



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία:

Παραγωγή Μεθυλεστέρων (FAME) με τη Χρήση Βασικών  
Ετερογενών Καταλυτών.

Σμέτη Χριστίνα

Επιβλέπων Καθηγητής : Ζαννίκος Φανούριος

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Παραγωγή Μεθυλεστέρων (FAME) με τη Χρήση Βασικών Ετερογενών Καταλυτών» εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2010 – 2011 στα πλαίσια της εκπαιδευτικής διαδικασίας στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του τμήματος Χημικών Μηχανικών.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου, στον υπεύθυνο του θέματος, Αναπληρωτή Καθηγητή του τμήματος Χημικών Μηχανικών κ. Ζαννίκο Φανούριο, για την ανάθεση της εργασίας αυτής και την πολύτιμη συμβολή του στην ολοκλήρωσή της. Ευχαριστώ ακόμα, τον κ. Δ. Καρώνη για την προθυμία του και την βοήθειά του σε κάθε απορία ή πρόβλημα προέκυπτε. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ε. Λόη για την δυνατότητα εκπόνησης των πειραμάτων.

Σημαντικότατο ρόλο στη συγγραφή και ολοκλήρωση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, έπαιξε η καθημερινή υποστήριξη του Χημικού Μηχανικού και Υποψήφιου Διδάκτορα Αλέξανδρου Δεληγιάννη. Ο χρόνος που δαπάνησε και η εμπειρία που προσέφερε για τη βοήθεια στην εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας, ωφέλησε αφενός στην αποκόμιση πολύτιμης γνώσης στο αντικείμενο και αφετέρου στην καλλιέργεια βαθύτερου τρόπου σκέψης.

Θα ήταν σημαντική παράλειψη να μην εκφράσω την ευχαριστία μου στον Δρ. Αναστόπουλο Γεώργιο για το επιστημονικό υπόβαθρο που μου προσέφερε. Τις ευχαριστίες μου θα ήθελα να δώσω επίσης, στους Υποψήφιους Διδάκτορες Χείλαρη Δέσποινα και Ντόντο Γεώργιο για την στήριξή τους.

## Περίληψη

Η εξάντληση των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων, σε συνδυασμό με τις αυξανόμενες ενεργειακές ανάγκες, οδήγησε στην παραγωγή των βιοκαυσίμων. Ως βιοκαύσιμα ορίζονται τα καύσιμα βιολογικής προέλευσης. Με τον όρο βιολογικής προέλευσης εννοούνται γεωργικά προϊόντα, βρώσιμα ή μη, τα οποία μετά από επεξεργασία λαμβάνεται το έλαιό τους. Άλλοι λόγοι που κρίνουν την παραγωγή βιοκαυσίμων, και πιο συγκεκριμένα βιοντήζελ, απαραίτητη είναι περιβαλλοντικοί και οικονομικοί. Λόγο της τεράστιας αύξησης κατανάλωσης καυσίμων στον τομέα των μεταφορών, έχουν αυξηθεί οι εκπομπές ρύπων στην ατμόσφαιρα, οι οποίες με την χρήση βιοκαυσίμων μειώνονται. Τέλος, η συνεχής αύξηση της τιμής του πετρελαίου καθιστούν τα βιοκαύσιμα ως τη μόνη λύση.

Το βιοντήζελ είναι ένα καύσιμο, το οποίο χρησιμοποιείται για να αντικαταστήσει το ντήζελ ή σε μίγματα ντήζελ- βιοντήζελ. Αυτό μπορεί και συμβαίνει γιατί το βιοντήζελ είναι ένα μίγμα εστέρων λιπαρών οξέων που έχουν τις ίδιες ιδιότητες με το ντήζελ.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, παρήχθει βιοντήζελ από ηλιέλαιο με τη μέθοδο της αλκαλικής μετεστεροποίησης. Η αλκοόλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεθανόλη και την αντίδραση ενεργοποίησαν στερεοί καταλύτες.

Πριν την έναρξη του κάθε κύκλου πειραμάτων πραγματοποιούνταν η σύνθεση του καταλύτη που θα εξεταζόταν η δράση του. Παρασκευάστηκαν πέντε διαφορετικοί καταλύτες. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν του υγρού εμποτισμού του ενισχυτή στο φορέα και έπειτα η διαδικασία της πύρωσης. Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν ήταν οι:  $\text{HCOONH}_4/\text{CaO}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4/\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}/\text{CaO}$ , Τριαιθανολαμίνη (TEA)/Ca και  $\text{BaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Στην επόμενη φάση της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε η αντίδραση μετεστεροποίησης, στις ίδιες συνθήκες για τον κάθε κύκλο πειραμάτων και με τη χρήση της ίδιας πρώτης ύλης κάθε φορά. Αυτή η φάση ήταν η πιο σημαντική όλης της διεργασίας. Εξετάστηκαν, οι παράγοντες που επηρεάζουν περισσότερο τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του βιοντήζελ. Δοκιμάστηκαν διάφορα ποσοστά καταλύτη, διάφορες αναλογίες μεθανόλης/ελαίου και ελέγχτηκε η επίδραση του χρόνου στην αντίδραση. Με τη δοκιμασία αυτή και με μετρήσεις που ακολούθησαν βρέθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης για τον κάθε καταλύτη και οι αντίστοιχες τιμές των ιδιοτήτων του βιοντήζελ που επετεύχθησαν.

Τέλος προσδιορίστηκαν όλες οι φυσικοχημικές ιδιότητες των παραχθέντων βιοντήζελ και αξιολογήθηκαν σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα EN 14214 για τους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME).

## Πίνακας Περιεχομένων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	I
Περίληψη.....	II
Κεφάλαιο 1:Περιβαλλοντικό Πρόβλημα και Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας .....	1
1.1 Εισαγωγή .....	1
1.2 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου.....	1
1.3 Η στροφή στις εναλλακτικές Μορφές Ενέργειας(23) .....	2
1.4 Πλεονεκτήματα και ανασταλτικοί παράγοντες χρήσης των ΑΠΕ(23) .....	6
Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> : Βιομάζα- Βιοκαύσιμο- Βιοντήζελ.....	8
2.1 Βιομάζα .....	8
2.1.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της Βιομάζας.....	8
2.1.2 Εφαρμογές της Βιομάζας.....	9
2.2 Βιοκαύσιμα .....	10
2.3 Βιοντήζελ .....	11
2.3.1 Παραγωγή βιοντήζελ στην Ευρώπη.....	11
2.4 Πρώτες ύλες (11).....	14
2.4.1 Κύριες καλλιέργειες παραγωγής βιοελαίων.....	16
Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup> : Μέθοδος Παραγωγής Βιοντήζελ .....	26
3.1 Διαδικασίες παραγωγής βιοντήζελ .....	26
3.2 Μετεστεροποίηση.....	26
3.3 Ομογενής Κατάλυση.....	28
3.3.1 Μηχανισμός.....	28
3.3.2 Κινητική Αντίδρασης.....	29
3.3.3 Διαφορές Όξινης και Βασικής Ομογενούς Μετεστεροποίησης.....	29
3.4 Ετερογενής κατάλυση.....	30
3.4.1 Μηχανισμοί αντίδρασης.....	31
3.4.2 Κινητική Αντίδρασης.....	34
3.5 Μεταβλητές που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης .....	36
Κεφάλαιο 4 <sup>ο</sup> : Είδη ετερογενών καταλυτών.....	38
4.1 Πόροι Καταλυτών .....	38
4.2 Στηριζόμενοι Καταλύτες .....	39
4.3 Διασπορά Ενεργούς Φάσης.....	39
4.4 Σύνθεση Καταλυτών .....	39

4.5 Υγρός και Ξηρός Εμποτισμός (Wet and Dry Impregnation).....	40
4.6 Παράμετροι Εμποτισμού.....	40
4.7 Διαδικασία Ξήρανσης.....	41
4.8 Πύρωση.....	42
4.9 Σταθεροποίηση Ενεργούς Φάσης .....	43
4.10 Χαρακτηρισμός Ετερογενών Καταλυτών .....	43
<b>Κεφάλαιο 5°: Ιδιότητες Βιοντήζελ</b> .....	45
5.1 Κοινές Φυσικοχημικές Ιδιότητες Ντήζελ- Βιοντήζελ.....	45
5.2 Φυσικοχημικές Ιδιότητες Βιοντήζελ .....	50
5.3 Προδιαγραφές.....	51
<b>Κεφάλαιο 6 :Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της χρήσης του Βιοντήζελ</b> .....	54
6.1 Πλεονεκτήματα της χρήσης βιοντήζελ.....	54
6.1.1 Περιβαλλοντικά Πλεονεκτήματα .....	54
6.1.2 Διάφορα Πλεονεκτήματα .....	57
6.2 Μειονεκτήματα της χρήσης του Βιοντήζελ .....	58
<b>Κεφάλαιο 7: HCOONH<sub>4</sub> (30%)/ CaO (20g)</b> .....	59
7.1 Αντιδραστήρια .....	59
7.2 Παρασκευή Καταλύτη.....	60
7.2.1 Χαρακτηρισμός καταλύτη .....	60
7.3. Μετεστεροποίηση.....	61
7.4. Επιρροή της αλλαγής των παραμέτρων απόδοσης ποιότητας του βιοντήζελ .....	62
7.4.1. Αναλογία μεθανόλης/ελαίου.....	62
7.4.2. Ποσοστό Καταλύτη.....	65
7.4.3. Χρονική Διάρκεια Αντίδρασης.....	67
7.5. Ιδιότητες FAME.....	68
<b>Κεφάλαιο 8: C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub> (30%) / CaO (20gr)</b> .....	71
8.1 Αντιδραστήρια .....	71
8.2. Παρασκευή Καταλύτη .....	71
8.2.1 Χαρακτηρισμός Καταλύτη.....	72
8.3 Μετεστεροποίηση.....	74
8.4 Επιρροή της αλλαγής των παραμέτρων απόδοσης ποιότητας του βιοντήζελ .....	75
8.4.1 Αναλογία μεθανόλης/ελαίου .....	75
8.4.2 Ποσοστό Καταλύτη.....	77
8.4.3 Χρονική Διάρκεια Αντίδρασης.....	80

8.5 Ιδιότητες FAME.....	83
<b>Κεφάλαιο 9: BaO 30% / CaO (20g)</b> .....	86
9.1 Αντιδραστήρια .....	86
9.2 Παρασκευή Καταλύτη.....	86
9.2.1 Χαρακτηρισμός Καταλύτη.....	87
9.3 Μετεστεροποίηση.....	90
9.4 Επιρροή της αλλαγής των παραμέτρων απόδοσης ποιότητας του βιοντήζελ.....	91
9.4.1 Αναλογία μεθανόλης/ελαίου .....	91
9.4.2. Ποσοστό Καταλύτη.....	93
9.4.3.Χρονική Διάρκεια Αντίδρασης.....	96
9.5 Ιδιότητες FAME.....	98
<b>Κεφάλαιο 10: Τριαιθανολαμίνη (TEA)/Ca</b> .....	101
10.1 Αντιδραστήρια .....	101
10.2 Παρασκευή Καταλύτη .....	101
10.2.1 Χαρακτηρισμός Καταλύτη.....	102
10.3 Μετεστεροποίηση.....	103
10.4 Επιρροή της αλλαγής των παραμέτρων απόδοσης ποιότητας του βιοντήζελ ..	104
10.4.1 Αναλογία μεθανόλης/ελαίου .....	104
10.4.2. Ποσοστό Καταλύτη.....	106
10.4.3 Χρονική Διάρκεια Αντίδρασης.....	110
10.3 Ιδιότητες FAME .....	113
<b>Κεφάλαιο 11: BaOH (30%) /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20g)</b> .....	115
11.1 Αντιδραστήρια .....	115
11.2 Παρασκευή Καταλύτη .....	115
11.2.1 Χαρακτηρισμός Καταλύτη.....	116
11.3 Μετεστεροποίηση.....	118
11.4 Επιρροή της αλλαγής των παραμέτρων απόδοσης ποιότητας του βιοντήζελ ..	119
11.4.1 Αναλογία μεθανόλης/ελαίου .....	119
11.4.2 Ποσοστό Καταλύτη.....	121
11.4.3 Χρονική Διάρκεια Αντίδρασης.....	124
11.5 Ιδιότητες FAME .....	125
<b>Συμπεράσματα</b> .....	128
<b>Βιβλιογραφία</b> .....	132
<b>Παράρτημα</b> .....	134



# Κεφάλαιο 1: Περιβαλλοντικό Πρόβλημα και Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

## 1.1 Εισαγωγή

Η ατμοσφαιρική ρύπανση, η ενεργειακή ασφάλεια, η περιορισμένη ποσότητα ενεργειακών αποθεμάτων και η αύξηση της τιμής των συμβατικών καυσίμων εντείνουν τον προβληματισμό για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της παγκόσμιας κοινότητας μελλοντικά. Η αυξημένη κατανάλωση ορυκτών καυσίμων σε συνδυασμό με την μεγέθυνση του κλάδου των μεταφορών αποτελούν μια από τις κύριες αιτίες των κλιματολογικών αλλαγών και της αύξησης του διοξειδίου του άνθρακα, ένα από τα αέρια του θερμοκηπίου, που είναι υπεύθυνο για την υπερθέρμανση του πλανήτη. Η Ευρωπαϊκή Ένωση προέβη σε μέτρα για την μείωση του CO<sub>2</sub> και την μερική υποκατάσταση των ορυκτών καυσίμων από νέα εναλλακτικά καύσιμα με την υπογραφή διαφόρων συνθηκών και την συμμετοχή των κρατών.

Η εξάντληση των συμβατικών πηγών ενέργειας, αποθέματα αργού πετρελαίου, φυσικού αερίου και στερεών καυσίμων, και η αύξηση των τιμών των καυσίμων αυτών οφείλεται στο διπλασιασμό του πληθυσμού της γης και την ταυτόχρονη αύξηση των κατά κεφαλήν ενεργειακών καταναλώσεων. Δεδομένων των παραπάνω, το πρόβλημα ολοένα και θα εντείνεται με την πάροδο του χρόνου.

Εκτός όμως από το πρόβλημα ενεργειακών αποθεμάτων, η ρύπανση του περιβάλλοντος είναι ανασταλτικός παράγοντας για τη συνεχόμενη και αλόγιστη χρήση των συμβατικών πηγών ενέργειας.

Τα κινούμενα μέσα μεταφοράς εκπέμπουν πολλούς ρύπους όπως CO, άκαυστους υδρογονάνθρακες HC, οξείδια του αζώτου NO<sub>x</sub>, μικροσωματίδια (Particulate Matter PM), τα οποία είναι πολύ επιβλαβής για το περιβάλλον. Με την χρήση των καυσίμων αυτών απελευθερώνεται αέριο διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) το οποίο όμως δεν συμπεριλαμβάνεται στους ρύπους, αλλά στα αέρια που ευθύνονται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου.

## 1.2 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι μια από τις σοβαρότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις της εκπομπής αέριων ρύπων, που προέρχονται από την καύση των συμβατικών πηγών ενέργειας. Φαινόμενο του θερμοκηπίου ονομάζεται η φυσική διαδικασία κατά την οποία οι ακτίνες του ηλίου παγιδεύονται και αντανακλώνται στη Γη με τη βοήθεια κάποιων συγκεκριμένων αερίων, όπως το διοξείδιο του άνθρακα



(CO<sub>2</sub>), το όζον (O<sub>3</sub>), τους χλωροφθοράνθρακες (CFS), το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>). Το "Φαινόμενο Θερμοκηπίου" αποτελεί μια φυσική διεργασία που εξασφαλίζει στη Γη μια θερμοκρασία επιφάνειας εδάφους γύρω στους 15 ° C. Όμως τα τελευταία χρόνια λέγοντας "Φαινόμενο Θερμοκηπίου" δεν αναφερόμαστε στη φυσική διεργασία, αλλά στην έξαρση αυτής, λόγω της ρύπανσης της ατμόσφαιρας από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες (βιομηχανίες, αυτοκίνητα κ.ά.). Οι τελευταίες έχουν αυξήσει σημαντικά τις συγκεντρώσεις των αερίων των κατώτερων στρωμάτων της ατμόσφαιρας ("αέρια θερμοκηπίου") με αποτέλεσμα την αύξηση της απορροφόμενης ακτινοβολίας και την επακόλουθη θερμοκρασιακή μεταβολή. Υπολογίζεται ότι η μέση θερμοκρασία της Γης έχει αυξηθεί κατά 0,5 με 0,6 ° C από το 1880, λόγω της έξαρσης του φαινομένου και μέχρι το έτος 2100, εάν δεν ληφθούν μέτρα, η αύξηση της θερμοκρασίας θα είναι από 1,5 έως 4,5 ° C.(22)

### 1.3 Η στροφή στις εναλλακτικές Μορφές Ενέργειας(23)

Ανάλογα με το είδος του καυσίμου το οποίο χρησιμοποιείται, διαφοροποιείται και η διαδικασία απελευθέρωσης των ρύπων στην ατμόσφαιρα. Ενδεικτικά, κατά την καύση του ξύλου, τα σωματίδια που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα επιδρούν αρνητικά στην ανθρώπινη υγεία. Το διοξείδιο του θείου που απελευθερώνεται κατά την ενεργειακή αξιοποίηση του κάρβουνου ή του πετρελαίου δημιουργεί την όξινη βροχή. Τέλος, η κατασκευή και λειτουργία υδροηλεκτρικών σταθμών είναι συνυφασμένη πολλές φορές με την μετακίνηση χιλιάδων ανθρώπων και την καταστροφή μεγάλης έκτασης δασών.

Οι συνιστώσες αυτής της κατάστασης οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η χρήση εναλλακτικών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι απαραίτητη. Ως Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) έχουν οριστεί οι ενεργειακές πηγές, οι οποίες υπάρχουν εν αφθονία στο φυσικό περιβάλλον. Οι ΑΠΕ πρακτικά είναι ανεξάντλητες, η χρήση τους δεν ρυπαίνει το περιβάλλον, ενώ η αξιοποίησή τους περιορίζεται μόνον από την ανάπτυξη αξιόπιστων και οικονομικά αποδεκτών τεχνολογιών που θα έχουν σαν σκοπό την δέσμευση του δυναμικού τους. Το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη των τεχνολογιών αυτών, εμφανίστηκε αρχικά μετά την πρώτη πετρελαϊκή κρίση του 1974 και παγιώθηκε μετά τη συνειδητοποίηση των παγκόσμιων σοβαρών περιβαλλοντικών προβλημάτων την τελευταία δεκαετία. Για πολλές χώρες, οι ΑΠΕ αποτελούν μια εγχώρια πηγή ενέργειας με ευνοϊκές προοπτικές συνεισφοράς στο ενεργειακό τους ισοζύγιο, συμβάλλοντας στη μείωση της εξάρτησης από το ακριβό εισαγόμενο πετρέλαιο και στην ενίσχυση της ασφάλειας του ενεργειακού τους εφοδιασμού. Παράλληλα, συμβάλλουν στη βελτίωση της ποιότητας του περιβάλλοντος, καθώς έχει πλέον διαπιστωθεί ότι ο ενεργειακός τομέας είναι ο κλάδος που ευθύνεται κατά κύριο λόγο για τη ρύπανση του.

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι οι εξής :

1. Η Ηλιακή Ενέργεια. Για την ηλιακή ενέργεια υπάρχουν δύο ειδών συστήματα μετατροπής. Αυτά που τη μετατρέπουν σε θερμότητα, και χρησιμοποιείται κυρίως για τη θέρμανση του νερού και τη μετατροπή του σε ατμό για την κίνηση τουρμπίνων και αυτά που τη μετατρέπουν σε ηλεκτρική ενέργεια με τη χρήση φωτοβολταϊκών κυψελών ή συστοιχιών . Αυτή η τεχνολογία που εμφανίστηκε στις αρχές του 1970 στα διαστημικά προγράμματα των ΗΠΑ έχει μειώσει το κόστος παραγωγής ηλεκτρισμού με αυτόν τον τρόπο από \$300 σε \$4 το Watt. Τα φωτοβολταϊκά συστήματα χρησιμοποιούνται κυρίως σε αγροτικές και απομακρυσμένες περιοχές όπου η σύνδεση με το δίκτυο είναι πολύ ακριβή. Αν και όλη η γη δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία, η ποσότητά της εξαρτάται κυρίως από τη γεωγραφική θέση, την ημέρα, την εποχή και τη νεφοκάλυψη. Για παράδειγμα, η έρημος δέχεται περίπου το διπλάσιο ποσό ηλιακής ενέργειας από άλλες περιοχές.

2. Η Ενέργεια των θαλασσών και των ωκεανών. Η εκμετάλλευση της γίνεται:

α. από την ενέργεια που παράγεται από την κινητική ενέργεια των κυμάτων. Η κινητική ενέργεια των κυμάτων μπορεί να περιστρέψει μια τουρμπίνα. Η ανυψωτική κίνηση του κύματος πιέζει τον αέρα προς τα πάνω, μέσα στο θάλαμο και θέτει σε περιστροφική κίνηση την τουρμπίνα έτσι ώστε η γεννήτρια να παράγει ρεύμα. Αυτός είναι ένας μόνο τύπος εκμετάλλευσης της ενέργειας των κυμάτων. Η παραγόμενη ενέργεια είναι σε θέση να καλύψει τις ανάγκες μιας οικίας, ενός φάρου, κ.λ.π.

β. Από τις παλίρροιες με την βοήθεια της κίνησης νερόμυλων. Η αξιοποίηση της παλιρροϊκής ενέργειας χρονολογείται από εκατοντάδες χρόνια πριν, αφού με τα νερά που δεσμεύονταν στις εκβολές ποταμών από την παλίρροια, κινούνταν νερόμυλοι. Ο τρόπος είναι απλός: Τα εισερχόμενα νερά της παλίρροιας στην ακτή κατά την πλημμυρίδα μπορούν να παγιδευτούν σε φράγματα, οπότε κατά την άμπωτη, τα αποθηκευμένα νερά ελευθερώνονται και κινούν υδροστρόβιλο, όπως στα υδροηλεκτρικά εργοστάσια. Τα πλέον κατάλληλα μέρη για την κατασκευή σταθμών ηλεκτροπαραγωγής είναι οι στενές εκβολές ποταμών. Η διαφορά μεταξύ της στάθμης του νερού κατά την άμπωτη και την πλημμυρίδα πρέπει να είναι τουλάχιστον 10 μέτρα. Σήμερα, οι μικροί σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από το θαλασσινό νερό βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο. Η ηλεκτρική ενέργεια που μπορεί να παραχθεί είναι ικανή να καλύψει τις ανάγκες μιας πόλης μέχρι και 240 χιλιάδων κατοίκων. Ο πρώτος παλιρροϊκός

σταθμός κατασκευάσθηκε στον ποταμό La Rance στις ακτές της Βορειοδυτικής Γαλλίας το 1962 και οι υδροστρόβιλοί του μπορούν να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια καθώς το νερό κινείται κατά τη μια ή την άλλη κατεύθυνση. Άλλοι τέτοιοι σταθμοί λειτουργούν στη Ρωσία, στη θάλασσα Barents και στον κόλπο Fuhdy της Νέας Σκωτίας.

γ. από τις θερμοκρασιακές διαφορές του θαλασσινού νερού. Η θερμική ενέργεια των ωκεανών μπορεί επίσης να αξιοποιηθεί με την εκμετάλλευση της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ του θερμότερου επιφανειακού νερού και του ψυχρότερου νερού του πυθμένα. Η διαφορά αυτή πρέπει να είναι τουλάχιστον 3,5 °C.

3. Η Αιολική Ενέργεια, η οποία βασίζεται στην μετατροπή της ενέργειας που υπάρχει στις κινούμενες μάζες του αέρα, σε μηχανική ενέργεια, αποδιδόμενη μέσω ενός περιστρεφόμενου άξονα που τελικά, μέσω μιας ηλεκτρογεννήτριας μετατρέπεται σε ηλεκτρισμό. Υπολογίζεται ότι στο 25 % της επιφάνειας της γης επικρατούν άνεμοι μέσης ετήσιας ταχύτητας πάνω από 5,1 m/sec, σε ύψος 10m από το έδαφος. Όταν οι άνεμοι πνέουν με ταχύτητα μεγαλύτερη από αυτή την τιμή, τότε το αιολικό δυναμικό του τόπου θεωρείται εκμεταλλεύσιμο και οι απαιτούμενες εγκαταστάσεις μπορούν να καταστούν οικονομικά βιώσιμες, σύμφωνα με τα σημερινά δεδομένα. Άλλωστε το κόστος κατασκευής των ανεμογεννητριών έχει μειωθεί σημαντικά και μπορεί να θεωρηθεί ότι η αιολική ενέργεια διανύει την " πρώτη" περίοδο ωριμότητας, καθώς είναι πλέον ανταγωνιστική των συμβατικών μορφών ενέργειας. Σήμερα, η εκμετάλλευση της αιολικής ενέργειας γίνεται σχεδόν αποκλειστικά με μηχανές που μετατρέπουν την ενέργεια του ανέμου σε ηλεκτρική και ονομάζονται ανεμογεννήτριες. Υπάρχουν δύο ειδών ανεμογεννήτριες, αυτές με κατακόρυφο άξονα και αυτές με οριζόντιο άξονα. Στην παγκόσμια αγορά έχουν επικρατήσει οι ανεμογεννήτριες οριζόντιου άξονα σε ποσοστό 90 %. Η ισχύς τους μπορεί να ξεπερνά τα 500 KW και μπορούν να συνδεθούν κατευθείαν στο ηλεκτρικό δίκτυο της χώρας. Έτσι μια συστοιχία πολλών ανεμογεννητριών, που ονομάζεται αιολικό πάρκο, μπορεί να λειτουργήσει σαν μια μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Στην Ελλάδα από το 1982, που εγκαταστάθηκε από τη ΔΕΗ το πρώτο αιολικό πάρκο στην Κύθνο, μέχρι και σήμερα έχουν κατασκευασθεί στην Άνδρο, στην Εύβοια, στη Λήμνο, Λέσβο, Χίο, Σάμο και στην Κρήτη εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από τον άνεμο συνολικής ισχύος πάνω από 30 Μεγαβάτ.

4. Τα υδροηλεκτρικά συστήματα, τα οποία εκμεταλλεύονται την υδροδυναμική ενέργεια με την βοήθεια υδροστροβίλων. Είναι η πιο αναπτυγμένη από τις ΑΠΕ γιατί παρουσιάζει και τα περισσότερα πλεονεκτήματα. Το νερό στη φύση, όταν βρίσκεται σε περιοχές με μεγάλο υψόμετρο, έχει δυναμική ενέργεια η οποία μετατρέπεται σε κινητική όταν το

νερό ρέει προς χαμηλότερες περιοχές. Με τα υδροηλεκτρικά έργα (υδατοταμιευτήρας, φράγμα, κλειστός αγωγός πτώσεως, υδροστρόβιλος, ηλεκτρογεννήτρια, διώρυγα φυγής) γίνεται δυνατή η εκμετάλλευση της ενέργειας του νερού για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο διοχετεύεται προς κατανάλωση μέσω του ηλεκτρικού δικτύου. Φυσικά, μόνο σε περιοχές με σημαντικές υδατοπτώσεις, πλούσιες πηγές και κατάλληλη γεωλογική διαμόρφωση είναι δυνατόν να κατασκευασθούν υδατοταμιευτήρες. Συνήθως, η ενέργεια που τελικώς παράγεται με τον τρόπο αυτό, χρησιμοποιείται μόνο συμπληρωματικά με άλλες συμβατικές πηγές ενέργειας, σε ώρες αιχμής. Στη χώρα μας η υδροηλεκτρική ενέργεια ικανοποιεί περίπου το 10% των ενεργειακών μας αναγκών. Τα πλεονεκτήματα από τη χρήση υδραυλικής ενέργειας είναι αρχικά μία "καθαρή" και ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, με τα γνωστά πλεονεκτήματα. Επίσης μέσω των υδατοταμιευτήρων δίνεται η δυνατότητα να ικανοποιηθούν και άλλες ανάγκες, όπως ύδρευση, άρδευση, ανάσχεση χειμάρρων, δημιουργία υγροτόπων, αναψυχή, αθλητισμός και τέλος είναι δυνατόν να τεθεί αμέσως σε λειτουργία από τη στιγμή που θα ζητηθεί. Υπάρχουν βέβαια και μειονεκτήματα τα οποία είναι το μεγάλο κόστος κατασκευής των φραγμάτων και η περιβαλλοντική αλλοίωση στην περιοχή του υδατοταμιευτήρα.

5. Κυψέλες καυσίμων με χρήση υδρογόνου. Το υδρογόνο θεωρείται ως το ιδανικό καύσιμο διότι έχει υψηλή θερμογόνο δύναμη, το προϊόν της καύσης του είναι καθαρό νερό και μπορεί να μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις με μηδενικές απώλειες. Το υδρογόνο κυρίως παράγεται από φυσικό αέριο με την επίδραση υδρατμών. Πιο φιλικός τρόπος παραγωγής όμως προς το περιβάλλον είναι με ηλεκτρόλυση του νερού. Τη δεκαετία του 1960 χρησιμοποιήθηκαν κυψέλες καυσίμων για ένα διαστημικό πρόγραμμα των ΗΠΑ και τότε άρχισε να εκφράζεται το ενδιαφέρον για αυτή την μορφή ενέργειας. Η χρήση καυσίμων που περιέχουν υδρογόνο προϋποθέτει την ύπαρξη ενός μετασχηματιστή καυσίμου που να εξάγει από το καύσιμο το υδρογόνο. Υπάρχουν τριών ειδών μετασχηματιστές, ο μετασχηματιστής ατμού, μερικής οξειδωσης και ο αυτοθερμικός. Γενικά λοιπόν οι κυψέλες που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κίνηση οχημάτων με μηδενικές εκπομπές καυσαερίων και μεγαλύτερες αποδόσεις σε σχέση με τα συμβατικά οχήματα και με το ίδιο κόστος κατασκευής.

6. Γεωθερμική Ενέργεια, προέρχεται από νερό μετεωρικής ή επιφανειακής προέλευσης που κατεισδύει στο υπέδαφος, θερμαίνεται και εγκλωβίζεται για ένα επανέλθει στην επιφάνεια είτε τυχαία , είτε εξαναγκασμένα με γεωτρήσεις. Το γεωθερμικό δυναμικό κάθε περιοχής σχετίζεται με τις γεωλογικές και γεωτεκτονικές συνθήκες της. Αποτελεί ήπια και σχετικά ανανεώσιμη ενεργειακή πηγή που με τα σημερινά τεχνολογικά δεδομένα μπορεί να καλύψει σημαντικές ενεργειακές ανάγκες. Η κύρια κατάσταση των γεωθερμικών πεδίων γίνεται με

βάση τη θερμοκρασία τους. Πεδία χαμηλής ή μέσης θερμοκρασίας (50 – 150°C) αξιοποιούνται στη μεταφορά θερμότητας σε οικισμούς, θερμοκήπια, αλλά και μικρές βιομηχανικές μονάδες. Πεδία υψηλής θερμοκρασίας (άνω των 150°C) είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή ηλεκτρισμού. Οι γεωθερμικές μονάδες παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος είναι ιδιαίτερα οικονομικές και η λειτουργία τους έχει μικρή περιβαλλοντική επίδραση. Παράγουν μόνο το 1/6 του CO<sub>2</sub> από ότι θα παρήγαγε μια μονάδα ίσης δυναμικότητας που λειτουργεί με φυσικό αέριο.

7. Αξιοποίηση της βιομάζας, η οποία παράγεται ως αποτέλεσμα τις φωτοσυνθετικής δραστηριότητας των φυτικών οργανισμών οι οποίοι μετασχηματίζουν την ηλιακή ενέργεια με μία σειρά διεργασιών. Τα τελευταία έτη η βιομάζα συμμετέχει με αυξανόμενο ποσοστό στη κάλυψη των ενεργειακών αναγκών παγκοσμίως. Αποτελεί λοιπόν μια σταθερή πηγή ενέργειας η οποία είναι δυνατόν να συμβάλλει στην κάλυψη των ενεργειακών αναγκών.

#### 1.4 Πλεονεκτήματα και ανασταλτικοί παράγοντες χρήσης των ΑΠΕ(23)

Οι ΑΠΕ έχουν πολλά αναμφισβήτητά πλεονεκτήματα, αλλά δεν στερούνται μειονεκτημάτων.

Τα κύρια πλεονεκτήματα των ΑΠΕ:

- Είναι πρακτικά ανεξάντλητες πηγές ενέργειας και συμβάλλουν στη μείωση της εξάρτησης από τους συμβατικούς ενεργειακούς πόρους οι οποίοι με το πέρασμα του χρόνου εξαντλούνται.
- Είναι εγχώριες πηγές ενέργειας και συνεισφέρουν στην ενίσχυση της ενεργειακής ανεξαρτησίας και της ασφάλειας του ενεργειακού εφοδιασμού σε εθνικό επίπεδο.
- Είναι γεωγραφικά διεσπαρμένες και οδηγούν στην αποκέντρωση του ενεργειακού συστήματος. Έτσι, δίνετε η δυνατότητα να καλύπτονται οι ενεργειακές ανάγκες σε τοπικό και περιφερειακό επίπεδο, ανακουφίζοντας τα συστήματα υποδομής ενώ παράλληλα μειώνονται οι απώλειες μεταφοράς ενέργειας.
- Δίνουν τη δυνατότητα επιλογής της κατάλληλης μορφής ενέργειας που είναι προσαρμοσμένη στις ανάγκες του χρήστη (π.χ. ηλιακή ενέργεια για θερμότητα χαμηλών θερμοκρασιών έως αιολική ενέργεια για ηλεκτροπαραγωγή), επιτυγχάνοντας πιο ορθολογική χρησιμοποίηση των ενεργειακών πόρων.
- Έχουν συνήθως χαμηλό λειτουργικό κόστος, το οποίο επιπλέον δεν επηρεάζεται από τις διακυμάνσεις της διεθνούς οικονομίας και ειδικότερα των τιμών των συμβατικών καυσίμων.
- Οι επενδύσεις των ΑΠΕ είναι εντάσεως εργασίας, δημιουργώντας πολλές θέσεις εργασίας ιδιαίτερα σε τοπικό επίπεδο.

- Μπορούν να αποτελέσουν σε πολλές περιπτώσεις πυρήνα για την αναζωογόνηση υποβαθμισμένων, οικονομικά και κοινωνικά, περιοχών και πόλο για την τοπική ανάπτυξη, με την προώθηση επενδύσεων που στηρίζονται στη συμβολή των ΑΠΕ (π.χ. καλλιέργειες θερμοκηπίου με γεωθερμική ενέργεια).
- Είναι φιλικές προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο και η αξιοποίησή τους είναι γενικά αποδεκτή από το κοινό.

Εκτός από τα παραπάνω πλεονεκτήματα οι ΑΠΕ παρουσιάζουν και ορισμένα χαρακτηριστικά που δυσχεραίνουν την αξιοποίηση και ταχεία ανάπτυξή τους:

- Το διεσπαρμένο δυναμικό τους είναι δύσκολο να συγκεντρωθεί σε μεγάλα μεγέθη ισχύος ώστε να μεταφερθεί και να αποθηκευθεί.
- Έχουν χαμηλή πυκνότητα ισχύος και ενέργειας και συνεπώς για μεγάλη παραγωγή απαιτούνται συχνά εκτεταμένες εγκαταστάσεις.
- Παρουσιάζουν συχνά διακυμάνσεις στη διαθεσιμότητά τους που μπορεί να είναι μεγάλης διάρκειας απαιτώντας την εφεδρεία άλλων ενεργειακών πηγών ή γενικά δαπανηρές μεθόδους αποθήκευσης.
- Η χαμηλή διαθεσιμότητά τους συνήθως οδηγεί σε χαμηλό συντελεστή χρησιμοποίησης των εγκαταστάσεων εκμετάλλευσής τους.
- Το κόστος επένδυσης ανά μονάδα εγκατεστημένης ισχύος σε σύγκριση με τις σημερινές τιμές των συμβατικών καυσίμων παραμένει ακόμη υψηλό.

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Βιομάζα- Βιοκαύσιμο- Βιοντήζελ

### 2.1 Βιομάζα

Με τον όρο βιομάζα χαρακτηρίζουμε οποιοδήποτε υλικό παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς (όπως είναι το ξύλο και άλλα προϊόντα του δάσους, υπολείμματα καλλιεργειών, κτηνοτροφικά απόβλητα, απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων κ.λπ.) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας. Η ενέργεια που είναι δεσμευμένη στις φυτικές ουσίες προέρχεται από τον ήλιο. Με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, τα φυτά μετασχηματίζουν την ηλιακή ενέργεια σε βιομάζα. Οι ζωικοί οργανισμοί προσλαμβάνουν αυτή την ενέργεια με την τροφή τους και αποθηκεύουν ένα μέρος της. Αυτή την ενέργεια αποδίδει τελικά η βιομάζα, μετά την επεξεργασία και τη χρήση της, ενώ αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας γιατί στην πραγματικότητα είναι αποθηκευμένη ηλιακή ενέργεια που δεσμεύτηκε από τα φυτά κατά τη φωτοσύνθεση. Η βιομάζα είναι η πιο παλιά και διαδεδομένη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Όλα τα παραπάνω υλικά, που άμεσα ή έμμεσα προέρχονται από το φυτικό κόσμο, αλλά και τα υγρά απόβλητα, και το μεγαλύτερο μέρος από τα αστικά απορρίμματα (υπολείμματα τροφών, χαρτί κ.ά.) των πόλεων και των βιομηχανιών μπορούν να μετατραπούν σε ενέργεια.(23)

Η ενέργεια της βιομάζας (βιοενέργεια ή πράσινη ενέργεια) είναι δευτερογενής ηλιακή ενέργεια. Η ηλιακή ενέργεια μετασχηματίζεται από τα φυτά μέσω της φωτοσύνθεσης. Οι βασικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται είναι το νερό και ο άνθρακας τα οποία βρίσκονται άφθονα στη φύση.

#### 2.1.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της Βιομάζας

Βασικό πλεονέκτημα της βιομάζας είναι ότι είναι ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και ότι παρέχει ενέργεια αποθηκευμένη με χημική μορφή. Η αξιοποίηση της μπορεί να γίνει με μετατροπή της σε μεγάλη ποικιλία προϊόντων, με διάφορες μεθόδους και τη χρήση σχετικά απλής τεχνολογίας. Σαν πλεονέκτημά της, καταγράφεται και το ότι κατά την παραγωγή και την μετατροπή της δεν δημιουργούνται οικολογικά και περιβαλλοντολογικά προβλήματα. Από την άλλη, σαν μορφή ενέργειας, η βιομάζα χαρακτηρίζεται από πολυμορφία, χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο - σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα - λόγω χαμηλής πυκνότητας και/ή υψηλής περιεκτικότητας σε νερό, εποχικότητα, μεγάλη διασπορά, κλπ. Τα χαρακτηριστικά αυτά συνεπάγονται πρόσθετες, σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα, δυσκολίες στη συλλογή, μεταφορά και αποθήκευσή της. Σαν συνέπεια το κόστος μετατροπής της σε πιο εύχρηστες μορφές ενέργειας παραμένει υψηλό.(23)

Επιπλέον τα πλεονεκτήματα της καύσης της βιομάζας είναι τα εξής : α) Η καύση της βιομάζας έχει μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και δεν επηρεάζει το φαινόμενο του θερμοκηπίου, αφού οι ποσότητες του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) που απελευθερώνονται κατά την καύση της βιομάζας, δεσμεύονται πάλι από τα φυτά για τη δημιουργία της βιομάζας, β) Η μηδαμινή ύπαρξη του θείου στη βιομάζα συμβάλλει σημαντικά στον περιορισμό των εκπομπών του διοξειδίου του θείου (SO<sub>2</sub>), που είναι υπεύθυνο για την όξινη βροχή. γ) Η χρησιμοποίηση δε της βιομάζας σαν καύσιμο, η οποία είναι εγχώρια πηγή ενέργειας, μειώνει τις εισαγωγές και αυξάνει την απασχόληση στις αγροτικές περιοχές. Έτσι, αυξάνονται οι θέσεις εργασίας, η ενασχόληση με εναλλακτικές καλλιέργειες, η δημιουργία εναλλακτικών αγορών για τις παραδοσιακές καλλιέργειες (ηλιάνθος κ.ά.) και η συγκράτηση του πληθυσμού στις εστίες τους.(23)

Υπάρχουν όμως και κάποια μειονεκτήματα της χρήσης της ενέργεια της βιομάζας: α) Ο αυξημένος όγκος και η μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία, σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα, δυσχεραίνουν την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας. β) Η μεγάλη διασπορά και η εποχιακή παραγωγή της βιομάζας δυσκολεύουν την συνεχή τροφοδοσία με πρώτη ύλη των μονάδων ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας. γ) Παρουσιάζονται δυσκολίες κατά τη συλλογή, μεταφορά, και αποθήκευση της βιομάζας. Συνοψίζοντας, όλα τα παραπάνω συνεπάγονται το υψηλό κόστος εξοπλισμού και ενεργειακής αξιοποίησης.

### 2.1.2 Εφαρμογές της Βιομάζας

Οι κύριες εφαρμογές με καύσιμο βιομάζας είναι :

- Για την θέρμανση θερμοκηπίων. Σε περιοχές της χώρας που υπάρχουν μεγάλες ποσότητες διαθέσιμης βιομάζας, χρησιμοποιείται η βιομάζα σαν καύσιμο σε κατάλληλους λέβητες για την θέρμανση θερμοκηπίων.
- Για τη θέρμανση κτηρίων με καύση βιομάζας σε ατομικούς και κεντρικούς λέβητες. Σε ορισμένες περιοχές της Ελλάδας, χρησιμοποιούνται για την θέρμανση κτιρίων ατομικοί/κεντρικοί λέβητες πυρηνόξυλου.
- Για παραγωγή ενέργειας σε γεωργικές βιομηχανίες και σε βιομηχανίες ξύλου.
- Για τηλεθέρμανση, είναι η προμήθεια θέρμανσης χώρων και θερμού νερού χρήσης σε ένα σύνολο κτιρίων, έναν οικισμό, ένα χωριό ή μια πόλη, από έναν κεντρικό σταθμό παραγωγή θερμότητα. Η θερμότητα μεταφέρεται με προ-μονωμένο δίκτυο αγωγών από το σταθμό προς τα θερμαινόμενα κτίρια. Για παραγωγή ενέργειας σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής και μονάδες βιολογικού καθαρισμού και τέλος
- Παραγωγή ενέργειας σε γεωργικές βιομηχανίες. Βιομάζα για παραγωγή ενέργειας χρησιμοποιείται από γεωργικές βιομηχανίες στις οποίες η βιομάζα προκύπτει σε σημαντικές ποσότητες σαν υπόλειμμα ή υποπροϊόν της παραγωγικής διαδικασίας και έχουν αυξημένες απαιτήσεις σε θερμότητα. Εκκοκκιστήρια, πυρηνελαιουργεία, βιομηχανίες ρυζιού καθώς και βιοτεχνίες κονσερβοποίησης καίνε τα υπολείμματα τους για την κάλυψη των θερμικών τους αναγκών ή μέρος των αναγκών τους σε ηλεκτρική ενέργεια.



- Παραγωγή ενέργειας σε βιομηχανίες ξύλου. Τα υπολείμματα βιομηχανιών επεξεργασίας ξύλου (πριονίδι, πούδρα κλπ) χρησιμοποιούνται για την κάλυψη των θερμικών αναγκών της διαδικασίας και για την θέρμανση των κτιρίων.
- Παραγωγή ενέργειας σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού και Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ). Το βιοαέριο που παράγεται από την αναερόβια χώνευση των υγρών αποβλήτων σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού και των απορριμμάτων σε ΧΥΤΑ καίγεται σε μηχανές εσωτερικής καύσης για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Παράλληλα, μπορεί να αξιοποιείται η θερμική ενέργεια των καυσαερίων και του ψυκτικού μέσου των μηχανών για να καλυφθούν ανάγκες τις διεργασίας ή/και άλλες ανάγκες θέρμανσης.
- Για υγρά Βιοκαύσιμα.

Όσον αφορά τη χώρα μας, οι ευνοϊκές κλιματικές συνθήκες που επικρατούν έχουν ως αποτέλεσμα την ύπαρξη μεγάλης ποικιλίας υπολειμμάτων και την εμφάνιση υψηλών αποδόσεων στις υπό εξέταση ενεργειακές καλλιέργειες. Επίσης η Ελλάδα διαθέτει σημαντικές ποσότητες υλικών όπως γεωργικά και δασικά υπολείμματα. Τα γεωργικά υπολείμματα για παραγωγή ενέργειας από σιτηρά, βαμβάκι, καπνό, ηλιάνθο, υπολείμματα κλαδέματος, κληματίδες και πυρηνόξυλο ανέρχονται ετησίως σε 7.500.000 τόνους και τα δασικά υπολείμματα ανέρχονται σε 2.700.000 τόνους.(23)

## 2.2 Βιοκαύσιμα

Βιοκαύσιμο θεωρείται κάθε υγρό ή αέριο καύσιμο για τις μεταφορές, το οποίο παράγεται από βιομάζα. Η βιομάζα προέρχεται από κάθε βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων και καταλοίπων γεωργικών (φυτικές και ζωικές ουσίες), δασοκομικών και συναφών βιομηχανικών δραστηριοτήτων, καθώς και βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων. Στην κατηγορία αυτή των βιοκαυσίμων ανήκουν 1) η βιοαιθανόλη, η οποία είναι αιθανόλη παραγόμενη από βιομάζα ή/και από βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αποβλήτων για χρήση ως βιοκαύσιμο, 2) το ντήζελ βιολογικής προέλευσης, το οποίο πρόκειται για μεθυλεστέρα φυτικής ή ζωικής προέλευσης για χρήση ως βιοκαύσιμο, 3) βιοαέριο, καύσιμο αέριο το οποίο προήλθε από βιομάζα ή/ και από βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αποβλήτων το οποίο μπορεί να καθαριστεί και να φτάσει την ποιότητα φυσικού αερίου για να χρησιμοποιηθεί ως βιοκαύσιμο ή ξυλαέριο, 4) βιομεθανόλη, μεθανόλη η οποία παράγεται από βιομάζα για χρήση ως βιοκαύσιμο 5) βιοδιμεθυλαιθέρας, διμεθυλαιθέρας που παράγεται από βιομάζα για χρήση ως βιοκαύσιμο, 6) βιο- ETBE (αιθυλοτριτοβουτυλαιθέρας), ETBE ο οποίος παράγεται από βιοαιθανόλη. Το κατ' οίκον ποσοστό βιο- ETBE το οποίο υπολογίζεται ως βιοκαύσιμο ανέρχεται σε 47% , 7) βιο-MTBE (μεθυλοτριτοβουτυλαιθέρας), καύσιμο το οποίο παράγεται από βιομεθανόλη το κατ' οίκον ποσοστό βιο-MTBE το οποίο υπολογίζεται ως βιοκαύσιμο ανέρχεται σε 36%, 8) συνθετικά βιοκαύσιμα, συνθετικοί υδρογονάνθρακες ή μείγμα συνθετικών υδρογονανθράκων που έχουν παραχθεί από βιομάζα, 9) βιο-υδρογόνο, υδρογόνο το οποίο παράγεται από βιομάζα ή/και από βιο-αποικοδομήσιμο κλάσμα αποβλήτων

το οποίο χρησιμοποιείται ως βιοκαύσιμο, 10) καθαρά φυτικά έλαια, έλαια από ελαιούχα φυτά παραγόμενα με συμπίεση, έκθλιψη ή ανάλογες μεθόδους, φυσικά μη εξευγενισμένα αλλά μη χημικώς τροποποιημένα, όταν είναι συμβατά με τον τύπο του οικείου κινητήρα και τις αντίστοιχες προϋποθέσεις όσον αφορά τις εκπομπές.

### 2.3 Βιοντήζελ

Το προσφορότερο βιοκαύσιμο για την Ελλάδα και για την Ευρωπαϊκή Ένωση είναι το βιοντήζελ. Οι χώρες της Ευρώπης είναι ελλειμματικές σε μεσαία κλάσματα πετρελαίου, ενώ παράλληλα παρατηρείται αύξηση του στόλου των πετρελαιοκίνητων οχημάτων στις περισσότερες από αυτές. Ως εκ τούτου καλούνται να υποκαταστήσουν το ντήζελ με βιοντήζελ ώστε να υπερκαλύψουν τις ανάγκες της αγοράς καυσίμων. Το οποίο όμως δεν είναι το μοναδικό όφελος. Στα οφέλη συγκαταλέγονται το συναλλαγματικό όφελος από την μείωση εισαγωγής πετρελαίου, το όφελος λόγω μείωσης εκπομπών CO<sub>2</sub> που μεταφράζεται και σε οικονομική ωφέλεια λόγω των δεσμεύσεων του Κιότο, τα οφέλη από νέες θέσεις εργασίας και τα οφέλη για την αγροτική οικονομία μέσω της αναδιάρθρωσης των καλλιεργειών.

#### 2.3.1 Παραγωγή βιοντήζελ στην Ευρώπη

Η Ευρώπη είναι η πρώτη σε παραγωγή βιοντήζελ παγκοσμίως και η τρίτη σε γενική παραγωγή βιοκαυσίμων μετά την Βραζιλία και τις Η.Π.Α. Τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί μια θεαματική αύξηση της παραγωγής βιοντήζελ στην Ε.Ε. με πρωτοστάτη την Γερμανία, και τη Γαλλία να έπεται. Οι χώρες που είχαν συνεχόμενη παραγωγή από το 2003 είναι η Γερμανία, η Γαλλία, η Ισπανία, η Ιταλία και σε πολύ λιγότερα ποσοστά η Αυστρία. Από το 2007 και έπειτα οι περισσότερες χώρες της Ε.Ε. παράγουν βιοντήζελ. Από το 1993 κάθε χρόνο παρατηρείται συνεχόμενη αύξηση της παραγωγής βιοντήζελ, μόνο το 1997 υπήρξε πτώση της παραγωγής. Η παραγωγή βιοντήζελ στην Ε.Ε. έχει αυξηθεί σημαντικά την τελευταία εικοσαετία με κατά μέσο όρο να φτάνει το +35% το χρόνο ανάμεσα στο 1992 με 2009. Η αύξηση της παραγωγής, όμως από το 2008 έως το 2009 έφτασε μόλις το +17%. (5)

Η κοινοτική οδηγία για την προώθηση των βιοκαυσίμων 2003/30/EK υποδεικνύει στα κράτη μέλη να μεριμνήσουν ώστε το υποχρεωτικό ποσοστό βιοκαυσίμου να είναι 5,75% το 2010, ώστε να ενισχυθεί ο αειφόρος χαρακτήρας των μεταφορών. Επακολουθεί η κοινοτική οδηγία της 23ης Απριλίου 2009 2009/28/EK για την προώθηση των ανανεώσιμων πηγών, με στόχο την εισαγωγή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο γενικό ισοζύγιο ενέργειας με ποσοστό 20% μέχρι το 2020 και ένα 10% ποσοστό βιοκαυσίμου στο ισοζύγιο ενέργειας που χρησιμοποιείται για μεταφορές. Στον πίνακα παρακάτω φαίνεται το ποσοστό παραγωγής βιοντήζελ από το 2003 και πόσο πρέπει να φτάσει σύμφωνα με τις κοινοτικές οδηγίες. (5,7)

*Πίνακας 1: Αποτελέσματα και στόχοι των κρατών μελών σύμφωνα με τις ευρωπαϊκές πολιτικές. (6)*

Country	Market share of biofuels [% PJ/PJ]							Targets [% PJ/PJ]		
	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2015	2020
AT Austria	0.06	0.06	0.93	3.54	4.23	5.48	6.99	5.75	-	10.00
BE Belgium	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	-	-	-	10.00
BG Bulgaria	-	-	-	0.41	0.18	0.18	-	5.75	8.00	10.00
CY Cyprus	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	1.94	-	2.50	-	10.00
CZ Czech Republic	1.09	1.00	0.05	0.50	0,54	1.63	2.72	5.75	-	10.00
DE Germany	1.21	1.72	3.75	6.32	7.35	5.84	5.53	-	8.00	10.00
DK Denmark	0.00	0.00	-	0.15	0.15	0.20	-	0.75	-	10.00
EE Estonia	0.00	0.00	0.00	0.12	0.07	0.60	0.26	5.75	-	10.00
EL Greece	0.00	0.00	0.01	0.75	1.29	1.47	-	5.75	-	10.00
ES Spain	0.35	0.38	0.44	0.53	1,01	1.94	-	5.75	-	10.00
FI Finland	0.11	0.11	-	0.02	0.04	2.11	-	5.75	-	10.00
FR France	0.67	0.67	0.97	1.77	3.57	5.71	-	7.00	10.00	10.00
HU Hungary	0.00	0.00	0.07	0.28	0.66	3.51	3.75	5.75	-	10.00
IE Ireland	0.00	0.00	0.05	0.09	0.60	1.62	1.72	5.75	-	10.00
IT Italy	0.50	0.50	0.51	0.46	0.46	0.59	3.47	5.75	-	10.00
LT Lithuania	0.00	0.02	0.72	2.29	4.35	4.30	4.43	5.75	-	10.00
LU Luxembourg	0.00	0.02	0.02	0.03	2.01	2.00	-	-	-	10.00
LV Latvia	0.22	0.07	0.33	0.22	0.14	0.17	0.48	-	-	10.00
MT Malta	0.02	0.10	0.52	0.58	1.08	0.42	0.37	1.25	-	10.00
NL Netherlands	0.03	0.01	0.02	0.30	2.00	3.26	3.81	5.75	-	10.00
PL Poland	0.49	0.29	0.47	0.92	0.68	3.66	4.63	5.75	-	10.00
PT Portugal	0.00	0.00	0.00	1.02	2.54	1.91	-	10.00	-	10.00
RO Romania	-	-	-	0.00	0.80	2.33	4.10	3.30	-	10.00
SE Sweden	1.32	2.28	2.23	3.10	4.00	3.50	-	5.75	-	10.00
SI Slovenia	0.00	0.06	0.35	0.28	0.83	1.20	-	3.00	5.00	10.00
SK Slovakia	0.14	0.15	-	1.04	2.59	2.65	3.40	-	-	10.00
UK United Kingdom	0.03	0.04	0.18	0.45	0.84	2.04	2.48	4.00	-	10.00
<b>EU-27</b>	<b>0.50</b>	<b>0.70</b>	<b>1.00</b>	<b>1.77</b>	<b>2.44</b>	<b>3.11</b>	<b>-</b>	<b>5.75</b>	<b>-</b>	<b>10.00</b>

Όπως φαίνεται από τον πίνακα, η παραγωγή βιοντίζελ στην Ελλάδα ξεκίνησε το 2005 σε αξιόλογους ρυθμούς και σημείωσε ραγδαία αύξηση το 2009, χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι το βιοντίζελ που διατίθεται σήμερα στην αγορά καυσίμων ανέρχεται στο επιθυμητό ποσοστό του 7% στο πετρέλαιο κίνησης. Η αγορά του βιοντίζελ στην Ελλάδα έχει αναπτυχθεί κυρίως λόγω:

- της σύγχρονης τεχνολογίας των μονάδων παράγωγής βιοντίζελ, που λειτουργούν με πολυτροφοδοσία πρώτων υλών,

- την ποικιλία πρώτων υλών από παραδοσιακές καλλιέργειες,
- την δυνατότητα εισαγωγής ελαίων από γειτονικές βαλκανικές χώρες σε χαμηλές τιμές
- και τέλος, την σημαντική δυναμικότητα σε σπορελαιουργεία.

Αυτές οι δυνατότητες θα μπορούσαν να καταστήσουν την παραγωγή βιοντήζελ της Ελλάδας ανταγωνιστική συγκριτικά με πολλές χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, αλλά λόγω διαφόρων μειονεκτημάτων η παραγωγή βιοντήζελ παραμένει σε πιλοτικά στάδια και όχι σε μαζική παραγωγή.

Τα μειονεκτήματα αυτά είναι:

- η περιορισμένη δυνατότητα για εγχώρια παραγωγή πρώτων υλών, λόγω του υψηλού κόστους αγροτικής παραγωγής σε συνδυασμό με τις ανταγωνιστικές αγορές πρώτων υλών
- η περιορισμένη διαθεσιμότητα γης και οι δυσμενείς κλιματολογικές συνθήκες, που συνεπάγονται αυξημένες ανάγκες άρδευσης και χαμηλές αποδόσεις.
- η αποφορολόγηση του βιοντήζελ δεν είναι νομοθετικά θεσπισμένη και είναι αποτρεπτική για νέες επενδύσεις στον τομέα των βιοκαυσίμων
- τέλος η ζήτηση του πετρελαίου κίνησης ήταν μειωμένη μέχρι πρότινος λόγω απαγόρευσης πετρελαιοκίνητων αυτοκινήτων στα μεγάλα αστικά κέντρα, αλλά με νέες ρυθμίσεις πλέον αυτό είναι επιτρεπτό.

Το έτος 2010 η έκταση των ενεργειακών καλλιεργειών στην Ελλάδα ανερχόταν περίπου στα 730.000 στρέμματα. Οι ενεργειακές καλλιέργειες αφορούν κατά κύριο λόγο τον ηλιάνθο και δευτερευόντως την ελαιοκράμβη, ενώ λίγες εκτάσεις καλλιεργούνται με σόγια και ελάχιστες με ατρακτυλίδα. Η παραγωγή εντοπίζεται κυρίως στην περιοχή που εκτείνεται από την Κεντρική Ελλάδα και βορειότερα, ενώ αξιοσημείωτη είναι η καλλιέργεια στην Ανατολική Μακεδονία και Θράκη, που αντιστοιχεί περίπου στο 70% της συνολικά καλλιεργούμενης έκτασης της χώρας μας (ειδικά ο νομός Έβρου αποτελεί περίπου το 50% της συνολικά καλλιεργούμενης έκτασης στη χώρα μας). (9)

Τα πρώτα οχήματα που χρησιμοποίησαν βιοντήζελ στην Ελλάδα ήταν εκείνα που συμμετείχαν στις μελέτες που ολοκλήρωσε το 1998 το Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου με τη συμμετοχή των Ελληνικών Διυλιστηρίων Ασπροπύργου και της Ιταλικής εταιρίας Florys SpA. Η πρώτη μονάδα παραγωγής βιοντήζελ που λειτούργησε στην Ελλάδα, είναι η ΕΛΒΙ στο Κιλκίς, η οποία παρήγαγε τους πρώτους 3.000 τόνους που καταναλώθηκαν στην χώρα, το 2005. Επίσης το εργοστάσιο της ΕΛΙΝ στο Βόλο, ξεκίνησε την παραγωγική διαδικασία, κατά τη διάρκεια του 2007. Η ελληνική παραγωγή βιοντήζελ για το 2007 (σύμφωνα με τα στοιχεία του βαρόμετρου του euroobserver) ανήλθε στους 80.000 τόνους.(18). Στην Ελλάδα 19 εταιρείες παράγουν βιοντήζελ (ΕΛΙΝ Βιοκαύσιμα, Agroiinvest κ.ά.), όπου οι περισσότερες βρίσκονται στη Θεσσαλία και στην Μακεδονία, και εισάγουν άλλες 4, ενώ ετοιμάζονται και νέες επενδύσεις. Το

βιοντήζελ έχει χρησιμοποιηθεί επίσημα στην Κρήτη, όπου εφαρμόστηκε στα λεωφορεία του ΚΤΕΛ της ανατολικής Κρήτης. Οι εταιρείες πετρελαίου εξαγοράζουν το καθαρό βιοντήζελ και το αναμιγνύουν με ντήζελ κίνησης σε ποσοστό 7% του ντήζελ. Οι κύριοι αγοραστές αυτούσιου βιοντήζελ είναι γεωργοί, με στόχο τη χρήση στα γεωργικά τους μηχανήματα και οδηγοί πετρελαιοκίνητων οχημάτων κυρίως μαζικής μεταφοράς. (10)

## 2.4 Πρώτες ύλες (11)

Το βιοντήζελ, από χημικής άποψης, είναι ένα καύσιμο, το οποίο αποτελείται από μονό-αλκυλικούς εστέρες (κυρίως μεθυλεστέρες) μεγάλων χημικών αλυσίδων λιπαρών οξέων, που προέρχονται από φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη. Το βιοντήζελ είναι, λοιπόν, ένα εστεροποιημένο οξυγονούχο καύσιμο, με περιεκτικότητα οξυγόνου περίπου 10%, η οποία ποικίλει αναλόγως του μήκους της αλυσίδας του λιπαρού οξέος.

Τα ζωικά λίπη και τα φυτικά έλαια είναι τα πλέον διαδεδομένα λιπίδια. Παρόλο που φαίνονται διαφορετικά, οι δομές τους παρουσιάζουν μεγάλες ομοιότητες. Από χημική άποψη, τα λίπη και τα έλαια είναι τριγλυκερίδια, δηλαδή τριεστέρες της γλυκερόλης με τρία καρβοξυλικά οξέα που φέρουν μακριές ανθρακικές αλυσίδες. Τα λίπη, στερεά στη συνήθη κατάσταση, περιέχουν σε μεγάλη αναλογία κορεσμένα λιπαρά οξέα άρτιου αριθμού ατόμων άνθρακα.

Το βιοντήζελ μπορεί να παραχθεί από φυτικά έλαια, ζωικά λίπη ή ακόμα και από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια. Τα κύρια κριτήρια για την καταλληλότητα των πρώτων υλών, για την παραγωγή βιοντήζελ είναι η διαθεσιμότητα, το κόστος, η στρεμματική απόδοση σε βιομάζα, η απόδοση σε έλαιο και η ποιότητα της πρώτης ύλης, που θα επηρεάσει την παραγωγική διαδικασία και θα καθορίσει την ποιότητα του τελικού προϊόντος.

Τα *φυτικά έλαια* τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοντήζελ προέρχονται από ενεργειακά φυτά. Οι ενεργειακές καλλιέργειες είναι καλλιεργούμενα ή αυτοφυή είδη, παραδοσιακά ή νέα, τα οποία παράγουν βιομάζα ως κύριο προϊόν που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορους ενεργειακούς σκοπούς. Η βιομάζα που παράγεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί για: -καύση ή συμπαραγωγή ηλεκτρισμού με γαιάνθρακες, -για ηλεκτροπαραγωγή και θέρμανση (σαν πρώτη ύλη για θερμοχημικές διεργασίες, όπως πυρόλυση και αεριοποίηση), -για παραγωγή μεθανόλης, βιοαερίου και πυρολυτικών ελαίων και -για βιοχημικές διεργασίες (πχ ζύμωση) μέσω των οποίων παράγεται αιθανόλη ή μεθάνιο.

Ενεργειακές καλλιέργειες θεωρούνται όμως και οι παραδοσιακές καλλιέργειες, των οποίων το τελικό προϊόν χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας και βιοκαυσίμων. Τέτοιες είναι το σιτάρι, το κριθάρι, ο αραβόσιτος, τα ζαχαρότευτλα, ο ηλιάνθος κ.α.

Οι "νέες" ενεργειακές καλλιέργειες είναι είδη με υψηλή παραγωγικότητα σε βιομάζα ανά μονάδα γης και διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τις γεωργικές και τις δασικές. Οι γεωργικές ενεργειακές καλλιέργειες διακρίνονται περαιτέρω σε ετήσιες και πολυετείς.

Για να είναι ένα φυτό αποδοτικό ως ανανεώσιμος ενεργειακός πόρος, πρέπει να έχει χαμηλές ενεργειακές εισροές και υψηλές καθαρές ενεργειακές εκροές. Τα χαρακτηριστικά μιας ιδανικής ενεργειακής καλλιέργειας συνοψίζονται στα εξής:

- Υψηλή αποδοτικότητα χρήσης νερού, θρεπτικών και ηλιακής ακτινοβολίας.
- Υψηλό δυναμικό παραγωγής (μέγιστη παραγωγή ξηρής ουσίας / εκτάριο) και υψηλή ενεργειακή αξία (MJ/kg).
- Χαμηλές ενεργειακές εισροές κατά την παραγωγική διαδικασία.
- Χαμηλό κόστος παραγωγής.
- Χαμηλές θρεπτικές απαιτήσεις και εισροές αγροχημικών.
- Αντοχή στην έλλειψη νερού.
- Ανθεκτικότητα σε φυτικούς εχθρούς και ασθένειες.
- Μικρή περιεκτικότητα υγρασίας κατά τη συγκομιδή.
- Ελάχιστες δυνατές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Σήμερα το βιοντήζελ πρώτης γενιάς παράγεται κυρίως από ελαιούχους σπόρους καλλιεργειών όπως η ελαιοκράμβη, η σόγια και ο ηλίανθος, από δένδρα όπως ο φοίνικας και η καρύδα, αλλά μπορεί να παραχθεί και από θάμνους όπως η jatropa και η jojoba. Τα παραγόμενα φυτικά λάδια μετατρέπονται με κατάλληλη επεξεργασία σε βιοντήζελ.

Σχετικά με την παγκόσμια παραγωγή, τα τελευταία 10 χρόνια, η παραγωγή του σογιέλαιου και του φοινικέλαιου έχουν σχεδόν διπλασιαστεί, κυριαρχώντας στην παγκόσμια αγορά. Κατά την ίδια περίοδο, η παραγωγή του κραμβέλαιου και του ηλιέλαιου έχουν μεταβληθεί ελάχιστα. Η παραγωγή του βιοντήζελ στην Ευρώπη στηρίζεται, κυρίως, στο κραμβέλαιο, αλλά χρησιμοποιούνται και άλλα έλαια όπως, ηλιέλαιο, σογιέλαιο, φοινικέλαιο και ελαιόλαδα χαμηλής ποιότητας. Στην Ελλάδα μπορούν να διατεθούν για την παραγωγή βιοντήζελ το βαμβακέλαιο, το κραμβέλαιο και το ηλιέλαιο. Υπάρχουν όμως και άλλοι τύποι ελαίων, με μικρότερη κλίμακα παραγωγής, όπως το καπνέλαιο και το τοματέλαιο τα οποία δεν είναι βρώσιμα, άρα έχουν χαμηλό κόστος.

Στη συνέχεια συνοψίζονται τα κυριότερα ελαιοδοτικά φυτά που καλλιεργούνται παγκοσμίως, τα οποία χρησιμοποιούνται ή δοκιμάζονται για ενεργειακούς σκοπούς.

## 2.4.1 Κύριες καλλιέργειες παραγωγής βιοελαίων

### Ελαιοκράμβη (Oilseed rape, rapeseed)

Η ελαιοκράμβη είναι καλλιέργεια του βορείου τμήματος της εύκρατης ζώνης. Τα είδη που καλλιεργούνται σήμερα ανήκουν στο γένος *Brassica* και είναι κυρίως τα *Brassica napus* (χειμερινή ελαιοκράμβη) και *Brassica rapa*. Η ελαιοκράμβη είναι μία από τις παλαιότερες καλλιέργειες και κατάγεται από την Ν.Α. Ευρώπη. Διακρίνεται σε χειμερινές και εαρινές ποικιλίες. Στην Ευρώπη κυριαρχούν οι χειμερινές ποικιλίες ενώ στον Καναδά καλλιεργούνται μόνο οι εαρινές. Η περιεκτικότητα του σπόρου σε λάδι είναι περίπου 40%.



Φυτά και σπόροι ελαιοκράμβης

Καλλιεργείται κυρίως στην Ε.Ε (κεντρική και βόρεια Ευρώπη). Άλλες χώρες που καλλιεργούν την ελαιοκράμβη σε μεγάλη έκταση είναι η Κίνα, η Ινδία, ο Καναδάς και η Αυστραλία. Η Ε.Ε είναι αυτάρκης σε κραμβέλαιο (canola). Παράγει 5,5 εκατ. τόνους κραμβέλαιου, οι οποίοι καταναλώνονται εντός της ΕΕ. Το κραμβέλαιο είναι η κατεξοχήν πρώτη ύλη του ευρωπαϊκού βιοντήζελ.

Στην Ελλάδα άρχισε να καλλιεργείται ελαιοκράμβη τα τελευταία 2-3 χρόνια, για τη χρήση του κραμβέλαιου στην παραγωγή βιοντήζελ. Στη χώρα μας, η απόδοση σε σπόρο κυμαίνεται από 50-350 κιλά/στρέμμα, που συνεπάγεται μέγιστη παραγωγή βιοκαυσίμου περί τα 120 λίτρα. Η καλλιέργεια παρουσιάζει προβλήματα κατά τη συγκομιδή (μικρή περίοδος συγκομιδής και τίναγμα σπόρων). Σύμφωνα με τα πρώτα αποτελέσματα, η ελαιοκράμβη ενδείκνυται για καλλιέργεια μόνο στη βόρεια Ελλάδα. Κρίσιμο σημείο για την επιτυχία της καλλιέργειας είναι ο σωστός χρόνος σποράς, διότι όψιμη σπορά οδηγεί σε αποτυχία.

## Ηλιανθος (Sunflower)

Ο ηλιανθος (*Helianthus annuus*) είναι μονοετής καλλιέργεια, κατάγεται από την Κ. και Ν. Αμερική και μεταφέρθηκε στην Ευρώπη από ισπανούς εξερευνητές. Η καλλιέργεια του ηλιανθου έγινε δημοφιλής το 18ο αιώνα. Ο σπόρος του ηλιανθου περιέχει 30%-45% έλαιο.



Η Ρωσία παράγει τις μεγαλύτερες ποσότητες ηλιόσπορου και ακολουθείται από την Ανατολική Ευρώπη, την Αργεντινή και την ΕΕ. Η χώρα που εξαγωγή τις μεγαλύτερες ποσότητες ηλιέλαιου είναι η Αργεντινή, οι ΗΠΑ και η Ανατολική Ευρώπη. Η ΕΕ παράγει 2,7 εκατ. τόνους ηλιόσπορου/έτος και εισάγει 1,6 εκατ. τόνους.

Στη χώρα μας η απόδοση σε σπόρο κυμαίνεται από 100-400 κιλά/στρέμμα (ξηρική ή ποτιστική) οπότε η μέγιστη παραγωγή σε βιοκαύσιμο ανά στρέμμα είναι περίπου 150 λίτρα. Τεράστιες καταστροφές προκαλούνται στην παραγωγή (μείωση ως 80%) από τα πουλιά και χρειάζεται λήψη κατάλληλων μέτρων. Σύμφωνα με τα μέχρι στιγμής αποτελέσματα, είναι η καταλληλότερη καλλιέργεια για παραγωγή βιοντήζελ στην Ελλάδα.

## Βαμβάκι (cotton seed)

Το βαμβακέλαιο αποτελεί μία ελκυστική λύση για την παραγωγή βιοντήζελ, ιδιαίτερα στην Ελλάδα όπου το βαμβάκι καλλιεργείται συστηματικά σε πολλές περιοχές της χώρας. Το σύσπορο βαμβάκι, κατά μέσο όρο, αποτελείται από περίπου 52% βαμβακόσπορο. Η απόδοση του βαμβακόσπορου σε λάδι με την διαδικασία πίεσης κυμαίνεται μεταξύ 12-14% σε λάδι. Υπό προϋποθέσεις υπολογίζεται τι η παραγωγή βαμβακέλαιου μπορεί να φτάσει τους 100.000 τόνους σε ετήσια βάση.

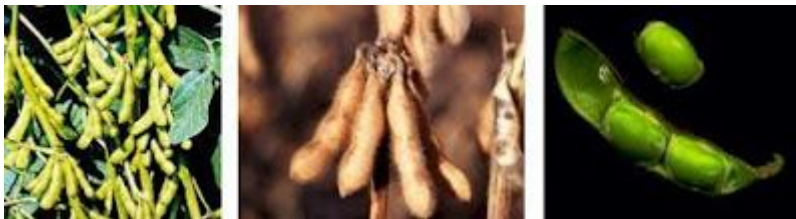




*Άνθος και καρπός βαμβακιού.*

### Σόγια (Soybean)

Η σόγια (*Glycine max*) είναι μία από τις παλαιότερες μονοετείς καλλιέργειες, κατάγεται από την Α. Ασία και ανήκει στην οικογένεια των ψυχανθών δηλαδή αζωτοδεσμεύει. Το σογιέλαιο αποτελεί το 19,5% του σπόρου.



*Λοβοί και σπόροι σόγιας*

Η σόγια αποτελεί τη δεύτερη μεγαλύτερη, μετά το καλαμπόκι, σοδειά των ΗΠΑ, με αξία περίπου 26,8 δισ. δολάρια, . Η Βραζιλία και η Αργεντινή είναι οι μεγαλύτεροι παραγωγοί μετά τις ΗΠΑ και την Κίνα. Σήμερα, η ΕΕ παράγει μόνο το 5% της σόγιας που χρειάζεται για κάλυψη των αναγκών της σε όλους τους τομείς (κυρίως κτηνοτροφία), ενώ το 95% (15 εκατ. τόνοι) εισάγεται.

Στη χώρα μας είχε καλλιεργηθεί παλαιότερα και είχε μέση απόδοση σε σπόρο 400 κιλά/στρέμμα (ελάχιστη 100 και μέγιστη 700 κιλά/στρέμμα). Σύμφωνα με τα ιστορικά αυτά δεδομένα, πρέπει να αναμένεται μέγιστη παραγωγή σε βιοκαύσιμο περί τα 70-80 λίτρα ανά στρέμμα.

### Αγριαγκινάρα (Cardoon)

Η αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus L.*) είναι το κοινό γαϊδουράγκαθο. Είναι πολυετές φυτό της Μεσογειακής ζώνης και ήταν γνωστή στους αρχαίους Αιγυπτίους, Έλληνες και Ρωμαίους. Σήμερα αυτοφύεται σε πολλά μέρη του κόσμου αλλά τα τελευταία 15 χρόνια μελετάται συστηματικά από τους επιστήμονες και φαίνεται ότι

είναι ένα πολλά υποσχόμενο ενεργειακό φυτό για τις χώρες της Μεσογείου για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας από τη βιομάζα του.

Εκτός από τη βιομάζα, που είναι το κύριο προϊόν της καλλιέργειας, ο σπόρος της αγριαγκινάρας περιέχει μέχρι 25% λάδι που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή βιοντίζελ. Η καλλιέργεια παράγει 100-200 κιλά σπόρου ανά στρέμμα που μεταφράζεται σε μέγιστη παραγωγή 50 λίτρων βιοκαυσίμου ανά στρέμμα. Ήδη στην Κ. Ελλάδα καλλιεργούνται πιλοτικά 4.000 στρέμματα αγριαγκινάρας για παραγωγή βιοντίζελ από την εταιρεία Agroinvest.



*Καλλιέργεια αγριαγκινάρας, ταξιανθίες και σπόροι*

### Λινάρι (Lin, Flax)

Το λινάρι (*Linus usitatissimum*) είναι μονοετής καλλιέργεια και κατάγεται από τη Μεσόγειο. Οι Αιγύπτιοι το 2500 π.Χ. το χρησιμοποιούσαν ως κλωστικό για ρουχισμό.



*Φυτά και άνθη λιναριού*

Σήμερα καλλιεργείται κυρίως σε Ευρώπη, Καναδά, Αργεντινή και ΗΠΑ, για την ίνα και το σπόρο του. Στην Ελλάδα αν και είχε πρωτοκαλλιεργηθεί λινάρι τον 5ο αιώνα π.Χ., σήμερα δεν καλλιεργείται. Οι μέσες αποδόσεις είναι περίπου 150-200 κιλά

σπόρος στο στρέμμα και ο σπόρος του περιέχει 34-37% έλαιο. Στις ΗΠΑ επιτυγχάνονται παραγωγές σε σπόρο μέχρι 400 κιλά/στρέμμα.

### Ρετσινολαδιά (Castor bean)

Η ρετσινολαδιά (*Ricinus communis*) είναι φυτό πολυετές, αλλά καλλιεργείται ως ετήσιο φυτό επειδή είναι πολύ ευαίσθητο στον παγετό. Στα τροπικά κλίματα μπορεί να φθάσει ως και 12 μέτρα ύψος. Οι σπόροι, οι βλαστοί και τα φύλλα είναι δηλητηριώδη. Καλλιεργείται από αρχαιοτάτων χρόνων στην Ινδία για τους σπόρους του, οι οποίοι περιέχουν 40-60% λάδι.



*Φυτά, ταξιανθίες και σπόροι ρετσινολαδιάς*

Η παγκόσμια παραγωγή σε ρετσινόλαδο ή κικινέλαιο φθάνει τον ένα εκατ. τόνους. Οι χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή είναι η Ινδία, η Κίνα, η Βραζιλία και η πρώην Σοβιετική Ένωση.

Το λάδι της χρησιμοποιείται και ως λιπαντικό μηχανών αεροπλάνων και πλοίων. Στη χώρα μας δεν καλλιεργείται, αν και έχει γίνει επιστημονική έρευνα για το φυτό ως εναλλακτική λύση στην αναδιάρθρωση των καλλιεργειών στη νότια Ελλάδα. Το φυτό καλλιεργούμενο ως ετήσιο αποδίδει σε σπόρο μέχρι 270 κιλά ανά στρέμμα.

### Αραχίδα (groundnut, Arachis, peanuts)

Η αραχίδα (*Arachis hypogaea*), δηλαδή το γνωστό αράπικο φιστίκι, είναι μονοετής καλλιέργεια και κατάγεται από τη Βραζιλία. Οι Ίνκας καλλιεργούσαν το φυτό από το 3000 π.Χ. Στην Ευρώπη ήλθε από τους πρώτους Ισπανούς και Πορτογάλους εξερευνητές και στη συνέχεια διαδόθηκε στις υπόλοιπες χώρες. Σε πολλές χώρες, όπως η Κίνα, η Ινδία, η Δ. Αφρική, η Ιαπωνία, η Κορέα και οι ΗΠΑ είναι ένα από τα κυριότερα ελαιούχα φυτά μεγάλης καλλιέργειας.



*Καλλιέργεια αραχίδας, καρποί και σπαρτά*

Στη χώρα μας όπως και σε όλες τις παραμεσόγειες χώρες όπου ευδοκίμει η ελιά, η αραχίδα χάνει τη σημασία της ως πηγή βρώσιμου λαδιού, επειδή η υπεροχή του ελαιόλαδου είναι μεγάλη. Στην Ελλάδα καλλιεργούνται μόνο 45.000 στρέμματα, μολονότι οι συνθήκες της χώρας μας είναι ιδανικές για την αραχίδα.

Τα σπαρτά της αραχίδας περιέχουν 48-58% λάδι και η απόδοση της καλλιέργειας σε βιοκαύσιμο ξεπερνά τα 100 λίτρα ανά στρέμμα. Ο Ρούντολφ Ντήζελ χρησιμοποίησε το αραχιδέλαιο (φυσικέλαιο) ως καύσιμο για τη λειτουργία του ομώνυμου κινητήρα του.

#### Ατρακτυλίδα (Safflower)

Η ατρακτυλίδα (*Carthamus tinctorius*) είναι μονοετής, κατάγεται από την Ινδία και τη Β. Αφρική και καλλιεργείται για τα ελαιούχα σπέρματά της. Η περιεκτικότητα του σπόρου σε λάδι είναι 32-40%.



*Φυτά, άνθη και σπόροι ατρακτυλίδας*

Καλλιεργείται στην Ινδία κυρίως, αλλά και στο Πακιστάν, στο Αφγανιστάν, στο Ιράν, στη Β. Αφρική και στην Αυστραλία. Στις ΗΠΑ καλλιεργούνται περίπου 1 εκατ. στρέμματα. Στη χώρα μας έχει καλλιεργηθεί δοκιμαστικά.

Εκτός βέβαια από τα ελαιούχα φυτά μεγάλης καλλιέργειας, για παραγωγή βιοντήζελ χρησιμοποιούνται και τροπικά φυτά όπως ο φοίνικας, η καρύδα και η *jatropha*.

### Φοίνικας (Elaeis guineensis)

Ο φοίνικας καλλιεργείται σε τροπικές χώρες και παράγονται 200 κιλά φοινικέλαιο ανά στρέμμα. Λόγω της υψηλής ζήτησης του προϊόντος στην παγκόσμια αγορά, σήμερα γίνεται ένα τεράστιο περιβαλλοντικό έγκλημα σε τροπικές αναπτυσσόμενες χώρες (Μαλαισία, Ινδονησία) όπου καταστρέφονται τροπικά δάση για να καλλιεργούνται φοίνικες.



*Δένδρα και καρποί του φοίνικα*

Από τον καρπό του φοίνικα λαμβάνονται δύο είδη λαδιών. Το φοινικέλαιο (palm oil, σκούρο κίτρινο έως κίτρινο-κόκκινο χρώμα με άρωμα βιολέτας και γλυκιά γεύση), το οποίο προέρχεται από τη σάρκα του καρπού, και το λάδι που προέρχεται από τους σπόρους του καρπού (palm kernel oil, λευκό ή κίτρινο με ευχάριστη οσμή και γεύση. Η σύνθεσή του τελευταίου μοιάζει με αυτή του λαδιού από καρύδα). Το φοινικέλαιο είναι πρωτογενές υλικό και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας για την παραγωγή βιοντίζελ και πρέπει πρώτα να επεξεργαστεί ή και να επανεπεξεργαστεί. Η Μαλαισία παράγει το μισό περίπου φοινικέλαιο του πλανήτη.

### Καρύδα (Cocos nucifera)

Σχετικά με την παραγωγή λαδιού από την καρύδα, η ψίχα αρχικά αποξηραίνεται μέχρι η υγρασία να φθάσει 5-7%. Στη συνέχεια από την αποξηραμένη ψίχα (copra) λαμβάνεται το λάδι.



*Δένδρα καρύδας και συγκομιδή καρπών*

Απαιτούνται 5.000 καρύδες για την παραγωγή 1 τόνου copra. Από ένα κιλό αποξηραμένης καρυδόψιχας παραλαμβάνονται 650 γραμμάρια λαδιού. Κύριες παραγωγί χώρες είναι οι Ινδονησία, Φιλιππίνες, Ινδία και Βραζιλία.

### Jatropha (Jatropha curcas)

Ένα αμφιλεγόμενο, εν δυνάμει ενεργειακό φυτό, που είναι θάμνος με μεγάλους ελαιούχους σπόρους περιεκτικότητας σε λάδι μέχρι 40% και μπορεί να αποτελέσει πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ. Η jatropha είναι ένα εξαιρετικά ανθεκτικό φυτό σε δυσμενείς συνθήκες (ξηροθερμικές & άγονες) γι' αυτό και είναι στη λίστα των χειρότερων φυτών-εισβολέων (ζιζανίων) παγκοσμίως.



*Jatropha, ένα αμφιλεγόμενο φυτό για παραγωγή βιοντήζελ*

Ήδη επιχειρηματίες που επενδύουν στην παραγωγή βιοντήζελ σε τροπικές περιοχές της Αφρικής και της Ινδίας, δημιουργούν τεράστιες φυτείες jatropha σε άγονες και ξηρές περιοχές. Η βρετανική εταιρεία παραγωγής βιοντήζελ D1 Oils φύτεψε 1,5 εκατομμύρια στρέμματα jatropha στη Σουαζιλάνδη, στη Ζάμπια στη Νότια Αφρική και στην Ινδία. Η εταιρεία σχεδιάζει να διπλασιάσει το μέγεθος των καλλιεργειών της άμεσα.

### Καπνόσπορος

Ο καπνόσπορος, είναι παραπροϊόν από την καλλιέργεια του καπνού, και εξαιρετικά πλούσιος σε λάδι που είναι όμως ακατάλληλο για ανθρώπινη κατανάλωση. Παρουσιάζει λοιπόν ιδιαίτερη δυναμική για την παραγωγή βιοντήζελ στην Ελλάδα η οποία βρίσκεται στις 10 πρώτες χώρες παραγωγής καπνού παγκοσμίως.

Άλλα είδη ελαίου τα οποία έχουν δοκιμαστεί στην Ελλάδα για παραγωγή βιοντήζελ, είναι το τοματέλαιο, το κολοκυθέλαιο, το σταφυλέλαιο και το ροδακινέλαιο, τα οποία είναι εξαιρετικής ποιότητας έλαια, αλλά με ανεπαρκείς ποσότητες.

Δυναμικές πρώτες ύλες για παραγωγή βιοντήζελ αποτελούν τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια και τα ζωικά λίπη, παρόλο ότι η συλλογή τους είναι δύσκολη και οι ποσότητες τους περιορισμένες.

Πλέον η έρευνα έχει στραφεί σε μεθόδους παραγωγής βιοντήζελ από κάθε είδους βιομάζα, συμπεριλαμβανόμενης και αυτής από φύκη, με στόχο την παραγωγή δευτέρης γενιάς βιοντήζελ. Με πλεονεκτήματα τον υψηλό βαθμό απόδοσης, την υψηλή ποιότητα προϊόντος που να μην υποβαθμίζεται με το χρόνο, να βελτιώνει τη λειτουργία των υπαρχόντων μηχανών ντήζελ και με κόστος παραγωγής κάτω από την τιμή του ορυκτού πετρελαίου ντήζελ.(11)

Στον πίνακα 2 φαίνεται η περιεκτικότητα του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων. Και στον Πίνακα 3 η σύνθεση των διάφορων φυτικών ελαίων σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων.(24)

*Πίνακας 2 : Μέση Περιεκτικότητα Ηλιέλαιου σε Μεθυλεστέρες Λιπαρών οξέων.*

Λιπαρά οξέα	Χημική Δομή	Μεθυλεστέρες Ηλιέλαιου (m/m)%
Λαυρικό	C 12 CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	0
Μυριστικό	C 14	
Παλμιτικό	C 16 CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	6,4
Παλμιτολεϊκό	C 16:1 CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	0,1
Στεατικό	C 18 CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	5
Ολεϊκό	C 18:1 CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	29,3
Λινολεϊκό	C 18:2 CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	58,3
Λινολενικό	C 18:3 CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	0,3
Αραχιδικό	C 20 C <sub>19</sub> H <sub>39</sub> COOH	0,3
Εικοσανοϊκό	C 20:1 CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	0,2
Μπεχενικό	C 22 CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COOH	0,7
Ερουκικό	C 22:1 CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH	0,1
Λιγνοκερικό	C 24 CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> COOH	0,2

*Πίνακας 3: Περιεκτικότητες Ορισμένων Φυτικών Ελαίων σε Μεθυλεστέρες*

Έλαιο	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C22:1
Σόγια		6-10	2-5	20-30	50-60	5-11		
Καλαμποκέλαιο	1-2	8-12	2-5	19-49	34-62	ίχνη		
Φυστικέλαιο		8-9	2-3	50-65	20-30			
Ελαιόλαδο		9-10	2-3	73-84	10-12	Ίχνη		
Βαμβακέλαιο	0-2	20-25	1-2	23-35	40-50	Ίχνη		
Ολεϊκή		4,3	1,3	59,9	21,1	13,2		
Ελαιοκράμβη								
Ερουκική		3	0,8	13,1	14,1	9,7	7,4	50,7
Ελαιοκράμβη								
Jatropha	0,1	14,2	7	44,7	32,8	0,2	0,2	

Τα κυρίαρχα λιπαρά οξέα στους εστέρες του ηλιέλαιου είναι το λινολεϊκό, το ολεϊκό και τα παλμιτικό. Συγκεκριμένα, το ηλιέλαιο περιέχει μεγάλη ποσότητα ακόρεστων λινολεϊκών οξέων.



## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>: Μέθοδος Παραγωγής Βιοντήζελ

### 3.1 Διαδικασίες παραγωγής βιοντήζελ

Μέχρι σήμερα έχουν μελετηθεί τέσσερις μέθοδοι παραγωγής βιοντήζελ με στόχο κυρίως, την επίτευξη μείωσης του υψηλού ιξώδους των φυτικών ελαίων, ώστε αυτά να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στους κοινούς κινητήρες ντήζελ χωρίς προβλήματα λειτουργίας, όπως για παράδειγμα εκείνα που σχετίζονται με τις επικαθίσεις στον κινητήρα. Αυτές οι μέθοδοι είναι οι εξής:

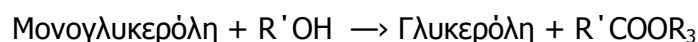
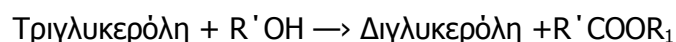
- α) ανάμιξη (blending) λαδιού με πετρελαϊκό ντήζελ,
- β) πυρόλυση (pyrolysis),
- γ) μικρογαλακτωματοποίηση (microemulsification)
- δ) μετεστεροποίηση (transesterification).

Η τελευταία είναι η πιο κοινή και ευρύτερα εφαρμοσμένη μέθοδος. Σημειώνεται πως, μόνο μέσω της αντίδρασης της μετεστεροποίησης οδηγούμαστε στα προϊόντα εκείνα που χαρακτηρίζονται ως βιοντήζελ. (13)

### 3.2 Μετεστεροποίηση

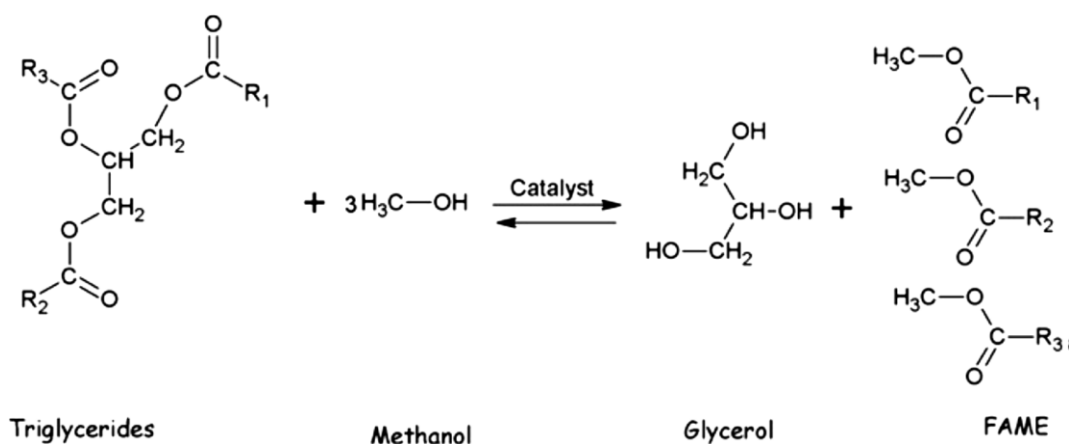
Η μέθοδος παραγωγής βιοντήζελ που εφαρμόζεται παγκοσμίως σε βιομηχανικό επίπεδο είναι αυτή της αλκοόλυσης (μετεστεροποίησης) των τριγλυκεριδίων, που αποτελούν το κύριο συστατικό των φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών, προς σχηματισμό μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων και γλυκερίνης με την παρουσία καταλύτη. Διάφορες αλκοόλες έχουν χρησιμοποιηθεί για την μετεστεροποίηση αλλά στην Ευρώπη χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον η μεθανόλη.(13) Οι αλκοόλες με μεγαλύτερη αλυσίδα οδηγούν στο σχηματισμό προϊόντων με υψηλότερο ιξώδες και κόστος. Η μεθανόλη που προέρχεται από βιομάζα είναι πιο συμβατή με οικολογικά αντιδραστήρια.(14)

Η μετεστεροποίηση είναι μια χημική διαδικασία, ανάμεσα σε έναν εστέρα και σε μία αλκοόλη, που οδηγεί στην παραγωγή ενός νέου εστέρα, στον οποίο η αντιδρούσα αλκοόλη αντικαθιστά την αρχική αλκοολική ομάδα. Η διαδικασία της μετεστεροποίησης περιλαμβάνει τρεις διαδοχικές αντιστρεπτές αντιδράσεις, που οδηγούν στην μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε μονογλυκερίδια.



Οι τρεις αντιδράσεις συμβαίνουν με τη σειρά για το έλαιο και παράλληλα για την αλκοόλη. Όταν το έλαιο και η αλκοόλη γίνονται αναμίξιμα ή μερικώς αναμίξιμα, συμβαίνουν και οι τρεις αντιδράσεις παράλληλα από τα πρώτα λεπτά. Για να αποφευχθούν όλα τα φαινόμενα μεταφοράς που μπορεί να επηρεάσουν το χρόνο αντίδρασης, η αντίδραση λαμβάνει χώρα κάτω από συνθήκες πολύ γρήγορης ανάδευσης. Καθώς τα τριγλυκερίδια μετατρέπονται σε διγλυκερίδια, την ίδια χρονική στιγμή τα διγλυκερίδια μετατρέπονται σε μονογλυκερίδια. Στις τρεις αντιδράσεις οι εστέρες αυξάνουν την αναμιξιμότητα μεταξύ των συστατικών, δρώντας ως διαλύτες των αλκοολών και των γλυκεριδίων. Η μετεστεροποίηση είναι μια διεργασία ισορροπίας, έτσι και τα αντιδρώντα και τα προϊόντα συνυπάρχουν έως το τέλος της αντίδρασης. Δεδομένου ότι το κύριο προϊόν ενδιαφέροντος είναι οι εστέρες, η αντίδραση γίνεται με περίσσεια αλκοολών ώστε να αυξηθεί η αναλογία των εστέρων στην ισορροπία. Στην κατάσταση ισορροπίας, δύο μερικώς αναμίξιμες φάσεις παρατηρούνται, μια φάση πλούσια σε γλυκερόλη και μια πλούσια σε εστέρες. Η κάθε φάση έχει διαφορετική σύσταση από τα υπόλοιπα υλικά που βρίσκονται σε μίγμα των αντιδρώντων. Μια αύξηση στην θερμοκρασία, τόση όση επιτρέπεται από την θερμοκρασία εξάτμισης της αλκοόλης που χρησιμοποιείται, σημαίνει αύξηση στον ρυθμό αντίδρασης και στην απόδοση. (16)

Κατά τη μέθοδο της μετεστεροποίησης τρία γραμμομόρια μεθανόλης απαιτούνται για κάθε γραμμομόριο γλυκεριδίου και παράγονται ένα γραμμομόριο γλυκερίνης και τρία γραμμομόρια μεθυλεστέρων από λιπαρά οξέα (FAME).



Οι παράγοντες επιρροής της αντίδρασης μετεστεροποίησης είναι ο τύπος του καταλύτη, εάν είναι όξινος ή αλκαλικός, η αναλογία αλκοόλης/φυτικού ελαίου, η θερμοκρασία, και η καθαρότητα των αντιδραστηρίων κυρίως η περιεκτικότητα σε νερό και η περιεκτικότητα σε ελεύθερο λιπαρό οξύ. Από τους πιο σημαντικούς παράγοντες για τη μέθοδο μετεστεροποίησης είναι η μοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου. Η περίσσεια αλκοόλης ευνοεί το σχηματισμό των προϊόντων αλλά δυσχεραίνει την ανάκτηση της γλυκερίνης λόγω της αύξησης της διαλυτότητας. Τα φυτικά έλαια περιέχουν ελεύθερα λιπαρά οξέα, φωσφολιπίδια, νερό και άλλες προσμίξεις που επηρεάζουν τις τιμές σημαντικών παραμέτρων του βιοντίζελ. Αυτές οι προσμίξεις ποικίλουν και εξαρτώνται από την γεωγραφία της περιοχής όπου

καλλιεργούνται τα φυτά, την ίδια την καλλιέργεια και της μεθόδους αποθήκευσής τους. Η παρουσία των ελεύθερων λιπαρών οξέων και γενικά όλων των προσμίξεων από τα μη βρώσιμα έλαια και από τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά λάδια, απαιτεί μεγάλη προσοχή στην προετοιμασία και την επιλογή του καταλύτη. Εάν περιέχονται στο έλαιο πολλά ελεύθερα λιπαρά οξέα θα πρέπει να γίνει μια διαδικασία εστεροποίησης πριν την διαδικασία της μετεστεροποίησης.(12)

Η μετεστεροποίηση μπορεί να είναι είτε καταλυτική είτε μη καταλυτική. Η μη καταλυτική μετεστεροποίηση απαιτεί συνθήκες πολύ υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Για αυτό το λόγο προτιμάται η καταλυτική μετεστεροποίηση η οποία μπορεί να γίνει με ομογενή, ετερογενή ή ενζυμικό καταλύτη.

### 3.3 Ομογενής Κατάλυση

Η ομογενής κατάλυση μπορεί να είναι είτε βασική, είτε όξινη, είτε ενζυμική. Η βασική κατάλυση περιλαμβάνει αλκαλική κατάλυση όπως, κατάλυση με νάτριο ή κάλιο, με υδροξείδια, με αλκοξειδία όπως τα μεθοξειδία του νατρίου και του καλίου και με ανθρακικά. Η βασική κατάλυση παρουσιάζει μεγάλη δραστικότητα στην μετεστεροποίηση. Αλκοξειδία όπως  $\text{CH}_3\text{ONa}$  δίνουν προϊόντα με υψηλή απόδοση σε μικρό χρονικό διάστημα και σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Τα μεταλλικά υδροξείδια όπως τα υδροξείδια του νατρίου και του καλίου χρησιμοποιούνται συχνά σαν καταλύτες λόγω του χαμηλού τους κόστους, αλλά έχουν μικρότερη δραστικότητα από τα αλκοξειδία. Οι ομογενείς όξινοι καταλύτες περιλαμβάνουν θειικά, υδροχλωρικά και σουλφονικά οξέα.(15)

#### 3.3.1 Μηχανισμός

Η αλκαλική μετεστεροποίηση είναι μία αντίδραση που ολοκληρώνεται σε τέσσερα στάδια. Ο σημαντικότερος παράγοντας στην βασική ομογενή κατάλυση είναι, η δημιουργία ενός νουκλεοφιλικού αλκοξειδίου από την αλκοόλη, για να επιτεθεί στο ηλεκτρονιόφιλο τμήμα της καρβονυλομάδας των τριγλυκεριδίων. Λόγω της πολικότητας που δημιουργείται από τους δεσμούς των ατόμων οξυγόνου με το άτομο του άνθρακα, το τελευταίο μετατρέπεται σε θετικά πολωμένο και ηλεκτρονιόφιλο. Η διάνοιξη των τριγλυκεριδίων απαιτεί τέσσερα βήματα. Το πρώτο βήμα είναι η αντίδραση της βάσης και της πρωτονιομένης μορφής του καταλύτη με την αλκοόλη προς σχηματισμό αλκοξειδίου. Ακολουθεί, η νουκλεοφιλική επίθεση του αλκοξειδίου στις καρβονυλικές ομάδες του τριγλυκεριδίου προς ανάπτυξη ενός τετραεδρικού ενδιάμεσου. Στο τρίτο στάδιο, το τετραεδρικό ενδιάμεσο που σχηματίστηκε βοηθά στο σχηματισμό του αλκυλεστέρα και του αντίστοιχου ανιόντος. Στο τελευταίο στάδιο το ανιόν χρησιμοποιείται για την αποπρωτονίαση του καταλύτη, βελτιώνοντας την ενεργότητα του, έτσι ώστε αυτός να αντιδράσει με δεύτερο μόριο αλκοόλης και να ξεκινήσει έναν καινούριο κύκλο αντιδράσεων. Αυτά τα βήματα επαναλαμβάνονται για την διάσπαση του κάθε λιπαρού οξέος, έως ότου σχηματιστούν τρεις εστέρες λιπαρών οξέων και γλυκερόλη. Στην αλκαλική καταλυτική μετεστεροποίηση, τα

ελεύθερα λιπαρά οξέα πρέπει να διατηρούνται χαμηλά για να αποφεύγονται φαινόμενα σχηματισμού σαπώνων.

Στην όξινη ομογενή κατάλυση, η καρβονυλομάδα των τριγλυκεριδίων πρωτονιόνεται από τον όξινο καταλύτη και η αλκοόλη επιτίθεται στον πρωτονιομένο άνθρακα για τον σχηματισμό του τετραεδρικού ενδιάμεσου. Το ασταθές ενδιάμεσο διασπά την αλκυλομάδα των λιπαρών οξέων των διγλυκεριδίων. Όπως και στην αλκαλική καταλυτική μετεστεροποίηση, έτσι και στην όξινη, υπάρχουν τρεις

διαδοχικές αμφίδρομες αντιδράσεις. Η διαφορά με την αλκαλική μετεστεροποίηση είναι ότι, το άτομο του άνθρακα της καρβονυλομάδας των τριγλυκεριδίων, γίνεται πιο ηλεκτρονιόφιλο από τον καταλύτη και πιο ευπαθές για να δεχτεί επίθεση από την αλκοόλη. Η διαδικασία αυτή είναι πιο αργή από τον μηχανισμό της αλκαλικής κατάλυσης. Αυτή η σημαντική διαφορά στους μηχανισμούς αντίδρασης, καθιστά τις δύο ομογενείς καταλύσεις διακριτές, καθώς εκτελούνται με διαφορετικούς ρυθμούς.(15)

### 3.3.2 Κινητική Αντίδρασης

Όσον αφορά την κινητική της αντίδρασης, στην αρχή ο ρυθμός είναι χαμηλός, στην συνέχεια αυξάνεται και φθάνει σε υψηλές τιμές, και λίγο πριν την ολοκλήρωση της αντίδρασης μειώνεται πάλι. Άξιο λόγου είναι, ότι έχουν παρατηρηθεί κινητικές διαφορών τάξεων. Ανάλογα με τις συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση, τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη και την μοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου, διαφοροποιείται και η τάξη της αντίδρασης. Οι κινητικές σταθερές είναι πολύ μεγαλύτερες για την μετεστεροποίηση του ελαίου σε βασικό περιβάλλον παρά σε όξινο. Οι ενέργειες ενεργοποίησης κυμαίνονται κυρίως ανάμεσα σε  $8 < E_a < 20$  kcal/mol.

Όπως περιγράφεται παραπάνω, στην γενική μορφή της μετεστεροποίησης πραγματοποιείται, αρχικά μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε διγλυκερίδια. Το επόμενο στάδιο είναι η μετατροπή των διγλυκεριδίων σε μονογλυκερίδια και καταλήγει στον σχηματισμό της γλυκερίνης από τα μονογλυκερίδια.

### 3.3.3 Διαφορές Όξινης και Βασικής Ομογενούς Μετεστεροποίησης

Τα πλεονεκτήματα αυτής της διαδικασίας μετεστεροποίησης είναι τα ακόλουθα: η βασική κατάλυση δίνει ιδανική κινητική με μεγάλη δραστηριότητα και με μεγάλη απόδοση σε πολύ μικρό χρόνο, η βασική κατάλυση είναι 4000 φορές πιο γρήγορη από την όξινη καταλυτική μετεστεροποίηση, τα βασικά μεθοξείδια είναι πιο αποτελεσματικά από τα υδροξείδια, οι όξινοι καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την εστεροποίηση και για μετεστεροποίηση και τέλος οι όξινοι καταλύτες είναι προτιμότεροι για χαμηλής ποιότητας έλαια δεν επηρεάζονται από τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και από την περιεκτικότητα σε νερό.

### 3.4 Ετερογενής κατάλυση

Η σημερινή παραγωγή του βιοντήζελ σε μαζικό επίπεδο γίνεται με τη διαδικασία της ομογενής κατάλυσης. Το κόστος της παραγωγής του βιοντήζελ εξακολουθεί να είναι πολύ ψηλά, περίπου 1,5-3 φορές πιο ακριβό από το πετρελαϊκό ντήζελ. Οι δύο λόγοι αυτής της διαφοράς στην τιμή είναι, το υψηλό κόστος πρώτων υλών και το κόστος της διαδικασίας.

Οι διεργασίες νέας γενιάς χρησιμοποιούν στερεούς ετερογενείς καταλύτες για την μετεστεροποίηση. Οι εμπειρίες που έχουν αποκτηθεί, από τις διάφορες βιομηχανικές διεργασίες, απέδειξαν ότι οι ετερογενείς καταλύτες είναι αποτελεσματικοί, ως αναφορά το κόστος, οικολογικοί και έχουν καταστήσει την παραγωγική διαδικασία πιο εύκολη. Η χρήση της ετερογενής κατάλυσης από διαφορετικές πρώτες ύλες έχει μελετηθεί εκτεταμένα. Πολλά από τα ευρήματα παρουσίασαν ικανοποιητικά αποτελέσματα με την εφαρμογή της ετερογενής κατάλυσης στην παραγωγή του βιοντήζελ, που είναι συγκρίσιμα με τα αποτελέσματα της ομογενούς κατάλυσης. Οι ετερογενείς καταλύτες είναι σχετικά ανθεκτικοί στα υψηλά ελεύθερα λιπαρά οξέα και στην περιεκτικότητα σε νερό των φυτικών ελαίων.

Η ανάπτυξη αποτελεσματικών και χαμηλού κόστους ετερογενών καταλυτών, για μετεστεροποίηση χαμηλού κόστους πρώτων υλών, μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή χαμηλού κόστους βιοντήζελ. Οι ετερογενείς καταλύτες χωρίζονται σε βασικούς, όξινους και βιολογικούς (ενζυμικούς). Η επιλογή ανάμεσα σε αυτούς τους τρεις τύπους καταλύτη γίνεται ανάλογα με την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται, τις συνθήκες της διεργασίας, την απαιτούμενη δράση του καταλύτη, το κόστος και την διαθεσιμότητα. Τα στερεά οξέα ευνοούν την ταυτόχρονη εστεροποίηση και μετεστεροποίηση, για παραγωγή βιοντήζελ από μη βρώσιμα έλαια, με πολλά ελεύθερα λιπαρά οξέα.

Ανόργανοι ετερογενείς καταλύτες χρησιμοποιούνται κυρίως επειδή είναι φτηνοί και σταθεροί σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης, έχουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα, μπορούν να εφαρμοστούν στην επιθυμητή μορφολογία και είναι εύκολο να αναγεννηθούν. Τα μειονεκτήματα αυτών των καταλυτών είναι ότι σε μερικές περιπτώσεις απαιτούν έντονες συνθήκες αντίδρασης (θερμοκρασία και πίεση) και υψηλές θερμοκρασίες για την προετοιμασία και την τροποποίηση της ενεργής φάσης τους. Η εμπορευματοποίηση των ανόργανων ετερογενών καταλυτών είναι ακόμα σε πολύ πρώιμο στάδιο. (14)

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

- ο Μεταφορά μάζας (διάχυση) των αντιδρώντων από την κύρια μάζα του αντιδρώντος μίγματος προς την εξωτερική επιφάνεια ενός πορώδους καταλυτικού σωματιδίου.

- Διάχυση των αντιδρώντων συστατικών κατά μήκος της διαδρομής από την είσοδο των πόρων προς το εσωτερικό τους και συνεπώς προς την ενεργό καταλυτική επιφάνεια.
- Ρόφηση των αντιδρώντων πάνω στην καταλυτική επιφάνεια.
- Αντίδραση των ροφημένων ειδών πάνω στην ενεργό καταλυτική επιφάνεια.
- Εκρόφηση των προϊόντων από την καταλυτική επιφάνεια .
- Διάχυση των προϊόντων από το εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου προς την είσοδο των πόρων στην εξωτερική επιφάνεια του.
- Μεταφορά μάζας των προϊόντων από την εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου προς την κυρίως μάζα του αντιδρώντος μίγματος.

Το βραδύτερο από τα παραπάνω βήματα στην αντίδραση μετεστεροποίησης είναι αυτό που καθορίζει το συνολικό ρυθμό της. Αν η αντίδραση βρεθεί σε μόνιμη κατάσταση, οι επιμέρους ρυθμοί ρόφησης, επιφανειακής αντίδρασης και εκρόφησης εξισώνονται μεταξύ τους. Ωστόσο αυτό γίνεται στην τιμή του ρυθμού ο οποίος χαρακτηρίζει το βραδύτερο από όλα τα βήματα, το λεγόμενο ρυθμιστικό βήμα (rate - limiting, rate - controlling ή rate - determining). Επιταχύνοντας το βήμα αυτό, επιταχύνουμε και το σύνολο της αντίδρασης. Προκειμένου να προσδιοριστεί ο εγγενής καταλυτικός ρυθμός (intrinsic catalytic rate) δηλαδή η εγγενής ενεργότητα του καταλύτη, επιλέγονται συνθήκες όπου τα βήματα διάχυσης είναι πολύ γρήγορα.(21)

### 3.4.1 Μηχανισμοί αντίδρασης

Η κατανόηση των μηχανισμών αντίδρασης και της κινητικής μπορεί να βοηθήσει στο σχεδιασμό του κατάλληλου καταλύτη κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες αντίδρασης. Η παραγωγή των αλκυλεστέρων εξαρτάται, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, από τον τύπο του καταλύτη που θα χρησιμοποιηθεί, την αναλογία ελαίου/μεθανόλης, την θερμοκρασία, το χρόνο αντίδρασης και τις προσμίξεις των ελαίων. Οι μηχανισμοί αντίδρασης είναι απαραίτητες πληροφορίες για την επιλογή και το σχεδιασμό των ενώσεων που θα σχηματίσουν τον καταλύτη για την παραγωγή του βιοντήζελ. Ο κύριος μηχανισμός της ετερογενούς κατάλυσης ακολουθεί παρόμοιες αρχές με αυτούς της ομογενούς. Η θεωρία των πυρηνόφιλων και των ηλεκτρονιόφιλων ιδιοτήτων της ομάδας του καρβονυλίου, των τριγλυκεριδίων και της αλκοόλης, βοηθά στην κατανόηση των μηχανισμών εστεροποίησης και μετεστεροποίησης. (14)

Η ετερογενής κατάλυση, είτε με βασικό είτε με όξινο καταλύτη, έχει μελετηθεί και έχουν προσδιορισθεί και οι μηχανισμοί εστεροποίησης και μετεστεροποίησης. Τόσο οι όξινες όσο και οι βασικές αντιδράσεις, από μεριάς καταλύτη, μπορούν να προωθηθούν με την θεωρία και των δύο, Brønsted και Lewis. Όπως στην ομογενή

κατάλυση, τα όξινα ή βασικά χαρακτηριστικά της ετερογενούς κατάλυσης, είναι σημαντικές ιδιότητες για την διαστεροποίηση των τριγλυκεριδίων. Σε αντίθεση με την ομογενή κατάλυση, στην ετερογενή η απορρόφηση των αντιδρώντων και η εκρόφηση των προϊόντων γίνεται στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη, για την πορεία της αντίδραση με ταχύτερο ρυθμό.

Στους στερεούς καταλύτες, τα τριγλυκερίδια απορροφούνται στην επιφάνεια του καταλύτη καθώς πρωτονιόνεται η καρβονυλομάδα και δέχεται επίθεση από την αλκοόλη, που βρίσκεται σε υγρή μορφή. Αυτός ο μηχανισμός μπορεί να βασίζεται στη θεωρία των οξέων κατά Brønsted ή κατά Lewis, αλλά δεν είναι διαθέσιμος ένας ξεκάθαρος μηχανισμός, για το πώς συμπεριφέρονται τα σωματίδια της επιφάνειας του καταλύτη κατά την αντίδραση. Έχουν διατυπωθεί δύο υποθέσεις για την όξινη κατάλυση μετεστεροποίησης και εστεροποίησης, ο μηχανισμός Eley-Rideal (ER) με ένα μονό ενεργό κέντρο και ο Langmuire Hinshelwood (LH) με δύο ενεργά κέντρα.

Στον μηχανισμό ER, το καρβοξύλιο του τριγλυκεριδίου απορροφάται από το ενεργό κέντρο του καταλύτη και πρωτονιόνεται, ώστε η υγρή φάση της αλκοόλης να του επιτεθεί. Στον LH μηχανισμό τα δυο αντιδρώντα, το τριγλυκερίδιο και η αλκοόλη, απορροφώνται από τα ενεργά κέντρα του καταλύτη, έτσι ώστε η αντίδραση συμβαίνει με τα απορροφημένα αντιδρώντα. Ο τύπος του μηχανισμού αντίδρασης εξαρτάται από την αλκοόλη που χρησιμοποιείται. Έχει ευρεθεί πειραματικά, ότι σε αλκοόλες μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας προτιμάται ο μηχανισμός πολλαπλών ενεργών κέντρων, ενώ σε αλκοόλες με μικρή ανθρακική αλυσίδα, όπως η μεθανόλη, προτιμάται ο μηχανισμός ενός ενεργού κέντρου. Στη σύνθεση του βιοντήζελ από φυτικά έλαια, χρησιμοποιούνται αλκοόλες μικρής ανθρακικής αλυσίδας, άρα ο ER μηχανισμός είναι ο καταλληλότερος για την αντίδραση μετεστεροποίησης με μεθανόλη.

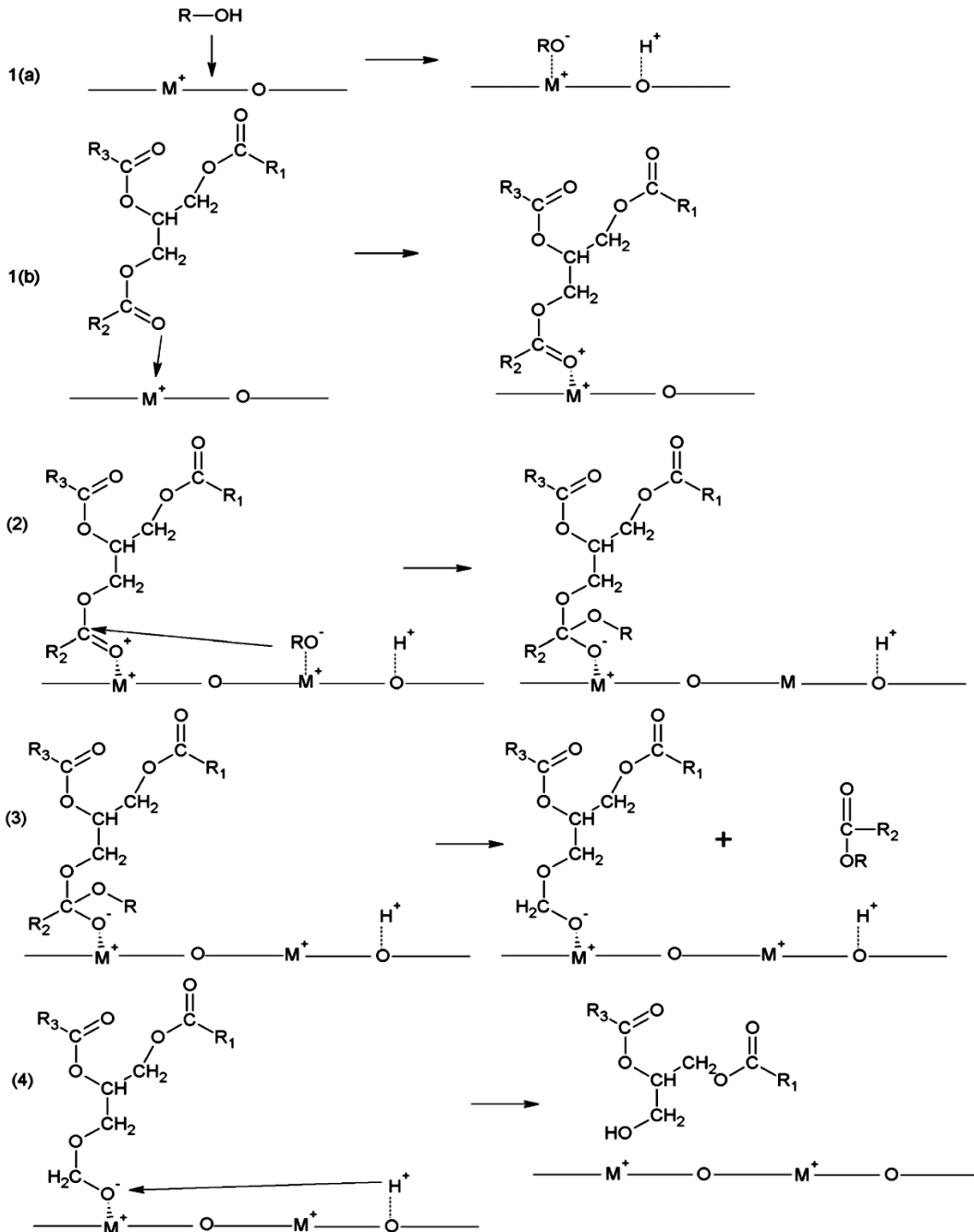
Ο μηχανισμός ER που βασίζεται στη θεωρία οξέων κατά Brønsted παρουσιάζεται στο σχήμα 4a, και στο 4b φαίνεται ο μηχανισμός κατά Lewis. Ο μηχανισμός έχει τρία κύρια βήματα. Το πρώτο είναι το στάδιο της φυσιορρόφησης και της χημιορρόφησης των τριγλυκεριδίων στο ενεργό κέντρο του καταλύτη. Το άτομο οξυγόνου, με τον διπλό δεσμό, αντιδρά με το ενεργό κέντρο, λόγω της ηλεκτροφιλικής ιδιότητας. Η ενδιάμεση ένωση δημιουργεί ηλεκτροφιλικό άνθρακα στο καρβοξύλιο του τριγλυκεριδίου. Στο δεύτερο βήμα επιδρά ο ηλεκτροφιλικός άνθρακας της αλκοόλης, όπου δημιουργείται ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο. Η αντίδραση ολοκληρώνεται με το σχάσιμο του ελεύθερο λιπαρού οξέως και του διγλυκεριδίου από τον καταλύτη, που ακολουθείται από την εκρόφηση από το ενεργό κέντρο. Ισχυρότερα οξέα κατά Lewis δεν ευνοούν την αποκόλληση του προϊόντος, κάνοντας την αντίδραση πιο αργή. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για την παραγωγή κάθε αλκυλεστέρα λιπαρού οξέος.

Όπως και στις περιπτώσεις της όξινης κατάλυσης, έτσι και η αλκαλική κατάλυση μπορεί να είναι κατά Brønsted ή κατά Lewis. Οι δύο μηχανισμοί βασίζονται στον μηχανισμό ER, όπου η αλκοόλη είναι απορροφημένη στο ενεργό κέντρο του καταλύτη και τα ιόντα αλκοξειδίου της επιφάνειας προσβάλλουν τον θετικά πολωμένο άνθρακα του τριγλυκεριδίου στην υγρή φάση.



Σχήμα 1: Βάση κατά Lewis με μηχανισμό ER σε οξείδιο του μετάλλου βάσης

Ο μηχανισμός ER στερείται μίας εμπειριστικώς εξήγησης, πως η δεύτερη αντιδρούσα αλκοόλη, στα όξινα στερεά, και το τριγλυκερίδιο στα αλκαλικά στερεά, εμποδίζονται να προσκολληθούν στο ενεργό κέντρο του καταλύτη. (15)



Σχήμα 2: Μηχανισμός Eley-Rideal (ER) με (a) κατά Brønsted (b) κατά Lewis όξινους στερεούς καταλύτες



Κατά ακριβώς αντίστοιχο τρόπο είναι και ο μηχανισμός Eley-Rideal (ER) για βασικούς στερεούς καταλύτες.

### 3.4.2 Κινητική Αντίδρασης

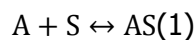
Οι αντιδράσεις εστεροποίησης και μετεστεροποίησης είναι σταδιακές αντιδράσεις. Η κινητική της ομογενούς κατάλυσης έχει μελετηθεί πολύ περισσότερο σε σύγκριση με την κινητική της ετερογενούς κατάλυσης. Όπως στις περισσότερες χημικές αντιδράσεις, έτσι και η κινητική της μετεστεροποίησης εξαρτάται από τις συνθήκες αντίδρασης. Η μετεστεροποίηση είναι μια αντιστρεπτή αντίδραση, η οποία απαιτεί περίσσεια μεθανόλης για να οδηγήσει την πορεία αντίδρασης από τα προϊόντα στα αντιδρώντα. Ο ρυθμός αντίδρασης στην ετερογενή κατάλυση επηρεάζεται από φαινόμενα εσωτερικής και εξωτερικής διάχυσης, απορρόφησης και εκρόφησης, επιφανειακής αντίδρασης και μη ιδανικότητας του μίγματος. Η συγκέντρωση των ενεργών κέντρων στην καταλυτική επιφάνεια καθορίζει την κινητική αντίδρασης. Εξαιτίας της παρουσίας τριών φάσεων (υγρό, υγρό, στερεό) στην ετερογενή κατάλυση, η μεταφορά μάζας περιορίζει την κινητική. Το κινητικό μοντέλο της ετερογενούς κατάλυσης μπορεί να κατηγοριοποιηθεί βάση του μηχανισμού αντίδρασης που έχει υιοθετηθεί. Τρία κύρια στάδια μελετούνται για την εύρεση του ρυθμού αντίδρασης, το στάδιο της απορρόφησης, της επιφανειακής αντίδρασης και της εκρόφησης.

Οι αντιδράσεις εστεροποίησης και μετεστεροποίησης είναι σταδιακές αντιδράσεις. Η κινητική της ομογενούς κατάλυσης έχει μελετηθεί πολύ περισσότερο σε σύγκριση με την κινητική της ετερογενούς κατάλυσης.

Το κινητικό μοντέλο της στερεής, αλκαλικής καταλυτικής μετεστεροποίησης, που βασίζεται στο μηχανισμό ER φαίνεται ακολούθως.

#### - Απορρόφηση

Εάν υποθεθεί ότι μόνο η αλκοόλη απορροφάται στο ενεργό κέντρο του καταλύτη



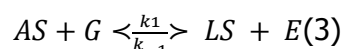
όπου A η αλκοόλη, S το καταλυτικό ενεργό κέντρο και AS η προσροφημένη αλκοόλη στην καταλυτική επιφάνεια.

$$[N_A] = \gamma_A \cdot C_A \cdot [N_O](2)$$

όπου  $[N_A]$  είναι η συγκέντρωση της αλκοόλης στην επιφάνεια,  $\gamma_A$  είναι ο συντελεστής απορρόφησης,  $C_A$  η συγκέντρωση της αλκοόλης και  $[N_O]$  είναι το κλάσμα των άδων καταλυτικών κέντρων.

### - Επιφανειακή Αντίδραση

Η προσροφημένη αλκοόλη αντιδρά με τα τριγλυκερίδια με αποτέλεσμα

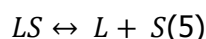


όπου το G συμβολίζει είτε τρι-, δι-, είτε μονο-γλυκερίδια, το L είναι τα απορροφημένα δι-, μονο-γλυκερίδια και το E είναι οι εστέρες που σχηματίζονται. Ο ρυθμός αντίδρασης εκφράζεται ως εξής:

$$r_a = k_1 \cdot [N_A] \cdot C_G - k_{-1} \cdot [N_L] \cdot C_E(4)$$

### - Εκρόφιση

Σε αυτό το στάδιο γίνεται η εκρόφιση των δι-, μονο-γλυκεριδίων



$$[NL] = \gamma_i \cdot C_i \cdot [N_o](6)$$

Από τις εξισώσεις (2) και (6), ο ρυθμός αντίδρασης γίνεται:

$$r_a = k_1 \cdot \gamma_A \cdot C_A \cdot C_G \cdot [N_o] - k_{-1} \cdot \gamma_i \cdot C_i \cdot [N_o] \cdot C_E(7)$$

Ο ρυθμός μπορεί να επαναπροσδιοριστεί με όρους καταλυτικής έκτασης. Η ολική έκταση  $N_s$  του καταλύτη ισούται με

$$[N_s] = [N_o] + [N_A] + [N_i](8)$$

$$[N_o] = \frac{[N_s]}{1 + \gamma_A \cdot C_A + \gamma_L \cdot C_L}(9)$$

$$r_a = k_1 \cdot \gamma_A \cdot C_A \cdot C_E \cdot \frac{[N_s]}{1 + \gamma_A \cdot C_A + \gamma_L \cdot C_L} - k_{-1} \cdot \gamma_L \cdot C_L \cdot C_E \cdot \frac{[N_s]}{1 + \gamma_A \cdot C_A + \gamma_L \cdot C_L}(10)$$

Τα διγλυκερίδια και τα μονογλυκερίδια εκτελούν τα ίδια βήματα για να ολοκληρωθεί η μετατροπή τους από τριγλυκερίδια σε εστέρες. Υποθέτοντας την πολύ μικρή απορρόφιση των τρι-, δι-, μονο-γλυκεριδίων και της γλυκερίνης,  $\gamma_A \cdot C_A \gg \gamma_L \cdot C_L$ , η απορρόφιση των προϊόντων και η μεγάλη συγκέντρωση μεθανόλης, που βρίσκεται σε περίσσεια, δεν έχει καμία επίδραση στον ρυθμό της αντίδρασης. Η εξίσωση του ρυθμού μπορεί να απλοποιηθεί :

$$r_a = k_{eq} \cdot C_G, \text{ όπου } k_{eq} = \frac{k_1 \cdot [N_s] \cdot \gamma_A}{\frac{1}{C_A} + \gamma_A}$$

Η σταθερά του ρυθμού μπορεί να βρεθεί χρησιμοποιώντας της εξίσωση του Arrhenius  $k_{eq} = A \cdot \exp^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$ , όπου A είναι ο προ-εκθετικός παράγοντας, το  $E_a$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης, το R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων και T είναι η θερμοκρασία αντίδρασης σε Kelvin. Παρόμοια είναι και η κινητική για στερεούς όξινους καταλύτες, για αντιδράσεις μετεστεροποίησης και εστεροποίησης. Με τη

διαφορά ότι στους όξινους καταλύτες αντί της αλκοόλης, στην επιφάνεια του καταλύτη απορροφώνται τα τρι-, δι-, μονο-γλυκερίδια. (15)

### 3.5 Μεταβλητές που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης

Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και την ταχύτητα της αντίδρασης, οι πιο σημαντικοί είναι οι εξής: η αναλογία μεθανόλης/ελαίου, η θερμοκρασία, ο τύπος και η συγκέντρωσή του καταλύτη, η καθαρότητα των αντιδρώντων και ο ρυθμός ανάδευσης.

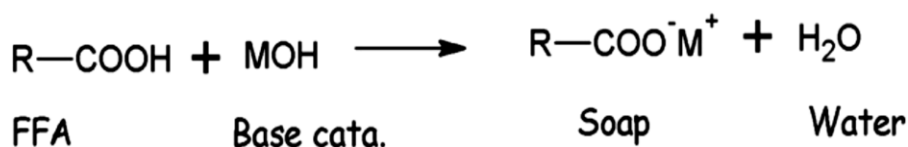
Η αναλογία μεθανόλης/ελαίου, όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω είναι πολύ σημαντική για την πορεία της αντίδρασης. Η στοιχειομετρικά απαιτούμενη αναλογία αλκοόλης προς τριγλυκερίδια είναι 3:1. Στην πράξη όμως για να μετατοπιστεί η χημική ισορροπία προς τα προϊόντα και να επιτευχθεί μεγαλύτερη απόδοση, απαιτείται η χρήση περίσσειας αλκοόλης, στην δεδομένη περίπτωση μεθανόλης, ή να αφαιρεθεί ένα από τα προϊόντα. Για την επίτευξη της μέγιστης μετατροπής σε μεθυλεστέρες απαιτείται μοριακή αναλογία τουλάχιστον 6:1. Η μοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου δεν επηρεάζει την οξύτητα, το βαθμό υπεροξειδίου, τη σαπωνοποίηση και το βαθμό ιωδίου των μεθυλεστέρων. Ωστόσο, η υψηλή μοριακή αναλογία της αλκοόλης στο φυτικό έλαιο λειτουργεί κατασταλτικά παρεμποδίζοντας το διαχωρισμό της γλυκερίνης λόγω αύξησης της διαλυτότητας. Η παρουσία της γλυκερίνης στο διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη παραγωγή εστέρων.(25)

Η θερμοκρασία επηρεάζει πολύ τον ρυθμό αντίδρασης της αντίδρασης, αλλά όχι και την απόδοση της αντίδρασης. Αυτό σημαίνει ότι και σε θερμοκρασία δωματίου μπορεί η αντίδραση να προχωρήσει σχεδόν μέχρι τέλους, αρκεί να της δοθεί αρκετός χρόνος. Η θερμοκρασία εξαρτάται από το καταλύτη, το έλαιο και την αλκοόλη, καθώς πρέπει να είναι κοντά στο σημείο βρασμού της. Η μέγιστη απόδοση πραγματοποιείται σε θερμοκρασιακό εύρος 60-80 °C, υπό ατμοσφαιρική πίεση, σε μοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου 6:1. Υψηλότερες θερμοκρασίες έχουν αρνητικά αποτελέσματα στην μετατροπή.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η μετεστεροποίηση μπορεί να είναι καταλυτική ή μη. Ο τύπος του καταλύτη παίζει σημαντικό ρόλο στην μετεστεροποίηση και διαχωρίζεται σε όξινο, όπως θειικό οξύ ( $H_2SO_4$ ), φωσφορικό οξύ ( $H_3PO_4$ ) και το υδροχλωρικό οξύ (HCl), και βασικό, όπως υδροξείδιο του καλίου (KOH) και το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) . Στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται κυρίως βασικοί καταλύτες γιατί επιτυγχάνουν υψηλότερους βαθμούς αντίδρασης και επιπλέον είναι λιγότερο διαβρωτικοί για τον βιομηχανικό εξοπλισμό. Οι βασικοί καταλύτες όμως έχουν και αρκετά μειονεκτήματα, κάποια από τα οποία είναι: η υψηλή ενεργειακή απαίτηση, η δυσκολία ανάκτησης της γλυκερίνης, η υποχρεωτική απομάκρυνση του καταλύτη από το προϊόν και η παρεμπόδιση της αντίδρασης από υψηλές συγκεντρώσεις ελεύθερων λιπαρών οξέων και νερού. Στην τελευταία περίπτωση, χρησιμοποιούνται όξινοι καταλύτες με υψηλή περίσσεια αλκοόλης (30:1), γιατί αλλιώς, σε αλκαλικό περιβάλλον, σχηματίζονται σάπωνες , οι οποίοι μειώνουν την απόδοση και δυσχεραίνουν των διαχωρισμό μεθυλεστέρων-γλυκερίνης. Έχει

αναφερθεί ότι σε συγκεντρώσεις καταλύτη μεταξύ 0,5-1% επιτυγχάνεται απόδοση 94-99%.

Κάποια από τα συστατικά των ελαίων που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη μπορεί να επηρεάσουν αρνητικά την απόδοση της μετεστεροποίησης. Σε ίδιες συνθήκες αντίδρασης ακατέργαστα έλαια δίνουν αποδόσεις που κυμαίνονται από 67% έως 84%, ενώ κατεργασμένα έλαια δίνουν αποδόσεις από 94% έως 97%. Τα συστατικά των ελαίων που επηρεάζουν την αντίδραση είναι τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, που σε αλκαλικό περιβάλλον αντιδρούν με τον καταλύτη και σχηματίζουν σάπωνες. Ένας άλλος λόγος παραγωγής σαπώνων είναι το υδατικό περιεχόμενο των ελαίων. Με την σαπωνοποίηση μειώνεται η απόδοση της αντίδρασης, καταναλώνεται ο καταλύτης, μειώνεται η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης, αυξάνεται το ιξώδες, δημιουργούνται γαλακτώματα, τα οποία δυσχεραίνουν το διαχωρισμό της γλυκερίνης από τους εστέρες και προκαλούν μειωμένη καθαρότητα του προϊόντος. Η αντίδραση σαπωνοποίησης είναι η εξής:



Σχήμα 3: Αντίδραση Σαπωνοποίησης για Ελεύθερα Λιπαρά οξέα

Ο ρυθμός ανάδευσης είναι πολύ σημαντικός για την διεξαγωγή της αντίδρασης μετεστεροποίησης. Στην αντίδραση μετεστεροποίησης αρχικά σχηματίζεται ένα διφασικό υγρό. Το ελέγχον στάδιο της αντίδρασης είναι η διάχυση, οπότε μια φτωχή διάχυση ανάμεσα στις φάσεις έχει ως κατάληξη μικρό ρυθμό αντίδρασης. Καθώς σχηματίζονται οι μεθυλεστέρες δρουν ως κοινοί διαλύτες για τα αντιδρώντα και έτσι σχηματίζεται ένα μονοφασικό σύστημα. Η ανάμιξη είναι πολύ σημαντική στο στάδιο όπου ο ρυθμός αντίδρασης είναι μικρός. Όταν δημιουργείται η μία φάση η σημασία της ανάμιξης περιορίζεται. Τέλος η ανάμιξη θα πρέπει να προσφέρει ομοιογένεια στο μίγμα χωρίς όμως να έχουμε ανεπιθύμητα φαινόμενα έντονης ανάμιξης όπως ο αφρισμός. ς. Από μελέτες έχει παρατηρηθεί ότι ταχύτητες περιστροφής πάνω από 500 rpm παρουσιάζουν το μέγιστο ποσοστό αντίδρασης μετά από 1 h, σε θερμοκρασίες 50-60°C. Μεγαλύτερες ταχύτητες περιστροφής όμως ίσως προσθέτουν μεγαλύτερο ποσοστό οξυγόνο στο αντιδρών μείγμα κάτι που δεν είναι επιθυμητό.

## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup> : Είδη ετερογενών καταλυτών

Οι βασικοί στερεοί καταλύτες χρησιμοποιούνται ευρέως στη σύνθεση του βιοντήζελ, λόγω της υψηλής ενεργητικότητας τους συγκριτικά με τους όξινους στερεούς καταλύτες. Με την απομάκρυνση του νερού και του CO<sub>2</sub> από τους στερεούς βασικούς καταλύτες δημιουργούνται ισχυρά βασικές θέσεις. Αυτό επιτυγχάνεται με την επιβολή υψηλής θερμοκρασίας προκατεργασία, η οποία επηρεάζει και τη φύση των βασικών θέσεων. Οι βασικοί στερεοί καταλύτες μπορούν να ταξινομηθούν σε πέντε κύριες ομάδες: απλά μεταλλικά οξειδία, ενισχυμένα μεταλλικά οξειδία, ζεόλιθοι, ενισχυμένα αλκάλια και μεταλλικά οξειδία αλκαλικών γαιών και υδροταλκίτη. Τα στερεά χαρακτηρίζονται ως βασικοί στερεοί καταλύτες μόνο εάν, λειτουργούν ως βάσεις στις αντιδράσεις με αφαίρεση ενός πρωτονίου (βάση Brønsted) ή δότης ενός από τα δύο μονήρη ηλεκτρόνια (βάση Lewis), για να σχηματιστεί ένα ενδιάμεσο ανιόν, το οποίο υφίσταται κύκλους καταλυτικών αντιδράσεων. (15)

Ο χαρακτηρισμός των επιφανειών των καταλυτών με βάση τη φυσική τους δομή, διακρίνονται σε:

- Πορώδη στερεά, στα οποία συμμετέχει καταλύοντας και η εσωτερική επιφάνεια των τοιχωμάτων και των πυθμένων των πόρων, (internal surface) εκτός της εξωτερικής τους επιφάνειας (external surface ή geometrical surface). Επομένως, όσο πιο πορώδης είναι ο καταλύτης τόσο μεγαλύτερη είναι η ειδική του επιφάνεια. Η ειδική επιφάνεια (specific surface area) ισούται με τη συνολική επιφάνεια του καταλύτη ανά μονάδα βάρους καταλύτη.
- Στερεά παρασκευαζόμενα με διασπορά μιας καταλυτικά ενεργού φάσης σε ένα πορώδες υλικό, το οποίο ονομάζεται υπόστρωμα (support) ή φορέας (carrier). Ο φορέας μπορεί να είναι καταλυτικά αδρανής μπορεί όμως και όχι. Στη δεύτερη περίπτωση αυτό γίνεται προκειμένου το σύνολο του καταλύτη να επιδρά ταυτόχρονα πάνω σε δύο διαφορετικά στάδια της αντίδρασης. (14)

### 4.1 Πόροι Καταλυτών

Τα πορώδη υλικά είναι ιδιαίτερα εύχρηστα ως καταλύτες. Αυτό οφείλεται σε δύο κυρίως λόγους. Κατά πρώτον, στο μεγάλο ειδικό όγκο των πόρων τους (specific pore volume), ο οποίος ορίζεται ως το λόγο του όγκου των πόρων προς την ολική μάζα του στερεού. Κατά δεύτερον στην κατανομή του μεγέθους των πόρων (pore volume distribution). Δεδομένου ότι οι πόροι έχουν κατά κανόνα διάφορα μεγέθη, παίζουν ιδιαίτερο ρόλο στις καταλυτικές ιδιότητες του στερεού. Το μέγεθος των πόρων κυμαίνεται και αποτελεί ένα κριτήριο χαρακτηρισμού του καταλύτη. Αναλυτικά, μικροπόροι είναι αυτοί που έχουν διάμετρο κάτω των 2nm και τα υλικά αυτά

ονομάζονται μικροπορώδη, όπως οι ζεόλιθοι. Πόροι μέσου μεγέθους της τάξεως των 2nm έως τα 50nm, ονομάζονται μεσοπόροι. Και τέλος οι πόροι με διάμετρο πάνω των 50nm χαρακτηρίζονται ως μακροπόροι.

Μακροπορώδες του καταλύτη ονομάζεται το σύνολο των κενών που δημιουργούνται σε έναν καταλύτη από τη συγκόλληση των επιμέρους μικροτεμαχιδίων. Κάθε ένα από αυτά τα μικροτεμαχίδια αποτελείται από ένα σύνολο σωματιδίων (particles) και εμφανίζει πόρους μικρού μεγέθους (της τάξεως των 50nm). Οι πόροι αυτοί αποτελούν το μικροπορώδες του καταλύτη. Κάθε ένα από αυτά τα σωματίδια μπορεί να είναι είτε ενιαίος κρύσταλλος είτε να αποτελείται από πολυκρυσταλλίτες ή μονοκρυσταλλίτες ανάμεσα στους οποίους βρίσκονται περιοχές άμορφης ή σχεδόν άμορφης ύλης.(29)

#### 4.2 Στηριζόμενοι Καταλύτες

Οι καταλύτες διαχωρίζονται στους, στηριζόμενους και στους μη-στηριζόμενους, που δεν ενισχύονται από τη δράση κάποιου φορέα. Η αντίδραση μετεστεροποίησης λαμβάνει χώρα πάνω στη διεπιφάνεια του καταλύτη και της ρευστής φάσης. Από αυτό συνεπάγεται ότι το ποσοστό των επιφανειακών ατόμων ως προς το συνολικό αριθμό ατόμων παίζει σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα του καταλύτη, δεδομένου ότι αν αυτό είναι πολύ μικρό τότε και η ειδική επιφάνεια του καταλύτη είναι μικρή. Αύξηση της ειδικής επιφάνειας μπορούμε να επιτύχουμε με τη μείωση του μεγέθους των καταλυτικών σωματιδίων.

#### 4.3 Διασπορά Ενεργούς Φάσης

Η διασπορά της ενεργού φάσης σε κάποιο φορέα είναι πολύ σημαντική αφού βελτιώνει τον καταλύτη κατά διάφορους τρόπους.

- Αυξάνει την επιφάνεια της ενεργού φάσης αλλά όχι και τον όγκο.
- Αυξάνει το χρόνο ζωής του καταλύτη, καθώς αποφεύγεται η τοπική υπερθέρμανση ορισμένων σημείων της καταλυτικής επιφάνειας κι επομένως μειώνεται το φαινόμενο της συρρίκνωσης (shrinkage) και της σύντηξης (sintering). Και τα δύο οδηγούν στην μείωση της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη.
- Αυξάνει τη μηχανική αντοχή και τέλος την αντίσταση στα δηλητήρια καταλυτών.

#### 4.4 Σύνθεση Καταλυτών

Η διαδικασία σύνθεσης ενός ετερογενή καταλύτη είναι πολύ σημαντική γιατί, μέσω της σύνθεσης γίνεται η ρύθμιση της ενεργότητάς του, της εκλεκτικότητας, της

σταθερότητας του και της αναγεννησιμότητάς του καταλύτη. Τα χαρακτηριστικά αυτά σχετίζονται άμεσα με τις φυσικές και τις χημικές ιδιότητες του καταλύτη.

Η σύνθεση ενός στηριζόμενου καταλύτη διακρίνεται γενικά από δύο στάδια, αρχικά την εναπόθεση της πρόδρομης ένωσης της ενεργού φάσης πάνω στο υπόστρωμα και έπειτα στην μετατροπή της πρόδρομης ένωσης στην επιθυμητή ενεργό φάση.

Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι παρασκευής καταλυτών σήμερα είναι ο υγρός και ο ξηρός εμποτισμός (wet and dry impregnation), η εναπόθεση-καταβύθιση (impregnation-precipitation) και η τεχνική λύματος-πηκτώματος (Sol-Gel). (14)

#### 4.5 Υγρός και Ξηρός Εμποτισμός (Wet and Dry Impregnation)

Οι δύο αυτές τεχνικές συνίστανται στην εισαγωγή διαλύματος του ενισχυτή εντός των πόρων του στερεού υποστρώματος. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται εναπόθεση της ενεργού φάσης στην εσωτερική επιφάνεια του υποστρώματος, η οποία μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους.

Στην περίπτωση που ανάμεσα στην επιφάνεια του φορέα και τη διαλυμένη ουσία δεν ασκούνται κάποιου είδους ειδικές αλληλεπιδράσεις, που μπορούν να προκαλέσουν εναπόθεση κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης, η εναπόθεση πραγματοποιείται στο στάδιο της ξήρανσης.

Αν ο όγκος του διαλύματος της πρόδρομης ένωσης, είναι ίσος με τον όγκο των πόρων του υποστρώματος, τότε για την σύνθεση του καταλύτη, χρησιμοποιείται η διαδικασία του ξηρού ή τριχοειδή εμποτισμού (dry or capillary impregnation), ενώ, στην περίπτωση που ο όγκος του διαλύματος είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από τον όγκο των πόρων του υποστρώματος, τότε χρησιμοποιείται η διεργασία του υγρού εμποτισμού ή εμποτισμού με διάχυση (wet or diffusional impregnation). Από τις δύο αυτές τεχνικές παρασκευής μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών, η πιο διαδεδομένη είναι αυτή του υγρού εμποτισμού. (14)

#### 4.6 Παράμετροι Εμποτισμού

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

- Θερμοκρασία: Η αύξηση της θερμοκρασίας του εμποτισμού προκαλεί αύξηση της διαλυτότητας της πρόδρομης ένωσης, κάτι το επιθυμητό στις περιπτώσεις δυσδιάλυτων αλάτων. Επιπλέον, η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει το ιξώδες του διαλύματος με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται η ομοιόμορφη κατανομή του διαλύματος εντός των πόρων του φορέα. Η υπερβολική όμως αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσει γρήγορη εξάτμιση του διαλύματος της πρόδρομης ένωσης, με αποτέλεσμα να μην ευνοείται η μεταφορά της στο εσωτερικό του φορέα με μηχανισμούς διάχυσης και να προκύπτει ανομοιόμορφη κατανομή.

- Χρόνος Εμποτισμού: Ο χρόνος εμποτισμού καθορίζει την κατανομή της πρόδρομης ένωσης μέσα στους πόρους του φορέα. Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος

εμποτισμού, τόσο πιο μεγάλη είναι και η ομοιομορφία στην κατανομή της πρόδρομης ένωσης πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος.

- Είδος Διαλύτη: Ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος διαλύτης στη βιομηχανία είναι το νερό. Σε μερικές περιπτώσεις όμως, απαιτείται η μείωση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ διαλύτη και φορέα, έτσι χρησιμοποιούνται διάφοροι άλλοι οργανικοί διαλύτες, όπως η ακετόνη, η αιθανόλη, κ.α.

- Είδος και Ποσότητα Προσθέτων: Σε μερικές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται διάφορα οργανικά πρόσθετα, τα οποία μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα με το πρόδρομο άλας, αυξάνοντας έτσι τη διαλυτότητά του. Τα πρόσθετα αυτά μπορούν να επηρεάσουν σε κάποιο βαθμό τις ιδιότητες της ενεργού φάσης.

#### 4.7 Διαδικασία ξήρανσης

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο η διασπορά, αλλά και μακροκατανομή μιας στηριζόμενης φάσης στην επιφάνεια του φορέα ρυθμίζεται κατά το στάδιο της ξήρανσης, όπου γίνεται η εναπόθεση της. Υπενθυμίζουμε ότι αυτό ισχύει απόλυτα όταν δεν γίνεται πρακτικά εναπόθεση στο στάδιο της εμβάπτισης.

Γενικά κατά την διαδικασία ξήρανσης πραγματοποιούνται οι ακόλουθες διεργασίες:

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

Η δεύτερη διεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις μηχανισμούς, με μετακίνηση της κύριας μάζας του διαλύματος, που βρίσκεται στους πόρους του φορέα, κάτω από την επίδραση τριχοειδών δυνάμεων. Με επιφανειακή μετακίνηση ενός υγρού film, που είναι "προσροφημένο" σ' ένα εσωτερικό τοίχωμα κάποιου σχεδόν άδειου πόρου. Τέλος μπορεί να γίνει με, μετακίνηση με διαδοχικές εξατμίσεις και επανυγροποιήσεις στο πορώδες σύστημα

Από τους παραπάνω μηχανισμούς, ο πρώτος είναι κυρίως υπεύθυνος για την ανακατανομή της πρόδρομης ένωσης κατά το στάδιο της ξήρανσης. Κατά τη μετακίνηση της κύριας μάζας του διαλύματος ευνοούνται οι πόροι με σχετικά μικρή ακτίνα. Παρατηρούμε ότι η κινούσα δύναμη αυξάνει, καθώς μειώνεται η ακτίνα  $r$  των κυλινδρικών πόρων. Δηλαδή όταν στη διάρκεια της εξάτμισης αρχίζουν να αδειάζουν οι πόροι, γίνεται συγχρόνως μετακίνηση της υγρής φάσης από φαρδύτερους προς στενότερους πόρους, υπό την προϋπόθεση βέβαια, ότι αυτοί επικοινωνούν μεταξύ τους. Η διασπορά, αλλά και η μακροκατανομή, της πρόδρομης ένωσης στην επιφάνεια του φορέα εξαρτάται, από τις σχετικές ταχύτητες των διεργασιών που πραγματοποιούνται στη διάρκεια της ξήρανσης. Είναι φανερό ότι μια θεωρητική πρόβλεψη της διασποράς και της μακροκατανομής της στηριζόμενης φάσης είναι



εξαιρετικά δυσχερής. Μία τέτοια πρόβλεψη μπορεί να γίνει μόνο όταν μία, ή το πολύ δυο, από τις παραπάνω διεργασίες καθορίζουν την ταχύτητα του φαινομένου. Οι προβλέψεις αυτές αφορούν δυο ακραίες περιπτώσεις ξήρανσης, δηλαδή ταχύτατη και εξαιρετικά βραδεία εξάτμιση.

Η εξάτμιση της υγρής φάσης αρχίζει από την εξωτερική επιφάνεια και προχωρεί προς το εσωτερικό κάποιου σφαιρικού μικροτεμαχιδίου. Κατά την διαδικασία αυτή θα μπορούσε κανείς να διακρίνει τέσσερις περιοχές. Μία περιοχή που καταλαμβάνει μόνο κενούς πόρους και γίνεται μόνο μεταφορά υδρατμών. Μία δεύτερη όπου το πορώδες σύστημα περιέχει υγρό κάτω από μια κρίσιμη τιμή όγκου, έτσι που η υγρή φάση περιέχεται σε αποκλεισμένα σύνολα πόρων τα οποία διαχωρίζονται από τα υπόλοιπα με σύνολα κενών πόρων. Στην περιοχή αυτή δεν μπορεί να γίνει μεταφορά της υγρής φάσης παρά μόνο μέσα σ' ένα σύνολο μη κενών πόρων. Στη συνέχεια διακρίνεται μια τρίτη περιοχή όπου διακρίνουμε δυο διαμορφώσεις για την υγρή φάση, μία φάση με απομονωμένα σύνολα υγρών πόρων, και στη δεύτερη φάση όπου ένα σύνολο από υγρούς πόρους που επικοινωνούν μεταξύ τους. Τέλος η τέταρτη περιοχή περιέχει μόνο γεμάτους από υγρό πόρους.(14)

#### 4.8 Πύρωση

Σε μερικές περιπτώσεις, πριν από την αναγωγή, γίνεται και πύρωση του στερεού προϊόντος. Η πύρωση λαμβάνει χώρα είτε παρουσία αέρα, είτε παρουσία οξυγόνου. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά το στάδιο αυτό είναι:

- Σχηματισμός του οξειδίου του μετάλλου με αποσύνθεση της πρόδρομης ένωσης και σύνδεση του σχηματιζόμενου οξειδίου με το φορέα.
- Απομάκρυνση ορισμένων στοιχείων που εισάγονται κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας του καταλύτη με το σχηματισμό πτητικών ενώσεων.
- Αποσύνθεση του ιοντικού συμπλόκου της πρόδρομης ένωσης, αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων μεταξύ πρόδρομης ένωσης και φορέα.
- Απομάκρυνση ανθρακούχων ακαθαρσιών που πιθανόν να εισήχθησαν στον καταλύτη κατά την παρασκευή του.

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

Οι υψηλότερες θερμοκρασίες θα οδηγήσουν σε πιο γρήγορη αναγωγή του οξειδίου του μετάλλου, αλλά και σε συσσωμάτωση των σωματιδίων του μετάλλου.

Για το λόγο αυτό θα πρέπει να εφαρμόζονται ενδιάμεσες θερμοκρασίες αναγωγής.(14)

#### 4.9 Σταθεροποίηση Ενεργούς Φάσης

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

#### 4.10 Χαρακτηρισμός Ετερογενών Καταλυτών

##### Μέτρηση ειδικής επιφάνειας - Κατανομή μεγέθους πόρων

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας, του όγκου και της κατανομής μεγέθους των πόρων, πραγματοποιείται με στατική ογκομετρική φυσική προσρόφηση αερίου αζώτου (N<sub>2</sub>) στην θερμοκρασία υγροποίησής του (77 K). Από τα δεδομένα της προσρόφησης υπολογίζεται η ποσότητα του αερίου που απαιτείται για μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας του στερεού. Ακολουθώντας από την επιφάνεια που καλύπτει ένα προσροφημένο μόριο υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια του στερεού. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες θεωρίες για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας από τα δεδομένα της ισόθερμης προσρόφησης.

Άλλη μέθοδος προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους είναι με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, scanning electron microscope (SEM). Είναι ένα από τα όργανα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, με το οποίο μπορούμε να εξετάζουμε την επιφάνεια αντικειμένων με την χρήση ηλεκτρονικής δέσμης. Σε αντιστοιχία με τα μικροσκόπια που χρησιμοποιούν φως και κοινούς φακούς για την δημιουργία ειδώλου ενός αντικειμένου, στο SEM χρησιμοποιούνται ηλεκτρόνια και ηλεκτρομαγνητικοί φακοί για την δημιουργία ειδώλου της επιφάνειας ενός αντικειμένου στην οθόνη ηλεκτρονικού υπολογιστή ή μιας τηλεόρασης. Για τη λειτουργία αυτού του οργάνου είναι απαραίτητη συνθήκη να δημιουργείται ικανοποιητικό "κενό" με διαρκή άντληση του αέρα μετά την είσοδο του

προς εξέταση αντικειμένου (δοκιμίου). Με την πρόσπτωση της δέσμης στην επιφάνεια του δοκιμίου, τα ηλεκτρόνια αντιδρούν με τα μόρια ή άτομα του σώματος και παράγουν μία πληθώρα εκπομπών (signals), που είναι χαρακτηριστικές των τοπογραφικών και υλικών ιδιοτήτων του σώματος σε συνάρτηση πάντα με την ταχύτητα των ηλεκτρονίων. Η ταχύτητα των ηλεκτρονίων ρυθμίζεται από τον χρήστη με τη μεταβολή του δυναμικού επιτάχυνσης (accelerating voltage) στο ηλεκτρονικό πιστόλι. Με τη χρήση αυτής της μεθόδου μπορεί να γίνει ταυτόχρονη ταυτοποίηση των στοιχείων.

### Περιθλαση ακτίνων – X

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

Όταν παράλληλη δέσμη φωτός ή ακτίνων-X περνούν διαμέσου ενός λεπτού δικτυώματος (πλέγματος) κάθε στοιχείο (γραμμή) του δικτυώματος γίνεται το κέντρο επανεκπομπής ενός κύματος με 'σφαιρικό μέτωπο'. Καθώς τα μέτωπα αυτά "διασχίζουν" το ένα το άλλο, παράγονται περιοχές σκοτεινότητας και φωτεινότητας που εξαρτώνται από την σχέση των φάσεων των συμβαλλόντων ακτίνων. Αυτό είναι γνωστό ως φάσμα περιθλασης. Αυτά τα φάσματα παράγονται μόνο εάν η απόσταση των στοιχείων του πλέγματος είναι του ίδιου μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Γενικά στις κρυσταλλικές ουσίες οι αποστάσεις μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων αντιστοιχούν στο μέγεθος του μήκους κύματος των ακτίνων-X. Έτσι μπορούν να παραχθούν χαρακτηριστικά φάσματα των ουσιών με τα οποία μπορεί να χαρακτηριστεί η δομή τους. Η ανάλυση XRD πραγματοποιείται σε περιθλασίμετρο ακτίνων-X και μελετάται η δομή του υλικού σε σχέση με τη βιομηχανική σίλικα. (14)

## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>: Ιδιότητες Βιοντήζελ

### 5.1 Κοινές Φυσικοχημικές Ιδιότητες Ντήζελ- Βιοντήζελ

#### Ιξώδες (viscosity)

Ως ιξώδες ορίζεται το μέτρο αντίστασης ενός υγρού στη ροή, εξαιτίας εσωτερικής τριβής ενός τμήματος του υγρού ως προς ένα άλλο. Επιδρά αρνητικά στην ατομοποίηση του καυσίμου μετά την εισαγωγή του στον θάλαμο καύσης και έτσι τελικά συμβάλει στο σχηματισμό επικαθίσεων στη μηχανή. Όσο υψηλότερο είναι το ιξώδες τόσο μεγαλύτερη η πιθανότητα να δημιουργούνται τέτοια προβλήματα. Υπάρχουν δύο είδη μέτρησης του ιξώδους : το δυναμικό και κινηματικό ιξώδες.

Το κινηματικό ιξώδες ( $\nu$ ) που συνδέεται με το δυναμικό ιξώδες ( $\eta$ ) με την πυκνότητα ως συντελεστή συμπεριλαμβάνεται στις προδιαγραφές διαφόρων συστημάτων ποιότητας.

Το δυναμικό ιξώδες είναι η επαπτομενική δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας που απαιτείται για να διατηρηθεί η κίνηση ενός οριζόντιου επιπέδου, ως προς ένα άλλο σταθερό, σε σταθερή ταχύτητα, αφού το ρευστό έχει διανύσει κάποια απόσταση. Στο διεθνές σύστημα μονάδων (SI) η θεωρητική μονάδα είναι το Poise.

Το κινηματικό ιξώδες, στο SI έχει μονάδα μέτρησης τα Stokes. Το δυναμικό όσο και το κινηματικό ιξώδες συνοδεύονται από τη θερμοκρασία αναφοράς. Στο διεθνή κανονισμό για προδιαγραφές ISO 8217 η θερμοκρασία αναφοράς για τα υπολειμματικά καύσιμα είναι 100 °C, ενώ για τα αποστάγματα είναι 40 °C. Οι υπόλοιπες πρότυπες μέθοδοι είναι οι EN ISO 3104, ASTM D 445-74 και IP 71/83. Το ιξώδες του καυσίμου εξαρτάται από το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχει. Συγκεκριμένα αυξάνει όσο μεγαλύτερη είναι η ανθρακική αλυσίδα και όσο λιγότερο ευθεία είναι. Σύμφωνα λοιπόν με τη μέθοδο EN ISO 3104 το ιξώδες πρέπει να είναι 860-900 kg/m<sup>3</sup> στους 40 °C.

Στην περίπτωση του βιοντήζελ υπάρχει άμεση συσχέτιση του ιξώδους με τα περιεχόμενα στο βιοντήζελ τριγλυκερίδια που δεν αντέδρασαν.(28)

#### Πυκνότητα (density)

Η πυκνότητα είναι η μάζα ενός καυσίμου ανά μονάδα όγκου στη θερμοκρασία των 15°C και προσδιορίζεται με την χρήση αραιωμέτρων βάση των πρότυπων μεθόδων EN ISO 3675 και ASTM D 1298. Η πυκνότητα δίνει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την σύσταση του καυσίμου και τα χαρακτηριστικά λειτουργίας του, όπως η ποιότητα ανάφλεξης, η ισχύς, η οικονομία, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες και η τάση για σχηματισμό καπνού. Η μονάδα πυκνότητας στο SI είναι χιλιόγραμμα ανά κυβικό μέτρο, kg/m<sup>3</sup>, έτσι όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα, τόσο βαρύτερο το υλικό.

Ακόμα η πυκνότητα έχει άμεση σχέση με το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο, καθώς και με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα του μορίου.

Αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα σημαίνει και ταυτόχρονη αύξηση της πυκνότητας. Σύμφωνα με τις μεθόδους EN ISO 3675 και EN ISO 12185 η πυκνότητα του βιοντήζελ πρέπει να κυμαίνεται από 3,5 έως 5 kg/m<sup>3</sup>. (27)

#### Περιεκτικότητα σε Νερό (water content)

Η παρουσία νερού στο βιοντήζελ μειώνει την θερμιδική αξία και ενισχύει τη διάβρωση. Επιπλέον, το νερό προωθεί την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και αυξάνει την πιθανότητα οξειδωσης των προϊόντων, που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια μακροχρόνιας αποθήκευσης. Αυτά τα προϊόντα οξειδωσης μπορεί να προκαλέσουν διαταραχές στο σύστημα εγχύσεως και στον ίδιο τον κινητήρα. Διάβρωση και φθορά στον κινητήρα, μπορεί να προκληθεί ακόμα από τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, που προκύπτουν από την υδρόλυση των μεθυλεστέρων παρουσία οξέων κατά την μακρόχρονη αποθήκευση.

Τέλος, όταν το νερό βρίσκεται σε υψηλά ποσοστά, μπορεί να διαχωριστεί κατά την ανάμιξη του βιοντήζελ με το ντήζελ. Η μέθοδος μέτρησης της περιεκτικότητας σε νερό είναι η EN ISO 12937, η οποία θέτει ως μέγιστο όριο της περιεκτικότητας σε νερό τα 500 mg/kg .(26)(27)

#### Περιεκτικότητα σε Θείο (sulfur content)

Στα πετρελαϊκά καύσιμα η περιεκτικότητα σε θείο εξαρτάται από τον τύπο αργού πετρελαίου από το οποίο προήλθε. Παρομοίως, το θείο στο βιοντήζελ προέρχεται από τις καλλιέργειες και τα ζωικά λίπη που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες παραγωγής του. Το θείο περιέχεται στο καύσιμο ως ετεροάτομο στους υδρογονάνθρακες, και μπορεί να βρίσκεται ενωμένο είτε σε ευθύγραμμη αλυσίδα είτε σε δακτύλιο.

Η περιεκτικότητα του θείου στο βιοντήζελ είναι πολύ μικρότερη απ' αυτήν του ντήζελ, σχεδόν μηδενική, εφόσον οι εστέρες είναι απαλλαγμένοι από την παρουσία του.

Η περιεκτικότητα σε θείο μετριέται σε ppm και χρησιμοποιούνται ειδικοί αναλυτές για τον προσδιορισμό του. Η μέθοδος μέτρησης της περιεκτικότητας σε θείο είναι EN ISO 20846/20884 και το ανώτατο όριο περιεκτικότητας του θείου στο βιοντήζελ είναι 10 mg/kg. (27)

#### Υπόλειμμα Άνθρακα (carbon residue)

Το ανθρακούχο υπόλειμμα ή εξανθράκωμα προσδιορίζει τη μικρή ποσότητα βαρέων συστατικών που υπάρχουν στο καύσιμο και κατά τη διάρκεια της καύσης δεν οξειδώνονται πλήρως, αλλά πολυμερίζονται σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης. Το εξανθράκωμα προσδιορίζει την τάση του καυσίμου να δημιουργεί ανθρακούχες αποθέσεις.

Στην περίπτωση του βιοντήζελ, το ανθρακούχο υπόλειμμα εξαρτάται πολύ από την περιεκτικότητά του σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, σε γλυκερίδια, σε καυστικό κάλιο (εναπομείναντας καταλύτης), σε σάπωνες και σε άλλου είδους ακαθαρσίες. Η

μέθοδος μέτρησης του υπολείμματος άνθρακα είναι η EN ISO 10370, η οποία θέτει ανώτατο όριο το 0,3%(m/m) .(27)

### Τέφρα (sulfated ash content)

Μικρές ποσότητες αιωρούμενων στερεών και διαλυτών οργανομεταλλικών ενώσεων, στα καύσιμα, μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό τέφρας κατά την καύση. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα αποθέσεων στο σύστημα ψεκασμού, στο θάλαμο καύσης καθώς και φθορά στο έμβολο και στα ελατήρια. Το πραγματικό επίπεδο της τέφρας εξαρτάται από τη συνολική στοιχειακή σύνθεση του καυσίμου και τα συστατικά του. Στο βιοντήζελ η τέφρα οφείλεται σε ανόργανα συστατικά, όπως οι ακαθαρσίες του εναπομείναντα καταλύτη.

Γενικά εκφράζεται ως ποσοστό επί τοις εκατό στη συνολική μάζα του καυσίμου. Ως μέγιστο ποσοστό για το βιοντήζελ έχει οριστεί το 0,02% . Η μέθοδος μέτρησης της τέφρας είναι η EN ISO 3987 και το υψηλότερο όριο είναι το 0,02%(m/m).(27)

### Σημείο Ανάφλεξης (flash point)

Ως σημείο ανάφλεξης καυσίμων ορίζεται η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία οι ατμοί των καυσίμων αναφλέγονται με προσαγωγή, όταν εφαρμόζεται εξωτερική φλόγα υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Το σημείο ανάφλεξης σχετίζεται με την μετωπική πτητικότητα των καυσίμων και καθορίζει εν μέρει τα ελαφρύτερα συστατικά του. Το σημείο ανάφλεξης αποτελεί προδιαγραφή ασφαλείας για τις συνθήκες αποθήκευσης και μεταφοράς και αποτελεί την πρώτη ένδειξη μόλυνσης. Συνήθως τα χαμηλά σημεία ανάφλεξης που παρατηρούνται σε διάφορα είδη βιοντήζελ, πιθανόν οφείλονται σε κατάλοιπα μεθανόλης.

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

Το χαμηλότερο σημείο ανάφλεξης για το βιοντήζελ είναι 101 οC. Μέθοδος μέτρησης του σημείου ανάφλεξης είναι η EN ISO 2719/ 3679.(27)

### Σημείο Θόλωσης

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

Στην περίπτωση του βιοντήζελ παρατηρείται σχηματισμός κρυστάλλων εστέρων, ειδικότερα αυτών με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα. Οι κρύσταλλοι αυτοί σχηματίζονται και διαχωρίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες οι οποίες επικρατούν κατά τη διάρκεια του χειμώνα με αποτέλεσμα να δημιουργείται πρόβλημα εκκίνησης και λειτουργίας του κινητήρα. (27)

## Σημείο Ροής

Το σημείο ροής δίνει την θερμοκρασία στην οποία ο διαχωρισμός παραφίνης είναι τόσο έντονος που δεν επιτρέπει στο καύσιμο να είναι ρευστό, όταν ψυχθεί κάτω από ορισμένες συνθήκες. Είναι δηλαδή η κατώτερη θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο εξακολουθεί να ρέει. Η μέθοδος έχει πολύ μικρή ακρίβεια και ευρέα όρια επαναληψιμότητας και αναπαραγωγισιμότητας.

Το βιοντήζελ παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερο σημείο ροής από το ντήζελ. (27)

## Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου.

Ο προσδιορισμός των σημείων θόλωσης και ροής, δίνει πληροφορίες για τις ακραίες θερμοκρασίες, αλλά όχι για τη θερμοκρασία στην οποία η διαχωρισμένη παραφίνη δεν επιτρέπει στο καύσιμο να είναι ρευστό. Αυτή η μέθοδος προσομοιάζει τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας μιας μηχανής. Στη μέθοδο που χρησιμοποιείται, το καύσιμο εξαναγκάζεται να περάσει από ένα φίλτρο καθώς ψύχεται. Μετριέται η τελευταία θερμοκρασία στην οποία 2ml καυσίμου μπορεί να περάσει μέσα από το φίλτρο σε λιγότερο από 60sec, κάτω από τις συνθήκες της μεθόδου.

Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν υπάρχει συγκεκριμένη προδιαγραφή για αυτή τη μέτρηση, λόγω εποχικότητας και διακύμανσης της τιμής από περιοχή σε περιοχή λόγω περιβαλλοντικών συνθηκών. (27)

## Θερμογόνος Δύναμη

Το θερμικό περιεχόμενο είναι μια βασική ιδιότητα ενός καυσίμου. Ως θερμογόνος δύναμη αναφέρεται το ποσό της ενέργειας που εκλύεται κατά την καύση του καυσίμου και αποτελεί την βάση για τον υπολογισμό της θερμικής απόδοσης. Μετριέται με τη χρήση ειδικού θερμιδόμετρου ή από εμπειρικές σχέσεις και διαγράμματα. Εκφράζεται σε μονάδες ενέργειας ανά μονάδα μάζας ή όγκου καυσίμου. Η θερμογόνος δύναμη αναφέρεται σαν ανώτερη ή κατώτερη ανάλογα με την φυσική κατάσταση του νερού που παράγεται κατά την καύση (υγρή και αέρια αντίστοιχα). Η διαφορά τους εξαρτάται από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο. Η θερμογόνος δύναμη ενός καυσίμου επηρεάζεται από την περιεκτικότητά του σε θείο, νερό και τέφρα. (27)

## Αριθμός ιωδίου

Ο αριθμός ιωδίου είναι ένα μέτρο του βαθμού ακορεστότητας ενός υγρού καυσίμου, περιγράφει δηλαδή το περιεχόμενο σε ακόρεστα λιπαρά οξέα και εξαρτάται αποκλειστικά από την προέλευση των φυτικών ελαίων. Είναι η ποσότητα Ιωδίου που απαιτείται, για την σταθεροποίηση των ακόρεστων δεσμών, ανά 100gr ελαίου. Ο αριθμός ιωδίου των περισσότερων φυτικών ελαίων είναι μεταξύ των τιμών από 105 έως 130.

Με τη θέρμανση των ακόρεστων λιπαρών οξέων πολυμερίζονται τα γλυκερίδια. Το φαινόμενο αυτό του πολυμερισμού των γλυκεριδίων οδηγεί στο σχηματισμό κατάλοιπων στον κινητήρα ή στην αποικοδόμηση των λιπαντικών. Απαιτείται λοιπόν ο περιορισμός των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Η μέθοδος μέτρησης αριθμού ιωδίου είναι η EN ISO 14111 και ορίζει ανώτατο όριο το 120 g iodine/100g.

### Αριθμός Κετανίου

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

Το κετάνιο είναι το n-δεκαεξάνιο (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>). Έχει την ιδιότητα να αυταναφλέγεται πολύ εύκολα υπό πίεση, για αυτό του αποδόθηκε η τιμή 100. Τα καύσιμα αποτελούν μίγματα διαφόρων ενώσεων, οπότε σε αυτά ο αριθμός κετανίου προσδιορίζει τη χρονική καθυστέρηση κατά την ανάφλεξή τους. Καύσιμο με χαμηλό αριθμό κετανίου αντιστέκεται στην αυτανάφλεξη και καθυστερεί να αναφλεγεί με συνέπειες μεγαλύτερο χρόνο εκκίνησης, χτύπημα στον κινητήρα, πιο δύσκολη οδήγηση και υψηλότερες εκπομπές. Καύσιμο με υψηλό αριθμό κετανίου φλέγεται γρήγορα. Υψηλότερος του απαιτούμενου αριθμός κετανίου δε βελτιώνει τη λειτουργία του κινητήρα. Ο απαιτούμενος αριθμός κετανίου καθορίζεται από τα χαρακτηριστικά του εν χρήσει κινητήρα.

Ο αριθμός κετανίου αποτελεί μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες του καυσίμου ντήζελ. Η τιμή του αυξάνει όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογονάνθρακες ευθείας αλυσίδας πολλών ατόμων άνθρακα. Κατ' αντιστοιχία, όσο περισσότερα είναι τα συνεχόμενα μόρια CH<sub>2</sub> στην ανθρακική αλυσίδα του βιοντήζελ, τόσο υψηλότερο αριθμό κετανίου. Στο βιοντήζελ, ο αριθμός κετανίου είναι μια παράμετρος που εξαρτάται από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στην μετεστεροποίηση. Η μέθοδος προσδιορισμού του αριθμού κετανίου είναι η EN ISO 5165 θέτει κατώτερο όριο τα 51 οκτάνια.(27)

### Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος

Ένα από τα χαρακτηριστικά που θα πρέπει να έχει ένα καύσιμο προορισμένο για ντιζελοκινητήρα είναι η εξασφάλιση ότι δεν θα προσβάλλει τα μέταλλα με τα οποία θα έρχεται σε επαφή στο σύστημα αποθήκευσης, διανομής και τροφοδοσίας στον κινητήρα ή καυστήρα. Ο χαλκός και τα κράματά του είναι ευπρόσβλητος από συγκεκριμένες ενώσεις θείου που έχουν διαβρωτικό χαρακτήρα. Η μέθοδος διάβρωσης χάλκινου ελάσματος δίνει μια ένδειξη της τάσης του καυσίμου να προσβάλλει μεταλλικές επιφάνειες. Ένα χάλκινο έλασμα εμβαπτίζεται σε καύσιμο και θερμαίνεται. Ο βαθμός αμαύρωσης ή διάβρωσης συγκρίνεται με την πρότυπη κλίμακα της μεθόδου. Το βιοντήζελ πρέπει σύμφωνα με τα όρια της E.E. (pr-EN 14214:2001) ανήκει στην κατηγορία 1 σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 2160 (θέρμανση στους 50°C για 3 ώρες). Το αντίστοιχο όριο για το ντήζελ είναι το 3 ASTM D 131 (θέρμανση στους 50°C για 3 ώρες).(27)



## Αριθμός Οξύτητας

Η οξύτητα εκφράζεται με τον ολικό αριθμό οξύτητας (total acid number TAN), είναι η ποσότητα σε mg του υδροξειδίου του καλίου που είναι απαραίτητη για να εξουδετερώσει τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, σε 1 γραμμάριο δείγματος καυσίμου ή ελαίου. Είναι μια ένδειξη της παρουσίας ελεύθερων λιπαρών οξέων ή οξέων που σχηματίστηκαν, κατά τη χημική αποικοδόμηση και την καύση του ελαίου. Η μέθοδος μέτρησης του αριθμού οξύτητας είναι η EN ISO 14104 και ορίζει ανώτατο όριο τα 0,50 mg KOH/g .

## 5.2 Φυσικοχημικές Ιδιότητες Βιοντήζελ

### Περιεκτικότητα σε Εστέρες

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

Εκτός όμως από την ποσοτική εξέταση των μεθυλεστέρων, πολύ σημαντική είναι και η ποιοτική ανάλυσή τους. Βάση του ελαίου που θα χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη σχηματίζονται και οι αντίστοιχοι μεθυλεστέρες. Η πρότυπη μέθοδος είναι η EN ISO 14103.

### Περιεκτικότητα σε Μεθανόλη

Η περιεκτικότητα σε μεθανόλη μαζί με αυτήν σε μεθυλεστέρες είναι τα κύρια συστατικά που δείχνουν την καλή απόδοση μετεστεροποίησης. Επειδή όμως συνήθως δεν απομακρύνεται το σύνολο της μεθανόλης με την απόσταξη, μια μικρή ποσότητα δεσμεύεται από το βιοντήζελ είναι σημαντικός ο προσδιορισμός της ποσότητας αυτής. Αυτό το ποσοστό θα πρέπει να είναι μικρότερο ή ίσο του 0,2%, με βάση τις ευρωπαϊκές προδιαγραφές, καθώς επηρεάζει την τοξικότητα του βιοντήζελ αλλά μπορεί και να επιφέρει αφύσικες τιμές σε κάποιες άλλες ιδιότητές του (π.χ. σημείο ανάφλεξης, ιξώδες κ.α.). Η μέθοδος προσδιορισμού είναι η EN 14110.

### Ελεύθερη Γλυκερίνη

Η ελεύθερη και δεσμευμένη γλυκερίνη, που κυρίως εξαρτώνται από τη διεργασία της μετεστεροποίησης, είναι οι κύριες παράμετροι για τον ορισμό της ποιότητας του βιοντήζελ. Κατά τη διαδικασία της μετεστεροποίησης η ελεύθερη γλυκερίνη μπορεί να απομακρυνθεί σχετικά εύκολα με διαδοχικές εκπλύσεις. Η γλυκερίνη είναι πιο διαλυτή στο νερό απ' ότι στο βιοντήζελ, επομένως εάν υπάρχει ελεύθερο νερό στο καύσιμο,

θα υπάρχει και μια χαμηλή περιεκτικότητα ελεύθερης γλυκερίνης στη φάση του εστέρα. Σε περιπτώσεις όμως που η ποσότητα αυτή είναι μεγάλη παρουσιάζονται προβλήματα στην αποθηκευτική δυνατότητα του βιοντήζελ αλλά και προβλήματα στο σύστημα παροχής καυσίμου και ψεκασμού του κινητήρα λόγω του εύκολου διαχωρισμού της. Επιπλέον, υπάρχει πιθανότητα για αυξημένες εκπομπές αλδεϊδών με τα καυσαέρια. Το ανώτερο όριο περιεκτικότητας σε γλυκερίνη σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα είναι 0,02% κατά βάρος και το αντίστοιχο όριο για όλη την γλυκερίνη είναι 0,25% κατά βάρος. Η μέθοδος προσδιορισμού είναι η EN 14105/14106.

#### Περιεκτικότητα σε μόνο-, δι-, τρι-γλυκερίδια

Τα μόνο-, δι- και τριγλυκερίδια αναφέρονται ως συνδεδεμένη γλυκερίνη. Υπάρχουν στις πρώτες ύλες της βιομηχανίας και παραμένουν στο τελικό προϊόν σε μικρότερες ποσότητες. Οι ποσότητες αυτές εξαρτώνται από την αποτελεσματικότητα της μεθόδου παραγωγής που ακολουθήθηκε. Υψηλή περιεκτικότητα σε γλυκερίδια και κυρίως σε τριγλυκερίδια μπορεί να προκαλέσει τον σχηματισμό αποθέσεων στο ακροφύσιο του ψεκαστήρα, στα έμβολα και στις βαλβίδες. Επίσης, τα μονογλυκερίδια προκαλούν σχηματισμό κρυστάλλων και γενικά η παρουσία των μόνο- και δι-γλυκεριδίων αυξάνει τα σημεία θόλωσης και ροής του βιοντήζελ. Οι περιορισμοί των ευρωπαϊκών προτύπων επιβάλλουν περιεκτικότητες μικρότερες ή ίσες του 0,8%, 0,2% και 0,2% κατά βάρος για τα μονογλυκερίδια, διγλυκερίδια και τριγλυκερίδια αντίστοιχα. Η πρότυπη μέθοδος μέτρησης είναι η EN 14105.

#### Περιεκτικότητα σε Φώσφορο

Το περιεχόμενο σε φώσφορο στο βιοντήζελ περιορίζεται στα 10 mg/kg το πολύ. Μεγαλύτερη περιεκτικότητα σ' ένα καύσιμο μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερη εκπομπή σωματιδίων γεγονός που επηρεάζει και την λειτουργία ενός καταλυτικού μετατροπέα. Η περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε φώσφορο εξαρτάται κυρίως από τον βαθμό στο οποίο το έλαιο από το οποίο προήλθε έχει εξευγενιστεί αλλά και από τον αντίστοιχο βαθμό καθαρισμού του βιοντήζελ. Κατά συνέπεια πλήρως εξευγενισμένα έλαια έχουν περιεχόμενο σε φώσφορο τάξης μερικών ppm σε αντίθεση με τα μη εξευγενισμένα λάδια που μπορεί να φτάσουν σε περιεκτικότητες όπως τα 100ppm. Κατά την μετεστεροποίηση όμως, η περιεκτικότητα σε φώσφορο μπορεί να μειωθεί σε 20-30 ppm, ενώ για περαιτέρω μείωση απαιτούνται στάδια καθαρισμού. Η μέθοδος προσδιορισμού του φωσφόρου είναι η EN 14107 και ορίζει ως ανώτατο όριο τα 4 mg/kg .

#### 5.3 Προδιαγραφές.

Οι προδιαγραφές για το βιοντήζελ χρησιμοποιούνται παγκόσμια, με κάποιες μικρές διαφορές, για την εξασφάλιση της καλής ποιότητας του βιοντήζελ. Οι παράμετροι που καθορίζουν την ποιότητα του βιοντήζελ χωρίζονται σε δυο ομάδες. Η

μια ομάδα περιέχει τις γενικές παραμέτρους και η άλλη ομάδα περιγράφει τη χημική σύσταση και την καθαρότητα των αλκυλικών εστέρων λιπαρού οξέος.

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

- την ποιότητα των πρώτων υλών
- την περιεκτικότητα του φυτικού ελαίου ή του ζωικού λίπους σε λιπαρά οξέα
- τη διαδικασία παραγωγής καθώς και τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε αυτήν την διαδικασία
- τους παραμέτρους μετά-παραγωγής

Το καλύτερο τρέχον μέτρο για τον έλεγχο της ποιότητας βιοντήζελ είναι τα πρότυπα EN14214 και ASTM D 6751. Αυτά τα πρότυπα διευκρινίζουν τις προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούνται ώστε το βιοντήζελ να χρησιμοποιηθεί σε μια μηχανή χωρίς προβλήματα. Ενώ μερικές ιδιότητες που περιλαμβάνονται στα πρότυπα, όπως ο αριθμός οκτανίου και η πυκνότητα, απεικονίζουν τις ιδιότητες των χημικών ενώσεων που συνθέτουν το βιοντήζελ, άλλες ιδιότητες παρέχουν ενδείξεις για την ποιότητα της διαδικασίας παραγωγής. Σε όλες τις χώρες για την παραγωγή και τον έλεγχο του βιοντήζελ, δεν ακολουθούνται οι ίδιες προδιαγραφές, αλλά παρεμφερείς. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι σήμερα όλοι πλέον οι ντιζελοκινητήρες είναι σε θέση να χρησιμοποιήσουν και βιοντήζελ, αρκεί βεβαίως να είναι οι φυσικοχημικές του ιδιότητες εντός των προδιαγραφών. (16)

Πίνακας 4: Συγκεντρωτικά όλες οι φυσικοχημικές ιδιότητες που αναφέρονται σε προδιαγραφές, τα όρια και οι αντίστοιχες μέθοδοι ανάλυσης.

Ιδιότητες	Μονάδες	Όρια		Μέθοδος Ανάλυσης
		Ελάχιστο	Μέγιστο	
Περιεκτικότητα FAME	%(m/m)	96,5	-	EN 14103
Πυκνότητα 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675/ 12185
Ιξώδες 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,5	5	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	°C	101	-	EN ISO 2719/ 3679
Περιεκτικότητα Θείου	mg/kg	-	10	EN ISO 20846/20884
Υπόλειμμα Άνθρακα	%(m/m)	-	0,3	EN ISO 10370
Αριθμός Κετανίου	-	51	-	EN ISO 5165
Τέφρα	%(m/m)	-	0,02	ISO 3987
Περιεκτικότητα Νερού	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος			Κλάση 1	EN ISO 2160
Οξειδωτική Σταθερότητα 110°C	Hours	6	-	prEN 15751/EN 14112
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
Αριθμός Ιωδίου	g iodine/100g	-	120	EN 14111
Μεθυλεστέρες Λινολενικού Οξέως	%(m/m)	-	12	EN 14103

Περιεκτικότητα Μεθανόλης	%(m/m)	-	0,20	EN 14110
Μονογλυκερίδια	%(m/m)	-	0,80	EN 14105
Διγλυκερίδια	%(m/m)	-	0,20	EN 14105
Τριγλυκερίδια	%(m/m)	-	0,20	EN 14105
Ελεύθερη Γλυκερόλη	%(m/m)	-	0,02	EN 14105/14106
Ολική Γλυκερόλη	%(m/m)	-	0,25	EN 14105
				EN
Ομάδα I Μετάλλων (Na+K)	mg/kg	-	5	14108/14109/14538
Ομάδα II Μετάλλων (Ca+Mg)	mg/kg	-	5	EN 14538
Περιεκτικότητα Φωσφόρου	mg/kg	-	4	EN 14107

## Κεφάλαιο 6 :Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της χρήσης του Βιοντήζελ

### 6.1 Πλεονεκτήματα της χρήσης βιοντήζελ

#### 6.1.1 Περιβαλλοντικά Πλεονεκτήματα

Τα πλεονεκτήματα της χρήσης του βιοντήζελ είναι κυρίως περιβαλλοντικά. Η συνεχής αύξηση των πετρελαιοκίνητων αυτοκινήτων στην Ε.Ε. έχει προβληματίσει για τις εκπομπές των ρύπων και τους τρόπους αντιμετώπισης τους. Έχουν πραγματοποιηθεί δοκιμές για να ελεγχθεί ο ισχυρισμός αυτός. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η καύση βιολογικού ντήζελ σε κινητήρα εσωτερικής καύσης Cummins N14 (χωρίς να υποστεί μετατροπές) προέκυψε σημαντική μείωση στις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα (50%), σωματιδίων (30%) και υδρογονανθράκων (93%) ενώ παρατηρήθηκε ελαφρά αύξηση στις εκπομπές οξειδίων του αζώτου (13%). Ακόμα μια μελέτη του κύκλου ζωής του βιολογικού ντήζελ που εκπονήθηκε για τα Υπουργεία Ενέργειας και Γεωργίας των Η.Π.Α. το 1998 έδειξε ότι το βιολογικό ντήζελ μειώνει τις καθαρές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα κατά 78% σε σχέση με το συμβατικό ντήζελ. Αναλυτικά παρουσιάζονται παρακάτω ο κάθε ρύπος ξεχωριστά.

#### Μονοξείδιο του Άνθρακα (CO)

Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι ένα αέριο άχρωμο, άοσμο και άγευστο. Είναι όμως ένα πολύ δραστικό δηλητήριο και σε συγκεντρώσεις πάνω από 0,3% κ.ο. προκαλεί θάνατο μέσα σε διάστημα 30 λεπτών. Αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν της οξειδωσης του άνθρακα και προέρχεται από ατελή καύση ή σαν προϊόν ατελών ζυμώσεων και μερικής οξειδωσης υδρογονανθράκων.(22)

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

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

Ένας επιπλέον παράγοντας που συνεισφέρει στη μείωση των εκπομπών CO είναι ο υψηλότερος αριθμός κετανίου του βιοντήζελ που μειώνει την περίοδο της καθυστέρησης ανάφλεξης του καυσίμου στον κύλινδρο και δεν επιτρέπει το σχηματισμό περιοχών του μίγματος αέρα-καυσίμου που είναι πολύ φτωχές για να καούν.

### Διοξείδιο του Άνθρακα (CO<sub>2</sub>)

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι άοσμο και άγευστο. Είναι το αέριο προϊόν τέλειας καύσης κάθε οργανικής ένωσης. Είναι από τα κύρια αέρια που δημιουργούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η αύξηση της συγκέντρωσης του στην ατμόσφαιρα οφείλεται κατά κύριο λόγο στη χρήση των καυσίμων. Οι ποσότητες που εκπέμπονται εξαρτώνται από το είδος καυσίμου που χρησιμοποιείται και την αναλογία ατόμων άνθρακα/υδρογόνου του.(22)

Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα της χρήσης βιοντήζελ σε οχήματα είναι η μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου. Αν και στις περισσότερες μελέτες το CO<sub>2</sub> φαίνεται να αυξάνει με το βιοντήζελ, η συνολική κατανάλωση είναι στην πραγματικότητα μειωμένη σε ε ολοκληρωμένη ανάλυση του κύκλου ζωής του βιοντήζελ. Η αύξηση του CO<sub>2</sub> ισοδυναμεί με αύξηση στην κατανάλωση καυσίμου. Το φαινόμενο αυτό είναι αναμενόμενο κυρίως λόγω του χαμηλού ενεργειακού περιεχομένου και της υψηλής πυκνότητας.

Γενικά έχει αποδειχθεί ότι η χρήση καυσίμων που προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες (βιομάζα), όπως το βιοντήζελ, συμβάλλει θετικά στον περιορισμό των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, όχι όμως τόσο όσο συμβάλλει στον περιορισμό των εκπομπών του CO. Αυτό, οφείλεται στον κλειστό κύκλο του άνθρακα που ισχύει στην περίπτωση του βιολογικού ντήζελ: το διοξείδιο του άνθρακα που εκλύεται στην ατμόσφαιρα κατά την καύση του βιολογικού ντήζελ απορροφάται από τα φυτά που αναπτύσσονται (μέσω της φωτοσύνθεσης) τα οποία αργότερα θα χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή νέων ποσοτήτων καυσίμου. Στην πραγματικότητα, δηλαδή, το διοξείδιο του άνθρακα ανακυκλώνεται.

### Οξειδία του Θείου (SO<sub>x</sub>)

Τα οξειδία του θείου που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα είναι κατά κύριο λόγο διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>) και σε μικρότερο ποσοστό τριοξείδιο του θείου (SO<sub>3</sub>). Το διοξείδιο του θείου είναι φυτοτοξικό επειδή καταστρέφει τη χλωροφύλλη των φυτών. Το τριοξείδιο του θείου ενυδατώνεται με τη βροχή σε θειικό οξύ και αυξάνει τη διάβρωση του εδάφους και των κτηρίων, ενώ προσβάλλει και τα φυτά. Εκτιμάται ότι το 50% του διοξειδίου του θείου μετατρέπεται σε θειικά.(22)

Οι εκπομπές θείου ουσιαστικά εκμηδενίζονται όταν χρησιμοποιείται καθαρό βιολογικό ντήζελ. Οι συγκεντρώσεις οξειδίων του θείου και θειικών αλάτων (κύρια

συστατικά της όξινης βροχής) στις εκπομπές καυσαερίων ήταν αμελητέες σε σχέση με τις αντίστοιχες από την καύση πετρελαϊκού ντίζελ.

### Υδρογονάνθρακες (HC)

Οι εκπομπές υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα χαρακτηρίζονται σαν μεθάνιο και σαν υδρογονάνθρακες εκτός μεθανίου (NMHC). Ένα μέρος ανθρωπογενών εκπομπών προέρχεται από την καύση καυσίμων σε κινητήρες οχημάτων. Οι εκπεμπόμενοι υδρογονάνθρακες (κυρίως αλκάνια και αλκένια) αποτελούν έναν από τους βασικότερους παράγοντες στην δημιουργία του φωτοχημικού νέφους. Το μεθάνιο συμβάλλει κατά πολύ στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Στα καυσαέρια ανιχνεύονται συνήθως και υδρογονάνθρακες που δεν περιέχονται στο καύσιμο, οι οποίοι προέρχονται από διάσπαση μορίων του καυσίμου που δεν οξειδώθηκαν εντελώς. Στις εκπομπές των υδρογονανθράκων ανήκουν και οι εκπομπές μονοαρωματικών υδρογονανθράκων (βενζόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο, τολουόλιο), οι οποίες είναι τοξικές και υπεύθυνες για πολλές διαταραχές στην υγεία.(22)

Η χρήση του βιοντίζελ έχει οδηγήσει γενικά στη μείωση των υδρογονανθράκων και των παράγωγων τους. Με τη χρήση υδρογονανθράκων, οι χαμηλού μοριακού βάρους HC με δύο ή τρεις αρωματικούς δακτυλίους, είναι οι επικρατέστεροι για εξάτμιση, ενώ οι καρκινογόνοι HC με πέντε και έξι αρωματικούς δακτυλίους μειώνονται. Η μείωση των HC με το βιοντίζελ, μπορεί να οφείλεται κυρίως στο περιεχόμενό του σε οξυγόνο.

### Αιθάλη- Καπνός -Σωματίδια

Σαν καπνός ορίζονται τα σωματίδια συμπεριλαμβανομένων σωματιδίων και εκνεφωμάτων που βρίσκονται σε αιώρηση στα καυσαέρια και απορροφούν, διαθλούν ή ανακλούν φως. Ο καπνός αποτελείται κατά κύριο λόγο από σωματίδια αιθάλης, ουσιαστικά πρόκειται για σωματίδια ελεύθερου άνθρακα. Ο χρονισμός ψεκασμού του καυσίμου, η καλή εκνέφωση του καυσίμου, η καλή ανάμιξη με τον αέρα, η πίεση ψεκασμού και η γεωμετρία του θαλάμου καύσης είναι παράγοντες που επηρεάζουν τον σχηματισμό της αιθάλης. (22)

Τα εκπεμπόμενα σωματίδια σχηματίζονται από οργανικά και ανόργανα υλικά που εισέρχονται στον κινητήρα με το καύσιμο και τον αέρα. Τα πολύ μικρά σωματίδια αιθάλης που δημιουργούνται κατά την καύση λειτουργούν ως πυρήνες συσσωμάτωσης δημιουργώντας έτσι τα σωματίδια που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα.

Το βιοντίζελ επιτυγχάνει σημαντική μείωση στις εκπομπές σωματιδίων με αποτέλεσμα να φτάνουν μόλις το 47% του συμβατικού ντίζελ καθώς επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει ότι αυτού του τύπου οι ρύποι επιφέρουν επιπτώσεις στο αναπνευστικό, στο νευρολογικό και ανοσολογικό σύστημα. Η αμελητέα

περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε θείο, επιδρά στη μείωση των νανοσωματιδίων, αφού τα θειικά άλατα ευνοούν τον σχηματισμό τους. Οι βασικές αιτίες μείωσης των σωματιδίων σχετίζονται άμεσα με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του βιοντήζελ. Η παρουσία οξυγόνου στο καύσιμο θεωρείται παράγοντας βελτιστοποίησης της καύσης και δρα περιοριστικά για το σχηματισμό σωματιδίων. Τέλος, ο δεσμός C=O που υπάρχει στο μόριο των εστέρων λειτουργεί κατασταλτικά στον σχηματισμό αιθάλης.

### 6.1.2 Διάφορα Πλεονεκτήματα

Εκτός των πλεονεκτημάτων για το περιβάλλον, της χρήσης βιοντήζελ, υπάρχουν και μηχανολογικά πλεονεκτήματα, τα οποία δεν είναι βέβαια τόσο πολλά και σημαντικά όσο τα περιβαλλοντικά, αλλά είναι αξιοσημείωτα.

Η απόδοση του βιολογικού ντήζελ είναι παρόμοια με αυτή του ντήζελ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο όσο αφορά την ισχύ και τη ροπή, χωρίς σημαντικές μετατροπές στους κινητήρες ή την υποδομή. Ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα του βιολογικού ντήζελ είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί στους υπάρχοντες κινητήρες και τον εξοπλισμό έγχυσης καυσίμου με μικρή επίδραση στην απόδοση λειτουργίας τους. (17).

Το βιολογικό ντήζελ έχει υψηλότερο αριθμό κετανίων από το ντήζελ που χρησιμοποιείται στις Η.Π.Α. και, μετά από περισσότερα 15 εκ. μίλια επί τόπου δοκιμών, αποδείχθηκε ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές όσο αφορά την κατανάλωση καυσίμου, την ιπποδύναμη, τη ροπή και το ρυθμό μεταφοράς ανάμεσα στο συμβατικό και το βιολογικό ντήζελ. (17)

Ακόμα, πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με βιομηχανικές μεθόδους ελέγχου έδειξαν ότι η προσθήκη βιολογικού σε συμβατικό ντήζελ έχει ως αποτέλεσμα τον περιορισμό των τριβών σε υψηλό βαθμό συγκέντρωση βιολογικού ντήζελ μικρότερη από 1% μπορεί να προκαλέσει αύξηση του περιορισμού των τριβών κατά 30%.(17)

Άλλα πλεονεκτήματα είναι η δημιουργία νέων πεδίων επιχειρηματικής και εμπορικής δραστηριότητας σε έναν τομέα με μεγάλο κύκλο εργασιών, τον τομέα των καυσίμων, και την ανάπτυξη τους σε χώρες και περιοχές που μέχρι σήμερα δεν σχετίζονται με την εξόρυξη πετρελαίου. Ακόμα, η αυξανόμενη τιμή του πετρελαίου κάνει την παραγωγή του βιοντήζελ, που είναι ακριβότερη διαδικασία από την παραγωγή του ντήζελ, βιώσιμη οικονομικά. Τέλος, ανοίγεται η δυνατότητα χάραξης νέας αγροτικής πολιτικής και εξασφάλισης νέων αγροτικών δραστηριοτήτων σε εθνικό και παγκόσμιο επίπεδο, δημιουργώντας νέες θέσεις εργασίας.(17)



## 6.2 Μειονεκτήματα της χρήσης του Βιοντίζελ

Σημαντικό μειονέκτημα της χρήσης του βιοντίζελ είναι η μη επάρκειά του για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών. Συγκεκριμένα, μόνο στις ΗΠΑ το 2020 θα φτάσει η κατανάλωση στα 35 εκ. γαλόνια ετησίως, κάτι που σημαίνει ότι οι απαιτήσεις υπερβαίνουν τις γεωργικές ικανότητες της Νότιας Αμερικής. Αυτό συνεπάγεται ότι η Ευρώπη θα πρέπει να μετατρέψει το 70% των καλλιεργειών της σε καλλιέργειες βιοκαυσίμων, για να παράγει μόνη της τα βιοκαύσιμα που χρειάζεται.(21)

Το βιοντίζελ έχει κάποια μειονεκτήματα που οφείλονται στις ιδιότητες του. Αρχικά το βιοντίζελ έχει κακές ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, κάτι που επηρεάζει την εφαρμογή του στις αερομεταφορές. Λόγω των κορεσμένων και ακόρεστων ενώσεων που εμπεριέχονται στα φυτικά έλαια, είναι μειωμένη η ικανότητα μακροχρόνιας αποθήκευσης. Το βιοντίζελ είναι υγροσκοπικό καύσιμο, μπορεί να απορροφάει υγρασία, αυξάνει τη φθορά λόγω διάβρωσης, έχει αυξημένη πολικότητα και διαλυτότητα και μπορεί ευνοεί την ανάπτυξη μικροβίων. Τέλος κάποια από τα μηχανολογικά προβλήματα που μπορεί να προκαλέσει το βιοντίζελ είναι, η δυσκολία εκκίνησης στο κρύο, η διάβρωση ελασμάτων χαλκού και κάποιον ελαστομερών και η δυσκολία άντλησης. (19)(20)

Σημαντικά είναι και κάποια περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλεί η χρήση βιοντίζελ. Το πιο σημαντικό από όλα είναι το πρόβλημα με τα οξειδία του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ), τα οποία έχουν άμεσες και έμμεσες επιπτώσεις στο περιβάλλον και στην υγεία. Γενικά η χρήση βιοντίζελ έχει συνδεθεί με αυξητικές τάσεις των εκπομπών  $\text{NO}_x$ . Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που σχετίζονται με την αύξηση των εκπομπών  $\text{NO}_x$  και αφορούν συγκεκριμένα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του βιοντίζελ. Αναφέρεται ότι το οξυγόνο στο μόριο του βιοντίζελ είναι υπεύθυνο για την αύξηση της θερμοκρασίας στο θάλαμο καύσης και άρα, τη δημιουργία  $\text{NO}_x$ . Επίσης το βιοντίζελ παρουσιάζει υψηλότερες τιμές ιξώδους, πυκνότητας και ταχύτητας ήχου, οι οποίες είναι ικανές να επηρεάσουν την διαδικασία έγχυσης του καυσίμου και τη μορφή σπρέι που δημιουργείται εντός του κυλίνδρου. Ο βαθμός ακορεστότητας και κατ' επέκταση ο αριθμός ιωδίου, φαίνεται να σχετίζεται με τις εκπομπές  $\text{NO}_x$ . Η τάση δείχνει ότι με την αύξηση των ακόρεστων λιπαρών οξέων και του μήκους της εστερικής αλυσίδας, οι εκπομπές  $\text{NO}_x$  αυξάνονται συστηματικά. Η χρήση ακόρεστων βιοντίζελ με χαμηλό αριθμό κετανίου, οδηγούν σε πρόωμη ανάφλεξη του καυσίμου με αποτέλεσμα την αύξηση της περιόδου ανάφλεξης, η οποία με τη σειρά της οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας καύσης και κατ' επέκταση σε αυξημένες εκπομπές  $\text{NO}_x$ .

Τέλος, η παραγωγή βιοντίζελ από βρώσιμα έλαια σε μεγάλη κλίμακα, μπορεί να διαταράξει την παγκόσμια ισορροπία της προσφοράς και της ζήτησης των τροφίμων στην αγορά και η παραγωγή βιοντίζελ από τέτοια λάδια μπορεί να προκαλέσει την αποψίλωση των δασών και την καταστροφή των οικοσυστημάτων. (19)(20)

## Κεφάλαιο 7: HCOONH<sub>4</sub> (30%)/ CaO (20g)

### 7.1 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του καταλύτη είναι το μυρμηκικό αμμώνιο HCOONH<sub>4</sub> και το οξειδίο του ασβεστίου CaO. Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης και για τις μετρήσεις που ακολούθησαν τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι η μεθανόλη, το έλαιο που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη, ο παραχθέν καταλύτης και αναλυτικά αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις.

Το έλαιο που επιλέχθηκε για πρώτη ύλη ήταν το ηλιέλαιο (sunflower). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ελαίου που μετρήθηκαν είναι οι εξής:

*Πίνακας 7.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες του ηλιέλαιου.*

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ	ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ
Κινηματικό Ιξώδες	33,269	mm <sup>2</sup> /s	EN ISO 3104
Πυκνότητα	922,5	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 3675/ 12185
Σημείο Ανάφλεξης	272	°C	EN ISO 2719/ 3679
Αριθμός Ιωδίου	132	%(m/m)	EN 14111
Περιεκτικότητα Νερού	522,6	ppm	EN ISO 12937
Περιεκτικότητα Θείου	2,1	%(m/m)	EN ISO 20846/20884
Σημείο Ροής	-14	°C	
Αριθμός Οξύτητας	0,111	mg KOH/g	EN 14104
Αριθμός Σαπωνοποίησης	192,1	mg KOH/g	
Ανθρακούχο Υπόλειμμα	0,03	%(m/m)	ISO 3987
Μοριακό Βάρος	876	g/mol	

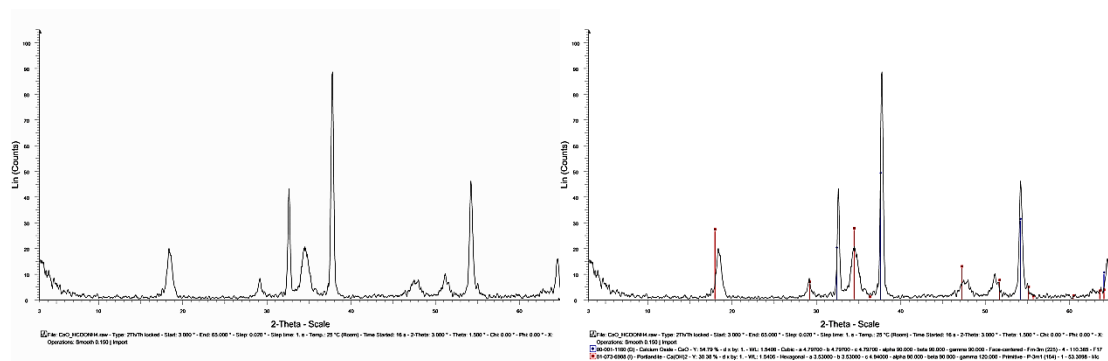
## 7.2 Παρασκευή Καταλύτη

Το CaO, το οποίο χρησιμοποιείται ως φορέας, τοποθετείται σε φούρνο σε θερμοκρασία 700° C για 24h για την απομάκρυνση της απορροφημένης υγρασίας στην επιφάνεια του. Ακολουθεί η προσθήκη του ενισχυτή HCOONH<sub>4</sub> σε υδατικό διάλυμα του φορέα CaO, στους 80° C και με ταυτόχρονη ανάδευση. Ο εμποτισμός ολοκληρώνεται σε 24h, για να γίνει πλήρως η διάχυση και διασπορά του HCOONH<sub>4</sub> στην επιφάνεια του CaO. Το ποσοστό ενίσχυσης υπολογίστηκε με βάση τα ποσά των πρώτων υλών. Συγκεκριμένα ορίζεται η ποσότητα του φορέα CaO να είναι 20g και η ποσότητα του ενισχυτή HCOONH<sub>4</sub> να είναι το 30% της ποσότητας του φορέα. Η ποσότητα του νερού, τέλος, που χρησιμοποιείται για το υδατικό διάλυμα είναι το δεκαπλάσιο της συνολικής μάζας. Το επεξεργασμένο δείγμα τοποθετείται για ξήρανση σε φούρνο στους 105° C για 4h. Τέλος το αποξηραμένο δείγμα τοποθετείται σε φούρνο στους 700-750° C για 24h για έψηση. Η φύλαξη του καταλύτη γίνεται σε ξηραντήρα για να αποφευχθεί η προσκόλληση στην επιφάνεια του, νερού από την ατμόσφαιρα.

Η θερμοκρασία έψησης ορίστηκε στους 700-750° C από ένα εύρος θερμοκρασιών αυτής της διαδικασίας 400°C έως 1000°C. Ο λόγος είναι γιατί με τη διαδικασία της έψησης ο σκοπός είναι να απομακρυνθούν οι ποσότητες CO<sub>2</sub> που βρίσκονται εγκλωβισμένες μέσα στους πόρους του καταλύτη, ώστε τα ενεργά του κέντρα να είναι ελεύθερα για την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Γενικά λοιπόν όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία της έψησης τόσο μεγαλύτερο ποσό CO<sub>2</sub> απελευθερώνεται και κατά συνέπεια τόσο μεγαλύτερη είναι η απόδοση της αντίδρασης. Ωστόσο πρέπει να επισημανθεί ότι σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες φαίνεται να απενεργοποιείται ο καταλύτης και η απόδοση της αντίδρασης μηδενίζεται. Αυτό πιθανώς οφείλεται σε φαινόμενα πυροσυσσωμάτωσης τα οποία καταστρέφουν τα ενεργά κέντρα του καταλύτη καθιστώντας τον ανενεργό.

### 7.2.1 Χαρακτηρισμός καταλύτη

Αναλύθηκε ο καταλύτης, CaO που έχει εμποτιστεί με HCOONH<sub>4</sub>, με περίθλαση ακτίνων X και συγκρίθηκε με μορφές της βάσης δεδομένων του XRD για να ταυτοποιηθεί (σχήμα ). Οι έντονες κορυφώσεις στο  $2\theta \sim 32,23^\circ$ ,  $37,75^\circ$  και  $54,01^\circ$  αντιστοιχούν στο οξειδίου του ασβεστίου, ενώ οι κορυφές στο  $2\theta \sim 18,22^\circ$ ,  $34,25^\circ$  και  $47,18^\circ$  αντιστοιχούν στο υδροξειδίου του ασβεστίου. Το βήμα σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε είναι: εύρος: 3-65°  $2\theta$ , χρόνος ανάμεσα στις μετρήσεις: 1sec και έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



***Εικόνα:** Φάσματα XRD του Καταλύτη  $C_8H_5KO_4/CaO$ . Στην πρώτη δεν έχουν αναγνωριστεί οι κορυφές, ενώ στη δεύτερη έχουν ταυτοποιηθεί με τη βάση δεδομένων.*

Στις εικόνες φαίνονται τα φάσματα που προέκυψαν από ανάλυση XRD, το πρώτο εκ των οποίων δεν έχει ταυτοποιηθεί, ενώ το δεύτερο έχει ταυτοποιηθεί. Στο δεύτερο σχήμα οι μπλε κορυφές είναι του οξειδίου του ασβεστίου CaO (Υ:54,79%, κυβικό με  $a = 4.79700$ -b  $4.79700$ -c $4.79700$ -alpha  $90.000$ -beta  $90.000$ -gamma  $90.000$ ) και οι κόκκινες είναι υδροξειδίου του ασβεστίου ( $Ca(OH)_2$ ) (Υ:30,38%, εξαγωνικό  $a = 3.53000$ -b  $3.53000$ -c  $4.94000$ -alpha  $90.000$ -beta  $90.000$ -gamma  $90.000$ ).

### 7.3. Μετεστεροποίηση

Οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης λαμβάνουν χώρα σε σφαιρική ή κωνική φιάλη των 500 ml η οποία με κατάλληλη συνδεσμολογία ενώνεται με ψυκτήρα, ο οποίος συνδέεται με βρύση και τον διοχετεύει με κρύο νερό για την υγροποίηση των ατμών της μεθανόλης οι οποίοι λόγω σημείου ζέσεως εξατμίζονται. Η φιάλη τοποθετείται σε συσκευή θέρμανσης και ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα. Σε κάποιες ειδικές περιπτώσεις πειραμάτων θα χρειαστεί η σφαιρική φιάλη να έχει τρεις υποδοχείς για τον εφοδιασμό της με θερμομέτρο εκτός του ψυκτήρα και για την δειγματοληψία από την τρίτη υποδοχή ανά τακτά χρονικά διαστήματα.

Η φιάλη προθερμαίνεται για τη μείωση πιθανότητας υγρασίας στους  $80\text{ }^\circ\text{C}$  και προστίθεται 30g ηλιέλαιο. Όταν η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί προστίθεται η μεθανόλη και ο καταλύτης, η ποσότητα του καθενός εξαρτάται από το κάθε πείραμα. Η στιγμή που αρχίζει η αντίδραση γίνεται αντιληπτή από την υγροποίηση της μεθανόλης και θεωρείται στιγμή μηδέν. Η διάρκεια αντίδρασης κυμαίνεται γύρω στις 2-2,5 h. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, στην σφαιρική φιάλη υπάρχουν το παραγόμενο βιοντήζελ, η περίσσεια μεθανόλης, η γλυκερίνη και ο καταλύτης. Η απομάκρυνση της γλυκερίνης και του καταλύτη γίνεται με τη διαδικασία της φυγοκέντρισης, κατά την οποία γίνεται ο διαχωρισμός των υλικών αυτών σε στιβάδες. Η πάνω στιβάδα είναι η περίσσεια της μεθανόλης, η επόμενη στιβάδα είναι το παραγόμενο βιοντήζελ, η επόμενη είναι η γλυκερίνη και η τελευταία είναι ο

καταλύτης. Γίνεται η παραλαβή του βιοντήζελ και αναγκαστικά της περίσσειας μεθανόλης για να ακολουθήσει η απομάκρυνσή της. Η διεργασία αυτή γίνεται με απόσταξη υπό κενό. Το σημείο ζέσεως της μεθανόλης είναι 64,7° C σε ατμοσφαιρική πίεση. Η διάταξη κενού λοιπόν αναγκάζει την μεθανόλη να εξατμιστεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία, η οποία συλλέγεται σε διαφορετικό δοχείο αφού πρώτα ψυχθεί. Η διαδικασία ολοκληρώνεται και γίνεται η παραλαβή του βιοντήζελ μετά από μια ακόμα φυγοκέντριση, ο σκοπός της οποίας είναι η εξάλειψη κάθε πιθανότητας ύπαρξης γλυκερίνης και καταλύτη στο τελικό προϊόν.

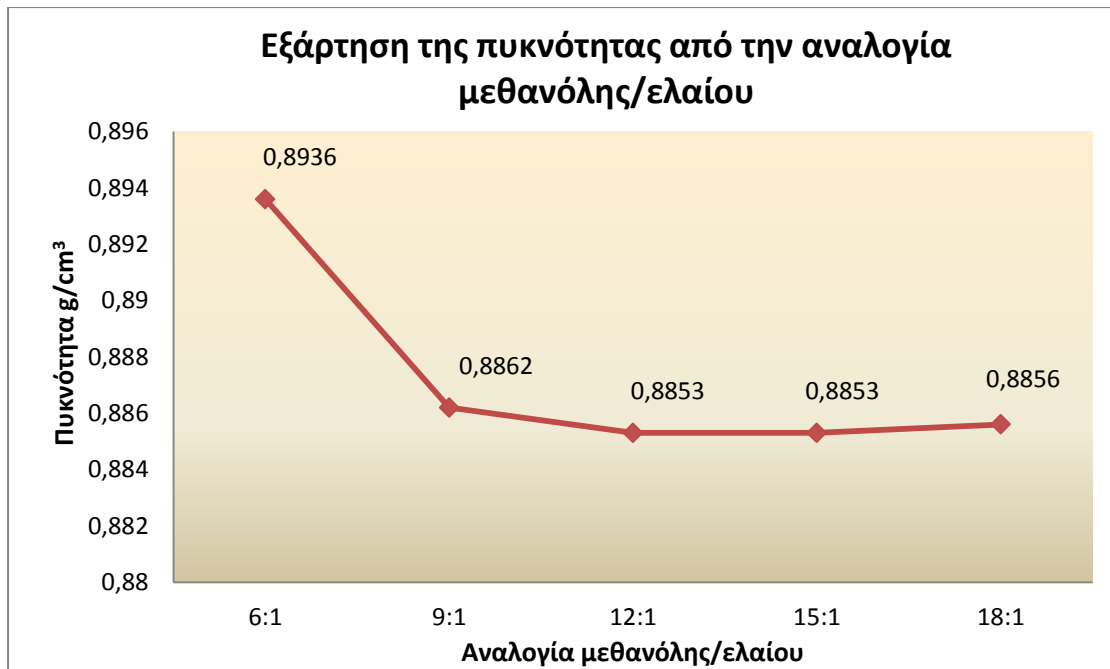
#### 7.4. Επιρροή της αλλαγής των παραμέτρων απόδοσης ποιότητας του βιοντήζελ

Ανάμεσα στους διάφορους παράγοντες που επηρεάζουν περισσότερο τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του βιοντήζελ είναι η ποσότητα της μεθανόλης ως προς το έλαιο, τα ποσοστά καταλύτη και τέλος η διάρκεια αντίδρασης.

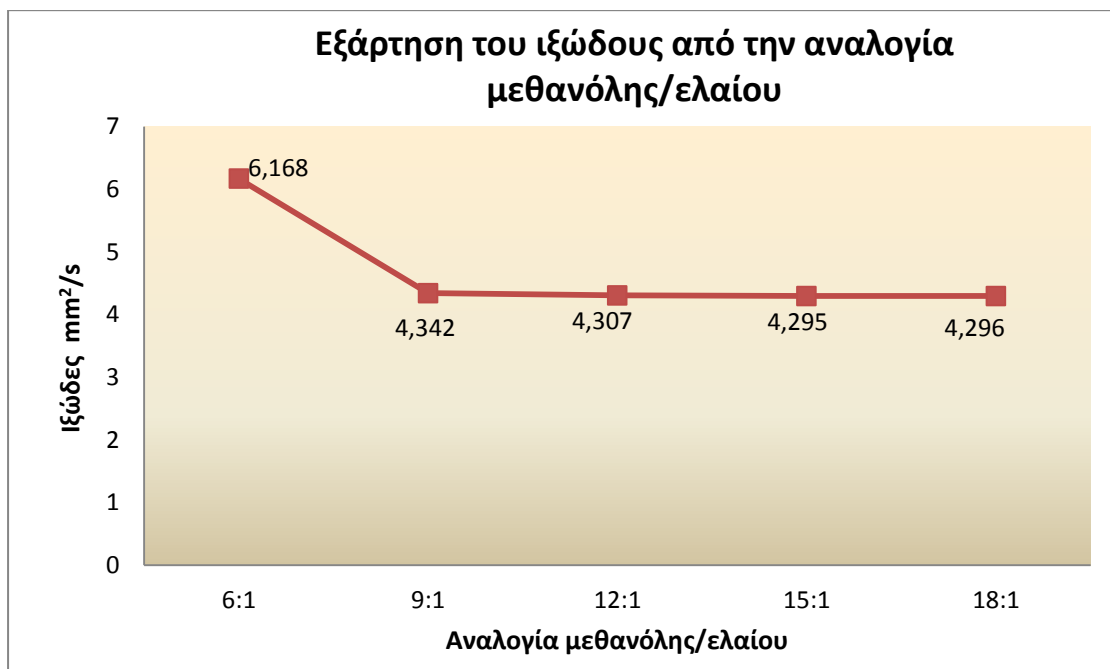
##### 7.4.1. Αναλογία μεθανόλης/ελαίου

Βάσει στοιχειομετρίας η μετεστεροποίηση, αντίδραση παραγωγής βιοντήζελ με την χρήση μεθανόλης, ενός ελαίου φυτικής προέλευσης απαιτεί τρία γραμμομόρια μεθανόλης για κάθε ένα γραμμομόριο ελαίου. Στην πραγματικότητα όμως τα γραμμομόρια μεθανόλης που απαιτούνται είναι περισσότερα για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση και το προϊόν να έχει το απαιτούμενο ποσοστό μεθυλεστέρων. Για να καθοριστεί η επιρροή της αναλογίας μεθανόλης/ελαίου στο ηλιέλαιο δοκιμάζονται διάφορες αναλογίες και συγκεκριμένα, 6:1, 9:1, 12:1, 15:1 και 18:1. Οι υπόλοιπες παράμετροι διατηρούνται σταθερές και συγκεκριμένα 4% καταλύτη HCOONH<sub>4</sub> (30%)/ CaO (20g), δύο ώρες χρόνος αντίδρασης και 60° C θερμοκρασία αντίδρασης.

Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



*Διάγραμμα 7.1: Αντιστοιχία διαφορετικών αναλογιών μεθανόλης/ελαίου, για το ηλιέλαιο, με την πυκνότητα. (επίδραση 4% καταλύτη, σε 60°C και για 2h).*



*Διάγραμμα 7.2: Αντιστοιχία διαφορετικών αναλογιών μεθανόλης/ελαίου με το ιξώδες. (επίδραση 4% καταλύτη, σε 60°C και για 2h)*

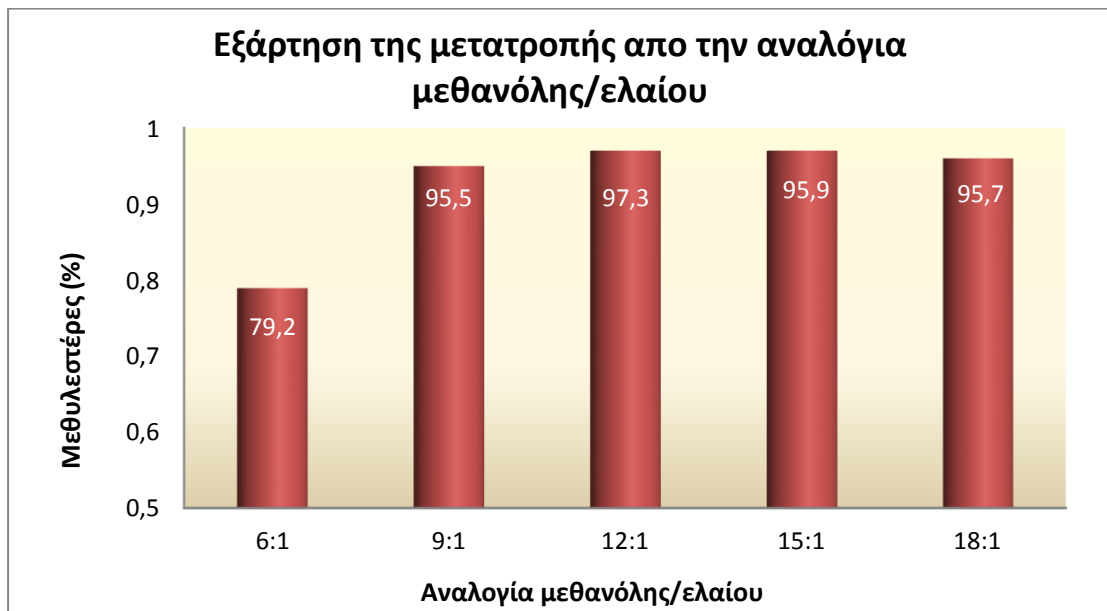
Συγκεντρωτικά το πώς επηρεάζονται οι τιμές του ιξώδους και της πυκνότητας από την αναλογία μεθανόλης/ελαίου παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν.

Πίνακας 7.2: Τιμές πυκνότητας μεθυλεστέρων σε διάφορες αναλογίες μεθανόλης/ελαίου.

ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ/ΕΛΑΙΟΥ	ΤΙΜΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (g/cm <sup>3</sup> )
6:1	893,6
9:1	886,2
12:1	885,3
15:1	885,3
18:1	885,6

Πίνακας 7.3: Τιμές ιξώδους μεθυλεστέρων σε διάφορες αναλογίες μεθανόλης/ελαίου.

ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ/ΕΛΑΙΟΥ	ΤΙΜΗ ΙΞΩΔΟΥΣ (mm <sup>2</sup> /s)
6:1	6,168
9:1	4,342
12:1	4,307
15:1	4,295
18:1	4,296

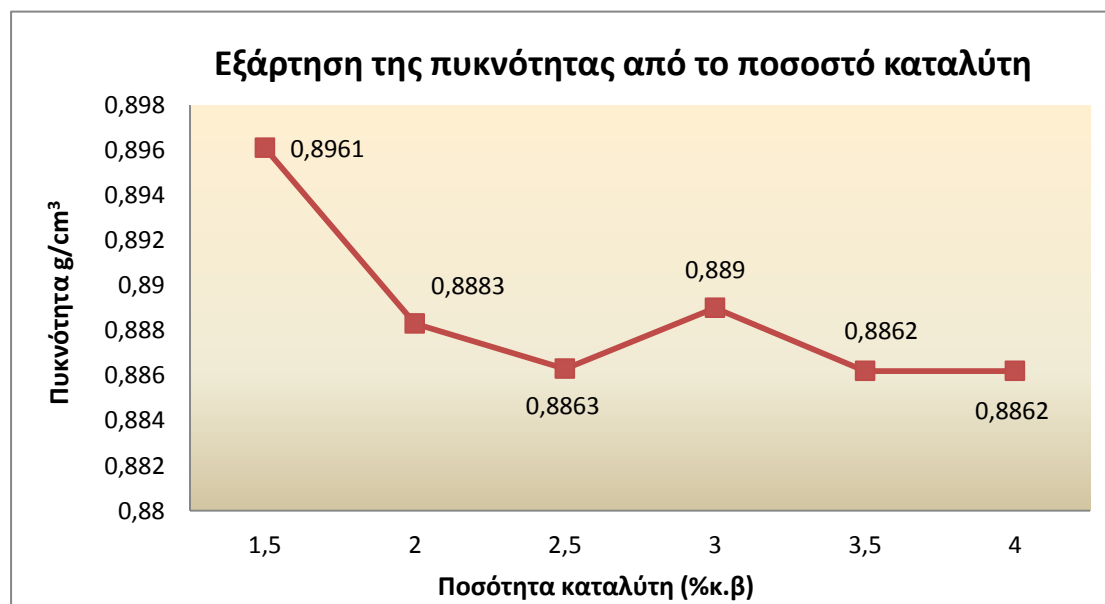


Διάγραμμα 7.3: Αντιστοιχία διαφορετικών αναλογιών μεθανόλης/ελαίου με το ποσοστό μεθυλεστέρων που υπάρχουν στο δείγμα. (επίδραση 4% καταλύτη, σε 60°C και για 2h)

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα καθώς αυξάνεται η αναλογία μεθανόλης/ελαίου αυξάνονται και όλες οι φυσικοχημικές του ιδιότητες που μετρήσαμε, η πυκνότητα, το ιξώδες και το ποσοστό μεθυλεστέρων. Στο 12:1 η πυκνότητα και το ποσοστό μεθυλεστέρων σταθεροποιούνται στην βέλτιστη τιμή και παραμένουν σταθερά και για την αναλογία 15:1 αλλά σε υψηλότερες αναλογίες δεν υπάρχει βελτίωση. Το ιξώδες παρουσιάζει την βέλτιστη τιμή στη αναλογία 15:1. Άρα το συμπέρασμα είναι ότι στην αναλογία μεθανόλη/ελαίου 15:1 έχουμε τις καλύτερες τιμές. Τέλος για να πραγματοποιηθεί αυτή η αντίδραση χρειάζεται αρκετή ποσότητα μεθανόλης για να επιτευχθούν καλύτερες τιμές στις φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοντήζελ.

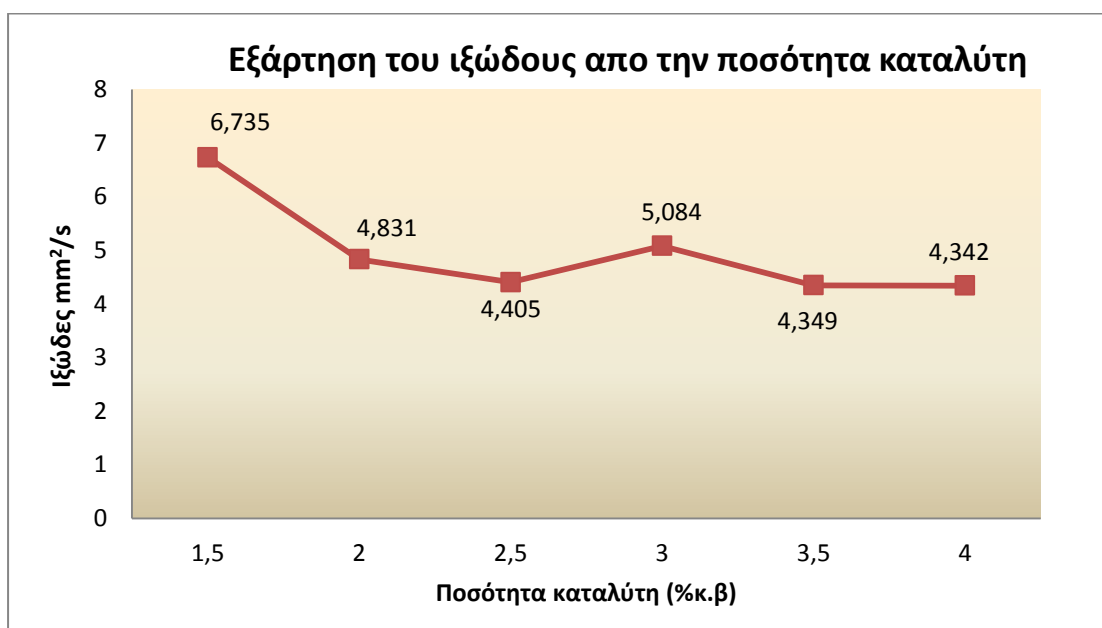
#### 7.4.2. Ποσοστό Καταλύτη

Στη συνέχεια ερευνήθηκε, η επίδραση του ποσοστού του καταλύτη πάνω στην παραγωγή των μεθυλεστέρων του ηλιέλαιου. Τα ποσοστά που ελέχθησαν ήταν σε ένα εύρος από 1,5 έως 4 %. Αυτά τα ποσοστά αναφέρονται στην επί της εκατό ποσότητα του λαδιού που χρησιμοποιήθηκε για τη μετεστεροποίηση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα. Οι υπόλοιπες συνθήκες διατηρούνται σταθερές στις εξής τιμές: θερμοκρασία 60°C, αναλογία μεθανόλης/ελαίου στο 12:1 και χρόνος αντίδρασης 2 ώρες,



*Διάγραμμα 7.4: Επίρροή ποσοστού καταλύτη στην πυκνότητα στις εξής συνθήκες: αντίδρασης, αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1 σε θερμοκρασία 60° C, για 2h.*





*Διάγραμμα 7.5: Επιρροή ποσοστού καταλύτη στο κινηματικό ιξώδες στις εξής συνθήκες αντίδρασης: αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1 σε θερμοκρασία 60° C, για 2h.*

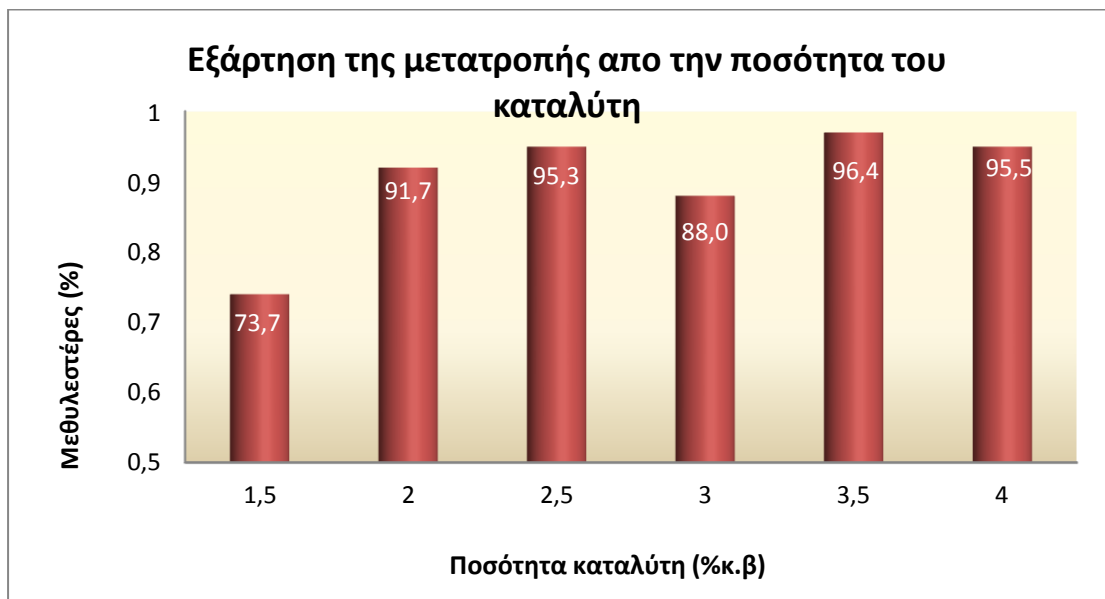
Συγκεντρωτικά το πώς επηρεάζονται οι τιμές του ιξώδους και της πυκνότητας από το ποσοστό του καταλύτη παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν.

*Πίνακας 7.4: Τιμές πυκνότητας μεθυλεστέρων σε διάφορα ποσοστά καταλύτη.*

ΠΟΣΟΣΤΟ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	ΤΙΜΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (g/cm <sup>3</sup> )
1,5	896,1
2	888,3
2,5	886,3
3	889
3,5	886,2
4	886,2

*Πίνακας 7.5: Τιμές ιξώδους μεθυλεστέρων σε διάφορα ποσοστά καταλύτη.*

ΠΟΣΟΣΤΟ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	ΤΙΜΗ ΙΞΩΔΟΥΣ (mm <sup>2</sup> /s)
1,5	7,735
2	4,831
2,5	4,405
3	5,084
3,5	4,349
4	4,342



*Διάγραμμα 7.6: Επιρροή του ποσοστού καταλύτη στην ποσότητα των μεθυλεστέρων που δημιουργούνται, σε συνθήκες αντίδρασης: αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1 σε θερμοκρασία 60° C, για 2h.*

Θέτοντας τα αποτελέσματα των πειραμάτων υπό εξέταση, συμπεραίνεται ότι το καλύτερο ποσοστό καταλύτη  $\text{HCOONH}_4$  (30%)/  $\text{CaO}$  (20g) είναι το 3,5% της ποσότητας του ηλιέλαιου κρίνοντας από την πυκνότητα και από το ποσοστό μεθυλεστέρων. Για το ιξώδες φαίνεται ότι το 4% είναι το καλύτερο αλλά λόγω μικρής διαφοράς από το 3,5% , η οποία είναι μέσα στα όρια επαναληψιμότητας της μέτρησης , και λόγω μεγαλύτερης ποσότητας καταλύτη επιλέγεται και για το ιξώδες ως καλύτερη τιμή στο 3,5%. Παρατηρείται τέλος, ότι στο 3% καταλύτη υπάρχει μία αστοχία η οποία μπορεί να οφείλεται σε λάθος κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ή κατά τη διάρκεια του εξευγενισμού.

#### 7.4.3. Χρονική Διάρκεια Αντίδρασης

Η βέλτιστη χρονική διάρκεια αντίδρασης για την παραγωγή βιοντήζελ προσδιορίστηκε με την εκτέλεση αντιδράσεων με διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης. Από τα επτά στιγμιότυπα τα οποία φαίνονται παρακάτω στο διάγραμμα γίνεται αντιληπτή η αλλαγή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του βιοντήζελ λόγω του χρόνου αντίδρασης. Οι υπόλοιπες συνθήκες διατηρούνται σταθερές στις εξής τιμές: θερμοκρασία 60°C, αναλογία μεθανόλης/ελαίου στο 15:1 και ποσοστό καταλύτη 3,5% της ποσότητας του ελαίου.

Υπάρχουν κι κάποιες αλλαγές κατά την εκτέλεση αυτού του πειράματος, οι οποίες είναι οι ακόλουθες: α) χρησιμοποιείται περισσότερη ποσότητα ελαίου, για την ακρίβεια η διπλάσια, και κατ' επέκταση μεγαλύτερες ποσότητες μεθανόλης και

καταλύτη, b) χρησιμοποιείται σφαιρική φιάλη με τρεις υποδοχείς, c) η διάρκεια του πειράματος είναι τρεις ώρες, όπου ανά τακτά χρονικά διαστήματα γίνεται δειγματοληψία από τη μία υποδοχή της φιάλης, ώστε όλες οι υπόλοιπες συνθήκες του πειράματος να είναι ακριβώς ίδιες και d) κάθε φορά που γίνεται η δειγματοληψία, αναπληρώνονται η μεθανόλη και ο καταλύτης που μπορεί να προσροφήθηκαν για να μην επηρεαστεί η συνέχεια του πειράματος.



*Διάγραμμα 7.7: Επιρροή της ποσότητας μεθυλεστέρων στο βιοντήζελ από τη χρονική διάρκεια της αντίδρασης. Οι υπόλοιπες συνθήκες είναι: ποσοστό καταλύτη 3,5%, αναλογία μεθανόλης/ελαίου 15:1 και σε θερμοκρασία 60° C .*

Γίνεται αντιληπτό ότι για τις ίδιες συνθήκες, καθώς αυξάνεται ο χρόνος αντίδρασης, αυξάνεται και η ποσότητα των μεθυλεστέρων στο παραγόμενο βιοντήζελ. Στην αρχή, μέχρι τα 90min η αύξηση είναι πιο μεγάλη και απότομη, ενώ από το 90 και μέχρι το 180min που εξετάστηκε, η ποσότητα σταθεροποιήθηκε με καλύτερη χρονική διάρκεια τις 3 ώρες. Όμως από τη στιγμή που και στις 2 ώρες το ποσοστό είναι σχεδόν ίδιο θα επιλεγεί αυτή η χρονική διάρκεια ως βέλτιστη.

## 7.5. Ιδιότητες FAME

Το είδος του μεθυλεστέρα που παρήχθει με τον καταλύτη  $\text{HCOONH}_4$  (30%)/  $\text{CaO}$  (20g) εξετάστηκε ως προς όλες τις φυσικοχημικές ιδιότητες, για να ελεγχθεί εάν όλες οι ποιοτικές παράμετροι είναι όντως εντός των Ευρωπαϊκών προϋποθέσεων (EN 14214). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα.

*Πίνακας 7.6: Φυσικοχημικές ιδιότητες του FAME*

Ιδιότητες	Αποτέλεσμα	Μονάδα	Μέθοδος
Περιεκτικότητα FAME	96,8	%(m/m)	EN 14103
Πυκνότητα στους 15°C	886,2	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 3675/ 12185
Ιξώδες στους 40 °C	4,349	mm <sup>2</sup> /s	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	80	°C	EN ISO 2719/ 3679
Περιεκτικότητα Θείου	2	%(m/m)	EN ISO 20846/20884
Υπόλειμμα Άνθρακα	0,015	-	EN ISO 10370
Τέφρα	0,01	mg/kg	ISO 3987
Περιεκτικότητα σε Νερό	195	mg/kg	EN ISO 12937
Σημείο Θόλωσης	3	°C	
Σημείο Ροής	-3	°C	
CFPP	-2	°C	EN 116
Θερμογόνος Δύναμη	9563,9(cal/g)	MJ/kg	EN ISO 2160
Οξειδωτική σταθερότητα 110°C	2,08	Hours	prEN 15751/EN 14112
Αριθμός Οξύτητας	0,15	mg KOH/g	EN 14104
Μεθυλεστέρες Λινολενικού οξέως	0,21	%(m/m)	EN 14103
Μονογλυκερίδια	0,49	%(m/m)	EN 14105
Διγλυκερίδια	0,13	%(m/m)	EN 14105
Τριγλυκερίδια	0,08	%(m/m)	EN 14105
Ελεύθερη Γλυκερόλη	0,02	%(m/m)	EN 14105/14106
Ολική Γλυκερόλη	0,15	%(m/m)	EN 14105
Ομάδα I Μετάλλων (Na+K)	<0,5	mg/kg	EN 14108/14109/14538
Ομάδα II Μετάλλων (Ca+Mg)	3,8	mg/kg	EN 14538
Περιεκτικότητα Φωσφόρου	4,2	mg/kg	EN 14107

Παρατηρήθηκε ότι οι μεθυλεστέρες που παρήχθησαν ικανοποιούν τους ευρωπαϊκούς κανόνες του ιξώδους, ενώ η τιμή της πυκνότητας είναι ανάμεσα στα 860-900 kg/m<sup>3</sup>. Το σημείο ανάφλεξης είναι το μοναδικό το οποίο είναι εκτός και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι δεν θα πραγματοποιήθηκε σωστά η διαδικασία της απομάκρυνσης της μεθανόλης από το βιοντήζελ. Η ανώτατη θερμογόνος δύναμη είναι 9563,9(cal/g), η οποία ενώ δεν περιλαμβάνεται στις προδιαγραφές, είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί η τιμή της για να προσδιοριστεί η διαφορά της από τη θερμογόνο δύναμη του ντήζελ, η οποία είναι 46 MJ/Kg. Η περιεκτικότητα σε θείο είναι 2 %(m/m). Ακόμα οι μεθυλεστέρες που παρήχθησαν ικανοποιούν τους όρους που το EN 14214 έχει θεσπίσει για την περιεκτικότητα σε νερό, καθώς είναι κάτω από 500 mg/kg. Όσον αφορά τον αριθμό οξύτητας το αποτέλεσμα εκπλήρωσε τους όρους των ευρωπαϊκών προδιαγραφών των οποίων το όριο είναι 0,5 mg KOH/g. Επίσης τα υπολείμματα άνθρακα είναι σε συμφωνία με τα μέγιστα όρια του EN 14214 (μέγιστο 0,30% m/m). Σε αυτή τη μελέτη το παραγόμενο βιοντήζελ δεν φτάνει το

πρότυπο της οξειδωτικής σταθερότητας που είναι το λιγότερο 6 ώρες. Στο EN 14214 η τιμή του CFPP δεν είναι συγκεκριμένη γιατί σε κάθε χώρα αλλάζει. Στις μεσογειακές χώρες τα απαιτούμενα όρια για ο CFPP για το ντήζελ κίνησης διακρίνονται σε χειμερινά και θερινά. Το χειμερινό όριο θεσπίζεται ως ελάχιστο οι  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  και το θερινό αντίστοιχο είναι οι  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Οι  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$  που βρέθηκε μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως θερινό καύσιμο. Μια λύση για να είναι εύχρηστο και κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών είναι η προσθήκη ειδικών αντιπαγωτικών CFPP. Τέλος οι τιμές του σημείου θόλωσης και ροής είναι  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$  αντίστοιχα, τη στιγμή που για το ντήζελ κίνησης θα πρέπει να είναι  $-2$  και  $-16$  αντίστοιχα. Όπως λοιπόν γίνεται αντιληπτό αυτές οι δύο παράμετροι ακολουθούν παράλληλη εξέλιξη το CFPP.

Τα μονογλυκερίδια, τα διγλυκερίδια και τα τριγλυκερίδια αναφέρονται ως δεσμευμένη γλυκερόλη. Περιέχονται στην πρώτη ύλη, στο έλαιο και μπορεί να παραμένουν στο τελικό προϊόν σε μικρές ποσότητες. Μια μεγάλη ποσότητα αλκοόλης στο στάδιο της μετεστεροποίησης της αντίδρασης θα ενίσχυε την πιθανότητα ότι όλα τα τριγλυκερίδια (κύρια συστατικά των φυτικών ελαίων) θα αντιδρούσαν. Μια υψηλότερη περιεκτικότητα γλυκεριδίων στους εστέρες, ειδικά τριγλυκεριδίων, μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό εναποθέσεων στα ακροφύσια και στις βαλβίδες. Η ανάλυση σε αέρια χρωματογραφία του παραγόμενου μεθυλεστέρα δείχνει ότι τα τριγλυκερίδια αντέδρασαν ικανοποιητικά σε μόνο- και διγλυκερίδια. Οι τιμές τους συμφωνούν με τις αναμενόμενες που ορίζονται από το EN 14214. Αναφορικά με την ελεύθερη και ολική γλυκερόλη η τιμή του μεθυλεστέρα είναι κάτω από τα αναμενόμενα όρια.

## Κεφάλαιο 8: $C_8H_5KO_4$ (30%) / CaO (20gr)

### 8.1 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του καταλύτη είναι το  $C_8H_5KO_4$  και το οξείδιο του ασβεστίου CaO. Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης και για τις μετρήσεις που ακολούθησαν τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι η μεθανόλη, το έλαιο που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη, ο παραχθέν καταλύτης και αναλυτικά αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις.

Το έλαιο που επιλέχθηκε για πρώτη ύλη ήταν το ηλιέλαιο (sunflower). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ελαίου που μετρήθηκαν είναι οι εξής:

*Πίνακας 8.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες του ηλιέλαιου.*

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ	ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ
Κινηματικό Ιξώδες	33,269	mm <sup>2</sup> /s
Πυκνότητα	922,5	g/m <sup>3</sup>
Σημείο Ανάφλεξης	272	°C
Αριθμός Ιωδίου	132	%(m/m)
Περιεκτικότητα Νερού	522,6	ppm
Περιεκτικότητα Θείου	2,1	%(m/m)
Σημείο Ροής	-14	°C
Αριθμός Οξύτητας	0,111	mg KOH/g
Αριθμός Σαπωνοποίησης	192,1	mg KOH/g
Ανθρακούχο υπόλειμμα	0,03	%(m/m)
Μοριακό Βάρος	876	g/mol

### 8.2. Παρασκευή Καταλύτη

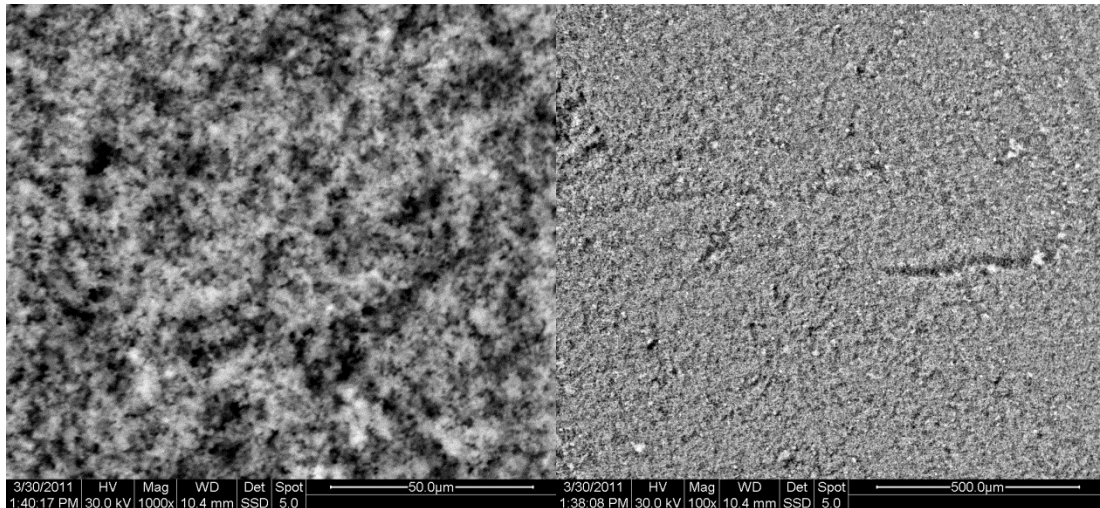
Το CaO, το οποίο χρησιμοποιείται ως φορέας, τοποθετείται σε φούρνο σε θερμοκρασία 700°C για 24h για την απομάκρυνση της απορροφημένης υγρασίας στην επιφάνεια του. Ακολουθεί η παρασκευή υδατικού διαλύματος του ενισχυτή  $C_8H_5KO_4$ . Όταν το διάλυμα γίνει ομογενές προστίθεται ο φορέας CaO σταδιακά και με ταυτόχρονη ανάδευση. Αυτό γίνεται για να αποφευχθεί η δημιουργία σαπώνων, οι οποίοι σχηματίζονται από την άμεση επαφή του CaO με το νερό και είναι ανεπιθύμητοι στην αντίδραση αλλά και στο προϊόν. Ο εμποτισμός ολοκληρώνεται σε 24 h και με την επιβολή θερμοκρασίας 80°C, για να είναι σίγουρο ότι η διάχυση και διασπορά του  $C_8H_5KO_4$  στην επιφάνεια του CaO θα είναι πλήρης. Το ποσοστό ενίσχυσης υπολογίστηκε με βάση τα ποσά των πρώτων υλών. Συγκεκριμένα ορίζεται

η ποσότητα του φορέα CaO να είναι 20g και η ποσότητα του ενισχυτή HCOONH<sub>4</sub> να είναι το 30% της ποσότητας του φορέα. Η ποσότητα του νερού, τέλος, που χρησιμοποιείται για το υδατικό διάλυμα είναι το δεκαπλάσιο της συνολικής μάζας. Το επεξεργασμένο δείγμα τοποθετείται για ξήρανση σε φούρνο στους 110°C για 4h. Τέλος το αποξηραμένο δείγμα τοποθετείται σε φούρνο στους 700-750°C για 24h. για έψηση. Η φύλαξη του καταλύτη γίνεται σε ξηραντήρα για να αποφευχθεί η προσκόλληση στην επιφάνεια του, νερού από την ατμόσφαιρα.

Η θερμοκρασία έψησης ορίστηκε στους 700-750°C από ένα εύρος θερμοκρασιών αυτής της διαδικασίας 400°C έως 1000°C. Ο λόγος είναι γιατί με τη διαδικασία της έψησης ο σκοπός είναι να απομακρυνθούν οι ποσότητες CO<sub>2</sub> που βρίσκονται εγκλωβισμένες μέσα στους πόρους του καταλύτη, ώστε τα ενεργά του κέντρα να είναι ελεύθερα για την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Γενικά λοιπόν όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία της έψησης τόσο μεγαλύτερο ποσό CO<sub>2</sub> απελευθερώνεται και κατά συνέπεια τόσο μεγαλύτερη είναι η απόδοση της αντίδρασης. Ωστόσο πρέπει να επισημανθεί ότι σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες φαίνεται να απενεργοποιείται ο καταλύτης και η απόδοση της αντίδρασης μηδενίζεται. Αυτό πιθανώς οφείλεται σε φαινόμενα πυροσυσσωμάτωσης τα οποία καταστρέφουν τα ενεργά κέντρα του καταλύτη καθιστώντας τον ανενεργό.

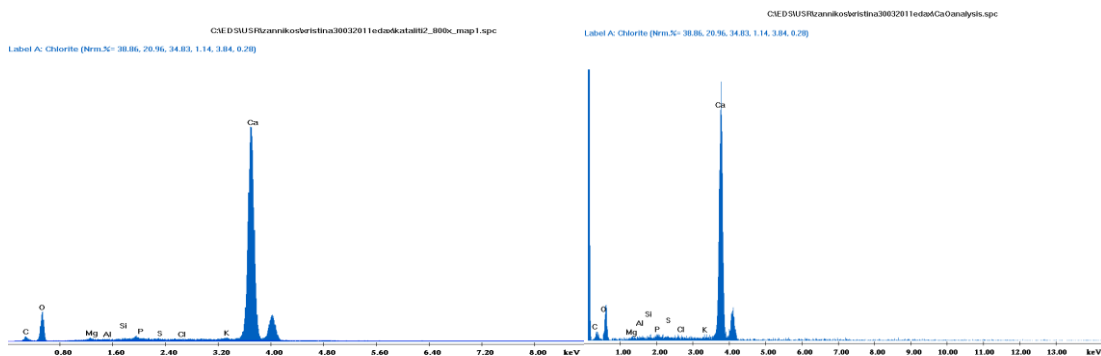
### 8.2.1 Χαρακτηρισμός Καταλύτη

Το SEM (scanning electron microscopy) χρησιμοποιείται για την εξέταση της τοπολογίας, της επιφάνειας του καταλύτη. Στη φωτογραφία φαίνεται ότι η επιφάνεια περιλαμβάνει έναν μεγάλο αριθμό συσσωματιδίων του καταλύτη. Από τις εικόνες συμπεραίνεται ότι δεν ο καταλύτης είναι λεπτόκοκκος και ότι δε δημιουργούν ιδιαίτερα συσσωματώματα. Εντός των σωματιδίων λοιπόν δημιουργούνται αρκετοί πόροι, το οποίο είναι πολύ θετικό γιατί υπάρχει μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια. Η μεγέθυνση που χρησιμοποιήθηκε στην πρώτη φωτογραφία είναι  $\times 1000$  και στη δεύτερη  $\times 100$ . Η απόσταση από τον ανιχνευτή είναι 10,4mm και ο ανιχνευτής είναι SSD, δηλαδή με οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Τέλος, η έκταση της επιφάνειας που ελέγχεται είναι στην πρώτη εικόνα 50 $\mu\text{m}$  και στη δεύτερη 500 $\mu\text{m}$ .



*Εικόνα 8.1: Εικόνες για το  $C_8H_5KO_4/CaO$  από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης*

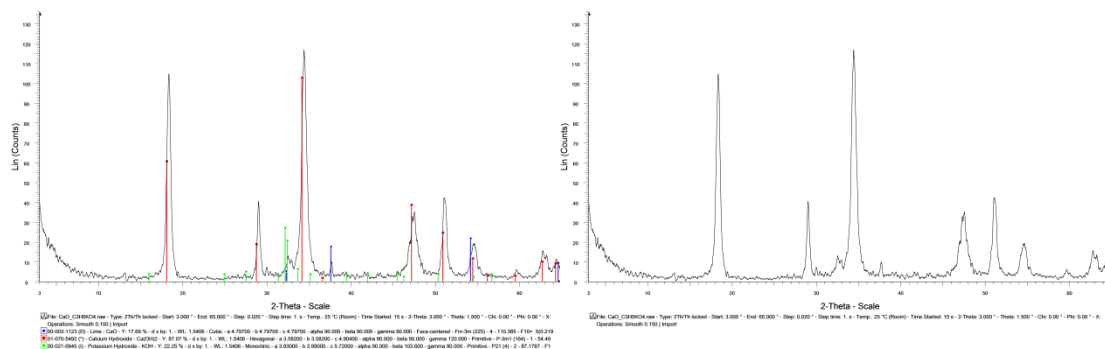
Πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση του καταλύτη, που φαίνεται στο κάτω διάγραμμα. Φαίνεται καθαρά η έντονη κορυφή του ασβεστίου του φορέα και οι κορυφές του καλίου του οξυγόνου και του άνθρακα, οι οποίες όμως είναι αρκετά χαμηλότερες. Πρέπει να αναφερθεί ότι, εμφανίζονται και άλλες κορυφές οι οποίες όμως είναι οφείλονται σε προσμίξεις που περιείχε το  $CaO$ .



*Εικόνα 8.2: Στοιχειακή Ανάλυση Καταλύτη  $C_8H_5KO_4/CaO$*

Αναλύθηκε ο καταλύτης,  $CaO$  που έχει εμποτιστεί με  $C_8H_5KO_4$ , με περίθλαση ακτίνων X και συγκρίθηκε με μορφές της βάσης δεδομένων του XRD για να ταυτοποιηθεί (σχήμα ). Οι έντονες κορυφώσεις στο  $2\theta \sim 37,75^\circ$  και  $54,011^\circ$  αντιστοιχούν στο οξειδίου του ασβεστίου, ενώ οι κορυφές στο  $2\theta \sim 18,08^\circ$ ,  $34,23^\circ$ ,  $47,18^\circ$  και  $50,97^\circ$  αντιστοιχούν στο υδροξειδίου του ασβεστίου, και τέλος οι κορυφώσεις στο  $2\theta \sim 32,09^\circ$ ,  $32,2^\circ$  αντιστοιχούν στο υδροξειδίου του καλίου. Το βήμα σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε είναι: εύρος:  $3-65^\circ 2\theta$  με βήμα  $0,002^\circ$ , χρόνος ανάμεσα στις μετρήσεις: 1sec και έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.





**Εικόνα 8.3:** Φάσματα XRD του Καταλύτη  $C_8H_5KO_4/ CaO$ . Στην πρώτη έχουν αναγνωρισθεί οι κορυφές, ενώ στη δεύτερη όχι.

Στις εικόνες φαίνονται τα φάσματα που προέκυψαν από ανάλυση XRD, το πρώτο εκ των οποίων έχει ταυτοποιηθεί, ενώ το δεύτερο όχι. Στο δεύτερο σχήμα οι μπλε κορυφές είναι του οξειδίου του ασβεστίου  $CaO$  (Y:17,69%, κυβικό με a 4.79700-b 4.79700-c 4.79700-alpha 90.000-beta 90.000-gamma 90.000), οι κόκκινες είναι υδροξειδίου του ασβεστίου ( $Ca(OH)_2$ ) (Y:87,07%, εξαγωνικό a 3.58200-b 3.58200-c 4.90400-alpha 90.000-beta 90.000-gamma 120.000) και οι πράσινες κορυφές είναι υδροξείδιο του καλίου (KOH) (Y: 22,25%, μονοκλινές a 3.93000-b 3.99000-c 5.72000-alpha 90.000-beta 103.600-gamma 120.000)

### 8.3 Μετεστεροποίηση

Οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης λαμβάνουν χώρα σε σφαιρική ή κωνική φιάλη των 500 ml η οποία με κατάλληλη συνδεσμολογία ενώνεται με ψυκτήρα, ο οποίος συνδέεται με βρύση και τον διοχετεύει με κρύο νερό για την υγροποίηση των ατμών της μεθανόλης οι οποίοι λόγω σημείου ζέσεως εξατμίζονται. Η φιάλη τοποθετείται σε συσκευή θέρμανσης και ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα. Σε κάποιες ειδικές περιπτώσεις πειραμάτων θα χρειαστεί η σφαιρική φιάλη να έχει τρεις υποδοχείς για τον εφοδιασμό της με θερμόμετρο εκτός του ψυκτήρα και για την δειγματοληψία από την τρίτη υποδοχή ανά τακτά χρονικά διαστήματα.

Η φιάλη προθερμαίνεται για τη μείωση πιθανότητας υγρασίας στους 80°C και προστίθεται 30g ηλιέλαιο. Όταν η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί προστίθεται η μεθανόλη και ο καταλύτης, η ποσότητα του καθενός εξαρτάται από το κάθε πείραμα. Η στιγμή που αρχίζει η αντίδραση γίνεται αντιληπτή από την υγροποίηση της μεθανόλης και θεωρείται στιγμή μηδέν. Η διάρκεια αντίδρασης κυμαίνεται γύρω στις 2-2,5h. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, στην σφαιρική φιάλη υπάρχουν το παραγόμενο βιοντήζελ, η περίσσεια μεθανόλης, η γλυκερίνη και ο καταλύτης. Η απομάκρυνση της γλυκερίνης και του καταλύτη γίνεται με τη διαδικασία της φυγοκέντρισης, κατά την οποία γίνεται ο διαχωρισμός των υλικών αυτών σε στιβάδες. Η πάνω στιβάδα είναι η περίσσεια της μεθανόλης, η επόμενη στιβάδα είναι το παραγόμενο βιοντήζελ, η επόμενη είναι η γλυκερίνη και η τελευταία είναι ο καταλύτης. Γίνεται η παραλαβή του βιοντήζελ και αναγκαστικά της περισσειας

μεθανόλης για να ακολουθήσει η απομάκρυνσή της. Η διεργασία αυτή γίνεται με απόσταξη υπό κενό. Το σημείο ζέσεως της μεθανόλης είναι 64,7°C σε ατμοσφαιρική πίεση. Η διάταξη κενού λοιπόν αναγκάζει την μεθανόλη να εξατμιστεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία, η οποία συλλέγεται σε διαφορετικό δοχείο αφού πρώτα ψυχθεί. Η διαδικασία ολοκληρώνεται και γίνεται η παραλαβή του βιοντήζελ μετά από μια ακόμα φυγοκέντριση, ο σκοπός της οποίας είναι η εξάλειψη κάθε πιθανότητας ύπαρξης γλυκερίνης και καταλύτη στο τελικό προϊόν.

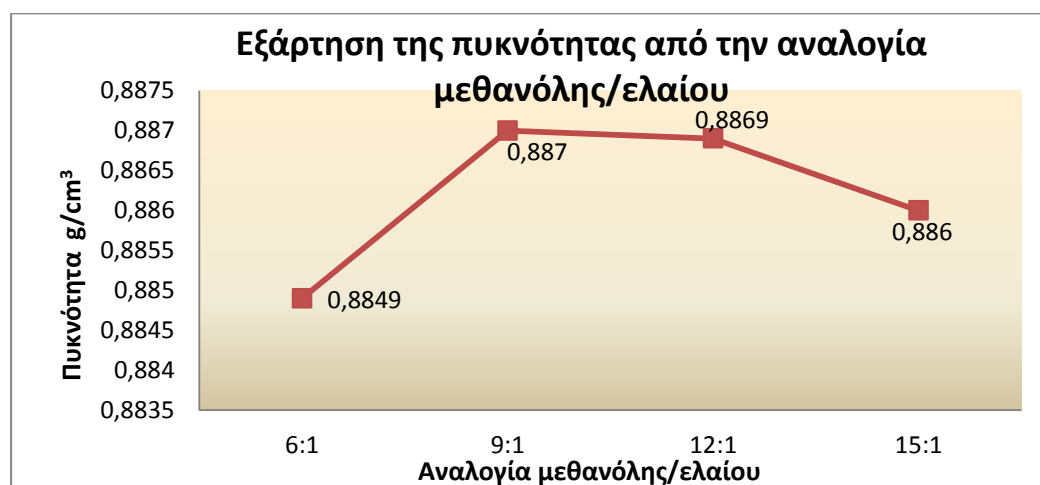
#### 8.4 Επιρροή της αλλαγής των παραμέτρων απόδοσης ποιότητας του βιοντήζελ

Ανάμεσα στους διάφορους παράγοντες που επηρεάζουν περισσότερο τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του βιοντήζελ είναι η ποσότητα της μεθανόλης ως προς το έλαιο, τα ποσοστά καταλύτη και τέλος η διάρκεια αντίδρασης.

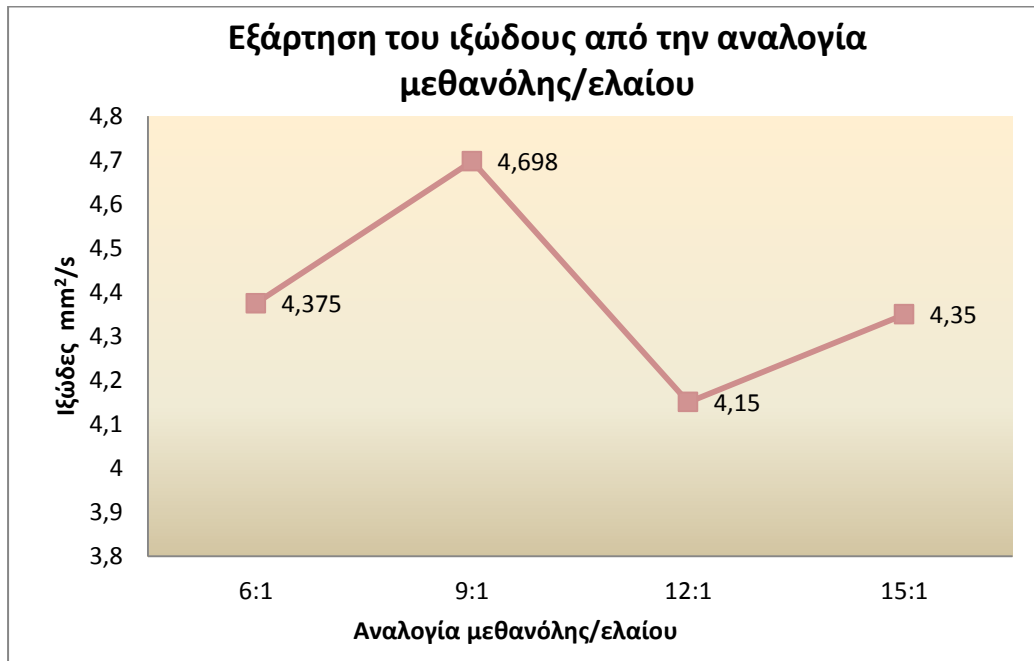
##### 8.4.1 Αναλογία μεθανόλης/ελαίου

Βάσει στοιχειομετρίας η μετεστεροποίηση, αντίδραση παραγωγής βιοντήζελ με την χρήση μεθανόλης, ενός ελαίου φυτικής προέλευσης απαιτεί τρία γραμμομόρια μεθανόλης για κάθε ένα γραμμομόριο ελαίου. Στην πραγματικότητα όμως τα γραμμομόρια μεθανόλης που απαιτούνται είναι περισσότερα για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση και το προϊόν να έχει το απαιτούμενο ποσοστό μεθυλεστέρων. Για να καθοριστεί η επιρροή της αναλογίας μεθανόλης/ελαίου στο ηλιέλαιο δοκιμάζονται διάφορες αναλογίες και συγκεκριμένα, 6:1, 9:1, 12:1 και 15:1. Οι υπόλοιπες παράμετροι διατηρούνται σταθερές και συγκεκριμένα 4%  $C_8H_5KO_4$  / CaO, δύο ώρες χρόνος αντίδρασης και 60°C θερμοκρασία αντίδρασης.

Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



*Διάγραμμα 8.1: Αντιστοιχία διαφορετικών αναλογιών μεθανόλης/ελαίου, για το ηλιέλαιο, με την πυκνότητα. (επίδραση 4% καταλύτη, σε 60°C και για 2h)*



*Διάγραμμα 8.2: Αντιστοιχία διαφορετικών αναλογιών μεθανόλης/ελαίου με το ιξώδες. (επίδραση 4% καταλύτη, σε 60 ° C και για 2h)*

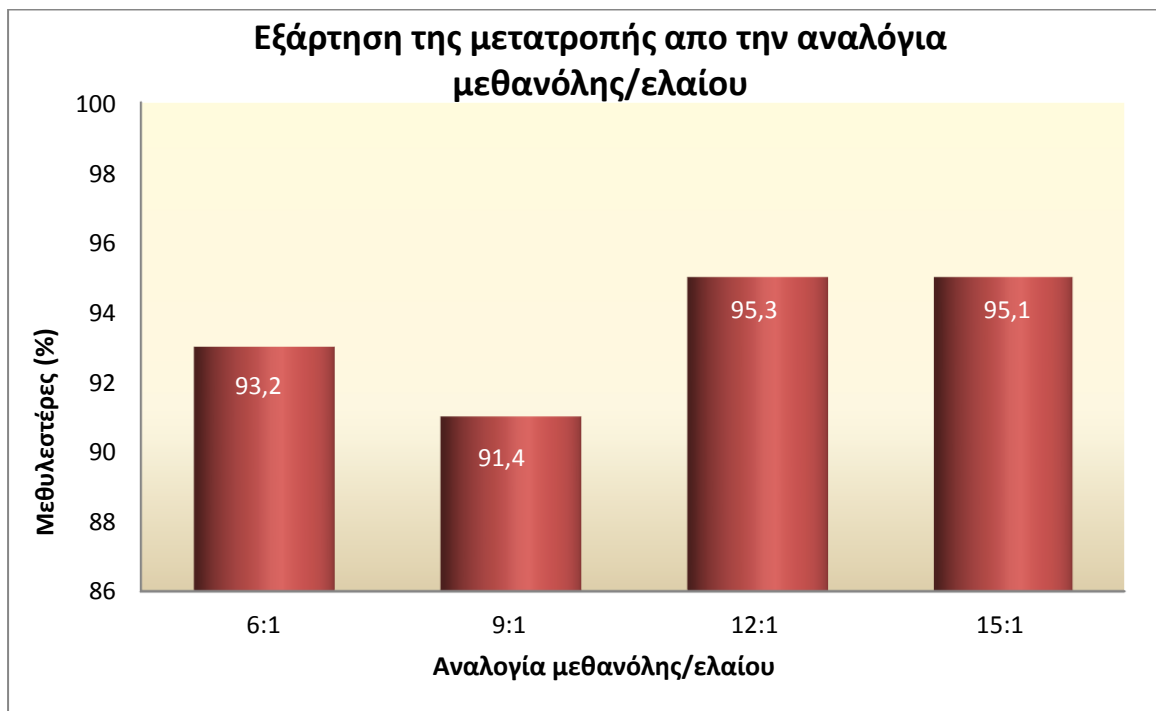
Συγκεντρωτικά το πώς επηρεάζονται οι τιμές του ιξώδους και της πυκνότητας από την αναλογία μεθανόλης/ελαίου παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν.

*Πίνακας 8.2: Τιμές πυκνότητας μεθυλεστέρες σε διάφορες αναλογίες μεθανόλης/ελαίου.*

ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ/ΕΛΑΙΟΥ	ΤΙΜΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (g/cm <sup>3</sup> )
6:1	884,9
9:1	887
12:1	886,9
15:1	886

*Πίνακας 8.3: Τιμές ιξώδους βιοντήζελ σε διάφορες αναλογίες μεθανόλης/ελαίου.*

ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ/ΕΛΑΙΟΥ	ΤΙΜΗ ΙΞΩΔΟΥΣ (mm <sup>2</sup> /s)
6:1	4,375
9:1	4,698
12:1	4,15
15:1	4,35



*Διάγραμμα 8.3: Αντιστοιχία διαφορετικών αναλογιών μεθανόλης/ελαίου με το ποσοστό μεθυλεστέρων που υπάρχουν στο δείγμα με την επίδραση 4% καταλύτη, σε 60°C και για 2h.*

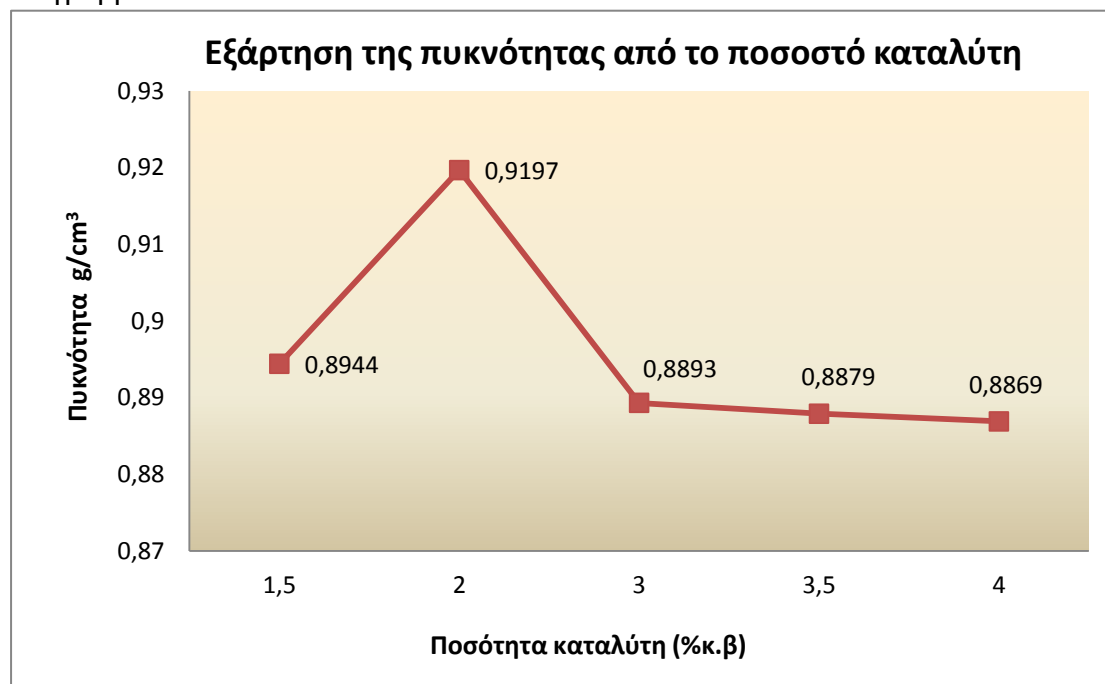
Παρατηρώντας τα διαγράμματα γίνεται αντιληπτό ότι, δεν υπάρχει απόλυτη ταύτιση των αποτελεσμάτων σε όλες τις φυσικοχημικές ιδιότητες. Στο διάγραμμα της πυκνότητας με την αύξηση της αναλογίας μεθανόλης/ελαίου παρατηρείται αύξηση της πυκνότητας, σταθεροποίηση της και τέλος μείωση της στην τιμή 15:1. Έτσι με βάση τις μετρήσεις της πυκνότητας η κατάλληλη αναλογία μεθανόλης/ελαίου είναι το 6:1. Στο διάγραμμα όμως του ιξώδους με την αναλογία μεθανόλη/έλαιου, παρατηρείται ότι ενώ πάλι το ιξώδες αυξάνεται με την αύξηση της αναλογίας μεθανόλη/ελαίου, στο 12:1 παρουσιάζει ελάχιστο. Για αυτό η βέλτιστη αναλογία των μετρήσεων του ιξώδους είναι το 12:1, το οποίο συμπίπτει και με το βέλτιστο στο διάγραμμα του ποσοστού μεθυλεστέρων. Επειδή λοιπόν πιο κρίσιμοι φυσικοχημικοί παράγοντες είναι το ιξώδες και το ποσοστό των μεθυλεστέρων από την πυκνότητα, για την παραγωγή βιοντήζελ, συμπεραίνεται ότι η καταλληλότερη αναλογία μεθανόλης/ελαίου είναι η 12:1.

#### 8.4.2 Ποσοστό Καταλύτη

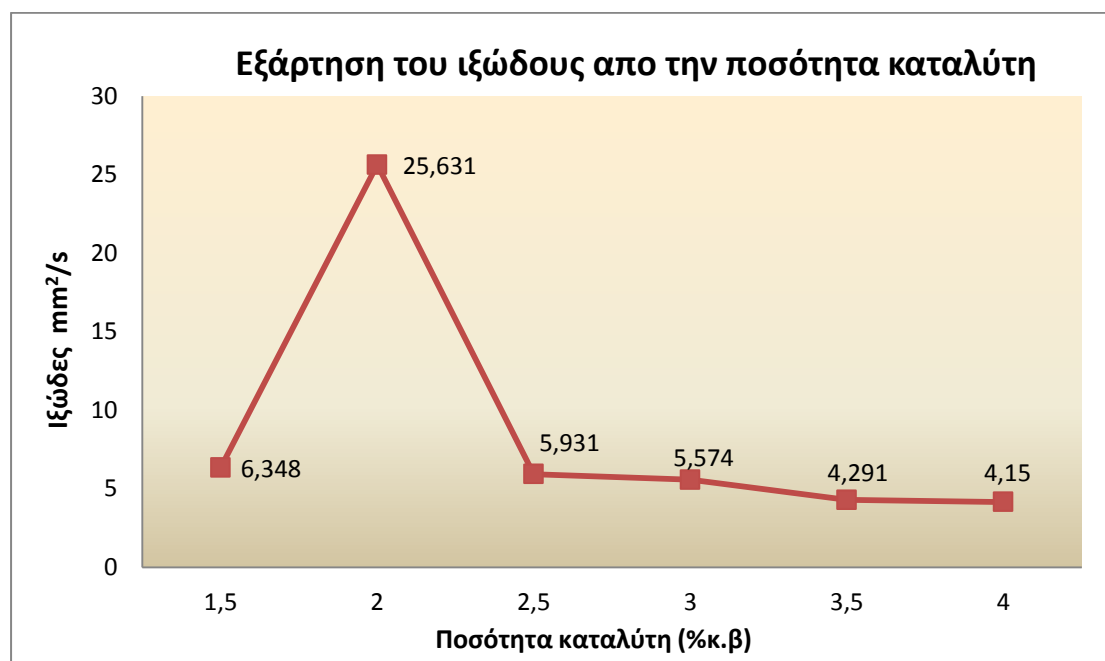
Ερευνήθηκε στη συνέχεια η επίδραση που έχει το ποσοστό καταλύτη πάνω στο ηλιέλαιο. Τα ποσοστά που ελέχθησαν ήταν σε ένα εύρος από 1,5 έως 4 %. Αυτά τα ποσοστά αναφέρονται στην επί της εκατό ποσότητα του λαδιού που χρησιμοποιήθηκε για τη μετεστεροποίηση. Οι υπόλοιπες συνθήκες διατηρούνται

σταθερές στις εξής τιμές: θερμοκρασία 60°C, αναλογία μεθανόλης/ελαίου στο 12:1 και χρόνος αντίδρασης 2 ώρες.

Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



*Διάγραμμα 8.4: Επιρροή ποσοστού καταλύτη στην πυκνότητα στις εξής συνθήκες αντίδρασης, αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1 σε θερμοκρασία 60° C και για 2h.*



*Διάγραμμα 8.5: Επιρροή ποσοστού καταλύτη στο κινηματικό ιξώδες στις εξής συνθήκες αντίδρασης αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1 σε θερμοκρασία 60° C και για 2h.*

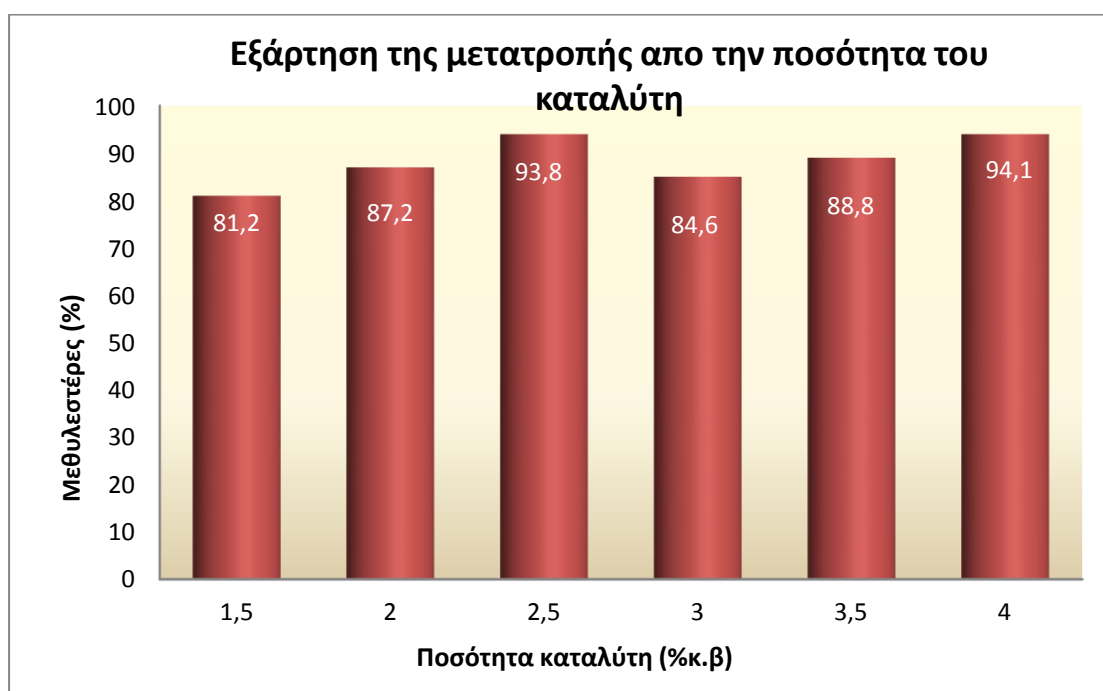
Συγκεντρωτικά το πώς επηρεάζονται οι τιμές του ιξώδους και της πυκνότητας από το ποσοστό του καταλύτη παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν.

*Πίνακας 8.4: Τιμές πυκνότητας μεθυλεστέρων σε διάφορα ποσοστά καταλύτη.*

ΠΟΣΟΣΤΟ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	ΤΙΜΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (g/cm <sup>3</sup> )
1,5	894,4
2	919,7
3	889,3
3,5	887,9
4	886,9

*Πίνακας 8.5: Τιμές ιξώδους μεθυλεστέρων σε διάφορα ποσοστά καταλύτη.*

ΠΟΣΟΣΤΟ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	ΤΙΜΗ ΙΞΩΔΟΥΣ (mm <sup>2</sup> /s)
1,5	6,348
2	25,631
2,5	5,931
3	5,574
3,5	4,291
4	4,15



*Διάγραμμα 8.6: Επιρροή του ποσοστού καταλύτη στην ποσότητα των μεθυλεστέρων που δημιουργούνται, σε συνθήκες αντίδρασης αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1 σε θερμοκρασία 60° C και για 2h.*

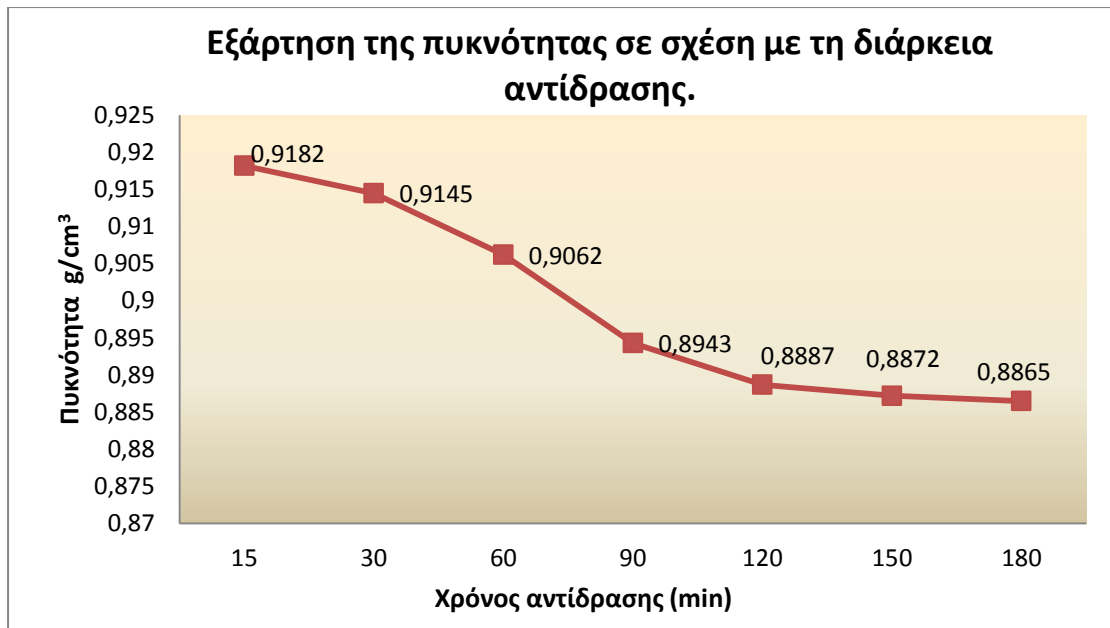
Θέτοντας τα αποτελέσματα των πειραμάτων υπό εξέταση συμπεραίνεται ότι το καλύτερο ποσοστό καταλύτη  $C_8H_5KO_4$  (30%) /  $CaO$  (20gr) είναι το 4% της ποσότητας του ηλιέλαιου από τις τιμές της πυκνότητας, του ποσοστού μεθυλεστέρων και το ιξώδες. Γενικά φαίνεται ότι οι τιμές της πυκνότητας και του ιξώδους ξεκινάνε στα χαμηλά ποσοστά καταλύτη να είναι υψηλές και όσο αυξάνεται το ποσοστό μειώνονται. Με εξαίρεση στο 2% όπου οι τιμές του προϊόντος για πυκνότητα και ιξώδες αντιστοιχούν περισσότερο με τις τιμές του ελαίου παρά του βιοντήζελ. Φαίνεται δηλαδή ότι υπήρξε αστοχία κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ή κατά την διάρκεια του εξευγενισμού. Εξετάζοντας το διάγραμμα της περιεκτικότητας των μεθυλεστέρων, τα ποσοστά είναι όλα κάτω από την ελάχιστη τιμή που ορίζεται από τα Ευρωπαϊκά Πρότυπα, το 96,5%, όμως φαίνεται ότι έχουν πραγματοποιηθεί όλες οι αντιδράσεις, σε όλα τα ποσοστά καταλύτη.

#### 8.4.3 Χρονική Διάρκεια Αντίδρασης

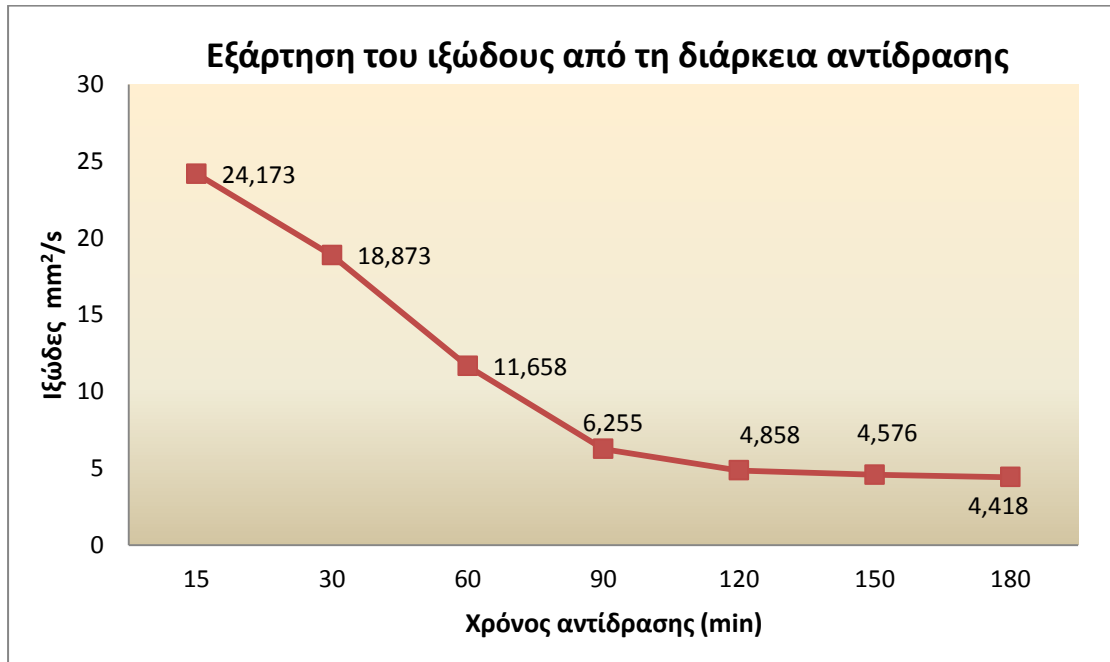
Η βέλτιστη χρονική διάρκεια αντίδρασης για την παραγωγή βιοντήζελ προσδιορίστηκε με την εκτέλεση αντιδράσεων με διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης. Από τα επτά στιγμιότυπα τα οποία φαίνονται παρακάτω στο διάγραμμα, γίνεται αντιληπτή η αλλαγή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του βιοντήζελ λόγω του χρόνου αντίδρασης. Οι υπόλοιπες συνθήκες διατηρούνται σταθερές στις εξής τιμές: θερμοκρασία  $60^{\circ}C$ , αναλογία μεθανόλης/ελαίου στο 12:1 και ποσοστό καταλύτη 4% του ελαίου.

Υπάρχουν κι κάποιες αλλαγές κατά την εκτέλεση αυτού του πειράματος, οι οποίες είναι οι ακόλουθες: a) χρησιμοποιείται περισσότερη ποσότητα ελαίου, και κατ' επέκταση μεγαλύτερες ποσότητες και μεθανόλης και καταλύτη, b) χρησιμοποιείται σφαιρική φιάλη με τρεις υποδοχείς, c) η διάρκεια του πειράματος είναι τρεις ώρες, όπου ανά τακτά χρονικά διαστήματα γίνεται δειγματοληψία από τη μία υποδοχή της φιάλης, ώστε όλες οι υπόλοιπες συνθήκες του πειράματος να είναι ακριβώς ίδιες και d) κάθε φορά που γίνεται η δειγματοληψία, αναπληρώνονται η μεθανόλη και ο καταλύτης που μπορεί να προσροφήθηκαν για να μην επηρεαστεί η συνέχεια του πειράματος.

Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



*Διάγραμμα 8.7: Επιρροή της πυκνότητας του βιοντήζελ από τη χρονική διάρκεια της αντίδρασης. Οι υπόλοιπες συνθήκες είναι ποσοστό καταλύτη 4%, αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1 και σε θερμοκρασία 60° C .*



*Διάγραμμα 8.8: Επιρροή του ιξώδους του βιοντήζελ από τη χρονική διάρκεια της αντίδρασης. Οι υπόλοιπες συνθήκες είναι ποσοστό καταλύτη 4%, αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1 και σε θερμοκρασία 60° C .*



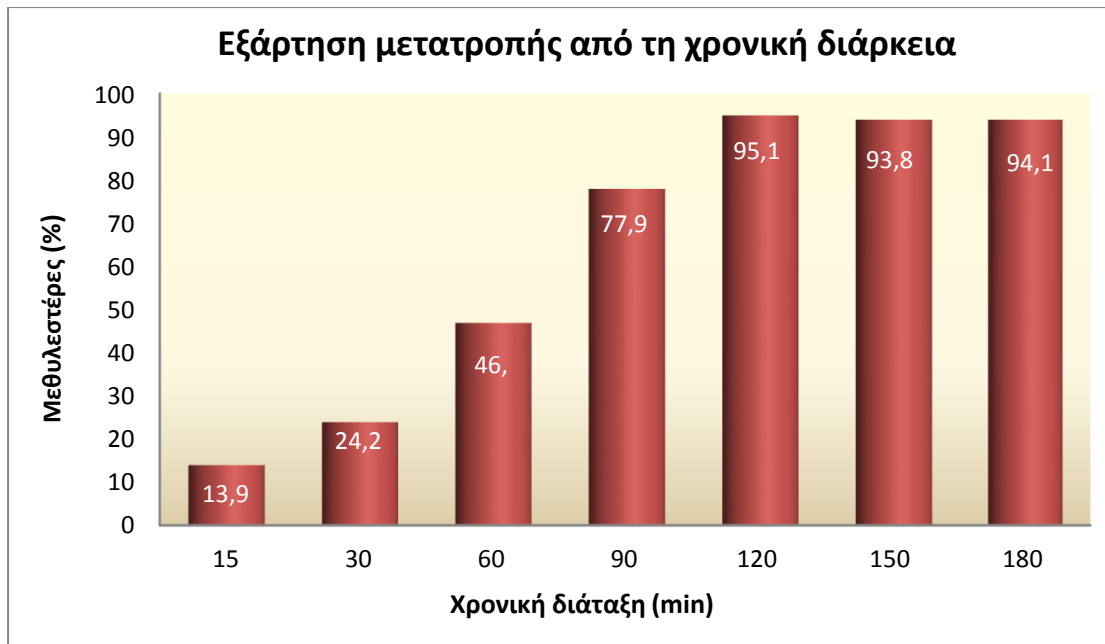
Συγκεντρωτικά, το πώς επηρεάζονται οι τιμές του ιξώδους και της πυκνότητας με τη χρονική διάρκεια της αντίδρασης παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν.

*Πίνακας 8.6: Τιμές πυκνότητας μεθυλεστέρων σε διάφορες χρονικές διάρκειες αντίδρασης.*

ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ	ΤΙΜΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (g/cm <sup>3</sup> )
15	918,2
30	914,5
60	906,2
90	894,3
120	888,7
150	887,2
180	886,5

*Πίνακας 8.7: Τιμές ιξώδους μεθυλεστέρων σε διάφορες χρονικές διάρκειες αντίδρασης.*

ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ	ΤΙΜΗ ΙΞΩΔΟΥΣ (mm <sup>2</sup> /s)
15	24,173
30	18,873
60	11,658
90	6,258
120	4,858
150	4,576
180	4,418



*Διάγραμμα 8.9: Επιρροή της ποσότητας μεθυλεστέρων στο βιοντίζελ από τη χρονική διάρκεια της αντίδρασης. Οι υπόλοιπες συνθήκες είναι ποσοστό καταλύτη 4%, αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1 και σε θερμοκρασία 60° C .*

Εξετάζοντας τα διαγράμματα διαφαίνεται ότι, καθώς αυξάνεται ο χρόνος αντίδρασης τόσο ελαττώνονται και το ιξώδες και η πυκνότητα. Στις τρεις ώρες αντίδρασης έχουν τις καλύτερες τιμές. Ωστόσο το ποσοστό μεθυλεστέρων αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου αλλά στις δύο ώρες αντίδρασης το ποσοστό μεθυλεστέρων προσεγγίζει το 95,1%, το οποίο δεν είναι εντός των ορίων του EN14214. Στα επόμενα χρονικά στιγμιότυπα έχει μία ελάχιστη πτώση και σταθεροποιείται εκεί η τιμή. Οπότε σαν κατάλληλη χρονική διάρκεια για την ολοκλήρωση της αντίδρασης θεωρούνται οι 2 ώρες.

### 8.5 Ιδιότητες FAME

Το είδος του μεθυλεστέρα που παρήχθει με τον καταλύτη  $C_8H_5KO_4$  (30%) / CaO (20gr) εξετάστηκε ως προς όλες τις φυσικοχημικές ιδιότητες, για να ελεγχθεί εάν όλες οι ποιοτικές παράμετροι είναι όντως εντός των Ευρωπαϊκών προϋποθέσεων (EN 14214). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 8.7: Φυσικοχημικές ιδιότητες του FAME

Ιδιότητες	Αποτέλεσμα	Μονάδα	Μέθοδος
Περιεκτικότητα FAME	95,1	%(m/m)	EN 14103
Πυκνότητα στους 15°C	888,7	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 3675/ 12185
Ιξώδες στους 40 °C	4,858	mm <sup>2</sup> /s	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	130	°C	EN ISO 2719/ 3679
Περιεκτικότητα Θείου	3,7	%(m/m)	EN ISO 20846/20884
Υπόλειμμα Άνθρακα	0,02	-	EN ISO 10370
Τέφρα	0,009	mg/kg	ISO 3987
Περιεκτικότητα σε Νερό	372,4	mg/kg	EN ISO 12937
Σημείο Θόλωσης	2	°C	
Σημείο Ροής	-4	°C	
CFPP	-5	°C	EN 116
Θερμογόνος Δύναμη	9407,7(cal/g)	MJ/kg	EN ISO 2160
Οξειδωτική σταθερότητα 110°C	2,22	Hours	prEN 15751/EN 14112
Αριθμός Οξύτητας	0,15	mg KOH/g	EN 14104
Μεθυλεστέρες Λινολενικού οξέως	0,22	%(m/m)	EN 14103
Μονογλυκερίδια	0,48	%(m/m)	EN 14105
Διγλυκερίδια	0,15	%(m/m)	EN 14105
Τριγλυκερίδια	0,09	%(m/m)	EN 14105
Ελεύθερη Γλυκερόλη	0,02	%(m/m)	EN 14105/14106
Ολική Γλυκερόλη	0,15	%(m/m)	EN 14105
Ομάδα I Μετάλλων (Na+K)	<5	mg/kg	EN 14108/14109/14538
Ομάδα II Μετάλλων (Ca+Mg)	2,874	mg/kg	EN 14538
Περιεκτικότητα Φωσφόρου	3,76	mg/kg	EN 14107

Παρατηρήθηκε ότι οι μεθυλεστέρες που παρήχθησαν ικανοποιούν τους ευρωπαϊκούς κανόνες του ιξώδους, ενώ η τιμή της πυκνότητας είναι ανάμεσα στα 860-900 kg/m<sup>3</sup>. Το σημείο ανάφλεξης είναι και αυτό εντός, άρα πραγματοποιήθηκε σωστά η διαδικασία απομάκρυνσης της μεθανόλης από το βιοντήζελ. Η ανώτατη θερμογόνος δύναμη είναι 9407,7 (cal/g), η οποία ενώ δεν περιλαμβάνεται στις προδιαγραφές, είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί η τιμή της για να προσδιοριστεί η διαφορά της από τη θερμογόνος δύναμη του ντήζελ, η οποία είναι 46 MJ/Kg. Η περιεκτικότητα σε θείο είναι 3,7%(m/m). Ακόμα οι μεθυλεστέρες που παρήχθησαν ικανοποιούν τους όρους που το EN 14214 έχει θεσπίσει για την περιεκτικότητα σε νερό, καθώς είναι κάτω από 500 mg/kg. Όσον αφορά τον αριθμό οξύτητας το αποτέλεσμα εκπλήρωσε τους όρους των ευρωπαϊκών προδιαγραφών των οποίων το όριο είναι 0,5 mg KOH/g. Επίσης τα υπολείμματα άνθρακα είναι σε συμφωνία με τα μέγιστα όρια του EN 14214 (μέγιστο 0,30% m/m). Σε αυτή τη μελέτη το παραγόμενο βιοντήζελ δεν φτάνει το πρότυπο της οξειδωτικής σταθερότητας που είναι το

λιγότερο 6 ώρες. Στο EN 14214 η τιμή του CFPP δεν είναι συγκεκριμένη γιατί σε κάθε χώρα αλλάζει. Στις μεσογειακές χώρες τα απαιτούμενα όρια για ο CFPP για το ντήζελ κίνησης διακρίνονται σε χειμερινά και θερινά. Το χειμερινό όριο θεσπίζεται ως ελάχιστο οι  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  και το θερινό αντίστοιχο είναι οι  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Οι  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  που βρέθηκε μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως θερινό καύσιμο. Μια λύση για να είναι εύχρηστο και κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών είναι η προσθήκη ειδικών αντιπαγωτικών CFPP. Τέλος οι τιμές του σημείου θόλωσης και ροής είναι  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$  αντίστοιχα, τη στιγμή που για το ντήζελ κίνησης θα πρέπει να είναι  $-2$  και  $-16$  αντίστοιχα. Όπως λοιπόν γίνεται αντιληπτό αυτές οι δύο παράμετροι ακολουθούν παράλληλη εξέλιξη το CFPP.

Τα μονογλυκερίδια, τα διγλυκερίδια και τα τριγλυκερίδια αναφέρονται ως δεσμευμένη γλυκερόλη. Περιέχονται στην πρώτη ύλη, στο έλαιο και μπορεί να παραμένουν στο τελικό προϊόν σε μικρές ποσότητες. Μια μεγάλη ποσότητα αλκοόλης στο στάδιο της μετεστεροποίησης της αντίδρασης θα ενίσχυε την πιθανότητα ότι όλα τα τριγλυκερίδια (κύρια συστατικά των φυτικών ελαίων) θα αντιδρούσαν. Μια υψηλότερη περιεκτικότητα γλυκεριδίων στους εστέρες, ειδικά τριγλυκεριδίων, μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό εναποθέσεων στα ακροφύσια και στις βαλβίδες. Η ανάλυση σε αέρια χρωματογραφία του παραγόμενου μεθυλεστέρα δείχνει ότι τα τριγλυκερίδια αντέδρασαν ικανοποιητικά σε μόνο- και διγλυκερίδια. Οι τιμές τους συμφωνούν με τις αναμενόμενες που ορίζονται από το EN 14214. Αναφορικά με την ελεύθερη και ολική γλυκερόλη η τιμή του μεθυλεστέρα είναι κάτω από τα αναμενόμενα όρια.

## Κεφάλαιο 9: BaO 30% / CaO (20g)

### 9.1 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του καταλύτη είναι το οξείδιο του βαρίου BaO και το οξείδιο του ασβεστίου CaO. Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης και για τις μετρήσεις που ακολούθησαν τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι η μεθανόλη, το έλαιο που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη, ο παραχθέν καταλύτης και αναλυτικά αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις.

Το έλαιο που επιλέχθηκε για πρώτη ύλη ήταν το ηλιέλαιο (sunflower). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ελαίου που μετρήθηκαν είναι οι εξής:

*Πίνακας 9.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες του ηλιέλαιου.*

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ	ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ
Κινηματικό Ιξώδες	33,269	mm <sup>2</sup> /s
Πυκνότητα	922,5	kg/m <sup>3</sup>
Σημείο Ανάφλεξης	272	°C
Αριθμός Ιωδίου	132	%(m/m)
Περιεκτικότητα Νερού	522,6	ppm
Περιεκτικότητα Θείου	2,1	%(m/m)
Σημείο Ροής	-14	°C
Αριθμός Οξύτητας	0,111	mg KOH/g
Τιμή Σαπωνοποίησης	192,1	mg KOH/g
Υπόλειμμα Άνθρακα	0,03	%(m/m)
Μέσος Μοριακός Αριθμός	876	g/mol

### 9.2 Παρασκευή Καταλύτη

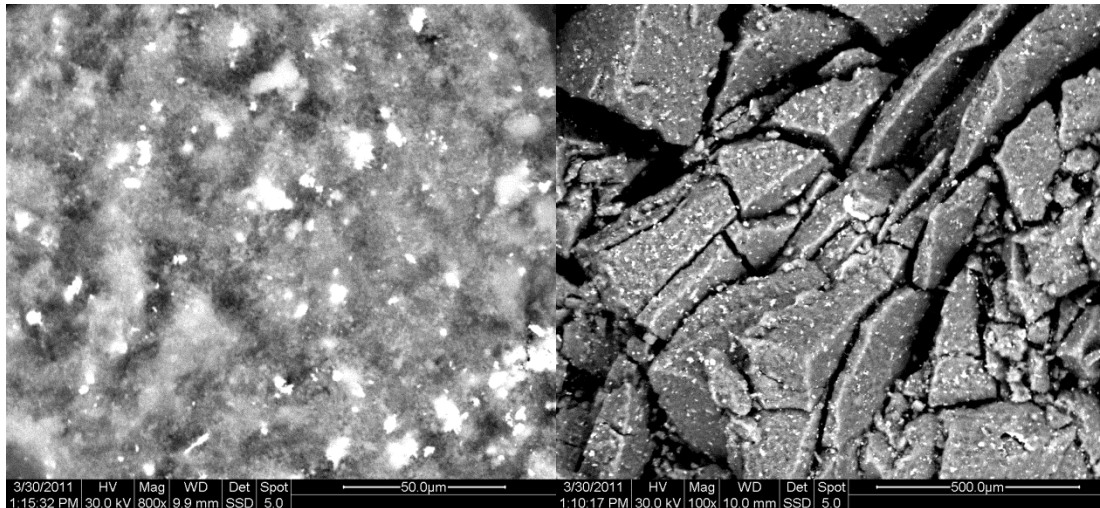
Το CaO, το οποίο χρησιμοποιείται ως φορέας, τοποθετείται σε φούρνο σε θερμοκρασία 600 °C για πύρωση για 2h για την απομάκρυνση της απορροφημένης υγρασίας στην επιφάνεια του. Ακολουθεί η παρασκευή υδατικού διαλύματος του ενισχυτή BaO, κάτι που πρέπει να γίνει με μεγάλη προσοχή γιατί πρόκειται για εξώθερμη αντίδραση και γι αυτό είναι απαγορευτική η επιβολή θερμοκρασίας.. Όταν το διάλυμα γίνει ομογενές προστίθεται ο φορέας CaO σταδιακά και με ταυτόχρονη ανάδευση. Αυτό γίνεται για να αποφευχθεί η δημιουργία σαπώνων, οι οποίοι σχηματίζονται από την άμεση επαφή του CaO με το νερό και είναι ανεπιθύμητοι στην αντίδραση αλλά και στο προϊόν. Ο εμποτισμός ολοκληρώνεται σε 24 h και με την

επιβολή θερμοκρασίας 50 °C, για να είναι σίγουρο ότι η διάχυση και διασπορά του BaO στην επιφάνεια του CaO θα είναι πλήρης. Το ποσοστό ενίσχυσης υπολογίστηκε με βάση τα ποσά των πρώτων υλών. Συγκεκριμένα ορίζεται η ποσότητα του φορέα CaO να είναι 20 g και η ποσότητα του ενισχυτή BaO να είναι το 30% της ποσότητας του φορέα. Η ποσότητα του νερού, τέλος, που πρέπει να χρησιμοποιηθεί θα είναι το εικοσαπλάσιο της συνολικής μάζας για να πραγματοποιηθεί πλήρης μετατροπή στον καταλύτη. Το επεξεργασμένο δείγμα τοποθετείται για ξήρανση σε φούρνο στους 110 °C για 4 h. Τέλος το αποξηραμένο δείγμα τοποθετείται σε φούρνο στους 700-750 °C για 24 h. για έψηση. Η φύλαξη του καταλύτη γίνεται σε ξηραντήρα για να αποφευχθεί η προσκόλληση στην επιφάνεια του, νερού από την ατμόσφαιρα.

Η θερμοκρασία έψησης ορίστηκε στους 700-750 °C από ένα εύρος θερμοκρασιών αυτής της διαδικασίας 400°C έως 1000°C. Ο λόγος είναι γιατί με τη διαδικασία της έψησης ο σκοπός είναι να απομακρυνθούν οι ποσότητες CO<sub>2</sub> που βρίσκονται εγκλωβισμένες μέσα στους πόρους του καταλύτη, ώστε τα ενεργά του κέντρα να είναι ελεύθερα για την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Γενικά λοιπόν όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία της έψησης τόσο μεγαλύτερο ποσό CO<sub>2</sub> απελευθερώνεται και κατά συνέπεια τόσο μεγαλύτερη είναι η απόδοση της αντίδρασης. Ωστόσο πρέπει να επισημανθεί ότι σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες φαίνεται να απενεργοποιείται ο καταλύτης και η απόδοση της αντίδρασης μηδενίζεται. Αυτό πιθανώς οφείλεται σε φαινόμενα πυροσυσσωμάτωσης τα οποία καταστρέφουν τα ενεργά κέντρα του καταλύτη καθιστώντας τον ανενεργό.

### 9.2.1 Χαρακτηρισμός Καταλύτη

Το SEM (scanning electron microscopy) χρησιμοποιείται για την εξέταση της τοπολογίας, της επιφάνειας του καταλύτη. Στη φωτογραφία φαίνεται ότι η επιφάνεια περιλαμβάνει έναν μεγάλο αριθμό συσσωματιδίων του καταλύτη. Πολλά σωματίδια συναθροίζονται και δημιουργούν συσσωματώματα. Εντός των σωματιδίων δημιουργούνται ελάχιστοι και μικρής έκτασης πόροι γιατί οι κρύσταλλοι του καταλύτη είναι στερεοί, με μεγάλη επιφάνεια. Η μεγέθυνση που χρησιμοποιήθηκε στην πρώτη φωτογραφία είναι × 800 και στη δεύτερη ×100. Η απόσταση από τον ανιχνευτή είναι 9,9mm στην πρώτη και 10 mm στη δεύτερη και ο ανιχνευτής είναι SSD, δηλαδή με οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Τέλος, η έκταση της επιφάνειας που ελέγχεται είναι στην πρώτη εικόνα 50μm και στη δεύτερη 500μm.

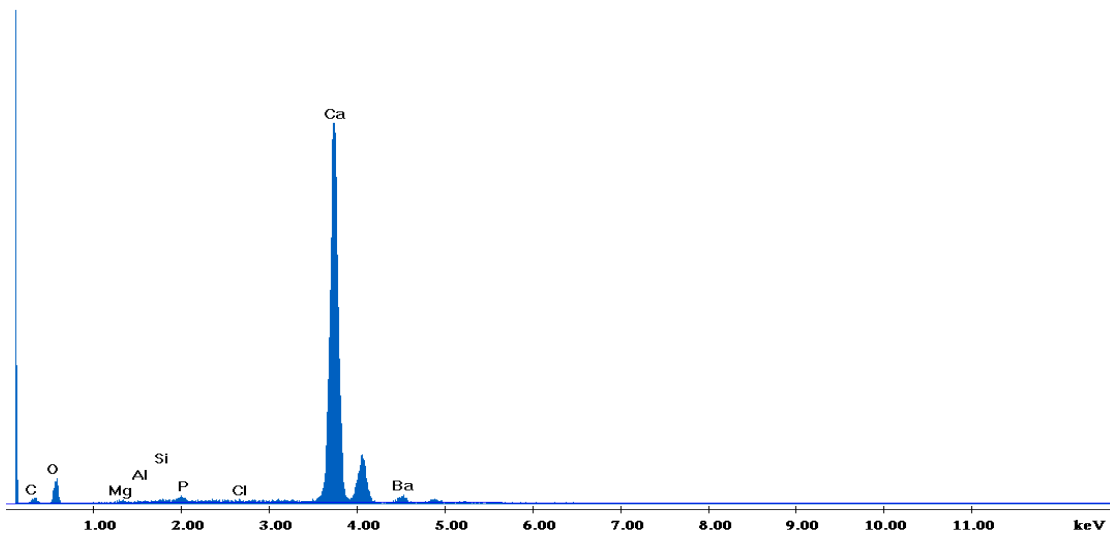


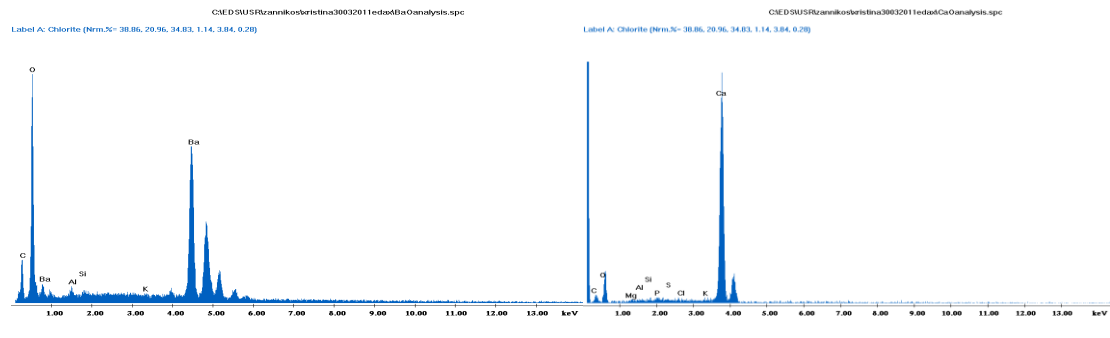
*Εικόνα 9.1: Εικόνες για το BaO/ CaO από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης*

Πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση του καταλύτη, που φαίνεται στο κάτω διάγραμμα. Φαίνεται καθαρά η έντονη κορυφή του ασβεστίου του φορέα και οι κορυφές του βαρίου και του οξυγόνου, οι οποίες όμως είναι αρκετά χαμηλότερες. Πρέπει να αναφερθεί ότι, εμφανίζονται και άλλες κορυφές οι οποίες όμως είναι οφείλονται σε προσμίξεις που περιείχε το CaO και το BaO.

C:\EDS\USR\zannikos\kristina30032011\edax\katalitiCaO-BaO\_800x\_map1.spc

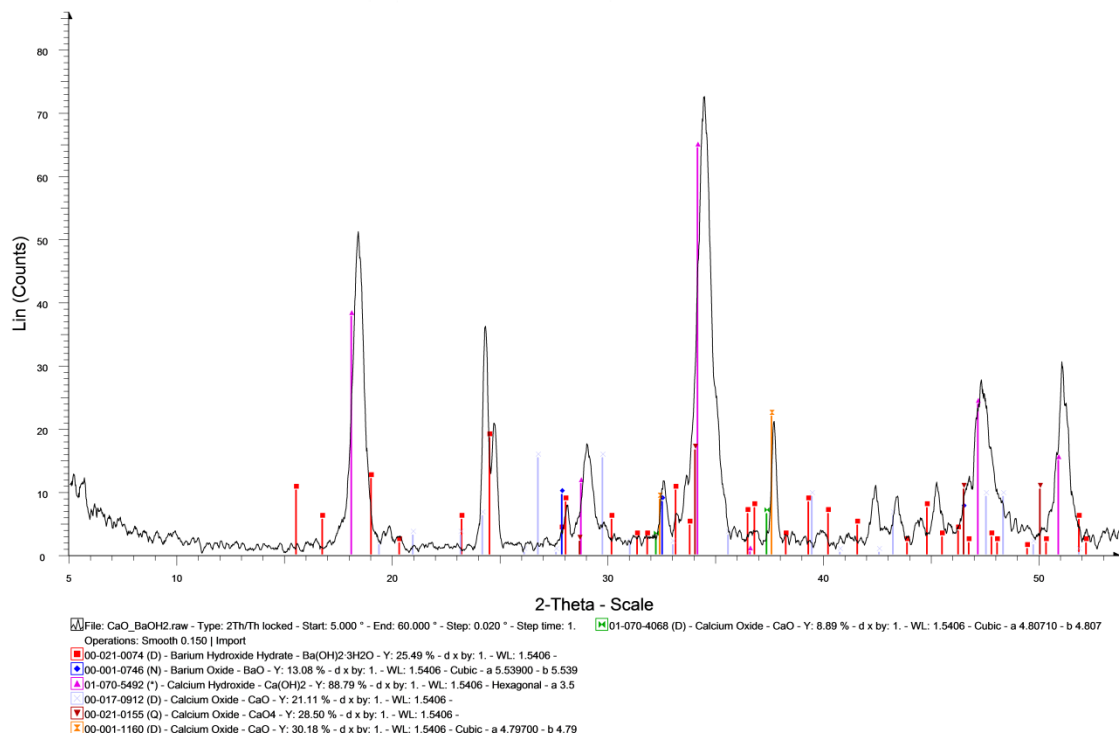
Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)





**Εικόνα 9.2:** Στοιχειακή Ανάλυση Καταλύτη BaO/CaO- BaO- CaO

Αναλύθηκε ο καταλύτης, CaO που έχει εμποτιστεί με BaO, με περίθλαση ακτίνων X και συγκρίθηκε με μορφές της βάσης δεδομένων του XRD για να ταυτοποιηθεί (σχήμα ). Οι έντονες κορυφώσεις στο  $2\theta \sim 37,72^\circ$  αντιστοιχεί στο οξειδίου του ασβεστίου, ενώ οι κορυφές στο  $2\theta \sim 18,06^\circ, 28,84^\circ, 34,19^\circ, 47,12^\circ$  και  $50,89^\circ$  αντιστοιχούν στο υδροξειδίου του ασβεστίου, και τέλος η κορυφή στο  $2\theta \sim 24,54^\circ$  αντιστοιχεί στο ένυδρου υδροξειδίου του βαρίου. Το βήμα σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε είναι: εύρος:  $5-60^\circ 2\theta$  με βήμα  $0,002^\circ$  , χρόνος ανάμεσα στις μετρήσεις: 1sec και έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



**Εικόνα 9.3:** Φάσμα XRD του Καταλύτη BaO/ CaO.



Στην εικόνα φαίνεται το φάσμα που προέκυψε από ανάλυση XRD. Στο σχήμα οι μπλε κορυφές είναι του οξειδίου του βαρίου  $BaO$  (Y:13,08%, κυβικό με a 5.53900-b 5.539), οι κόκκινες είναι ένυδρου υδροξειδίου του βαρίου  $(Ba(OH)_2 \cdot 3H_2O)$  (Y:25,49%, εξαγωνικό a 3.58200-b 3.58200-c 4.90400-alpha 90.000-beta 90.000-gamma 120.000) και οι πράσινες κορυφές είναι οξείδιο του ασβεστίου  $(CaO)$  (Y: 8,89%, κυβικό a 4.80710-b 4.807), οι μοβ κορυφές είναι το υδροξείδιο του ασβεστίου  $(Ca(OH)_2)$  (Y: 88,79%, εξαγωνικό a 3.5), οι γκρι κορυφές είναι το οξείδιο του ασβεστίου  $(CaO)$  (Y: 21,11%), οι καφέ κορυφές είναι το οξείδιο του ασβεστίου  $(CaO_4)$  (Y:28,5%) και οι πορτοκαλί κορυφές είναι το οξείδιο του ασβεστίου  $(CaO)$  (Y:30,18%, κυβικό a 4.79700- b 4.79

### 9.3 Μετεστεροποίηση

Οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης λαμβάνουν χώρα σε σφαιρική ή κωνική φιάλη των 500 ml η οποία με κατάλληλη συνδεσμολογία ενώνεται με ψυκτήρα, ο οποίος συνδέεται με βρύση και τον διοχετεύει με κρύο νερό για την υγροποίηση των ατμών της μεθανόλης οι οποίοι λόγω σημείου ζέσεως εξατμίζονται. Η φιάλη τοποθετείται σε συσκευή θέρμανσης και ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα. Σε κάποιες ειδικές περιπτώσεις πειραμάτων θα χρειαστεί η σφαιρική φιάλη να έχει τρεις υποδοχείς για τον εφοδιασμό της με θερμομέτρο εκτός του ψυκτήρα και για την δειγματοληψία από την τρίτη υποδοχή ανά τακτά χρονικά διαστήματα.

Η φιάλη προθερμαίνεται για τη μείωση πιθανότητας υγρασίας στους 80 °C και προστίθεται 30g ηλιέλαιο. Όταν η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί προστίθεται η μεθανόλη και ο καταλύτης, η ποσότητα του καθενός εξαρτάται από το κάθε πείραμα. Η στιγμή που αρχίζει η αντίδραση γίνεται αντιληπτή από την υγροποίηση της μεθανόλης και θεωρείται στιγμή μηδέν. Η διάρκεια αντίδρασης κυμαίνεται γύρω στις 2-2,5 h. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, στην σφαιρική φιάλη υπάρχουν το παραγόμενο βιοντήζελ, η περίσσεια μεθανόλης, η γλυκερίνη και ο καταλύτης. Η απομάκρυνση της γλυκερίνης και του καταλύτη γίνεται με τη διαδικασία της φυγοκέντρισης, κατά την οποία γίνεται ο διαχωρισμός των υλικών αυτών σε στιβάδες. Η πάνω στιβάδα είναι η περίσσεια της μεθανόλης, η επόμενη στιβάδα είναι το παραγόμενο βιοντήζελ, η επόμενη είναι η γλυκερίνη και η τελευταία είναι ο καταλύτης. Γίνεται η παραλαβή του βιοντήζελ και αναγκαστικά της περίσσειας μεθανόλης για να ακολουθήσει η απομάκρυνσή της. Η διεργασία αυτή γίνεται με απόσταξη υπό κενό. Το σημείο ζέσεως της μεθανόλης είναι 64,7 °C σε ατμοσφαιρική πίεση. Η διάταξη κενού λοιπόν αναγκάζει την μεθανόλη να εξατμιστεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία, η οποία συλλέγεται σε διαφορετικό δοχείο αφού πρώτα ψυχθεί. Η διαδικασία ολοκληρώνεται και γίνεται η παραλαβή του βιοντήζελ μετά από μια ακόμα φυγοκέντρωση, ο σκοπός της οποίας είναι η εξάλειψη κάθε πιθανότητας ύπαρξης γλυκερίνης και καταλύτη στο τελικό προϊόν.

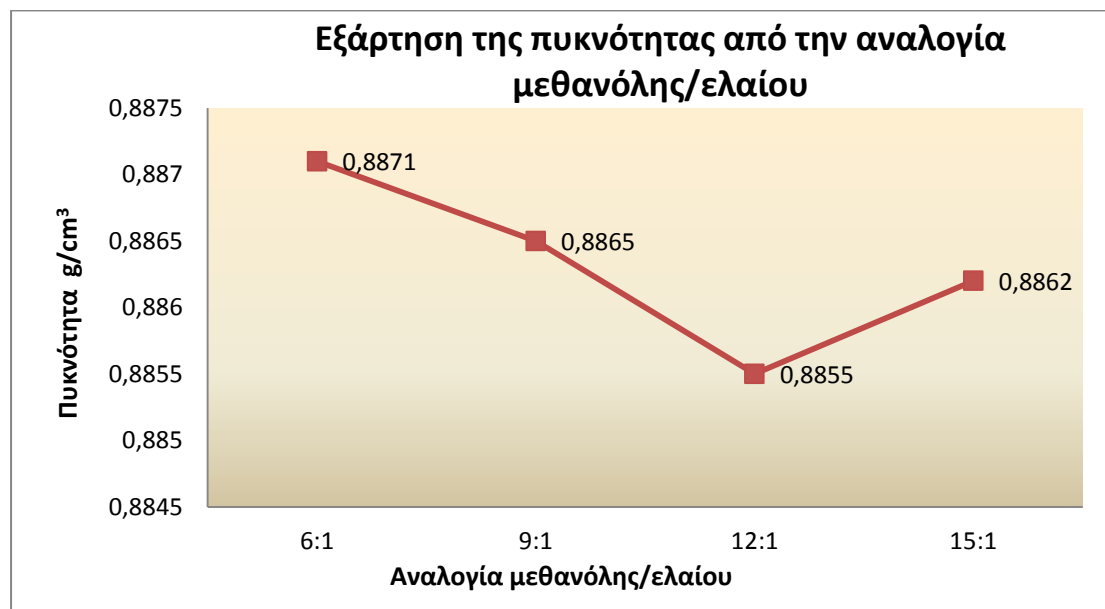
## 9.4 Επιρροή της αλλαγής των παραμέτρων απόδοσης ποιότητας του βιοντήζελ

Ανάμεσα στους διάφορους παράγοντες που επηρεάζουν περισσότερο τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του βιοντήζελ είναι η ποσότητα της μεθανόλης ως προς το έλαιο, τα ποσοστά καταλύτη και τέλος η διάρκεια αντίδρασης.

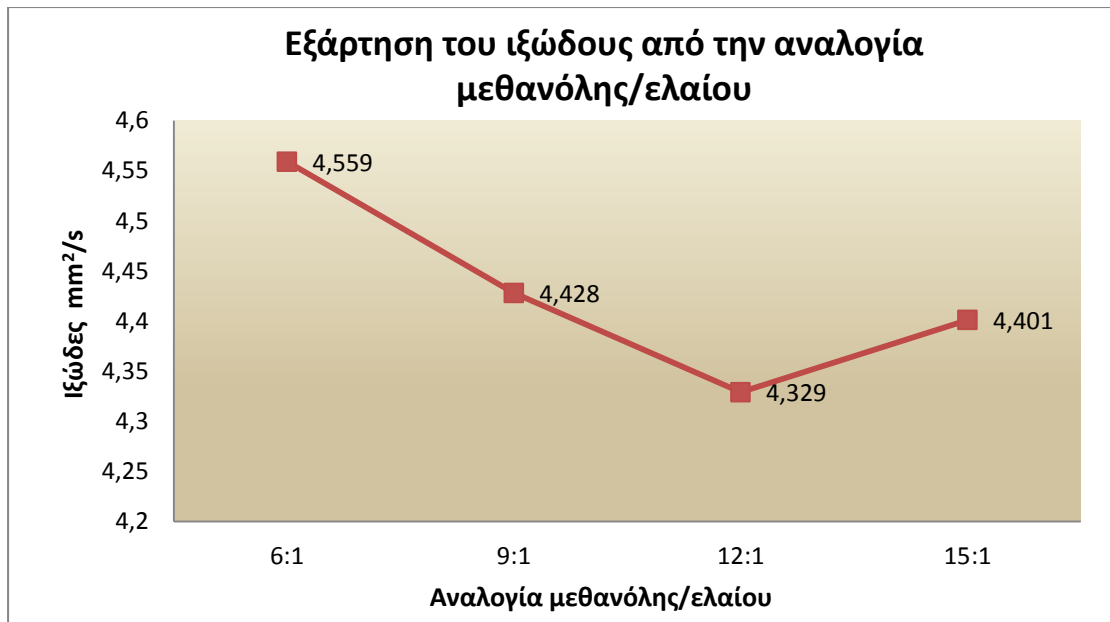
### 9.4.1 Αναλογία μεθανόλης/ελαίου

Βάσει στοιχειομετρίας η μετεστεροποίηση, αντίδραση παραγωγής βιοντήζελ με την χρήση μεθανόλης, ενός ελαίου φυτικής προέλευσης απαιτεί τρία γραμμομόρια μεθανόλης για κάθε ένα γραμμομόριο ελαίου. Στην πραγματικότητα όμως τα γραμμομόρια μεθανόλης που απαιτούνται είναι περισσότερα για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση και το προϊόν να έχει το απαιτούμενο ποσοστό μεθυλεστέρων. Για να καθοριστεί η επιρροή της αναλογίας μεθανόλης/ελαίου στο ηλιέλαιο δοκιμάζονται διάφορες αναλογίες και συγκεκριμένα, 6:1, 9:1, 12:1 και 15:1. Οι υπόλοιπες παράμετροι διατηρούνται σταθερές και συγκεκριμένα 3% ΒαΟ 30% / CaO 20g, δύο ώρες χρόνος αντίδρασης και 60 °C θερμοκρασία αντίδρασης.

Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



*Διάγραμμα 9.1: Αντιστοιχία διαφορετικών αναλογιών μεθανόλης/ελαίου με την πυκνότητα. (επίδραση 3% καταλύτη, σε 60 °C, για 2h)*



*Διάγραμμα 9.2: Αντιστοιχία διαφορετικών αναλογιών μεθανόλης/ελαίου με το ιξώδες. (επίδραση 3% καταλύτη, σε 60 °C, για 2h)*

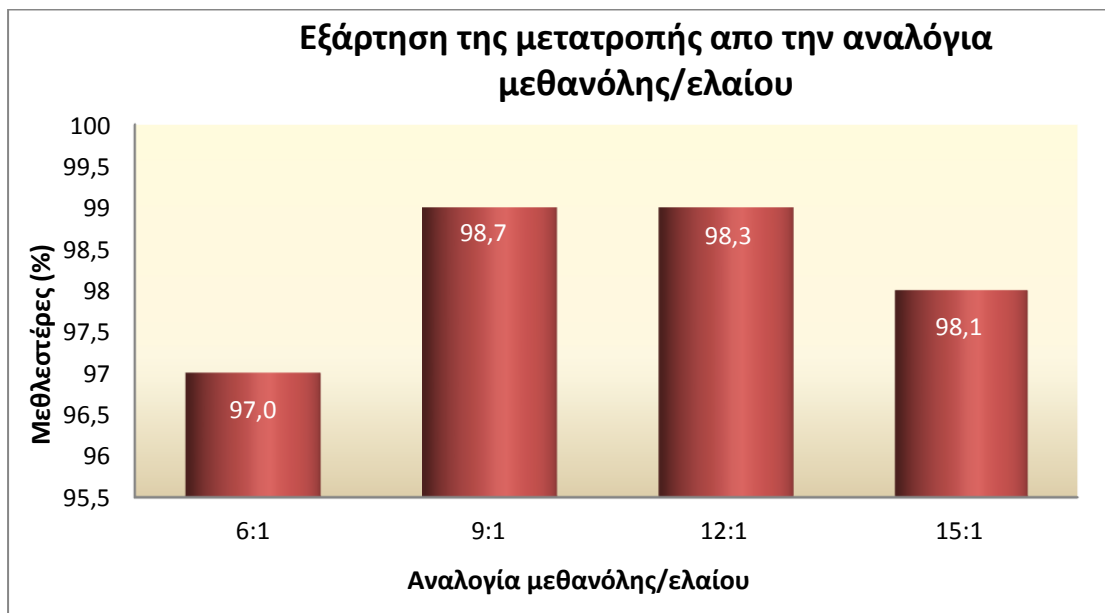
Συγκεντρωτικά το πώς επηρεάζονται οι τιμές του ιξώδους και της πυκνότητας από την αναλογία μεθανόλης/ελαίου παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν.

*Πίνακας 9.2: Τιμές πυκνότητας μεθυλεστέρων σε διάφορες αναλογίες μεθανόλης/ελαίου.*

ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ/ΕΛΑΙΟΥ	ΤΙΜΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (g/cm <sup>3</sup> )
6:1	887,1
9:1	886,5
12:1	885,5
15:1	886,2

*Πίνακας 9.3: Τιμές ιξώδους μεθυλεστέρων σε διάφορες αναλογίες μεθανόλης/ελαίου.*

ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ/ΕΛΑΙΟΥ	ΤΙΜΗ ΙΞΩΔΟΥΣ (mm <sup>2</sup> /s)
6:1	4,559
9:1	4,428
12:1	4,329
15:1	4,401

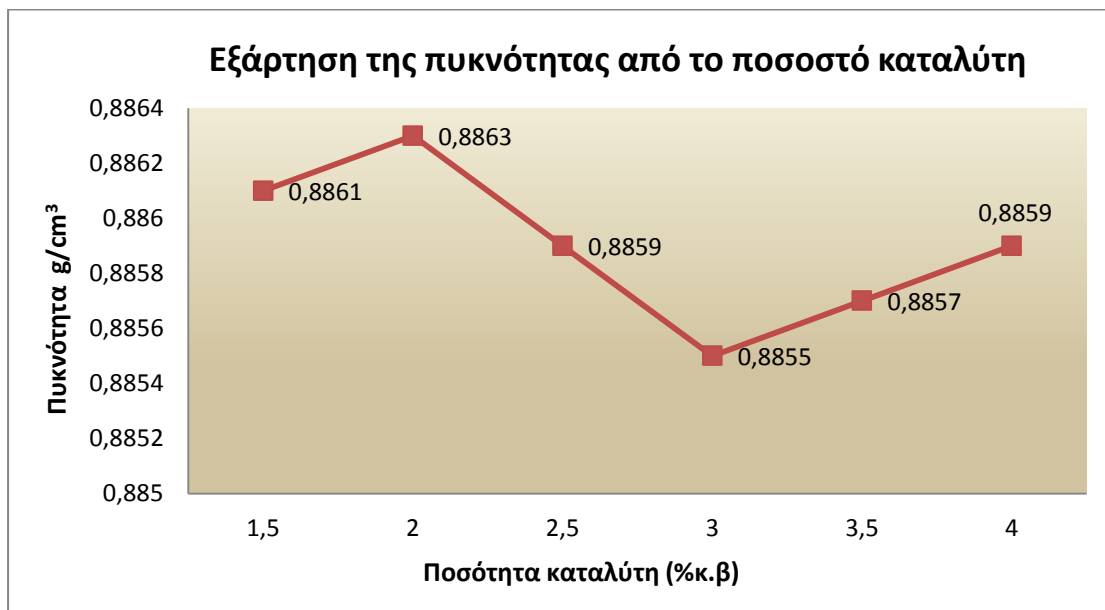


*Διάγραμμα 9.3: Αντιστοιχία διαφορετικών αναλογιών μεθανόλης/ελαίου με το ποσοστό μεθυλεστέρων που υπάρχουν στο δείγμα. (3% καταλύτη, σε 60 °C, για 2h)*

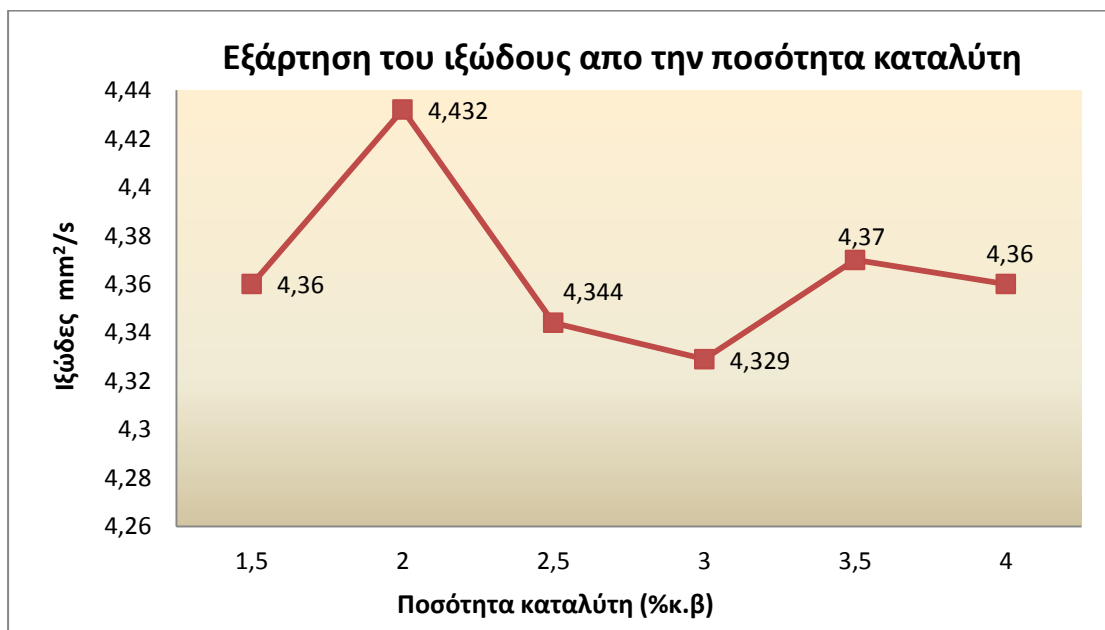
Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα πυκνότητας και ιξώδους με την αύξηση της αναλογίας μεθανόλης/ελαίου, μειώνονται οι τιμές των ιδιοτήτων αυτών μέχρι το 12:1 όπου παρουσιάζεται το τοπικό ελάχιστο και τις βέλτιστες τιμές. Στην αναλογία 15:1 παρουσιάζεται αύξηση πάλι της πυκνότητας και του ιξώδους. Όσο για τις τιμές της ποσότητας μεθυλεστέρων φαίνεται ότι, σε όλες τις εξετασμένες αναλογίες είναι εντός ορίων προδιαγραφών, αλλά η καλύτερη τιμή επετεύχθη στις αναλογίες 9:1 και 12:1. Λόγω και των άλλων δύο ιδιοτήτων, επιλέγεται η αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1.

#### 9.4.2. Ποσοστό Καταλύτη

Ερευνήθηκε στη συνέχεια η επίδραση που το ποσοστό καταλύτη έχει πάνω στο ηλιέλαιο. Τα ποσοστά που ελέχθησαν ήταν σε ένα εύρος 1,5 έως 4 %. Αυτά τα ποσοστά αναφέρονται στην επί της εκατό ποσότητα του λαδιού που χρησιμοποιήθηκε για τη μετεστεροποίηση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα. Οι υπόλοιπες συνθήκες διατηρούνται σταθερές στις εξής τιμές: θερμοκρασία 60°C, αναλογία μεθανόλης/ελαίου στο 12:1 και χρόνος αντίδρασης 2 ώρες.



*Διάγραμμα 9.4: Επιρροή ποσοστού καταλύτη στην πυκνότητα στις εξής συνθήκες αντίδρασης, αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1 σε θερμοκρασία 60°C, για 2h.*



*Διάγραμμα 9.5: Επιρροή ποσοστού καταλύτη στο κινηματικό ιώδες στις εξής συνθήκες αντίδρασης αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1, σε θερμοκρασία 60°C, για 2h.*

Συγκεντρωτικά το πώς επηρεάζονται οι τιμές του ιξώδους και της πυκνότητας από το ποσοστό του καταλύτη παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν.

Πίνακας 9.4: Τιμές πυκνότητας μεθυλεστέρων σε διάφορα ποσοστά καταλύτη.

ΠΟΣΟΣΤΟ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	ΤΙΜΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (g/cm <sup>3</sup> )
1,5	886,1
2	886,3
2,5	885,9
3	885,5
3,5	885,7
4	885,9

Πίνακας 9.5: Τιμές ιξώδους μεθυλεστέρων σε διάφορα ποσοστά καταλύτη.

ΠΟΣΟΣΤΟ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	ΤΙΜΗ ΙΞΩΔΟΥΣ (mm <sup>2</sup> /s)
1,5	4,36
2	4,432
2,5	4,344
3	4,329
3,5	4,37
4	4,36



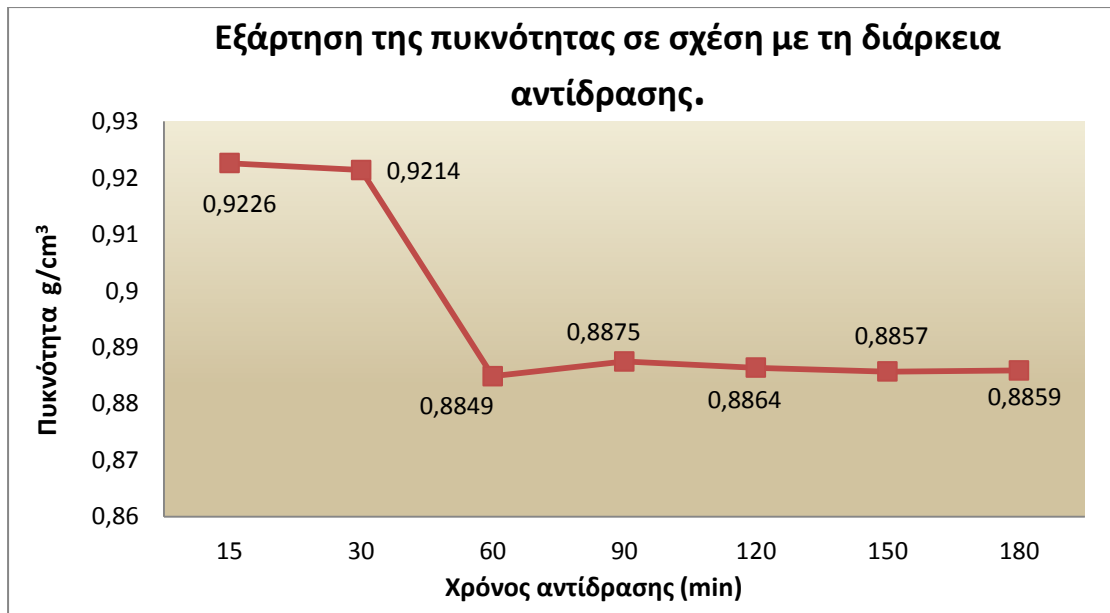
Διάγραμμα 9.6: Επιρροή του ποσοστού καταλύτη στην ποσότητα των μεθυλεστέρων που δημιουργούνται, σε συνθήκες αντίδρασης αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1, σε θερμοκρασία 60°C, για 2h.

Παρατηρώντας τα διαγράμματα καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα. Αρχικά η πορεία των διαγραμμάτων της πυκνότητας και του ιξώδους έχει καθοδική πορεία μέχρι μία ελάχιστη τιμή που εμφανίζεται στο 3% της ποσότητας του καταλύτη και μετά ακολουθεί ανοδική πορεία πάλι. Παρατηρείται μια παρέκκλιση στο 2% του ποσοστού καταλύτη που έχει τις υψηλότερες τιμές και πυκνότητας και ιξώδους. Στο διάγραμμα του ποσοστού μεθυλεστέρων, αντίθετα φαίνεται ότι στα μικρά ποσοστά καταλύτη η μετατροπή είναι μεγάλη, ενώ σε μεγαλύτερα ποσοστά του 3% η μετατροπή είναι μικρότερη. Αυτό υποδεικνύει ότι ο BaO (30%) / CaO (20g) λειτουργεί καλύτερα σε χαμηλά ποσοστά. Καταλήγοντας, το βέλτιστο ποσοστό καταλύτη είναι το 3%.

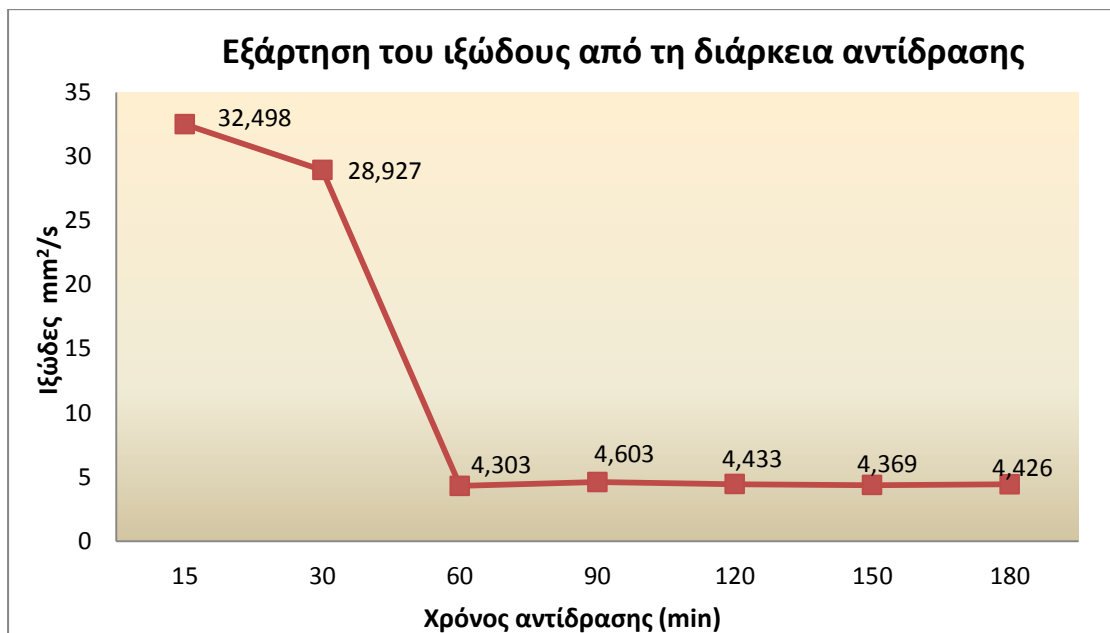
#### 9.4.3.Χρονική Διάρκεια Αντίδρασης

Η βέλτιστη χρονική διάρκεια αντίδρασης για την παραγωγή βιοντήζελ προσδιορίστηκε με την εκτέλεση αντιδράσεων με διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης. Από τα επτά στιγμιότυπα τα οποία φαίνονται παρακάτω στο διάγραμμα γίνεται αντιληπτή η αλλαγή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του βιοντήζελ λόγω του χρόνου αντίδρασης. Οι υπόλοιπες συνθήκες διατηρούνται σταθερές στις εξής τιμές: θερμοκρασία 60°C, αναλογία μεθανόλης/ελαίου στο 12:1 και ποσοστό καταλύτη 3% της ποσότητας του ελαίου.

Υπάρχουν κι κάποιες αλλαγές κατά την εκτέλεση αυτού του πειράματος, οι οποίες είναι οι ακόλουθες: a) χρησιμοποιείται περισσότερη ποσότητα ελαίου, και κατ' επέκταση μεγαλύτερες ποσότητες και μεθανόλης και καταλύτη, b) χρησιμοποιείται σφαιρική φιάλη με τρεις υποδοχείς, c) η διάρκεια του πειράματος είναι τρεις ώρες, όπου ανά τακτά χρονικά διαστήματα γίνεται δειγματοληψία από τη μία υποδοχή της φιάλης, ώστε όλες οι υπόλοιπες συνθήκες του πειράματος να είναι ακριβώς ίδιες και d) κάθε φορά που γίνεται η δειγματοληψία, αναπληρώνονται η μεθανόλη και ο καταλύτης που μπορεί να προσροφήθηκαν για να μην επηρεαστεί η συνέχεια του πειράματος.



*Διάγραμμα 9.7: Επιρροή της πυκνότητας του βιοντήζελ από τη χρονική διάρκεια της αντίδρασης. Οι υπόλοιπες συνθήκες είναι ποσοστό καταλύτη 3%, αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1, σε θερμοκρασία 60°C.*



*Διάγραμμα 9.8: Επιρροή του ιξώδους του βιοντήζελ από τη χρονική διάρκεια της αντίδρασης. Οι υπόλοιπες συνθήκες είναι ποσοστό καταλύτη 3%, αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1, σε θερμοκρασία 60°C.*



Συγκεντρωτικά, το πώς επηρεάζονται οι τιμές του ιξώδους και της πυκνότητας με τη χρονική διάρκεια της αντίδρασης παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν.

*Πίνακας 9.6: Τιμές πυκνότητας μεθυλεστέρων σε διάφορες χρονικές διάρκειες αντίδρασης.*

ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ	ΤΙΜΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (g/cm <sup>3</sup> )
15	922,6
30	921,4
60	884,9
90	887,5
120	886,4
150	885,7
180	885,9

*Πίνακας 9.7: Τιμές ιξώδους μεθυλεστέρων σε διάφορες χρονικές διάρκειες αντίδρασης.*

ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ	ΤΙΜΗ ΙΞΩΔΟΥΣ (mm <sup>2</sup> /s)
15	32,478
30	28,927
60	4,303
90	4,603
120	4,433
150	4,369
180	4,426

Εξετάζοντας τα διαγράμματα μπορούν να βγουν τα εξής συμπεράσματα: στα πρώτα 30 λεπτά της διεργασίας δεν είχε πραγματοποιηθεί αντίδραση. Στα 60 λεπτά παρουσιάστηκαν οι βέλτιστες τιμές της πυκνότητας και του ιξώδους, ενώ στη συνέχεια οι τιμές σχεδόν σταθεροποιήθηκαν.

## 9.5 Ιδιότητες FAME

Το είδος του μεθυλεστέρα που παρήχθει με τον καταλύτη BaO (30%) / CaO (20gr) εξετάστηκε ως προς όλες τις φυσικοχημικές ιδιότητες, για να ελεχθεί εάν όλες οι ποιοτικές παράμετροι είναι όντως εντός των Ευρωπαϊκών προϋποθέσεων (EN 14214). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα.

*Πίνακας 9.8: Φυσικοχημικές ιδιότητες του FAME*

Ιδιότητες	Αποτέλεσμα	Μονάδα	Μέθοδος
Περιεκτικότητα FAME	98,4	%(m/m)	EN 14103
Πυκνότητα στους 15°C	886,4	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 3675/ 12185
Ιξώδες στους 40 °C	4,433	mm <sup>2</sup> /s	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	140	°C	EN ISO 2719/ 3679
Περιεκτικότητα Θείου	3,3	%(m/m)	EN ISO 20846/20884
Υπόλειμμα Άνθρακα	0,02	-	EN ISO 10370
Τέφρα	0,012	mg/kg	ISO 3987
Περιεκτικότητα σε Νερό	444,2	mg/kg	EN ISO 12937
Σημείο Θόλωσης	0	°C	
Σημείο Ροής	-6	°C	
CFPP	-1	°C	EN 116
Θερμογόνος Δύναμη	9444,7(cal/g)	MJ/kg	EN ISO 2160
Οξειδωτική σταθερότητα 110°C	2,1	Hours	prEN 15751/EN 14112
Αριθμός Οξύτητας	0,27	mg KOH/g	EN 14104
Μεθυλεστέρες Λινολενικού οξέως	0,22	%(m/m)	EN 14103
Μονογλυκερίδια	0,53	%(m/m)	EN 14105
Διγλυκερίδια	0,13	%(m/m)	EN 14105
Τριγλυκερίδια	0,08	%(m/m)	EN 14105
Ελεύθερη Γλυκερόλη	0,02	%(m/m)	EN 14105/14106
Ολική Γλυκερόλη	0,17	%(m/m)	EN 14105
Ομάδα I Μετάλλων (Na+K)	<5	mg/kg	EN 14108/14109/14538
Ομάδα II Μετάλλων (Ca+Mg)	3,65	mg/kg	EN 14538
Περιεκτικότητα Φωσφόρου	1,694	mg/kg	EN 14107

Παρατηρήθηκε ότι οι μεθυλεστέρες που παρήχθησαν ικανοποιούν τους ευρωπαϊκούς κανόνες του ιξώδους, ενώ η τιμή της πυκνότητας είναι ανάμεσα στα 860-900 kg/m<sup>3</sup>. Το σημείο ανάφλεξης είναι και αυτό εντός, άρα πραγματοποιήθηκε σωστά η διαδικασία απομάκρυνσης της μεθανόλης από το βιοντήζελ. Η ανώτατη θερμογόνος δύναμη είναι 9444,7 (cal/g), η οποία ενώ δεν περιλαμβάνεται στις προδιαγραφές, είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί η τιμή της για να προσδιοριστεί η διαφορά της από τη θερμογόνος δύναμη του ντήζελ, η οποία είναι 46 MJ/Kg. Η περιεκτικότητα σε θείο είναι 3,3%(m/m). Ακόμα οι μεθυλεστέρες που παρήχθησαν ικανοποιούν τους όρους που το EN 14214 έχει θεσπίσει για την περιεκτικότητα σε νερό, καθώς είναι κάτω από 500 mg/kg. Όσον αφορά τον αριθμό οξύτητας το αποτέλεσμα εκπλήρωσε τους όρους των ευρωπαϊκών προδιαγραφών των οποίων το όριο είναι 0,5 mg KOH/g. Επίσης τα υπολείμματα άνθρακα είναι σε συμφωνία με τα μέγιστα όρια του EN 14214 (μέγιστο 0,30% m/m). Σε αυτή τη μελέτη το παραγόμενο βιοντήζελ δεν φτάνει το πρότυπο της οξειδωτικής σταθερότητας που είναι το

λιγότερο 6 ώρες. Στο EN 14214 η τιμή του CFPP δεν είναι συγκεκριμένη γιατί σε κάθε χώρα αλλάζει. Στις μεσογειακές χώρες τα απαιτούμενα όρια για ο CFPP για το ντήζελ κίνησης διακρίνονται σε χειμερινά και θερινά. Το χειμερινό όριο θεσπίζεται ως ελάχιστο οι  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  και το θερινό αντίστοιχο είναι οι  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ο  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$  που βρέθηκε μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως θερινό καύσιμο με χρήση αντιπαγωτικών CFPP. Τέλος οι τιμές του σημείου θόλωσης και ροής είναι  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$  αντίστοιχα, τη στιγμή που για το ντήζελ κίνησης θα πρέπει να είναι  $-2$  και  $-16$  αντίστοιχα. Όπως λοιπόν γίνεται αντιληπτό αυτές οι δύο παράμετροι ακολουθούν παράλληλη εξέλιξη το CFPP.

Τα μονογλυκερίδια, τα διγλυκερίδια και τα τριγλυκερίδια αναφέρονται ως δεσμευμένη γλυκερόλη. Περιέχονται στην πρώτη ύλη, στο έλαιο και μπορεί να παραμένουν στο τελικό προϊόν σε μικρές ποσότητες. Μια μεγάλη ποσότητα αλκοόλης στο στάδιο της μετεστεροποίησης της αντίδρασης θα ενίσχυε την πιθανότητα ότι όλα τα τριγλυκερίδια (κύρια συστατικά των φυτικών ελαίων) θα αντιδρούσαν. Μια υψηλότερη περιεκτικότητα γλυκεριδίων στους εστέρες, ειδικά τριγλυκεριδίων, μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό εναποθέσεων στα ακροφύσια και στις βαλβίδες. Η ανάλυση σε αέρια χρωματογραφία του παραγόμενου μεθυλεστέρα δείχνει ότι τα τριγλυκερίδια αντέδρασαν ικανοποιητικά σε μόνο- και διγλυκερίδια. Οι τιμές τους συμφωνούν με τις αναμενόμενες που ορίζονται από το EN 14214. Αναφορικά με την ελεύθερη και ολική γλυκερόλη η τιμή του μεθυλεστέρα είναι κάτω από τα αναμενόμενα όρια.

## Κεφάλαιο 10: Τριαιθανολαμίνη (TEA)/Ca

### 10.1 Αντιδραστήρια

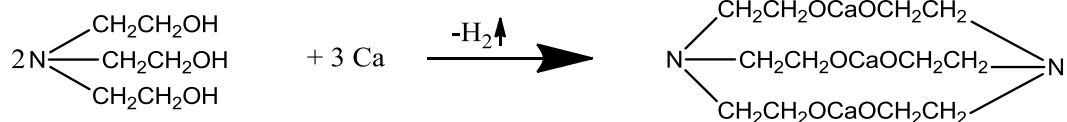
Τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του καταλύτη είναι η τριαιθανολαμίνη (TEA) και το ασβέστιο Ca. Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης και για τις μετρήσεις που ακολούθησαν τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι η μεθανόλη, το έλαιο που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη, ο παραχθέν καταλύτης και αναλυτικά αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις. Το έλαιο που επιλέχθηκε για πρώτη ύλη ήταν το ηλιέλαιο (sunflower). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ελαίου που μετρήθηκαν είναι οι εξής

*Πίνακας 10.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες του ηλιέλαιου.*

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ	ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ
Κινηματικό Ιξώδες	33,269	mm <sup>2</sup> /s
Πυκνότητα	922,5	kg/m <sup>3</sup>
Σημείο Ανάφλεξης	272	°C
Αριθμός Ιωδίου	132	%(m/m)
Περιεκτικότητα Νερού	522,6	ppm
Περιεκτικότητα Θείου	2,1	%(m/m)
Σημείο Ροής	-14	°C
Αριθμός Οξύτητας	0,111	mg KOH/g
Τιμή Σαπωνοποίησης	192,1	mg KOH/g
Υπόλειμμα Άνθρακα	0,03	%(m/m)
Μέσος Μοριακός Αριθμός	876	g/mol

### 10.2 Παρασκευή Καταλύτη

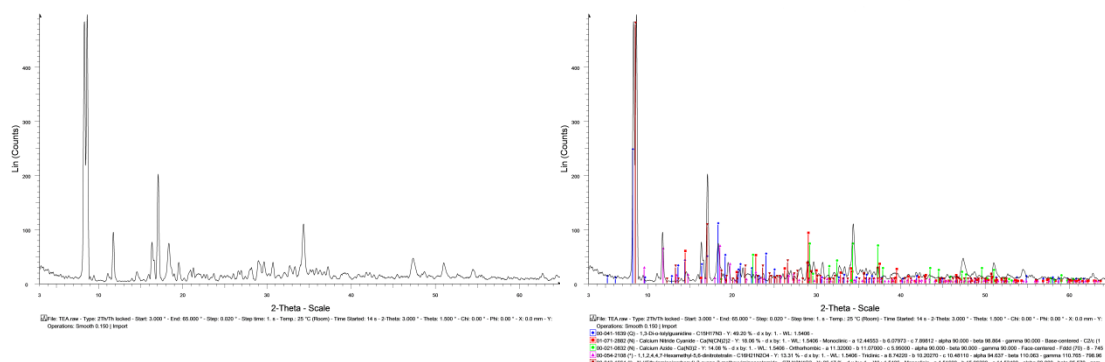
Η παρασκευή του καταλύτη πραγματοποιείται με την παρακάτω αντίδραση, της οποίας τα αντιδρώντα είναι η τριαιθανολαμίνη και το ασβέστιο. Πρόκειται για αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης όπου τα τρία άτομα ασβεστίου προσβάλλουν το οξυγόνο του υδροξυλίου, γίνεται απελευθέρωση του υδρογόνου και αντικατάσταση του από το ασβέστιο.



Οι συνθήκες αντίδρασης είναι 250°C, 24 ώρες αντίδρασης και ανάδευση στα 6000rpm. Στη διάταξη της αντίδρασης συνδέεται ψυκτήρας, για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας της αντίδρασης, για να αποφευχθεί η εξάτμιση της τριαιθανολαμίνης και γιατί πρόκειται για εξώθερμη αντίδραση.

### 10.2.1 Χαρακτηρισμός Καταλύτη

Αναλύθηκε ο καταλύτης, με περιθλαση ακτίνων Χ και συγκρίθηκε με μορφές της βάσης δεδομένων του XRD για να ταυτοποιηθεί (σχήμα ). Οι έντονες κορυφώσεις στο  $2\theta \sim 8,21^\circ$ ,  $18,42^\circ$  και  $16,37^\circ$ , αντιστοιχεί στη 1,3- δι-ο-τολυλουανιδίνη ( $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3$ ), ενώ οι κορυφές στο  $2\theta \sim 29,53^\circ$  και  $34,19^\circ$  αντιστοιχούν στο αζίδιο του ασβεστίου ( $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ ), η κορυφή στο  $2\theta \sim 29,01^\circ$  αντιστοιχεί στο  $\text{Ca}(\text{N}(\text{CN})_2)_2$ , η κορυφή στο  $2\theta \sim 11,82^\circ$  αντιστοιχεί στη 1,1,2,4,4,7-εξαμεθυλο-5,6-δινιτροτετραλινίνη ( $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4$ ) και τέλος οι κορυφές στο  $2\theta \sim 8,62^\circ$  και  $18,01^\circ$  αντιστοιχούν στο N-((εθυλαμινό)καρβονύλιο)-2-κυανο-2-μεθοξυμινοακεταμίδιο ( $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$ ). Το βήμα σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε είναι: εύρος:  $3\text{-}65^\circ 2\theta$  με βήμα  $0,002^\circ$ , χρόνος ανάμεσα στις μετρήσεις: 1sec και έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



**Εικόνα 10.1:** Φάσματα XRD του Καταλύτη TEA/ Ca. Στην πρώτη δεν έχουν αναγνωριστεί οι κορυφές, ενώ στη δεύτερη έχουν αναγνωριστεί.

Στην εικόνα φαίνεται το φάσμα που προέκυψε από ανάλυση XRD. Στο σχήμα οι μπλε κορυφές είναι της 1,3- δι-ο-τολυλουανιδίνη ( $C_{15}H_{17}N_3$ ), (Y:49.20%), οι κόκκινες είναι ένυδρου  $Ca(N(CN)_2)_2$  (Y:18,06%, μονοκλινές a 12.44553-b 6.07973-c 7.89812-alpha 90.000-beta 98.864-gamma 90.000), οι πράσινες κορυφές είναι του αζιδίου του ασβεστίου ( $Ca(N_3)_2$ ) (Y: 14.08%, ορθορομβικό a 11.32000-b 11.07000- c 5.95000-alpha 90.000-beta 90.000-gamma 90.000), οι μοβ κορυφές είναι του 1,1,2,4,4,7-εξαμεθυλο-5,6-δινιτροτετραλινίνη ( $C_{16}H_{21}N_2O_4$ ) (Y: 13.31%, τρικλινές a 8.74220-b 10.20270- c 10.48110-alpha 94.637-beta 110.063-gamma 110.765) και οι καφέ κορυφές είναι του N-((εθυλαμινό)καρβονύλιο)-2-κυανο-2-μεθοξυμινοακεταμίδιο ( $C_7H_{10}N_4O_3$ ) (Y:96.17%, μονοκλινές a 4.51600-b 15.06200-c 14.53400-alpha 90.000-beta 95.570-gam)

### 10.3 Μετεστεροποίηση

Οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης λαμβάνουν χώρα σε σφαιρική ή κωνική φιάλη των 500 ml η οποία με κατάλληλη συνδεσμολογία ενώνεται με ψυκτήρα, ο οποίος συνδέεται με βρύση και τον διοχετεύει με κρύο νερό για την υγροποίηση των ατμών της μεθανόλης οι οποίοι λόγω σημείου ζέσεως εξατμίζονται. Η φιάλη τοποθετείται σε συσκευή θέρμανσης και ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα. Σε κάποιες ειδικές περιπτώσεις πειραμάτων θα χρειαστεί η σφαιρική φιάλη να έχει τρεις υποδοχείς για τον εφοδιασμό της με θερμομέτρο εκτός του ψυκτήρα και για την δειγματοληψία από την τρίτη υποδοχή ανά τακτά χρονικά διαστήματα.

Η φιάλη προθερμαίνεται για τη μείωση πιθανότητας υγρασίας στους 80 °C και προστίθεται 30g ηλιέλαιο. Όταν η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί προστίθεται η μεθανόλη και ο καταλύτης, η ποσότητα του καθενός εξαρτάται από το κάθε πείραμα. Η στιγμή που αρχίζει η αντίδραση γίνεται αντιληπτή από την υγροποίηση της μεθανόλης και θεωρείται στιγμή μηδέν. Η διάρκεια αντίδρασης κυμαίνεται γύρω στις 2-2,5 h. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, στην σφαιρική φιάλη υπάρχουν το παραγόμενο βιοντήζελ, η περίσσεια μεθανόλης, η γλυκερίνη και ο καταλύτης. Η απομάκρυνση της γλυκερίνης και του καταλύτη γίνεται με τη διαδικασία της φυγοκέντρισης, κατά την οποία γίνεται ο διαχωρισμός των υλικών αυτών σε στιβάδες. Η πάνω στιβάδα είναι η περίσσεια της μεθανόλης, η επόμενη στιβάδα είναι το παραγόμενο βιοντήζελ, η επόμενη είναι η γλυκερίνη και η τελευταία είναι ο καταλύτης. Γίνεται η παραλαβή του βιοντήζελ και αναγκαστικά της περισσειας μεθανόλης για να ακολουθήσει η απομάκρυνσή της. Η διεργασία αυτή γίνεται με απόσταξη υπό κενό. Το σημείο ζέσεως της μεθανόλης είναι 64,7 °C σε ατμοσφαιρική πίεση. Η διάταξη κενού λοιπόν αναγκάζει την μεθανόλη να εξατμιστεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία, η οποία συλλέγεται σε διαφορετικό δοχείο αφού πρώτα ψυχθεί. Η διαδικασία ολοκληρώνεται και γίνεται η παραλαβή του βιοντήζελ μετά από μια ακόμα φυγοκέντρωση, ο σκοπός της οποίας είναι η εξάλειψη κάθε πιθανότητας ύπαρξης γλυκερίνης και καταλύτη στο τελικό προϊόν.

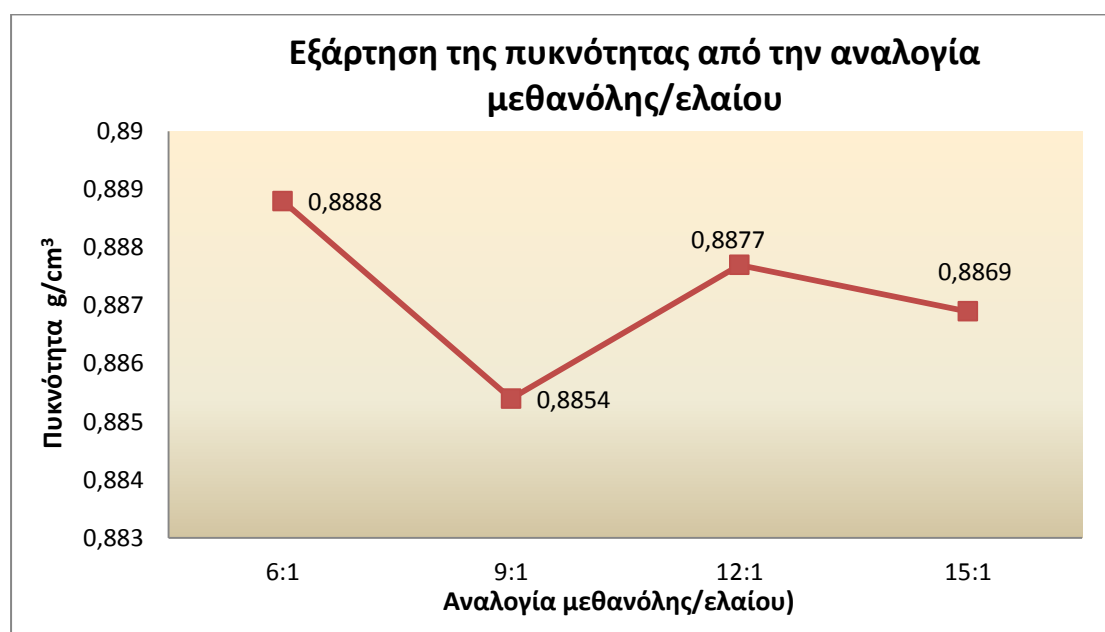
## 10.4 Επιρροή της αλλαγής των παραμέτρων απόδοσης ποιότητας του βιοντήζελ

Ανάμεσα στους διάφορους παράγοντες που επηρεάζουν περισσότερο τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του βιοντήζελ είναι η ποσότητα της μεθανόλης ως προς το έλαιο, τα ποσοστά καταλύτη και τέλος η διάρκεια αντίδρασης.

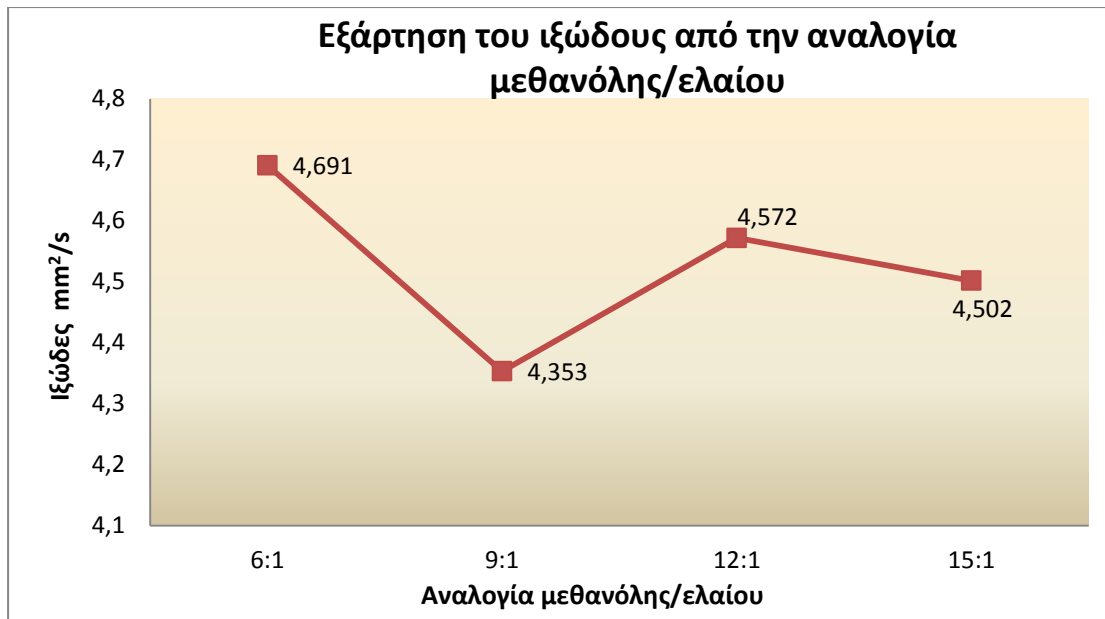
### 10.4.1 Αναλογία μεθανόλης/ελαίου

Βάσει στοιχειομετρίας η μετεστεροποίηση, αντίδραση παραγωγής βιοντήζελ με την χρήση μεθανόλης, ενός ελαίου φυτικής προέλευσης απαιτεί τρία γραμμομόρια μεθανόλης για κάθε ένα γραμμομόριο ελαίου. Στην πραγματικότητα όμως τα γραμμομόρια μεθανόλης που απαιτούνται είναι περισσότερα για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση και το προϊόν να έχει το απαιτούμενο ποσοστό μεθυλεστέρων. Για να καθοριστεί η επιρροή της αναλογίας μεθανόλης/ελαίου στο ηλιέλαιο δοκιμάζονται διάφορες αναλογίες και συγκεκριμένα, 6:1, 9:1, 12:1, 15:1 και 18:1. Οι υπόλοιπες παράμετροι διατηρούνται σταθερές και συγκεκριμένα 1,5% TEA/Ca, δύο ώρες χρόνος αντίδρασης και 60 °C θερμοκρασία αντίδρασης.

Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



*Διάγραμμα 10.1: Αντιστοιχία διαφορετικών αναλογιών μεθανόλης/ελαίου με την πυκνότητα. (επίδραση 1,5% καταλύτη, σε 60 °C, για 2h)*



*Διάγραμμα 10.2: Αντιστοιχία διαφορετικών αναλογιών μεθανόλης/ελαίου με το ιξώδες. (επίδραση 1,5% καταλύτη, σε 60 °C, για 2h)*

Συγκεντρωτικά το πώς επηρεάζονται οι τιμές του ιξώδους και της πυκνότητας από την αναλογία μεθανόλης/ελαίου παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν.

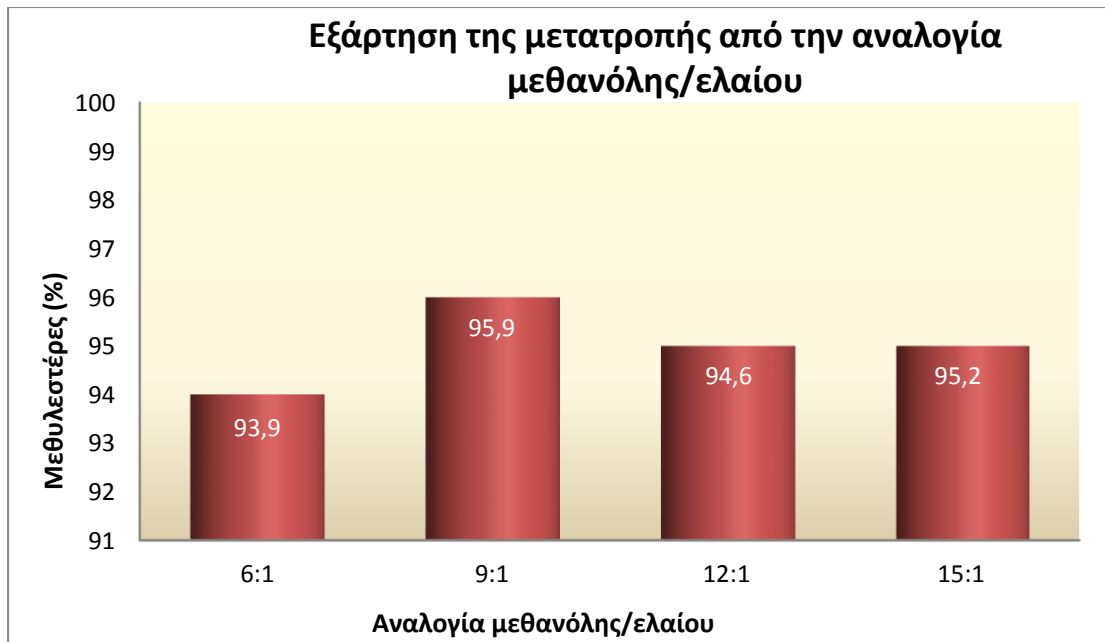
*Πίνακας 10.2: Τιμές πυκνότητας μεθυλεστέρων σε διάφορες αναλογίες μεθανόλης/ελαίου.*

ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ/ΕΛΑΙΟΥ	ΤΙΜΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (g/cm <sup>3</sup> )
6:1	888,8
9:1	885,4
12:1	887,7
15:1	886,9

*Πίνακας 10.3: Τιμές ιξώδους μεθυλεστέρων σε διάφορες αναλογίες μεθανόλης/ελαίου.*

ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ/ΕΛΑΙΟΥ	ΤΙΜΗ ΙΞΩΔΟΥΣ (mm <sup>2</sup> /s)
6:1	4,691
9:1	4,353
12:1	4,572
15:1	4,502





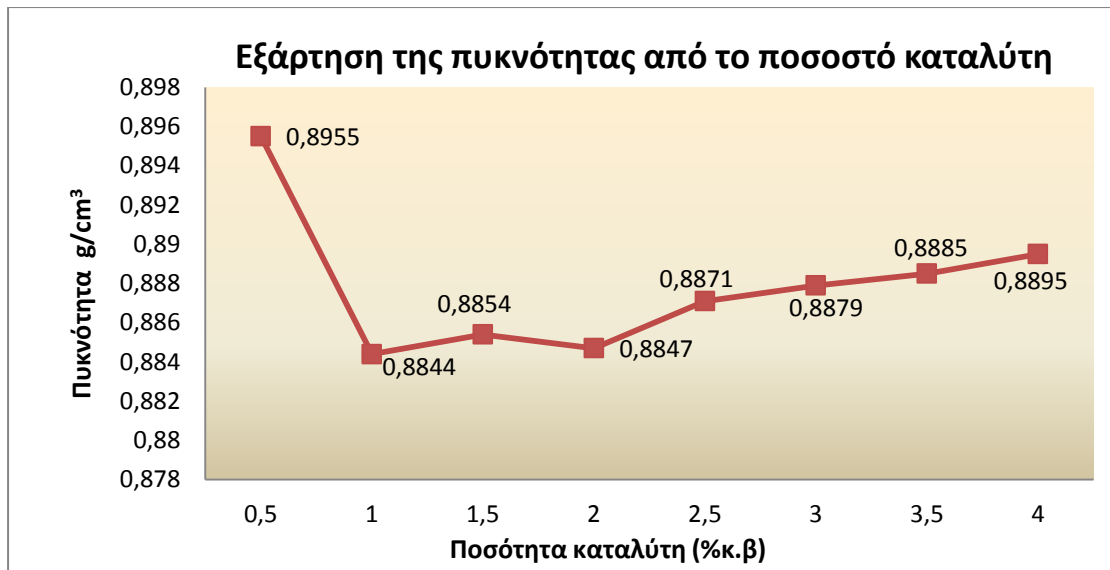
*Διάγραμμα 10.3: Αντιστοιχία διαφορετικών αναλογιών μεθανόλης/ελαίου με το ποσοστό μεθυλεστέρων που υπάρχουν στο δείγμα με την επίδραση 1,5% καταλύτη, σε 60 °C, για 2h.*

Θέτοντας υπό εξέταση τα παραπάνω διαγράμματα που παρουσιάζουν την επιρροή των ιδιοτήτων του βιοντήζελ από την αναλογία μεθανόλης/ελαίου, βγαίνει το συμπέρασμα ότι η καταλληλότερη αναλογία μεθανόλης/ελαίου είναι το 9:1 είτε εξετάζεται το διάγραμμα πυκνότητας, είτε ιξώδους είτε ποσοστό μεθυλεστέρων. Γενικά η πορεία των διαγραμμάτων είναι παρεμφερής. Ξεκινώντας από μια αρχική υψηλή τιμή, φτάνει στο τοπικό ελάχιστο την βέλτιστη τιμή του και στη συνέχεια αυξάνονται οι τιμές και σχεδόν σταθεροποιούνται.

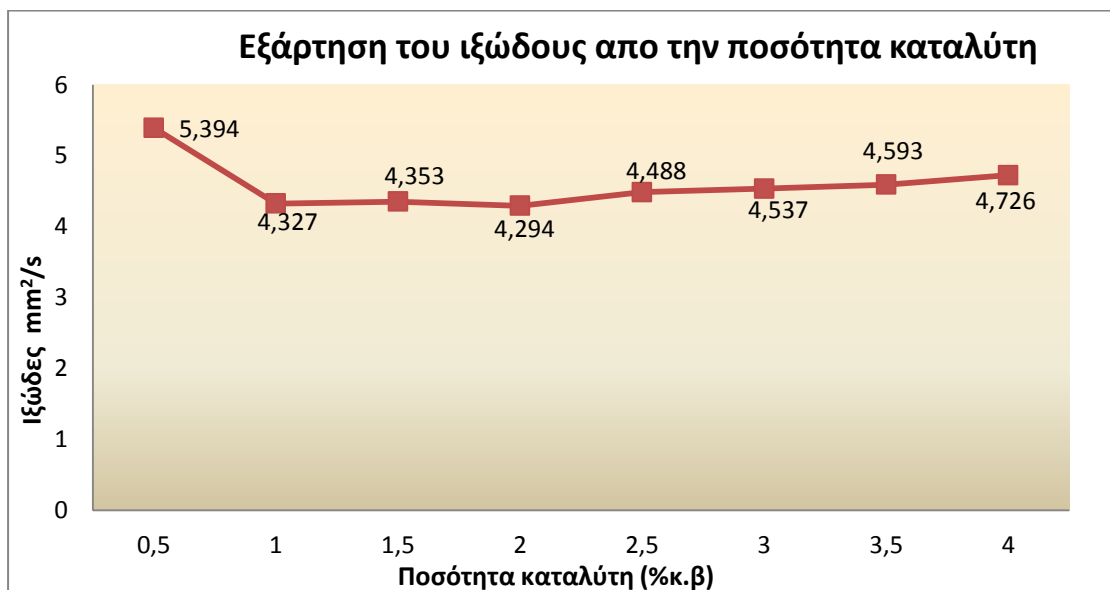
#### 10.4.2. Ποσοστό Καταλύτη

Ερευνήθηκε στη συνέχεια η επίδραση που το ποσοστό καταλύτη έχει πάνω στο ηλιέλαιο. Τα ποσοστά που ελέχθησαν ήταν σε μία κλίμακα από 0,5 – 4 %. Αυτά τα ποσοστά αναφέρονται στην επί της εκατό ποσότητα του λαδιού που χρησιμοποιήθηκε για τη μετεστεροποίηση. Οι υπόλοιπες παράμετροι διατηρούνται σταθερές και συγκεκριμένα αναλογία μεθανόλης 9:1, δύο ώρες χρόνος αντίδρασης και 60 °C θερμοκρασία αντίδρασης.

Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



*Διάγραμμα 10.4: Επιρροή ποσοστού καταλύτη στην πυκνότητα στις εξής συνθήκες αντίδρασης, αναλογία μεθανόλης/ελαίου 9:1, σε θερμοκρασία 60°C, για 2h.*



*Διάγραμμα 10.5: Επιρροή ποσοστού καταλύτη στο κινηματικό ιξώδες στις εξής συνθήκες αντίδρασης αναλογία μεθανόλης/ελαίου 9:1, σε θερμοκρασία 60°C, για 2h.*

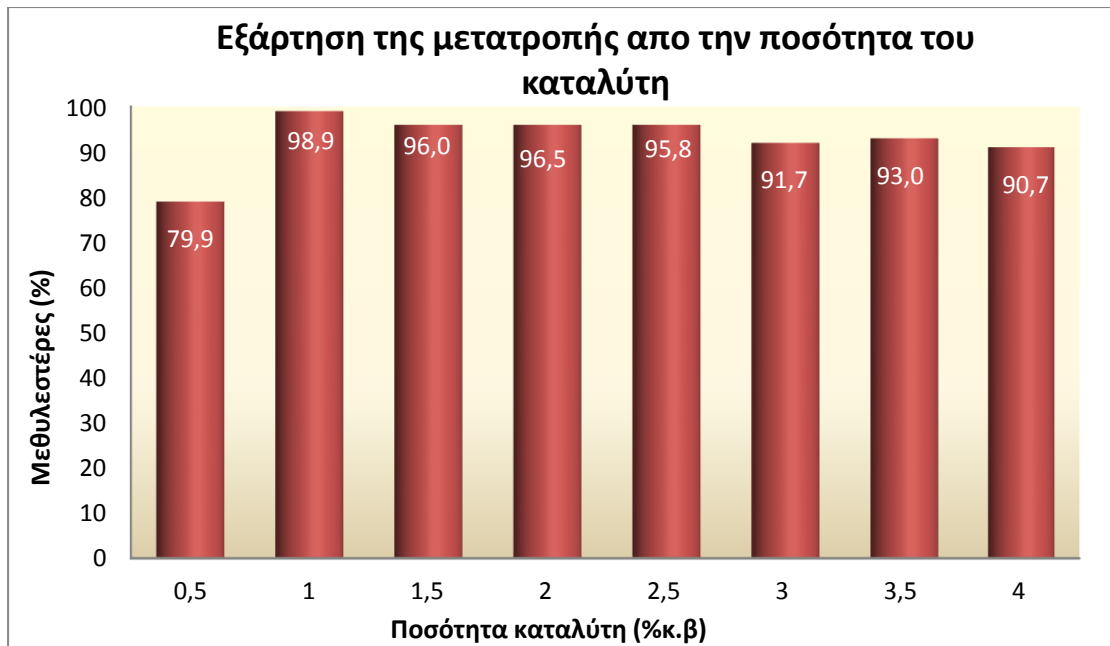
Συγκεντρωτικά το πώς επηρεάζονται οι τιμές του ιξώδους και της πυκνότητας από το ποσοστό του καταλύτη παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν.

*Πίνακας 10.4: Τιμές πυκνότητας μεθυλεστέρων σε διάφορα ποσοστά καταλύτη.*

ΠΟΣΟΣΤΟ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	ΤΙΜΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (g/cm <sup>3</sup> )
0,5	895,5
1	884,4
1,5	885,4
2	884,7
2,5	887,1
3	887,9
3,5	888,5
4	889,5

*Πίνακας 10.5: Τιμές ιξώδους μεθυλεστέρων σε διάφορα ποσοστά καταλύτη.*

ΠΟΣΟΣΤΟ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	ΤΙΜΗ ΙΞΩΔΟΥΣ (mm <sup>2</sup> /s)
0,5	5,394
1	4,327
1,5	4,353
2	4,294
2,5	4,488
3	4,537
3,5	4,593
4	4,726



*Διάγραμμα 10.6: Επιρροή του ποσοστού καταλύτη στην ποσότητα των μεθυλεστέρων που δημιουργούνται, σε συνθήκες αντίδρασης αναλογίας μεθανόλης/ελαίου 9:1 σε θερμοκρασία 60°C και για 2h.*

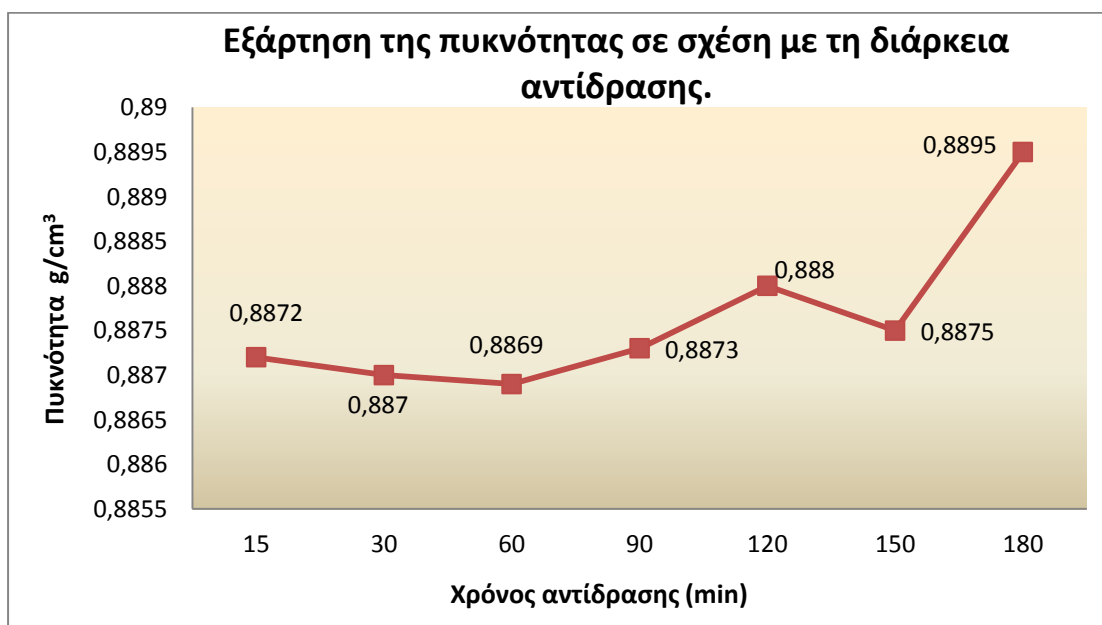
Παρατηρώντας τα διαγράμματα που παρουσιάζουν την εξάρτηση της ποσότητας του καταλύτη με τις τιμές της πυκνότητας, του ιξώδους και του ποσοστού μεθυλεστέρων του προϊόντος, συμπεραίνεται ότι το καταλληλότερο ποσοστό καταλύτη είναι το 2%. Αναλυτικά στο διάγραμμα της πυκνότητας στο 0,5% φαίνεται ότι δεν έχει ολοκληρωθεί η αντίδραση, από το 1% και μέχρι το 2% φαίνεται να είναι σταθερές οι τιμές και τα αποτελέσματα κρίνονται πολύ ικανοποιητικά παρόλο το μικρό ποσοστό καταλύτη. Τέλος, μετά το 2% και μέχρι το 4% που εξετάστηκε υπάρχει μια μικρή αύξηση στις τιμές της πυκνότητας. Στο διάγραμμα του ιξώδους παρουσιάζεται η ίδια εικόνα με το διάγραμμα της πυκνότητας, αλλά μετά το 2% εξακολουθεί και επικρατεί η σχετική σταθερότητα στις τιμές του ιξώδους. Τέλος στο διάγραμμα του ποσοστού των μεθυλεστέρων φαίνεται ότι στο 0,5% δεν έχει γίνει μεγάλη μετατροπή και από το 1% έως και το 2,5% επιτυγχάνονται πολύ υψηλές μετατροπές. Ωστόσο από το 2,5% έως το 4% υπάρχει πάλι πτώση του ποσοστού μεθυλεστέρων. Η συμπεριφορά του καταλύτη αυτού είναι λοιπόν διαφορετική από ότι είχε εξεταστεί στη διάρκεια αυτής της έρευνας. Η λειτουργία του βελτιστοποιείται στα χαμηλά ποσοστά καταλύτη σε σχέση με το έλαιο και αναστέλλεται με την αύξηση του ποσοστού, εξαιτίας εξωτερικής διάχυσης.

### 10.4.3 Χρονική Διάρκεια Αντίδρασης

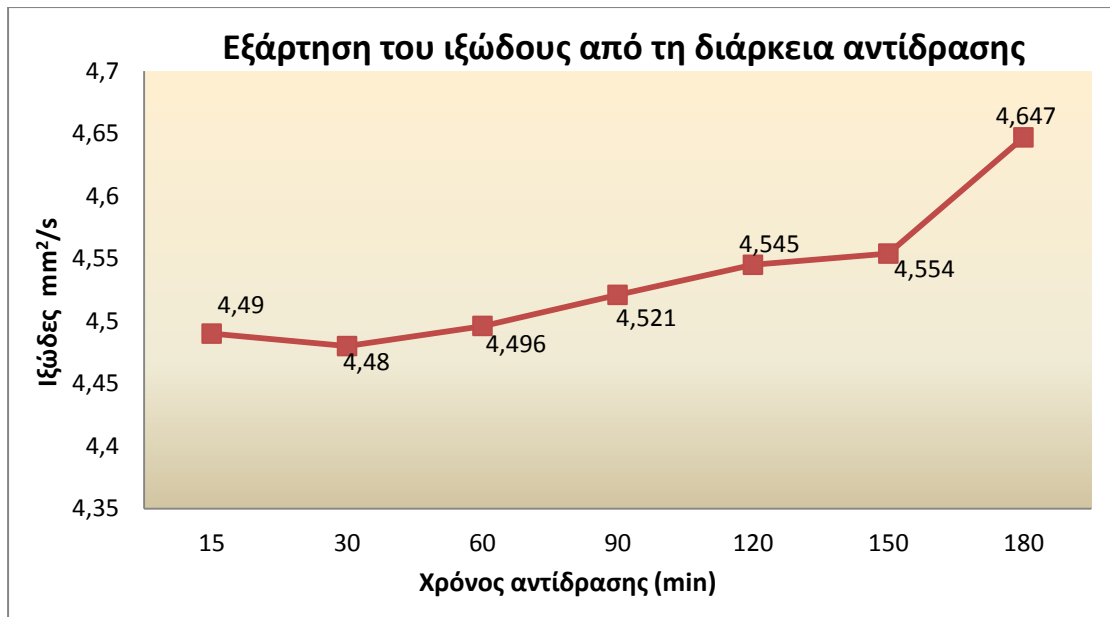
Η βέλτιστη χρονική διάρκεια αντίδρασης για την παραγωγή βιοντήζελ προσδιορίστηκε με την εκτέλεση αντιδράσεων με διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης. Από τα επτά στιγμιότυπα τα οποία φαίνονται παρακάτω στο διάγραμμα γίνεται αντιληπτή η αλλαγή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του βιοντήζελ λόγω του χρόνου αντίδρασης. . Οι υπόλοιπες παράμετροι διατηρούνται σταθερές και συγκεκριμένα 2% TEA/Ca, αναλογία μεθανόλης 9:1 και 60 °C θερμοκρασία αντίδρασης.

Υπάρχουν κι κάποιες αλλαγές κατά την εκτέλεση αυτού του πειράματος, οι οποίες είναι οι ακόλουθες: a) χρησιμοποιείται περισσότερη ποσότητα ελαίου, και κατ' επέκταση μεγαλύτερες ποσότητες και μεθανόλης και καταλύτη, b) χρησιμοποιείται σφαιρική φιάλη με τρεις υποδοχείς, c) η διάρκεια του πειράματος είναι τρεις ώρες, όπου ανά τακτά χρονικά διαστήματα γίνεται δειγματοληψία από τη μία υποδοχή της φιάλης, ώστε όλες οι υπόλοιπες συνθήκες του πειράματος να είναι ακριβώς ίδιες και d) κάθε φορά που γίνεται η δειγματοληψία, αναπληρώνονται η μεθανόλη και ο καταλύτης που μπορεί να προσροφήθηκαν για να μην επηρεαστεί η συνέχεια του πειράματος.

Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



*Διάγραμμα 10.7: Επιρροή της πυκνότητας του βιοντήζελ από τη χρονική διάρκεια της αντίδρασης. Οι υπόλοιπες συνθήκες είναι ποσοστό καταλύτη 2%, αναλογία μεθανόλης/ελαίου 9:1, σε θερμοκρασία 60°C.*



*Διάγραμμα 10.8: Επιρροή του ιξώδους του βιοντήζελ από τη χρονική διάρκεια της αντίδρασης. Οι υπόλοιπες συνθήκες είναι ποσοστό καταλύτη 2%, αναλογία μεθανόλης/ελαίου 9:1, σε θερμοκρασία 60°C.*

Συγκεντρωτικά, το πώς επηρεάζονται οι τιμές του ιξώδους και της πυκνότητας με τη χρονική διάρκεια της αντίδρασης παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν.

*Πίνακας 10.6: Τιμές πυκνότητας μεθυλεστέρων σε διάφορες χρονικές διάρκειες αντίδρασης.*

ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ	ΤΙΜΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (g/cm <sup>3</sup> )
15	887,2
30	887
60	886,9
90	887,3
120	888
150	887,5
180	889,5

*Πίνακας 10.7: Τιμές ιξώδους μεθυλεστέρων σε διάφορες χρονικές διάρκειες αντίδρασης.*

ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ	ΤΙΜΗ ΙΞΩΔΟΥΣ (mm <sup>2</sup> /s)
15	4,49
30	4,48
60	4,496
90	4,521
120	4,545
150	4,554
180	4,647



*Διάγραμμα 10.9: Επιρροή της ποσότητας μεθυλεστέρων στο βιοντήζελ από τη χρονική διάρκεια της αντίδρασης. Οι υπόλοιπες συνθήκες είναι ποσοστό καταλύτη 4%, αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1, σε θερμοκρασία 60°C .*

Εξετάζοντας τα διαγράμματα διαφαίνεται ότι και στην περίπτωση της χρονικής διάρκειας της αντίδρασης τα αποτελέσματα δεν είναι τα αναμενόμενα. Αρχικά η πορεία του διαγράμματος της πυκνότητας με την χρονική διάρκεια είναι ελαφρά αύξουσα σε χαμηλές τιμές, από τα 15 έως τα 60 λεπτά. Ακολουθεί μία απότομη αύξηση των τιμών της πυκνότητας. Κρίνεται ότι η βέλτιστη τιμή της πυκνότητας είναι

στη μία ώρα αντίδρασης. Στο διάγραμμά του ιξώδους επικρατεί ακριβώς η ίδια εικόνα με μικρή διαφορά ότι η βέλτιστη τιμή του ιξώδους παρουσιάζεται σε διάρκεια αντίδρασης 30 λεπτών. Τέλος όσον αφορά το ποσοστό μεθυλεστέρων στο προϊόν η πιο σημαντική παρατήρηση που πρέπει να γίνει είναι ότι έχει πραγματοποιηθεί, με υψηλή μετατροπή, η αντίδραση από τα 15 λεπτά. Μετά τις 2,5 ώρες η μετατροπή πέφτει σημαντικά και η βέλτιστη τιμή εμφανίζεται στις 2,5 ώρες. Για να εξαχθεί λοιπόν συμπέρασμα καταλληλότερης χρονικής διάρκειας και από τη στιγμή που οι τιμές δεν συμπίπτουν, αποφαίνεται ότι η μία ώρα είναι η καταλληλότερη χρονική διάρκεια.

### 10.3 Ιδιότητες FAME

Το είδος του μεθυλεστέρα που παρήχθη με τον καταλύτη TEA / Ca εξετάστηκε ως προς όλες τις φυσικοχημικές ιδιότητες, για να ελεχθεί εάν όλες οι ποιοτικές παράμετροι είναι όντως εντός των Ευρωπαϊκών προϋποθέσεων (EN 14214). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα.

*Πίνακας 10.6: Φυσικοχημικές ιδιότητες του FAME*

Ιδιότητες	Αποτέλεσμα	Μονάδα	Μέθοδος
Περιεκτικότητα FAME	98,9	%(m/m)	EN 14103
Πυκνότητα στους 15°C	884,7	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 3675/ 12185
Ιξώδες στους 40 °C	4,294	mm <sup>2</sup> /s	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	110	°C	EN ISO 2719/ 3679
Περιεκτικότητα Θείου	2,9	%(m/m)	EN ISO 20846/20884
Υπόλειμμα Άνθρακα	0,02	-	EN ISO 10370
Τέφρα	0,007	mg/kg	ISO 3987
Περιεκτικότητα σε Νερό	193,6	mg/kg	EN ISO 12937
Σημείο Θόλωσης	-1	°C	
Σημείο Ροής	-7	°C	
CFPP	-4	°C	EN 116
Θερμογόνος Δύναμη	9733,4(cal/g)	MJ/kg	EN ISO 2160
Οξειδωτική σταθερότητα			prEN
110°C	26,3	Hours	15751/EN14112
Αριθμός Οξύτητας	0,17	mg KOH/g	EN 14104
Μεθυλεστέρες Λινολενικού οξέως	0,22	%(m/m)	EN 14103
Μονογλυκερίδια	0,49	%(m/m)	EN 14105
Διγλυκερίδια	0,14	%(m/m)	EN 14105
Τριγλυκερίδια	0,04	%(m/m)	EN 14105
Ελεύθερη Γλυκερόλη	0,02	%(m/m)	EN 14105/14106
Ολική Γλυκερόλη	0,13	%(m/m)	EN 14105
Ομάδα Ι Μετάλλων (Na+K)	<5	mg/kg	EN



Ομάδα II Μετάλλων (Ca+Mg)	20	mg/kg	EN 14538
Περιεκτικότητα Φωσφόρου	2,3	mg/kg	EN 14107

Παρατηρήθηκε ότι οι μεθυλεστέρες που παρήχθησαν ικανοποιούν τους ευρωπαϊκούς κανόνες του ιξώδους, ενώ η τιμή της πυκνότητας είναι ανάμεσα στα 860-900 kg/m<sup>3</sup>. Το σημείο ανάφλεξης είναι και αυτό εντός, άρα πραγματοποιήθηκε σωστά η διαδικασία απομάκρυνσης της μεθανόλης από το βιοντήζελ. Η ανώτατη θερμογόνο δύναμη είναι 9733,4 (cal/g), η οποία ενώ δεν περιλαμβάνεται στις προδιαγραφές, είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί η τιμή της για να προσδιοριστεί η διαφορά της από τη θερμογόνο δύναμη του ντήζελ, η οποία είναι 46 MJ/Kg. Η περιεκτικότητα σε θείο είναι 2,9%(m/m). Ακόμα οι μεθυλεστέρες που παρήχθησαν ικανοποιούν τους όρους που το EN 14214 έχει θεσπίσει για την περιεκτικότητα σε νερό, καθώς είναι κάτω από 500 mg/kg. Όσον αφορά τον αριθμό οξύτητας το αποτέλεσμα εκπλήρωσε τους όρους των ευρωπαϊκών προδιαγραφών των οποίων το όριο είναι 0,5 mg KOH/g. Επίσης τα υπολείμματα άνθρακα είναι σε συμφωνία με τα μέγιστα όρια του EN 14214 (μέγιστο 0,30% m/m). Σε αυτή τη μελέτη πρέπει να τονιστεί ότι το παραγόμενο βιοντήζελ φτάνει το πρότυπο της οξειδωτικής σταθερότητας που είναι το λιγότερο 6 ώρες και συγκεκριμένα φτάνει τις 26,3 ώρες. Στο EN 14214 η τιμή του CFPP δεν είναι συγκεκριμένη γιατί σε κάθε χώρα αλλάζει. Στις μεσογειακές χώρες τα απαιτούμενα όρια για ο CFPP για το ντήζελ κίνησης διακρίνονται σε χειμερινά και θερινά. Το χειμερινό όριο θεσπίζεται ως ελάχιστο οι -10 °C και το θερινό αντίστοιχο είναι οι 5°C. Οι -4 °C που βρέθηκε μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως θερινό καύσιμο με χρήση αντιπαγωτικών CFPP. Τέλος οι τιμές του σημείου θάλωσης και ροής είναι -1 °C και -7°C αντίστοιχα, τη στιγμή που για το ντήζελ κίνησης θα πρέπει να είναι -2 και -16 αντίστοιχα. Όπως λοιπόν γίνεται αντιληπτό αυτές οι δύο παράμετροι ακολουθούν παράλληλη εξέλιξη το CFPP.

Τα μονογλυκερίδια, τα διγλυκερίδια και τα τριγλυκερίδια αναφέρονται ως δεσμευμένη γλυκερόλη. Περιέχονται στην πρώτη ύλη, στο έλαιο και μπορεί να παραμένουν στο τελικό προϊόν σε μικρές ποσότητες. Μια μεγάλη ποσότητα αλκοόλης στο στάδιο της μετεστεροποίησης της αντίδρασης θα ενίσχυε την πιθανότητα ότι όλα τα τριγλυκερίδια (κύρια συστατικά των φυτικών ελαίων) θα αντιδρούσαν. Μια υψηλότερη περιεκτικότητα γλυκεριδίων στους εστέρες, ειδικά τριγλυκεριδίων, μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό εναποθέσεων στα ακροφύσια και στις βαλβίδες. Η ανάλυση σε αέρια χρωματογραφία του παραγόμενου μεθυλεστέρα δείχνει ότι τα τριγλυκερίδια αντέδρασαν ικανοποιητικά σε μόνο- και διγλυκερίδια. Οι τιμές τους συμφωνούν με τις αναμενόμενες που ορίζονται από το EN 14214. Αναφορικά με την ελεύθερη και ολική γλυκερόλη η τιμή του μεθυλεστέρα είναι κάτω από τα αναμενόμενα όρια. Τέλος, ενώ η προδιαγραφή για τα μέταλλα, ασβέστιο και μαγνήσιο, είναι 5mg/kg η περιεκτικότητα στο βιοντήζελ που μετρήθηκε είναι στο 20 mg/kg.

## Κεφάλαιο 11: BaOH (30%) /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20g)

### 11.1 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του καταλύτη είναι το υδροξείδιο του βαρίου BaO και η αλούμινα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης και για τις μετρήσεις που ακολούθησαν τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι η μεθανόλη, το έλαιο που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη, ο παραχθέν καταλύτης και αναλυτικά αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις.

Το έλαιο που επιλέχθηκε για πρώτη ύλη ήταν το ηλιέλαιο (sunflower). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ελαίου που μετρήθηκαν είναι οι εξής:

*Πίνακας 11.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες του ηλιέλαιου.*

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ	ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ
Κινηματικό Ιξώδες	33,269	mm <sup>2</sup> /s
Πυκνότητα	922,5	kg/m <sup>3</sup>
Σημείο Ανάφλεξης	272	°C
Αριθμός Ιωδίου	132	%(m/m)
Περιεκτικότητα Νερού	522,6	ppm
Περιεκτικότητα Θείου	2,1	%(m/m)
Σημείο Ροής	-14	°C
Αριθμός Οξύτητας	0,111	mg KOH/g
Αριθμός Σαπωνοποίησης	192,1	mg KOH/g
Ανθρακούχο Υπόλειμμα	0,03	%(m/m)
Μοριακό Βάρος	876	g/mol

### 11.2 Παρασκευή Καταλύτη

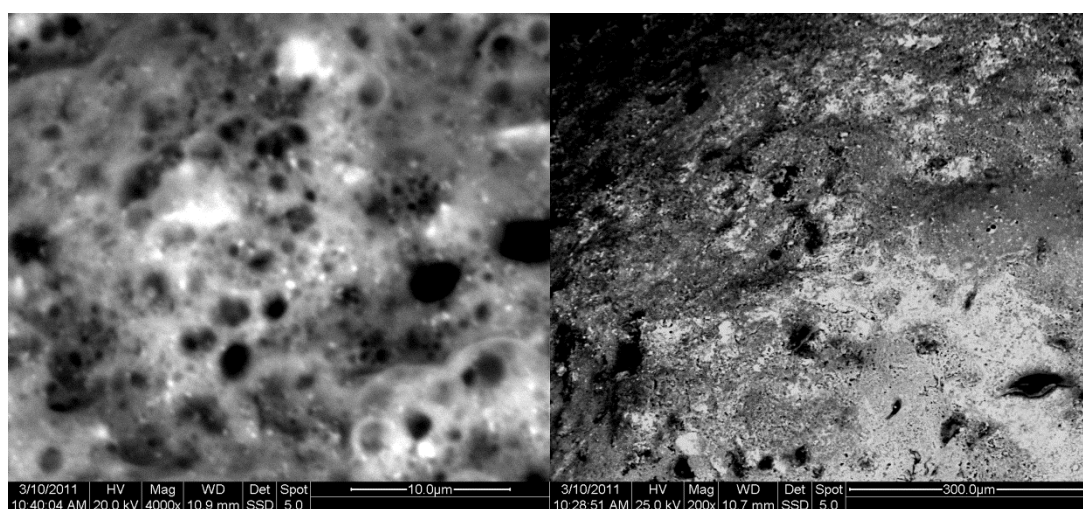
Το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, το οποίο χρησιμοποιείται ως φορέας, τοποθετείται σε φούρνο σε θερμοκρασία 180 °C για 4h για την απομάκρυνση της απορροφημένης υγρασίας στην επιφάνεια του. Ακολουθεί η παρασκευή υδατικού διαλύματος της αλούμινας. Όταν το διάλυμα γίνει ομογενές προστίθεται ο ενισχυτής BaOH σταδιακά και με ταυτόχρονη ανάδευση και θέρμανση στους 80°C. Ο εμποτισμός ολοκληρώνεται σε 24h, για να είναι σίγουρο ότι η διάχυση και διασπορά του BaOH στην επιφάνεια του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> θα είναι πλήρης. Το ποσοστό ενίσχυσης υπολογίστηκε με βάση τα ποσά των πρώτων υλών. Συγκεκριμένα ορίζεται η ποσότητα του φορέα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> να είναι 20g και η ποσότητα του ενισχυτή BaOH να είναι το 30% της ποσότητας του φορέα. Η ποσότητα του νερού, τέλος, που χρησιμοποιείται για το υδατικό διάλυμα είναι το δεκαπλάσιο της συνολικής μάζας. Το επεξεργασμένο δείγμα τοποθετείται για ξήρανση

σε φούρνο στους 110 °C για 4 h. Τέλος το αποξηραμένο δείγμα τοποθετείται σε φούρνο στους 700-750 °C για 24 h. για έψηση. Η φύλαξη του καταλύτη γίνεται σε ξηραντήρα για να αποφευχθεί η προσκόλληση στην επιφάνεια του, νερού από την ατμόσφαιρα.

Η θερμοκρασία έψησης ορίστηκε στους 700-750 °C από ένα εύρος θερμοκρασιών αυτής της διαδικασίας 400°C έως 1000°C. Ο λόγος είναι γιατί με τη διαδικασία της έψησης ο σκοπός είναι να απομακρυνθούν οι ποσότητες CO<sub>2</sub> που βρίσκονται εγκλωβισμένες μέσα στους πόρους του καταλύτη, ώστε τα ενεργά του κέντρα να είναι ελεύθερα για την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Γενικά λοιπόν όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία της έψησης τόσο μεγαλύτερο ποσό CO<sub>2</sub> απελευθερώνεται και κατά συνέπεια τόσο μεγαλύτερη είναι η απόδοση της αντίδρασης. Ωστόσο πρέπει να επισημανθεί ότι σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες φαίνεται να απενεργοποιείται ο καταλύτης και η απόδοση της αντίδρασης μηδενίζεται. Αυτό πιθανώς οφείλεται σε φαινόμενα πυροσυσσωμάτωσης τα οποία καταστρέφουν τα ενεργά κέντρα του καταλύτη καθιστώντας τον ανενεργό.

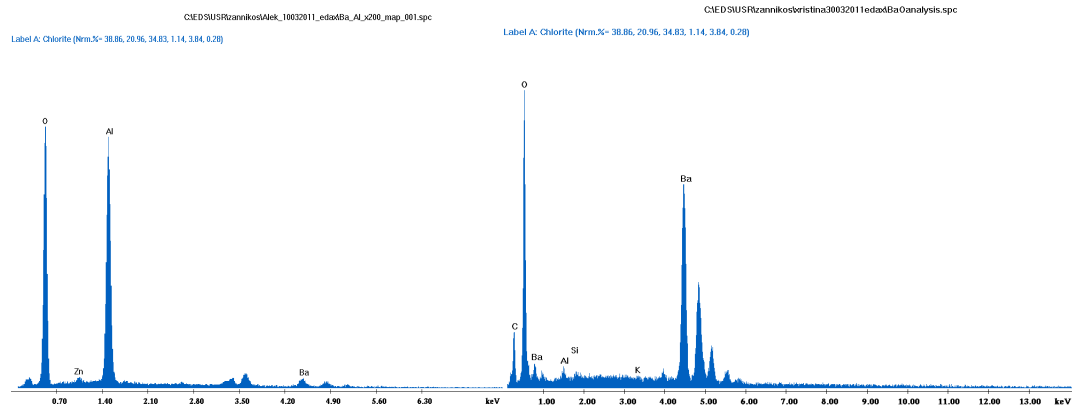
### 11.2.1 Χαρακτηρισμός Καταλύτη

Το ΣΕΜ (scanning electron microscopy) χρησιμοποιείται για την εξέταση της τοπολογίας, της επιφάνειας του καταλύτη. Στη φωτογραφία φαίνεται ότι η επιφάνεια περιλαμβάνει έναν μεγάλο αριθμό συσσωματιδίων του καταλύτη. Πολλά σωματίδια συναθροίζονται και δημιουργούν συμπετρώματα. Εντός των σωματιδίων δημιουργούνται ελάχιστοι και μικρής έκτασης πόροι γιατί οι κρύσταλλοι του καταλύτη είναι στερεοί με μεγάλη επιφάνεια. Η μεγέθυνση που χρησιμοποιήθηκε στην πρώτη φωτογραφία είναι × 4000 και στη δεύτερη ×200. Η απόσταση από τον ανιχνευτή είναι 10,9mm στην πρώτη και 10,7mm στη δεύτερη και ο ανιχνευτής είναι SSD, δηλαδή με οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Τέλος, η έκταση της επιφάνειας που ελέγχεται είναι στην πρώτη εικόνα 10μm και στη δεύτερη 300μm.



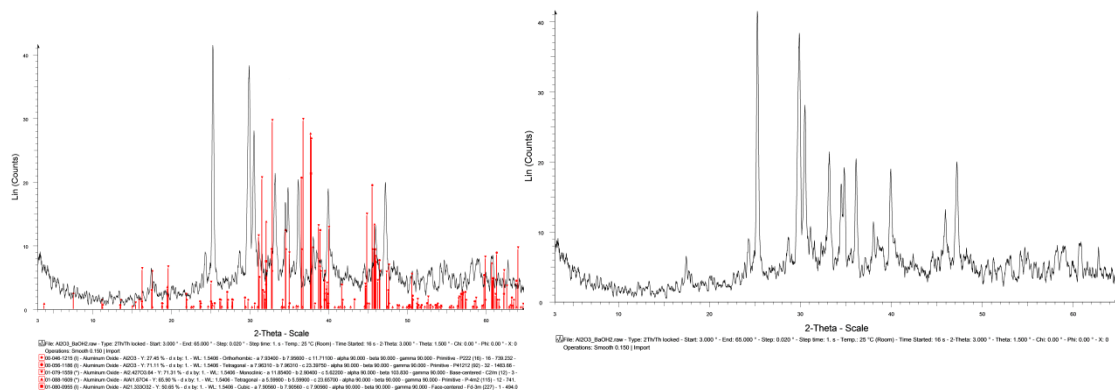
*Εικόνα 11.1: Εικόνες για το BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης*

Πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση του καταλύτη, που φαίνεται στο κάτω διάγραμμα. Φαίνεται καθαρά η έντονη κορυφή του αργιλίου του φορέα και οι κορυφές του οξυγόνου και του βαρίου. Πρέπει να αναφερθεί ότι, εμφανίζονται και άλλες κορυφές οι οποίες όμως είναι οφείλονται σε προσμίξεις που περιείχε το BaO.



**Εικόνα 11.2:** Στοιχειακή Ανάλυση Καταλύτη BaO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- BaO.

Αναλύθηκε ο καταλύτης, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που έχει εμποτιστεί με BaOH, με περίθλαση ακτίνων X και συγκρίθηκε με μορφές της βάσης δεδομένων του XRD για να ταυτοποιηθεί (σχήμα ). Οι έντονες κορυφώσεις στο 2θ ~ 36,53°, 46,12° και 34,52° , αντιστοιχεί στο οξειδιο του αλουμινίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Εμφανίζονται και κάποιες άλλες κορυφές, οι οποίες είναι διαφορετικές απεικονίσεις του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .



**Εικόνα 11.3:** Φάσματα XRD του Καταλύτη BaO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Στην πρώτη έχουν αναγνωριστεί οι κορυφές, ενώ στη δεύτερη δεν έχει ταυτοποιηθεί.

Στην εικόνα φαίνεται το φάσμα που προέκυψε από ανάλυση XRD. Στο σχήμα οι κορυφές είναι του οξειδίου του αλουμινίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) με διαφορετικές γωνίες ακτίνων. Οι κορυφές με το ρόμβο αντιστοιχούν με (Υ:27,45% ορθορομβικό a 7.93400-b

7.95600-c 11.71100-alpha 90.000-beta 90.000-gamma 90.000), οι κορυφές με τον κύκλο είναι (Υ:71,11%, τετραγωνική a 7.96310-b 7.96310-c 23.39750-alpha 90.000-beta 98.864-gamma 90.000), οι κορυφές με το κάτω βέλος είναι (Υ: 71.31%, μομοκλινές a 11.85400-b 2.90400- c 5.62200-alpha 90.000-beta 103.830-gamma 90.000), οι κορυφές με το πάνω βέλος είναι (Υ: 65.90%, τετράγωνη a 5.59900-b 5.59900- c 23.65700-alpha 90.000-beta 90.000-gamma 90.000) και οι κορυφές με το τετράγωνο είναι (Υ:50.65%, κυβική a 7.90560-b 7.90560-c 7.90560-alpha 90.000-beta 90.000-gamma 90.000)

### 11.3 Μετεστεροποίηση

Οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης λαμβάνουν χώρα σε σφαιρική ή κωνική φιάλη των 500 ml η οποία με κατάλληλη συνδεσμολογία ενώνεται με ψυκτήρα, ο οποίος συνδέεται με βρύση και τον διοχετεύει με κρύο νερό για την υγροποίηση των ατμών της μεθανόλης οι οποίοι λόγω σημείου ζέσεως εξατμίζονται. Η φιάλη τοποθετείται σε συσκευή θέρμανσης και ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα. Σε κάποιες ειδικές περιπτώσεις πειραμάτων θα χρειαστεί η σφαιρική φιάλη να έχει τρεις υποδοχείς για τον εφοδιασμό της με θερμομέτρο εκτός του ψυκτήρα και για την δειγματοληψία από την τρίτη υποδοχή ανά τακτά χρονικά διαστήματα.

Η φιάλη προθερμαίνεται για τη μείωση πιθανότητας υγρασίας στους 80 °C και προστίθεται 30g ηλιέλαιο. Όταν η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί προστίθεται η μεθανόλη και ο καταλύτης, η ποσότητα του καθενός εξαρτάται από το κάθε πείραμα. Η στιγμή που αρχίζει η αντίδραση γίνεται αντιληπτή από την υγροποίηση της μεθανόλης και θεωρείται στιγμή μηδέν. Η διάρκεια αντίδρασης κυμαίνεται γύρω στις 2-2,5 h. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, στην σφαιρική φιάλη υπάρχουν το παραγόμενο βιοντήζελ, η περίσσεια μεθανόλης, η γλυκερίνη και ο καταλύτης. Η απομάκρυνση της γλυκερίνης και του καταλύτη γίνεται με τη διαδικασία της φυγοκέντρισης, κατά την οποία γίνεται ο διαχωρισμός των υλικών αυτών σε στιβάδες. Η πάνω στιβάδα είναι η περίσσεια της μεθανόλης, η επόμενη στιβάδα είναι το παραγόμενο βιοντήζελ, η επόμενη είναι η γλυκερίνη και η τελευταία είναι ο καταλύτης. Γίνεται η παραλαβή του βιοντήζελ και αναγκαστικά της περισσειας μεθανόλης για να ακολουθήσει η απομάκρυνσή της. Η διεργασία αυτή γίνεται με απόσταξη υπό κενό. Το σημείο ζέσεως της μεθανόλης είναι 64,7 °C σε ατμοσφαιρική πίεση. Η διάταξη κενού λοιπόν αναγκάζει την μεθανόλη να εξατμιστεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία, η οποία συλλέγεται σε διαφορετικό δοχείο αφού πρώτα ψυχθεί. Η διαδικασία ολοκληρώνεται και γίνεται η παραλαβή του βιοντήζελ μετά από μια ακόμα φυγοκέντρωση, ο σκοπός της οποίας είναι η εξάλειψη κάθε πιθανότητας ύπαρξης γλυκερίνης και καταλύτη στο τελικό προϊόν.

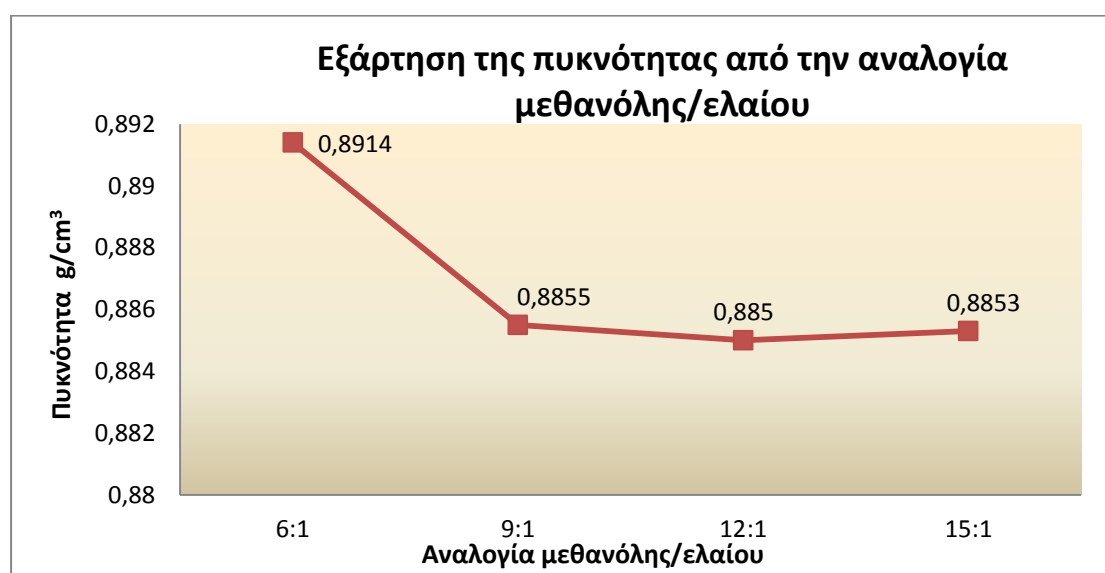
## 11.4 Επιρροή της αλλαγής των παραμέτρων απόδοσης ποιότητας του βιοντήζελ

Ανάμεσα στους διάφορους παράγοντες που επηρεάζουν περισσότερο τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του βιοντήζελ είναι η ποσότητα της μεθανόλης ως προς το έλαιο, τα ποσοστά καταλύτη και τέλος η διάρκεια αντίδρασης.

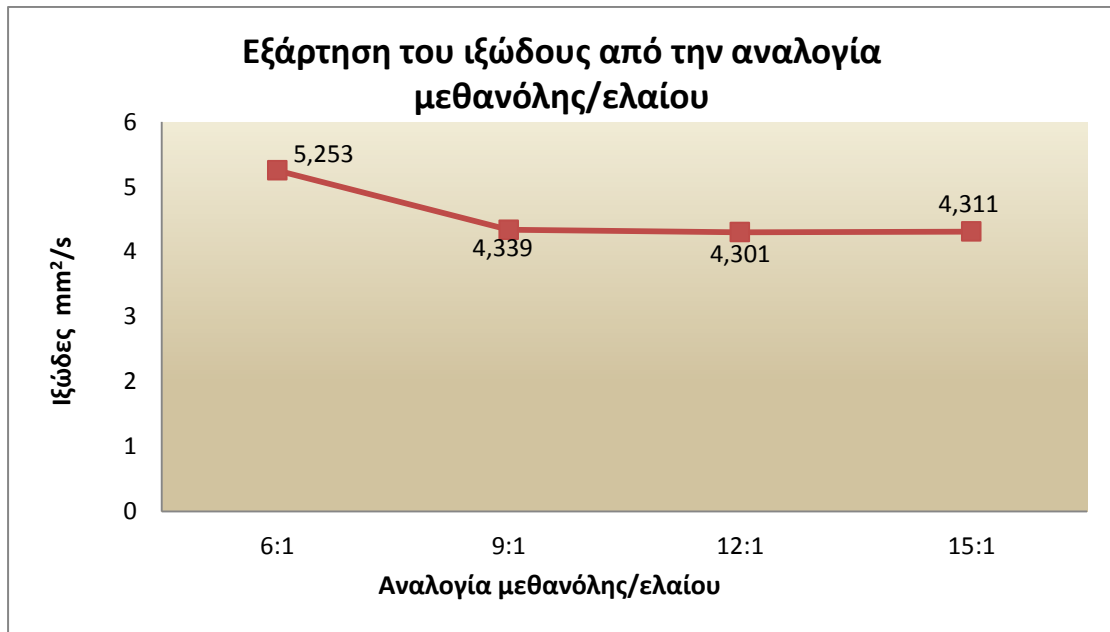
### 11.4.1 Αναλογία μεθανόλης/ελαίου

Βάσει στοιχειομετρίας η μετεστεροποίηση, αντίδραση παραγωγής βιοντήζελ με την χρήση μεθανόλης, ενός ελαίου φυτικής προέλευσης απαιτεί τρία γραμμομόρια μεθανόλης για κάθε ένα γραμμομόριο ελαίου. Στην πραγματικότητα όμως τα γραμμομόρια μεθανόλης που απαιτούνται είναι περισσότερα για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση και το προϊόν να έχει το απαιτούμενο ποσοστό μεθυλεστέρων. Για να καθοριστεί η επιρροή της αναλογίας μεθανόλης/ελαίου στο ηλιέλαιο δοκιμάζονται διάφορες αναλογίες και συγκεκριμένα, 6:1, 9:1, 12:1 και 15:1. Οι υπόλοιπες παράμετροι διατηρούνται σταθερές και συγκεκριμένα 3% BaOH (30%) /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20g), δύο ώρες χρόνος αντίδρασης και 60 °C θερμοκρασία αντίδρασης.

Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



*Διάγραμμα 11.1: Αντιστοιχία διαφορετικών αναλογιών μεθανόλης/ελαίου με την πυκνότητα. (επίδραση 3% καταλύτη, σε 60 °C, για 2h)*



*Διάγραμμα 11.2: Αντιστοιχία διαφορετικών αναλογιών μεθανόλης/ελαίου με το ιξώδες. (επίδραση 3% καταλύτη, σε 60 °C, για 2h)*

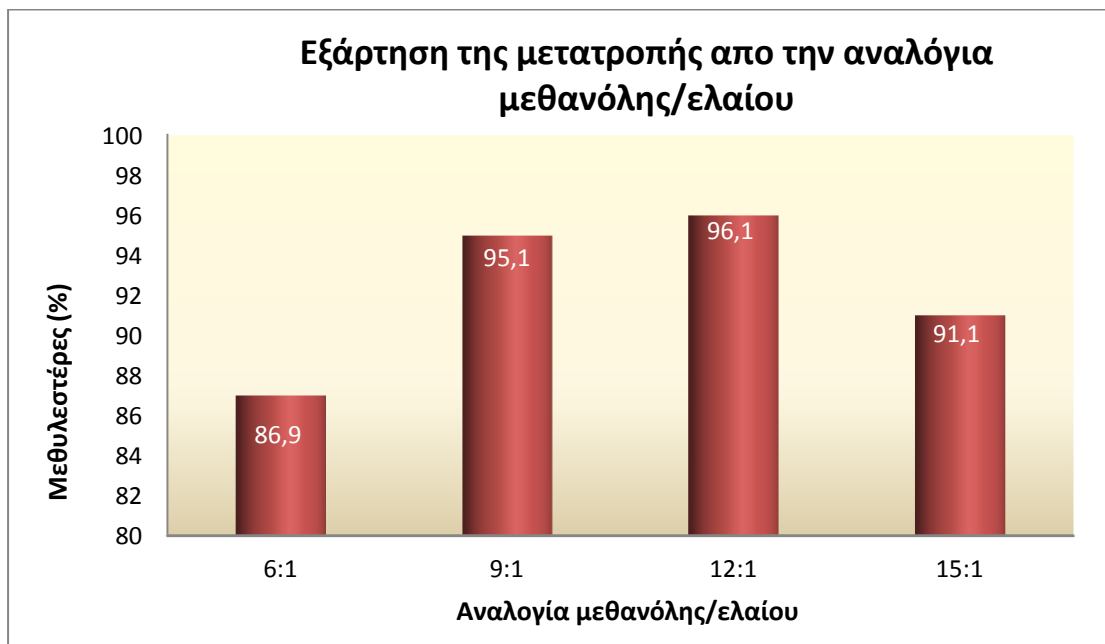
Συγκεντρωτικά το πώς επηρεάζονται οι τιμές του ιξώδους και της πυκνότητας από την αναλογία μεθανόλης/ελαίου παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν.

*Πίνακας 11.2: Τιμές πυκνότητας μεθυλεστέρων σε διάφορες αναλογίες μεθανόλης/ελαίου.*

ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ/ΕΛΑΙΟΥ	ΤΙΜΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (g/cm <sup>3</sup> )
6:1	891,4
9:1	885,5
12:1	885
15:1	885,3

*Πίνακας 11.3: Τιμές ιξώδους μεθυλεστέρων σε διάφορες αναλογίες μεθανόλης/ελαίου.*

ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ/ΕΛΑΙΟΥ	ΤΙΜΗ ΙΞΩΔΟΥΣ (mm <sup>2</sup> /s)
6:1	5,253
9:1	3,339
12:1	4,301
15:1	4,311



*Διάγραμμα 11.3: Αντιστοιχία διαφορετικών αναλογιών μεθανόλης/ελαίου με το ποσοστό μεθυλεστέρων που υπάρχουν στο δείγμα με την επίδραση 3% καταλύτη, σε 60 °C, για 2h.*

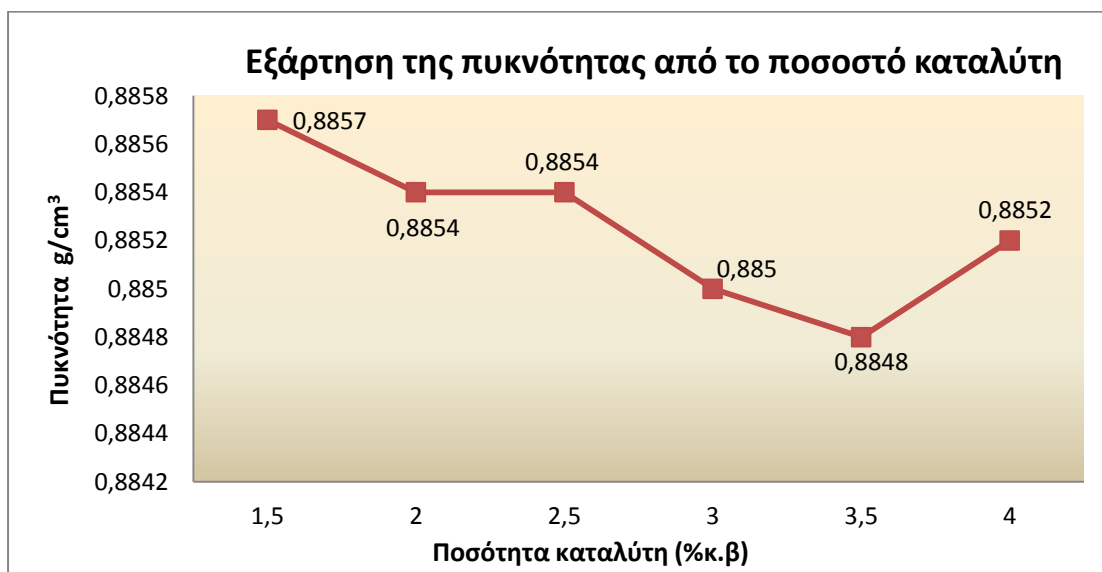
Επεξεργάζοντας τα αποτελέσματα, προέκυψαν οι τιμές οι οποίες παρουσιάστηκαν στα παραπάνω διαγράμματα. Τα διαγράμματα της πυκνότητας και του ιξώδους παρουσιάζουν παρεμφερή μορφή η οποία είναι αρχικά μια υψηλή τιμή σε μικρή αναλογία μεθανόλης /ελαίου, η οποία στη συνέχεια πέφτει και σταθεροποιείται από την αναλογία 9:1 έως 15:1. Οι βέλτιστες τιμές πυκνότητας και ιξώδους παρουσιάζονται στην 12:1 παρόλο που οι διαφορές είναι ελάχιστες μεταξύ των άλλων δύο τιμών. Έχοντας υπόψη και το διάγραμμα του ποσοστού μεθυλεστέρων καταλήγουμε στο ίδιο συμπέρασμα με τη διαφορά ότι η αναλογία μεθανόλης/ελαίου 15:1 εμφανίζει αισθητά χαμηλότερο ποσοστό μεθυλεστέρων.

#### 11.4.2 Ποσοστό Καταλύτη

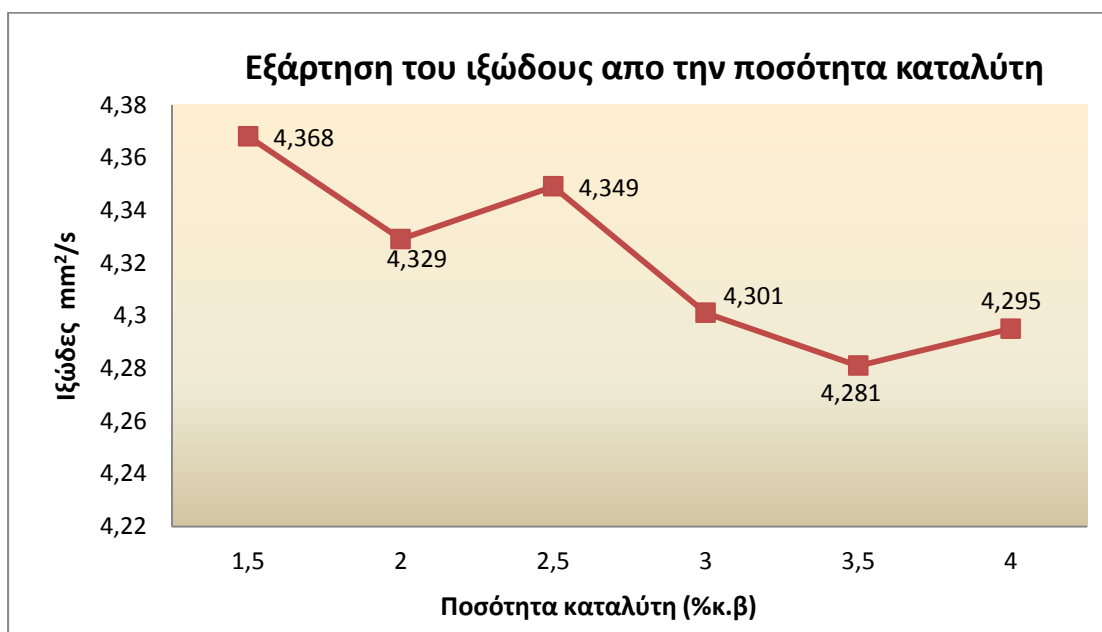
Ερευνήθηκε στη συνέχεια η επίδραση που το ποσοστό καταλύτη έχει πάνω στο ηλιέλαιο. Τα ποσοστά που ελέχθησαν ήταν σε ένα εύρος από 1,5 έως 4 %. Αυτά τα ποσοστά αναφέρονται στην επί της εκατό ποσότητα του λαδιού που χρησιμοποιήθηκε για τη μετεστεροποίηση. Οι υπόλοιπες παράμετροι διατηρούνται σταθερές και συγκεκριμένα αναλογία μεθανόλης 12:1, δύο ώρες χρόνος αντίδρασης και 60 °C θερμοκρασία αντίδρασης.



Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



*Διάγραμμα 11.4: Επιρροή ποσοστού καταλύτη στην πυκνότητα στις εξής συνθήκες αντίδρασης, αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1, σε θερμοκρασία 60°C, για 2h.*



*Διάγραμμα 11.5: Επιρροή ποσοστού καταλύτη στο κινηματικό ιξώδες στις εξής συνθήκες αντίδρασης αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1, σε θερμοκρασία 60°C, για 2h.*

Συγκεντρωτικά το πώς επηρεάζονται οι τιμές του ιξώδους και της πυκνότητας από το ποσοστό του καταλύτη παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν.

Πίνακας 11.4: Τιμές πυκνότητας μεθυλεστέρων σε διάφορα ποσοστά καταλύτη.

ΠΟΣΟΣΤΟ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	ΤΙΜΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (g/cm <sup>3</sup> )
1,5	885,7
2	885,4
2,5	885,4
3	885
3,5	884,8
4	885,2

Πίνακας 11.5: Τιμές ιξώδους μεθυλεστέρων σε διάφορα ποσοστά καταλύτη.

ΠΟΣΟΣΤΟ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	ΤΙΜΗ ΙΞΩΔΟΥΣ (mm <sup>2</sup> /s)
1,5	4,368
2	4,329
2,5	4,349
3	4,301
3,5	4,281
4	4,295



Διάγραμμα 11.6: Επιρροή του ποσοστού καταλύτη στην ποσότητα των μεθυλεστέρων που δημιουργούνται, σε συνθήκες αντίδρασης αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1, σε θερμοκρασία 60°C, για 2h.

Αναλύοντας την πορεία που ακολουθούν τα διαγράμματα πυκνότητας και ιξώδους διαφαίνεται ότι ξεκινώντας από μια υψηλή τιμή υπάρχει μία φθίνουσα πορεία μέχρι το 3%, από το οποίο επικρατεί μια σχετική σταθεροποίηση με βέλτιστη τιμή το 3,5%. Στο διάγραμμα του ποσοστού μεθυλεστέρων διαφαίνεται ωστόσο ότι στο 3,5% η μετατροπή είναι στο 95% τη στιγμή που στο 2,5% είναι 97%. Σε αυτό όμως το ποσοστό καταλύτη παρουσιάζεται αύξηση της τιμής της πυκνότητας και του ιξώδους, παρόλη την φθίνουσα γενική συμπεριφορά των διαγραμμάτων αυτών. Τέλος στο 3% του καταλύτη παρατηρείται πολύ καλή γενική συμπεριφορά με καλές τιμές πυκνότητας, ιξώδους και ποσοστού μεθυλεστέρων, οπότε ορίζεται το 3% ως καταλληλότερο.

#### 11.4.3 Χρονική Διάρκεια Αντίδρασης

Η βέλτιστη χρονική διάρκεια αντίδρασης για την παραγωγή βιοντήζελ προσδιορίστηκε με την εκτέλεση αντιδράσεων με διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης. Από τα πέντε στιγμιότυπα τα οποία φαίνονται παρακάτω στο διάγραμμα γίνεται αντιληπτή η αλλαγή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του βιοντήζελ λόγω του χρόνου αντίδρασης. Οι υπόλοιπες παράμετροι διατηρούνται σταθερές και συγκεκριμένα 3%  $\text{BaOH/Al}_2\text{O}_3$ , αναλογία μεθανόλης 12:1 και 60 °C θερμοκρασία αντίδρασης.

Υπάρχουν κι κάποιες αλλαγές κατά την εκτέλεση αυτού του πειράματος, οι οποίες είναι οι ακόλουθες: a) χρησιμοποιείται περισσότερη ποσότητα ελαίου, και κατ' επέκταση μεγαλύτερες ποσότητες και μεθανόλης και καταλύτη, b) χρησιμοποιείται σφαιρική φιάλη με τρεις υποδοχείς, c) η διάρκεια του πειράματος είναι τρεις ώρες, όπου ανά τακτά χρονικά διαστήματα γίνεται δειγματοληψία από τη μία υποδοχή της φιάλης, ώστε όλες οι υπόλοιπες συνθήκες του πειράματος να είναι ακριβώς ίδιες και d) κάθε φορά που γίνεται η δειγματοληψία, αναπληρώνονται η μεθανόλη και ο καταλύτης που μπορεί να προσροφήθηκαν για να μην επηρεαστεί η συνέχεια του πειράματος.

Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



*Διάγραμμα 11.7: Επιρροή της πυκνότητας του βιοντήζελ από τη χρονική διάρκεια της αντίδρασης. Οι υπόλοιπες συνθήκες είναι ποσοστό καταλύτη 3%, αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1, σε θερμοκρασία 60°C.*

Η συμπεριφορά του καταλύτη στο πείραμα εξεύρεσης της καταλληλότερης χρονικής διάρκειας αντίδρασης ήταν εξαιρετική. Οι τιμές του ποσοστού μεθυλεστέρων από τα 30 λεπτά έως και τις 2,5 ώρες ήταν σταθερές και φανέρωναν ότι εκτός του ότι η αντίδραση είχε πραγματοποιηθεί από τα πρώτα 30 λεπτά, ότι έχει επιτευχθεί υψηλή μετατροπή, που φτάνει στις 2 ώρες αντίδρασης το ποσοστό μεθυλεστέρων να είναι 98,4%.

### 11.5 Ιδιότητες FAME

Το είδος του μεθυλεστέρα που παρήχθη με τον καταλύτη BaOH (30%) /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20g) εξετάστηκε ως προς όλες τις φυσικοχημικές ιδιότητες, για να ελεχθεί εάν όλες οι ποιοτικές παράμετροι είναι όντως εντός των Ευρωπαϊκών προϋποθέσεων (EN 14214). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα.

*Πίνακας 11.6: Φυσικοχημικές ιδιότητες του FAME*

Ιδιότητες	Αποτέλεσμα	Μονάδα	Μέθοδος
Περιεκτικότητα FAME	98,4	%(m/m)	EN 14103
Πυκνότητα στους 15°C	885	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 3675/ 12185
Ιξώδες στους 40 °C	4,301	mm <sup>2</sup> /s	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	155	°C	EN ISO 2719/ 3679
Περιεκτικότητα Θείου	2	%(m/m)	EN ISO 20846/20884
Υπόλειμμα Άνθρακα	0,02	-	EN ISO 10370
Τέφρα	0,007	mg/kg	ISO 3987
Περιεκτικότητα σε Νερό	273,1	mg/kg	EN ISO 12937
Σημείο Θόλωσης	1	°C	
Σημείο Ροής	-5	°C	
CFPP	-5	°C	EN 116
Θερμογόνος Δύναμη	9480(cal/g)	MJ/kg	EN ISO 2160
Οξειδωτική σταθερότητα 110°C	0,61	Hours	prEN 15751/EN 14112
Αριθμός Οξύτητας	0,41	mg KOH/g	EN 14104
Μεθυλεστέρες Λινολενικού οξέως	0,22	%(m/m)	EN 14103
Μονογλυκερίδια	0,13	%(m/m)	EN 14105
Διγλυκερίδια	0,12	%(m/m)	EN 14105
Τριγλυκερίδια	0,11	%(m/m)	EN 14105
Ελεύθερη Γλυκερόλη	0,02	%(m/m)	EN 14105/14106
Ολική Γλυκερόλη	0,21	%(m/m)	EN 14105
Ομάδα I Μετάλλων (Na+K)	4,3	mg/kg	EN 14108/14109/14538
Ομάδα II Μετάλλων (Ca+Mg)	3,14	mg/kg	EN 14538
Περιεκτικότητα Φωσφόρου	2,73	mg/kg	EN 14107

Παρατηρήθηκε ότι οι μεθυλεστέρες που παρήχθησαν ικανοποιούν τους ευρωπαϊκούς κανόνες του ιξώδους, ενώ η τιμή της πυκνότητας είναι ανάμεσα στα 860-900 kg/m<sup>3</sup>. Το σημείο ανάφλεξης είναι και αυτό εντός, άρα πραγματοποιήθηκε σωστά η διαδικασία απομάκρυνσης της μεθανόλης από το βιοντήζελ. Η ανώτατη θερμογόνος δύναμη είναι 9480(cal/g), η οποία ενώ δεν περιλαμβάνεται στις προδιαγραφές, είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί η τιμή της για να προσδιοριστεί η διαφορά της από τη θερμογόνος δύναμη του ντήζελ, η οποία είναι 46 MJ/Kg. Η περιεκτικότητα σε θείο είναι 2%(m/m). Ακόμα οι μεθυλεστέρες που παρήχθησαν ικανοποιούν τους όρους που το EN 14214 έχει θεσπίσει για την περιεκτικότητα σε νερό, καθώς είναι κάτω από 500 mg/kg. Όσον αφορά τον αριθμό οξύτητας το αποτέλεσμα εκπλήρωσε τους όρους των ευρωπαϊκών προδιαγραφών των οποίων το όριο είναι 0,5 mg KOH/g. Επίσης τα υπολείμματα άνθρακα είναι σε συμφωνία με τα μέγιστα όρια του EN 14214 (μέγιστο 0,30% m/m). Σε αυτή τη μελέτη το παραγόμενο βιοντήζελ δεν φτάνει το πρότυπο της οξειδωτικής σταθερότητας που είναι το

λιγότερο 6 ώρες. Στο EN 14214 η τιμή του CFPP δεν είναι συγκεκριμένη γιατί σε κάθε χώρα αλλάζει. Στις μεσογειακές χώρες τα απαιτούμενα όρια για ο CFPP για το ντήζελ κίνησης διακρίνονται σε χειμερινά και θερινά. Το χειμερινό όριο θεσπίζεται ως ελάχιστο οι  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  και το θερινό αντίστοιχο είναι οι  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Οι  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  που βρέθηκαν, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως θερινό καύσιμο και ως χειμερινό με χρήση αντιπαγωτικών CFPP. Τέλος οι τιμές του σημείου θόλωσης και ροής είναι  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  αντίστοιχα, τη στιγμή που για το ντήζελ κίνησης θα πρέπει να είναι  $-2$  και  $-16$  αντίστοιχα. Όπως λοιπόν γίνεται αντιληπτό αυτές οι δύο παράμετροι ακολουθούν παράλληλη εξέλιξη το CFPP.

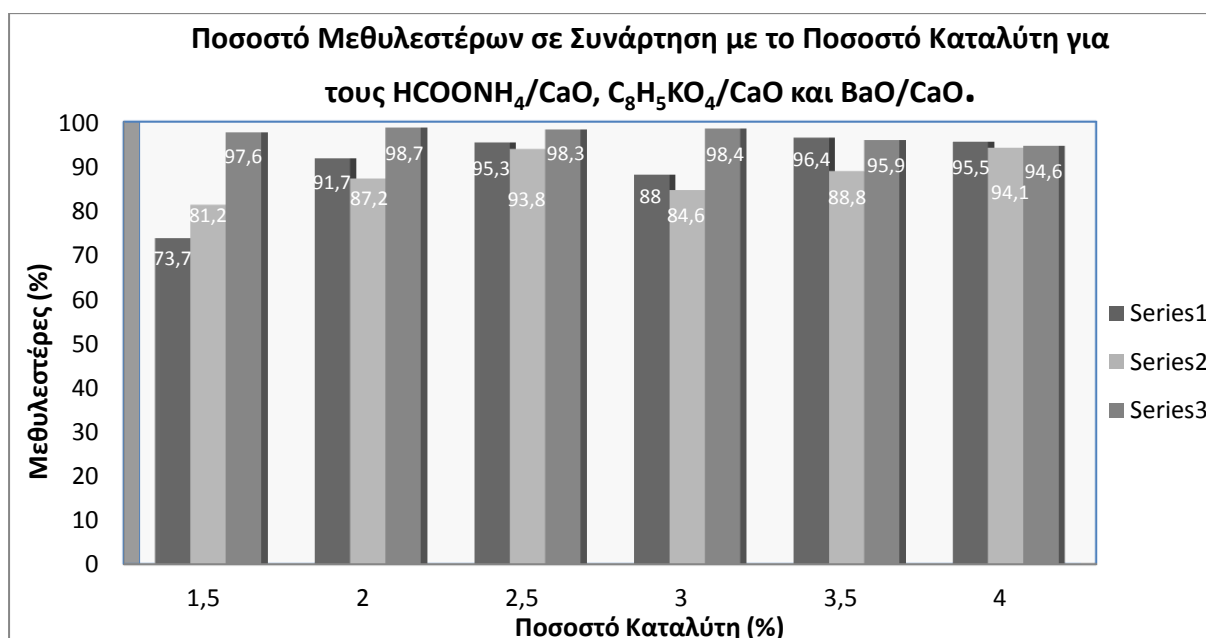
Τα μονογλυκερίδια, τα διγλυκερίδια και τα τριγλυκερίδια αναφέρονται ως δεσμευμένη γλυκερόλη. Περιέχονται στην πρώτη ύλη, στο έλαιο και μπορεί να παραμένουν στο τελικό προϊόν σε μικρές ποσότητες. Μια μεγάλη ποσότητα αλκοόλης στο στάδιο της μετεστεροποίησης της αντίδρασης θα ενίσχυε την πιθανότητα ότι όλα τα τριγλυκερίδια (κύρια συστατικά των φυτικών ελαίων) θα αντιδρούσαν. Μια υψηλότερη περιεκτικότητα γλυκεριδίων στους εστέρες, ειδικά τριγλυκεριδίων, μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό εναποθέσεων στα ακροφύσια και στις βαλβίδες. Η ανάλυση σε αέρια χρωματογραφία του παραγόμενου μεθυλεστέρα δείχνει ότι τα τριγλυκερίδια αντέδρασαν ικανοποιητικά σε μόνο- και διγλυκερίδια. Οι τιμές τους συμφωνούν με τις αναμενόμενες που ορίζονται από το EN 14214. Αναφορικά με την ελεύθερη και ολική γλυκερόλη η τιμή του μεθυλεστέρα είναι κάτω από τα αναμενόμενα όρια.

## Συμπεράσματα

Με την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας της διπλωματικής εργασίας και έχοντας ως υπόβαθρο την υπάρχουσα βιβλιογραφία πάνω στο θέμα, μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω αποτελέσματα.

- Μεταβάλλοντας την ποσότητα της μεθανόλης ως προς το έλαιο, τα ποσοστά καταλύτη και τη διάρκεια αντίδρασης, επηρεάζονται οι τιμές του ιξώδους, του ποσοστού μεθυλεστέρων, της πυκνότητας και γενικά όλων των φυσικοχημικών ιδιοτήτων. Με αυτό τον τρόπο γίνεται η εύρεση των καλύτερων συνθηκών λειτουργίας του κάθε καταλύτη. Συγκεκριμένα λοιπόν, ο καταλύτης  $\text{HCOONH}_4/\text{CaO}$  δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα για ποσοστό επί του ελαίου στο 3,5%. Η αναλογία μεθανόλης/ελαίου θα πρέπει να είναι στο 15:1 και η διάρκεια αντίδρασης να είναι δύο ώρες, ώστε το βιοντήζελ να έχει τις καλύτερες φυσικοχημικές ιδιότητες.
- Ο δεύτερος καταλύτης που παρασκευάστηκε  $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4/\text{CaO}$ , προσέδωσε στο βιοντήζελ τις καλύτερες τιμές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων, όταν το ποσοστό καταλύτη είναι 4%, η αναλογία μεθανόλης/ελαίου είναι 12:1 και η διάρκεια αντίδρασης είναι δύο ώρες.
- Ο τρίτος καταλύτης  $\text{BaO}/\text{CaO}$  που χρησιμοποιήθηκε, για να προσδώσει στο βιοντήζελ, που παράγεται τις καλύτερες ιδιότητες πρέπει να χρησιμοποιηθεί σε ποσοστό 3% της ποσότητας του ελαίου, με χρησιμοποίηση μεθανόλης σε αναλογία με το έλαιο 12:1 και σε χρόνο αντίδρασης 2 ώρες. Πρέπει να αναφερθεί όμως ότι, η αντίδραση ολοκληρώνεται και από τη μία ώρα αντίδρασης όπως φαίνεται από το πείραμα της χρονικής διάρκειας.
- Ο επόμενος καταλύτης  $\text{TEA}/\text{CaO}$  που χρησιμοποιήθηκε είχε εντελώς διαφορετική συμπεριφορά από τους προηγούμενους. Συγκεκριμένα οι καλύτερες τιμές των ιδιοτήτων του βιοντήζελ λήφθηκαν όταν χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης σε ποσοστό 2%, με χρήση μεθανόλης σε αναλογία με το έλαιο 9:1 και σε χρονική διάρκεια 2,5 ωρών. Θα αναλυθεί αναλυτικά παρακάτω η συμπεριφορά του συγκεκριμένου καταλύτη.
- Τέλος χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης  $\text{BaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Η αντίδραση με ποσοστό καταλύτη στο 3% της ποσότητας του ελαίου, αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1 και διάρκεια αντίδρασης δύο ώρες, έδωσε προϊόν με τις καλύτερες ιδιότητες.
- Για την παρασκευή κάποιων από τους καταλύτες, χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος φορέας, το  $\text{CaO}$  με διαφορετικό ενισχυτή. Στον πρώτο καταλύτη προσροφήθηκε το  $\text{HCOONH}_4$  ως ενισχυτής. Παρατηρείται από τα αποτελέσματα ότι, από το 2% ποσοστό καταλύτη, από τις 2 ώρες αντίδρασης και από το 6:1 αναλογία μεθανόλης/ελαίου, οι τιμές των μετρήσεων είναι εντός προδιαγραφών. Η συμπεριφορά του καταλύτη είναι η αναμενόμενη, βελτιώνεται με την αύξηση του χρόνου και των ποσοτήτων. Στον δεύτερο καταλύτη το  $\text{CaO}$  ενισχύθηκε με  $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ . Από τα διαγράμματα φαίνεται ότι ο καταλύτης αυτός δίνει τα καλύτερα

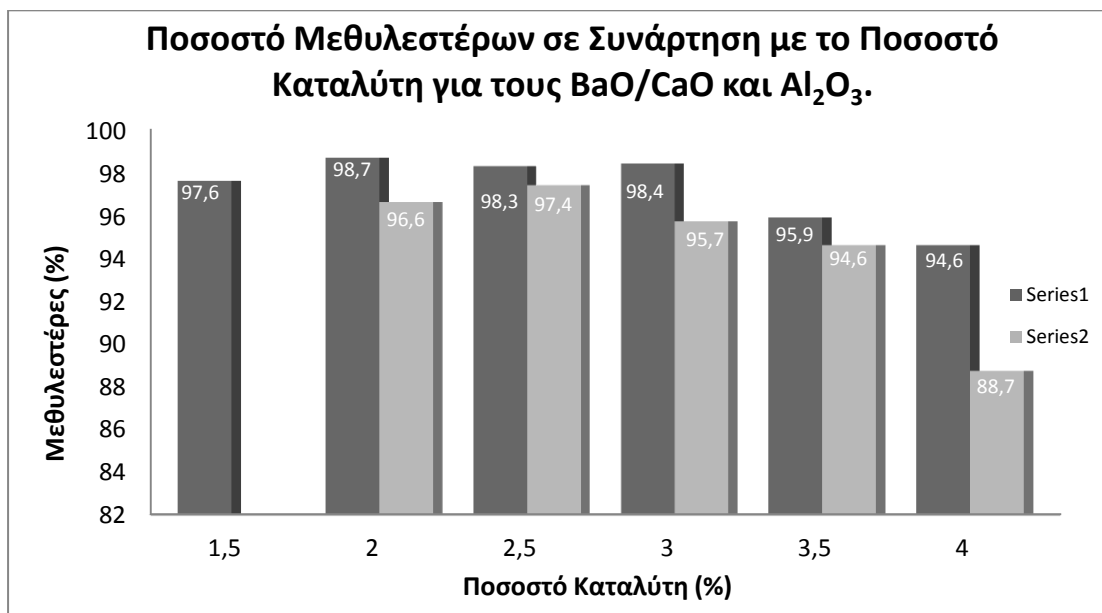
αποτελέσματα σε υψηλά ποσοστά καταλύτη, στο 3,5% και 4% και σε μεγάλους χρόνους, από 2 ώρες και μετά. Οι μετρήσεις των δειγμάτων σε ποσοστά καταλύτη κάτω του 3,5% δεν είναι εντός προδιαγραφών. Χρησιμοποιώντας αυτόν τον ενισχυτή δημιουργήθηκε έντονο πρόβλημα σαπωνοποίησης. Τέλος ο τρίτος ενισχυτής που χρησιμοποιήθηκε στην ίδια βάση ήταν το BaO. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε αυτή την περίπτωση έδειξαν ότι γενικά όλες οι τιμές ήταν εντός προδιαγραφών. Πρέπει να τονιστεί ότι η αντίδραση πραγματοποιήθηκε από τη μία ώρα. Συγκριτικά την καλύτερη συμπεριφορά την είχε το καταλύτης που ενισχύθηκε με BaO, ο οποίος πέτυχε το μεγαλύτερο ποσοστό μεθυλεστέρων και χαμηλές τιμές ιξώδους και πυκνότητας. Ενώ, τη χειρότερη, συγκριτικά, είχε αυτός που ενισχύθηκε με C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>. Συγκεντρωτικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα στο παρακάτω διάγραμμα.



*Διάγραμμα 1: Συγκεντρωτικό διάγραμμα που παρουσιάζει την εξάρτηση του ποσοστού μεθυλεστέρων από το ποσοστό καταλύτη. Η σειρά 1 είναι ο HCOONH<sub>4</sub>/CaO, η σειρά 2 είναι ο C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>/CaO και η σειρά 3 είναι το BaO/CaO.*

- Για την παρασκευή των καταλυτών BaO/CaO και BaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος ενισχυτής, που προσκολλήθηκε όμως σε διαφορετικούς φορείς. Από την επεξεργασία των μετρήσεων προέκυψε το συμπέρασμα ότι το BaO δίνει εξίσου καλά αποτελέσματα και στο υπόστρωμα CaO και στο Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Όλες οι τιμές των μετρήσεων είναι εντός προδιαγραφών και από μικρούς χρόνους αντίδρασης. Πρέπει να αναφερθεί ότι επιτυγχάνεται το ίδιο ποσοστό μεθυλεστέρων 98,4%. Με την χρήση του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ως φορέα, ακόμα και σε πολύ μικρά ποσοστά καταλύτη τα αποτελέσματα των μετρήσεων είναι πολύ καλά. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι ο καταλύτης BaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε μεγάλα ποσοστά δεν λειτουργεί τόσο καλά, όσο σε μικρά. Τα συμπεράσματα αυτά φαίνονται στο κάτω διάγραμμα.



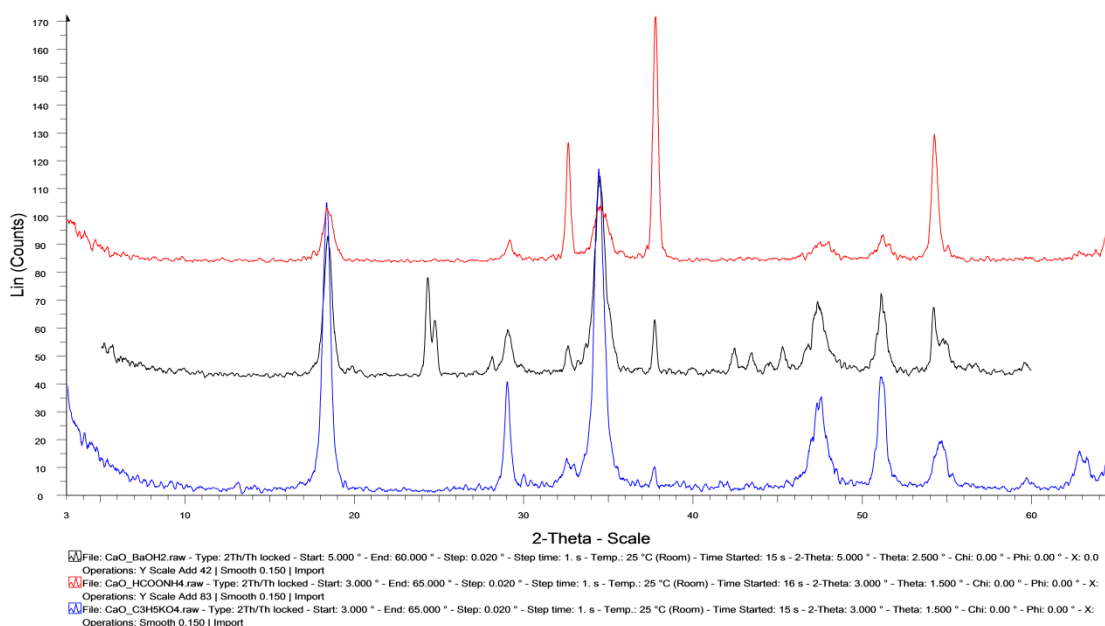


*Διάγραμμα 2: Συγκεντρωτικό διάγραμμα που παρουσιάζει την εξάρτηση του ποσοστού μεθυλεστέρων από το ποσοστό καταλύτη. Η σειρά 1 είναι ο BaO/CaO και η σειρά 2 είναι ο Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

- Ο τέταρτος, σε σειρά, καταλύτης που παρασκευάστηκε TEA/Ca, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω έχει εντελώς διαφορετική συμπεριφορά από όλους τους προηγούμενους. Αρχικά πρέπει να αναφερθεί πως ακόμα και η διαδικασία παρασκευής είναι διαφορετική σε αυτή την περίπτωση. Τα ποσοστά του καταλύτη που δοκιμάστηκαν ήταν από το 0,5% της ποσότητας του ελαίου, γιατί ο συγκεκριμένος καταλύτης διαπιστώθηκε ότι λειτουργεί από πολύ μικρές ποσότητες και δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα στο εύρος 1% έως 2%(98,9% ποσοστό μεθυλεστέρων στο 1% καταλύτη). Σε μεγαλύτερες ποσότητες αυξάνεται το ιξώδες και ελαττώνεται το ποσοστό μεθυλεστέρων. Το 0,5% του καταλύτη ήταν το μοναδικό ποσοστό που έδωσε αποτελέσματα εκτός προδιαγραφής. Άλλο συμπέρασμα είναι ότι το ιξώδες και η πυκνότητα είναι εντός προδιαγραφής από τα 15 πρώτα λεπτά. Το ποσοστό μεθυλεστέρων σε σχέση με το χρόνο δείχνει ότι, από τα 15 λεπτά, είναι στα όρια της προδιαγραφής. Παρατηρώντας τα διαγράμματα του ποσοστού μεθυλεστέρων σε σχέση με τον καταλύτη και το χρόνο, φαίνεται ότι δε συμπίπτουν τα αποτελέσματα στα δύο διαγράμματα. Στο πείραμα της χρονικής διάρκειας, το βιοντήζελ έχει χαμηλότερα ποσοστά μεθυλεστέρων, η πυκνότητα και το ιξώδες αυξάνεται με το χρόνο. Αυτό οφείλεται στις μη ιδανικές συνθήκες της διαδικασίας παρασκευής του καταλύτη (μη μηχανική ανάδευση-ανομοιογένεια, περιβαλλοντικές συνθήκες, θερμοκρασία). Η χρήση αυτού του καταλύτη στην παραγωγή του βιοντήζελ, προσδίδει πολύ καλή οξειδωτική σταθερότητα. Αν σκεφτεί κανείς ότι η προδιαγραφή κατά (prEN 15751)/EN 14112 ορίζει ότι πρέπει να είναι η οξειδωτική σταθερότητα πάνω από 6 ώρες (8 ώρες σύμφωνα με το prEN 15751)

και με τη χρήση αυτού του καταλύτη η οξειδωση γίνεται μετά από 26,3 ώρες, προσδίδεται ένα εξαιρετικό χαρακτηριστικό στο καύσιμο. Τέλος επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι, ένα σημαντικό μειονέκτημα του βιοντήζελ που παράγεται με αυτό τον καταλύτη είναι η αυξημένη τιμή του ασβεστίου. Συγκεκριμένα βρέθηκε ότι είναι 20mg/kg ενώ η προδιαγραφή ορίζει ως μέγιστη τιμή τα 5mg/kg, με συνέπεια την πιθανότητα βλάβης στο σύστημα του κινητήρα.

- Τέλος με τη βοήθεια των φασμάτων του XRD πιστοποιείται μία άγνωστη ένωση. Στα φάσματα των καταλυτών που εξετάστηκαν σε αυτή την εργασία, θα έπρεπε να ταυτοποιηθούν μόνο ενώσεις του φορέα και όχι του ενισχυτή. Παρατηρείται όμως ότι, εμφανίζονται κορυφές που αντιστοιχούν με ενώσεις του φορέα. Αυτό συμβαίνει γιατί η παρασκευή του καταλύτη δεν γίνεται υπό κενό, παρά εκτεθειμένη στην ατμόσφαιρα. Ακόμα δεν πραγματοποιείται η αντίδραση με μηχανική ανάδευση ώστε να επιτυγχάνεται σωστή ομοιογένεια στον καταλύτη. Τέλος, όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα, παρόλο που χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος φορέας για την παρασκευή των καταλυτών δεν παρουσιάζουν τις ίδιες κορυφές στην ίδια ένταση και στον ίδιο χρόνο. Αυτό οφείλεται στη μετατροπή του οξειδίου του ασβεστίου σε υδροξειδίου του ασβεστίου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε τελικά.



**Εικόνα 1:** Συγκεντρωτικό φάσμα XRD. Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στο BaO/CaO, η κόκκινη στο HCOONH<sub>4</sub>/CaO και η μπλε στο C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>/CaO. Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, βήμα σάρωσης ορίστηκε στις 0,002°, σε εύρος από 3-65° 2θ, εκτός του BaO/CaO που ορίστηκε 5-60° 2θ.

## Βιβλιογραφία

1. [http://ac.els-cdn.com/S13640321100045451-s2.0-S1364032110004545-main.pdf\\_tid=c58e6ea02f8f9364c30cd17324009cf4&acdnat=1338888422\\_69534c53b0812112f59088ae03ec37bb](http://ac.els-cdn.com/S13640321100045451-s2.0-S1364032110004545-main.pdf_tid=c58e6ea02f8f9364c30cd17324009cf4&acdnat=1338888422_69534c53b0812112f59088ae03ec37bb)
2. [http://ac.els-cdn.com/S0926860X12001755/1-s2.0-S0926860X12001755-main.pdf?\\_tid=80dc0832d372525e073db969d77ddc6e&acdnat=1338889688\\_2fec84cb9a309f9022a6d5e5d64d0c2a](http://ac.els-cdn.com/S0926860X12001755/1-s2.0-S0926860X12001755-main.pdf?_tid=80dc0832d372525e073db969d77ddc6e&acdnat=1338889688_2fec84cb9a309f9022a6d5e5d64d0c2a)
3. [http://ac.els-cdn.com/S0306261911006854/1-s2.0-S0306261911006854-main.pdf?\\_tid=691d515025f2b805ebac3a13637170a4&acdnat=1338891647\\_3796c8161092fc2054d0adc61e77fc27](http://ac.els-cdn.com/S0306261911006854/1-s2.0-S0306261911006854-main.pdf?_tid=691d515025f2b805ebac3a13637170a4&acdnat=1338891647_3796c8161092fc2054d0adc61e77fc27)
4. [http://ac.els-cdn.com/S0961953411003357/1-s2.0-S0961953411003357-main.pdf?\\_tid=0abfa9ebb1c59c10099780e02be9dce&acdnat=1338892163\\_10c92554410a123124544c89e80d7e2c](http://ac.els-cdn.com/S0961953411003357/1-s2.0-S0961953411003357-main.pdf?_tid=0abfa9ebb1c59c10099780e02be9dce&acdnat=1338892163_10c92554410a123124544c89e80d7e2c)
5. <http://www.platforme-biocarburants.ch/en/infos/eu-biodiesel.php>
6. <http://www.platforme-biocarburants.ch/en/infos/eu-results.php>
7. <http://www.platforme-biocarburants.ch/en/infos/eu-directive200928.php>
8. [http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/3210/3/touloumisg\\_biofuels.pdf](http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/3210/3/touloumisg_biofuels.pdf)
9. <http://www.real.gr/DefaultArthro.aspx?page=arthro&id=110526&catID=5>
10. <http://www.buildings.gr/greek/aiforos/exikonomisi/methylesteres.htm>
11. [http://bioenergynews.blogspot.gr/2008/04/blog-post\\_03.html](http://bioenergynews.blogspot.gr/2008/04/blog-post_03.html)
12. <http://eprints.teikoz.gr/74/>
13. <http://www.biomassenergy.gr/articles/technology/biodiesel/505-biodiesel-production-and-the-transesterification-process>
14. Wenlei Xie, Haitao Li, Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 255, May 2006, pp 1–9.
15. Abebe K. Endalew, Yohannes Kiros\*, Rolando Zanzi, Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils
16. Giulio Santori a,?, Giovanni Di Nicola b, Matteo Moglie b, Fabio Polonara b A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining

17. (NBB, [www.biodiesel.org](http://www.biodiesel.org))
18. [http://news.kathimerini.gr/4dcgi/\\_w\\_articles\\_ell\\_1\\_04/02/2007\\_214528](http://news.kathimerini.gr/4dcgi/_w_articles_ell_1_04/02/2007_214528)
19. Demirbas, Ayhan. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*.(2007), 35, pp. 4661-4670.
20. M.A. Fazal, A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki. Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility;performance; emission and engine durability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. (2011), 15, pp. 1314 - 1324.
21. [http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/3210/3/touloumisg\\_biofuels.pdf](http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/3210/3/touloumisg_biofuels.pdf)
22. Γιάννης Ζιώμας Ατμόσφαιρα-Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Αθήνα 2007
23. Μαρία Λοιζίδου, Εισαγωγή στην Περιβαλλοντική Επιστήμη-Περιβαλλοντική Πολιτική, Αθήνα 2006
24. <http://195.251.30.202:8080/dspace/bitstream/123456789/1034/1/eustathiou.pdf>
25. Tomasevic A.V., Siler-Marinkovic S.S., Methanolysis of used frying oil, *Fuel Process Technol* 81, pp. 1-6.
26. <http://products.metrohm.com/getAttachment.axd?attaName=c378b60d-e428-4b4e-8fcc-d214441e57c2>
27. Σ.ΣΤΟΥΡΝΑΣ, Ε.ΛΟΗΣ, Φ.ΖΑΝΝΙΚΟΣ, ΤΕΧΝΟΟΓΙΑ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ, ΑΘΗΝΑ-ΜΑΡΤΙΟΣ 2006
28. [http://www.lme.ntua.gr/repos/lessons/VISCOSITY\\_FINAL.pdf](http://www.lme.ntua.gr/repos/lessons/VISCOSITY_FINAL.pdf)
29. <http://www2.ipta.demokritos.gr/images/File/Popi/nanoporous.pdf>

## Παράρτημα

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

Τα χαρακτηριστικά του συστήματος έχουν ως εξής:

- Εύρος μέτρησης :  $0.2$  έως  $10.000\text{ mPa}\cdot\text{s}$  για το δυναμικό ιξώδες,  $0.2$  έως  $10.000\text{ mm}^2/\text{s}$  για το κινηματικό ιξώδες,  $0.65$  έως  $2\text{ g}/\text{cm}^3$  για την πυκνότητα,  $-40$  έως  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$  για τη θερμοκρασία
- Ανάλυση : πέντε (5) ψηφία για το ιξώδες
- $\text{g}/\text{cm}^3$  για την πυκνότητα
- $^{\circ}\text{C}$  για τη θερμοκρασία
- Ελάχιστη ποσότητα δείγματος περίπου  $3\text{ ml}$  και για τις δύο κυψελίδες.
- Τυπικός χρόνος ανάλυσης περίπου  $1\text{ min}$  .
- Έξοδο RS 232 για σύνδεση με εκτυπωτή και ηλεκτρονικό υπολογιστή.
- Δυνατότητα σύνδεσης με πληκτρολόγιο.
- Ψηφιακή οθόνη ενδείξεων (VFD).
- Μνήμη που περιλαμβάνει έτοιμες μεθόδους και δυνατότητα αποθήκευσης νέων.
- Μνήμη για αποθήκευση αποτελεσμάτων μέτρησης.
- Δυνατότητα υπολογισμού του δείκτη ιξώδους, ο οποίος αποτελεί αυθαίρετη αριθμητική κλίμακα μέτρησης και συγκρίνει την ευαισθησία πρότυπων λαδιών, με την ευαισθησία του ιξώδους λαδιού που αναλύεται, σε συνάρτηση με τις μεταβολές της θερμοκρασίας.



*Εικόνα 1: Ιξωδόμετρο Stabinger Viscometer, Anton Paar/SVM 3000*

Η μέτρηση του ποσοστού μεθυλεστέρων έγινε με τη χρήση του χρωματογράφου της εταιρείας DANI, Master GC Fast Gas Chromatograph.

Το μηχάνημα λειτουργεί με ανιχνευτή σήματος FID και στήλη με διαστάσεις, μήκος 5m, εσωτερική διάμετρος 0,25mm και πάχος film 0,25μm.



*Εικόνα 2: Αέριος Χρωματογράφος DANI, Master GC Fast Gas Chromatograph*