήνας διαμέτρου 0,4 mm, που αποτελεί τη θήκη για τα θερμοστοιχεία. Ο αντιδραστήρας λειτουργεί ισοθερμοκρασιακά, σε πίεση και θερμοκρασία μέχρι 100 bar και 350 °C, αντίστοιχα. Η θερμοκρασία μετριέται από τέσσερα θερμοστοιχεία τύπου K που τοποθετούνται κατά μήκος της καταλυτικής κλίνης, εντός της θερμοθήκης, έτσι ώστε να διασφαλίζεται η ισοθερμοκρασιακότητα της καταλυτικής αντίδρασης. Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή με μία απόκλιση της τάξεως των  $\pm 1$  °C. Ένα πέμπτο θερμοστοιχείο βρίσκεται τοποθετημένο στο κέντρο του αντιδραστήρα ώστε να σημειώνεται συνεχώς η θερμοκρασία στο σημείο εκείνο και επομένως να διασφαλίζεται η άμεση παρατήρηση οποιασδήποτε αστοχίας ή λανθασμένης ένδειξης των υπόλοιπων θερμοστοιχείων.

Μετά την έξοδο από τον αντιδραστήρα, το μίγμα κατευθύνεται σε ένα διαχωριστή της αέριας από την υγρή φάση που βρίσκεται στην ίδια πίεση με εκείνη της μονάδας αλλά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το ύψος του υγρού στο διαχωριστή ελέγχεται από ένα όργανο μέτρησης διαφοράς πίεσης το οποίο δίνει εντολή στην ηλεκτροβάνα να ανοίγει ανά τακτά χρονικά διαστήματα και για λίγη διάρκεια χρόνου. Με αυτή την τεχνική δεν έχουμε απότομες αυξομειώσεις ύψους του διαχωριστή που θα οδηγούσαν σε διαταραχή της πίεσης του συστήματος. Σε αυτό το αποτέλεσμα συμβάλει και η παρεμβολή βελονοειδούς βάνας που δίνει μια επιπλέον αντίσταση στο ρευστό κατά την έξοδό του. Μετά την έξοδο του το υγρό συλλέγεται από το κάτω μέρος του διαχωριστή και αναλύεται ώστε να μετρηθεί η οξύτητα του προϊόντος και να υπολογιστεί η μετατροπή της αντίδρασης. Η αέρια φάση, που περιέχει και κάποια ποσότητα μεθανόλης που έχει εξατμιστεί, οδηγείται στην ατμόσφαιρα.

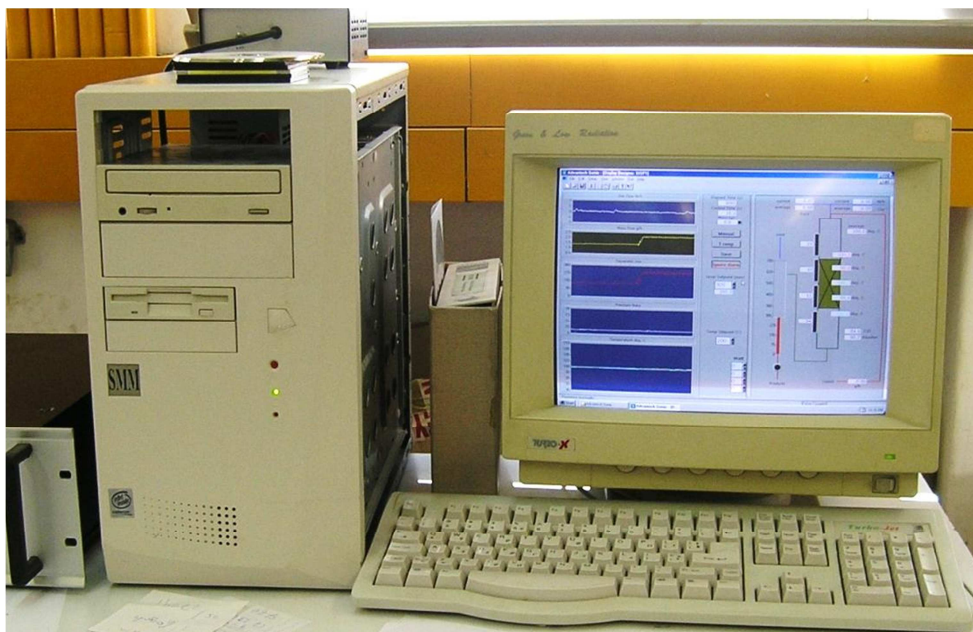
#### 2.3.2.1 Ηλεκτρονικά

Τα ηλεκτρονικά όργανα της μονάδας είναι το ενδεικτικό ροής στη γραμμή αερίου στην είσοδο της μονάδας, η ζυγαριά ενός δεκαδικού στο δοχείο τροφοδοσίας, το μανόμετρο στη γραμμή αερίου στην είσοδο της μονάδας, ο μετρητής πτώσης πίεσης στο διαχωριστή και η ηλεκτροβάνα στον πυθμένα του διαχωριστή. Τα σήματα από αυτά τα όργανα είναι αναλογικά εκτός από εκείνο της ζυγαριάς που βγαίνει ψηφιακό και οδηγείται στην RS-232 θύρα του Η/Υ, η ηλεκτροβάνα δέχεται μόνο ψηφιακό σήμα και το σήμα των θερμοστοιχείων είναι ασθενές και δέχεται ενίσχυση κατά 1.000 φορές. Όλα τα σήματα ενισχύονταν το ίδιο μέσω του ηλεκτρομηχανολογικού μέρους (hardware gain) σε κάρτα (PCLD-789D). Τα υπόλοιπα σήματα που δεν χρειαζόνταν ενίσχυση μαζεύτηκαν σε απλή κάρτα επέκτασης αναλογικού σήματος (PCLD-774). Τελικά, όλα μαζί συγκεντρώνονται και αποστέλλονται στον ψηφιακό μετατροπέα αναλογικού σήματος (PCL-812PG), μία κάρτα που εδράζεται στη μητρική του Η/Υ. Αυτή τα μετατρέπει σε ψηφιακά και τα στέλνει σε μία επιλεγόμενη βασική μνήμη του Η/Υ, απ' όπου μέσω έτοιμου λογισμικού (Genie v.3 - Advantech), διαχειρίζονται έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ο έλεγχος της μονάδας. Παρακάτω παρουσιάζεται ο υπολογιστής ελέγχου της μονάδας.

Ο αντιδραστήρας θερμαίνεται με 4 αντιστάσεις που τον περιβάλλουν. Από τις αντιστάσεις διέρχεται εναλλασσόμενο ρεύμα. Επειδή δεν μπορεί να γίνει έλεγχος της θερμοκρασίας μέσω της ισχύος της κάθε αντίστασης, αφού αυτές δίνουν πάντα την μέγιστη ισχύ (~ 500 Watt) όταν διέρχονται από



ρεύμα, ο έλεγχος πραγματοποιείται μέσω ενός χρονικού κύκλου. Συγκεκριμένα, ανά 20 s κλείνει ένας κύκλος και ανάλογα με τη θερμοκρασία της περιοχής στο σημείο της κάθε αντίστασης και την επιθυμητή τιμή (set point), ανοίγουν τα ρελέ (Solid State Relays) αφήνοντας για κάποιο χρονικό διάστημα (υποπολλαπλάσιο των 20 s) να διέλθει ρεύμα από τις αντιστάσεις.



Εικόνα 2-3. Η/Υ και παράθυρο λειτουργίας προγράμματος αυτόματου ελέγχου μονάδας

Μέσω ενσωματωμένου αναλογικού - διαφορικού - ολοκληρωτικού ρυθμιστή (PID), η παρατηρούμενη θερμοκρασία προσπαθεί να φτάσει την επιθυμητή, εκτός αν προτιμάται μη αυτοματοποιημένη λειτουργία, οπότε ο χειριστής αποφασίζει για τον τρόπο ανόδου της θερμοκρασίας. Για τα χαρακτηριστικά μέρη (αναλογικό, διαφορικό, ολοκληρωτικό) χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα από την προηγούμενη λειτουργία της μονάδας από προηγούμενη διδακτορική εργασία (Μεταξάς, 2006).

Πίνακας 2-3. Χαρακτηριστικά PID ρυθμιστή για έλεγχο της θερμοκρασίας της μονάδας

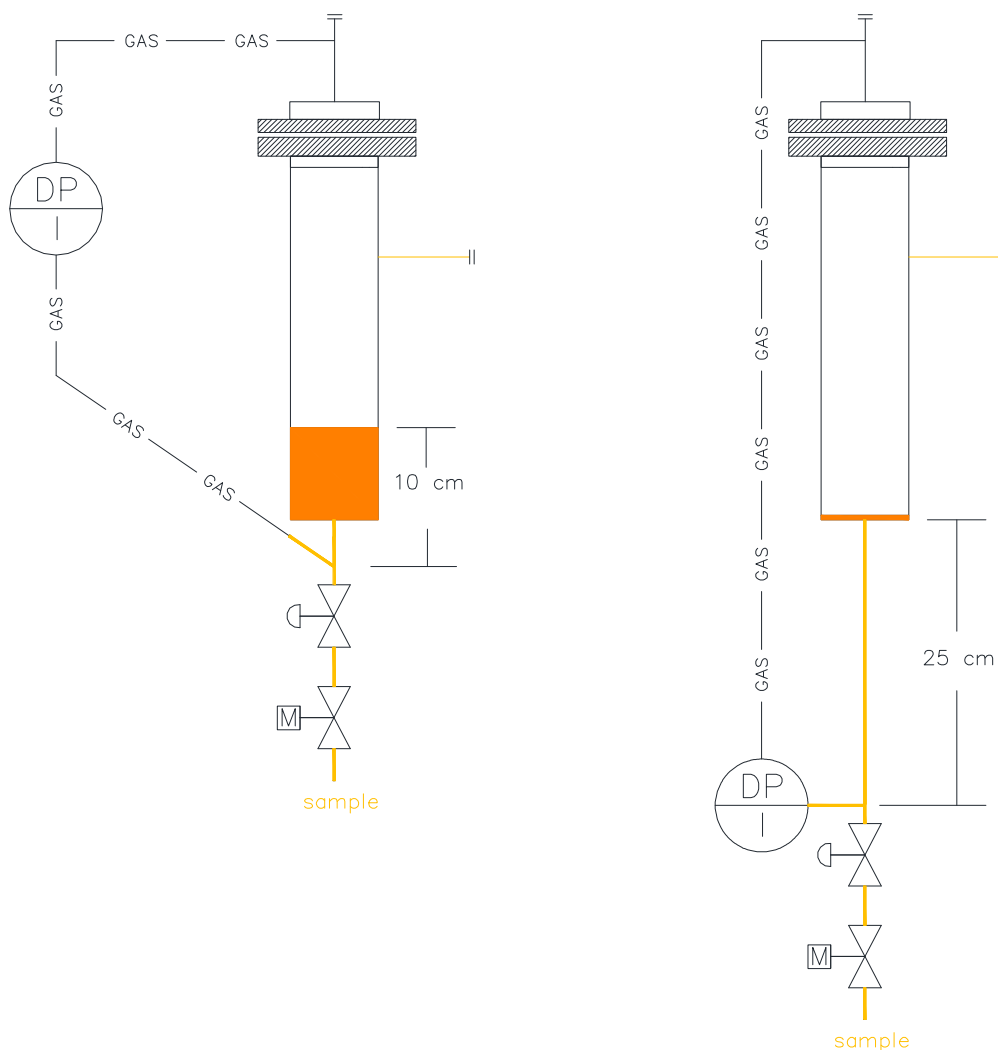
Αντιστάσεις	P	I	D
1	6.5	0.26	1.0
2	3.2	0.36	0.7
3	2.5	0.29	0.85
4	7	0.25	1.0

### 2.3.2.2 Διαχωριστής υγρού - αερίου

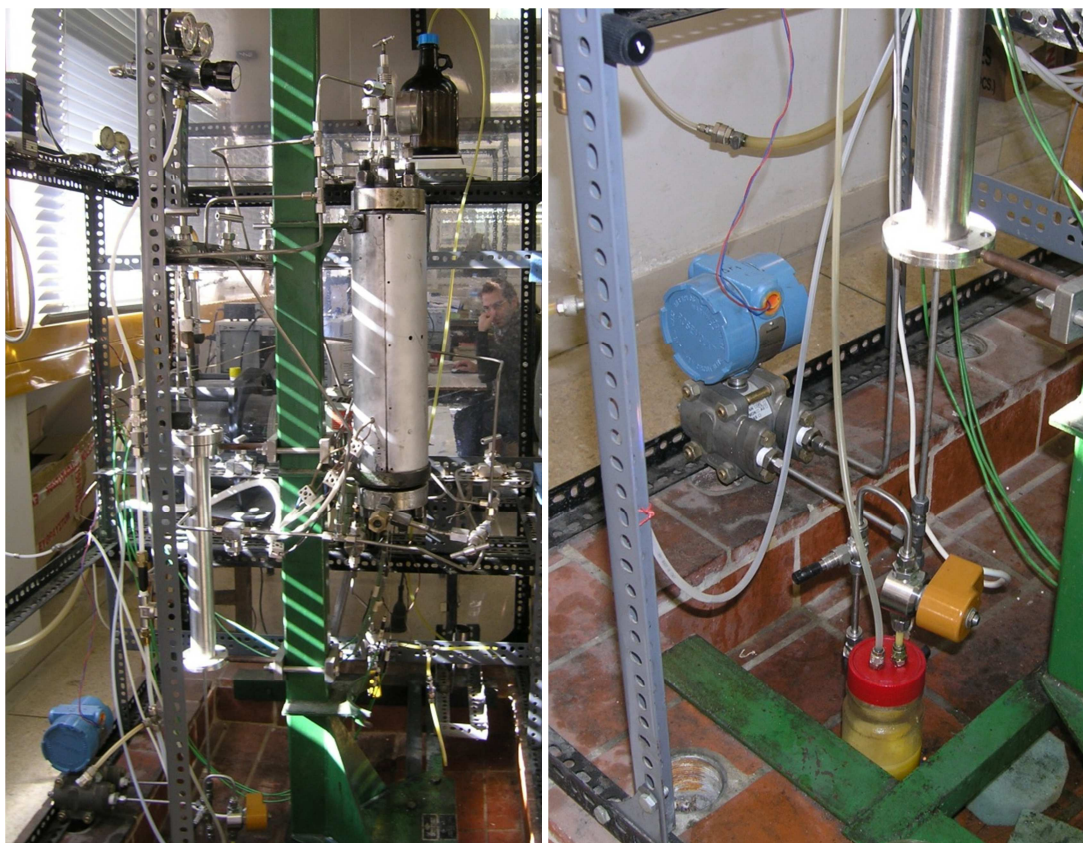
Στη μονάδα μετά την έξοδο του αντιδραστήρα υπάρχει αυτοματοποιημένος διαχωριστής υγρού - αερίου (Σχήμα 2.4-1), με ηλεκτροβάνα στον πυθμένα του, ώστε να αδειάζει ανά τακτά χρονικά διαστήματα χωρίς την παρέμβαση του χρήστη. Επίσης για την on-line παρακολούθηση του ύψους του χρησιμοποιείται μετρητικό διαφοράς πίεσης ( $\Delta P$  transducer), έτσι ώστε όποτε υπερβαίνει το υγρό κάποιο ύψος, η ηλεκτροβάνα ανοίγει αυτόματα και ο διαχωριστής ν' αδειάζει. Ο διαχωριστήρας έχει συνολικό μήκος 42,0 cm και διάμετρο 4,6 cm, ενώ είσοδος του υγρού γίνεται στα 37,5 cm. Στην κορυφή, στον πάτο και στα πλάγια δημιουργήθηκε σπείρωμα, όπου βιδώθηκαν συνδέσεις για σωληνώσεις 1/4". Από τα πλάγια έρχεται το υγρό ρεύμα της εξόδου του αντιδραστήρα, από τον πάτο συλλέγεται το υγρό.

Για την ομαλή λειτουργία του διαχωριστήρα λόγω του υψηλού ιξώδους του υγρού μας έπρεπε να έχουμε στο διαχωριστήρα περίπου 8 - 10 cm ύψος υγρού ώστε η διαφορά της πίεσης να μας δώσει ικανοποιητική πρόβλεψη του ύψους του διαχωριστήρα με αποτέλεσμα να πρέπει να έχουμε περίπου 50 - 70 ml υγρό στο διαχωριστήρα άρα σε παροχών των 20 g / H να θέλουμε πάνω από 10 - 15 ώρες για να περάσουν από το διαχωριστήρα υγρό 4 φορές τον όγκο του άρα και να θεωρήσουμε ότι έχουμε σωστή συγκέντρωση εξόδου.

Επομένως η αλλαγή που έγινε ήταν η προσθήκη στο κάτω τμήμα του διαχωριστήρα 25 cm από ανοξείδωτο σωλήνα SS 316 διαμέτρου ¼" το οποίο και αποτέλεσε ουσιαστικά το χώρο συλλογής του υγρού ο οποίος είναι τώρα 16 ml και το νέο ύψος για ρύθμιση είναι τα 25 cm. Επίσης με τη συγκεκριμένη αλλαγή μειώθηκε και ο όγκος του εξερχόμενου υγρού σε κάθε άνοιγμα άρα και η όποια μεταβολή στην πίεση λόγω ΔP από την απότομη αλλαγή του όγκου του συστήματος. Στη βελτίωση του συστήματος διαχωρισμού και δειγματοληψίας βοήθησε η τοποθέτηση του ενός ακροδέκτη του διαφορικού μετρητή πίεσης σχεδόν πάνω στο σωλήνα διαχωρισμού άρα το συμπιεστό αέριο μεταξύ διαφορικού μετρητή και υγρού να επαλειφθεί. Τέλος αντικαταστάθηκε η βελονοειδής βάνα με νέα προσαρμοσμένη στα χαρακτηριστικά ιξώδους του υγρού μας. Στο Διάγραμμα 2-3 που ακολουθεί παρουσιάζεται η διάταξη πριν και μετά την αλλαγή.



Διάγραμμα 2-3. Διαχωριστήρας και σύστημα δειγματοληψίας πριν και μετά την αναβάθμιση



Εικόνα 2-4. Αντιδραστήρας και σύστημα διαχωρισμού

### 2.3.2.3 Δόμηση καταλυτικής κλίνης - έλεγχος πίεσης - στεγανότητα

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για το χτίσιμο της καταλυτικής κλίνης είναι τα ακόλουθα:

- 20 γραμμάρια καταλυτικής ρητίνης rurolite CT-275
- 105 γραμμάρια carborundum (SiC, αδρανές στερεό υλικό με μηδενικό πορώδες, μέγεθος σωματιδίου 0,25 mm, πυκνότητα  $3,21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  και μοριακό βάρος  $40,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
- υαλοβάμβακας
- αδρανή σφαιρίδια ύαλου

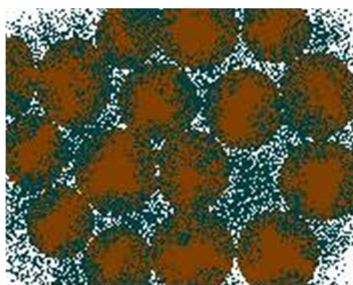
Προτού αρχίσει η εισαγωγή των υλικών που θα δομήσουν την κλίνη όλη η πειραματική μονάδα συνδέεται και σφραγίζεται. Στη συνέχεια ακολουθεί έλεγχος πίεσης στο σύστημα της διεργασίας με άδειο τον αντιδραστήρα για εντοπισμό σημείων διαρροών. Η συγκεκριμένη διαδικασία γίνεται ως ακολούθως. Αφού ενωθεί ο αντιδραστήρας και το σύστημα τεθεί στη θέση λειτουργίας, προσδίδουμε στο σύστημα μία πίεση διπλάσια από την πίεση λειτουργίας του συστήματος κατά την κύρια διεργασία (δηλαδή  $2 \times 7,5 = 15 \text{ bar}$ ), χωρίς στη συνέχεια να απομονώσουμε το σύστημα από την φιάλη παροχής υδρογόνου. Αυτό σημαίνει ότι σε περίπτωση διαρροής θα υπάρχει ροή αερίου από την φιάλη προς το σύστημα την οποία θα δείξει το όργανο μέτρησης της παροχής του αερίου. Αν δεν υπάρχει ροή με την πάροδο του χρόνου σημαίνει ότι όλο σύστημα είναι στεγανό. Εναλλακτικά, μπορούμε να απομονώσουμε το σύστημα και να παρατηρήσουμε αν υπάρχει πτώση πίεσης (πιο χρονοβόρα μέθοδος). Αφού ολοκληρωθεί ο έλεγχος πίεσης λύνουμε ξανά τον αντιδραστήρα και αφού χτίζουμε την κλίνη τον επανατοποθετούμε στη θέση λειτουργίας του και επαναλαμβάνουμε τον προαναφερθέντα έλεγχο.

Η καταλυτική κλίνη αποτελείται από τρία μέρη (Σχήμα 2-2). Δύο από αυτά αποτελούνται από αδρανή πληρωτικό υλικό (σφαιρίδια ύαλου), και ένα από στρώματα καταλύτη μαζί με αραιωτικό carborundum. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνουμε να έχουμε πιο ομαλή ροή του υγρού μέσα στην κλίνη αποφεύγοντας την δημιουργία καναλιών ροής που οδηγούν τη λειτουργία του αντιδραστήρα στη μη ιδανική λειτουργία της εμβολικής ροής. Μεταξύ της καταλυτικής κλίνης και των αδρανών σφαιριδίων, καθώς επίσης και στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα, υπάρχει υαλοβάμβακας ο οποίος εμποδίζει την μετανάστευση των υλικών ενώ το άνω μέρος του αντιδραστήρα υπάρχει μια σήτα η οποία εμποδίζει την είσοδο συσσωματωμάτων στην κλίνη. Κάθε φορά που γίνεται εισαγωγή ενός στρώματος δονούμε των αντιδραστήρα με ελαφριά χτυπήματα στα άκρα του για ομογενοποιηθούν τα δύο υλικά. Η εισαγωγή του καταλύτη και του carborundum έγινε με στρώματα από το κάθε υλικό όπως αναλύεται στον πίνακα που ακολουθεί:

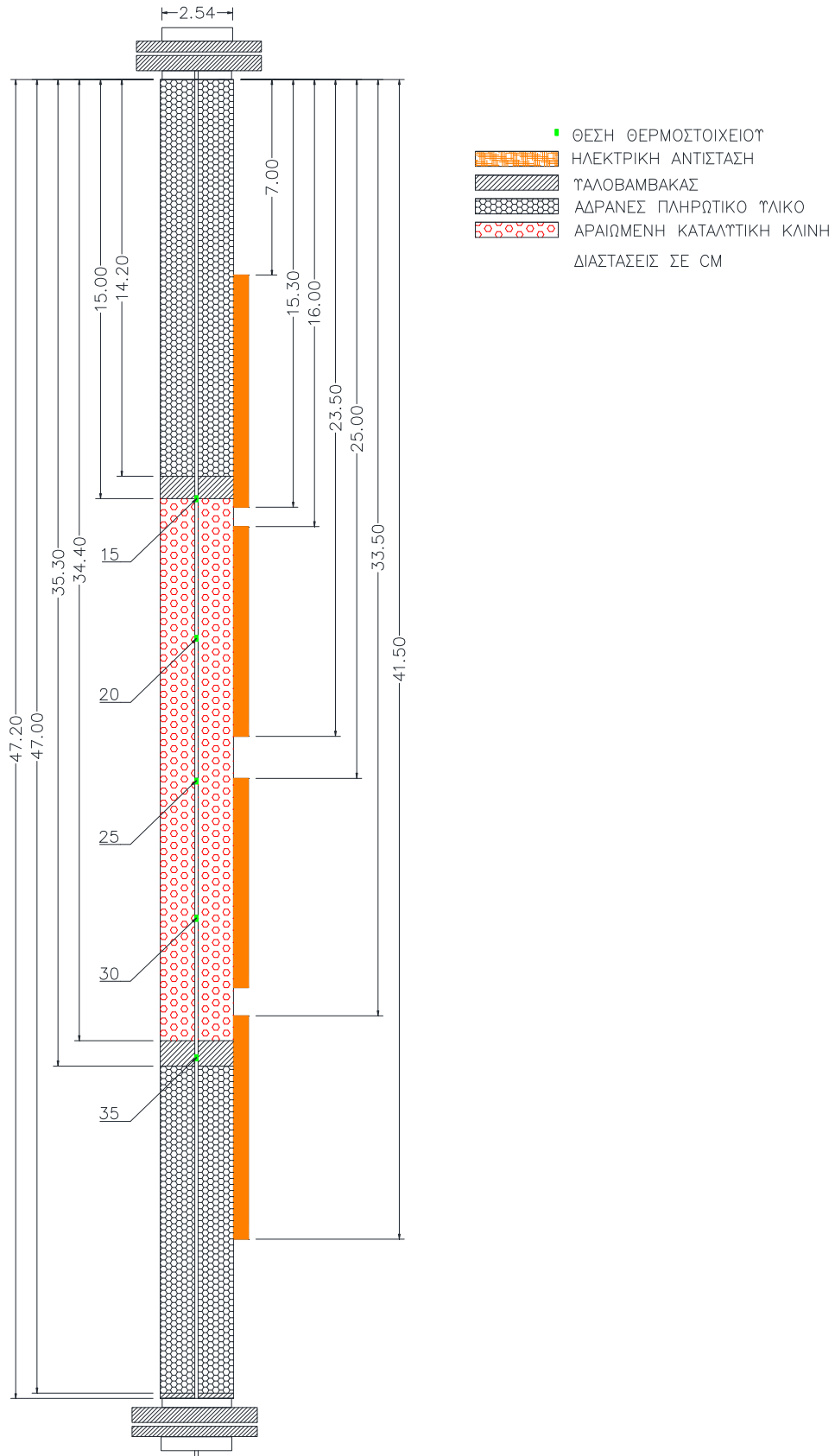
Πίνακας 2-4. Ποσότητες για τη δόμηση της καταλυτικής κλίνης

Στρώμα	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Γραμμάρια καταλύτη	-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Γραμμάρια carborundum	2,5	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0

Στρώμα	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Γραμμάρια καταλύτη	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	-
Γραμμάρια carborundum	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	2,5



Σχήμα 2-1. Εικόνα κλίνης μετά από την προσθήκη και ομοιογενοποίηση του καταλύτη και του αραιωτικού.



Σχήμα 2-2. Καταλυτικός αντιδραστήρας.

## ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

---

Είναι γνωστό γενικά πως η επιτυχής εκτέλεση των πειραμάτων και η διατύπωση ασφαλών συμπερασμάτων από αυτά βασίζεται στην ύπαρξη σωστών αναλυτικών μεθόδων, ικανών να παρέχουν πληροφορίες για τη σύσταση των δειγμάτων με όσο το δυνατό μεγαλύτερη ακρίβεια και επαναληψιμότητα.

Στην παρούσα διατριβή, στο σύνολό τους τα δείγματα αποτελούνται από μία ελαιώδη - μη πολική στοιβάδα που ουσιαστικά αποτελείται από μίγμα τριγλυκεριδίων, διγλυκεριδίων, μονογλυκεριδίων, ελεύθερων λιπαρών οξέων και μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων, καθώς και από μία πολική στοιβάδα που αποτελείται κυρίως από γλυκερίνη, μεθανόλη, και νερό. Όπως γίνεται αντιληπτό, τα προς ανάλυση δείγματα έχουν μία σύνθετη σύσταση που απαιτεί μία μέθοδο ανάλυσης ικανής να διαχωρίζει και να αναγνωρίζει τα συστατικά αυτά (ποιοτική ανάλυση) και κατόπιν να παρέχει πληροφορίες για τις σχετικές ποσότητές τους (ποσοτική ανάλυση).

### 3 ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

#### 3.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Το πλήθος των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν αφορούν σε αναλύσεις που πραγματοποιούνται στην την ελαιώδη φάση του δείγματος και τα αποτελέσματα εξάγονται σε ποσοστά ανά μάζα ελαιώδους φάσης. Επομένως τα προς ανάλυση δείγματα θα πρέπει να είναι απαλλαγμένα από κάθε είδους προσμίξεις που μπορεί να υπάρχουν σε αυτά. Τέτοιες προσμίξεις αποτελούν η μεθανόλη, η καθιζάνουσα γλυκερίνη, το νερό και ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε. Οπότε για τη διασφάλιση η ορθότητα και επισκεψιμότητα των μετρήσεων, όλα τα δείγματα υπόκεινται σε προεπεξεργασία πριν την ανάλυσή τους.

Στην περίπτωση της ύπαρξης ελεύθερης γλυκερίνης και ποσοτήτων ετερογενούς καταλύτης στο δείγμα, η απομάκρυνση πραγματοποιούνταν με τη χρήση φυγοκεντρικού διαχωριστήρα, εκμεταλλευόμενοι τη διαφορά του ειδικού βάρους των μη αναμιξιμων υλικών. Η συγκεκριμένη μέθοδος βοηθάει παράλληλα και στην απομάκρυνση μεγάλων ποσοτήτων νερού από το δείγμα. Η απομάκρυνση της μεθανόλης και του διαλυμένου νερού στο δείγμα γίνεται με ελαφρά θέρμανση του δείγματος στους  $40 \pm 5$  °C και ταυτόχρονη διαβίβαση αζώτου μέσα από το δείγμα (απογύμνωση ή stripping πτητικών) για χρονικό διάστημα 30 min.

#### 3.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Γενικά ο αναλυτικός προσδιορισμός μορίων όπως των λιπιδίων αντιμετωπίζει αρκετές δυσκολίες, καθώς τόσο τα μονογλυκερίδια, τα διγλυκερίδια, τα τριγλυκερίδια όσο και οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων είναι μη πολικά μόρια με μεγάλα μοριακά βάρη που κυμαίνονται από  $288 \text{ g mol}^{-1}$  έως  $900 \text{ g mol}^{-1}$ . Από τη άλλη μεριά το σημείο ζέσεως των συγκεκριμένων μορίων κυμαίνεται από τους  $130$  °C (μεθυλεστέρες) έως και  $380$  °C (τριγλυκερίδια). Παράλληλα απαιτείται και ο προσδιορισμός πολικών μορίων όπως της γλυκερίνης (σημείο ζέσης  $190$  °C) και της μεθανόλης (σημείο ζέσης  $64$  °C) τότε η κατάσταση περιπλέκεται. Επιδίωξη της ανάλυσης αυτών των συστατικών είναι ο σαφής διαχωρισμός των συστατικών και η δυνατότητα του ποσοτικού προσδιορισμού τους.

Για τους ελέγχους ποιότητας του βιοντίζελ όπως και για τη παρακολούθηση της εξέλιξης της αντίδρασης μετεστεροποίησης χρησιμοποιούνται εδώ και αρκετά χρόνια χρωματογραφικές μέθοδοι διαχωρισμού των επιμέρους συστατικών του. Στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται πλήθος χρωματογραφικών μεθόδων με πιο συνηθισμένες τη χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (TLC - FID), την αέρια χρωματογραφία υψηλών θερμοκρασιών με ανιχνευτή ιονισμού

φλόγας (GC - FID) και την υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) με ανιχνευτή σκέδασης φωτός ή με ανιχνευτή πυκνότητας. Κάθε μια από τις παραπάνω χρωματογραφικές μεθόδους συγκεντρώνει τα δικά της πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Η χρωματογραφία TLC - FID έχει σχετικά μεγαλύτερο χρόνο ανάλυσης και μικρότερη ακρίβεια σε σχέση με την GC - FID. Η υγρή χρωματογραφία HPLC αν και έχει μικρό χρόνο ανάλυσης και δεν απαιτεί μεγάλες θερμοκρασίες, δεν έχει την ακρίβεια της αέριας χρωματογραφίας. .

Για την ανάλυση της ποιότητας του παραγόμενων δειγμάτων στην παρούσα μελέτη αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε η αέρια χρωματογραφία υψηλών θερμοκρασιών με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας ως μέθοδος ανάλυσης. Η συγκεκριμένη μέθοδος καθιερώθηκε κατά τη διάρκεια υλοποίησης της διατριβής ως την επίσημη μέθοδο προσδιορισμού γλυκεριδίων και γλυκερίνης σε δείγματα μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (βιοντίζελ) σύμφωνα με το EN-14105.

Στη παρούσα εργασία, τα πρώτα χρόνια ως αναλυτική μέθοδος χρησιμοποιείται η αέρια χρωματογραφία υψηλών θερμοκρασιών με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (capillary GC - FID) με τη χρήση split στην είσοδο (θερμή είσοδος) και στη συνέχεια η ίδια μέθοδος αλλά με τη χρήση (hot) on column εισαγωγή.

Για την ανάλυση της οξύτητας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της τιτλοδότησης με διάλυμα υδροξειδίου του καλίου η οποία επίσης καθιερώθηκε ως πρότυπη μέθοδος ανάλυσης μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων EN-14104. Για την ανάλυση της οξύτητας δοκιμάστηκαν και λοιπές μέθοδοι όπως για παράδειγμα η χρήση ειδικών ηλεκτροδίων μέτρησης pH σε ελαιώδη διαλύματα (απουσία υγρασίας) χωρίς κάποιο ουσιαστικό αποτέλεσμα με αποτέλεσμα να εγκαταλειφθούν αμέσως.

Ο προσδιορισμός της υγρασίας στα πειράματα πραγματοποιήθηκε με την επίσης επίσημη μέθοδο προσδιορισμού EN ISO 12937 (μέθοδος Karl Fischer) με εξειδικευμένη για το σκοπό αυτό συσκευή. Τέλος πολλά δείγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς τον αριθμοί Ιωδίου (EN-14111), της πυκνότητα (EN ISO 3675 / 12185), περιεκτικότητα σε θείο (EN ISO 10370), σταθερότητα στην οξείδωση EN-14112 αλλά οι συγκεκριμένες μέθοδοι δεν χρησιμοποιήθηκαν σε καθημερινή βάση μιας και οι συγκεκριμένες παράμετροι δεν επηρεάζονταν από την επεξεργασία άρα υπολογίστηκαν για τον χαρακτηρισμό συγκεκριμένων τελικών προϊόντων.

### 3.2.1 Προσδιορισμός γλυκερίνης, τριγλυκεριδίων, διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων

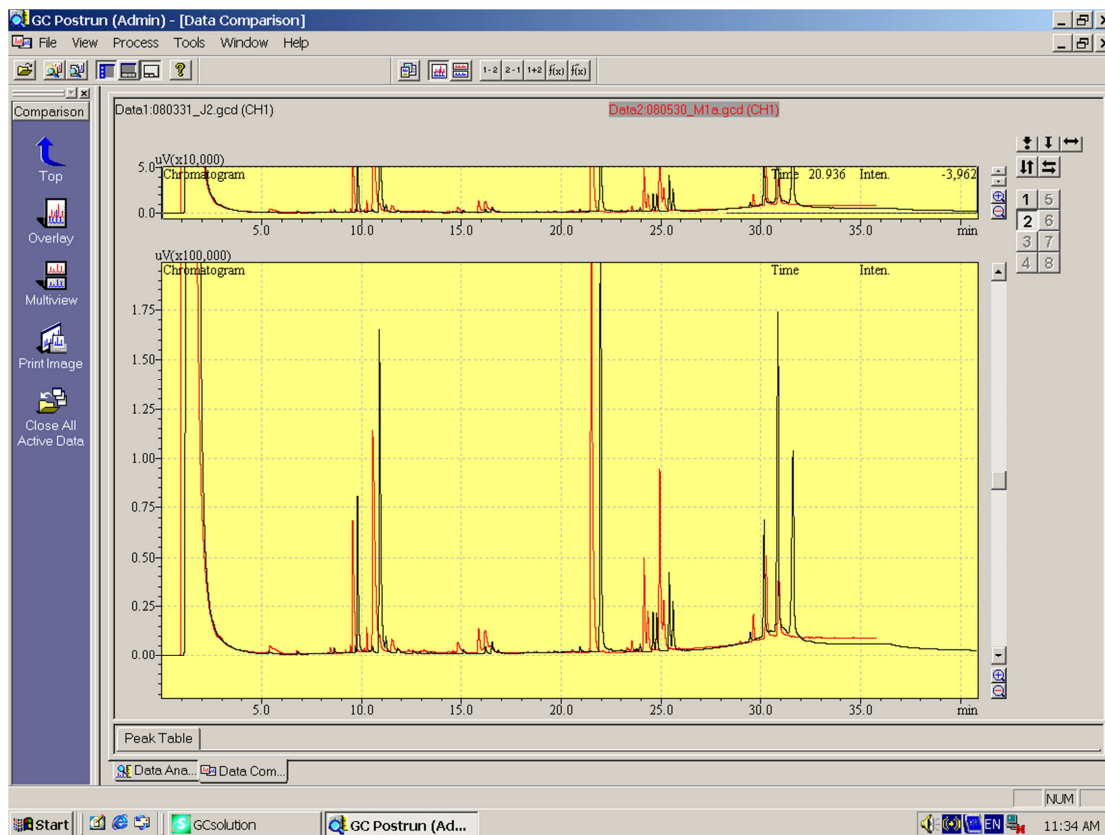
#### 3.2.1.1 Αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC 2010

Για τη ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε ο αέριος χρωματογράφος GC 2010 της Shimadzu. Ο συγκεκριμένος χρωματογράφος αποτελείται από το φούρνο, μέσα στον οποίο βρίσκεται η χρωματογραφική στήλη διαχωρισμού, τον ανιχνευτή, την εισαγωγή για τριχοειδείς στήλες. Στο δεξί τμήμα του οργάνου βρίσκεται ο ηλεκτρονικός πίνακας ελέγχου του οργάνου από όπου γίνονται οι ρυθμίσεις και η επιτήρηση πιέσεων ροών θερμοκρασιών κ.λπ. στοιχείων ρύθμισης και ελέγχου του οργάνου. Ο χρωματογράφος είναι εφοδιασμένος με δύο εισόδους μία on-column με δυνατότητα θέρμανσης (hot on-column) και είσοδο split - splitless. Επίσης στο όργανο υπάρχουν εγκατεστημένοι δύο ανιχνευτές ένας FID (Flame Ionization Detector) και ένας TCD (Thermal Conductivity Detector). Τέλος το σύστημα του χρωματογράφου είναι συνδεδεμένο με πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή μέσω του οποίου μπορεί να επιτευχθεί πλήρης έλεγχος του αναλυτικού οργάνου.



Εικόνα 3-1. Χρωματογράφος Shimadzu GC-2010

Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε για τη συγκεκριμένη ανάλυση ήταν η Forte ID-HT5 της SGE. Για την προστασία της στήλης χρησιμοποιήθηκε προσθήκη μήκους 2 m, της ίδιας διαμέτρου από fused silica. Ο ανιχνευτής στην έξοδο του χρωματογράφου που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID). Ως φέρον αέριο χρησιμοποιείται ήλιο (He) και ο ανιχνευτής τροφοδοτείται με αέριο υδρογόνο (H<sub>2</sub>) και αέρα Air Zero (καθαρό μίγμα N<sub>2</sub> / O<sub>2</sub>). Σημειώνεται πως το σύστημα της εισαγωγής της στήλης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η θερμοπρογραμματιζόμενη on column. Η ενισχυτική μονάδα του ανιχνευτή του χρωματογράφου συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή στον οποίο γίνεται η καταγραφή και η επεξεργασία των χρωματογραφημάτων με το λογισμικό GC Solution.

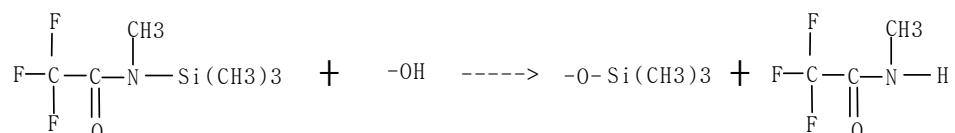


Εικόνα 3-2. Παραθυρική απεικόνιση του προγράμματος καταγραφής του χρωματογράφου



### 3.2.1.2 Σιλανοποίηση δειγμάτων

Η σιλανοποίηση είναι μία αντίδραση αντικατάστασης του όξινου υδρογόνου ενός μορίου (π.χ. του υδρογόνου ενός υδροξυλίου) από μία τριμέθυλ-σιλανομάδα, η οποία είναι σαφώς λιγότερο πολική από το υπάρχον υδρογόνο και αρκετά πιο πτητική. Η αντίδραση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί παρουσία ειδικού αντιδραστήριου (σιλανοαντιδραστήριου) το MSTFA (N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide). Με το MSTFA η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί ποσοτικά παρουσία καταλύτη πυριδίνης σε χρόνο 15 λεπτών σε θερμοκρασία δωματίου. Η αντίδραση τριμέθυλ-σιλανοποίησης των ελεύθερων υδροξυλομάδων της γλυκερίνης, των μόνο-, δι-, γλυκεριδίων και των ελεύθερων λιπαρών οξέων με το MSTFA παρουσία πυριδίνης περιγράφεται παρακάτω:



Αντίδραση 3-1. Για τη προετοιμασία των δειγμάτων των πειραμάτων χρησιμοποιείται το MSTFA μαζί με πυριδίνη για καταλύτη

### 3.2.1.3 Περιγραφή προτύπου EN-14105 και διαδικασία βαθμονόμησης

Για την ανάλυση των συγκεκριμένων συστατικών και την πιστοποίηση του τελικού προϊόντος σύμφωνα με το EN-14105 πραγματοποιήθηκε μια αλληλουχία διαδικασιών. Αρχικά πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση του αναλυτικού οργάνου με τη χρήση προτύπων διαλυμάτων του εμπορίου κατάλληλα για αυτό το σκοπό. Ακολουθεί λίστα των αντιδραστηρίων και των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση σύμφωνα με το διεθνές πρότυπο.

- N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide (MSTFA)
- Άνυδρη Pyridine αποθηκευμένη σε μοριακά κόσκινα
- n-Heptane
- 1,2,4-Butanetriol, (εσωτερικό πρότυπο ISTD1)
- 1,2,3-trioleoylglycerol (tricaprine), (εσωτερικό πρότυπο ISTD2)
- Πρότυπα βαθμονόμησης χρωματογράφου (γλυκερίνης, μονογλυκεριδίων, διγλυκεριδίων και τριγλυκεριδίων) διαλυμένα σε πυριδίνη.
- Πρότυπο διάλυμα εσωτερικού πρότυπου ISTD1 συγκέντρωσης 1 mg / mL
- Πρότυπο διάλυμα εσωτερικού πρότυπου ISTD2 συγκέντρωσης 8 mg / mL

Για τη βαθμονόμηση της γλυκερίνης, των μονογλυκεριδίων, των διγλυκεριδίων και τριγλυκεριδίων χαμηλής συγκέντρωσης χρησιμοποιήθηκαν έτοιμα εμπορικά πρότυπα διαλύματα της μεθόδου της Supelco. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα πρότυπα διαλύματα γλυκεριδίων και γλυκερίνης που χρησιμοποιήθηκαν. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν και έτοιμα πρότυπα διαλύματα βουταντριόλης (ISTD1) και Τρικαπρίνης (ISTD2) με συγκεντρώσεις 1.026 μg / mL και 8.000 μg / mL αντίστοιχα. Για την παρασκευή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν μικροσύριγγες των 100 μL, 500 μL και πιπέτα ακριβείας του 1 mL.

Επίσης χρησιμοποιήθηκαν και έτοιμα πρότυπα διαλύματα βουταντριόλης (ISTD1) και Τρικαπρίνης (ISTD2) με συγκεντρώσεις 1.026 μg / mL και 8.000 μg / mL αντίστοιχα. Για την παρασκευή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν μικροσύριγγες των 100 μL, 500 μL και πιπέτα ακριβείας του 1 mL

Πίνακας 3-1. Συγκεντρώσεις προτύπων διαλυμάτων βαθμονόμησης gl, mg, dg και tg

Πρότυπα διαλύματα	C <sub>gl</sub>	C <sub>mg</sub>	C <sub>dg</sub>	C <sub>tg</sub>	C <sub>ISTD1</sub>	C <sub>ISTD2</sub>
	μg / mL	μg / mL	μg / mL	μg / mL	μg / mL	μg / mL
Calibration Solution 5	50,04	1000	501	500	-	-
Calibration Solution 4	34,99	751	350	349,5	-	-
Calibration Solution 3	24,99	500,2	200,2	200,1	-	-
Calibration Solution 2	14,99	250	99,9	99,8	-	-
Calibration Solution 1	4,998	100	50	50,04	-	-
IST1 (1,2,4-Butanetriol) solution	-	-	-	-	1.026	-
IST2 (tricaprine) solution	-	-	-	-	-	8.000

Στη συνέχεια ακολούθησε η προετοιμασία των δειγμάτων για την βαθμονόμηση. Σε φιαλίδια των 10 mL με καπάκι τοποθετήθηκαν με τη βοήθεια της μικροσύριγγας 1 mL από το κάθε πρότυπο διάλυμα, 0,1 mL από το ISTD1, 0,1 mL από το ISTD2, 100 μL MSTFA και στη συνέχεια προστέθηκαν με σιφώνιο 8 mL επτάνιο. Επομένως στο τέλος καταλήξαμε με πέντε (5) δείγματα προς ανάλυση (STD) με τα χαρακτηριστικά του πίνακα του ακολουθεί.

Πίνακας 3-2. Λόγοι μάζας στα δείγματα προς βαθμονόμηση του χρωματογράφου

Mass Ratio	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Glycerine	0,049	0,146	0,244	0,341	0,488
ISTD1	-	-	-	-	-
Monoglyceride	0,125	0,313	0,625	0,939	1,250
ISTD	-	-	-	-	-
Diglyceride	0,063	0,125	0,250	0,438	0,626
Triglyceride	0,063	0,125	0,250	0,437	0,625

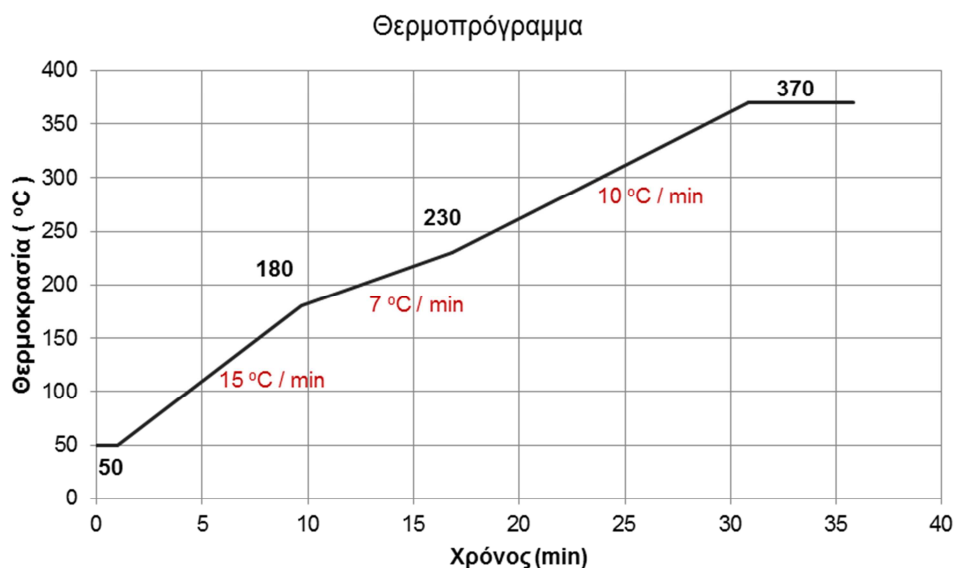
Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση των προτύπων διαλυμάτων στον αέριο χρωματογράφο της Shimadzu. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει ο αέριος χρωματογράφος εξοπλισμένος με θερμοπρογραμματιζόμενη εισαγωγή on-column, θερμοπρογραμματιζόμενο φούρνο και ανιχνευτή φλόγας FID. Στον ανιχνευτή τροφοδοτείται χρωματογραφικής καθαρότητας αέρας (air Zero) και χρωματογραφικής καθαρότητας υδρογόνο (H<sub>2</sub>) σε παροχή (40 mL/min). Επίσης στον ανιχνευτή χρησιμοποιήθηκε make-up Ήλιου (He) σε παροχή 30 mL/min. Ως στήλη capillary column χρησιμοποιήθηκε η υψηλής θερμοκρασιακής αντοχής (400 °C) της SGE με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Πληρωτικό υλικό στήλης 95% dimethyl - 5% diphenyl polysiloxane
- Μήκος 12 m
- Εσωτερική διάμετρος στήλης ID = 0,32
- Πάχος film 0,1 μm

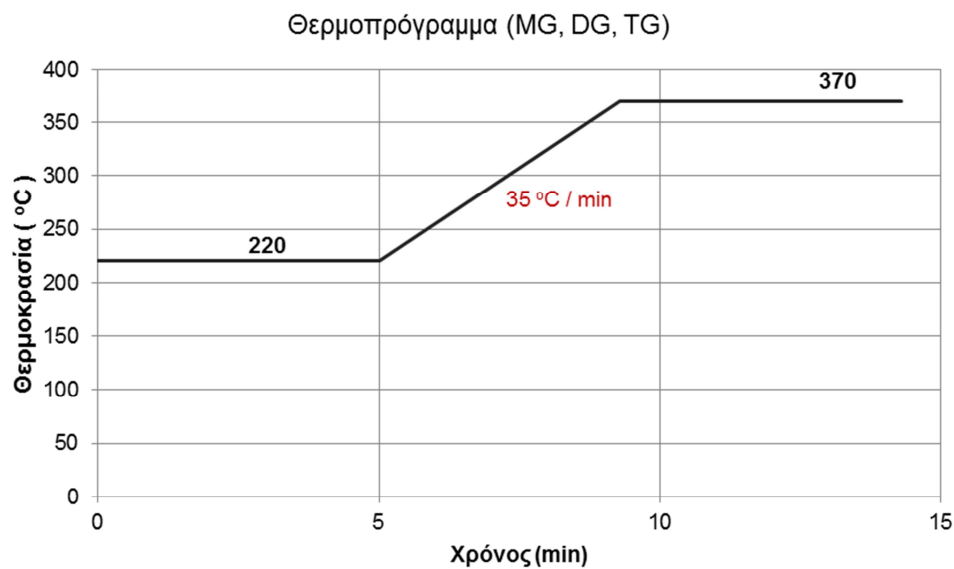
Κατά τη διάρκεια του χρωματογραφήματος διατηρήθηκε σταθερή η γραμμική ταχύτητα του Ηλίου στο εσωτερικό της στήλης στα 20,8 cm/sec. Στην αρχή του χρωματογραφήματος οι συνθήκες στην εισαγωγή ήταν οι ακόλουθες. Πίεση εισόδου 15,3 Pa, συνολική ροή He 3,9 mL/min, ροή εντός στήλης 1,1 mL/min, απορριπτόμενη ροή He (purge flow) 2,8 mL/min.

Οι συνθήκες λειτουργίας του χρωματογράφου ρυθμίστηκαν ώστε το ίδιο θερμοπρόγραμμα να τρέπει παράλληλα και στο φούρνο του χρωματογράφου αλλά και στην εισαγωγή του χρωματογράφου. Το χρονοπρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε στήθηκε ώστε να μπορέσει σε διάστημα περίπου 30 min να

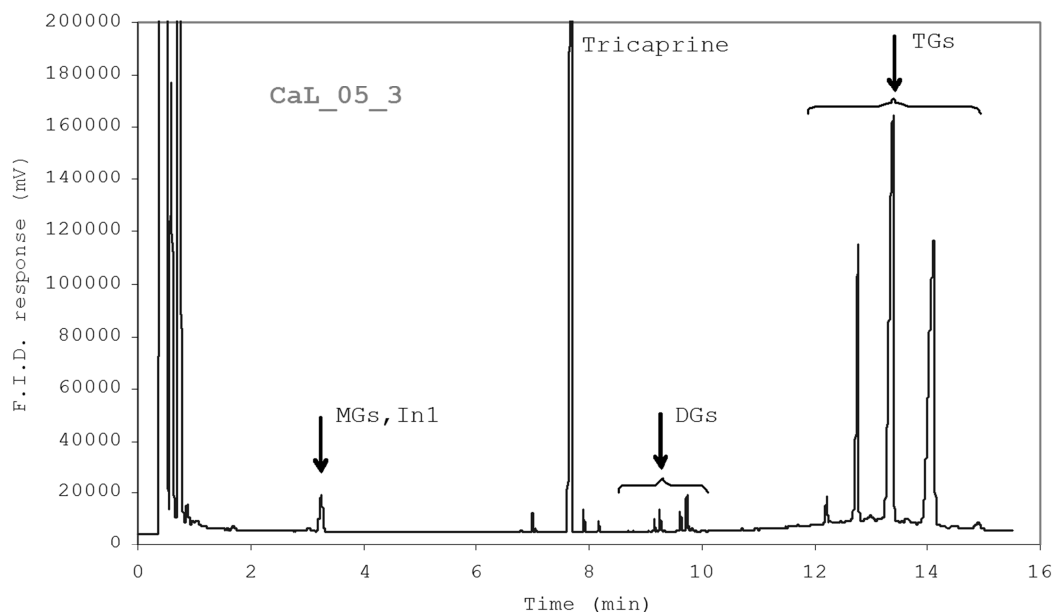
μας δώσει καθαρά όλα τα συστατικά. Σε πολλά πειράματα για λόγους ταχύτητας και όπου δεν χρειαζόταν ο υπολογισμός της ποσότητας της γλυκερίνης χρησιμοποιήθηκε το μισό θερμοπρόγραμμα το οποίο ξεκινούσε από τους 220 °C. Η θερμοκρασία του ανιχνευτή και στις δύο περιπτώσεις ρυθμίστηκε στους 380 °C.



Διάγραμμα 3-1. Πλήρες θερμοπρόγραμμα για την ανάλυση GL, MGs, DGs, TGs (EN-14105)



Διάγραμμα 3-2. Σύντομο θερμοπρόγραμμα για την ανάλυση MGs, DGs, TGs



Σχήμα 3-1. Τυπικό χρωματογράφημα με τη χρήση του σύντομου προγράμματος ανάλυσης

Σε κάθε πρότυπο διάλυμα που παρασκευάστηκε υπάρχει συγκεκριμένη ποσότητα των στοιχείων προς ανάλυση και των εσωτερικών προτύπων, και έτσι είναι γνωστός ο λόγος των συγκεντρώσεων υλικού προς ανάλυση / εσωτερικού προτύπου (Πίνακας 3-2). Κάθε δείγμα αναλύεται τουλάχιστον 4 φορές και προκύπτει η πειραματικά προσδιοριζόμενη μέση τιμή του λόγου των εμβαδών για κάθε λόγο συγκέντρωσης υλικού προς ανάλυση / εσωτερικού προτύπου. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται οι καμπύλες βαθμονόμησης που προέκυψαν για τη γλυκερίνη τα μονογλυκερίδια, τα διγλυκερίδια και τα τριγλυκερίδια, καθώς και η ευθεία παλινδρόμησης που χρησιμοποιείται για τη ποσοτικοποίηση των τριγλυκεριδίων στα άγνωστα δείγματα. Η καμπύλη βαθμονόμησης για τη γλυκερίνη προκύπτει από την ακόλουθη σχέση χρησιμοποιώντας την ευθεία παλινδρόμησης:

$$M_g/M_{ISTD_1} = a_g \left( A_g/A_{ISTD_1} \right) + b_g, \text{ όπου}$$

$M_g$  η μάζα της γλυκερίνης (σε mg)

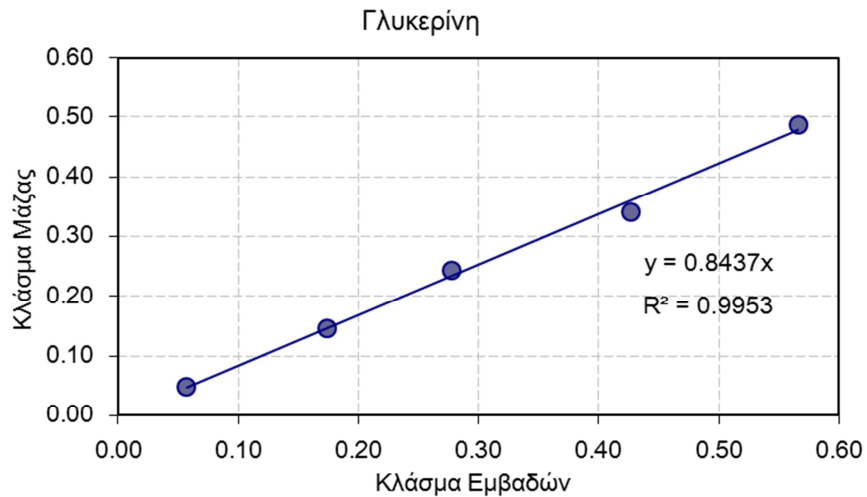
$M_{ISTD_1}$  η μάζα του εσωτερικού προτύπου ISTD1 (σε mg)

$A_g$  το εμβαδόν της κορυφής της γλυκερίνης

$A_{ISTD_1}$  το εμβαδόν της κορυφής του εσωτερικού προτύπου

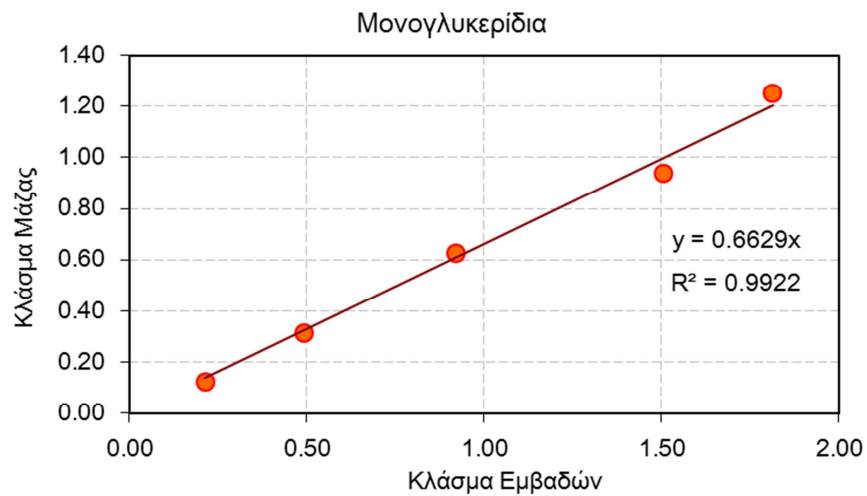
$a_g, b_g$  οι σταθερές που προέρχονται από τη μέθοδο παλινδρόμησης για τη γλυκερίνη

Σημείωση η καμπύλης βαθμονόμησης είναι αποδεκτή για σφάλμα έως 0,95.

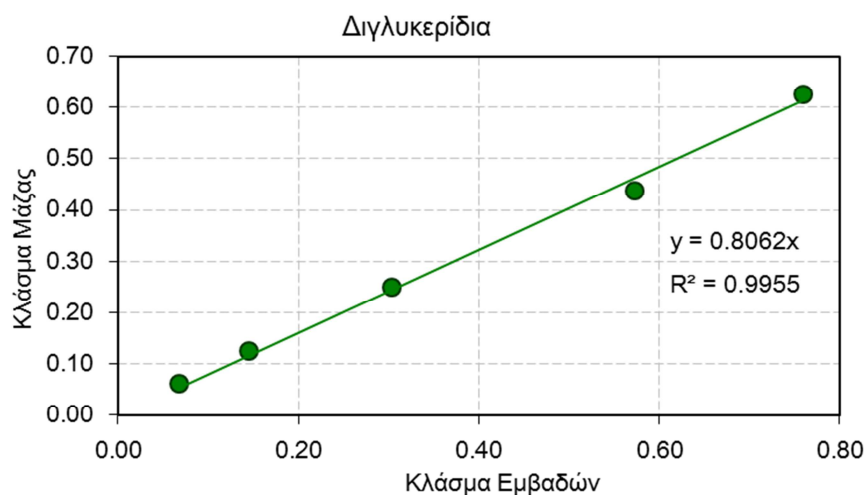


Διάγραμμα 3-3. Καμπύλη βαθμονόμησης γλυκερίνης

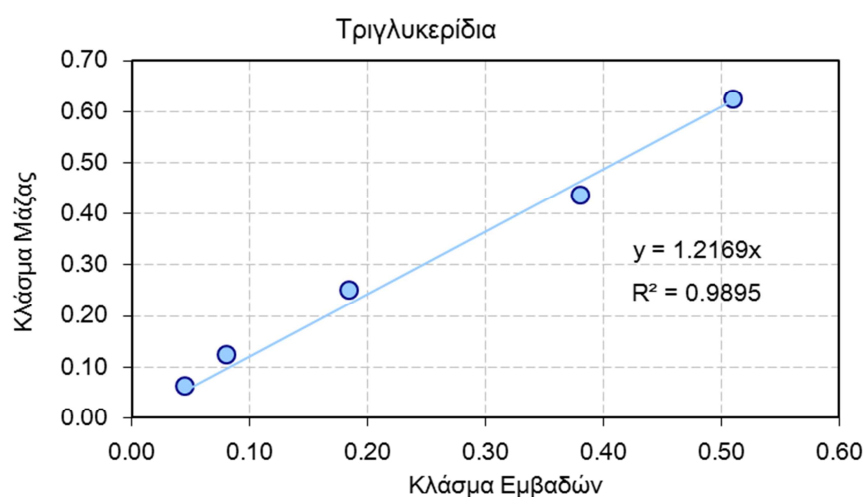
Όπου  $y$  ο λόγος των συγκεντρώσεων άγνωστης ουσίας / τρικαπρίνης (ή βουτανοτριόλης) και  $x$  ο λόγος των πειραματικά προσδιοριζόμενων εμβαδών άγνωστης ουσίας / τρικαπρίνης (βουτανοτριόλης). Αντίστοιχα υπολογίζονται και οι καμπύλες βαθμονόμησης των μονογλυκεριδίων, διγλυκεριδίων και τριγλυκεριδίων.



Διάγραμμα 3-4. Καμπύλη βαθμονόμησης μονογλυκεριδίων



Διάγραμμα 3-5. Καμπύλη βαθμονόμησης διγλυκεριδίων



Διάγραμμα 3-6. Καμπύλη βαθμονόμησης τριγλυκεριδίων (χαμηλής συγκέντρωσης)

#### 3.2.1.4 Προσδιορισμός άγνωστου δείγματος

Από τις καμπύλες βαθμονόμησης που εξήχθησαν στη συνέχεια μπορούμε να προσδιορίσουμε την περιεκτικότητα κάθε αγνώστου δείγματος. Για τον προσδιορισμό ενός αγνώστου δείγματος ακολουθείται η ακόλουθη διαδικασία. Σε φιαλίδιο των 10 mL τοποθετούνται και ζυγίζονται με ζυγό ακριβείας ( $\pm 0,0001$  g) 100 mg ομογενοποιημένου αγνώστου δείγματος. Στη συνέχεια και με τη βοήθεια μικροσύριγγας εισάγονται 80  $\mu$ L εσωτερικού προτύπου ISTD1, 100  $\mu$ L εσωτερικού προτύπου ISTD2 και 100  $\mu$ L MSTFA. Στη συνέχεια το φιαλίδιο σφραγίζεται, ανακινείται και αφήνεται για χρονικό διάστημα 15 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για να ολοκληρωθεί η διαδικασία της σιλαντοποίησης. Στη συνέχεια προσθέτονται στο δείγμα 8 mL επτανίου και το δείγμα είναι έτοιμο προς ανάλυση στις συνθήκες που έχουμε ήδη περιγράψει. Όπως και στην περίπτωση των εσωτερικών προτύπων ο όγκος εισαγωγής στον χρωματογράφο είναι το 1  $\mu$ L.

Από την ολοκλήρωση των όγκων των κορυφών του χρωματογραφήματος του αγνώστου δείγματος υπολογίζουμε τα εμβαδά των αγνώστων κορυφών επομένως στη συνέχεια με τη χρήση της

αντίστοιχης καμπύλης βαθμονόμησης υπολογίζουμε το ποσοστό σε (m/m) της προς προσδιορισμού ουσίας στο δείγμα μας σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο:

$$M = \left[ a_m \left( \sum A_{mi} / A_{ISTD\_2} \right) + b_m \right] \times (M_{ISTD\_2} / m) \times 100, \text{ όπου}$$

M	το κλάμα μάζας του δείγματος σε μονογλυκερίδια (σε g/g)
$\sum A_{mi}$	το άθροισμα των εμβαδών των μονογλυκεριδίων
$A_{ISTD\_2}$	το εμβαδόν της κορυφής του εσωτερικού προτύπου
$M_{ISTD\_2}$	η μάζα του εσωτερικού προτύπου (σε mg)
m	η μάζα του προς ανάλυση δείγματος (σε mg)
$a_g, b_g$	οι σταθερές που προέρχονται από τη μέθοδο παλινδρόμησης για τα μονογλυκερίδια

Αντίστοιχα υπολογίζονται και τα υπόλοιπα κλάματα μάζας των διγλυκεριδίων, τριγλυκεριδίων και ελεύθερης γλυκερίνης.

Επίσης μπορεί να υπολογιστεί και το ποσοστό της συνολικής γλυκερίνης στο μίγμα (ελεύθερης και δεσμευμένης) από την ακόλουθη εξίσωση:

$$G_T = G + 0,255 \times M + 0,146 \times D + 0,103 \times T \text{ όπου,}$$

$G_T$	το κλάμα μάζας της συνολικής γλυκερίνης ελεύθερης και δεσμευμένης (σε g/g)
G	το κλάμα μάζας του δείγματος σε ελεύθερη γλυκερίνη (σε g/g)
M	το κλάμα μάζας του δείγματος σε μονογλυκερίδια (σε g/g)
D	το κλάμα μάζας του δείγματος σε διγλυκερίδια (σε g/g)
T	το κλάμα μάζας του δείγματος σε τριγλυκερίδια (σε g/g)

### 3.2.1.5 Ακρίβεια και επαναληψιμότητα της μεθόδου

Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει εξαιρετική επαναληψιμότητα και ακρίβεια στον προσδιορισμό των γλυκεριδίων και της γλυκερίνης και δεν ξεπέρασε το 2 % σφάλμα. Τόσο οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πρότυπα όσο και στα άγνωστα δείγματα, έδειξαν πως η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα των μετρήσεων επηρεάζεται από πλήθος παραμέτρων που έχουν να κάνουν κυρίως με το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και τη διατήρηση των σωστών και εντός ορίων απολύτων ποσοτήτων δείγματος εισαγωγής στη στήλη του χρωματογράφου. Δυστυχώς η συγκεκριμένη μέθοδος είναι βελτιστοποιημένη για τα όρια του πίνακα που ακολουθεί και παρουσίασε σημαντικά προβλήματα σε υψηλές συγκεντρώσεις τριγλυκεριδίων (εκτός ορίων ανάλυσης). Επίσης Παρατηρήθηκε ότι με μικρή μεταβολή της θερμοκρασίας της εισόδου από την επιθυμητή τιμή (370 °C), τα σφάλματα στις μετρήσεις μπορούν να ξεπεράσουν και το 20 - 30 %, κυρίως στις συγκεντρώσεις των τριγλυκεριδίων. Ο λόγος για τον οποίο στα τριγλυκερίδια τόσο η επαναληψιμότητα όσο και η ακρίβεια εμφανίζουν προβλήματα, είναι πως λόγω του αρκετά υψηλού σημείου ζέσεώς τους, η εξάτμισή τους στο σύστημα της εισαγωγής του χρωματογράφου δεν είναι ομοιόμορφη και ταχύτατη και επηρεάζεται σημαντικά από τον τρόπο της εισαγωγής όπως και από τη ροή του φέροντος και τη θερμοκρασία του χώρου εξάτμισης. Επίσης για την μακροζωία του χρωματογράφου προτάθηκε από τον κατασκευαστή η θέρμανση της εισαγωγής να γίνεται στιγμιαία και όχι παρατεταμένα στους 370 °C. Δυστυχώς η συγκεκριμένη διαδικασία είχε ως αποτέλεσμα να μένουν υπολείμματα τριγλυκεριδίων στην εισαγωγή και να επιμολύνουν τα επόμενα δείγματα. Η λύση δόθηκε με τη διατήρηση της θερμοκρασίας εισόδου στους 370 °C σύμφωνα με το θερμοπρόγραμμα της ανάλυσης. Με τη συγκεκριμένη διαδικασία η επαναληψιμότητα στα τριγλυκερίδια

έφτασε το αποδεκτό 5 % σφάλμα με αντίκτυπο βέβαια στη συχνότητα αλλαγής septum, o-ring στεγάνωσης και καθαρισμού της εισαγωγής. Οριστική λύση θα πρέπει να δοθεί με αντικατάσταση όλου του συστήματος εισαγωγής με γραφιτούχα -μεταλλικά μέρη αντί για ελαστομερή.

Πίνακας 3-3. Όρια αξιόπιστης χρήσης καμπυλών βαθμονόμησης

Συστατικό	Λόγοι μάζας (m / m <sub>STD</sub> )	Περιεκτικότητα (%)
Glycerine	0,06 - 0,62	0,005 - 0,05
Monoglyceride	0,31 - 1,56	0,25 - 1,25
Diglyceride	0,06 - 0,62	0,05 - 0,5
Triglyceride	0,06 - 0,50	0,05 - 0,4

### 3.2.1.6 Βαθμονόμηση τριγλυκεριδίων σε δείγματα υψηλής συγκέντρωσης

Επειδή εκτός από τις χαμηλές συγκεντρώσεις ουσιαστικά πιστοποίησης του τελικού προϊόντος μας ενδιαφέρουν τα ενδιάμεσα στάδια. Επίσης λόγω της εξαιρετικά δύσκολης ανάλυσης των τριγλυκεριδίων κατασκευάστηκαν σχετικά πρότυπα βαθμονόμησης και αντίστοιχες καμπύλες για υψηλές συγκεντρώσεις γλυκεριδίων. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε εμπορικό πρότυπο διάλυμα τριγλυκεριδίων σε επτάνιο συγκέντρωσης 5.000 μg / mL και στη συνέχεια παρασκευάστηκαν εργαστηριακά με διαδοχικές αραιώσεις δέκα (10) πρότυπα ποσότητα διαλύματα τριγλυκεριδίων τα οποία καλύπτουν όλο το φάσμα των αναλύσεων από περιεκτικότητα 10% σε τριγλυκερίδια έως 100%. Σημαντική μέριμνα δόθηκε έτσι ώστε το κάθε πρότυπο δείγμα βαθμονόμησης να έχει την ίδια ακριβώς περιεκτικότητα σε MSTFA, πυριδίνη, διαλύτη αλλά και συνολικό όγκο ώστε να ελαχιστοποιήσουμε το σφάλμα ανάλυσης. Τελικός στόχος ήταν η παρασκευή προτύπων τελικού όγκου ίσου με 1,6 mL διατηρώντας παράλληλα τις συγκεντρώσεις στα δείγματα στα επίπεδα λειτουργίας της πρότυπης μεθόδου (Πίνακας 3-4). Δηλαδή να μην υπάρξει μπουκώμα της στήλης από της μεγάλες ποσότητες τριγλυκεριδίου από την on-column εισαγωγή.

Για τη δημιουργία των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν μικροσύριγγες των 10, 50 και 100 και 500 μL. Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 3-5) γίνεται υπολογισμός των συγκεντρώσεων κάθε δείγματος και στο Σχήμα 3-2 παρουσιάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης για τα τριγλυκερίδια (υψηλής συγκέντρωσης) καθώς και η ευθεία παλινδρόμησης που χρησιμοποιείται για τη ποσοτικοποίηση των τριγλυκεριδίων στα άγνωστα δείγματα.

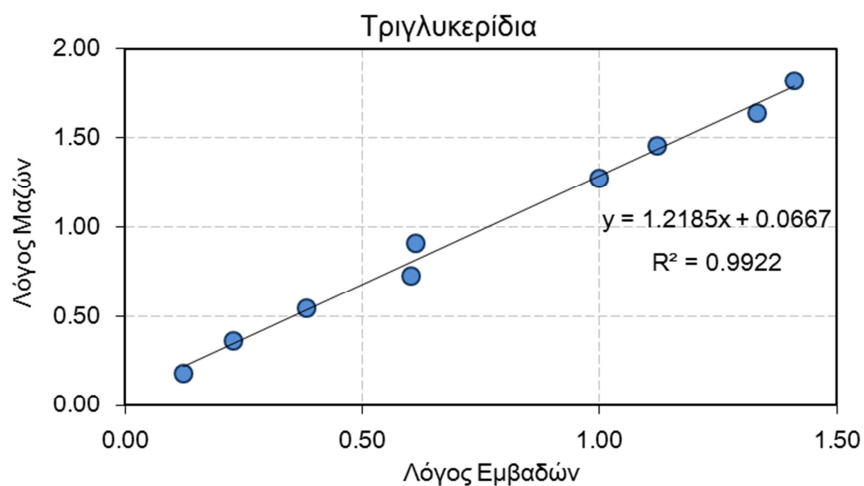
Πίνακας 3-4. Παρασκευή προτύπων δειγμάτων βαθμονόμησης tgs υψηλής συγκέντρωσης

TGs		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Sample	μL	32	64	96	128	160	192	224	256	288	320
Sample	mL	0,032	0,064	0,096	0,128	0,16	0,192	0,224	0,256	0,288	0,32
MSTFA	mL	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Pyridine	mL	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Tricaprine	mL	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
Heptane	mL	1,2	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9
SUM	mL	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6



Πίνακας 3-5. Υπολογισμών τελικών συγκεντρώσεων τριγλυκεριδίων στα πρότυπα δείγματα

TGs		10	20	30	40	50
C <sub>tricaprine</sub>	gr / mL	0,005502	0,005502	0,005502	0,005502	0,005502
C <sub>tg</sub>	gr / mL	0,005000	0,005000	0,005000	0,005000	0,005000
M <sub>tg</sub>	gr	0,000160	0,000320	0,000480	0,000640	0,000800
M <sub>tricaprine</sub>	gr	0,000880	0,000880	0,000880	0,000880	0,000880
M <sub>triglyceride</sub>	ug	160,00	320,00	480,00	640,00	800,00
M <sub>tricaprine</sub>	ug	880,35	880,35	880,35	880,35	880,35
C <sub>tg</sub>	μg / mL	100	200	300	400	500
C <sub>tricaprine</sub>	μg / mL	550	550	550	550	550
Mass ratio	m/m	0,182	0,363	0,545	0,727	0,909
TGs		60	70	80	90	100
C <sub>tricaprine</sub>	gr / mL	0,005502	0,005502	0,005502	0,005502	0,005502
C <sub>tg</sub>	gr / mL	0,005000	0,005000	0,005000	0,005000	0,005000
M <sub>tg</sub>	gr	0,000960	0,001120	0,001280	0,001440	0,001600
M <sub>tricaprine</sub>	gr	0,000880	0,000880	0,000880	0,000880	0,000880
M <sub>triglyceride</sub>	μg	960,00	1120,00	1280,00	1440,00	1600,00
M <sub>tricaprine</sub>	μg	880,35	880,35	880,35	880,35	880,35
C <sub>tg</sub>	μg / mL	600	700	800	900	1000
C <sub>tricaprine</sub>	μg / mL	550	550	550	550	550
Mass ratio	m/m	1,090	1,272	1,454	1,636	1,817



Σχήμα 3-2. Καμπύλη βαθμονόμησης τριγλυκεριδίων (υψηλής συγκέντρωσης)

Αντίστοιχη βαθμονόμηση πραγματοποιήθηκε και με τα μονογλυκερίδια και διγλυκερίδια για την περιοχή των συγκεντρώσεων από 2,5% - 30%. Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι υπολογισμοί για τις συγκεντρώσεις μονογλυκεριδίων και διγλυκεριδίων υψηλών συγκεντρώσεων (2,5 - 30%).

Πίνακας 3-6. Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων βαθμονόμησης διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων

DGs / MGs		2,5	5	10	15	20	30
Sample	μL	8	16	32	48	64	96
Sample	mL	0,008	0,016	0,032	0,048	0,064	0,096
MSTFA	mL	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Pyridine	mL	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
Tricaprine	mL	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Heptane	mL	1,142	1,134	1,118	1,102	1,086	1,054
SUM		1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
M <sub>dg</sub>	μg	40,00	80,00	160,00	240,00	320,00	480,00
C <sub>dg</sub>	μg / mL	25,00	50,00	100,00	150,00	200,00	300,00
M <sub>tricaprine</sub>	μg	1100,44	1100,44	1100,44	1100,44	1100,44	1100,44
C <sub>tricaprine</sub>	mg / mL	687,77	687,77	687,77	687,77	687,77	687,77
Mass Ratio	m / m	0,04	0,07	0,15	0,22	0,29	0,44

Από τα παραπάνω δείγματα υπολογίστηκαν:

- για τα μονογλυκερίδια  $Y = 0,748 \times X + 0,004$  (μέγιστο απόλυτο σφάλμα :  $\pm 0,005$ )
- για τα διγλυκερίδια  $Y = 0,820 \times X + 0,019$  (μέγιστο απόλυτο σφάλμα :  $\pm 0,007$ )

όπου Y ο λόγος των συγκεντρώσεων άγνωστης ουσίας / τρικαπρίνης και X ο λόγος των πειραματικά προσδιοριζόμενων εμβαδών άγνωστης ουσίας / τρικαπρίνης.

### 3.2.2 Προσδιορισμός οξύτητας

Μία από τις κύριες αναλύσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία ήταν ο προσδιορισμός της οξύτητας. Ο προσδιορισμός της οξύτητας πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το EN-14104 αλλά και με κάποιες παραλλαγές του για την κάλυψη ενός μεγάλου εύρους συγκεντρώσεων. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη μέθοδο ο προσδιορισμός πραγματοποιείται με ογκομετρική τιτλοδότηση. Επειδή οι αναλύσεις οξύτητας που πραγματοποιήθηκαν είχαν μεγάλο εύρος περιεκτικότητας από 100% οξύτητα (ή 200 mg KOH / g) έως 0,05% οξύτητα (ή 0,1 mg KOH / g). Επίσης σε πολλές φορές περιπτώσεις δεν ήταν εφικτή η διαθεσιμότητα μεγάλων ποσοτήτων δειγμάτων προς ανάλυση η μέθοδος τροποποιήθηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να μη χαθεί η αποτελεσματικότητα, ακρίβεια και αξιοπιστία της.

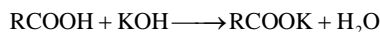
#### 3.2.2.1 Ανάλυση δειγμάτων χαμηλής οξύτητας 0,05 - 0,5%

Σύμφωνα με το EN-14104 μπορεί να επιτευχθεί ανάλυση της οξύτητας στο εύρος από 0,05% - 0,5% (0,10 mg KOH / g 1,00 mg KOH / g) απαιτούνται τα ακόλουθα αντιδραστήρια και όργανα μέτρησης:

- Πρότυπο αιθανολικό διάλυμα υδροξειδίου του Καλίου συγκέντρωσης 0,1 mol / L
- Διάλυμα Φαινολοφθαλεΐνης με αιθανόλη 95% συγκέντρωσης 10 g / L
- Διάλυμα διαιθυλαιθέρα και αιθανόλης 95% σε μίγμα 1 + 1 κατ' όγκο, πρόσφατα εξουδετερωμένου με διάλυμα υδροξειδίου του Καλίου υπό την παρουσία 0,3 mL αλκοολικού διαλύματος Φαινολοφθαλεΐνης ανά 100 mL διαλύματος διαλυτών
- Προχοΐδα των 10 mL με 0,02 mL διαβάθμιση
- Αναλυτικός ζυγός με ακρίβεια  $\pm 0,05$  g

Σύμφωνα με τη διαδικασία ζυγίζονται περίπου 20 g δείγματος και τοποθετούνται σε κωνική φιάλη των 250 mL. Στη συνέχεια γίνεται διάλυση του προ-ζυγισμένου δείγματος με 100 mL εξουδετερωμένου

διαλύματος διαιθυλαιθέρα αιθανόλης υπό την παρουσία δείκτη Φαινολοφθαλεΐνης. Στη συνέχεια ακολουθεί τιτλοδότηση με το πρότυπο διάλυμα του υδροξειδίου του καλίου μέχρι του σημείου όπου μια σταγόνα παράγει μία ελαφριά αλλά ξεκάθαρη αλλαγή του χρώματος του δείγματος για τουλάχιστον 15 s. Κατά την διάρκεια της τιτλοδότησης, πραγματοποιείται η εξής αντίδραση εξουδετέρωσης:



Έτσι αν καταναλώνεται τελικώς V mL διαλύματος KOH 0,1 N (g-eq / L), αυτό ισοδυναμεί με:

$0,1 \times V \times 10^{-3}$  g-eq KOH ή  $0,1 \times V \times 10^{-3}$  mol KOH ή  $0,1 \times V \times 10^{-3}$  mol ελεύθερου λιπαρού οξέος δηλαδή  $0,1 \times V \times 282,3 \times 10^{-3}$  g ελεύθερου λιπαρού οξέος (ισοδύναμου ελαϊκού οξέως)

Σύμφωνα με τα παραπάνω ο υπολογισμός της οξύτητας acid value αλλά και η % οξύτητα υπολογίζεται από τους ακόλουθους τύπους:

$$AV = \frac{C \times V \times MW_{\text{KOH}}}{m} (\text{mg}_{\text{KOH}} / \text{g})$$

$$AD = \frac{C \times V \times MW_{\text{OA}}}{m \times 1.000} \times 100 (\text{wt.}\%)$$

όπου

- V Ο όγκος του διαλύματος KOH που χρησιμοποιήθηκε στην τιτλοδότηση (mL)
- C Η συγκέντρωση του διαλύματος KOH τιτλοδότησης (mol / L)
- m Η μάζα του προς ανάλυση δείγματος (g)
- $MW_{\text{KOH}}$  Το μοριακό βάρος του υδροξειδίου του καλίου (MB = 56,1)
- $MW_{\text{OA}}$  Το μοριακό βάρος του ελαϊκού οξέως (MB = 282,3)

Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε mg KOH / g δείγματος στην περίπτωση του βαθμού οξύτητας και σε % κ.β. στη περίπτωση του υπολογισμού της % οξύτητας. Τα αποτελέσματα θα πρέπει να στρογγυλοποιούνται στο 2<sup>ο</sup> δεκαδικό ψηφίο.

### 3.2.2.2 Ανάλυση δειγμάτων μέσης οξύτητας 0,5 - 15%

Για την μέτρηση της οξύτητας χρησιμοποιήθηκε η ίδια μέθοδος τροποποιημένη σε ορισμένα σημεία όπως αναφέρεται ακολούθως. Για τα συγκεκριμένα δείγματα χρησιμοποιήθηκε η ίδια μέθοδος απλά αντί για την ποσότητα των 20 g δείγματος και αναλυτικού ζυγού με ακρίβεια  $\pm 0,05$  g χρησιμοποιήθηκαν 1 - 2 g δείγματος και αναλυτικός ζυγός με ακρίβεια  $\pm 0,0001$  g. Επίσης το μίγμα διαλυτών που χρησιμοποιήθηκε μειώθηκε στα 20 mL. Με αποτέλεσμα οι ποσότητες που του διαλύματος τιτλοδοτούνται στο άνω και κάτω όριο της οξύτητας αν είναι σε απόλυτες τιμές ίδιες με αυτές της προηγούμενης μεθόδου ενώ η το εύρος της οξύτητας αυξάνει αντίστοιχα.

### 3.2.2.3 Ανάλυση δειγμάτων υψηλής οξύτητας > 15%

Για την μέτρηση της υψηλής οξύτητας χρησιμοποιήθηκε η ίδια μέθοδος τροποποιημένη σε ορισμένα σημεία όπως αναφέρεται ακολούθως. Χρησιμοποιήθηκαν 1 - 2 g δείγματος και αναλυτικός ζυγός με ακρίβεια  $\pm 0,0001$  g καθώς επίσης και διάλυμα υδροξειδίου του Νατρίου με συγκέντρωση 1 mol / L. Επίσης το μίγμα διαλυτών που χρησιμοποιήθηκε μειώθηκε στα 20 mL. Με αποτέλεσμα οι ποσότητες

που του διαλύματος τιτλοδοτούνται στο άνω και κάτω όριο της οξύτητας αν είναι σε απόλυτες τιμές ίδιες με αυτές της προηγούμενης μεθόδου ενώ η το εύρος της οξύτητας αυξάνει αντίστοιχα.

### 3.2.3 Προσδιορισμός υγρασίας

Το περιεχόμενο νερό στο λάδι μπορεί να υπάρχει σε τρεις μορφές. Μία μορφή είναι το διαλυμένο νερό, που χαρακτηρίζεται από μεμονωμένα μόρια νερού τα οποία είναι διεσπαρμένα μέσα στην ελαιώδη φάση. Όπως συμβαίνει και με την υγρασία στον αέρα, έτσι και το διαλυμένο νερό δεν είναι ορατό στο λάδι. Εάν όμως υπάρχει παραπάνω νερό στην ελαιώδη φάση, το διάλυμα του νερού γίνεται κορεσμένο, και δημιουργείται ένα θόλωμα στην ελαιώδη φάση (αντίστοιχα στο αέρα δημιουργείται ομίχλη). Όταν αυτό συμβαίνει, το νερό θεωρείται ότι βρίσκεται σε κolloειδή διασπορά (ή αλλιώς είναι γαλακτωματοποιημένο). Το αδιάλυτο (ή ελεύθερο) νερό σχηματίζεται όταν η περιεκτικότητα του νερού στο λάδι είναι τέτοια που οδηγεί σε διαχωρισμό των δύο φάσεων (της υδατικής και της ελαιώδους).



Εικόνα 3-3. Συσσκευή προσδιορισμού υγρασίας Karl-Fischer

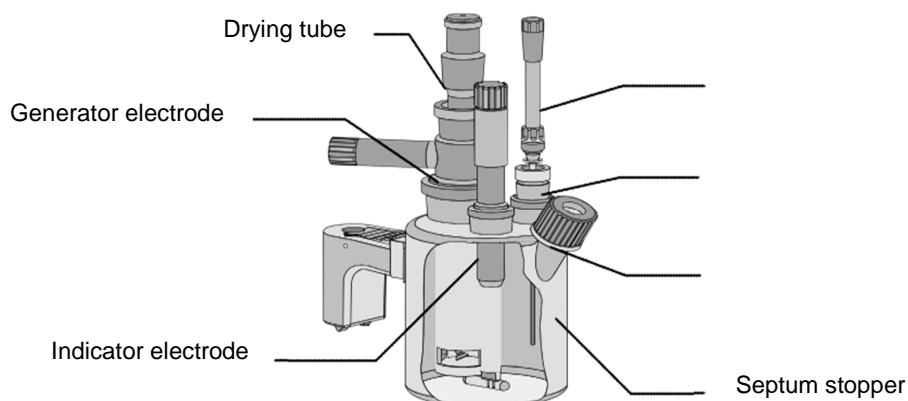
Υπάρχουν πολλές διαθέσιμες μέθοδοι για τον προσδιορισμό της υγρασίας. Η κολομετρική τιτλοδότηση μέθοδος Karl-Fischer είναι μία από τις πιο ακριβείς μεθόδους, αφού μπορεί να ανιχνεύσει χαμηλά επίπεδα ελεύθερου, γαλακτωματοποιημένου και διαλυμένου νερού. Συγκεκριμένα, εφόσον χρησιμοποιείται σωστά, αυτή η μέθοδος δύναται να μετρήσει χαμηλά επίπεδα υγρασίας έως και 1 ppm.

#### 3.2.3.1 Βασικές αρχές μεθόδου

Όπως φαίνεται στην εξίσωση που ακολουθεί, η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιεί το αντιδραστήριο Karl-Fischer, το οποίο αντιδρά ποσοτικά και εκλεκτικά με το νερό, για τη μέτρηση της υγρασίας. Το αντιδραστήριο Karl-Fischer αποτελείται από Ιώδιο, Διοξειδίο του Θείου (SO<sub>2</sub>), μία οργανική βάση (RN), όπως είναι η Πυριδίνη (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N), και μία χαμηλής τάξεως αλκοόλης (R'OH), όπως είναι η μεθανόλη (CH<sub>3</sub>OH) ή η αιθανόλη (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

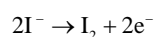


Στην κολομετρική μέθοδο, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3-3, η διάταξη αποτελείται από ένα ηλεκτρολυτικό κελί που απαρτίζεται από δύο τμήματα, ένα ανοδικό και ένα καθοδικό (τα οποία ενδέχεται να χωρίζονται από ένα κεραμικό διάφραγμα, μία φιάλη), ένα σύστημα ανάδευσης, και ένα ποτενσιομετρικό σύστημα τιτλοδότησης με συνεχές ρεύμα. Τα δύο ηλεκτρόδια (ανόδου και καθόδου) είναι κατασκευασμένα από πλέγμα λευκόχρυσου.



Σχήμα 3-3. Διάταξη τιτλοδότησης Karl Fischer

Κατά την τιτλοδότηση Karl Fischer, Ιώδιο ( $I_2$ ) παράγεται ηλεκτροχημικά από την οξείδωση των ιόντων Ιωδίου ( $I^-$ ). Όταν το Ιώδιο έρθει σε επαφή με το νερό του δείγματος, το νερό αυτό τιτλοδοτείται σύμφωνα με την προαναφερθείσα αντίδραση. Η αντίδραση ολοκληρώνεται μόλις καταναλωθεί όλο το διαθέσιμο νερό. Η ποσότητα του νερού στο δείγμα υπολογίζεται από την κατανάλωση του ηλεκτρικού ρεύματος (Ηλεκτρικό Ρεύμα [A] x Χρόνος [s] = Ηλεκτρικό Φορτίο [Cb] ) για την παραγωγή του Ιωδίου από τα ιόντα Ιωδίου:



Οπότε βάσει του νόμου του Faraday και σύμφωνα με την στοιχειομετρία των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην τιτλοδότηση, ισχύει η εξής ισότητα:

$$1 \text{ mg H}_2\text{O} = 10.72 \text{ Cb}$$

Η ατμοσφαιρική υγρασία αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή σφάλματος κατά την τιτλοδότηση. Για την προστασία της διάταξης από την υγρασία του αέρα, εκτός του ότι είναι αεροστεγώς κλεισμένη, υπάρχει εγκατεστημένη μια στήλη ξηραντικού υλικού (όπως silica gel ή χλωριούχο ασβέστιο). Ωστόσο μια μικρή ποσότητα νερού από τον αέρα καταφέρνει σχεδόν πάντα να εισέλθει στο ηλεκτρολυτικό κελί. Η ποσότητα του νερού που εισέρχεται για κάποιο χρονικό διάστημα αναφέρεται ως drift ( $\mu\text{g} / \text{min}$ ). Οι κατασκευαστές ορίζουν κάποιες συγκεκριμένες προδιαγραφές για την τιμή του drift και την μέγιστη επιτρεπτή ατμοσφαιρική υγρασία.

Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται κατά την τιτλοδότηση είναι ευαίσθητη στην οξύτητα (ή αλκαλικότητα) του δείγματος. Το βέλτιστο εύρος pH του δείγματος για την αξιόπιστη τιτλοδότηση Karl Fischer είναι μεταξύ 5.5 και 8. Εάν το pH είναι μεγαλύτερο από 8,5 ο ρυθμός κατανάλωσης του Ιωδίου αυξάνεται λόγω παράπλευρων αντιδράσεων, κάτι το οποίο επηρεάζει τα αποτελέσματα. Βεβαίως υπάρχουν ειδικά ρυθμιστικά πρόσθετα για την ανάλυση όξινων ή αλκαλικών δειγμάτων, τα οποία διατηρούν το pH μεταξύ 5.5 και 8.

### 3.2.3.2 Περιγραφή διαδικασίας ανάλυσης

Για τη μέτρηση της υγρασίας δεν απαιτείται κάποια ιδιαίτερη προετοιμασία του δείγματος, και φυσικά δεν απαιτείται stripping με άζωτο (όπως έγινε για τις προηγούμενες αναλύσεις). Σε ορισμένες περιπτώσεις, όταν το δείγμα είναι στερεό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τοποθετείται σε κλειστό βιδωτό φιαλίδιο ή δοκιμαστικό σωλήνα και θερμαίνεται ελαφρά με ανάδευση. Αυτό γίνεται, διότι το δείγμα εισάγεται στην διάταξη τιτλοδότησης μέσω σύριγγας (οπότε θα πρέπει να είναι σε ρευστή μορφή).

Τα εξής βήματα ακολουθούνται γι' αυτήν την ανάλυση. Αρχικά, η διάταξη Karl Fischer μπαίνει σε λειτουργία και αφήνεται να ελαττωθεί η τιμή του drift, η οποία στην αρχή είναι υψηλή λόγω της συσσώρευσης υγρασίας στο δοχείο τιτλοδότησης κατά την περίοδο μη λειτουργίας της διάταξης. Παράλληλα με την χρήση της σύριγγας, γίνεται δειγματοληψία από την προς ανάλυση ελαιώδη φάση, η οποία για να είναι ορθή θα πρέπει να έχει προηγηθεί ανάδευση της ελαιώδους φάσης. Αν υπάρχει εγκλωβισμένος αέρας στην σύριγγα, αυτός απομακρύνεται. Κατόπιν η σύριγγα τοποθετείται σε έναν γυάλινο υποδοχέα, τα οποία με την σειρά τους τοποθετούνται στον ζυγό ακριβείας. Ο ζυγός μηδενίζεται, και όταν η τιμή του drift της διάταξης τιτλοδότησης πέσει σε χαμηλά επίπεδα ( $< 20 \text{ mg / min}$ ), η σύριγγα τοποθετείται στο στόμιο εισαγωγής, γίνεται έναρξη της διαδικασίας τιτλοδότησης, και αποχύνεται το περιεχόμενο της σύριγγας. Στη συνέχεια, η χρησιμοποιημένη σύριγγα τοποθετείται ξανά στο ζυγό, όπου μετράται το απόβαρο, και με την χρήση του ειδικού πληκτρολογίου της διάταξης εισάγεται το βάρος του δείγματος. Μετά από σύντομο χρονικό διάστημα, στην ηλεκτρονική οθόνη της συσκευής Karl Fischer δίνεται η τιμή της μέτρησης.

Σημειώνεται ότι το αντιδραστήριο Karl Fischer, που τοποθετείται στην διάταξη τιτλοδότησης, είναι ικανό να πραγματοποιήσει αρκετές μετρήσεις υγρασίας χωρίς να χρειασθεί η αλλαγή του. Όταν πια χάσει την δραστηριότητα του, τότε αντικαθίσταται από καινούριο διάλυμα Karl Fischer, αφού καθαριστεί βεβαίως και η διάταξη τιτλοδότησης.

#### 3.2.4 Προσδιορισμός αριθμού Ιωδίου

Ο προσδιορισμός του αριθμού Ιωδίου πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το EN-14111. Για την πραγματοποίηση της συγκεκριμένης μεθόδου απαιτούνται τα ακόλουθα αντιδραστήρια και όργανα μέτρησης:

- Υδατικό διάλυμα Ιωδιούχου Καλίου (KI free from iodate & iodine) συγκέντρωσης  $100 \text{ g / L}$
- Διάλυμα αμύλου το οποίο προκύπτει από την μίξη  $5 \text{ g}$  διαλυτού αμύλου σε  $30 \text{ mL}$  νερό, και στη συνέχεια την περαιτέρω μίξη του με  $1.000 \text{ mL}$  βραστού νερού και την συνέχιση του βρασμού για  $3 \text{ min}$ .
- Υδατικό διάλυμα sodium thiosulfate  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ mol / L}$
- Διάλυμα από τη μίξη ίσων ποσοτήτων κυκλοεξανίου και οξικού οξέως
- Αντιδραστήριο Wijs το οποίο περιέχει iodine monochloride και acetic acid (I/Cl ratio  $1,10 \pm 0,1$ )
- Κωνική φιάλη των  $500 \text{ mL}$
- Αναλυτικός ζυγός με ακρίβεια  $\pm 0,001 \text{ g}$

Σύμφωνα με τη διαδικασία ζυγίζονται περίπου  $0,13$  έως  $0,15 \text{ g}$  δείγματος με ζυγό τριών δεκαδικών ψηφίων και τοποθετούνται σε κωνική φιάλη των  $500 \text{ mL}$ . Στη συνέχεια γίνεται διάλυση του προ-ζυγισμένου δείγματος σε  $20 \text{ mL}$  διαλύματος κυκλοεξανίου και οξικού οξέως και στην συνέχεια προστίθενται και  $25 \text{ mL}$  αντιδραστηρίου Wijs. Στη συνέχεια η κωνική φιάλη κλείνεται αεροστεγώς με τη χρήση μεμβράνης και τοποθετείται σε σκοτεινό ντουλάπι. Παράλληλα με την παρασκευή του δείγματος γίνεται και η παρασκευή τυφλού δείγματος με την ίδια διαδικασία αλλά χωρίς την προσθήκη του ελαίου. Μετά το πέρας μίας (1) ώρας στο σκοτάδι στα δείγματα (κανονικό δείγμα και τυφλό) γίνεται η προσθήκη  $20 \text{ mL}$  διαλύματος Ιωδιούχου Καλίου και  $150 \text{ mL}$  νερού. Στη συνέχεια ακολουθεί τιτλοδότηση με το πρότυπο διάλυμα του sodium thiosulfate μέχρι του σημείου όπου το διάλυμα χάνει το κίτρινο χρώμα που είχε εξαιτίας του Ιωδίου. Στη συνέχεια προστίθενται στο δείγμα μερικές σταγόνες διαλύματος αμύλου οι οποίες χρωματίζουν το δείγμα μπλε και συνεχίζεται η τιτλοδότηση υπό ισχυρή ανάμιξη μέχρι την εξαφάνιση του μπλε χρώματος. Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία τιτλοδότησης για το δείγμα και για

το τυφλό διάλυμα ακολουθεί ο υπολογισμός του αριθμού του Ιωδίου σε g Ιωδίου ανά 100g ελαιούχους ύλης ή μεθυλεστέρων από την ακόλουθη εξίσωση:

$$g_{\text{iodine}} / 100g_{\text{oil}} = \frac{12,69 \times C \times (V_1 - V_2)}{m}, \text{ όπου}$$

- C η συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος sodium thiosulfate τιτλοδότησης (mol / L)
- V<sub>1</sub> ο όγκος του τιτλοδοτούμενου διαλύματος sodium thiosulfate που χρησιμοποιήθηκε για την τιτλοδότηση του τυφλού δείγματος (mL)
- V<sub>2</sub> ο όγκος του τιτλοδοτούμενου διαλύματος sodium thiosulfate που χρησιμοποιήθηκε για την τιτλοδότηση του προς ανάλυση δείγματος (mL)
- m η μάζα του προς ανάλυση δείγματος (g)

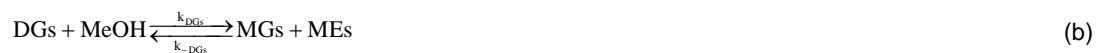
# ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν δύο αντιδραστήρες για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης και αντιδραστήρας εμβολικής ροής. Επίσης μελετήθηκαν δύο βασικές αντιδράσεις η αντίδραση της μετεστεροποίησης και η αντίδραση της εστεροποίησης. Στην περίπτωση του αντιδραστήρα εμβολικής ροής μελετήθηκε παράλληλα με την εστεροποίηση και η αντίδραση της διάσπασης των τριγλυκεριδίων. Οι αντιδράσεις μελετήθηκαν τόσο μόνες μόνες τους η κάθε μία όσο και παράλληλα στο ίδιο σύστημα αντίδρασης. Τέλος πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις παρουσία στερεού ετερογενούς καταλύτη. Πειράματα εστεροποίησης πραγματοποιήθηκαν και στους δύο αντιδραστήρες ενώ τα πειράματα μετεστεροποίησης μόνο στον αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης.

## 4 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ

### 4.1 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

Η αντίδραση της μετεστεροποίησης περιλαμβάνει τρία στάδια. Αρχικά τα τριγλυκερίδια αντιδρούν με τη μεθανόλη για την παραγωγή διγλυκεριδίων (αντίδραση a), τα οποία με τη σειρά τους αντιδρούν επίσης με τη μεθανόλη για την παραγωγή μονογλυκεριδίων (αντίδραση b) και τέλος, τα μονογλυκερίδια αντιδρούν με τη μεθανόλη για τη δημιουργία μεθυλεστέρων και γλυκερίνης (αντίδραση c).



όπου  $k_{\text{TGs}}, k_{\text{DGs}}, k_{\text{MGs}}$  και  $k_{-\text{DGs}}, k_{-\text{MGs}}$  είναι οι ειδικές ταχύτητες των ευθειών και αντίστροφων αναδράσεων των τριγλυκεριδίων, διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων αντίστοιχα.

Οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης είναι κατά βάση αμφίδρομες αντιδράσεις. Παρόλα αυτά για την εργαστηριακή πιστοποίηση των παραπάνω πραγματοποιήθηκε αντίστροφο εργαστηριακό πείραμα με πρώτες ύλες τη γλυκερίνη και τους μεθυλεστέρες. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε στους 170 °C για 24 h χωρίς την παρουσία καταλύτη είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων μέσω των αντίστροφων αντιδράσεων αλλά όχι τριγλυκεριδίων (Διάγραμμα 4-1).

Βασιζόμενοι στο συγκεκριμένο εργαστηριακό πείραμα, από αυτό το σημείο και εμπρός η αντίδραση μετατροπής των τριγλυκεριδίων θα θεωρείται ως μονόδρομη αντίδραση. Από την άλλη μεριά οι αντιδράσεις κατανάλωσης / παραγωγής των διγλυκεριδίων και των μονογλυκεριδίων με τη μεθανόλη θεωρούνται ως αμφίδρομες σύμφωνα με τις αντιδράσεις (a)-(c). Όλες οι αντιδράσεις θεωρήθηκαν πρώτης τάξης ως προς τα κάθε αντιδρών συστατικό.

Επίσης για την θεωρητική επεξεργασία η θεώρηση της πλήρους ανάδευσης έχει ως αποτέλεσμα οι ιδιότητες του αντιδρώντος μίγματος (όπως η σύσταση και η θερμοκρασία) να είναι ομοιόμορφες σε όλη την έκταση του αντιδραστήρα. Το αντιδρών μίγμα επίσης θεωρήθηκε ομοιογενές όπως και η πραγματοποίηση της αντίδρασης σε μία φάση με σταθερή πυκνότητα.

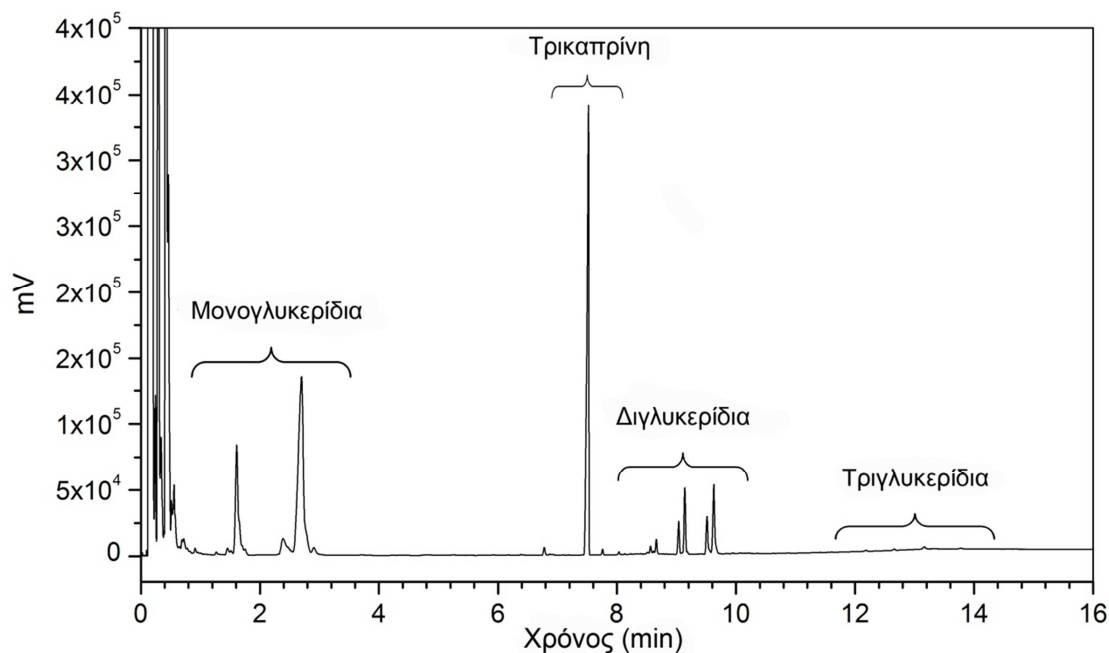
Στη γενική μορφή του ισοζυγίου μάζας έχουμε ότι:

$$\text{Συσσώρευση} = \text{Είσοδος} - \text{Έξοδος} + \text{Παραγωγή} - \text{Κατανάλωση}$$

Εξίσωση 4-1



Στην περίπτωση του αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, πλήρους ανάμιξης δεν υπάρχουν οι όροι εισόδου και εξόδου παρά μόνο οι όροι παραγωγής ή κατανάλωσης (ανάλογα με το αν το ισοζύγιο αναφέρεται στα αντιδρώντα ή στα προϊόντα).



Διάγραμμα 4-1. Αντίστροφο πείραμα μετεστεροποίησης

Ποσότητες μονογλυκεριδίων και διγλυκεριδίων είναι εύκολα ανιχνεύσιμες αντίθετα δεν ανιχνεύονται ποσότητες τριγλυκεριδίων. Η Τρικαπρίνη χρησιμοποιείται ως εσωτερικό πρότυπο.

Εφαρμόζοντας, το γενικό ισοζύγιο μάζας ως προς τα γλυκερίδια και για διαλείποντος έργου αντιδραστήρα με πλήρη ανάδευση, έχουμε:

$$\text{Συσσώρευση} = -\text{Κατανάλωση}$$

Εξίσωση 4-2

Κατά συνέπεια για ένα όγκο αντιδρώντος μίγματος  $V$  το ισοζύγιο μάζας παίρνει την ακόλουθη μορφή.

$$(-r_i) = -\frac{1}{V} \times \frac{d(N_i)}{dt}$$

Εξίσωση 4-3

Όπου με  $N_i$  παριστάνονται τα mol του συστατικού  $i$  και  $-r_i$  ο αρχικός ρυθμός κατανάλωσης. Αν ο όγκος του αντιδρώντος μίγματος παραμένει σταθερός κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η Εξίσωση 4-3 γίνεται ως ακολούθως.

$$(-r_i) = -\frac{dC_i}{dt}$$

Εξίσωση 4-4

#### 4.1.1 Αντίδραση μη καταλυτικής μετεστεροποίησης

Για τις αντιδράσεις μετεστεροποίησης, σύμφωνα με τις παραδοχές που έχουμε αναφέρει οι διαφορικές εξισώσεις οι οποίες περιγράφουν τη θερμική, μη-καταλυτική κατανάλωση των

τριγλυκεριδίων, διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων για την εξευγενισμένη (ραφινέ) πρώτη ύλη είναι οι ακόλουθες:

$$\frac{dC_{TGs}}{dt} = -k_{TGs} C_{TGs} C_{MeOH} \quad \text{Εξίσωση 4-5}$$

$$\frac{dC_{DGs}}{dt} = k_{TGs} C_{TGs} C_{MeOH} + k_{-DGs} C_{MGs} C_{MEs} - k_{DGs} C_{DGs} C_{MeOH} \quad \text{Εξίσωση 4-6}$$

$$\frac{dC_{MGs}}{dt} = k_{DGs} C_{DGs} C_{MeOH} + k_{-MGs} C_{GL} C_{MEs} - k_{-DGs} C_{MGs} C_{MEs} - k_{MGs} C_{MGs} C_{MeOH} \quad \text{Εξίσωση 4-7}$$

#### 4.1.2 Παράλληλη αντίδραση εστεροποίησης

Εάν η πρώτη ύλη (έλαιο ή λίπος) περιέχει ποσότητες ελεύθερων λιπαρών οξέων, η αντίδραση της εστεροποίησης λαμβάνει μέρος παράλληλα με τις αντιδράσεις της μετεστεροποίησης. Η αντίδραση της εστεροποίησης είναι μια ισχυρά αμφίδρομη αντίδραση:



Και για αυτό μια επιπλέον διαφορική εξίσωση, απαιτείται για την περιγραφή της ευθείας αντίδρασης της εστεροποίησης και της αντίστροφης αντίδρασης της υδρόλυσης των λιπαρών οξέων.

$$\frac{dC_{FFAs}}{dt} = -k_{FFAs} C_{FFAs} C_{MeOH} + k_{-FFAs} C_{MEs} C_{H_2O} \quad \text{Εξίσωση 4-8}$$

Επειδή τα ελεύθερα λιπαρά οξέα λειτουργούν και ως καταλύτες και για την αντίδραση της εστεροποίησης και της υδρόλυσης, η συγκέντρωσή τους ( $C_{FFAs}$ ) χρησιμοποιείται στο κινητικό μοντέλο έτσι ώστε να περιγράψει την καταλυτική συνεισφορά των λιπαρών οξέων στους ρυθμούς της αντίδρασης.

$$\frac{dC_{FFAs}}{dt} = -k_{FFAs} C_{FFAs}^2 C_{MeOH} + k_{FFAs} C_{MEs} C_{H_2O} C_{FFAs} \quad \text{Εξίσωση 4-9}$$

Οι σταθερές των ρυθμών της αντίδρασης της εστεροποίησης είναι οι  $k_{FFAs}$  για την ορθή και  $k_{-FFAs}$  για την αντίστροφη.

#### 4.1.3 Καταλυτική επίδραση ελεύθερων λιπαρών οξέων

Επειδή τα λιπαρά οξέα φαίνεται ότι λειτουργούν ως καταλύτες όπως φαίνεται και από το διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 4-2) για τις αντιδράσεις της μετεστεροποίησης, οι ρυθμοί αντίδρασης για τα τριγλυκερίδια, διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια με την μεθανόλη είναι εξαρτημένοι από τη συγκέντρωση των λιπαρών οξέων  $C_{FFAs}$ . Για αυτό το λόγο ένας πρόσθετος παράγοντας απαιτείται για την περιγραφή της καταλυτικής συνεισφοράς των ελεύθερων λιπαρών οξέων, όπως περιγράφεται στις διαφορικές εξισώσεις που ακολουθούν.

$$\frac{dC_{TGs}}{dt} = \left\{ -k_{TGs} C_{TGs} C_{MeOH} \right\}_{ref.} - \left\{ k_{TGs_{FFAs}} C_{TGs} C_{MeOH} C_{FFAs} \right\}_{acid} \quad \text{Εξίσωση 4-10}$$

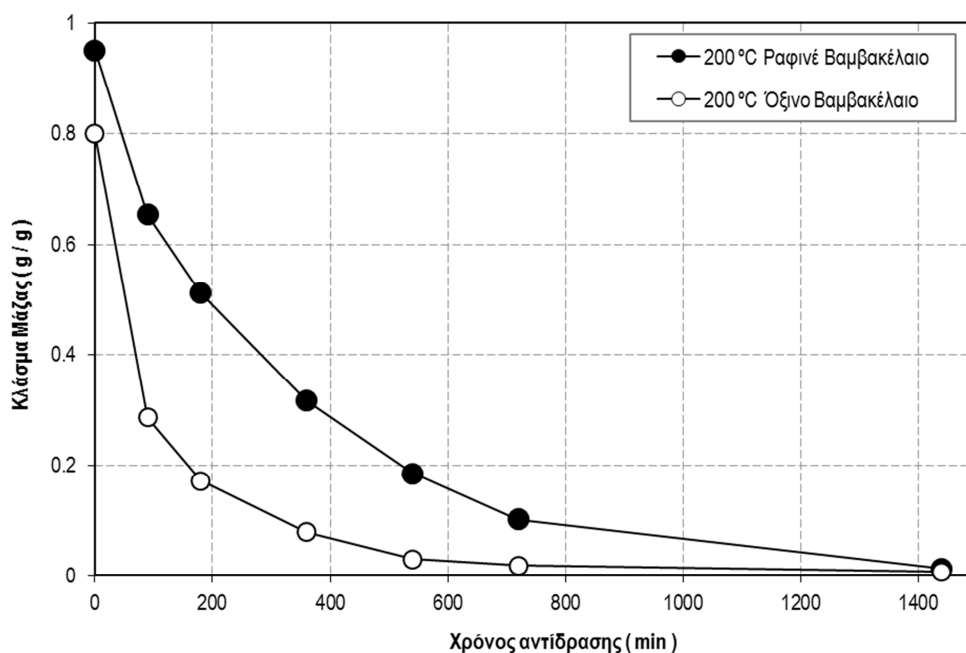
$$\frac{dC_{DGs}}{dt} = \left\{ \begin{array}{l} k_{TGs} C_{TGs} C_{MeOH} \\ +k_{-DGs} C_{MGs} C_{MEs} \\ -k_{DGs} C_{DGs} C_{MeOH} \end{array} \right\}_{ref.} + \left\{ \begin{array}{l} k_{TGs_{FFAs}} C_{TGs} C_{MeOH} C_{FFAs} \\ +k_{-DGs_{FFAs}} C_{MGs} C_{MEs} C_{FFAs} \\ -k_{DGs_{FFAs}} C_{DGs} C_{MeOH} C_{FFAs} \end{array} \right\}_{acid}$$

Εξίσωση 4-11

$$\frac{dC_{MGs}}{dt} = \left\{ \begin{array}{l} k_{DGs} C_{DGs} C_{MeOH} \\ +k_{-MGs} C_{GL} C_{MEs} \\ -k_{MGs} C_{MGs} C_{MeOH} \\ -k_{-DGs} C_{MGs} C_{MEs} \end{array} \right\}_{ref.} + \left\{ \begin{array}{l} k_{DGs_{FFAs}} C_{DGs} C_{MeOH} C_{FFAs} \\ +k_{-MGs_{FFAs}} C_{GL} C_{MEs} C_{FFAs} \\ -k_{MGs_{FFAs}} C_{MGs} C_{MeOH} C_{FFAs} \\ -k_{-DGs_{FFAs}} C_{MGs} C_{MEs} C_{FFAs} \end{array} \right\}_{acid}$$

Εξίσωση 4-12

Όπου τα  $k_{TGs_{FFAs}}$ ,  $k_{DGs_{FFAs}}$ ,  $k_{MGs_{FFAs}}$  και  $k_{-DGs_{FFAs}}$ ,  $k_{-MGs_{FFAs}}$  περιγράφουν την καταλυτική ενεργότητα των λιπαρών οξέων και για τις δύο ευθείες και αντίστροφες αντιδράσεις μετεστεροποίησης.



Διάγραμμα 4-2. Καταλυτική δράση ελεύθερων λιπαρών οξέων στην κατανάλωση των τριγλυκεριδίων όξινο βαμβακελαίου και σύγκριση με το αντίστοιχο ραφινέ στους 200 °C.

Μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1 molmol<sup>-1</sup>

#### 4.1.4 Καταλυτική επίδραση ετερογενούς καταλύτη

Στην περίπτωση μελέτης της αντίδρασης καταλυτικής μετεστεροποίησης ραφινέ αλλά και όξινων ελαίων υπό την παρουσία στερεού ετερογενούς καταλύτη έχουμε δυο και τρεις διαφορετικούς ρυθμούς κατανάλωσης και παραγωγής για την περίπτωση της μελέτης των ραφιναραρισμένων και όξινων ελαίων αντίστοιχα όπως αναλύονται στις εξισώσεις που ακολουθούν:

- Ρυθμός μη καταλυτικής - θερμικής αντίδρασης:

$$(-r_i)_{th} = -\frac{1}{M_{mix}} \times \frac{d(N_i)}{dt}$$

Εξίσωση 4-13

- Ρυθμός καταλυτικής επίδρασης ελεύθερων λιπαρών οξέων:

$$(-r_i)_{\text{acid}} = -\frac{1}{M_{\text{mix}}} \times \frac{d(N_i)}{dt} \quad \text{Εξίσωση 4-14}$$

- Ρυθμός καταλυτικής δράσης

$$(-r_i)_{\text{cat}} = -\frac{1}{m_{\text{cat}}} \times \frac{d(N_i)}{dt} \quad \text{Εξίσωση 4-15}$$

Επομένως το ισοζύγιο μάζας για την περίπτωση των ραφιναρσιμένων ελαίων διαμορφώνεται ως ακολούθως:

$$\frac{dN_i}{dt} = -(-r_i)_{\text{th}} \times M_{\text{mix}} - (-r_i)_{\text{cat}} \times m_{\text{cat}} \quad \text{Εξίσωση 4-16}$$

και για την περίπτωση των όξινων ελαίων ως εξής:

$$\frac{dN_i}{dt} = -(-r_i)_{\text{th}} \times M_{\text{mix}} - (-r_i)_{\text{acid}} \times M_{\text{mix}} - (-r_i)_{\text{cat}} \times m_{\text{cat}} \quad \text{Εξίσωση 4-17}$$

Όπου οι  $(-r_i)_{\text{th}}$  και  $(-r_i)_{\text{acid}}$  είναι οι ρυθμοί που έχουν ήδη αναλυθεί στις προηγούμενες παραγράφους και οι νέοι παράγοντες  $(-r_i)_{\text{cat}}$  για τα τριγλυκερίδια, τα διγλυκερίδια, τα μονογλυκερίδια και τα ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι οι ακόλουθοι:

$$\frac{dN_{\text{TGs}}}{dt} = (-k_{\text{TGs,c}} C_{\text{TGs}} C_{\text{MeOH}}) \times m_{\text{cat}} \quad \text{Εξίσωση 4-18}$$

$$\frac{dN_{\text{DGs}}}{dt} = (k_{\text{TGs,c}} C_{\text{TGs}} C_{\text{MeOH}} + k_{-\text{DGs,c}} C_{\text{MGs}} C_{\text{MEs}} - k_{\text{DGs,c}} C_{\text{DGs}} C_{\text{MeOH}}) \times m_{\text{cat}} \quad \text{Εξίσωση 4-19}$$

$$\frac{dN_{\text{MGs}}}{dt} = (k_{\text{DGs,c}} C_{\text{DGs}} C_{\text{MeOH}} + k_{-\text{MGs,c}} C_{\text{GL}} C_{\text{MEs}} - k_{-\text{DGs,c}} C_{\text{MGs}} C_{\text{MEs}} - k_{\text{MGs,c}} C_{\text{MGs}} C_{\text{MeOH}}) \times m_{\text{cat}} \quad \text{Εξίσωση 4-20}$$

$$\frac{dN_{\text{FFAs}}}{dt} = (-k_{\text{FFAs,c}} C_{\text{FFAs}} C_{\text{MeOH}} + k_{\text{FFAs,c}} C_{\text{MEs}} C_{\text{H}_2\text{O}}) \times m_{\text{cat}} \quad \text{Εξίσωση 4-21}$$

#### 4.1.5 Εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων

Στις παραπάνω διαφορικές εξισώσεις, τόσο στις καταλυτικές όσο και στις μη καταλυτικές αντιδράσεις, οι σταθερές του ρυθμού αντίδρασης,  $k_i$  και  $k_{-i}$ ,  $i = \text{TGs, DGs, MGs, FFAs}$ , είναι άγνωστες και πρέπει να υπολογιστούν. Οι σταθερές της αντίδρασης των αντιδράσεων κατανάλωσης / παραγωγής των διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων είναι αλληλένδετες με τις σταθερές της ισορροπίας  $K_{\text{eq}} = k_i/k_{-i}$ .

$$K_{\text{eq, DGs}} = \frac{k_{\text{DGs}}}{k_{-\text{DGs}}} = \frac{C_{\text{MGs}(\text{eq})} \times C_{\text{MEs}(\text{eq})}}{C_{\text{DGs}(\text{eq})} \times C_{\text{MeOH}(\text{eq})}} \quad \text{Εξίσωση 4-22}$$

$$K_{\text{eq, MGs}} = \frac{k_{\text{MGs}}}{k_{-\text{MGs}}} = \frac{C_{\text{GL}(\text{eq})} \times C_{\text{MEs}(\text{eq})}}{C_{\text{MGs}(\text{eq})} \times C_{\text{MeOH}(\text{eq})}} \quad \text{Εξίσωση 4-23}$$

Η επίλυση των παραπάνω μη-γραμμικών διαφορικών εξισώσεων, πραγματοποιήθηκε με τη χρήση τέταρτης τάξης μεθόδου επίλυσης διαφορικών Runge-Kutta (Hairer, et al., 1989) γραμμένη σε

κώδικα Fortran. Έχοντας ως στόχο την εύρεση των βέλτιστων τιμών των σταθερών του ρυθμού αντίδρασης αλλά και των σταθερών της χημικής ισορροπίας έτσι ώστε τα από το μοντέλο υπολογισμένα κλάσματα μάζας των συστατικών ( $x_{i,calc}$ ) στην αντίδραση να είναι όσο τον δυνατόν πιο κοντά στις πειραματικές τιμές που υπολογίστηκαν από τα διάφορες πειραματικές μετρήσεις ( $x_{i,exp}$ ), μια μέθοδος βελτιστοποίησης χρησιμοποιήθηκε.

Η περιγραφόμενη διαδικασία, ελαχιστοποίησης των διαφορές μεταξύ υπολογιστικών και πειραματικών τιμών επιχειρήθηκε, μειώνοντας την τιμή της ακόλουθης εξίσωσης αριστοποίησης εφαρμόζοντας τη μέθοδο Simplex.

$$F_{ref.} = \sum_{t=0}^{t_{end}} \sum_i \left( 1 - \frac{X_{i,calc,t}}{X_{i,exp,t}} \right)^2, i = TGs, DGs, MGs \quad \text{Εξίσωση 4-24}$$

Η καταλυτική συνεισφορά των ελεύθερων λιπαρών οξέων στις μετατροπές των μονογλυκεριδίων, διγλυκεριδίων και τριγλυκεριδίων επιτεύχθηκε με τον υπολογισμό των σταθερών ρυθμών αντίδρασης με την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων (Εξίσωση 4-5) - (Εξίσωση 4-7) και προσαρμόζοντας τις συγκεκριμένες λύσεις στα πειραματικά δεδομένα αφού προηγουμένως οι καθαρές θερμικές αντιδράσεις είχαν υπολογιστεί από την επίλυση των εξισώσεων (Εξίσωση 4-10) - (Εξίσωση 4-12) στα αντίστοιχα πειραματικά σημεία.

Αντίστοιχα, ένας υπολογιστικός κώδικας χρησιμοποιήθηκε για την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων που αναφέρονται στην θερμική επεξεργασία των όξινων ελαίων, Εξισώσεις (9)-(12), με την ελαχιστοποίηση της τιμής της ακόλουθης εξίσωσης αριστοποίησης εφαρμόζοντας της μέθοδο Simplex.

$$F_{acid} = \sum_{t=0}^{t_{end}} \sum_i \left( 1 - \frac{X_{i,calc,t}}{X_{i,exp,t}} \right)^2, i = TGs, DGs, MGs, FFAs \quad \text{Εξίσωση 4-25}$$

Για τη συσχέτιση των σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης μεταξύ της ευθείας και αντίστροφης αντίδρασης των ελεύθερων λιπαρών οξέων χρησιμοποιήθηκε η σταθερά της χημικής ισορροπίας  $K_{eq}$ .

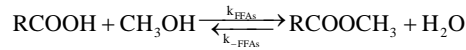
$$K_{eq,FFAs} = \frac{k_{FFAs}}{k_{-FFAs}} = \frac{C_{H_2O(eq)} \times C_{MEs(eq)}}{C_{FFAs(eq)} \times C_{MeOH(eq)}} \quad \text{Εξίσωση 4-26}$$

Τέλος η μελέτη της επίδρασης του στερεού ετερογενούς καταλύτη στις μετατροπές των μονογλυκεριδίων, διγλυκεριδίων και τριγλυκεριδίων επιτεύχθηκε με τον υπολογισμό των σταθερών ρυθμών αντίδρασης με την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων (Εξίσωση 4-16) και (Εξίσωση 4-17) λαμβάνοντας υπόψη τους καθαρούς θερμικούς ρυθμούς αλλά και την επίδραση της καταλυτικής δράσης των ελεύθερων λιπαρών έχουν ήδη υπολογιστεί από τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα. Αντίστοιχα, ένας υπολογιστικός κώδικας χρησιμοποιήθηκε για την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων εφαρμόζοντας της μέθοδο Simplex.

## 4.2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

### 4.2.1 Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης

Στα πειράματα καταλυτικής εστεροποίησης, που πραγματοποιήθηκαν στον αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, λαμβάνει χώρα η ακόλουθη αντίδραση της εστεροποίησης.



Η αντίδραση των ελεύθερων λιπαρών οξέων με τη μεθανόλη προς την παραγωγή μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων και νερού μπορεί να θεωρηθεί ως αντιστρεπτή δευτέρας τάξεως. Επομένως ο ρυθμός κατανάλωσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων του ελαίου μπορεί να εκφραστεί ως ακολούθως.

$$(-r_{\text{FFA}})_{\text{cat}} = -\frac{dC_{\text{FFA}}}{dt} = k_{\text{FFAs}} C_{\text{FFA}} C_{\text{MeOH}} - k_{-\text{FFAs}} C_{\text{ME}} C_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Εξίσωση 4-27}$$

Ενώ η σταθερά ισορροπίας  $K_{\text{eq}}$  μπορεί να υπολογισθεί από την παραπάνω σχέση για

$$\frac{dC_{\text{FFA}}}{dt} = 0$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{k_{\text{FFAs}}}{k_{-\text{FFAs}}} = \frac{C_{\text{MEs(eq)}} \times C_{\text{H}_2\text{O(eq)}}}{C_{\text{FFAs(eq)}} \times C_{\text{MeOH(eq)}}}$$

Επίσης στο συγκεκριμένο μοντέλο θεωρούμε ότι η αντίδραση καταλύεται μόνο από τα καταλυτικά σωματίδια επόμενος ο ρυθμός της κατανάλωσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων είναι υπολογίζεται ανά μάζα καταλύτη. Εφαρμόζοντας λοιπόν το ισοζύγιο μάζας ως προς τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και για διαλείποντος έργου αντιδραστήρα με πλήρη ανάδευση, έχουμε τα ακόλουθα.

$$M_{\text{mix}} \frac{dC_{\text{FFAs}}}{dt} = -(-r_{\text{FFAs}})_{\text{cat}} \times m_{\text{cat}}$$

$$\frac{dN_{\text{FFAs}}}{dt} = -(k_{\text{FFA,cat}} C_{\text{FFAs}} C_{\text{MeOH}} - k_{-\text{FFA,cat}} C_{\text{MEs}} C_{\text{H}_2\text{O}}) \times m_{\text{cat}} \quad \text{Εξίσωση 4-28}$$

όπου,

$m_{\text{cat}}$	η μάζα του καταλύτη	g
$(-r_{\text{FFAs}})_{\text{cat}}$	ο ρυθμός κατανάλωσης των λιπαρών οξέων	$\text{mol} \times \text{min}^{-1} \times \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
$C_i$	η συγκέντρωση της ουσίας i στο μίγμα	$\text{mol} \times \text{g}^{-1}$
$k_{\text{FFA,cat}}$	η ειδική ταχύτητα της αντίδρασης της εστεροποίησης	$\text{g}^2 \times \text{min}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \times \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
$k_{-\text{FFA,cat}}$	η ειδική ταχύτητα της αντίδρασης της υδρόλυσης	$\text{g}^2 \times \text{min}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \times \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

### 4.2.2 Καταλυτική επίδραση ελεύθερων λιπαρών οξέων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η αντίδραση της εστεροποίησης καταλύεται από οξέα. Η περιεχόμενη οξύτητα στο αντιδρών μίγμα (ελεύθερα λιπαρά οξέα) θεωρητικά δύναται να καταλύσουν την αντίδραση της εστεροποίησης. Για την ποσοτικοποίηση της καταλυτικής δράσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων πραγματοποιήθηκαν πειράματα εστεροποίησης χωρίς τη χρήση καταλύτη (θερμικά μη-καταλυτικά). Για τη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων ο ρυθμός της αντίδρασης μπορεί να γραφεί ως ακολούθως:

$$(-r_{\text{FFA}})_{\text{th}} = -\frac{dC_{\text{FFA}}}{dt} = (k_{\text{FFA,th}} C_{\text{FFA}} C_{\text{MeOH}} - k_{-\text{FFA,th}} C_{\text{ME}} C_{\text{H}_2\text{O}}) \times C_{\text{FFA}} \quad \text{Εξίσωση 4-29}$$

Δηλαδή η συγκέντρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων, δρα καταλυτικά τόσο στην αντίδραση της εστεροποίησης όσο και στην αντίδραση της υδρόλυσης, και μπαίνει ως κοινός παράγοντας στην κινητική μας. Εφαρμόζοντας το ισοζύγιο μάζας ως προς την κατανάλωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων και για διαλείποντος έργου αντιδραστήρα με πλήρη ανάδευση έχουμε τα ακόλουθα.

$$(-r_i) = -\frac{1}{V} \times \frac{d(N_i)}{dt}$$

$$\frac{dN_{FFA}}{dt} = -(-r_{FFA})_{th} \times V_R$$

ή επειδή στο σύστημα μας χρησιμοποιούμε μάζες το ισοζύγιο μπορεί να υπολογιστεί ως προς τη μάζα του αντιδρών μίγματος και το ισοζύγιο έχει τη μορφή:

$$\frac{dN_{FFA}}{dt} = -(k_{FFA,th} C_{FFA} C_{MeOH} - k_{-FFA,th} C_{ME} C_{H_2O}) \times C_{FFA} \times M_{mix} \quad \text{Εξίσωση 4-30}$$

όπου,

$M_{mix}$	η μάζα του αντιδρώντος μίγματος	g
$(-r_{FFA})_{th}$	ο ρυθμός κατανάλωσης των λιπαρών οξέων	$\text{mol} \times \text{g}^{-1} \times \text{min}^{-1}$
$C_i$	η συγκέντρωση της ουσίας i στο μίγμα	$\text{mol} \times \text{g}^{-1}$
$k_{FFA,th}$	η ειδική ταχύτητα της ευθείας αντίδρασης	$\text{g}^2 \times \text{mol}^{-2} \times \text{min}^{-1}$
$k_{-FFA,th}$	η ειδική ταχύτητα της αντίστρ. αντίδρασης	$\text{g}^2 \times \text{mol}^{-2} \times \text{min}^{-1}$

#### 4.2.3 Συνδυασμός καταλυτικής επίδρασης ελεύθερων λιπαρών οξέων και καταλύτη

Λαμβάνοντας υπόψη την καταλυτική επίδραση των ελεύθερων λιπαρών οξέων το ισοζύγιό μας διαμορφώνεται ως ακολούθως:

$$\frac{dN_{FFA}}{dt} = -(-r_{FFA})_{th} \times M_{mix} - (-r_{FFA})_{cat} \times m_{cat} \quad \text{Εξίσωση 4-31}$$

Όπου ο ρυθμός κατανάλωσης της θερμικής δράσης και της αντίστοιχης καταλυτικής δράσης είναι οι ρυθμοί που έχουν αναλυθεί στις προηγούμενες παραγράφους (Εξίσωση 4-28) και (Εξίσωση 4-30).

#### 4.2.4 Αντιδραστήρας εμβολικής ροής

Μέρος των πειραμάτων της καταλυτικής εστεροποίησης πραγματοποιήθηκε σε αυλωτό ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα στον οποίο θα υποθέσουμε ότι επιτυγχάνεται εμβολική ροή. Επίσης θεωρούμε ότι όλη η μεθανόλη και το παραγόμενο κατά τη διάρκεια της αντίδρασης νερό βρίσκονται διαλυμένα στο λάδι (υγρή φάση), στην οποία και πραγματοποιείται η αντίδραση.

Για την εξίσωση της κινητικής, στην περίπτωση του αντιδραστήρα εμβολικής ροής, θα θεωρήσουμε τα ίδια που θεωρήσαμε και στην περίπτωση του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης. Δηλαδή ένα μέρος της αντίδρασης καταλύεται από τη συγκέντρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων και το υπόλοιπο λόγω της παρουσίας του καταλύτη.

Στην περίπτωση του αντιδραστήρα εμβολικής ροής το γενικό ισοζύγιο μάζας αναλύεται ως ακολούθως:

$$dF_{\text{FFA}} = -(-r_{\text{FFA}})_{\text{th}} \times dV_L - (-r_{\text{FFA}})_{\text{cat}} \times dm_{\text{cat}} \quad \text{Εξίσωση 4-32}$$

ή κάνοντας λαμβάνοντας υπόψη τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα μας έχουμε την ακόλουθη μορφή:

$$\frac{dF_{\text{FFA}}}{dz} = -(-r_{\text{FFA}})_{\text{th}} \times A \times \varepsilon_L - (-r_{\text{FFA}})_{\text{cat}} \times A \times \varepsilon_{\text{cat}} \quad \text{Εξίσωση 4-33}$$

όπου,

A	η επιφάνεια του αντιδραστήρα	$\text{cm}^2$
$\varepsilon_L$	ο κενός όγκος του αντιδραστήρα	$\text{cm}_L^3 \times \text{cm}_R^{-3}$
$\varepsilon_{\text{cat}}$	το πορώδες της καταλυτικής κλίνης	$\text{g}_{\text{cat}} \times \text{cm}_R^{-3}$
z	το μήκος αντιδραστήρα	cm
$F_i$	η μολαρική παροχή του συστατικού i	$\text{mol} \times \text{min}^{-1}$
$C_i$	η συγκέντρωση του συστατικού i	$\text{mol} \times \text{g}^{-1}$
Q	η μαζική παροχή	$\text{g} \times \text{min}^{-1}$
$(-r_{\text{FFA}})_{\text{th}}$	ο θερμικός ρυθμός κατανάλωσης λιπαρών οξέων	$\text{mol}_{\text{FFA}} \times \text{min}^{-1} \times \text{cm}_L^{-3}$
$(-r_{\text{FFA}})_{\text{cat}}$	ο καταλυτικός ρυθμός κατανάλωσης λιπαρών οξέων	$\text{mol}_{\text{FFA}} \times \text{min}^{-1} \times \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

Αναλύοντας τους ρυθμούς έχουμε ότι για τη θερμική συνεισφορά ισχύει:

$$(-r_{\text{FFA}})_{\text{th}} = (k_{\text{FFA,th}} \times C_{\text{FFA}} \times C_{\text{MeoH}} - k_{-\text{FFA,th}} \times C_{\text{ME}} \times C_{\text{H}_2\text{O}}) \times C_{\text{FFA}} \quad \text{Εξίσωση 4-34}$$

και αντίστοιχα για την καταλυτική συνεισφορά:

$$(-r_{\text{FFA}})_{\text{cat}} = (k_{\text{FFA,cat}} \times C_{\text{FFA}} \times C_{\text{MeoH}} - k_{-\text{FFA,cat}} \times C_{\text{ME}} \times C_{\text{H}_2\text{O}}) \quad \text{Εξίσωση 4-35}$$

όπου,

$k_{\text{FFA,th}}$	η ειδική ταχύτητα της θερμικής συνεισφοράς	$\text{g}^2 \times \text{mol}^{-2} \times \text{min}^{-1}$
$k_{\text{FFA,cat}}$	η ειδική ταχύτητα της καταλυτικής συνεισφοράς	$\text{g}^2 \times \text{mol}^{-1} \times \text{min}^{-1} \times \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$



#### 4.2.5 Εκτίμηση κινητικών παραμέτρων

Σε όλες τις παραπάνω διαφορικές εξισώσεις των λιπαρών οξέων, παρατηρείται πως άγνωστοι παραμένουν οι δύο ειδικές ταχύτητες,  $k_{\text{FFA}}$  και  $k_{-\text{FFA}}$ , της ορθής και της αντίστροφης αντίδρασης.

Ουσιαστικά, όμως γνωρίζοντας την σταθερά ισορροπίας, μόνο μία εκ των δύο είναι άγνωστη. Η επίλυση των μη γραμμικών διαφορικών εξισώσεων (Εξίσωση 4-28), (Εξίσωση 4-36) και (Εξίσωση 4-33), που αποτελούν τα ισοζύγια μάζας για τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, γίνεται με τη χρήση της μεθόδου Runge Kutta (Hairer, et al., 1989). Οπότε μπορούν να ληφθούν λύσεις της διαφορικής εξίσωσης ανάλογα με την τιμή της ειδικής ταχύτητα. Στόχος, βεβαίως, είναι να βρεθεί τέτοια τιμή της ειδικής ταχύτητας, ώστε οι θεωρητικές λύσεις που δίνει η διαφορική εξίσωση για αυτή τη τιμή να είναι όσο το δυνατόν πιο κοντά στα πειραματικά δεδομένα.

Πρέπει λοιπόν να ελαχιστοποιηθεί η τιμή της απόκλισης των θεωρητικών και των πειραματικών τιμών, δηλαδή η τιμή της εξίσωσης αριστοποίησης F που παρουσιάζεται στη παρακάτω σχέση:

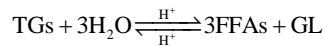
$$F = \sum_{i=0}^{i_{\text{end}}} \left( 1 - \frac{X_{\text{FFAs,calc},i}}{X_{\text{FFAs,exp},i}} \right)^2 \quad \text{Εξίσωση 4-36}$$

όπου το (i) στην περίπτωση του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης είναι ο χρόνος και στην περίπτωση του εμβολικής ροής το μήκος της κλίνης του αντιδραστήρα. Η βελτιστοποίηση της συνάρτησης απόκλισης ως προς την ειδική ταχύτητα γίνεται με τη μέθοδο Simplex.

#### 4.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΕΛΑΙΩΝ

Σύμφωνα παρατηρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε πειράματα εστεροποίησης σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής θεωρούμε ότι στο εσωτερικό του αντιδραστήρα μας και υπό την παρουσία της καταλυτικής ρητίνης παράλληλα με την εστεροποίηση πραγματοποιείται και η υδρόλυση των γλυκεριδίων, fat-splitting, προς την παραγωγή ελεύθερων λιπαρών οξέων και γλυκερίνης.

Η συγκεκριμένη αντίδραση λόγω του υψηλού αμφίδρομου χαρακτήρα της επιταχύνεται προς την παραγωγή των λιπαρών οξέων όταν στο αντιδρών σύστημα υπάρχουν μικρές ποσότητες λιπαρών οξέων και μεγάλες νερού δηλαδή προς το σημείο υψηλών μετατροπών. Επομένως στον αντιδραστήρα μας, το παραγόμενο από την αντίδραση της εστεροποίησης, νερό υδρολύει, εκτός από τους εστέρες και τα γλυκερίδια παράγοντας οξέα και γλυκερίνη σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση.



Όπως αναλύθηκε και στο θεωρητικό μέρος της παρούσης η παραπάνω αντίδραση δεν ολοκληρώνεται σε ένα στάδιο αλλά περνά διαδοχικά στο σχηματισμό διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων. Επειδή στο συγκεκριμένο δεν ενδιέφεραν τα ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης παρά μόνο η συνολική μετατροπή άρα και παραγωγή ελεύθερων λιπαρών οξέων και κατανάλωση νερού τα οποία και επηρεάζουν την αντίδραση εστεροποίησης η εξίσωση θεωρήθηκε ενός σταδίου που αντιστοιχεί στην κατανάλωση ενός μορίου  $\text{H}_2\text{O}$  ανεξάρτητα αν αυτό αντιδρά με TG, DG ή MG.

##### 4.3.1 Ισοζύγια μάζας

Σύμφωνα με τα παραπάνω παράλληλα με την εστεροποίηση στον αντιδραστήρα μας λαμβάνει χώρα και η υδρόλυση των γλυκεριδίων των οποίων το ισοζύγιο μάζα είναι το ακόλουθο:

$$\frac{dF_{\text{TG}}}{dz} = -(-r_{\text{TG}})_{\text{cat}} \times A \times \varepsilon_{\text{cat}} \quad \text{Εξίσωση 4-37}$$

όπου,

A	η επιφάνεια του αντιδραστήρα	$\text{cm}^2$
$\varepsilon_L$	ο κενός όγκος του αντιδραστήρα	$\text{cm}_L^3 / \text{cm}_R^3$
$\varepsilon_{\text{cat}}$	το πορώδες της καταλυτικής κλίνης	$\text{g}_{\text{cat}} / \text{cm}_R^3$
z	το μήκος αντιδραστήρα	cm
$F_i$	η μολαρική παροχή του συστατικού i	$\text{mol} \times \text{min}^{-1}$
$C_i$	η συγκέντρωση του συστατικού i	$\text{mol} \times \text{g}^{-1}$
Q	η μαζική παροχή	$\text{g} \times \text{min}^{-1}$
$(-r_{\text{TG}})_{\text{cat}}$	ο καταλυτικός ρυθμός υδρόλυσης των γλυκεριδίων	$\text{mol} \times \text{min}^{-1} \times \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

και

$$(-r_{\text{TG}})_{\text{cat}} = (k_{\text{tg,cat}} C_{\text{TG}} C_{\text{H}_2\text{O}} - k_{-\text{tg,cat}} C_{\text{FFA}} C_{\text{GL}}) \quad \text{Εξίσωση 4-38}$$

Επομένως το ισοζύγιο μάζας των ελευθέρων λιπαρών οξέων στον αντιδραστήρα διαμορφώνεται ως ακολούθως:

$$\frac{dF_{\text{FFA}}}{dz} = -(-r_{\text{FFA}})_{\text{th}} \times A \times \varepsilon_L - (-r_{\text{FFA}})_{\text{cat}} \times A \times \varepsilon_{\text{cat}} + (-r_{\text{TG}})_{\text{cat}} \times A \times \varepsilon_{\text{cat}} \quad \text{Εξίσωση 4-39}$$

Δηλαδή εκτός από τη θερμική και καταλυτική δράση στο ισοζύγιο λαμβάνουμε υπόψη και την παραγωγή - κατανάλωση ελεύθερων λαπαρών οξέων και νερού από την αντίδραση της υδρόλυσης των γλυκεριδίων. Αντίστοιχα στον αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης τα ισοζύγια μάζας για την αντίδραση υδρόλυσης των γλυκεριδίων και κατανάλωσης ελεύθερων λιπαρών οξέων διαμορφώνονται ως ακολούθως.

$$\frac{dN_{TG}}{dt} = -(k_{tg,cat} C_{TG} C_{H_2O} - k_{-tg,cat} C_{FFA} C_{GL}) \times m_{cat} \quad \text{Εξίσωση 4-40}$$

$$\frac{dN_{FFA}}{dt} = -(-r_{FFA})_{th} \times M_{mix} - (-r_{FFA})_{cat} \times m_{cat} + (-r_{TG})_{cat} \times m_{cat} \quad \text{Εξίσωση 4-41}$$

# ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

---

## 5 ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

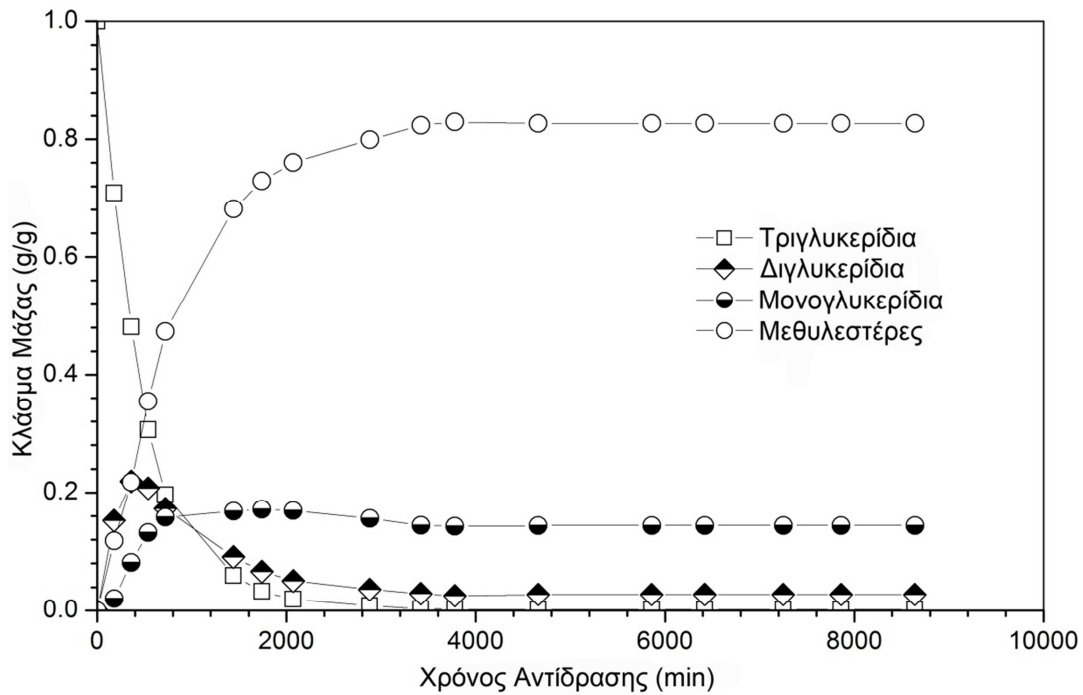
### 5.1 ΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

Τα πειραματικά δεδομένα τα οποία συλλέχθηκαν από τα θερμικά πειράματα, τα οποία παρουσιάστηκαν στο πειραματικό μέρος, αποτελούν τη βάση προσδιορισμού των παραμέτρων των μαθηματικών μοντέλων που αναπτύχθηκαν με σκοπό την εκτίμηση των σημαντικότερων παραμέτρων του συστήματος. Η σειρά που ακολουθείται στην παρουσίαση και συζήτηση των αποτελεσμάτων είναι η ακόλουθη:

1. Εύρεση συντελεστών χημικής ισορροπίας, σε διάφορες θερμοκρασίες
2. Υπολογισμός των σταθερών της κινητικής για τα ραφινέ έλαια και εξαγωγή τεχνικών εξισώσεων πρόρρησης των σταθερών χημικής ισορροπίας.
3. Εξαγωγή κινητικής σε πειράματα με τη χρήση όξινου ελαίου λαμβάνοντας υπόψη τις κινητικές παραμέτρους που υπολογίστηκαν από τα θερμικά πειράματα με εξευγενισμένα έλαια. Υπολογισμός καταλυτικής επίδρασης των ελεύθερων λιπαρών οξέων.
4. Μοντελοποίηση καταλυτικής μετεστεροποίησης με τη χρήση ετερογενούς καταλύτη HT-2 σε ραφινέ και όξινο έλαιο υπολογίζοντας τις καθαρές ειδικές ταχύτητες της αντίδρασης λαμβάνοντας υπόψη τη θερμική συνεισφορά αλλά και την καταλυτική επίδραση των ελεύθερων λιπαρών οξέων.
5. Υπολογισμός ενέργειας ενεργοποίησης και σύγκριση και στις δύο περιπτώσεις αντιδράσεων.
6. Σχεδιασμός και εφαρμογή σε επιλεγμένα πειραματικά δεδομένα εξελιγμένου κινητικού μοντέλου το οποίο λαμβάνει υπόψη του τη μεταβολή της πυκνότητας των συστατικών, τη μεταβολή της πίεσης και της διαλυμένης μεθανόλης. Τα αποτελέσματα της δεύτερης προσομοίωσης συγκρίνονται με τα αποτελέσματα του ψευδο-ομογενούς αρχικού μοντέλου.

#### 5.1.1 Εκτίμηση των σταθερών χημικής ισορροπίας

Πριν από την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων, υπολογίστηκαν όλες οι σταθερές της χημικής ισορροπίας στο θερμοκρασιακό εύρος των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τις εξισώσεις (Εξίσωση 4-22) και (Εξίσωση 4-23) που αναλύονται στο κεφάλαιο του μαθηματικού μοντέλου. Για το συγκεκριμένο σκοπό των πειραμάτων τα αντιδρώντα αντέδρασαν για παρατεταμένο χρονικό διάστημα πάνω από 8.000 min, όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 5-1 που ακολουθεί, έτσι ώστε να επιτευχθεί η χημική ισορροπία στις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων και στη συνέχεια να μπορέσουν να υπολογιστούν οι σταθερές της χημικής ισορροπίας.

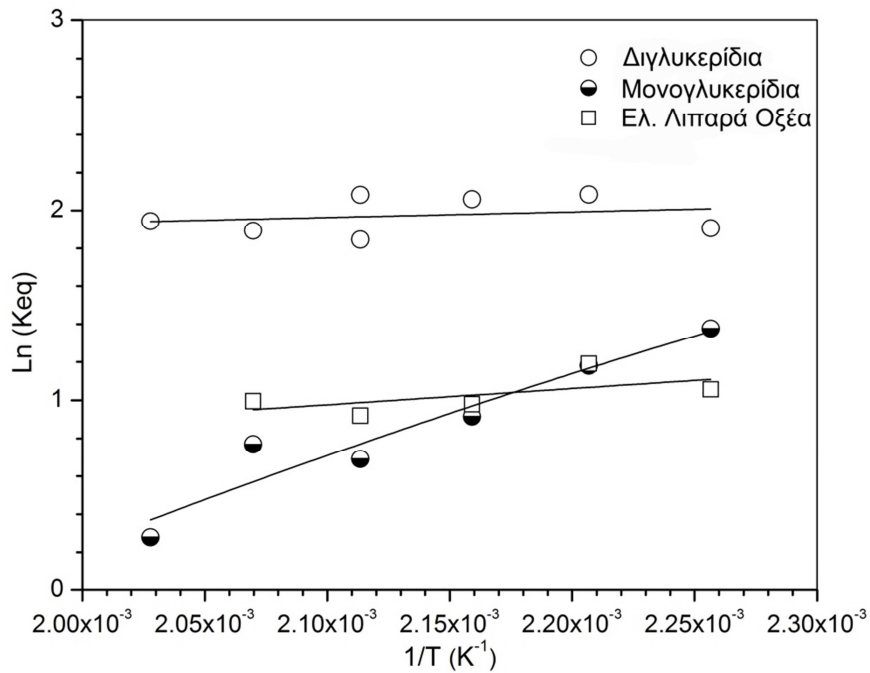


Διάγραμμα 5-1. Πειραματικά δεδομένα θερμικής μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακελαίου, στους 200 °C με αρχική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1, για τη μελέτη της χημικής ισορροπίας.

Στον παρακάτω πίνακα αλλά και στο Διάγραμμα 5-2 παρουσιάζεται, η εξάρτηση των σταθερών της χημικής ισορροπίας της μετατροπής των διγλυκεριδίων σε μονογλυκερίδια, των μονογλυκεριδίων σε εστέρες και γλυκερίνη και των ελεύθερων λιπαρών οξέων σε μεθυλεστέρες για το θερμοκρασιακό εύρος από 170 έως 220 °C.

Πίνακας 5-1. Τιμές σταθερών χημικής ισορροπίας στο θερμοκρασιακό εύρος 170 - 220 °C

Θερμοκρασία	Τύπος πρώτης ύλης	$K_{eq,DGs}$	$K_{eq,MGs}$	$K_{eq,FFAs}$
200	Ραφινέ	6,329	-	-
220	Ραφινέ	6,979	1,321	-
170	Όξινη	6,728	3,957	2,878
180	Όξινη	8,045	3,258	3,289
190	Όξινη	7,843	2,496	2,661
200	Όξινη	8,024	1,995	2,507
210	Όξινη	6,636	2,157	2,703



Διάγραμμα 5-2. Σταθερές Χημικής Ισορροπίας για τις αντιδράσεις των διγλυκεριδίων, μονογλυκεριδίων και ελεύθερων λιπαρών οξέων στο θερμοκρασιακό εύρος 170-220 °C

Από ότι παρατηρούμε από τα παραπάνω στοιχεία η μεταβολή της συγκέντρωσης ισορροπίας των ελεύθερων λιπαρών οξέων και των διγλυκεριδίων είναι σχεδόν ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία η μόνη συγκέντρωση που επηρεάζεται από τη θερμοκρασία είναι αυτή των μονογλυκεριδίων όπου παρατηρείται ότι η σταθερά χημικής ισορροπίας μειώνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας.

Η εξάρτηση που παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 5-2 μπορεί να εκφραστεί από τις εκθετικές εξισώσεις (Εξίσωση 5-1) - (Εξίσωση 5-3) που ακολουθούν και οι οποίες υπολογίστηκαν με βάση τα πειραματικά δεδομένα που συλλέχτηκαν από τη σειρά των θερμικών πειραμάτων υπολογισμού των σταθερών χημικής ισορροπίας.

$$K_{eq,DGs} = \exp\left(292,95 \times \frac{1}{T+273,15} + 1,3495\right), T: ^\circ C \quad \text{Εξίσωση 5-1}$$

$$K_{eq,MGs} = \exp\left(4333,5 \times \frac{1}{T+273,15} - 8,4009\right), T: ^\circ C \quad \text{Εξίσωση 5-2}$$

$$K_{eq,FFAs} = \exp\left(850,69 \times \frac{1}{T+273,15} - 0,8105\right), T: ^\circ C \quad \text{Εξίσωση 5-3}$$

### 5.1.2 Σταθερές ρυθμού αντίδρασης σε ραφινέ έλαια

Από την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων (Εξίσωση 4-5) - Εξίσωση 4-7) για τα εξευγενισμένα (ραφινέ) έλαια και κάνοντας χρήση των σταθερών χημικής ισορροπίας από τις εξισώσεις που υπολογίστηκαν από τα παρατεταμένα πειράματα, και στη συνέχεια την προσαρμογή των αριθμητικών λύσεων στα πειραματικά δεδομένα που πραγματοποιήθηκαν σε κάθε θερμοκρασία, υπολογίστηκαν οι σταθερές των ρυθμών της αντίδρασης όπως φαίνεται και στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 5-2).

Πίνακας 5-2. Σταθερές ρυθμού αντίδρασης για την θερμική μετεστεροποίηση

Θερμοκρασία	$k_{TGs}$	$k_{DGs}$	$k_{MGs}$	$k_{-DGs}$	$k_{-MGs}$
°C	$g \times mol^{-1} \times min^{-1}$				
220	1,044	1,671	0,484	0,239	0,329
200	0,417	0,562	0,138	0,079	0,065
180	0,228	0,656	0,147	0,089	0,046
170	0,157	0,235	0,069	0,032	0,017

\* Τα δεδομένα εξάχθηκαν με μια μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1 του εξευγενισμένου βαμβακέλαιου

Οι τιμές των σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης που παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα δείχνουν ότι οι αντίστροφες αντιδράσεις της μετατροπής των μονογλυκεριδίων συμβάλουν περισσότερο από τις αντίστοιχες των διγλυκεριδίων στη σύσταση του συστήματος κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Αναλυτικότερα, αυτές οι διαφορές επιδρούν στις τελικές συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων συστατικών που περιέχονται στο τελικό προϊόν. Αποτέλεσμα είναι στο τέλος να επικρατούν πολύ λιγότερες ποσότητες διγλυκεριδίων σε σύγκριση με αυτές των μονογλυκεριδίων στην περιοχή της χημικής ισορροπίας.

### 5.1.3 Σταθερές ρυθμού αντίδρασης σε όξινα έλαια

Όταν ένα όξινο έλαιο χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη, οι εξισώσεις (Εξίσωση 4-9) έως Εξίσωση 4-12) περιγράφουν την πορεία την αντίδρασης. Οι τιμές των  $k_{TGs}$ ,  $k_{DGs}$ ,  $k_{MGs}$ ,  $k_{-DGs}$  και  $k_{-MGs}$  που χρησιμοποιήθηκαν στην επίλυση των όξινων διαφορικών εξισώσεων ήταν αυτές που υπολογίστηκαν για τα εξευγενισμένα έλαια (Πίνακας 5-2). Οι σταθερές των ρυθμών της συνεισφοράς της συγκέντρωσης της οξύτητας στις αντιδράσεις κατανάλωσης,  $k_{TGs_{FFAs}}$ ,  $k_{DGs_{FFAs}}$ ,  $k_{MGs_{FFAs}}$  και  $k_{FFAs}$  υπολογίστηκαν από την προσαρμογή των μαθηματικών προβλέψεων στα πειραματικά δεδομένα που συλλέχθηκαν από τη διεξαγωγή πειραμάτων σε όξινα έλαια, ενώ οι σταθερές της συνεισφοράς των αντίστροφων αντιδράσεων υπολογίστηκαν μέσω των εξισώσεων χημικής ισορροπίας. Οι εξαγόμενες τιμές των σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης για τα όξινα έλαια παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 5-3).

Πίνακας 5-3. Σταθερές ρυθμού αντίδρασης για την όξινα καταλυόμενη μετεστεροποίηση

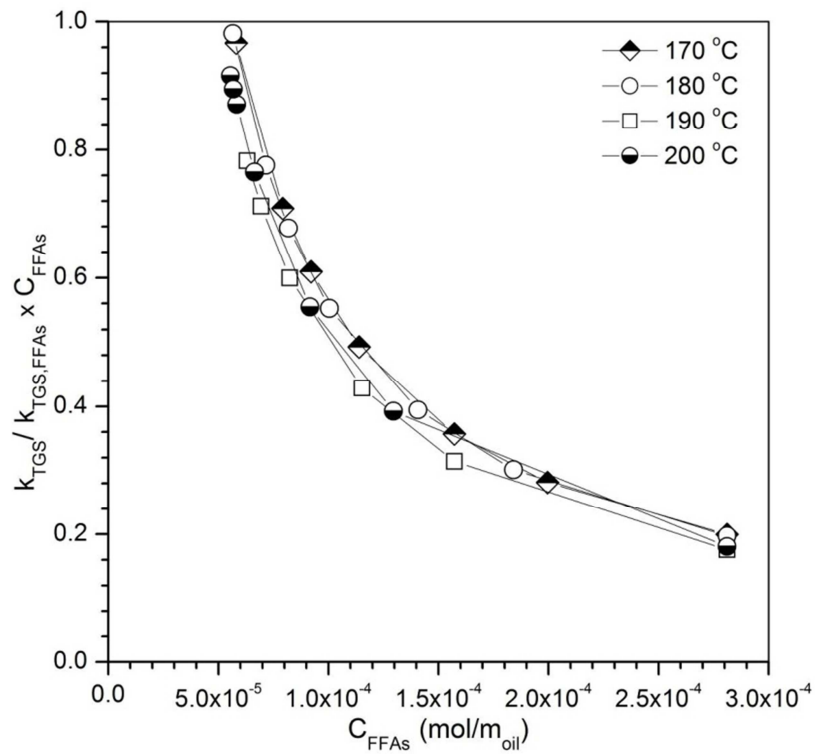
Θερμοκρασία	$k_{TGs_{FFAs}}$	$k_{DGs_{FFAs}}$	$k_{MGs_{FFAs}}$	$k_{FFAs}$	$k_{-DGs_{FFAs}}$	$k_{-MGs_{FFAs}}$	$k_{-FFAs}$
°C	$g^2 \times mol^{-2} \times min^{-1}$						
200	8203	8235	3558	8814	1150	1667	3283
190	6701	4786	3989	5728	659	1534	2052
180	4105	2342	1316	3688	318	412	1268
170	2798	1445	836	2825	193	211	931

\* Τα δεδομένα εξάχθηκαν με μια μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1

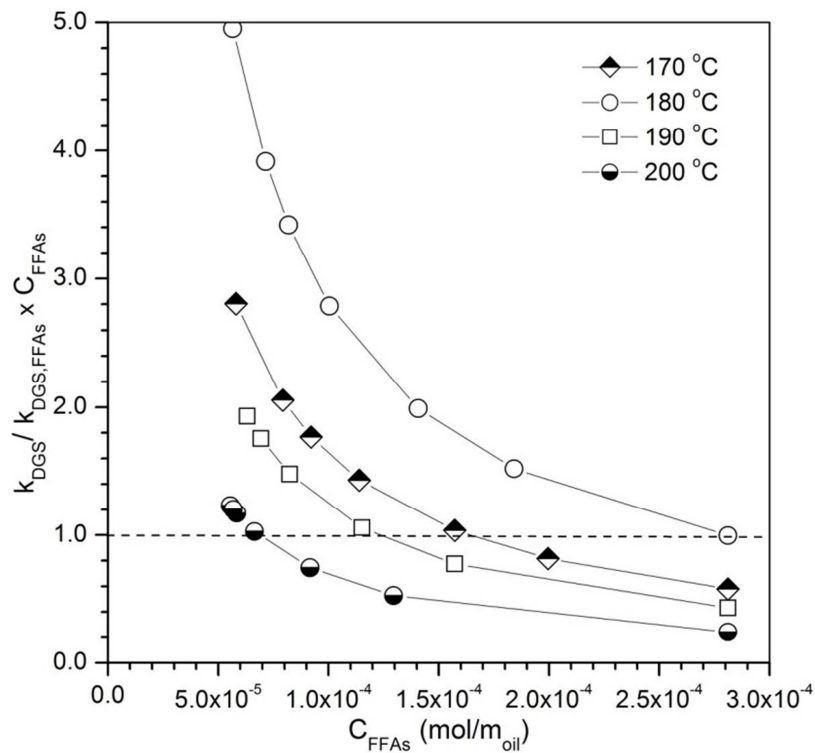
### 5.1.4 Καταλυτική επίδραση FFAs στην αντίδραση της μετεστεροποίησης

Μία σύγκριση των καταλυτικών και των θερμικών σταθερών των ρυθμών αντίδρασης που παρουσιάστηκαν στους προηγούμενους πίνακες μπορεί να επιχειρηθεί μετά από την κατάλληλη μετατροπή των σταθερών που δίνονται στον Πίνακας 5-3 μιας και αντιστοιχούν σε καταλυτικές αντιδράσεις, ενώ αυτοί που παρουσιάζονται στον Πίνακας 5-2 αναφέρονται σε μη καταλυτικές αντιδράσεις. Έτσι, στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται μια σύγκριση μεταξύ των σταθερών του ρυθμού των θερμικών αντιδράσεων και των καταλυτικών σταθερών ρυθμού

πολλαπλασιασμένων με τη συγκέντρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων ( $k_{i,FFAs} \times C_{FFAs}$ ,  $i = TGs, DGs, MGs$ ).

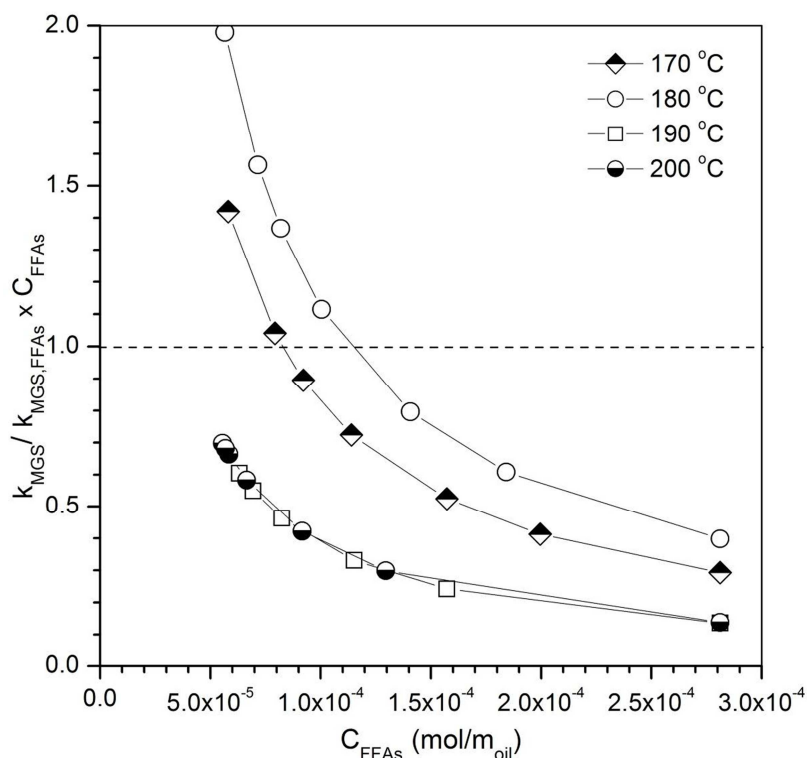


Διάγραμμα 5-3. Επίδραση της συγκέντρωσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων στους θερμικούς και καταλυτικούς ρυθμούς αντίδρασης κατανάλωσης των τριγλυκεριδίων



Διάγραμμα 5-4. Επίδραση της συγκέντρωσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων στους θερμικούς και καταλυτικούς ρυθμούς αντίδρασης κατανάλωσης των διγλυκεριδίων





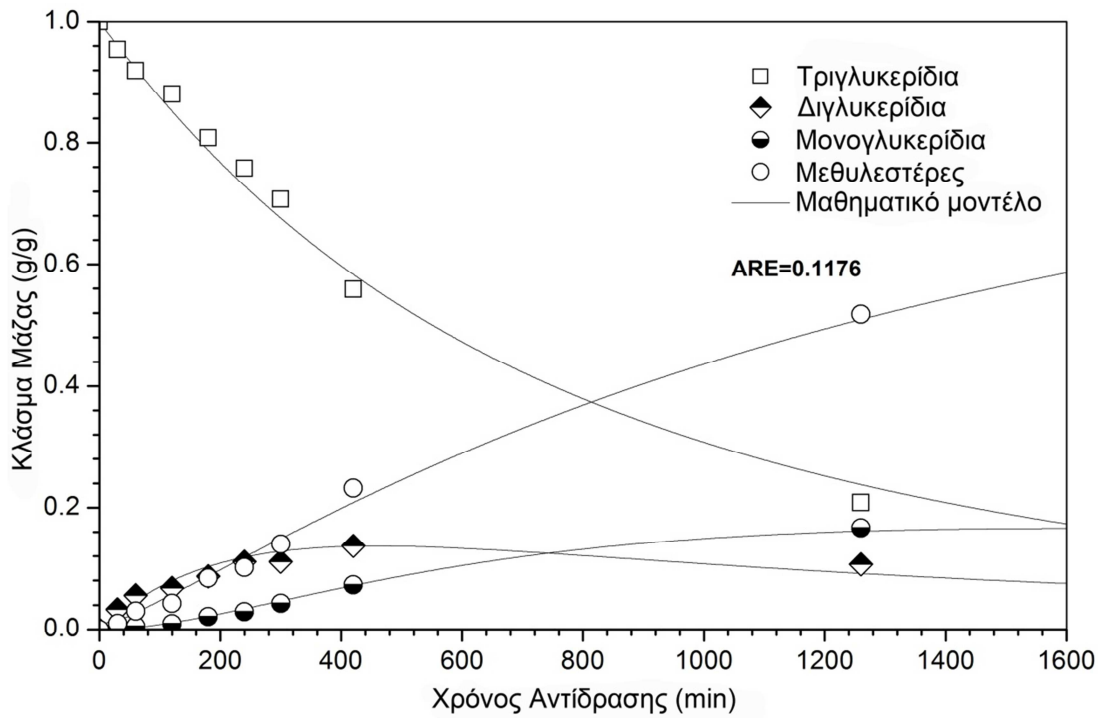
Διάγραμμα 5-5. Επίδραση της συγκέντρωσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων στους θερμικούς και καταλυτικούς ρυθμούς αντίδρασης κατανάλωσης των μονογλυκεριδίων

Από την μελέτη των παραπάνω διαγραμμάτων παρατηρείται ότι υπάρχει μια αξιοσημείωτη, αν και διαφορετική σε κάθε περίπτωση, επίδραση των συγκεντρώσεων των ελεύθερων λιπαρών οξέων στην μετατροπή των τριγλυκεριδίων, διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων. Στην περίπτωση των τριγλυκεριδίων (Διάγραμμα 5-3), οι ρυθμοί της καταλυτικής μετατροπής είναι έως και πέντε (5) φορές υψηλότεροι από τους αντίστοιχους της θερμικής αντίδρασης, στις περιοχές όπου οι συγκεντρώσεις των ελευθέρων λιπαρών οξέων είναι υψηλές ενώ οι ρυθμοί των θερμικών και καταλυτικών πειραμάτων είναι συγκρίσιμοι στις περιοχές όπου η μετατροπή των ελευθέρων λιπαρών οξέων πλησιάζει το 80 %. Δηλαδή σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ελεύθερων λιπαρών οξέων.

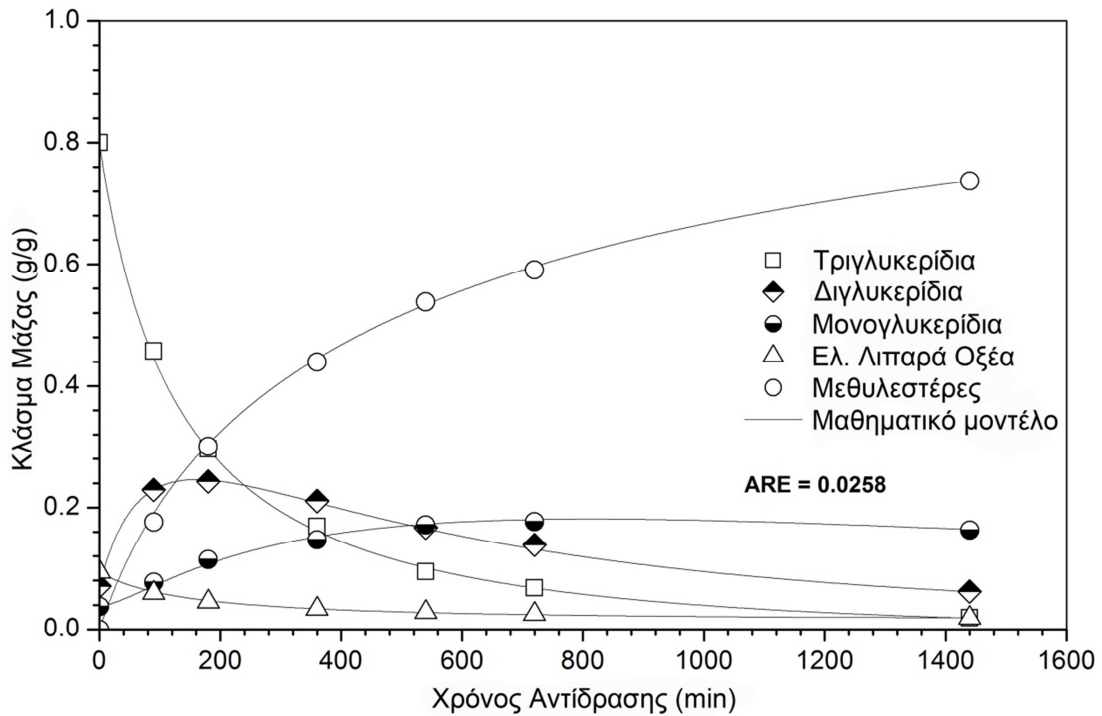
Επιπρόσθετα, η συνεισφορά των καταλυτικών ρυθμών στο σύνολο των ρυθμών μετατροπής δεν φαίνεται αν επηρεάζεται από τη μεταβολή της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Από τα υπόλοιπα διαγράμματα (Διάγραμμα 5-4) και (Διάγραμμα 5-5) παρατηρούμε ότι η επίδραση των ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFAs) στην συνεισφορά των καταλυτικών ρυθμών στο σύνολο του ρυθμού της αντίδρασης εξαρτάται από τη θερμοκρασία και η μέγιστη αναλογία καταλυτικών προς θερμικών ρυθμών αντίδρασης παρουσιάζονται στους 180 °C τόσο για τη μετατροπή των διγλυκεριδίων όσο και για αυτή των μονογλυκεριδίων. Η συμβολή των θερμικών ρυθμών ως προς το σύνολο των ρυθμών (θερμικών και καταλυτικών) φαίνεται να είναι περισσότερο ισχυρή για τους ρυθμούς μετατροπής των διγλυκεριδίων από ότι για αυτές των μονογλυκεριδίων.

#### 5.1.5 Προσαρμογή μαθηματικού μοντέλου σε ραφινέ και όξινα έλαια

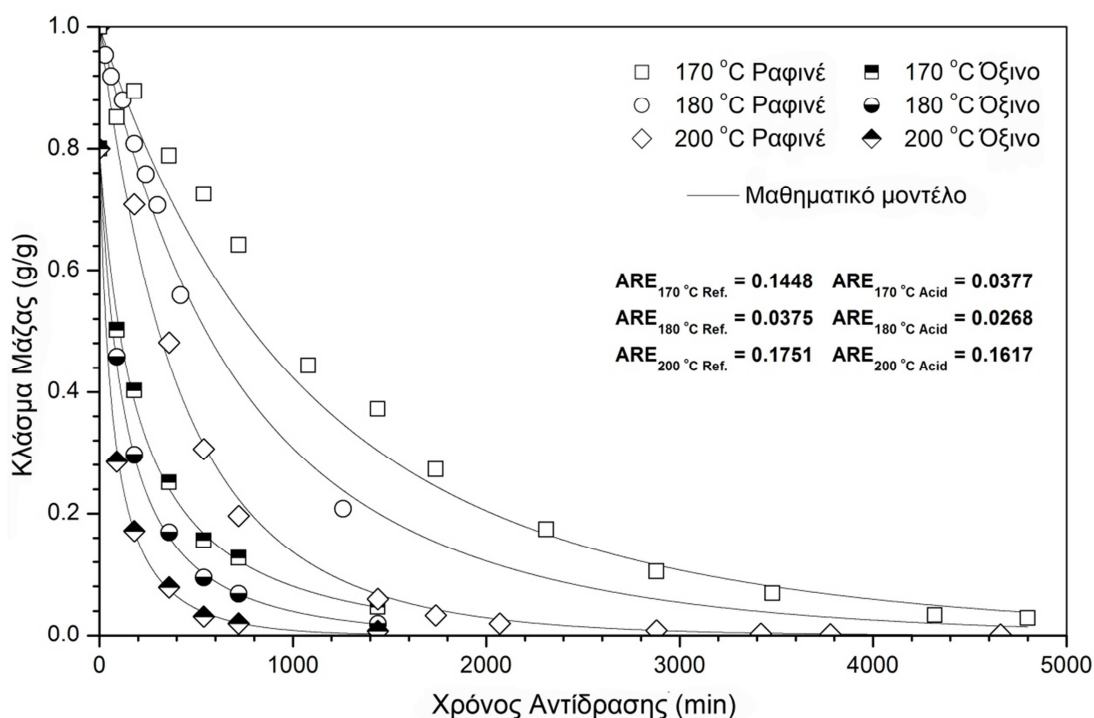
Στα διαγράμματα που ακολουθούν (Διάγραμμα 5-6 και Διάγραμμα 5-7), παρουσιάζεται η εξέλιξη των συγκεντρώσεων των τριγλυκεριδίων, διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων για δύο τυπικά πειράματα στους 180 °C με τη χρήση ραφινέ και όξινου βαμβακελαίου. Στο Διάγραμμα 5-7, παρουσιάζεται επίσης η εξέλιξη της συγκέντρωσης της οξύτητας.



Διάγραμμα 5-6. Θερμική μετεστεροποίηση ραφινέ βαμβακέλαιου, στους 180 °C με αρχική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1 molmol<sup>-1</sup>



Διάγραμμα 5-7. Θερμική μετεστεροποίηση του όξινου βαμβακέλαιου, στους 180 °C με αρχική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1 molmol<sup>-1</sup>



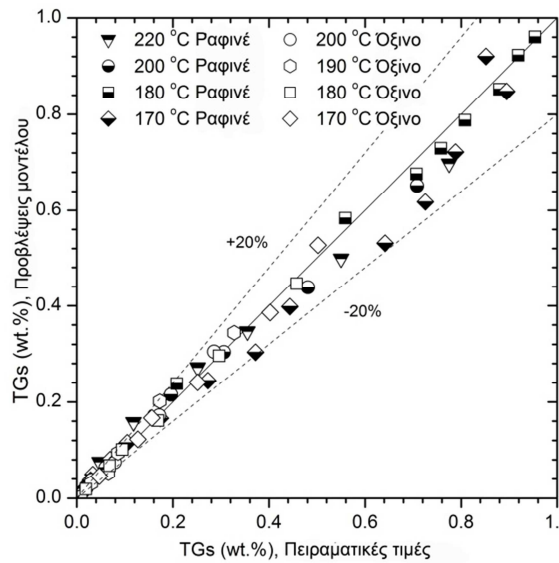
Διάγραμμα 5-8. Εξέλιξη της συγκέντρωσης των τριγλυκεριδίων σε βαμβακέλαιο κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας. Η αρχική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ρυθμίστηκε στο 6:1 mol/mol<sup>1</sup>. Η αρχική πίεση του αντιδραστήρα για το ραφινέ βαμβακέλαιο στους 170, 180 και 200 °C ήταν 20, 22 και 29 bar ενώ οι στα όξινα έλαια ήταν 18, 21 και 27 bar αντίστοιχα.

Παρατηρούμε πώς η συγκέντρωση των τριγλυκεριδίων μειώνεται με τον χρόνο αντίδρασης και μετατροπή της τάξης του 80% παρατηρείται μετά από 24 h όταν ένα εξευγενισμένο (ραφινέ) έλαιο χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη, όταν όμως χρησιμοποιείται όξινο βαμβακέλαιο ως τροφοδοσία σχεδόν ολοκληρωτική μετατροπή (περίπου 98%) επιτυγχάνεται μετά από 24 h.

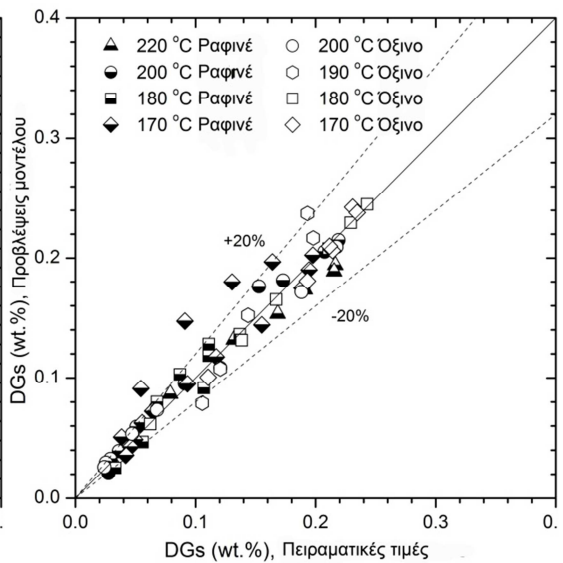
Σε όλα τα πειράματα οι συγκεντρώσεις των διγλυκεριδίων αυξάνουν στην αρχή και τελικά μειώνονται στις τιμές της χημικής ισορροπίας. Οι συγκεντρώσεις των μονογλυκεριδίων αυξάνουν σταδιακά έως την σταθεροποίησή τους στις τιμές της χημικής ισορροπίας.

Η οξύτητα μειώνεται σταθερά ως τις τιμές της χημικής ισορροπίας. Από τη σύγκριση των μετατροπών των τριγλυκεριδίων στο ραφινέ και όξινο βαμβακέλαιο (Διάγραμμα 5-8) παρατηρούμε ότι η παρουσία των ελεύθερων λιπαρών οξέων έχει μία δραστική επίδραση στους ρυθμούς της αντίδρασης. Επίσης παρατηρούμε μια πάρα πολύ καλή προσαρμογή των θεωρητικών προβλέψεων στα πειραματικά σημεία.

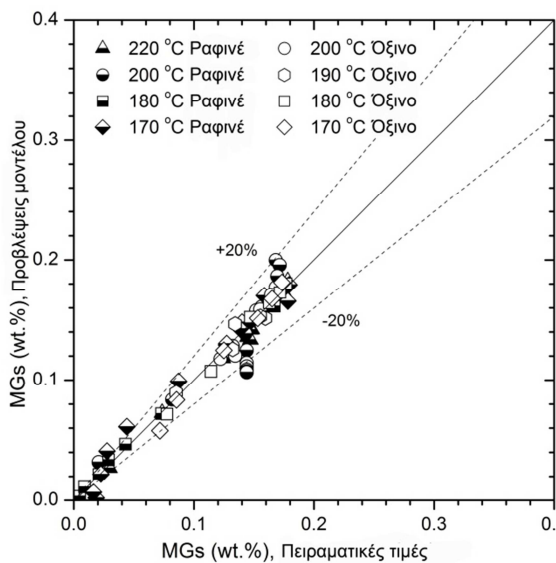
Στα διαγράμματα που ακολουθούν (Διάγραμμα 5-9) - (Διάγραμμα 5-13), παρουσιάζεται η σύγκριση των πειραματικών και θεωρητικών προβλέψεων (parity plot) του μοντέλου για τα τριγλυκερίδια, διγλυκερίδια, μονογλυκερίδια, ελεύθερα λιπαρά οξέα και μεθυλεστέρες. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρούνται ικανοποιητικές προβλέψεις με την απόκλιση μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών τιμών να κυμαίνεται εντός του 20%. Στην πολύ καλή προσαρμογή των μοντέλων βοήθησε και η χρήση της σταθεράς της χημικής ισορροπίας η οποία δεν άφηνε το μοντέλο να κινείται σε τυχαίες αναλογίες ειδικών ταχυτήτων ευθείας και αντίστροφης αντίδρασης.



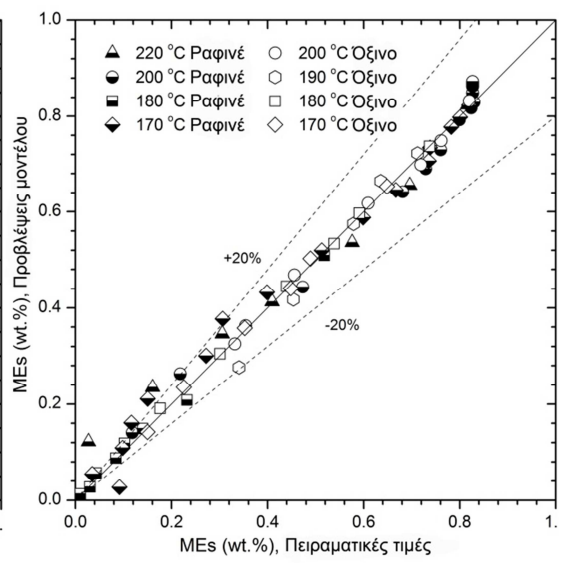
Διάγραμμα 5-9. Διάγραμμα των προβλεπόμενων μαζών TGs στο αντιδρών μίγμα σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές. Θερμοκρασίες αντίδρασης από 170-220 °C.



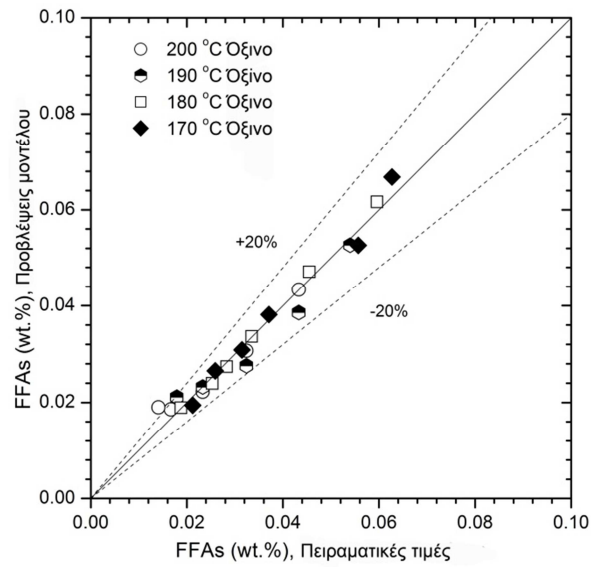
Διάγραμμα 5-10. Διάγραμμα των προβλεπόμενων μαζών DGs στο αντιδρών μίγμα σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές. Θερμοκρασίες αντίδρασης από 170-220 °C.



Διάγραμμα 5-11. Διάγραμμα των προβλεπόμενων μαζών MGs στο αντιδρών μίγμα σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές. Θερμοκρασίες αντίδρασης από 170-220 °C.



Διάγραμμα 5-12. Διάγραμμα των προβλεπόμενων μαζών των MEs στο αντιδρών μίγμα σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές. Θερμοκρασίες αντίδρασης από 170-220 °C.



Διάγραμμα 5-13. Διάγραμμα των προβλεπόμενων μαζών των FFAs στο αντιδρών μίγμα σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές. Θερμοκρασίες αντίδρασης από 170-220 °C.

Στο Παράρτημα II της διατριβής παρατίθενται όλα τα πρωτογενή πειραματικά δεδομένα καθώς και η παρουσίαση της προσαρμογής του μαθηματικού μοντέλου σε όλα τα πειραματικά δεδομένα αναλυτικά.

## 5.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένα από μελέτη καταλυτικής μετεστεροποίησης σε ραφινέ και όξινα έλαια που πραγματοποιήθηκε και δημοσιεύθηκε από τον Ν. Μπαράκο (Barakos, et al., 2008). Τα συγκεκριμένα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος από 170 - 210 °C τόσο σε όξινες όσο και ραφινέ πρώτες ύλες με την παρουσία ενός στερεού, βασικού, ετερογενούς καταλύτη, υδροτασίτη, ο οποίος περιέχει Μαγνήσιο (Mg) και Αργίλιο (Al) και έχει τον γενικό τύπο  $Mg-Al-OH-CO_3$ , με κωδικό HT-2. Τα συγκεκριμένα πειράματα λόγω του ίδιου θερμοκρασιακού εύρους με αυτά της παρούσας μελέτη είναι ιδανικά για τη δοκιμή και επαλήθευση του μαθηματικού μοντέλου που αναπτύχθηκε και σε καταλυτικά δεδομένα.

### 5.2.1 Σταθερές ρυθμού αντίδρασης σε ραφινέ έλαια

Όπως είδη αναφέραμε στο κεφάλαιο ανάλυσης του μαθηματικού μοντέλου για την εκτίμηση της καθαρής επίδρασης του καταλύτη στην αντίδραση της μετεστεροποίησης στην κινητική μας χρησιμοποιήθηκαν δύο παράγοντες ο παράγοντας της θερμικής επίδρασης και της καταλυτικής επίδρασης. Στις προηγούμενες παραγράφους υπολογίστηκαν οι ειδικές ταχύτητες για τη μη καταλυτική πορεία της αντίδρασης επομένως κάνοντας χρήση των ήδη υπολογισμένων τιμών στα καταλυτικά πειράματα μπορούμε να υπολογίσουμε την καθαρή καταλυτική επίδραση.

Από την επίλυση των ισοζυγίων μάζας για το καταλυτικό σύστημα (Εξίσωση 4-18) - (Εξίσωση 4-20) λαμβάνοντας υπόψη τους θερμικούς ρυθμούς της αντίδρασης υπολογίστηκαν οι καταλυτικές ειδικές ταχύτητες των ρυθμών της αντίδρασης όπως παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

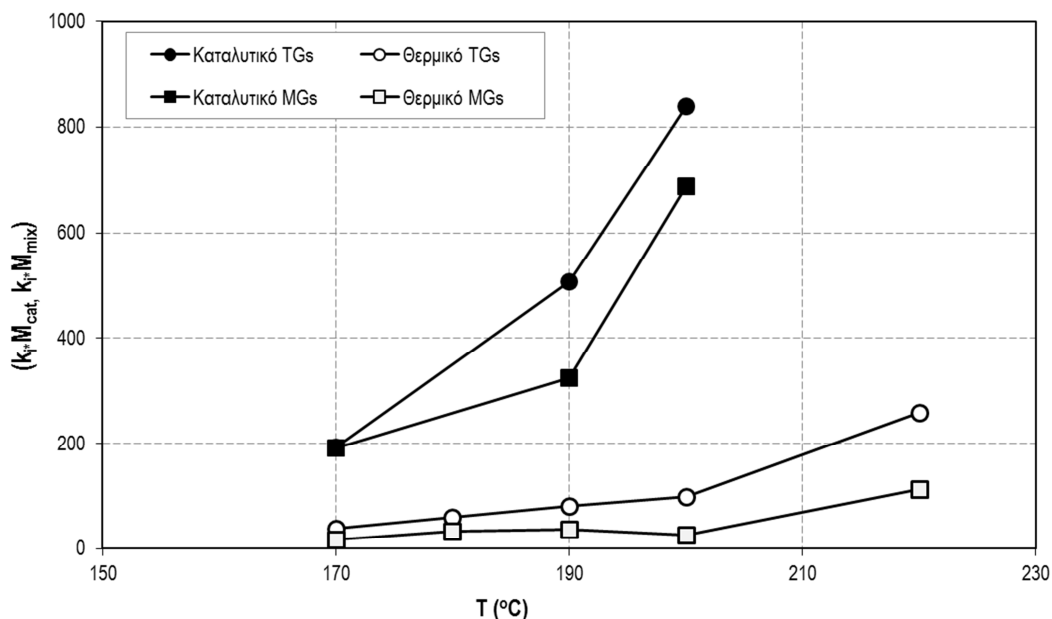
Πίνακας 5-4. Σταθερές ρυθμού αντίδρασης καταλυτικής μετεστεροποίησης ραφινέ ελαίου

Τα δεδομένα εξάχθηκαν με μια μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1, σε πρώτη ύλη ραφινέ βαμβακέλαιο λαμβάνοντας υπόψη τη θερμική συνεισφορά.

Θερμοκρασία	$k_{TG,cat,ref}$	$k_{DG,cat,ref}$	$k_{MG,cat,ref}$	$k_{-DG,cat,ref}$	$k_{-MG,cat,ref}$
°C	$g^2 \times mol^{-1} \times min^{-1} \times g_{cat}^{-1}$				
210	777	1.127	453	159	256
200	420	911	344	127	161
190	253	362	162	50	62
180	192	246	90	33	28
170	97	203	95	27	24

Με τη βοήθεια των τιμών των σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης που παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα αλλά και αυτές που υπολογίστηκαν για το θερμικό πείραμα παρατηρούμε ότι η καταλυτική δράση  $k_{cat} \times m_{cat}$  είναι από 4 έως 10 φορές μεγαλύτερη της αντίστοιχης θερμικής  $k_{ref} \times m_{mix}$ .

Όπως παρουσιάζεται και στο διάγραμμα που ακολουθεί ο καταλυτικός ρυθμός των τριγλυκεριδίων είναι κατά μέσο όρο 4 φορές μεγαλύτερος του θερμικού ενώ των μονογλυκεριδίων 10 φορές. Ο καταλυτικός ρυθμός των διγλυκεριδίων είναι 5 φορές ταχύτερος του αντίστοιχου θερμικού.



Διάγραμμα 5-14. Σύγκριση της θερμικής και καταλυτικής συνεισφοράς στην αντίδραση κατανάλωσης των τριγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων

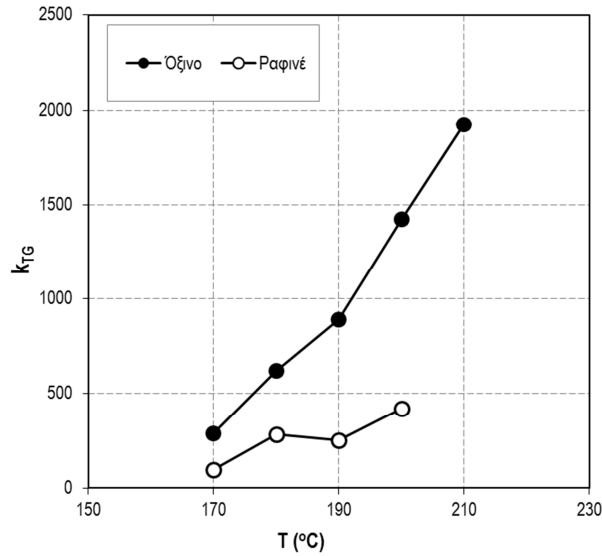
### 5.2.2 Καταλυτική μετεστεροποίηση όξινου βαμβακέλαιου

Στην περίπτωση των όξινων ελαίων εκτός από τον παράγοντα της θερμικής επίδρασης λαμβάνουμε υπόψη και την καταλυτική επίδραση των ελεύθερων λιπαρών οξέων. Στις προηγούμενες παραγράφους υπολογίστηκαν οι ειδικές ταχύτητες για τη θερμική συνεισφορά καθώς επίσης και για την καταλυτική επίδραση των ελεύθερων λιπαρών οξέων, επομένως κάνοντας χρήση των ήδη υπολογισμένων τιμών στα καταλυτικά πειράματα σε όξινο βαμβακέλαιο μπορούμε να υπολογίσουμε την καθαρή καταλυτική επίδραση στο συγκεκριμένο λάδι και να τη συγκρίνουμε με την αντίστοιχη του καθαρού ραφινέ. Από την επίλυση των ισοζυγίων μάζας για το καταλυτικό σύστημα, λαμβάνοντας υπόψη τόσο τους θερμικούς ρυθμούς της αντίδρασης όσο και την καταλυτική επίδραση των ελεύθερων λιπαρών οξέων υπολογίστηκαν οι καταλυτικές ειδικές ταχύτητες των ρυθμών της αντίδρασης για τα όξινα έλαια όπως φαίνεται και στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 5-5).

Πίνακας 5-5. Σταθερές ρυθμού αντίδρασης καταλυτικής μετεστεροποίησης όξινου ελαίου

Τα δεδομένα εξάχθηκαν με μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1, σε πρώτη ύλη όξινο βαμβακέλαιο λαμβάνοντας υπόψη τη θερμική συνεισφορά καθώς και την καταλυτική επίδραση των ελεύθερων λιπαρών οξέων.

Θερμοκρασία	$k_{TG,cat,acid}$	$k_{DG,cat,acid}$	$k_{MG,cat,acid}$	$k_{FFA,cat}$	$k_{-DG,cat,acid}$	$k_{-MG,cat,acid}$	$k_{-FFA,cat}$
°C	$g^2 \times mol^{-1} \times min^{-1} \times g_{cat}^{-1}$						
210	1922	3312	2568	1332	468	1450	514
200	1421	2572	1624	1008	359	761	375
190	892	1379	778	814	190	299	291
180	621	1013	453	431	138	142	148
170	286	528	212	163	71	53	53

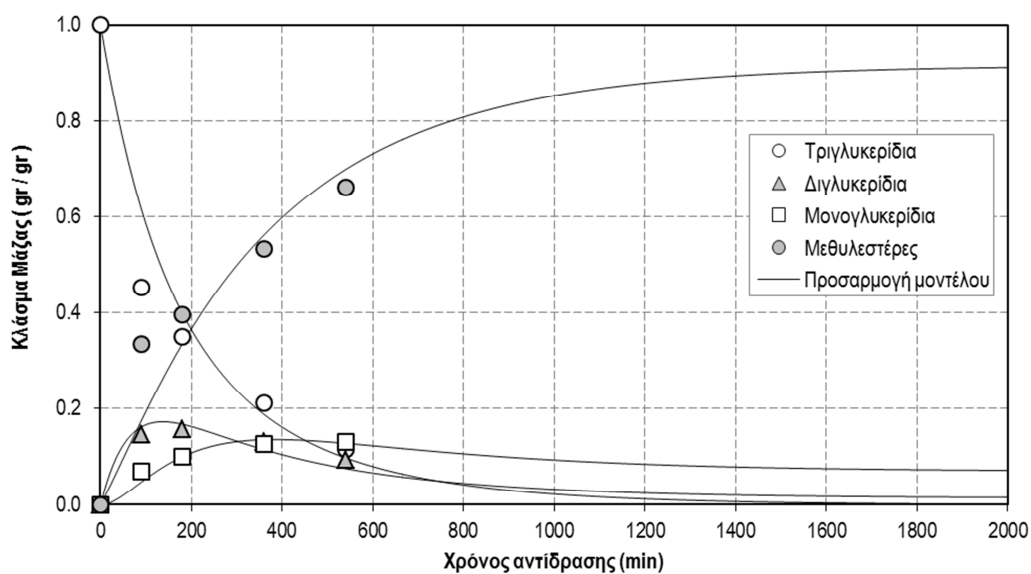


Διάγραμμα 5-15. Σύγκριση της καταλυτικής δράσης του ετερογενούς καταλύτη HT-2 στην αντίδραση κατανάλωσης των τριγλυκεριδίων σε ραφινέ και όξινο έλαιο

Συγκρίνοντας τις τιμές των σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης για την δράση του καταλύτη ραφινέ και όξινο βαμβακέλαιο παρατηρούμε ότι η καταλυτική δράση του καταλύτη όχι μόνο δεν αναστέλλεται από το όξινο περιβάλλον της αντίδρασης αλλά αντίθετα λειτουργεί συνεργικά με ελεύθερα λιπαρά οξέα και μάλιστα ενισχύεται η καταλυτική του δράση κατά 3 φορές.

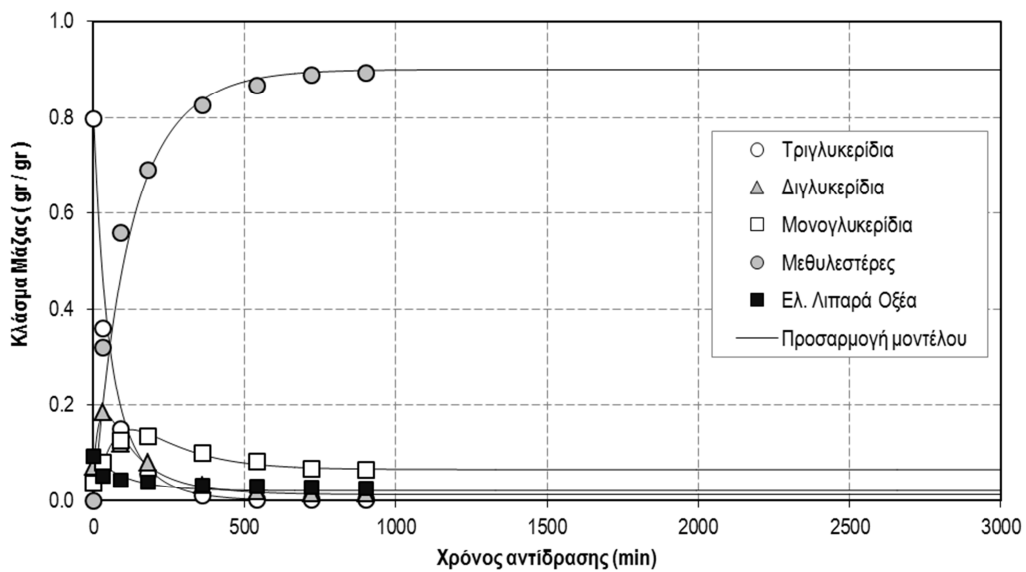
### 5.2.3 Προσαρμογή μαθηματικού μοντέλου σε ραφινέ και όξινα έλαια

Στα διαγράμματα που ακολουθούν, παρουσιάζεται η εξέλιξη των συγκεντρώσεων των τριγλυκεριδίων, διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων για δύο τυπικά πειράματα στους 170 °C με τη χρήση ραφινέ και όξινου βαμβακελαίου. Επίσης πραγματοποιείται συνέχιση της λειτουργίας του μοντέλου για 3000 min ώστε να έχουμε εικόνα της συνολικής πορείας της αντίδρασης που μα προβλέπει το κινητικό μοντέλο.



Διάγραμμα 5-16. Προσαρμογή κινητικού μοντέλου σε αντίδραση καταλυτικής μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακέλαιου, στους 170 °C με μια αρχική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1 molmol<sup>-1</sup>



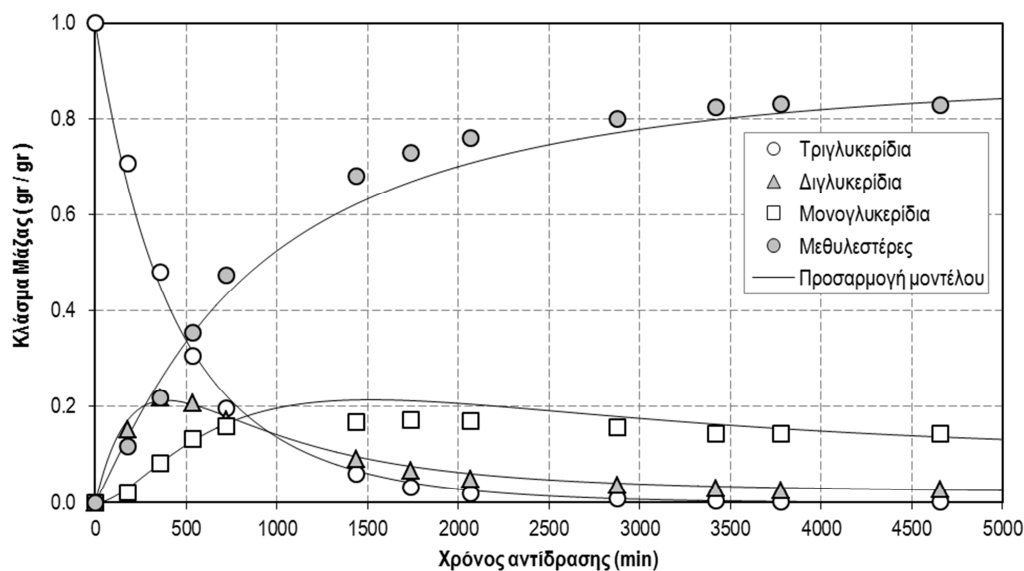


Διάγραμμα 5-17. Προσαρμογή κινητικού μοντέλου σε αντίδραση καταλυτικής μετεστεροποίησης όξινου βαμβακέλαιου, στους 170 °C με μια αρχική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1 molmol<sup>-1</sup>

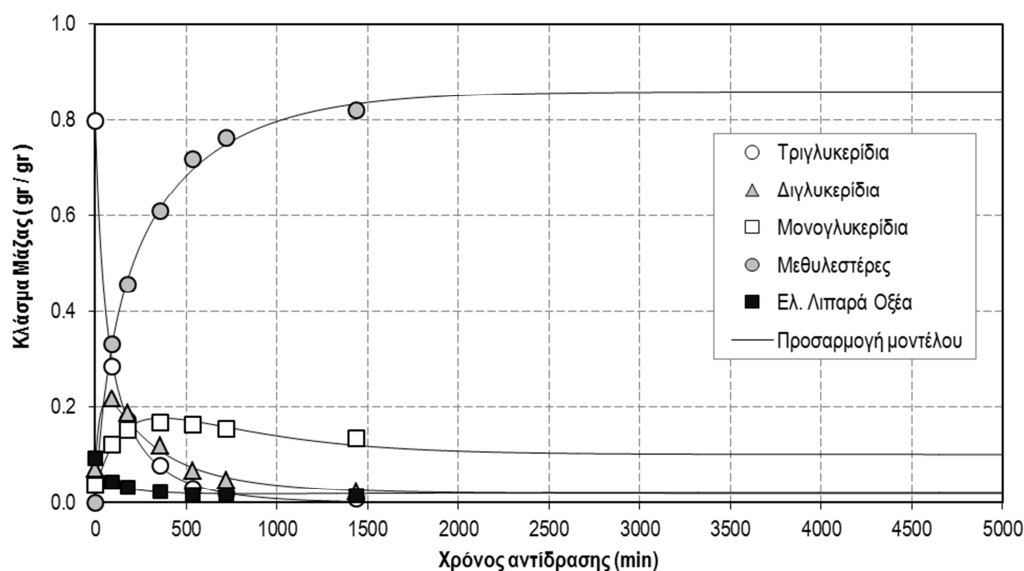
Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε την πολύ καλή προσαρμογή του μαθηματικού μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα καθώς επίσης και την ενισχυμένη καταλυτική δράση του HT-2 υπό την παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων.

#### 5.2.4 Σύγκριση καταλυτικής και θερμικής μετεστεροποίησης

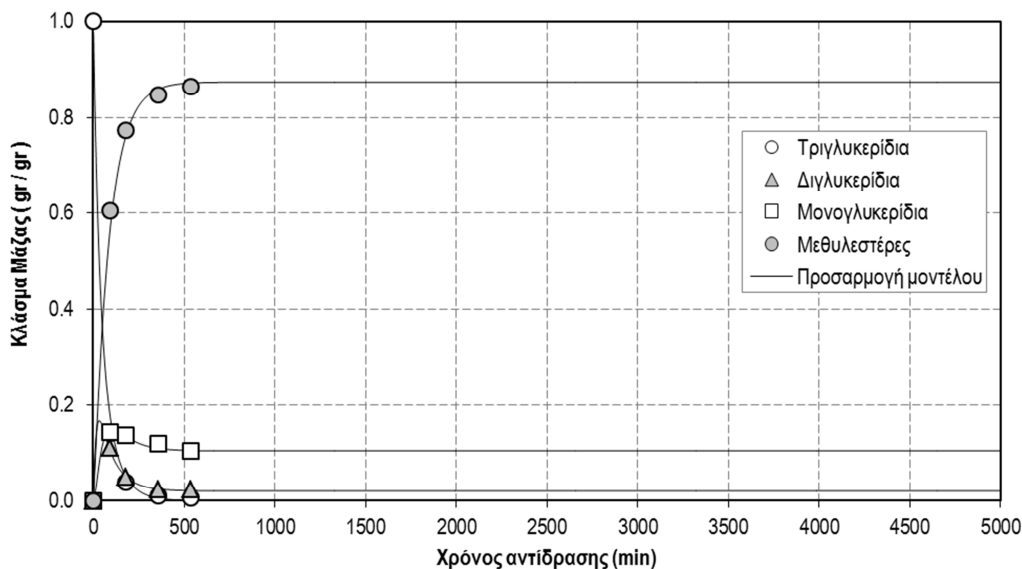
Στα διαγράμματα που ακολουθούν γίνεται παρουσίαση της προσαρμογής του κινητικού μοντέλου σε θερμική καταλυτική μετεστεροποίηση στους 200 °C. Σε κάθε προσομοίωση έχει ληφθεί υπόψη η συνεισφορά του προηγούμενου σταδίου (επίδραση θερμοκρασίας, λιπαρών οξέων καταλύτη). Τέλος η προσομοίωση των πειραμάτων πραγματοποιείται για χρονικό διάστημα 5.000 min ώστε σε κάθε περίπτωση να επιτευχτεί ισορροπία.



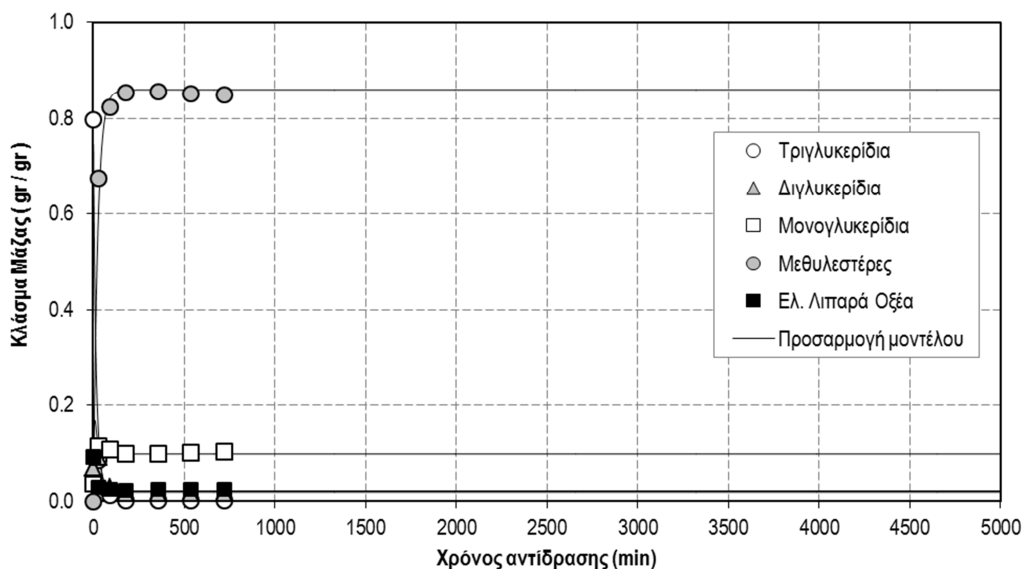
Διάγραμμα 5-18. Προσαρμογή κινητικού μοντέλου σε αντίδραση θερμικής μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακέλαιου, στους 200 °C με μια αρχική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1 mol/mol<sup>-1</sup>



Διάγραμμα 5-19. Προσαρμογή κινητικού μοντέλου σε αντίδραση θερμικής μετεστεροποίησης όξινου βαμβακέλαιου, λαμβάνοντας υπόψη τις ειδικές ταχύτητες από το ραφινέ. Αντίδραση στους 200 °C με αρχική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1 mol/mol<sup>-1</sup>



Διάγραμμα 5-20. Προσαρμογή κινητικού μοντέλου σε αντίδραση καταλυτικής μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακέλαιου, λαμβάνοντας υπόψη τις ειδικές ταχύτητες από το αντίστοιχο ραφινέ. Αντίδραση στους 200 °C με αρχική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1 mol/mol<sup>-1</sup>



Διάγραμμα 5-21. Προσαρμογή κινητικού μοντέλου σε αντίδραση καταλυτικής μετεστεροποίησης όξινου βαμβακέλαιου, λαμβάνοντας υπόψη τις ειδικές ταχύτητες από το αντίστοιχο ραφινέ και όξινο. Αντίδραση στους 200 °C με αρχική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1 mol/mol<sup>-1</sup>

Στο Παράρτημα II της διατριβής παρατίθενται τα πρωτογενή πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της καταλυτικής δράσης του HT-2 καθώς και η προσαρμογή του μαθηματικού μοντέλου σε όλα τα πειραματικά δεδομένα.

### 5.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ

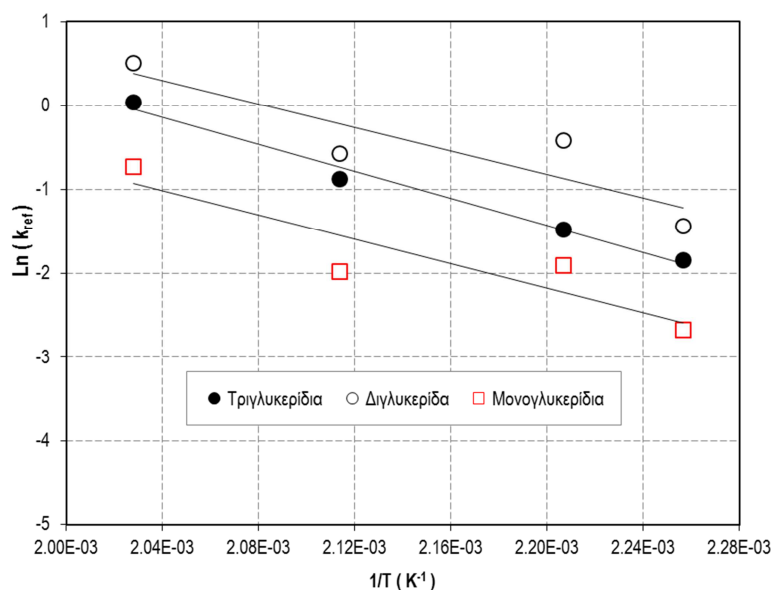
#### 5.3.1 Θερμική μετεστεροποίηση

Η εξάρτηση των σταθερών της αντίδρασης μιας χημικής εξίσωσης με τη θερμοκρασία περιγράφεται από τον νόμο του Arrhenius, όπως περιγράφεται στην ακόλουθη εξίσωση.

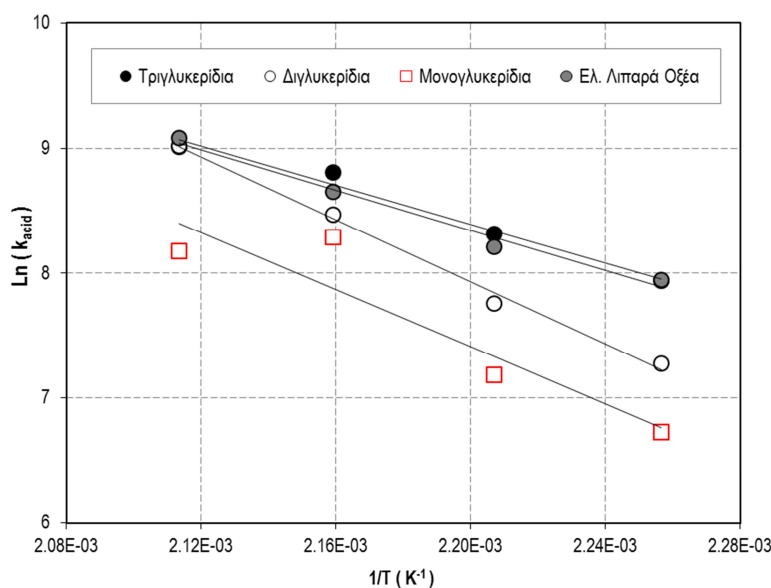
$$k = A_0 \exp(-E_a/RT)$$

Εξίσωση 5-4

Για αυτό, η ενέργεια ενεργοποίησης,  $E_a$ , υπολογίζεται από ένα διάγραμμα Arrhenius-Van't Hoff, Διάγραμμα 5-22 για το ραφινέ και Διάγραμμα 5-23 για το όξινο βαμβακέλαιο αντίστοιχα, κάνοντας χρήση τις υπολογιζόμενες τιμές των σταθερών της αντίδρασης.



Διάγραμμα 5-22. Διάγραμμα Arrhenius-Van't Hoff για ραφινέ θερμικό βαμβακέλαιο



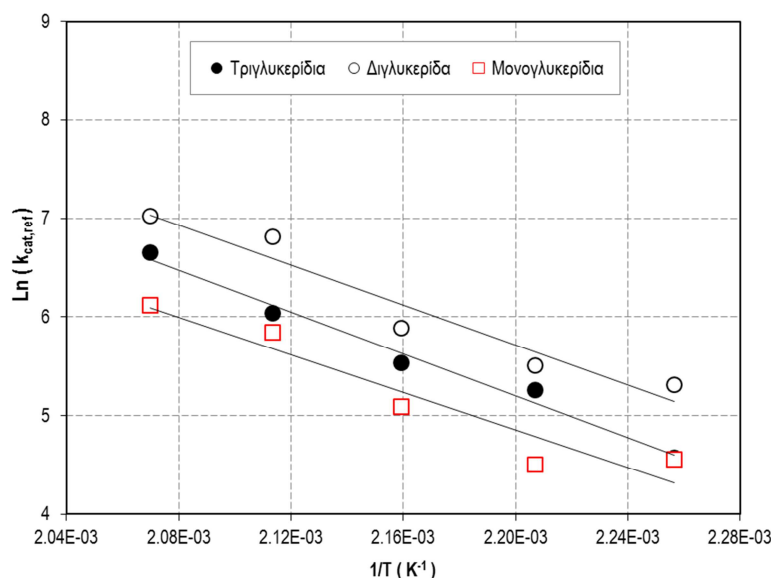
Διάγραμμα 5-23. Διάγραμμα Arrhenius-Van't Hoff για το όξινο θερμικό βαμβακέλαιο

Η ενέργεια ενεργοποίησης για τις θερμικές μη καταλυτικές αντιδράσεις των τριγλυκεριδίων με τη μεθανόλη υπολογίζεται ίση με,  $E_a = 67,30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  για τη θερμική αντίδραση των διγλυκεριδίων με τη μεθανόλη  $E_a = 58,65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  και για την αντίδραση των μονογλυκεριδίων  $E_a = 60,41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Είναι προφανές ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της θερμικής μετατροπής των τριγλυκεριδίων φαίνεται να είναι σχεδόν ή ίδια με αυτή της μετατροπής των διγλυκεριδίων και των μονογλυκεριδίων. Οι αντίστοιχες τιμές για την μεθανόλυση σογιέλαιου κάνοντας χρήση μοντελοποίησης μονόδρομων αντιδράσεων, τόσο για την αντίδραση των τριγλυκεριδίων όσο και για τις αντιδράσεις των διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων, που δημοσιεύτηκε από τη Μ. Διασάκου (Diasakou, et al., 1998), ήταν  $E_a = 117 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  για την μετατροπή των τριγλυκεριδίων και  $E_a = 128 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  για την μετατροπή των διγλυκεριδίων στο θερμοκρασιακό εύρος από 220 έως 235 °C.

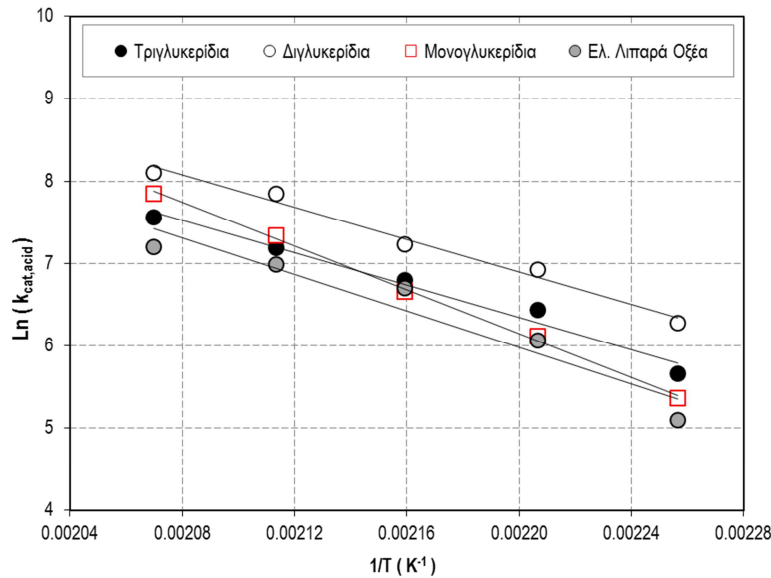
Η ενέργεια ενεργοποίησης για την μετατροπή των τριγλυκεριδίων η οποία καταλύεται από τις συγκεντρώσεις των ελεύθερων λιπαρών οξέων υπολογίστηκε στα  $E_a = 64,92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ενώ για τις μετατροπές των διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων υπολογίστηκε στα  $E_a = 103,41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  και  $E_a = 95,39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της θερμικής μετατροπής των τριγλυκεριδίων είναι κοντά με αυτήν της όξινα καταλυόμενης αντίδρασης. Σε αντίθεση, οι ενέργειες ενεργοποίησης των όξινα καταλυόμενων αντιδράσεων των διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων είναι πολύ κοντά σε σχεδόν τη διπλάσια τιμή από την τιμή των θερμικών αντιδράσεων. Η ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση της εστεροποίησης των λιπαρών οξέων υπολογίστηκε στα  $E_a = 67.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 5.3.2 Καταλυτική μετεστεροποίηση

Αντίστοιχα στην περίπτωση της καταλυτικής μετεστεροποίησης υπολογίστηκαν οι ενέργειες ενεργοποίησης όπως παρουσιάζεται στα διαγράμματα που ακολουθούν τόσο για την περίπτωση του ραφινέ βαμβακελαίου (Διάγραμμα 5-24) όσο και στην περίπτωση του όξινου βαμβακελαίου (Διάγραμμα 5-25).



Διάγραμμα 5-24. Διάγραμμα Arrhenius-Van't Hoff για ραφινέ καταλυτικό βαμβακέλαιο



Διάγραμμα 5-25. Διάγραμμα Arrhenius-Van't Hoff για όξινο καταλυτικό βαμβακέλαιο

Η ενέργεια ενεργοποίησης για τις αντιδράσεις μετεστεροποίησης υπό την παρουσία του ετερογενούς καταλύτη HT-2 υπολογίστηκαν κατά 30% - 35% υψηλότερες από τις αντίστοιχες των θερμικών αντιδράσεων με την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης των τριγλυκεριδίων με τη μεθανόλη να υπολογίζεται ίση με  $E_{a,cat} = 88,04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , των διγλυκεριδίων  $E_{a,cat} = 88,03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  και των μονογλυκεριδίων ίση με  $E_{a,cat} = 78,87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Στην περίπτωση της καταλυτικής μετεστεροποίησης παρουσία οξέων η ενέργεια ενεργοποίησης για την μετατροπή των τριγλυκεριδίων υπολογίστηκε στα  $E_{a,cat} = 81,66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ενώ για τις μετατροπές των διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων υπολογίστηκε στα  $E_{a,cat} = 82,01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  και  $E_{a,cat} = 110,61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της καταλυτικής μετατροπής των τριγλυκεριδίων και των διγλυκεριδίων έχουν παρόμοιες τιμές τόσο στα ραφινέ όσο και στα όξινα έλαια. Σε αντίθεση, οι ενέργειες ενεργοποίησης των μονογλυκεριδίων αυξήθηκε αισθητά.

Τέλος η ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση της εστεροποίησης των λιπαρών οξέων υπό την παρουσία του στερεού καταλύτη υπολογίστηκε στα  $E_{a,cat} = 91,82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

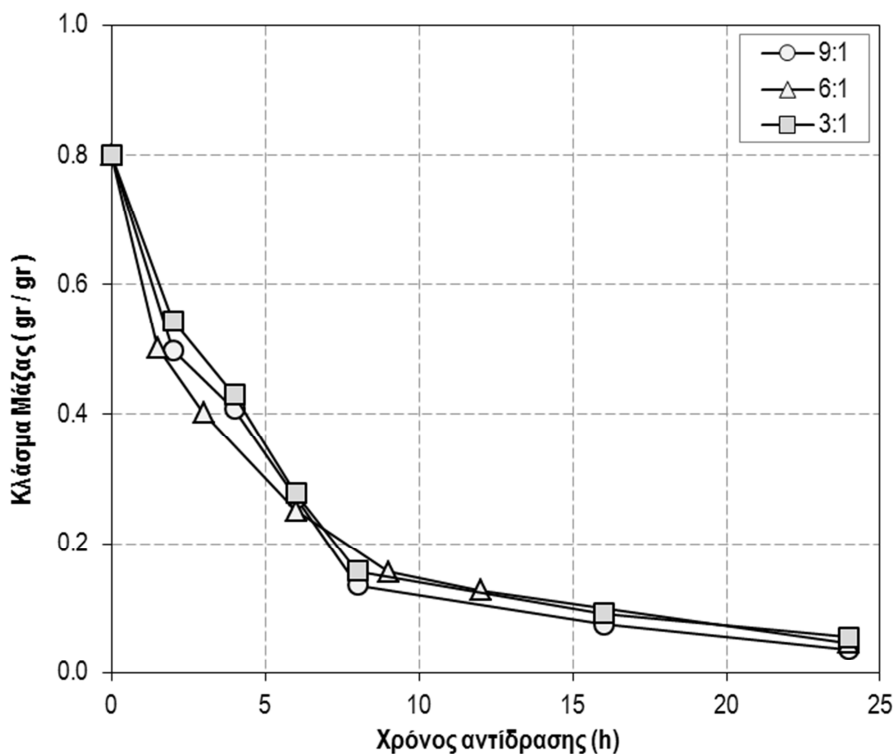
### 5.3.3 Υπολογισμός ενθαλπίας αντίδρασης

Η ενθαλπία της αντίδρασης των διγλυκεριδίων, των μονογλυκεριδίων και των ελεύθερων λιπαρών οξέων  $\Delta H_r$  υπολογίστηκε από τα πειραματικά δεδομένα χημικής ισορροπίας. Στο θερμοκρασιακό εύρος από 170 έως 220 °C η ενθαλπία της αντίδρασης των διγλυκεριδίων υπολογίστηκε ίση με  $\Delta H_{r,dg} = 2,43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (ή  $\Delta H_{r,dg} = 0,58 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) των μονογλυκεριδίων υπολογίστηκε ίση με  $\Delta H_{r,mg} = 36,02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (ή  $\Delta H_{r,mg} = 8,62 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) και των ελεύθερων λιπαρών οξέων ίση με  $\Delta H_{r,ffas} = 7,07 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (ή  $\Delta H_{r,ffas} = 1,69 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

#### 5.4 ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΣ ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Στην προσπάθεια μας για την καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης αλλά και αλληλοεπιδράσεων με στόχο τη βελτίωση του τεχνικού κινητικού μοντέλου που αναπτύξαμε πραγματοποιήθηκε μια σειρά θερμικών πειραμάτων με διάφορες μοριακές αναλογίες μεθανόλης ελαίου για την μελέτη της επίδρασης της μοριακής αναλογίας της μεθανόλης στο ρυθμό της αντίδρασης.

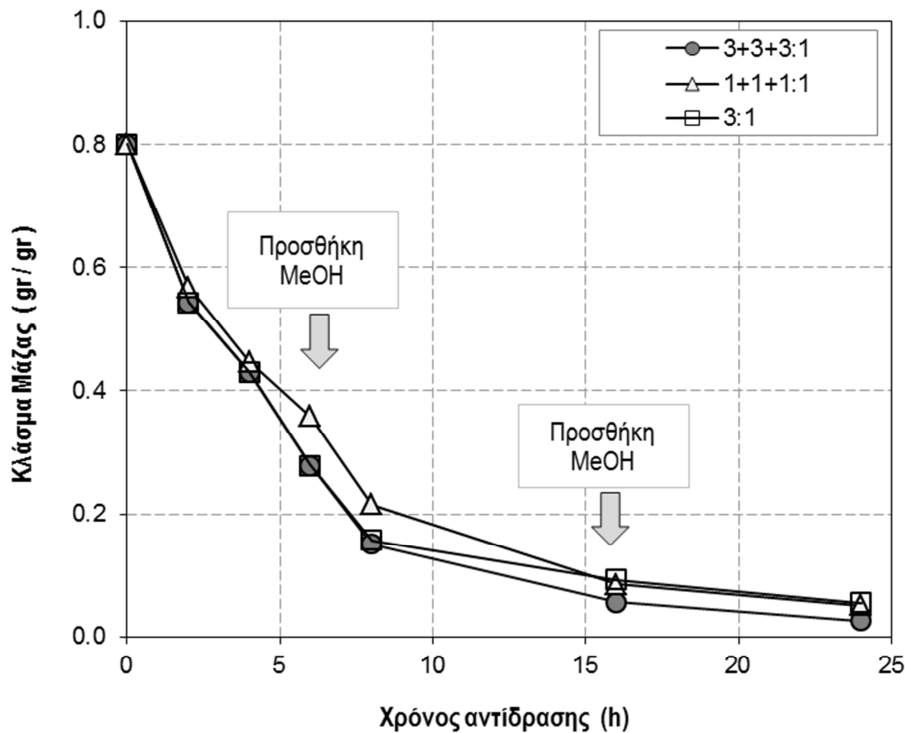
Για το συγκεκριμένο σκοπό πραγματοποιήθηκαν πειράματα μετεστεροποίησης στους 170 °C σε όξινο βαμβακέλαιο με διαφορετικές μοριακές αναλογίες μεθανόλης ελαίου (3:1, 6:1 και 9:1 mol/mol<sup>-1</sup>).



Διάγραμμα 5-26. Θερμική μετεστεροποίηση όξινου βαμβακελαίου στους 170 °C με μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 9:1, 6:1 και 3:1 mol/mol<sup>-1</sup>

Μελετώντας τα αποτελέσματα των πειραμάτων όπως αυτά παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5-26 που ακολουθεί παρατηρούμε ότι αρχικά, η μεγαλύτερη περίσσεια μεθανόλης δεν φαίνεται να έχει σχεδόν καμία επίπτωση στην μετατροπή των τριγλυκεριδίων. Από τη συγκεκριμένη παρατήρηση εξάγεται το συμπέρασμα ότι στην αντίδραση δεν συμμετέχει όλη η ποσότητα της μεθανόλης, αλλά μόνο η ποσότητα που βρίσκεται διαλυμένη στην ελαιώδη στοιβάδα. Επομένως η αρχική μας θεώρηση για ομογενές αντιδρών μίγμα καταρρίπτεται μιας και τα συγκεκριμένα πειραματικά αποτελέσματα την καταρρίπτουν.

Προσπαθώντας να ελέγξουμε περαιτέρω τη συγκεκριμένη παρατήρηση πραγματοποιήθηκαν πειράματα με ακόμη μικρότερη μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου αλλά και πειράματα με σταδιακή προσθήκη μεθανόλης (1+1+1 :1 και 3+3+3:1 mol/mol<sup>-1</sup>) σε σταθερά χρονικά διαστήματα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία σε χαμηλές θερμοκρασίες (60 - 100 °C) η διαλυτότητα της μεθανόλης στους εστέρες είναι μεγαλύτερη από αυτή στο λάδι. Επομένως από τα πειράματα σταδιακής προσθήκης φιλοδοξούμε να υποδείξουμε κάτι αντίστοιχο σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

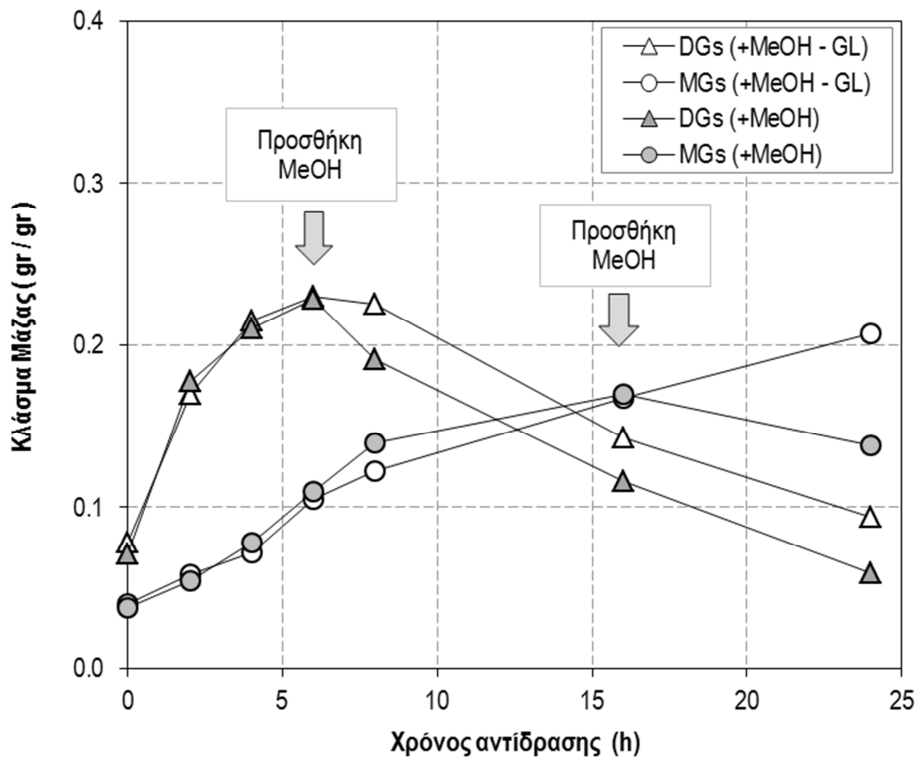


Διάγραμμα 5-27. Θερμική μετεστεροποίηση όξινου βαμβακελαίου στους 170 °C με σταδιακή προσθήκη μεθανόλης (1+1+1:1 και 3+3+3:1 molmol<sup>-1</sup>) στις 6 και 18 h αντίστοιχα και σύγκριση με πείραμα αρχικής μοριακή αναλογία 3:1 molmol<sup>-1</sup>

Όπως αποδεικνύεται και από τα δεδομένα του παραπάνω διαγράμματος η μέγιστη ποσότητα της μεθανόλης που διαλύεται στο όξινο βαμβακέλαιο στην αρχή της αντίδρασης είναι ίση με 1:1 molmol<sup>-1</sup>. Στη συνέχεια της αντίδρασης και όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του αντιδρώντος μίγματος σε εστέρες αυξάνεται η διαλυτότητα της μεθανόλης στην ελαιώδη φάση με αποτέλεσμα την παρατήρηση υψηλότερων ρυθμούς αντίδρασης στα πειράματα με αρχική μοριακή αναλογία 3:1 σε σχέση με αυτό της 1+1+1:1 μοριακής αναλογίας.

Επόμενο στάδιο μελέτης της ποσότητας της μεθανόλης που λαμβάνει μέρος στην αντίδραση αποτέλεσε πείραμα σταδιακής προσθήκης μεθανόλης και ταυτόχρονης αφαίρεσης της γλυκερινικής στοιβάδας πριν από την εκάστοτε προσθήκη. Με την αφαίρεση της γλυκερίνης και η προσθήκη της μεθανόλης στις ίδιες χρονικές στιγμές με τα προηγούμενα πειράματα (6 και 18h) αναμένεται μετατόπιση της χημικής ισορροπίας και αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης. Τα αποτελέσματα του πειράματος δεν είχαν τα αναμενόμενα αποτελέσματα όπως φαίνεται στο διάγραμμα του ακολουθεί μιας και παρατηρήθηκαν μικρότερες μετατροπές τόσο στα διγλυκερίδια όσο και στα μονογλυκερίδια (Διάγραμμα 5-28).





Διάγραμμα 5-28. Θερμική μετεστεροποίηση όξινου βαμβακελαίου στους 170 °C με σταδιακή προσθήκη μεθανόλης (3+3+3:1 molmol<sup>-1</sup>) στις 6 και 18 h και σύγκριση με πείραμα μετεστεροποίησης με σταδιακή προσθήκη μεθανόλης (3+3+3:1 molmol<sup>-1</sup>) και ταυτόχρονη απομάκρυνση γλυκερινικής στοιβάδας.

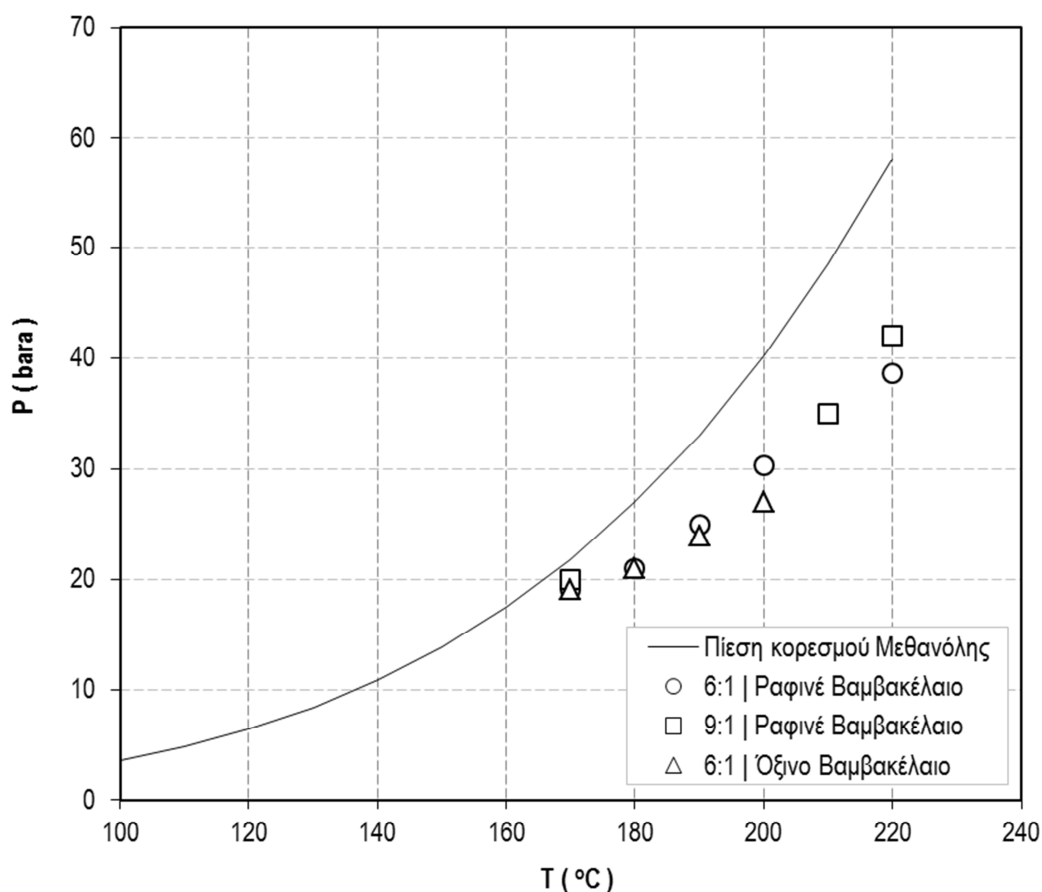
Το συγκεκριμένο φαινόμενο οφείλεται στην μεθανόλη η οποία απομακρύνεται από το αντιδρών μίγμα μαζί με τη στοιβάδα της γλυκερίνης. Η μεθανόλη σχηματίζει με τη γλυκερίνη ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου με αποτέλεσμα να απομακρύνεται από το σύστημα. Επομένως το πείραμα στο οποίο δεν απομακρύνθηκε η γλυκερινική παρουσίασε καλύτερες μετατροπές. Επίσης από το συγκεκριμένο πείραμα συμπεραίνουμε ότι στην αντίδραση λαμβάνει συμμετέχει όλη μεθανόλη που βρίσκεται στην υγρή στοιβάδα δηλαδή διαλυμένη στα γλυκερίδια, στους μεθυλεστέρες και στη γλυκερίνη.

Τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων μας προβλημάτισαν σχετικά με τον ακριβή προσδιορισμό της ποσότητας της μεθανόλης, από το σύνολο που εισέρχεται στον αντιδραστήρα, που λαμβάνει πραγματικά ρόλο στην αντίδραση. Στο συγκεκριμένο σημείο τίθεται και το ερώτημα της ύπαρξης αδιάλυτης στοιβάδας μεθανόλης κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η οποία σύμφωνα με τα πειράματα που παρουσιάστηκαν δεν λαμβάνει μέρος στην αντίδραση αλλά παραμένει ανενεργή με αποτέλεσμα να επιτυγχάνονται ίδιες μετατροπές ακόμη και με τριπλάσιας της στοιχειομετρίας ποσότητας μεθανόλης.

#### 5.4.1 Υπολογισμός αδιάλυτης στοιβάδας μεθανόλης - διφασικό μίγμα

Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων ένα ποσοστό από την αρχική ποσότητα της μεθανόλης που εισάγουμε στον αντιδραστήρα εξατμίζεται λόγω της θερμοκρασίας και ένα μέρος διαλύεται στην υγρή φάση (γλυκερίδια). Παράλληλα υπάρχει η υπόνοια, λόγω της περιορισμένης διαλυτότητας της μεθανόλης στα γλυκερίδια, ένα μέρος της να παραμένει σε υγρή κατάσταση και να δημιουργεί διφασικό μίγμα με την ελαιώδη στοιβάδα. Για να διαπιστώσουμε την ύπαρξη ή μη στοιβάδας αδιάλυτης μεθανόλης πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων μελέτης της φυσικής κατάστασης της μεθανόλης.

Στον αντιδραστήρα τοποθετήθηκαν η αρχική ποσότητα του ελαίου και η απαραίτητη για την αντίδραση μεθανόλη και στη συνέχεια το μείγμα θερμάνθηκε στην επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης όπου και σημειώθηκε η πίεση που αναπτύχθηκε στον αντιδραστήρα με την επίτευξη της θερμοκρασίας. Η πίεση αντικατοπτρίζει την τάση ατμών της μεθανόλης στην κάθε θερμοκρασία. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε σύγκριση των πιέσεων του αντιδραστήρα με την τάση κορεσμού της μεθανόλης στην εκάστοτε θερμοκρασία ώστε να γίνει έλεγχος σε τι κατάσταση βρίσκεται η μεθανόλη (Διάγραμμα 5-29).

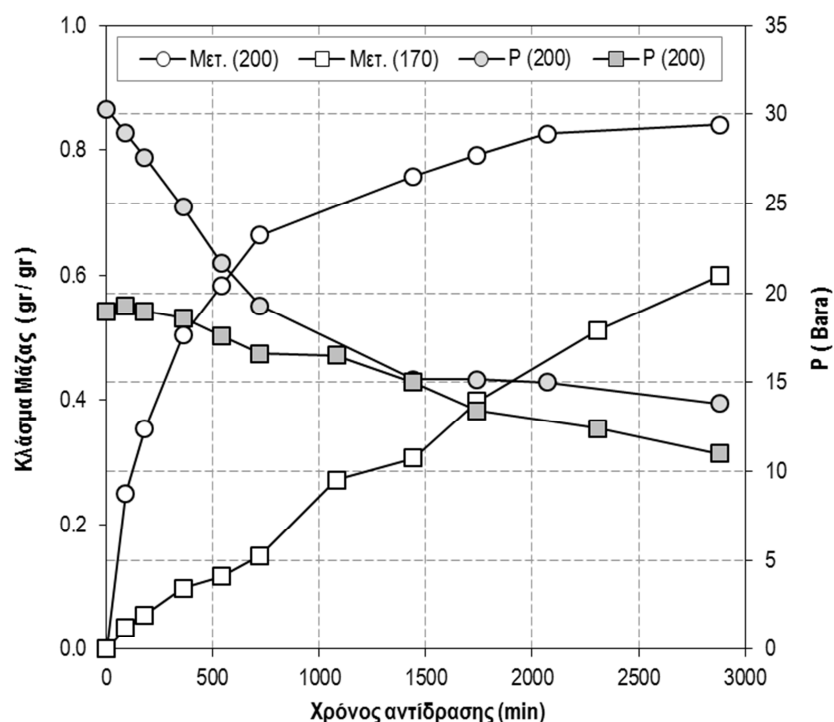


Διάγραμμα 5-29. Τάση κορεσμού της μεθανόλης και σύγκριση με την τάση των ατμών της μεθανόλης στα πειράματα μετεστεροποίησης με μοριακή αναλογία 6:1 και 9:1 mol/mol<sup>-1</sup>

Από τη μελέτη του σχετικού διαγράμματος παρατηρούμε ότι σε όλες τις θερμοκρασίες με εξαίρεση αυτή των 170 °C η πίεση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα βρίσκεται εκτός συνθηκών πίεσης κορεσμού της μεθανόλης επομένως δεν τίθεται ζήτημα διφασικού μίγματος. Στους 170°C η πίεση που

μετρήθηκε από το μανόμετρο της πειραματικής συσκευής ήταν της τάξης των 19 - 20 bara ενώ η τάση κορεσμού της μεθανόλης υπολογίζεται στα 21,8 bara. Επειδή οι πιέσεις που μετρήθηκαν πειραματικά βρίσκονται αρκετά κοντά στην πίεση κορεσμού της μεθανόλης, το μανόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είχε ακρίβεια της τάξης των 2 - 3 bara, και από το Διάγραμμα 5-26 παρατηρούμε ότι έχουμε ίδιες μετατροπές για διαφορετικές ποσότητες μεθανόλης, θεωρούμε ότι στη θερμοκρασία των 170 °C έχουμε στοιβάδα υγρής μεθανόλης σε κορεσμένη κατάσταση. Στην περίπτωση των 180 °C η διαφορά μεταξύ πειραματικά υπολογιζόμενης πίεσης και πίεσης κορεσμού διαφέρει κατά 6 bar και στις υπόλοιπες θερμοκρασίες ακόμη περισσότερο, επομένως θεωρούμε ότι πάνω από τους 180 °C δεν τίθεται θέμα αδιάλυτης στοιβάδας μεθανόλης μια μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίσης με 6:1 mol/mol<sup>1</sup>.

Παράλληλα παρατηρώντας καλύτερα την εξέλιξη της πορείας της αντίδρασης στους 170 °C και στους 200 °C σε συνάρτηση με την πίεση παρατηρούμε ότι στους 170°C και για τα πρώτα 360 min δεν μεταβάλλεται η πίεση η οποία είναι σε ισορροπία με την υγρή μεθανόλη του συστήματος ενώ στους 200 °C από τα πρώτα λεπτά υπάρχει μεταβολή της πίεσης άρα διάλυση αέριας μεθανόλης στην υγρή στοιβάδα ανάλογα με την κατανάλωση.



Διάγραμμα 5-30. Μεταβολή της πίεσης σε συνάρτηση με την μετατροπή άρα και την κατανάλωση μεθανόλης στους 170 και 200 °C

#### 5.4.2 Υπολογισμός ποσότητας μεθανόλης στην αέρια φάση

Αποδεικνύοντας ουσιαστικά ότι η μεθανόλη βρίσκεται διαλυμένη στην υγρή στοιβάδα, σε θερμοκρασίες άνω των 170 °C και σε μοριακή αναλογία 6:1, επιβεβαιώνεται η αρχική θεώρησή μας σχετικά με το ομογενές μονοφασικό μίγμα αντίδρασης. Παρόλα αυτά μια ποσότητα της μεθανόλης εξακολουθεί να βρίσκεται στην αέρια φάση άρα και να μη λαμβάνει μέρος στην αντίδραση. Επόμενο στάδιο της αποτελεί ο υπολογισμός της μεθανόλης που βρίσκεται στην αέρια φάση ώστε να εκτιμηθεί το ποσοστό της ποσότητας της μεθανόλης που δεν λαμβάνει μέρος στην αντίδραση.

Σε κάθε πείραμα υπολογισμού της ποσότητας της μεθανόλης στην αέρια φάση χρησιμοποιήθηκε μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6:1. Επίσης σε κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκαν σταθερές

ποσότητες ελαίου (200 gr) και μεθανόλης (42,5 gr). Με βάση τον κενό όγκο του αντιδραστήρα και την αντίστοιχη πίεση που επικρατεί στο εσωτερικό του μπορούμε να υπολογίσουμε μέσω της καταστατικής εξίσωσης την ποσότητα της αέριας μεθανόλης. Στην θερμοκρασία των 15 °C η πυκνότητα του ελαίου είναι ίση 0,91 kg / Lt. και η αντίστοιχη της μεθανόλης ίση με 0,79 kg / Lt. Επομένως ο όγκος του αντιδρώντος μίγματος είναι ίσος με 273,6 mL.

$$V_{r,mixture} = m_{oil}/\rho_{oil} + m_{MeOH}/\rho_{MeOH} = 200/0,91 + 42,5/0,79 = 273,6\text{mL}$$

Ο συνολικός όγκος του αντιδραστήρα είναι 500 mL επομένως ο όγκος που καταλαμβάνει η αέρια μεθανόλη είναι ίσος με 226,4 mL. Από την καταστατική εξίσωση για τη θερμοκρασία των 200 °C και για αρχική πίεση 30 bara, υπολογίζουμε ότι η ποσότητα της αέριας μεθανόλης είναι ίση με:

$$n = PV/zRT = (30 \times 10^5 \times 226,4 \times 10^{-6} / 1 \times 8,314 \times (200 + 273,15)) = 0,1727\text{mol}_{MeOH} \text{ ή } 5,53\text{g}_{MeOH} \text{ όπου,}$$

$$P: [\text{Pa}], \quad V: [\text{m}^3], \quad R: [\text{J}/\text{mol} \times \text{K}], \quad T: [\text{K}]$$

Από τον παραπάνω υπολογισμό παρατηρούμε ότι 5,3 gr ή σχεδόν το 13 % της αρχικής ποσότητας της μεθανόλης βρίσκεται στην αέρια φάση και δεν συμμετέχει στην αντίδραση. Η συγκεκριμένη ποσότητα είναι σημαντική και πρέπει να ληφθεί υπόψη στην περαιτέρω βελτίωση του τεχνικού κινητικού μοντέλου. Οι υπολογισμοί που προηγήθηκαν πραγματοποιήθηκαν με δυο σημαντικές παραδοχές:

- Την παραδοχή της ίδιας τιμής της πυκνότητας άρα και όγκου αντιδρώντος μίγματος στους 15 και στους 200 °C.
- Στις συνθήκες ιδανικού αερίου που θεωρήθηκαν κατά την εφαρμογή της καταστατικής εξίσωσης.

Στις πραγματικές συνθήκες αντίδρασης δεν έχουμε συνθήκες ιδανικού αερίου επομένως στους υπολογισμούς μας θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί και ο παράγοντας συμπιεστότητας (compressibility factor) z της μεθανόλης. Παράλληλα θα πρέπει να γίνει έλεγχος της μεταβολής της πυκνότητας με τη θερμοκρασία για τον σωστό υπολογισμό του υγρού και αερίου όγκου.

#### 5.4.3 Υπολογισμός εξάρτισης πυκνότητας με τη θερμοκρασία.

Για τον υπολογισμό της μεταβολής της πυκνότητας με τη θερμοκρασία χρησιμοποιήθηκαν υπολογιστικοί μέθοδοι λόγω της δυσκολίας πραγματοποίησης πειραματικών μετρήσεων. Τα συστατικά της αντίδρασης κατηγοριοποιούνται στα πολικά (μεθανόλη και γλυκερίνη) και στα μη-πολικά γλυκερίδια και μεθυλεστέρες. Επομένως πραγματοποιήθηκε προσπάθεια εκτίμησης της πυκνότητας του κάθε συστατικού στην εκάστοτε θερμοκρασία και στη συνέχεια η συνολική πυκνότητα υπολογίστηκε προσεγγιστικά ως ο μέσος όρων των πυκνοτήτων των διαφόρων συστατικών.

##### 5.4.3.1 Πολικά συστατικά

Για τον υπολογισμό της μεταβολής της πυκνότητας των πολικών συστατικών χρησιμοποιήθηκε εξίσωση που κάνει χρήση του ακεντρικού παράγοντα (Pitzer acentric factor). Σύμφωνα με τους (Halm & Stiel, 1970) η σχέση μεταξύ της ανηγμένης πυκνότητα  $\rho_R$  και του ακεντρικού παράγοντα  $\omega$ , για κορεσμένα πολικά υγρά, μπορεί να προκύψει μέσω της εξίσωσης του Riedel σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$\rho_R = 1 + 0,85 \times (1 - T_R) + (1,692 + 0,986 \times \omega) \times (1 - T_R)^{1/2}, \text{ για } 0,56 \leq T_R \leq 1$$

Στη συνέχεια η πυκνότητα μπορεί να υπολογιστεί στη εκάστοτε θερμοκρασία με τη βοήθεια της πυκνότητας κορεσμού του πολικού συστατικού (μεθανόλης και γλυκερίνης).

$$\rho = \rho_R \times \rho_C$$

Στην περίπτωση της μεθανόλης η εξίσωση έχει πεδίο εφαρμογής το θερμοκρασιακό εύρος από τους 20 έως τους 235 °C και για τη γλυκερίνη από 135 έως τους 445 °C. Με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα για τη μεθανόλη (Halm & Stiel, 1970) και τη γλυκερίνη ισχύουν τα ακόλουθα:

Πίνακας 5-6. Παράμετροι για τον υπολογισμό της πυκνότητας μεθανόλης και γλυκερίνης

Παράμετρος	Μονάδες	Μεθανόλη	Γλυκερίνη
$T_C$	K	512,64	723
$P_C$	MPa	80,08	6,69
$\rho_C$	$g/cm^3 \times h$	0,2715	0,3485
$\omega$	-	0,556	1,3196

#### 5.4.3.2 Μη-πολικά συστατικά

Για τον υπολογισμό της μεταβολής της πυκνότητας των μη-πολικών συστατικών, δηλαδή των τριγλυκεριδίων και των μεθυλεστέρων, χρησιμοποιήθηκε τροποποιημένη μορφή της εξίσωσης Rackett. Η εξίσωση Rackett τροποποιήθηκε από τους (Spencer & Danner, 1972) με στόχο τον υπολογισμό του ειδικού όγκου  $V_S$  συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η μέθοδος που προτείνεται για τον υπολογισμό του ειδικού όγκου των μεθυλεστέρων και του ελαίου είναι η ακόλουθη:

$$V_S = V_{S-ref} Z_{RA}^\phi, \quad \phi = (1 - T_R)^{2/7} - (1 - T_{R-ref})^{2/7}$$

όπου

- $V_{S-ref}$  : ο ειδικός όγκος σε μια θερμοκρασία αναφοράς  $T_{ref}$
- $T_{R-ref}$  : η ανηγμένη θερμοκρασία στη θερμοκρασία αναφοράς
- $Z_{RA}$  : η, μοναδική για κάθε συστατικό, σταθερά της εξίσωσης Rackett

Η σταθερά  $Z_{RA}$  υπολογίστηκε θεωρητικά με βάση τις τιμές που υπολογίστηκαν από τους (Tat & Van Gerpen, 2000) και (Sales-Cruz, et al., 2010) για διάφορα είδη τριγλυκεριδίων και των αντίστοιχων μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι υπολογισμοί της σταθεράς Rackett καθώς και της κρίσιμης θερμοκρασίας για το βαμβάκελαιο της παρούσας μελέτης σύμφωνα με βιβλιογραφικές τιμές σε συνδυασμό με την ανάλυση της σύστασης της συγκεκριμένης πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη.

Πίνακας 5-7. Υπολογισμός  $Z_{RA}$  και  $T_C$  για το έλαιο και το αντίστοιχο βιοντίζελ

Λιπαρό Οξύ	$Z_{RA}$		$T_C$		Σύσταση %
	Τριγλυκερίδιο	Μεθυλεστέρας	Τριγλυκερίδιο	Μεθυλεστέρας	
C8:0	0,21412	0,25938	793,4	580,3	0,0%
C10:0	0,20990	0,25124	835,6	625,5	0,0%
C12:0	0,19336	0,24397	869,8	661,7	0,0%
C14:0	0,19308	0,23757	898,6	691,8	0,0%
C16:0 και C16:1	0,18554	0,23154	923,4	717,6	23,9%
C18:0	0,18332	0,22559	945,2	740,2	2,3%
C18:1	0,18168	0,22134	943,2	738,2	16,7%
C18:2	0,17860	0,21606	941,3	736,2	56,9%
C18:3	0,17432	0,21261	939,3	734,1	0,2%
<b>Μέσος όρος</b>	<b>0,18087</b>	<b>0,22085</b>	<b>937,4</b>	<b>732,2</b>	<b>100,0%</b>

Από τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα και με πειραματικές μετρήσεις της πυκνότητας του ελαίου και των αντίστοιχων μεθυλεστέρων σε μια θερμοκρασία αναφοράς μπορεί να υπολογιστεί η πυκνότητα για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες από την ακόλουθη σχέση:

$$\rho = \rho_{ref} / Z_{RA}^{\phi}$$

Επιλέγοντας ως θερμοκρασία αναφοράς τη θερμοκρασία των 15 °C υπολογίστηκε πειραματικά η τιμή της πυκνότητας των μεθυλεστέρων ίση με 0,8836 kg / L και του βαμβακέλαιου ίση με 0,9148 kg / L. Επομένως η αρχική εξίσωση και σύμφωνα με τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα τροποποιείται ως ακολούθως τόσο για τους μεθυλεστέρες όσο και το καθαρό βαμβακέλαιο αντίστοιχα:

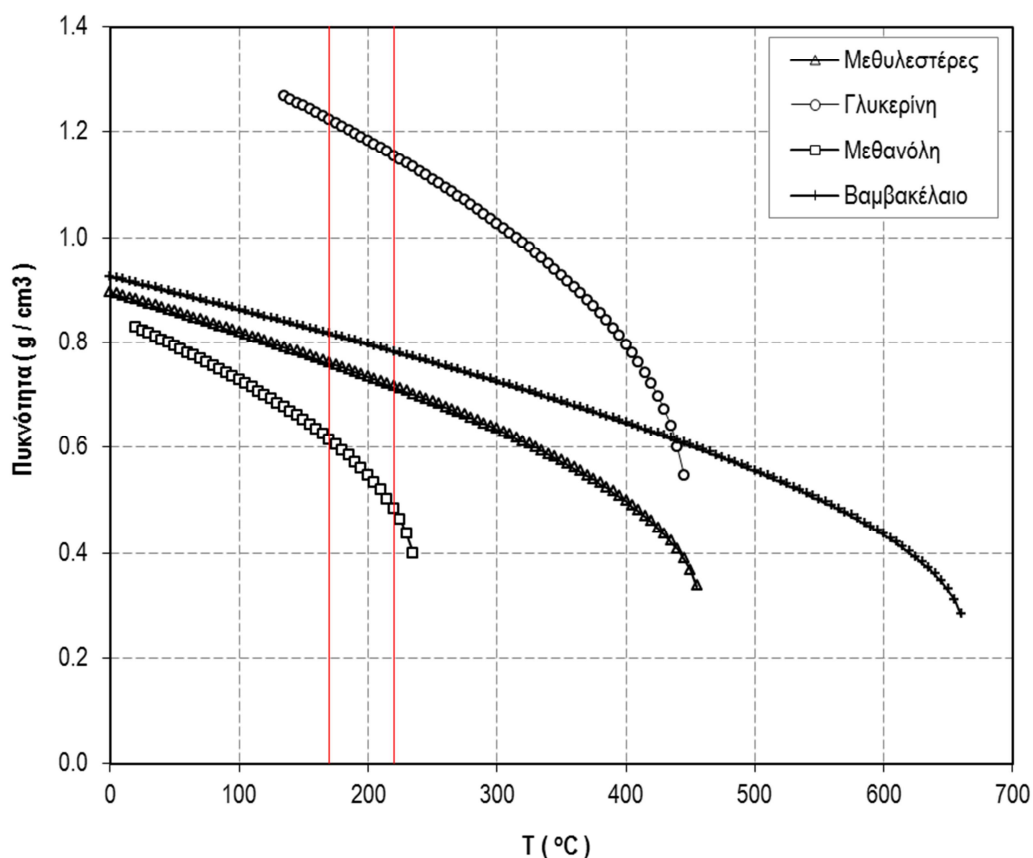
$$\rho_{methylster} = 0,8836 \times 0,22085^{-\phi}$$

$$\rho_{oil} = 0,9148 \times 0,18087^{-\phi}$$

όπου  $\rho$  η πυκνότητα σε kg / L και  $\phi = (1 - T/T_C)^{2/7} - (1 - 288,15/T_C)^{2/7}$

#### 5.4.3.3 Μεταβολή πυκνότητας με τη θερμοκρασία

Από την επίλυση των παραπάνω εξισώσεων τόσο για τα πολικά όσο και για τα μη πολικά συστατικά υπολογίστηκαν οι καμπύλες μεταβολής της πυκνότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας όπως αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



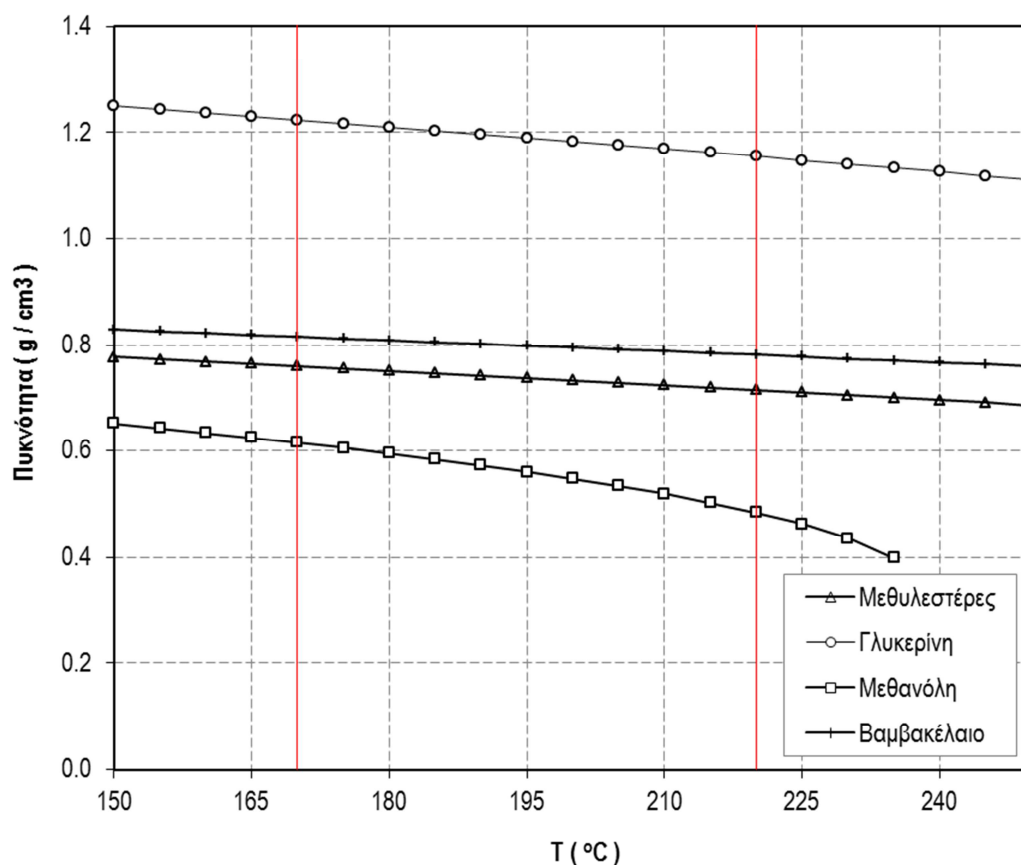
Διάγραμμα 5-31. Μεταβολή της πυκνότητας της μεθανόλης, της γλυκερίνης, του βαμβακέλαιου και των μεθυλεστέρων με τη θερμοκρασία

Από τη μελέτη του διαγράμματος παρατηρούμε ότι έχουμε σημαντική μεταβολή της πυκνότητας των συστατικών του μίγματος με τη θερμοκρασία. Εστιάζοντας την προσοχή μας στην περιοχή των 170 - 220 °C που μας ενδιαφέρει περισσότερο υπολογίζουμε μια μεταβολή στην πυκνότητα της μεθανόλης,

της γλυκερίνης, του βαμβακελαίου και των μεθυλεστέρων της τάξης του 44%, του 7%, του 15% και 21% με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 200 °C αντίστοιχα.

Ενδεικτικά για τη μεθανόλη και τους μεθυλεστέρες που παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη μεταβολή από την τιμή των 0,79 και 0,88 kg / L. στους 15 °C αντίστοιχα η πραγματική πυκνότητα στους 200 °C υπολογίζεται στα 0,55 kg / L. και 0,73 kg / L. αντίστοιχα.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί συνοψίζονται οι μεταβολές της πυκνότητας στο θερμοκρασιακό εύρος διεξαγωγής των πειραματικών δεδομένων που μας ενδιαφέρει.



Διάγραμμα 5-32. Μεταβολή της πυκνότητας της μεθανόλης, της γλυκερίνης, του βαμβακελαίου και των μεθυλεστέρων με τη θερμοκρασία στο θερμοκρασιακό εύρος των πειραμάτων

#### 5.4.4 Υπολογισμός συντελεστή συμπίεστικότητας z

Ο συντελεστής συμπίεστικότητας z της μεθανόλης με το χρόνο υπολογίστηκε από την της εξίσωση Virial στην εκάστοτε θερμοκρασία των πειραματικών μετρήσεων. Σύμφωνα με την εξίσωση Virial μια ανάπτυξη του βαθμού συμπίεστικότητας σε σειρά της πίεσης είναι η ακόλουθη:

$$z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots$$

Οι σταθερές B', C', D' κ.λπ. είναι επίσης εξαρτημένες από τη θερμοκρασία και τη σύσταση του υπό εξέταση συστατικού. Ως προσεγγιστικός κανόνας ισχύει ότι, με την αποκοπή των όρων μετά το B',

η εξίσωση Virial δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα για την περιοχή πιέσεων της ακόλουθης εξίσωσης (Prausnitz, et al., 1969).

$$P \leq \frac{T P_C}{2 T_C} = T_R \frac{P_C}{2}$$

Στον εύρος των πειραματικών μας δεδομένων δηλαδή από 170 - 220 °C και σύμφωνα με τους υπολογισμούς του ακόλουθου πίνακα (Πίνακας 5-8) παρατηρούμε ότι μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση αποκομμένης μετά το B'.

Πίνακας 5-8. Υπολογισμοί για την εφαρμογή προσεγγιστικής εξίσωσης Virial

T <sub>o</sub>	°C	170	180	190	200	220
P <sub>o</sub>	Pa	1,900 x 10 <sup>6</sup>	2,200 x 10 <sup>6</sup>	2,500 x 10 <sup>6</sup>	3,030 x 10 <sup>6</sup>	3,861 x 10 <sup>6</sup>
T <sub>C</sub>	K	512,64				
T <sub>R</sub>	-	0,864	0,884	0,903	0,923	0,962
P <sub>C</sub>	Pa	8,097 x 10 <sup>6</sup>				
T <sub>R</sub> × P <sub>C</sub> /2	Pa	3,498 x 10 <sup>6</sup>	3,577 x 10 <sup>6</sup>	3,656 x 10 <sup>6</sup>	3,736 x 10 <sup>6</sup>	3,893 x 10 <sup>6</sup>

Επομένως η εξίσωση Virial μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποκομμένη στους δύο πρώτους όρους της. Ο υπολογισμός της σταθεράς B' πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις ακόλουθες εξισώσεις οι οποίες προτάθηκαν από τους (Tsonopoulos, et al., 1989). Σε ανηγμένη μορφή η εξίσωση Tsonopoulos (Tsonopoulos, 1975) έχει την ακόλουθη μορφή:

$$\frac{BP_C}{RT_C} = f^{(0)}(T_R) + \omega f^{(1)}(T_R) + f^{(2)}(T_R)$$

όπου,

$$f^{(0)}(T_R) = 0,1445 - 0,330/T_R - 0,1385/T_R^2 - 0,0121/T_R^3 - 0,000607/T_R^8$$

$$f^{(1)}(T_R) = 0,0637 + 0,331/T_R^2 - 0,423/T_R^3 - 0,008/T_R^8$$

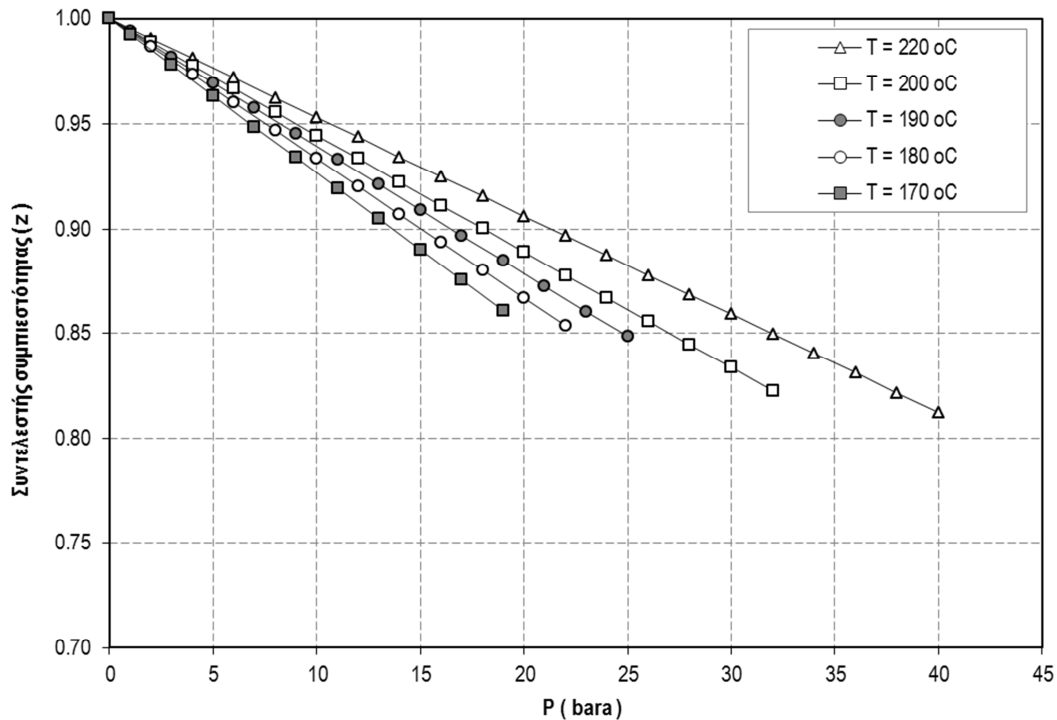
$$f^{(2)}(T_R) = a/T_R^6 - b/T_R^8$$

a = 0,0878 τιμή για όλες τις γραμμικές αλκοόλες

b = 0,064 ειδική τιμή για την περίπτωση της μεθανόλης (γενική τιμή αλκοολών 0,056)

Με την επίλυση των ανωτέρω εξισώσεων μπορούμε να υπολογίσουμε το συντελεστή συμπιεστότητας σε κάθε θερμοκρασία και για κάθε συνθήκη πίεσης που επικρατεί κάθε χρονική στιγμή στον αντιδραστήρα μας. Στο Διάγραμμα 5-33 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή του συντελεστή συμπιεστότητας με την πίεση στα επιθυμητά θερμοκρασιακά εύρη.





Διάγραμμα 5-33. Μεταβολή του συντελεστή συμπίεσότητας z με την πίεση στα θερμοκρασιακά εύρη και πιέσεις που επικρατούν στο εσωτερικό του αντιδραστήρα

#### 5.4.5 Υπολογισμός μεταβολής της πίεσης με το χρόνο

Επειδή η πίεση μεταβάλλεται με το χρόνο κατά την εξέλιξη της αντίδρασης για τη επίλυση της καταστατικής εξίσωσης σε κάθε χρονική στιγμή και τον υπολογισμό του συντελεστή συμπίεσότητας απαιτείται η συσχέτιση της πίεσης του αντιδραστήρα με το χρόνο.

Για τη συσχέτιση της μεταβολής της πίεσης χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένα στα οποία και περιγράφηκε το μοντέλο 1<sup>ης</sup> τάξης που ακολουθεί:

$$\tau \frac{dP}{dt} + P = P_{\infty}$$

$$\frac{P - P_0}{P_{\infty} - P_0} = 1 - e^{(-t/\tau)}$$

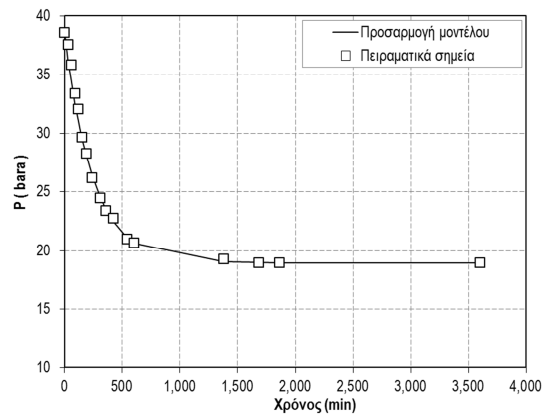
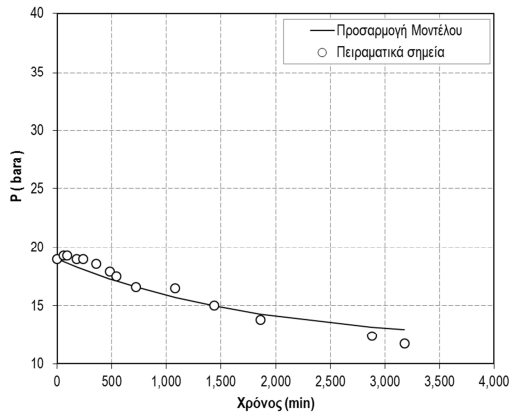
όπου

$P_0$  : η αρχική πίεση του αντιδραστήρα σε bara

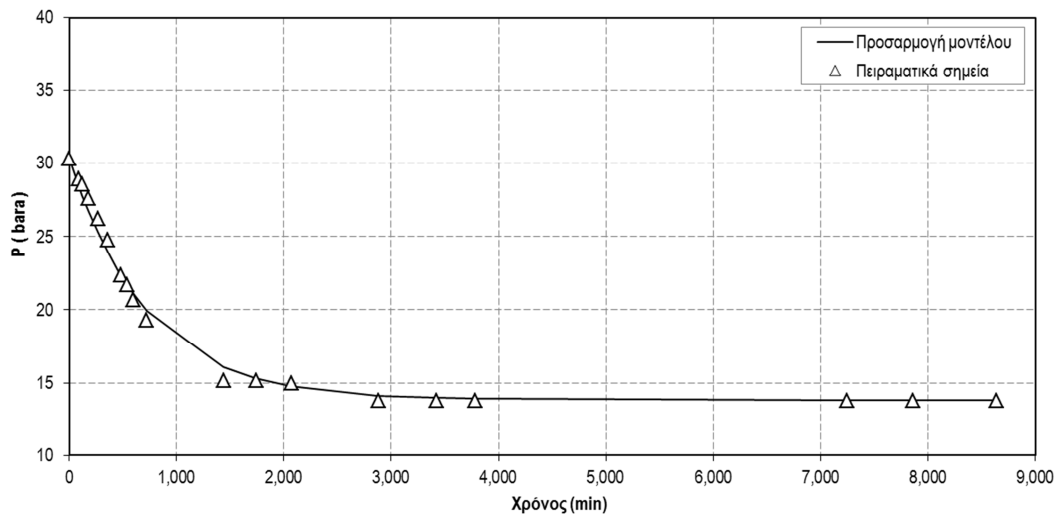
$P_{\infty}$  : η τελική πίεση του αντιδραστήρα σε bara

$\tau$  : σταθερά που προκύπτει από την προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα

Η επίλυση της παραπάνω εξίσωσης επιλύθηκε για το θερμοκρασιακό εύρος από 170 έως 220 °C και υπολογίστηκαν οι σταθερές για την κάθε θερμοκρασία. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η προσαρμογή του μαθηματικού μοντέλου στην μεταβολή της πίεσης στους 170, 200 και 220 °C. Από τα στοιχεία των διαγραμμάτων παρατηρούμε πολύ καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα.



Διάγραμμα 5-34. Μεταβολή της πίεσης με το χρόνο και εφαρμογή μαθηματικού μοντέλου σε πειράματα μετεστεροποίησης βαμβακελαίου στους 170 και 220 °C



Διάγραμμα 5-35. Μεταβολή της πίεσης με το χρόνο και εφαρμογή μαθηματικού μοντέλου σε πείραμα μετεστεροποίησης βαμβακελαίου στους 200 °C

#### 5.4.6 Σύνοψη και υπολογισμός απόκλισης

Με τις όλους τους ανωτέρω υπολογισμούς μπορούμε να συσχετίσουμε τόσο τον όγκο του αντιδρώντος μίγματος, άρα και του όγκου του αερίου σε συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα σε συνάρτηση του χρόνου. Τέλος έχουμε συσχετίσει το χρόνο της αντίδρασης με το βαθμό συμπίεσότητας.

Επιλύοντας ξανά το βασικό κινητικό μας μοντέλο λαμβάνοντας όμως υπόψη, σε κάθε βήμα τις επίλυσης, τις παραπάνω εξισώσεις και λύνοντας την καταστατική εξίσωση για κάθε χρονική στιγμή μπορούμε να υπολογίσουμε την πραγματική ποσότητα της διαλυμένης στο μίγμα μεθανόλης (αφαιρώντας την μεθανόλη που βρίσκεται στην αέρια φάση).

Με βάση τους νέους υπολογισμούς πραγματοποιώντας μια νέα ανάλυση στο παράδειγμα των 200 °C που χρησιμοποιήσαμε στην αρχή έχουμε:

Στην θερμοκρασία των 200 °C η πυκνότητα του ελαίου είναι ίση 0,79 kg / L. και η αντίστοιχη της μεθανόλης ίση με 0,55 kg / L. Επομένως ο όγκος του αντιδρώντος μίγματος είναι ίσος με 329,2 mL.

$$V_{r,mixture} = m_{oil}/\rho_{oil} + m_{MeOH}/\rho_{MeOH} = 200/0,79 + 42,5/0,55 = 329,2 \text{ mL}$$

Ο συνολικός όγκος του αντιδραστήρα είναι 500 mL επομένως ο όγκος που καταλαμβάνει η αέρια μεθανόλη είναι ίσος με 170,8 mL. Από την καταστατική εξίσωση για τη θερμοκρασία των 200 °C και για αρχική πίεση 30,3 bara, υπολογίζουμε ότι η ποσότητα της αέριας μεθανόλης είναι ίση με:

$$n = PV/zRT = (30,3 \times 10^5 \times 226,4 \times 10^{-6} / 0,8381 \times 8,314 \times (200 + 273,15)) = 0,1582 \text{ mol}_{\text{MeOH}} \text{ ή } 5,06 \text{ g}_{\text{MeOH}}$$

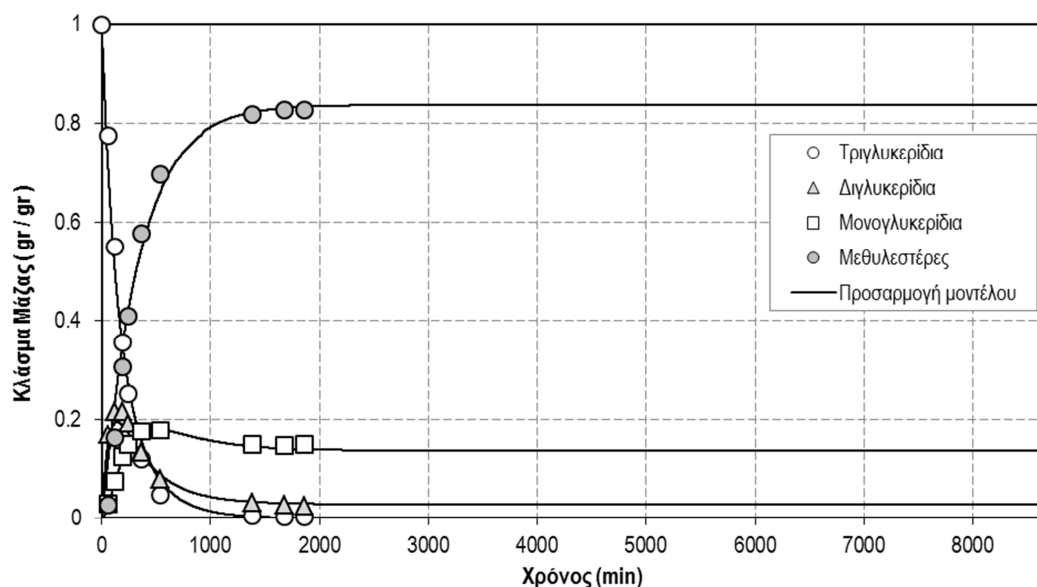
όπου,

P:[Pa], V:[m<sup>3</sup>], R:[J/mol×K], T:[K]

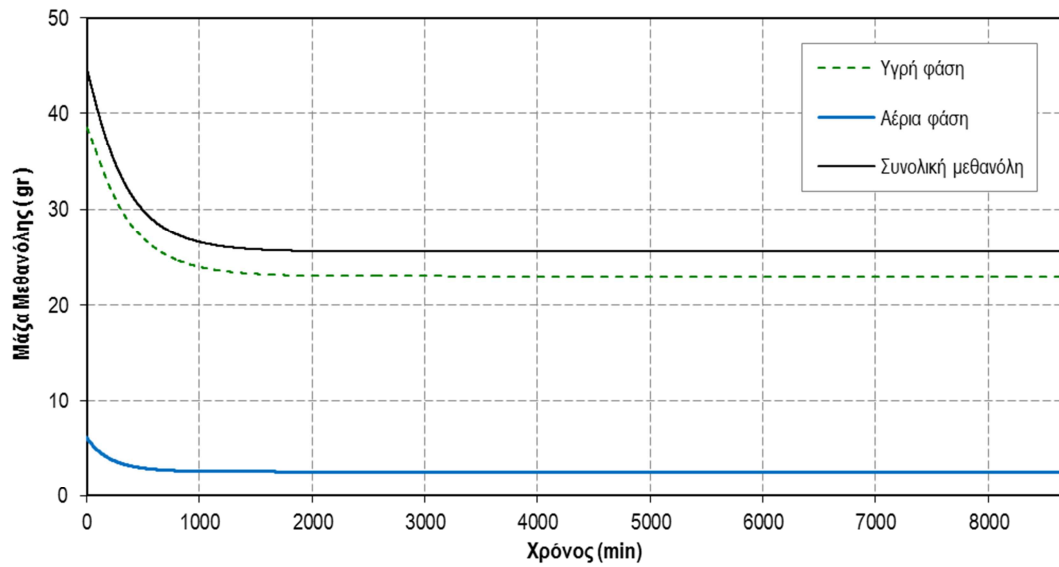
Από τον παραπάνω υπολογισμό παρατηρούμε ότι 5,06 g ή σχεδόν το 12,5 % της αρχικής ποσότητας της μεθανόλης βρίσκεται στην αέρια φάση και δεν συμμετέχει στην αντίδραση η τιμή είναι αρκετά κοντά στην τιμή που υπολογίσαμε με τη χρήση πυκνοτήτων και συντελεστών συμπίεστικότητας σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης (5,53 g). Σε σχέση με την αρχική ποσότητα της μεθανόλης η διαφορά των δύο υπολογισμών βρίσκεται στην τάξη του 0,8%.

Επειδή κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της αντίδρασης πραγματοποιούνται πολλές παράλληλες αντιδράσεις παράγονται η γλυκερίνη και οι μεθυλεστέρες, καταναλώνεται η μεθανόλη αλλά και λαμβάνονται δείγματα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης στήθηκε μοντέλο μελέτης των καταστάσεων εντός του αντιδραστήρα για τη διεξαγωγή πιο σωστών συμπερασμάτων λύνοντας όλες τις παραπάνω εξισώσεις για κάθε βήμα επανάληψης. Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν και δοκιμές στο μοντέλο λαμβάνοντας υπόψη και τις μεταβολές του όγκου του αντιδρώντος μίγματος που προέρχεται από την απομάκρυνση δειγμάτων προς ανάλυση.

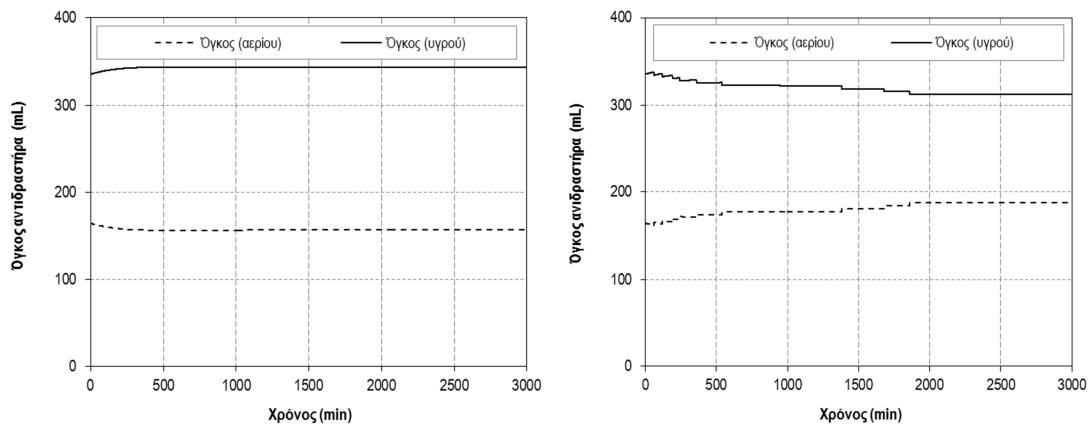
Από την επίλυση του ετερογενούς μαθηματικού μοντέλου εξάγονται τα αποτελέσματα όπως αυτά αναλύονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.



Διάγραμμα 5-36. Προσαρμογή ετερογενούς μαθηματικού μοντέλου στις πειραματικές τιμές για την μετεστεροποίηση ραφινέ βαμβακελαίου στους 220 °C



Διάγραμμα 5-37. Υπολογισμός της πορείας της ποσότητας της μεθανόλης με το χρόνο στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και υπολογισμός της αέριας και υγρής κατανομής.



Διάγραμμα 5-38. Μεταβολή της συνολικής μάζας του της αέρια και υγρής φάσης στον αντιδραστήρα (περίπτωση χωρίς και με υπολογισμό της δειγματοληψίας).

#### 5.4.6.1 Υπολογισμός κινητικών παραμέτρων

Από την επίλυση του ετερογενούς μαθηματικού μοντέλου στους 170 - 220 °C υπολογίστηκαν ξανά οι σταθερές της αντίδρασης. Στους πίνακες που ακολουθούν πραγματοποιείται και σύγκριση με τις τιμές που υπολογίστηκαν από τη χρήση του το ψευδομογενούς μαθηματικού μοντέλου και υπολογισμός του σφάλματος μεταξύ των δύο μοντέλων.

Πίνακας 5-9. Σύγκριση σταθερών ρυθμού ψευδομογενούς και ετερογενούς μοντέλου

$k_{TGs}$	Μονάδες	Ετερογενές	Ψευδομογενές	Μεταβολή
220	$gr \times mol^{-1} \times min^{-1}$	$1,15 \times 10^{-0}$	$1,04 \times 10^{-0}$	9,6 %
200	$gr \times mol^{-1} \times min^{-1}$	$4,53 \times 10^{-1}$	$4,17 \times 10^{-1}$	8,0 %
180	$gr \times mol^{-1} \times min^{-1}$	$2,47 \times 10^{-1}$	$2,28 \times 10^{-1}$	7,7 %
170	$gr \times mol^{-1} \times min^{-1}$	$1,62 \times 10^{-1}$	$1,57 \times 10^{-1}$	3,0 %

$k_{DGs}$	Μονάδες	Ετερογενές	Ψευδομογενές	Μεταβολή
220	$gr \times mol^{-1} \times min^{-1}$	$1,88 \times 10^{-0}$	$1,67 \times 10^{-0}$	10,9 %
200	$gr \times mol^{-1} \times min^{-1}$	$5,91 \times 10^{-1}$	$5,62 \times 10^{-1}$	4,8 %
180	$gr \times mol^{-1} \times min^{-1}$	$7,32 \times 10^{-1}$	$6,56 \times 10^{-1}$	10,5 %
170	$gr \times mol^{-1} \times min^{-1}$	$2,70 \times 10^{-1}$	$2,35 \times 10^{-1}$	12,8 %

$k_{MGs}$	Μονάδες	Ετερογενές	Ψευδομογενές	Μεταβολή
220	$gr \times mol^{-1} \times min^{-1}$	$5,82 \times 10^{-1}$	$4,84 \times 10^{-1}$	16,9 %
200	$gr \times mol^{-1} \times min^{-1}$	$1,82 \times 10^{-1}$	$1,38 \times 10^{-1}$	24,4 %
180	$gr \times mol^{-1} \times min^{-1}$	$2,03 \times 10^{-1}$	$1,47 \times 10^{-1}$	27,4 %
170	$gr \times mol^{-1} \times min^{-1}$	$6,95 \times 10^{-2}$	$6,90 \times 10^{-2}$	0,7 %

Από τα στοιχεία το παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι το ομογενές μοντέλο κάνει υποεκτίμηση των σταθερών του ρυθμού περίπου κατά 10% με μόνη διαφορά την περίπτωση των μονογλυκεριδίων που η μεταβολή αγγίζει το 25%. Στο Παράρτημα II της διατριβής παρουσιάζονται αναλυτικά οι προσαρμογές του ετερογενούς μοντέλου σε όλες τις θερμοκρασίες.

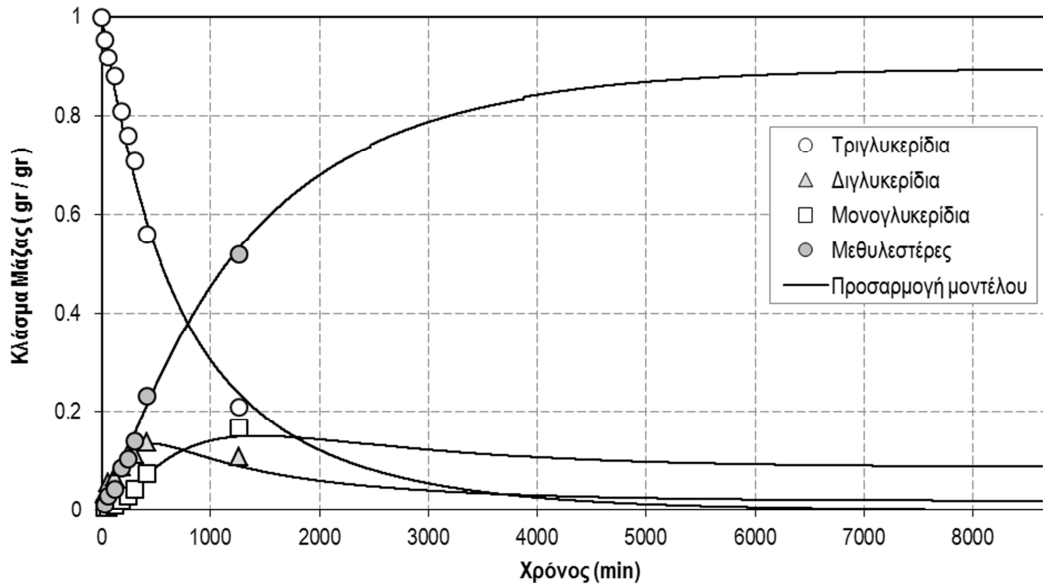
Στον πίνακα που ακολουθεί γίνεται σύγκριση των σταθερών του ρυθμού που υπολογίστηκαν από το ετερογενές μοντέλο λαμβάνοντας και μη λαμβάνοντας υπόψη τη μάζα των δειγμάτων από τον αντιδραστήρα.

Πίνακας 5-10. Μεταβολή σταθερών ρυθμού λόγω δειγματοληψίας στους 170 °C.

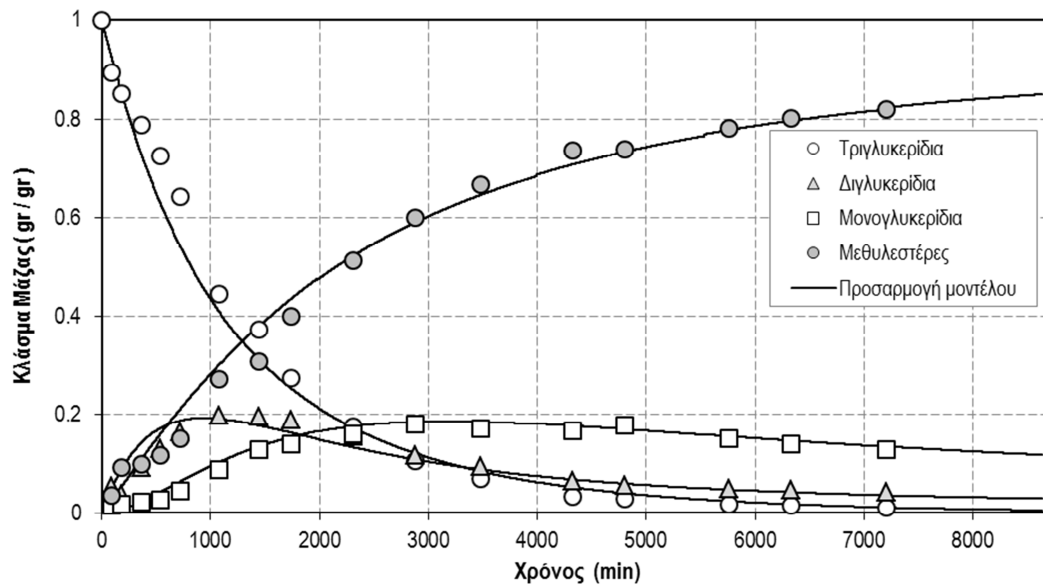
Αριθμός Δειγμάτων (16 x 2,5g = 40 g)	Μονάδες	$V_R(t) = V_R - V_{sample}$	$V_R = const.$	Μεταβολή
$k_{TGs}$	$gr \times mol^{-1} \times min^{-1}$	$1,605 \times 10^{-1}$	$1,619 \times 10^{-1}$	-0,9 %
$k_{DGs}$	$gr \times mol^{-1} \times min^{-1}$	$2,686 \times 10^{-1}$	$2,699 \times 10^{-1}$	-0,5 %
$k_{MGs}$	$gr \times mol^{-1} \times min^{-1}$	$6,833 \times 10^{-1}$	$6,945 \times 10^{-1}$	-1,6 %

Από τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα παρατηρούμε η δειγματοληψία δεν επιφέρει καμία σημαντική μεταβολή στις τιμές των σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης παρά τον υπερβολικά υψηλό αριθμό δειγμάτων.

Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η προσαρμογή του μαθηματικού μοντέλου στους 180 και 170 °C.



Διάγραμμα 5-39. Προσαρμογή ετερογενούς μαθηματικού μοντέλου στις πειραματικές τιμές για την μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακελαίου στους 180 °C

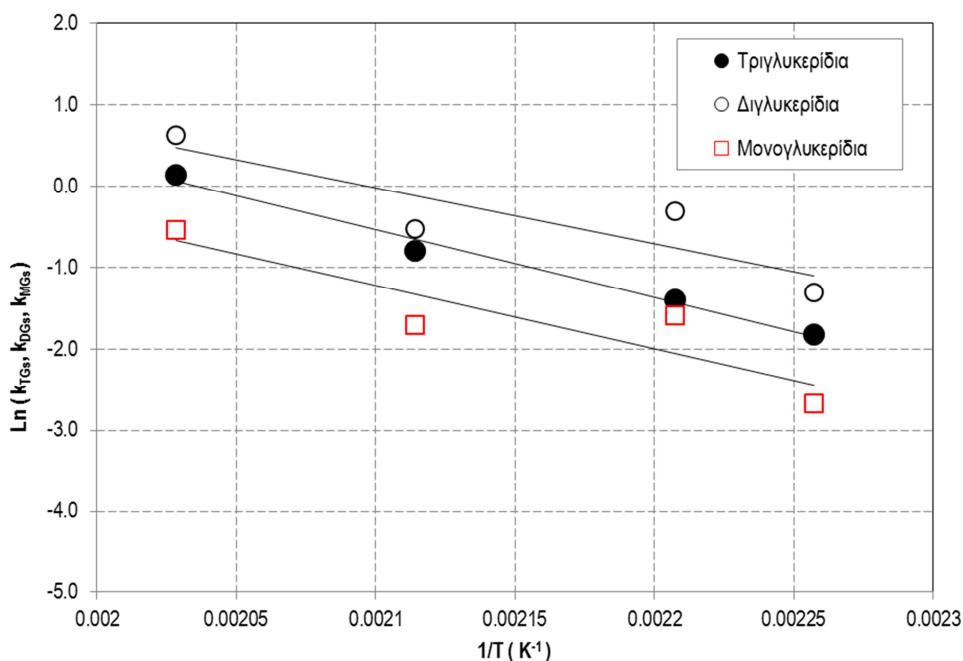


Διάγραμμα 5-40. Προσαρμογή ετερογενούς μαθηματικού μοντέλου στις πειραματικές τιμές για την μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακελαίου στους 170 °C

Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρούνται ικανοποιητική προσαρμογή του μαθηματικού μας μοντέλου.

#### 5.4.6.2 Υπολογισμός ενέργειας ενεργοποίησης

Από το αντίστοιχο διάγραμμα Arrhenius-Van't Hoff, κάνοντας χρήση τις υπολογιζόμενες τιμές των σταθερών της αντίδρασης που προέκυψαν από το νέο μαθηματικό μοντέλο υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης.



Διάγραμμα 5-41. Διάγραμμα Arrhenius-Van't Hoff για ραφινέ βαμβακέλαιο.

Για τις αντιδράσεις των τριγλυκεριδίων με τη μεθανόλη υπολογίστηκε ενέργεια ενεργοποίησης ίση με  $E_a = 69,39 \text{ kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$ , για τη θερμική αντίδραση των διγλυκεριδίων με τη μεθανόλη  $E_a = 57,42 \text{ kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$  και για την αντίδραση των μονογλυκεριδίων  $E_a = 64,35 \text{ kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$ . Η μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης μεταξύ των δύο μοντέλων (ετερογενούς και ψευδοομογενούς) είναι της τάξης του  $\pm 5\%$ .

## 6 ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

Τα πειραματικά δεδομένα τα οποία συλλέχθηκαν από τα πειράματα καταλυτικής και θερμικής εστεροποίησης, τα οποία παρουσιάστηκαν στο πειραματικό μέρος, αποτελούν τη βάση προσδιορισμού των παραμέτρων των μαθηματικών μοντέλων που αναπτύχθηκαν με σκοπό την εκτίμηση των σημαντικότερων παραμέτρων του συστήματος. Η σειρά που ακολουθείται στην παρουσίαση και συζήτηση των αποτελεσμάτων είναι η ακόλουθη:

### **Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης**

1. Μελέτη της καταλυτικής δράσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων στην αντίδραση της εστεροποίησης και υπολογισμός ειδικών ταχυτήτων της αντίδρασης.
2. Υπολογισμός σταθερών χημικής ισορροπίας σε διάφορες θερμοκρασίες.
3. Μελέτη επίδρασης ανάδευσης, μοριακής αναλογίας μεθανόλης ελεύθερων λιπαρών οξέων και υπολογισμός των ειδικών ταχυτήτων του ρυθμού της κινητικής για το καταλυτικό σύστημα.
4. Σύγκριση καταλυτικής δράσης λιπαρών οξέων και καταλύτη.
5. Επίλυση ψευδομογενούς μοντέλου και σύγκριση με τη βιβλιογραφία.
6. Υπολογισμός ενέργειας ενεργοποίησης.

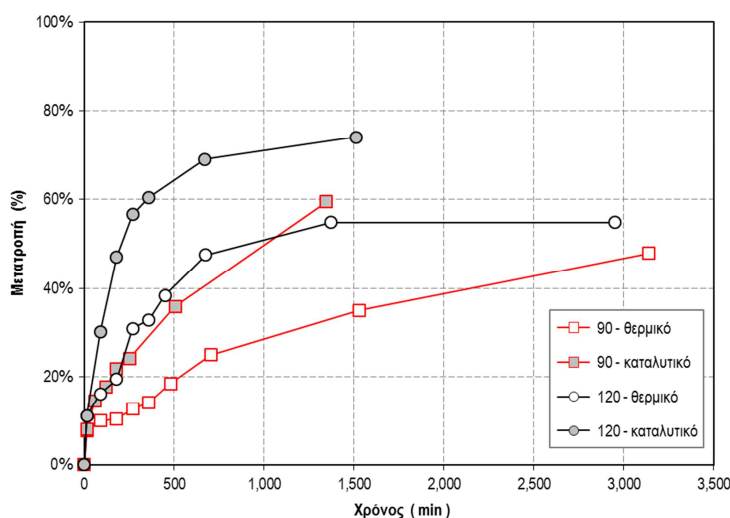
### **Αντιδραστήρας εμβολικής ροής**

1. Μελέτη της κινητικής της αντίδρασης στους 100 °C για WHSV 1,0 - 9,0 h<sup>-1</sup> σε έλαια χαμηλής οξύτητας.
2. Σύγκριση συστήματος και παρατηρούμενων φαινομένων με αντίστοιχα δεδομένα από τη βιβλιογραφία
3. Εισαγωγή αντίδρασης υδρόλυσης γλυκεριδίων και επίλυση ψευδομογενούς μοντέλου στο θερμοκρασιακό εύρος από 70 - 120 °C
4. Υπολογισμός των ειδικών ταχυτήτων του ρυθμού και υπολογισμός ενέργειας ενεργοποίησης για τις αντιδράσεις.
5. Επαλήθευση προτεινόμενου μοντέλου σε πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας.



## 6.1 ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

Όπως διαπιστώσαμε στα προηγούμενα πειράματα μετεστεροποίησης η συγκέντρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων δρα καταλυτικά. Η αντίδραση της εστεροποίησης καταλύεται από οξέα επομένως πολύ πιθανόν να υπάρχει καταλυτική επίδραση των ελεύθερων λιπαρών οξέων. Για το σκοπό αυτό ακολούθησε σειρά πειραμάτων εστεροποίησης απουσία καταλύτη. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η επίδραση των ελεύθερων λιπαρών οξέων στην πορεία της αντίδρασης σε σύγκριση με αντίστοιχα καταλυτικά των οποίων η ανάλυση θα ακολουθήσει.



Διάγραμμα 6-1. Σύγκριση καταλυτικής (2 % καταλύτη) και θερμικής εστεροποίησης στους 90 και 120 °C με μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίσης με 2.89:1 molmol<sup>-1</sup>

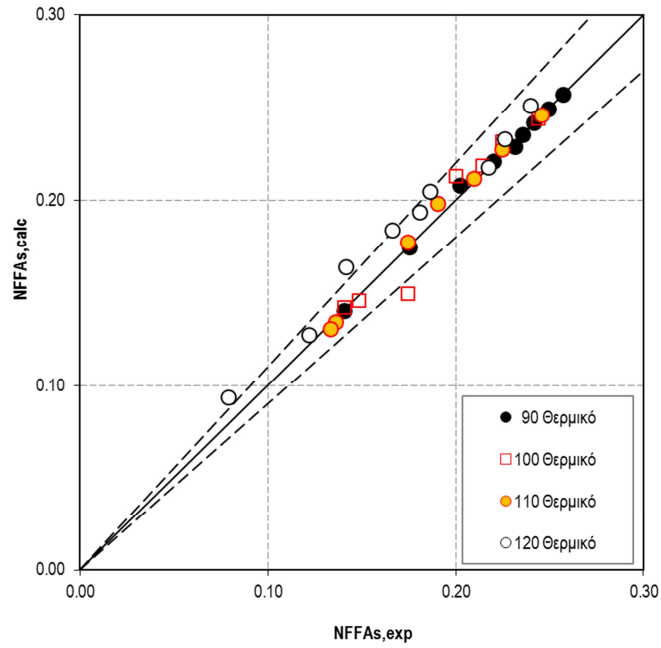
Από το παραπάνω διάγραμμα καταλαβαίνουμε ότι τα ελεύθερα λιπαρά οξέα παρουσιάζουν σημαντική καταλυτική συμπεριφορά στην αντίδραση της εστεροποίησης η οποία μάλιστα δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Στη συνέχεια ακολουθεί ο υπολογισμός των ειδικών ταχυτήτων της αντίδρασης ώστε να μπορέσουμε να συγκρίνουμε την καταλυτική επίδραση των λιπαρών οξέων με αυτή του καταλύτη. Στο μαθηματικό μας μοντέλο χρησιμοποιήθηκαν οι σταθερές της χημικής ισορροπίας οι οποίες υπολογίστηκαν από καταλυτικό σύστημα και θα αναλυθούν εκτενέστερα σε επόμενο κεφάλαιο.

### 6.1.1 Υπολογισμός θερμικών σταθερών ρυθμού αντίδρασης

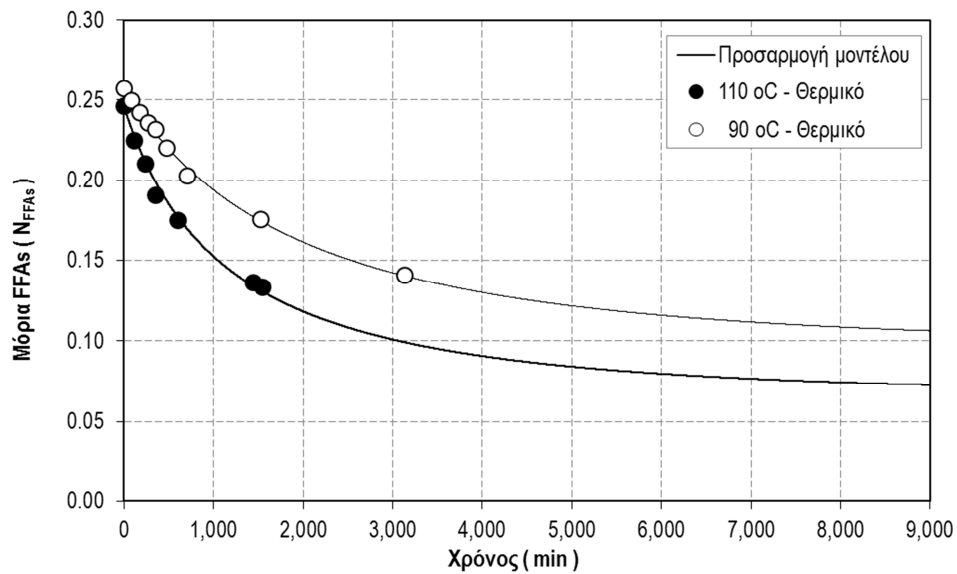
Στη μοριακή αναλογία μεθανόλης ελεύθερων λιπαρών οξέων ίσης με 2,89:1 molmol<sup>-1</sup> πραγματοποιήθηκε και μελέτη της πορείας της αντίδρασης απουσία καταλύτη. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι σταθερές της αντίδρασης που υπολογίστηκαν για τις θερμικές αντιδράσεις και στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 6-2) γίνεται σύγκριση των θεωρητικά υπολογιζόμενων τιμών μάζας των ελεύθερων λιπαρών οξέων στα αντιδρών μίγμα με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές για όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος από 90 - 120 °C με μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 2,89 : 1 molmol<sup>-1</sup> απουσία καταλύτη.

Πίνακας 6-1 Σταθερές του ρυθμού αντίδρασης για την αντίδραση της θερμικής εστεροποίησης

Θερμοκρασία	$k_{FFAs}$	$k_{-FFAs}$	F
°C	$g^2 \times mol^{-2} \times min^{-1}$		
90	90,40	173,47	0,0063
100	141,20	163,46	0,0172
110	191,80	172,94	0,0141
120	237,50	198,01	0,1694



Διάγραμμα 6-2. Διάγραμμα υπολογιζόμενων από το μοντέλο mol FFAs στο αντιδρών μίγμα σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές για πειράματα θερμικής εστεροποίησης στους 90 - 120 °C.

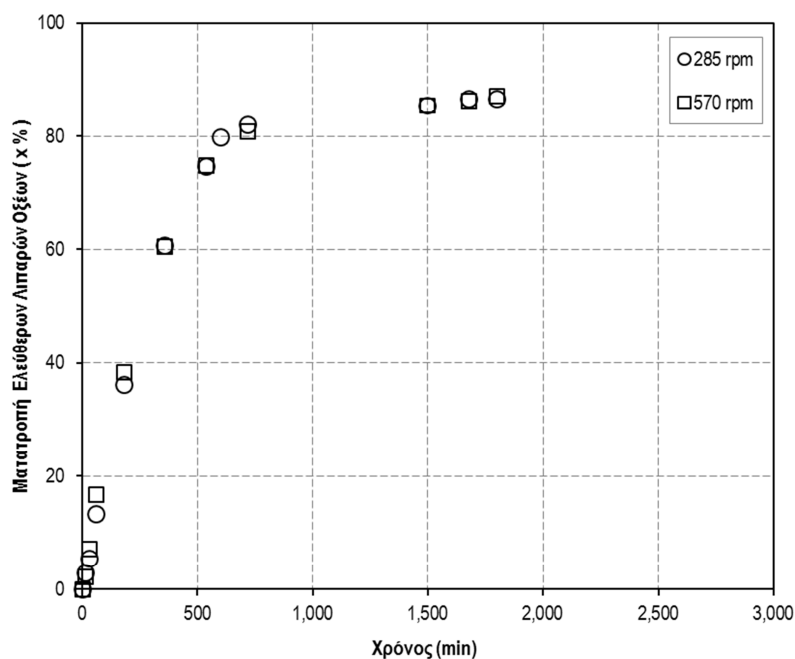


Διάγραμμα 6-3. Εξέλιξη της αντίδρασης καταλυτικής εστεροποίησης ελεύθερων λιπαρών οξέων σε έλαιο υψηλής οξύτητας (38,1 % κ.β.). Μοριακή αναλογία μεθανόλης / FFA ίση με 2,98 / 1 molmol<sup>-1</sup>. Θερμοκρασία αντίδρασης: 90 και 110 °C.

## 6.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

### 6.2.1 Επίδραση του ρυθμού ανάδευσης

Για την διερεύνηση ύπαρξης φαινομένων μεταφοράς στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, πραγματοποιήθηκαν αρχικά πειράματα διερεύνησης σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης διατηρώντας τις υπόλοιπες συνθήκες αντίδρασης σταθερές. Η θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων ήταν οι 110 °C ενώ η μοριακή αναλογία μεθανόλης ελεύθερων λιπαρών οξέων που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίση με 6,6 : 1 molmol<sup>-1</sup>. Η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίση με το 2% κ.β. της συνολικής ελαιούχας μάζας. Τα αποτελέσματα σε μορφή μετατροπής FFAs με το χρόνο παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 6-4).



Διάγραμμα 6-4. Σύγκριση μετατροπών ελεύθερων λιπαρών οξέων στους 110 °C σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης του μίγματος.

Από τα σημεία του παραπάνω διαγράμματος παρατηρούμε ότι ενώ η ταχύτητα ανάδευσης διπλασιάζεται, ο ρυθμός και η μετατροπή της αντίδρασης παραμένουν σταθερά. Επομένως το αντιδρών σύστημα (μεθανόλη, ελεύθερα λιπαρά οξέα και καταλύτης) δεν επηρεάζεται από την ανάδευση και επομένως στο σύστημα δεν υπάρχουν φαινόμενα μεταφοράς.

### 6.2.2 Μελέτη ύπαρξης φαινομένων μεταφοράς στο εσωτερικό του καταλύτη

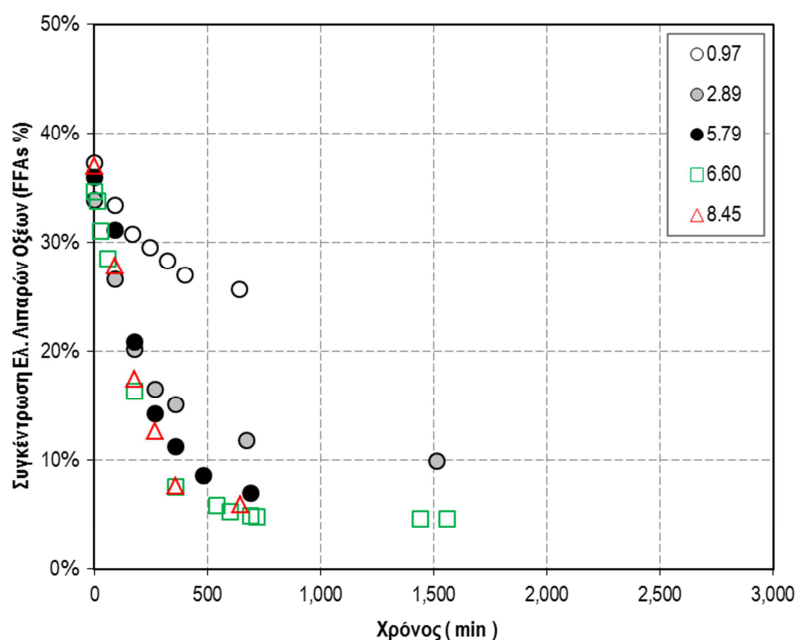
Για τη διερεύνηση ύπαρξης φαινομένων μεταφοράς στο εσωτερικό του καταλύτη, πραγματοποιήθηκαν πειράματα διερεύνησης με τη χρήση σφαιριδίων καταλύτη αλλά και σκόνης καταλύτη η οποία προήλθε από τη θράση των σωματιδίων. Η θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων ήταν οι 120 °C η μοριακή αναλογία μεθανόλης ελεύθερων λιπαρών οξέων που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίση με 2,86 : 1 molmol<sup>-1</sup>. Η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίση με 8 g. Η χρήση καταλύτη σε σκόνη άρα και η αύξηση της καταλυτικής επιφάνειας δεν επηρέασε τον ρυθμό της αντίδρασης παρατήρηση η οποία μας αποκαλύπτει ότι το πορώδες του καταλύτη είναι τέτοιο ώστε δεν παρεμποδίζεται η εισχώρηση των μορίων σε αυτό για να αντιδράσουν.

Η συγκεκριμένη πειραματική παρατήρηση είναι σύμφωνη και με τα χαρακτηριστικά του καταλύτη ο οποίος έχει μέση διάμετρο πόρων τα 400 - 500 Å και το μήκος του μορίου του ελαϊκού οξέος

υπολογίζεται στα 20 - 22 A. Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν και οι (Tesser, et al., 2005) στην μελέτη της καταλυτικής αντίδρασης εστεροποίησης ελαϊκού οξέως στους 85 °C υπό την παρουσία καταλυτικής ρητίνης Relite CFS σε σωματίδια και σε σκόνη.

### 6.2.3 Μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου

Όπως αναφέρθηκε και στα πειράματα θερμικής μετεστεροποίησης και εστεροποίησης σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρήθηκαν προβλήματα σχηματισμού διφασικού μίγματος (δημιουργία στοιβάδας αδιάλυτης μεθανόλης). Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα αναμένουμε μεγαλύτερη διαλυτότητα της μεθανόλης στα λιπαρά οξέα λόγω της ύπαρξης του υδροξυλίου στο μόριο που ενισχύει τη διαλυτότητα λόγω της ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου. Για τη μελέτη της διαλυτότητας πραγματοποιήθηκαν πειράματα εστεροποίησης στους 120 °C με διαφορετικές μοριακές αναλογίες μεθανόλης ελεύθερων λιπαρών οξέων. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν τέσσερα (4) πειράματα με μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 0,97 - 2,89 - 5,79 - 6,60 και 8,45 :1 mol/mol<sup>-1</sup>. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων.



Διάγραμμα 6-5. Σύγκριση μεταβολής της συγκέντρωσης ελεύθερων λιπαρών οξέων με το χρόνο στους 120 °C με διαφορετικές συγκεντρώσεις μεθανόλης (0,97 - 2,89 - 5,79 - 6,60 και 8,45 :1 mol/mol<sup>-1</sup>)

Από τα αποτελέσματα του διαγράμματος (Διάγραμμα 6-5) παρατηρούμε ότι μέχρι και τη συγκέντρωση του 6,6 :1 mol/mol<sup>-1</sup> έχουμε μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης με τη διαφορετική μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου. Στην περίπτωση του 8,45:1 παρατηρούμε ίδιους ρυθμούς με το 6,6:1 πράγμα που υποδεικνύει ότι στο συγκεκριμένο πείραμα υπάρχει στοιβάδα αδιάλυτης μεθανόλης άρα και ύπαρξη διφασικού μίγματος. Η ύπαρξη διφασικού μίγματος μας ωθεί στην περαιτέρω μελέτη της διαλυτότητας της μεθανόλης στο αντιδρών σύστημα.

### 6.2.4 Εκτίμηση της διαλυτότητας της μεθανόλης - προσδιορισμός συντελεστών Henry

Σκοπός του υπολογισμού είναι η εύρεση της ποσότητας της μεθανόλης που βρίσκεται στην αέρια και στην υγρή φάση μέσω της γνωστής συνολικής ποσότητας μεθανόλης και της μανομετρικής ένδειξης του αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στην αρχή των πειραμάτων, θεωρώντας ότι δεν έχει ξεκινήσει η αντίδραση εστεροποίησης και δεν υπάρχουν άλλα

συστατικά στην αέρια φάση (όπως είναι το νερό που παράγεται κατά τη διάρκεια της εστεροποίησης) εκτός της μεθανόλης. Έτσι, θεωρείται ότι το λάδι δεν περιέχει πτητικά συστατικά, και επιπλέον θεωρώντας ότι η μεθανόλη συμπεριφέρεται σχεδόν ιδανικά στην αέρια φάση (ισχύει δηλαδή ο νόμος των τελείων αερίων με έναν συντελεστή συμπίεστότητας). Για την μεθανόλη επομένως ισχύει η ακόλουθη καταστατική εξίσωση :

$$P(t) \times V_G = z \times n \times R \times T$$

Οπότε, τελικά, η ποσότητα της μεθανόλης (σε g CH<sub>3</sub>OH / g λαδιού) που διαλύεται στο λάδι υπολογίζεται με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$C_{CH_3OH} = \frac{\left( n_{CH_3OH}^{t=0} - \frac{P \times V_G}{z \times R \times T} \right) \times MW_{CH_3OH}}{m_{oil}}$$

Όπου,

$V_G = V_R - V_L$ , ο όγκος της αέριας φάσης σε m<sup>3</sup>

$V_L = V_{oil} + V_{MeOH,L}$ , ο όγκος της υγρής φάσης m<sup>3</sup>

$V_R$ , ο συνολικός όγκος του αντιδραστήρα σε m<sup>3</sup>

$V_{oil} = m_{oil} / \rho_{oil}$ , ο όγκος της ελαιώδους φάσης σε m<sup>3</sup>

$V_{MeOH,L}$ , ο όγκος της διαλυμένης μεθανόλης σε m<sup>3</sup>

$m_{oil}$ , η μάζα του λαδιού σε g

$z$ , ο συντελεστής συμπίεστότητας

$R$ , η σταθερά των αερίων 8,314 J x (mol x K)

$T$ , η θερμοκρασία του αντιδραστήρα σε K

$P = P_{MeOH}$ , η πίεση του αντιδραστήρα σε Pa

$n_{CH_3OH}^{t=0}$ , τα αρχικά mol της μεθανόλης που προστέθηκαν στον αντιδραστήρα

Επίσης, ο συντελεστής Henry υπολογίζεται σύμφωνα με την εξής σχέση:

$$H_{CH_3OH,OIL} = \frac{P_{CH_3OH}}{C_{CH_3OH}}$$

Για τα πειράματα εστεροποίησης που πραγματοποιήθηκαν, τα αποτελέσματα των παραπάνω υπολογισμών παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 6-2. Συντελεστές Henry για το σύστημα μεθανόλης - όξινου ελαίου

T (°C)	P (bar)	m <sub>oil</sub> (g)	m <sub>CH<sub>3</sub>OH,0</sub> (g)	N <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> /N <sub>FFAs</sub>	m <sub>CH<sub>3</sub>OH,sol</sub> (g)	C <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> (g <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> /g <sub>oil</sub> )	H (bar/C <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> )
90	1,9	200	25,00	2,89	24,5	0,122	16
100	2,6	200	25,00	2,89	24,3	0,122	21
110	3,5	200	25,00	2,89	24,1	0,120	29
120	4,1	200	25,00	2,89	24,0	0,220	34
120	1,6	200	8,35	0,97	7,9	0,040	40
120	5,4	200	50,00	5,79	48,8	0,244	22
120	6,5	200	73,00	8,45	71,7	0,358	18
90	3,0	200	57,00	6,60	56,3	0,287	10
100	4,0	200	57,00	6,60	56,1	0,280	14
110	5,1	200	57,00	6,60	55,9	0,279	18
120	6,2	200	57,00	6,60	55,6	0,278	22

Από ότι βλέπουμε από τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα στη μοριακή αναλογία μεθανόλης FFAs 5,4 :1 και 6,6 :1 στο μίγμα μας είναι διαλυμένη η μέγιστη ποσότητα μεθανόλης. Στην περίπτωση της μοριακής αναλογίας 8,45 : 1 υπάρχει και μεθανόλη αδιάλυτη σε υγρή μορφή.

Από τους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν με την παραπάνω μέθοδο εκτίμησης για τις μοριακές αναλογίες 6,60:1 και 2,89:1, στις οποίες διεξήχθησαν τα περισσότερα πειράματα εστεροποίησης, βρέθηκε ότι στην αέρια φάση βρίσκεται κατά μέσο 1 και 0,75 g μεθανόλης (δηλαδή μεταβολή της μάζας της κατά 1,8 % και 3,2 % αντίστοιχα). Οπότε δεν κρίνεται αναγκαία η τροποποίηση του μοντέλου, έτσι ώστε να λαμβάνει υπόψη του την μεθανόλη που βρίσκεται σε αέρια φάση μιας και η επίδραση βρίσκεται στα όρια του σφάλματος.

#### 6.2.5 Διερεύνηση της χημικής ισορροπίας του συστήματος

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η εστεροποίηση είναι αμφίδρομη αντίδραση. Καθοριστικός παράγοντας στην μελέτη και μοντελοποίηση της αντίδρασης είναι ο υπολογισμός των σημείων χημικής ισορροπίας στο θερμοκρασιακό εύρος που μας ενδιαφέρει. Οι σταθερές χημικής ισορροπίας θα βοηθήσουν στην πιο σωστή μοντελοποίηση του συστήματος.

Για τον υπολογισμό της σταθεράς της χημικής ισορροπίας πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων στο θερμοκρασιακό εύρος από του 90 έως τους 120 °C. Η μοριακή αναλογία μεθανόλης ελεύθερων λιπαρών οξέων ρυθμίστηκε στο 6,6:1 molmol<sup>-1</sup> ενώ για την προώθηση της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκαν καταλύτη (υπερόξινη ρητίνη Purolite) 2% κ.β. ως προς τη συνολική ποσότητα του ελαίου. Ο χρόνος της αντίδρασης διατηρήθηκε σε υψηλά επίπεδα 3.000 min (ή 50 h), έτσι ώστε το σύστημα να φτάσει σε κατάσταση χημικής ισορροπίας.

Η σταθερά της χημικής ισορροπίας ( $K_{eq}$ ) στη συνέχεια μπορεί να υπολογιστεί για κάθε θερμοκρασία από την ακόλουθη εξίσωση, λαμβάνοντας υπόψη τις πειραματικές τιμές της οξύτητας, και αρχικής υγρασίας ελαίου (0,125% κ.β.) και μεθανόλης (0,24% κ.β.) σε συνθήκες χημικής ισορροπίας από τις οποίες μπορούν στη συνέχεια να υπολογιστούν τα mole των ελεύθερων λιπαρών οξέων στις συνθήκες ισορροπίας ( $N_{FFAs(eq)}$ ). Τα αποτελέσματα από τους παραπάνω υπολογισμούς παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

$$K_{eq} = \frac{C_{MEs(eq)} \times C_{H_2O(eq)}}{C_{FFAs(eq)} \times C_{MeOH(eq)}}$$

Πίνακας 6-3. Υπολογιζόμενες τιμές των σταθερών Χημικής Ισορροπίας

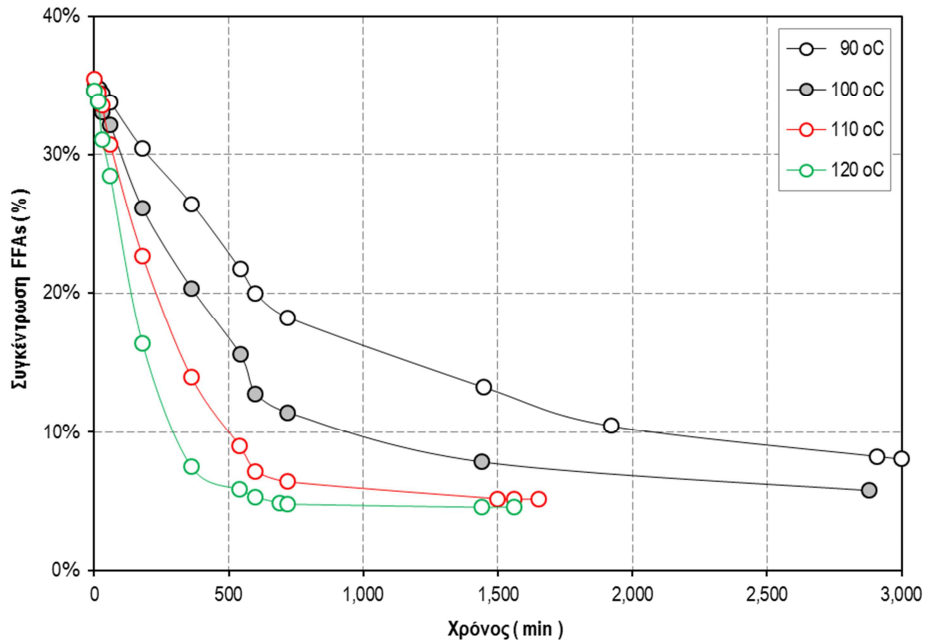
Θερμοκρασία (°C)	Αρχική Οξύτητα (%)	Τελική Οξύτητα (%)	Σταθερά Χ.Ι. $K_{eq}$
120	38,1	4,59	1,1994
110	38,1	4,78	1,1091
100	38,1	5,58	0,8638
90	38,1	7,44	0,5269

Από τις τιμές του παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι η σταθερά της χημικής ισορροπίας αυξάνεται με τη θερμοκρασία της αντίδρασης με αποτέλεσμα την επίτευξη καλύτερων μετατροπών. Η εξέλιξη των πειραμάτων ισορροπίας με το χρόνο παρουσιάζονται συγκριτικά στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 6-6), όπου και γίνεται εύκολα αντιληπτό πως η αντίδραση εστεροποίησης ευνοείται κινητικά αλλά και θερμοδυναμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας.

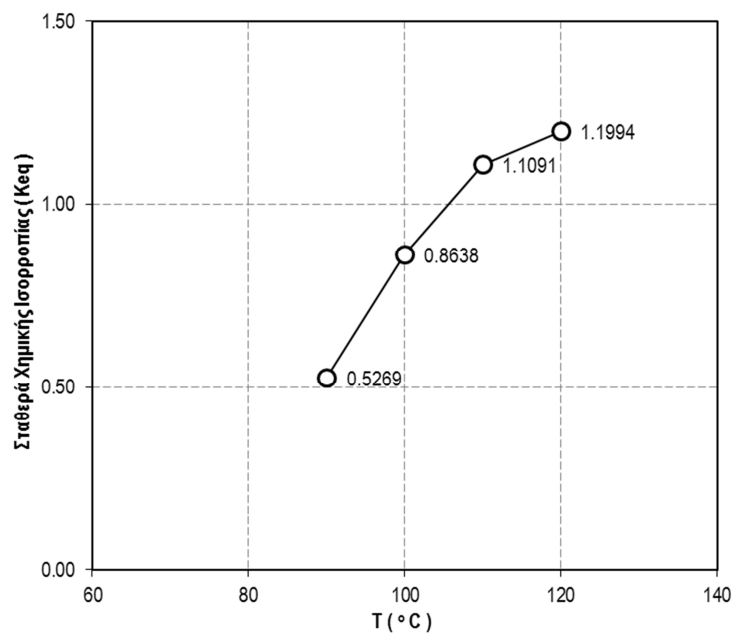
Από τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα (Πίνακας 6-3) παρατηρείται ότι η σταθερά χημικής ισορροπίας αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας. Η εστεροποίηση δηλαδή αποτελεί μια ενδόθερμη αντίδραση ( $\Delta H_r > 0$ ). Καθώς η θερμοκρασία πλησιάζει στους 120 °C, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 6-7, παρατηρείται μια μείωση της αύξησης της σταθεράς ισορροπίας με τη θερμοκρασία. Αυτό πιθανώς

να οφείλεται στο ότι υπάρχει ισορροπία μεταξύ της υγρής και της ατμώδους φάσης του αντιδρώντος συστήματος, η οποία δεν επιτρέπει την περαιτέρω διεξαγωγή της αντίδρασης. Έτσι, για παράδειγμα, εάν το παραγόμενο νερό απομακρύνονταν από το σύστημα, η μετατόπιση της ισορροπίας θα ήταν πιο ραγδαία και η μεταβολή της σταθεράς ισορροπίας πιο εμφανής.

Τέλος σημειώνεται ότι επειδή δεν έχουμε μεταβολή του συνολικού αριθμού μορίων κατά την αντίδραση της εστεροποίησης, η μεταβολή της συνολικής πίεσης του συστήματος ή η προσθήκη αδρανούς αερίου δεν επηρεάζουν την σταθερά ισορροπίας.



Διάγραμμα 6-6. Σύγκριση πορείας καταλυτικής εστεροποίησης σε όξινο έλαιο και για θερμοκρασίες 90, 100, 110, και 120 °C



Διάγραμμα 6-7. Μεταβολή της σταθεράς της χημικής ισορροπίας με τη θερμοκρασία

### 6.2.6 Υπολογισμός σταθερών ρυθμού αντίδρασης

Κατά τη διάρκεια του χρόνου θέρμανσης του αντιδραστήρα, ο οποίος είναι περίπου 15 min, μια ποσότητα των ελεύθερων λιπαρών οξέων αντιδρούν με τη μεθανόλη για την παραγωγή μεθυλεστέρων και νερού. Για την ελαχιστοποίηση του πειραματικού σφάλματος που οφείλεται στο χρόνο θέρμανσης, συλλέγεται από τον αντιδραστήρα δείγμα τη χρονική στιγμή που το αντιδρών μίγμα αγγίζει την επιθυμητή θερμοκρασία και οι έτσι υπολογίζονται οι πραγματικές ποσότητες των FFAs, MEs, MeOH και H<sub>2</sub>O στο αντιδρών μίγμα. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι αρχικές μάζες των αντιδρώντων και οι πραγματικές μάζες, που υπολογίστηκαν από αντιπροσωπευτικό δείγμα, μετά την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας σε πείραμα εστεροποίησης στους 120 °C με μοριακή αναλογία μεθανόλης ελευθέρων λιπαρών οξέων ίσης με 6,6:1 molmol<sup>-1</sup>.

Πίνακας 6-4. Μάζες αντιδρώντων στην έναρξη και μετά την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας

Θερμοκρασία	MeOH	FFAs	MEs	H <sub>2</sub> O	TGs
°C	g				
25	56,86	76,11	0,00	0,39	123,65
120	56,07	69,11	7,34	0,84	123,65

#### 6.2.6.1 Μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου - 6,60 :1

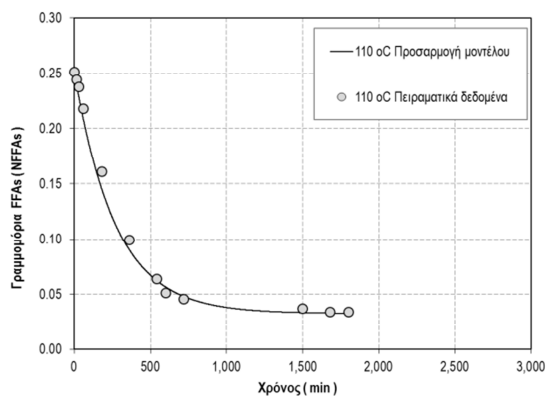
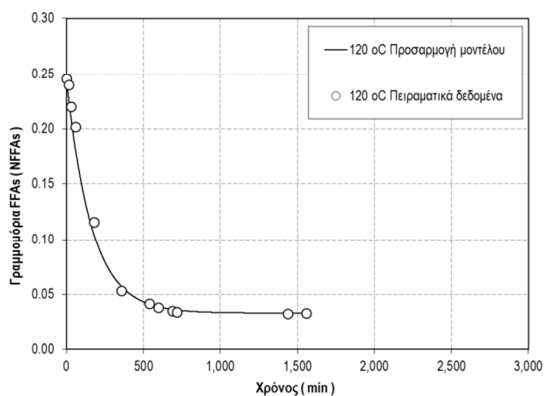
Η επίλυση του μαθηματικού μοντέλου για την αντίδραση της καταλυτικής εστεροποίησης πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας υπόψη την καταλυτική δράση των ελεύθερων λιπαρών οξέων που υπολογίσαμε στην προηγούμενη παράγραφο. Με τον τρόπο αυτό υπολογίζουμε την καθαρή καταλυτική δράση του ετερογενούς καταλύτη. Με την επίλυση του μαθηματικού μοντέλου στο θερμοκρασιακό εύρος των 90 - 120 °C, για τα πειράματα με μοριακή αναλογία 6,6:1 και 2% κ.β. καταλύτη, και ελαχιστοποιώντας την τιμή της εξίσωσης αριστοποίησης, υπολογίστηκαν οι κινητικές παράμετροι για κάθε πειραματική θερμοκρασία. Οι τιμές των κινητικών παραμέτρων καθώς και οι τιμές τις εξίσωσης αριστοποίησης παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 6-5. Τιμές σταθερών ρυθμού αντίδρασης για καταλυτική εστεροποίηση - 6,6 :1 molmol<sup>-1</sup>

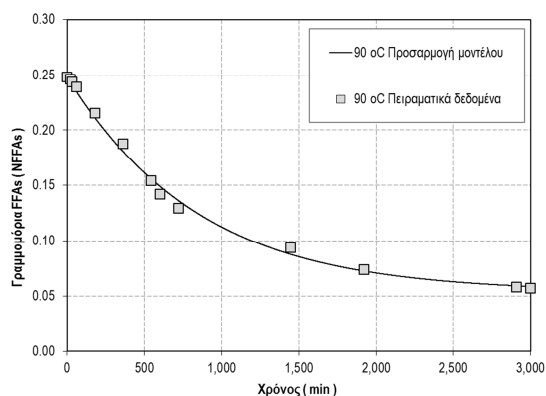
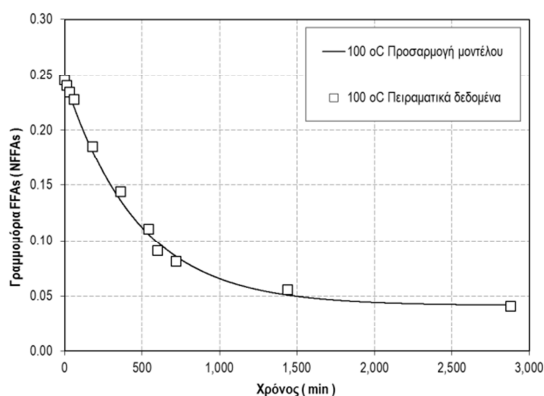
Θερμοκρασία	k <sub>FFAs</sub>	k <sub>-FFAs</sub>	F
°C	g <sup>2</sup> × g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> × mol <sup>-1</sup> × min <sup>-1</sup>		
90	5,22	9,92	0,0141
100	11,36	13,15	0,0249
110	24,36	21,96	0,0456
120	43,36	36,15	0,0391

Η εξέλιξη της αντίδρασης, καθώς και η προσαρμογή του κινητικού μοντέλου στις πειραματικές τιμές παρουσιάζεται στα διαγράμματα που ακολουθούν.



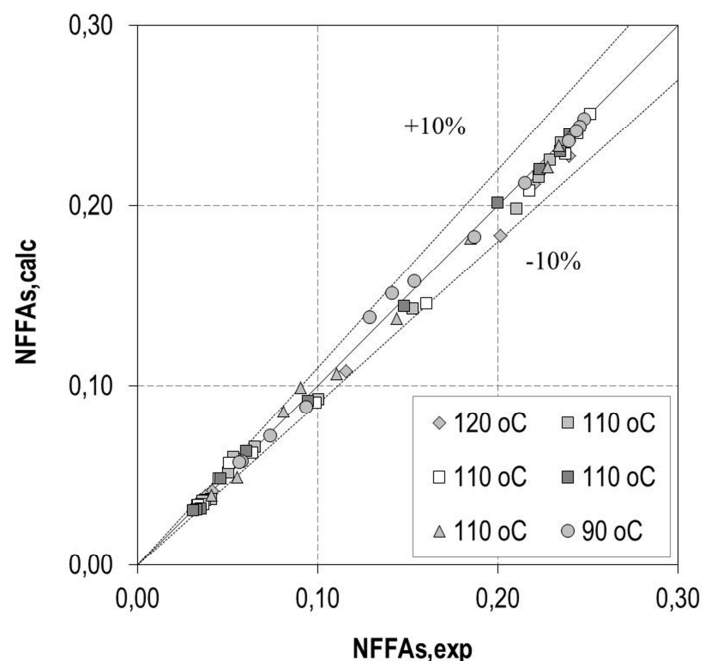


Διάγραμμα 6-8. Εξέλιξη της αντίδρασης καταλυτικής εστεροποίησης ελεύθερων λιπαρών οξέων σε έλαιο υψηλής οξύτητας (38,1 % κ.β.). Μοριακή αναλογία μεθανόλης ως προς τα FFA ίση με 6,6 : 1 molmol<sup>-1</sup>. Θερμοκρασία αντίδρασης: 120 και 110 °C.



Διάγραμμα 6-9. Εξέλιξη της αντίδρασης καταλυτικής εστεροποίησης ελεύθερων λιπαρών οξέων σε έλαιο υψηλής οξύτητας (38,1 % κ.β.). Μοριακή αναλογία μεθανόλης ως προς τα FFA ίση με 6,6 : 1 molmol<sup>-1</sup>. Θερμοκρασία αντίδρασης: 100 και 90 °C

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 6-10) γίνεται σύγκριση των θεωρητικά υπολογιζόμενων τιμών μάζας των ελεύθερων λιπαρών οξέων στα ανθρακωδών μίγματα με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές για όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος από 90 - 120 °C με μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίση με 6,6:1 molmol<sup>-1</sup>.



Διάγραμμα 6-10. Διάγραμμα υπολογιζόμενων από το μοντέλο μαζών FFAs στο αντιδρών μίγμα σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές. Θερμοκρασίες από 90 - 120 °C

Μια πολύ καλή συμφωνία μεταξύ των πειραματικών και των θεωρητικά υπολογιζόμενων τιμών παρατηρείται για όλα τα πειραματικά σημεία. Αυτό σημαίνει ότι το προτεινόμενο τεχνικό κινητικό μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αξιόπιστους υπολογισμούς για το σχεδιασμό σχετικών αντιδραστήρων.

#### 6.2.6.2 Μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου - 2,89:1

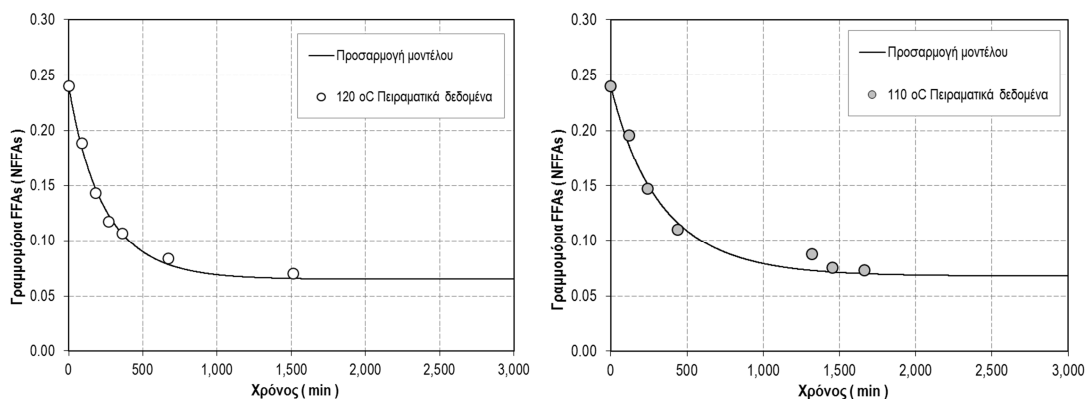
Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε αντίστοιχος υπολογισμός των σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με μικρότερη μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίσης με  $2,89 \text{ mol mol}^{-1}$ . Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι σταθερές του ρυθμού που υπολογίστηκαν από την προσαρμογή του μαθηματικού μοντέλου στα πειραματικά σημεία, στο θερμοκρασιακό εύρος των 90 - 120 °C, κάνοντας χρήση 2% κ.β. καταλύτη λαμβάνοντας υπόψη την καταλυτική επίδραση των λιπαρών οξέων.

Πίνακας 6-6. Τιμές σταθερών ρυθμού αντίδρασης για καταλυτική εστεροποίηση -  $2,89:1 \text{ mol mol}^{-1}$

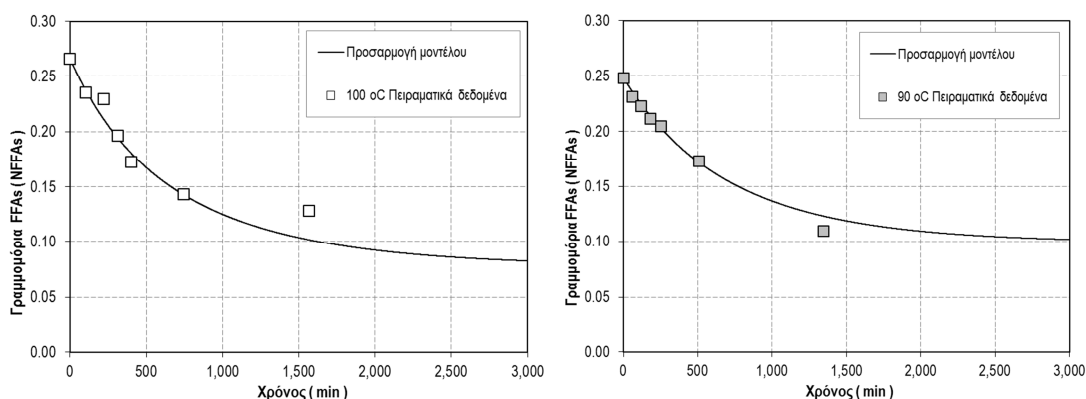
Θερμοκρασία	$k_{\text{FFAs}}$	$k_{-\text{FFAs}}$	F
°C	$\text{g}^2 \times \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \times \text{min}^{-1}$		
90	9,12	17,31	0,0029
100	9,55	11,06	0,0426
110	27,60	24,89	0,0471
120	40,95	34,14	0,0375

Στο συγκεκριμένο σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι και στις δύο σειρές πειραμάτων υπολογίστηκαν παρόμοιοι ρυθμοί αντίδρασης με την περίπτωση της μεγαλύτερης μοριακής αναλογίας 6,6:1. Παρατήρηση που αποδεικνύει ότι στην μοριακή αναλογία 6,6 : 1 το σύστημα δεν είναι κορεσμένο σε

μεθανόλη. Επίσης στη συγκεκριμένη περίπτωση έχουμε πολύ καλή προσαρμογή του μαθηματικού μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα προσαρμογής που ακολουθούν.



Διάγραμμα 6-11. Εξέλιξη της αντίδρασης καταλυτικής εστεροποίησης ελεύθερων λιπαρών οξέων σε έλαιο υψηλής οξύτητας (38,1 % κ.β.). Μοριακή αναλογία μεθανόλης ως προς τα FFA ίση με 2,89 : 1. Θερμοκρασία αντίδρασης: 120 και 110 °C.



Διάγραμμα 6-12. Εξέλιξη της αντίδρασης καταλυτικής εστεροποίησης ελεύθερων λιπαρών οξέων σε έλαιο υψηλής οξύτητας (38,1 % κ.β.). Μοριακή αναλογία μεθανόλης ως προς τα FFA ίση με 2,89 : 1. Θερμοκρασία αντίδρασης: 100 και 90 °C

### 6.2.7 Σύγκριση καταλυτικής επίδρασης ελεύθερων λιπαρών οξέων και καταλύτη

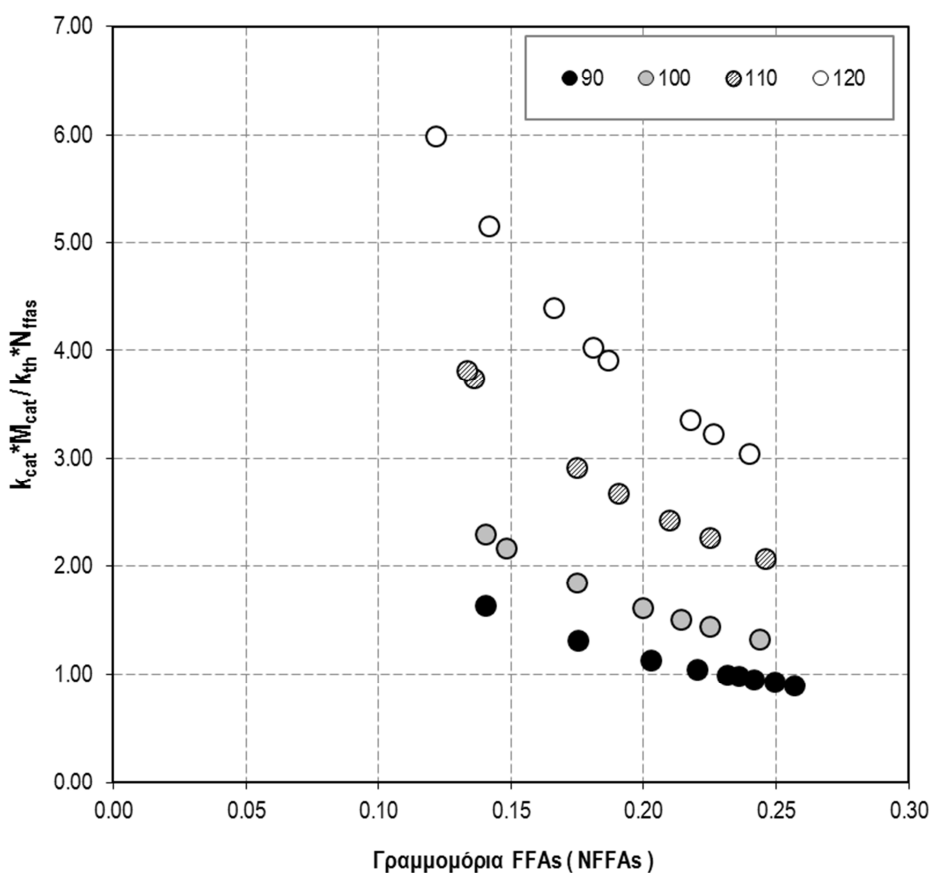
Στο συγκεκριμένο σημείο μπορεί να γίνει σύγκριση της καθαρής καταλυτικής δράσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων και του στερεού καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε Purolite CT-275. Επειδή στην περίπτωση της καταλυτικής εστεροποίησης η μεταβολή της συγκέντρωσης των λιπαρών υπολογίζεται ως το γινόμενο του ρυθμού επί τη μάζα του καταλύτη και στην περίπτωση της ομογενούς κατάλυσης ως γινόμενο της συγκέντρωσης ή των moles των λιπαρών οξέων:

$$\frac{dN_{FFA}}{dt} = -(r_{FFA,cat}) \times m_{cat}$$

$$\frac{dN_{FFA}}{dt} = -(r_{FFA,therm}) C_{FFA} \times M_{mix} = -(r_{FFA,therm}) \frac{N_{FFA}}{M_{mix}} \times M_{mix}$$

για να συγκρίνουμε τις ειδικές ταχύτητες του ρυθμού στις περιπτώσεις καταλυτικής και θερμικής εστεροποίησης θα πολλαπλασιάσουμε τη σταθερά του ρυθμού των καταλυτικών με τη μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήσαμε και της σταθερά της ομογενούς κατάλυσης με τα moles των λιπαρών

οξέων σε κάθε χρονική στιγμή. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το κλάσμα των επιδράσεων καταλυτικής προς θερμική σε συνάρτηση με τη μεταβολή των moles των λιπαρών οξέων στον αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 6-13. Διάγραμμα σύγκρισης ρυθμού καταλυτικής και θερμικής εστεροποίησης.

Από τα σημεία του διαγράμματος παρατηρούμε όσο αυξάνει η θερμοκρασία αυξάνει και η επίδραση της δράσης του καταλύτη σε σχέση με τη θερμική εστεροποίηση. Στους 90 °C παρατηρούμε ότι αρχικά και για μεγάλες συγκεντρώσεις ελεύθερων λιπαρών οξέων λιπαρών η καταλυτική δράση είναι μικρότερη της θερμικής. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις η καταλυτική δράση είναι 1,5 - 6 φορές μεγαλύτερη της αντίστοιχης θερμικής.

### 6.2.8 Υπολογισμός Ενέργειας Ενεργοποίησης

Η εξάρτηση των σταθερών του ρυθμού μιας χημικής αντίδρασης με τη θερμοκρασία περιγράφεται από τον νόμο του Arrhenius, όπως αυτός περιγράφεται στην ακόλουθη εξίσωση.

$$k = A_0 e^{-E_a/RT}$$

Ως επακόλουθο, η ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$  υπολογίζεται από διάγραμμα Arrhenius - Van't Hoff, χρησιμοποιώντας τις υπολογισμένες τιμές των σταθερών της αντίδρασης.

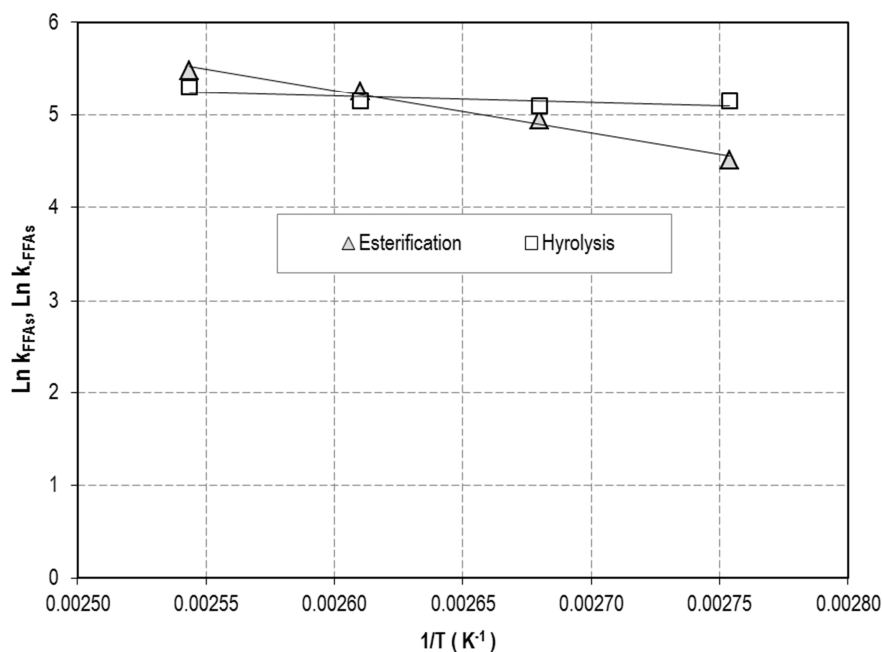
#### 6.2.8.1 Θερμική εστεροποίηση

Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, καθώς και οι προ-εκθετικοί παράγοντες της ευθείας (εστεροποίησης) και αντίστροφης αντίδρασης (υδρόλυσης) που υπολογίστηκαν για τη μη-καταλυτική εστεροποίηση παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 6-8).

Πίνακας 6-7. Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης για θερμική εστεροποίηση και υδρόλυση

Αντίδραση	$E_a$ $\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$	$A$ $\text{g}^2 \times \text{mol}^{-2} \times \text{min}^{-1}$	$R^2$ $\psi$
Εστεροποίηση	38,42	17,287	0,9964
Υδρόλυση	5,91	7,0607	0,5085

Στο Διάγραμμα 6-15 παρουσιάζεται η μεταβολή της σταθεράς της χημικής ισορροπίας και των σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης, με τη θερμοκρασία.



Διάγραμμα 6-14. Διάγραμμα Arrhenius - Van't Hoff της σταθεράς χημικής ισορροπίας και των σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης στο θερμοκρασιακό εύρος από 90 έως 120 °C για τη θερμική εστεροποίηση.

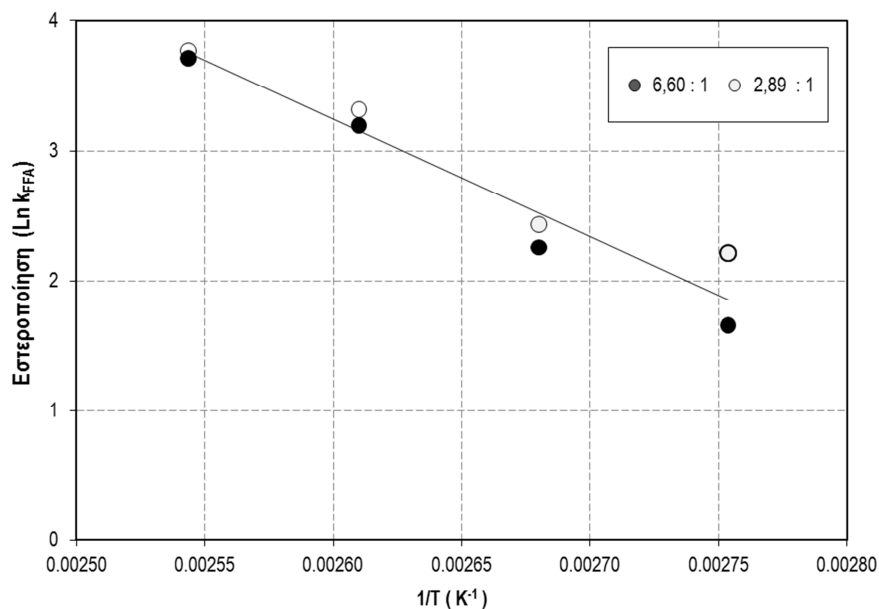
### 6.2.8.2 Καταλυτική εστεροποίηση

Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, καθώς και οι προ-εκθετικοί παράγοντες της ευθείας (εστεροποίησης) και αντίστροφης αντίδρασης (υδρόλυσης) που υπολογίστηκαν από τα παραπάνω καταλυτικά πειράματα με μοριακή αναλογία 6,6 και 2,89 :1 παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

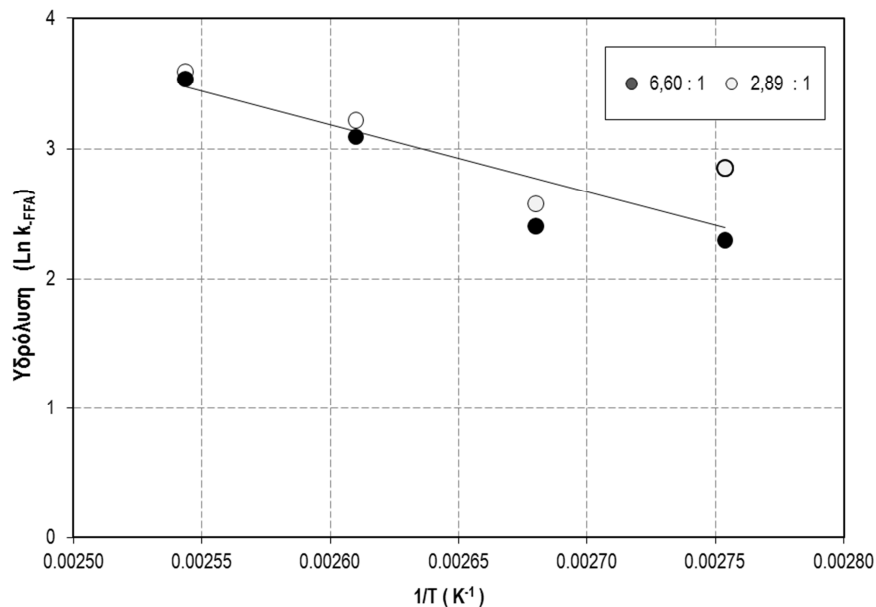
Πίνακας 6-8. Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης για καταλυτική εστεροποίηση και υδρόλυση

Αντίδραση	Ea kJ × mol <sup>-1</sup>	A g <sup>2</sup> × g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> × mol <sup>-1</sup> × min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup> ψ
Εστεροποίηση	75,16	26,745	0,9356
Υδρόλυση	42,65	16.522	0,7548

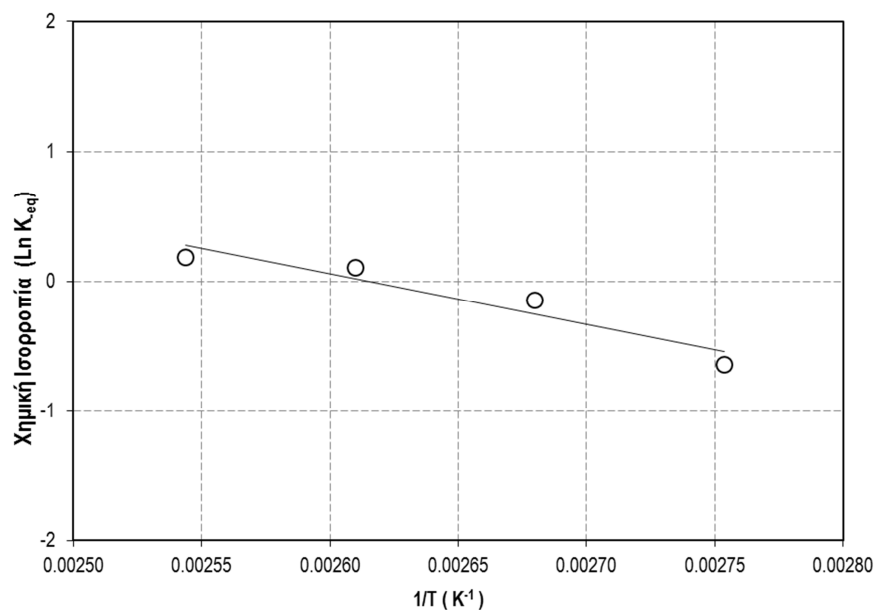
Στο ακόλουθα διαγράμματα παρουσιάζεται η μεταβολή της σταθεράς της χημικής ισορροπίας και των σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης, με τη θερμοκρασία.



Διάγραμμα 6-15. Διάγραμμα Arrhenius - Van't Hoff των σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης της εστεροποίησης στο θερμοκρασιακό εύρος από 90 έως 120 °C



Διάγραμμα 6-16. Διάγραμμα Arrhenius - Van't Hoff των σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης της υδρόλυσης στο θερμοκρασιακό εύρος από 90 έως 120 °C

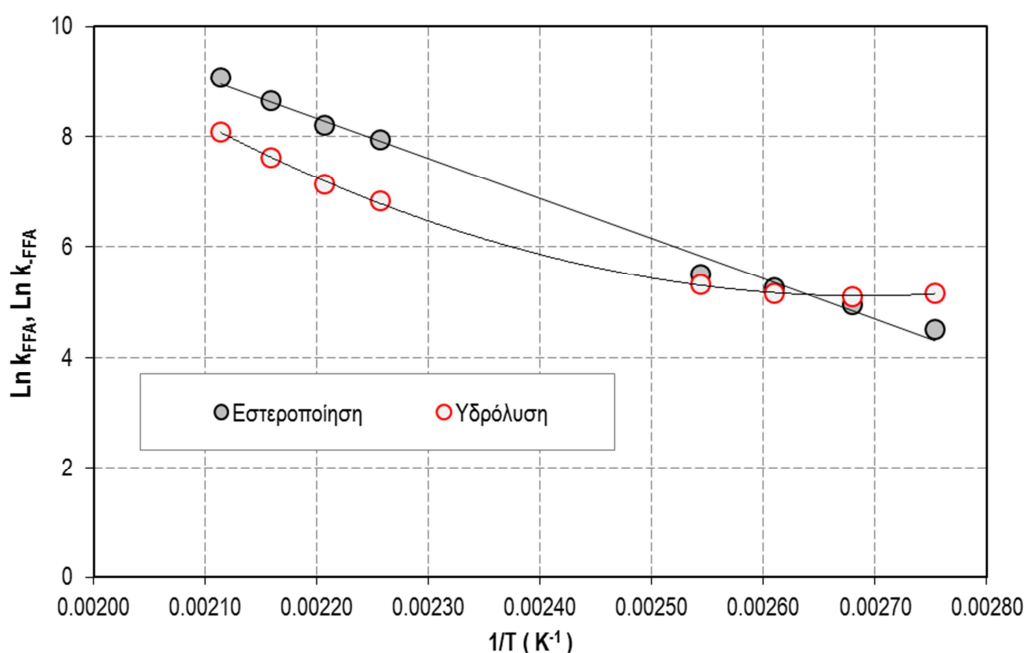


Διάγραμμα 6-17. Διάγραμμα Arrhenius - Van't Hoff των σταθερών της χημικής ισορροπίας της αντίδρασης στο θερμοκρασιακό εύρος από 90 έως 120 °C

### 6.2.8.3 Συσχέτιση με εστεροποίηση σε υψηλή θερμοκρασία

Στο ακόλουθο διάγραμμα γίνεται σύγκριση των σταθερών που υπολογιστήκαν για την αντίδραση της εστεροποίησης και υδρόλυσης στους 170 - 200 °C απουσία καταλύτη. Από τα δεδομένα του ακόλουθου διαγράμματος παρατηρούμε ότι οι θερμοκτικές σταθερές του ρυθμού που υπολογίσαμε είναι σε συμφωνία σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος. Από την άλλη μεριά παρατηρούμε μια αλλαγή στην κλίση της αντίδρασης της υδρόλυσης στην θερμοκρασιακή περιοχή των 100°C. Πιθανότατα λόγω της αλλαγής κατάστασης του νερού σε αυτή τη θερμοκρασία.

Από το συνολικό διάγραμμα υπολογίζουμε ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση της εστεροποίησης ίσης με  $E_{a,90-200} = 67,05 \text{ kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$  και της υδρόλυσης ίσης με  $E_{a,90-200} = 39,39 \text{ kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$  τιμές σύμφωνες με τη βιβλιογραφία.



Διάγραμμα 6-18. Διάγραμμα Arrhenius - Van't Hoff των σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης εστεροποίησης και υδρόλυσης στο θερμοκρασιακό εύρος από 90 έως 200 °C

### 6.2.9 Υπολογισμός ενθαλπίας αντίδρασης

Η ενθαλπία της αντίδρασης  $\Delta H_r$  υπολογίστηκε από τα δεδομένα χημικής ισορροπίας. Στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 90 και 120 °C η ενθαλπία είναι ίση με  $\Delta H_r = 31,30 \text{ kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$  (ή  $\Delta H_r = 7,47 \text{ kcal}\cdot\text{kmol}^{-1}$ ).

Οι (Tesser, et al., 2005) υπολόγισαν χαμηλότερη τιμή  $\Delta H_r = 2,68 \text{ kcal}\cdot\text{kmol}^{-1}$  χρησιμοποιώντας δεδομένα τα οποία συλλέχθηκαν σε χαμηλότερο εύρος θερμοκρασιών από 50 - 100 °C και για σύστημα καθαρού ελαϊκού οξέως (oleic acid) - μεθανόλης σε batchwise - λειτουργία αντιδραστήρα. Οι (Steinigeweg & Gmehling, 2003) υπολόγισαν ακόμη χαμηλότερη τιμή ενθαλπίας αντίδρασης  $\Delta H_r = 0,92 \text{ kcal}\cdot\text{kmol}^{-1}$  για δεδομένα που συλλέχθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος από 36 - 65 °C. Από τη σύγκριση των ανωτέρω τιμών είναι φανερό ότι η επίδραση της θερμοκρασίας στη σταθερά της χημικής ισορροπίας αυξάνει την ενθαλπία της αντίδρασης.



## 6.2.10 Επαλήθευση μαθηματικού μοντέλου

### 6.2.10.1 Σταθερά χημικής ισορροπίας

Για την επαλήθευση της εφαρμογής του προτεινόμενου τεχνικού κινητικού μοντέλου σε περιπτώσεις φυτικών ελαίων με υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα ισορροπίας στους 120 °C με διαφορετικές πρώτες ύλες και μοριακές αναλογίες μεθανόλης ελεύθερων λιπαρών οξέων. Το πρώτο πείραμα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση υποπροϊόντος ραφινερίας με 58 % κ.β. οξύτητας και με μοριακή αναλογία μεθανόλης FFAs ίση με 6:1 mol/mol<sup>-1</sup>. Για το δεύτερο πείραμα, χρησιμοποιήθηκε υποπροϊόν φυτικού ελαίου με οξύτητα 100 % κ.β. και μοριακή αναλογία μεθανόλης FFAs ίση με 3:1 mol/mol<sup>-1</sup>. Και στα δύο πειράματα η μάζα καταλύτης είχε καθοριστεί σε 2 % κ.β. της συνολικής μάζας του ελαίου. Στους πίνακες που ακολουθούν (Πίνακας 6-9 και Πίνακας 6-10), παρατίθενται οι πειραματικές τιμές που μετρήθηκαν στην ισορροπία σε σχέση με τις τιμές που υπολογίστηκαν από τις σταθερές χημικής ισορροπίας που προκύπτουν από τα στοιχεία της παρούσας μελέτης (1<sup>ο</sup> στάδιο της ισορροπίας).

Πίνακας 6-9. Προβλέψεις μοντέλου για την καταλυτική μετατροπή στο σημείο X.I. - AD 58 %

T=120 °C	Πειραματικές τιμές	Εκτίμηση μοντέλου	
$K_{eq} = 1,994$	Οξύτητα (% κ.β.)	Οξύτητα (% κ.β.)	MEs (% κ.β.)
Αρχή	58,00	58,00	0,00
1 <sup>ο</sup> Στάδιο Ισορροπίας	6,13	7,62	51,40
2 <sup>ο</sup> Στάδιο Ισορροπίας	2,23	2,13	57,00
Τέλος αντίδρασης	1,02	0,80	58,36

Για την περαιτέρω μελέτη της πρόβλεψης του κινητικού μοντέλου μας σε μείγματα με τυχαία σύνθεση (FFA, MEs, H<sub>2</sub>O και TGs), μετά 1<sup>ο</sup> στάδιο ισορροπίας, η εναπομένουσα ποσότητα μεθανόλης και το παραγόμενο νερό αφαιρέθηκαν από το μείγμα. Στη συνέχεια, προστέθηκε στο μίγμα (FFAs, MEs και TGs) καθορισμένη ποσότητα μεθανόλης και συνεχίστηκε η αντίδραση της εστεροποίησης μέχρι και την επίτευξη του 2<sup>ου</sup> σταδίου ισορροπίας. Για το πρώτο πείραμα, το συγκεκριμένο βήμα επαναλήφθηκε για άλλη μια φορά, προκειμένου να επιτευχθεί πολύ χαμηλή σε ελεύθερα λιπαρά οξέα συγκέντρωση στο τελικό προϊόν.

Πίνακας 6-10. Προβλέψεις μοντέλου για την καταλυτική μετατροπή στο σημείο X.I. - AD 100 %

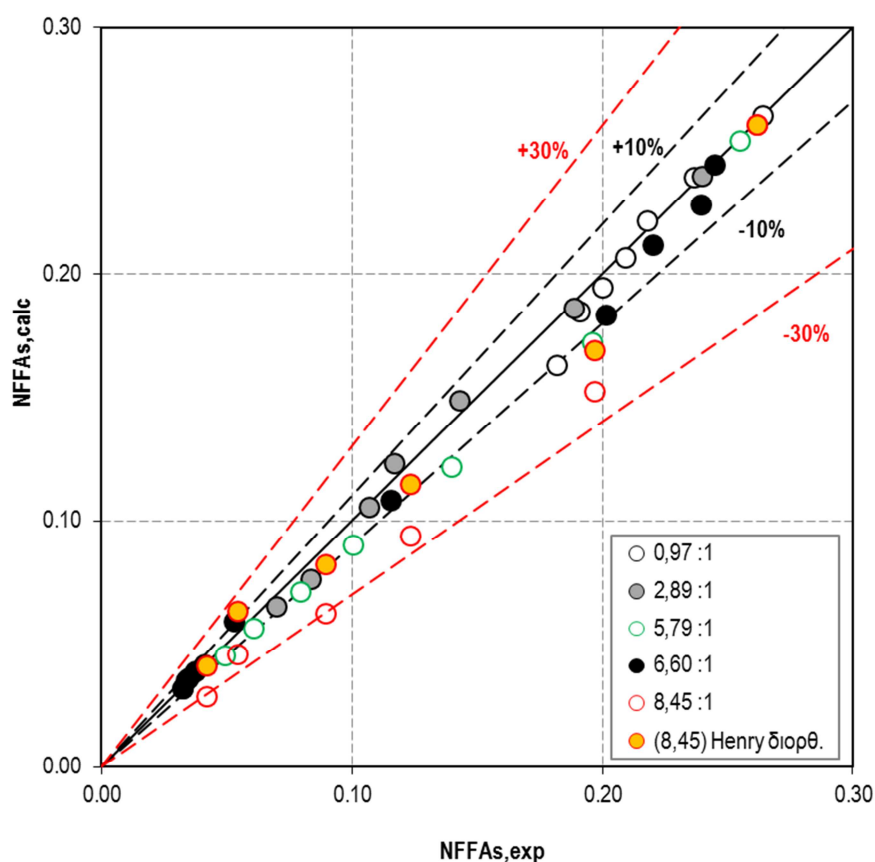
T=120 °C	Πειραματικές τιμές	Εκτίμηση μοντέλου	
$K_{eq} = 1,994$	Οξύτητα (% κ.β.)	Οξύτητα (% κ.β.)	MEs (% κ.β.)
Αρχή	100,00	100,00	0,00
1 <sup>ο</sup> Στάδιο Ισορροπίας	20,94	22,32	77,68
Τέλος αντίδρασης	4,23	4,68	95,32

Στην περίπτωση του δεύτερου πειράματος (Πίνακας 6-10), δεν υπήρχαν στο αντιδρών μείγμα τριγλυκερίδια, αφού η πρώτη ύλη αποτελείται μόνο από ελεύθερα λιπαρά οξέα FFA. Από τη μελέτη των τιμών των πινάκων παρατηρείται μια πολύ καλή συμφωνία μεταξύ των πειραματικών και των θεωρητικά υπολογιζόμενων σημείων, ακόμη και σε πολύ μεγάλες μετατροπές των FFA. Από τα συγκεκριμένα

δεδομένα μπορεί επίσης να συναχθεί ότι η μπορεί να επιτευχθεί αποτελεσματική προ-επεξεργασία των φυτικών ελαίων με πολύ υψηλή περιεκτικότητα τα FFA.

#### 6.2.10.2 Σταθερές ρυθμού αντίδρασης

Για την επαλήθευση της εφαρμογής του προτεινόμενου τεχνικού κινητικού μοντέλου σε περιπτώσεις διαφορετικής μοριακής αναλογίας μεθανόλης ελεύθερων λιπαρών οξέων χρησιμοποιήθηκαν οι σταθερές που υπολογίστηκαν και υπολογίστηκε η θεωρητική εξέλιξη της αντίδρασης. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε σύγκριση των πειραματικών με των υπολογιζόμενων από το κινητικό μοντέλο τιμών της περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (Διάγραμμα 6-19). Οι μοριακές αναλογίες για τις οποίες πραγματοποιήθηκε η επαλήθευση των τιμών του μοντέλου είναι οι 0,97 - 2,89 - 5,79 - 6,60 και 8,45 :1. Σε όλα τα πειράματα η ποσότητα η ποσότητα του καταλύτη διατηρήθηκε στο 2 % κ.β. και η θερμοκρασία στους 120 °C.



Διάγραμμα 6-19. Επαλήθευση του κινητικού μοντέλου συγκρίνοντας πειραματικές και θεωρητικές τιμές που προέκυψαν από τη χρήση των υπολογιζόμενων σταθερών του ρυθμού

Από τα στοιχεία του παραπάνω διαγράμματος παρατηρούμε επίσης πολύ καλές προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου σε σχεδόν όλες τις μοριακές αναλογίες μεθανόλης : FFAs με το σφάλμα να κυμαίνεται κάτω του 10%. Στην περίπτωση της μοριακής αναλογίας 8,45:1 παρατηρούμε υπερεκτίμηση του θεωρητικού μαθηματικού μοντέλου. Το συγκεκριμένο οφείλεται στο γεγονός ότι στην συγκεκριμένη μοριακή αναλογία το σύστημά μας είναι διφασικό όπως αναλύσαμε και σε προηγούμενο κεφάλαιο. Στην προκειμένη περίπτωση το μοντέλο λαμβάνει υπόψη όλη την ποσότητα της μεθανόλης ενώ στην αντίδραση λαμβάνει μέρος μόνο η διαλυμένη με αποτέλεσμα την υπερεκτίμηση από το μοντέλο μας.

Στο συγκεκριμένο σημείο πραγματοποιήθηκε μια βελτίωση της προσομοίωσης του συγκεκριμένου πειράματος λαμβάνοντας υπόψη το συντελεστή Henry που υπολογίστηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Πιο συγκεκριμένα στο μαθηματικό μοντέλο αντί της συνολικής ποσότητας μεθανόλης χρησιμοποιήθηκε τόση μεθανόλη ώστε ο συντελεστής Henry να γίνει ίσος με το συντελεστή που μετρήθηκε στα πειράματα με μοριακή αναλογία 2,89 - 5,79 και 6,60 molmol<sup>-1</sup>. Με τη συγκεκριμένη τροποποίηση στην ποσότητα της μεθανόλης που λαμβάνει μέρος στην αντίδραση βελτιώθηκαν αρκετά η θεωρητική προσέγγιση σε σχέση με την αρχική εκτίμηση, σημείο (8,45) Henry διόρθωση στο Διάγραμμα 6-19.

#### 6.2.11 Σύγκριση αποτελεσμάτων με βιβλιογραφία

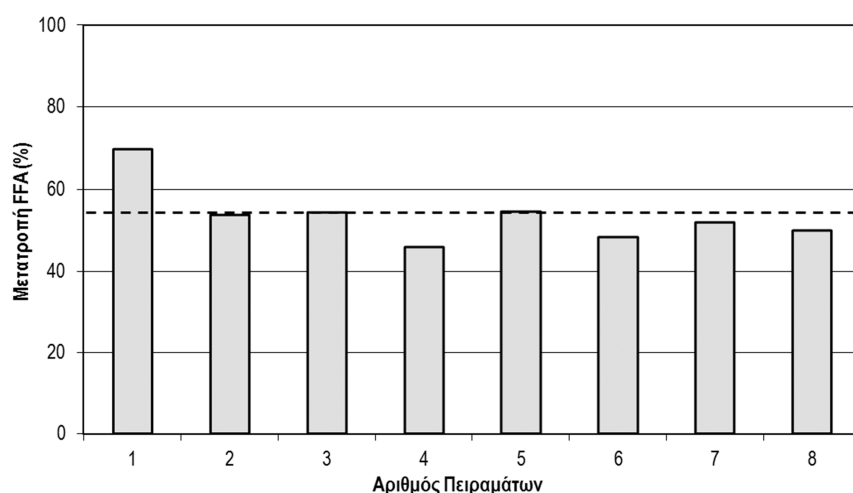
Οι (Tesser, et al., 2010) ανακοίνωσαν για την θερμική εστεροποίηση μίγματος ελαίου οξέος / σογιέλαιου με 50% οξύτητα και μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου ίσης με 8:1, ειδικές στους 100 °C ειδικές ειδική ταχύτητα ίση με 88,98 cm<sup>6</sup>×mol<sup>-2</sup>×min<sup>-1</sup> ή κάνοντας αναγωγή στις δικές μας μονάδες ίση με 67,35 g<sup>2</sup>×mol<sup>-2</sup>×min<sup>-1</sup>, με τη χρήση μονόδρομης αντίδρασης. Η συγκεκριμένη τιμή είναι κατά πολύ μικρότερη της αντίστοιχης που υπολογίστηκε στην παρούσα εργασία λόγω της μονόδρομης αντίδρασης. Για μονόδρομη αντίδραση η τιμή που υπολογίστηκε σ' αυτή την εργασία είναι ίση με 122,12 g<sup>2</sup>×mol<sup>-2</sup>×min<sup>-1</sup>. Επίσης όπως αποδείξαμε η μέγιστη ποσότητα μεθανόλης που διαλύεται στο μίγμα είναι ίση με 6,6:1 molmol<sup>-1</sup> επομένως οι (Tesser, et al., 2010) έκαναν υποεκτίμηση της ειδικής ταχύτητας μιας και δεν λάμβανε μέρος όλη η ποσότητα μεθανόλη στην αντίδραση.

Συγκρίνοντας τις υπολογιζόμενες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης που υπολογίστηκαν από τα δικά μας πειραματικά δεδομένα  $E_a = 75,16 \text{ kJmol}^{-1}$  με τις τιμές, για την εστεροποίηση καθαρού δεκανοϊκού οξέως (decanoic acid) με μεθανόλη που παρουσιάστηκε από τους (Steinigeweg & Gmehling, 2003)  $E_a = 72,23 \text{ kJmol}^{-1}$  με τη χρήση τροποποιημένου LH-HW μοντέλου και  $E_a = 68,71 \text{ kJmol}^{-1}$  με τη χρήση ψευδομογενούς κινητικού μοντέλου, παρατηρούμε ότι οι διαφορές είναι ελάχιστες.

Τέλος η ενέργεια ενεργοποίησης που υπολόγισαν οι (Tesser, et al., 2005) για την καταλυτική εστεροποίηση μίγματος σογιέλαιου ελαϊκού οξέως υπολογίστηκε ίση με  $E_a = 73,11 \text{ kJmol}^{-1}$  και της υδρόλυσης ίσης με  $E_a = 36,70 \text{ kJmol}^{-1}$  για καταλύτη Amberlyst 15 τιμές πολύ κοντά στις τιμές της παρούσας διατριβής.

### 6.2.12 Απενεργοποίηση καταλύτη

Ένας σημαντικός παράγοντας στις καταλυτικές εφαρμογές είναι η σταθερότητα του καταλύτη και η φθορά του με το χρόνο. Η καταλυτική σταθερότητα του καταλύτη ελέγχθηκε με μια σειρά πειραμάτων που έγιναν στους 110 °C με την ίδια πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των κινητικών παραμέτρων και με μοριακή αναλογία μεθανόλης ως προς τα FFAs ίση με 6,6 / 1. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ρυθμίστηκε στο 1 % κ.β. της ποσότητας του ελαίου. Τα αποτελέσματα της μελέτης της καταλυτικής σταθερότητας παρουσιάζονται στο ακόλουθο διάγραμμα. Μετά από την ολοκλήρωση του κάθε πειράματος ο καταλύτης διαχωρίζεται από αντιδρών μίγμα με φιλτράρισμα και στη συνέχεια χρησιμοποιείται για την κατάλυση του επόμενου πειράματος με φρέσκα αντιδρώντα. Ο χρόνος αντίδρασης κάθε πειράματος ρυθμίστηκε στα 720 min (δηλαδή 12 ώρες). Διευκρινίζεται επίσης ότι ο καταλύτης μετά από το διαχωρισμό του δεν πλένονται, απλά αφήνεται μόνο να στραγγίξει.



Διάγραμμα 6-20. Καταλυτική ενεργότητα για 8 επαναλαμβανόμενα πειράματα στους 110 °C.

Όπως παρατηρούμε και από το παραπάνω διάγραμμα, δεν παρατηρείται απενεργοποίηση του καταλύτη μετά την ολοκλήρωση του πρώτου πειράματος. Από τη μελέτη παρατηρείται μια σχεδόν σταθεροποιημένη απόδοση του καταλύτη για τουλάχιστον 5.040 min (ή 84 h) συνεχούς λειτουργίας.

Από τα πειραματικά δεδομένα, που συλλέχτηκαν, και με τη βοήθεια του μαθηματικού μοντέλου, που καταστρώθηκε, μπορεί να μελετηθεί συστηματικότερα η απενεργοποίηση του καταλύτη, υπολογίζοντας τις ειδικές ταχύτητες  $k_{FFAs}$  για κάθε batch και συγκρίνοντας τις τιμές με την αρχική ειδική ταχύτητα που παρουσίασε ο καταλύτης (όταν δηλαδή ο καταλύτης είναι φρέσκος και όχι χρησιμοποιημένος). Δηλαδή μπορεί να οριστεί ένας βαθμός ενεργότητας του καταλύτη η ακόλουθη σχέση:

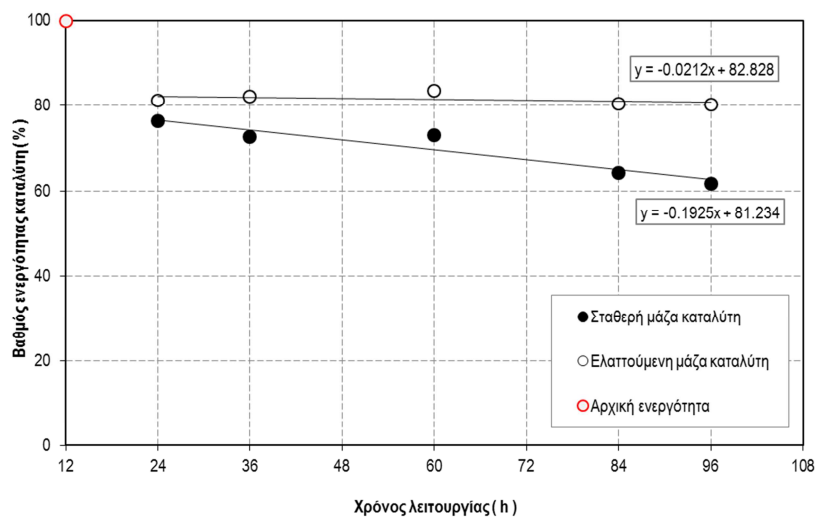
$$\beta(t) = \frac{k_{FFAs(t)}}{k_{FFAs,0}}$$

Τα αποτελέσματα της παραπάνω επεξεργασίας παρουσιάζονται στις δύο πρώτες στήλες του παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6-11). Στο συγκεκριμένο σημείο θα πρέπει να τονιστεί ότι παρατηρήθηκε πως λόγω της ανάδευσης ο καταλύτης θρυμματίζονταν, χάνοντας με αυτόν τον τρόπο σε κάθε batch μια ποσότητα καταλύτη. Συγκεκριμένα, ενώ η σειρά των πειραμάτων αποδραστικοποίησης ξεκίνησε με 1,7 g καταλύτη, στο τέλος (μετά από 8 batch) υπήρχαν μόνο 1,28 g καταλύτη. Έτσι, λοιπόν, κρίθηκε αναγκαία η εύρεση των ειδικών ταχυτήτων, τροφοδοτώντας την μειωμένη ποσότητα του καταλύτη στο

μοντέλο και όχι την αρχική. Με αυτόν το τρόπο, προέκυψαν κάποιοι τροποποιημένοι βαθμοί ενεργότητας, οι τιμές των οποίων δίνονται επίσης στον ακόλουθο πίνακα αλλά και στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 6-21).

Πίνακας 6-11. Βαθμός ενεργότητας καταλύτη

Χρόνος (h)	β% ( $m_{cat} = 1,7g$ )	$m_{cat} = f(\text{batch})$	β% ( $m_{cat} = f(\text{batch})$ )
12	100,0	1,70	100
24	76,4	1,60	81,3
36	72,7	1,49	82,3
60	73,1	1,42	83,5
84	64,4	1,35	80,5
96	61,9	1,32	80,2



Διάγραμμα 6-21. Διάγραμμα βαθμού ενεργότητας καταλύτη (θερμοκρασία αντίδρασης 110 °C) με τον χρόνο

### 6.3 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ - ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΕΜΒΟΛΙΚΗΣ ΡΟΗΣ

Στο συγκεκριμένο μέρος της διατριβής πραγματοποιήθηκε η μελέτη της αντίδρασης της εστεροποίησης σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής. Για την μοντελοποίηση των συγκεκριμένων πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν ορισμένα δεδομένα και αποτελέσματα τα οποία υπολογίστηκαν από τον αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης όπως οι σταθερές χημικής ισορροπίας καθώς επίσης και οι θερμοκοί ρυθμοί της αντίδρασης. Στον αντιδραστήρα εμβολικής ροής πραγματοποιήθηκαν πειράματα στο θερμοκρασιακό εύρος από 70 έως 120 °C με στόχο τον υπολογισμό των κινητικών παραμέτρων και στη συνέχεια τη σύγκρισή τους με αυτές του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης. Επίσης πραγματοποιήθηκε εκτενής παρακολούθηση της σταθερότητας και απενεργοποίησης του καταλύτη για μεγάλο χρονικό διάστημα. Σε όλα τα πειράματα στον αντιδραστήρα εμβολικής ροής η θερμοκρασία διατηρήθηκε σε τέτοια επίπεδα ώστε να επιτευχθούν ικανοποιητικοί ρυθμοί αντίδρασης εστεροποίησης, αλλά και να μην υπερβούμε το όριο αντοχής του καταλύτη ( $T = 145 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Για να διατηρήσουμε τη μεθανόλη διαλυμένη στην υγρή φάση και να αποφύγουμε την εξάτμισή της μόλις έρθει σε επαφή με τα θερμά τοιχώματα του αντιδραστήρα το σύστημά μας πρέπει να βρίσκεται σε τέτοια πίεση ώστε  $P_{\text{MeOH}}^{\text{sat}} < P_{\text{Operation}}$ . Επομένως όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε πίεση από 7,2 - 10,5 bara πίεση μεγαλύτερη από την πίεση κορεσμού της μεθανόλης στην υψηλότερη θερμοκρασία των 120 °C.

#### 6.3.1 Πειραματικά αποτελέσματα

Στη συνέχεια ακολουθεί το σύνολο των πειραματικών αποτελεσμάτων που πραγματοποιήθηκαν για διάφορες παροχές τροφοδοσίας και θερμοκρασίες λειτουργίας. Σε όλα τα πειράματα η μοριακή αναλογία μεθανόλης ελεύθερων λιπαρών οξέων διατηρήθηκε σταθερή στο 10:1 mol/mol<sup>-1</sup>. Αναλυτικότερα στο όξινο ηλιέλαιο πραγματοποιήθηκαν πειράματα στους 100 °C για τις παροχές των 20, 60, 120 και 180 g / h καθώς και πειράματα στους 110 και 120 °C για παροχή πρώτης ύλης 60 g / h. Αντίθετα στο όξινο βαμβακέλαιο πραγματοποιήθηκαν πειράματα στους 70, 80, 90 και 100 °C στις παροχές των 20, 60 και 180 g / h για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης. Τέλος στην περίπτωση του κραμβελαίου μελετήθηκε εκτενέστερα η σταθερότητα του καταλύτη με επαναλαμβανόμενα πειράματα στους 100 °C στις παροχές των 20 και 60 g / h. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα και πριν από κάθε σειρά πειραμάτων σε διαφορετική θερμοκρασία πραγματοποιούνταν πρότυπο πείραμα στους 100 °C και παροχής στα 60 g / h για να υπάρχει σύγκριση της κατάστασης της καταλυτικής μας κλίσης σε σχέση με την αρχική της λειτουργία.

Στον πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα για το όξινο ηλιέλαιο (Πίνακας 6-12), το όξινο βαμβακέλαιο (Πίνακας 6-13) και για το όξινο κραμβέλαιο (Πίνακας 6-14)

παρουσιάζονται αναλυτικά τα πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων.

Πίνακας 6-12. Συγκεντρωτικά πειραματικά αποτελέσματα για όξινο ηλιέλαιο

$\alpha/\alpha$	$T(^{\circ}\text{C})$	$Q(\text{g} \times \text{h}^{-1})$	$C_{\text{in}}(\%)$	$C_{\text{out}}(\%)$	Conv.(%)	P (bar)	Molar Ratio
1	100	120,0	2,90 %	1,34 %	53,8	7,3	10,0
2	100	60,0	2,88 %	0,96 %	66,7	7,7	10,1
3	100	60,0	2,90 %	1,01 %	65,2	7,6	9,7
4	100	20,0	2,90 %	0,69 %	76,2	7,3	10,0
5	100	120,0	2,91 %	1,36 %	53,3	7,9	10,0
6	100	180,0	2,91 %	1,66 %	43,0	7,7	10,0
7	110	60,0	2,91 %	1,02 %	64,9	7,7	10,0
8	110	60,0	2,94 %	1,06 %	63,9	8,0	9,9
9	120	60,0	2,93 %	1,14 %	61,1	8,4	10,0
10	100	60,0	2,94 %	1,25 %	57,5	7,2	10,0

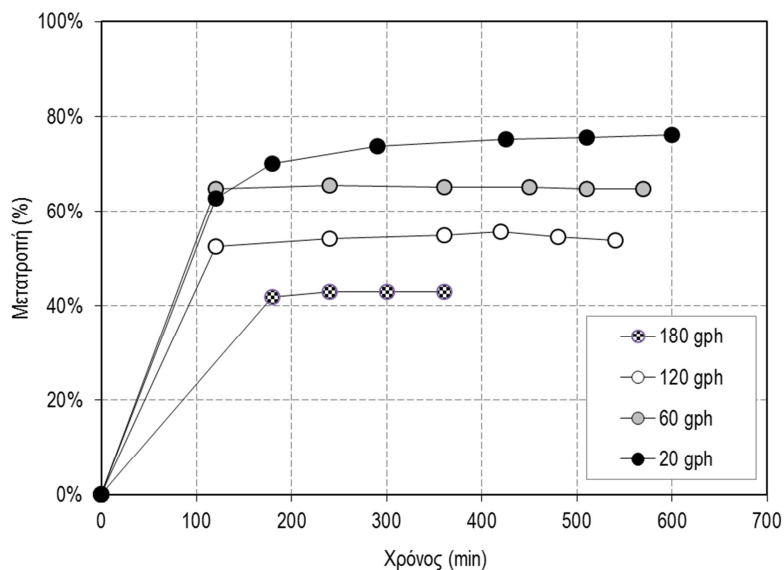
Πίνακας 6-13. Συγκεντρωτικά πειραματικά αποτελέσματα για όξινο βαμβάκελαιο

α/α	T(°C)	Q(g×h <sup>-1</sup> )	C <sub>in</sub> (%)	C <sub>out</sub> (%)	Conv.(%)	P (bar)	Molar Ratio
11	100	60,0	3,03 %	1,32 %	56,4	7,3	9,8
12	100	17,0	3,03 %	0,74 %	75,6	7,6	10,0
13	100	180,0	3,03 %	1,97 %	35,0	7,6	9,9
14	90	58,3	3,03 %	1,55 %	48,8	7,6	9,8
15	90	16,1	3,03 %	0,69 %	77,2	7,4	10,0
16	90	180,0	3,03 %	2,32 %	23,4	7,6	10,0
17	100	60,0	3,03 %	1,43 %	52,8	7,6	10,0
18	80	184,0	3,03 %	2,53 %	16,5	7,8	10,1
19	80	17,4	3,03 %	0,89 %	70,6	7,8	10,0
20	80	61,0	3,03 %	2,06 %	32,0	7,8	10,0
21	100	60,7	3,03 %	1,44 %	52,5	8,3	10,0
22	100	178,9	3,03 %	2,18 %	28,1	9,0	10,1
23	70	59,1	3,03 %	2,38 %	21,5	8,2	10,0
24	70	9,3	3,03 %	0,80 %	73,6	8,7	10,0
25	70	179,0	3,18 %	2,87 %	9,7	10,3	10,0
26	100	60,4	3,18 %	1,60 %	49,7	9,2	10,0

Πίνακας 6-14. Συγκεντρωτικά πειραματικά αποτελέσματα για όξινο κραμβέλαιο

α/α	T(°C)	Q(g×h <sup>-1</sup> )	C <sub>in</sub> (%)	C <sub>out</sub> (%)	Conv.(%)	P (bar)	Molar Ratio
27	100	12,0	3,03 %	1,32 %	56,4	7,3	9,8
28	100	60,0	3,03 %	0,74 %	75,6	7,6	10,0
29	100	60,0	3,03 %	1,97 %	35,0	7,6	9,9
30	100	18,5	3,03 %	1,55 %	48,8	7,6	9,8
31	100	18,5	3,03 %	0,69 %	77,2	7,4	10,0
32	100	18,5	3,03 %	2,32 %	23,4	7,6	10,0
33	100	18,5	3,03 %	1,43 %	52,8	7,6	10,0
34	100	19,3	3,03 %	2,53 %	16,5	7,8	10,1
35	100	60,0	3,03 %	0,89 %	70,6	7,8	10,0
36	100	60,0	3,03 %	2,06 %	32,0	7,8	10,0
37	100	60,0	3,03 %	1,44 %	52,5	8,3	10,0
38	100	180,0	3,03 %	2,18 %	28,1	9,0	10,1

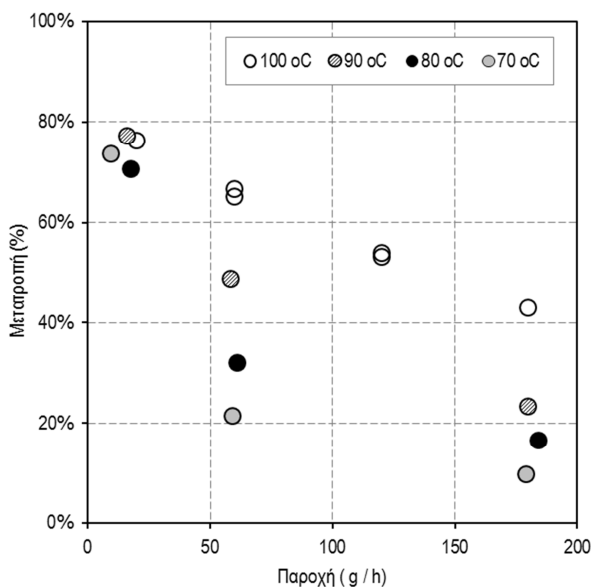
Στους παραπάνω πίνακες παρουσιάζονται κατά αύξουσα σειρά οι πειραματικές μετρήσεις οξύτητα, απόδοση κ.λπ. παράμετροι κάθε πειράματος. Να σημειωθεί ότι όλα τα πειράματα διεξάχθηκαν σε λειτουργία κατωροής (downflow) του αντιδραστήρα. Κάθε πείραμα διαρκούσε τόσο ώστε το σύστημα της διεργασίας να φτάνει σε κατάσταση σταθερής λειτουργίας - steady state operation. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τυπικά παραδείγματα ομαλούς λειτουργίας του αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 6-22. Παραδείγματα επίτευξης συνθηκών ομαλής λειτουργίας steady-state του αντιδραστήρα εστεροποίησης στη θερμοκρασία των 100 °C

### 6.3.2 Μεταβολή της απόδοσης με την παροχή και τη θερμοκρασία

Τα πρώτα πειράματα που διεξάχθηκαν ήταν αυτά στη θερμοκρασία των 100 °C σε πρώτη ύλη ηλιελαίου. Όπως αναμενόταν το σύστημά μας δεν φτάνει σε συνθήκες χημικής ισορροπίας επομένως οι μεγάλες παροχές έχουν ως αποτέλεσμα μικρές αποδόσεις αποτελέσματα τα οποία μας δίνουν τη δυνατότητα υπολογισμού των κινητικών παραμέτρων. Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Διάγραμμα 6-23) παρουσιάζονται η τιμές των αποδόσεων της αντίδρασης εστεροποίησης για τις διάφορες παροχές. Για τις παροχές των 60 και 120 g / h πραγματοποιήθηκαν δύο επαναληπτικά πειράματα τα οποία έδειξαν ελάχιστη διαφορά στην επιτυγχανόμενη απόδοση πράγμα που υποδεικνύει ότι η απενεργοποίηση του καταλύτη στα συγκεκριμένα πειράματα είναι αμελητέα επομένως μπορούμε με σχετική ακρίβεια να υπολογίσουμε την ειδική ταχύτητα της αντίδρασης.



Διάγραμμα 6-23. Επιτυγχανόμενη απόδοση της αντίδρασης εστεροποίησης, στο εύρος των παροχών, για τροφοδοσία ηλιελαίου στις θερμοκρασίες των 70, 80, 90 και 100 °C.



Επίσης σε αντίστοιχα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στους 70, 80 και 90 °C παρατηρήθηκε ότι στις χαμηλές παροχές πιθανόν το σύστημα να βρίσκεται σε κατάσταση χημικής ισορροπίας το οποίο θα απαντηθεί από την επίλυση του κινητικού μοντέλου στον αντιδραστήρα.

### 6.3.3 Υπολογισμός σταθερών ρυθμού αντίδρασης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η εστεροποίηση είναι αμφίδρομη αντίδραση. Καθοριστικός παράγοντας στην μελέτη και μοντελοποίηση της αντίδρασης είναι ο υπολογισμός των σημείων χημικής ισορροπίας στο θερμοκρασιακό εύρος που ενδιαφέρει. Οι σταθερές χημικής ισορροπίας θα βοηθήσουν στην πιο σωστή μοντελοποίηση του συστήματος. Η σταθερά χημικής ισορροπίας εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και δεν επηρεάζεται από το είδος του αντιδραστήρα. Επομένως στα πειράματα με αντιδραστήρα εμβολική ροής χρησιμοποιήθηκαν οι σταθερές της χημικής ισορροπίας που υπολογίστηκαν στον αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης. Επίσης με τη βοήθεια της γραμμικής προεκβολής υπολογίστηκαν οι σταθερές της χημικής ισορροπίας στους 80 και 70 °C στις οποίες θερμοκρασίες δεν υπήρχαν πειραματικά αποτελέσματα.

Πίνακας 6-15. Υπολογιζόμενες τιμές των σταθερών Χημικής Ισορροπίας

Θερμοκρασία (°C)	Σταθερά Χ.Ι. $K_{eq}$	Παρατήρηση
120	1,1994	Πειραματικό σημείο
110	1,1091	Πειραματικό σημείο
100	0,8638	Πειραματικό σημείο
90	0,5269	Πειραματικό σημείο
80	0,4281	Γραμμ. προεκβολή
70	0,3100	Γραμμ. Προεκβολή

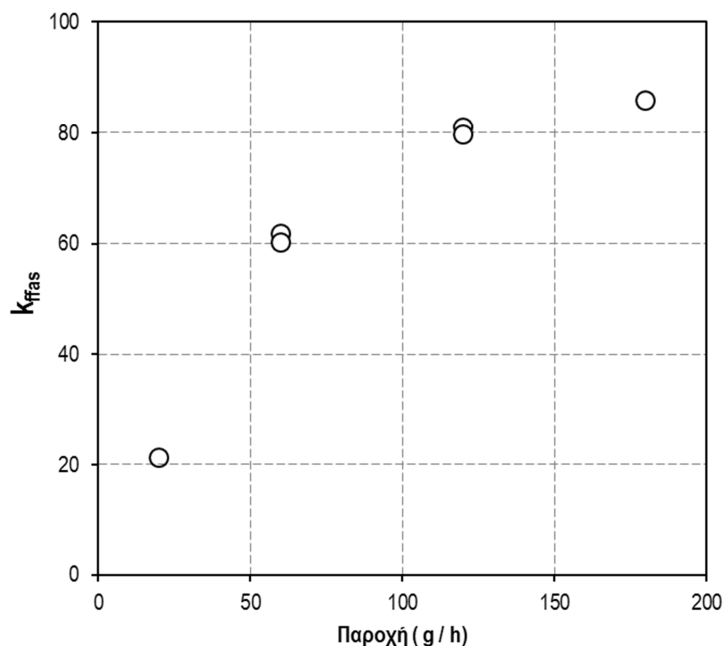
### 6.3.4 Μη καταλυτική - θερμική συνεισφορά στο ρυθμό της αντίδρασης

Όπως παρατηρήσαμε στον αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης υπάρχει σημαντική επίδραση στο ρυθμό της αντίδρασης από τη συγκέντρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων (θερμική αντίδραση). Στην περίπτωση του αντιδραστήρα εμβολικής ροής θεωρούμε αντίστοιχα ότι παράλληλα με την καταλυτική εστεροποίηση πραγματοποιείται και η θερμική εστεροποίηση.

Για τον υπολογισμό της θερμικής επίδρασης στο μοντέλο μας χρησιμοποιήθηκε η ειδική ταχύτητα της αντίδρασης για τα θερμικά πειράματα και ως όγκος αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε ο κενός όγκος του αντιδραστήρα που σχηματίζεται ανάμεσα στο αραιωτικό και στα γυάλινα σφαιρίδια. Από υπολογισμούς το υγρό hold-up στο εσωτερικό του αντιδραστήρα υπολογίστηκε στα 60 mL. Ο συγκεκριμένος όγκος είναι πολύ μικρός επομένως ο χρόνος παραμονής των αντιδρώντων σε αυτόν είναι εξαιρετικά σύντομος (από 20 min στα γρήγορα πειράματα έως 3 h στα αργά) με αποτέλεσμα στον αντιδραστήρα εμβολικής ροής να θεωρείται αμελητέα η θερμική συνεισφορά σε σχέση με την καταλυτική. Ενδεικτικά στα 120 g / h ο ρυθμός της καταλυτικής συνεισφοράς στην αρχή του αντιδραστήρα είναι ίσος με  $3,66 \times 10^{-6}$  και ο αντίστοιχος θερμικός ίσος με  $1,97 \times 10^{-9}$ , ή μη λαμβάνοντας υπόψη τη θερμική συνεισφορά η ειδική ταχύτητα της καταλυτικής μετατροπής από 81,07 αυξάνει στα 81,1  $\text{g}^2 \times \text{min}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \times \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Στην περαιτέρω μελέτη της αντίδρασης η θερμική συνεισφορά λήφθηκε υπόψη αν και είναι σχετικά μικρή σε σχέση με την καταλυτική.

### 6.3.5 Υπολογισμός ειδικών ταχυτήτων της αντίδρασης

Αρχικά πραγματοποιήθηκε επίλυση του ισοζυγίου μάζας στους 100 °C υπολογίζοντας τις ειδικές ταχύτητες της αντίδρασης λαμβάνοντας υπόψη τη σταθερά της χημικής ισορροπίας. Τα αποτελέσματα της επίλυσης των ισοζυγίων μάζας ( $k_{\text{FFAs}}$  και  $k_{-\text{FFAs}}$ ) για τα 6 αρχικά πειράματα παρουσιάζονται στον στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Διάγραμμα 6-24. Υπολογισμός ειδικής ταχύτητας της αντίδρασης στους 100 °C σε διαφορετικές παροχές

Όπως παρατηρούμε και από τα σημεία του παραπάνω διαγράμματος παρατηρούμε μια μεταβολή της σταθεράς του ρυθμού της αντίδρασης με την παροχή. Σε μεγάλες παροχές παρατηρούμε υψηλές ειδικές ταχύτητες της αντίδρασης και σε μικρές παροχές μικρές. Το συγκεκριμένο φαινόμενο δεν οφείλεται στην επίτευξη χημικής ισορροπίας στα 20 g / h ή και στα 60 g / h. Στον πίνακα που ακολουθεί γίνεται υπολογισμός του λόγου των συγκεντρώσεων εξόδου από τον αντιδραστήρα και σύγκριση με τη σταθερά χημικής ισορροπίας που έχει υπολογιστεί από τον αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξη.

Πίνακας 6-16. Υπολογιζόμενες τιμές των σταθερών Χημικής Ισορροπίας

α/α	Παροχή	Αρχική οξύτητα	Τελική οξύτητα	$F_{\text{MEs}} \times F_{\text{H}_2\text{O}} / F_{\text{FFAs}} \times F_{\text{MeOH}}$
	g/h	(%)	(%)	$K_{\text{eq}}^{100} = 0,8638$
6	120.0	2.912	1,34	0,09999
7	60.0	2.912	0,96	0,20377
8	60.0	2.912	1,01	0,19046
9	20.0	2.912	0,69	0,35779
10	120.0	2.912	1,36	0,09633
11	180.0	2.912	1,66	0,05478

Από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι ο λόγος των συγκεντρώσεων εξόδου στα 20 g/h είναι 0,3578 αρκετά μακριά από το σημείο χημικής ισορροπίας επομένως στη συγκεκριμένη παροχή το σύστημα μας δεν έχει αγγίξει την πλήρη μετατροπή. Σε περίπτωση που το σύστημά μας ήταν σε ισορροπία η τελική οξύτητα θα έπρεπε να είναι ίση με 0,37 % αντί του 0,69 % που έχουμε μετρήσει, τιμή αρκετά μακριά από την ακρίβεια της χημικής ανάλυσης των δειγμάτων μας.

#### 6.3.5.1 Σύγκριση με βιβλιογραφία

Το συγκεκριμένο φαινόμενο πιθανόν να οφείλεται σε φαινόμενα μεταφοράς στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Ύστερα από σχετική αναζήτησή μας στη βιβλιογραφία παρατηρήσαμε ότι το ίδιο

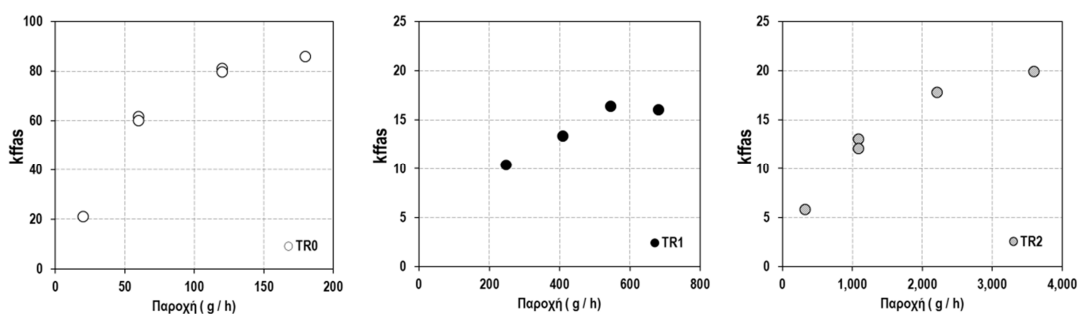
φαινόμενο παρατηρήθηκε και από τους (Santacesaria, et al., 2007) οι οποίοι δούλεψαν σε παρόμοιο αντιδραστήρα με αυτόν της παρούσας διατριβής. Αναλυτικότερα οι προαναφερθέντες μελέτησαν την αντίδραση της καταλυτικής εστεροποίησης όξινου ελαίου (41 - 51 % οξύτητας) σε αυλωτό αντιδραστήρα με τη χρήση ίδιου τύπου καταλυτικής ρητίνης Relite CFS. Στον πίνακα που ακολουθεί γίνεται μια σύγκριση των χαρακτηριστικών λειτουργίας του αντιδραστήρα της παρούσας διατριβής (TR0) σε σχέση με τους αντίστοιχους της βιβλιογραφίας (TR1 και TR2).

Πίνακας 6-17. Σύγκριση καταλυτικής κλίνης της παρούσας διατριβής με τη βιβλιογραφία (Santacesaria, et al., 2007)

	Παρούσα μελέτη	Santacesaria	Santacesaria
Κωδικός Αντιδραστήρα	TR0	TR1	TR2
Καταλύτης	Purolite CT-275	Relite CFS	Relite CFS
Οξύτητα καταλύτη	5,2 meq H+ / g	3,6 meq H+ / g	3,6 meq H+ / g
Μέση διάμετρος σωματιδίων	0,77 mm	0,7 mm	0,7 mm
Μήκος κλίνης - L	19,4 cm	18,0 cm	70,0 cm
Διάμετρος κλίνης $D_R$	2,5 cm	1,0 cm	2,5 cm
Αναλογία $L/D_R$	7,76 cm	18,0 cm	28,0 cm
Μάζα καταλύτη	20,0 g	5,0 g	196,0 g
Μάζα αραιωτικού	105,0 g	9,0 g	356,0 g
Παροχές	20 - 180 g / h	130 - 700 g / h	800 - 3.500 g / h
Ελεύθερα Λιπαρά Οξέα εισόδου	2,91 - 3,03 %	51,0 %	41,0 - 47,0 %
Μοριακή αναλογία MeOH : FFAs	10:1	8:1	10:1
Ταχύτητα χώρου (WHSV)	1,0 - 9,0 h <sup>-1</sup>	26,0 - 140,0 h <sup>-1</sup>	4,1 - 17,9 h <sup>-1</sup>

Από τα στοιχεία του Πίνακα 6-17 παρατηρούμε ότι ουσιαστικά έχουμε να συγκρίνουμε αποτελέσματα σε μεγάλο εύρος παροχών από 20 - 3.500 g / h. Επίσης στα παραπάνω καταλυτικά συστήματα χρησιμοποιήθηκε μοριακή αναλογία μεθανόλης ως προς τα λιπαρά οξέα ίση με περίπου 10:1 mol/mol<sup>-1</sup>. Τέλος στο δικό μας σύστημα η πρώτη ύλη έχει εξαιρετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα της τάξης του 3% ενώ οι κλίνες TR1 και TR2 λειτούργησαν με πρώτη ύλη η οποία περιείχε από 41% έως 51% ελεύθερα λιπαρά οξέα.

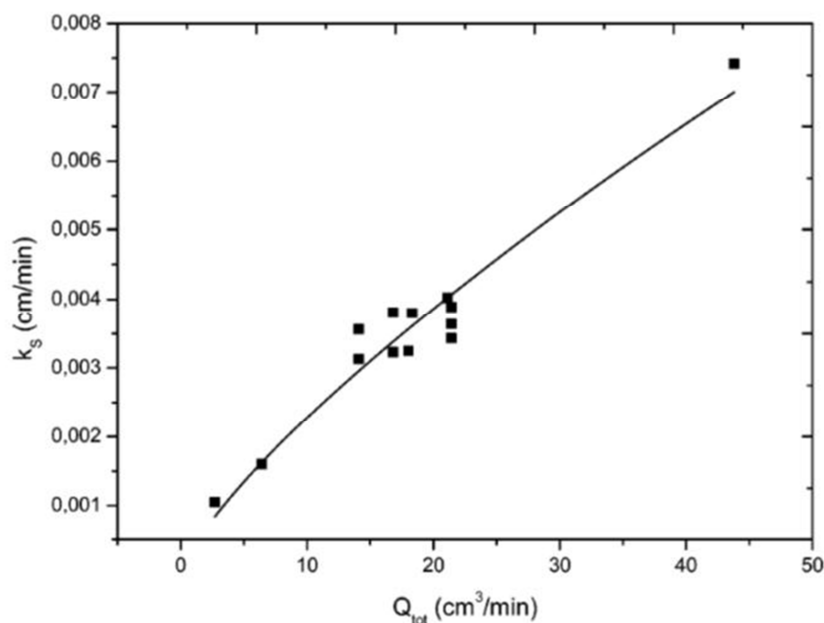
Οι (Santacesaria, et al., 2007) διαπίστωσαν παρόμοια συμπεριφορά στο σύστημα τους με το δικό μας. Με τη χρήση ψευδομογενούς μοντέλου οι ειδικές ταχύτητες της αντίδρασης που υπολόγισαν παρουσίασαν ταυτόσημη συμπεριφορά με το δικά μας. Στο διάγραμμα που ακολουθεί γίνεται μια παρουσίαση των αποτελεσμάτων των TR1 και TR2 σε σύγκριση με τον αντιδραστήρα της παρούσας μελέτης.



Διάγραμμα 6-25. Μεταβολή της ειδικής ταχύτητας της αντίδρασης με την παροχή σε διαφορετικούς αντιδραστήρες TR0 (παρούσα μελέτη), TR1 και TR2 στους 100°C.

Από τη μελέτη των παραπάνω σχημάτων παρατηρούμε ότι η μεταβολή των ειδικών ταχυτήτων της αντίδρασης στους 100°C παρουσιάζει παρόμοια μεταβολή. Ιδίως στους αντιδραστήρες TR0 και TR2 όπου χρησιμοποιείται η ίδια μοριακή αναλογία μεθανόλης : ελαίου η μεταβολή των ειδικών ταχυτήτων είναι όμοια.

Οι (Santacesaria, et al., 2007) απέδωσαν το συγκεκριμένο φαινόμενο σε φαινόμενα μεταφοράς μάζας και υπολόγισαν του αντίστοιχους συντελεστές διάχυσης για τους συγκεκριμένους αντιδραστήρες. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται δημοσιευμένο διάγραμμα του συντελεστή εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας  $k_s$  (cm/min) για τον αντιδραστήρα TR2 με το οποίο τα αποτελέσματα μας παρουσίασαν ταυτόσημη συμπεριφορά.



Διάγραμμα 6-26. Συντελεστής εξωτερικών συντελεστών μεταφοράς μάζας που υπολογίστηκε από τους (Santacesaria, et al., 2007) για τον αντιδραστήρα TR2

Η καταλυτική κλίση της παρούσας μελέτης παρουσιάζει την ίδια μορφή μεταβολών των σταθερών της ταχύτητας σε αντιδραστήρα ίδιας διαμέτρου αλλά με ταχύτητες υγρής τροφοδοσίας που κυμαίνονται από 0,077 - 0,69 cm / min έναντι των 0,53 - 13,75 cm / min της βιβλιογραφίας επομένως δεν είναι αποδεκτό να παρουσιάζονται τα ίδια φαινόμενα μεταφοράς μάζας.

### 6.3.6 Υδρόλυση γλυκεριδίων

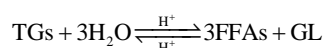
Μελετώντας διεξοδικότερα τα αποτελέσματα των παραπάνω διαγραμμάτων παρατηρούμε ότι σε περιοχές όπου επιτυγχάνονται μεγάλες μετατροπές ελεύθερων λιπαρών οξέων σε εστέρες παρατηρούνται και μικρότερες τιμές της σταθεράς του ρυθμού της αντίδρασης. Στις περιοχές όπου έχουμε μεγάλες μετατροπές στο αντιδρών μίγμα υπάρχουν επίσης και μεγάλες ποσότητες νερού. Επομένως σε περιοχές με υψηλά επίπεδα υγρασίας παρατηρούμε μεγαλύτερη μεταβολή των σταθερών του ρυθμού με την παροχή.

Το συγκεκριμένο φαινόμενο παρατηρείται στους 90, 80 και 70 °C όπου λόγω των χαμηλών μετατροπών της αντίδρασης άρα και τη μικρή παραγωγή νερού η μεταβολή των σταθερών του ρυθμού σε διάφορες παροχές είναι μικρότερη. Αυτό που αλλάζει στο σύστημά μας στις μεγάλες μετατροπές είναι η παραγωγή νερού. Το νερό όπως έχει ήδη αναφερθεί λειτουργεί ανασταλτικά στην αντίδραση της

εστεροποίησης υδρεύοντας τους παραγόμενους εστέρες για την παραγωγή ελεύθερων λιπαρών οξέων, αντίδραση η οποία λαμβάνεται υπόψη με τη χρήση του αμφίδρομου παράγοντα στην κινητική.

Το νερό μπορεί επίσης να υδρολύσει και τα γλυκερίδια του ελαίου. Η υδρόλυση των γλυκεριδίων είναι μια ισχυρά αμφίδρομη αντίδραση η οποία καταλύεται από την παρουσία μικρών ποσοτήτων ανόργανων οξέων, όπως το θειικό οξύ ή ορισμένων οξειδίων μετάλλων, όπως ο ψευδάργυρος και το οξείδιο του μαγνησίου όπως αναφέρθηκε εκτενέστερα και στο θεωρητικό μέρος της διατριβής. Επίσης σύμφωνα με τους (Yow & Liew, 1999) η αντίδραση της υδρόλυσης φοινικέλαιου στους 130 - 160 °C είναι εφικτή υπό την παρουσία όξινης καταλυτικής ρητίνης Purolite CT-165.

Αντίστοιχα στο σύστημά μας χρησιμοποιείται μια ισχυρά όξινη ρητίνη (Σουλφονικού οξέως) σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία. Επομένως, σύμφωνα με τα παραπάνω θεωρούμε ότι στο εσωτερικό του αντιδραστήρα μας και με την παρουσία της καταλυτικής ρητίνης παράλληλα με την εστεροποίηση πραγματοποιείται και διάσπαση τριγλυκεριδίων προς την παραγωγή ελεύθερων λιπαρών οξέων. Η συγκεκριμένη αντίδραση λόγω του υψηλού αμφίδρομου χαρακτήρα της επιταχύνεται προς την παραγωγή των λιπαρών οξέων όταν στο αντιδρών σύστημα υπάρχουν μικρές ποσότητες λιπαρών οξέων και μεγάλες νερού δηλαδή προς το σημείο υψηλών μετατροπών. Επομένως στον αντιδραστήρα μας το παραγόμενο νερό υδρολύει εκτός από τους εστέρες και τα τριγλυκερίδια παράγοντας οξέα και γλυκερίνη σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση.



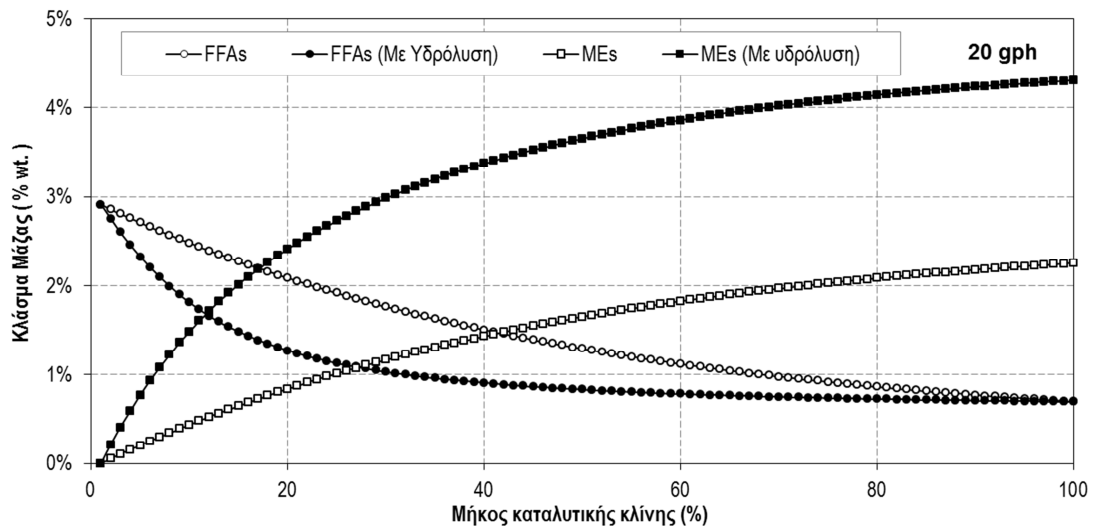
$$\frac{dF_{\text{FFA}}}{dz} = -(-r_{\text{FFA}})_T \times A \times \rho_L - (-r_{\text{FFA}})_{\text{cat}} \times A \times \rho_{\text{cat}} + (-r_{\text{TG}})_{\text{cat}} \times A \times \rho_{\text{cat}}$$

Επιλύοντας στον αντιδραστήρα μας το ισοζύγιο μάζας που λαμβάνει υπόψη του την αντίδραση της διάσπασης των τριγλυκεριδίων, για την πρώτη σειρά πειραματικών δεδομένων παρατηρούμε ότι το μοντέλο μας συγκλίνει σε κοινή λύση για όλα τα πειραματικά σημεία στις παροχές από 20 έως 180 g / h με το σφάλμα πειραματικών μετρήσεων και υπολογιστικών τιμών από το μοντέλο να βρίσκεται κάτω από το 2%. Τα αποτελέσματα της επίλυσης του μοντέλου παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 6-18. Σταθερές ρυθμού, πειραματικές και θεωρητικές τιμές στον αντιδραστήρα T = 100 °C

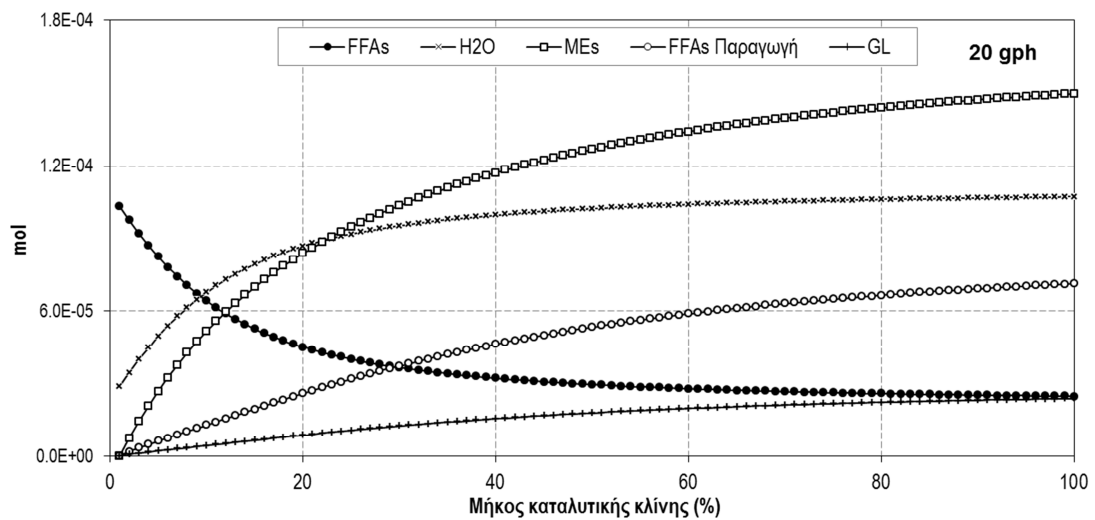
Παροχή	Αρχική οξύτητα	Τελική οξύτητα	Τιμή μοντέλου	$F_{\text{MEs}} \times F_{\text{H}_2\text{O}} / F_{\text{FFAs}} \times F_{\text{MeOH}}$	$k_{\text{FFA}}$	$k_{-\text{FFA}}$	$k_{\text{TG}}$	$k_{-\text{TG}}$
g/h	(%)	(%)	(%)	$K_{\text{eq}}^{100} = 0,8638$	$\text{g}^2 \times \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \times \text{min}^{-1}$			
120.0	2.912	1,34	1,3599	0,13999	123,6	143,1	35,5	6.660,4
60.0	2.912	0,96	0,9685	0,33702				
60.0	2.912	1,01	0,9857	0,33702				
20.0	2.912	0,69	0,6939	0,73939				
120.0	2.912	1,36	1,3595	0,13999				
180.0	2.912	1,66	1,6523	0,07628				

Επίσης στο διάγραμμα που ακολουθεί γίνεται μια σύγκριση της προσομοίωσης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα στην περίπτωση της επίλυσης μόνο της εξίσωσης της εστεροποίησης και στην περίπτωση της παράλληλης επίλυσης της εστεροποίησης και της διάσπασης των τριγλυκεριδίων. Όπως παρατηρούμε και από το διάγραμμα τα ελεύθερα λιπαρά οξέα μειώνονται ενώ παράλληλα μέσω της αντίδρασης διάσπασης των τριγλυκεριδίων αρχίζουν να παράγονται νέα. Με την εξέλιξη της αντίδρασης το σύστημα οδεύει σε χημική ισορροπία.



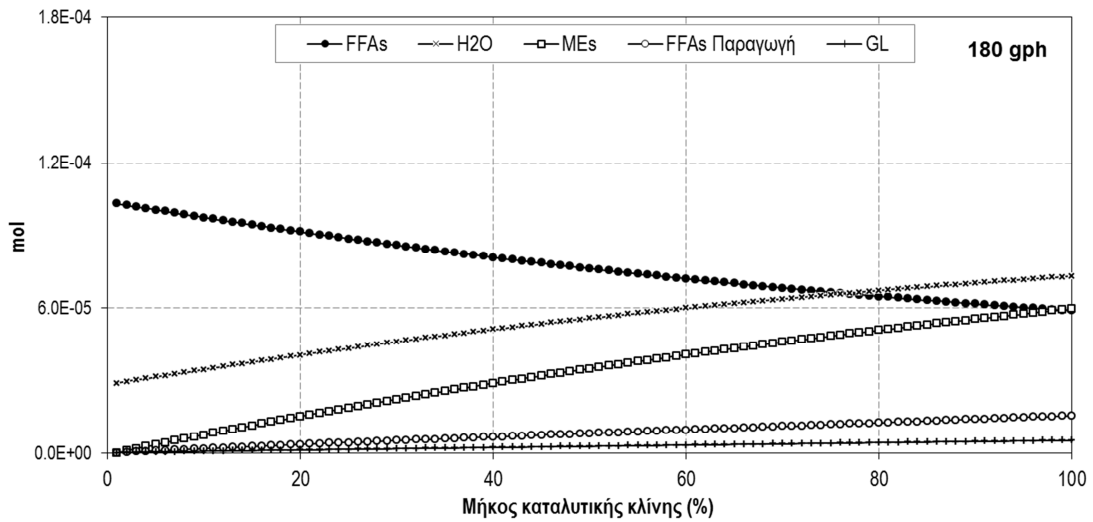
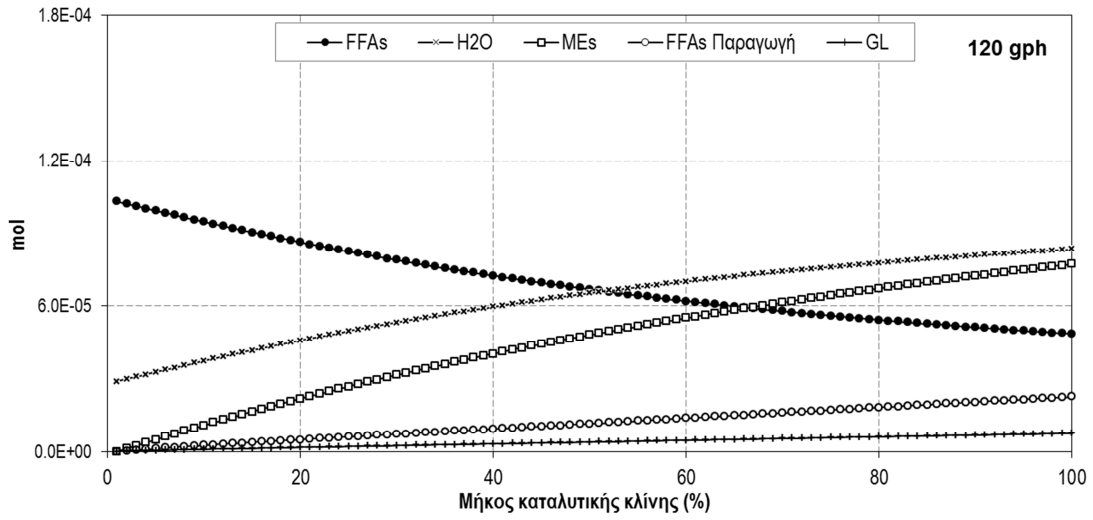
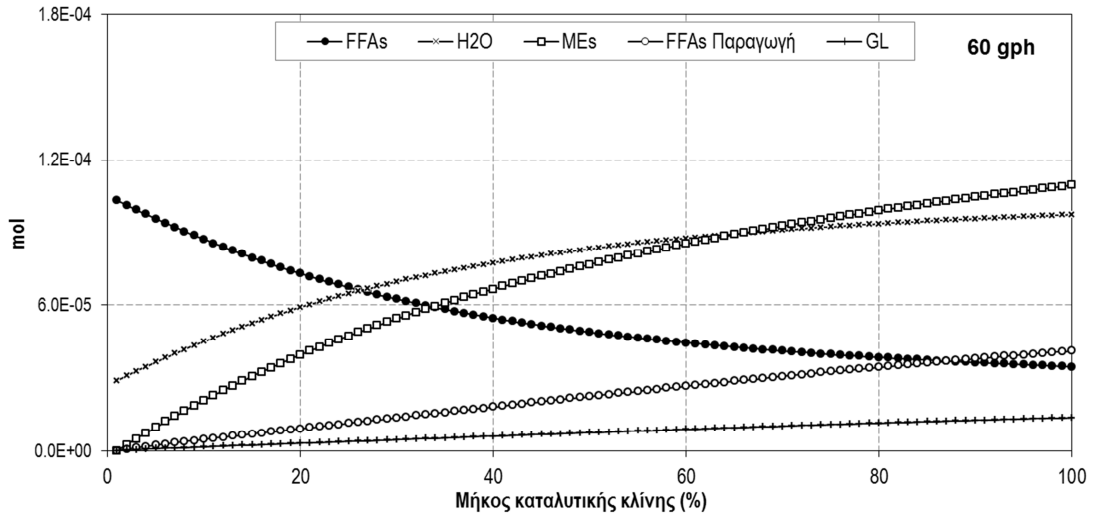
Διάγραμμα 6-27. Σύγκριση μεταβολής της συγκέντρωσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων και των εστέρων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα με τη χρήση των δύο μοντέλων χωρίς και με αντίδραση υδρόλυσης γλυκεριδίων.

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται η μεταβολή του γραμμομοριακού κλάσματος στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Όπως φαίνεται και από τις καμπύλες η εστεροποίηση ως πιο γρήγορη αντίδραση πλησιάζει γρήγορα την ισορροπία ενώ η αντίδραση της διάσπασης των τριγλυκεριδίων ως πιο αργή αντίδραση συνεχίζει να παράγει οξέα με το νερό που έχει σχηματιστεί. Τελικά αναμένουμε να συνεχίσουν να παράγονται εστέρες από τη συνεχή διάσπαση των τριγλυκεριδίων μέχρι την σημαντική αύξηση της γλυκερίνης ώστε να ισορροπήσει και η αντίδραση της διάσπασης.



Διάγραμμα 6-28. Μεταβολή των μορίων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα την παροχή των 20 gph.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η μεταβολή των μορίων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα σε όλες τις παροχές.



Διάγραμμα 6-29. Μεταβολή των μορίων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα της παρούσης διατριβής TR0 στο εύρος παροχών από 60 - 180 gph.

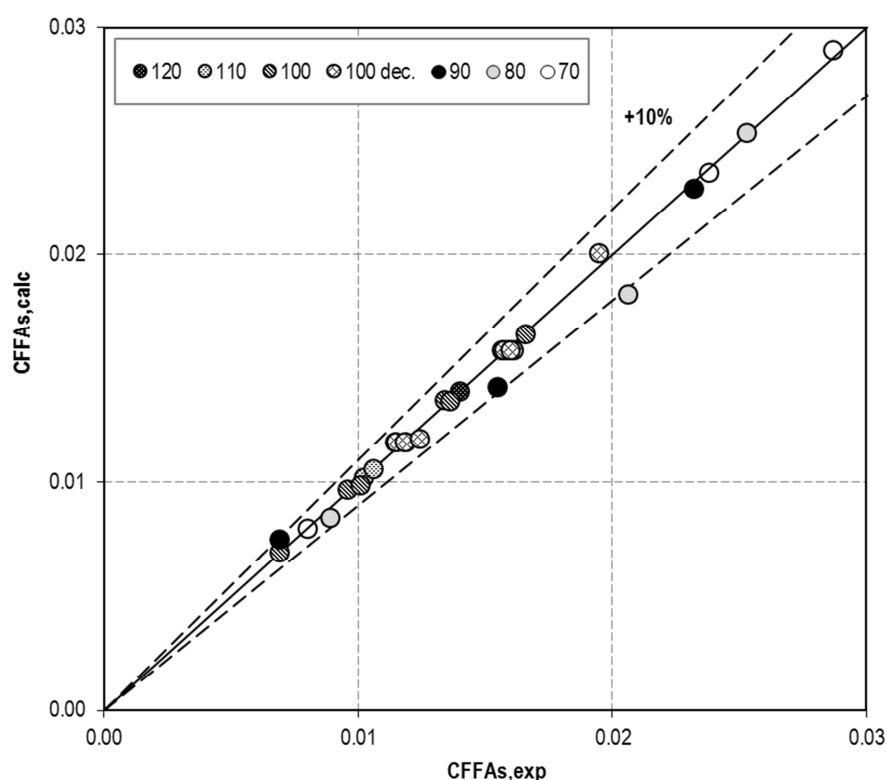
### 6.3.6.1 Επίλυση Μαθηματικού μοντέλου σε διάφορες θερμοκρασίες

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η προσαρμογή των διαφόρων πειραματικών σημείων στους 70, 80, 90, 110, 120 °C για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης της εστεροποίησης. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι κοινές τιμές της ταχύτητας της αντίδρασης στις οποίες είχαμε τα μικρότερα πειραματικά σφάλματα.

Όπως αναφέραμε και σε προηγούμενη παράγραφο ο καταλύτης μας απενεργοποιείται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Η προσομοίωση των συγκεκριμένων πειραμάτων πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας υπόψη την απενεργοποίηση του καταλύτη η οποία υπολογίστηκε από τη σύγκριση της μετατροπής σε πρότυπα πειράματα που πραγματοποιούνταν πριν και μετά την πραγματοποίηση ενός κύκλου πειραμάτων.

Πίνακας 6-19. Σταθερές ρυθμού καταλυτικής εστεροποίησης στο θερμοκρασιακό εύρος 70 - 120 °C

Θερμοκρασία	$k_{\text{FFA}}$	$k_{-\text{FFA}}$	$k_{\text{TG}}$	$k_{-\text{TG}}$
°C	$\text{g}^2 \times \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \times \text{min}^{-1}$			
120	611	510	1165	32509
110	305	275	196	14826
100	123	142	35,5	6660
90	62	118	1,27	678
80	38	90	0,16	207
70	27	88	0,15	185

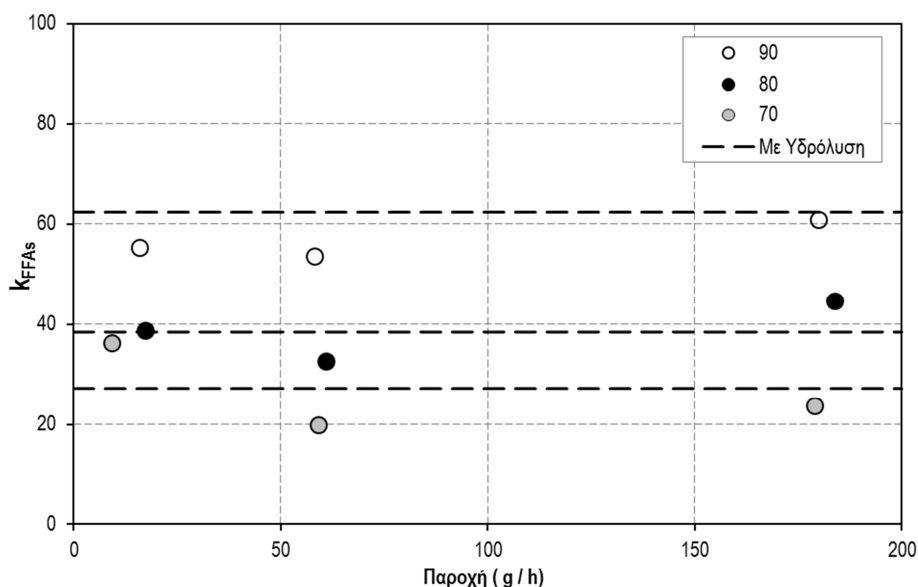


Διάγραμμα 6-30. Σύγκριση πειραματικών και υπολογιστικών τιμών από την εφαρμογή του μαθηματικού μοντέλου στο θερμοκρασιακό εύρος από 70 - 120 °C



Από τις τιμές του πίνακα των ειδικών ταχυτήτων των αντιδράσεων (Πίνακας 6-19) παρατηρούμε ότι η αντίδραση της υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων ουσιαστικά είναι ελάχιστη στη θερμοκρασία των 90 °C και ουσιαστικά έχει σταματήσει στις θερμοκρασίες των 80 και 70 °C.

Η συγκεκριμένη παρατήρηση είναι σύμφωνη και με τα αποτελέσματα του ψευδομογενούς μοντέλου χωρίς τη χρήση της αντίδρασης της υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων όπου ουσιαστικά το ισοζύγιο δίνει ίδιες τιμές της ειδικής ταχύτητας της αντίδρασης σε διαφορετικές παροχές άρα και μετατροπές λιπαρών οξέων. Στο ακόλουθο διάγραμμα γίνεται σύγκριση των δύο διαφορετικών περιπτώσεων σε διάφορες θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 6-31. Ειδικές ταχύτητες της αντίδρασης με και χωρίς την αντίδραση της υδρόλυσης των γλυκεριδίων

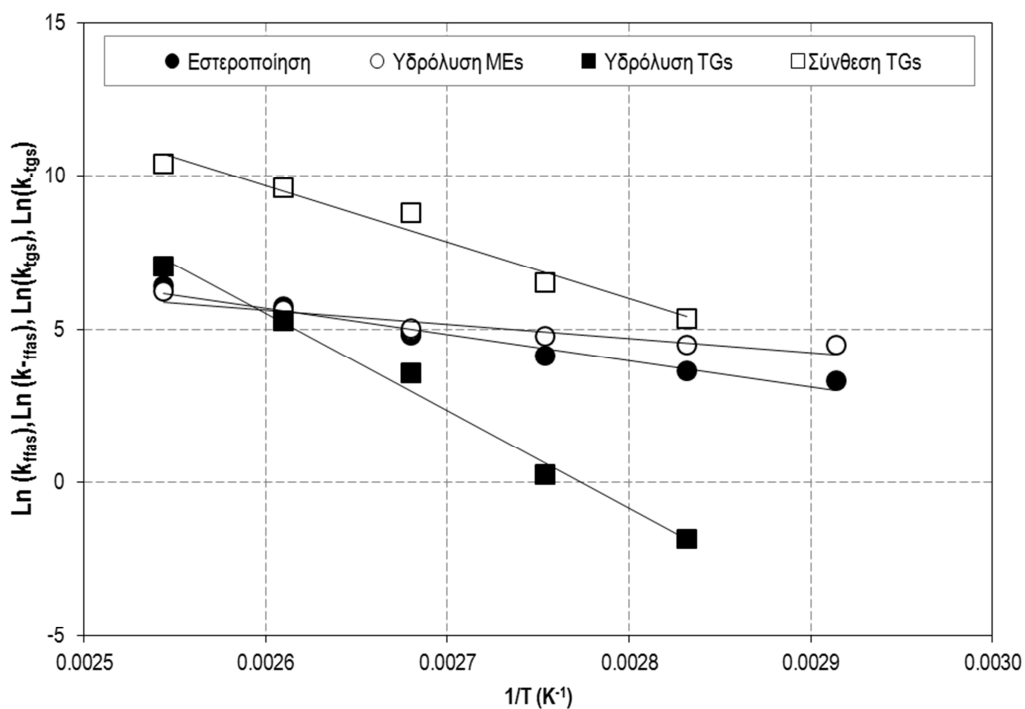
### 6.3.7 Υπολογισμός Ενέργειας Ενεργοποίησης

Η εξάρτηση των σταθερών του ρυθμού μιας χημικής αντίδρασης με τη θερμοκρασία περιγράφεται από τον νόμο του Arrhenius.

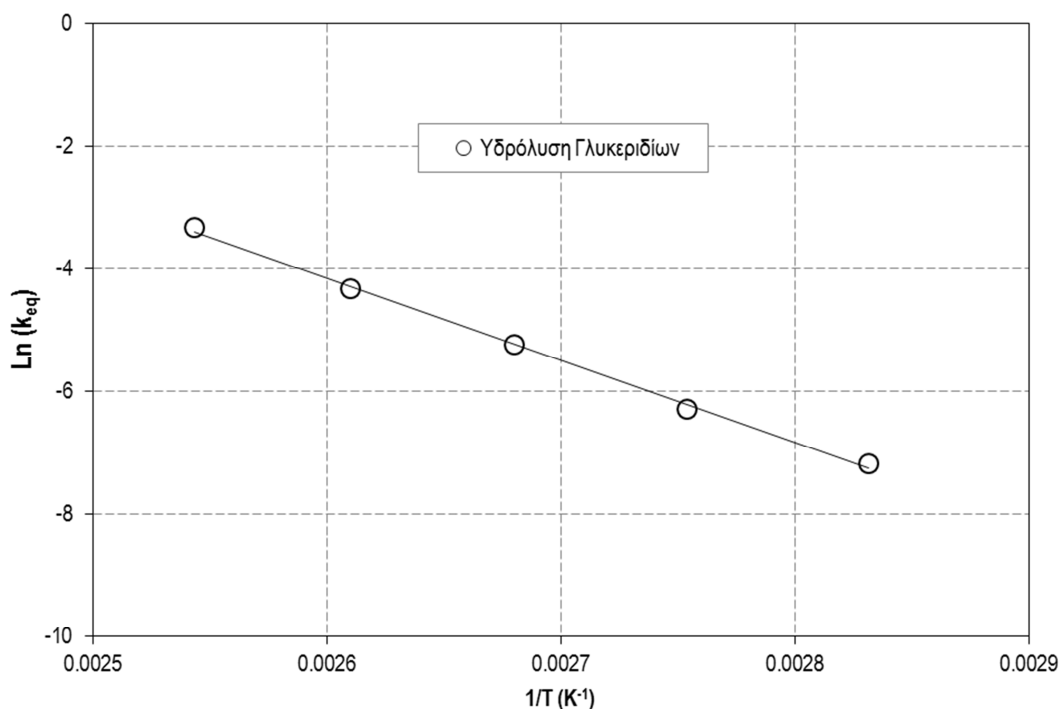
Ως επακόλουθο, η ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$  υπολογίζεται από διάγραμμα Arrhenius - Van't Hoff, χρησιμοποιώντας τις υπολογισμένες τιμές των σταθερών της αντίδρασης. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, καθώς και οι προεκθετικοί παράγοντες της εστεροποίησης και της υδρόλυσης των γλυκεριδίων παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 6-20. Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης για τις αντιδράσεις εστεροποίησης και υδρόλυσης

Αντίδραση	$E_a$ $\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$	A $\text{g}^2 \times \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \times \text{min}^{-1}$	$R^2$ $\psi$
Εστεροποίηση λιπαρών οξέων	71	27,886	0,9618
Υδρόλυση εστέρων	38	17,537	0,8424
Υδρόλυση τριγλυκεριδίων	264	88,171	0,9892
Σύνθεση γλυκεριδίων	153	57,490	0,9700



Διάγραμμα 6-32. Διάγραμμα Arrhenius - Van't Hoff των ειδικών ταχυτήτων των αμφίδρομων αντιδράσεων εστεροποίησης λιπαρών οξέων και υδρόλυσης τριγλυκεριδίων



Διάγραμμα 6-33. Διάγραμμα Arrhenius - Van't Hoff της σταθεράς χημικής ισορροπίας της αντίδρασης υδρόλυσης των γλυκεριδίων στο θερμοκρασιακό εύρος από 120 - 80 °C

Η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης που υπολογίστηκε για την αντίδραση της εστεροποίησης στον αντιδραστήρα εμβολικής ροής  $E_a = 70,97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  και στον αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης  $E_a = 70,34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  είναι ίδιες αν και οι ειδικές ταχύτητες της αντίδρασης που έχουμε υπολογίσει μεταξύ των δύο αντιδραστήρων είναι τάξης μεγέθους διαφορετικές. Το συγκεκριμένο φαινόμενο οφείλεται στο

νερό το οποίο δρα ως παράγοντας ανάσχεσης για τη λειτουργία του καταλύτη επομένως στον αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης όπου υπάρχουν μεγάλες ποσότητες νερού μειώνεται η καταλυτική δράση του καταλύτη και εξάγουμε μικρότερες τιμές ταχύτητας αντίδρασης.

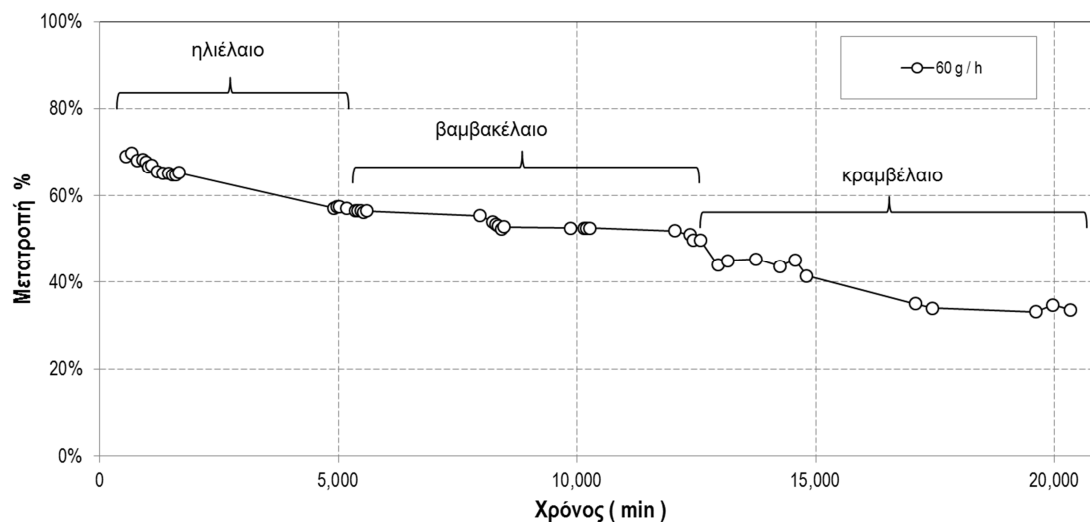
Από το Διάγραμμα 6-33 υπολογίζουμε την ενθαλπία της αντίδρασης της υδρόλυσης των γλυκεριδίων ίση με  $\Delta H_r = 111,37 \text{ kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$  επίσης η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης της υδρόλυσης των γλυκεριδίων υπολογίστηκε στα  $E_a = 264 \text{ kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$  για το θερμοκρασιακό εύρος από 80 - 120 °C. Η συγκεκριμένη τιμή βρίσκεται αρκετά κοντά στην ενέργεια ενεργοποίησης των  $E_a = 250 \text{ kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$  που υπολόγισαν οι (Yow & Liew, 1999) για την καταλυτική υδρόλυση φοινικέλαιου υπό την παρουσία Purolite CT-165 για το θερμοκρασιακό εύρος από 130 - 165 °C.

### 6.3.8 Απενεργοποίηση καταλύτη

Όπως και στη περίπτωση του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης έτσι και στα πειράματα που έλαβαν μέρος στον αντιδραστήρα εμβολικής ροής πραγματοποιήθηκε μελέτη της απενεργοποίησης της καταλυτικής κλίνης. Η καταλυτική σταθερότητα του υπερόξινης ρητίνης ελέγχθηκε σε επιλεγμένα πειραματικά δεδομένα που πραγματοποιήθηκαν στη θερμοκρασία των 100 °C.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί πριν και μετά από την αλλαγή της θερμοκρασίας της αντίδρασης πραγματοποιούνταν ένα πρότυπο πείραμα στους 100 °C στην παροχή των 60 g/h ώστε να γνωρίζουμε την κατάσταση της δραστηρότητας του καταλύτη στην αρχή και στο τέλος των πειραμάτων. Τέλος μετά την ολοκλήρωση των διαφόρων πειραμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες πραγματοποιήθηκε συνεχής λειτουργία της μονάδας στους 100 °C με στόχο τη συστηματικότερη μελέτη της σταθερότητας του καταλύτη.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή της μετρούμενης απόδοσης στην έξοδο του αντιδραστήρα με το χρόνο στην παροχή των 60 g/h. Στα διαστήματα που μεσολαβούν μεταξύ των επαναλήψεων έλαβαν χώρα όλα τα υπόλοιπα πειράματα της διατριβής που αναλύθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους.



Διάγραμμα 6-34. Μεταβολή της απόδοσης της αντίδρασης της εστεροποίησης με το χρόνο ως αποτέλεσμα της απενεργοποίησης του καταλύτη.

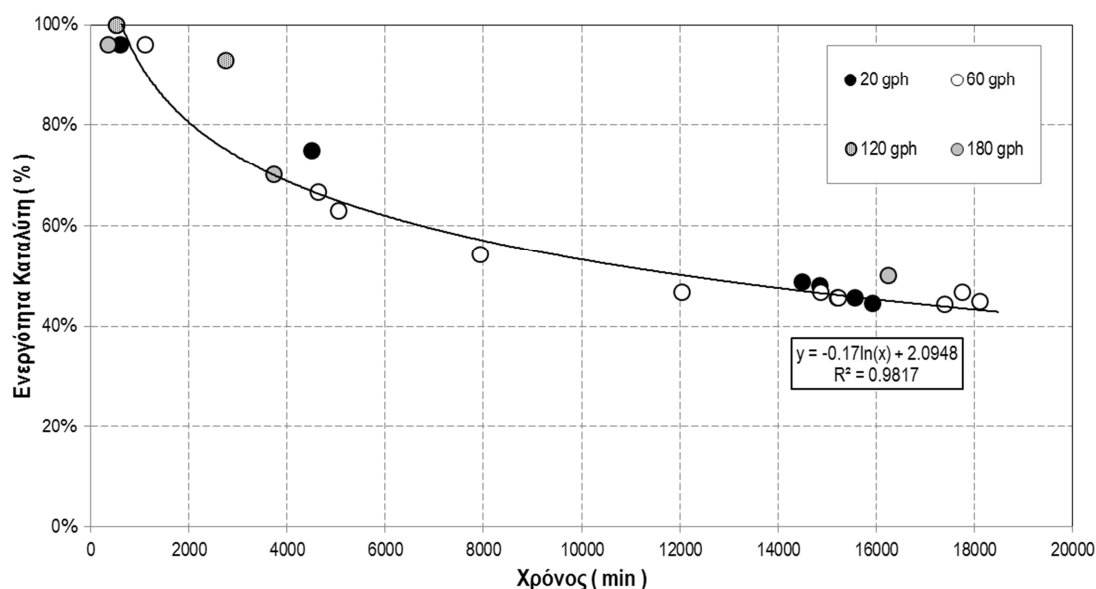
Από τα στοιχεία του παραπάνω διαγράμματος παρατηρούμε μια αργή αλλά σταθερή απενεργοποίηση του καταλύτη με το χρόνο. Επίσης παρατηρούμε ότι ο καταλύτης έχασε σημαντική ενεργότητα στη λειτουργία του με το ηλιέλαιο ιδίως προς το τέλος όπου και έλαβαν χώρα πειράματα σε

υψηλή θερμοκρασία 110 και 120 °C. Επίσης παρατηρούμε μια πιο ομαλή λειτουργία της κλίνης στην πρώτη ύλη βαμβακέλαιου όπου το πλήθος των πειραμάτων έλαβε χώρα στο θερμοκρασιακό εύρος από 70 - 90 °C. Τέλος παρατηρούμε μια ανάλογη συμπεριφορά με την αρχική στη λειτουργία με το κραμβέλαιο η οποία και πραγματοποιήθηκε επίσης στους 100 °C. Επίσης στη μετάβαση από το βαμβακέλαιο στο κραμβέλαιο μεσολάβησε διάστημα 4 μηνών αδράνειας του συστήματος το οποίο δεν φαίνεται να επηρέασε επίσης της ενεργότητα του καταλύτη.

Επίσης σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 100 °C έχει σημαντική συμμετοχή και η αντίδραση της υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων επομένως η συγκεκριμένη δράση επηρεάζει σημαντικά τη λειτουργία του καταλύτη λόγω των πιο συχνών καταλυτικών δράσεων εστεροποίησης και διάσπασης.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί γίνεται μια συστηματικότερη μελέτη της απενεργοποίησης του καταλύτη με βάση τις προβλεπόμενες τιμές της σταθερές του ρυθμού της εστεροποίησης στους 100 °C. Ως βαθμός ενεργότητα του καταλύτη ορίστηκε το κλάσμα της μεταβολής της ειδικής ταχύτητας από την αρχική τιμή που υπολογίστηκε όταν ο καταλύτης ήταν πλήρως ενεργός.

$$\beta(t) = \frac{k_{t,exp}}{k_{t=0}}$$



Διάγραμμα 6-35. Διάγραμμα ενεργότητας του καταλύτη στην αντίδραση της εστεροποίησης με το χρόνο λειτουργίας.

Η ενεργότητα του καταλύτη φαίνεται αρκετά καλή. Όπως και στην περίπτωση του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης παρατηρούμε μια αρχική πιο έντονη απενεργοποίηση του καταλύτη και στη συνέχεια μια ομαλοποίηση της λειτουργίας του.

Την απενεργοποίηση όξινων καταλυτικών ρητινών τη μελέτησαν και οι (Tesser, et al., 2010) οι οποίοι μελέτησαν την απενεργοποίηση καταλύτη Relite CFS στους 100 °C στην αντίδραση της εστεροποίησης ελεύθερων λιπαρών οξέων παραπροϊόντων ραφινερίας (ολεΐνες) με 50% οξύτητα. Από τη μελέτη διαπίστωσαν ότι το φαινόμενο της απενεργοποίησης των ρητίνες εναλλαγής ανιόντων, οφείλεται κυρίως στην ιοντική ανταλλαγή του πρωτονίου με τον σίδηρο σιδήρου ή με άλλα μέταλλα που μπορεί να είναι παρόντα στην πρώτη ύλη πιθανώς ως συνέπεια της αποθήκευσής τους σε μεταλλικές δεξαμενές. Τέλος οι ίδιοι απέδειξαν ότι η ρητίνη μπορεί να αναγεννηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί.

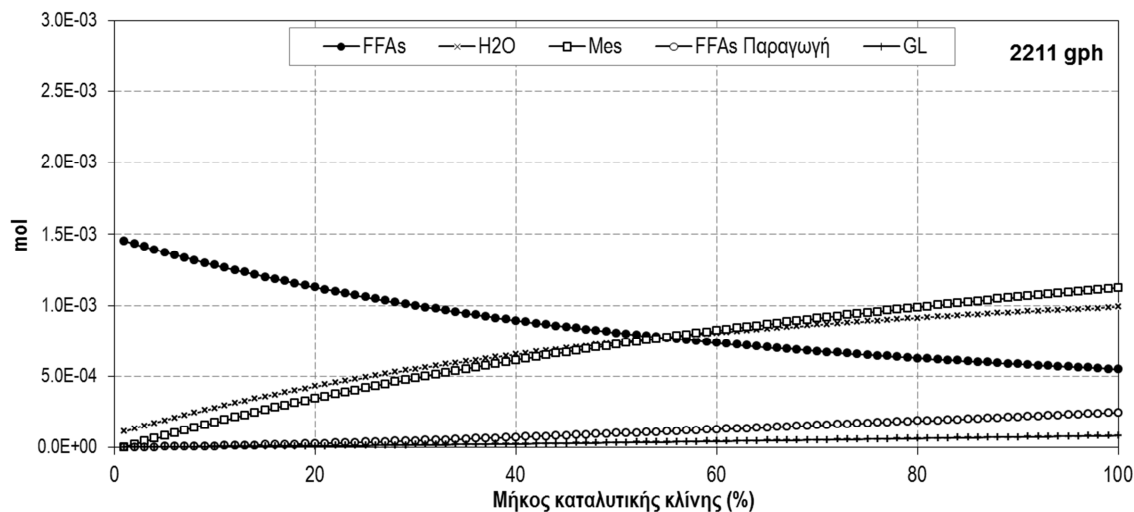
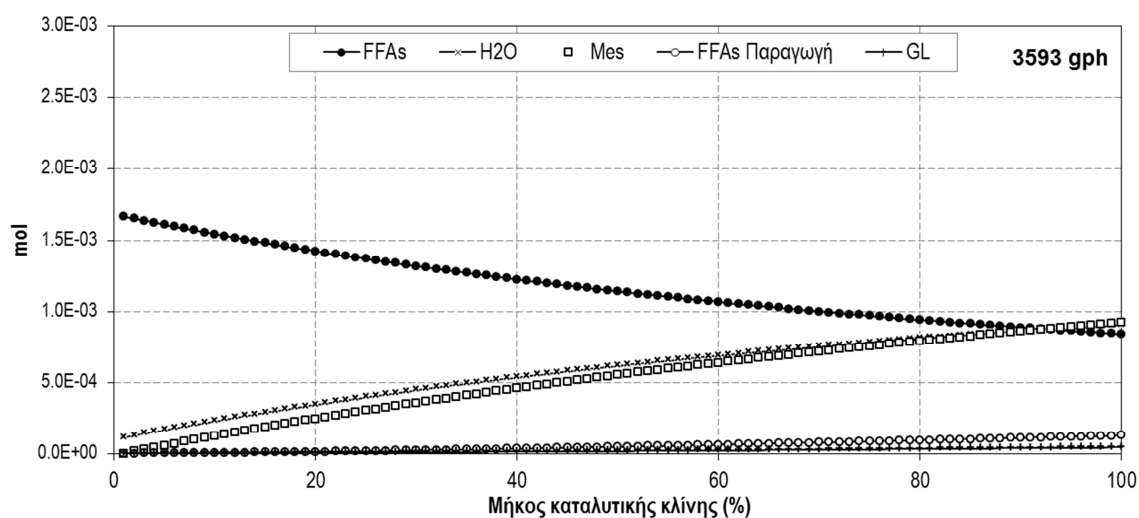
### 6.3.9 Εφαρμογή μοντέλου σε πειραματικά σημεία βιβλιογραφίας

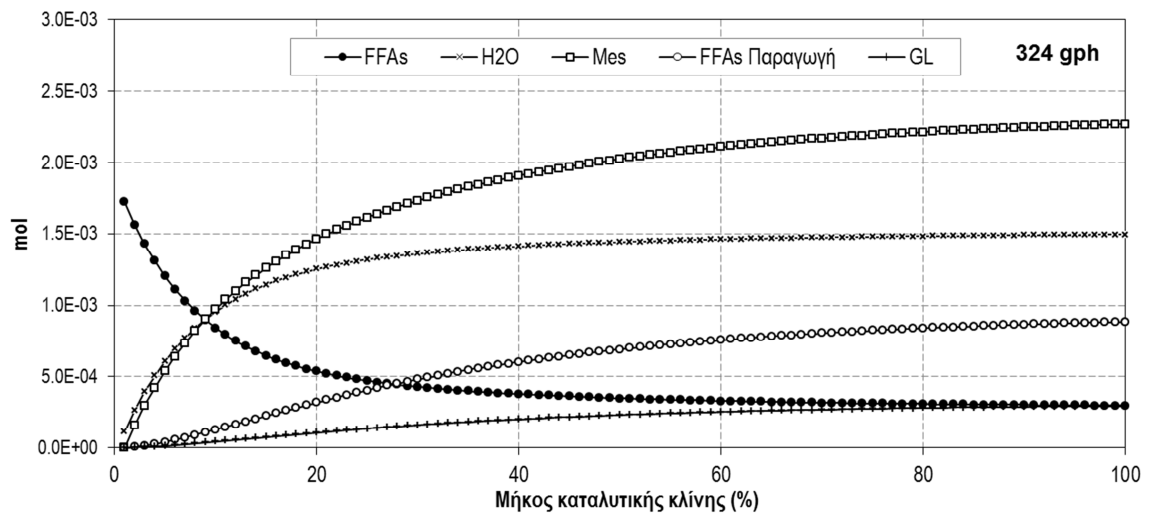
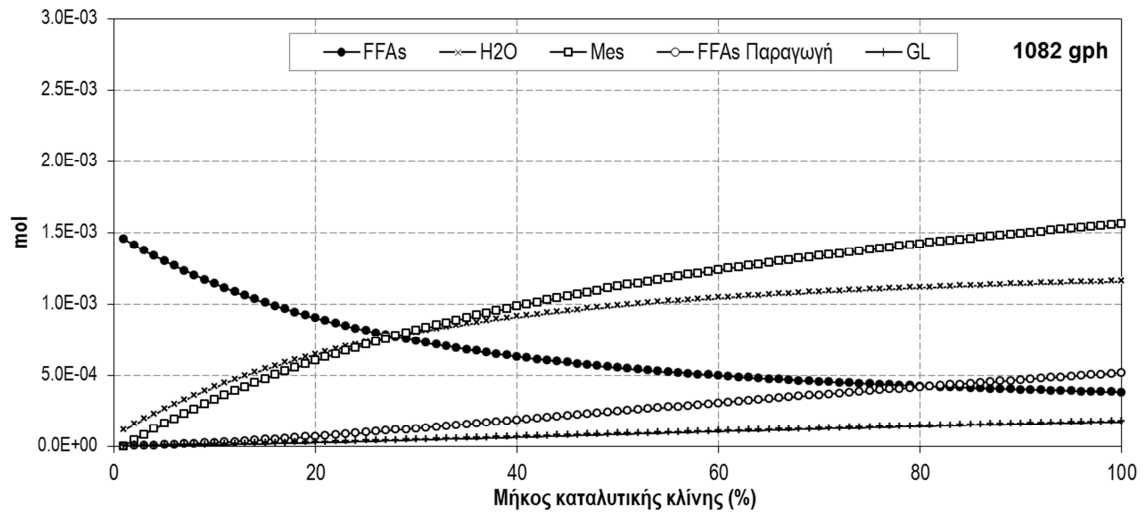
Εφαρμόζοντας το μαθηματικό μας μοντέλο στα πειραματικά δεδομένα του αντιδραστήρα TR2 παρατηρούμε ότι το μοντέλο προσομοιάζει με πολύ καλή ακρίβεια και τα συγκεκριμένα πειραματικά σημεία παρόλο που στο συγκεκριμένο σύστημα έχουμε μεγάλη ποσότητα λιπαρών οξέων της τάξης του 40 - 50%.

Πίνακας 6-21. Σταθερές ρυθμού και προβλέψεις μοντέλου σε βιβλιογραφικά δεδομένα (TR2-100°C)

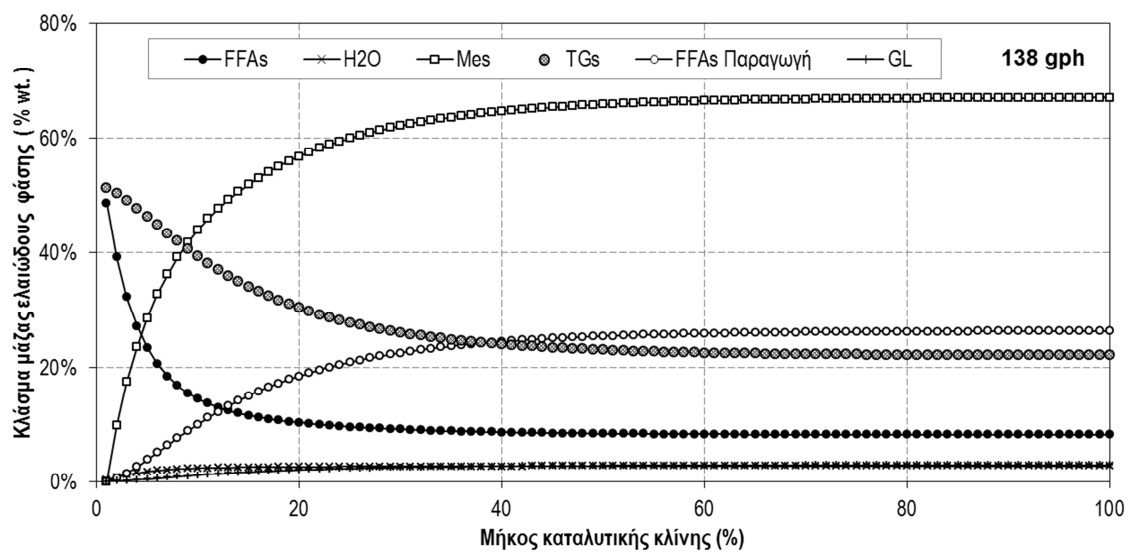
Παροχή	Αρχική οξύτητα	Τελική οξύτητα	Τιμή μοντέλου	$F_{MEs} \times F_{H_2O} / F_{FFAs} \times F_{MeOH}$	$k_{FFA}$	$k_{-FFA}$	$k_{TG}$	$k_{-TG}$
g/h	(%)	(%)	(%)	$K_{eq}^{100} = 0,8638$	$g^2 \times g^{-1} \times mol^{-1} \times min^{-1}$			
2211	41,0%	15,01%	15,26	0,1271	24,0	27,8	77,2	316,7
1082	41,0%	10,17%	10,53	0,3139				
3593	47,0%	23,74%	23,50	0,0659				
1082	41,5%	11,21%	10,62	0,3181				
324	48,6%	8,12%	8,17	0,7936				

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η μεταβολή των moles στο εσωτερικό του αντιδραστήρα στις διάφορες παροχές τροφοδοσίας.





Διάγραμμα 6-36. Μεταβολή των μορίων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα TR-2 (Santacesaria, et al., 2007) (194 g καταλύτη Relite CFS, εύρος παροχών από 324 - 3593 gph).



Διάγραμμα 6-37. Μεταβολή των κλασμάτων μάζας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα TR-2 (Santacesaria, et al., 2007) σε κατάσταση χημικής ισορροπίας.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

Η παραγωγή βιοντίζελ από φυτικά έλαια που περιέχουν αξιοσημείωτες ποσότητες ελεύθερων λιπαρών οξέων εμφανίζεται πολύ ελκυστική τόσο από πλευράς οικονομικότητας αλλά και από περιβαλλοντικής σκοπιάς.

Η θερμική επεξεργασία τέτοιου είδους ελαίων είναι δυνατόν να εφαρμοστεί είτε ως στάδιο προεπεξεργασίας ακολουθούμενο από συμβατικές τεχνολογίες μετεστεροποίησης ή ως μία εναλλακτική μέθοδος παραγωγής βιοντίζελ από επιβαρυμένες πρώτες ύλες, παρά τις σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις που απαιτούνται. Το χαρακτηριστικό πλεονέκτημα της θερμικής επεξεργασίας είναι η απουσία του καταλύτη και η εύκολη επεξεργασία των τελικών προϊόντων της αντίδρασης δεδομένου ότι, δεν απαιτούνται διαδικασίες απομάκρυνσης του καταλύτη. Ειδικότερα η γλυκερίνη που προέρχεται από τη θερμική διαδικασία είναι εξαιρετικά καθαρή (glass clean) και χρειάζεται μόνο ανάκτηση μεθανόλης.

Η παρουσία των ελεύθερων λιπαρών οξέων στο βαμβακέλαιο αποδείχτηκε να είναι επωφελής για τις αντιδράσεις μετεστεροποίηση για την παραγωγή βιοντίζελ. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα δρουν καταλυτικά ενώ παράλληλα μετατρέπονται σε μεθυλεστέρες (MEs) κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Η ενέργεια ενεργοποίησης της θερμικής μετατροπής των τριγλυκεριδίων  $67,30 \text{ kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$  ήταν παρόμοια με εκείνη της όξινης καταλυόμενης αντίδρασης από τα ελεύθερα λιπαρά οξέα που υπάρχουν στο λάδι  $64,93 \text{ kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$ . Οι ενέργειες ενεργοποίησης της αντίδρασης των μονογλυκεριδίων και διγλυκεριδίων με της μεθανόλη είναι παραπλήσιες  $58,65$  και  $60,41 \text{ kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$ , είτε στην περίπτωση της θερμικής αντίδρασης είτε στην περίπτωση των αντιδράσεων που καταλύονται από τα ελεύθερα λιπαρά οξέα. Όμως, οι ενέργειες ενεργοποίησης των αντιδράσεων που καταλύονται από τα οξέα υπολογίστηκαν υψηλότερες από εκείνες των θερμικών  $103,41$  και  $95,39 \text{ kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$  αντίστοιχα.

Τα προτεινόμενα κινητικά μοντέλα, που βασίζονται στις αμφίδρομες αντιδράσεις των μονογλυκεριδίων, διγλυκεριδίων και ελεύθερων λιπαρών οξέων με μεθανόλη, τόσο για τα εξευγενισμένα (ραφινέ) έλαια όσο και για τα όξινα έλαια, έχουν πολύ καλή προσαρμογή στις πειραματικές τιμές. Η συνεισφορά της όξινης κατάλυσης, η οποία προέρχεται από τη συγκέντρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων, βοήθησε τα όξινα έλαια να επιτύχουν ταχύτερες και καλύτερες μετατροπές σε σχέση με τα εξευγενισμένα. Παράλληλα με τα μη καταλυτικά πειράματα το προτεινόμενο κινητικό μοντέλο δοκιμάστηκε σε βιβλιογραφικά δεδομένα καταλυτικής μετεστεροποίησης ραφινέ και όξινου ελαίου. Εκτός από την πολύ καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα υπολογίστηκε και η καθαρή καταλυτική δράση του καταλύτη του οποίου η δράση παρουσίασε τάσεις ενίσχυσης από την παρουσία των ελεύθερων λιπαρών οξέων. Τέλος όπως αποδείχθηκε στην αντίδραση της μετεστεροποίησης λαμβάνει μέρος μόνο η διαλυμένη μεθανόλη επομένως η χρήση υψηλών αναλογικών μεθανόλης ελαίου δεν επιφέρει κάποιο ουσιαστικό αποτέλεσμα στην αντίδραση. Επίσης τα σφάλματα του κινητικού μοντέλου, μη λαμβάνοντας υπόψη τη μεταβολή της πυκνότητας των αντιδρώντων αλλά και τη μεθανόλη που βρίσκεται στην αέρια φάση, οδηγεί σε υποεκτίμηση των ειδικών ταχυτήτων κατά 5-10% στην περίπτωση των τριγλυκεριδίων και των διγλυκεριδίων και κατά 25% στην περίπτωση των μονογλυκεριδίων που όπως φαίνεται η κατανάλωσή τους είναι το ελέγχον στάδιο στην αντίδραση.

Η εστεροποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων που περιέχοντα σε φυτικά έλαια αλλά και σε υποπροϊόντα ραφινερίας είναι μια αμφίδρομη ενδόθερμη αντίδραση. Η υπερόξινη καταλυτική ρητίνη που

χρησιμοποιήθηκε, Purolite CT-275, αποδείχθηκε ικανή για την κατάλυση της αντίδρασης επιτυγχάνοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα αποδόσεων της τάξης του 77 %.

Υποθέτοντας ότι δεν υπάρχουν φαινόμενα μεταφοράς μάζας στην καταλυτική εστεροποίηση, που πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου πλήρους ανάδευσης, εφαρμόστηκε μοντέλο ψευδο-ομογενούς κινητικής για την προσομοίωση της διεργασίας λαμβάνοντας υπόψη την καταλυτική δράση των ελεύθερων λιπαρών οξέων. Όπως παρατηρήθηκε και στην περίπτωση της υψηλής θερμοκρασία και στα πειράματα εστεροποίησης σε χαμηλή θερμοκρασία 80 -120 °C τα ελεύθερα λιπαρά οξέα παρουσίασαν έντονη καταλυτική δράση η οποία δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Επιπλέον αντίθετα με την υπόλοιπη βιβλιογραφία στόχος μας δεν ήταν η απόκτηση υψηλών μετατροπών αλλά η εκτίμηση των πραγματικών κινητικών παραμέτρων της αντίδρασης. Όπως αποδείχθηκε στο αντιδρών μίγμα διαλύονται άρα παίρνουν μέρος στην αντίδραση συγκεκριμένες ποσότητες μεθανόλης. Επομένως η επιλογή διεξαγωγής των πειραμάτων σε μοριακές αναλογίες 2,89:1 και 6,6:1 mol/mol<sup>-1</sup> βοήθησε στον σωστό υπολογισμό των κινητικών παραμέτρων της αντίδρασης.

Το προτεινόμενο μοντέλο βασιζόμενο σε αμφίδρομες αντιδράσεις αλλά και στον υπολογισμό της καταλυτικής δράσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων είχε πολύ καλή προσαρμογή τόσο στα καταλυτικά όσο και στα μη καταλυτικά πειράματα. Επιπλέον από τα πειραματικά αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι η αντίδραση εστεροποίησης μετατοπίζεται σημαντικά προς την παραγωγή εστέρων όταν διεξάγεται σε θερμοκρασίες λίγο μεγαλύτερες από τους 100°C.

Η δράση του καταλύτη απαλλαγμένη από θερμικά φαινόμενα μελετήθηκε και αντιδραστήρα εμβολικής ροής. Η οξύτητα της πρώτης ύλης ήταν μικρή της τάξης του 3% επειδή στόχος ήταν τόσο η μέγιστη δυνατή μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου αλλά και η εξασφάλιση διάλυσης της μεθανόλης στο λάδι.

Από τη μελέτη της αντίδρασης στον αντιδραστήρα εμβολικής ροής διαπιστώθηκε ότι παράλληλα με την αντίδραση της εστεροποίησης ο καταλύτης καταλύει και την αντίδραση της διάσπασης τριγλυκεριδίων fat-splitting. Με την εισαγωγή στο ψευδο-ομογενές μοντέλο της αντίδρασης της υδρόλυσης προσομοιώθηκαν με εξαιρετική ακρίβεια τόσο τα πειραματικά αποτελέσματα της καταλυτικής κλίνης της παρούσας διατριβής (WHSV 1 - 9 h<sup>-1</sup>) όσο και βιβλιογραφικά δεδομένα παρόμοιων καταλυτικών κλινών (WHSV 4 - 18 h<sup>-1</sup>) που αγνοούσαν πλήρως τη συγκεκριμένη αντίδραση με αποτέλεσμα να στρέφονται σε ερμηνείες φαινομένων μεταφοράς μάζας. Το προτεινόμενο κινητικό μοντέλο βασιζόμενο σε αμφίδρομες αντιδράσεις, στον υπολογισμό της καταλυτικής δράσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων και στην αντίδραση της διάσπασης των γλυκεριδίων καθίσταται χρήσιμο εργαλείο για τον σχεδιασμό διεργασιών που περιλαμβάνουν αντιδράσεις εστεροποίησης καταλυόμενες από τη υπερόξινη ρητίνη σε μίγματα ελαίων τόσο υψηλής όσο και χαμηλής οξύτητας.

Από τη μελέτη της αντίδρασης της εστεροποίησης υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης της καταλυτικής εστεροποίησης ίσης με 71 kJ/mol<sup>-1</sup> και της διάσπασης των τριγλυκεριδίων ίσης με 264 kJ/mol<sup>-1</sup> τιμές πολύ κοντά σε αντίστοιχες της βιβλιογραφίας.

Σχετικά με τη λειτουργία του ετερογενή καταλύτη, αυτή κρίθηκε ικανοποιητική για τις θερμοκρασίες διεξαγωγής της εστεροποίησης, τόσο από πλευράς απόδοσης αλλά και από πλευράς δραστηριότητας, η οποία διατηρήθηκε σε επιθυμητά επίπεδα τόσο στον αντιδραστήρα πλήρους ανάμειξης όσο και στον εμβολικής ροής όπου και υπολογίστηκε 50% μετά από 350 h συνεχούς λειτουργίας.



# ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

---

## Αγγλικοί Χαρακτήρες:

A	: επιφάνεια αντιδραστήρα [ cm <sup>2</sup> ]
A <sub>o</sub>	: προ-εκθετικός παράγοντας [ - ]
AD	: οξύτητας [ g <sub>OA</sub> × g <sub>Oil</sub> <sup>-1</sup> ]
AV	: αριθμός οξύτητας [ mg <sub>KOH</sub> × g <sub>Oil</sub> <sup>-1</sup> ]
B	: σταθερά εξίσωσης Virial [ - ]
C <sub>i</sub>	: συγκέντρωση του συστατικού i στο μίγμα [ mol × g <sup>-1</sup> ]
dz	: μήκος αντιδραστήρα [ cm ]
E <sub>a</sub>	: ενέργεια ενεργοποίησης [ kJ × mol <sup>-1</sup> ]
F	: εξίσωση αριστοποίησης [ - ]
F <sub>i</sub>	: μολαρική παροχή του συστατικού i [ mol × min <sup>-1</sup> ]
H	: σταθερά Henry [ bar × g <sub>oil</sub> × g <sub>MeOH</sub> <sup>-1</sup> ]
K <sub>eq,i</sub>	: σταθερά χημικής ισορροπίας για το συστατικό i του αντιδρώντος μίγματος [ - ]
k <sub>i</sub>	: ειδική ταχύτητα της θερμικής ευθείας αντίδρασης [ g × mol <sup>-1</sup> × min <sup>-1</sup> ]
k <sub>-i</sub>	: ειδική ταχύτητα της θερμικής αντίστροφης αντίδρασης [ g × mol <sup>-1</sup> × min <sup>-1</sup> ]
k <sub>i,cat</sub>	: ειδική ταχύτητα της καταλυτικής ευθείας αντίδρασης [ g <sup>2</sup> × mol <sup>-1</sup> × min <sup>-1</sup> × g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ]
k <sub>-i,cat</sub>	: ειδική ταχύτητα της καταλυτικής αντίστροφης αντίδρασης [ g <sup>2</sup> × mol <sup>-1</sup> × min <sup>-1</sup> × g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ]
k <sub>i,ffas</sub>	: ειδική ταχύτητα της καταλυόμενης από τα FFAs ευθείας αντίδρασης [ g <sup>2</sup> × mol <sup>-2</sup> × min <sup>-1</sup> ]
k <sub>-i,ffas</sub>	: ειδική ταχύτητα της καταλυόμενης από τα FFAs αντίστροφης αντίδρασης [ g <sup>2</sup> × mol <sup>-2</sup> × min <sup>-1</sup> ]
m <sub>cat</sub>	: μάζα του καταλύτη [ g ]
M <sub>i</sub>	: μάζα του συστατικού i [ g ]
M <sub>MeOH</sub>	: μάζα μεθανόλης [ g ]
M <sub>mix</sub>	: μάζα αντιδρώντος μίγματος [ g ]
M <sub>Oil</sub>	: μάζα ελαιώδους φάσης η οποία περιλαμβάνει TGs, DGs, MGs, MEs και FFAs [ g ]
MW <sub>i</sub>	: μοριακό βάρος συστατικού i [ g × mol <sup>-1</sup> ]
N <sub>i</sub>	: γραμμομόριο συστατικού i στο αντιδρών μίγμα [ mol ]
P <sub>c</sub>	: κρίσιμη πίεση [ Pa ]
P <sub>r</sub>	: ανηγμένη πίεση [ - ]
Q <sub>i</sub>	: μολαρική παροχή του συστατικού i [ g × min <sup>-1</sup> ]
R	: παγκόσμια σταθερά των αερίων [ bar × cm <sup>3</sup> × mol <sup>-1</sup> × K ]
(-r <sub>i</sub> ) <sub>th</sub>	: θερμικός ρυθμός κατανάλωσης του συστατικού i [ mol × min <sup>-1</sup> × g <sup>-1</sup> ]
(-r <sub>i</sub> ) <sub>cat</sub>	: καταλυτικός ρυθμός κατανάλωσης του συστατικού i [ mol × min <sup>-1</sup> × g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ]
T	: θερμοκρασία [ °C ]

$T_c$	: κρίσιμη θερμοκρασία [ K ]
$T_r$	: ανηγμένη θερμοκρασία [ - ]
$t$	: χρόνος [ min ]
$V$	: όγκος αντιδρώντος μίγματος [ $\text{cm}^3$ ]
$V_s$	: ειδικός όγκος [ $\text{cm}^3 \times \text{g}$ ]
$x_i$	: κλάσμα μάζα του συστατικού $i$ [ - ]
$z$	: συντελεστής συμπίεστικότητας [ - ]
$z_{RA}$	: σταθερά της εξίσωσης Rackett [ - ]

### Ελληνικοί Χαρακτήρες:

$\beta$	: βαθμός ενεργότητας [ - ]
$\varepsilon_L$	: κενός όγκος του αντιδραστήρα [ $\text{cm}_L^3 \times \text{cm}_R^{-3}$ ]
$\varepsilon_{cat}$	: πορώδες της καταλυτικής κλίνης [ $\text{g}_{cat} \times \text{cm}_R^{-3}$ ]
$\Delta H$	: λανθάνουσα θερμότητα αντίδρασης [ $\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$ ]
$\rho_i$	: πυκνότητα συστατικού $i$ [ $\text{g} \times \text{cm}^{-3}$ ]
$\rho_c$	: κρίσιμη πυκνότητα [ $\text{g} \times \text{cm}^{-3}$ ]
$\omega$	: ακεντρικός παράγοντας [ - ]

### Δείκτες:

acid	: όξινο έλαιο
calc	: υπολογιστικές τιμές
cat	: καταλυτικό
comp	: συστατικό
DG	: διγλυκερίδιο
eq	: χημική ισορροπία
exp	: πειραματικές τιμές
FFAs	: ελεύθερα λιπαρά οξέα
G	: αέρια φάση
GL	: γλυκερίνη
$i$	: συστατικό του αντιδρώντος μίγματος $i = \text{Tg}, \text{Dg}, \text{Mg}, \text{Mes}, \text{GL}, \text{FFAs}, \text{MeOH}$ και $\text{H}_2\text{O}$
L	: υγρή φάση
MEs	: μεθυλεστέρες
MG	: μονογλυκερίδιο
OA	: ελαϊκό οξύ
Oil	: ελαιούχος φάση η οποία περιλαμβάνει $\text{Tg}, \text{Dg}, \text{Mg}, \text{Mes}$ και $\text{FFAs}$
ref.	: εξευγενισμένο έλαιο
TG	: τριγλυκερίδιο
th	: θερμικό

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

---

- ABI, 2010. *Austrian Biofuels Institute*. [Online].
- Ackelsberg, O., 1958. Fat Splitting. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Volume 35, pp. 635-640.
- Anastopoulos, G. et al., 2001. Influence of aceto acetic esters and di-carboxylic acid esters on diesel fuel lubricity. *Tribology International*, Volume 34, pp. 749-755.
- Arkoudeas, P. et al., 2003. Study of using JP-8 aviation fuel and biodiesel in CI engines. *Energy Conversion and Management*, Volume 44, pp. 1013-1025.
- Barakos, N., Pasias, S. & Papayannakos, N., 2008. Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst. *Bioresource Technology*, Volume 99, pp. 5037-5042.
- Barnebey, H. & Brown, A., 1948. Continuous fat splitting plants using the colgate-emery process. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Volume 25, pp. 95-99.
- Bassam, N. E., 2010. *Handbook of Bioenergy Crops: A Complete Reference to Species, Development and Applications*. s.l.:s.n.
- Boocock, D., Konar, S., Mao, V. & Sidi, H., 1996. Fast one-phase oil-rich process for the preparation of vegetable oil methyl esters. *Biomass Bioenerg.*, Volume 11, pp. 43-50.
- Canakci, M. & Van Gerpen, J., 1999. Biodiesel production via acid catalysis. *Trans. ASAE*, Volume 42, pp. 1203-1210.
- Coteron, A., Vicente, G., Martinez, M. & Aracil, J., 1997. Biodiesel production from vegetable oils. Influence of catalysts and operating conditions. *Oil Chem*, Volume 1, pp. 109-114.
- Demibras, A., 2003. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management*, Volume 44, pp. 2091-2109.
- Diasakou, M., Louloudi, A. & Papayannakos, N., 1998. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. *Fuel*, 77(12), pp. 1297-1302.
- Dorado, M., Ballesteros, E., Arnal, J. & Gómez, J., 2003. Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil. *Fuel*, Τόμος 82, pp. 1311-1315.
- EBB, 2010. *European Biodiesel Board*. [Online].
- Forson, F., Oduro, E. & Donkoh, E., 2004. Performance of Jatropha oil blends in a diesel engine. *Renewable Energy*, Volume 29, pp. 1135-1145.
- Fukuda, H., Kondo, A. & Noda, H., 2001. Review: Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of bioscience and Bioenergy*, 95(5), pp. 405-416.
- Goodrum, J. W. & Geller, D. P., 2005. Influence of fatty acid methyl esters from hydroxylated vegetable oils on diesel fuel lubricity. *Bioresource Technology*, 96(7), pp. 851-855.
- Hairer, E., Lubich, C. & Roche, M., 1989. *The numerical solution of differential-algebraic systems by Runge-Kutta methods, Lecture Notes in Mathematics*. New York: Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Halm, R. L. & Stiel, L. I., 1970. Saturated-Liquid and Vapor Densities for Polar Fluids. *AIChE Journal*, 16(1), pp. 3-8.
- He, Y. & Bao, Y., 2005. Study on cottonseed oil as a partial substitute for diesel oil in fuel for single cylinder diesel engine. *Technical note Renewable Energy*, Volume 30, pp. 805-813.
- Kiss, A. A., Dimian, A. C. & Rothenber, G., 2006. Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production - Towards Sustainable Energy. *Adv. Synth. Catal.*, Volume 348, pp. 75 - 81.

- Knothe, G., Sharp, C. & Ryan, T., 2006. Exhaust Emissions of Biodiesel, Petrodiesel, Neat Methyl Esters, and Alkanes in a New Technology Engine. *Energy & Fuels*, 20(1), pp. 403-408.
- Kocsisova, T., Cvenegros, J. & Lutisan, J., 2005. High-temperature esterification of fatty acids with methanol at ambient pressure. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107(2), pp. 87-92.
- Körbitz, W., 1999. Biodiesel production in Europe and north America, an encouraging prospect. *Renewable Energy*, Volume 16, pp. 1078-1083.
- Kusdiana, D. & Saka, S., 2001. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*, Τόμος 80, pp. 693-698.
- Kusdiana, D. & Saka, S., 2004. Effect of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresourse Technology*, Volume 91, pp. 289-295.
- Linfield, W. M. et al., 1984. *Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS)*, 61(2), pp. 191-195.
- Lotero, E. et al., 2005. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Ind. Eng Chem Res.*, 44(14), pp. 5353-5363.
- Lurgi AG, Technical brochure no. 197e/3.91/30. *Fatty Acid Technology*. Frankfurt: Lurgi A.G..
- Ma, F. & Hanna, M. A., 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresourse Technology*, 70(1), pp. 1-15.
- Maneely, T., 2006. *Glycerine production and utilization. Biodiesel One – Day Course From Field to Fuel*, USA: Shanks Department of Chemical Engineering, Iowa State University.
- Meher, L. C., Sagar, D. V. & Naik, S. N., 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10(3), pp. 248-268.
- Mittelbach, M., Worgetter, M., Pernkopf & Junek, H., 1983. Diesel fuel derived from vegetable oils: Preparation and use of rape oil methyl-ester. *Energ Agr*, 2(4), pp. 369-384.
- Muniyappa, P. R., Brammer, S. C. & Hossein, N., 1996. Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product. *Bioresourse Technology*, Volume 56, pp. 19-24.
- Nabi, N., Akhter, S. & Shahadat, M. Z., 2006. Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel–biodiesel blends. *Bioresourse Technology*, 97(3), pp. 372-378.
- Nye, M. et al., 1983. Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: Preliminary tests. *JAOCS*, 60(8), pp. 1598-1602.
- Patil, T., Butala, D., Raghunathan, T. & Shankar, H., 1988. Thermal Hydrolysis of Vegetable Oils and Fats. 1. Reaction Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Volume 27, pp. 727-735.
- Prausnitz, M. J., Lichtenthaler, R. N. & Gomes de Azevedo, E., 1969. *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*. N.J.: s.n.
- Pryde, E., Freedman, B. & Mounts, T., 1984. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *JAOCS*, October, 61(10), pp. 1638-1643.
- Ramadhass, A., Jayaraj, S. & Muraleedharan, C., 2005. Characterization and effect of using rubber seed oil as fuel in the compression ignition engines. *Technical Note Renewable Energy*, Volume 30, pp. 795-803.
- Saka, S. & Dadan, K., 2001. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, Volume 80, pp. 80-225.
- Sales-Cruz, M., Aca-Aca, G., Sánchez-Daza, O. & López-Arenas, T., 2010. Predicting critical properties, density and viscosity of fatty acids, triacylglycerols and methyl esters by group contribution methods. *20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE20*.
- Santacesaria, E. et al., 2007. Kinetics and Mass Transfer of Free Fatty Acids Esterification with Methanol in a Tubular Packed Bed Reactor: A Key Pretreatment in Biodiesel Production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46(15), pp. 5113-5121.

- Schuchardt, U., Sercheli, R. & Matheus, R., 1998. Transesterification of vegetable oils: a review. *J. Braz.Chem. Soc.*, 9(3), pp. 199-210.
- Sendzikiene, E., Makareviciene, V., Janulis, P. & Kitrys, S., 2004. Eur.J.Lipid Sci.Technol.. *Kinetics of free fatty acids esterification with methanol in the production of biodiesel fuel*, Τόμος 106, pp. 831-836.
- Shahidi, F., ed., 2005. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Sixth Edition ed. New York: A John Wiley & Sons, Inc., Publication.
- Spencer, C. & Danner, R., 1972. Improved equation for prediction of saturated liquid density. *J. Chem. Eng. Data*, Volume 17, pp. 236-241.
- Sridharan, R. & Mathai, I., 1974. Transesterification reactions. *Sci. Ind. Resour.*, Volume 33, pp. 178-187.
- Srivastava, A. & Prasad, R., 2000. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Volume 4, pp. 111-133.
- Steinigeweg, S. & Gmehling, J., 2003. Esterification of a Fatty Acid by Reactive Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Volume 42, pp. 3612-3619.
- Sturzenegger, A. & Sturm, H., 1951. Hydrolysis of fats at high temperatures. *Ind. Eng. Chem.*, Volume 43, pp. 510-515.
- Suppes, G. J., Dasari, M. A. & Do, E. J., 2004. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Applied Catalysis, A: General*, Volume 257, pp. 213-223.
- Swern, D., n.d. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 4th ed. ed. s.l.:JohnWiley&Sons.
- Tat, M. E. & Van Gerpen, J. H., 2000. The Specific Gravity of Biodiesel and Its Blends with Diesel Fuel. *JAOCs*, 77(2), pp. 115-119.
- Tesser, R. et al., 2010. Kinetics and modeling of fatty acids esterification on acid exchange resins. *Chemical Engineering Journal* 157, Volume 157, pp. 539-550.
- Tesser, R. et al., 2010. Acid exchange resins deactivation in the esterification of free fatty acids. *Chemical Engineering Journal*, Volume 161, pp. 212-222.
- Tesser, R. et al., 2005. Kinetics of Oleic Acid Esterification with Methanol in the Presence of Triglycerides. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Volume 44, pp. 7978-7982.
- Tsonopoulos, C., 1975. Second Virial Coefficients of Polar Haloalkanes. *AIChE Journal*, 21(4), pp. 827-829.
- Tsonopoulos, C., Dymond, J. & Szafranski, A. M., 1989. Second virial coefficients of normal alkanes, linear 1-alkanols and their binaries. *Pure & Appl. Chem.*, 61(8), pp. 1387-1394.
- Twitchell, E., 1897. *Process of Decomposing Fats or Oils into Fatty Acids and Glycerin*. United States of America, Patent No. 601,603.
- Yow, C. & Liew, K., 1999. Hydrolysis of Palm Oil Catalyzed by Macroporous Cation-Exchanged Resin. *JAOCs*, 76(4), pp. 529-533.
- Zaher, A. F., Megahed, O. A. & EL Kinawy, O. S., 2003. Utilization of Used Frying Oil as Diesel Engine Fuel. *Energy Sources*, Volume 25, pp. 819-826.
- Δ1/A/19792/08.08.2008, Κ., 2008. *Κατανομή για το έτος 2008 ποσότητας 123.000 χιλιολίων αυτούσιου βιοντίζελ σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 15Α παρ. 5 του ν. 3054/2002, όπως ισχύει*, Αθήνα: Ε.Τ..
- Δ1/A/3495/14.02.2007, Κ., 2007. *Κατανομή για το έτος 2007 ποσότητας 114.000 χιλιολίων αυτούσιου βιοντίζελ που υπόκειται στο ειδικό φορολογικό καθεστώς των διατάξεων του άρθρου 78 παρ. 6 του Ν. 2960/2001*, Αθήνα: Ε.Τ..

- ΚΥΑ/Δ1/Α/25573/10.12.2009, 2009. Κατανομή, για το έτος 2009, ποσότητας 182.000 χιλιολίων αυτούσιου βιοντίζελ σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 15Α παρ. 7 του ν. 3054/2002, όπως ισχύει, Αθήνα: Ε.Τ..
- Κυρίτσης, Σ., Γερονικολού, Λ. & Μπαλαφούτης, Α., 2007. Μελέτη σκοπιμότητας και κόστους για νέες και υπάρχουσες καλλιέργειες στην Ελλάδα για διάθεση πρώτης ύλης για παραγωγή Βιοντίζελ, Αθήνα: Γ.Γ.Ε.Τ..
- Μεταξάς, Κ., 2006. Καταλυτική υδρογόνωση βενζολίου σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης. Αθήνα: ΕΜΠ.
- Υ.Π.Ε.ΚΑ, 2005-2010. 2η, 3η, 4η, 5η και 6η Εθνική έκθεση σχετικά με την προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για μεταφορές στην Ελλάδα για την περίοδο 2005-2010., Αθήνα: ΓΕΝΙΚΗ ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.
- Φονταράς, Γ., Σαμαράς, Ζ. & Μίλτσιος, Γ., 2007. Μελέτη και αξιολόγηση μιγμάτων φυτικών ελαίων-ντίζελ για χρήση ως καύσιμα οχημάτων. Μέτσοβο, Πρακτικά Συνεδρίου.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

### 1. ΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΡΑΦΙΝΕ ΒΑΜΒΑΚΕΛΑΙΟΥ

Πείραμα 1. Πορεία αντίδρασης ραφινέ βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης/λαδιού 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 170 °C

	Χρόνος (min)	x - tgs	x - dgs	x - mgs	x - mes
	0	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Θερμ. T = 170°C Mcat = 0 g MeOH = 44.7 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/OIL = 6:1 Po = 19.0	90	0.8946	0.0544	0.0164	0.0346
	180	0.8516	0.0384	0.0186	0.0914
	360	0.7883	0.0912	0.0225	0.0980
	540	0.7256	0.1304	0.0276	0.1164
	720	0.6418	0.1639	0.0441	0.1502
	1080	0.4434	0.1977	0.0872	0.2717
	1440	0.3719	0.1946	0.1271	0.3064
	1740	0.2727	0.1886	0.1401	0.3986
	2310	0.1738	0.1551	0.1586	0.5125
	2880	0.1048	0.1172	0.1792	0.5988
	3480	0.0690	0.0932	0.1712	0.6666
	4320	0.0334	0.0643	0.1670	0.7353
	4800	0.0284	0.0556	0.1782	0.7378
	5760	0.0184	0.0492	0.1501	0.7823
6330	0.0151	0.0459	0.1384	0.8006	
7200	0.0113	0.0419	0.1273	0.8195	

Πείραμα 2. Πορεία αντίδρασης ραφινέ βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης/λαδιού 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 180 °C

	Χρόνος (min)	x - tgs	x - dgs	x - mgs	x - mes
	0	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Θερμ. T = 180°C Mcat = 0 g MeOH = 44.7 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/OIL = 6:1 Po = 21.0	30	0.9540	0.0330	0.0040	0.0100
	60	0.9190	0.0560	0.0050	0.0300
	120	0.8800	0.0680	0.0090	0.0430
	180	0.8080	0.0870	0.0210	0.0840
	240	0.7580	0.1110	0.0290	0.1020
	300	0.7070	0.1110	0.0430	0.1400
	420	0.5590	0.1370	0.0730	0.2320
	1260	0.2080	0.1070	0.1670	0.5180

Πείραμα 3. Πορεία αντίδρασης ραφινέ βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης/λαδιού 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 200 °C

	Χρόνος (min)	x - tgs	x - dgs	x - mgs	x - mes
	0	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Θερμ. T = 200°C Mcat = 0 g MeOH = 44.7 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/OIL = 6:1 Po = 30.3	180	0.7084	0.1527	0.0207	0.1182
	360	0.4811	0.2190	0.0819	0.2180
	540	0.3061	0.2074	0.1323	0.3542
	720	0.1960	0.1728	0.1580	0.4732
	1440	0.0596	0.0911	0.1682	0.6811
	1740	0.0329	0.0667	0.1715	0.7289
	2070	0.0193	0.0508	0.1694	0.7605
	2880	0.0083	0.0362	0.1563	0.7992
	3420	0.0030	0.0291	0.1443	0.8236
	3780	0.0021	0.0254	0.1430	0.8295
	4660	0.0017	0.0275	0.1439	0.8269
	5860	0.0017	0.0275	0.1439	0.8269
	6420	0.0017	0.0275	0.1439	0.8269
	7250	0.0017	0.0275	0.1439	0.8269
	7860	0.0017	0.0275	0.1439	0.8269
8640	0.0017	0.0275	0.1439	0.8269	

Πείραμα 4. Πορεία αντίδρασης ραφινέ βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης/λαδιού 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 220 °C

	Χρόνος (min)	x - tgs	x - dgs	x - mgs	x - mes
Θερμ. T = 220°C Mcat = 0 g MeOH = 44.7 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/OIL = 6:1 Po = 19.0	0	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	60	0.7749	0.1684	0.0297	0.0270
	120	0.5499	0.2163	0.0734	0.1604
	190	0.3550	0.2153	0.1240	0.3057
	240	0.2516	0.1910	0.1481	0.4093
	360	0.1179	0.1318	0.1742	0.5761
	540	0.0473	0.0789	0.1780	0.6958
	1380	0.0047	0.0315	0.1473	0.8165
	1680	0.0017	0.0267	0.1447	0.8269
	1860	0.0011	0.0254	0.1470	0.8265

Πείραμα 5. Πορεία αντίδρασης ραφινέ βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης/λαδιού 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 200 °C με χρήση ανοξειδωτου καλαθιού ανάδευσης.

	Χρόνος (min)	x - tgs	x - dgs	x - mgs	x - mes
Θερμ. T = 220°C Mcat = 0 g MeOH = 44.7 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/OIL = 6:1	0	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	90	0.4675	0.1918	0.0901	0.2506
	180	0.3306	0.1891	0.1270	0.3532
	360	0.1885	0.1524	0.1549	0.5041
	540	0.1198	0.1225	0.1745	0.5832
	720	0.0758	0.0969	0.1636	0.6637
	1440	0.0300	0.0577	0.1550	0.7574
	1740	0.0136	0.0471	0.1471	0.7922
	2070	0.0054	0.0297	0.1388	0.8261
	2880	0.0031	0.0267	0.1296	0.8405



## 2. ΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΟΞΙΝΟΥ ΒΑΜΒΑΚΕΛΑΙΟΥ

Πείραμα 6. Πορεία αντίδρασης όξινου βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης/λαδιού 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 170 °C.

	Χρόνος (min)	x - tgs	x - dgs	x - mgs	x - ffas
	0	0.7975	0.0709	0.0375	0.0941
Θερμ. T = 170°C Mcat = 0 g MeOH = 44.02 g Oil = 200.23 g ΜΕΟΗ/OIL = 6:1 Po = 19.0	90	0.5019	0.2140	0.0716	0.0627
	180	0.4024	0.2309	0.0855	0.0557
	360	0.2512	0.2345	0.1249	0.0371
	540	0.1560	0.2116	0.1531	0.0315
	720	0.1269	0.1931	0.1650	0.0259
	1440	0.0466	0.1104	0.1733	0.0212

Πείραμα 7. Πορεία αντίδρασης όξινου βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης/λαδιού 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 180 °C.

	Χρόνος (min)	x - tgs	x - dgs	x - mgs	x - ffas
	0	0.7975	0.0709	0.0375	0.0941
Θερμ. T = 180°C Mcat = 0 g MeOH = 42.77 g Oil = 200.06 g ΜΕΟΗ/OIL = 6:1 Po = 21.0	90	0.4576	0.2293	0.0776	0.0596
	180	0.2965	0.2429	0.1143	0.0455
	360	0.1692	0.2109	0.1470	0.0335
	540	0.0948	0.1672	0.1717	0.0283
	720	0.0683	0.1385	0.1769	0.0253
	1440	0.0189	0.0622	0.1628	0.0188

Πείραμα 8. Πορεία αντίδρασης όξινου βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης/λαδιού 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 190 °C.

	Χρόνος (min)	x - tgs	x - dgs	x - mgs	x - ffas
	0	0.7975	0.0709	0.0375	0.0941
Θερμ. T = 190°C Mcat = 0 g MeOH = 22.56 g Oil = 101.01 g ΜΕΟΗ/OIL = 6:1 Po = 24.0	90	0.3272	0.1933	0.0852	0.0540
	180	0.1728	0.1980	0.1323	0.0433
	360	0.0856	0.1438	0.1595	0.0324
	540	0.0654	0.1206	0.1552	0.0233
	720	0.0300	0.1056	0.1344	0.0179

Πείραμα 9. Πορεία αντίδρασης όξινου βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης/λαδιού 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 200 °C.

	Χρόνος (min)	x - tgs	x - dgs	x - mgs	x - ffas
	0	0.7975	0.0709	0.0375	0.0941
Θερμ. T = 200°C Mcat = 0 g MeOH = 43.11 g Oil = 200.36 g ΜΕΟΗ/OIL = 6:1 Po = 27.0	90	0.2856	0.2173	0.1221	0.0433
	180	0.1716	0.1882	0.1519	0.0324
	360	0.0787	0.1206	0.1682	0.0233
	540	0.0310	0.0678	0.1642	0.0179
	720	0.0197	0.0471	0.1552	0.0167
	1440	0.0076	0.0240	0.1344	0.0141

### 3. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ - ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ

#### Μοριακή Αναλογία 6 : 1 molmol<sup>-1</sup>

Πείραμα 10. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 120 °C

	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	Πίεση (bara)
Code: L00022	1	34.60	6.2
Θερμ. T = 122 °C Mcat = 4 g MeOH = 58.4 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/FFA = 6:1 ADo = 38.1% Stirring 275 rpm	15	33.83	6.2
	30	31.08	6.2
	60	28.47	6.3
	180	16.32	6.8
	360	7.52	6.8
	540	5.85	6.8
	600	5.31	6.9
	615	0.00	6.9
	690	4.90	6.9
	720	4.81	7.0
	1440	4.59	7.6
	1560	4.61	7.6

Πείραμα 11. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 120 °C - Χρησιμοποιημένος καταλύτη από L00022

	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	Πίεση (bara)
Code: L00023	0	32.19	6.2
Used Cat. from L00022 Θερμ. T = 122 °C Mcat = 4 g MeOH = 58.4 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/FFA = 6:1 ADo = 38.1% Stirring 275 rpm	15	31.46	6.3
	30	29.73	6.3
	60	26.27	6.5
	75	-	6.6
	180	17.75	6.8
	240	-	6.9
	360	9.87	6.9
	540	6.80	7.0
	600	5.68	7.0
	720	5.02	7.0
	1440	4.59	7.9

Πείραμα 12. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 110 °C

	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	Πίεση (bara)
Code: L00024	1	33.21	5.3
Θερμ. T = 111 °C Mcat = 4 g MeOH = 58.4 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/FFA = 6:1 ADo = 38.1% Stirring 275 rpm	15	32.36	5.1
	30	31.48	5.2
	60	29.72	5.2
	180	21.57	5.2
	360	14.20	5.4
	540	9.21	5.4
	600	7.55	5.4
	720	7.15	5.4
	1440	5.83	5.5
	1560	5.31	5.5
	1650	5.16	5.5

Πείραμα 13. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 100 °C

	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	Πίεση (bara)
Code: L00025	1	34.61	4.2
Θερμ. T = 101 °C Mcat = 4 g MeOH = 58.4 g Oil = 200 g MEOH/FFA = 6:1 ADo = 38.1% Stirring 275 rpm	15	33.88	4.0
	30	33.04	4.0
	60	32.13	4.1
	180	26.10	4.1
	362	20.33	4.1
	542	15.60	4.1
	600	12.78	4.1
	720	11.42	4.1
	1440	7.85	4.1
	2880	5.78	4.1

Πείραμα 14. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 90 °C

	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	Πίεση (bara)
Code: L00026	3	35.03	3.4
Θερμ. T = 90 °C Mcat = 4 g MeOH = 59.2 g Oil = 200 g MEOH/FFA = 6:1 ADo = 38.1% Stirring 275 rpm	20	34.73	3.2
	31	34.44	3.2
	60	33.79	3.2
	180	30.41	3.2
	362	26.44	3.2
	542	21.74	3.1
	600	19.99	3.1
	720	18.22	3.1
	1446	13.24	3.1
	1920	10.45	3.1
	2910	8.23	3.1
3000	8.04	3.1	

Πείραμα 15. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 110 °C. Ανάδευση σε 275 rpm

	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	Πίεση (bara)
Code: L00027	1	35.50	5.4
Θερμ. T = 111 °C Mcat = 4 g MeOH = 58.4 g Oil = 200 g MEOH/FFA = 6:1 ADo = 38.1% Stirring 275 rpm	15	34.47	5.2
	30	33.56	5.2
	60	30.75	5.3
	180	22.66	5.4
	360	13.98	5.5
	540	9.01	5.5
	600	7.18	5.5
	720	6.42	5.5
	1500	5.20	5.6
	1680	4.74	5.6
	1800	4.79	5.7

Πείραμα 16. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 110 °C. Ανάδευση σε 570 rpm

	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	Πίεση (bara)
Code: L00028	1	33.90	5.0
Θερμ. T = 111 °C Mcat = 4 g MeOH = 58.4 g Oil = 200 g MEOH/FFA = 6:1 ADo = 38.1% Stirring 570 rpm	15	33.15	5.1
	30	31.51	5.2
	60	28.23	5.4
	180	20.93	5.4
	360	13.37	5.5
	540	8.55	5.5
	723	6.53	5.5
	1500	4.98	5.5
	1680	4.67	5.6
	1800	4.40	5.6

#### Μελέτη απενεργοποίησης καταλύτη

Πείραμα 17. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 110 °C. Μελέτη απενεργοποίησης καταλύτη.

	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	Πίεση (bara)
Code: L00012	1	37.64	5.3
Fresh cat. Θερμ. T = 111 °C Mcat = 1.7 g MeOH = 50.0 g Oil = 170.5 g MEOH/FFA = 6:1 ADo = 38.1% Stirring 275 rpm	15	36.52	5.2
	30	35.11	5.2
	60	32.05	5.2
	180	27.94	5.3
	1 month τεχνικό πρόβλημα		
	180		
	360	20.31	5.2
	540	16.19	5.2
	720	11.43	5.2

Πείραμα 18. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 110 °C. Μελέτη απενεργοποίησης καταλύτη.

	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	Πίεση (bara)
Code: L00015	0	22.78	5.1
Used cat. Θερμ. T = 111 °C Mcat = 1.7 g MeOH = 50.0 g Oil = 170.5 g MEOH/FFA = 6:1 ADo = 38.1% Stirring 275 rpm	720	17.66	5.1

Πείραμα 19. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 110 °C. Μελέτη απενεργοποίησης καταλύτη.

	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	Πίεση (bara)
Code: L00016	1	32.76	5.1
Used cat. Θερμ. T = 111 °C Mcat = 1.7 g MeOH = 50.0 g Oil = 170.5 g MEOH/FFA = 6:1 ADo = 38.1% Stirring 275 rpm	30	31.29	5.0
	60	30.42	5.0
	180	28.23	5.1
	360	19.72	5.2
	720	14.98	5.2

Πείραμα 20. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 110 °C. Μελέτη απενεργοποίησης καταλύτη.

	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	Πίεση (bara)
Code: L00017	1	33.28	5.1
Used cat.	720	18.53	5.1
Θερμ. T = 111 °C			
Mcat = 1.7 g			
MeOH = 50.0 g			
Oil = 170.5 g			
ADo = 38.1%			
Stirring 275 rpm			

Πείραμα 21. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 110 °C. Μελέτη απενεργοποίησης καταλύτη.

	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	Πίεση (bara)
Code: L00018	1	34.01	5.2
Used cat.	30	33.63	5.1
Θερμ. T = 111 °C	60	31.76	5.1
Mcat = 1.7 g	180	27.36	5.1
MeOH = 50.0 g	360	20.90	5.1
Oil = 170.5 g	720	15.51	5.0
ADo = 38.1%			
Stirring 275 rpm			

Πείραμα 22. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 110 °C. Μελέτη απενεργοποίησης καταλύτη.

	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	Πίεση (bara)
Code: L00019	1	35.19	5.1
Used cat.	30	33.71	5.1
Θερμ. T = 111 °C			
Mcat = 1.7 g			
MeOH = 50.0 g			
Oil = 170.5 g			
ADo = 38.1%			
Stirring 275 rpm			

Πείραμα 23. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 110 °C. Μελέτη απενεργοποίησης καταλύτη.

	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	Πίεση (bara)
Code: L00020	1	33.39	5.1
Used cat.	360	23.84	5.1
Θερμ. T = 111 °C	540	18.54	5.1
Mcat = 1.7 g	720	16.09	5.1
MeOH = 50.0 g			
Oil = 170.5 g			
ADo = 38.1%			
Stirring 275 rpm			

Πείραμα 24. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 110 °C. Μελέτη απενεργοποίησης καταλύτη.

	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	Πίεση (bara)
Code: L00021	0	33.40	5.1
Used cat.	30	32.24	5.0
Θερμ. T = 111 °C	60	31.56	5.1
Mcat = 1.7 g	360	23.75	5.1
MeOH = 50.0 g	540	18.67	5.2
Oil = 170.5 g	720	16.77	5.1
MEOH/FFA = 6:1			
ADo = 38.1%			
Stirring 275 rpm			

**Μοριακή Αναλογία 3 :1 molmol<sup>-1</sup>**

Πείραμα 25. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 3:1 molmol<sup>-1</sup> στους 90 °C

P0001					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
Θερμ. T = 90°C Mcat = 4 g MeOH = 25 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/ΟΙΛ = 3:1 PN2 = 0.4 bar	1	0	35,0052	0.248000	2.4
	2	60	32,5978	0.230944	2.4
	3	120	32,3762	0.229374	2.4
	4	180	29,8412	0.211414	2.5
	5	252	29,8002	0.211124	2.5
	6	507	24,4387	0.173139	2.5
	7	1347	15,4353	0.109353	2.5

Πείραμα 26. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 3:1 molmol<sup>-1</sup> στους 100 °C

P0002					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
Θερμ. T = 100°C Mcat = 4 g MeOH = 25 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/ΟΙΛ = 3:1 PN2 = 0.4 bar	1	0	37,5459	0.266000	2.4
	2	102	33,1703	0.235000	2.6
	3	222	32,3595	0.229256	2.6
	4	312	27,6852	0.196140	2.6
	5	402	24,3872	0.172775	2.6
	6	744	20,1744	0.142928	2.5
	7	1566	18,0672	0.128000	2.5

Πείραμα 27. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 3:1 molmol<sup>-1</sup> στους 110 °C

P0003					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
Θερμ. T = 110°C Mcat = 4 g MeOH = 25 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/ΟΙΛ = 3:1 PN2 = 0.4 bar	1	0	33,8760	0.240000	4.0
	2	120	27,6419	0.195833	4.0
	3	240	20,7799	0.147218	4.0
	4	438	15,5235	0.109978	4.0
	5	1320	12,3858	0.087749	4.0
	6	1455	10,6782	0.075651	4.0
	7	1665	10,3432	0.073278	4.0

Πείραμα 28. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 3:1 molmol<sup>-1</sup> στους 120 °C

P0004					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
Θερμ. T = 120°C Mcat = 4 g MeOH = 25 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/ΟΙΛ = 3:1 PN2 = 0.4 bar	1	0	33,8730	0,239978	4.3
	2	90	26,6333	0,188687	4.5
	3	180	20,1728	0,142917	4.5
	4	270	16,5390	0,117173	4.5
	5	360	15,0788	0,106828	4.5
	6	672	13,4258	0,095117	4.5
	7	1512	11,5760	0,082012	4.5

**Μοριακή Αναλογία 1,3,6 και 9 :1 molmol<sup>-1</sup>**

Πείραμα 29. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 3:1 molmol<sup>-1</sup> στους 120 °C

P0006					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
Θερμ. T = 120°C Mcat.= 4 g MeOH = 25 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/ΟΙΛ = 3:1 PN2 = 0.4 bar	1	0	33,8730	0,239978	4.3
	2	90	26,6333	0,188687	4.5
	3	180	20,1728	0,142917	4.5
	4	270	16,5390	0,117173	4.5
	5	360	15,0788	0,106828	4.5
	6	672	13,4258	0,095117	4.5
	7	1512	11,5760	0,082012	4.5

Πείραμα 30. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 120 °C

P0007					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
Θερμ. T = 120°C Mcat.= 4 g MeOH= 50 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/ΟΙΛ = 6:1 PN2 = 0.4 bar	1	0	42,345	0.300000	5.0
	2	90	33,5177	0.237461	5.4
	3	180	20,8975	0.148051	5.4
	4	270	14,2329	0.100835	5.4
	5	360	11,2690	0.079837	5.4
	6	480	10,8577	0.076923	5.4
	7	690	10,3442	0.073285	5.4

Πείραμα 31. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 9:1 molmol<sup>-1</sup> στους 120 °C

P0008					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
Θερμ. T= 120°C Mcat.= 4 g MeOH = 73 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/ΟΙΛ = 9:1 PN2 = 0.4 bar	1 <sup>4</sup>	0	37,9517	0.268874	5.0
	2	90	28,8016	0.204049	6.0
	3	180	18,4163	0.130473	6.1
	4	270	13,6518	0.096718	6.2
	5	360	8,67927	0.061489	6.2
	6	648	5,97932	0.042361	6.4

Πείραμα 32. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 1:1 molmol<sup>-1</sup> στους 120 °C

P0009					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
Θερμ. T= 120°C Mcat.= 4 g MeOH = 8.35 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/ΟΙΛ = 1:1 PN2 = 0.4 bar	1	0	35,2875	0.2500000	2.2
	2	90	31,0967	0.2203096	2.2
	3	168	30,7901	0.2181374	2.1
	4	246	29,5759	0.2095352	2.1
	5	324	29,2820	0.2074530	2.0
	6	402	28,0311	0.1985908	1.9
	7	642	26,6815	0.1890294	1.9

<sup>4</sup> Στο πρώτο δείγμα (περίπου 2.5 ml) τα 0.8 ml είναι μεθανόλη αφού η αντίδραση δεν έχει προχωρήσει. Παρατηρούμε σχηματισμό δύο φάσεων

**Καταλύτης / Τριμμένος καταλύτης**

Πείραμα 33. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 3:1 molmol<sup>-1</sup> στους 90 °C

P0010					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
Θερμ. T= 90°C Mcat.= 8 g MeOH = 25 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/ΟΙΛ= 3:1 PN2 = 0.4 bar	1	0	32,5731	0.230769	2.5
	2	90	30,9773	0.219463	2.9
	3	180	29,2002	0.206873	2.9
	4	270	27,9368	0.197922	2.8
	5	360	25,0358	0.177370	2.8
	6	450	24,3209	0.172305	2.8
	7	690	22,5245	0.159578	2.8

Πείραμα 34. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 3:1 molmol<sup>-1</sup> στους 110 °C

P0011					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
Θερμ. T= 110°C Mcat.= 8 g MeOH = 25 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/ΟΙΛ = 3:1 PN2 = 0.4 bar	1	0	32,4645	0.230000	5.5
	2	120	21,3716	0.151410	5.5
	3	240	16,9498	0.120080	5.5
	4	360	15,4271	0.109295	5.5
	5	582	14,0717	0.099693	5.5
	6	1530	12,3576	0.087549	5.5
	7	1872	11,8159	0.083711	5.5

Πείραμα 35. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 9:1 molmol<sup>-1</sup> στους 120 °C

P0012 Τριμμένος καταλύτης με φιλτράρισμα (υαλοβάμβακας).					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
Θερμ. T= 120°C Mcat.= 4 g MeOH = 73 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/ΟΙΛ = 9:1 PN2 = 0.4 bar	1	0	32,4645	0.230000	4.4
	2	48	27,2260	0.192887	4.4
	3	96	23,4737	0.166303	4.4
	4	144	19,4081	0.137499	4.4
	5	192	16,5119	0.116981	4.4
	6	240	15,8609	0.112369	4.4

Πείραμα 36. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 3:1 molmol<sup>-1</sup> στους 70 °C

P0013					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
Θερμ. T= 70°C Mcat.= 16 g MeOH = 25 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/ΟΙΛ = 3:1 PN2 = 0.4 bar	1	0	34,0745	0.241406	1.85
	2	90	33,1147	0.234606	1.90
	3	180	33,0114	0.233874	1.90
	4	270	32,7147	0.231772	1.90
	5	360	29,1591	0.206582	1.90
	6	450	26,0634	0.184650	1.85
	7	690	24,2372	0.171712	1.85



Πείραμα 37. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 3:1 molmol<sup>-1</sup> στους 120 °C

P0014					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
Θερμ. T= 120°C Mcat.= 16 g MeOH = 25 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/ΟΙΛ = 3:1 PN2 = 0.4 bar	1	0	34,5818	0.245000	4.1
	2	48	26,5290	0.187948	5.1
	3	96	22,5065	0.159450	5.0
	4	144	20,8011	0.147368	5.0
	5	192	20,0213	0.141844	5.0
	6	240	19,9591	0.141403	5.0
	7	288	18,8428	0.133494	5.0

Πείραμα 38. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 3:1 molmol<sup>-1</sup> στους 120 °C

P0015					
Χρησιμοποιήθηκε υαλοβάμβακας στην έξοδο του δείγματος					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
(μη τριμμένος) Θερμ. T= 120°C Mcat.= 16 g MeOH = 25 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/ΟΙΛ = 3:1 PN2 = 0.4 bar	1	0	34,5818	0.245000	4.1
	2	48	26,529	0.187948	5.1
	3	96	22,5065	0.159450	5.0
	4	144	20,8011	0.147368	5.0
	5	192	20,0213	0.141844	5.0
	6	240	19,9591	0.141403	5.0
	7	288	18,8428	0.133494	5.0

Πείραμα 39. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 3:1 molmol<sup>-1</sup> στους 120 °C

P0016					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
(τριμμένος) Θερμ. T= 120°C Mcat.= 16 g MeOH = 25 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/ΟΙΛ = 3:1 PN2 = 0.4 bar	1	0	36,699	0.260000	4.1
	2	48	31,7882	0.225208	4.0
	3	96	27,5123	0.194915	4.0
	4	144	23,1860	0.164264	4.0
	5	192	22,4107	0.158772	4.0
	6	240	20,1232	0.142566	4.0
	7	288	18,2469	0.129273	4.0

Πείραμα 40. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 3:1 molmol<sup>-1</sup> στους 120 °C

P0017					
Χρησιμοποιήθηκε υαλοβάμβακας στην έξοδο του δείγματος.					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
(μη τριμμένος) Θερμ. T= 120°C Mcat.= 8 g MeOH = 25 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/ΟΙΛ = 3:1 PN2 = 0.4 bar	1	0	35,2875	0.250000	3.2
	2	48	31,2889	0.221671	3.1
	3	96	28,9335	0.204984	3.1
	4	144	28,3520	0.200864	3.1
	5	192	22,4937	0.159360	3.1
	6	240	17,0334	0.120675	3.1
	7	288	15,8702	0.112435	3.1

Πείραμα 41. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 3:1 molmol<sup>-1</sup> στους 120 °C

P0018 Χρησιμοποιήθηκε υαλοβάμβακας στην έξοδο του δείγματος.					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
(τριμμένος) Θερμ. T= 120°C Mcat.= 8 g MeOH = 25 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/ΟΙΛ = 3:1 PN2 = 0.4 bar	1	0	32,4645	0.230000	2.9
	2	48	27,226	0.192887	3.3
	3	96	23,4737	0.166303	3.4
	4	144	19,4081	0.137499	3.4
	5	192	16,5119	0.116981	3.4
	6	240	15,8609	0.112369	3.4

#### 4. ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ - ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ

Πείραμα 42. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 3:1 molmol<sup>-1</sup> στους 90 °C

P0019					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
Θερμικό Θερμ. T= 90°C Mcat.= 0 MeOH = 25 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/ΟΙΛ = 3:1 PN2 = 0.4 bar	1	0	34,2995	0.243000	2.6
	2	90	35,2075	0.249433	3.2
	3	180	34,1395	0.241866	3.2
	4	270	33,2947	0.235881	3.2
	5	360	32,7188	0.231801	3.1
	6	480	31,0757	0.220160	3.1
	7	705	28,6092	0.202686	3.1
	8	1530	24,7613	0.175425	3.1
	9	3138	19,8485	0.140619	3.1

Πείραμα 43. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 3:1 molmol<sup>-1</sup> στους 100 °C

P0020					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
Θερμικό Θερμ. T= 100°C Mcat.= 0 MeOH = 25 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/ΟΙΛ = 3 : 1 PN2 = 0.4 bar	1	0	34,4406	0.244000	4.7
	2	108	31,7645	0.225040	4.7
	3	234	30,2589	0.214374	4.7
	4	294	28,2300	0.200000	4.7
	5	1458	24,6702	0.174780	4.7
	6	1578	20,9612	0.148503	4.7
	7	1698	19,8576	0.140684	4.7

Πείραμα 44. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 3:1 molmol<sup>-1</sup> στους 110 °C

P0021					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
Θερμικό Θερμ. T= 110°C Mcat.= 0 MeOH = 25 g Oil = 200 g ΜΕΟΗ/ΟΙΛ = 3 : 1 PN2 = 0.4 bar	1	0	34,7229	0.246000	5.8
	2	120	31,7580	0.224994	5.8
	3	240	29,6415	0.210000	5.8
	4	360	26,9240	0.190747	6.0
	5	600	24,6641	0.174730	6.0
	6	1440	19,2133	0.136119	6.0
	7	1545	18,4196	0.130496	6.0

Πείραμα 45. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 3:1 molmol<sup>-1</sup> στους 120 °C

P0022					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
Θερμικό Θερμ. T= 120°C (α1) Mcat.= 0 MeOH = 25 g Oil = 200 g MEOH/OIL = 3 : 1 PN2 = 0.4 bar	1	0	33,8760	0.240000	4.8
	2	90	31,9568	0.226403	4.9
	3	180	30,7265	0.217686	4.8
	4	270	26,3442	0.186639	4.8
	5	360	25,5811	0.181233	4.7
	6	450	23,4823	0.166364	4.5
	7	675	20,0002	0.141694	4.4
	8	1371	17,2104	0.121929	4.2
	9	2949	11,0428	0.0782345	3.6

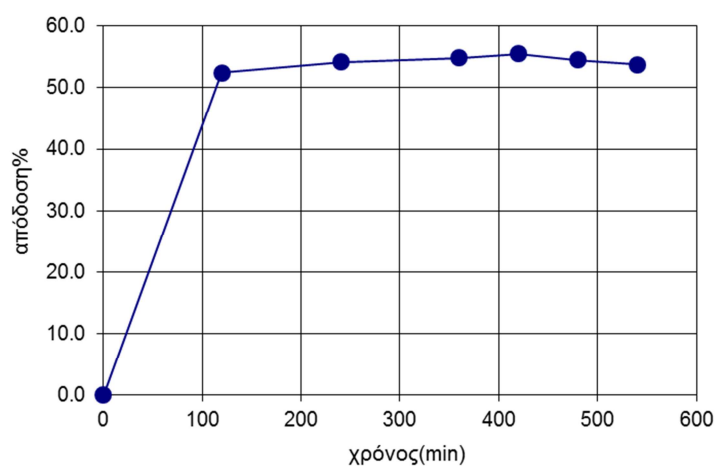
Πείραμα 46. Πορεία αντίδρασης όξινου ελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 3:1 molmol<sup>-1</sup> στους 120 °C

P0024					
	Δείγμα	Χρόνος (min)	Οξύτητα (%)	mol FFAs	Πίεση (bara)
Θερμικό Θερμ. T= 120°C (α2) Mcat.= 0 MeOH = 25 g Oil = 200 g MEOH/OIL= 3 : 1 PN2 = 0.4 bar	1	0	35,4287	0.251000	5.1
	2	120	32,2629	0.228571	5.8
	3	240	27,4670	0.194594	5.8
	4	600	22,3052	0.158024	5.8
	5	1500	16,3937	0.116143	5.8
	6	1620	15,1897	0.107613	5.8
	7	2820	11,9978	0.085000	5.8

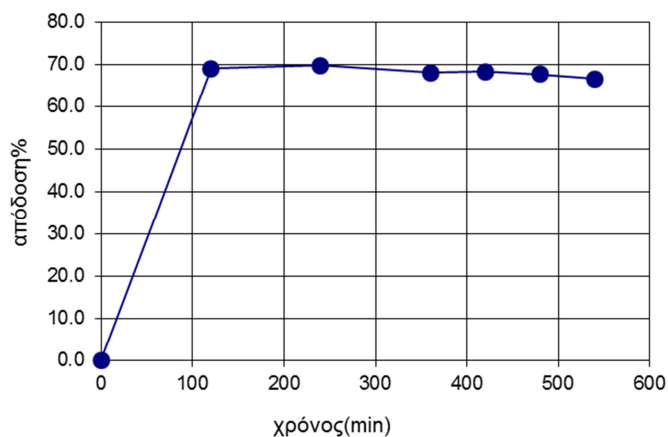
## 5. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ - ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΕΜΒΟΛΙΚΗΣ ΡΟΗΣ

Πείραμα 47. Steady state όξινου ηλιελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 10 : 1.

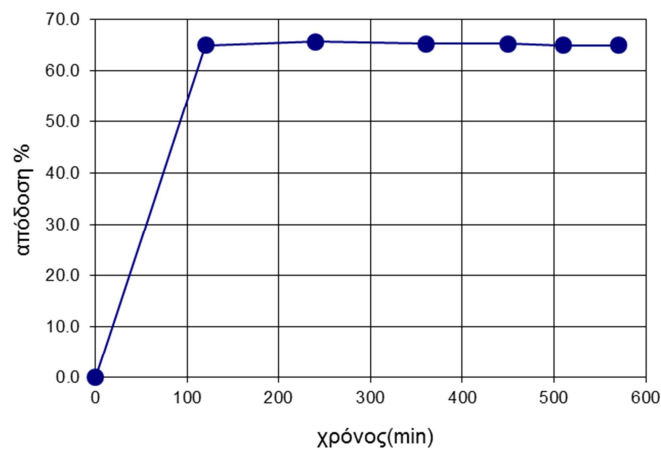
PFR - 6				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος (min)	Οξύτητα %	απόδοση %
	0	0	2,80	0,00
T =100 C	1	120	1,38	52,4
ΜΕΟΗ/FFAs = 10/1	2	240	1,33	54,1
ηλιέλαιο	3	360	1,31	54,8
Q <sub>in</sub> = 120 g/h	4	420	1,29	55,5
P <sub>total</sub> = 7,3 bar (mean)	5	480	1,32	54,5
υγρασία 520 ppm	6	540	1,34	53,8



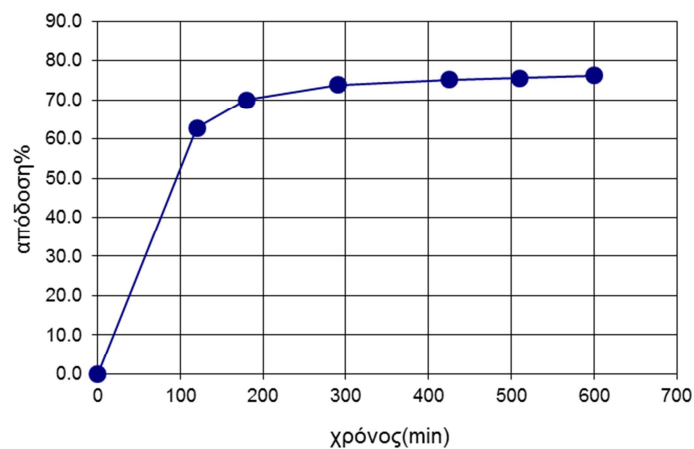
PFR - 7				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος (min)	Οξύτητα %	απόδοση %
	0	0	2,88	0,0
T =100 C	1	120	0,89	69,1
ΜΕΟΗ/FFAs = 10/1	2	240	0,87	69,8
ηλιέλαιο	3	360	0,92	68,1
Q <sub>in</sub> = 60 g/h	4	420	0,91	68,4
P <sub>total</sub> = 7,7 bar (mean)	5	480	0,93	67,7
υγρασία 520 ppm	6	540	0,96	66,7



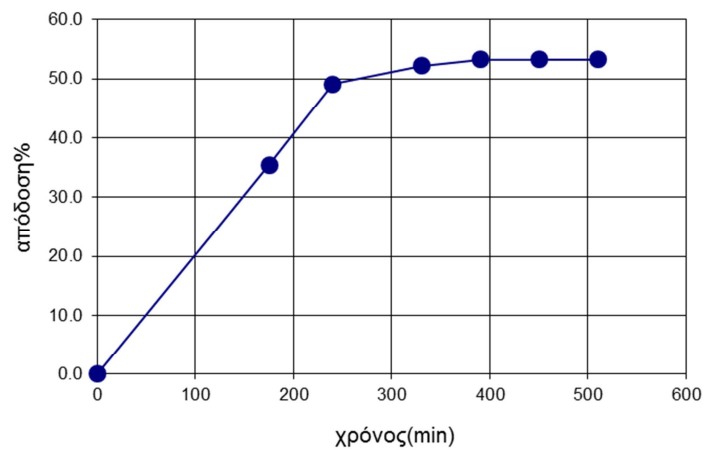
PFR - 8				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος (min)	Οξύτητα %	απόδοση %
		0	0	2,90
T =100 C	1	120	1,02	64,8
MEOH/FFAs = 10/1	2	240	1,00	65,5
ηλιέλαιο	3	360	1,01	65,2
Q <sub>in</sub> = 60 g/h	4	450	1,01	65,2
P <sub>total</sub> = 7,6 bar (mean)	5	510	1,02	64,8
υγρασία 520 ppm	6	570	1,02	64,8



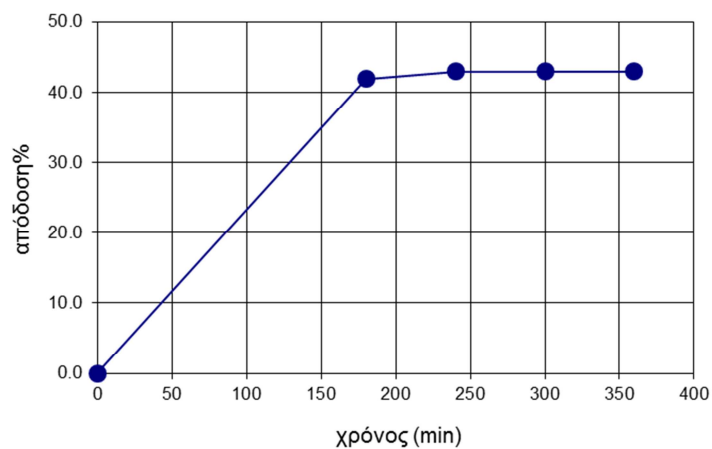
PFR - 9				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος (min)	Οξύτητα %	απόδοση %
		0	0	2,90
T =100 C	1	120	1,08	62,8
MEOH/FFAs = 10/1	2	180	0,87	70,0
ηλιέλαιο	3	290	0,76	73,8
Q <sub>in</sub> = 20 g/h	4	425	0,72	75,2
P <sub>total</sub> = 7,3 bar (mean)	5	510	0,71	75,5
υγρασία 520 ppm	6	600	0,69	76,2



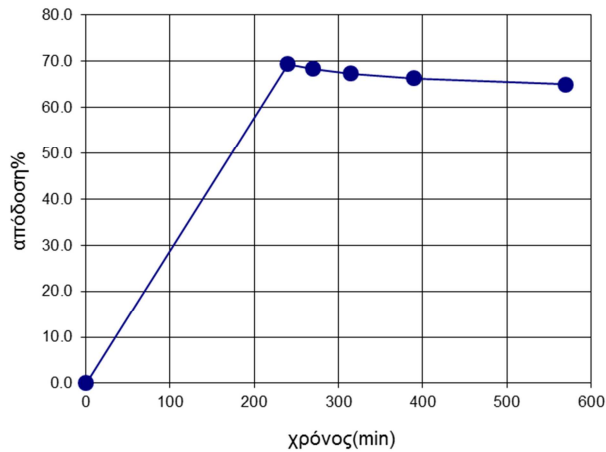
PFR - 10				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος (min)	Οξύτητα%	απόδοση %
		0	0	2,91
T =100 C	1	175	1,88	35,4
MEOH/FFAs = 10/1	2	240	1,48	49,1
ηλιέλαιο	3	330	1,39	52,2
Q <sub>in</sub> = 120 g/h	4	390	1,36	53,3
P <sub>total</sub> = 7,9 bar (mean)	5	450	1,36	53,3
υγρασία 520 ppm	6	510	1,36	53,3



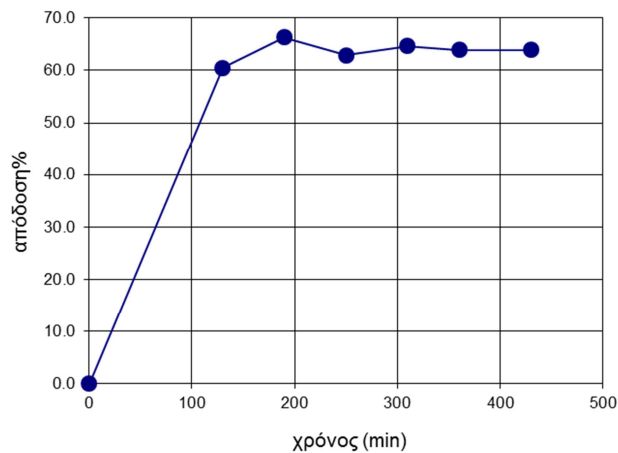
PFR - 11				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος (min)	Οξύτητα %	απόδοση %
		0	0	2,91
T =100 C	1	180	1,69	41,9
MEOH/FFAs = 10/1	2	240	1,66	43,0
ηλιέλαιο	3	300	1,66	43,0
Q <sub>in</sub> = 180 g/h	4	360	1,66	43,0
P <sub>total</sub> = 7,7 bar (mean)				
υγρασία 520 ppm				



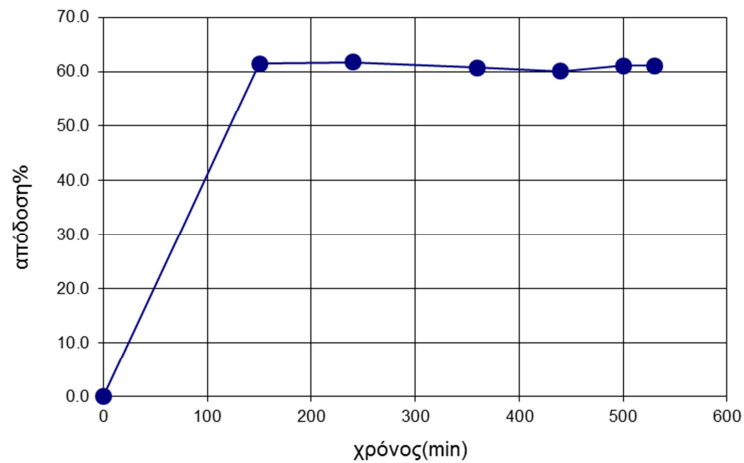
PFR - 12				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος (min)	Οξύτητα %	απόδοση %
	0	0	2,91	0,00
T =110 C	1	240	0,89	69,4
ΜΕΟΗ/FFAs = 10/1	2	270	0,92	68,4
ηλιέλαιο	3	315	0,95	67,4
Q <sub>in</sub> = 60 g/h	4	390	0,98	66,3
P <sub>total</sub> = 7,7 bar (mean)	5	570	1,02	64,9
υγρασία 520 ppm				



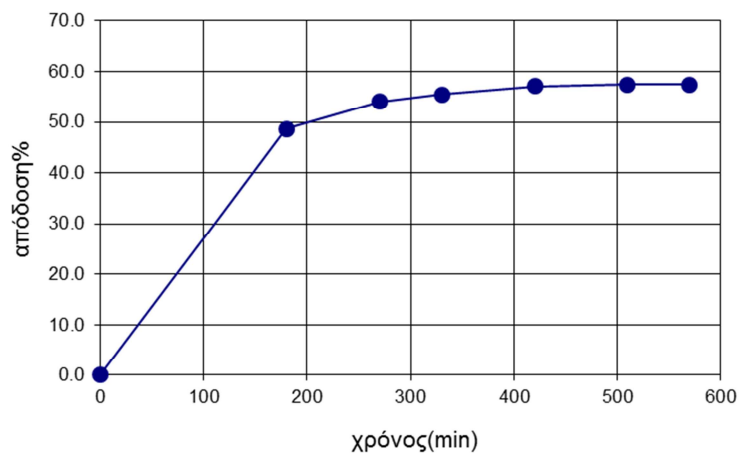
PFR - 13				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος (min)	Οξύτητα %	απόδοση %
	0	0	2,94	0,0
T =110 C	1	130	1,16	60,5
ΜΕΟΗ/FFAs = 10/1	2	190	0,99	66,3
ηλιέλαιο	3	250	1,09	62,9
Q <sub>in</sub> = 60 g/h	4	310	1,04	64,6
P <sub>total</sub> = 8 bar (mean)	5	360	1,06	63,9
υγρασία 520 ppm	6	430	1,06	63,9



PFR - 14				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος (min)	Οξύτητα %	απόδοση %
	0	0	2,93	0,00
T =120 C	1	150	1,13	61,4
MEOH/FFAs = 10/1	2	240	1,12	61,8
ηλιέλαιο	3	360	1,15	60,8
Q <sub>in</sub> = 60 g/h	4	440	1,17	60,1
P <sub>total</sub> = 8,4 bar (mean)	5	500	1,14	61,1
υγρασία 520 ppm	6	530	1,14	61,1



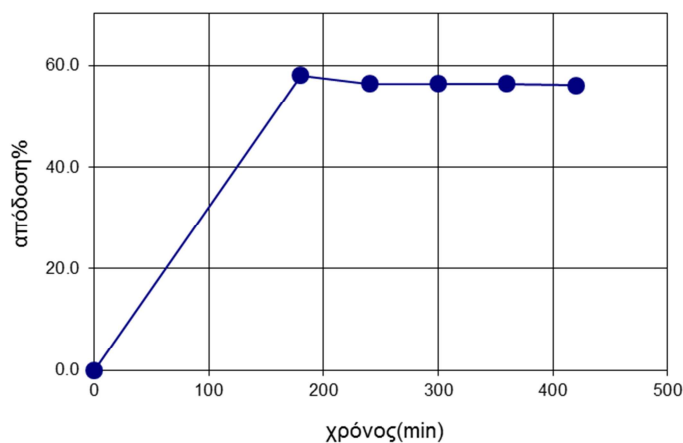
PFR - 15				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος (min)	Οξύτητα %	απόδοση %
	0	0	2,94	0,00
T =100 C	1	180	1,51	48,6
MEOH/FFAs = 10/1	2	270	1,35	54,1
ηλιέλαιο	3	330	1,31	55,4
Q <sub>in</sub> = 60 g/h	4	420	1,26	57,1
P <sub>total</sub> = 7,2 bar (mean)	5	510	1,25	57,5
υγρασία 520 ppm	6	570	1,25	57,5



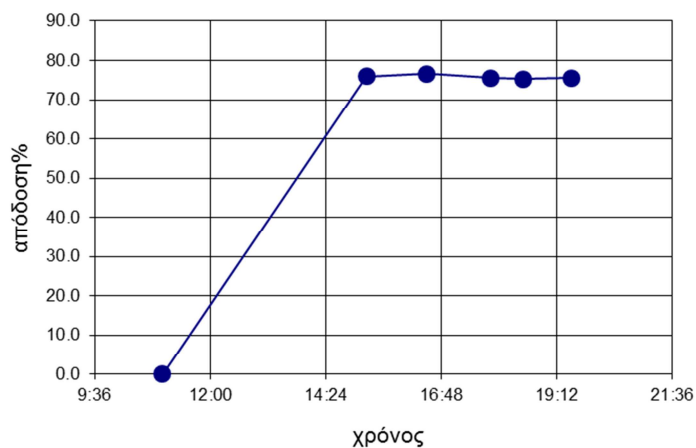


Πείραμα 48. Steady state όξινου βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ffas 10 : 1.

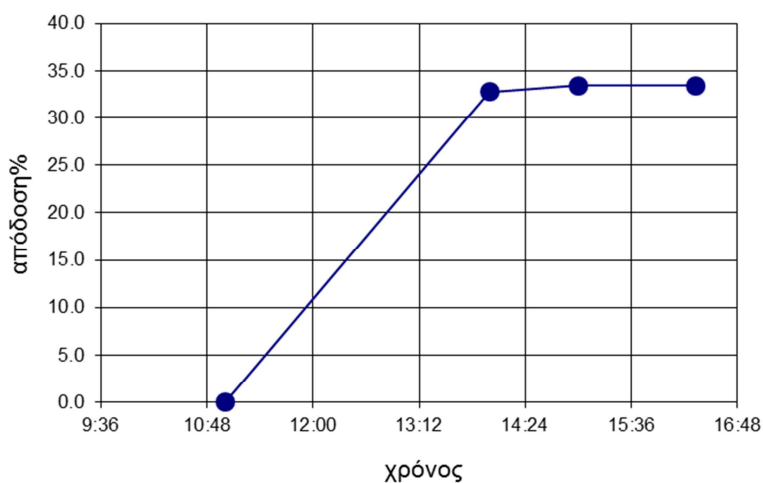
PFR - 16				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος (min)	Οξύτητα %	απόδοση %
	0	0	3,03	0,00
T =100 C	1	180	1,27	58,1
ΜΕΟΗ/FFAs = 10/1	2	240	1,32	56,4
βαμβακέλαιο	3	300	1,32	56,4
Q <sub>in</sub> = 60 g/h	4	360	1,32	56,4
P <sub>total</sub> = 7,3 bar (mean)	5	420	1,33	56,1
υγρασία 450 ppm				



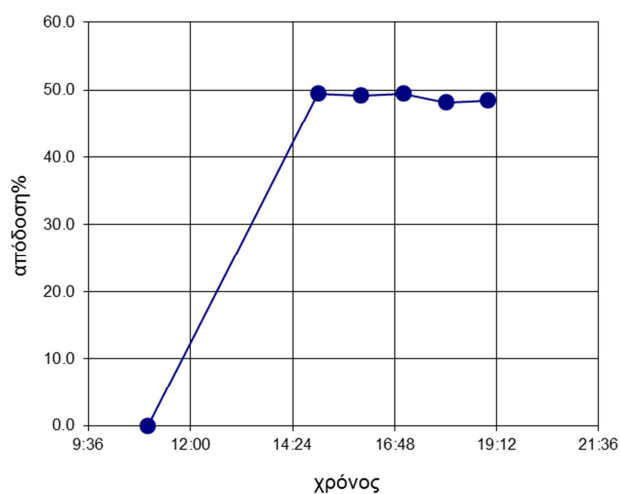
PFR - 17				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος	Οξύτητα %	απόδοση %
	0	11:00	3,03	0,00
T =100 C	1	15:15	0,73	75,9
ΜΕΟΗ/FFAs = 10/1	2	16:30	0,71	76,6
βαμβακέλαιο	3	17:50	0,74	75,6
Q <sub>in</sub> = 17 g/h	4	18:30	0,75	75,2
P <sub>total</sub> = 7,6 bar (mean)	5	19:30	0,74	75,6
υγρασία 450 ppm				



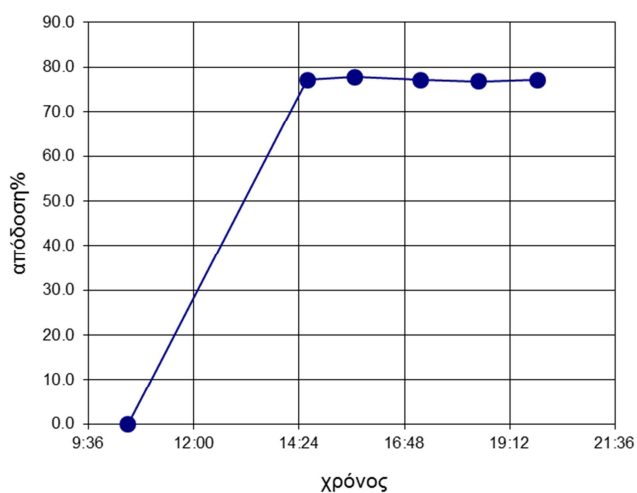
PFR - 18				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος	Οξύτητα %	απόδοση %
	0	11:00	2,96	0,00
T = 100 C	1	14:00	1,99	32,8
ΜΕΟΗ/FFAs = 10/1	2	15:00	1,97	33,4
βαμβακέλαιο	3	16:20	1,97	33,4
Q <sub>in</sub> = 180 g/h				
P <sub>total</sub> = 7,6 bar (mean)				
υγρασία 450 ppm				



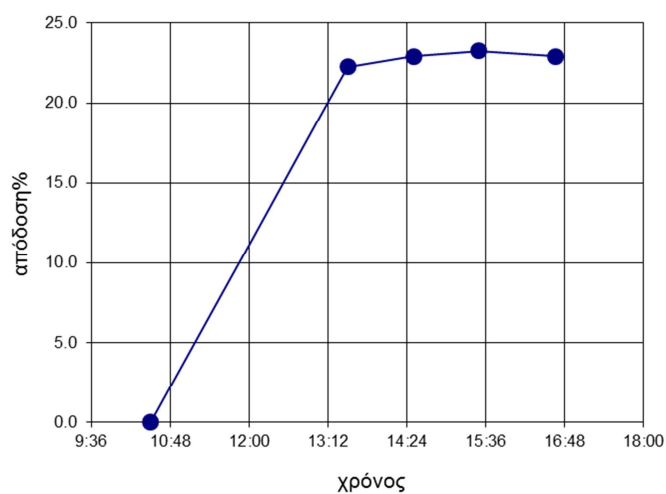
PFR - 19				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος	Οξύτητα %	απόδοση %
	0	11:00	3,03	0,00
T = 90 C	1	15:00	1,53	49,5
ΜΕΟΗ/FFAs = 10/1	2	16:00	1,54	49,2
Βαμβακέλαιο	3	17:00	1,53	49,5
Q <sub>in</sub> = 58,3 g/h	4	18:00	1,57	48,2
P <sub>total</sub> = 7,6 bar (mean)	5	19:00	1,56	48,5
υγρασία 450 ppm				



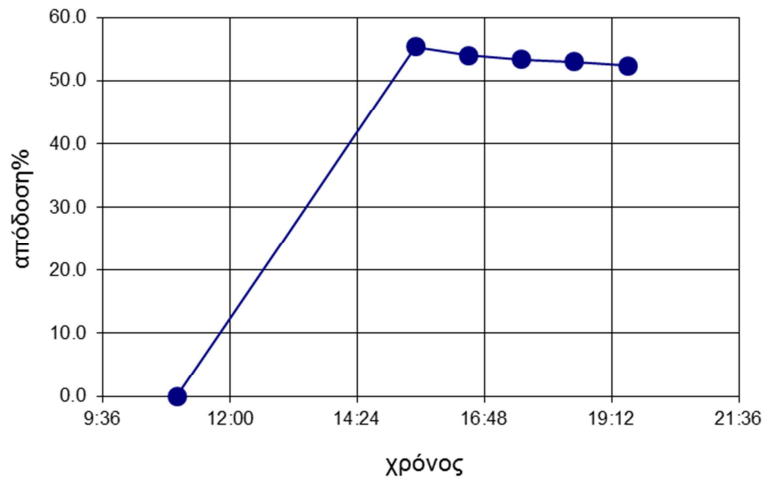
PFR - 20				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος	Οξύτητα %	απόδοση %
		0	10:30	3,02
T = 90 C	1	14:35	0,69	77,2
ΜΕΟΗ/FFAs = 10/1	2	15:40	0,67	77,8
Βαμβακέλαιο	3	17:10	0,69	77,2
Q <sub>in</sub> = 16,1 g/h	4	18:30	0,70	76,8
P <sub>total</sub> = 7,4 bar (mean)	5	19:50	0,69	77,2
υγρασία 450 ppm				



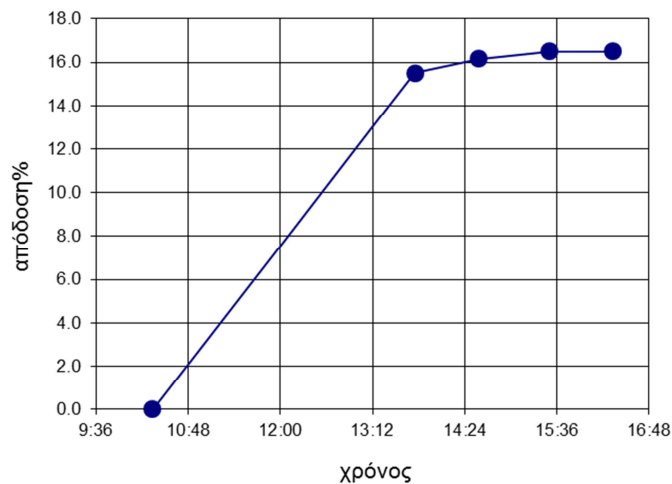
PFR - 21				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος	Οξύτητα %	απόδοση %
		0	10:30	3,01
T = 90 C	1	13:30	2,34	22,3
ΜΕΟΗ/FFAs = 10/1	2	14:30	2,32	22,9
Βαμβακέλαιο	3	15:30	2,31	23,3
Q <sub>in</sub> = 180 g/h	4	16:40	2,32	22,9
P <sub>total</sub> = 7,6 bar (mean)				
υγρασία 450 ppm				



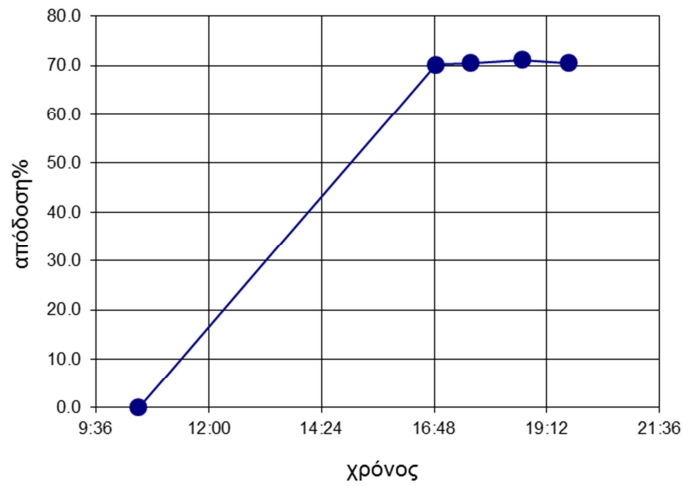
PFR - 22				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος	Οξύτητα %	απόδοση %
		0	11:00	3,00
T = 100 C	1	15:30	1,34	55,3
MEOH/FFAs = 10/1	2	16:30	1,38	54,0
Βαμβακέλαιο	3	17:30	1,40	53,3
Q <sub>in</sub> = 60 g/h	4	18:30	1,41	53,0
P <sub>total</sub> = 7,6 bar (mean)	5	19:30	1,43	52,3



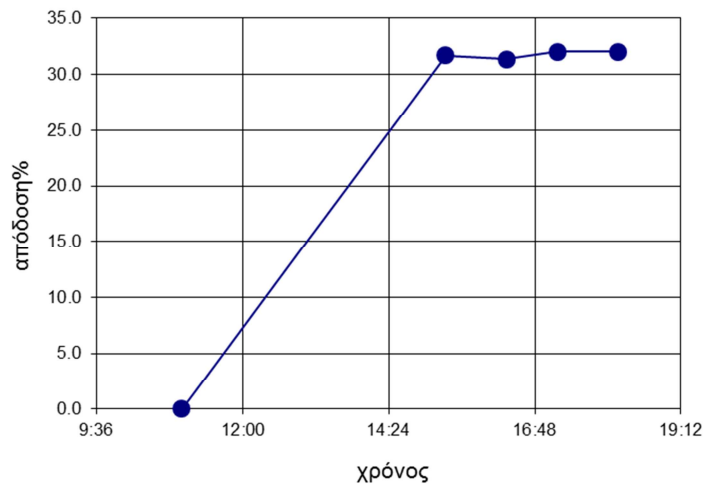
PFR - 23				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος	Οξύτητα %	απόδοση %
		0	10:20	3,03
T = 80 C	1	13:45	2,56	15,5
MEOH/FFAs = 10/1	2	14:35	2,54	16,2
Βαμβακέλαιο	3	15:30	2,53	16,5
Q <sub>in</sub> = 184 g/h	4	16:20	2,53	16,5
P <sub>total</sub> = 7,8 bar (mean)				
υγρασία 450 ppm				



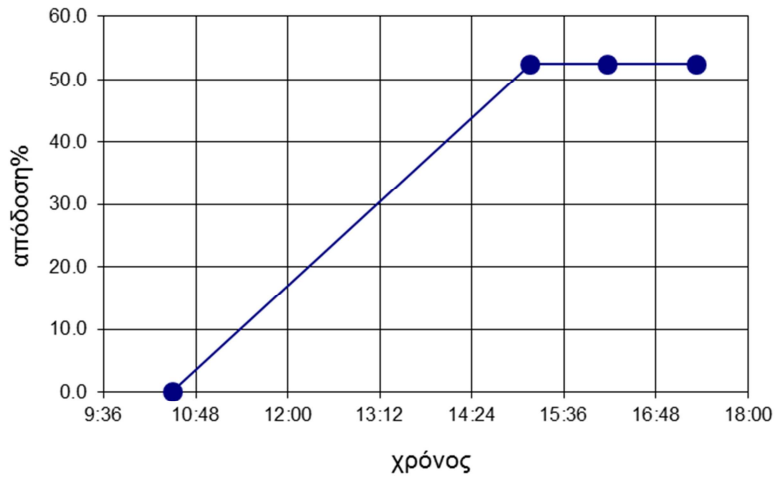
PFR - 24				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος	Οξύτητα %	απόδοση %
	0	10:30	3,02	0,00
T = 80 C	1	16:50	0,9	70,2
MEOH/FFAs = 10/1	2	17:35	0,89	70,5
Βαμβακέλαιο	3	18:40	0,87	71,2
Q <sub>in</sub> = 17,4 g/h	4	19:40	0,89	70,5
P <sub>total</sub> = 7,8 bar (mean)				
υγρασία 450 ppm				



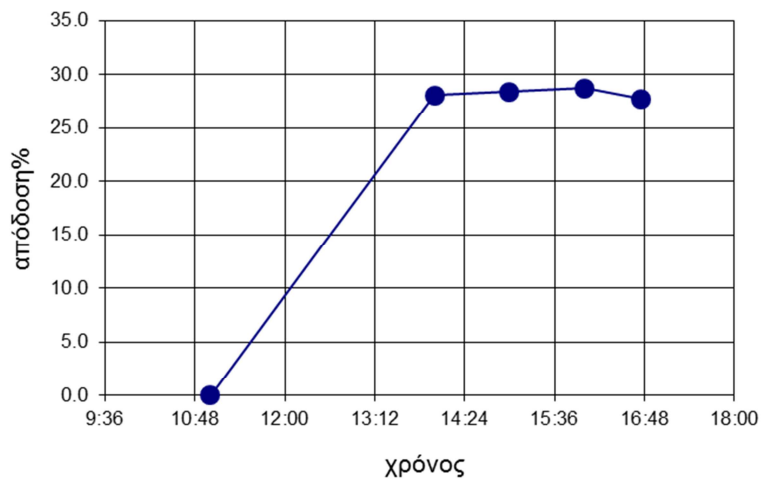
PFR - 25				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος	Οξύτητα %	απόδοση %
	0	11:00	3,03	0,00
T = 80 C	1	15:20	2,07	31,7
MEOH/FFAs = 10/1	2	16:20	2,08	31,4
Βαμβακέλαιο	3	17:10	2,06	32,0
Q <sub>in</sub> = 60 g/h	4	18:10	2,06	32,0
P <sub>total</sub> = 7,8 bar (mean)				
υγρασία 450 ppm				



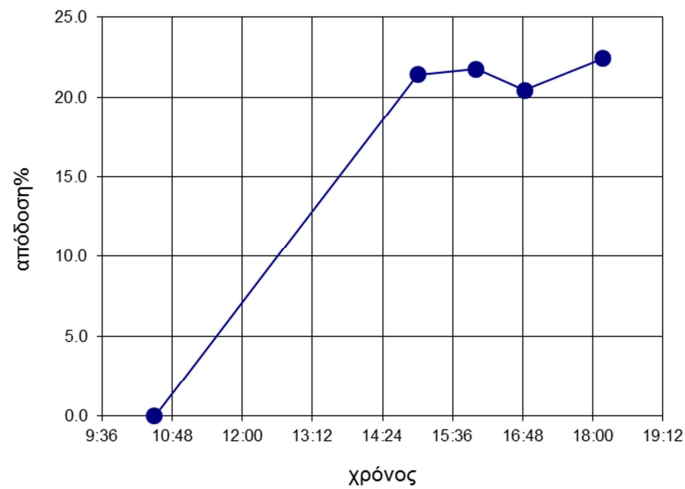
PFR - 26				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος	Οξύτητα %	απόδοση %
		0	10:30	3,03
T =100 C	1	15:10	1,44	52,5
MEOH/FFAs = 10/1	2	16:10	1,44	52,5
Βαμβακέλαιο	3	17:20	1,44	52,5
Q <sub>in</sub> = 60,7 g/h				
P <sub>total</sub> = 8,3 bar (mean)				
υγρασία 450 ppm				



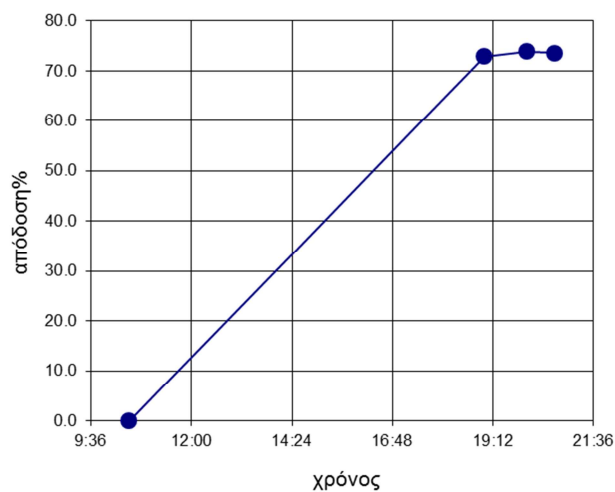
PFR - 27				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος	Οξύτητα %	απόδοση %
		0	11:00	3,03
T =100 C	1	14:00	2,18	28,1
MEOH/FFAs = 10/1	2	15:00	2,17	28,4
Βαμβακέλαιο	3	16:00	2,16	28,7
Q <sub>in</sub> = 178,9 g/h	4	16:45	2,19	27,7
P <sub>total</sub> = 9,0 bar (mean)				
υγρασία 450 ppm				



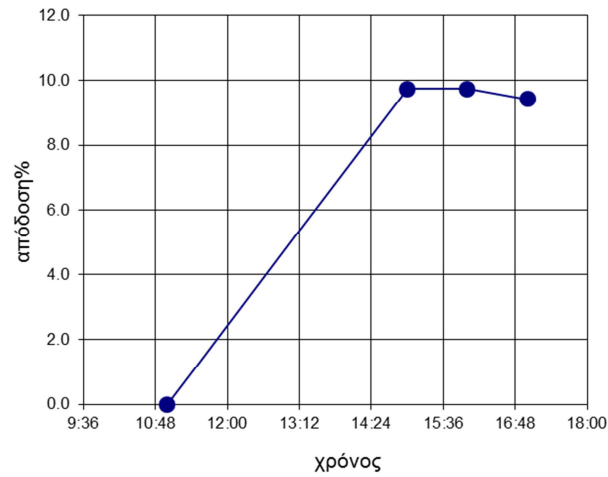
PFR - 28				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος	Οξύτητα %	απόδοση %
	0	10:30	3,03	0,00
T = 70 C	1	15:00	2,38	21,5
MEOH/FFAs = 10/1	2	16:00	2,37	21,8
Βαμβακέλαιο	3	16:50	2,41	20,5
Q <sub>in</sub> = 59,1 g/h	4	18:10	2,35	22,4
P <sub>total</sub> = 8,2 bar (mean)				
υγρασία 450 ppm				



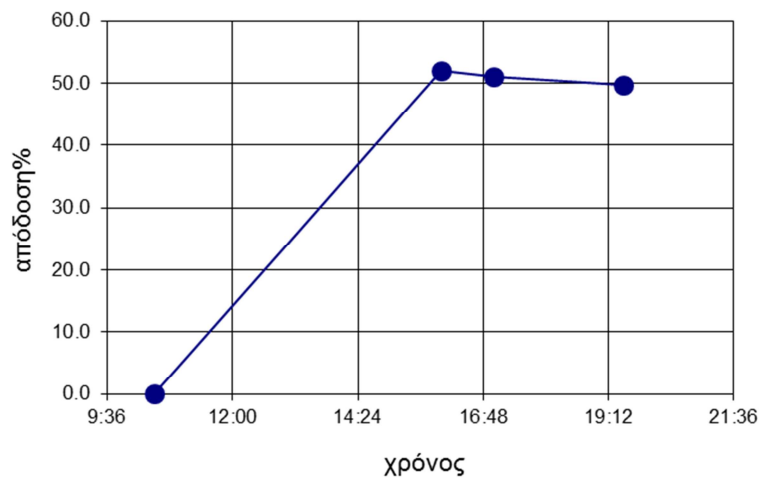
PFR - 29				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος	Οξύτητα %	απόδοση %
	0	10:30	3,03	0,00
T = 70 C	1	19:00	0,82	72,9
MEOH/FFAs = 10/1	2	20:00	0,79	73,9
Βαμβακέλαιο	3	20:40	0,80	73,6
Q <sub>in</sub> = 9,3 g/h				
P <sub>total</sub> = 8,7 bar (mean)				
υγρασία 450 ppm				



PFR - 30				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος	Οξύτητα %	απόδοση %
		0	11:00	3,18
T = 70 C	1	15:00	2,87	9,7
MEOH/FFAs = 10/1	2	16:00	2,87	9,7
Βαμβακέλαιο	3	17:00	2,88	9,4
Q <sub>in</sub> = 179 g/h				
P <sub>total</sub> = 10,3 bar (mean)				
υγρασία 450 ppm				



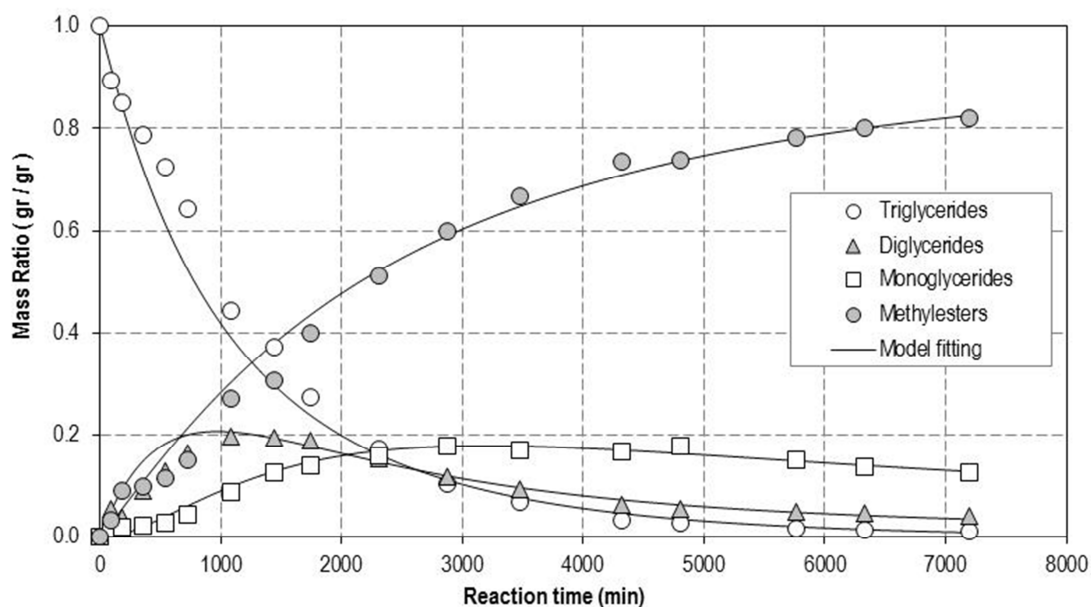
PFR - 31				
DOWN FLOW	δείγμα	χρόνος	Οξύτητα %	απόδοση %
		0	10:30	3,18
T = 100 C	1	16:00	1,53	51,9
MEOH/FFAs = 10/1	2	17:00	1,56	50,9
Βαμβακέλαιο	3	19:30	1,60	49,7
Q <sub>in</sub> = 60,4 g/h				
P <sub>total</sub> = 9,2 bar (mean)				
υγρασία 450 ppm				



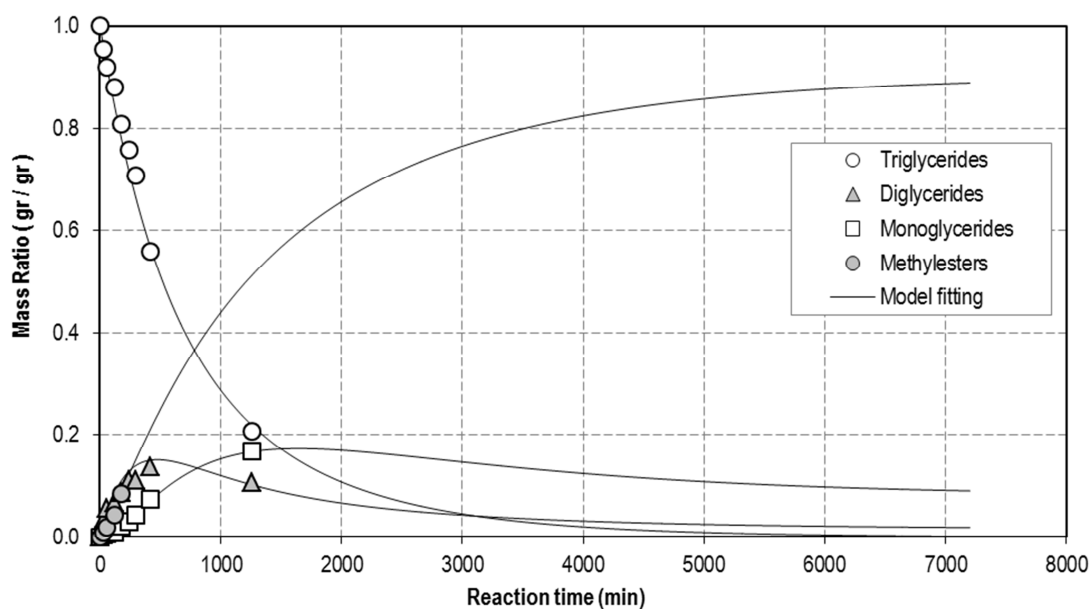


## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ - ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΜΟΝΤΕΛΩΝ

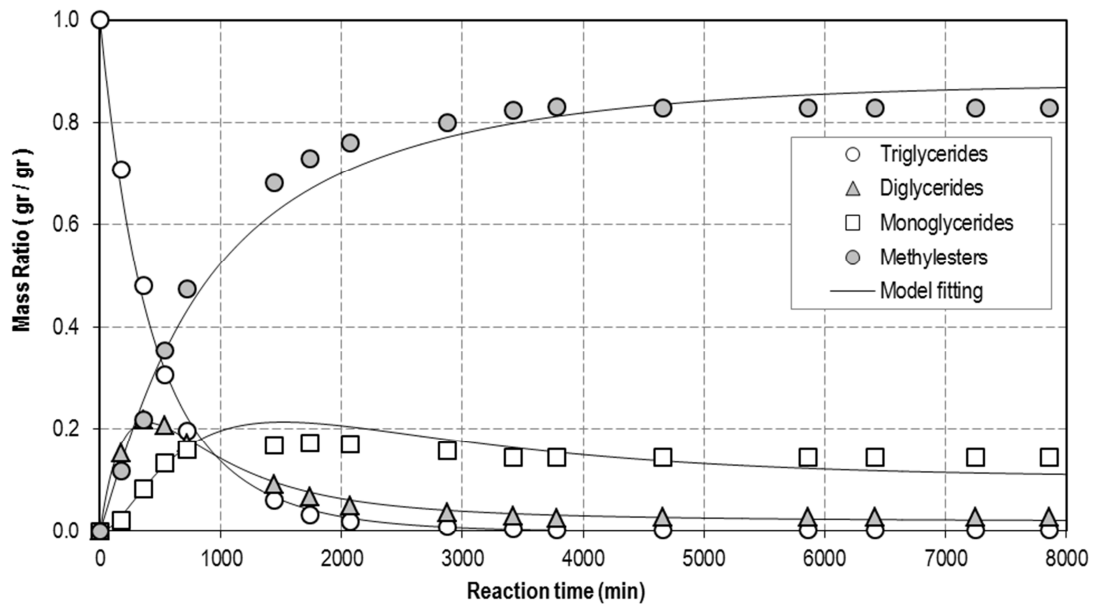
### 1. ΡΑΦΙΝΕ ΒΑΜΒΑΚΕΛΑΙΟ ΘΕΡΜΙΚΟ



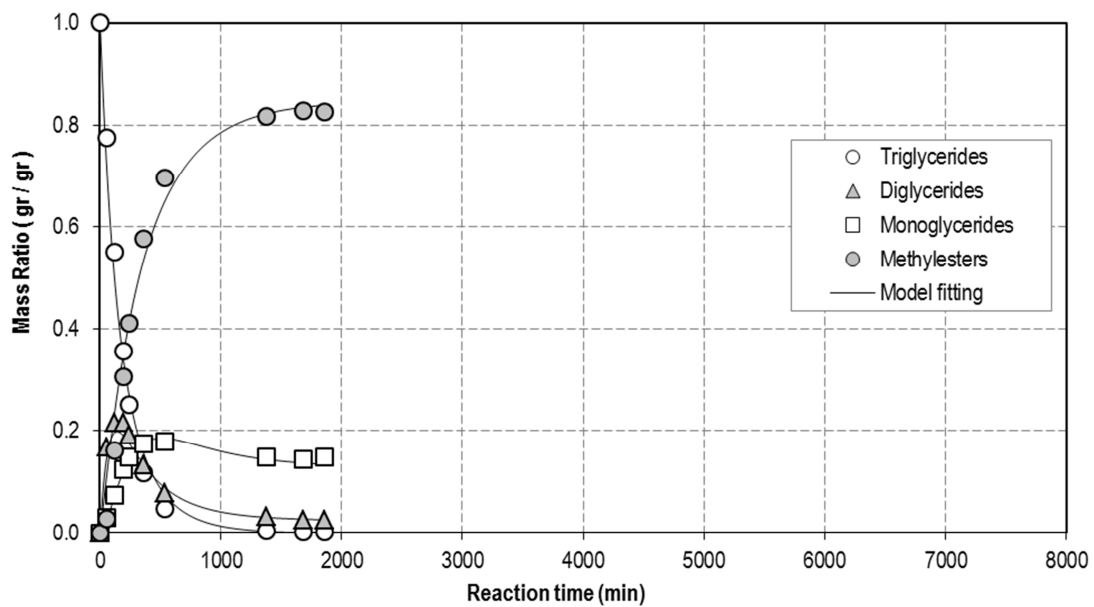
Προσαρμογή 1. Εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου σε πείραμα θερμικής μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου ίσης με 6:1 mol/mol<sup>-1</sup> στους 170 °C.



Προσαρμογή 2. Εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου σε πείραμα θερμικής μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου ίσης με 6:1 mol/mol<sup>-1</sup> στους 180 °C.

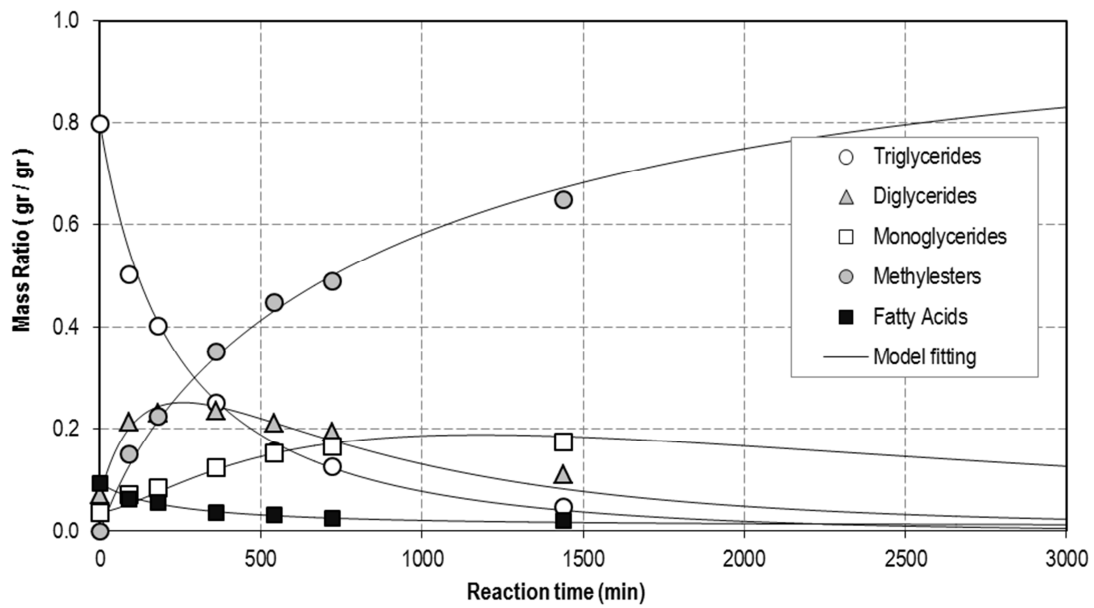


Προσαρμογή 3. Εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου σε πείραμα θερμικής μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου ίσης με 6:1 mol/mol<sup>-1</sup> στους 200 °C.

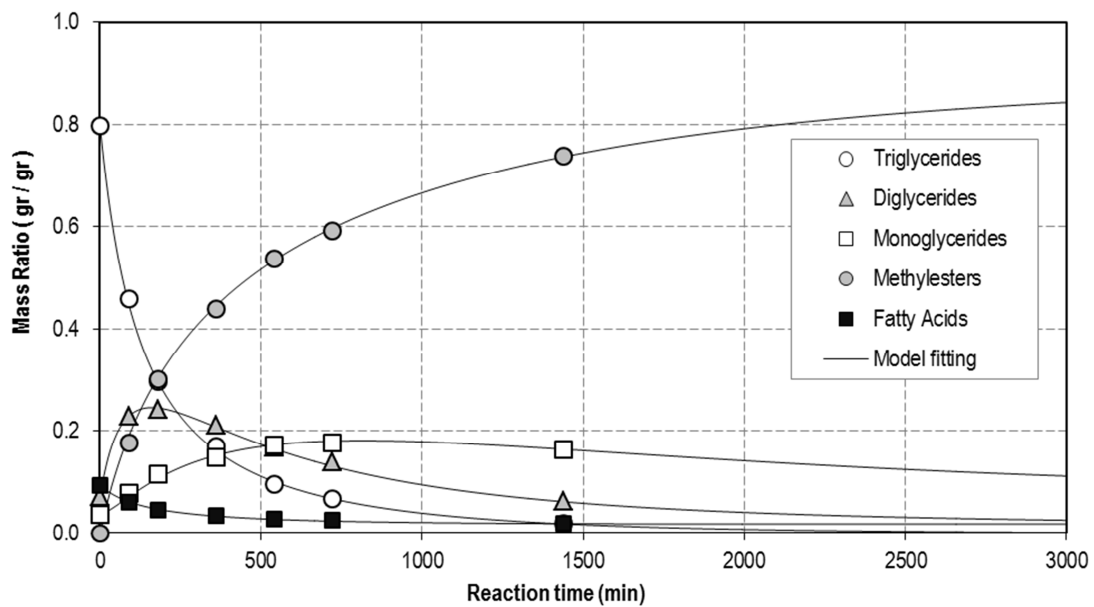


Προσαρμογή 4. Εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου σε πείραμα θερμικής μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου ίσης με 6:1 mol/mol<sup>-1</sup> στους 220 °C.

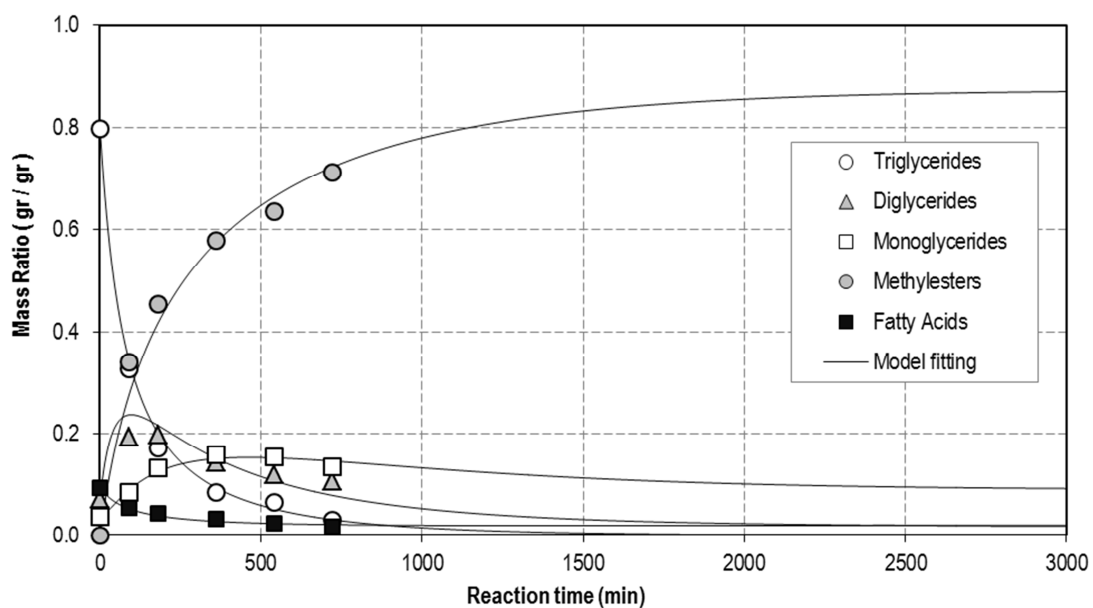
## 2. ΟΞΙΝΟ ΒΑΜΒΑΚΕΛΑΙΟ ΘΕΡΜΙΚΟ



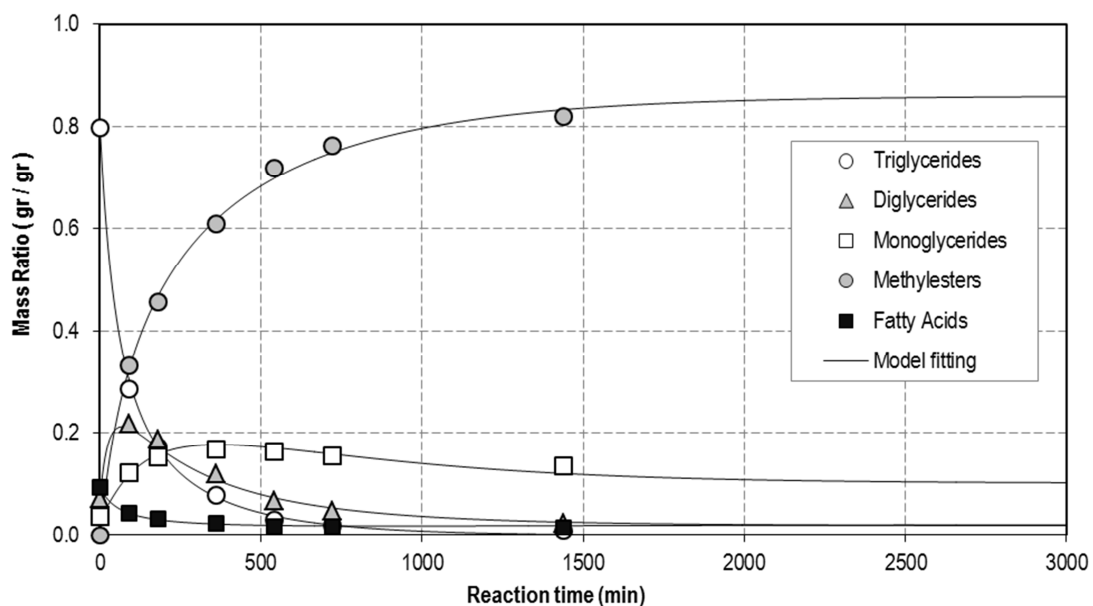
Προσαρμογή 5. Εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου σε πείραμα θερμικής μετεστεροποίησης όξινου βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου ίσης με 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 170 °C.



Προσαρμογή 6. Εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου σε πείραμα θερμικής μετεστεροποίησης όξινου βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου ίσης με 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 180 °C.

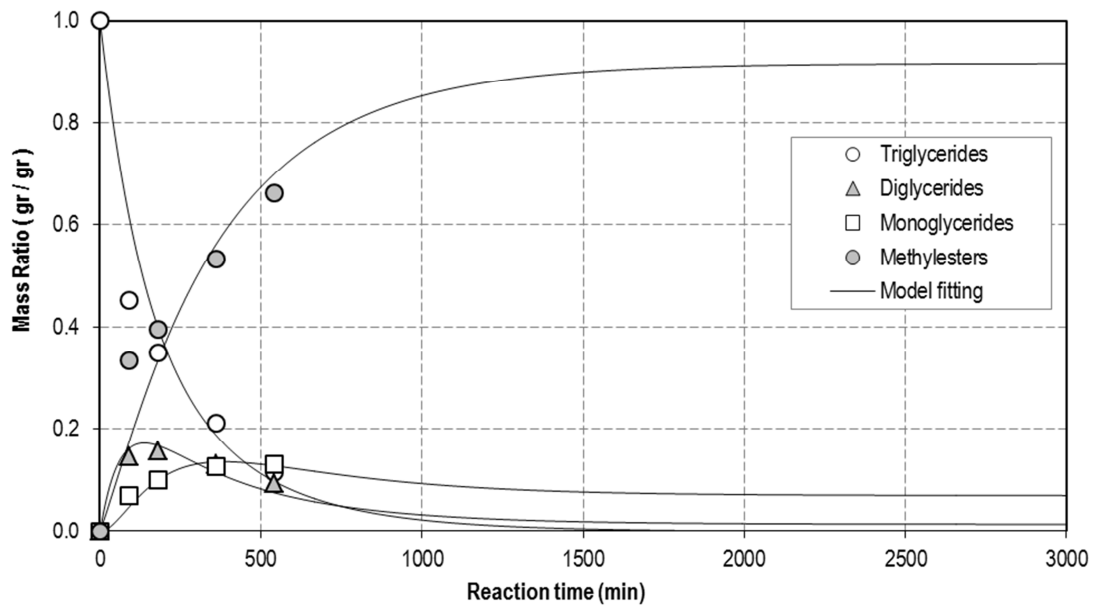


Προσαρμογή 7. Εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου σε πείραμα θερμικής μετεστεροποίησης όξινου βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου ίσης με 6:1 mol/mol<sup>-1</sup> στους 190 °C.

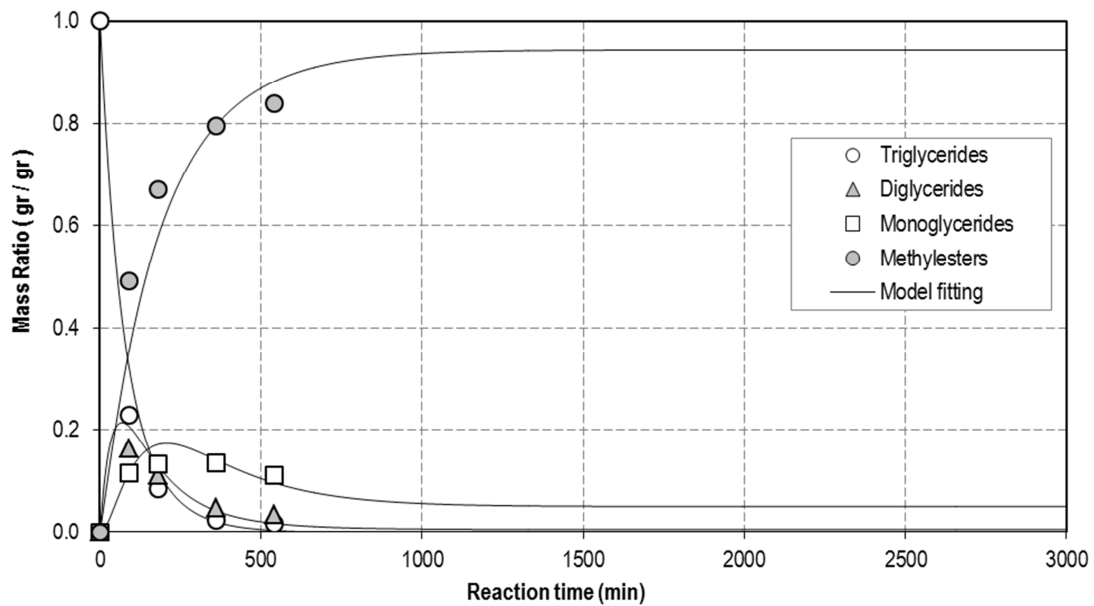


Προσαρμογή 8. Εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου σε πείραμα θερμικής μετεστεροποίησης όξινου βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου ίσης με 6:1 mol/mol<sup>-1</sup> στους 200 °C.

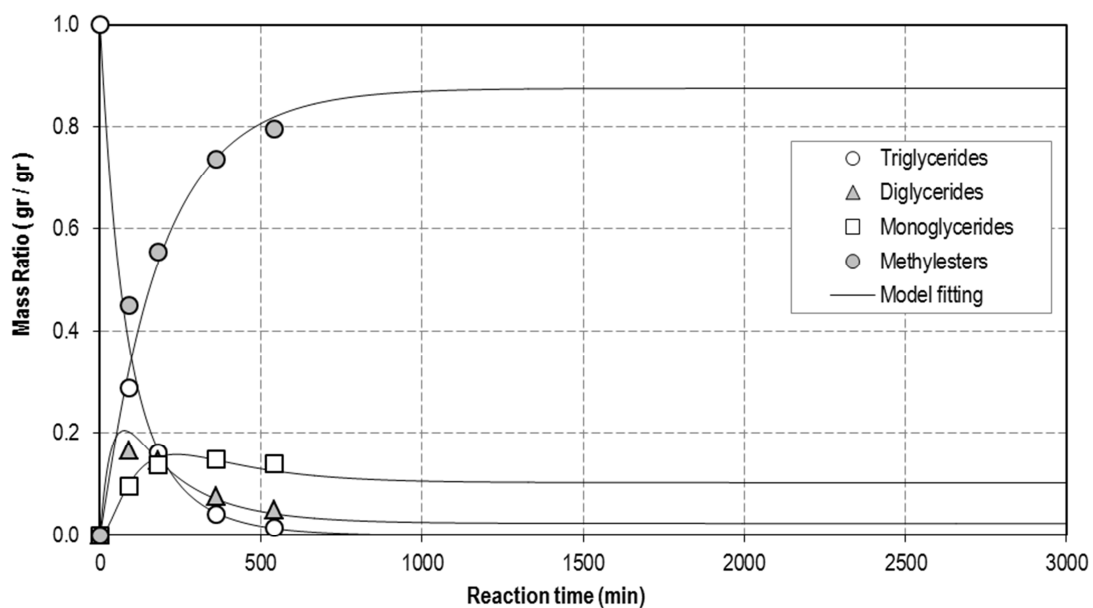
### 3. ΡΑΦΙΝΕ ΒΑΜΒΑΚΕΛΑΙΟ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ



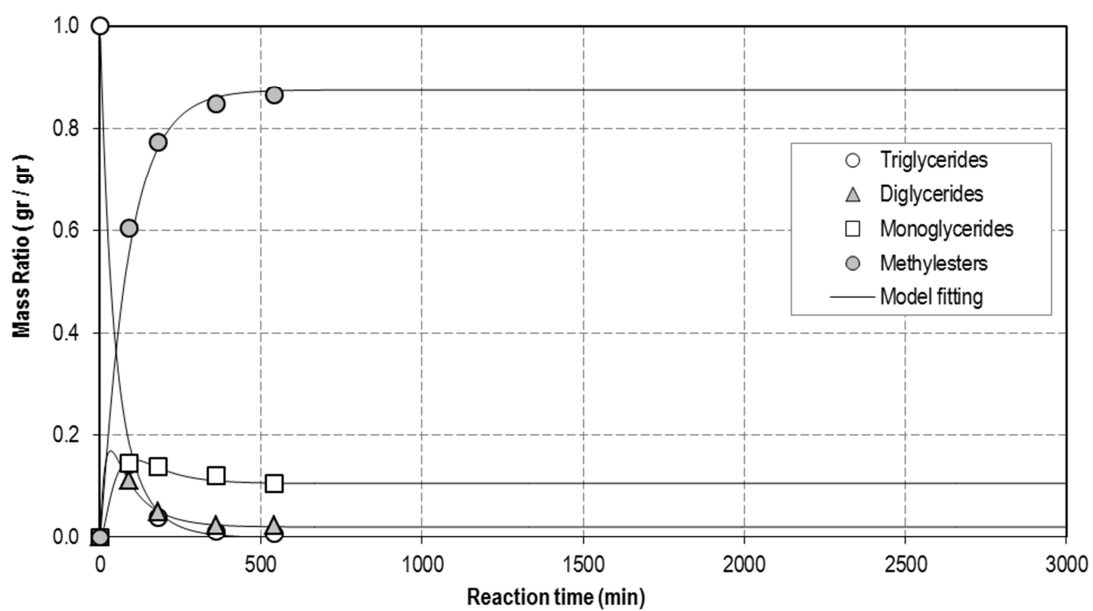
Προσαρμογή 9. Εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου σε πείραμα καταλυτικής μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου ίσης με 6:1 mol/mol<sup>-1</sup> στους 170 °C.



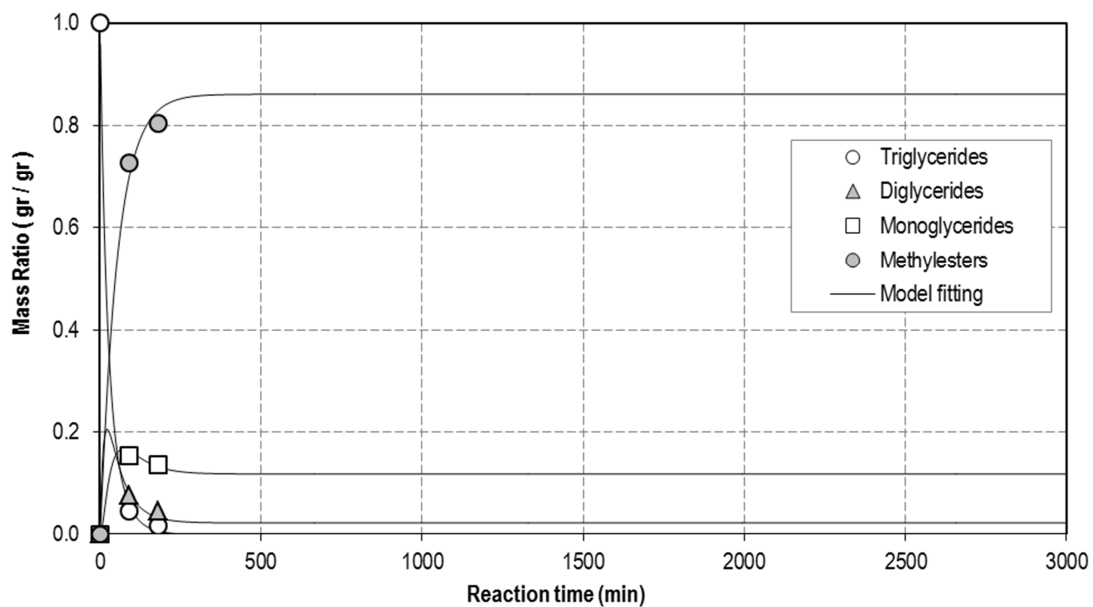
Προσαρμογή 10. Εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου σε πείραμα καταλυτικής μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου ίσης με 6:1 mol/mol<sup>-1</sup> στους 180 °C.



Προσαρμογή 11. Εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου σε πείραμα καταλυτικής μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου ίσης με 6:1 mol/mol<sup>-1</sup> στους 190 °C.

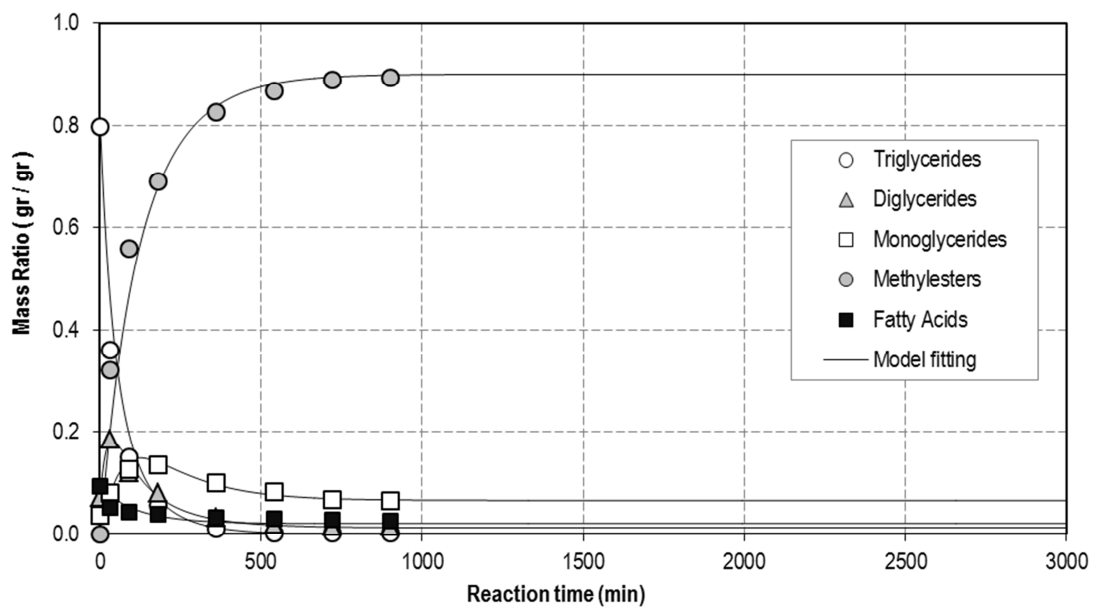


Προσαρμογή 12. Εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου σε πείραμα καταλυτικής μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου ίσης με 6:1 mol/mol<sup>-1</sup> στους 200 °C.

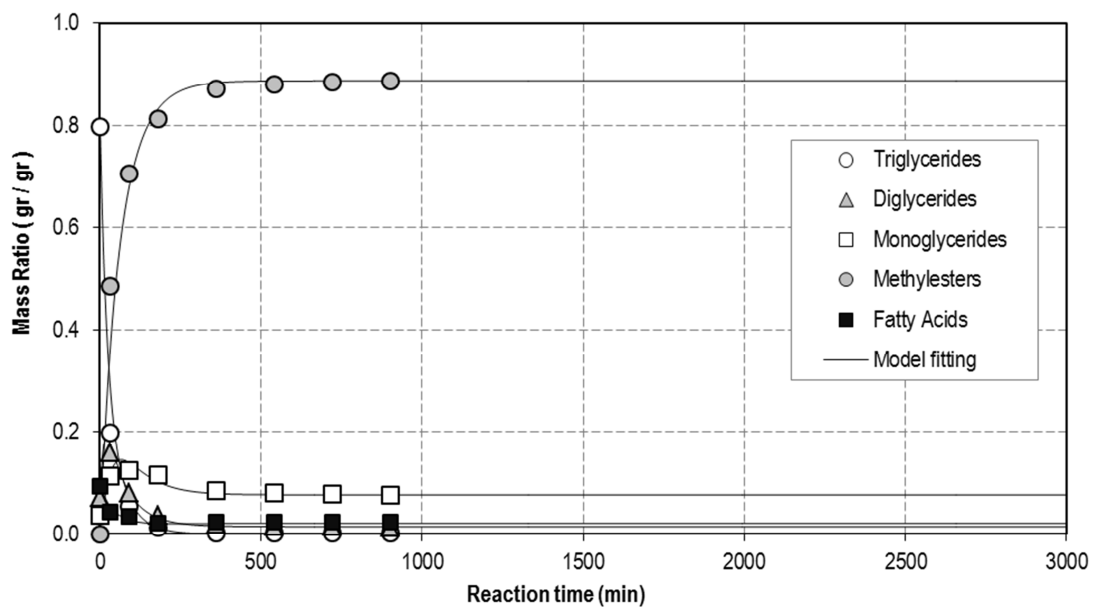


Προσαρμογή 13. Εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου σε πείραμα καταλυτικής μετεστεροποίησης ραφινέ βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου ίσης με 6:1 mol/mol<sup>-1</sup> στους 210 °C.

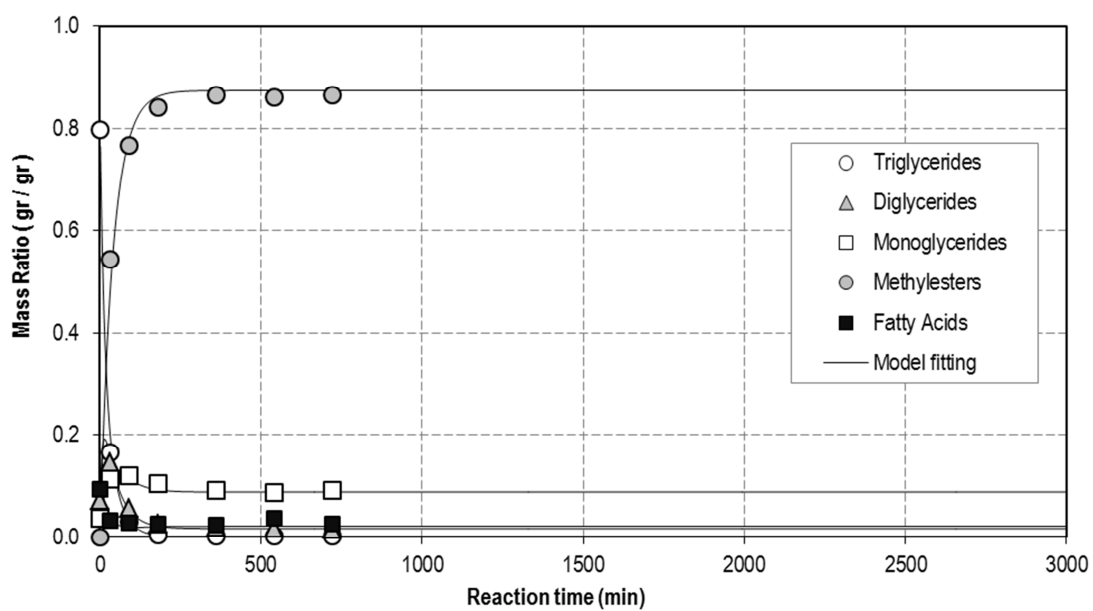
#### 4. ΟΞΙΝΟ ΒΑΜΒΑΚΕΛΑΙΟ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ



Προσαρμογή 14. Εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου σε πείραμα καταλυτικής μετεστεροποίησης όξινου βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου ίσης με 6:1 mol/mol<sup>-1</sup> στους 170 °C.

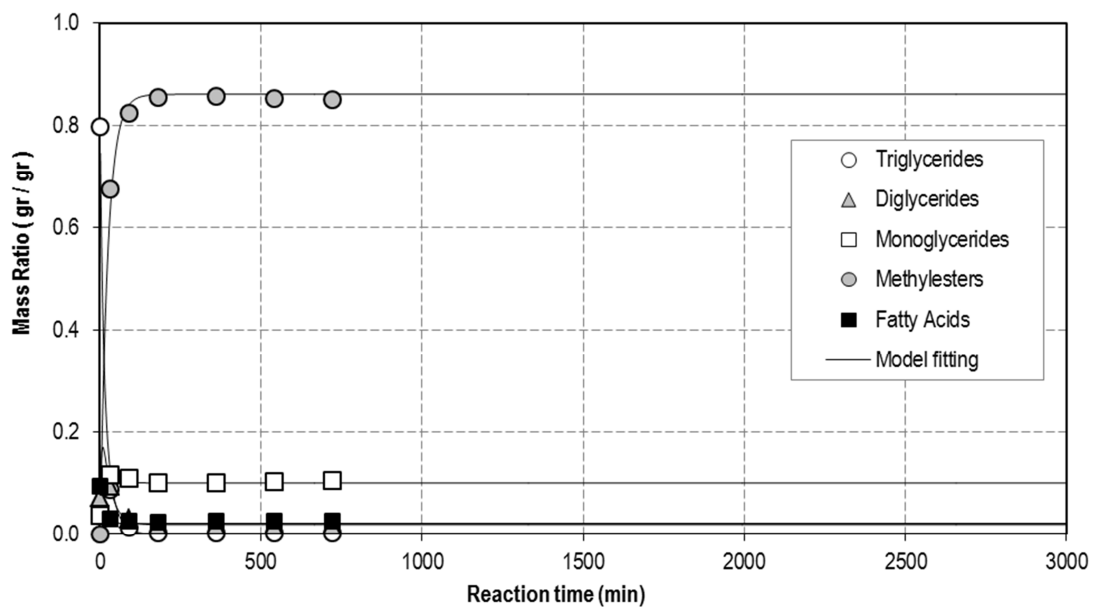


Προσαρμογή 15. Εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου σε πείραμα καταλυτικής μετεστεροποίησης όξινου βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου ίσης με 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 180 °C.

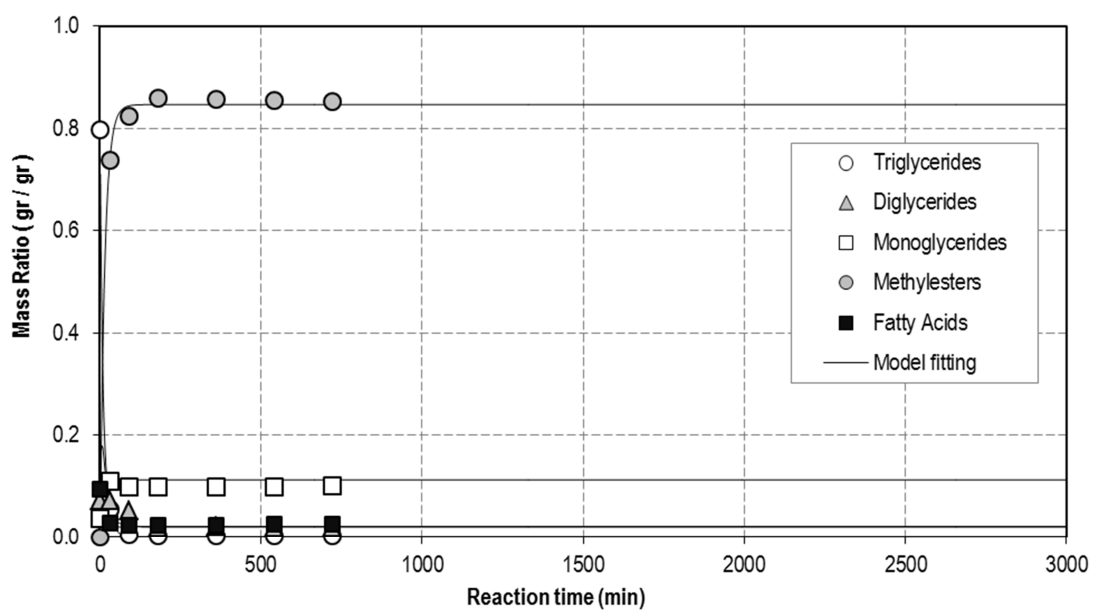


Προσαρμογή 16. Εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου σε πείραμα καταλυτικής μετεστεροποίησης όξινου βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου ίσης με 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 190 °C.





Προσαρμογή 17. Εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου σε πείραμα καταλυτικής μετεστεροποίησης όξινου βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου ίσης με 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 200 °C.



Προσαρμογή 18. Εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου σε πείραμα καταλυτικής μετεστεροποίησης όξινου βαμβακελαίου με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου ίσης με 6:1 molmol<sup>-1</sup> στους 210 °C.