

# **ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ**

---

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ  
(F.A.M.E-F.A.E.E)  
(ΠΡΩΤΕΣ ΥΔΕΣ, ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ-ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ,  
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ)**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**Αλέξανδρος Δ. Δεληγιάννης**

**ΑΘΗΝΑ**

**ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2013**

# ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

---

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ  
(F.A.M.E-F.A.E.E)  
(ΠΡΩΤΕΣ ΥΔΕΣ, ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ-ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ,  
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ)

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Αλέξανδρος Δ. Δεληγιάννης

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Φ. Ζαννίκος, Καθηγητής ΕΜΠ  
(Επιβλέπων)
2. Ε. Λόης, Καθ. ΕΜΠ
3. Δ. Καρώνης, Επ. Καθηγητής ΕΜΠ

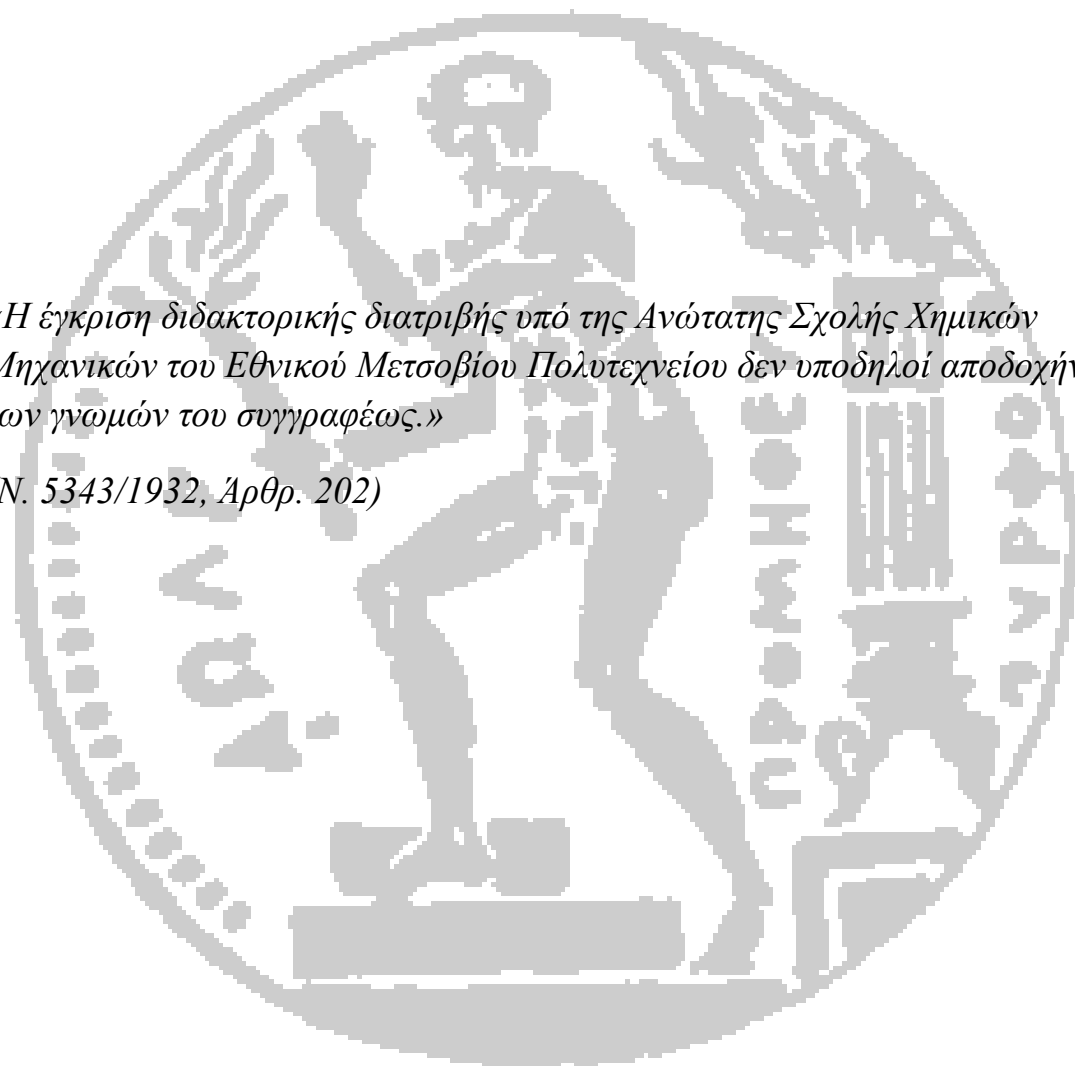
1. Φ. Ζαννίκος, Καθ. ΕΜΠ (Επιβλέπων)
2. Ε. Λόης, Καθ. ΕΜΠ
3. Δ. Καρώνης, Επικ. Καθ. ΕΜΠ
4. Γ. Ανδρουτσόπουλος, Καθ. ΕΜΠ
5. Α. Μουτσάτσου, Καθ. ΕΜΠ
6. Π. Χριστακόπουλος, Καθ. ΕΜΠ
7. Δ. Κέκος, Καθ. ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ

ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2013

*«Η έγκριση διδακτορικής διατριβής υπό της Ανώτατης Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου δεν υποδηλοί αποδοχήν των γνωμών του συγγραφέως.»*

*(Ν. 5343/1932, Άρθρ. 202)*



Όσες κι αν χτίζουν φυλακές κι αν ο κλοιός στενεύει ο νους μας(-ου) είναι αληταριό που όλο θα δραπετεύει.

*θ.Παπακωνσταντίνου*



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελεί μια ερευνητική προσπάθεια πέντε ετών στον τομέα της βελτιστοποίησης των βιοκαυσίμων. Εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του τομέα IV, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Με την ολοκλήρωση της διδακτορικής διατριβής, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους συνέβαλαν για την εκπόνηση αυτής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Φανούριο Ζαννίκο. Οι προτάσεις του για το αντικείμενο καθώς και οι εποικοδομητικές υποδείξεις του κατά την διάρκεια αυτής ήταν οι καθοριστικοί παράγοντες που οδήγησαν στην ολοκλήρωση αυτής της διατριβής. Επιπλέον θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την ευκαιρία που μου έδωσε να συμμετάσχω σε ερευνητικά προγράμματα, μέσα από τα οποία είχα την ευκαιρία να αποκομίσω επιπρόσθετη επιστημονική γνώση και εμπειρία.

Θεωρώ υποχρέωση μου να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Καθηγητή κ. Ευριπίδη Λόη και τον Επικ. Καθηγητή Δημήτριο Καρώνη, για την αμέριστη υποστήριξη τους και την βοήθεια που μου πρόσφεραν για την ολοκλήρωση του διδακτορικού καθώς και για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσαν κατά την διάρκεια αυτής. Αναγνωρίζω την τιμή που έκαναν ο Γ. Ανδρουτσόπουλος, Καθ. ΕΜΠ, η Α. Μουτσάτσου, Καθ. ΕΜΠ, ο Π. Χριστακόπουλος, Καθ. ΕΜΠ και ο Δ. Κέκος, Καθ. ΕΜΠ για την συμμετοχή τους στην επταμελή εξεταστική επιτροπή.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω στον φίλο Δρ. Γιώργο Αναστόπουλο για την βοήθεια του, για το επιστημονικό υπόβαθρο που μου προσέφερε και για την αμέριστη συμπαράσταση καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής μου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και πολύτιμους συνεργάτες Γιώργο Ντόντο (πλέον διδάκτωρ) και Αντώνη Αναστασάκο. Ευχαριστώ όλο το προσωπικό του εργαστηρίου για την άογη συνεργασία μας όλα αυτά τα χρόνια. Συγκεκριμένα την Υ.Ζαννίκου, την Δρ.Μ.Κωμμιώτου και την Υ.Δ. Δ.Χείλαρη. Επιπλέον ευχαριστώ τον Δρ.Π. Σχοινά και Υ.Δ. Α.Ντζιούνη για την συμβολή τους σε πειραματικές μετρήσεις της διδακτορικής διατριβής.

Τέλος ευχαριστώ την ΕΛΙΝ Βιοκαύσιμα Α.Ε και Π.Ν.ΠΕΤΤΑΣ Α.Β.Ε.Ε για την προμήθεια πρώτων υλών και την τεχνική γνώση που μου πρόσφεραν.

Σε αυτό το σημείο θέλω να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου: Διονύση, Γιαννούλα, Άννα και Μανόλη για την συμπαράσταση και την υπομονή τους σε όλα τα χρόνια των σπουδών μου. Ηθική ανταμοιβή τους, η χαρά μου αυτήν την στιγμή!!!

Αφιερώνεται στην οικογένεια μου.

Αλέξανδρος Δ. Δεληγιάννης

Μέτσ, Απρίλιος 2013

## ΕΚΤΕΤΑΜΕΝΗ ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ατμοσφαιρική ρύπανση, η συνεχώς μείωση της ποσότητας ενεργειακών αποθεμάτων και η αύξηση της τιμής των συμβατικών καυσίμων εντείνουν τον προβληματισμό για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της παγκόσμιας κοινότητας. Η αυξημένη κατανάλωση ορυκτών καυσίμων και η μεγέθυνση του κλάδου των μεταφορών αποτελούν μια από τις κύριες αιτίες των κλιματολογικών αλλαγών και της αύξησης των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα. Ο τομέας των μεταφορών εκτιμάται ότι συμμετέχει σε ποσοστό πάνω από 30% στη συνολική κατανάλωση ενέργειας στην ΕΕ. Προς αυτήν την κατεύθυνση, η ΕΕ έχει ήδη θέσει συγκεκριμένους στόχους για την ανάπτυξη του τομέα των βιοκαυσίμων. Η κοινοτική οδηγία για την συμμετοχή των βιοκαυσίμων 2003/30/ΕΚ υποδείκνυε στα κράτη μέλη το υποχρεωτικό ποσοστό βιοκαυσίμου να είναι 5,75% το 2010. Επακολούθησε η κοινοτική οδηγία 2009/28/ΕΚ που είχε στόχο την συμμετοχή των ανανεώσιμων πηγών στο γενικό ισοζύγιο ενέργειας σε ποσοστό 20% μέχρι το 2020 και ένα 10% ποσοστό βιοκαυσίμου για τις μεταφορές. Ο σκοπός είναι να μειωθεί σημαντικά η εξάρτηση της ΕΕ από τις εισαγωγές ορυκτών καυσίμων. Μ' αυτόν τον τρόπο διασφαλίζεται το εγχώριο ενεργειακό ισοζύγιο και δημιουργεί ευκαιρίες ανάπτυξης της αγροτικής και ενεργειακής οικονομίας.

Το βιοντήζελ δηλαδή οι αίθυλ- και μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (FAME-FAEE) παράγονται από οποιοδήποτε φυτικό έλαιο, χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια (τηγανέλαια), ζωικό λίπος καθώς και από μικροφύκη. Έχει παραπλήσιες φυσικοχημικές ιδιότητες με αυτές του συμβατικού πετρελαίου, δεν είναι τοξικό, δεν περιέχει αρωματικές και θειούχες ενώσεις, είναι πλήρως βιοδιασπώμενο και ασφαλές κατά την μεταφορά και διακίνηση του.

Η Ευρώπη είναι η πρώτη σε παραγωγή βιοντήζελ παγκοσμίως και η τρίτη σε γενική παραγωγή βιοκαυσίμων μετά την Βραζιλία και τις Η.Π.Α. Από το 2007 και έπειτα, το βιοντήζελ παράγεται στις περισσότερες χώρες της Ε.Ε. Η παραγωγή βιοντήζελ στην Ε.Ε. έχει αυξηθεί σημαντικά κατά μέσο όρο να φτάνει το +27% .

Η εθνική πολιτική, μέσω του νόμου 3423/2005 εναρμονίζεται με την Κοινοτική Οδηγία 2003/30/ΕΚ. Ο στόχος ήταν να επιβάλλει την αντικατάσταση 5,75% των συμβατικών καυσίμων από βιοκαύσιμα μέχρι το 2010. Στην παρούσα φάση το βιοντήζελ είναι το μοναδικό βιοκαύσιμο που παράγεται στην Ελλάδα, και χρησιμοποιείται σε ποσοστό ανάμιξης με το ντήζελ κίνησης πάνω από 6 %.

Η παραγωγή του βιοντήζελ στην Ελλάδα ξεκίνησε το έτος 2005. Σημείωσε ραγδαία αύξηση το 2009. Η αγορά του βιοντήζελ στην Ελλάδα έχει στηριχθεί:

- στην ποικιλία πρώτων υλών από παραδοσιακές καλλιέργειες,

- στην δυνατότητα εισαγωγής ελαίων από γειτονικές βαλκανικές χώρες σε χαμηλές τιμές
- στην σημαντικής δυναμικότητας σε σπορελαιουργεία.

Αυτές οι δυνατότητες θα μπορούσαν να καταστήσουν την Ελλάδα ανταγωνιστική συγκριτικά με άλλες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Όμως τα μειονεκτήματα της παραγωγής βιοντήζελ συγκρατούν την εγχώρια παραγωγή σε χαμηλά επίπεδα .

Τα μειονεκτήματα αυτά είναι:

- η περιορισμένη παραγωγική δυνατότητα εγχώριων πρώτων υλών, λόγω του υψηλού κόστους αγροτικής παραγωγής
- η περιορισμένη διαθεσιμότητα γης και οι δυσμενείς κλιματολογικές συνθήκες,
- η αποφορολόγηση του βιοντήζελ δεν είναι νομοθετικά θεσπισμένη και είναι αποτρεπτική για νέες επενδύσεις στον τομέα των βιοκαυσίμων
- τέλος μέχρι πρότινος οι θεσμοθετημένοι περιοριστικοί όροι στην αγορά της πετρελαιοκίνησης.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρουσιάζεται μια ολοκληρωμένη μελέτη για την διερεύνηση διαδικασιών παραγωγής βιοντήζελ (ομογενής-ετερογενής κατάλυση, μεθανόλυση-αιθανόλυση) από πρώτες ύλες του Ελλαδικού χώρου. Τα πειραματικά αποτελέσματα αξιολογήθηκαν σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214. Παράλληλα διερευνήθηκε η βελτιστοποίηση της κρίσιμης παραμέτρου των μεθυλεστέρων, η οξειδωτική σταθερότητα. Η διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε σε τρία στάδια:

- Το υφιστάμενο Ευρωπαϊκό πρότυπο ποιότητας EN14214:2008 για καύσιμα αυτοκίνησης-μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων για πετρελαιοκίνηση θέτει περιοριστικούς όρους για την χρήση αρκετών πρώτων υλών. Η μέθοδος EN 14111 (για τον αριθμό ιωδίου) και η κοινοτική οδηγία ( που περιέχεται στο CEN) για τους πολυακόρεστους μεθυλεστέρες (>4 διπλούς δεσμούς) δεν επιτρέπουν την αξιοποίηση πρώτων υλών οι οποίες απαντώνται στην Ελλάδα (π.χ. βαμβακέλαιο, καπνέλαιο) που έχουν αρκετούς διπλούς δεσμούς και υψηλό αριθμό ιωδίου. Επιπλέον η κοινοτική οδηγία 2009/30/EK για την αξιοποίηση αποβλήτων (π.χ ζωικά λίπη) καθώς και η κοινοτική οδηγία M/393 της Ευρωπαϊκής Επιτροπής προς τη CEN για την ανάπτυξη ενός ευρωπαϊκού προτύπου για λιπαρά οξέα αιθυλεστέρων (FAEE) προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο για πετρελαιοκινητήρες αποτέλεσαν αφορμή για το πρώτο στάδιο της διδακτορικής διατριβής.

Στο πρώτο στάδιο της διδακτορικής διατριβής μελετήθηκαν έλαια από τυπικές καλλιέργειες της Ελληνικής γης και παραπροϊόντα της Ελληνικής

βιομηχανίας, που αποτελούν ελκυστικές εναλλακτικές πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ.

Ραφιναρισμένα έλαια όπως ηλιέλαιο (Sun), σογιέλαιο (Soy) βαμβακέλαιο (Cot) και καπνέλαιο (Tob) και μη ραφιναρισμένα όπως χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (UFO), ζωικά λίπη (AF), καστορέλαιο (τσίκουδο(Cast)) και έλαια από υπολείμματα καφέ (Cof) αξιολογήθηκαν στις αντιδράσεις της μεθανόλυσης. Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με την χρήση ενώσεων καλίου και νατρίου, τυπικών ομογενών καταλυτών. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι τα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν αποτελούν ελκυστικές εναλλακτικές πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ. Επιπλέον, θα μπορούσαν να γίνουν χρήσιμο εργαλείο και συγκεκριμένες προτάσεις για την αναθεώρηση του υφιστάμενου πρότυπου ποιότητας EN14214:2008.

Παράλληλα μελετήθηκε η αντίδραση της αιθανόλυσης με τα περισσότερα έλαια που ήδη έχουν αναφερθεί προς παραγωγή βιοντήζελ. Η αντίδραση της αιθανόλυσης δεν έχει μελετηθεί συγκριτικά με τις εντατικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για την αντίδραση της μεθανόλυσης. Η μεθανόλη είναι ιδιαίτερα τοξική και είναι 100% αναμίξιμη με νερό. Η παραγωγή αιθυλεστέρων αντί μεθυλεστέρων έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς επιτρέπει την παραγωγή ενός νέου εναλλακτικού καυσίμου.

Τέλος πραγματοποιήθηκε ποιοτική αποτίμηση των παραχθέντων βιοντήζελ και συγκρίθηκαν με τις Ευρωπαϊκές Προδιαγραφές.

- Η αντικατάσταση του υπάρχοντος καταλυτικού συστήματος με στερεούς καταλύτες, θα μπορούσε να αποτελέσει βασική επιλογή για το μέλλον της βιομηχανίας παραγωγής βιοντήζελ. Η χρήση στερεών καταλυτών απλοποιεί την διαδικασία της μετεστεροποίησης, με την εξάλειψη των σταδίων πλύσης και ξήρανσης των μεθυλεστέρων. Στόχος του δεύτερου σταδίου της διατριβής ήταν η παρασκευή νέων στερεών ετερογενών καταλυτών. Διερευνήθηκε η καταλυτική συμπεριφορά αυτών στην αντίδραση της μετεστεροποίησης. Παράλληλα διερευνήθηκαν οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και την ταχύτητα της αντίδρασης, όπως η περιεκτικότητα και ο τύπος του καταλύτη, η γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης/ελαίου και ο χρόνος αντίδρασης. Βρέθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες των τριών μεταβλητών της αντίδρασης και αξιολογήθηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων, σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN14214.

Τα αποτελέσματα ήταν ενθαρρυντικά. Μπορούν να αποτελέσουν την πρόδρομη γνώση για την παραγωγή ισχυρών ετερογενών καταλυτών, που θα έχουν σαν αποτέλεσμα την μείωση του κόστους παραγωγής βιοντήζελ. Ήδη πειραματικές μετρήσεις έχουν δημοσιευτεί σε περιοδικά, όπως στο Journal of



- Η ευαισθησία του βιοντήζελ στην οξείδωση, εξαρτάται από τον τύπο της πρώτης ύλης και από την παρουσία φυσικών αντιοξειδωτικών στο αρχικό έλαιο (όπως τοκοφερόλες, κα). Επιπλέον, οι μεθυλεστέρες με πλούσια περιεκτικότητα σε ακόρεστα και πολυακόρεστα οξέα παρουσιάζουν ως βασικό μειονέκτημα την υψηλή ευπάθεια στην οξείδωση. Παράγοντες που είναι γνωστό ότι επηρεάζουν την οξείδωση του βιοντήζελ είναι: η παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, η θερμοκρασία, το φως και η παρουσία μεταλλικών στοιχείων. Για τους λόγους αυτούς, το τρίτο και τελευταίο στάδιο της διδακτορικής διατριβής, επικεντρώθηκε στην μελέτη της κρίσιμης παραμέτρου, της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντήζελ.

Διερευνήθηκε η αντιοξειδωτική δράση των κυριότερων εμπορικών αντιοξειδωτικών προσθέτων. Συντέθηκαν νέα φαινολικά προσθετά και αξιολογήθηκε η επίδραση τους. Η αξιολόγηση των προσθέτων πραγματοποιήθηκε σε διαφορετικούς τύπους μεθυλεστέρων και σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Οι μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας εκτελέστηκαν χρησιμοποιώντας την επίσημη μέθοδο του Ευρωπαϊκού προτύπου. Η σταθερότητα στην οξείδωση για το αυτούσιο βιοντήζελ προσδιορίζεται από την μέθοδος Rancimat (EN 14112). Στη διαδικασία αυτή, το δείγμα εκτίθεται σε θερμοκρασία 110 °C, με διέλευση αέρα σταθερής ροής. Τα αέρια λύματα συλλέγονται σε ένα δοχείο μετρήσεως γεμάτο με υπερκάθαρο νερό, όπου η αγωγιμότητα καταγράφεται συνεχώς. Ο σχηματισμός των καρβοξυλικών οξέων υποδεικνύεται από την αύξηση της αγωγιμότητας στο δοχείο μέτρησης. Ο χρόνος που περνά μέχρι η δευτερεύουσα οξείδωση ονομάζεται χρόνος επαγωγής και παρέχει ένα μέτρο της οξειδωτικής σταθερότητας του δείγματος. Το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14112 ορίζει ως ελάχιστο χρόνο επαγωγής τις 6 ώρες. Παράλληλα οι μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας προσδιορίστηκαν με την μέθοδο Petrotest PetroOXY (ASTM D 7525 / prEN 16091). Στη μέθοδο αυτή το δείγμα εκτίθεται σε θερμοκρασία 140 °C και πίεση 700kPa. Η περίοδος επαγωγής περιλαμβάνει τη μέτρηση του χρόνου που πέρασε μεταξύ της έναρξης του πειράματος και το "σημείο θραύσης». Η περίοδος επαγωγής ορίζεται ως πτώση πίεσης 10% κάτω από τη μέγιστη πίεση που αναπτύσσεται μέσα στο δοχείο δοκιμής καθώς θερμαίνεται μέχρι τη θερμοκρασία του πειράματος. Στην μέθοδο αυτή, το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN14214 δεν έχει θεσπίσει όριο προδιαγραφής. Η Petroxy (prEN 16091) βρίσκεται σε πειραματικό στάδιο επαναλαμβανόμενων μετρήσεων.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα και των δύο μεθόδων, τα νέα αντιοξειδωτικά που εξετάστηκαν, είχαν θετικό αντίκτυπο στην σταθερότητα οξείδωσης των διαφορετικών τύπων βιοντήζελ. Επιπλέον, οι πειραματικές μετρήσεις στο Petroxy αποτελούν μία επιπλέον βάση δεδομένων για την θέσπιση ορίου προδιαγραφής. Κάποια από τα αρχικά αποτελέσματα έχουν δημοσιευτεί στην Αμερικάνικη Ένωση Μηχανικών Αυτοκίνησης (Society of Automotive Engineers-SAE) και υπάρχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

### **Προτάσεις περαιτέρω έρευνας**

Με την εμπειρία και την γνώση που αποκτήθηκε κατά την διάρκεια της διατριβής, προτείνονται οι ακόλουθες ερευνητικές δράσεις:

- Αξιοποίηση περισσότερων παραπροϊόντων της Ελληνικής βιομηχανίας, καθώς και μη εδώδιμων ελαίων της Ελληνικής γης που μπορούν να αποτελέσουν ελκυστικές εναλλακτικές πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ.
- Κρίνεται αναγκαία η διερεύνηση εναλλακτικών μεθόδων παραγωγής βιοντήζελ χαμηλού κόστους με την χρησιμοποίηση καταλυτικών συστημάτων, τα οποία θα απλοποιήσουν την παραγωγική διαδικασία, θα μειώσουν δραστικά τον όγκο υγρών και στερεών αποβλήτων και θα λαμβάνουν παραπροϊόντα (γλυκερίνη) υψηλής καθαρότητας.
- Βελτιστοποίηση του ετερογενούς καταλύτη TEA/CaO που παρουσίασε εξαιρετικά αποτελέσματα: στην δραστικότητα του, στον χρόνο αντίδρασης και στην οξειδωτική σταθερότητα που προσέδιδε στους μεθυλεστέρες.
- Βελτιστοποίηση της δραστικότητας στερεών εμποτισμένων καταλυτών και διεξαγωγή συνολικής οικονομοτεχνικής ανάλυσης. Μέχρι σήμερα δεν έχει αξιολογηθεί το κόστος παραγωγής αυτών των καταλυτών και η απαιτούμενη ενέργεια παραγωγής τους.
- Βελτιστοποίηση της σύνθεσης των συνθετικών προσθέτων και επιπλέον διερεύνηση της επίδρασης τους σε μίγματα βιοντήζελ-πετροντήζελ.
- Επιπρόσθετα πειραματικά δεδομένα για την θέσπιση προδιαγραφής, στην νέα μέθοδο οξειδωτικής σταθερότητας Petroxy.

## Δημοσιεύσεις

Κατά την εκπόνηση της διατριβής δημοσιεύτηκαν οι εξής εργασίες σε επιστημονικά περιοδικά και διεθνή συνέδρια

- A.Deligiannis, G.Anastopoulos, A.Anastasakos, G.S.Dodos, F. Zannikos, “Effectiveness of Various Phenolic Compounds (Commercial and Non-Commercial) on Biodiesel Oxidation Stability” SAE 2013 Powertrains, Fuels and Lubricants Meeting, April 16-18, 2013. Detroit, Michigan, USA
- A.Deligiannis, A.Anastasakos, G.S.Dodos, D.Karonis, F. Zannikos, “Effectiveness of Various Phenolic Compounds on Biodiesel Oxidation Stability” 9th International Colloquium Fuels - Conventional and Future Energy for Automobiles. 15 - 17 January 2013, Stuttgart, Ostfildern
- G. Anastopoulos, G. Dodos, A. Deligiannis, Y. Zannikou, D. Karonis, F.Zannikos, E. Lois “Cotton seed oil and waste frying oil methyl esters preparation using calcium oxide loaded with LiNO<sub>3</sub> as a heterogeneous catalyst”, *Journal of Waste and Biomass Valorization*, 2011
- G. Anastopoulos, A. Deligiannis, S. Kalligeros, D. Karonis, F. Zannikos, E. Lois, “Synthesis of biodiesel from tobacco and waste frying oil using heterogeneous KHCO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”, *Journal of ASTM International (JAI)*. Special Issue on Biofuels,
- G. Anastopoulos, A. Deligiannis, S. Kalligeros, D. Karonis, F. Zannikos, E. Lois, “Synthesis of biodiesel from tobacco and waste frying oil using heterogeneous KHCO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”, *Journal of ASTM International (JAI)*. Selected Technicals Papers, STP 1477
- A.Deligiannis and F. Zannikos "Biodiesel (FAME) production from waste tallow of Greek meat processing units", *Prep. Pap.-Am. Chem. Soc. (ACS)*, *Div. Fuel Chem.* 56 (2), 108, 2011
- G. Anastopoulos, G. Dodos, A. Deligiannis, D. Karonis, F.Zannikos, E. Lois, “Evaluation of FAEE (Fatty Acid Ethyl Esters) as Biodiesel and as Blend Components in Ultra Low-Sulfur Diesel Fuel”, 8<sup>th</sup> Colloquium Fuels: Conventional and Future Energy for Automobiles, 2011
- G. Anstopoulos, G.Dodos, A. Deligiannis, D. Chilari, D. Karonis, F. Zannikos, “Lewis Acid-Catalyzed Transesterification of Waste Frying Oil”,

12th International Conference on Environmental Science and Technology, 2011

- A. Deligiannis, A. Papazafeiropoulou, G. Anastopoulos, F. Zannikos. "Waste Coffee Grounds as an Energy Feedstock." 3rd International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2011) & SECOTOX Conference, June, 2011, Skiathos, Greece.
- G. Anastopoulos, G. Dodos, A. Deligiannis, Y. Zannikou, D. Karonis, F. Zannikos, E. Lois "Cotton seed oil and waste frying oil methyl esters preparation using calcium oxide loaded with  $\text{LiNO}_3$  as a heterogeneous catalyst" Third International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2011) & SECOTOX Conference, June, 2011, Skiathos, Greece
- A. Deligiannis, G. Anastopoulos, F. Zannikos, "Biodiesel production from waste tallow", 8th Panhellenic Scientific Chemical Engineering Congress, May 2011, Thessaloniki, Greece
- A. Deligiannis, G. Anastopoulos, G. Karavalakis, L. Mattheou, D. Karonis, F. Zannikos, S. Stournas, E. Lois, "Castor (*Ricinus communis* L) seed oil as an alternative feedstock for the production of biodiesel", 11<sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology, September, 2009, Chania, Crete, Greece.
- A. Deligiannis, G. Anastopoulos, G. Karavalakis, D. Karonis, F. Zannikos, S. Stournas, E. Lois, "Preparation of Biodiesel Catalyzed by Potassium Bicarbonate Loaded on Alumina as a Solid-Base Catalyst" 17<sup>th</sup> European Biomass Conference, June-July, 2009, Hamburg, Germany

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|   |           |
|---|-----------|
| <b>ΕΚΤΕΤΑΜΕΝΗ ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>   | <b>10</b> |
| <b>1 ΚΕΦΑΛΑΙΟ .....</b>   | <b>23</b> |
| 1.1 Εισαγωγή.....   | 23        |
| 1.2 Πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ .....  | 23        |
| 1.2.1 Ενεργειακά φυτά.....  | 24        |
| 1.2.2 Χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια (τηγανέλαια) .....                                      | 26        |
| 1.2.3 Ζωικά Λίπη .....  | 26        |
| 1.2.4 Απόβλητα καφέ.....  | 27        |
| 1.2.5 Μικροφύκη .....   | 27        |
| 1.3 Κόστος πρώτων υλών.....   | 28        |
| 1.4 Σύσταση Φυτικών Ελαίων και Λιπών.....   | 29        |
| 1.5 Παραγωγή Φυτικών Ελαίων .....   | 31        |
| 1.5.1 Παραλαβή με έκθλιψη .....   | 31        |
| 1.5.2 Παραλαβή με Εκχύλιση.....   | 32        |
| 1.6 Εξευγενισμός Λιπών και Ελαίων .....   | 33        |
| 1.7 Μετατροπή Λιπών & Ελαίων σε Βιοντήζελ.....  | 34        |
| 1.8 Είδη Καταλυτικής Μετεστεροποίησης .....   | 34        |
| 1.8.1 Μετεστεροποίηση Ελαίου με Ομογενείς Καταλύτες.....                                    | 35        |
| 1.8.2 Μετεστεροποίηση Ελαίου με Ετερογενείς Καταλύτες.....                                  | 37        |
| 1.9 Μεταβλητές της διεργασίας μετεστεροποίησης.....   | 39        |
| 1.9.1 Χρησιμοποιούμενη αλκοόλη και μοριακή αναλογία.....                                    | 39        |
| 1.9.2 Θερμοκρασία .....   | 40        |
| 1.9.3 Καταλύτης.....  | 40        |
| 1.10 Καθαρότητα των αντιδρώντων - Περιεκτικότητα σε υγρασία και ελεύθερα λιπαρά οξέα.<br>42 |           |
| 1.10.1 Ανάμιξη.....   | 42        |
| 1.11 Διεργασίες Διαλείποντος Έργου .....  | 43        |
| 1.12 Διεργασίες συνεχούς ροής.....  | 43        |
| 1.13 Βιομηχανική Παραγωγή Βιοντήζελ.....  | 44        |
| 1.13.1 Απομάκρυνση των ελευθέρων λιπαρών οξέων .....  | 44        |
| 1.13.2 Μίξη της μεθανόλης με τον καταλύτη.....  | 44        |
| 1.13.3 Μετεστεροποίηση .....  | 44        |
| 1.13.4 Ανάκτηση της μεθανόλης .....   | 45        |
| 1.13.5 Διαχωρισμός με έκπλυση.....  | 45        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 1.13.6   | Εξευγενισμός των μεθυλεστέρων .....   | 46        |
| 1.13.7   | Απομάκρυνση αλκαλικού καταλύτη.....   | 46        |
| 1.13.8   | Ανάκτηση της γλυκερίνης.....  | 46        |
| 1.13.9   | Ανάκτηση μεθανόλης.....   | 46        |
| 1.14     | Διάθεση τελικών προϊόντων και παραπροϊόντων .....   | 47        |
| <b>2</b> | <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ .....</b>   | <b>53</b> |
| 2.1      | Μετεστεροποίηση με ομογενείς καταλύτες .....  | 53        |
| 2.2      | Πειραματική διαδικασία.....   | 53        |
| 2.2.1    | Αντιδραστήρια .....   | 53        |
| 2.2.2    | Διαδικασία Μετεστεροποίησης .....   | 54        |
| 2.3      | Μετεστεροποίηση ελαίων με NaOH, KOH και CH <sub>3</sub> ONa.....                            | 55        |
| 2.4      | Καστορέλαιο .....   | 61        |
| 2.5      | Ζωικά Λίπη .....  | 63        |
| 2.5.1    | Επίδραση της μοριακής αναλογίας αλκοόλης/ελαίου στην μετατροπή ελαίου σε μεθυλεστέρες. .... | 64        |
| 2.5.2    | Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην μετατροπή ελαίου σε μεθυλεστέρες .....                  | 65        |
| 2.6      | Μίγματα υπολειμμάτων καφέ με μαγειρικά έλαια.....   | 66        |
| 2.7      | ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΕΣ .....  | 68        |
| 2.7.1    | Εισαγωγή .....  | 68        |
| 2.7.2    | Πειραματική διαδικασία .....  | 69        |
| 2.7.3    | Πειραματικά αποτελέσματα και σχολιασμός.....  | 70        |
| 2.7.4    | Δεύτερο στάδιο μετεστεροποίησης.....  | 74        |
| 2.7.5    | Φυσικοχημικές ιδιότητες αιθυλεστέρων.....   | 78        |
| 2.7.6    | Συμπεράσματα .....  | 79        |
| <b>3</b> | <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ .....</b>   | <b>82</b> |
| 3.1      | Εισαγωγή.....   | 82        |
| 3.2      | Είδη ετερογενών καταλυτών.....  | 83        |
| 3.3      | Πόροι Καταλυτών .....   | 83        |
| 3.4      | Στηριζόμενοι Καταλύτες.....   | 84        |
| 3.4.1    | Διασπορά Ενεργούς Φάσης .....   | 84        |
| 3.4.2    | Σύνθεση Καταλυτών.....  | 85        |
| 3.4.3    | Υγρός και Ξηρός Εμποτισμός (Wet and Dry Impregnation).....                                  | 85        |
| 3.4.4    | Διαδικασία ξήρανσης.....  | 86        |
| 3.4.5    | Πύρωση.....   | 87        |
| 3.4.6    | Σταθεροποίηση Ενεργούς Φάσης .....  | 88        |
| 3.4.7    | Ενίσχυση Ετερογενούς Καταλύτη .....   | 88        |
| 3.4.8    | Χαρακτηρισμός Ετερογενών Καταλυτών.....   | 89        |

|        |  |            |
|--------|--|------------|
| 3.5    | Πειραματική διαδικασία.....  | 90         |
| 3.5.1  | Αντιδραστήρια .....  | 90         |
| 3.5.2  | Παρασκευή ενισχυμένου στερεού καταλύτη.....  | 90         |
| 3.5.3  | Μετεστεροποίηση.....   | 92         |
| 3.5.4  | Αναλυτικοί Μέθοδοι.....  | 93         |
| 3.6    | Αντιδράσεις με φορέα $Al_2O_3$ και ενισχυτή $KHCO_3$ .....   | 94         |
| 3.6.1  | Παρασκευή καταλύτη.....  | 94         |
| 3.6.2  | Επιρροή των συνθηκών παρασκευής καταλύτη στην μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες.....                | 94         |
| 3.6.3  | Επιρροή της γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης / ελαίου στην μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες..... | 98         |
| 3.6.4  | Επαναχρησιμοποίηση καταλύτη.....   | 101        |
| 3.7    | Αντιδράσεις με φορέα $Al_2O_3$ και ενισχυτή $BaO$ .....  | 102        |
| 3.7.1  | Παρασκευή καταλύτη.....  | 102        |
| 3.7.2  | Χαρακτηρισμός καταλύτη.....  | 102        |
| 3.7.3  | Επιρροή παραμέτρων αντίδρασης στην μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες.....                           | 104        |
| 3.8    | Αντιδράσεις με φορέα $CaO$ και ενισχυτή $HCOONH_4$ .....   | 108        |
| 3.8.1  | Χαρακτηρισμός καταλύτη .....   | 108        |
| 3.13.2 | Επιρροή παραμέτρων αντίδρασης στην μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες.....                           | <b>109</b> |
| 3.9    | Αντιδράσεις με φορέα $CaO$ και ενισχυτή $C_8H_5KO_4$ .....   | 113        |
| 3.9.1  | Χαρακτηρισμός Καταλύτη .....   | 113        |
| 3.9.2  | Επιρροή παραμέτρων αντίδρασης στην μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες.....                           | 115        |
| 3.10   | Αντιδράσεις με φορέα $CaO$ και ενισχυτή $BaO$ .....  | 119        |
| 3.10.1 | Χαρακτηρισμός του καταλύτη.....  | 119        |
| 3.10.2 | Επιρροή παραμέτρων αντίδρασης στην μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες.....                           | 121        |
| 3.11   | Αντιδράσεις με φορέα $CaO$ και ενισχυτή $LiNO_3$ .....   | 125        |
| 3.11.1 | Παρασκευή καταλύτη.....  | 125        |
| 3.11.2 | Επιρροή των συνθηκών παρασκευής καταλύτη στην μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες.....                | 125        |
| 3.11.3 | Επιρροή παραμέτρων αντίδρασης στην μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες.....                           | 129        |
| 3.11.4 | Επαναχρησιμοποίηση καταλύτη.....   | 131        |
| 3.12   | Τριαθανολαμίνη (TEA)/ $CaO$ .....  | 132        |
| 3.12.1 | Αντιδραστήρια .....  | 132        |
| 3.12.2 | Παρασκευή Καταλύτη .....   | 132        |
| 3.12.3 | Χαρακτηρισμός καταλύτη .....   | 132        |
| 3.12.4 | Επιρροή παραμέτρων αντίδρασης στην μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες.....                           | 133        |
| 3.13   | Συμπεράσματα .....   | 139        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>4 ΚΕΦΑΛΑΙΟ .....</b>  | <b>144</b> |
| 4.1 Εισαγωγή.....  | 144        |
| 4.2 Μηχανισμός οξείδωσης.....  | 145        |
| 4.3 Αντιοξειδωτικά.....  | 146        |
| 4.4 Πειραματική διαδικασία.....  | 147        |
| 4.4.1 Αντιδραστήρια .....  | 147        |
| 4.4.2 Σύνθεση μη-εμπορικών αντιοξειδωτικών.....                              | 147        |
| 4.4.3 Αναλυτικοί Μέθοδοι.....  | 149        |
| 4.5 Μέθοδοι ανάλυσης της οξειδωτικής σταθερότητας.....                       | 150        |
| 4.6 Πειραματικά αποτελέσματα και σχολιασμός.....                             | 151        |
| 4.6.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες μεθυλεστέρων .....                             | 151        |
| 4.6.2 Πειραματικά αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας (Rancimat).....      | 153        |
| 4.6.3 Πειραματικά αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας (Petroxy-RSSOT)..... | 158        |
| 4.7 Συμπεράσματα .....   | 162        |
| <b>5 ΚΕΦΑΛΑΙΟ .....</b>  | <b>166</b> |
| <b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>  | <b>166</b> |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....  | I          |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....   | II         |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....   | III        |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....   | IV         |



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ ΚΑΙ ΕΙΚΟΝΩΝ

|   |    |
|---|----|
| Εικόνα 1.1 Μοριακή δομή ενός τυπικού μορίου τριγλυκεριδίου .....  | 29 |
| Εικόνα 1.2 Τυπική δομή των τοκοφερολών που υπάρχουν σε διάφορα είδη ελαίων. ....  | 30 |
| Εικόνα 1.3 Τυπική δομή τριτερπενικών στερολών που απαντώνται σε φυτικά έλαια. ....  | 31 |
| Εικόνα 1.4 Γενική μορφή αντίδρασης μετεστεροποίησης.....  | 34 |
| Εικόνα 1.6 Μηχανισμός όξινης μετεστεροποίησης μονογλυκεριδίων. ....   | 36 |
| Εικόνα 1.8 Μηχανισμός αλκαλικής μετεστεροποίησης . ....   | 37 |
| Στην Εικόνα 1.9 φαίνεται ένα γενικό διάγραμμα ροής της διαδικασίας μιας αλκαλικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης. ....  | 47 |
| Εικόνα 1.10 Διάγραμμα ροής αλκαλικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης.....  | 47 |
| Εικόνα 2.1 Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες τελικών προϊόντων μετεστεροποίησης με χρήση NaOH ως καταλύτη .....  | 56 |
| Εικόνα 2.2 Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες τελικών προϊόντων μετεστεροποίησης με χρήση KOH ως καταλύτη .....   | 58 |
| Εικόνα 2.3 Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες τελικών προϊόντων μετεστεροποίησης με χρήση CH <sub>3</sub> ONa ως καταλύτη. ....   | 60 |
| Εικόνα 2.4 Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη για την μετατροπή του καστορέλαιο....   | 61 |
| Εικόνα 2.5 Επίδραση της συγκέντρωσης του υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) στην μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδραση: Αναλογία μεθανόλης / ελαίου 12/1, χρόνος αντίδρασης 120 λεπτά, θερμοκρασία αντίδρασης 65 °C..... | 63 |
| Εικόνα 2.6 Επίδραση της μοριακής αναλογίας αλκοόλης / ελαίου στην μετατροπή ελαίου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδραση: Συγκέντρωση καταλύτη 2 % κ.β, χρόνος αντίδρασης 120 λεπτά, θερμοκρασία αντίδρασης 65 °C. ....                   | 64 |
| Εικόνα 2.7 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην μετατροπή ελαίου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδραση: Συγκέντρωση καταλύτη 2 % κ.β, μοριακή αναλογία αλκοόλης / ελαίου, 12/1, θερμοκρασία αντίδρασης 65 °C.....                          | 65 |
| Εικόνα 2.8 Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες τελικών προϊόντων μετεστεροποίησης .....  | 66 |
| Εικόνα 2.9 <i>Πρώτο στάδιο μετεστεροποίησης. Επίδραση συγκέντρωσης του C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa στην περιεκτικότητα αιθυλεστέρων. Γραμμομοριακή αναλογία αιθανόλης / ελαίου 12:1, θερμοκρασία αντίδρασης 80 °C. ....</i>           | 71 |
| Εικόνα 2.10 <i>Πρώτο στάδιο μετεστεροποίησης. Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην περιεκτικότητα των αιθυλεστέρων. Συγκέντρωση C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa 1.0%; Γραμμομοριακή αναλογία αιθανόλης / ελαίου: 12 / 1 .....</i>    | 72 |
| Εικόνα 2.11 <i>Πρώτο στάδιο μετεστεροποίησης. Επίδραση της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης / ελαίου στην περιεκτικότητα των αιθυλεστέρων. Συγκέντρωση C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa 1.0%, θερμοκρασία αντίδρασης 80 ° C.....</i>     | 73 |

|   |     |
|---|-----|
| Εικόνα 2.12 Δεύτερο στάδιο μετεστεροποίησης. Επίδραση συγκέντρωσης $C_2H_5ONa$ στην περιεκτικότητα των αιθυλεστέρων. Γραμμομοριακή αναλογία αιθανόλης / ελαίου 6 /1, θερμοκρασία αντίδρασης $80^{\circ}C$ .....   | 75  |
| Εικόνα 2.13 Δεύτερο στάδιο μετεστεροποίησης. Επίδραση της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης / ελαίου στην περιεκτικότητα των αιθυλεστέρων. Συγκέντρωση $C_2H_5ONa$ 0,75 %, θερμοκρασία αντίδρασης $80^{\circ}C$ .....  | 76  |
| Εικόνα 2.14 Δεύτερο στάδιο μετεστεροποίησης των: σογιέλαιο, ηλιέλαιο, βαμβακέλαιο, καπνέλαιο, φοινικέλαιο και μαγειρικών ελαίων στις βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης.....   | 77  |
| Εικόνα 3.1 Επιρροή του ποσοστού ενίσχυσης $KHCO_3$ στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 8:1, συγκέντρωση καταλύτη 3%, χρόνος αντίδρασης 2.5 h, θερμοκρασία αντίδρασης $60^{\circ}C$ .....   | 96  |
| Εικόνα 3.2 Επιρροή της θερμοκρασίας έψησης στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 8:1, συγκέντρωση καταλύτη 3%, χρόνος αντίδρασης 2.5 h, θερμοκρασία αντίδρασης $60^{\circ}C$ .....   | 97  |
| Εικόνα 3.3 Επιρροή της γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης / ελαίου στην μετατροπή του βαμβακελαίου, των μαγειρικών ελαίων, του καπνελαίου και του ηλιελαίου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση καταλύτη 3%, χρόνος αντίδρασης 2.5 h, θερμοκρασία αντίδρασης $60^{\circ}C$ .....  | 98  |
| Εικόνα 3.4 Επιρροή της συγκέντρωσης του καταλύτη στην μετατροπή του βαμβακελαίου, των μαγειρικών ελαίων, του καπνελαίου και του ηλιελαίου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 8:1, συγκέντρωση καταλύτη 3%, χρόνος αντίδρασης 2.5 h, θερμοκρασία αντίδρασης $60^{\circ}C$ .....   | 99  |
| Εικόνα 3.5 Επιρροή του χρόνου αντίδρασης στην μετατροπή του βαμβακελαίου, των μαγειρικών ελαίων, του καπνελαίου και του ηλιελαίου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 8:1, συγκέντρωση καταλύτη 3%, χρόνος αντίδρασης 2.5 h, θερμοκρασία αντίδρασης $60^{\circ}C$ .....   | 100 |
| Ο βέλτιστος χρόνος αντίδρασης για την παραγωγή του βιοντήζελ προσδιορίστηκε με διεξαγωγή αντιδράσεων σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης. Η Εικόνα 3.6 απεικονίζει την μεταβολή των ελαίων σε απόδοση βιοντήζελ ως μία συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης. Για τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης, η μετατροπή αυξάνεται στο εύρος χρόνου αντίδρασης μεταξύ 0,5 και 2,5 ώρες, και στη συνέχεια διατηρείται σχεδόν σταθερή. Επομένως, 2,5 h αναρροή της μεθανόλης θεωρήθηκε ως βέλτιστος χρόνος αντιδράσεως..... | 100 |
| Εικόνα 3.7 Μελέτη επαναχρησιμοποίησης καταλύτη. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 8:1, συγκέντρωση καταλύτη 3%, χρόνος αντίδρασης 2.5 h, θερμοκρασία αντίδρασης $60^{\circ}C$ .....  | 101 |
| Εικόνα 3.8 Εικόνες για το $BaO/Al_2O_3$ από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....   | 102 |
| Εικόνα 3.9 Στοιχειακή Ανάλυση Καταλύτη $BaO/Al_2O_3$ - $BaO$ .....  | 103 |

|  |     |
|--|-----|
| Εικόνα 3.10 Φάσματα XRD του Καταλύτη $BaO/Al_2O_3$ . Στην πρώτη έχουν αναγνωρισθεί οι κορυφές, ενώ στη δεύτερη δεν έχει ταυτοποιηθεί. ....   | 104 |
| Εικόνα 3.11 Επιρροή της γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης / ελαίου στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση καταλύτη 3%, χρόνος αντίδρασης 2 ώρες, θερμοκρασία αντίδρασης $65^{\circ}C$ . ....      | 106 |
| Εικόνα 3.12 Επιρροή της συγκέντρωσης του καταλύτη στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 12:1, χρόνος αντίδρασης 2 ώρες, θερμοκρασία αντίδρασης $65^{\circ}C$ . .... | 106 |
| Εικόνα 3.13 Επιρροή του χρόνου αντίδρασης της στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης / ελαίου 12:1, συγκέντρωση καταλύτη 3%, θερμοκρασία αντίδρασης $65^{\circ}C$ . ....    | 107 |
| Εικόνα 3.14 Φάσμα XRD του Καταλύτη $C_8H_5KO_4/ CaO$ . ....  | 108 |
| Εικόνα 3.15 Επιρροή της γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης / ελαίου στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση καταλύτη 4%, χρόνος αντίδρασης 2 ώρες, θερμοκρασία αντίδρασης $65^{\circ}C$ . ....      | 110 |
| Εικόνα 3.16 Επιρροή της συγκέντρωσης του καταλύτη στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 12:1, χρόνος αντίδρασης 2 ώρες, θερμοκρασία αντίδρασης $65^{\circ}C$ . .... | 111 |
| Εικόνα 3.17 Επιρροή του χρόνου αντίδρασης της στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης / ελαίου 15:1, συγκέντρωση καταλύτη 3,5%, θερμοκρασία αντίδρασης $65^{\circ}C$ . ....  | 112 |
| Εικόνα 3.18 Εικόνες για το $C_8H_5KO_4/ CaO$ από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης .....  | 113 |
| Εικόνα 3.19 Στοιχειακή Ανάλυση Καταλύτη $C_8H_5KO_4/ CaO$ .....  | 114 |
| Εικόνα 3.20 Φάσματα XRD του Καταλύτη $C_8H_5KO_4/ CaO$ . ....  | 115 |
| Εικόνα 3.21 Επιρροή της γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης / ελαίου στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση καταλύτη 4%, χρόνος αντίδρασης 2 ώρες, θερμοκρασία αντίδρασης $65^{\circ}C$ . ....      | 117 |
| Εικόνα 3.22 Επιρροή της συγκέντρωσης του καταλύτη στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 12:1, χρόνος αντίδρασης 2 ώρες, θερμοκρασία αντίδρασης $65^{\circ}C$ . .... | 117 |
| Εικόνα 3.23 Επιρροή του χρόνου αντίδρασης της στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης / ελαίου 12:1, συγκέντρωση καταλύτη 4 %, θερμοκρασία αντίδρασης $65^{\circ}C$ . ....   | 118 |
| Εικόνα 3.24 Εικόνες για το $BaO/ CaO$ από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης .....   | 119 |
| Εικόνα 3.25 Στοιχειακή Ανάλυση Καταλύτη $BaO/ CaO$ .....   | 120 |
| Εικόνα 3.26 Φάσμα XRD του Καταλύτη $BaO/ CaO$ . ....   | 121 |

|  |     |
|--|-----|
| Εικόνα 3.27 Επιρροή της γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης / ελαίου στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση καταλύτη 3%, χρόνος αντίδρασης 2 ώρες, θερμοκρασία αντίδρασης 65°C.....     | 123 |
| 3.28 Επιρροή της συγκέντρωσης του καταλύτη στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 12:1, χρόνος αντίδρασης 2 ώρες, θερμοκρασία αντίδρασης 65°C.....       | 123 |
| Εικόνα 3.29 Επιρροή του ποσοστού ενίσχυσης LiNO <sub>3</sub> στην μετατροπή του βαμβακελαίου και των μαγειρικών ελαίων σε μεθυλεστέρες. ....   | 126 |
| Εικόνα 3.30 Επιρροή της θερμοκρασίας έψησης στην μετατροπή του βαμβακελαίου και των μαγειρικών ελαίων σε μεθυλεστέρες .....  | 126 |
| Εικόνα 3.31 Επιρροή της γραμμομοριακής αναλογίας στην μετατροπή του βαμβακελαίου και των μαγειρικών ελαίων σε μεθυλεστέρες .....   | 128 |
| Εικόνα 3.32 Επιρροή της συγκέντρωσης του καταλύτη στην μετατροπή του βαμβακελαίου και των μαγειρικών ελαίων σε μεθυλεστέρες, .....   | 128 |
| Εικόνα 3.34 Επιρροή του χρόνου αντίδρασης στην μετατροπή του βαμβακελαίου και των μαγειρικών ελαίων σε μεθυλεστέρες .....  | 130 |
| Εικόνα 3.35 Μελέτη της επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη 35 % m/m LiNO <sub>3</sub> /CaO στην μετατροπή του βαμβακελαίου. ....  | 130 |
| Εικόνα 3.38 Φάσμα XRD του Καταλύτη TEA/ CaO.....   | 133 |
| Εικόνα 3.39 Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος σε διαφορετικές αναλογίες μεθανόλης / ελαίου  | 134 |
| 3.40 Επιρροή της γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης / ελαίου στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση καταλύτη 1,5%, χρόνος αντίδρασης 2 ώρες, θερμοκρασία αντίδρασης 60°C.....          | 135 |
| Εικόνα 3.43 Επιρροή της συγκέντρωσης του καταλύτη στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 9:1, χρόνος αντίδρασης 2 ώρες, θερμοκρασία αντίδρασης 65°C..... | 137 |
| 3.44 Επιρροή του χρόνου αντίδρασης στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες .....  | 138 |
| Εικόνα 4.1 Αντίδρασης σύνθεσης μη-εμπορικών προσθέτων.....   | 148 |
| Εικόνα 4.2 Οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων ηλιέλαιου με την μέθοδο Rancimat.....   | 153 |
| Εικόνα 4.3 Οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων σογιέλαιου με την μέθοδο Rancimat ...   | 154 |
| Εικόνα 4.4 Οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων μαγειρικών ελαίων με την μέθοδο Rancimat .....  | 154 |
| Εικόνα 4.7 Οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων ηλιέλαιου με την μέθοδο Petroxy-RSSOT .....   | 158 |
| Εικόνα 4.8 Οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων σογιέλαιου με την μέθοδο Petroxy-RSSOT .....  | 159 |

Εικόνα 4.9 Οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων μαγειρικών ελαίων με την μέθοδο *Petroxy-RSSOT* ..... 159

Εικόνα 4.10 Οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων από ζωικά λίπη με την μέθοδο *Petroxy-RSSOT* ..... 160





# 1 ΚΕΦΑΛΑΙΟ

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

### 1.1 Εισαγωγή

Ένα εμπορικό προϊόν, παραπλήσιο και άρα υποκατάστατο του συμβατικού ντήζελ, είναι το βιοντήζελ, ένα υγρό και καθαρό βιοκαύσιμο που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας(βιομάζα). Εκτός από το γεγονός ότι πλεονεκτεί ως ανανεώσιμο καύσιμο, το βιοντήζελ, λόγω του οξυγόνου που περιέχει (περίπου 10%), όταν χρησιμοποιείται είτε ως αμιγές καύσιμο είτε αναμεμιγμένο με συμβατικό ντήζελ έχει θετική επίδραση στις εκπομπές καυσαερίων σε σχέση με το πετρελαϊκό ντήζελ, με το οποίο έχει παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις έχει και καλύτερα χαρακτηριστικά από αυτό (όπως μεγαλύτερο σημείο ανάφλεξης, μικρότερη ποσότητα θείου αλλά μεγαλύτερη λιπαντική ικανότητα λόγω του περιεχόμενου οξυγόνου, μεγαλύτερο αριθμό κετανίου). Έτσι, σε αντίθεση με το πετρελαϊκό ντήζελ (και γενικότερα με τα ορυκτά καύσιμα) το βιοντήζελ είναι ένα καθαρό, μη τοξικό, βιοδιασπώμενο καύσιμο, δεν περιέχει αρωματικές ενώσεις, έχει πολύ χαμηλές εκπομπές SOx, σωματιδιακού καπνού, αιθάλης (υπόλειμμα άκαυστου καυσίμου και άνθρακα) και CO, δεν αυξάνει ή αυξάνει λίγο τις εκπομπές NOx, ενώ συμβάλλει αποτελεσματικά στη μείωση των αερίων του θερμοκηπίου (π.χ. CO<sub>2</sub>), αφού προέρχεται από βιολογικές πηγές. Τέλος, η παραγωγή του βιοντήζελ ενισχύει σημαντικά την παγκόσμια οικονομία στα πλαίσια της εξάντλησης των πετρελαϊκών πόρων.

### 1.2 Πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ

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

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

### 1.2.1 Ενεργειακά φυτά

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

*Ελαιοκράμβη (Brassica napus)*. Η ελαιοκράμβη είναι ετήσιο πλατύφυλλο φυτό που ανήκει στην οικογένεια των σταυρανθών. Πολλαπλασιάζεται με σπόρο και καλλιεργείται συνήθως σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή ελαίου και σε μικρότερη έκταση για τα φύλλα της (ανθρώπινη κατανάλωση, ζωοτροφή, λίπανση). Η ελαιοκράμβη καλλιεργείται στις περισσότερες χώρες της Ευρώπης, στον Καναδά, στην Ρωσία και γενικά σε χώρες με εύκρατο κλίμα. Θεωρείται παγκοσμίως ως το τρίτο σημαντικότερο ελαιοπαραγωγό φυτό, μετά την σόγια και τον φοίνικα. Οι τεχνικές καλλιέργειας είναι όμοιες με εκείνες των χειμερινών σιτηρών [1].

*Βαμβάκι (Gosypium L. spec.)*. Το βαμβάκι έχει 20% περιεκτικότητα σε έλαιο και εξαιτίας του υψηλού αριθμού ιωδίου είναι από τα πιο κατάλληλα για την παρασκευή βιοντήζελ. Καλλιεργείται στην Ινδία, Πακιστάν, Κίνα και Βραζιλία και κατέχει την τέταρτη θέση (από πλευράς σοδειάς) μετά τη σόγια, το φοινικέλαιο και την ελαιοκράμβη [2-3].

*Ηλιάνθος (Helianthus annuus)*. Ο ηλιάνθος είναι μονοετής καλλιέργεια, κατάγεται από την Κ. και Ν. Αμερική και μεταφέρθηκε στην Ευρώπη από Ισπανούς εξερευνητές. Η καλλιέργεια του, έγινε ιδιαίτερα δημοφιλής το 18<sup>ο</sup> αιώνα. Η Ρωσία παράγει τις μεγαλύτερες ποσότητες ηλιόσπορου και ακολουθούν η Ανατολική Ευρώπη, η Αργεντινή και η ΕΕ. Η τελευταία, παράγει 2,7 εκατ. τόνους ηλιόσπορου /έτος, ενώ εισάγει 1,6 εκατ. τόνους. Η Ιταλία που είναι η τρίτη μεγαλύτερη παραγωγός χώρα βιοντήζελ στην Ευρώπη, χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη, κυρίως ηλιάνθο [4].

*Σόγια (Glycane max)*. Η σόγια καλλιεργείται στην Ανατολική Ασία, στις Η.Π.Α. και στη Βόρεια Λατινική Αμερική, ενώ δεν ευδοκιμεί στην Κεντρική και Βόρεια Ευρώπη. Η απόδοση της σε έλαιο είναι μόλις 12% και για αυτό δεν συμπεριλαμβάνεται στα πιο αποδοτικά φυτά για την παραγωγή ελαίων. Ένα ακόμη μειονέκτημα της, ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ, είναι οι πολλές και σημαντικές εναλλακτικές της χρήσεις. **Παρ' όλα** αυτά αποτελεί την κύρια πρώτη ύλη για παραγωγή βιοντήζελ στις Η.Π.Α. λόγω της τεράστιας παραγωγής του φυτού στην συγκεκριμένη χώρα [2,5,6].

*Αγριαγκινάρα (Cynara cardunculus L.)*. Η αγριαγκινάρα είναι πολυετές, βαθύρριζο, χειμερινό αλλά και ανοιξιότιμο φυτό με ενδιαφέρουσες παραγωγικές ιδιότητες. Ανήκει στην οικογένεια



Compositae και παράγει ταξιανθίες «κεφάλια», όπου αναπτύσσονται πολλοί ελαιούχοι καρποί (γνωστοί ως «σπόρια»), όπως ακριβώς παρατηρείται και στον ηλίανθο, ο οποίος ανήκει στην ίδια οικογένεια. Σε μεσογειακές συνθήκες (450 mm βροχής /έτος), η αγριαγκινάρα, καλλιεργούμενη ως πολυετής καλλιέργεια, αποδίδει κατά μέσο όρο στην Ισπανία 1,7 t/στρ. βιομάζας με 12% υγρασία (δηλαδή 1,5 t/στρ. ξηρής βιομάζας), ενώ στην Ελλάδα σε πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί, έχει καταμετρηθεί σοδειά ως και 3,3 t/στρ. ξηρής βιομάζας. Οι σπόροι αντιπροσωπεύουν περίπου το 11% της βιομάζας και απόδοση τους σε έλαιο φθάνει το 25% [7].

**Καπνός:** Ο καπνός είναι μονοετές, πώδες φυτό και ανήκει στο γένος *Nicotiana*, το οποίο καλλιεργείται για τα φύλλα του. Ο βλαστός του φυτού φτάνει το ύψος των 2 μέτρων, ενώ τα άνθη του είναι σωληνώμορφα και σχηματίζουν ταξιανθίες. Ο καρπός είναι κάψα και περιέχει μερικές χιλιάδες σπόρια, τα οποία είναι ανθεκτικά σε συνθήκες υψηλής υγρασίας και συνήθεις θερμοκρασίες. Το ενδόσπερμα των σπόρων καπνού περιέχει λεπτά στρώματα κυττάρων, πλούσια σε έλαιο. Η καλλιέργεια του καπνού παρουσιάζει μια ιδιαίτερη δυναμική για την παραγωγή βιοντήζελ στην Ελλάδα η οποία βρίσκεται στις 10 πρώτες χώρες που κατέχουν περίπου το 85 % της παραγωγής καπνού παγκοσμίως. Η καλλιεργούμενη έκταση καπνού στην Ελλάδα αγγίζει τα 60,000 εκτάρια ενώ η απόδοση του σπόρου σε έλαιο κυμαίνεται στο 40 με 45 % [6,8].

**Σουσαμιά (*Sesamum indicum*).** Η σουσαμιά, είναι μονοετές φυτό και ο σπόρος του περιέχει μέχρι 50% έλαιο (ανάλογα με την ποικιλία). Το φυτό καλλιεργείται από τους Πέρσες από το 4000 π.Χ. Σήμερα καλλιεργείται σε τροπικές και υποτροπικές περιοχές, κυρίως στην Ινδία, την Κίνα, το Σουδάν, τη Νιγηρία, το Μεξικό και τη Γουατεμάλα. Οι αποδόσεις κυμαίνονται μεταξύ 150-200 κιλών ανά στρέμμα [2].

**Λινάρι (*Linus usitatissimum*).** Το λινάρι είναι μονοετής καλλιέργεια και κατάγεται από την Μεσόγειο. Καλλιεργείται κυρίως σε Ευρώπη, Καναδά Αργεντινή και ΗΠΑ, για την ίνα και τον σπόρο του. Οι μέσες αποδόσεις της καλλιέργειας σε σπόρο είναι περίπου 100-400 σπόρου /στρ., ενώ η απόδοση του σπόρου σε λάδι κυμαίνεται μεταξύ 34-37% κ.β [2].

**Ρετινολαδιά (*Ricinus communis*).** Η ρετινολαδιά είναι φυτό πολυετές, αλλά καλλιεργείται ως ετήσιο φυτό επειδή είναι πολύ ευαίσθητο στον παγετό. Στα τροπικά κλίματα μπορεί να φθάσει ως κα 12 m ύψος. Οι σπόροι, οι βλαστοί και τα φύλλα του είναι δηλητηριώδη. Καλλιεργείται από αρχαιολόγων χρόνων στην Ινδία για τους σπόρους του, που περιέχουν 50-55% λάδι. Οι μέσες αποδόσεις είναι 90-270 κιλά σπόρου/στρ. Η παγκόσμια παραγωγή σε ρετινολαδο ή

κικινέλαιο φθάνει το 1 εκατομμύριο τόνους. Οι χώρες με την μεγαλύτερη παραγωγή είναι η Ινδία, η Κίνα, η Βραζιλία και οι χώρες της πρώην Σοβ. Ένωσης [9,10].

Ο φοίνικας βρίσκεται στη κορυφή των ελαιοπαραγωγικών φυτών με απόδοση 595 L/στρ. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή σαπουνιών, κεριών, μαργαρίνης και μαγειρικών ελαίων. Το βιοντήζελ που παράγεται από φοινικέλαιο παρουσιάζει σημαντικά προβλήματα όσον αφορά την συμπεριφορά του σε χαμηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η χρήση του σε χώρες με ψυχρό κλίμα. Το φοινικέλαιο αποτελεί τη κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ στην Μαλαισία [11].

### **1.2.2 Χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια (τηγανέλαια)**

Τα χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια (τηγανέλαια) αποτελούν μια εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ. Συνήθως συλλέγονται από μεγάλες μονάδες εστίασης, π.χ. ξενοδοχειακές μονάδες, εστιατόρια, νοσοκομεία και στρατόπεδα. Η χρήση τους στην βιομηχανία παραγωγής βιοντήζελ, όχι μόνο μειώνει το συνολικό κόστος παραγωγής του τελικού προϊόντος, αλλά η συλλογή τους λύνει πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως [12,13]:

- Τα λάδια αυτά αποβάλλονται οριστικά από τη διατροφική αλυσίδα, δηλαδή αποφεύγεται η επαναχρησιμοποίησή τους μετά από παράνομη επεξεργασία ως βρώσιμα (κάτι που ρητά απαγορεύεται από τη σχετική νομοθεσία) αλλά και η έμμεση εισαγωγή τους στη διατροφική αλυσίδα μέσω ζωοτροφών (που επίσης απαγορεύεται).
- Επιλύονται τα μεγάλα προβλήματα που ως υγρά απόβλητα, τα λάδια αυτά, δημιουργούν όταν καταλήγουν στο αποχετευτικό δίκτυο. Τα βιοκαύσιμα που παράγονται από πρώτη ύλη ανταγωνιστική με τις πρώτες ύλες παραγωγής τροφίμων, όπως είναι τα βρώσιμα λάδια για την παραγωγή του βιοντήζελ, έχουν κατά καιρούς προβληματίσει την διεθνή κοινότητα και έχουν κατηγορηθεί ότι ανεβάζουν τις τιμές των τροφίμων. Πολλοί πιστεύουν ότι η χρήση καλλιεργειών όπως το σιτάρι και το καλαμπόκι για την παραγωγή βιοκαυσίμων θέτει σε κίνδυνο την επάρκεια σε τρόφιμα, και κατ' επέκταση συντελεί στην άνοδο των τιμών.

### **1.2.3 Ζωικά Λίπη**

Μια επιπλέον μορφή βιομάζας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στην παραγωγή βιοντήζελ είναι τα ζωικά λίπη και μάλιστα θεωρείται μια ιδιαίτερα οικονομική λύση. Πρόκειται

για απόβλητα σφαγείων που προκύπτουν από την διαδικασία πλήρους απολίπωσης των ζώων. Τα λίπη αυτά έχουν υψηλή οξύτητα (μεγαλύτερη του 10% κ.β.), και επομένως υψηλή περιεκτικότητα σε ελευθέρω λιπαρά οξέα [14].

#### **1.2.4 Απόβλητα καφέ**

Ο καφές είναι ένα από τα μεγαλύτερα γεωργικά προϊόντα που χρησιμοποιείται κυρίως για ροφήματα. Σύμφωνα με το Τμήμα Γεωργίας των Η.Π.Α. η παγκόσμια παραγωγή καφέ είναι 7,35 δισεκατομμύρια kg ανά έτος. Η ποσότητα του ελαίου που προέρχεται από τον καφέ ποικίλλει από 11 έως 20% ανάλογα με τα είδη του. Κατά μέσο όρο οι χρησιμοποιημένοι κόκκοι καφέ περιέχουν περίπου 12% έλαιο, το οποίο μπορεί να μετατραπεί σε ανάλογη ποσότητα βιοντήζελ μέσω μεθόδων μετεστεροποίησης. Αυτό είναι αρκετά σημαντικό σε σχέση με άλλες βασικές πρώτες ύλες του βιοντήζελ, όπως λάδι ελαιοκράμβης(37-50%), φοινικέλαιο(20%) και σογιέλαιο(20%). Αυτό μπορεί να προσθέσει περίπου 340 εκατομμύρια γαλόνια στον παγκόσμιο εφοδιασμό καυσίμων. Το βιοντήζελ από καφέ διαθέτει την καλύτερη σταθερότητα συγκριτικά με βιοντήζελ από άλλες πηγές, λόγω του υψηλού αντιοξειδωτικού περιεχομένου. Τα υπόλοιπα στερεά απόβλητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λίπασμα, ως πρώτη ύλη για παραγωγή αιθανόλης και ως pellets καυσίμων.

Η κατανάλωση καφέ είναι διαδεδομένη σε ολόκληρο τον κόσμο, ιδίως στην Ευρώπη, τις ΗΠΑ και την Ιαπωνία. Η χώρα με την μεγαλύτερη κατανάλωση καφέ είναι οι ΗΠΑ, στο 16% του παγκόσμιου συνόλου, ακολουθούμενη από τη Βραζιλία (η οποία είναι επίσης η μεγαλύτερη χώρα - παραγωγός), με 11% [15,16].

#### **1.2.5 Μικροφύκη**

Τα μικροφύκη είναι υδρόβιοι φωτοσυνθετικοί μικροοργανισμοί. Όπως και τα φυτά της στεριάς, τα μικροφύκη χρησιμοποιούν ενέργεια από τον ήλιο για τη φωτοσύνθεση, δηλαδή τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε αποθηκευμένη χημική ενέργεια. Τα μικροφύκη είναι αποτελεσματικοί μετατροπείς της ηλιακής ενέργειας λόγω της απλής κυτταρικής τους δομής. Παρουσιάζουν

ενδιαφέρον για την παραγωγή βιοντήζελ λόγω του ότι αναπτύσσονται πολύ γρήγορα, αντέχουν σε μεταβαλλόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες και το περιεχόμενό τους σε έλαια είναι μεγάλο. Το έλαιό τους μπορεί να αποσπαστεί και να μετατραπεί σε βιοντήζελ. Έχουν απομονωθεί είδη αλγών που το περιεχόμενό τους σε έλαια ανέρχεται έως και στο 50%, πολύ περισσότερο από οποιοδήποτε χερσαίο φυτό. Οι αποδόσεις των αλγών ανά εκτάριο προβλέπεται ότι είναι μεγαλύτερες από οποιοδήποτε είδος χερσαίου φυτού (π.χ. οι φοίνικες αποδίδουν 6000 λίτρα ελαίου ανά εκτάριο, τα άλγη 9000 λίτρα ελαίου ανά εκτάριο). Το πλεονέκτημα της αλγοκαλλιέργειας έναντι των χερσαίων καλλιεργειών βιοκαυσίμων είναι ότι δεν απαιτεί μείωση στην παραγωγή των τροφίμων, αφού δεν γίνεται χρήση καλλιεργήσιμης γης. Πολλά είδη αλγών αναπτύσσονται σε υφάλμυρα ύδατα ή στο θαλάσσιο νερό και δεν γίνεται υπερεκμετάλλευση των αποθεμάτων γλυκού νερού [17].

### 1.3 Κόστος πρώτων υλών

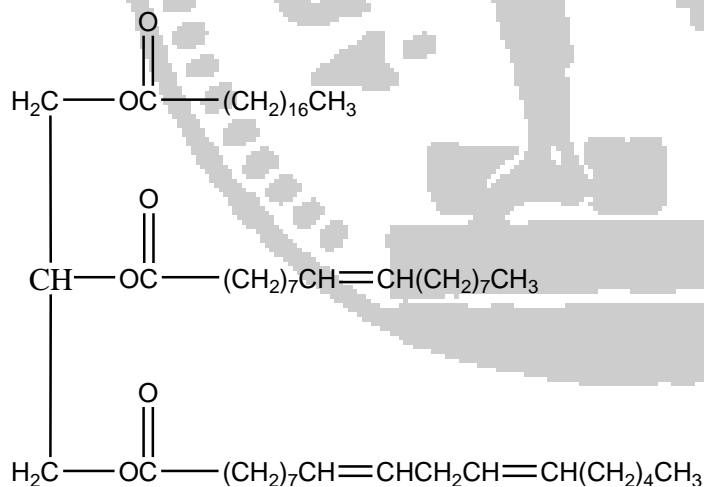
Η ανάλυση του κόστους παραγωγής των ενεργειακών καλλιεργειών εξαρτάται από τις απαιτούμενες καλλιεργητικές επεμβάσεις για κάθε φυτό και τις απαιτήσεις σε ανθρώπινη και μηχανική εργασία, τις απαιτήσεις σε νερό, υλικά (φυτοφάρμακα, λιπάσματα κλπ.) και καύσιμα. Τα ακόλουθα στοιχεία τονίζουν κάποιες από τις ιδιαιτερότητες των φυτών από πλευράς οικονομικής προσέγγισης [18]:

- *Αποδόσεις:* Επηρεάζουν το τελικό κόστος παραγωγής ανά μονάδα παραγόμενου προϊόντος και εξαρτώνται κυρίως από τις κλιματολογικές συνθήκες και την ένταση της άρδευσης.
- *Εδάφος:* Το έδαφος είναι ίσως ο σημαντικότερος παράγοντας της αγροτικής παραγωγής και συνήθως ένα υψηλό στοιχείο κόστους. Εάν υπάρχει ανταγωνιστική αγορά για τη γη, τότε η τιμή του ενοικίου είναι καθορισμένη και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κόστος. Αντίθετα, εάν δεν υπάρχει καθορισμένη αγορά, τότε το ενοίκιο του εδάφους εκτιμάται ως κόστος ευκαιρίας του εδάφους, όπου προκύπτει ως τα καθαρά έσοδα από την σημερινή χρήση του εδάφους. Στην περίπτωση όπου το έδαφος αποτελεί ιδιοκτησία του παραγωγού, τότε δεν θεωρείται εμφανής/καταβαλλόμενη δαπάνη αλλά αποτελεί στοιχείο κόστους. Η ανάγκη άρδευσης επηρεάζει την επιλογή του εδάφους και το ενοίκιο του.
- *Εργασία και Μηχανολογικός Εξοπλισμός:* Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο παραγωγός χρησιμοποιεί την δική του εργασία καθώς και τα ιδιόκτητα μηχανήματα (με εξαίρεση την συγκομιδή η οποία συνήθως πραγματοποιείται ως εργασία τρίτων) Σε αυτή την περίπτωση ως κόστος ίδιας εργασίας, θεωρείται το κόστος ευκαιρία αυτής, ενώ το κόστος χρήσης των ίδιων μηχανημάτων βασίζεται στην ετήσια απόσβεση, τους τόκους κεφαλαίου, την συντήρηση και τα ασφάλιστρα.

- *Υλικά:* Ως κόστος υλικών ή γεωργικών εφοδίων (όπως λιπάσματα, ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα κλπ.) λαμβάνεται υπόψη η τιμή αγοράς.

#### 1.4 Σύσταση Φυτικών Ελαίων και Λιπών

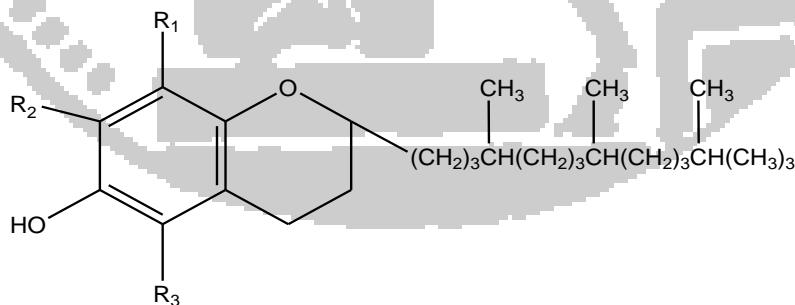
Τα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη, είναι κυρίως ένα μίγμα τριγλυκεριδίων. Τα τριγλυκερίδια ονομάζονται και ουδέτερα λίπη. Είναι οργανικές χημικές ενώσεις, των οποίων το μόριό τους αποτελείται από ένα μόριο γλυκερόλης, ενωμένο με τρία μόρια ανώτερων λιπαρών οξέων. Από αυτήν ακριβώς τη σύνθεση λαμβάνουν και το χαρακτηριστικό τους όνομα τριγλυκερίδια. Στη σύνθεση των διαφόρων τριγλυκεριδίων χρησιμοποιούνται περίπου 50 διαφορετικά λιπαρά οξέα. Επειδή στο κάθε μόριο τριγλυκεριδίου είναι δυνατό να περιέχονται τρία μόρια του ίδιου λιπαρού οξέος, είτε και δύο ή τρία μόρια διαφορετικών λιπαρών οξέων, οι δυνατοί συνδυασμοί είναι πάρα πολλοί, και συνεπώς και τα είδη των τριγλυκεριδίων είναι πάρα πολλά. Από τα περίπου 50 λιπαρά οξέα που συμμετέχουν στη δομή των τριγλυκεριδίων, τα 16 είναι κορεσμένα, δηλαδή περιέχουν στο μόριό τους όλα τα άτομα του υδρογόνου που είναι δυνατό να κρατάνε, ενώ τα υπόλοιπα χαρακτηρίζονται ως ακόρεστα γιατί από το μόριό τους λείπουν 2, 4, ή 6 άτομα υδρογόνου. Από την αναλογία των κορεσμένων και των ακόρεστων λιπαρών οξέων στο μόριο του τριγλυκεριδίου, καθορίζεται, κατά γενικό κανόνα, και η θερμοκρασία κατά την οποία η κατάσταση του μεταβάλλεται από στερεά σε υγρή. Έτσι, τα διάφορα τριγλυκερίδια μπορεί να είναι στερεά στη συνήθη θερμοκρασία δωματίου, δηλαδή είναι λίπη, είτε να είναι υγρά, και αποκαλούνται έλαια.



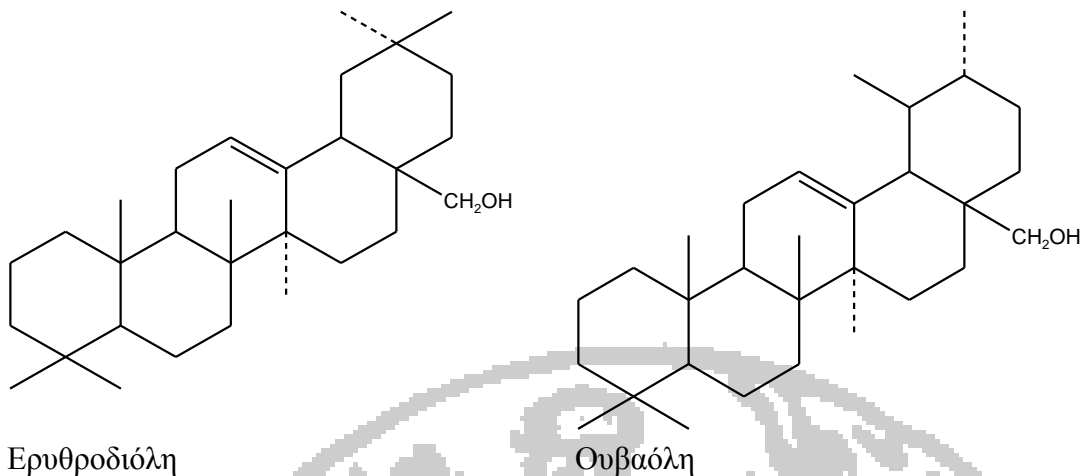
**Εικόνα 1.1 Μοριακή δομή ενός τυπικού μορίου τριγλυκεριδίου**

Εκτός από τα τριγλυκερίδια, τα φυτικά έλαια περιέχουν μικρές ποσότητες και από άλλα συστατικά που προέρχονται από τον σπόρο ή σχηματίζονται κατά την παραλαβή τους, όπως:

- *Ελεύθερα λιπαρά οξέα (προϊόντα υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων)*
- *Φωσφολιπίδια*
- *Στερόλες:* Οι στερόλες είναι σημαντικά μη γλυκεριδικά συστατικά. Σχετίζονται με την ποιότητα των ελαίων και χρησιμοποιούνται ευρέως για τον έλεγχο της αυθεντικότητας τους. Πρόκειται για κυκλικές αλκοόλες μεγάλου μοριακού βάρους. Βρίσκονται σε όλες τις φυσικές λιπαρές ύλες είτε ελεύθερες είτε δεσμευμένες με τη μορφή εστέρων με λιπαρά οξέα.
- *Φαινόλες:* Τα σπορέλαια περιέχουν φαινολικά συστατικά τα οποία επηρεάζουν την σταθερότητα τους. Τέτοια συστατικά είναι: η ελευροπαίνη, το καφεϊκό οξύ, φερούλικό οξύ, το π-κουμαρικό οξύ, το όρθο-κουμαρικό οξύ, το πρότοκατεχικό οξύ, το σιναπικό οξύ, το π-υδροξυβενζοϊκό οξύ, απιγενίνη, το γαλλικό οξύ, κ.α. Να σημειωθεί ότι, τα εξευγενισμένα φυτικά έλαια, τα οποία έχουν υποστεί αποκομιμώση ή αλκαλική εξουδετέρωση δεν περιέχουν πολυφαινόλες γιατί οι τελευταίες είναι πολικά συστατικά και απομακρύνονται πλήρως από το νερό κατά την διαδικασία εξευγενισμού
- *Αλειφατικές αλκοόλες*
- *Χρωστικές:* Η σύνθεση και η ολική περιεκτικότητα των χρωστικών που υπάρχουν στα σπορέλαια είναι παράμετροι ποιότητας διότι σχετίζονται με το χρώμα το οποίο είναι ένα βασικό χαρακτηριστικό αξιολόγησης της ποιότητας του ελαίου. Οι χρωστικές σχετίζονται επίσης με τους μηχανισμούς της αυτοξειδωσης και της φωτοξειδωσης.
- *Τοκοφερόλες:* Οι τοκοφερόλες (Εικόνα 1.2) είναι σημαντικά συστατικά των σπορελαίων. Πρόκειται για ετεροκυκλικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους, οι οποίες συνεισφέρουν στην οξειδωτική σταθερότητα του ελαίου.
- Πτητικές οργανικές ενώσεις
- Διάφορες ρητινοειδείς και ζελατινοειδείς ουσίες, κ.λ.π.



**Εικόνα 1.2** Τυπική δομή των τοκοφερολών που υπάρχουν σε διάφορα είδη ελαίων.



**Εικόνα 1.3**Τυπική δομή τριτερπενικών στερολών που απαντώνται σε φυτικά έλαια.

Τα συστατικά των φυτικών ελαίων, διακρίνονται σε σαπωνοποιήσιμα (τριγλυκερίδια, φωσφολιπίδια, ελεύθερα λιπαρά οξέα, κ.α) και ασαπωνοποιήτα (υδρογονάνθρακες, αλειφατικές αλκοόλες, στερόλες, φαινόλες, κ.α). Το 98,0-99,5% περίπου των συστατικών είναι σαπωνοποιήσιμα και το υπόλοιπο μη σαπωνοποιήσιμα. Να σημειωθεί ότι το σαπωνοποιήσιμο κλάσμα ενός ελαίου καθορίζει σε σημαντικό βαθμό την καταλληλότητα του ως πρώτης ύλης για την παραγωγή βιοντήζελ.

### 1.5 Παραγωγή Φυτικών Ελαίων

Για την παραλαβή του ελαίου από τους σπόρους, εφαρμόζονται δύο είδη τεχνολογιών ή και ο συνδυασμός αυτών. Η πρώτη αφορά την συμπίεση, μηχανική (κοχλιωτή) ή υδραυλική πίεση των σπόρων και η δεύτερη, την εκχύλιση της λιπαρής ύλης με την χρήση οργανικού διαλύτη [19-22].

#### 1.5.1 Παραλαβή με έκθλιψη

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

- Πλύση των σπόρων με καθαρό νερό, απομάκρυνση των συνυπαρχόντων φύλλων, κλώνων κ.λ.π. και διαλογή κατά ποιότητα, εάν αυτή δεν έχει γίνει κατά την αποθήκευση του προϊόντος.
- Άλεση των σπόρων με ειδικές μηχανές. Οι μηχανές αυτές αποτελούν ειδικά τριβεία, τα οποία φέρουν δύο ή τρία ζεύγη κυλίνδρων με ραβδώσεις. Η άλεση των σπόρων

πραγματοποιείται προκειμένου να διευκολυνθεί η παραλαβή του ελαίου κατά την διαδικασία έκθλιψης.

- Ξήρανση των σπόρων. Το ποσοστό υγρασίας του σπόρου πρέπει να μειώνεται στο 6-8% περίπου. Αυτό το τελικό ποσοστό υγρασίας αποτελεί σημαντική προϋπόθεση για την αποθήκευση του σπόρου για πολλούς μήνες και ιδιαίτερα για την ιδανική συμπίεσή του, η οποία ακολουθεί.
- Ο αλεσθείς και ξηρός σπόρος πιέζεται σε υδραυλικά συνήθως πιεστήρια, κατ' αρχάς εν ψυχρώ και υπό χαμηλή πίεση, οπότε παραλαμβάνεται το λεγόμενο “παρθένο έλαιο”, κατόπιν εν θερμό με προσθήκη συνήθως νερού στον πλακούντα και υπό πίεση 300 – 500 atm, ώστε να αφαιρεθεί όσον το δυνατό περισσότερο έλαιο. Η πίεση που εφαρμόζεται στο πιεστήριο, διατηρείται ανάλογα με την περίπτωση από 1 ως 12 h.
- Το λαμβανόμενο έλαιο εάν μεν είναι καλής ποιότητας, χρησιμοποιείται ως έχει σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή μεθυλεστέρων, αφού προηγουμένως έχει υποστεί μόνο απομάκρυνση των αιρούμενων υλών δια καθίζησης, διήθησης ή **φυγοκέντρωσης**. Εάν, όμως η ποιότητα του δεν είναι ικανοποιητική, τότε υφίσταται τον καλούμενο εξευγενισμό.

### 1.5.2 Παραλαβή με Εκχύλιση

Η παραλαβή του ελαίου με την διαδικασία της εκχύλισης, εφαρμόζεται τόσο σε ύλες που υπεβλήθησαν σε πίεση και οι οποίες περιέχουν ποσό ελαίου κυμαινόμενο μεταξύ 4 και 15% ανάλογα του είδους πίεσης (ψυχρή ή θερμή συμπίεση), όσο και επί της αρχικής πρώτης ύλης [19-22].

Το ιδανικό εκχυλιστικό μέσο πρέπει να είναι καλός και εκλεκτικός κατά το δυνατό διαλύτης του ελαίου, μεγάλης διεισδυτικής ικανότητας, άφλεκτος, μη διαβρωτικός, μη τοξικός και χημικά σταθερός. Επιπλέον, να απομακρύνεται εύκολα και να έχει χαμηλό κόστος. Αναμφισβήτητα τέτοιο διαλυτικό μέσο δεν υπάρχει. Τα χρησιμοποιούμενα δε για την εκχύλιση μέσα είναι κυρίως το εξάνιο, ο διθειάνθρακας και διάφοροι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, τα οποία καλύπτουν μόνο ορισμένα από τα παραπάνω κριτήρια. Για παράδειγμα, το εξάνιο ως διαλύτης είναι φθηνός, εκλεκτικός στην εκχύλιση και απομακρύνεται σχετικά εύκολα με απόσταξη. Μειονεκτεί όμως διότι είναι αρκετά εύφλεκτος. Ο διθειάνθρακας αν και έχει πολύ καλή διαλυτική ικανότητά, ωστόσο, μειονεκτεί διότι αναφλέγεται ακόμη και όταν έρχεται σε επαφή με θερμές επιφάνειες, ενώ επιπλέον έχει ιδιαίτερα κακή οσμή. Σχηματίζει επίσης εκρηκτικά μίγματα με τον αέρα σε αναλογία περίπου 4%. Ανάμεσα στους χλωριωμένους υδρογονάνθρακες, οι οποίοι πλεονεκτούν διότι δεν αναφλέγονται, χρησιμοποιείται κυρίως το χλωροαιθυλένιο. Το χλωροαιθυλένιο δεν πρέπει να θερμαίνεται παρουσία ελεύθερου αλκάλειου, διότι δύναται να



προκληθεί έκρηξη, ίσως λόγω σχηματισμού χλωροακετυλενίου. Ο τετραχλωράνθρακας, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε στον παρελθόν, μειονεκτεί διότι υφίσταται μερική υδρόλυση με αποτέλεσμα την προσβολή των λεβήτων, συσκευών κ.λ.π. [19-22].

Πριν την διεργασία εκχύλισης, πραγματοποιείται έκπλυση, άλεση και ξήρανση (υγρασία 5-10%) των ελαιούχων σπόρων. Η ξήρανση του ελαιούχου υλικού είναι εξαιρετικά σημαντική, αφού η παρουσία νερού παρεμποδίζει την διεισδυτικότητα του διαλύτη. Επιπλέον, η θέρμανση διευκολύνει την παραλαβή του ελαίου από τον διαλύτη, λόγω θραύσεως των περιβλημάτων των κυττάρων που περιέχουν το έλαιο.

Για την παραλαβή του ελαίου από την πρώτη ύλη, το προς εκχύλιση υλικό τοποθετείται εντός κατάλληλου δοχείου, το οποίο φέρει διάτρητο ψευδοπυθμένα για την συγκράτηση του υλικού και κατάλληλο σύστημα θέρμανσης. Ο διαλύτης διαβιβάζεται από την κορυφή εάν έχει μικρό ειδικό βάρος (ε.β.) ή από τον πυθμένα, εάν διαθέτει μεγάλο ε.β. Κατά την δίοδο του διαλύτη δια της μάζας του εκχυλιζόμενου υλικού, μέρος της λιπαρής ύλης διαλύεται και δύναται να παραληφθεί κατά την απόσταξη του διαλυτικού μέσου. Για να αποφευχθεί η απόσταξη μεγάλων ποσοτήτων διαλύτη, χρησιμοποιούνται συστοιχίες τέτοιων συσκευών. Η απομάκρυνση του διαλύτη από το συστατικά του ελαίου πραγματοποιείται συνήθως με απόσταξη υπό κενό [19-22].

### **1.6 Εξευγενισμός Λιπών και Ελαίων**

Με τον όρο εξευγενισμός ή ραφινάρισμα εννοούμε διάφορες κατεργασίες των ελαίων, οι οποίες έχουν σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων τους, με την απομάκρυνση ή χημική μεταβολή ορισμένων συστατικών του ελαίου. Οι ουσίες αυτές είναι είτε αδιάλυτες, είτε διαλυτές στο έλαιο, ενώ μία τρίτη κατηγορία ξένων ουσιών είναι κolloειδώς διαλυμένες σε αυτό.

Οι αδιάλυτες στο έλαιο ουσίες είναι συνήθως υπόλοιπα του σπόρου ή του σαρκόματος, σκόνη, υγρασία κ.τ.λ.. Οι ουσίες αυτές απομακρύνονται συνήθως με διήθηση ή φυγοκέντρωση. Η διήθηση επιτυγχάνεται συνήθως δια πιεστικών ηθμών ή ηθμών φύλλων, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται και περιστροφικοί ηθμοί συνεχούς λειτουργίας. Οι φυγοκεντρικοί διαχωριστήρες βρίσκουν επίσης μεγάλη χρήση, λόγω της ικανότητος τους να απομακρύνουν και λεπτότατα στερεά που δεν απομακρύνονται εύκολα με την χρήση των συνήθων ηθμών. Οι διαχωριστήρες αυτοί κατασκευάζονται επίσης σε κλειστό τύπο, ώστε να είναι δυνατή ή λειτουργία τους απουσία αέρα για την αποφυγή οξειδώσεων.

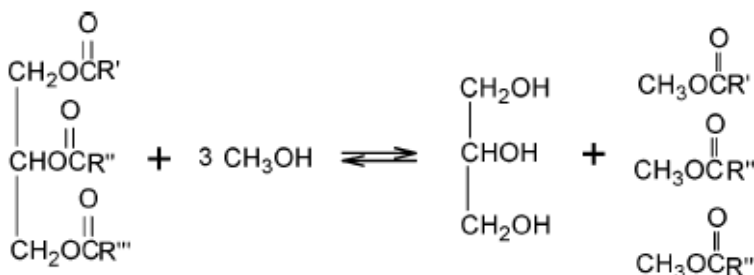
Οι κolloειδώς διαλυμένες ουσίες, αποτελούμενες κυρίως από φωσφατίδια (λεκιθίνη, κεφαλίνη, σφιγγομυελίνη), υδρογονανθράκων και ορισμένων αζωτούχων και οξυγονούχων ενώσεων, απομακρύνονται συνήθως με εκπλύσεις, χρησιμοποιώντας νερό, διαλύματα ηλεκτρολυτών ή ατμό [23].

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

- a) Αποκομίωση
- b) Αλκαλική εξουδετέρωση

### 1.7 Μετατροπή Λιπών & Ελαίων σε Βιοντήζελ

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



Εικόνα 1.4 Γενική μορφή αντίδρασης μετεστεροποίησης.

### 1.8 Είδη Καταλυτικής Μετεστεροποίησης

Η καταλυτική μετεστεροποίηση χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, στην ομογενή και στη ετερογενή. Η διαφοροποίηση έγκειται στη φύση του καταλύτη, όπου στην πρώτη περίπτωση αντιδρών μίγμα και καταλύτης βρίσκονται στην ίδια φάση, ενώ στη δεύτερη περίπτωση ο καταλύτης βρίσκεται σε στερεά μορφή, ενώ τα αντιδρώντα είναι σε υγρή και η καταλυτική δράση στη συντριπτική πλειοψηφία περιορίζεται στη διεπιφάνεια μεταξύ των δύο διαφορετικών φάσεων ενώ η κυρίως μάζα του στερεού καταλύτη δε συμμετέχει [24-27].

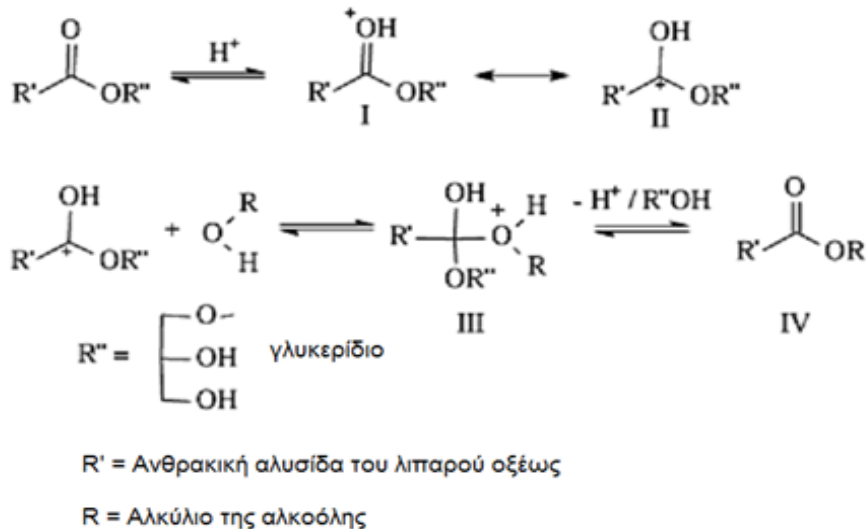
### 1.8.1 Μετεστεροποίηση Ελαίου με Ομογενείς Καταλύτες

Υπάρχουν δύο μέθοδοι παραγωγής μεθυλεστέρων από έλαια και λίπη με χρήση ομογενών καταλυτών [24-27]:

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

#### Όξινη μετεστεροποίηση

Η διαδικασία της μετεστεροποίησης των λιπών και ελαίων σε όξινο περιβάλλον, καταλύεται από ισχυρά οξέα κατά Bronsted ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HCl$ ,  $RSO_3H$ ). Οι καταλύτες αυτοί δίνουν πολύ υψηλές αποδόσεις, αλλά οι αντιδράσεις είναι αργές, απαιτώντας θερμοκρασίες πάνω από  $100^\circ C$ . Ο μηχανισμός της αντίδρασης για την μετατροπή μονογλυκεριδίων σε όξινο περιβάλλον, παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.5. Σύμφωνα με αυτόν, η πρωτονίωση του καρβονυλίου του εστέρα οδηγεί στο καρβοκατιόν II που, μετά από μια πυρηνόφιλη προσβολή της αλκοόλης, παράγει την τετραεδρική ενδιάμεση μορφή III, η οποία αποβάλλει τη γλυκερίνη για να διαμορφώσει τον νέο εστέρα IV, και να αναπαραγάγει τον καταλύτη  $H^+$ . Επιπλέον από τον εν λόγω μηχανισμό, φαίνεται ότι υπάρχει πιθανότητα σχηματισμού καρβοξυλικών οξέων από την αντίδραση του καρβοκατιόντος II με την παρουσία νερού στο μίγμα της αντίδρασης. Αυτό προϋποθέτει ότι η μετεστεροποίηση με όξινη κατάλυση πρέπει να πραγματοποιείται απουσία ύδατος, προκειμένου να αποφευχθεί ο ανταγωνιστικός σχηματισμός των καρβοξυλικών οξέων που μειώνουν την παραγωγή του αλκυλεστέρα.



**Εικόνα 1.6 Μηχανισμός όξινης μετεστεροποίησης μονογλυκεριδίων.**

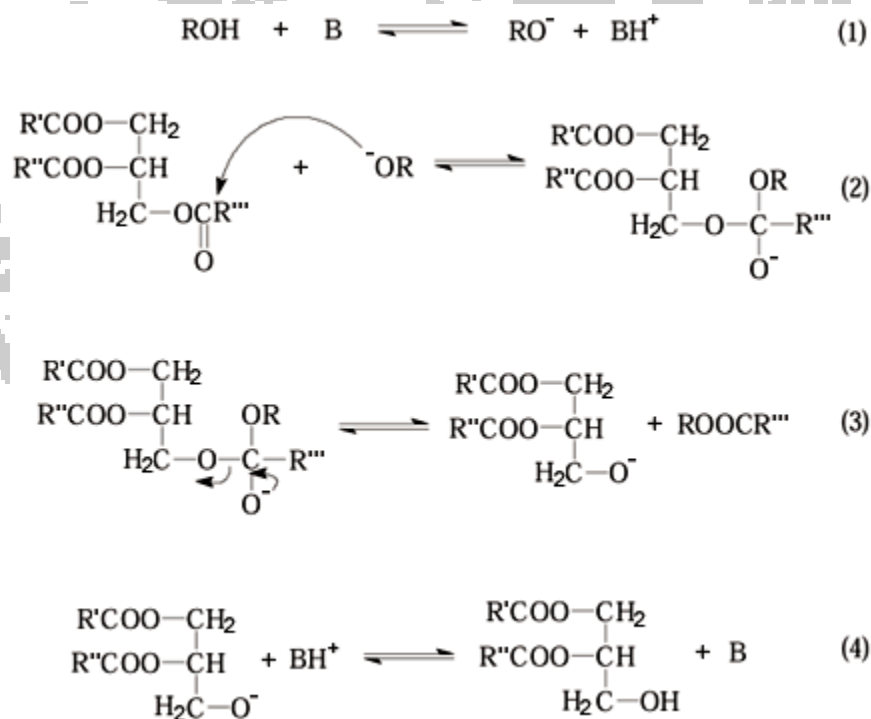
### Αλκαλική μετεστεροποίηση

Ο μηχανισμός της αλκαλικής μετεστεροποίησης απεικονίζεται στην Εικόνα 1.7. Το πρώτο στάδιο (Εξίσωση 1) αφορά την αντίδραση μεταξύ βάσης και αλκοόλης προς σχηματισμό αλκοξειδίου και πρωτονιομένου καταλύτη. Ακολουθεί η νουκλεοφιλική επίθεση του αλκοξειδίου στις καρβονυλικές ομάδες του τριγλυκεριδίου προς ανάπτυξη ενός τετραεδρικού ενδιάμεσου (Εξίσωση 2), από το οποίο παράγεται ο αλκυλεστέρας και το αντίστοιχο ανιόν (Εξίσωση 3). Το τελευταίο συμμετέχει στην αποπρωτονίωση του καταλύτη (Εξίσωση 4), βελτιώνοντας την ενεργότητα του, έτσι ώστε αυτός να αντιδράσει με δεύτερο μόριο αλκοόλης, ξεκινώντας ένα νέο καταλυτικό κύκλο. Διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια μετατρέπονται με τον ίδιο μηχανισμό σε ένα μίγμα αλκυλεστέρων και γλυκερίνης. Τα αλκοξειδία των αλκαλίων (όπως το  $\text{CH}_3\text{ONa}$  για την μεθανόλυση) είναι οι πιο δραστικοί καταλύτες, αφού δίνουν υψηλές αποδόσεις (>98%) με μικρούς χρόνους αντίδρασης (30 min) ακόμα κι αν εφαρμόζονται σε χαμηλές μοριακές συγκεντρώσεις (0,5 mol%). Εντούτοις, απαιτούν την απουσία ύδατος που τους καθιστά ακατάλληλους για τις χαρακτηριστικές βιομηχανικές διαδικασίες. Τα υδροξειδία των αλκαλίων (KOH και NaOH) είναι φτηνότερα από τα αντίστοιχα αλκοξειδία, αλλά λιγότερο δραστικά. Εντούτοις, είναι μια καλή εναλλακτική λύση δεδομένου ότι μπορούν να δώσουν τις ίδιες υψηλές μετατροπές των φυτικών ελαίων με την αύξηση της συγκέντρωσης τους σε 1 ή 2 mol% [26 -31].

Σήμερα, στις περισσότερες βιομηχανικές διεργασίες παραγωγής βιοντήζελ, εφαρμόζεται η αλκαλική καταλυόμενη μετεστεροποίηση, γιατί παρουσιάζει περισσότερα πλεονεκτήματα σε σχέση με την όξινη καταλυόμενη, τα οποία έχουν ως εξής:

- Υψηλότερους ρυθμούς αντίδρασης, άρα υψηλό ποσοστό απόδοσης σε εστέρες σε μικρότερο χρόνο.
- Υψηλό ποσοστό απόδοσης σε εστέρες (98%), σε χαμηλότερη θερμοκρασία και πίεση, μικρότερη μοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου και μικρότερη συγκέντρωση καταλύτη.
- Χρήση λιγότερο διαβρωτικών καταλυτών όσον αφορά τον βιομηχανικό εξοπλισμό, επομένως μείωση του κόστους λειτουργίας
- Φθηνοί καταλύτες και αντιδραστήρια
- Μικρή κατανάλωση ενέργειας, εφόσον λειτουργεί κάτω από ήπιες συνθήκες

Το μόνο μειονέκτημα που εμφανίζει είναι η ευαισθησία της στην καθαρότητα των αντιδρώντων, δηλαδή αν το έλαιο περιέχει νερό και λιπαρά οξέα σε μεγάλο ποσοστό, τότε δεν μπορεί να μετεστεροποιηθεί αλκαλικά, χωρίς πρώτα να υποστεί εξευγενισμό. Το σημείο αυτό αντιστοιχεί στο μοναδικό πλεονέκτημα της όξινο καταλυόμενης μετεστεροποίησης, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας ανεξάρτητα από το ποσοστό του ελαίου σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και νερό, χωρίς να προηγηθεί εξευγενισμός του ελαίου [32].



Εικόνα 1.8 Μηχανισμός αλκαλικής μετεστεροποίησης .

### 1.8.2 Μετεστεροποίηση Ελαίου με Ετερογενείς Καταλύτες

Η ετερογενής μετεστεροποίηση είναι δυνατόν να θεωρηθεί ως μια σειρά επιμέρους βημάτων. Θεωρώντας τον καταλύτη διεσπαρμένο σε ένα πορώδες υπόστρωμα τα βήματα αυτά είναι τα ακόλουθα [33,34]:

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

Τα βήματα 1, 2 και 6,7 περιγράφουν διεργασίες διάχυσης ενώ τα βήματα 3,4 και 5 διεργασίες αντίδρασης.

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

Προκειμένου να μετρηθεί ο εγγενής καταλυτικός ρυθμός δηλαδή η εγγενής ενεργότητα του καταλύτη επιλέγονται συνθήκες όπου τα βήματα διάχυσης είναι πολύ γρήγορα. Τότε οι συγκεντρώσεις στην άμεση γειτονιά των ενεργών καταλυτικών κέντρων είναι ίδιες με εκείνες στην κυρίως μάζα του αντιδρώντος μίγματος (τριγλυκερίδια + μεθανόλη).

### **Είδη καταλυτικών επιφανειών**

Χαρακτηρίζοντας τις επιφάνειες των καταλυτών που χρησιμοποιούνται για την μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες με βάση τη φυσική τους δομή είναι δυνατόν να κάνουμε δύο διακρίσεις. Έτσι οι καταλυτικές επιφάνειες διακρίνονται σε [34]:

- Πορώδη στερεά, στα οποία καταλυτικά συμμετέχει και η εσωτερική επιφάνεια των τοιχωμάτων και των πυθμένων των πόρων εκτός της εξωτερικής τους επιφάνειας. Επομένως, όσο πιο πορώδης είναι ο καταλύτης τόσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια του. Η ειδική επιφάνεια 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 ή φορέας. Ο φορέας μπορεί να είναι καταλυτικά αδρανής μπορεί όμως και όχι. Στη δεύτερη αυτή περίπτωση αυτό γίνεται προκειμένου το σύνολο του καταλύτη να επιδρά πάνω σε δύο διαφορετικά στάδια της αντίδρασης ταυτόχρονα.

## 1.9 Μεταβλητές της διεργασίας μετεστεροποίησης

Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα και την απόδοση της αντίδρασης μετεστεροποίησης είναι οι ακόλουθοι [35-39]:

- Η χρησιμοποιούμενη αλκοόλη και μοριακή αναλογία.
- Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση.
- Ο τύπος του χρησιμοποιούμενου καταλύτη και η συγκέντρωσή του.
- Η καθαρότητα των αντιδρώντων (περιεχόμενα ελεύθερα λιπαρά οξέα και υγρασία).
- Η ανάμιξη.

### 1.9.1 Χρησιμοποιούμενη αλκοόλη και μοριακή αναλογία

Οι αλκοόλες που χρησιμοποιούνται κατά την αντίδραση της μετεστεροποίησης είναι πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς μονοσθενείς αλειφατικές που έχουν από 1 έως 8 άτομα άνθρακα στο μόριο τους. Τέτοιου είδους αλκοόλες είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη, η προπανόλη, η ισοπροπανόλη και η βουτανόλη. Οι πιο συνηθισμένες όμως είναι η μεθανόλη και η αιθανόλη. Η αιθανόλη είναι προτιμότερη από τη μεθανόλη επειδή παράγεται από γεωργικά προϊόντα, είναι ανανεώσιμη και επιβαρύνει λιγότερο το περιβάλλον. Ωστόσο, χρησιμοποιείται περισσότερο η μεθανόλη εξαιτίας του χαμηλού της κόστους, της πολικότητάς της, του μορίου της, καθώς έχει την μικρότερη ανθρακική αλυσίδα από την σειρά των αλκοολών, της γρήγορης αντίδρασης της με τα τριγλυκερίδια και στο γεγονός ότι διαλύεται εύκολα στο

καυστικό νάτριο που αποτελεί και τον συνηθέστερο καταλύτη. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και μίγμα αλκοολών.

Η στοιχειομετρικά απαιτούμενη μοριακή αναλογία αλκοόλης προς τριγλυκερίδια είναι 3:1. Για να μετατοπιστεί η χημική ισορροπία προς τα προϊόντα και να επιτύχουμε μεγαλύτερη απόδοση πρέπει να χρησιμοποιηθεί μεγάλη περίσσεια αλκοόλης ή να αφαιρείται ένα από τα προϊόντα από το μίγμα της αντίδρασης. Όταν η δεύτερη επιλογή είναι δυνατή, είναι προτιμότερη, καθώς με αυτό τον τρόπο η αντίδραση μπορεί να ολοκληρωθεί. Σε βιομηχανικές διεργασίες χρησιμοποιείται, συνήθως, μοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου 6:1 για την παραγωγή μεθυλεστέρα, με απόδοση υψηλότερη από 98 % κ.β. Παρόλο που η μεγαλύτερη αναλογία αλκοόλης / ελαίου μας δίνει μεγαλύτερη απόδοση, εμποδίζει το διαχωρισμό της γλυκερίνης. Επίσης, η μοριακή αναλογία συνδέεται και με τον τύπο του χρησιμοποιούμενου καταλύτη. Για παράδειγμα, για τον ίδιο τύπο ελαίου, την ίδια αλκοόλη, τον ίδιο χρόνο αντίδρασης, απαιτείται μεγαλύτερη μοριακή αναλογία για τον όξινο καταλύτη από ότι για το βασικό, για να μας δώσει την ίδια απόδοση σε εστέρες.

### **1.9.2 Θερμοκρασία**

Ο ρυθμός της αντίδρασης επηρεάζεται κατά πολύ από την θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση. Αντίθετα, η απόδοση της αντίδρασης (βαθμός μετατροπής) δεν επηρεάζεται καθόλου από την θερμοκρασία. Έτσι, αν της δοθεί αρκετός χρόνος, η αντίδραση θα προχωρήσει σχεδόν μέχρι τέλους ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Γενικά, η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η μετεστεροποίηση διαφέρει ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη (π.χ. ένζυμα όχι μεγαλύτερη από 45°C), την χρησιμοποιούμενη αλκοόλη (κοντά στο σημείο βρασμού της) και το χρησιμοποιούμενο έλαιο. Η μέγιστη απόδοση σε εστέρες συμβαίνει σε θερμοκρασίες γύρω στους 60-80°C, υπό ατμοσφαιρική πίεση, σε μοριακή αναλογία αλκοόλης / ελαίου 6:1. Μεγαλύτερη αύξηση της θερμοκρασίας, έχει αρνητικά αποτελέσματα στη μετατροπή.

### **1.9.3 Καταλύτης**

Οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες κατηγοριοποιούνται σε όξινους, βασικούς και ένζυμα. Ανάλογα κατηγοριοποιούνται και οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης σε όξινα ή βασικά καταλυόμενες και ενζυμικές. Πάντως υπάρχουν και περιπτώσεις μη καταλυόμενης μετεστεροποίησης.



Στις περισσότερες βιομηχανικές εφαρμογές μετεστεροποίησης χρησιμοποιούνται ομογενείς βασικοί καταλύτες, λόγω του ότι είναι πιο αποτελεσματικοί, επιτυγχάνοντας πολύ υψηλότερους ρυθμούς αντίδρασης από ότι οι όξινοι και είναι και λιγότερο διαβρωτικοί όσον αφορά τον βιομηχανικό εξοπλισμό. Παρόλα αυτά, εάν το χρησιμοποιούμενο έλαιο έχει υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και νερό, τότε ενδείκνυται η όξινα καταλυόμενη μετεστεροποίηση με μεγάλη περίσσεια αλκοόλης (15:1). Αυτό γιατί, με μεγάλο ποσοστό νερού και ελεύθερων λιπαρών οξέων, σε βασικό περιβάλλον, σχηματίζονται σάπωνες, οι οποίοι μειώνουν την απόδοση σε εστέρες και καθιστούν τον διαχωρισμό των εστέρων / γλυκερίνης και την έκπλυση με νερό δύσκολη.

Οι πιο συνηθισμένοι όξινοι καταλύτες είναι το θειικό οξύ ( $H_2SO_4$ ), το φωσφορικό οξύ ( $H_3PO_4$ ), το υδροχλωρικό οξύ ( $HCl$ ) και θειικά οργανικά οξέα. Αντίστοιχα οι συνηθέστεροι βασικοί καταλύτες είναι το υδροξείδιο του καλίου ( $KOH$ ), το υδροξείδιο του νατρίου ( $NaOH$ ), το μεθοξείδιο του καλίου ( $KOCH_3$ ), το μεθοξείδιο του νατρίου ( $NaOCH_3$ ) και γενικά αλκοξείδια του νατρίου και του καλίου ( $ROK$ ,  $RONa$ ). Ο καταλύτης όμως που χρησιμοποιείται κυρίως σε βιομηχανική κλίμακα είναι το υδροξείδιο του νατρίου λόγω της χαμηλής τιμής του.

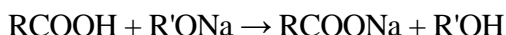
Επίσης, ως καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ενώσεις ασβεστίου (ετερογενής κατάλυση) για την παραγωγή μεθυλεστέρων από τα λιπαρά οξέα. Όμως, οι καταλύτες ασβεστίου, εξαιτίας της μικρής διαλυτότητας τους στο μίγμα της αντίδρασης, είναι λιγότερο ενεργοί σε σχέση με το καυστικό νάτριο. Είναι όμως φθηνότεροι από αυτό και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατεργασία ελαίου με υψηλό περιεχόμενο σε λιπαρά οξέα.

Όσον αφορά τη συγκέντρωση του καταλύτη, έχει αναφερθεί ότι με συγκέντρωση μεταξύ 0,5 και 1% αλκαλικού καταλύτη, παίρνουμε μια απόδοση 94-99% σε εστέρες. Περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του καταλύτη δεν αυξάνει την απόδοση της αντίδρασης, αλλά επιβαρύνει το κόστος της διεργασίας λόγω του διαχωρισμού που απαιτείται στο τέλος.

Όσον αφορά τα ένζυμα, αυτά που χρησιμοποιούνται στην μετεστεροποίηση υπάγονται στη γενικότερη κατηγορία των λιπασών και δρουν τόσο σε συστήματα με διαλύτη όσο και σε συστήματα χωρίς διαλύτη. Η ενζυμική αντίδραση μετεστεροποίησης ακολουθεί κινητική Michaelis-Menten. Τα ένζυμα, ως καταλύτες, παρέχουν αποδόσεις αντίστοιχες με αυτές των αλκαλικών, υστερούν όμως όσον αφορά το ρυθμό της αντίδρασης.

## 1.10 Καθαρότητα των αντιδρώντων - Περιεκτικότητα σε υγρασία και ελεύθερα λιπαρά οξέα.

Οι διάφορες ουσίες που υπάρχουν μέσα στο έλαιο επηρεάζουν την απόδοση της αντίδρασης. Έτσι, υπό τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης, ακατέργαστα έλαια δίνουν αποδόσεις της τάξεως του 67-84%, ενώ επεξεργασμένα δίνουν 94-97%. Αυτό οφείλεται στα περιεχόμενα ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα οποία όταν χρησιμοποιείται αλκαλικός καταλύτης, αντιδρούν με αυτόν, με βάση την ακόλουθη αντίδραση, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται σάπωνες. Εκτός των άλλων, χρειάζεται και μεγαλύτερη ποσότητα του καταλύτη για την εξουδετέρωσή τους.



Σάπωνες δημιουργούνται και εξαιτίας του υψηλού υδατικού περιεχομένου του ελαίου. Με την σαπωνοποίηση γενικά έχουμε μείωση της απόδοσης της αντίδρασης, κατανάλωση του καταλύτη, μείωση της αποτελεσματικότητάς του, αύξηση του ιξώδους, δημιουργία γαλακτωμάτων με συνέπεια τον δυσκολότερο διαχωρισμό της γλυκερίνης από τους εστέρες και γενικότερα μειωμένη καθαρότητα του προϊόντος (βιοντήζελ).

Γενικά το χρησιμοποιούμενο έλαιο πρέπει να είναι άνυδρο (<0,06% κ.β.) και να έχει μικρή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (<0,5% κ.β.), διαφορετικά για να γίνει η αντίδραση της μετεστεροποίησης σε αλκαλικό περιβάλλον και με ικανοποιητικές αποδόσεις, πρέπει να έχουμε υψηλή θερμοκρασία (240°C) και πίεση (9000 kPa), γιατί έτσι γίνεται και εστεροποίηση και μετεστεροποίηση ταυτόχρονα. Με αυτό το τρόπο, όμως έχουμε μεγάλη κατανάλωση ενέργειας, αυξημένο κόστος λειτουργίας, με αποτέλεσμα η μέθοδος αυτή να μην είναι επιθυμητή.

### 1.10.1 Ανάμιξη

Κατά την αντίδραση της μετεστεροποίησης, τα αντιδρώντα σχηματίζουν αρχικά δυο αδιάλυτες φάσεις. Τότε η αντίδραση ελέγχεται από τον ρυθμό μεταφοράς μάζας μεταξύ των φάσεων (διάχυση) και συνεπώς έχουμε χαμηλό ρυθμό αντίδρασης. Καθώς σχηματίζονται οι μεθυλεστέρες, δρουν ως αμοιβαίοι διαλύτες για τα αντιδρώντα και έτσι δημιουργείται μια φάση. Από τη στιγμή δημιουργίας της μιας φάσης, η ταχύτητα της αντίδρασης καθίσταται ικανοποιητική, όσο όμως έχουμε δυο φάσεις είναι πολύ μικρή. Για αυτό το λόγο, χρησιμοποιείται είτε ανάδευση, είτε γίνεται χρήση ενός κοινού διαλύτη (τετραϋδροφουράνιο) ή χρήση υπερήχων, για να επιτευχθεί η ανάμιξη και να έχουμε αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

### 1.11 Διεργασίες Διαλείποντος Έργου

Η διεργασίες αυτές περιλαμβάνουν έναν ή δύο αντιδραστήρες πλήρους ανάδευσης, εξοπλισμένους με εναλλάκτες θερμότητας για την συμπύκνωση των ατμών μεθανόλης. Η αναλογία αλκοόλης – ελαίου στο σύστημα κυμαίνεται από 4:1 ως 20:1, με πιο κοινά αποδεκτή την αναλογία 6:1. Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι συνήθως 65 °C, αν και έχουν αναφερθεί θερμοκρασίες μεταξύ 25 και 85 °C. Ο καταλύτης είναι συνήθως το υδροξείδιο του νατρίου, ή του καλίου. Η ποσότητα του σε σχέση με το έλαιο, κυμαίνεται από 0.3% - 1.5%.

Σε μονάδες ασυνεχούς παραγωγής ενός βήματος, η μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 85 - 94%, ενώ σε μονάδες δύο βημάτων, η απόδοση μετατροπής φθάνει το 99%. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι, οι περισσότερες εγκαταστάσεις ανά τον κόσμο με δυναμικότητα 10.000 – 40.000 τ/έτος είναι κατασκευασμένες για παραγωγή ασυνεχούς ροής δύο βημάτων. Το κάθε βήμα αποτελείται από τον αντιδραστήρα και την συσκευή διαχωρισμού. Αυτές οι εγκαταστάσεις δεν έχουν ιδιαίτερα υψηλό κόστος, και παράγουν βιοντήζελ με καλές ιδιότητες. Ωστόσο, αντιμετωπίζουν δυσκολίες στην ασφάλεια και σταθερότητα της παραγωγής. Υποστηριζόμενες από διεργασίες ελέγχου είναι οι καλύτερες για την προσαρμογή τους σε διαφορετικές πρώτες ύλες[ 40,41].

### 1.12 Διεργασίες συνεχούς ροής

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

Υπάρχουν αρκετές τεχνολογίες συνεχούς ροής που χρησιμοποιούν συνθήκες έντονης ανάδευσης, όπου η ανάδευση εντός των αντιδραστήρων πραγματοποιείται με την βοήθεια αντλιών ή μηχανικών αναδευτήρων. Προκειμένου να μειωθεί ο χρόνος παραμονής των αντιδρώντων εντός των αντιδραστήρων και κατ' επέκταση η διάρκεια των αντιδράσεων μετεστεροποίησης, αντί για αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης συνεχούς ροής, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σωληνωτοί αντιδραστήρες. Σε τέτοιους αντιδραστήρες, τα αντιδρώντα

μετακινούνται υπό συνεχή εμβολική ροή με μικρή αξονική ανάδευση. Με την χρήση αντιδραστήρων συνεχούς εμβολικής ροής (Continuous-plug flow), ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση της αντίδρασης μειώνεται σε 6-10 min. Σε αρκετές περιπτώσεις, οι PFRs λειτουργούν υπό την επίδραση υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων, για την αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων μετεστεροποίησης και επομένως των αποδόσεων τους [42-49].

### **1.13 Βιομηχανική Παραγωγή Βιοντήζελ**

Πιο κάτω ακολουθεί η διαδικασία μιας αλκαλικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης προς παραγωγή βιοντήζελ από μεθανόλη, από τη στιγμή παραλαβής του ελαίου.

#### **1.13.1 Απομάκρυνση των ελευθέρων λιπαρών οξέων**

Το εισερχόμενο έλαιο που πρόκειται να υποστεί μια αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση πρέπει να είναι άνυδρο και η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα να μην υπερβαίνει το 0,5% κ.β. Αν το υπερβαίνει, τότε πρέπει να υποστεί κάποιου είδους επεξεργασία για την απομάκρυνση τους και την αποφυγή σχηματισμού σαπώνων, οι οποίοι δυσχεραίνουν την εξέλιξη της αντίδρασης, πριν την αντίδραση της μετεστεροποίησης. Ειδικά αυτό ισχύει για τα προτηγανισμένα λάδια που το επίπεδο τους σε ελεύθερα λιπαρά οξέα ξεπερνά το 2% κ.β. Η επεξεργασία που μπορεί να υποστεί ένα λάδι είναι είτε εξουδετέρωση με διάλυμα καυστικού νατρίου και απομάκρυνση του σχηματιζόμενου σαπυνοπολτού είτε εστεροποίηση με μεθανόλη παρουσία θειικού οξέος. Επίσης τα συστήματα τροφοδοσίας πρέπει να διατηρούνται καθαρά από την παρουσία νερού, έτσι ώστε να μην αποκτήσει το έλαιο υγρασία.

#### **1.13.2 Μίξη της μεθανόλης με τον καταλύτη**

Ο καταλύτης είναι συνήθως υδροξείδιο του νατρίου ή του καλίου, ο οποίος διαλύεται στη μεθανόλη με απλή μίξη. Προσοχή θα πρέπει να δοθεί ώστε το ξηρό υδροξείδιο του νατρίου ή καλίου (συνήθως σε μορφή πλακιδίων ή δισκίων) να μην απορροφήσει αρκετό νερό κατά την αποθήκευσή του. Αυτό μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό μεγάλων συσσωμάτων που είναι δύσκολο να διαλυθούν. Το νερό έχει αρνητική συμπεριφορά κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Σε άλλες περιπτώσεις αυτό το στάδιο παραλείπεται και η ανάμειξη της μεθανόλης με τον καταλύτη γίνεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μετεστεροποίησης.

#### **1.13.3 Μετεστεροποίηση**

Για τεχνολογικούς και οικονομικούς λόγους μπορεί να χρησιμοποιηθούν περισσότεροι από έναν αντιδραστήρες. Ο κάθε αντιδραστήρας που χρησιμοποιείται αναμένεται να έχει απόδοση 95% σε μεθυλεστέρες, λειτουργεί σε θερμοκρασία 60°C, χαμηλή πίεση (400 kPa) και υπό ανάδευση για καλύτερη επαφή του ελαίου με τη μεθανόλη και τον καταλύτη. Στον καθένα εισέρχονται δυο ρεύματα, το μίγμα μεθανόλης /καταλύτη και το έλαιο, το οποίο αρχικά προθερμαίνεται μέσω ενός εναλλάκτη θερμότητας. Η αντίδραση περίπου διαρκεί από 1 έως 8 ώρες και στη συνέχεια το προϊόν οδηγείται σε μια αποστακτική στήλη υπό κενό για τον διαχωρισμό της μεθανόλης.

#### 1.13.4 Ανάκτηση της μεθανόλης

Η ανάκτηση της μεθανόλης γίνεται σε μια αποστακτική στήλη που λειτουργεί υπό κενό για να διατηρείται η θερμοκρασία του πυθμένα της κάτω από 150°C. Παρόλο που το σημείο βρασμού της μεθανόλης (65°C σε 1 atm) είναι πολύ χαμηλότερο από το σημείο βρασμού των μεθυλεστέρων (περίπου 320°C σε 1 atm) και της γλυκερίνης (300°C σε 1 atm), με ατμοσφαιρική απόσταξη δεν μπορεί να γίνει ο διαχωρισμός γιατί έτσι δεν θα πάρουμε τις επιθυμητές καθαρότητες (>90% κ.β.) για το βιοντήζελ (πυρόλυση πάνω από 250°C) και τη γλυκερίνη (πυρόλυση πάνω από 150°C). Η μεθανόλη που ανακτάται (περίπου το 94% της αρχικής) μπορεί να ανακυκλωθεί. Αυτό που μένει στον πυθμένα της στήλης, που αποτελείται από μεθυλεστέρες, γλυκερίνη, μεθανόλη και καταλύτη, οδηγείται στη στήλη έκπλυσης με νερό.

#### 1.13.5 Διαχωρισμός με έκπλυση

Στα περισσότερα συστήματα ο διαχωρισμός των μεθυλεστέρων από τη γλυκερίνη γίνεται με βάση τη βαρύτητα. Λόγω της διαφοράς των πυκνοτήτων τους, οι μεθυλεστέρες διαχωρίζονται από τη γλυκερίνη, αν αφεθούν σε ηρεμία. Σχηματίζονται δύο στρώματα: το υπερκείμενο με τους μεθυλεστέρες και το άλλο με τη γλυκερίνη, το οποίο και διαχωρίζεται. Επειδή πιστεύεται ότι με την πιο πάνω μέθοδο, δεν επιτυγχάνεται πλήρης διαχωρισμός και επομένως μεγάλη καθαρότητα και απόδοση του προϊόντος, κάποια άλλα συστήματα χρησιμοποιούν στήλη έκπλυσης με νερό. Σε αυτήν την περίπτωση, οι μεθυλεστέρες διαχωρίζονται, εκ των οποίων υπάρχουν και μικρά ποσοστά μη μετεστεροποιημένου ελαίου, μεθανόλης και νερού, τα οποία δεν ξεπερνούν το 6% και όλη η γλυκερίνη παραμένει στο πυθμένα της στήλης μαζί με ποσοστά νερού, μεθανόλης και καταλύτη.

### 1.13.6 Εξευγενισμός των μεθυλεστέρων

Στα συστήματα που χρησιμοποιούν τη μέθοδο της βαρύτητας για τον διαχωρισμό των μεθυλεστέρων και της γλυκερίνης, ο εξευγενισμός των μεθυλεστέρων γίνεται απλά με έκπλυση για την απομάκρυνση της γλυκερίνης που τυχόν κατακρατήθηκε, του εναπομείναντος καταλύτη, της μεθανόλης και άλλων υδατοδιαλυτών συστατικών.

Ενώ στα άλλα συστήματα, το ρεύμα των μεθυλεστέρων μαζί με τα μικρά ποσοστά ελαίου που δεν μετεστεροποιήθηκε, μεθανόλης και νερού καταλήγει σε μια αποστακτική στήλη, η οποία λειτουργεί υπό κενό (194°C, 10 kPa), για να αποφευχθεί η πυρόλυση των μεθυλεστέρων (πάνω από 250°C). Για τον εύκολο διαχωρισμό της απομεινούςας μεθανόλης και του νερού από τους μεθυλεστέρες χρησιμοποιείται ένας συμπυκνωτήρας. Η καθαρότητα του προϊόντος που παίρνουμε είναι περίπου 99%. Το υπόλειμμα της αποστακτικής στήλης είναι το μη μετεστεροποιημένο έλαιο, το οποίο μπορεί να ανακυκλωθεί σε περίπτωση που η τροφοδοσία του ελαίου είναι μικρή.

### 1.13.7 Απομάκρυνση αλκαλικού καταλύτη

Το ρεύμα γλυκερίνης, μεθανόλης, νερού και καταλύτη οδηγείται σε ένα αντιδραστήρα για την απομάκρυνση (εξουδετέρωση) του υδροξειδίου του νατρίου. Αυτό γίνεται με προσθήκη φωσφορικού οξέος. Το σχηματιζόμενο απομακρύνεται σε ένα διαχωριστήρα καθίζησης. Εάν χρησιμοποιούταν υδροξείδιο του καλίου, τότε το σχηματιζόμενο φωσφορικό κάλιο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως ένα αξιόλογο παραπροϊόν.

### 1.13.8 Ανάκτηση της γλυκερίνης

Μετά από την απομάκρυνση του υδροξειδίου του νατρίου, το ρεύμα περιέχει περίπου 85% γλυκερίνη. Για μεγαλύτερη καθαρότητα (περίπου 92%), το ρεύμα οδηγείται σε μια αποστακτική στήλη για περαιτέρω απομάκρυνση του νερού και της μεθανόλης. Στην κορυφή της στήλης εξέρχεται η μεθανόλη μαζί με νερό ενώ από το πυθμένα της στήλης εξέρχεται η γλυκερίνη σε ποσοστό 92%.

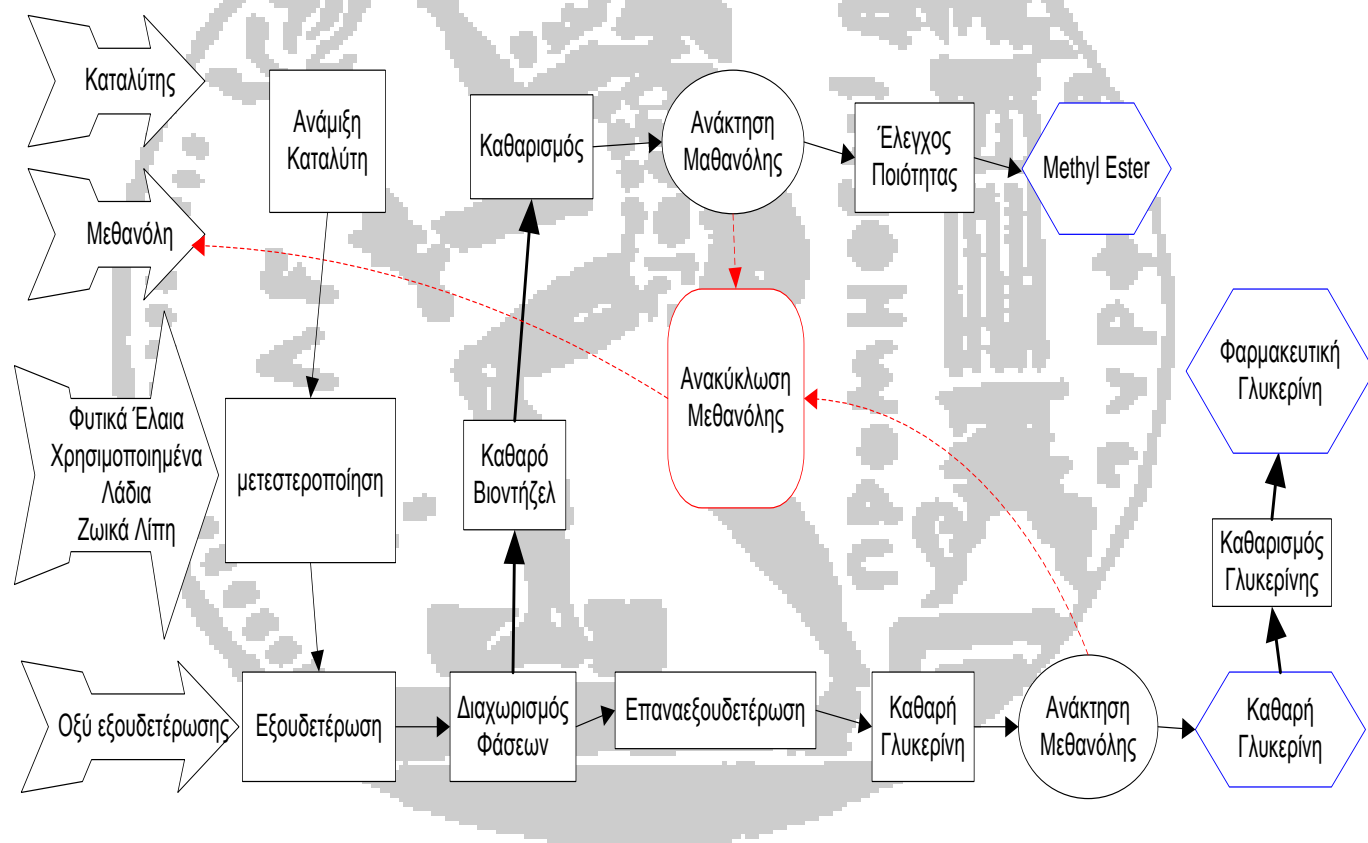
### 1.13.9 Ανάκτηση μεθανόλης

Αν οι ποσότητες της μεθανόλης και του νερού που εξέρχονται από τις κορυφές των δύο αποστακτικών στηλών είναι σημαντικές τότε τα δύο ρεύματα οδηγούνται σε τρίτη αποστακτική στήλη για την ανάκτηση της μεθανόλης, η οποία μπορεί να ανακυκλωθεί. Αν είναι μικρές

ποσότητες, τότε μπορεί να ανακυκλωθούν στο στάδιο της έκπλυσης και να έχουμε έκπλυση με διαλύτη αντί με καθαρό νερό.

Σε βιομηχανική κλίμακα μια αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση προς παραγωγή βιοντήζελ από έλαιο, γίνεται με έναν αντιδραστήρα, με μια αποστακτική στήλη για τον διαχωρισμό της μεθανόλης, με στήλη έκπλυσης με νερό, έναν δεύτερο αντιδραστήρα για τον διαχωρισμό του καταλύτη και δύο άλλες αποστακτικές στήλες για τον εξευγενισμό των μεθυλεστέρων και της γλυκερίνης.

Στην Εικόνα 1.10 φαίνεται ένα γενικό διάγραμμα ροής της διαδικασίας μιας αλκαλικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης.



**Εικόνα 1.9 Διάγραμμα ροής αλκαλικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης**

#### 1.14 Διάθεση τελικών προϊόντων και παραπροϊόντων

Οι Μεθυλεστέρες των φυτικών ελαίων, εκτός από την χρήση τους ως υποκατάστατα του πετρελαίου κίνησης, χρησιμοποιούνται και ως ενδιάμεσα προϊόντα για την παρασκευή των ακόλουθων χημικών προϊόντων [50-52]:

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

Η γλυκερίνη ως παραπροϊόν της παρασκευής μεθυλεστέρων, είναι ένα προϊόν αξιοζήλευτο για τις χρήσεις του σχεδόν σε όλους τους κλάδους της χημικής βιομηχανίας. Η γλυκερίνη, κυριολεκτικά, έχει χιλιάδες χρήσεις. Κυρίως:

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



## Βιβλιογραφία

---

1. Γ. Καραβαλάκης, Σ. Στούρνας, Δ. Καρώνης, Φ. Ζαννίκος, Α. Αναστασάκος, 'Αξιολόγηση Γεωργικών Πρώτων Υλών για την Παραγωγή Βιοντήζελ στον Ελλαδικό Χώρο', 2005, 1<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Βιοκαυσίμων.
2. C. Panoutsou 2004 "Strategic analysis for the future implementation of energy crops". Presented in the 2nd World Biomass Conference in Rome, 10-14 May 2004.
3. LURGI (1990), Commercial Communication Lurgi G.m.b.H., Frankfurt am Main, Germany.
4. European Biodiesel Board, 2004, Biodiesel Production Statistics. (<http://www.ebb.eu.org/>).
5. J.M. Encinar, J.F. Gonzalez, J.J. Rodriguez and A. Tejedor, Biodiesel production from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oil ethanol, *Energy Fuels* 16 (2002), pp. 443–450.
6. P.N. Giannelos, F. Zannikos, S.Stournas, E. Lois, G. Anastopoulos, 'Tobacco seed oil as an alternative diesel fuel: physical and chemical properties' *Industrial Crops and Products* 16 (2002) 1-9.
7. Massimo Cardone, Marco Mazzoncini, Stefano Menini, Vittorio Rocco, Adolfo Senatore, Maurizia Seggiani and Sandra Vitolo, 'Brassica carinata as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: agronomic evaluation, fuel production by transesterification and characterization', *Biomass and Bioenergy*, Volume 25, Issue 6 (2003), 623-636.
8. G. Karavalakis, S. Kalligeros, S. Stournas, E. Lois, F. Zannikos, G. Anastopoulos and D. Karonis, 'An overall assessment of the potential feedstocks, the quality control and the economic viability of biodiesel in Greece'
9. Kitani O. (1999), *CIGR handbook of agricultural engineering*. St. Joseph, MI, USA: ASAE.
10. Scholz V. (2005), *Mo glichkeiten und Grenzen der energetischen Nutzung von Rizinusol*. Bornimer Agrartechnische Berichte Heft 53. Deutschland: ATB Potsdam-Bornim
11. H.L.S. (1991), Commercial Communication H.L.S. Industrial Engineering Company, Petah-Tikva, Israel.

12. M.C. Math, Sudheer Prem Kumar, Soma V. Chetty, Technologies for biodiesel production from used cooking oil — A review.
13. A.Banerjee,R. Chakraborty, Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production—A review.
14. P. Venturi, G. Venturi, ‘ Analysis of energy comparison for crops in European agricultural systems’ Biomass and Bioenergy 25 (2003) 235-255.
15. Andrea Illy & Rinantonio Viani, Espresso Coffee – The science of quality, (2004).
16. Narasimharao Kondamudi, Susanta K. Mohapatra, ManoMisra, Spent Coffee Grounds as a Versatile Source of Green Energy (2007).
17. A.E. Atabania, A.S. Silitonga a,c, Irfan Anjum Badruddina, T.M.I. Mahliaa, H. Masjukia, S. Mekhilefd, A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics.(2012).
18. De Smet s.a. (1990), Commercial Communication Extraction De Smet s.a. Edegem, Belgium.
19. Michael J. Haas, ‘Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock’ Fuel Processing Technology, Volume 86, Issue 10, 25 June 2005, Pages 1087-1096.
20. Nye, M.J., Williamson, T.W., Deshpande, S., Schrader, J.H., Snively, W.H., Yurkewich, T.P. and French, C.L., 1983. Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: preliminary tests. J. Am. Oil Chem. Soc. 60 8, pp. 1598–1601.
21. Noureddini, H., Harkey, D. and Medikonduru, V., 1998. A continuous process for the conversion of vegetable oils into methylesters of fatty acids. J. Am. Oil Chem. Soc. 75 12, pp. 1775–1783.
22. Harrington, K.J. and D’Arcy-Evans, C., 1985. A comparison of conventional and in situ methods of transesterification of seed oil from a series of sunflower cultivars. J. Am. Oil Chem. Soc. 62 6, pp. 1009–1013.
23. Gryglewicz, S., Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. Bioresour. Technol. 70 3, 1999, pp. 249–253.
24. Mittelbach et al., Mittelbach, M., Pokits, B., Silberholz, A., 1992. Production and fuel properties of fatty acid methyl esters from used frying oil. In: Liquid Fuels Renewable Resource, Proceedings of the Alternative Energy Conference, pp. 74–78.
25. Tashtoush et al., G. Tashtoush, M. Al-Widyan and M. Al-Jarrah, Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel, Energy Conv. Manage. 45 (2004), pp. 2697–2711.
26. Pedro Felizardo, M. Joana Neiva Correia, Idalina Raposo, João F. Mendes, Rui Berkemeier and João Moura Bordado, Production of biodiesel from waste frying oils, Waste Management, 2005.

27. Leung, D. Leung, Development of a clean biodiesel fuel in Hong Kong using recycled oil, *Water Air Soil Poll.* 130 (2001), pp. 277–282.
28. J.M. Encinar, J.F. Gonzalez, J.J. Rodriguez and A. Tejedor, Biodiesel production from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oil ethanol, *Energy Fuels* 16 (2002), pp. 443–450.
29. G. Antolin, F.V. Tinaut, Y. Briceno, V. Castano, C. Perez and A.I. Rameriz, Optimization of biodiesel production by sunflower oil transesterification, *Bioresour Technol* 83 (2002), pp. 111–114.
30. M. Canakci and J. Van Gerpen, Biodiesel production via acid catalysis, *Trans Am Soc Agric Eng* 42 (1999) (5), pp. 1203–1210.
31. Canakci, M., Van Gerpen, J., 2001. A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks. Paper No. 016049, 2001 ASAE Annual International Meeting, Sacramento, CA.
32. Karaoşmanoglu, F., Cigizoglu, K.B., Tuter, M. and Ertekin, S., 1996. Investigation of the refining step of biodiesel production. *Energy Fuels* 10, pp. 890–895.
33. Dorado, M. P. Ballesteros, E. Arnal, J. M. Gomez, J. Lopez Gimenez, F. J. **‘Testing Waste Olive Oil Methyl Ester as a Fuel in a Diesel Engine’** *Energy & Fuels*; (Article); **2003**; 17(6); 1560-1565.
34. McCormick, R. L. Graboski, M. S. Alleman, T. L.; Herring, A. M., Tyson, K. S., **‘Impact of Biodiesel Source Material and Chemical Structure on Emissions of Criteria Pollutants from a Heavy-Duty Engine,’** *Environ. Sci. Technol.*; (Article); **2001**; 35(9); 1742-1747. DOI.
35. Demirbaş, A. ‘Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey’, *Energy Convers Manag* 44 (2003) (13), pp. 2093–2109.
36. A.V. Tomasevic and S.S. Siler-Marinkovic, Methanolysis of used frying oil, *Fuel Process Technol* 81 (2003) (1), pp. 1–6.
37. Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J.; Esteban, A.; ‘Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis’ *Ind. Eng. Chem. Res.*; (Article); 2005; ASAP Article
38. Dorado, M.P., Ballesteros, E., Lopez, F.J., Mittelbach, M., ‘Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Brassica Carinata Oil for Biodiesel Production’, *Energy & Fuels*; (Article); 2004; 18(1); 77-83.
39. Yusuf Ali and M. A. Hanna, ‘Alternative diesel fuels from vegetable oils’ *Bioresource Technology*, Volume 50, Issue 2, 1994, Pages 153-163
40. Martin Mittelbach, ‘Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel’, *Bioresource Technology*, Volume 56, Issue 1, April 1996, Pages 7-11

41. Praveen R. Muniyappa, Scott C. Brammer and Hossein Nouredini, 'Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product', *Bioresource Technology*, Volume 56, Issue 1, April 1996, Pages 19-24
42. S. Siler-Marinkovic and A. Tomasevic, 'Transesterification of sunflower oil in situ', *Fuel*, Volume 77, Issue 12, October 1998, Pages 1389-1391
43. S. Saka and D. Kusdiana 'Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical' *Fuel*, Volume 80, Issue 2, January 2001, Pages 225-231
44. Gemma Vicente, Mercedes Martínez and José Aracil, 'Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems', *Bioresource Technology*, Volume 92, Issue 3, May 2004, Pages 297-305
45. Merve Çetinkaya, Yahya Ulusoy, Yücel Tekin and Filiz Karaosmanoğlu, 'Engine and winter road test performances of used cooking oil originated biodiesel' *Energy Conversion and Management*, Volume 46, Issues 7-8, May 2005, Pages 1279-1291
46. S. Win Lee, T. Herage and B. Young, 'Emission reduction potential from the combustion of soy methyl ester fuel blended with petroleum distillate fuel', *Fuel*, Volume 83, Issues 11-12, August 2004, Pages 1607-1613
47. P. Arkoudeas, S. Kalligeros, F. Zannikos, G. Anastopoulos, D. Karonis, D. Korres and E. Lois 'Study of using JP-8 aviation fuel and biodiesel in CI engines' *Energy Conversion and Management*, Vol 44 (7), 2003, pp 1013-1025.
48. Michael S. Graboski and Robert L. McCormick, 'Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines', *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 24, Issue 2, 1998, Pages 125-164
49. D. Laforgia and V. Ardito, 'Biodiesel fueled IDI engines: Performances, emissions and heat release investigation', *Bioresource Technology*, Vol 51 (1), 1995, pp 53-59
50. M.S. Graboski, R.L. McCormick, T.L. Alleman, and A.M. Herring, 'The Effect of Biodiesel Composition on Engine Emissions from a DDC Series 60 Diesel Engine', Final Report, Colorado Institute for Fuels and Engine Research, Colorado School of Mines, NREL, 2003.
51. Mushrush, G. W. Wynne, J. H. Hughes, J. M. Beal, E. J. Lloyd, C. T., '**Soybean-Derived Fuel Liquids from Different Sources as Blending Stocks for Middle Distillate Ground Transportation Fuels**', *Ind. Eng. Chem. Res.*; (Article); 2003; 42(11); 2387-2389.
52. Haas, M. J. Scott, K. M. Alleman, T. L. McCormick, R. L., '**Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock: A High Quality Renewable Fuel Produced from a Waste Feedstock**', *Energy & Fuels*; (Article); 2001; 15(5); 1207-1212

## 2 ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΩΝ-ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΩΝ ΜΕ ΟΜΟΓΕΝΕΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

#### 2.1 Μετεστεροποίηση με ομογενείς καταλύτες

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί, μελετήθηκε η καταλυτική δράση ενώσεων καλίου και νατρίου, για την μετεστεροποίηση διαφόρων φυτικών ελαίων. Τα φυτικά έλαια αποτελούν τυπικές καλλιέργειες της Ελληνικής γης που μπορούν να αποτελέσουν ελκυστικές εναλλακτικές πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ.

Στις ημέρες μας η παραγωγή βιοντήζελ βασίζεται παγκοσμίως σε ραφινάρισμα φυτικά έλαια όπως το σογιέλαιο, το κραμβέλαιο, και το ηλιέλαιο. Ωστόσο, η χρήση ραφινάρισμένων πρώτων υλών έχει ως αποτέλεσμα την επιβάρυνση της τελικής τιμής του παραγόμενου τελικού προϊόντος. Για αυτό το λόγο μελετήθηκαν επιπλέον έλαια μη ραφινάρισμα όπως μαγειρικά έλαια, ζωικά λίπη, καστορέλαιο και υπολείμματα καφέ.

#### 2.2 Πειραματική διαδικασία

##### 2.2.1 Αντιδραστήρια

Ως καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες ενώσεις νατρίου και καλίου:

- NaOH
- KOH
- CH<sub>3</sub>ONa

Όλες οι παραπάνω ενώσεις προμηθεύτηκαν από Aldrich και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς να υποστούν περαιτέρω εξευγενισμό. Η καταλυτική συμπεριφορά του υδροξειδίου του νατρίου μελετήθηκε σε όλα τα έλαια: Ηλιέλαιο (Sun), Σογιέλαιο (Soy), Βαμβακέλαιο (Cot), Καπνέλαιο (Tob), Καστορέλαιο (Cast), Ζωικά λίπη (AF), Μαγειρικά έλαια (UFO) και υπολειμμάτων Καφέ (Cof). Η αποτελεσματικότητα των υπόλοιπων ενώσεων ως καταλυτών, εκτιμήθηκε στα έλαια με κωδικούς Sun, Cot, Tob. Το εμπορικό σογιέλαιο αγοράστηκε από ένα τοπικό παντοπωλείο. Το ηλιέλαιο, το βαμβακέλαιο και το έλαιο από ζωικά λίπη ελήφθησαν από την ELIN

ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ Α.Ε. και Π.Ν ΠΕΤΤΑΣ Α.Β.Ε.Ε, ενώ μαγειρεμένα έλαια αποβλήτων που χρησιμοποιούνται σε αυτό το έργο συλλέχθηκαν από το τοπικό εστιατόριο γρήγορου φαγητού. Το έλαιο σπόρου του καπνού και του καστορέλαιου που δεν ήταν εμπορικά διαθέσιμα, εκχυλίστηκαν από σπόρους καπνού και τσίκουδου αντίστοιχα σε εργαστηριακή κλίμακα. Επιπλέον τα υπολλείματα καφέ εκχυλίστηκαν για την παραλαβή του ελαίου. Η διαδικασία έχει ως εξής. Οι σπόροι και τα υπολλείματα αλέθονται σε λεπτή σκόνη και στη συνέχεια ξηραίνονται επί 2 ώρες στους 105 ° C. Για την εκχύλιση χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Soxhlet. Το Εξάνιο χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης και η θερμοκρασία διατηρήθηκε στους 65-70 ° C. Η συνολική διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε 4 ώρες. Στο τέλος της διαδικασίας, το έλαιο διαχωρίζεται από τον οργανικό διαλύτη με τη χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα κενού, ξηραίνεται στους 60 ° C, και ζυγίζεται. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ. Πίνακες ΙΙ-1,2

### 2.2.2 Διαδικασία Μετεστεροποίησης

Οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης των παραπάνω ελαίων λαμβάνουν χώρα σε σφαιρική 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 και ως καταλύτης χρησιμοποιείται το μεθοξείδιο του νατρίου. Οι μετεστεροποιήσεις πραγματοποιούνται με απόλυτη μεθανόλη 100%, σε μοριακή αναλογία 6:1 και συγκέντρωση καταλύτη 0,7%. Μετά την ολοκλήρωση των αντιδράσεων, η γλυκερίνη διαχωρίζεται λόγω του ειδικού βάρους. Ο καταλύτης απομακρύνεται με εκπλύσεις θερμού απιονοσμένου νερού. Η πλήρης απομακρυνση του καταλύτη ελέγχεται με τιτλοδοτήσεις δείκτη φαινολοφθαλείνης. Η περίσσεια μεθανόλης καθώς και η υγρασία απομακρύνονται με την διαδικασία της αποστάξεως υπό κενό. Το τελικοί παραγόμενοι μεθυλεστέρες ξεραίνονται άνυδρο θειικό νάτριο [1,2].

Πριν την χρήση των ελαίων AF και UFO για τις αντιδράσεις μετεστεροποίησης, τα έλαια υπέστησαν εξευγενισμό προκειμένου να μειωθεί η περιεκτικότητα τους σε νερό και ελεύθερα λιπαρά οξέα (Ε.Λ.Ο.). Η αφυδάτωση τους έγινε με απόσταξη υπό κενό και με χρήση μοριακών κόσκινων. Το περιεχόμενο τους σε ελεύθερα λιπαρά οξέα μειώθηκε με την διαδικασία όξινης εστεροποίησης, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη θειικό οξύ ( $H_2SO_4$ ). Η διαδικασία της όξινης εστεροποίησης των Ε.Λ.Ο., διεξήχθη αρκετές φορές, έως ότου ο αριθμός οξύτητας των ελαίων να είναι περίπου < 1 [2,3].

### 2.3 Μετεστεροποίηση ελαίων με NaOH, KOH και CH<sub>3</sub>ONa

Η προσθήκη υδροξειδίου του νατρίου έγινε σε συγκέντρωση 1 % κ.β του ελαίου, ενώ η καταλυτική συμπεριφορά των υπόλοιπων ενώσεων νατρίου και καλίου, μελετήθηκε σε συγκεντρώσεις 0,5, 0,7, 1, 1,2 % κ.β του ελαίου. Σε όλες τις περιπτώσεις η θερμοκρασία διατηρήθηκε στους 65 °C και η πίεση στο 1 bar. Η αναλογία μεθανόλης/ελαίου σε όλα τα πειράματα ήταν 6/1.

Όλα τα είδη μεθυλεστέρων που παράχθηκαν με την χρήση υδροξειδίου του νατρίου ως καταλύτη, μελετήθηκαν ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, προκειμένου να διαπιστωθεί εάν αυτές είναι εντός του Ευρωπαϊκού Προτύπου EN 14214

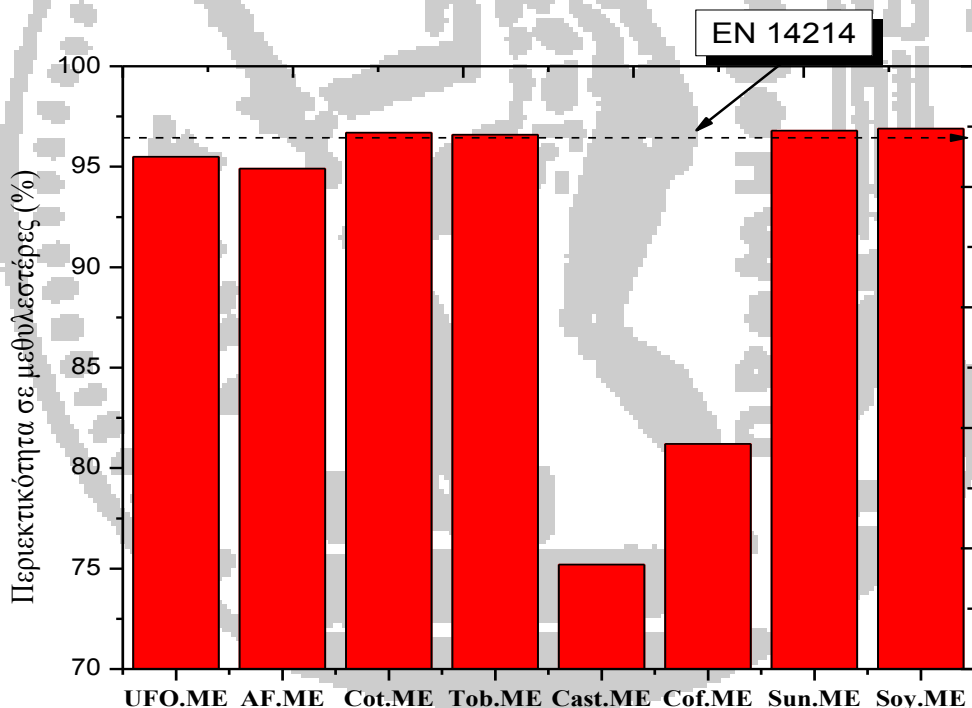
Για τις αντιδράσεις μετεστεροποίησης με τις υπόλοιπες ενώσεις νατρίου και καλίου, δεν ήταν δυνατό να μελετηθούν όλες οι φυσικοχημικές ιδιότητες των παραγόμενων μεθυλεστέρων, εξαιτίας του μεγάλου αριθμού πειραματικών αναλύσεων που έπρεπε να πραγματοποιηθούν. Έτσι λοιπόν για να διαπιστωθεί ο βαθμός ολοκλήρωσης των αντιδράσεων μετεστεροποίησης, επιλέχθηκαν ως χαρακτηριστικές ιδιότητες: το κινηματικό ιξώδες, η πυκνότητα και η περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες. Τα πειραματικά αποτελέσματα δίνονται στους Πίνακες 2.1 – 2.3 και Εικόνες 2.1-2.3.

**Πίνακας 2-1 Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος με χρήση NaOH ως καταλύτη.**

| <i>Κωδικός<br/>ελαίου</i> | <i>Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος</i>       |   |                                    |
|---------------------------|---|---|------------------------------------|
|                           | <i>Περιεκτικότητα σε<br/>Μεθυλεστέρες (%)</i> | <i>Πυκνότητα<br/>στους 15°C<br/>(gr/cm<sup>3</sup>)</i> | <i>Ιξώδες στους<br/>40°C (cSt)</i> |
| UFO.ME                    | 95,5  | 0,8860  | 4,6764                             |
| AF.ME                     | 94,9  | 0,8760  | 4,1913                             |
| Cot.ME                    | 96,7  | 0,8799  | 3,0254                             |
| Tob.ME                    | 96,6  | 0,8872  | 4,54                               |
| Cast.ME                   | 75,2  | 0,9104  | 14,7                               |
| Cof.ME                    | 81,2  | 0,8943  | 5,612                              |
| Sun.ME                    | 96,8  | 0,8861  | 4,8503                             |
| Soy.ME                    | 96,9  | 0,8836  | 4,1735                             |

Συμφώνα με τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται ότι τα περισσότερα είδη μεθυλεστέρων που παρασκευάστηκαν με την χρήση υδροξειδίου του νατρίου ως καταλύτη είναι εντός της προδιαγραφής EN-14214 για το κινηματικό ιξώδες εκτός από τους μεθυλεστέρες βαμβακέλαιου που το ιξώδες ήταν πολύ χαμηλό (κάτω από  $3.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) καθώς και των μεθυλεστέρων καστορέλαιου, υπολειμμάτων καφέ που ήταν πολύ υψηλό (ανώτερο του  $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) Να σημειωθεί ότι το κινηματικό ιξώδες των μεθυλεστέρων καστορέλαιου και υπολειμμάτων καφέ αν και ήταν σημαντικά μειωμένο από εκείνο των ελαίων, παραμένει αρκετά υψηλό. Το μειονέκτημα αυτό θα μπορούσε να καταπολεμηθεί με την ανάμιξη των μεθυλεστέρων με συμβατικό ντήζελ, ώστε να επιτευχθεί στο τελικό καύσιμο το επιθυμητό ιξώδες.

Αντίθετα, όλα τα είδη βιοντήζελ εκτός των μεθυλεστέρων καστορέλαιου που παράχθηκαν παρουσίασαν πυκνότητα εντός της περιοχής ( $0.860 - 0.900 \text{ g/cm}^3$ ) [4].



**Εικόνα 2.1 Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες τελικών προϊόντων μετεστεροποίησης με χρήση NaOH ως καταλύτη**

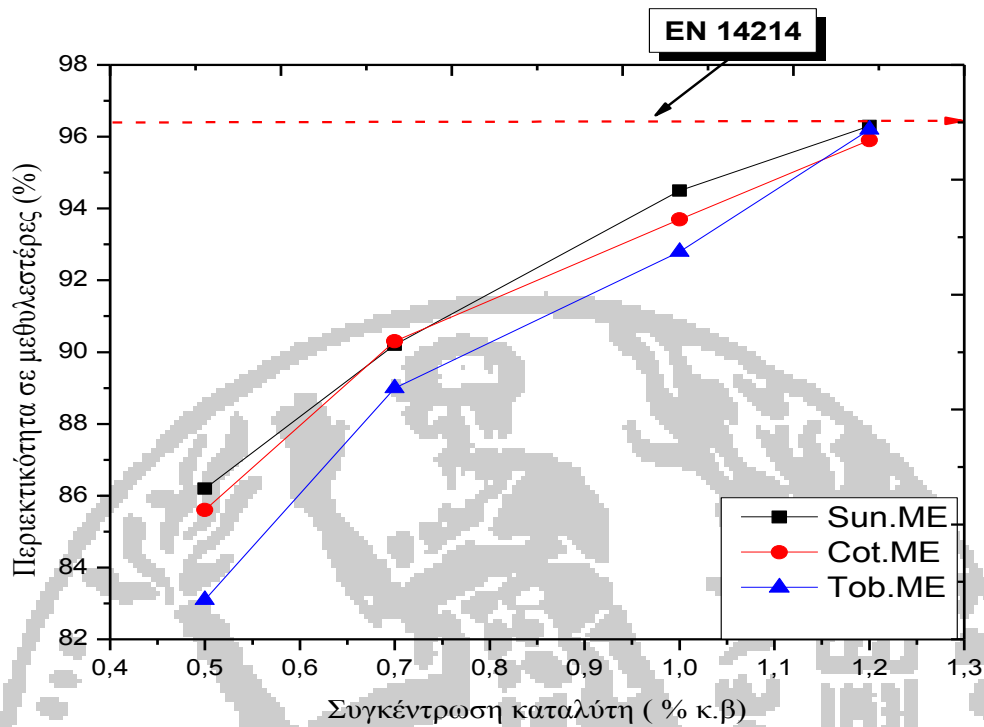
Επιπλέον όλοι οι μεθυλεστέρες των ελαίων εκτός του καστορέλαιου και των υπολειμμάτων καφέ, βρίσκονται στο όριο της προδιαγραφής της περιεκτικότητας σε μεθυλεστέρες (96.6%). Όλες ουσικοχημικές ιδιότητες δίνονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ, Πίνακας ΙΙ-3.



Στην περίπτωση ΚΟΗ, όλα τα είδη μεθυλεστέρων που παράχθηκαν και για όλες τις συγκεντρώσεις του καταλύτη, φαίνεται να είναι εκτός προδιαγραφής όσον αφορά την περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες. Να σημειωθεί ότι όλες οι αντιδράσεις με την χρήση υδροξειδίου του καλίου ως καταλύτη, αλλά και με την χρήση των υπόλοιπων ενώσεων νατρίου και καλίου, διεξήχθησαν σε ένα μόνο στάδιο. Σχετικά με το κινηματικό ιξώδες, φαίνεται να είναι εκτός προδιαγραφής ( $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) μόνο στην περίπτωση που η συγκέντρωση του καταλύτη είναι 0,5 % κ.β. του ελαίου από καπνό.

**Πίνακας 2-2 Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος με χρήση ΚΟΗ ως καταλύτη.**

| <i>Κωδικός ελαίου</i> | <i>Συγκέντρωση (% κ.β.)</i> | <i>Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος</i>     |   |                                |
|-----------------------|-----------------------------|---|---|--------------------------------|
|                       |                             | <i>Περιεκτικότητα σε Μεθυλεστ έτρες (%)</i> | <i>Πυκνότητα α στους 15°C (gr/cm<sup>3</sup>)</i> | <i>Ιξώδες στους 40°C (cSt)</i> |
| Sun.ME                | 0,5                         | 86,2  | 0,8682  | 5,456                          |
|                       | 0,7                         | 90,2  | 0,8647  | 4,856                          |
|                       | 1                           | 94,5  | 0,8566  | 4,525                          |
|                       | 1,2                         | 96,3  | 0,8578  | 4,296                          |
| Cot.ME                | 0,5                         | 85,6  | 0,8604  | 5,456                          |
|                       | 0,7                         | 90,3  | 0,8618  | 4,783                          |
|                       | 1                           | 93,7  | 0,8632  | 4,606                          |
|                       | 1,2                         | 95,9  | 0,8680  | 4,345                          |
| Tob.ME                | 0,5                         | 83,1  | 0,8622  | 5,673                          |
|                       | 0,7                         | 89  | 0,8667  | 4,634                          |
|                       | 1                           | 92,8  | 0,8534  | 4,541                          |
|                       | 1,2                         | 96,2  | 0,8591  | 4,467                          |

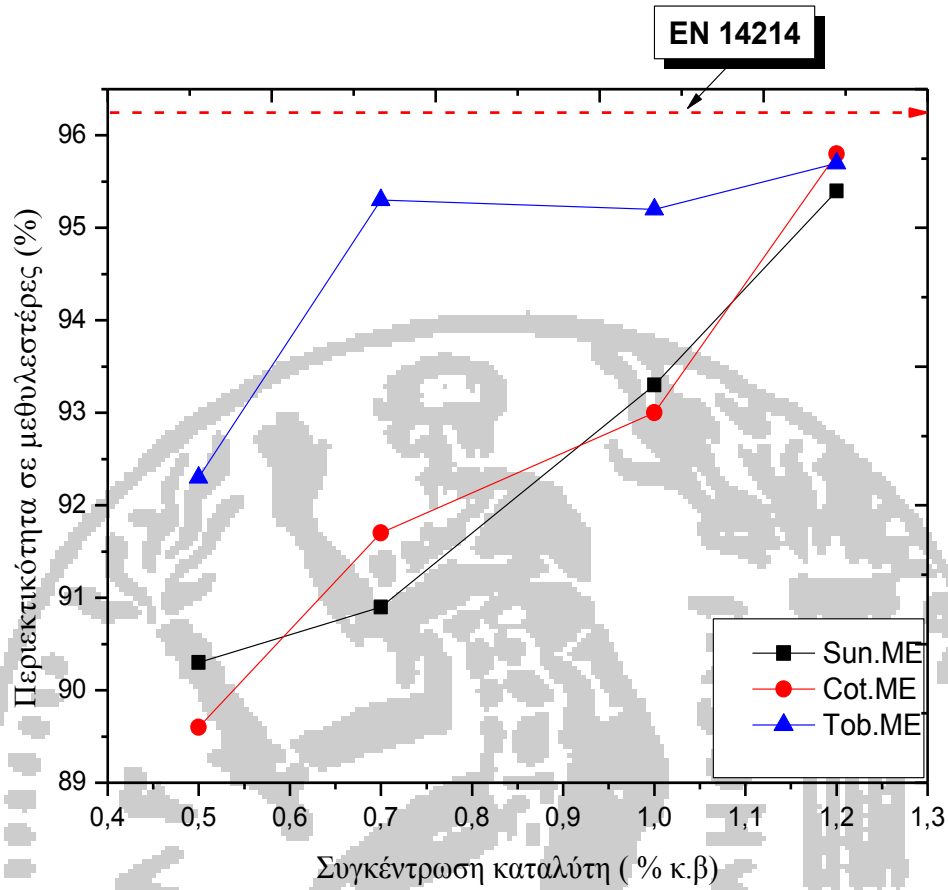


**Εικόνα 2.2 Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες τελικών προϊόντων μετεστεροποίησης με χρήση KOH ως καταλύτη**

Η ίδια εικόνα παρατηρείται και για τους μεθυλεστέρες που παράχθηκαν με μεθοξειδίου του νατρίου. Στην περίπτωση μεθοξειδίου του νατρίου ως καταλύτη, το κινηματικό ιξώδες μόνο σε μία περίπτωση βγήκε εκτός προδιαγραφής. Πρόκειται για την περίπτωση που ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε το έλαιο με κωδικό Tob.ME, ενώ η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν 0,5 % κ.β. του ελαίου.

Πίνακας 2-3 Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος με χρήση CH<sub>3</sub>ONa ως καταλύτη.

| Κωδικός<br>ελαίου | Συγκέντρωση<br>(% κ.β.) | Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος            |  |                               |
|-------------------|-------------------------|---|--|-------------------------------|
|                   |                         | Περιεκτικότητα<br>σε<br>Μεθυλεστέρες<br>(%) | Πυκνότητα<br>στους 15°C<br>(gr/cm <sup>3</sup> ) | Ιξώδες<br>στους<br>40°C (cSt) |
| Sun.ME            | 0,5                     | 90,3  | 0,8633   | 4,631                         |
|                   | 0,7                     | 90,9  | 0,8612   | 4,787                         |
|                   | 1                       | 93,3  | 0,8645   | 4,635                         |
|                   | 1,2                     | 95,4  | 0,8681   | 4,485                         |
| Cot.ME            | 0,5                     | 89,6  | 0,8634   | 4,671                         |
|                   | 0,7                     | 91,7  | 0,8647   | 4,683                         |
|                   | 1                       | 93,0  | 0,8720   | 4,549                         |
|                   | 1,2                     | 95,8  | 0,8682   | 4,553                         |
| Tob.ME            | 0,5                     | 92,3  | 0,8747   | 5,280                         |
|                   | 0,7                     | 95,3  | 0,8666   | 4,687                         |
|                   | 1                       | 95,2  | 0,8678   | 4,327                         |
|                   | 1,2                     | 95,7  | 0,8601   | 4,533                         |

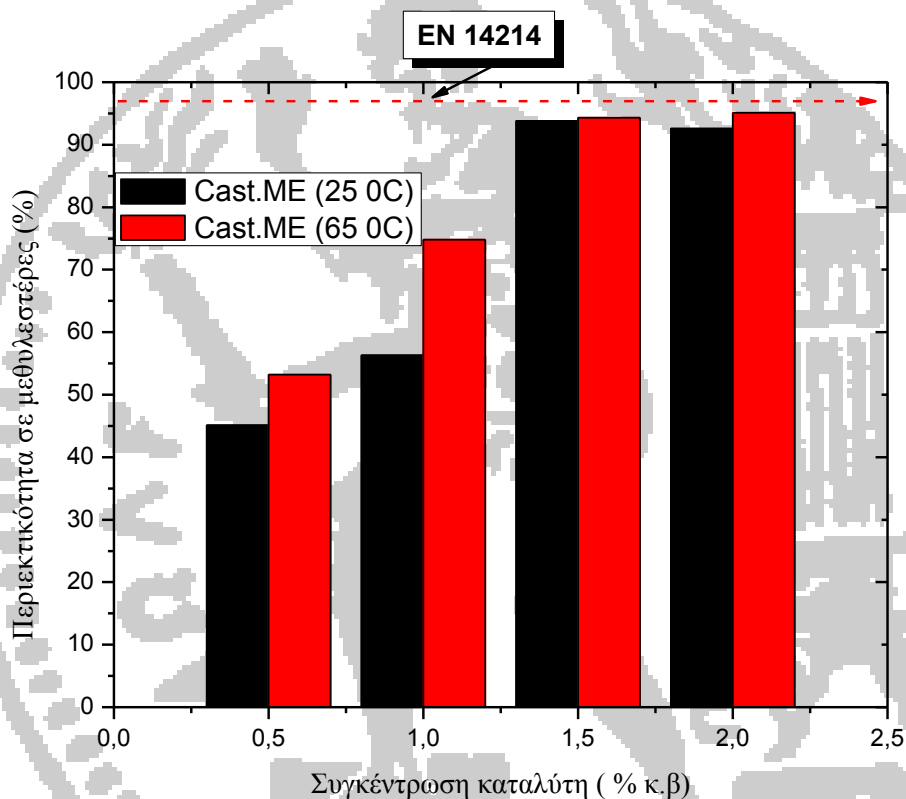


**Εικόνα 2.3 Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες τελικών προϊόντων μετεστεροποίησης με χρήση  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ως καταλύτη.**

## 2.4 Καστορέλαιο

Η αντίδραση μετεστεροποίησης του καστορέλαιου διεξήχθη σε μία σφαιρική 500ml φιάλη, με άνυδρη μεθανόλη, χρησιμοποιώντας υδροξείδιο του καλίου (KOH) ως καταλύτη. Οι αντιδράσεις διεξήχθησαν με την αλλαγή διαφόρων παραμέτρων όπως η ποσότητα του καταλύτη (0,5, 1, 1,5 και 2%) και της θερμοκρασίας (25 και 65 ° C). Σε όλα τα πειράματα, η γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / καστορέλαιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν 6:1.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα.



**Εικόνα 2.4 Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη για την μετατροπή του καστορέλαιου.**

Παρόμοιες μετατροπές ελήφθησαν όταν η αντίδραση διεξάγεται σε θερμοκρασίες 25 και 65 ° C και το ποσό του καταλύτη ήταν 1,5%. Και πιο συγκεκριμένα σε θερμοκρασία 25 ° C, η συγκέντρωση των μεθυλεστέρων ήταν 93.8% κ.β, ενώ στους 65 ° C ήταν 94,2% κβ. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις, η απόδοση των μεθυλεστέρων καστορέλαιου κατέληξε να είναι πλησίον στο αποδεκτό όριο της προδιαγραφής του 96,5%.

Οι χαμηλές αποδόσεις των FAME που λαμβάνονται μετά την αντίδραση μετεστεροποίησης με βασική κατάλυση μπορεί να είναι το αποτέλεσμα δύο παραγόντων. Πρώτον, η υψηλή τιμή αριθμού οξύτητας και κατ' επέκταση των ελεύθερων λιπαρών οξέων του καστορέλαιου, όπου μπορεί να οδηγήσει στην εξουδετέρωση μέρους του παρόντος καταλύτη, μειώνοντας την δραστηριότητα του και την παραγωγή σαπώνων κατά την διάρκεια της αντιδράσεως. Σχηματισμός σαπώνων όχι μόνο θα μειώσει τη μεταφορά μάζας κατά την διάρκεια της αντίδρασης, αλλά επίσης θα επιδεινώσει το πρόβλημα του διαχωρισμού φάσεων στο στάδιο της ανάκτησης του προϊόντος [5-7].

Δεύτερον, η ομάδα υδροξυλίου στο C-12 του ρικινολεϊκού οξέος μπορεί να μετατραπεί, σε βασικό μέσο, με ένα αλκοξειδίο. Η παραγωγή αυτού του ανιόντος μπορεί να ανταγωνιστεί με το βασικό καταλύτη προς σχηματισμό ειδών μεθοξειδίου και κατά συνέπεια να μειώσουν την απόδοση του εστέρα. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι αυτό το αλκοξειδίο ίσως δεν είναι αποτελεσματικό για την αντίδραση μετεστεροποίησης [8].

Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται, μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι η παραγωγή βιοντήζελ από μεθανόλυση του καστορέλαιου μπορεί να βελτιωθεί μέσω της περαιτέρω ανάπτυξης και βελτιστοποίησης των κατάλληλων καταλυτικών συστημάτων και διεργασιών. Στρατηγικές που περιλαμβάνουν όξινη κατάλυση θα μπορούσαν να παράσχουν μια πολλά υποσχόμενη λύση στο πρόβλημα αυτό, δεδομένου ότι έχει πρόσφατα αποδειχθεί ότι σε βιομηχανική κλίμακα όξινη παραγωγή βιοντήζελ μπορεί να ανταγωνιστεί οικονομικά βασικές καταλυόμενες διεργασίες [9]. Επιπλέον, αντιδράσεις όξινης κατάλυσης μετεστεροποίησης εμφανίζουν ένα σημαντικό πλεονέκτημα. Η απόδοση του όξινου καταλύτη δεν επηρεάζεται έντονα από την παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων στο έλαιο. Στην πραγματικότητα, οι όξινοι καταλύτες μπορούν ταυτόχρονα να πραγματοποιούν τόσο εστεροποίηση και όσο μετεστεροποίηση [10,11].

Όλες οι φυσικοχημικές ιδιότητες καθώς και η σύσταση λιπαρών οξέων παρουσιάζονται σε αναλυτικούς πίνακες στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II, Πίνακας II-4.

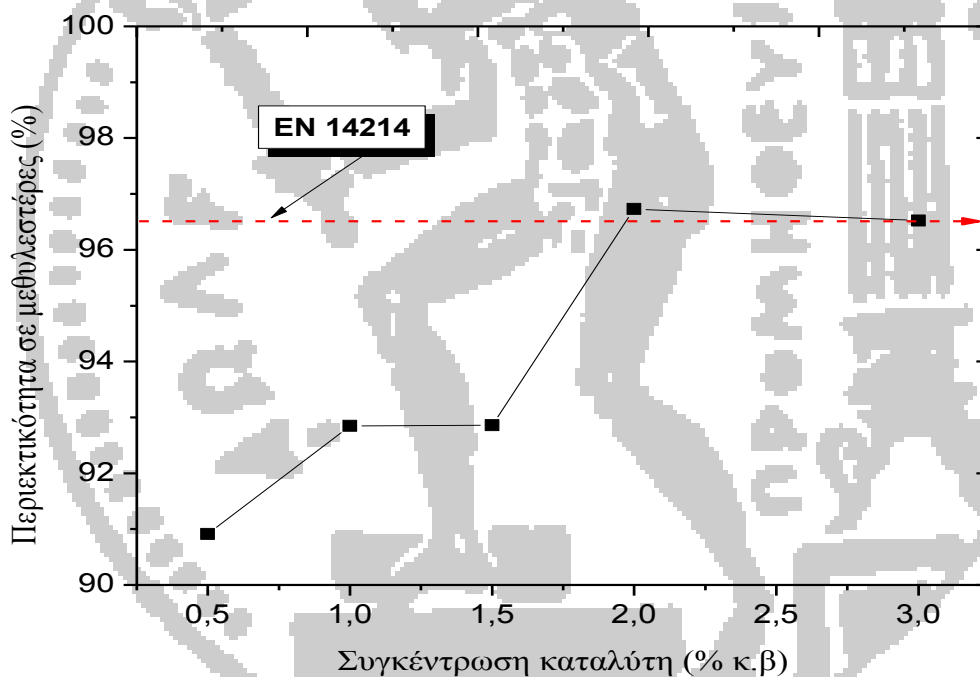
Το Καστορέλαιο έχει παράξενα χαρακτηριστικά στην σύνθεση λιπαρού οξέος του (90% του ρικινολεϊκού οξέος). Αυτό το οξύ έχει 18 άτομα άνθρακα με ένα υδροξύλιο, επομένως περιέχει περισσότερο οξυγόνο από τα άλλα λάδια.

Οι μεθυλεστέρες που παράγονται δεν πληρούν ούτε το ειδικό βάρος ή ιξώδες ευρωπαϊκών προδιαγραφών. Όπως αποδείχθηκε, έχουν υψηλότερη μέτρηση ιξώδους, με έξι φορές πάνω από την αποδεκτή προδιαγραφές. Ωστόσο, το μεγαλύτερο ιξώδες του βιοντήζελ μπορεί να διορθωθεί με τη χρήση μιγμάτων, τα οποία παρουσιάζουν φυσιολογικές τιμές ντήζελ.

Πρέπει επίσης να επισημανθεί η υψηλή οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων καστορελαίου που ανέρχεται στι 19,4 ώρες.

## 2.5 Ζωικά Λίπη

Για τις αντιδράσεις μετεστεροποίησης του ζωικού λίπους, ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε είναι το NaOH. Ωστόσο, πριν τις διαδικασίες μετεστεροποίησης, το λίπος υπέστη εξευγενισμό, προκειμένου να μειωθεί η περιεκτικότητα του σε νερό και ελεύθερα λιπαρά οξέα (Ε.Λ.Ο 2,4%). Η αφυδάτωση του έγινε με απόσταξη υπό κενό, ενώ το περιεχόμενο του σε Ε.Λ.Ο. μειώθηκε με την διαδικασία όξινης εστεροποίησης, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη θειικό οξύ ( $H_2SO_4$ ). [2,3] Κατόπιν, πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις μετεστεροποίησης με μεθανόλη σε θερμοκρασία 65 °C και πίεση 1 atm. Η προσθήκη υδροξειδίου του νατρίου έγινε σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0,5% έως 3% κ.β. Η μοριακή αναλογία μεθανόλης/ελαίου ήταν στην περιοχή μεταξύ 6/1 και 15/1, ενώ χρόνος μετατροπής κυμάνθηκε στο εύρος (30 -150 min).



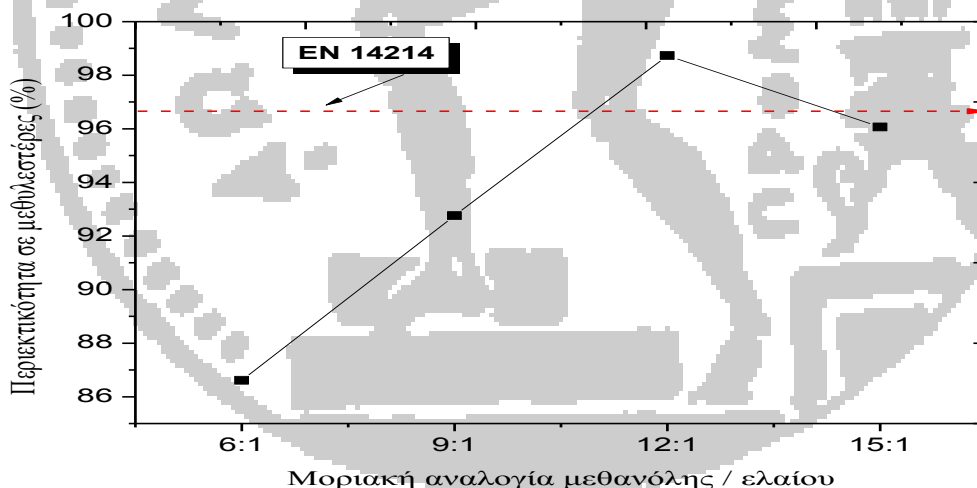
**Εικόνα 2.5 Επίδραση της συγκέντρωσης του υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) στην μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες .Συνθήκες αντίδραση: Αναλογία μεθανόλης / ελαίου 12/1, χρόνος αντίδρασης 120 λεπτά, θερμοκρασία αντίδρασης 65 °C.**

Οι πειραματικές μετρήσεις έδειξαν ότι η μετατροπή σε μεθυλεστέρες αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση καταλύτη Εικόνα 2.5. Η βέλτιστη συγκέντρωση φάνηκε να είναι το 2 % κ.β ,αφού η περιεκτικότητα των μεθυλεστέρων ανέρχεται στο 96,73 %.Ιδιαίτερα

αποτελεσματική συγκέντρωση είναι το 3 % κ.β που η τιμή των μεθυλεστέρων είναι εντός των προδιαγραφών 96,52 %. Χαμηλότερη καταλυτική συμπεριφορά παρουσιάζει το 0,5% κ.β ενώ αντίθετα το 1 % και 1,5% κ.β πλησιάζουν τις απαιτήσεις των προδιαγραφών της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EN 14214). Σύμφωνα με τα παραπάνω η βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά παρουσιάζει το 2 % και 3 % κ.β ,όμως επιλέχθηκε το 2 % διότι χρησιμοποιείται η μικρότερη ποσότητα.

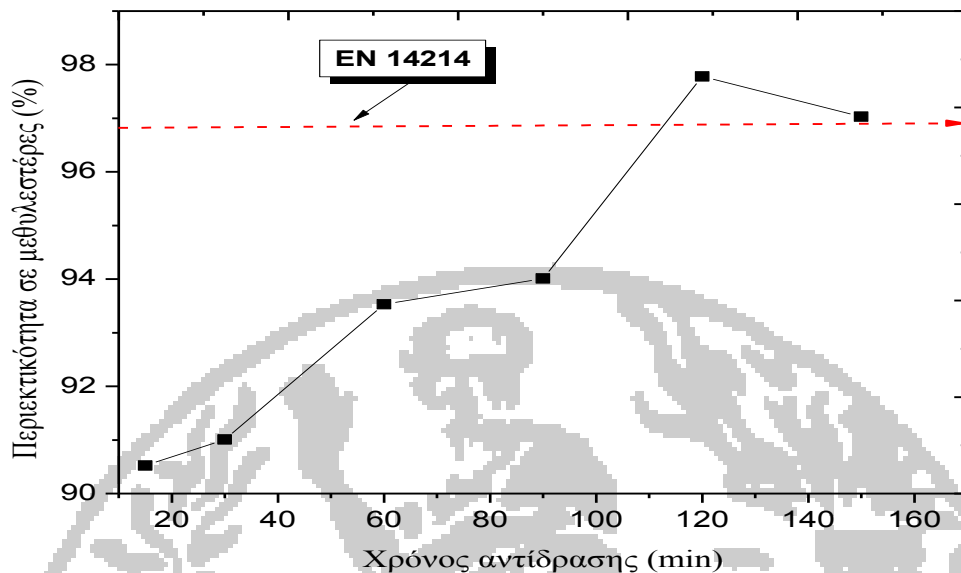
### 2.5.1 Επίδραση της μοριακής αναλογίας αλκοόλης/ελαίου στην μετατροπή ελαίου σε μεθυλεστέρες:

Η μοριακή αναλογία μεθανόλης/ελαίου ήταν στην περιοχή μεταξύ 6/1 έως 15/1. Σε όλες τις περιπτώσεις η συγκέντρωση καταλύτη ήταν 2 % κ.β, χρόνος αντίδρασης ήταν 120 λεπτά και θερμοκρασία αντίδρασης 65 °C. Επίδραση της μοριακής αναλογίας μεθανόλης / ελαίου στην μετατροπή ελαίου σε μεθυλεστέρες απεικονίζεται στην Εικόνα 2.6. Σύμφωνα με τα παρακάτω αποτελέσματα η μοριακή αναλογία 6/1 έδωσε χαμηλό ποσοστό μετατροπής (86,61 %), όμως όσο αυξανόταν η αναλογία αυξάνονταν και η απόδοση μετατροπής σε μεθυλεστέρες. Πιο συγκεκριμένα η βέλτιστη μοριακή αναλογία ήταν το 12/1 όπου ο βαθμός μετατροπής ελαίου σε συγκέντρωση μεθυλεστέρων έφθασε στο 98,73 %.



**Εικόνα 2.6 Επίδραση της μοριακής αναλογίας αλκοόλης / ελαίου στην μετατροπή ελαίου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδραση: Συγκέντρωση καταλύτη 2 % κ.β, χρόνος αντίδρασης 120 λεπτά, θερμοκρασία αντίδρασης 65 °C.**





**Εικόνα 2.7 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην μετατροπή ελαίου σε μεθυλεστέρες.**  
**Συνθήκες αντίδρασης: Συγκέντρωση καταλύτη 2 % κ.β, μοριακή αναλογία αλκοόλης / ελαίου, 12/1, θερμοκρασία αντίδρασης 65 °C.**

### 2.5.2 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην μετατροπή ελαίου σε μεθυλεστέρες.

Η απόδοση μετατροπής του ελαίου σε μεθυλεστέρες σε συνάρτηση με τον χρόνο παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.7. Παρατηρείται ότι με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης πραγματοποιείται αύξηση της μετατροπής. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι από τα 120 λεπτά και έπειτα η περιεκτικότητα των μεθυλεστέρων ξεπερνά τις απαιτήσεις των προδιαγραφών της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EN 14214). Επίσης η επιπλέον αύξηση από τα 120 λεπτά φαίνεται να μην επιφέρει βελτίωση της μετατροπής. Πρακτικά το επί τοις εκατό ποσοστό μετατροπής παραμένει σταθερό. Οπότε ο βέλτιστος χρόνος είναι τα 120 λεπτά.

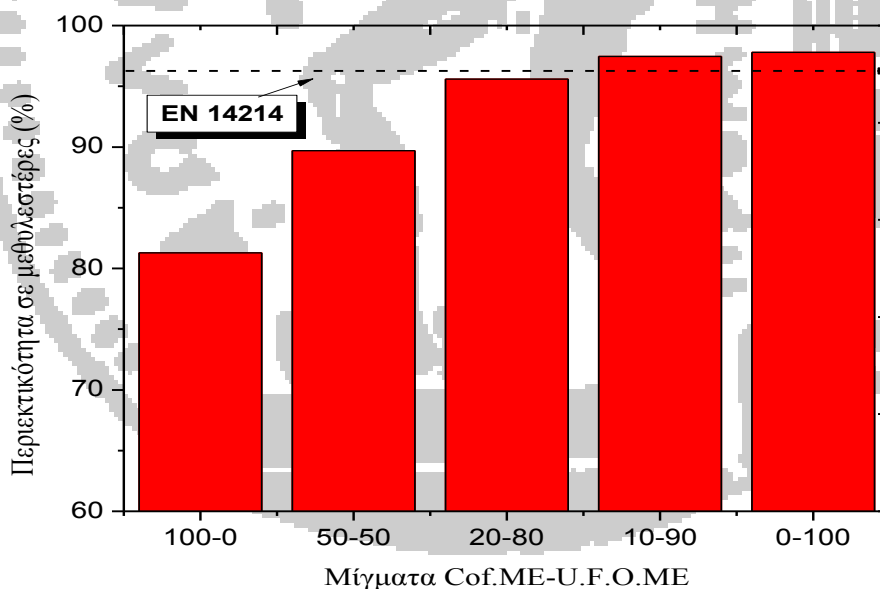
Στην συνέχεια πραγματοποιείτε η ποιοτική αποτίμηση του παραγόμενου βιοντήζελ, σύμφωνα με τις βέλτιστες συνθήκες που αποτυπώθηκαν στα προηγούμενα σχήματα, βάσει των προδιαγραφών της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EN 14214). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες εμφανίζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II, Πίνακες II-5,6.

Οι βέλτιστες συνθήκες του παραγόμενου βιοντήζελ είναι: χρόνος αντίδρασης 120 λεπτά, μοριακή αναλογία αλκοόλης / ελαίου 12/1 και συγκέντρωση καταλύτη 2%. Το παραγόμενο βιοντήζελ πληροί τις προδιαγραφές του Ευρωπαϊκού προτύπου EN 14214. Τα ζωικά λίπη αποτελούν ελκυστική εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ, τα οποία έχουν

σημαντικά χαμηλότερη τιμή από αυτή των ραφιναρισμένων ελαίων ενώ πλεονεκτούν και ως προς τους συντελεστές εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με τους εστέρες από φυτικές πρώτες ύλες (λόγω της αξιοποίησης αποβλήτων-Οδηγία 2009/30/EK).

## 2.6 Μίγματα υπολειμμάτων καφέ με μαγειρικά έλαια

Στην συνέχεια μελετήθηκε η καλυπτική συμπεριφορά του ΚΟΗ σε έλαια τα οποία παρήχθησαν από υπολείμματα καφέ Cof, σε μαγειρεμένα λάδια που συλλέχθηκαν από νοικοκυριά και εστιατόρια U.F.O. καθώς και μίγματα αυτών των δυο. Ωστόσο, πριν τις διαδικασίες μετεστεροποίησης, τα έλαια υπέστησαν εξευγενισμό, προκειμένου να μειωθεί η περιεκτικότητα του σε νερό και ελεύθερα λιπαρά οξέα. Η αφυδάτωση του έγινε με απόσταξη υπό κενό, ενώ το περιεχόμενο του σε Ε.Λ.Ο. μειώθηκε με την διαδικασία όξινης εστεροποίησης, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη θειικό οξύ ( $H_2SO_4$ ). Κατόπιν, πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις μετεστεροποίησης με μεθανόλη σε θερμοκρασία  $65\text{ }^{\circ}C$  και πίεση 1 atm. Η προσθήκη υδροξειδίου του καλίου έγινε σε συγκέντρωση 0,7 % κ.β. Η μοριακή αναλογία μεθανόλης/ελαίου ήταν στην περιοχή 9/1, ενώ χρόνος μετατροπής κυμάνθηκε στα 90 λεπτά.



**Εικόνα 2.8 Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες τελικών προϊόντων μετεστεροποίησης**

Από τον παραπάνω διάγραμμα φαίνεται η σταδιακή αύξηση της περιεκτικότητας των μεθυλεστέρων, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα των μαγειρικών ελαίων.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πίνακα, στα μίγματα 10%-20 % λαδιού καφέ η περιεκτικότητά τους σε μεθυλεστέρες βρίσκεται εντός προδιαγραφών, >96,5%, λαμβάνοντας υπ' όψιν και την επαναληψιμότητα του οργάνου. Όμως, με την αύξηση της ποσότητας του λαδιού καφέ έναντι της μείωσης του μαγειρικών ελαίων, το ποσοστό των μεθυλεστέρων γίνεται ακόμα πιο χαμηλό.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των παραγόμενων μεθυλεστέρων καθώς και το προφίλ των εστέρων ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ, Πίνακας ΙΙ-7.



## 2.7 ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΕΣ

### 2.7.1 Εισαγωγή

Αλκοόλες μικρής αλυσίδας όπως μεθανόλη, αιθανόλη και βουτανόλη είναι το πλέον πιο διαδεδομένο. Αν και η χρήση των διαφόρων αλκοολών παρουσιάζει ορισμένες διαφορές σε σχέση με την κινητική της αντίδρασης, η τελική απόδοση των εστέρων παραμένει άλλοτε περισσότερο και άλλοτε λιγότερο αναλλοίωτη. Συνεπώς, η επιλογή της αλκοόλης με βάση το κόστος και την εξέταση των αποδόσεων της, η αιθανόλη μπορεί να παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές γεωργικών, επιτυγχάνοντας έτσι πλήρη ανεξαρτησία από το πετρέλαιο με βάση αλκοόλες. Επίσης, αιθανόλη, ως διαλύτη εκχύλισης, είναι προτιμότερη από την μεθανόλη, λόγω της πολύ υψηλότερης διαλυτικής ισχύ για έλαια. Για αυτήν την αιτία, η αιθανόλη χρησιμοποιείται μερικές φορές ως κατάλληλη αλκοόλη για τη μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων. Συνεπώς, οι παραχθέν αιθυλεστέρες αντί μεθυλεστέρων έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, επειδή, εκτός από το εντελώς γεωργικό χαρακτήρα της αιθανόλης, το επιπλέον άτομο άνθρακα που υφίσταται στο μόριο αιθανόλης αυξάνει ελαφρώς την περιεκτικότητα θερμότητας και τον αριθμό κετανίου [12].

Από περιβαλλοντική άποψης, η χρησιμοποίηση των αιθυλεστέρων έχει επίσης περισσότερα πλεονεκτήματα από τη χρησιμοποίηση των μεθυλεστέρων. Σύμφωνα με Makareviciene και Janulis [13], τα αποτελέσματα των αιθυλεστέρων κραμβέλαιου, έδειξαν ότι κατά την εξέταση των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου (NOx), του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και της πυκνότητας του καπνού, έχουν λιγότερο αρνητική επίδραση στο περιβάλλον, σε σύγκριση με εκείνη των μεθυλεστέρων του κραμβέλαιου. Επίσης, όταν η τροφοδοσία των κινητήρων πραγματοποιείται με καθαρό κραμβέλαιο αιθυλεστέρα, παρατηρήθηκε μείωση εκπομπών HC κατά 53%, εκπομπών CO κατά 7,2% και πυκνότητα του καπνού κατά 72,6% σε σύγκριση με τις εκπομπές ορυκτών καυσίμων ντήζελ που χρησιμοποιήθηκαν. Επιπλέον, οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, μειώθηκαν κατά 782,87 g / kWh. Τέλος, οι προαναφερθέν συγγραφείς βρήκαν ότι οι αιθυλεστέρες κραμβέλαιου βιοαποικοδομούνται πιο γρήγορα σε περιβάλλον νερό από τους μεθυλεστέρες κραμβέλαιου και ειδικά όταν αναμιγνύονται με ορυκτά καύσιμα ντήζελ.

Ωστόσο στην βιβλιογραφία, η χρησιμοποίηση της αιθανόλης για την παραγωγή εστέρων παρουσιάζει και μειονεκτήματα [14]. Η βασική κατάλυση παραγωγής εστέρων από αιθανόλη είναι δυσκολότερη σε σχέση με το σχηματισμό των μεθυλεστέρων. Συγκεκριμένα ο σχηματισμός ενός σταθερού γαλακτώματος κατά τη διάρκεια της αιθανόλυσης είναι ένα σημαντικό πρόβλημα. Η μεθανόλη και η αιθανόλη δεν είναι αναμίξιμες με τα τριγλυκερίδια σε θερμοκρασία δωματίου. Γι' αυτό τον λόγο, το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται μηχανικά για την ενίσχυση της μεταφοράς μάζας. Κατά την διάρκεια της αντίδρασης, συνήθως σχηματίζονται

γαλακτώματα. Στην περίπτωση της μεθανόλυσης, τα γαλακτώματα αυτά διασπώνται εύκολα και γρήγορα προκειμένου να σχηματιστούν στην άνω φάση οι μεθυλεστέρες και στην κάτω φάση η γλυκερίνη. Αντίθετα στην αιθανόλυση, τα γαλακτώματα αυτά είναι πιο σταθερά και περιπλέκουν την διαδικασία παραγωγής.

Ως συνέχεια των προηγούμενων εργασιών [15-17], ερευνήθηκε και μελετήθηκε η διαδικασία της μετεστεροποίησης 7 διαφορετικών φυτικών ελαίων (ηλιέλαιο, σογιέλαιο ελαιοκράμβη, βαμβακόσπορος, σπόρων καπνού, φοινικέλαιο που χρησιμοποιείται και λάδι για τηγάνισμα) χρησιμοποιώντας αιθανόλη, προκειμένου να χαρακτηριστούν ως αιθυλεστέρες.

Ο πρώτος λόγος που πραγματοποιήθηκε αυτή η μελέτη, ήταν ότι για κάποιο λόγο, η αντίδραση της αιθανόλυσης προς παραγωγή βιοντήζελ, σπάνια έχει μελετηθεί, ειδικά σε σύγκριση με τις εντατικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για την αντιδράση της μεθανόλυσης. Η μεθανόλη είναι ιδιαίτερα τοξική και είναι 100% αναμίξιμη με νερό. Η παραγωγή αιθυλεστέρων αντί μεθυλεστέρων έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς επιτρέπει την παραγωγή ενός νέου εναλλακτικού καυσίμου.

Ο δεύτερος και πιο σημαντικός λόγος για τον οποίο διερευνήθηκε η παραγωγή αιθυλεστέρων, ήταν η κοινοτική οδηγία M/393 της Ευρωπαϊκής Επιτροπής προς τη CEN για την ανάπτυξη ενός ευρωπαϊκού προτύπου για λιπαρά οξέα Ethyl Ester (FAEE) προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο για πετρελαιοκινητήρες.

## **2.7.2 Πειραματική διαδικασία**

### **2.7.2.1 Αντιδραστήρια**

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν: Η αιθανόλη, νάτριο και αναλυτικά αντιδραστήρια (π.χ., πρότυπα για την ανάλυση GC) ήταν υψηλής ποιότητας και εφοδιάστηκαν από την Sigma Chemical, εμπορικό σογιέλαιο αγοράστηκε από ένα τοπικό παντοπωλείο. Ηλιάνθου, ελαιοκράμβης, βαμβακέλαιο και φοινικέλαιο ελήφθησαν από την ΕΛΙΝ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ Α.Ε. και Π.Ν ΠΕΤΤΑΣ Α.Β.Ε.Ε, ενώ μαγειρεμένα έλαια αποβλήτων που χρησιμοποιούνται σε αυτό το έργο ήταν ένα μείγμα από ελαιόλαδο και ηλιέλαιο που συλλέχτηκαν από το τοπικό εστιατόριο γρήγορου φαγητού. Το έλαιο σπόρου του καπνού που δεν ήταν εμπορικά διαθέσιμο, εκχυλίστηκε από σπόρους καπνού σε εργαστηριακή κλίμακα. Τα 6 φυτικά έλαια χρησιμοποιήθηκαν όπως ελήφθησαν χωρίς περαιτέρω εξεγενισμό. Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II, Πίνακας II-8 παρουσιάζονται οι σημαντικές ποιοτικές ιδιότητες τους. Η τιμή σαπωνοποίησης των ελαίων κυμάνθηκε μεταξύ 170,4 έως 197,5 mg KOH / g, ενώ η περιεκτικότητα σε νερό να ορίσει στο εύρος 274 έως 1200 mg / kg. Το μέσο μοριακό βάρος των φυτικών ελαίων υπολογίζεται με  $MB = 56,1 \times 1000 \times 3 / (SV-AV)$ , όπου AV (mKOH / mol, mg / g) και SV είναι η τιμή σαπωνοποίησης (mKOH / mol, mg / g) [18].

### 2.7.2.2 Παρασκευή καταλύτη

Το αιθοξείδιο του νατρίου συντέθηκε σε γυάλινη σφαιρική φιάλη των 250 mL και με ένα συμπυκνωτή. Η μαγνητική ταχύτητα αναδεδύσεως ήταν 700 στροφές ανά λεπτό. Η διαδικασία της αντιδράσεως ήταν ως ακολούθως: Πρώτον, το νάτριο διασπάρθηκε σε αιθανόλη υπό μαγνητική ανάδευση. Κατόπιν, θερμάνθηκε στους 65 ° C με κυκλοφορία νερού. Η παραπάνω αντίδραση εκφράζεται από την ακόλουθη εξίσωση:  $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2$   
Μετά από 8 ώρες αντίδρασης, η περίσσεια αιθανόλης αποστάχθηκε υπό κενό. Στη συνέχεια, η απομάκρυνση υγρασίας του καταλύτη, πραγματοποιήθηκε σε κλίβανο στους 105 ° C για 1 ώρα.

### 2.7.2.3 Διαδικασία μετεστεροποίησης

Οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης διεξήχθησαν σε σφαιρική φιάλη των 500 mL, εφοδιασμένο με έναν θερμοστάτη, μηχανική ανάδευση, δειγματοληψίας εξόδου, και το σύστημα συμπύκνωσης. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται στη συνέχεια. Ο αντιδραστήρας προθερμάνθηκε στους 75 ° C, για την εξάλειψη της υγρασίας, και στη συνέχεια προστέθηκαν 250 g από κάθε φυτικό έλαιο. Όταν ο αντιδραστήρας έφτασε τη θερμοκρασία που καθορίστηκε για την αντίδραση, η αιθανόλη και ο καταλύτης προστέθηκαν, στις ποσότητες που καθορίζονται για κάθε πείραμα, το σύστημα ανάδευσης ήταν συνδεδεμένο. Κάθε μίγμα αναδεδύτηκε έντονα και ανέρρευσε για τον απαιτούμενο χρόνο αντιδράσεως. Αφού η αντίδραση της αιθανόλυσης τέλειωσε, η περίσσεια αιθανόλης απομακρύνθηκε με απόσταξη υπό κενό (απόλυτη πίεση 150 mm Hg). Το προϊόν μετεστεροποίησης αφέθηκε να σταθεί σε διαχωριστική χοάνη για τον διαχωρισμό γλυκερίνης. Εξαιτίας των ισχυρών γαλακτωμάτων που σχηματίζονται στην αντίδραση της αιθανόλυσης, η γλυκερίνη δεν διαχωρίζεται μόνο από τη βαρύτητα. Προκειμένου να διαχωριστεί η γλυκερίνη από την φάση του αιθυλεστέρα, προστέθηκαν περίπου 10 g καθαρής γλυκερίνης μέσα στο προϊόν μετεστεροποίησης. Η διαχωριστική χοάνη ανακινείται έντονα και το προϊόν αφήνεται σε ηρεμία. Η στιβάδα γλυκερίνης διαχωρίζεται από το στρώμα εστέρα μέσα σε μια ώρα. Μετά τον διαχωρισμό των δύο στιβάδων, οι μη εξευγενισμένοι αιθυλεστέρες εκπλύθηκαν αρκετές φορές (έως 10), με θερμό αποσταγμένο νερό (50 ° C) σε μία διαχωριστική χοάνη μέχρι ουδέτερου pH. Τέλος, η περίσσεια νερού απομακρύνεται με θέρμανση στους 110 ° C. Τα δείγματα αιθυλεστέρων που παρήχθησαν αναλύθηκαν και μετρήθηκαν βάση του EN 14214.

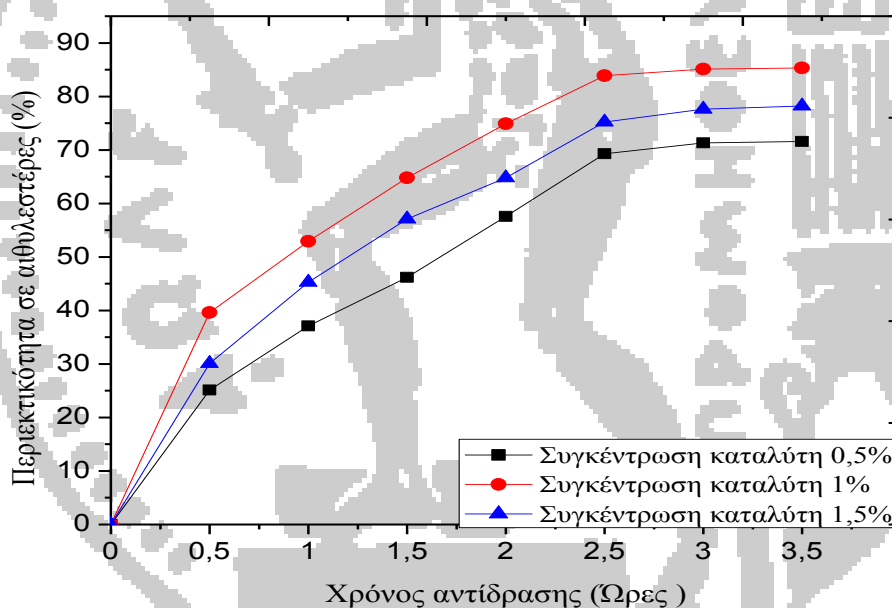
### 2.7.3 Πειραματικά αποτελέσματα και σχολιασμός

Οι 6 τύποι αιθυλεστέρων, παρασκευάστηκαν σε δύο στάδια αντιδράσεων μετεστεροποίησης. Και στα δύο στάδια, εξετάστηκαν οι μεταβλητές επιρροής, της μετατροπής του ηλιέλαιου σε αιθυλεστέρες, προκειμένου να εκτιμηθούν οι βέλτιστες συνθήκες.

### 2.7.3.1 Πρώτο στάδιο μετεστεροποίησης

Στο πρώτο στάδιο, οι μεταβλητές που ερευνηθήκαν ήταν : η γραμμομοριακή αναλογία αιθανόλης / ελαίου (6:1-14:1), η συγκέντρωση καταλύτη (0,25 έως 1,5% κ.β), και η θερμοκρασία (35, 80 και 90 ° C). Η μάζα ελαίου, ο χρόνος αντίδρασης, και ο τύπος αλκοόλης καθορίστηκαν ως κοινός παράμετροι σε όλα τα πειράματα.

### 2.7.3.2 Επίδραση συγκέντρωσης καταλύτη στην περιεκτικότητα αιθυλεστέρων

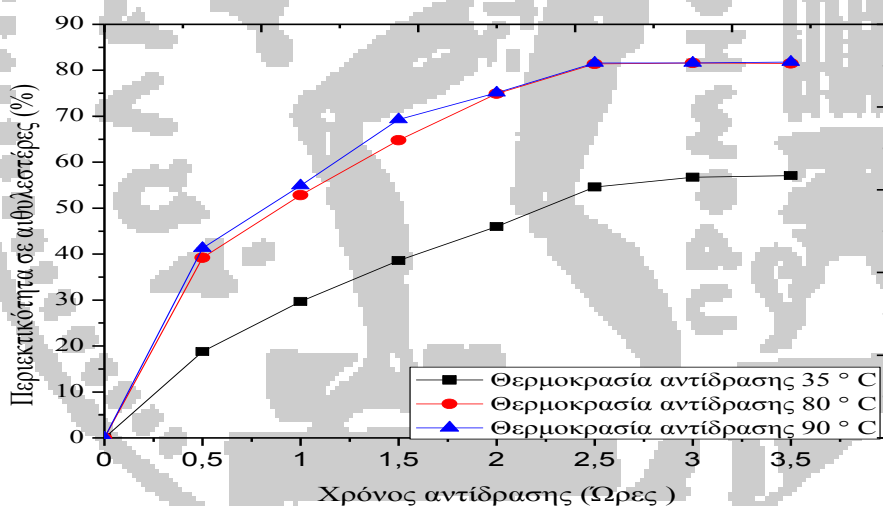


**Εικόνα 2.9** Πρώτο στάδιο μετεστεροποίησης. Επίδραση συγκέντρωσης του  $C_2H_5ONa$  στην περιεκτικότητα αιθυλεστέρων. Γραμμομοριακή αναλογία αιθανόλης / ελαίου 12:1, θερμοκρασία αντίδρασης 80 °C.

Η Εικόνα 2.9 δείχνει την επίδραση της συγκέντρωσης αιθοξειδίου του νατρίου στην εξέλιξη της περιεκτικότητας εστέρων με το χρόνο. Τα καλύτερα αποτελέσματα επιτεύχθηκαν στην συγκέντρωση του 1,0%. Για υψηλότερες τιμές οι αποδόσεις ήταν χαμηλότερες. Το γεγονός αυτό, όπως έχει ήδη αναφερθεί, φαίνεται να σχετίζεται με τον αριθμό οξυγόνου του ελαίου.

Όταν υπάρχει μεγάλη περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, η προσθήκη περισσότερου αιθοξειδίου του νατρίου, ή οποιουδήποτε άλλου αλκαλικού καταλύτη, αντισταθμίζει αυτή οξύτητα και επιφέρει την απενεργοποίηση του καταλύτη [19,20]. Επιπλέον η προσθήκη υπερβολικής ποσότητας καταλύτη, προκαλεί το σχηματισμό γαλακτωμάτων, τα οποία αυξάνουν το ιξώδες και οδηγούν στο σχηματισμό συμπυκνωμάτων. Αυτά εμποδίζουν στο διαχωρισμό με την γλυκερίνη και, ως εκ τούτου, μειώνουν την απόδοση σε αιθυλεστέρες. Το αποτέλεσμα αυτών των δύο ανεπιθύμητων επιδράσεων, μας οδηγούν στην βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη να είναι το 1,0%  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ . Η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη δεν αύξησε την μετατροπή και επιπλέον αύξησε κόστος, επειδή ήταν απαραίτητο να απομακρυνθεί από το παραχθέν προϊόν. Αυτά τα αποτελέσματα ήταν ποιοτικά παρόμοια με εκείνα που λαμβάνονται από άλλους συγγραφείς στην αιθανόλυση του κραμβελαίου [21]. Στην περίπτωση της αλκαλικής κατάλυσης, η βιβλιογραφία παρουσιάζει πολλά έργα που σχετίζονται με αυτές τις διαδικασίες [22, 15-17, 23]. Σε κάθε περίπτωση, ο καταλύτης εξαρτάται από τον τύπο χρησιμοποιούμενου ελαίου, επιπλέον ενδεδειγμένες συγκεντρώσεις είναι μεταξύ 0,5 και 1,0 wt.%.

### 2.7.3.3 Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην περιεκτικότητα των αιθυλεστέρων



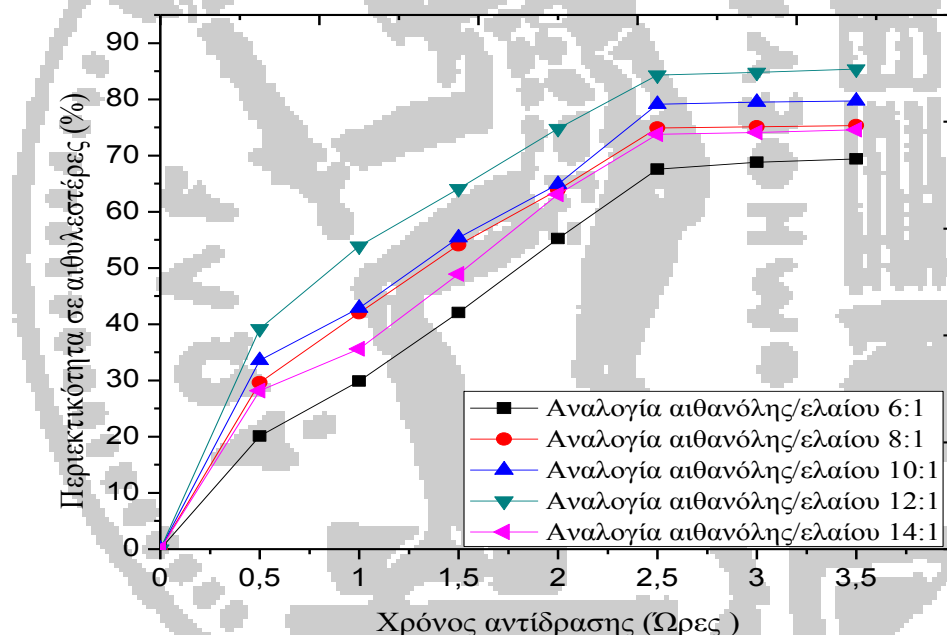
**Εικόνα 2.10** Πρώτο στάδιο μετεστεροποίησης. Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην περιεκτικότητα των αιθυλεστέρων. Συγκέντρωση  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  1.0%; Γραμμομοριακή αναλογία αιθανόλης / ελαίου: 12 / 1

Θερμοκρασία αντίδρασης μπορεί να επηρεάσει την ταχύτητα της αντίδρασης και την απόδοση σε αιθυλεστέρες. Διότι, οι εγγενείς σταθερές ρυθμού είναι ισχυρές συναρτήσεις της θερμοκρασίας. Σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, η γραμμομοριακή αναλογία αιθανόλης / ηλιέλαιο ήταν 12:1 και η συγκέντρωση καταλύτη ήταν 1% κ.β. Η θερμοκρασία



της αντίδρασης κυμαινόταν μεταξύ 35 και 90 ° C. Στη Εικόνα 2.10 απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας αντιδράσεως στην απόδοση βιοντήζελ. Από το σχήμα 2 συμπεράνουμε ότι όταν επιτυγχάνεται υψηλή θερμοκρασία αντιδράσεως, έχουμε και υψηλό ρυθμό αντίδρασης συγκριτικά με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η απόδοση των αιθυλεστέρων στους 35 ° C, μετά από 2,5 ώρες αντίδρασης ήταν μόνο στο 54,6%, και κατέληξε στο 81,4% στους 80 ° C και 81,6 % στους 90°C. Συνεπώς, η τελική συγκέντρωση των αιθυλεστέρων, σχεδόν επιτυγχάνεται σε 2,5 ώρες στους 80 ° C. Οι αποδόσεις που λαμβάνονται στο 90 ° C και 80 ° C είχαν όμοια αποτελέσματα, ενώ στην θερμοκρασία των 35 ° C, η απόδοση ήταν σαφώς μικρότερη.

### 2.7.3.4 Επίδραση της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης / ελαίου στην περιεκτικότητα των αιθυλεστέρων



**Εικόνα 2.11** Πρώτο στάδιο μετεστεροποίησης. Επίδραση της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης / ελαίου στην περιεκτικότητα των αιθυλεστέρων. Συγκέντρωση  $C_2H_5ONa$  1.0%, θερμοκρασία αντίδρασης 80 ° C

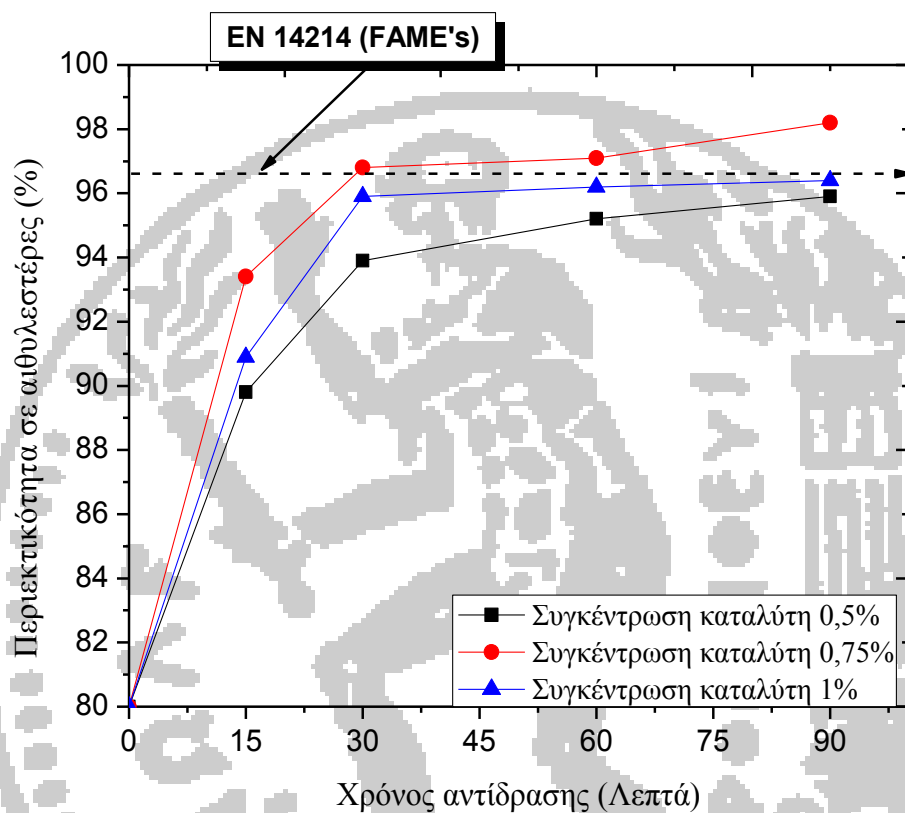
Πέντε πειράματα διεξήχθησαν μεταβάλλοντας την γραμμομοριακή αναλογία αιθανόλης / ελαίου 6:1 - 14:1. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των προηγούμενων πειραμάτων, η συγκέντρωση καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 1% κ.β, και η θερμοκρασία ορίστηκε στους 80 ° C. Η Εικόνα 2.11 δείχνει την εξέλιξη της απόδοσης των εστέρων με τον χρόνο αντίδρασης. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, με μοριακή αναλογία 6:1, η μετατροπή σε εστέρες ήταν κοντά 69,4%

κ.β, μετά 3,5 ώρες. Η περιεκτικότητα αιθυλεστέρων αυξήθηκε καθώς η μοριακή αναλογία αυξήθηκε, με τα καλύτερα αποτελέσματα (85,4%) είναι για μια γραμμομοριακή αναλογία 12:1. Παρ'όλα αυτά, μία μεταγενέστερη αύξηση της μοριακής αναλογίας έως 14:1 δεν προκαλεί καμία αύξηση στην απόδοση, δεδομένου ότι λαμβάνεται μια χαμηλότερη τιμή (79,7%). Αυτό έγινε επειδή για υψηλότερες γραμμομοριακές αναλογίες ο διαχωρισμός της γλυκερίνης ήταν δύσκολος. Επιπλέον η περίσσεια αιθανόλης παρεμποδίζει τον διαχωρισμό της γλυκερίνης και του βιοντήζελ, λόγω βαρύτητας. Με αποτέλεσμα μέρος της γλυκερίνης να κατακρατείται στην φάση του παραγόμενου βιοντήζελ και να μην αποδίδεται η σωστή περιεκτικότητα σε αιθυλεστέρες. Αυτά τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με εκείνα που λαμβάνονται από τις εργασίες των Feuge και Gros για την αιθανόλυση του φυσικέλαιου [24], του Freedman et al. [20], και Schwad et al. [21] για την αιθανόλυση του ηλιελαίου. Η περίσσεια της αλκοόλης φαίνεται να ευνοεί τη μετατροπή των δι- σε μονογλυκερίδια. Επιπλέον υπάρχει μια ελαφρά μετατροπή των εστέρων και γλυκερόλης σε μονογλυκερίδια, καθώς η συγκέντρωσή τους συνεχίζει να αυξάνεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, σε αντίθεση με τις αντιδράσεις που διεξάγονται με χαμηλές μοριακές αναλογίες [21]. Επίσης στις εργασίες των Krisnamgkura και Simamaharnpor [25], έχει παρατηρηθεί ότι όταν γλυκερίνη παραμένει στο διάλυμα βοηθά στο να οδηγηθεί η ισορροπία πίσω προς τα αριστερά, μειώνοντας την απόδοση εστέρων. Κατά συνέπεια, η γραμμομοριακή αναλογία αλκοόλης / ελαίου είναι μία από τις πιο σημαντικότερες μεταβλητές που επηρεάζουν την απόδοση εστέρων. Παρόλο που η στοιχειομετρική αναλογία για την μετεστεροποίηση απαιτεί 3 mol αλκοόλης και 1 mol τριγλυκεριδίου, στην πράξη χρησιμοποιείται περίσσεια της αλκοόλης.

#### **2.7.4 Δεύτερο στάδιο μετεστεροποίησης**

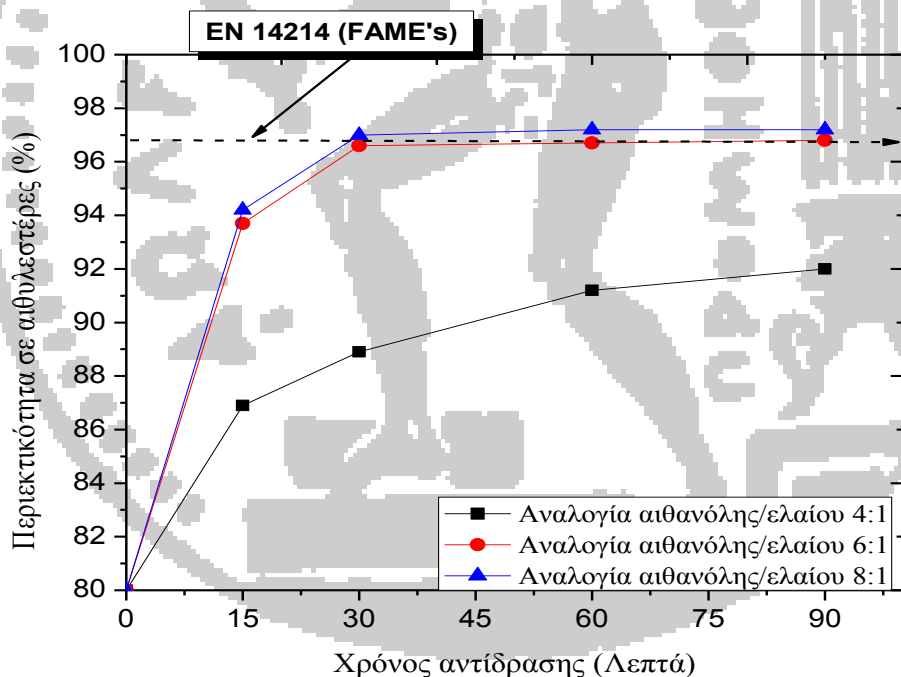
Στο πρώτο στάδιο της μετεστεροποίησης η μέγιστη περιεκτικότητα των αιθυλεστέρων του ηλιελαίου ήταν μόλις 81,4% κ.β. Σύμφωνα με το πρότυπο EN-14214 η απόδοση τους θα πρέπει να είναι 96,5%. Ως εκ τούτου, μετά την μετεστεροποίηση του πρώτου σταδίου, το βιοντήζελ πρέπει να περιέχει φυτικό έλαιο που δεν αντέδρασε, σε μορφή γλυκεριδίων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στην τελική ισορροπία της αντίδρασης μετεστεροποίησης υπάρχουν σημαντικές ποσότητες τριγλυκεριδίων, διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια [21]. Σε αυτήν την κατάσταση, η ισορροπία μπορεί να μετατοπιστεί προς τα δεξιά με διεξαγωγή μιας διαδικασίας πολλών σταδίων μετεστεροποίησης. Αυτή η ιδέα είναι η βάση της βιομηχανικής διαδικασίας, η οποία πραγματοποιείται σε δύο στάδια αντίδρασης με διαχωρισμό της γλυκερίνης μετά από κάθε στάδιο. Στην περίπτωση μας, θα πραγματοποιήσουμε το δεύτερο στάδιο με έλαιο με 81,4% κ.β σε αιθυλεστέρες. Αυτό το μίγμα της αντίδρασης περιείχε αιθυλεστέρες και μονο-, δι-και τριγλυκερίδια. Η διαδικασία συνεχίστηκε με επιπλέον συγκέντρωση αιθανόλης και καταλύτη. Οι μεταβλητές που μελετήθηκαν στην αντίδραση μετεστεροποίησης δευτέρου σταδίου ήταν η

γραμμομοριακή αναλογία αιθανόλης / ελαίου (4:1, 6:1, και 8:1) και η συγκέντρωση του καταλύτη (0,25 - 1%). Η θερμοκρασία (80 ° C) παρέμεινε σταθερή.



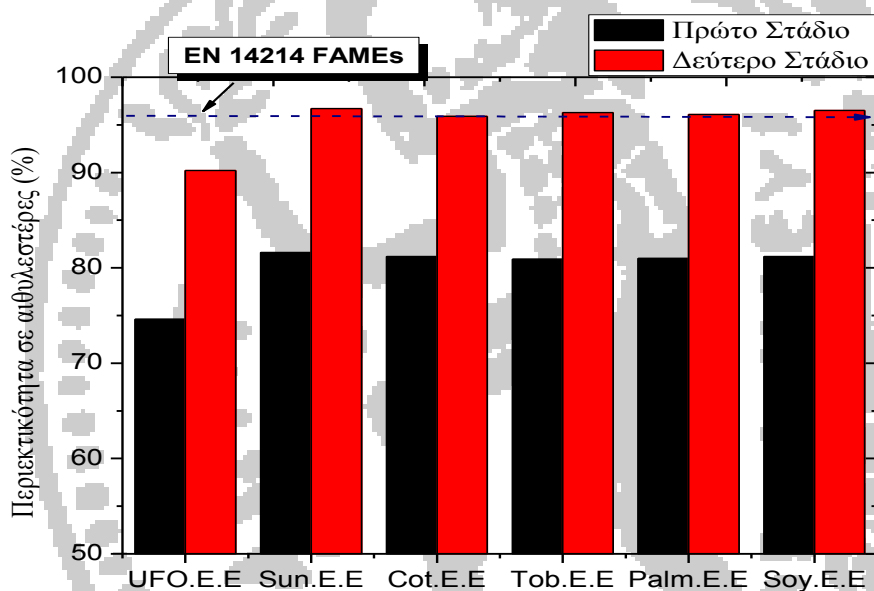
**Εικόνα 2.12** Δεύτερο στάδιο μετεστεροποίησης. Επίδραση συγκέντρωσης  $C_2H_5ONa$  στην περιεκτικότητα των αιθυλεστέρων. Γραμμομοριακή αναλογία αιθανόλης / ελαίου 6 /1,θερμοκρασία αντίδρασης 80 ° C

Στην Εικόνα 2.12 απεικονίζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην περιεκτικότητα των αιθυλεστέρων με το χρόνο, στο δεύτερο στάδιο μετεστεροποίησης. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η δεύτερη φάση οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης των αιθυλεστέρων σε σχέση με την τιμή ισορροπίας του πρώτου σταδίου. Οι καμπύλες είναι παρόμοιες με εκείνες του πρώτου σταδίου. Στην πραγματικότητα, υπάρχει μία απότομη αύξηση στο πρώτο λεπτό, και μετά οι καμπύλες ακολουθούν μια σταθερότητα προς τον χρόνο. Η απόδοση των εστέρων αυξήθηκε με την αύξηση του καταλύτη από 0,25 έως 0,75%. Αλλά, με την περαιτέρω αύξηση του καταλύτη, η μετατροπή σε παραγόμενο βιοντίζελ μειώθηκε. Η μείωση αυτή, ίσως οφείλεται στην πιθανή ανάμιξη προϊόντων της αντίδρασης και της περίσσειας καταλύτη. Η μέγιστη απόδοση ήταν 98,2% κ.β μετά από χρόνο αντίδρασης 1,5 ώρες και η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν 0,75%. Ωστόσο, η προδιαγραφή της περιεκτικότητας σε μεθυλεστέρες, σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN-14214 είναι στο 96,5%, το οποίο επιτεύχθηκε στα 30 πρώτα λεπτά της μετεστεροποίησης του δεύτερου σταδίου. Συνεπώς, η προσθήκη αιθανόλης, μόλις η γλυκερίνη του πρώτου σταδίου αποσύρθηκε, βελτίωσε την απόδοση και μετατόπισε την ισορροπία της αντίδρασης προς τα δεξιά.



**Εικόνα 2.13** Δεύτερο στάδιο μετεστεροποίησης. Επίδραση της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης / ελαίου στην περιεκτικότητα των αιθυλεστέρων. Συγκέντρωση  $C_2H_5ONa$  0,75 %, θερμοκρασία αντίδρασης  $80^\circ C$

Η Εικόνα 2.13 παρουσιάζει την επίδραση της γραμμομοριακής αναλογίας αιθανόλης / ελαίου στην εξέλιξη των εστέρων με το χρόνο στο δεύτερο στάδιο μετεστεροποίησης. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, όταν το ποσό της αιθανόλης αυξάνεται, η μετατροπή αυξάνεται επίσης σημαντικά. Στους 80 ° C, μία μετατροπή του 88,9% κ.β επιτεύχθηκε σε 30 λεπτά για γραμμομοριακή αναλογία αιθανόλης / ελαίου 4:1, ενώ για την ίδια περίοδο αντιδράσεως, αυξάνοντας την γραμμομοριακή αναλογία στο 6:1 οδήγησε σε 96.6% κ.β . Απόδοση αιθυλεστέρων ηλιέλαιου που πληροί τις ευρωπαϊκές προδιαγραφές όσον αφορά τη συνολική περιεκτικότητα σε εστέρα. Ωστόσο, με περαιτέρω αύξηση της μοριακής αναλογίας έως 8:1 υπήρχε μια μικρή βελτίωση στην μετατροπή (97% κ.β). Έτσι, μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι η περίσσεια τροφοδοσία αιθανόλης είναι αποτελεσματική και συμβάλλει στην ανύψωση της μετατροπή μόνο σε ορισμένο βαθμό.



**Εικόνα 2.14 Δεύτερο στάδιο μετεστεροποίησης των: σογιέλαιου, ηλιέλαιου, βαμβακέλαιου, καπνέλαιου, φοινικέλαιου και μαγειρικών ελαίων στις βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης.**

Η Εικόνα 2.14 απεικονίζει την απόδοση μετατροπής των υπολοίπων των φυτικών ελαίων και στα δύο στάδια μετεστεροποίησης. Θα έπρεπε να σημειωθεί ότι η διαδικασία μετατροπής των φυτικών ελαίων σε αιθυλεστέρες πραγματοποιήθηκε υπό τις συνθήκες που έχουν ήδη περιγραφεί παραπάνω. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, οι συντελεστές απόδοσης του ηλιέλαιου συνέπεσαν με το σογιέλαιου, βαμβακέλαιου, καπνέλαιου και φοινικέλαιου. Πιο

συγκεκριμένα, η απόδοση για τη μετεστεροποίηση του 1ο σταδίου των ανωτέρω αναφερθέντων φυτικών ελαίων φθάνει περίπου στο 81,6%, ενώ στο δεύτερο στάδιο μετεστεροποίησης, οι αποδόσεις μετατροπής αυξήθηκαν ακόμη περισσότερο, επιτυγχάνοντας το όριο προδιαγραφής του EN 14214. Ωστόσο, στην περίπτωση του χρησιμοποιούμενου ελαίου τηγανίσματος, οι αποδόσεις στα δύο στάδια μετεστεροποίησης φαίνεται να είναι μικρότερη σε σύγκριση με εκείνα των υπολοίπων φυτικών ελαίων. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι υπάρχει υψηλή συγκέντρωση νερού στο αρχικό έλαιο, η οποία πιθανώς να οδηγεί σε μερική απενεργοποίηση του καταλύτη. Αυτή η απενεργοποίηση μπορεί να αποδοθεί με την παράλληλη αντίδραση μεταξύ αιθοξειδίου του νατρίου και του ύδατος, όπου στο αιθοξείδιο του νατρίου ως ισχυρή βάση συμπύκνεται ένα πρωτόνιο από το νερό σχηματίζοντας έτσι αιθανόλη.

### 2.7.5 Φυσικοχημικές ιδιότητες αιθυλεστέρων

Οι έξι τύποι των τελικών αιθυλεστέρων, μελετήθηκαν από την άποψη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN-14214. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων δίδονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II, Πίνακας II-9. Παρατηρείτε ότι έξι από τα επτά είδη αιθυλεστέρων πληρούν το Ευρωπαϊκό πρότυπο του ιξώδους. Ο εστέρας που ήταν διαφορετικός από τους υπόλοιπους ήταν οι αιθυλεστέρες χρησιμοποιούμενων λαδιών τηγανίσματος, όπου το κινηματικό ιξώδες φάνηκε να είναι πάνω από το ανώτατο όριο (5 cSt) της ευρωπαϊκής προδιαγραφής. Από την άλλη πλευρά, όλοι οι αιθυλεστέρες είχαν πυκνότητα μέσα στην κλίμακα από 860 έως 900 kg/m<sup>3</sup>. Τα αποτελέσματα της θερμογόνου δύναμης έδειξαν ότι οι εστέρες χρησιμοποιημένων λαδιών τηγανίσματος έχουν τη χαμηλότερη τιμή, ενώ την υψηλότερη ήταν αυτοί που παράγονται από το ηλιέλαιο. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι στο πρότυπο EN-14214, προδιαγραφές σχετικά με την HHV του βιοντήζελ δεν υπάρχουν, αλλά, λαμβάνοντας υπόψη ότι ο HHV του καυσίμου ντήζελ ήταν περίπου 46 MJ kg<sup>-1</sup>, οι αιθυλεστέρες έχουν περίπου 10% λιγότερη ενέργεια. Η περιεκτικότητα σε θείο έχει αποδειχθεί ότι είναι σχεδόν στο μηδέν για τα επτά δείγματα αιθυλεστέρων. Από την άποψη των προδιαγραφών EN-14214 έχει οριστεί να μετράται η περιεκτικότητα σε νερό, όμως οι αιθυλεστέρες ελαίου τηγανίσματος αποδείχθηκαν μη ικανοποιητικές, καθώς ξεπέρασαν 500 mg / kg. Εντούτοις, οι άλλοι τύποι φαίνονταν να είναι εντός της προδιαγραφής. Το σημείο ανάφλεξης για όλα τα δείγματα αποδείχθηκε να είναι υψηλότερη από 101 ° C, το οποίο έχει οριστεί ως ένα χαμηλότερο όριο από την Ευρωπαϊκή προδιαγραφή. Οι τιμές οξύτητας των εστέρων με την εξαίρεση των χρησιμοποιούμενων κυμαίνεται εντός των ορίων που καθορίζονται από το πρότυπο (0.5 mg KOH / g). Επίσης, το ανθρακούχο υπόλειμμα είναι σύμφωνα με τα απαιτούμενα όρια που δίνονται στην EN-14214 (μέγιστο 0,30% m / m).

Στο πρότυπο EN-14214 CFPP η τιμή δεν έχει καθοριστεί, δεδομένου ότι είναι διαφορετική σε κάθε χώρα. Στις μεσογειακές χώρες, τα απαιτούμενα όρια για την CFPP των αυτοκινήτων

ντήζελ είναι : το όριο για Χειμώνα-Grade  $-10^{\circ}\text{C}$ , ενώ για το καλοκαίρι-Grade είναι  $5^{\circ}\text{C}$  [26]. Κατά συνέπεια οι επτά τύποι των παραγόμενων αιθυλεστέρων μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατα για τους θερινούς μήνες.

### 2.7.6 Συμπεράσματα

Στα δύο στάδια μετεστεροποίησης των έξι φυτικών ελαίων με αιθανόλη διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας αιθοξείδιο του νατρίου ως καταλύτη βάσης. Για να αποκτήσει το βιοντήζελ υψηλή καθαρότητα σε αιθυλεστέρες ελέγχθησαν όλες οι συνθήκες αντίδρασης, όπως είναι η συγκέντρωση του καταλύτη, η θερμοκρασία αντίδρασης και ο γραμμομοριακό λόγος αιθανόλης / ελαίου, προκειμένου να μελετηθούν οι βέλτιστες συνθήκες για τη μετατροπή του ηλιελαίου. Τα υπόλοιπα φυτικά ελαία μετατράπηκαν σε αιθυλεστέρες υπό βέλτιστες παραμέτρους αντίδρασης. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των παραγόμενων αιθυλεστέρων προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τα πρότυπα EN 14214. Τα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν από τη μελέτη αυτή:

Το αιθοξείδιο νατρίου είναι ένας ενεργός και πολλά υποσχόμενος ομογενής καταλύτης για την παραγωγή των αιθυλεστέρων.

Οι βελτιστοποιημένες συνθήκες αντιδράσεως του πρώτου σταδίου της μετεστεροποίησης των φυτικών ελαίων ήταν: αναλογία αιθανόλης/ελαίου 12:1, συγκέντρωση καταλύτη 1%  $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$ , θερμοκρασία αντιδράσεως  $80^{\circ}\text{C}$ , και περίπου 2,5 ώρες χρόνος αντίδρασης.

Το δεύτερο στάδιο μετεστεροποίησης βελτίωσε την περιεκτικότητα σε αιθυλεστέρες κατά 16% σε σχέση με την μετεστεροποίηση του πρώτου σταδίου,

Τα αποτελέσματα ελήφθησαν του δεύτερου σταδίου κάτω από τις ακόλουθες βέλτιστες συνθήκες: Καταλύτης συγκέντρωσης 0,75%, γραμμομοριακή αναλογία αιθανόλης / ελαίου 6:1 και 30 λεπτά χρόνου αντίδρασης.

## Βιβλιογραφία

---

- 1 Biodiesel production by transesterification of duck tallow with methanol on alkali catalysts Kyong- Hwan Chunga, Jin Kima,b, Ki-Young Leea,c, *Biomass and Energy* 33 (2009)155–158
- 2 Centinkaya M, Karaosmanoglu F. Optimization of base- catalyzed transesterification reaction of used cooking oil. *Energy and Fuels* 2004;18:1888–95.
- 3 Haq Nawaz Bhatti, Muhammad Asif Hanif, Mohammad Qasim, Ata-ur-Rehman, Biodiesel production from waste tallow, *Fuel* 87 (2008) 2961–2966
- 4 DmytryshynSL,DalaiAK, ChaudhariST, MishraHK, Reaney MJ.Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation of their diesel additive properties. *Bioresource Technology*2004;92:55–64.
- 5 Schwad A.W., Bagby M.O., Freedman B. (1987), Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils, *Fuel* **66**, pp. 1372–1378.
- 6 Freedman B., Butterfield R.O., Pryde E.H. (1986), Transesterification kinetics of soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, pp. 1375–1380.
- 7 Freedman B., Pryde E.H., Mounts T.L. (1984), Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, pp. 1638–1643.
- 8 Supple B., Howard-Hildige R., González-Gómez E., Leahy J.J. (2002), The effect of steam treating waste cooking oil on the yield of methyl ester, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **79**, pp. 175–178.
- 9 Kula J., Bui Q.T. (1996), Castor oil – chemistry and use. *Przem Chem.* **77**, pp. 403–406.
- 10 de Oliveira D., di Luccio M., Faccio C., Rosa C.D., Bender J. P., Lipke N., Menoncin S., Amroginski C., de Oliveira J. V. (2004), Optimization of enzymatic production of biodiesel from castor oil in organic solvent medium. *Appl Biochem Biotechnol.*, **113**, 771–780.
- 11 Kulkarni M. G., Sawant S. B. (2003), Some physical properties of castor oil esters and hydrogenated castor oil esters. *Eur J Lipid Sci Technol.* **105**, 214–218.
- 12 Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J.: Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield. *Bioresour. Technol.*, 9 (2007), 1724-1733.
- 13 Makareviciene, V.; Janulis, P.: Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester. *Renewable Energy*, 28 (2003), 2395-2403.
- 14 Zhou, W.; Konar, S.K.; Boocock, D.G.V.: Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethano-lysis of vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 80 (2003), 367–371.
- 15 Encinar, M.; González, J.J.; Sabio, E.; Ramiro, M.J.: Preparation and properties of biodiesel from *Cynara cardunculus* L. oil, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999), 2927–2931.



- 16 Encinar, J.M.; González, J.F.; Rodríguez, J.J.; Tejedor, A.: Biodiesel fuels from vegetable oils: tran-esterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. *Energy Fuels*, 16, (2002), 443–450.
- 17 J Encinar, J.M.; González, J.F.; Rodríguez, J.J.; Tejedor, A.: Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005), 5491–5499.
- 18 Zhu, H.; Wu, Z.; Chen, Y.; Zhang, P.; Duan, S.; Liu, X.; Mao, Z.: Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process. *Chin. J. Catal.*, 27 (2006), 391–396.
- 19 Freedman, B.; Butterfield, R.O.; Pryde E.H.: Tran-esterification kinetics of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63 (1986), 1375–1380.
- 20 Freedman, B.; Pryde, E.H.; Mounts, T.L.: Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61 (1984), 1638–1643.
- 21 Fillieres, R.; Benjelloun-Mlayeh, B.; Delmas, M.: Ethanolysis of rapeseed oil: quantitation of ethyl esters, mono-, di- and triglycerides and glycerol by high-performance size-exclusion chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72 (1995), 427–432.
- 22 Schwad, A.W.; Bagby, M.O.; Freedman, B.: Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* 66 (1987), 1372–1378.
- 23 Lago, R.; Spiz, R.; Jablonka, F.; Pereira, D.A.; Hartman, L.: Extraction and transesterification of vegetable oil with ethanol. *Oléagineux*, 40 (1985), 147-152.
- 24 Feuge, R.O.; Gros, A.T.: Modification of vegetable oils. VII. Alkali catalysed interesterification of peanut oil with ethanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 26 (1949), 97-102
- 25 Krisnamkura, K.; Simamaharnnop, R.: Continuous transmethylation of palm oil in an organic solvent. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69 (1992), 166–169.
- 26 Mittelbach, M.: Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of bio-diesel. *Bioresour. Technol.*, 5, (1996), 7–11.

### 3 ΚΕΦΑΛΑΙΟ

#### ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΩΝ ΜΕ ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

##### 3.1 Εισαγωγή

Η σημερινή παραγωγή του βιοντήζελ σε μαζικό επίπεδο γίνεται με τη διαδικασία της ομογενούς 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 στην απόδοση μετατροπής των ελαίων, το κόστος, είναι οικολογικοί και απλοποιούν την παραγωγική διαδικασία. Η χρήση της ετερογενούς κατάλυσης από διαφορετικές πρώτες ύλες μελετάται. Πολλά από τα αρχικά ευρήματα παρουσίασαν ικανοποιητικά αποτελέσματα με την εφαρμογή της ετερογενούς 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[1].

### 3.2 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 οξείδια, ενισχυμένα μεταλλικά οξείδια, ζεόλιθοι, ενισχυμένα αλκάλια και μεταλλικά οξείδια αλκαλικών γαίων 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 [2].

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 [3].

### 3.3 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 [2].

### **3.4 Στηριζόμενοι Καταλύτες**

Οι καταλύτες διαχωρίζονται στους, στηριζόμενους και στους μη-στηριζόμενους, που δεν ενισχύονται από τη δράση κάποιου φορέα. Στους στηριζόμενους καταλύτες η ενεργός φάση μπορεί να είναι συνεχής σε μικροσκοπικό επίπεδο ή ασυνεχής. Η αντίδραση μετεστεροποίησης λαμβάνει χώρα πάνω στη διεπιφάνεια καταλύτη και 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 του ότι αν αυτό είναι πολύ μικρό τότε και η ειδική επιφάνεια του καταλύτη είναι μικρή. Αύξηση της ειδικής επιφάνειας μπορούμε να επιτύχουμε με τη μείωση του μεγέθους των καταλυτικών σωματιδίων.

#### **3.4.1 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.

### 3.4.2 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:
- την εναπόθεση της πρόδρομης ένωσης της ενεργού φάσης πάνω στο υποστρώμα.
- την μετατροπή της πρόδρομης ένωσης στην επιθυμητή ενεργό φάση, η οποία μπορεί να είναι υπό τη μορφή οξειδίου ή μετάλλου.

Οι περισσότερες μέθοδοι σύνθεσης περιλαμβάνουν την εναπόθεση από υδατικά διαλύματα, μέσω της διεπιφάνειας υγρού-στερεού. Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι παρασκευής καταλυτών σήμερα είναι ο υγρός και ο ξηρός εμποτισμός (wet and dry impregnation), η εναπόθεση-καταβύθιση (impregnation-precipitation) και η τεχνική λύματος-πηκτώματος (Sol-Gel) [2].

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

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

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

Αν ο όγκος του διαλύματος της πρόδρομης ένωσης,  $V$ , είναι ίσος με τον όγκο των πόρων του υποστρώματος,  $V_p$ , τότε για την σύνθεση του καταλύτη, χρησιμοποιείται η διαδικασία του ξηρού ή τριχοειδή εμποτισμού (dry or capillary impregnation), ενώ, στην περίπτωση που ο όγκος του διαλύματος είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από τον όγκο των πόρων του υποστρώματος, τότε χρησιμοποιείται η διεργασία του υγρού εμποτισμού ή εμποτισμού με διάχυση (wet or diffusional impregnation). Από τις δύο αυτές τεχνικές παρασκευής μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών, η πιο διαδεδομένη είναι αυτή του υγρού εμποτισμού [4].

### 3.4.3.1 Παράμετροι Εμποτισμού

Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη διεργασία του εμποτισμού είναι οι ακόλουθες [5-9]:

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

- **Χρόνος Εμποτισμού:** Ο χρόνος εμποτισμού καθορίζει την κατανομή της πρόδρομης ένωσης μέσα στους πόρους του φορέα. Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος εμποτισμού, τόσο πιο μεγάλη είναι και η ομοιομορφία στην κατανομή της πρόδρομης ένωσης πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος.

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

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

### 3.4.4 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 τους ακόλουθους μηχανισμούς:

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

### 3.4.5 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, περαιτέρω αντιδράσεις εναλλαγής υποκαταστατών ανάμεσα στις επιφανειακές ομάδες ( $\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^-$ ) και ένωση των υποκαταστατών με τα ιόντα του μετάλλου. 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.
- Συσσωμάτωση της πρόδρομης ένωσης ή του σχηματιζόμενου οξειδίου του μετάλλου (ανεπιθύμητη διεργασία).

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

αναγωγής. Εξαιτίας των ισχυρών αυτών αλληλεπιδράσεων πρόδρομης ένωσης-φορέα, είναι δυνατό να επιτευχθεί υψηλή διασπορά του μετάλλου στον τελικό καταλύτη.

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 [10].

### **3.4.6 Σταθεροποίηση Ενεργούς Φάσης**

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

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

### **3.4.7 Ενίσχυση Ετερογενούς Καταλύτη**

Πολλές φορές χρησιμοποιούνται ουσίες οι οποίες ενισχύουν την δραστικότητα του καταλύτη. Η χρήση των ενισχυτών είναι βασικής σημασίας στο σχεδιασμό των καταλυτών και χωρίζονται σε δομικούς και σε ηλεκτρονικούς ενισχυτές. Οι δομικοί ενισχυτές αυξάνουν και σταθεροποιούν την διασπορά της ενεργούς φάσης στον φορέα, ενώ οι ηλεκτρονικοί βελτιώνουν τις καταλυτικές ιδιότητες της ενεργούς φάσης. Αυτό οφείλεται στην ικανότητα τους να τροποποιούν τις χημειοροφητικές ιδιότητες τα καταλυτικής επιφάνειας και να επηρεάζουν την ισχύ των δεσμών χημειορόφησης των αντιδρώντων και ενδιάμεσων της καταλυτικής δράσης. Στο μοριακό επίπεδο



αυτό είναι αποτέλεσμα είτε άμεσων ηλεκτροστατικών (μέσω του κενού), είτε έμμεσων (μέσω της ενεργούς φάσης) αλληλεπιδράσεων.

### 3.4.8 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. Ακολούθως από την επιφάνεια που καλύπτει ένα προσροφημένο μόριο υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια του στερεού. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες θεωρίες για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας από τα δεδομένα της ισόθερμους προσρόφησης.

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 εξετάσουμε 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 πρόπτωση 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.

Μία από τις βασικότερες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών ουσιών είναι η μέθοδος της περίθλασης ακτινών - 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 ακτινών που παράγονται κατ' αυτόν τον τρόπο είναι συνάρτηση του υλικού που συνιστά τον στόχο.

Όταν παράλληλη δέσμη φωτός ή ακτινών-Χ περνούν διαμέσου ενός λεπτού δικτυώματος (πλέγματος) κάθε στοιχείο (γραμμή) του δικτυώματος γίνεται το κέντρο επανεκπομπής ενός κύματος με 'σφαιρικό μέτωπο'. Καθώς τα μέτωπα αυτά "διασχίζουν" το ένα το άλλο, παράγονται περιοχές σκοτεινότητας και φωτεινότητας που εξαρτώνται από την σχέση των φάσεων των συμβαλλόντων ακτινών. Αυτό είναι γνωστό ως φάσμα περίθλασης. Αυτά τα φάσματα παράγονται μόνο εάν η απόσταση των στοιχείων του πλέγματος είναι του ίδιου μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Γενικά στις κρυσταλλικές ουσίες οι αποστάσεις μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων αντιστοιχούν στο μέγεθος του μήκους κύματος των ακτινών-Χ. Έτσι μπορούν να παραχθούν χαρακτηριστικά φάσματα των ουσιών με τα οποία μπορεί να χαρακτηριστεί η δομή τους. Η ανάλυση XRD πραγματοποιείται σε περιθλασίμετρο ακτινών-Χ και μελετάται η δομή του υλικού σε σχέση με τη βιομηχανική σίλικα [2].

### 3.5 Πειραματική διαδικασία

#### 3.5.1 Αντιδραστήρια

Ως φορείς που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα οξείδια  $Al_2O_3$  και  $CaO$ , ενώ ως ενισχυτές οι ακόλουθες ενώσεις:  $KHCO_3$ ,  $BaO$ ,  $HCOONH_4$ ,  $C_8H_5KO_4$ ,  $LiNO_3$

Τα παραπάνω αντιδραστήρια προμηθεύτηκαν από την Sigma Chemical Co. Τα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το Ηλιέλαιο (SUN) που προμηθεύτηκε από την εταιρεία Π.Ν.ΠΕΤΤΑΣ Α.Β.Ε.Ε, τα Μαγειρικά έλαια (UFO) από τοπικά εστιατόρια και το Βαμβακέλαιο (COT) από τοπικό παντοπωλείο και το Καπνέλαιο (TOB) παρασκευάστηκε στο εργαστήριο.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ελαίων παρουσιάζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ, Πίνακας ΙΙΙ-1

#### 3.5.2 Παρασκευή ενισχυμένου στερεού καταλύτη

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

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

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

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

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

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

### 3.5.2.1 Απαιτούμενη μάζα ενισχυτή

Η απαιτούμενη μάζα στερεού καταλύτη υπολογίζεται από την σχέση:

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

όπου:

$m_{\text{φορέα}}$  : Μάζα φορέα (gr)

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

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

### 3.5.2.2 Υδατικό διάλυμα ενισχυτή

Η μάζα του διαλύματος υπολογίζεται από την σχέση:

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

Ωστόσο:

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

Επομένως :

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

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

$$m_{\text{διαλύτη (νερού)}} = m_{\text{διαλύματος}} - m_{\text{ενισχυτή}}$$

όπου:

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

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

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

Ο φορέας, τοποθετείται σε φούρνο σε θερμοκρασία 700° C για 24h για την απομάκρυνση της απορροφημένης υγρασίας στην επιφάνεια του. Ακολουθεί η προσθήκη του ενισχυτή σε υδατικό διάλυμα του φορέα, στους 80° C και με ταυτόχρονη ανάδευση. Ο εμποτισμός ολοκληρώνεται σε 24h, για να γίνει πλήρως η διάχυση και διασπορά του ενισχυτή στην επιφάνεια του φορέα. Το ποσοστό ενίσχυσης υπολογίστηκε με βάση τα ποσά των πρώτων υλών. Συγκεκριμένα ορίζεται η ποσότητα του φορέα να είναι 20g και η ποσότητα του ενισχυτή 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.

### 3.5.3 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 περιέσσειας 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.

### **3.5.4 Αναλυτικοί Μέθοδοι**

Η ποιότητα των παραγόμενων βιοντήζελ αξιολογήθηκε βάση του Ευρωπαϊκού Προτύπου Πιστοποίησης EN 14214 [11]. Οι ακόλουθες ιδιότητες που προσδιορίστηκαν: πυκνότητα στους 15 °C (EN ISO 12185) [12], ιξώδες στους 40 °C (EN ISO 3104) [13], σημείο ανάφλεξης (EN 22719) [14], σημείο θόλωσης (EN 23015) [15], σημείο ροής (ISO 3016) [16], CFPP (EN 116)[17], περιεκτικότητα υγρασίας (EN ISO 12937) [18], περιεκτικότητα σε θείο (EN ISO 20846) [19], ποσοστό τέφρας (EN ISO 6245) [20], ανθρακούχο υπόλειμμα (EN ISO 10370) [21], οξειδωτική σταθερότητα (EN 14112)[22], περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες (EN 14103)[23], περιεκτικότητα σε μονο-,δι-τριγλυκερίδια (EN 14105) [24], περιεκτικότητα σε ολική και ελεύθερη γλυκερόλη (EN 14105/14106)[ 25], αριθμός οξύτητας (ISO 7537) [26], και θερμογόνος δύναμη (ISO 1928)[27].

### 3.6 Αντιδράσεις με φορέα $\text{Al}_2\text{O}_3$ και ενισχυτή $\text{KHCO}_3$

Ο φορέας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ενισχύθηκε με υδατικά διαλύματα  $\text{KHCO}_3$  σε συγκεντρώσεις 15, 20, 30 και 35 %. Η πύρωση των ενισχυμένων καταλυτών έγινε στους 550, 750 και 950 °C. Η αποτελεσματικότητα των καταλυτών μελετήθηκε μόνο σε ατμοσφαιρική πίεση. Ως πρώτη ύλη για τις αντιδράσεις μετεστεροποίησης χρησιμοποιήθηκε βαμβακέλαιο (Βαμβακέλαιο Β). Η διάρκεια των αντιδράσεων ήταν 2 h, ενώ η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν 1,5% κ.β. ελαίου. Στον πίνακα 5.50 και στα διαγράμματα 5.28, 5.29 και 5.30, δίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν τον βαθμό μετατροπής του φυτικού ελαίου σε μεθυλεστέρες καθώς και το κινηματικό ιξώδες των τελευταίων.

#### 3.6.1 Παρασκευή καταλύτη

Η  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ξηράθηκε σε φούρνο για 2 ώρες προς απομάκρυνση της υγρασίας που απορροφάται στην επιφάνεια. Έπειτα φυλάχθηκε σε ξηραντήρες πυριτικής πηκτής πριν από τη χρήση της. Δείγματα με διαφορετικές φορτίσεις  $\text{KHCO}_3$ , εμποτίσθηκαν για 24 ώρες για να εξασφαλιστεί ότι το  $\text{KHCO}_3$  διαχέεται και διασπείρεται επιμελώς επί της επιφανείας της αλουμίνιας. Οι ποσότητες φορτίσεως  $\text{KHCO}_3$  υπολογίσθηκαν με βάση τις ποσότητες των αρχικών υλικών. Τα προκατεργασμένα δείγματα ξηράθηκαν μέσω περιστροφικής εξάτμισης και στη συνέχεια θερμάνθηκαν σε κλίβανο στους 120 ° C για 16 ώρες. Πριν από την κάθε αντίδραση, οι καταλύτες πυρώνονται στις επιθυμητές θερμοκρασίες (τυπικά στους 700 ° C) για 6 ώρες. Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν ήταν: 15%  $\text{KHCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 20%  $\text{KHCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 30%  $\text{KHCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 35%  $\text{KHCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 40% και  $\text{KHCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 3.6.2 Επίδραση των συνθηκών παρασκευής καταλύτη στην μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες

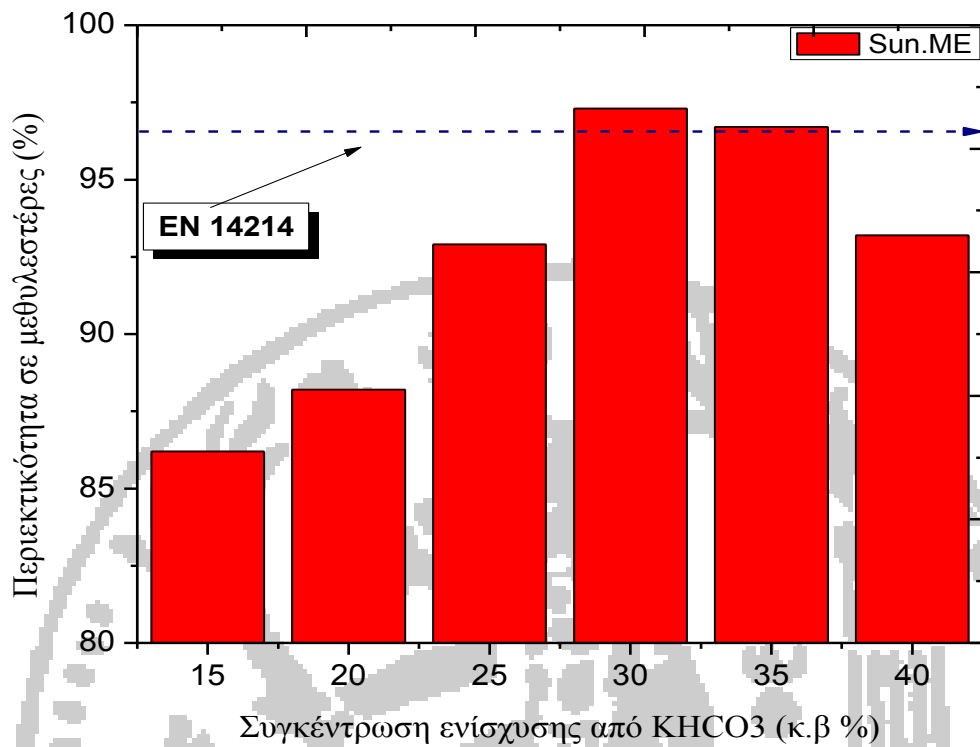
Με σκοπό να βρούμε τον καταλύτη με την υψηλότερη δραστηριότητα κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων μετεστεροποίησης, όλοι οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν, διευρενήθηκαν ως προς τις συνθήκες παρασκευής τους και την επιρροή τους ως προς την μετατροπή των ελαίων σπόρου βαμβακιού και χρησιμοποιημένου λαδιού τηγανίσματος.

Στην Εικόνα 3.1 εμφανίζεται η επιρροή του ποσού φόρτισης του  $\text{KHCO}_3$  που είχε στην παραγωγή μεθυλεστέρων βαμβακελαίου και τηναγνόλαδου σ' ένα εύρος φόρτισης 15-45 κ.β %.

Οι συνθήκες των αντιδράσεων ήταν οι εξής :χρόνος αντίδραση 2,5 ώρες, 8:1 αναλογία μεθανόλης ελαίου, 3% κ.β ποσοστό καταλύτη, 600 στροφές ρυθμός ανάδευσης και 60 °C θερμοκρασία αντίδρασης.

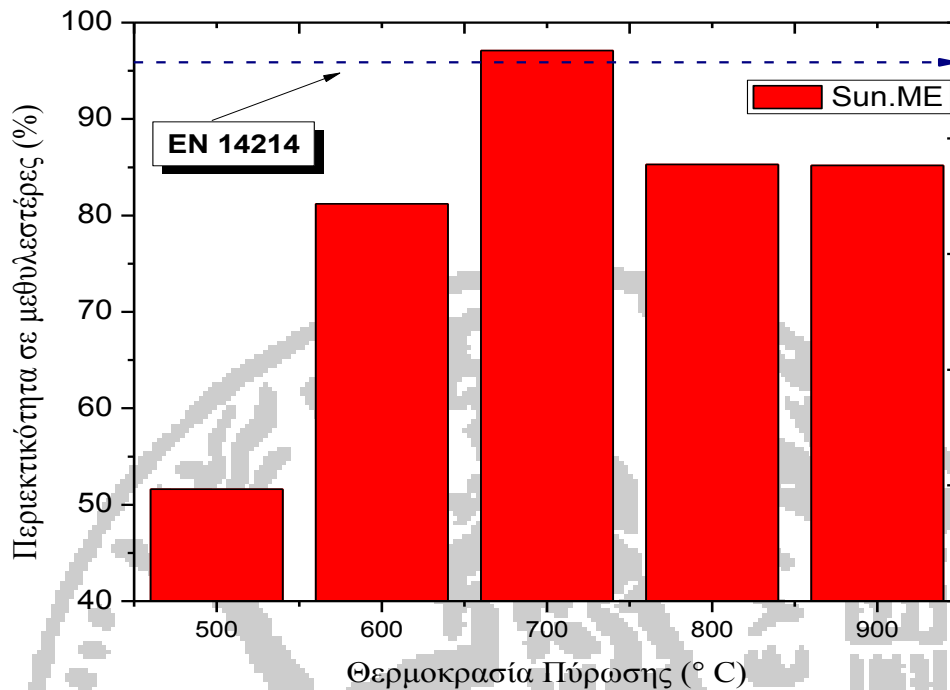
Όταν το ποσοστό φόρτισης αυξήθηκε στο 30 %, ο βαθμός μετατροπής αυξήθηκε, με το υψηλότερο ποσοστό μεθυλεστέρων για βαμβακέλαιο 97,1 % και για το τηγνόλαδο στο 96.6%.

Όμως, όταν το ποσοστό φόρτισης του  $\text{KHCO}_3$  ήταν πάνω από 30%, ο βαθμός μετατροπής και στους δύο τύπους μεθυλεστέρων μειώθηκε. Τα αποτελέσματα θα μπορούσαν να δικαιολογηθούν στην βασική καταλυτική ιδιότητα του ποσοστού φόρτισης του  $\text{KHCO}_3$ . Είναι πολύ πιθανό ότι η διασπορά  $\text{KHCO}_3$  που ενίσχυσε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  αποδυναμώνει το συνδυασμό των  $\text{K}^+$  και ιόντων  $\text{HCO}_3^-$  που οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ  $\text{KHCO}_3$  και της επιφάνειας στήριξης, το οποίο είναι ευεργετικό για την αποσύνθεση του όξινου ανθρακικού καλίου. Σε χαμηλό ποσοστό φόρτισης του  $\text{KHCO}_3$ , οι δραστικές θέσεις βάσεως έχουν μεγαλύτερη διασπορά στην επιφάνεια αλουμίνας και πραγματοποιείτε ισχυρότερη προσρόφηση του αντιδραστηρίου μπορεί να συμβεί σε μη δραστικές επιφανειακές θέσεις. Αλλά, εάν  $\text{Al}_2\text{O}_3$  είναι υπερφορτωμένος με  $\text{KHCO}_3$ , ο  $\text{KHCO}_3$  δεν μπορεί να διασπαρθεί καλά και, κατά συνέπεια, όχι όλοι, αλλά μόνο ένα μέρος της φορτωμένης  $\text{KHCO}_3$  μπορούσε να αποσυντεθούν.



**Εικόνα 3.1 Επίδραση του ποσοστού ενίσχυσης K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 8:1, συγκέντρωση καταλύτη 3%, χρόνος αντίδρασης 2.5 h, θερμοκρασία αντίδρασης 60°C.**

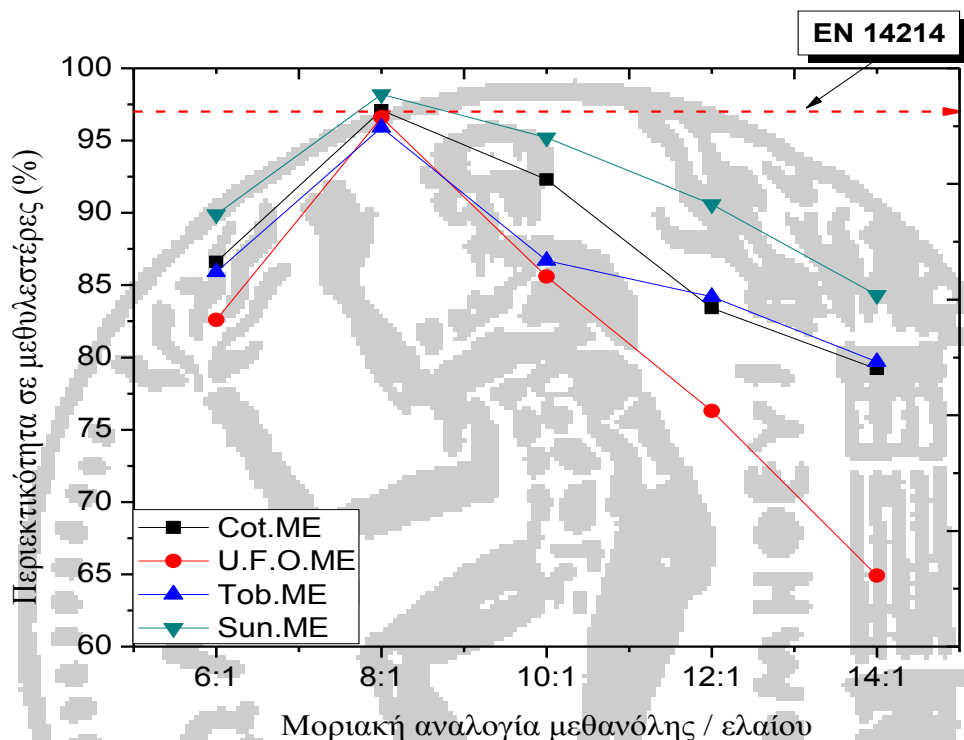




**Εικόνα 3.2 Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 8:1, συγκέντρωση καταλύτη 3%, χρόνος αντίδρασης 2.5 h, θερμοκρασία αντίδρασης 60°C.**

Η επίδραση της θερμοκρασίας έψησης για την μετατροπή του ελαίου βαμβακόσπορου και χρησιμοποιημένου ελαίου τηγανίσματος σε βιοντήζελ ερευνήθηκε εντός του εύρους θερμοκρασιών από 500 έως 900 ° C. Οι αντιδράσεις διεξήχθησαν με εμποτισμό 30% κ.β. σε  $\text{KHCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης προς έλαιο 8:1 και θερμοκρασία 60 ° C. Όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 3.2, οι αλλαγές δραστηριότητας, έδειξαν ότι η θερμοκρασία εψήσεως φαίνεται να είναι ζωτικής σημασίας για την παραγωγή της καταλυτικής δραστηριότητας. Η βέλτιστη θερμοκρασία εψήσεως παρατηρήθηκε στους 700 ° C. Στη θερμοκρασία αυτή, η υψηλότερη απόδοση σε βιοντήζελ από έλαιο σπόρων βαμβακιού ήταν 97,1%, ενώ η απόδοση του χρησιμοποιούμενου ελαίου τηγανίσματος σε μεθυλεστέρας έφθασε 96,6%. Ωστόσο, πύρωση στους 800 και 900 ° C οδήγησε σε απώλεια της καταλυτικής δραστηριότητας. Δεδομένου διττανθρακικό κάλιο ήταν ανενεργό για τις αντιδράσεις αυτές, η διακύμανση δραστηριότητα του καταλύτη υποβάλλεται σε πύρωση σε διαφορετική θερμοκρασία θα πρέπει να αποδοθεί στο διαφορετικό  $\text{KHCO}_3$  βαθμό αποσύνθεσης και διανομή του καλίου στον ψευδάργυρο στήριξη οξειδίου. Έτσι, η μείωση σε καταλυτική δραστηριότητα σε υψηλότερη θερμοκρασία, πιθανώς, προέκυψαν από την απώλεια καλίου ειδών, από ένα στερεό-στερεού αντίδραση.

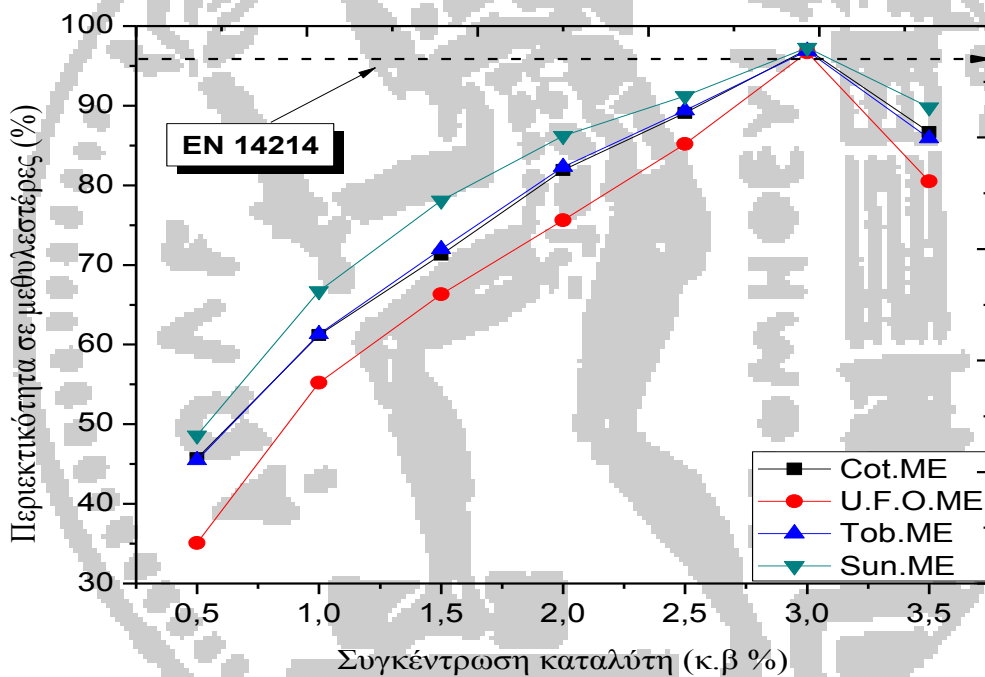
### 3.6.3 Επίδραση της γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης / ελαίου στην μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες



**Εικόνα 3.3 Επίδραση της γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης / ελαίου στην μετατροπή του βαμβακελαίου, των μαγειρικών ελαίων, του καπνελαίου και του ηλιελαίου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση καταλύτη 3%, χρόνος αντίδρασης 2.5 h, θερμοκρασία αντίδρασης 60°C.**

Στοιχειομετρικά, η μεθανόλυση των φυτικών ελαίων απαιτεί τρία γραμμομόρια μεθανόλης για κάθε mole ελαίου. Ωστόσο, στην πράξη, η μεθανόλη / ελαίου γραμμομοριακή αναλογία θα πρέπει να είναι υψηλότερη από εκείνη των στοιχειομετρική αναλογία, προκειμένου να οδηγηθεί η αντίδραση προς την ολοκλήρωση και την παραγωγή περισσότερων μεθυλεστέρων ως προϊόν. Για να προσδιοριστεί η επίδραση της μεθανόλης / ελαίου γραμμομοριακή αναλογία για το σπορέλαιο βάμβακος και χρησιμοποιημένο λάδι τηγανίσματος απόδοση βιοντήζελ, η μεθανόλη / ελαίου γραμμομοριακή αναλογία μεταβάλλεται εντός της περιοχής 6:01 - 14:01. Οι συνθήκες της αντίδρασης για την  $\text{KHCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ήταν 2,5 ώρες χρόνο αντίδρασης, 30 κ.β.%  $\text{KHCO}_3$ , 3% του καταλύτη, και θερμοκρασία αντίδρασης 60 ° C. Όπως είναι προφανές από την Εικόνα 3.3, όταν η ποσότητα μεθανόλης αυξήθηκε, η απόδοση και των τεσσάρων μεθυλεστέρων που

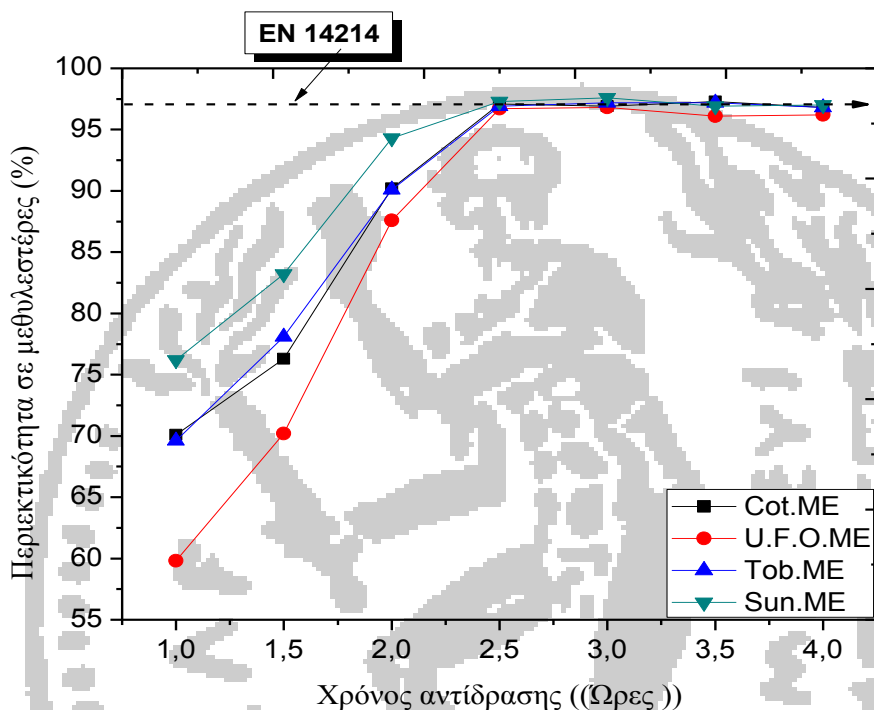
χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα, αυξήθηκε επίσης σημαντικά. Η μέγιστη απόδοση λήφθηκε όταν η γραμμομοριακή αναλογία ήταν πολύ κοντά στο 8:1. Ωστόσο, με περαιτέρω αύξηση σε μοριακή αναλογία υπήρχε μόνο μικρή βελτίωση στην απόδοση τόσο του σπόρου βαμβακιού και χρησιμοποιημένο λάδι τηγανίσματος. Επομένως, η βέλτιστη μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου για την παραγωγή μεθυλεστέρων ήταν περίπου 8:1. Παρόλα αυτά, έχει βρεθεί ότι η γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 6:1 θα μπορούσε να δώσει επίσης την καλύτερη μετατροπή όταν η αντίδραση της μετεστεροποίησης διεξαγόταν χρησιμοποιώντας συμβατικούς ομογενείς καταλύτες όπως NaOH και KOH. Γενικώς, αυτή η αντίδραση χρειάζεται λιγότερη ποσότητα της μεθανόλης να επιτευχθεί μία υψηλή απόδοση με την παρουσία υψηλών δραστικών καταλυτών. Ομογενείς καταλύτες όπως υδροξείδιο καλίου και υδροξείδιο του νατρίου συνήθως έχουν υψηλότερη δραστηριότητα από ετερογενείς καταλύτες.



**Εικόνα 3.4 Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην μετατροπή του βαμβακελαίου, των μαγειρικών ελαίων, του καπνελαίου και του ηλιελαίου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 8:1, συγκέντρωση καταλύτη 3%, χρόνος αντίδρασης 2.5 h, θερμοκρασία αντίδρασης 60°C.**

Στην συνέχεια διερευνήθηκε η επιρροή του ποσοστού καταλύτη (30 wt%  $\text{KHCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) στα λάδια. Το ποσοστό καταλύτη κυμάνθηκε από 0.5 έως 3.5%. Βάση της ποσότητας της πρώτης ύλης στις αντιδράσεις υπολογίστηκε και το ποσοστό του καταλύτη. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των πειραμάτων (Εικόνα 3.4) η απόδοση που επιτεύχθηκε με τα δύο από τα

παράγονται βιοντήζελ αυξήθηκε λόγω της αύξησης της ποσότητας καταλύτη από 0,5 έως 3%. Όμως, όταν ο καταλύτης αυξήθηκε περαιτέρω, υπήρχε μια μείωση στην απόδοση. Αυτό το φαινόμενο θα μπορούσε ενδεχομένως να αποδοθεί σε τυχόν αναμίξεις αντιδρώντων προϊόντων και στερεού καταλύτη.



**Εικόνα 3.5 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην μετατροπή του βαμβακελαίου, των μαγειρικών ελαίων, του καπνελαίου και του ηλιελαίου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 8:1, συγκέντρωση καταλύτη 3%, χρόνος αντίδρασης 2.5 h, θερμοκρασία αντίδρασης 60°C.**

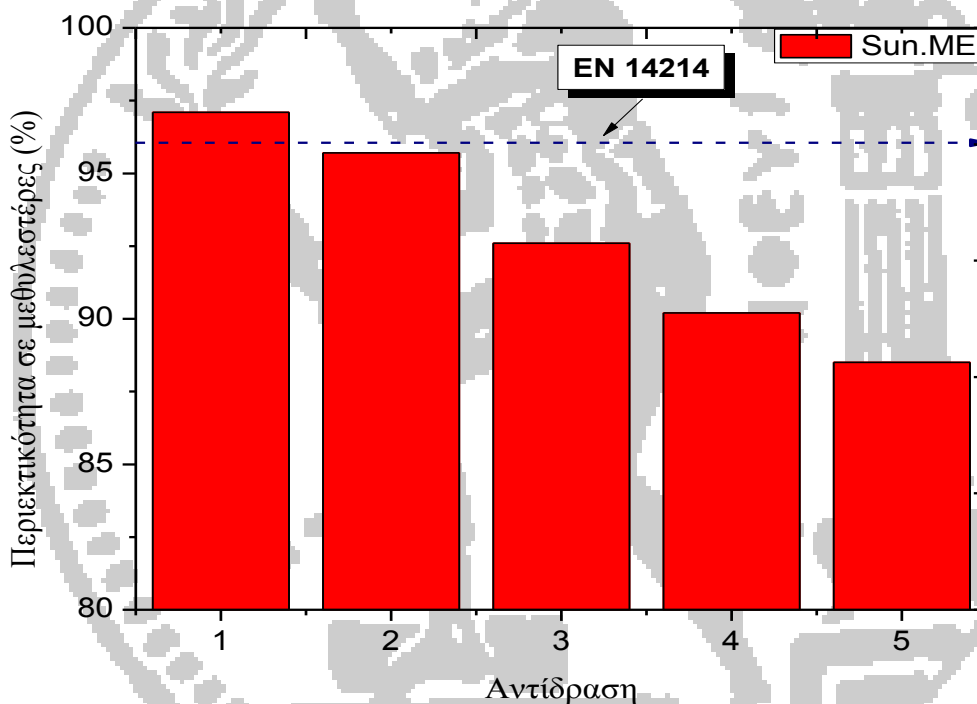
Ο βέλτιστος χρόνος αντίδρασης για την παραγωγή του βιοντήζελ προσδιορίστηκε με διεξαγωγή αντιδράσεων σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης. Η Εικόνα 3.6 απεικονίζει την μεταβολή των ελαίων σε απόδοση βιοντήζελ ως μία συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης. Για τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης, η μετατροπή αυξάνεται στο εύρος χρόνου αντίδρασης μεταξύ 0,5 και 2,5 ώρες, και στη συνέχεια διατηρείται σχεδόν σταθερή. Επομένως, 2,5 h αναρροή της μεθανόλης θεωρήθηκε ως βέλτιστος χρόνος αντιδράσεως

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος που παράχθηκε κάτω από τις βέλτιστες συνθήκες παρουσιάζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ, Πίνακας ΙΙΙ-2

### 3.6.4 Επαναχρησιμοποίηση καταλύτη

Ο καταλύτης σε 30% φόρτισης  $\text{KHCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  μελετήθηκε ως προς την επαναληψιμότητα του. Μετά το αρχικό πείραμα ο καταλύτης αναγεννήθηκε αφού πρώτα φιλτραρίστηκε και έπειτα ξηράνθηκε. Στην συνέχεια ψήθηκε στους  $700\text{ }^\circ\text{C}$  για 6 ώρες.

Έπειτα ο καταλύτης χρησιμοποιήθηκε σε δεύτερο πείραμα, όπου ο βαθμός απόδοσης των ελαίων μειώθηκε από 97,1 % στο 95,7%. Ακολούθησε η ίδια διαδικασία για επιπλέον 5 πειράματα, όπου το ποσοστό μεθυλεστέρων μειώθηκε στο 88,5%. Οπότε ο καταλύτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί το πολύ 4 φορές.



**Εικόνα 3.7** Μελέτη επαναχρησιμοποίησης καταλύτη. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 8:1, συγκέντρωση καταλύτη 3%, χρόνος αντίδρασης 2.5 h, θερμοκρασία αντίδρασης  $60^\circ\text{C}$ .

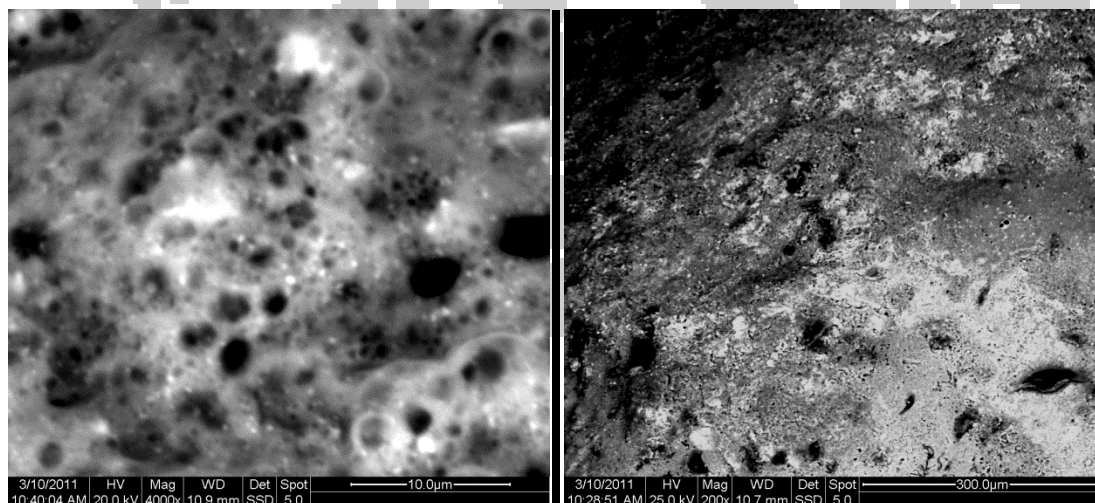
## 3.7 Αντιδράσεις με φορέα $\text{Al}_2\text{O}_3$ και ενισχυτή $\text{Ba}(\text{OH})_2$

### 3.7.1 Παρασκευή καταλύτη

Ο φορέας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ενισχύθηκε με υδατικά διαλύματα  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  σε συγκέντρωση 30 %. Η πύρωση των ενισχυμένων καταλυτών έγινε στους 700-750 °C σύμφωνα με την παραπάνω διαδικασία. Η αποτελεσματικότητα των καταλυτών μελετήθηκε μόνο σε ατμοσφαιρική πίεση. Ως πρώτη ύλη για τις αντιδράσεις μετεστεροποίησης χρησιμοποιήθηκε ηλιέλαιο. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ηλιέλαιου παρατίθενται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ, Πίνακας ΙΙΙ-1

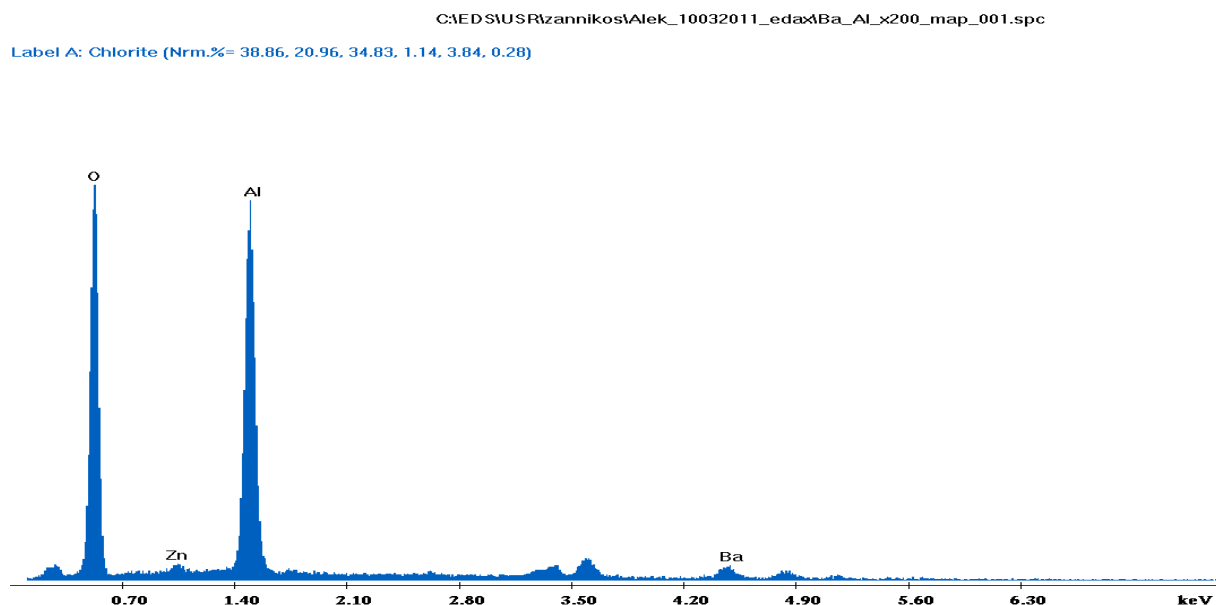
### 3.7.2 Χαρακτηρισμός καταλύτη

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  $\times 4000$  και στη δεύτερη  $\times 200$ . 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 10 $\mu\text{m}$  και στη δεύτερη 300 $\mu\text{m}$ .



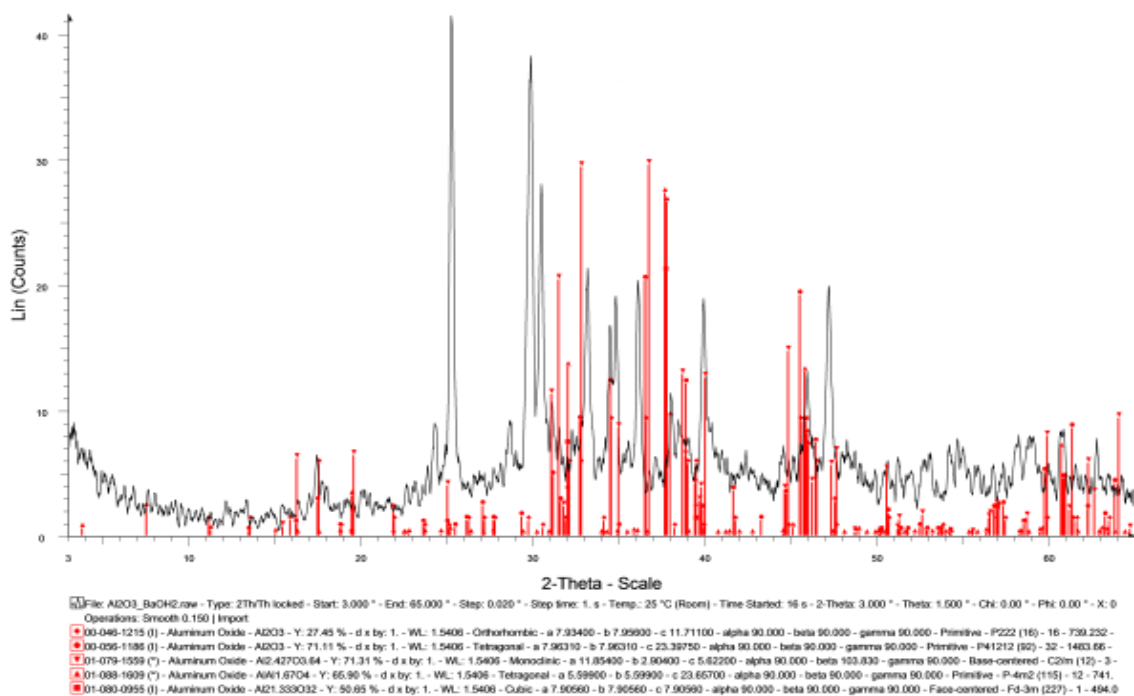
Εικόνα 3.8 Εικόνες για το  $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{O}_3$  από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση του καταλύτη, που φαίνεται στην Εικόνα 2. Φαίνεται καθαρά η έντονη κορυφή του αλουμινίου του φορέα και οι κορυφές του οξυγόνου. Πρέπει να αναφερθεί ότι εμφανίζονται και κορυφές Ba. Ενδέχεται το  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  να μην έχει απορροφηθεί πλήρως.



**Εικόνα 3.9 Στοιχειακή Ανάλυση Καταλύτη  $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{BaO}$ .**

Η  $\text{Al}_2\text{O}_3$  που έχει εμποτιστεί με  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  αναλύθηκε με περίθλαση ακτίνων X και συγκρίθηκε με μορφές της βάσης δεδομένων του XRD για να ταυτοποιηθεί (Εικόνα 2). Οι έντονες κορυφώσεις στο  $2\theta \sim 36,53^\circ$ ,  $46,12^\circ$  και  $34,52^\circ$  αντιστοιχεί στο οξείδιο του αλουμινίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Εμφανίζονται και κάποιες άλλες κορυφές, οι οποίες είναι διαφορετικές απεικονίσεις του  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Εικόνα 3.10 Φάσματα XRD του Καταλύτη Ba(OH)<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Στην πρώτη έχουν αναγνωριστεί οι κορυφές, ενώ στη δεύτερη δεν έχει ταυτοποιηθεί.**

Στην Εικόνα 3.10 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 (Y: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 (Y: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 (Y: 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 (Y: 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 (Y:50.65%, κυβική a 7.90560-b 7.90560-c 7.90560-alpha 90.000-beta 90.000-gamma 90.000

### 3.7.3 Επίδραση παραμέτρων αντίδρασης στην μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες

Για να καθοριστεί η επιρροή της αναλογίας μεθανόλης/ελαίου στο ηλιέλαιο δοκιμάστηκαν διάφορες αναλογίες και συγκεκριμένα, 6:1, 9:1, 12:1 και 15:1. Οι υπόλοιπες παράμετροι διατηρούνται σταθεροί. Συγκεκριμένα: συγκέντρωση καταλύτη 3% Ba(OH)<sub>2</sub> (30%) /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χρόνος αντίδρασης δύο ώρες και 65 °C θερμοκρασία αντίδρασης.

Στην συνέχεια ερευνήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην μετατροπή του ηλιέλαιου. Τα ποσοστά που ελέγχθησαν ήταν σε 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 σταθεροί. Συγκεκριμένα αναλογία μεθανόλης 12:1, δύο ώρες χρόνος αντίδρασης και 65 °C θερμοκρασία αντίδρασης.

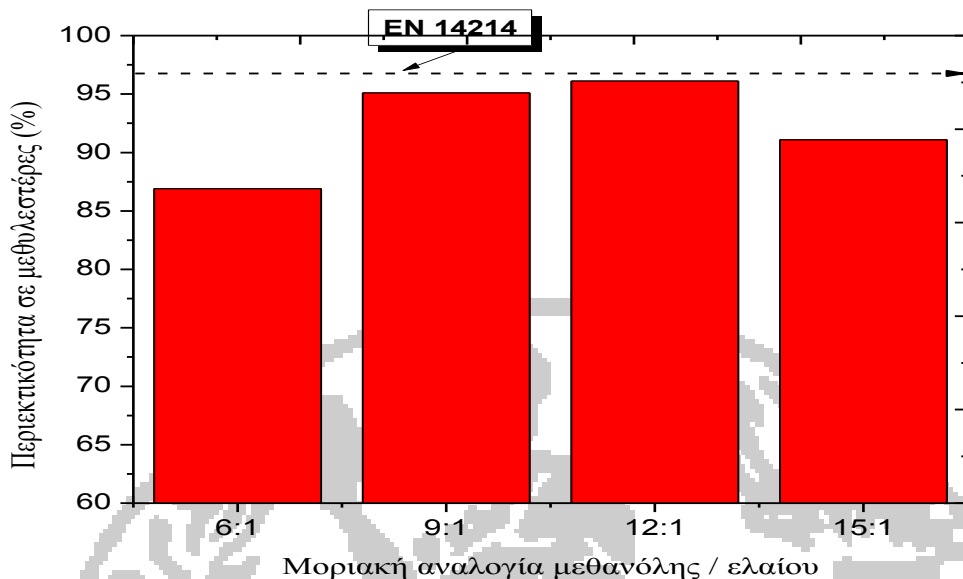
Τα πειραματικά αποτελέσματα παρατίθενται στους ακόλουθους πίνακες και εικόνες.

| <i>Κωδικός ελαίου</i> | <i>Αναλογία μεθανόλης/ελαίου</i> | <i>Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος</i>   |   |                                |
|-----------------------|----------------------------------|---|---|--------------------------------|
|                       |                                  | <i>Περιεκτικότητα σε Μεθυλεστέρες (%)</i> | <i>Πυκνότητα στους 15°C (gr/cm<sup>3</sup>)</i> | <i>Ιξώδες στους 40°C (cSt)</i> |
| Sun.ME                | 6:1                              | 86,9                                      | 891,2   | 5,253                          |
|                       | 9:1                              | 95,1                                      | 885,3   | 4,339                          |
|                       | 12:1                             | 96,1                                      | 885,0   | 4,301                          |
|                       | 15:1                             | 91,1                                      | 885,4   | 4,511                          |

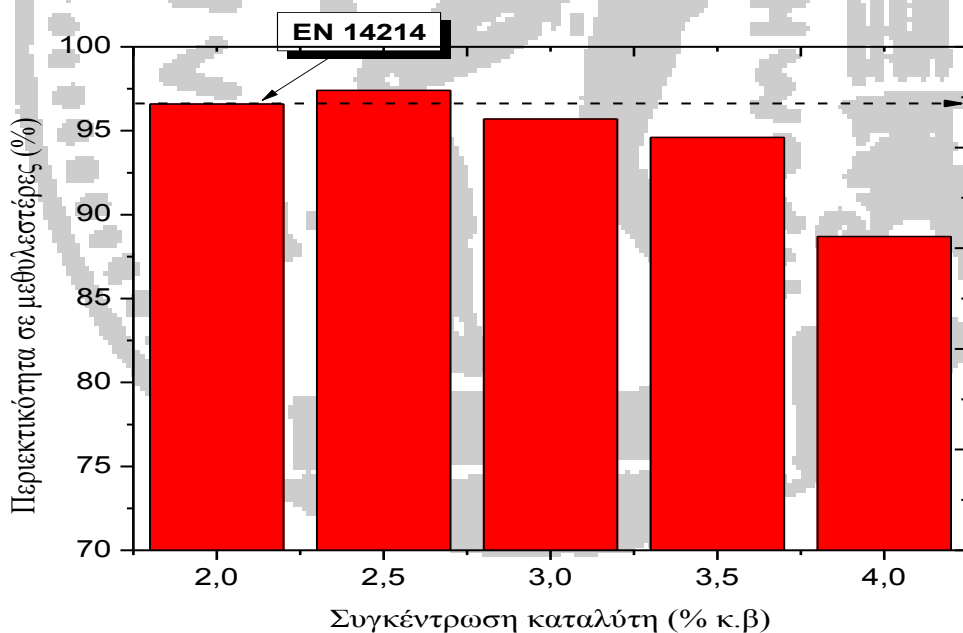
**Πίνακας 3-1 Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος σε διαφορετικές αναλογίες μεθανόλης / ελαίου**

| <i>Κωδικός ελαίου</i> | <i>Συγκέντρωση (% κ.β.)</i> | <i>Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος</i>   |   |                                |
|-----------------------|-----------------------------|---|---|--------------------------------|
|                       |                             | <i>Περιεκτικότητα σε Μεθυλεστέρες (%)</i> | <i>Πυκνότητα στους 15°C (gr/cm<sup>3</sup>)</i> | <i>Ιξώδες στους 40°C (cSt)</i> |
| Sun.ME                | 1,5                         | 94,5                                      | 885,7   | 4,368                          |
|                       | 2                           | 96,6                                      | 885,4   | 4,329                          |
|                       | 2,5                         | 97,4                                      | 885,4   | 4,349                          |
|                       | 3                           | 95,7                                      | 885,0   | 4,301                          |
|                       | 3,5                         | 94,6                                      | 884,8   | 4,281                          |
|                       | 4                           | 88,7                                      | 885,2   | 4,295                          |

**Πίνακας 3-2 Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη**

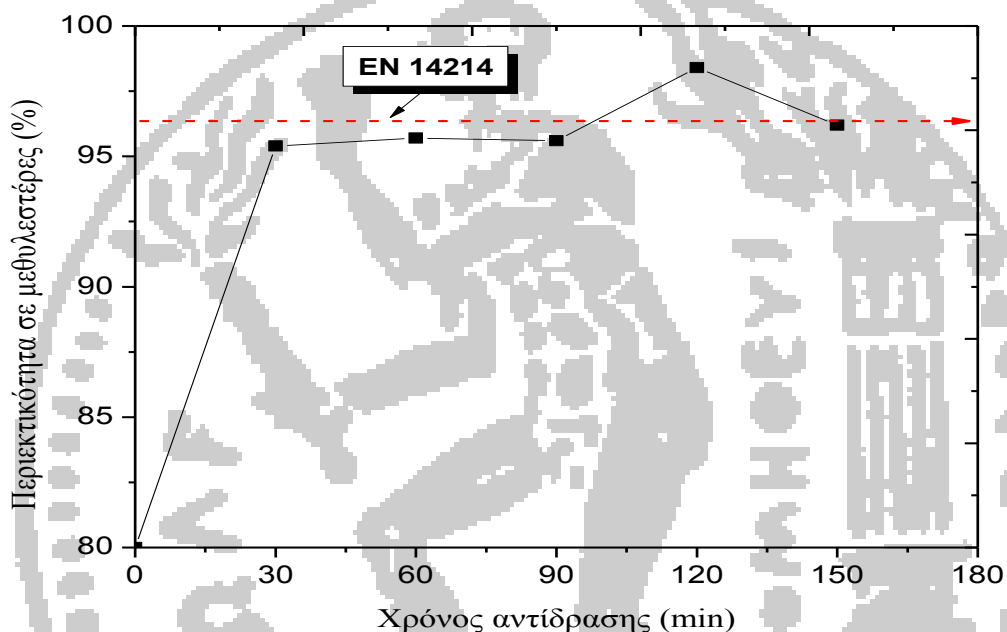


**Εικόνα 3.11** Επίδραση της γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης / ελαίου στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση καταλύτη 3%, χρόνος αντίδρασης 2 ώρες, θερμοκρασία αντίδρασης 65°C.



**Εικόνα 3.12** Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 12:1, χρόνος αντίδρασης 2 ώρες, θερμοκρασία αντίδρασης 65°C

Η βέλτιστη χρονική διάρκεια αντίδρασης για την παραγωγή βιοντήζελ προσδιορίστηκε με την εκτέλεση αντιδράσεων σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης. Από τα πέντε στιγμιότυπα τα οποία φαίνονται παρακάτω στο διάγραμμα γίνεται αντιληπτή η αλλαγή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του βιοντήζελ λόγο του χρόνου αντίδρασης. Οι υπόλοιπες παράμετροι διατηρούνται σταθεροί και συγκεκριμένα 3%  $BaO/Al_2O_3$ , αναλογία μεθανόλης/ ελαίου 12:1 και 65 °C θερμοκρασία αντίδρασης.



**Εικόνα 3.13 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης της στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης / ελαίου 12:1, συγκέντρωση καταλύτη 3%, θερμοκρασία αντίδρασης 65°C.**

Μελετώντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα: οι τιμές της πυκνότητας και του ιξώδους παρουσιάζουν ανάλογα αποτελέσματα με την περιεκτικότητα των μεθυλεστέρων. 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. Για τους ίδιους λόγους, επιλέγεται ως βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη το 3 % .

Επιπλέον η Εικόνα 3.13 μας παρουσιάζει τον βέλτιστο χρόνο της αντίδρασης που είναι στις 2 ώρες. Στις 2 ώρες αντίδρασης το ποσοστό μεθυλεστέρων ανέρχεται στο ποσοστό του 98,4%.

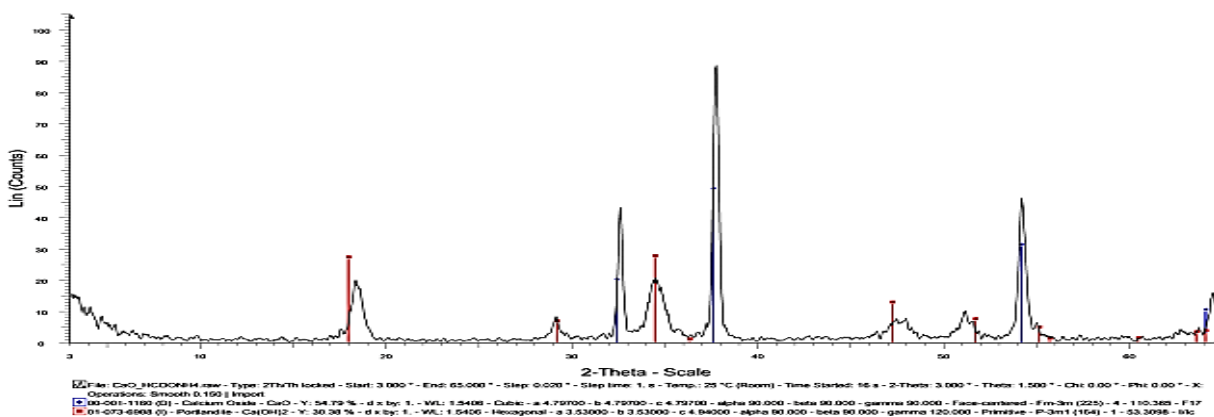
Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος που παράχθηκε κάτω από τις βέλτιστες συνθήκες παρουσιάζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ, Πίνακας ΙΙΙ-3.

### 3.8 Αντιδράσεις με φορέα CaO και ενισχυτή HCOONH<sub>4</sub>

Ο φορέας (CaO) ενισχύθηκε με HCOONH<sub>4</sub> σε συγκέντρωση 30 %. Η έψηση του καταλύτη πραγματοποιήθηκε στους 700 -750 °C. Όλοι οι καταλύτες μελετήθηκαν σε συγκεντρώσεις 1,5, 2, έως 4 % κ.β. του ελαίου. Ως πρώτη ύλη για τις αντιδράσεις μετεστεροποίησης χρησιμοποιήθηκε ηλιέλαιο. Επίσης για να καθοριστεί η επιρροή της αναλογίας μεθανόλης/ελαίου στο ηλιέλαιο δοκιμάστηκαν διάφορες αναλογίες 6:1, 9:1, 12:1, 15:1 και 18:1. Διερευνήθηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη 1,5 έως 4 % κ.β. Τέλος μελετήθηκε ο χρόνος αντίδρασης που απαιτείται για την παραγωγή μεθυλεστέρων από τα πρώτα 15 λεπτά έως τις 3 ώρες. Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση

#### 3.8.1 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 2θ ~32,23°, 37,75° και 54,01° αντιστοιχούν στο οξειδίου του ασβεστίου, ενώ οι κορυφές στο 2θ ~ 18,22°, 34,25° και 47,18° αντιστοιχούν στο υδροξειδίου του ασβεστίου. Το βήμα σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε είναι: εύρος: 3-65° 2θ, χρόνος ανάμεσα στις μετρήσεις: 1sec και έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



**Εικόνα 3.14 Φάσμα XRD του Καταλύτη C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>/ CaO.**

Στην Εικόνα 3.14 φαίνεται το φάσμα που προέκυψε από ανάλυση XRD. Στο σχήμα οι μπλε κορυφές είναι του οξειδίου του ασβεστίου CaO (Y: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)<sub>2</sub>) (Y:30,38%, εξαγωνικό a 3.53000-b 3.53000-c 4.94000-alpha 90.000-beta 90.000-gamma 90.000).

### 3.13.2 Επίδραση παραμέτρων αντίδρασης στην μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες

Για να καθοριστεί η επιρροή της γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης/ελαίου στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες, δοκιμάστηκαν 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, χρόνος αντίδρασης δύο ώρες και 65° C θερμοκρασία αντίδρασης.

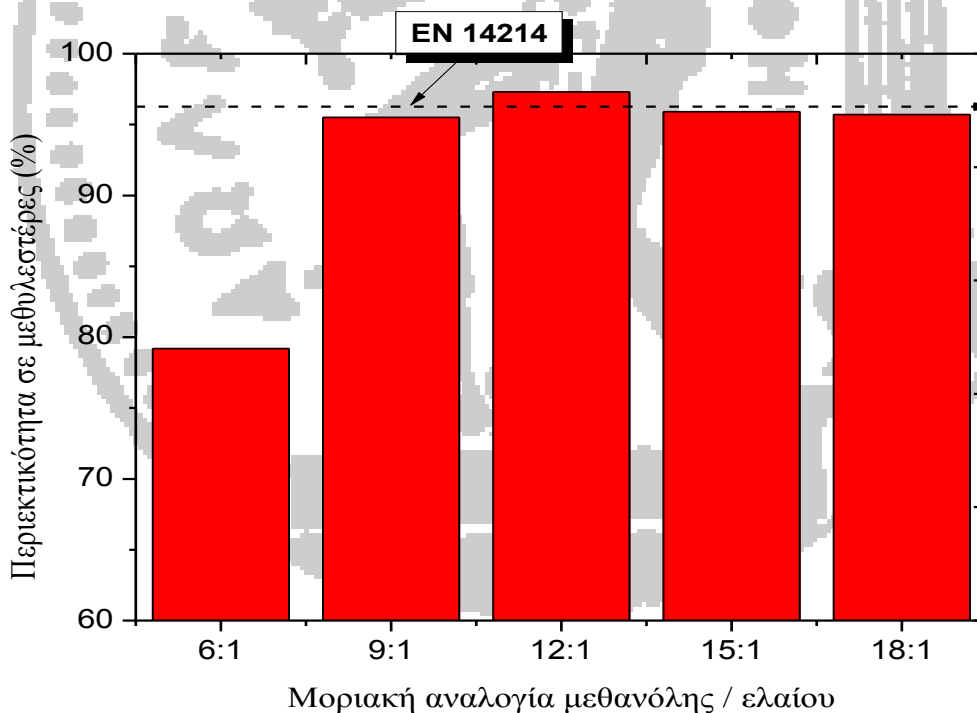
Στη συνέχεια ερευνήθηκε, η επίδραση του ποσοστού του καταλύτη πάνω στην παραγωγή των μεθυλεστέρων του ηλιέλαιου. Τα ποσοστά που ελέγχθησαν ήταν σε ένα εύρος από 1,5 έως 4 %. Αυτά τα ποσοστά αναφέρονται στην επί της εκατό ποσότητα του λαδιού που χρησιμοποιήθηκε για τη μετεστεροποίηση. Τα αποτελέσματα 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

**Πίνακας 3-3 Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος σε διαφορετικές αναλογίες μεθανόλης / ελαίου**

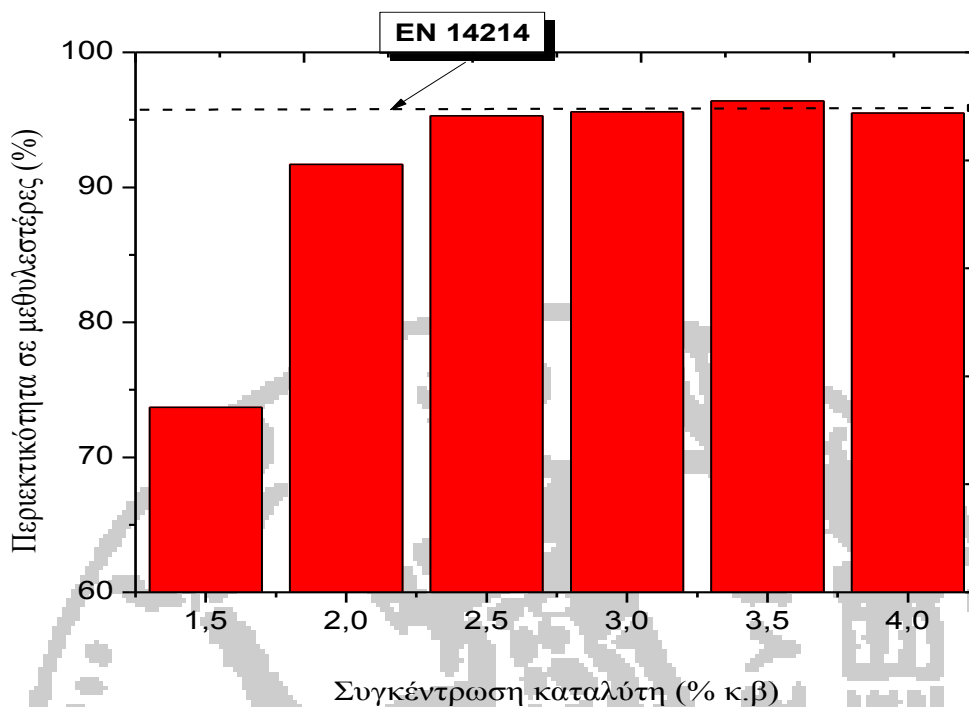
| <i>Κωδικός<br/>ελαίου</i> | <i>Αναλογία<br/>μεθανόλης/ελαίου</i> | <i>Χαρακτηριστικά τελικού<br/>προϊόντος</i>                     |   |  |
|---------------------------|--------------------------------------|---|---|--|
|                           |                                      | <i>Περιεκτι<br/>κότητα<br/>σε<br/>Μεθυλεσ<br/>τέρες<br/>(%)</i> | <i>Πυκνότητα<br/>στους 15°C<br/>(gr/cm<sup>3</sup>)</i> | <i>Ιξώδες<br/>στους<br/>40°C<br/>(cSt)</i> |
| Sun.ME                    | 6:1                                  | 79,2  | 893,6   | 6,168                                      |
|                           | 9:1                                  | 95,5  | 886,2   | 4,342                                      |
|                           | 12:1                                 | 97,3  | 885,3   | 4,307                                      |
|                           | 15:1                                 | 95,9  | 885,3   | 4,295                                      |
|                           | 18:1                                 | 95,7  | 885,6   | 4,296                                      |

| Κωδικός<br>ελαίου | Συγκέντρωση<br>(% κ.β.) | Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος              |  |                            |
|-------------------|-------------------------|---|--|----------------------------|
|                   |                         | Περιεκτικ<br>ότητα σε<br>Μεθυλεστ<br>έρες (%) | Πυκνότη<br>τα στους<br>15°C<br>(gr/cm <sup>3</sup> ) | Ιξώδες στους<br>40°C (cSt) |
| Sun.ME            | 1,5                     | 73,7  | 896,1  | 7,735                      |
|                   | 2                       | 91,7  | 888,3  | 4,831                      |
|                   | 2,5                     | 95,3  | 886,3  | 4,405                      |
|                   | 3                       | 95,6  | 889  | 5,084                      |
|                   | 3,5                     | 96,4  | 886,2  | 4,349                      |
|                   | 4                       | 95,5  | 886,2  | 4,342                      |

Πίνακας 3-4 Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη



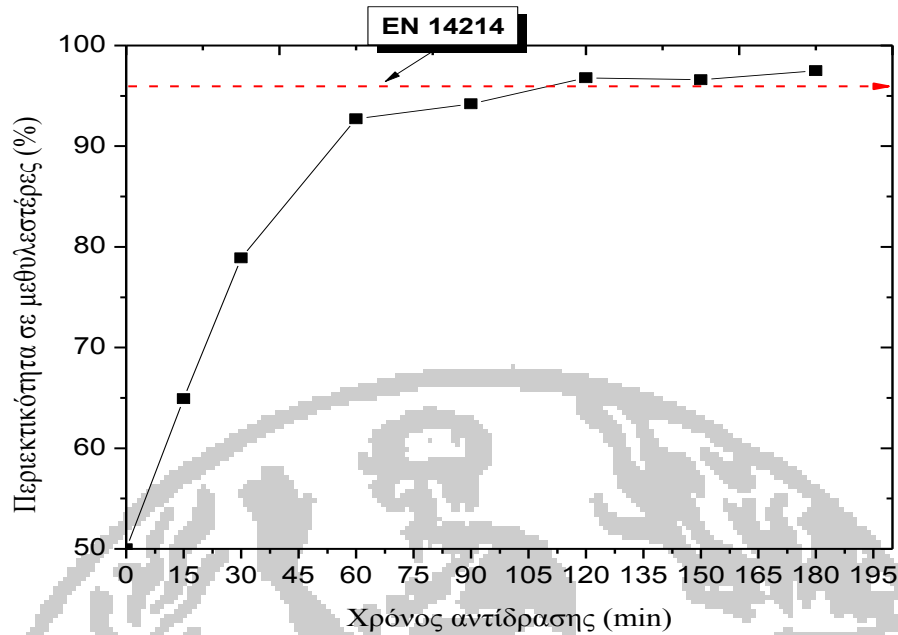
Εικόνα 3.15 Επίδραση της γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης / ελαίου στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση καταλύτη 4%, χρόνος αντίδρασης 2 ώρες, θερμοκρασία αντίδρασης 65°C.



**Εικόνα 3.16** Επιρροή της συγκέντρωσης του καταλύτη στην μετατροπή του ηλιελαίου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 12:1, χρόνος αντίδρασης 2 ώρες, θερμοκρασία αντίδρασης 65°C

Η βέλτιστη χρονική διάρκεια αντίδρασης για την παραγωγή βιοντήζελ προσδιορίστηκε με την εκτέλεση αντιδράσεων σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης. Οι υπόλοιπες συνθήκες διατηρούνται σταθερές στις εξής τιμές: θερμοκρασία αντίδρασης 65°C, αναλογία μεθανόλης/ελαίου στο 15:1 και ποσοστό καταλύτη 3,5% της ποσότητας του ελαίου.

Όπως φαίνεται από την Εικόνα 3.15 και Πίνακα 3-3 καθώς αυξάνεται η αναλογία μεθανόλης/ελαίου αυξάνονται και όλες οι φυσικοχημικές του ιδιότητες που μετρήθηκαν. 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. Σε υψηλότερες αναλογίες δεν υπάρχει βελτίωση. Το ιξώδες παρουσιάζει την βέλτιστη τιμή στη αναλογία 15:1. Το συμπέρασμα είναι ότι το 15/1 είναι η βέλτιστη αναλογία.



**Εικόνα 3.17** Επιρροή του χρόνου αντίδρασης της στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης / ελαίου 15:1, συγκέντρωση καταλύτη 3,5%, θερμοκρασία αντίδρασης 65°C.

Θέτοντας τα αποτελέσματα των πειραμάτων υπό εξέταση, συμπεραίνεται ότι το καλύτερο ποσοστό καταλύτη  $\text{HCOONH}_4 / \text{CaO}$  είναι το 3,5% της ποσότητας του ηλιέλαιου. 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%. Για τον χρόνο αντίδρασης, η υψηλότερη περιεκτικότητα μεθυλεστέρων επιτυγχάνεται στα 180 λεπτά. Όμως από τη στιγμή που και στις 2 ώρες το ποσοστό είναι σχεδόν ίδιο θα επιλεγεί αυτή η χρονική διάρκεια ως βέλτιστη.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος που παράχθηκε κάτω από τις βέλτιστες συνθήκες παρουσιάζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ, Πίνακας ΙΙΙ-4

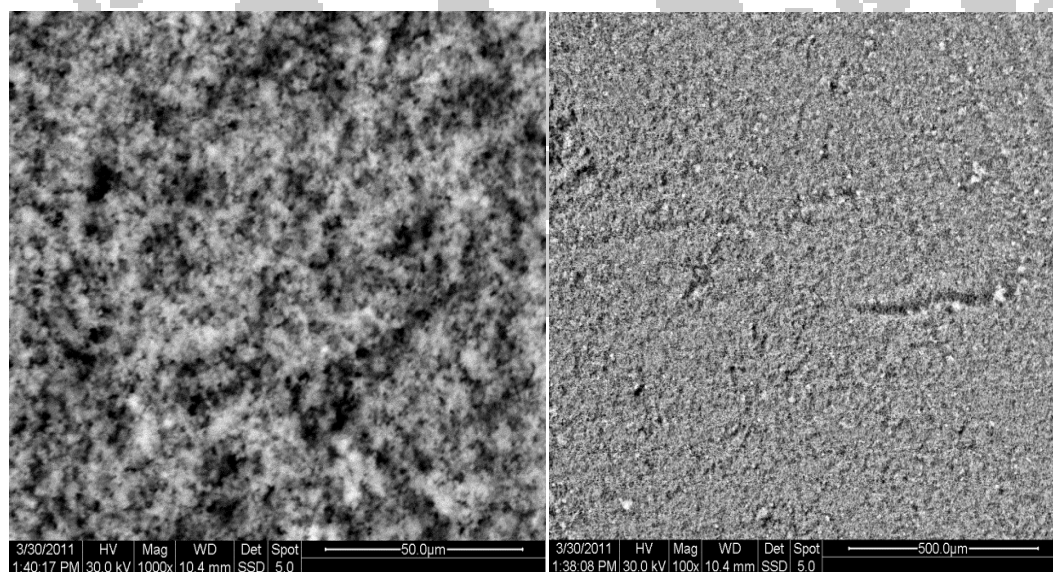


### 3.9 Αντιδράσεις με φορέα CaO και ενισχυτή C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>

Ο φορέας (CaO) ενισχύθηκε με C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub> σε συγκέντρωση 30 %. Η έψηση του καταλύτη έγινε σε θερμοκρασίες 700 -750 °C. Ως πρώτη ύλη για τις αντιδράσεις μετεστεροποίησης χρησιμοποιήθηκε ηλιέλαιο. Επίσης για να καθοριστεί η επιρροή της γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης/ελαίου μελετήθηκαν διάφορες αναλογίες 6:1, 9:1, 12:1 και 15:1. Επιπλέον ελέχθησαν διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη 1,5 έως 4 % κ.β του ελαίου. Τέλος μελετήθηκε ο χρόνος αντίδρασης που απαιτείται για την παραγωγή μεθυλεστέρων από τα πρώτα 15 λεπτά έως τις 3 ώρες. Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση

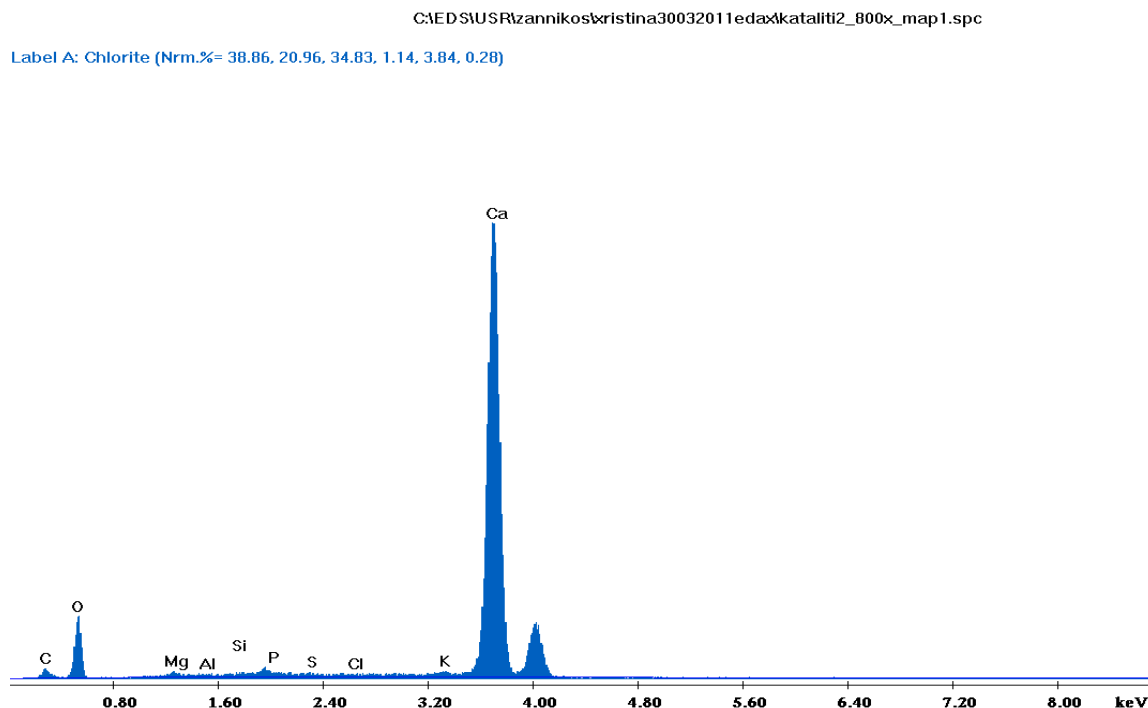
#### 3.9.1 Χαρακτηρισμός Καταλύτη

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 ο καταλύτης δεν είναι λεπτόκοκκος και ότι δε δημιουργούνται 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 × 1000 και στη δεύτερη ×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 50μm και στη δεύτερη 500μm.



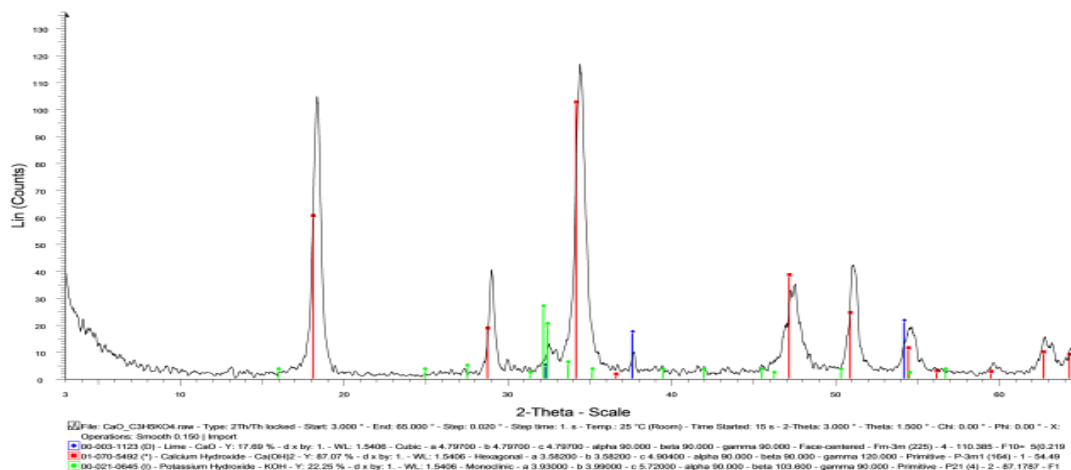
Εικόνα 3.18 Εικόνες για το C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>/ CaO από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση του καταλύτη, που φαίνεται στην Εικόνα 3.19 Αποτυπώνεται καθαρά η έντονη κορυφή του ασβεστίου. Οι κορυφές του καλίου του οξυγόνου και του άνθρακα είναι αρκετά χαμηλότερες. Πρέπει να αναφερθεί ότι, εμφανίζονται και άλλες κορυφές οι οποίες όμως είναι οφείλονται σε προσμίξεις που περιείχε το CaO.



**Εικόνα 3.19 Στοιχειακή Ανάλυση Καταλύτη  $C_8H_5KO_4/ CaO$**

Ο καταλύτης, CaO που έχει εμποτιστεί με  $C_8H_5KO_4$  αναλύθηκε με περίθλαση ακτινών 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 3.20 Φάσματα XRD του Καταλύτη  $C_8H_5KO_4/ CaO$ .**

Στην Εικόνα 3.20 παρουσιάζεται το φάσμα που προέκυψε από ανάλυση XRD. 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  $a 3.93000-b 3.99000-c 5.72000-alpha 90.000-beta 103.600-gamma 120.000$ )

### 3.9.2 Επίδραση παραμέτρων αντίδρασης στην μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες

Βάσει στοιχειομετρίας, η αντίδραση μετεστεροποίησης 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 στην μετατροπή του ηλιέλαιου δοκιμάστηκαν διάφορες αναλογίες και συγκεκριμένα, 6:1, 9:1, 12:1 και 15:1. Οι υπόλοιπες παράμετροι διατηρούνται σταθεροί. Συγκέντρωση καταλύτη 4%  $C_8H_5KO_4 / CaO$ , δύο ώρες χρόνος αντίδρασης και  $65^\circ C$  θερμοκρασία αντίδρασης. Ερευνήθηκε στη συνέχεια η επίδραση που έχει το ποσοστό καταλύτη. Τα ποσοστά που ελέγχθησαν 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  $60^\circ C$ , αναλογία μεθανόλης/ελαίου στο 12:1 και χρόνος αντίδρασης 2 ώρες.

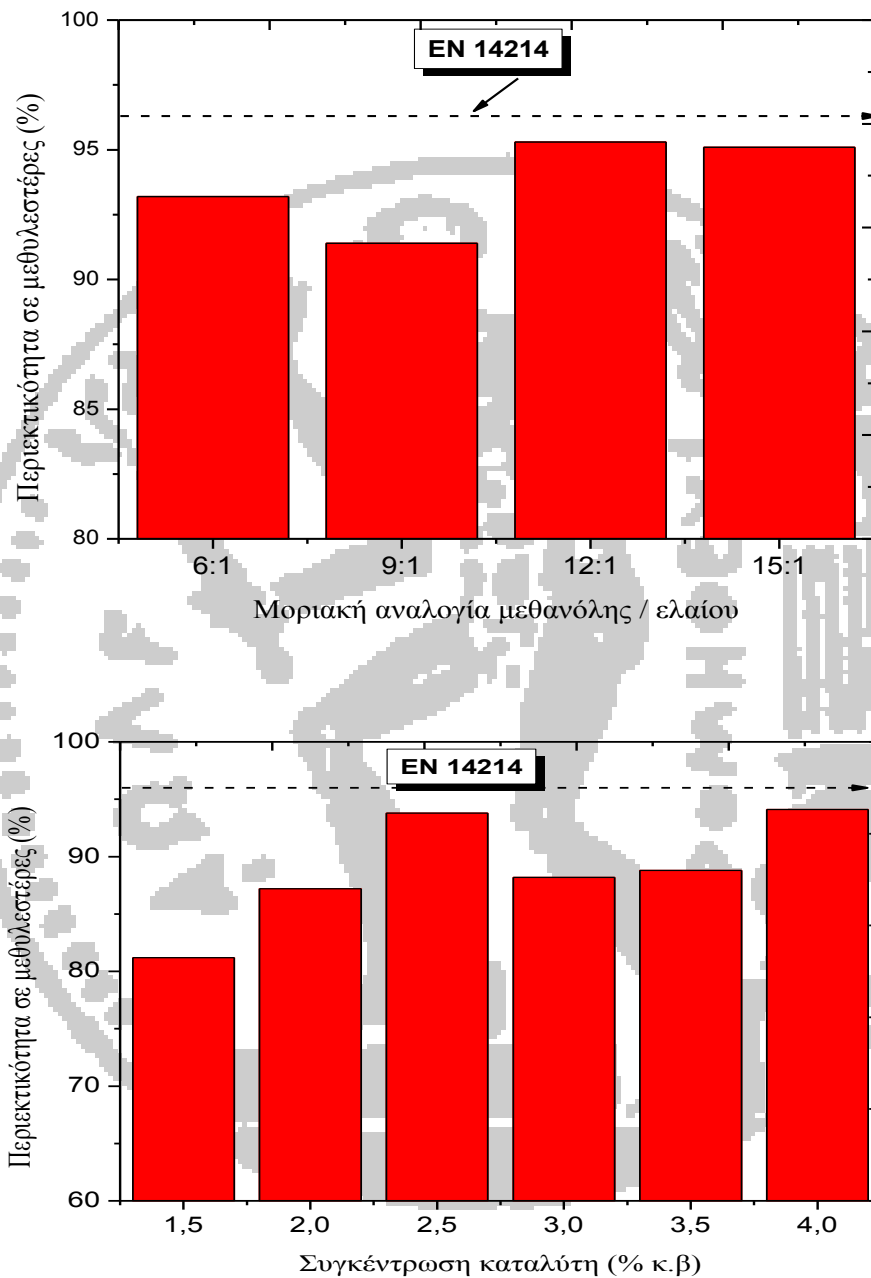
| Κωδικός ελαίου | Αναλογία μεθανόλης/ελαίου | Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος   |  |                         |
|----------------|---------------------------|------------------------------------|--|-------------------------|
|                |                           | Περιεκτικότητα σε Μεθυλεστέρες (%) | Πυκνότητα στους 15°C (gr/cm <sup>3</sup> ) | Ιξώδες στους 40°C (cSt) |
| Sun.ME         | 6:1                       | 93,2                               | 884,9                                      | 4,375                   |
|                | 9:1                       | 91,4                               | 887,0                                      | 4,698                   |
|                | 12:1                      | 95,3                               | 886,9                                      | 4,15                    |
|                | 15:1                      | 95,1                               | 886,0                                      | 4,35                    |

**Πίνακας 3-5 Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος σε διαφορετικές αναλογίες μεθανόλης / ελαίου**

| Κωδικός ελαίου | Συγκέντρωση (% κ.β.) | Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος   |  |                         |
|----------------|----------------------|------------------------------------|--|-------------------------|
|                |                      | Περιεκτικότητα σε Μεθυλεστέρες (%) | Πυκνότητα στους 15°C (gr/cm <sup>3</sup> ) | Ιξώδες στους 40°C (cSt) |
| Sun.ME         | 1,5                  | 81,2                               | 894,2                                      | 6,348                   |
|                | 2                    | 87,2                               | 891,2                                      | 5,631                   |
|                | 2,5                  | 93,8                               | 885,4                                      | 4,562                   |
|                | 3                    | 88,2                               | 887,2                                      | 5,574                   |
|                | 3,5                  | 88,8                               | 887,0                                      | 5,19                    |
|                | 4                    | 94,1                               | 885,2                                      | 4,549                   |

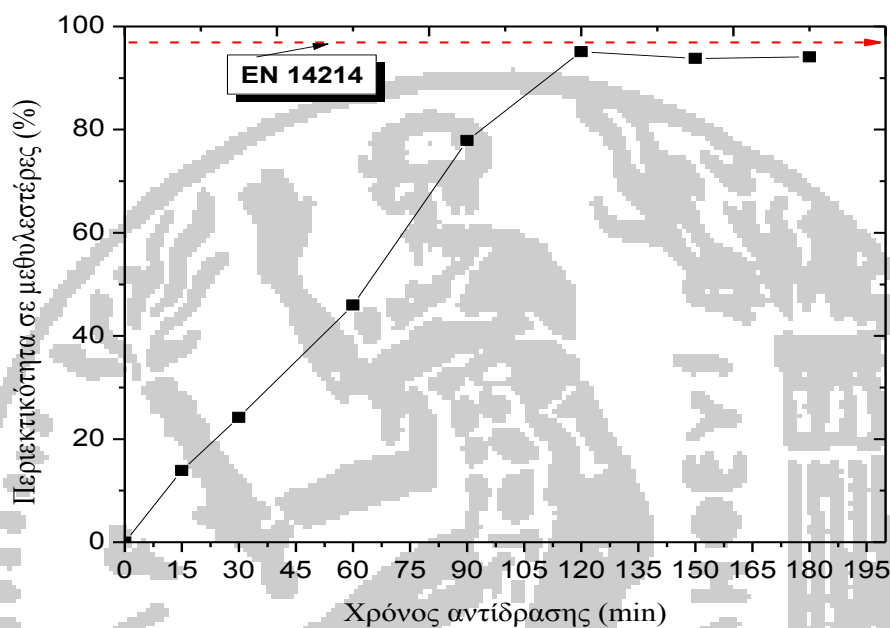
**Πίνακας 3-6 Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη**

**Εικόνα 3.21** Επίδραση της γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης / ελαίου στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση καταλύτη 4%, χρόνος αντίδρασης 2 ώρες, θερμοκρασία αντίδρασης 65°C.



**Εικόνα 3.22** Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 12:1, χρόνος αντίδρασης 2 ώρες, θερμοκρασία αντίδρασης 65°C

Η βέλτιστη χρονική διάρκεια αντίδρασης για την παραγωγή βιοντήζελ προσδιορίστηκε με την εκτέλεση αντιδράσεων σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης. Οι συνθήκες αντίδρασης: θερμοκρασία αντίδρασης 65°C, αναλογία μεθανόλης/ελαίου στο 12:1 και ποσοστό καταλύτη 4%. Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας παρουσιάζονται στην παρακάτω Εικόνα 3.23.



**Εικόνα 3.23 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης της στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης / ελαίου 12:1, συγκέντρωση καταλύτη 4 %, θερμοκρασία αντίδρασης 65°C.**

Παρατηρώντας τις παραπάνω Εικόνες και Πίνακες, η περιεκτικότητα των μεθυλεστέρων δεν επιτυγχάνεται σε καμία περίπτωση. Το επιθυμητό όριο του Ευρωπαϊκού Πρότυπου, το 96,5%, είναι ελάχιστα υψηλότερο από τα τελικά προϊόντα. Ενδεχομένως ο συγκεκριμένος καταλύτης θα έπρεπε να είχε διαφορετικό ποσοστό εμποτισμού ή διαφορετική θερμοκρασία πύρωσης.

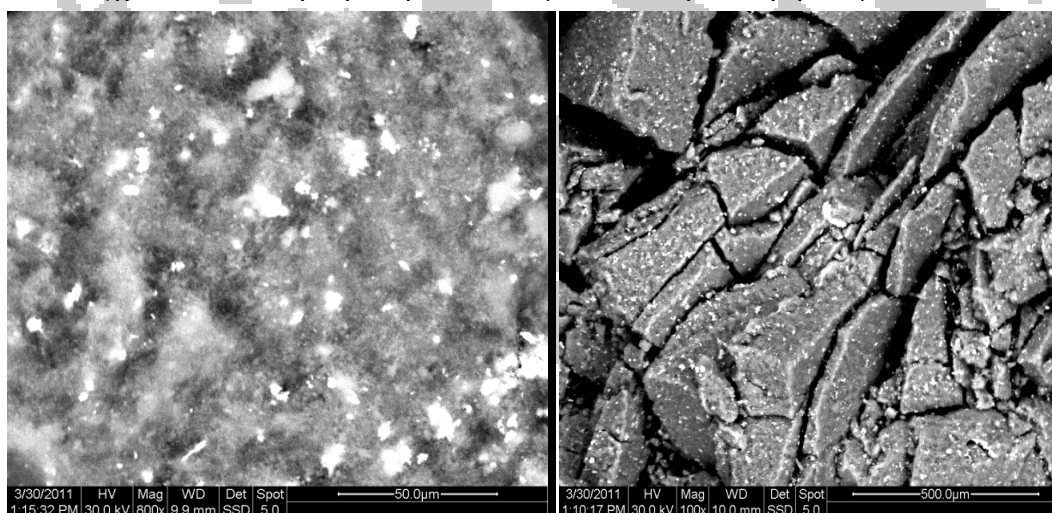
Παρ' όλα αυτά αξιολογήθηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος.  
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ, Πίνακας ΙΙΙ-5

### 3.10 Αντιδράσεις με φορέα CaO και ενισχυτή Ba(OH)<sub>2</sub>

Ο φορέας (CaO) ενισχύθηκε με Ba(OH)<sub>2</sub> σε συγκέντρωση 30 %. Η έψηση του καταλύτη έγινε σε θερμοκρασίες 700 -750 °C, ενώ όλοι οι καταλύτες μελετήθηκαν σε συγκεντρώσεις 1.5, 2, έως 4 % κ.β. του ελαίου. Ως πρώτη ύλη για τις αντιδράσεις μετεστεροποίησης χρησιμοποιήθηκε το ηλιέλαιο. Επίσης για να καθοριστεί η επιρροή της αναλογίας μεθανόλης/ελαίου στο βαθμό μετατροπής του ελαίου σε μεθυλεστέρες μελετήθηκαν διάφορες αναλογίες 6:1, 9:1, 12:1 και 15:1. Επίσης ελέγχθησαν διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη 1,5 έως 4 % κ.β. Τέλος μελετήθηκε ο χρόνος αντίδρασης που απαιτείται για την παραγωγή μεθυλεστέρων. Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση.

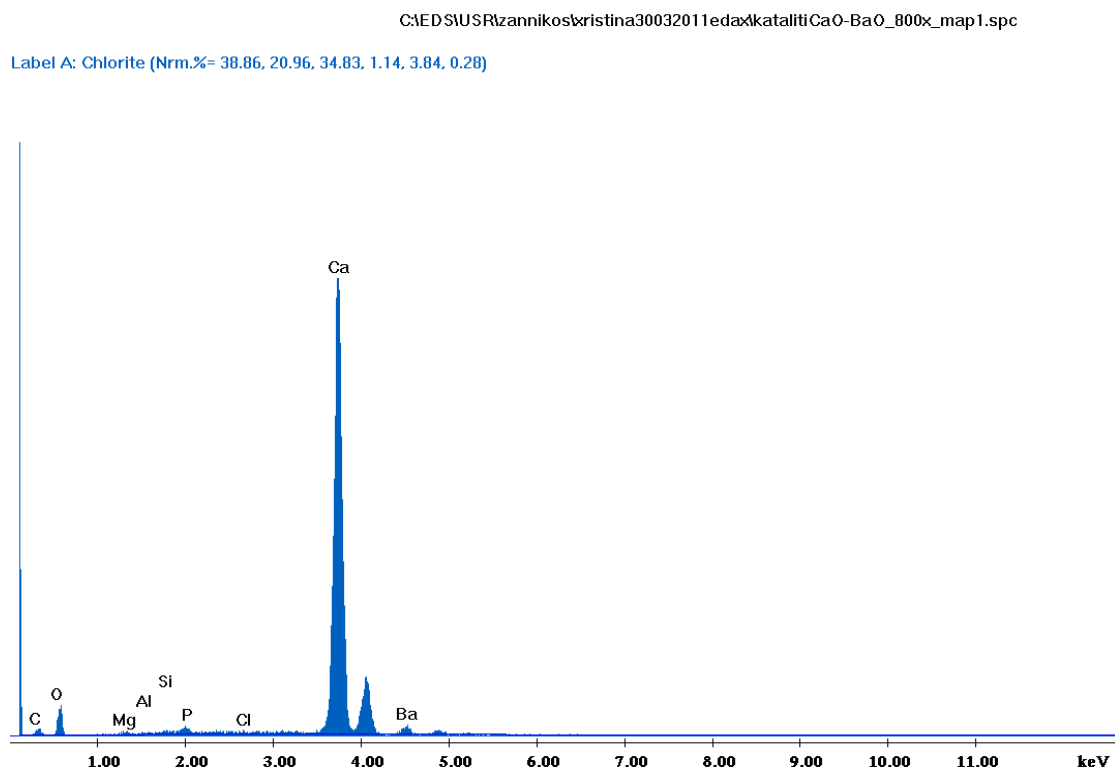
#### 3.10.1 Χαρακτηρισμός του καταλύτη

Η απεικόνιση του παραχθέντος καταλύτη στο ΣΕΜ (scanning electron microscopy), παρουσιάζεται στην Εικόνα 1. 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  $\times 800$  και στη δεύτερη  $\times 100$ . 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 50 $\mu\text{m}$  και στη δεύτερη 500 $\mu\text{m}$ .



Εικόνα 3.24 Εικόνες για το Ba(OH)<sub>2</sub>/ CaO από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

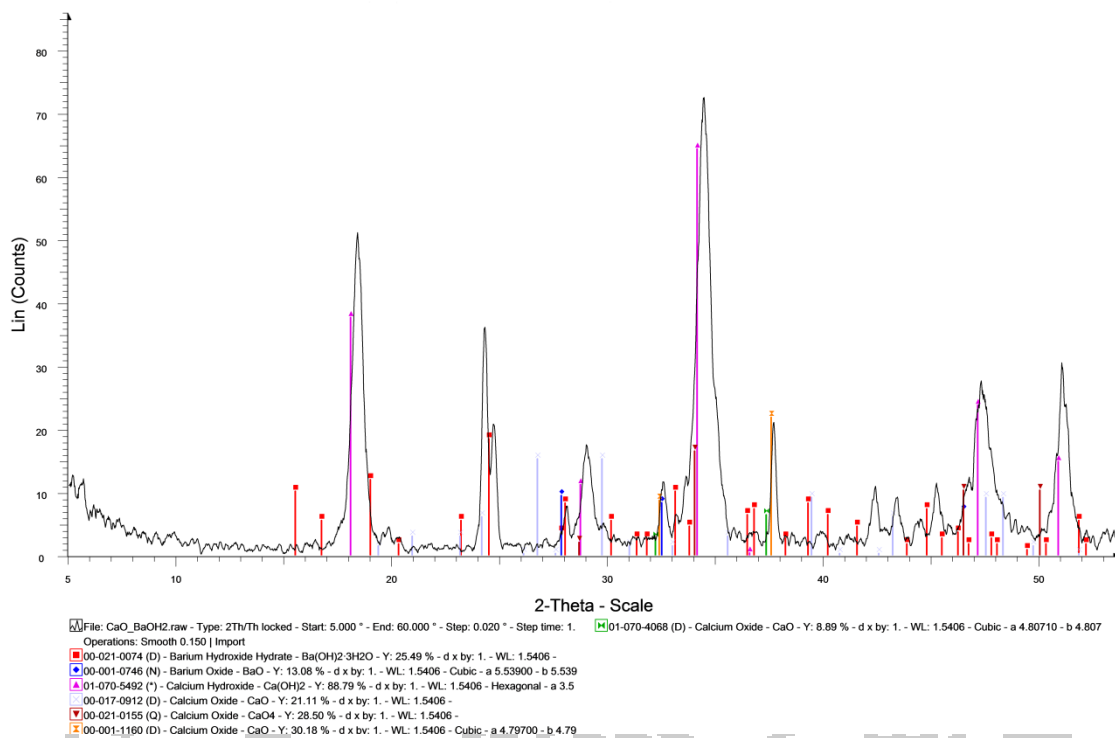
Πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση του καταλύτη, που φαίνεται στην Εικόνα 3.25. Φαίνεται καθαρά η έντονη κορυφή του ασβεστίου του φορέα και οι κορυφές του βáriου, του οξυγόνου και του άνθρακα, οι οποίες όμως είναι αρκετά χαμηλότερες. Πρέπει να αναφερθεί ότι εμφανίζονται και άλλες μικρότερες κορυφές, οι οποίες οφείλονται σε προσμίξεις που περιείχε το CaO και το Ba(OH)<sub>2</sub>



### Εικόνα 3.25 Στοιχειακή Ανάλυση Καταλύτη Ba(OH)<sub>2</sub>/ 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 (Εικόνα 3). 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 3.26 Φάσμα XRD του Καταλύτη Ba(OH)<sub>2</sub>/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)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O) (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)<sub>2</sub>) (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<sub>4</sub>) (Y:28,5%) και οι πορτοκαλί κορυφές είναι το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) (Y:30,18%, κυβικό a 4.79700- b 4.79

### 3.10.2 Επίδραση παραμέτρων αντίδρασης στην μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες

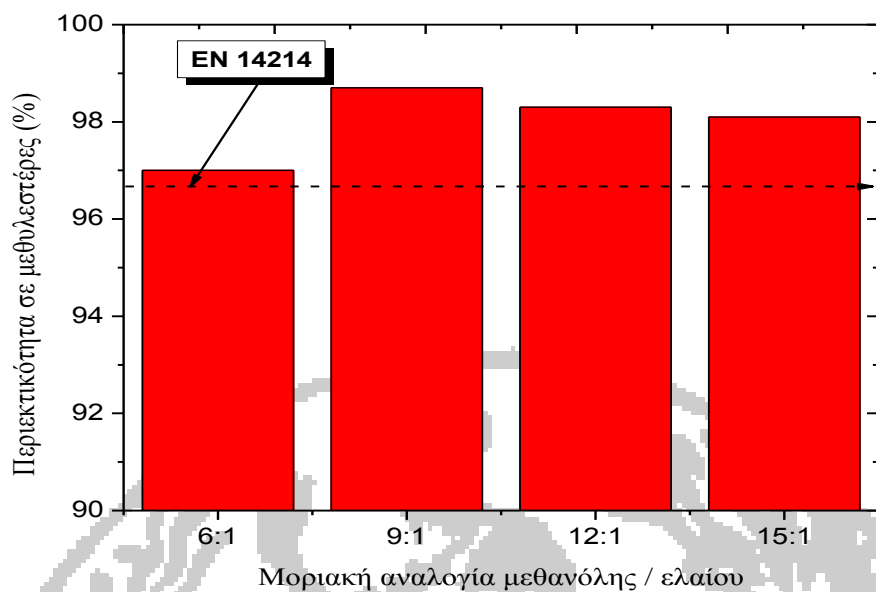
Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης και ο έλεγχος παραμέτρων. Η αναλογία μεθανόλης ελαίου στις αντιδράσεις ήταν 6:1, 9:1, 12:1, 15:1 και 18:1 ενώ οι συγκεντρώσεις του καταλύτη ήταν από 1,5% έως 4% κ.β. ελαίου. Στους πίνακες και στα σχήματα που ακολουθούν δίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν τον βαθμό μετατροπής του φυτικού ελαίου σε μεθυλεστέρες καθώς το κινηματικό ιξώδες και η πυκνότητα των τελικών προϊόντων.

**Πίνακας 3-7 Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος σε διαφορετικές αναλογίες μεθανόλης / ελαίου**

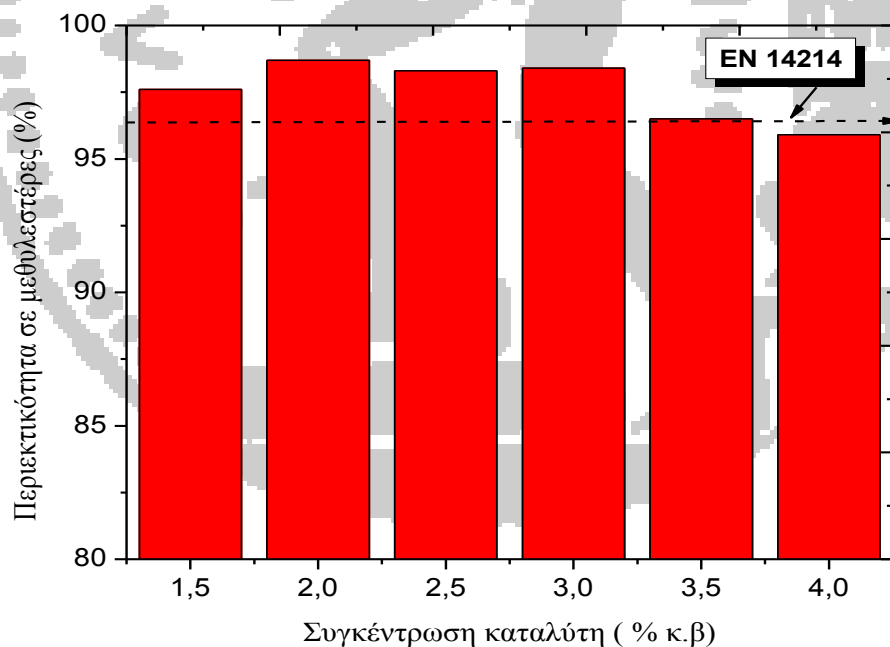
| <i>Κωδικός ελαίου</i> | <i>Αναλογία μεθανόλης/ελαίου</i> | <i>Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος</i>   |   |                                |
|-----------------------|----------------------------------|---|---|--------------------------------|
|                       |                                  | <i>Περιεκτικότητα σε Μεθυλεστέρες (%)</i> | <i>Ποκνότητα στους 15°C (gr/cm<sup>3</sup>)</i> | <i>Ιξώδες στους 40°C (cSt)</i> |
| Sun.ME                | 6:1                              | 97,0                                      | 887,1   | 4,559                          |
|                       | 9:1                              | 98,7                                      | 886,5   | 4,428                          |
|                       | 12:1                             | 98,3                                      | 885,5   | 4,329                          |
|                       | 15:1                             | 98,1                                      | 886,2   | 4,401                          |

**Πίνακας 3-8 Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη**

| <i>Κωδικός ελαίου</i> | <i>Συγκέντρωση (% κ.β.)</i> | <i>Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος</i>   |   |                                |
|-----------------------|-----------------------------|---|---|--------------------------------|
|                       |                             | <i>Περιεκτικότητα σε Μεθυλεστέρες (%)</i> | <i>Ποκνότητα στους 15°C (gr/cm<sup>3</sup>)</i> | <i>Ιξώδες στους 40°C (cSt)</i> |
| Sun.ME                | 1,5                         | 97,6                                      | 885,1   | 4,36                           |
|                       | 2                           | 98,7                                      | 884,9   | 4,432                          |
|                       | 2,5                         | 98,3                                      | 885,2   | 4,344                          |
|                       | 3                           | 98,4                                      | 885,1   | 4,329                          |
|                       | 3,5                         | 95,9                                      | 886,0   | 4,37                           |
|                       | 4                           | 94,6                                      | 886,2   | 4,36                           |



**Εικόνα 3.27** Επίδραση της γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης / ελαίου στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση καταλύτη 3%, χρόνος αντίδρασης 2 ώρες, θερμοκρασία αντίδρασης 65°C.



**Εικόνα 3.28** Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 12:1, χρόνος αντίδρασης 2 ώρες, θερμοκρασία αντίδρασης 65°C

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 επιτεύχθη στις αναλογίες 9:1 και 12:1. Λόγω και των άλλων δύο ιδιοτήτων, επιλέγεται η αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1. Παρατηρώντας τον Πίνακα 3-8 καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα. Αρχικά η πορεία των διαγραμμάτων της πυκνότητας και του ιξώδους έχουν 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 πυκνότητας και ιξώδους. Στο Σχήμα 2 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  $Ba(OH)_2$  (30%) /  $CaO$  λειτουργεί καλύτερα σε χαμηλά ποσοστά. Καταλήγοντας, το βέλτιστο ποσοστό καταλύτη είναι το 3%.

Οι φυσικόχημικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος που παράχθηκε κάτω από τις βέλτιστες συνθήκες αξιολογήθηκε σύμφωνα με όλες τις ποιοτικούς παραμέτρους που θέτει το Ευρωπαϊκό Πρότυπο (EN 14214). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης εμφανίζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΝΑ ΙΙΙ, Πίνακας ΙΙΙ-6

### 3.11 Αντιδράσεις με φορέα CaO και ενισχυτή LiNO<sub>3</sub>

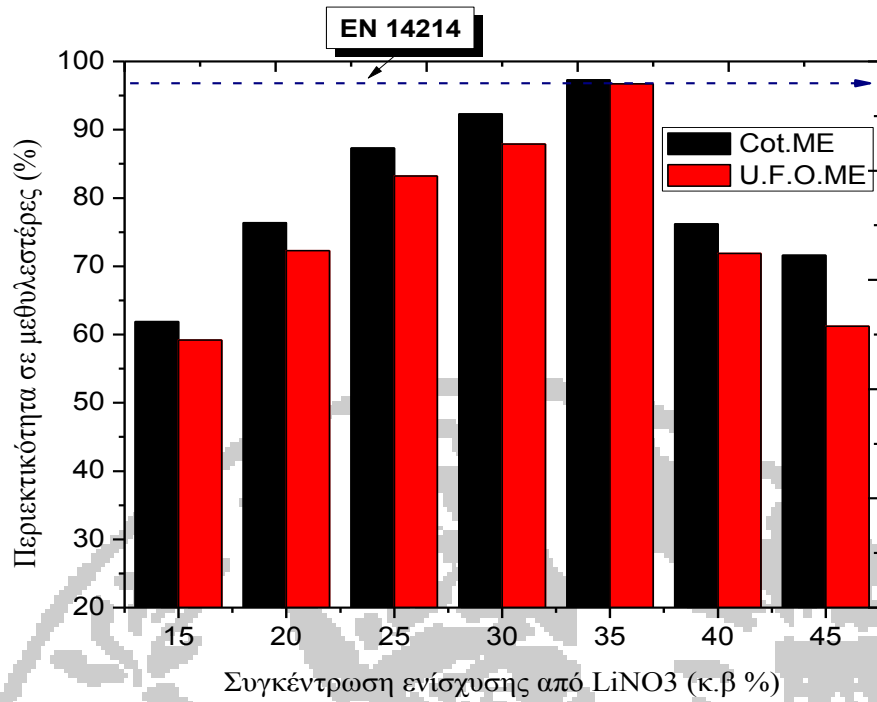
Ο φορέας CaO ενισχύθηκε με LiNO<sub>3</sub> σε συγκεντρώσεις 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 %. Η έψηση των καταλυτών έγινε σε θερμοκρασίες 450, 550, 650, 750, 950 °, ενώ όλοι οι καταλύτες μελετήθηκαν σε συγκεντρώσεις 0,5, 1,5 και 4,5% κ.β. του ελαίου. Ως πρώτη ύλη για τις αντιδράσεις μετεστεροποίησης χρησιμοποιήθηκε το βαμβακέλαιο και τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια. Επίσης ελέγχθησαν η επιρροή της αναλογίας μεθανόλης ελαίου στην μετατροπή των πρώτων υλών σε μεθυλεστέρες, καθώς και η επιρροή του χρόνου αντίδρασης στην παραγωγή μεθυλεστέρων. Οι αναλογίες ήταν 6/1, 8/1 έως 20/1 και ο χρόνος αντίδρασης από 30 λεπτά έως τις 5 ώρες.

#### 3.11.1 Παρασκευή καταλύτη

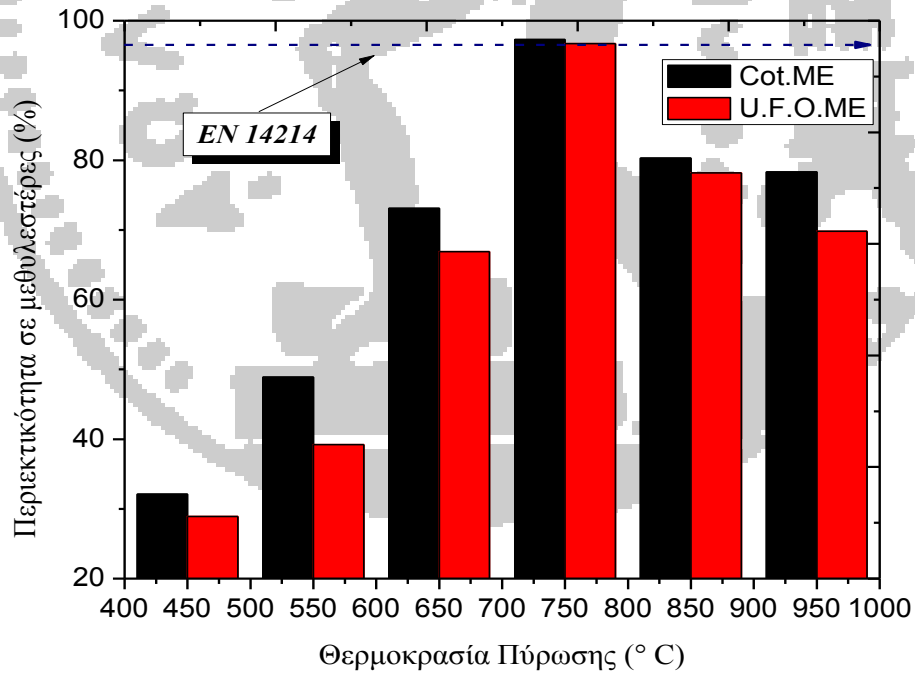
Το CaO ξηράνθηκε για 2 ώρες προς απομάκρυνση υγρασίας που απορροφάται στην επιφάνεια. Το αφυδατωμένο CaO φυλάχθηκε σε ξηραντήρες πριν από τη χρήση του. Δείγματα με διαφορετικά ποσοστά ενίσχυσης LiNO<sub>3</sub>, εμποτίστηκαν για 24 ώρες για να εξασφαλιστεί ότι η LiNO<sub>3</sub> διαχέεται και διασπείρεται επιμελώς επί της επιφανείας του CaO. Οι ποσότητες φορτώσεως LiNO<sub>3</sub> υπολογίστηκαν με βάση τις ποσότητες των αρχικών υλικών. Τα προκατεργασμένα δείγματα ξηράνθηκαν μέσω εξάτμισης και στη συνέχεια θερμαίνεται σε κλίβανο στους 120 ° C για 16 ώρες. Πριν από την κάθε αντίδραση, οι καταλύτες πυρώνονται σε επιθυμητές θερμοκρασίες (τυπικά στους 750 ° C) για 6 ώρες.

#### 3.11.2 Επίδραση των συνθηκών παρασκευής καταλύτη στην μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες

Ελέγχθηκε η καταλυτική δραστηριότητα των δειγμάτων LiNO<sub>3</sub>/CaO όπως παρασκευάστηκαν (χωρίς πύρωση) και στην συνέχεια τα πυρωμένα δείγματα. Στην περίπτωση απουσίας έψησης, τα δείγματα LiNO<sub>3</sub>/CaO δεν παρουσιάζουν καμία καταλυτική δραστηριότητα, όπως ήταν αναμενόμενο, εξαιτίας της έλλειψης ισχυρών βασικών θέσεων στις οποίες η αντίδραση της μεθανόλυσης θα μπορούσε να επιτευχθεί. Ωστόσο, μετά από πύρωση στους 750 ° C, αυτοί οι καταλύτες ήταν ενεργοί και επέδειξαν την υψηλότερη καταλυτική δράση. Για να βρούμε τον καταλύτη με την υψηλότερη δραστηριότητα κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων μετεστεροποίησης, όλοι οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν, διερευνήθηκαν ως προς τη μετατροπή του ελαίου σπόρου βαμβακιού και χρησιμοποιημένο λάδι τηγανίσματος



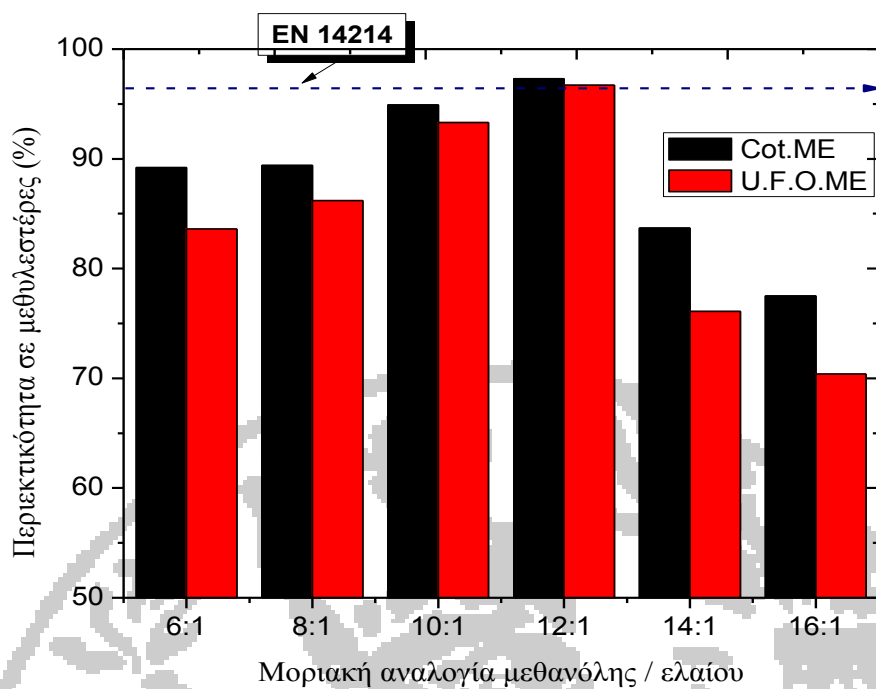
**Εικόνα 3.29** Επίδραση του ποσοστού ενίσχυσης LiNO<sub>3</sub> στην μετατροπή του βαμβακελαίου και των μαγειρικών ελαίων σε μεθυλεστέρες.



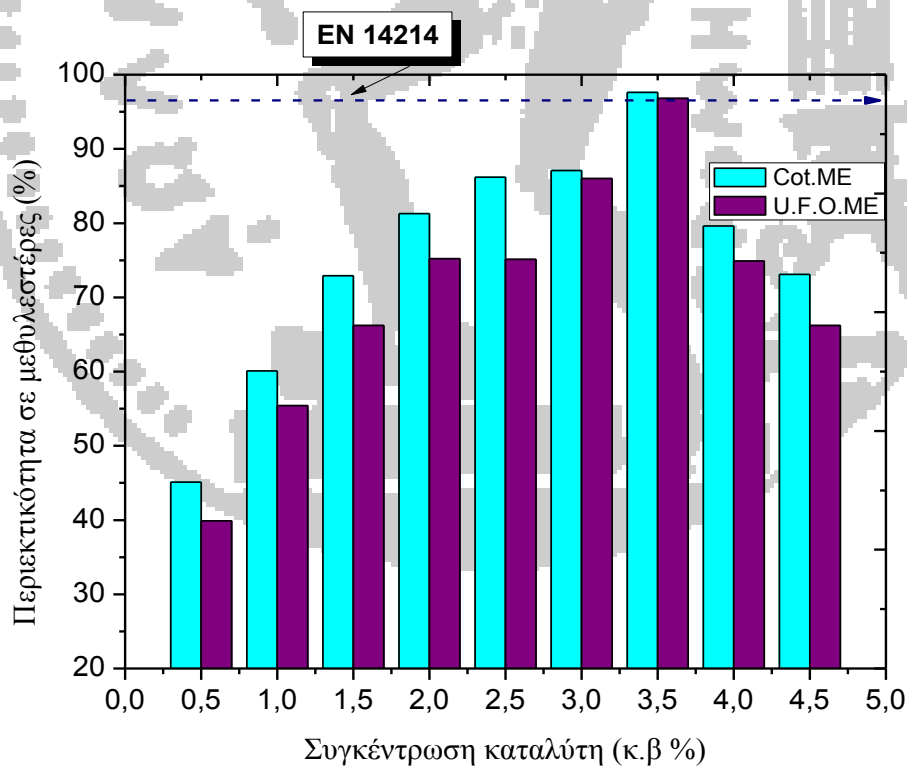
**Εικόνα 3.30** Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης στην μετατροπή του βαμβακελαίου και των μαγειρικών ελαίων σε μεθυλεστέρες

Στην Εικόνα 3-29 αποδίδονται τα αποτελέσματα, που είχε στην μετατροπή των παραπάνω ελαίων σε μεθυλεστέρες, η ενύσχιση του  $\text{LiNO}_3$  σε διαφορετικά ποσοστά 15-45 κ.β.%.

Οι συνθήκες της αντίδρασης για την  $\text{LiNO}_3/\text{CaO}$  ήταν οι ακόλουθες: 2 ώρες αντιδράσεως, 12/ 1 γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου, 3,5% ποσοστό του καταλύτη, και θερμοκρασία αντίδρασης  $60^\circ \text{C}$ . Όταν η ποσότητα φόρτωσης  $\text{LiNO}_3$  αυξήθηκε σε 35% m / m, η μετατροπή των δύο ελαίων αυξήθηκε και η υψηλότερη απόδοση του βιοντήζελ ελαίου σπόρων βαμβακιού ήταν 97,3%, ενώ η υψηλότερη απόδοση των μεθυλεστέρων ελαίου τηγανίσματος ήταν 96,7%. Ωστόσο, όταν το φορτωμένο νιτρικό λίθιο ήταν πάνω από 35% m / m, η απόδοση και των δύο τύπων βιοντήζελ μειώθηκε. Αυτά τα αποτελέσματα θα μπορούσαν να αποδοθούν στην επίδραση του ποσοστού ενύσχισης του  $\text{LiNO}_3$  και στην βασικότητα του καταλύτη. Είναι πολύ πιθανό ότι η διασπορά  $\text{LiNO}_3$  που ενίσχυσε το  $\text{CaO}$ , να αποδυναμώνει τον συνδυασμό των κατιόντων  $\text{Li}^+$  και ιόντων  $\text{NO}_3^-$  οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ του  $\text{LiNO}_3$  και της επιφάνειας στήριξης, το οποίο είναι ευεργετικό για την αποσύνθεση του νιτρικού λιθίου. Σε χαμηλή φόρτωση  $\text{LiNO}_3$ , οι δραστικές θέσεις βάσεως, έχουν μεγαλύτερη διασπορά στην επιφάνεια του  $\text{CaO}$  και έχουμε ισχυρότερη προσρόφηση του αντιδραστήριου που μπορεί να συμβεί σε μη δραστικές επιφανειακές θέσεις. Αλλά, εάν  $\text{CaO}$  είναι υπερφορτωμένο με  $\text{LiNO}_3$ , το  $\text{LiNO}_3$  δεν μπορεί να διασπαρεί καλά κατά συνέπεια, όχι όλοι, αλλά μόνο ένα μέρος του ενισχυτή  $\text{LiNO}_3$  θα μπορούσε να αποσυντεθεί. Η επίδραση της θερμοκρασίας πυρώσεως για την μετατροπή των ελαίων σε μεθυλεστέρες διερευνήθηκε σε θερμοκρασιακό εύρος 450 έως  $950^\circ \text{C}$ . Οι αντιδράσεις διεξήχθησαν με 35% m / m  $\text{LiNO}_3/\text{CaO}$ , γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 12/1 και θερμοκρασία αντίδρασης  $60^\circ \text{C}$ . Όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 3-30, οι κατανομές στην αλλαγή αποτελεσματικότητας, έδειξαν ότι η θερμοκρασία εψήσεως αποτελεί ζωτικής σημασίας για την σύνθεση του καταλύτη και την δραστηριότητα του. Η βέλτιστη θερμοκρασία πύρωσης παρατηρήθηκε ότι ήταν στους  $750^\circ \text{C}$ . Στη θερμοκρασία αυτή, η υψηλότερη απόδοση βιοντήζελ ελαίου σπόρων βαμβακιού ήταν 97,3%, ενώ η απόδοση του χρησιμοποιούμενου ελαίου τηγανίσματος σε μεθυλεστέρες έφθασε 96,7%. Ωστόσο, πύρωση στους 850 και  $950^\circ \text{C}$  οδήγησε σε απώλεια της καταλυτικής δραστηριότητας.



**Εικόνα 3.31 Επίδραση της γαρμμομοριακής αναλογίας στην μετατροπή του βαμβακελαίου και των μαγειρικών ελαίων σε μεθυλεστέρες**



**Εικόνα 3.32 Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην μετατροπή του βαμβακελαίου και των μαγειρικών ελαίων σε μεθυλεστέρες**

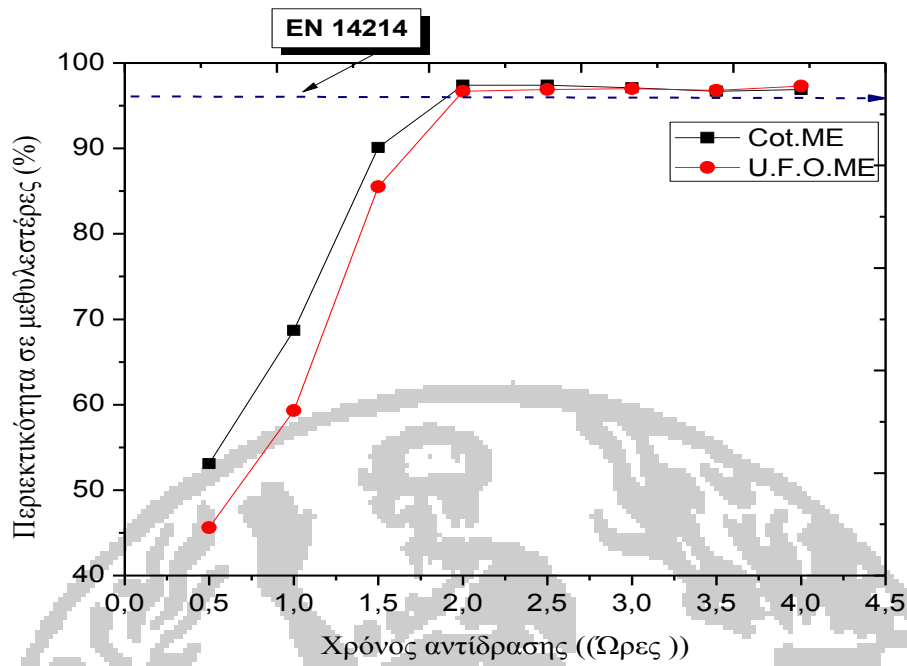


### 3.11.3 Επίδραση παραμέτρων αντίδρασης στην μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες

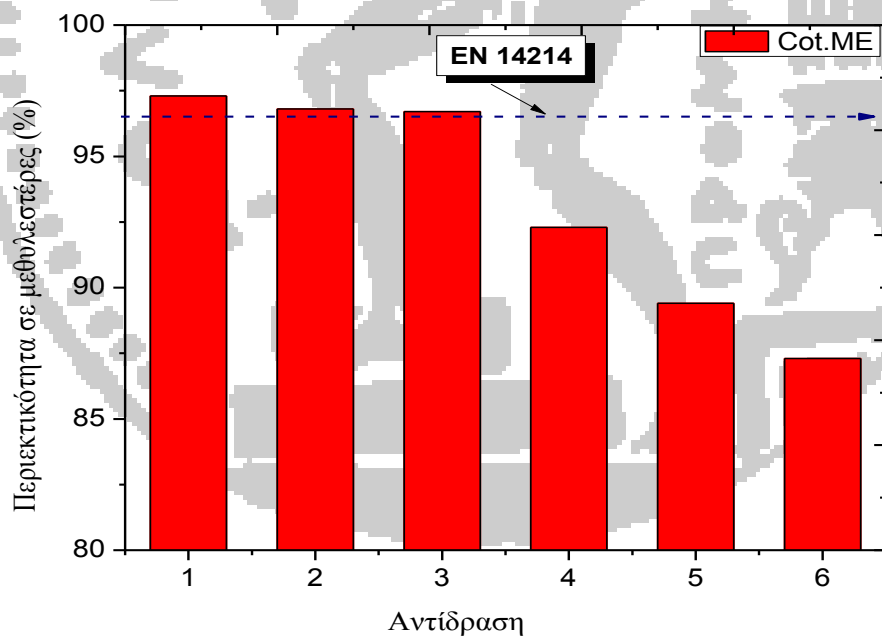
Στην συνέχεια εξετάστηκαν, η επίδραση των διαφόρων μεταβλητών αντίδρασης για την μετατροπή των δύο φυτικών ελαίων. Μεταξύ των μεταβλητών που καθιστούν τους σηματικότερους παράγοντες για την αντίδραση μετεστεροποίησης είναι: μεθανόλη / ελαίου γραμμομοριακή αναλογία, ποσότητα του καταλύτη, και ο χρόνος αντίδρασης.

Όπως είναι προφανές από την Εικόνα 3-31, όταν η ποσότητα μεθανόλης αυξήθηκε, η απόδοση των δύο τύπων μεθυλεστέρων που χρησιμοποιείται στα πειράματα, αυξήθηκε επίσης σημαντικά. Η μέγιστη απόδοση λήφθηκε όταν η γραμμομοριακή αναλογία ήταν πολύ κοντά στο 12:1. Ωστόσο, με την περαιτέρω αύξηση της γραμμομοριακή αναλογία υπήρχε μόνο μικρή βελτίωση στην απόδοση τόσο στους μεθυλεστέρες από σπόρου βαμβακιού όσο και από χρησιμοποιημένο λάδι τηγανίσματος. Επομένως, η βέλτιστη μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου για την παραγωγή μεθυλεστέρων ήταν περίπου 12:01. Παρόλα αυτά, έχει βρεθεί ότι η μεθανόλη / ελαίου γραμμομοριακή αναλογία 6:1 θα μπορούσε να δώσει επίσης την καλύτερη μετατροπή όταν η αντίδραση της μετεστεροποίησης διεξήχθη χρησιμοποιώντας συμβατικούς ομογενείς καταλύτες όπως NaOH και KOH.

Ερευνήθηκε το ποσοστό του καταλύτη που ήταν πιο αποτελεσματικό (35% m / m LiNO<sub>3</sub>/CaO) για την μετατροπή των ελαίων σε βιοντήζελ. Η ποσότητα καταλύτη κυμαίνεται στην περιοχή από 0,5-4,5%. Τα ποσοστά αυτά υπολογίσθηκαν βάση του βάρους του ελαίου που παρέχεται για τις αντιδράσεις μετεστεροποίησης. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των πειραμάτων (Εικόνα 3-32) η περιεκτικότητα σε εστέρα που επιτεύχθηκε στους δύο τύπους μεθυλεστέρων αυξήθηκε λόγω της αύξησης της ποσότητας καταλύτη από 0,5 έως 3,5%. Όμως, όταν ο καταλύτης είχε αυξηθεί περαιτέρω, υπήρξε μία μείωση στην περιεκτικότητα εστέρα. Αυτό το φαινόμενο θα μπορούσε ενδεχομένως να αποδοθεί στην αναμίξεως πρόβλημα που αφορά αντιδρώντων προϊόντων και στερεός καταλύτης. Ο βέλτιστος χρόνος αντίδρασης για την παραγωγή του βιοντήζελ προσδιορίστηκε με διεξαγωγή αντιδράσεων σε διάφορους χρόνους αντίδρασης. Η Εικόνα 3.33 απεικονίζει την μεταβολή του ελαίου σπόρου βαμβακιού και χρησιμοποιημένο λάδι τηγανίσματος σε βιοντήζελ ως μία συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης. Για τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης, η μετατροπή αυξάνεται στο εύρος χρόνου αντίδρασης μεταξύ 0,5 και 2 ώρες, και στη συνέχεια διατηρείται σχεδόν σταθερή. Επομένως, 2 ώρες αναρροή της μεθανόλης θεωρήθηκε ως βέλτιστος χρόνος αντιδράσεως.



Εικόνα 3.34 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην μετατροπή του βαμβακελαίου και των μαγειρικών ελαίων σε μεθυλεστέρες



Εικόνα 3.35 Μελέτη της επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη 35 % m/m  $\text{LiNO}_3/\text{CaO}$  στην μετατροπή του βαμβακελαίου.

Στην συνέχεια αξιολογήθηκαν οι ποιοτικοί παράμετροι των τελικών προϊόντων. Τα πειραματικά αποτελέσματα βρίσκονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ, Πίνακας ΙΙΙ-7

#### **3.11.4 Επαναχρησιμοποίηση καταλύτη**

Η δυνατότητα της ανακύκλωσης και της επαναχρησιμοποίησης ετερογενών καταλυτών είναι ένας από τους βασικούς παράγοντες για τους χρήση σε βιομηχανική κλίμακα. Για το λόγο αυτό, αξιολογήθηκε η επίδραση της επαναχρησιμοποίηση του 35% κ.β καταλύτη  $\text{LiNO}_3/\text{CaO}$  στη μετατροπή ενός φυτικού ελαίου σε μεθυλεστέρες. Τα πειραματικά αποτελέσματα απεικονίζονται στην Εικόνα 3.36. Μετά την πρώτη αντίδραση, ο καταλύτης εκπλένεται πολλές φορές με ισοπροπυλική αλκοόλη για να απομακρυνθούν υποπροϊόντα της μετεστεροποίησης. Ακολούθως, ο καταλύτης διηθήθηκε και ξηράνθηκε. Τότε υποβλήθηκε σε πύρωση για 6 ώρες στους  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Μετά την πύρωση, ο καταλύτης χρησιμοποιήθηκε σε ένα δεύτερο πείραμα, όπου στην περίπτωση του ελαίου βαμβακόσπορου, η περιεκτικότητα εστέρα μειώθηκε από 97,3% σε 96,8%. Στο τρίτο πείραμα η μετατροπή ήταν 96,7%, ενώ στην έκτη 87,3%. Έτσι, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τον ίδιο καταλύτη για τουλάχιστον έξι φορές

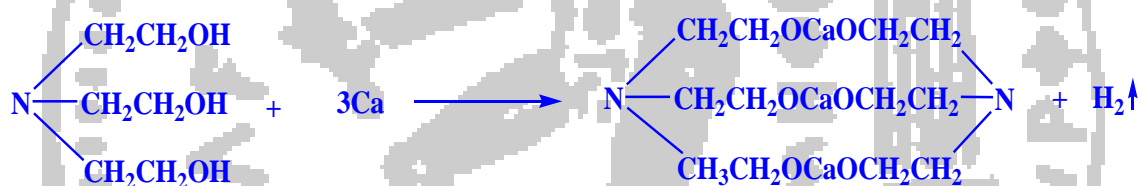
## 3.12 Τριαιθανολαμίνη (TEA)/CaO

### 3.12.1 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του καταλύτη είναι η τριαιθανολαμίνη TEA και το οξείδιο του ασβεστίου CaO. Για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων, τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η μεθανόλη και ο παραχθέν καταλύτης. Το έλαιο που επιλέχθηκε για πρώτη ύλη ήταν το ηλιέλαιο (SUN).

### 3.12.2 Παρασκευή Καταλύτη

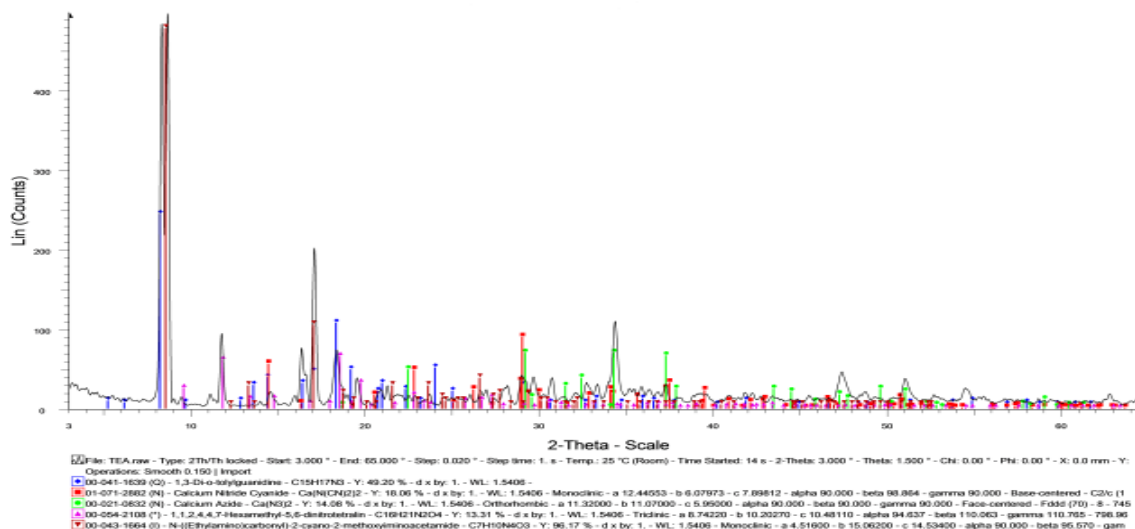
Η παρασκευή του καταλύτη πραγματοποιείται με την παρακάτω αντίδραση, της οποίας τα αντιδρώντα είναι η τριαιθανολαμίνη και το ασβέστιο. Πρόκειται για αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης όπου τα τρία άτομα ασβεστίου προσβάλλουν το οξυγόνο του υδροξυλίου, γίνεται απελευθέρωση του υδρογόνου και αντικατάσταση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

### 3.12.3 Χαρακτηρισμός καταλύτη

Αναλύθηκε ο καταλύτης, τριαιθανολαμίνη που έχει αντιδράσει με CaO, με περίθλαση ακτινών X και συγκρίθηκε με μορφές της βάσης δεδομένων του XRD για να ταυτοποιηθεί (Εικόνα 3.37). 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 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4$ ). 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 3.38 Φάσμα XRD του Καταλύτη TEA/ CaO**

Στην εικόνα 3.38 φαίνονται οι μπλε κορυφές που 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-δινιτροτετραλινική ( $C_{16}H_{21}N_2O_4$ ) (Y: 13.31%, τρικλινές a 8.74220-b 10.20270- c 10.48110-alpha 94.637-beta 110.063-gamma 110.765)

### 3.12.4 Επίδραση παραμέτρων αντίδρασης στην μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες

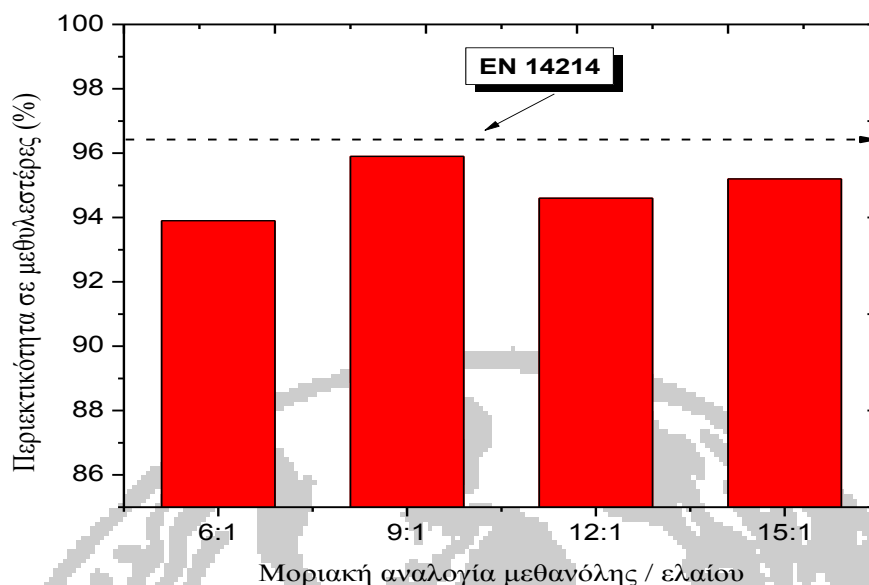
Ανάμεσα στους διάφορους παράγοντες που επηρεάζουν περισσότερο τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του βιοντήζελ είναι η ποσότητα της μεθανόλης ως προς το έλαιο, το ποσοστό καταλύτη και τέλος η διάρκεια αντίδρασης.

Για να καθοριστεί η επιρροή της αναλογίας μεθανόλης/ελαίου στο ηλιέλαιο δοκιμάστηκαν διάφορες γραμμομοριακές αναλογίες και συγκεκριμένα: 6:1, 9:1, 12:1, 15:1 και 18:1. Οι υπόλοιπες παράμετροι διατηρούνται σταθεροί: συγκέντρωση καταλύτη 1,5% TEA/CaO, δύο ώρες χρόνος αντίδρασης και θερμοκρασία αντίδρασης 60 °C.

Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας παρουσιάζονται στους παρακάτω Πίνακες και Εικόνες. Συγκεντρωτικά το πώς επηρεάζονται οι τιμές του ιξώδους από την αναλογία μεθανόλης/ελαίου παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Εικόνα 3.39 Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος σε διαφορετικές αναλογίες μεθανόλης / ελαίου**

| <i>Κωδικός<br/>ελαίου</i> | <i>Αναλογία<br/>μεθανόλης/ελαίου</i> | <i>Χαρακτηριστικά<br/>τελικού<br/>προϊόντος</i>                  |  |  |
|---------------------------|--------------------------------------|--|--|--|
|                           |                                      | <i>Περιεκτι<br/>κότητα<br/>σε<br/>Μεθυλεσ<br/>τέτρες<br/>(%)</i> | <i>Πυκνότη<br/>τα στους<br/>15°C<br/>(gr/cm<sup>3</sup>)</i> | <i>Ιξώδες<br/>στους<br/>40°C<br/>(cSt)</i> |
| Sun.ME                    | 6:1                                  | 93,9   | 888,1  | 4,691                                      |
|                           | 9:1                                  | 95,9   | 885,4  | 4,353                                      |
|                           | 12:1                                 | 94,6   | 887,7  | 4,572                                      |
|                           | 15:1                                 | 95,2   | 886,9  | 4,502                                      |



**Εικόνα 3.40 Επίδραση της γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης / ελαίου στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση καταλύτη 1,5%, χρόνος αντίδρασης 2 ώρες, θερμοκρασία αντίδρασης 60°C.**

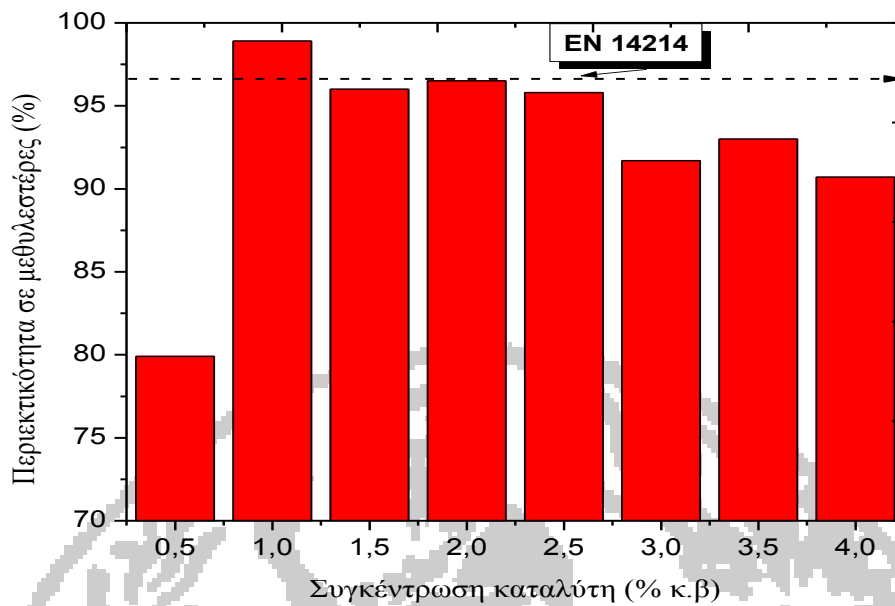
Από την Εικόνα 3.40 η βέλτιστη γραμμομοριακή αναλογία είναι 9:1. Το ποσοστό των μεθυλεστέρων του ηλιέλαιου ανέρχεται στο 95.8%. Βρίσκεται πλησίον του ορίου. Επίσης από τον Πίνακα 3.41 ότι σ' όλες τις περιπτώσεις το ιξώδες είναι εντός των προδιαγραφών.

Στην συνέχεια ερευνήθηκε η επίδραση του ποσοστού περιεκτικότητας του καταλύτη στην μετατροπή του ελαίου σε βιοντίζελ. Τα ποσοστά που ελέχθησαν ήταν σε μία κλίμακα από 0,5 – 4 %. Τα ποσοστά αναφέρονται στην επί της εκατό ποσότητα του λαδιού που χρησιμοποιήθηκε για τη μετεστεροποίηση. Οι υπόλοιποι παράμετροι διατηρούνται σταθεροί. Αναλογία μεθανόλης/ ελαίου 9:1, δύο ώρες χρόνος αντίδρασης και 60 °C θερμοκρασία αντίδρασης.

Πίνακας 3-9 Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος σε διαφορετικές συγκεντρώσεις

| Κωδικός<br>ελαίου | Συγκέντρωση<br>(% κ.β.) | Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος               |  |                               |
|-------------------|-------------------------|--|--|-------------------------------|
|                   |                         | Περιεκτικ<br>ότητα σε<br>Μεθυλεστ<br>έτρες (%) | Πυκνότητα<br>στους 15°C<br>(gr/cm <sup>3</sup> ) | Ιξώδες<br>στους 40°C<br>(cSt) |
| Sun.ME            | 0,5                     | 79,9   | 895,5  | 5,394                         |
|                   | 1                       | 98,9   | 884,4  | 4,327                         |
|                   | 1,5                     | 96   | 885,4  | 4,353                         |
|                   | 2                       | 96,5   | 884,7  | 4,294                         |
|                   | 2,5                     | 95,8   | 887,1  | 4,488                         |
|                   | 3                       | 91,7   | 887,9  | 4,537                         |
|                   | 3,5                     | 93   | 888,5  | 4,593                         |
|                   | 4                       | 90,7   | 889,5  | 4,726                         |





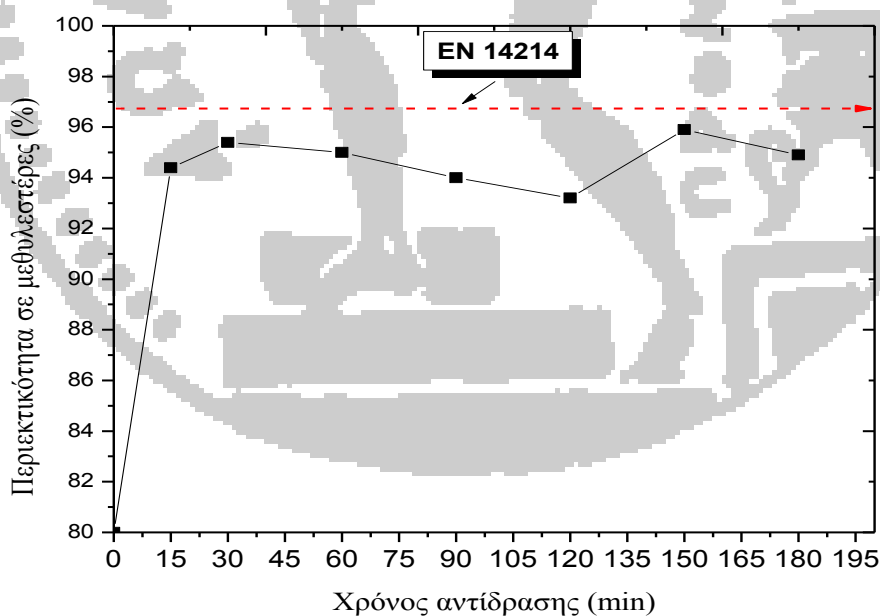
**Εικόνα 3.42 Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην μετατροπή του ηλιελαίου σε μεθυλεστέρες. Συνθήκες αντίδρασης: γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 9:1, χρόνος αντίδρασης 2 ώρες, θερμοκρασία αντίδρασης 65°C**

Στον Πίνακα 3-9 και στην Εικόνα 3.43 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της επιρροής της συγκέντρωσης του καταλύτη. Από την πυκνότητα και το ιξώδες, στην συγκέντρωση 0,5% φαίνεται ότι δεν έχει ολοκληρωθεί η αντίδραση. Στο 1% 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. Τέλος στο Σχήμα 2 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 βέλτιστη συγκέντρωση είναι το 1% όπου των ποσοστό των μεθυλεστέρων ανέρχεται στο 98,9%. Η συμπεριφορά του καταλύτη 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. Στην συνέχεια μελετήθηκε η βέλτιστη χρονική διάρκεια αντίδρασης για την παραγωγή βιοντήζελ. Από τα επτά στιγμιότυπα τα οποία φαίνονται παρακάτω στο Σχήμα 3 γίνεται αντιληπτή η αλλαγή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του βιοντήζελ λόγω του χρόνου αντίδρασης. Συνθήκες αντίδρασης: συγκέντρωση καταλύτη 1 % TEA/CaO, αναλογία μεθανόλης 9:1 και 60 °C θερμοκρασία αντίδρασης. Συγκεντρωτικά, το πώς επηρεάζονται οι τιμές του

ιξώδους και της περιεκτικότητας των μεθυλεστέρων με τη χρονική διάρκεια της αντίδρασης παρουσιάζονται στον πίνακα 3-10 που ακολουθεί.

**Πίνακας 3-10 Τιμές ιξώδους και περιεκτικότητας μεθυλεστέρων σε διαφορετικές χρονικές στιγμές αντίδρασης**

| Κωδικός ελαίου | Χρόνος αντίδρασης (min) | Χαρακτηριστικά τελικού προϊόντος   |                         |
|----------------|-------------------------|------------------------------------|-------------------------|
|                |                         | Περιεκτικότητα σε Μεθυλεστέρες (%) | Ιξώδες στους 40°C (cSt) |
| Sun.ME         | 15                      | 94,4                               | 4,49                    |
|                | 30                      | 95,4                               | 4,48                    |
|                | 60                      | 95                                 | 4,496                   |
|                | 90                      | 94                                 | 4,521                   |
|                | 120                     | 93,2                               | 4,545                   |
|                | 150                     | 95,9                               | 4,554                   |
|                | 180                     | 94,9                               | 4,647                   |



**Εικόνα 3.43 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην μετατροπή του ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες**

Στην Εικόνα 3.44 αποτυπώνεται η περιεκτικότητα των μεθυλεστέρων συναρτήσει με τον χρόνο αντίδρασης. Από τα 15 πρώτα λεπτά εμφανίζεται υψηλό ποσοστό

μετατροπής του ελαίου. Το ποσοστό ανέρχεται στο 95,9%. Έπειτα υπάρχει μια σταθερότητα. Το υψηλότερο ποσοστό μετατροπής παρουσιάζεται στα 150 λεπτά και στην συνέχεια εμφανίζεται μείωση στην περιεκτικότητα των μεθυλεστέρων. Ως βέλτιστος χρόνος αντίδρασης κρίνονται τα 30 λεπτά διότι το ποσοστό των μεθυλεστέρων ανέρχεται στο 95,4 %, δηλαδή στο όριο της επαναληψιμότητας της μεθόδου EN 14103

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος που μελετήθηκαν στις βέλτιστες συνθήκες παρατίθενται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ, Πίνακας ΙΙΙ-8

### 3.13 Συμπεράσματα

- Το οξείδιο του ασβεστίου φορτισμένο με νιτρικό λίθιο αποδείχθηκε να είναι ένας ισχυρός βασικός στερεός καταλύτης για την μετεστεροποίηση φυτικών ελαίων με μεθανόλη. Ο καταλύτης με 35% κ.β  $\text{LiNO}_3$  εμπότιζεται σε  $\text{CaO}$  και μετά ασβεστοποιήθηκε στους  $750^\circ\text{C}$  για 6 ώρες όπου και βρέθηκε να είναι ο βέλτιστος καταλύτης, ο οποίος μπορεί να δώσει την καλύτερη καταλυτική δραστηριότητα. Ο καταλύτης (35% m / m  $\text{LiNO}_3/\text{CaO}$ ) ανακυκλώθηκε για τη μελέτη της επαναχρησιμοποίησης. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι ο καταλύτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί τουλάχιστον για 6 φορές.
- Η αλουμίνα φορτίστηκε με διττανθρακικό κάλιο και αποδείχθηκε ότι να είναι ένας ισχυρός στερεός βασικός καταλύτης για την μετεστεροποίηση φυτικών ελαίων με μεθανόλη. Ο καταλύτης με φόρτηση 30 wt.%  $\text{KHCO}_3$  σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και εμπίθησε στους  $700^\circ\text{C}$  για 6 ώρες βρέθηκε να είναι ο βέλτιστος καταλύτης, ο οποίος μπορεί να δώσει την καλύτερη καταλυτική δραστηριότητα. Όλες οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης των τεσσάρων φυτικών ελαίων διεξήχθησαν με μεθανόλη σε μοριακή αναλογία ως προς το έλαιο 8:1, χρόνος αντίδρασης 2,5 h και ποσότητα καταλύτη 3%. Η μετατροπή βαμβακελαίου ήταν 97,1%, η μετατροπή του χρησιμοποιημένου λαδιού τηγανίσματος έφθασε 96,6%, του καπνελαίου ήταν 97,2% και του ηλιέλαιου ήταν 97,6%. Ο καταλύτης (30 wt.%  $\text{KHCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ανακυκλώθηκε για τη μελέτη της επαναχρησιμοποίησης. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι ο καταλύτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί τουλάχιστον για 4 φορές.
- 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 παραχθέν βιοντήζελ να πληροί όλες τις προδιαγραφές.

- Ο καταλύτης  $C_8H_5KO_4/CaO$ , προσέδωσε στο βιοντήζελ τις καλύτερες τιμές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων, όταν το ποσοστό καταλύτη ήταν 4%, η αναλογία μεθανόλης/ελαίου ήταν 12:1 και η διάρκεια αντίδρασης ήταν δύο ώρες. Πρέπει να αναφερθεί όμως ότι, η αντίδραση ολοκληρώνεται και από τη μία ώρα αντίδρασης όπως φαίνεται από το πείραμα της χρονικής διάρκειας.
- Ο ενισχυμένος με 30%  $Ba(OH)_2/CaO$  που διερευνήθηκε, απέδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα σε συγκέντρωση 3% της ποσότητας του ελαίου, με γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 12:1 και χρόνο αντίδρασης 2 ώρες.
- Ο τελευταίος ενισχυμένος ετερογενής καταλύτης ήταν ο  $Ba(OH)_2/Al_2O_3$ . Η αλουμίνα φορτίστηκε με οξείδιο του βαρίου και αποδείχθηκε ότι να είναι ένας ισχυρός στερεός βασικός καταλύτης για την μετεστεροποίηση φυτικών ελαίων με μεθανόλη. Ο καταλύτης με φόρτηση 30 wt.%  $Ba(OH)_2$  σε  $Al_2O_3$  και εψήθη στους 700 ° C βρέθηκε να είναι ο βέλτιστος καταλύτης, ο οποίος μπορεί να δώσει την καλύτερη καταλυτική δραστικότητα. Η μοριακή αναλογία ως προς το έλαιο ήταν 12:1, χρόνος αντίδρασης 2 h και ποσότητα καταλύτη 3%. Η μετατροπή ηλιέλαιου ήταν 97,1%.
- Ο ετερογενής καταλύτης TEA/CaO που παρασκευάστηκε, είχε εντελώς διαφορετική συμπεριφορά από τους προηγούμενους. Θα πρέπει να αναφερθεί πως η διαδικασία παρασκευής ήταν διαφορετική. Άλλωστε αποτελεί έναν απλό ετερογενή καταλύτη και όχι ενισχυμένο. Τα ποσοστά των συγκεντρώσεων του καταλύτη που μελετήθηκαν ήταν από το 0,5% της ποσότητας του ελαίου έως 4 %. Το υψηλότερο ποσοστό μεθυλεστέρων το απέδωσε σε συγκέντρωση 1%. 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. Το ποσοστό μεθυλεστέρων σε σχέση με το χρόνο δείχνει ότι, από τα 15 λεπτά πλησιάζει το όριο της προδιαγραφής. Επιπλέον η χρήση αυτού του καταλύτη, προσδίδει πολύ καλή οξειδωτική σταθερότητα. Το όριο οξειδωτικής σταθερότητας είναι στις έξι ώρες και το παραχθέν βιοντήζελ έχει χρόνο οξείδωσης 26,3 ώρες. Τέλος θα πρέπει να αναφερθεί η αυξημένη τιμή της περιεκτικότητας του ασβεστίου. Συγκεκριμένα βρέθηκε ότι είναι 20mg/kg ενώ η προδιαγραφή ορίζει ως μέγιστη τιμή τα 5mg/kg.

## Βιβλιογραφία

---

1. 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.
2. A.P. Singh Chouhan, A.K. Sarma, Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review, 2011 Elsevier Ltd., 4378-4399.
3. McCormick, R. L. Graboski, M. S. Alleman, T. L.; Herring, A. M., Tyson, K. S., ‘**Impact of Biodiesel Source Material and Chemical Structure on Emissions of Criteria Pollutants from a Heavy-Duty Engine**’, *Environ. Sci. Technol.*; (Article); 2001; 35(9); 1742-1747. DOI.
4. Dubé, M. A., Tremblay, A. Y., and Liu, J., “Biodiesel Production Using a Membrane Reactor,” *Bioresour. Technol.*, Vol. 98, 2007, pp. 639–647.
5. Demirbaş, A. ‘Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey’, *Energy Convers Manag* 44 (2003) (13), pp. 2093–2109.
6. A.V. Tomasevic and S.S. Siler-Marinkovic, Methanolysis of used frying oil, *Fuel Process Technol* 81 (2003) (1), pp. 1–6.
7. Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J.; Esteban, A.; ‘Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis’ *Ind. Eng. Chem. Res.*; (Article); 2005; ASAP Article
8. Dorado, M.P., Ballesteros, E., Lopez, F.J., Mittelbach, M., ‘Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Brassica Carinata Oil for Biodiesel Production’, *Energy & Fuels*; (Article); 2004; 18(1); 77-83.
9. Yusuf Ali and M. A. Hanna, ‘Alternative diesel fuels from vegetable oils’ *Bioresource Technology*, Volume 50, Issue 2, 1994, Pages 153-163
10. Zhu, H., Wu, Z., Chen, Y., Zhang, P., Duan, S., Liu, X., and Mao, Z., “Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process,” *Chin. J. Catal.*, Vol. 27, 2006, pp. 391–396.
11. EN 14214, 2008, “Automotive Fuels—Fatty Acid Methyl Esters \_FAME\_ for Diesel Engines—Requirements and Test Methods,” *European Committee for Standardization*, Avenue Marnix 17, B-1000, Brussels.
12. EN ISO 12185, 1996, “Crude Petroleum and Petroleum Products—Determination of Density—Oscillating U-tube Method \_ISO 12185:1996\_,” *European Committee for Standardization*, Avenue Marnix 17, B-1000, Brussels, Belgium.
13. EN ISO 3104, 1996, “Petroleum Products—Transparent and Opaque Liquids—Determination of Kinematic Viscosity and Calculation of Dynamic Viscosity \_ISO 3104:1994\_,” *European Committee for Standardization*, Avenue Marnix 17, B-1000, Brussels, Belgium.

14. EN 2719, 2002, "Determination of Flash Point—Pensky-Martens Closed Cup Method \_ISO2719:2002\_," *European Committee for Standardization*, Avenue Marnix 17, B-1000, Brussels, Belgium.
15. EN 23015, 1994, "Petroleum Products—Determination of Cloud Point \_ISO 3015:1992\_," *European Committee for Standardization*, Avenue Marnix 17, B-1000, Brussels, Belgium.
16. ISO 3016, 1994, "Petroleum Products—Determination of Pour Point," *International Organization for Standardization (ISO)*, 1 ch. de la Voie-Creuse, Geneva, Switzerland.
17. EN 116, 1997, "Diesel and Domestic Heating Fuels—Determination of Cold Filter Plugging Point," *European Committee for Standardization*, Avenue Marnix 17, B-1000, Brussels, Belgium.
18. EN ISO 12937, 2000, "Petroleum Products—Determination of Water—Coulometric Karl Fischer Titration Method \_ISO 12937:2000\_," *European Committee for Standardization*, Avenue Marnix 17, B-1000, Brussels, Belgium.
19. EN ISO 20846, 2004, "Petroleum Products—Determination of Sulfur Content of Automotive Fuels— Ultraviolet Fluorescence Method \_ISO 20846:2004\_," *European Committee for Standardization*, Avenue Marnix 17, B-1000, Brussels, Belgium.
20. EN ISO 6245, 2002, "Petroleum Products—Determination of Ash \_ISO 6245:2001\_," *European Committee for Standardization*, Avenue Marnix 17, B-1000, Brussels, Belgium.
21. EN ISO 10370, 1995, "Petroleum Products—Determination of Carbon Residue—Micro Method ISO 10370:1993\_," *European Committee for Standardization*, Avenue Marnix 17, B-1000, Brussels, Belgium.
22. EN 14112, 2003, "Fat and Oil Derivatives—Fatty Acid Methyl Esters \_FAME\_—Determination of Oxidation Stability \_Accelerated Oxidation Test\_," *European Committee for Standardization*, Avenue Marnix 17, B-1000, Brussels, Belgium.
23. EN 14103, 2003, "Fat and Oil Derivatives—Fatty Acid Methyl Esters \_FAME\_—Determination of Ester and Linolenic Acid Methyl Ester Contents," *European Committee for Standardization*, Avenue Marnix 17, B-1000, Brussels, Belgium.
24. EN 14105, 2003, "Fat and Oil Derivatives—Fatty Acid Methyl Esters FAME\_Determination of Free and Total Glycerol and Mono-, Di-, Triglyceride Contents \_Reference Method\_," *European Committee for Standardization*, Avenue Marnix 17, B-1000, Brussels, Belgium.

25. EN 14106, 2003, “Fat and Oil Derivatives—Fatty Acid Methyl Esters \_FAME\_—Determination of Free Glycerol Content,” *European Committee for Standardization*, Avenue Marnix 17, B-1000, Brussels, Belgium.
26. ISO 7537, 1997, “Petroleum Products—Determination of Acid Number—Semi-Micro Colour- Indicator Titration Method,” *International Organization for Standardization (ISO)*, 1 ch. de la Voie-Creuse, Geneva, Switzerland.
27. ISO 1928, 1995, “Solid Mineral Fuels—Determination of Gross Calorific Value by the Bomb Calorimetric Method and Calculation of Net Calorific Value,” *International Organization for Standardization (ISO)*, 1 ch. de la Voie-Creuse, Geneva, Switzerland.



## 4 ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ

#### 4.1 Εισαγωγή

«Σταθερότητα καυσίμου», είναι η αντίσταση του καυσίμου σε διεργασίες υποβάθμισης που μπορεί να αλλάξουν τις ιδιότητες του καυσίμου με το σχηματισμό ανεπιθύμητων προϊόντων. Ένα καύσιμο θεωρείται ασταθές όταν υφίσταται άμεσα τις αλλαγές αυτές. Οι ιδιότητες του βιοντήζελ μπορεί να υποβαθμιστούν από έναν ή περισσότερους από τους ακόλουθους μηχανισμούς: (i) οξείδωση ή αυτοοξείδωση από την επαφή με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα (ii) θερμική ή θερμική-οξειδωτική αποσύνθεση λόγω υψηλής θερμοκρασίας (iii) υδρόλυση από την επαφή με το νερό ή την υγρασία στις δεξαμενές αποθήκευσης του καυσίμου ή (iv) μικροβιακή μόλυνση από μετανάστευση σωματιδίων σκόνης ή σταγονιδίων νερού που περιέχουν βακτήρια ή μύκητες μέσα στο καύσιμο[1].

«Οξειδωτική σταθερότητα», είναι η τάση των καυσίμων να αντιδρούν με το οξυγόνο σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος-μηχανισμός (i) και περιγράφει την σχετική ευπάθεια του καυσίμου στην αποικοδόμηση με οξείδωση. Οι αντιδράσεις αυτές είναι βραδύτερες από εκείνες που θα συμβούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ο βαθμός της οξειδωτικής υποβάθμισης που υπέστη το βιοντήζελ πριν από την καύση, σε μία μηχανή ντήζελ, θα επηρεαστεί από ένα πλήθος παραγόντων, συμπεριλαμβανομένης της φύσης της αρχικής πρώτης ύλης, τη μέθοδο παραγωγής βιοντήζελ, τα πρόσθετα στα καύσιμα και τις ακαθαρσίες, τις συνθήκες αποθήκευσης και διαχείρισης, καθώς και τις συνθήκες στο εσωτερικό της δεξαμενής καυσίμου και το σύστημα παράδοσης. «Θερμική σταθερότητα», εξετάζει την ευαισθησία στην αποσύνθεση, λόγω της έντονα υψηλής θερμοκρασίας, πολύ υψηλότερης από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος-μηχανισμός (ii). Σχετίζεται με τη χρήση του βιοντήζελ, δεδομένου ότι οι υψηλές θερμοκρασίες καυσίμου ενδέχεται να παρουσιαστούν σε συστήματα εγχύσεως καυσίμου.

«Η σταθερότητα αποθήκευσης» είναι ένας συχνά χρησιμοποιούμενος όρος και αναφέρεται στην γενική σταθερότητα του καυσίμου ενώ βρίσκεται αποθηκευμένο για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η υποβάθμιση λόγω οξείδωσης είναι ίσως μια από τις κύριες ανησυχίες της σταθερότητας κατά την αποθήκευση, αλλά η σταθερότητα αποθήκευσης μπορεί επίσης να περιλαμβάνει θέματα όπως μόλυνσης του νερού και ανάπτυξης μικροβίων. Το νερό μπορεί να προωθήσει την ανάπτυξη μικροβίων και να οδηγήσει στη διάβρωση της δεξαμενής, συμμετέχοντας στο σχηματισμό γαλακτωμάτων, καθώς και να προκαλέσει υδρόλυση ή οξειδωτική υδρόλυση. Ο όρος «οξειδωτική σταθερότητα» είναι πιο γενικός και διαφέρει από τον όρο «σταθερότητα αποθήκευσης», δεδομένου ότι η οξείδωση μπορεί να συμβεί όχι μόνο κατά την



διάρκεια αποθήκευσης, αλλά και κατά τη διάρκεια της παραγωγής και τελικής χρήσης [1,2].

Οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων χαρακτηρίζονται από μια σημαντική ποιοτική παράμετρο, την οξειδωτική σταθερότητα. Το βιοντήζελ λόγω της χημικής δομής του, έχει χαμηλότερη οξειδωτική σταθερότητα σε σύγκριση με τα μεσαία κλάσματα πετρελαίου κατά τη μακροχρόνια αποθήκευση του. Η ευαισθησία στην οξείδωση του βιοντήζελ εξαρτάται από τον τύπο της πρώτης ύλης και από την παρουσία φυσικών αντιοξειδωτικών στο αρχικό έλαιο (όπως τοκοφερόλες, κα). Επομένως, οι μεθυλεστέρες με πλούσια περιεκτικότητα σε ακόρεστα και πολυακόρεστα οξέα παρουσιάζουν ως βασικό μειονέκτημα την υψηλή ευπάθεια στην οξείδωση. Παράγοντες που είναι γνωστό ότι επηρεάζουν την οξείδωση ή αυτοοξείδωση περιλαμβάνουν την παρουσία αέρα, τη θερμοκρασία, το φως και την παρουσία μεταλλικών στοιχείων [2-4].

#### 4.2 Μηχανισμός οξείδωσης

Η οξειδωτική και η θερμική αστάθεια οδηγούν στην υποβάθμιση των ιδιοτήτων των καυσίμων βιοντήζελ και βλάπτουν την απόδοση του κινητήρα. Η αστάθεια είναι μια συνέπεια της αλυσίδας ακόρεστου λιπαρού οξέος (διπλός δεσμός άνθρακα  $C = C$ ). Και οι δύο τύποι αστάθειας καθορίζονται από την ποσότητα και τη διάταξη της αλυσίδας ακόρεστου λιπαρού οξέος. Σε μεγάλο βαθμό, η αστάθεια επιδεινώνεται εάν υπάρχουν δύο ή περισσότεροι διπλοί δεσμοί άνθρακα στην αλυσίδα του λιπαρού οξέος, έτσι ώστε όσο περισσότερες αλυσίδες ακόρεστων λιπαρών οξέων εμφανίζονται, η σταθερότητα να μειώνεται. Κατά τη διαδικασία της οξείδωσης, οι ακόρεστες θέσεις στην αλυσίδα του λιπαρού οξέος προσβάλλονται από ελεύθερες ρίζες: ένα άτομο υδρογόνου αφαιρείται από την αλυσίδα του λιπαρού οξέος.

Ενέργεια

Έναρξη  $\longrightarrow$  Ελεύθερη ρίζα ( $R'$ ,  $ROO'$ )

Η σχηματισθείσα αλκυλική ρίζα, αντιδρά με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο παράγοντας υπεροξειδικές ρίζες  $ROO'$ . Οι τελευταίες σταθεροποιούνται αποσπώντας ένα μεθυλενικό H από κάποιο άλλο λιπαρό οξύ, ουσιαστικά οξειδώνοντας το και παράγοντας υδροϋπεροξειδία  $ROOH$ . Αυτή η διαδικασία οξείδωσης είναι μια αυτοσυντηρούμενη αλυσιδωτή αντίδραση που στην αρχή προχωρά αργά και στη συνέχεια, πολύ πιο γρήγορα. Ο χρόνος από την αρχική περίοδο μέχρι αυτό το στάδιο έχει οριστεί ως «περίοδο επαγωγής» (IP). Στη συνέχεια τα υδροϋπεροξειδία συσσωρεύονται και διασπώνται. Αντιδρούν μεταξύ τους για να σχηματίσουν ανεπιθύμητα προϊόντα που υποβαθμίζουν την ποιότητα του βιοντήζελ όπως αλδεΐδες, αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα μικρής αλυσίδας, και ολιγομερή υψηλού μοριακού βάρους [5-6].

Μετά την περίοδο επαγωγής, η αύξηση της οξύτητας και υπεροξειδίων από τις αντιδράσεις οξείδωσης μπορεί επίσης να προκαλέσει διάβρωση των εξαρτημάτων του συστήματος εκχύσεως καυσίμου, σκλήρυνση των ελαστομερών και τάση για σχηματισμό επικαθίσεων σε μέρη του κινητήρα, όπως στους εγχυτήρες και σε κρίσιμα εξαρτήματα στην αντλία του καυσίμου [7]. Επιπροσθέτως, μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα λειτουργίας του κινητήρα. Επιπλέον Το νερό που υπάρχει στο καύσιμο μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό σκουριάς και η παρουσία οξέων και υδροϋπεροξειδίων, που σχηματίζονται με την οξείδωση, επιδεινώνουν τη διάβρωση [8].

Ως εκ τούτου, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης στο πρότυπο (EN 14214) συμπεριέλαβε την μέθοδο EN 14112 για το βιοντήζελ, το 2008, το οποίο ορίζει ότι το βιοντήζελ πρέπει να πληρεί μια ελάχιστη περίοδο 6 ωρών όπως δοκιμάστηκε με τη μέθοδο Rancimat στους 110 ° C [9] ενώ ήδη συζητείται η αναθεώρηση της προδιαγραφής στις 8 ώρες ως τον ελάχιστο αποδεκτό χρόνο. Επίσης το ASTM D6751-07, συμπεριλαμβάνει την οξειδωτική σταθερότητα, όπου το ελάχιστο όριο είναι οι 3 ώρες.

Για να βελτιωθεί η σταθερότητα οξείδωσης του βιοντήζελ, η προσθήκη των αντιοξειδωτικών είναι μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την καταστολή αυτοοξειδώσεως.

### **4.3 Αντιοξειδωτικά**

Για να βελτιωθεί η οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ, η προσθήκη αντιοξειδωτικών είναι μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την καταστολή αυτοοξειδώσεως. Οι δύο πιο κοινοί τύποι των συνθετικών αντιοξειδωτικών είναι οι φαινολικοί και οι αμινικοί. Τα αντιοξειδωτικά περιέχουν εξαιρετικά ασταθή υδρογόνα όπου είναι πιο εύκολο να αφαιρεθούν από μια ρίζα υπεροξυ- σε σχέση με το υδρογόνο των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων [10]. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι φαινόλες γίνονται κινόνες ή αντιδρούν με μία ρίζα. Το προκύπτον αντιοξειδωτικό είναι είτε σταθερό ή αντιδρά περαιτέρω για να σχηματίσει ένα σταθερό μόριο ώστε να διακόψει την αλυσιδωτή αντίδραση της οξείδωσης. Η αποτελεσματικότητα ενός αντιοξειδωτικού εξαρτάται από μία ποικιλία παραγόντων, συμπεριλαμβανομένου της σύνθεσης των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων, την ποσότητα των φυσικών αντιοξειδωτικών, και τις συνθήκες αποθήκευσης [11]. Προηγούμενες μελέτες μας υποδεικνύουν [12-19] ότι τα αντιοξειδωτικά έχουν θετικό αντίκτυπο στην αύξηση της περιόδου επαγωγής και στην επίτευξη της προδιαγραφής των διαφόρων τύπων βιοντήζελ.

Σε αυτή την εργασία μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα 4 εμπορικών προσθέτων: butylated hydroxytoluene (BHT), pyrogallol (PY), 2,5-di-tert-butylhydroquinone (DTBHQ), 4-tert-Butylcatechol (TBC), καθώς και 5 μη-εμπορικών, όπου η συνθεσή τους πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο: 2,5-bis(dimethylaminomethyl)

hydroquinone, 2,5-bis(piperidinomethyl) hydroquinone, 2,5-bis(morpholinomethyl) hydroquinone, 2,5-bis (pyrrolidinylmethyl) hydroquinone, 2,5-bis (dioctylamino methyl) hydroquinone, σε 4 διαφορετικούς τύπους μεθυλεστέρων: SunME, SoyME, UFOME, AFME .

#### **4.4 Πειραματική διαδικασία**

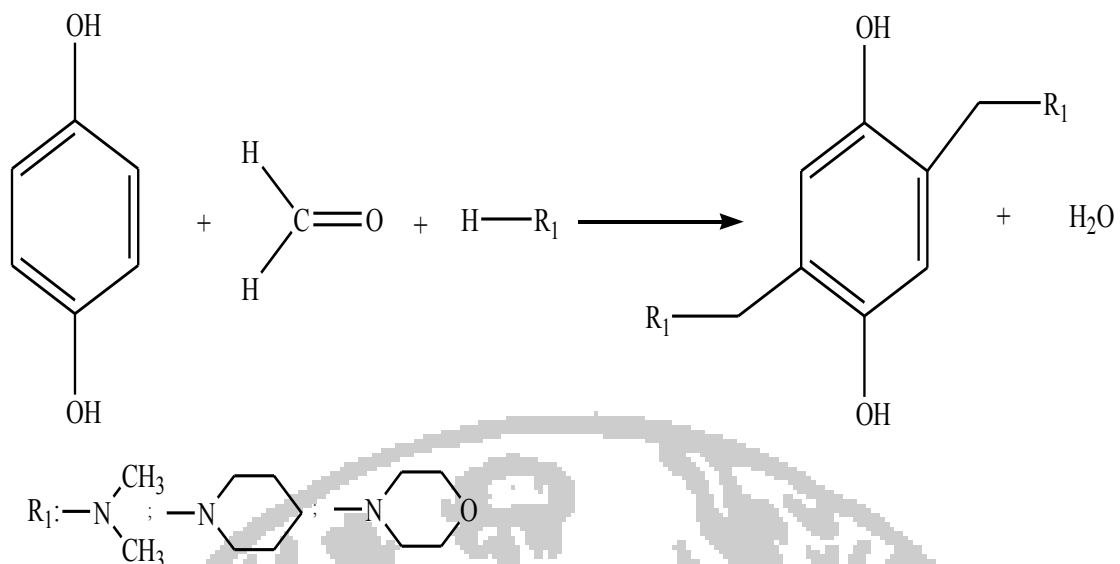
##### **4.4.1 Αντιδραστήρια**

Η μεθανόλη, το μεθοξείδιο του νατρίου, η διαιθυλαμίνη, η φορμαλδεΰδη, και τα αναλυτικά πρότυπα για τον χρωματογράφο προμηθεύτηκαν από την Acros Organics. Την Pyrogallol, την butylated hydroxytoluene, την 2,5-di-*tert*-butylhydroquinone (DTBHQ), την 4-*tert*-Butylcatechol (TBC), την hydroquinone, την piperidine, και την morpholine προμηθεύτηκαν από Sigma Chemical Co. Τα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το Ηλιέλαιο που προμηθεύτηκε από την εταιρεία Π.Ν.ΠΕΤΤΑΣ Α.Β.Ε.Ε, το λάδι από Ζωικό λίπος προμηθευτηκε από την εταιρεία ΕΛΙΝ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ Α.Β.Ε.Ε, τα Μαγειρικά έλαια από τοπικά εστιατόρια και το Σογιέλαιο από αλυσίδα πολυκαταστήματος.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ελαίων παρουσιάζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV, Πίνακας-1

##### **4.4.2 Σύνθεση μη-εμπορικών αντιοξειδωτικών.**

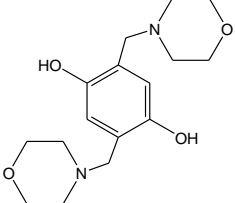
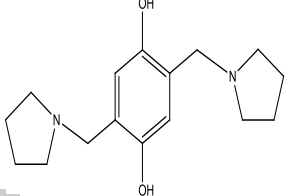
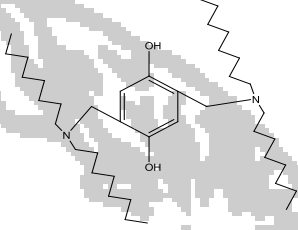
Τα φαινολικά συστατικά τα οποία ήταν μη εμπορικά διαθέσιμα, όπως : 2,5-bis(dimethylaminomethyl) hydroquinone, 2,5-bis(piperidinomethyl)hydroquinone, 2,5-bis(morpholinomethyl)hydroquinone, 2,5-bis (pyrrolidinylmethyl) hydroquinone και παρασκευάστηκαν από την αντίδραση της υδροκινόνης με αμίνες και φορμαλδευδη σε μοριακή αναλογία 0.5: 1.5: 1.5. Η σύνθεση των παραπάνω μη εμπορικών προσθέτων εκφράζεται από την παρακάτω αντίδραση [US patent 4322304][25]:



**Εικόνα 4.1 Αντίδρασης σύνθεσης μη-εμπορικών προσθέτων**

**Πίνακας 4-1 Αντιοξειδωτικά πρόσθετα**

| Ονοματολογία                             | Συντακτικός Τύπος                             |
|--|---|
| Pyrogallol (PY)                          | <chem>Oc1c(O)cc(O)cc1</chem>                  |
| Butylated hydroxytoluene (BHT)           | <chem>Cc1c(O)cc(C)cc1C</chem>                 |
| 2,5-di-tert-butylhydroquinone (DTBHQ)    | <chem>Cc1c(O)cc(C)cc1C</chem>                 |
| 4-tert-Butylcatechol (TBC)               | <chem>Cc1ccc(O)c(O)c1</chem>                  |
| 2,5-bis(dimethylaminomethyl)hydroquinone | <chem>CN(C)CC1=CC(O)=CC(O)=C1CN(C)C</chem>    |
| 2,5-bis(piperidinomethyl)hydroquinone    | <chem>C1CCNCC1Cc2cc(O)cc(O)c2CN3CCCCC3</chem> |

|   |  |
|---|--|
| 2,5-bis(morpholinomethyl)hydroquinone   |  |
| 2,5-bis(pyrrolidinylmethyl)hydroquinone |  |
| 2,5-bis(dioctylaminomethyl)hydroquinone |  |

#### 4.4.3 Διαδικασία Μετεστεροποίησης

Οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης των παραπάνω ελαίων λαμβάνουν χώρα σε σφαιρική 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 και ως καταλύτης χρησιμοποιείται το μεθοξείδιο του νατρίου. Οι μετεστεροποιήσεις πραγματοποιούνται με απόλυτη μεθανόλη 100%, σε μοριακή αναλογία 6:1 και συγκέντρωση καταλύτη 0,7%. Μετά την ολοκλήρωση των αντιδράσεων, η γλυκερίνη διαχωρίζεται λόγω του ειδικού βάρους. Ο καταλύτης απμακρύνεται με εκπλύσεις θερμού απιονοσμένου νερού. Η πλήρης απομακρυνση του καταλύτη ελέγχεται με τιτλοδοτήσεις δείκτη φαινολοφθαλείνης. Η περίσσεια μεθανόλης καθώς και η υγρασία απομακρύνονται με την διαδικασία της αποστάξεως υπό κενό. Το τελικό παραγόμενοι μεθυλεστέρες ξεραίνονται άνυδρο θεϊκό νάτριο.

#### 4.4.4 Αναλυτικοί Μέθοδοι

Η ποιότητα των παραγόμενων βιοντήζελ αξιολογήθηκε βάση του Ευρωπαϊκού Προτύπου Πιστοποίησης EN 14214. Οι ακόλουθες ιδιότητες που προσδιορίστηκαν: πυκνότητα στους 15 °C (EN ISO 12185), ιξώδες στους 40 °C (EN ISO 3104), σημείο ανάφλεξης (EN 22719), σημείο θόλωσης (EN 23015), σημείο ροής (ISO 3016), CFPP

(EN 116), περιεκτικότητα υγρασίας (EN ISO 12937), περιεκτικότητα σε θείο (EN ISO 20846), ποσοστό τέφρας (EN ISO 6245), ανθρακούχο υπόλειμμα (EN ISO 10370), οξειδωτική σταθερότητα (EN 14112), περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες (EN 14103), περιεκτικότητα σε μονο-,δι-τριγλυκερίδια (EN 14105), περιεκτικότητα σε ολική και ελεύθερη γλυκερόλη (EN 14105/14106), αριθμός οξύτητας (ISO 7537), και θερμογόνος δύναμη (ISO 1928).

#### 4.4.5 Ο καθορισμός της οξειδωτικής σταθερότητας

Η μελέτη αποτελεσματικότητας των αντιοξειδωτικών (butylated hydroxytoluene (BHT), pyrogallol (PY), 2,5-di-tert-butylhydroquinone (DTBHQ), 4-tert-Butylcatechol(TBC), 2,5-bis(dimethylaminomethyl) hydroquinone, 2,5-bis(piperidinomethyl) hydroquinone, 2,5-bis(morpholinomethyl) hydroquinone, 2,5-bis(pyrrolidinylmethyl) hydroquinone, 2,5-bis(dioctylamino methyl) hydroquinone) σε τέσσερις τύπους μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων από: σογιέλαιο (Soy.ME), ηλιέλαιο (SunME), ζωικό λίπος (AFME) και χρησιμοποιημένα λάδια τηγανίσματος (UFOME). Τα παραπάνω φαινολικά αντιοξειδωτικά προστέθηκαν στα καύσιμα βάσης στις ίδιες συγκεντρώσεις. Η περιεκτικότητα των προσθέτων στα καύσιμα ήταν στα επίπεδα των 200, 600, 800, 1000 and 1200 ppm.

Οι μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας εκτελέστηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Rancimat. Επιπρόσθετα, η οξειδωτική σταθερότητα των προαναφερθέντων καυσίμων, προσδιορίστηκε βάση της μεθόδου ASTM D7525 με Petrooxy

#### 4.5 Μέθοδοι ανάλυσης της οξειδωτικής σταθερότητας

Η μέθοδος Rancimat βρίσκει ευρεία εφαρμογή στην τεχνολογία τροφίμων, για τον προσδιορισμό της σταθερότητας των βρώσιμων λιπών και ελαίων ως προς την έγκριση τους για ανθρώπινη χρήση. Η μέθοδος εξελίχθηκε και στο χώρο των καυσίμων με την εισαγωγή των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων στο πετρέλαιο κίνησης. Η επίσημη μέθοδος για τον προσδιορισμό της σταθερότητας στην οξείδωση για το αυτούσιο βιοντίζελ είναι η μέθοδος Rancimat (EN 14112) [21].

Στη διαδικασία αυτή, ένα δείγμα εκτίθεται σε μια θερμοκρασία (συνήθως 110 ° C), με διέλευση αέρα διαμέσου του με σταθερό ρυθμό. Τα αέρια λύματα συλλέγονται σε ένα δοχείο μετρήσεως γεμάτο με δις αποσταγμένο νερό, όπου η αγωγιμότητα καταγράφεται συνεχώς. Ο σχηματισμός των καρβοξυλικών οξέων υποδεικνύεται από την αύξηση της αγωγιμότητας στο δοχείο μέτρησης. Ο χρόνος που περνά μέχρι η δευτερεύουσα οξείδωση να λάβει χώρα ονομάζεται χρόνος επαγωγής και παρέχει ένα μέτρο της οξειδωτικής σταθερότητας του δείγματος. Το ευρωπαϊκό πρότυπο EN

14214, απαιτεί τον προσδιορισμό της σταθερότητας οξείδωσης στους 110 ° C με ένα ελάχιστο χρόνο επαγωγής 6 ώρες με τη μέθοδο Rancimat. Η μέθοδος αναφέρεται στο παρόμοιο πρότυπο ASTM D-6751, που ορίζει μια ελάχιστη περίοδο επαγωγής των 3 h [22]. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV.1.1

Μία άλλη μέθοδος που εφαρμόζεται για τον έλεγχο της οξειδωτικής σταθερότητας είναι η μέθοδος Petrotest PetroOXY (ASTM D 7525 / pr EN 16091). Στη μέθοδο αυτή το δείγμα εκτίθεται σε θερμοκρασία 140 °C και πίεση 700kPa. Η περίοδος επαγωγής περιλαμβάνει τη μέτρηση του χρόνου που πέρασε μεταξύ της έναρξης του πειράματος και το "σημείο θραύσης», η οποία ορίζεται ως μια πτώση πίεσης 10% κάτω από τη μέγιστη πίεση που αναπτύσσεται μέσα στο δοχείο δοκιμής καθώς θερμαίνεται μέχρι τη θερμοκρασία του πειράματος. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV.1.2.

## **4.6 Πειραματικά αποτελέσματα και σχολιασμός**

### **4.6.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες μεθυλεστέρων**

Όλες φυσικοχημικές ιδιότητες των μεθυλεστέρων παρουσιάζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV, Πίνακας IV-2. Οι τέσσερις τύποι των μεθυλεστέρων μελετήθηκαν όσον αφορά τις φυσικοχημικές ιδιότητες τους, έτσι ώστε να εντοπισθεί κατά πόσο οι ποιοτικοί παράμετροι τους, είναι εντός του ευρωπαϊκού προτύπου EN-14214. Έχει παρατηρηθεί ότι τα είδη των μεθυλεστέρων που παρήχθησαν πληρούν το ευρωπαϊκό πρότυπο του ιξώδους, ενώ η πυκνότητά τους ήταν μεταξύ 860 και 900 kg/m<sup>3</sup>. Το σημείο ανάφλεξης αποδείχθηκε ότι είναι υψηλότερο από 101 ° C, το οποίο έχει οριστεί ως το χαμηλότερο όριο από την ευρωπαϊκή προδιαγραφή. Τα αποτελέσματα για τη μεικτή θερμογόνο δύναμη έδειξαν ότι οι μεθυλεστέρες των χρησιμοποιημένων λαδιών τηγανίσματος έχουν χαμηλότερη τιμή από τους μεθυλεστέρες των ζωικών λιπών. Επίσης, η περιεκτικότητα σε εστέρες είναι σύμφωνα με τα ελάχιστα απαιτούμενα όρια που αναφέρονται στο EN-14214 (ελάχιστο 96.5% m / m), εκτός από τους μεθυλεστέρες των χρησιμοποιημένων ελαίων τηγανίσματος. Η περιεκτικότητα σε θείο έχει αποδειχθεί ότι είναι σχεδόν στο μηδέν για τα δείγματα βιοντήζελ. Όμως, οι μεθυλεστέρες των χρησιμοποιημένων ελαίων τηγανίσματος αποδείχθηκαν μη ικανοποιητικοί όσον αφορά την προδιαγραφή EN 14214 για τη μέτρηση της περιεκτικότητας του νερού, καθώς ξεπέρασαν τα 500 mg / kg. Ωστόσο, οι μεθυλεστέρες των ζωικών λιπών, είναι εντός της προδιαγραφής. Όσον αφορά το βαθμό οξύτητας των τεσσάρων τύπων των μεθυλεστέρων, υπάρχει μια διαφορά στο αποτέλεσμα. Το βιοντήζελ που προέρχεται από χρησιμοποιούμενο λάδι τηγανίσματος, δεν τηρεί την Ευρωπαϊκή προδιαγραφή. Επίσης, το υπόλειμμα άνθρακα είναι μέσα στα απαιτούμενα όρια που δίνονται από το EN 14214 (μέγιστο 0,30% m / m).

Στο πρότυπο EN 14214, η ιδιότητα του σημείου απόφραξης ψυχρής ροής δεν έχει καθοριστεί, δεδομένου ότι είναι διαφορετική σε κάθε χώρα. Στις μεσογειακές χώρες, τα απαιτούμενα όρια για το σημείο απόφραξης ψυχρής ροής των αυτοκινήτων ντήζελ χωρίζεται σε χειμερινό και καλοκαιρινό βαθμό. Το χειμερινό όριο είναι  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ενώ για το καλοκαίρι είναι  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Οι τιμές του CFPP, όπως αυτές υποδεικνύονται στον Πίνακα III-2 δείχνουν ότι το AFME δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ούτε το καλοκαίρι ούτε το χειμώνα, εφόσον φτάνει τους  $13\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ενώ για το βιοντήζελ από χρησιμοποιημένα λάδια τηγανίσματος, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο για το καλοκαιρινό πετρέλαιο κίνησης. Όσον αφορά το βιοντήζελ από ηλιέλαιο, η τιμή του φτάνει πηγαίνει τους  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ενώ, για το βιοντήζελ από σογιέλαιου φτάνει τους  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Κατά συνέπεια οι δύο τύποι των μεθυλεστέρων που παράγονται μπορούν να χρησιμοποιούνται ως υποκατάστατα το καλοκαιρινό πετρέλαιο κίνησης.

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 [22-23]. 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.

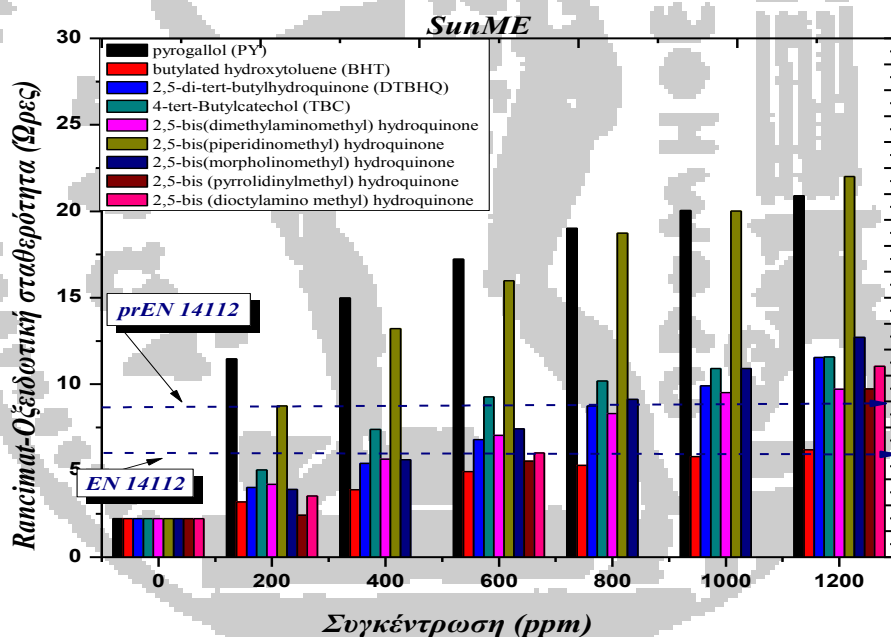
Το υφιστάμενο Ευρωπαϊκό πρότυπο για το βιοντήζελ, βρίσκεται συνεχώς στην διαδικασία αναπροσαρμογής ώστε να διασφαλίσει την ποιότητα του καυσίμου με ακόμα αυστηρότερες προδιαγραφές. Στην παρούσα φάση, το βάρος που δίνεται από τους κατασκευαστές συστημάτων έγχυσης, είναι στην οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ. Αναμένεται ότι η προδιαγραφή θα αυξηθεί από 6 ώρες σε 8 ώρες. Αυτή η αύξηση πιθανολογείται ότι θα συμπαρασύρει προς τα κάτω την προδιαγραφή του αριθμού ιωδίου με αρνητικό επακόλουθο την ύπαρξη προβλημάτων στις ιδιότητες ψυχρής ροής. Αυτή η αναπροσαρμογή, μάλλον δε βρίσκει σύμφωνες τις χώρες του Ευρωπαϊκού νότου, συμπεριλαμβανομένης και της Ελλάδας, όπου η παραγωγή βιοντήζελ στηρίζεται κυρίως σε ακόρεστα φυτικά λάδια (σογιέλαιο, ηλιέλαιο, κραμβέλαιο, κ.α.). Επιπλέον, με την αναθεώρηση του υφιστάμενου προτύπου, περιορίζεται η χρήση των χαμηλού κόστους χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων για την παραγωγή βιοντήζελ, καθώς αυτού του τύπου τα λάδια παρουσιάζουν χαμηλή θερμική και οξειδωτική σταθερότητα.

Η σύσταση των λιπαρών οξέων των μεθυλεστέρων δίνονται αναλυτικά στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV, Πίνακα IV-3. Σύμφωνα με την ανάλυση των μεθυλεστέρων

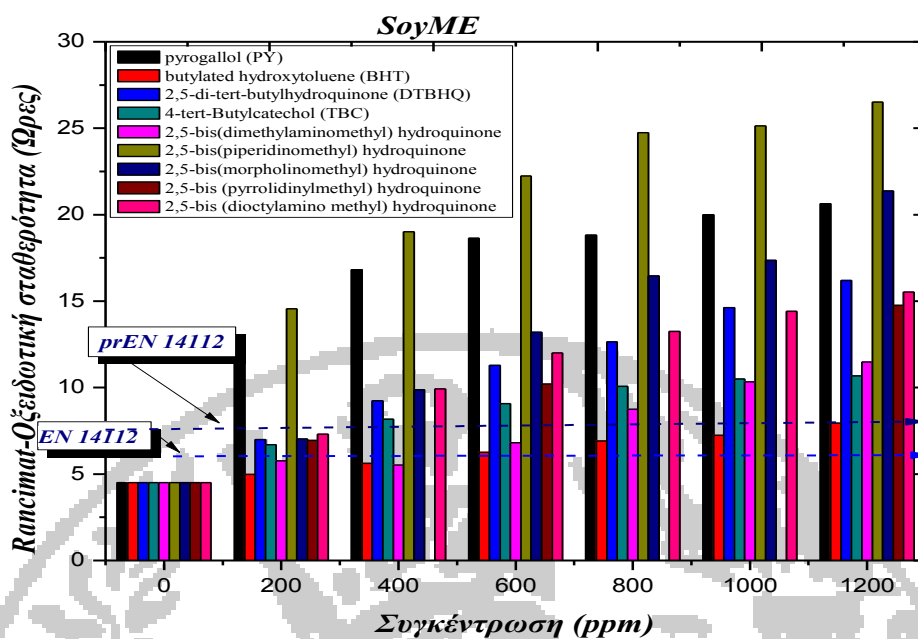


λιπαρών οξέων, το SunME αποτελείται, κυρίως, από ακόρεστα λιπαρά οξέα (84,27%) και από κορεσμένα οξέα (12,19%). Η σύσταση του SunME είναι κυρίως ακόρεστα λιπαρά οξέα (88,30%) και από κορεσμένα (9,90%). Ακόμη, στο UFOME η περιεκτικότητα σε ακόρεστα είναι 76,04% και σε κορεσμένα 19,29%. Τέλος, η σύσταση του AFME σε ακόρεστα είναι 42,81% και σε κορεσμένα 43,29%.

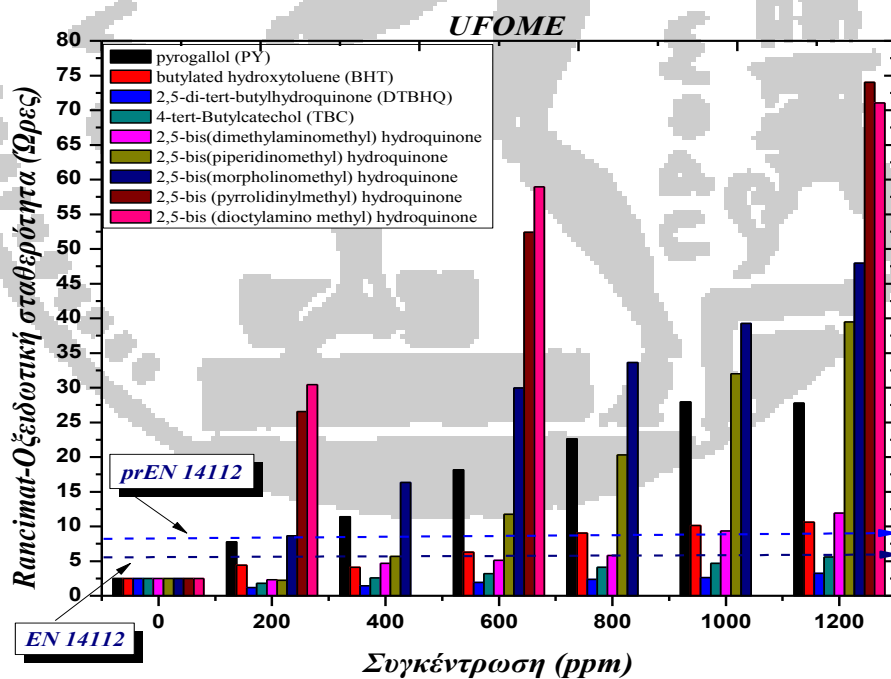
#### 4.6.2 Πειραματικά αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας (Rancimat)



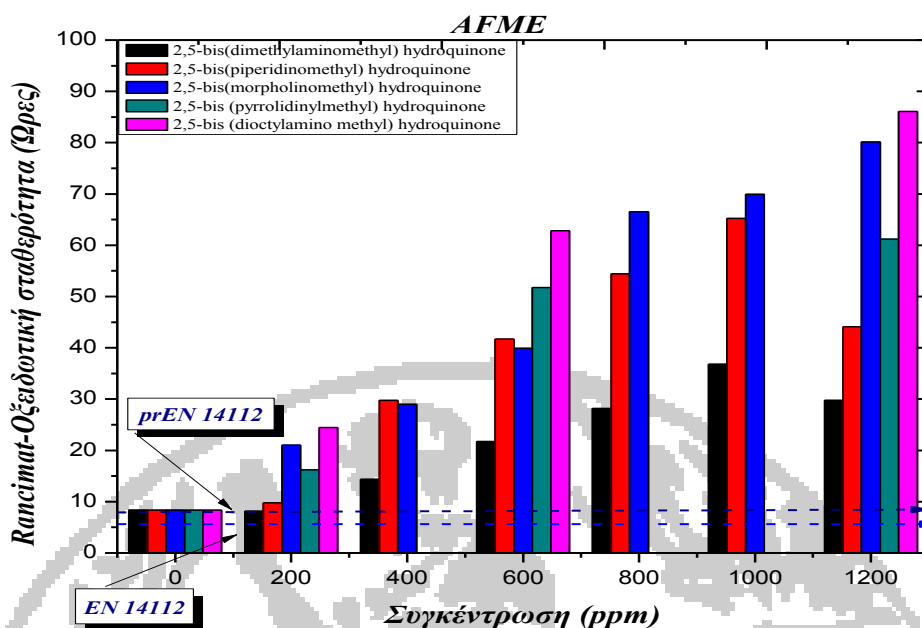
Εικόνα 4.2 Οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων ηλιέλαιου με την μέθοδο Rancimat



**Εικόνα 4.3** Οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων σογιέλαιου με την μέθοδο Rancimat



**Εικόνα 4.4** Οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων μαγειρικών ελαίων με την μέθοδο Rancimat



**Εικόνα 4.5 Οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων από ζωικά λίπη με την μέθοδο Rancimat**

#### 4.6.2.1 Σχολιασμός αποτελεσμάτων Rancimat

Στην Εικόνα 4.6, αποτυπώνεται γραφικά η επίδραση των 7 προσθέτων στην οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων του ηλιέλαιου, σύμφωνα με την μέθοδο Rancimat (EN 14112). Διερευνώντας τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται ότι η Pyrogallol και η 2,5-bis(piperidinomethyl) hydroquinone, είναι οι πιο αποτελεσματικές φαινολικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν, αφού ακόμα και στην συγκέντρωση των 200 ppm, ικανοποίησαν το όριο της ευρωπαϊκής προδιαγραφής. Ωστόσο, σε συγκεντρώσεις μεταξύ 200 και 1000 ppm, η Pyrogallol, παρουσίασε καλύτερη συμπεριφορά στην οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων ηλιέλαιου, ενώ στην συγκέντρωση των 1200 ppm, η 2,5-bis(piperidinomethyl)hydroquinone φάνηκε να έχει καλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα από την Pyrogallol. Η επιθυμητή συγκέντρωση της 4-*tert*-Butylcatechol, προκειμένου να ξεπεραστεί το όριο των 6 h, ήταν 400 ppm. Οι συγκεντρώσεις άνω των 400 ppm, οδήγησαν σε επιπλέον αύξηση της περιόδου επώασης, ενώ η συγκέντρωση των 200 ppm, δεν ήταν αρκετή για να βελτιώσει την οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ ηλιελαίου εντός του επιθυμητού ορίου. Όσον αφορά την επίδραση των 2,5-di-*tert*-butylhydroquinone, 2,5-bis (dimethylaminomethyl) hydroquinone and 2,5-bis (morpholinomethyl)hydroquinone, διαπιστώνουμε ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των τριών προσθέτων, αυξάνεται η τιμή της περιόδου επώασης. Ωστόσο, η συγκέντρωση κατά την οποία ικανοποιείται το επιθυμητό όριο των 6 h, είναι 600

ppm. Οι συγκεντρώσεις κάτω από τα 600 ppm δεν παρουσιάζουν ενδιαφέρον, αφού δεν ικανοποιούν το όριο της προδιαγραφής. Τέλος, να σημειωθεί ότι Το butylated hydroxytoluene είχε την χειρότερη συμπεριφορά σε σχέση με τα υπόλοιπα πρόσθετα, αφού η προσθήκη της ένωσης αυτής στο βιοντήζελ ηλιελαίου σε συγκεντρώσεις ανάμεσα 200 και 1000 ppm, αν και αύξησε την οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ, παρόλα αυτά, δεν εξασφάλισε το όριο αποδεκτής λειτουργίας. Το τελευταίο φαίνεται να ικανοποιείται με την προσθήκη του butylated hydroxytoluene σε συγκέντρωση 1200 ppm.

Στην Εικόνα 4.3, αποτυπώνεται γραφικά η επίδραση των 7 προσθέτων στην οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων του σογιέλαιου, σύμφωνα με την μέθοδο Rancimat (EN 14112). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η προσθήκη και των 7 φαινολικών ενώσεων είχε καλύτερη συμπεριφορά στην οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων σογιέλαιου από αυτήν των μεθυλεστέρων ηλιέλαιου. Στην περίπτωση των μεθυλεστέρων σογιέλαιου, πέντε από τα επτά πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν, εμφάνισαν να ικανοποιούν την ευρωπαϊκή προδιαγραφή ακόμα και στην πολύ χαμηλή συγκέντρωση των 200 ppm. Πρόκειται για την Pyrogallol, 2,5-di-tert-butylhydroquinone, 4-tert-Butylcatechol, 2,5-bis(piperidinomethyl)hydroquinone and 2,5-bis(morpholinomethyl)hydroquinone. Όπως και στην περίπτωση των μεθυλεστέρων ηλιέλαιου, έτσι και εδώ, τα πρόσθετα που ξεχωρίζουν είναι η Pyrogallol και η 2,5-bis(piperidinomethyl)hydroquinone, όπου η τελευταία φάνηκε να έχει καλύτερη επίδραση στην οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ σογιέλαιου από την πρώτη. Η προσθήκη του butylated hydroxytoluene σε συγκέντρωση 400 ppm, αν και αύξησε τον χρόνο επώασης των μεθυλεστέρων σογιέλαιου, εντούτοις, δεν εξασφάλισε το όριο αποδεκτής λειτουργίας. Η αύξηση της συγκέντρωσης του butylated hydroxytoluene σε 600 ppm, αύξησε την περίοδο επώασης από 5.6 σε 6.3 h, αγγίζοντας το απαιτούμενο όριο. Ωστόσο, ο επιθυμητός βαθμός

**Πίνακας 4-2 Ελάχιστη περιεκτικότητα προσθέτων για την προδιαγραφή EN 14112**

| <b>ANTIOΞΕΙΔΩΤΙΚΟ</b>                 | <b>SunME</b> | <b>UFOME</b> | <b>SoyME</b> |
|---------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Pyrogallol (PY)                       | 200 ppm      | 200ppm       | 200 ppm      |
| 4-tert-Butylcatechol (TBC)            | 400 ppm      | 1200ppm      | 200 ppm      |
| butylated hydroxytoluene (BHT)        | 1200 ppm     | 600ppm       | 600 ppm      |
| 2,5-di-tert-butylhydroquinone (DTBHQ) | 600 ppm      | -            | 200 ppm      |

|   |          |        |         |
|---|----------|--------|---------|
| 2,5-<br><i>bis(dimethylaminomethyl)</i><br><i>hydroquinone</i>          | 600 ppm  | 800ppm | 600 ppm |
| 2,5-bis(piperidinomethyl)<br><i>hydroquinone</i>                        | 200 ppm  | 600ppm | 200 ppm |
| 2,5-<br>bis(morpholinomethyl)<br><i>hydroquinone</i>                    | 600 ppm  | 200ppm | 200 ppm |
| 2,5- <i>bis</i><br>( <i>pyrrolidinylmethyl</i> )<br><i>hydroquinone</i> | 1200 ppm | 200ppm | 200 ppm |
| 2,5-bis (dioctylamino<br>methyl) <i>hydroquinone</i>                    | 600 ppm  | 200ppm | 200 ppm |

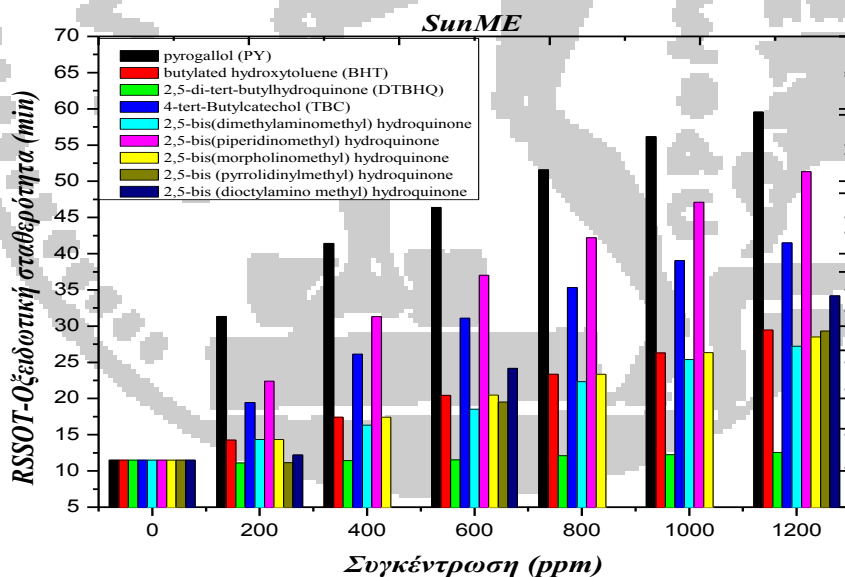
λειτουργίας για το βιοντήζελ σογιέλαιου αποκτήθηκε με την προσθήκη του butylated hydroxytoluene σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μεταξύ 800 και 1200 ppm. Ανάλογη συμπεριφορά με αυτήν του butylated hydroxytoluene, παρουσίασε και η 2,5-bis(dimethylaminomethyl) hydroquinone. Μικρές σχετικά συγκεντρώσεις μεταξύ 200 και 400 ppm, δεν επέδρασαν επιθυμητά στην οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ βάσης. Αντίθετα μια σημαντική αύξηση της τιμής της περιόδου επώασης παρατηρείται με την προσθήκη 600 ppm 2,5-bis(dimethylaminomethyl) hydroquinone, όπου επιτυγχάνεται το ελάχιστο επιτρεπτό όριο των 6 h που απαιτείται για τα εμπορικά βιοντήζελ.

Συνεχίζοντας την διερεύνηση των πειραματικών αποτελεσμάτων στο UFOME (Εικόνα 4.4) φαίνεται ότι τα περισσότερα πρόσθετα ικανοποιούν το όριο της προδιαγραφής. Πιο συγκεκριμένα η 2,5-*bis (pyrrolidinylmethyl) hydroquinone* και η 2,5-*bis (dioctylamino methyl) hydroquinone*, είναι οι πιο αποτελεσματικές φαινολικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν, αφού ακόμα και στην συγκέντρωση των 200 ppm, ξεπερνούν το όριο της ευρωπαϊκής προδιαγραφής. Ο χρόνος οξειδωτικής σταθερότητας ανέρχεται στις 26,56 και 30,43 ώρες αντίστοιχα. Επίσης η Pyrogallol και 2,5-bis(morpholinomethyl)hydroquinone, παρουσίασαν πολλή καλή συμπεριφορά στην οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων UFOME. Η επιθυμητή συγκέντρωση της 4-*tert*-Butylcatechol για το επιθυμητό όριο των 6 h, ήταν 1200 ppm. Όσον αφορά την επίδραση του *BHT*, διαπιστώνουμε ότι στα 600 ppm ικανοποιεί την προδιαγραφή. Στα πρόσθετα 2,5-bis(dimethylaminomethyl) hydroquinone, 2,5-bis(piperidinomethyl) hydroquinone και 2,5-bis(morpholinomethyl) hydroquinone όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των τριών προσθέτων, αυξάνεται η τιμή της περιόδου επώασης. Ωστόσο, η συγκέντρωση κατά την οποία ικανοποιείται το επιθυμητό όριο των 6 h, για την 2,5-

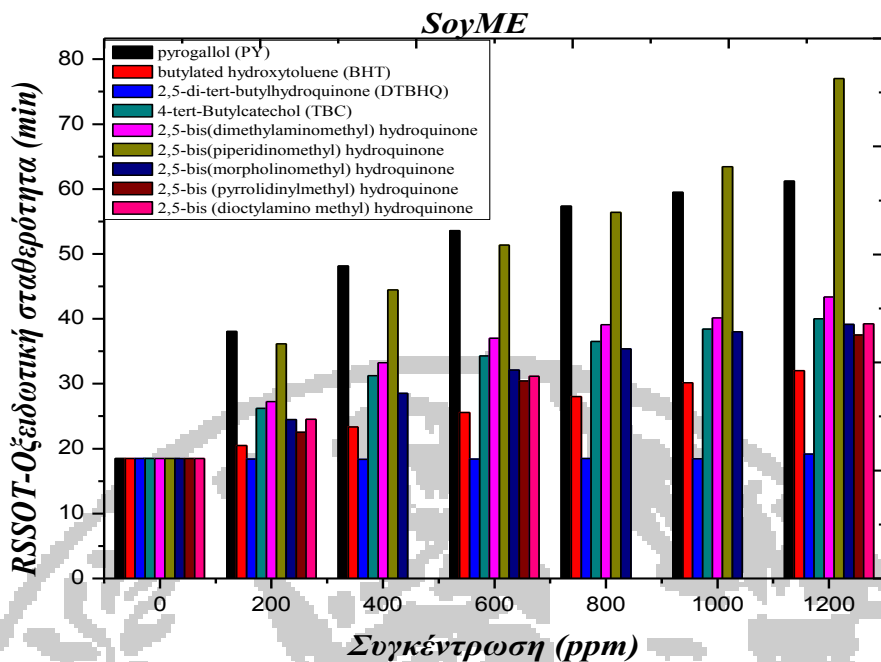
bis(morpholinomethyl) hydroquinone είναι μόλις 200 ppm, ενώ για 2,5-bis(dimethylaminomethyl) hydroquinone και 2,5-bis(piperidinomethyl) hydroquinone το επιθυμητό όριο είναι τα 800 ppm και 600 ppm αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις κάτω από τα 600 ppm δεν παρουσιάζουν ενδιαφέρον, αφού δεν ικανοποιούν το όριο της προδιαγραφής. Τέλος, να σημειωθεί ότι το DTHBQ είχε την χειρότερη συμπεριφορά σε σχέση με τα υπόλοιπα πρόσθετα, αφού η προσθήκη της ένωσης αυτής στο βιοντηζελ UFOME σε συγκεντρώσεις ανάμεσα 200 και 1000 ppm, αν και αύξησε την οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ, παρόλα αυτά, δεν εξασφάλισε το όριο αποδεκτής λειτουργίας.

Στην Εικόνα 4.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χρόνου επώασης των μεθυλεστέρων από ζωϊκό λίπος. Να σημειωθεί ότι οι ποσότητες του αρχικού ελαίου ήταν μικρές γι' αυτό δεν εξήχθησαν μετρήσεις στα εμπορικά πρόσθετα. Επιπρόσθετα το AFME επειδή είναι πλούσιο σε κορεσμένους εστέρες, το όριο προδιαγραφής των 6 h επιτυγχάνεται από την βάση. Παρ'όλα αυτά όλα τα πρόσθετα παρουσιάζουν αυξητική τάση. Κυρίως θα πρέπει να σχολιαστεί η 2,5-bis(morpholinomethyl) hydroquinone και η 2,5-bis (dioctylamino methyl) hydroquinone παρουσιάζουν εντυπωσιακά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα στα 1200 ppm το IP είναι 80,11 και 86,07 ώρες.

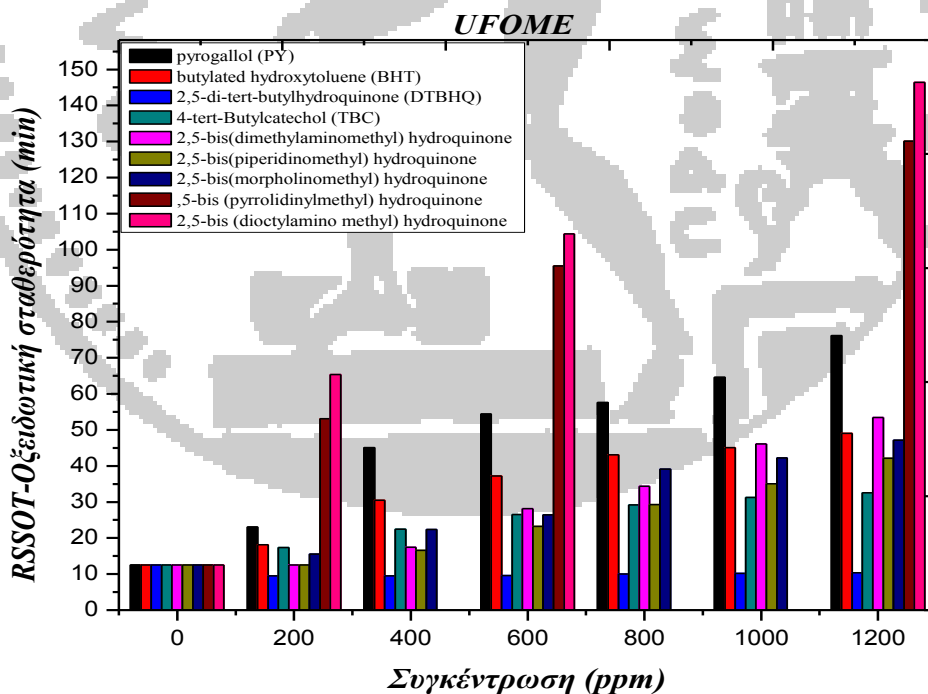
#### 4.6.3 Πειραματικά αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας (Petroxy-RSSOT)



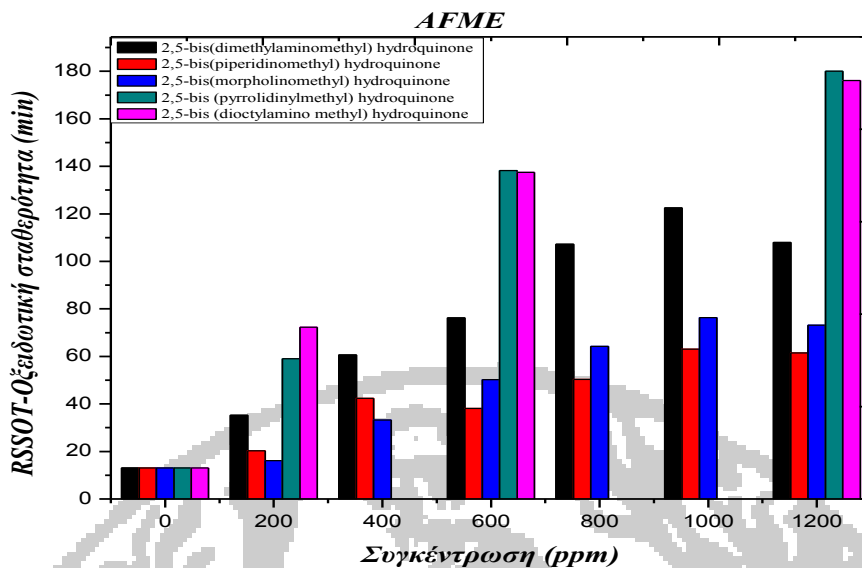
Εικόνα 4.7 Οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων ηλιέλαιου με την μέθοδο Petroxy-RSSOT



**Εικόνα 4.8** Οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων σογιέλαιου με την μέθοδο Petroxy-RSSOT



**Εικόνα 4.9** Οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων μαγειρικών ελαίων με την μέθοδο Petroxy-RSSOT



**Εικόνα 4.10** Οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων από ζωικά λίπη με την μέθοδο Petroxy-RSSOT

Στην Εικόνα 4.11 αποτυπώνεται η επίδραση των 7 φαινολικών προσθέτων στην οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων ηλιέλαιου με την μέθοδο RSSOT apparatus (Rapid Small Scale Oxidation Test). Βάση των αποτελεσμάτων της συσκευής RSSOT, η Pyrogallol, η 4-*tert*-Butylcatechol και η 2,5-bis(piperidinomethyl) hydroquinone ήταν οι φαινολικές ενώσεις με την καλύτερη συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα η προσθήκη των τριών αυτών ενώσεων ακόμα και στην συγκέντρωση των 200 ppm οδήγησε σε αύξηση του χρόνου επώασης των μεθυλεστέρων ηλιέλαιου θέτοντας τον πάνω από το όριο των 16 min. Να σημειωθεί ότι το όριο των 16 min, προκύπτει από πρόσφατη ερευνητική εργασία στην οποία επιχειρείται συσχέτιση των πρότυπων μεθόδων ASTM D7545 and EN 14112 [24]. Επιπλέον πολύ καλή συμπεριφορά στην οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ βάσης είχαν η 2,5-bis(morpholinomethyl)hydroquinone, η 2,5-bis(dimethylaminomethyl) hydroquinone και το butylated hydroxytoluene. Η προσθήκη των ενώσεων αυτών στην συγκέντρωση 400 ppm ικανοποίησε το όριο των 16min, ενώ η επιπλέον αύξηση στην συγκέντρωση τους πρόσφερε ακόμα πιο σημαντική βελτίωση στην οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων ηλιέλαιου. Τέλος, Το 2,5-di-*tert*-butylhydroquinone είχε την χειρότερη συμπεριφορά από όλα τα υπόλοιπα πρόσθετα αφού σε οποιαδήποτε συγκέντρωση κι αν δοκιμάστηκε δεν οδήγησε σε αύξηση του χρόνου επώασης άνω του ορίου των 16 min.

Στην περίπτωση των μεθυλεστέρων σογιέλαιου (Εικόνα 4.8), πέντε από τα έξι πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν, παρουσίασαν θετικά αποτελέσματα με αυξητικές τάσεις, εκτός από το DTBHQ όπου η προσθήκη του δεν επηρέασε την οξειδωτική



σταθερότητα των μεθυλεστέρων. Η προσθήκη του 2,5-bis(piperidinomethyl) hydroquinone καθώς και της Pyrogallol, ο χρόνος IP αυξήθηκε σημαντικά. Πιο συγκεκριμένα με την προσθήκη 1200 ppm bis(piperidinomethyl) hydroquinone η οξειδωτική σταθερότητα πλησίασε τα 80 λεπτά. Ομοίως η Pyrogallol είχε ανάλογα αποτελέσματα. Τα υπόλοιπα έξι πρόσθετα παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά.

Τα ποσοστά αύξησης, στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις, εμφανίζουν ανάλογη συμπεριφορά. Εάν ορίσουμε το χρονικό όριο των 16 λεπτών ως όριο προδιαγραφής, παρατηρούμε ότι από μόλις 200 ppm όλα τα πρόσθετα επιτυγχάνουν την προδιαγραφή.

Στην Εικόνα 4.9 απεικονίζονται τα αποτελέσματα του RSSOT για τους μεθυλεστέρες μαγειρικών ελαίων. Οκτώ από τα εννέα αντιοξειδωτικά είχαν θετική επιρροή στον χρόνο επαγωγής του βιοντήζελ. Πιο συγκεκριμένα στα εμπορικά διαθέσιμα πρόσθετα, αποελεσματικότερο ήταν η pyrogallol (PY). Σε όλες τις συγκεντρώσεις τα ποσοστά αύξησης είναι αρκετά υψηλά. Το butylated hydroxytoluene (BHT) παρουσιάζει μια πολλή καλή αντιοξειδωτική δράση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι στην συγκέντρωση των 200 ppm όπου ο χρόνος επαγωγής ανέρχεται στα 18 λεπτά, μεγαλύτερος από τα 16 λεπτά ορίου που ενδέχεται να θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Ομοίως η δραστική ικανότητα του 4-tert-Butylcatechol (TBC), όπως διαγράφεται, είναι σε ικανοποιητικά επίπεδα, εν αντιθέσει με το 2,5-di-tert-butylhydroquinone (DTBHQ), όπου δεν εμφανίζει καμία επενέργεια στο βιοντήζελ.

Στις ουσίες που συνθεση τους πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο η δραστηριότητα τους εμφανίζει θετικά αποτελέσματα. Τα 2,5-bis(dimethylaminomethyl) hydroquinone, 2,5-bis(morpholinomethyl) hydroquinone και 2,5-bis(piperidinomethyl) hydroquinone έχουν συναφή συμπεριφορά, με σειρά θετικής επιρροής όπως προαναφέρθησαν. Τέλος 2,5-bis (dioctylamino methyl) hydroquinone και 2,5-bis (pyrrolidinylmethyl) hydroquinone έχουν τα υψηλότερα ποσοστά επίδρασης στους μεθυλεστέρες μαγειρικών ελαίων. Ξεπερνούν και την εμπορικά διαθέσιμη pyrogallol (PY) σε διπλάσιους χρόνους αποτελεσματικότητας.

Στην τελευταία Εικόνα 4.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μεθυλεστέρων του ζωικού λίπους. Τα 5 μη εμπορικά διαθέσιμα πρόσθετα έχουν θετικό αντίκτυπο στον χρόνο οξείδωσης του βιοντήζελ. Συγκεκριμένα καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζουν 2,5-bis (pyrrolidinylmethyl) hydroquinone και 2,5-bis (dioctylamino methyl) hydroquinone. Είναι χαρακτηριστικό ότι μόλις με συγκέντρωση 200 ppm ο χρόνος επώασης των μεθυλεστέρων είναι στα όρια των 60 λεπτών και 70 λεπτών αντίστοιχα. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των προσθέτων επισέρχεται θεαματική αύξηση του ποσοστού αύξησης της οξειδωτικής σταθερότητας. Στην ανάμειξη του βιοντήζελ με 1200 ppm των παραπάνω προσθέτων ο χρόνος οξείδωσης ανέρχεται στην τιμή των 180 λεπτών. Τα πρόσθετα 2,5-bis(piperidinomethyl) hydroquinone και 2,5-bis(morpholinomethyl) hydroquinone διαγράφουν παρόμοια συμπεριφορά με παρεμφερή ποσοστά αύξησης του χρόνου επώασης, στις συγκεκριμένες

συγκεντρώσεις. Τέλος το 2,5-bis(dimethylaminomethyl) hydroquinone η θετική παρουσία του είναι εμφανή. Χαρακτηριστικό αποτέλεσμα είναι ότι στα 200 ppm ο χρόνος ανέρχεται στα 35 λεπτά με αυξητικές τάσεις στις υπόλοιπες συγκεντρώσεις. Η αποτελεσματικότητα των παραπάνω προσθέτων, στην οξειδωτική σταθερότητα του παραγόμενου βιοντήζελ από έλαια ζωικού λίπους, ακολουθεί την ανισότητα: 2,5-bis (pyrrolidinylmethyl) hydroquinone > 2,5-bis (dioctylamino methyl) hydroquinone > 2,5-bis(dimethylaminomethyl) hydroquinone > 2,5-bis(morpholinomethyl) hydroquinone > 2,5-bis(piperidinomethyl) hydroquinone.

#### 4.7 Συμπεράσματα

Σε μια προσπάθεια διερεύνησης των επιπτώσεων των φαινολικών (εμπορικών και μη εμπορικών) ενώσεων για την οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ, συντέθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν οι μεθυλεστέρες ηλιελαίου, σογιελαίου, μαγειρικών ελαίων και ζωικών λιπών όπου χρησιμοποιήθηκαν ως βάση αναφοράς βιοντήζελ. Τα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν από τη μελέτη αυτή:

Τα περισσότερα από τα αντιοξειδωτικά που εξετάστηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο Rancimat παρουσιάζουν θετικό αντίκτυπο στην σταθερότητα οξείδωσης σε όλες τις συγκεντρώσεις των προσθέτων. Στην περίπτωση των εμπορικά διαθέσιμων ενώσεων, η αποτελεσματικότητα του BHT βρέθηκε να έχει σχετικά φτωχή συμπεριφορά σε σύγκριση με DTBHQ, PY και TBC. Τα θετικά αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν με την προσθήκη του PY, TBC, DTBHQ και BHT. Αποτυπώνονται με την ακόλουθη ανισότητα: PY > TBC > DTBHQ > BHT συγκρινόμενα βάσει των συγκεντρώσεων τους και του ορίου προδιαγραφής. Όσον αφορά την αποτελεσματικότητα των μη εμπορικά διαθέσιμων ενώσεων, η αποτελεσματικότητα και θετικό αντίκτυπο παρουσιάζονται 2,5-bis(piperidinomethyl)hydroquinone > 2,5-bis(morpholinomethyl)hydroquinone > 2,5-bis(dimethylaminomethyl)hydroquinone. Η αποτελεσματικότητα του of 2,5-bis(piperidinomethyl)hydroquinone όπου είναι η σημαντικότερη, μπορεί να συγκριθεί με την εμπορική PY, η οποία παρουσίασε τη υψηλότερη οξειδωτική σταθερότητα.

Στις πειραματικές μετρήσεις με την μέθοδο RSSOT, παρουσιάζεται η θετική επίδραση των εμπορικά διαθέσιμων προσθέτων στα δείγματα βιοντήζελ. Η αποτελεσματικότητά τους, επιτεύχθηκε με την προσθήκη του PY, TBC ακολουθούμενη από BHT και DTBHQ. Με την προσθήκη του DTBHQ δεν

παρατηρήθηκε καμία σημαντική μεταβολή στον χρόνο επώασης και στους 2 τύπους βιοντήζελ. Στα μη εμπορικά φαινολικά πρόσθετα η σταθερότητα οξείδωσης έχει σημαντική αύξηση και στους τέσσερις τύπους μεθυλεστέρων. Η αποτελεσματικότητα των αντιοξειδωτικών βάσει του ελάχιστου ορίου προδιαγραφής, είναι η ακόλουθη: 2,5-bis(piperidinomethyl)hydroquinone > 2,5-bis(morpholinomethyl)hydroquinone > 2,5-bis(dimethylaminomethyl)hydroquinone συγκρινόμενα και με τις συγκεντρώσεις.

## Βιβλιογραφία

---

1. James Pullen, K. (2012). An overview of biodiesel oxidation stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 5924–5950.
2. Dunn, R. O. (2004). Effects of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). *Fuel Processing Technology*, 1071-1085.
3. G. Karavalakis, S. Stournas, D. Karonis, “Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends”, *Fuel*, 89, (2010), pp. 2483–2489.
4. M.J. Ramos, C.M. Fernandez, A. Casas, L. Rodriguez, A. Perez, “Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties”, *Bioresour Technol.*, 100, (2009), pp. 261–268.
5. epoxidation on the thermal oxidative stabilities of fatty acid esters derived from palm olein”, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72, (1995), pp. 439–442.
6. S.K. Loh, S.M. Chew, Y.M. Choo, “Oxidative stability and storage behavior of fatty acid methyl esters derived from used palm oil”, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83, (2006), pp. 947–952.
7. H. Tang, R.C. De Guzman, S.O. Salley, K.Y. Simon Ng, “The oxidative stability of biodiesel: Effects of FAME composition and antioxidant”, *Lipid Technology*, 20, (2008), pp. 249–252.
8. A. Monyem, J.H. Van Gerpen, “The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions”, *Biomass Bioenergy*, 20, (2001), pp. 317–325.
9. J. Xin, H. Imahara, S. Saka, “Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant”, *Fuel*, 88, (2009), pp. 282–286.

10. A. Sarin, R. Arora, N.P. Singh, M. Sharma, R.K. Malhotra, "Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel", *Energy*, 34, (2009), pp. 1271–1275.
11. Yi-Hung Chen, Y.-M. L. (2011). Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics. 1387-1393.
12. J. Xin, H. Imahara, S. Saka, "Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant", *Fuel*, 88, (2009), pp. 282–286.
13. A.K. Domingos, E.B. Saad, W.W.D. Vechiatto, H.M. Wilhelm, L.P. Ramos, "The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel)", *J. Braz. Chem. Soc.*, 18, (2007), pp. 416–423.
14. R. de Guzman, H. Tang, S. Salley, K.Y. Simon, "Synergistic effects of antioxidants on the oxidative stability of soybean oil- and poultry fat-based biodiesel", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86, (2009), pp. 459–467.
15. Y.H. Chen, Y. M. Luo, "Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics of antioxidants", *Fuel Processing Technology*, 92, (2011), pp. 1387–1393.
16. T.T. Kivevele, M.M. Mbarawa, A. Bereczky, T. Laza, J. Madarasz, "Impact of antioxidant additives on the oxidation stability of biodiesel produced from Croton Megalocarpus oil", *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 1244–1248.
17. R. O Dunn, "Antioxidants for improving storage stability of biodiesel" *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 2 (2008), pp. 304-318.
18. G. Karavalakis, D. Hilari, L. Givalou, D. Karonis, S. Stournas, "Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants" *Energy*, 36, (2011), pp. 369-374.
19. R. Dinkov, G.i Hristov, D. Stratiev, V. B. Aldayri, "Effect of commercially available antioxidants over biodiesel / diesel blends stability", *Fuel*, 88, (2009), pp. 732-737.
20. G. Karavalakis, S. Stournas, D. Karonis, "Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends", *Fuel*, 89, (2010), pp. 2483–2489.
21. Walter W. Fockea, (2012). The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. 277-233.
22. P. Felizardo, M.J.N. Correia, I. Raposo, F.J. Mendes, R. Berkemeier, J.M. Bordado, "Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Management*, 26, (2006), pp. 487–94.
23. G. Vicente, M. Martinez, J. Aracil, "A comparative study of vegetable oils for biodiesel production in Spain", *Energy and Fuels*, 20, (2006), pp. 394–398.

24. Correlation between EN 16091 and EN 15751 – CEN TC19 JWG1-Report to WG24, Report No 378, October 2012
25. US patent 4322304 - Bis(disubstituted aminomethyl) phenols as ashless hydrocarbon additives, mar. 30, 1982.



## 5 ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρουσιάζεται μια ολοκληρωμένη μελέτη για την διερεύνηση διαδικασιών παραγωγής βιοντήζελ (ομογενής-ετερογενής κατάλυση) από πρώτες ύλες του Ελλαδικού χώρου. Επίσης πραγματοποιήθηκε ποιοτικός χαρακτηρισμός των προϊόντων. Δόθηκε βαρύτητα στην βελτιστοποίηση της οξειδωτικής σταθερότητας των μεθυλεστέρων, όπου αποτελεί κρίσιμη παράμετρο. Από τα πειραματικά αποτελέσματα αλλά και από την επεξεργασία αυτών, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

Μελετήθηκε η καταλυτική δραστηριότητα των ομογενών αλκαλικών ενώσεων NaOH, KOH και της ισχυρής βάσης CH<sub>3</sub>ONa. Οι καταλύτες εξετάστηκαν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και σε διαφορετικές γραμμομοριακές αναλογίες μεθανόλης/ ελαίου. Οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης πραγματοποιήθηκαν με την χρήση επτά διαφορετικών ελαίων. Τα έλαια αποτελούν τυπικές καλλιέργειες της Ελληνικής γης και παραπροϊόντα της Ελληνικής βιομηχανίας. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι:

- Οι διαδεδομένοι στην βιομηχανία παραγωγής βιοντήζελ καταλύτες, παρουσίασαν υψηλή μετατροπή σε μεθυλεστέρες στα τελικά προϊόντα ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις.
- Τα έλαια όπως το καπνέλαιο (Tob.ME) και το βαμβακέλαιο (Cof.ME) μπορούν να αποτελέσουν ελκυστικές εναλλακτικές πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ διότι η μετατροπή σε μεθυλεστέρες πληρούσε το Ευρωπαϊκό Πρότυπο.
- Τα ζωικά λίπη (AF.ME) αποτελούν ελκυστική εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ. Έχουν σημαντικά χαμηλότερη τιμή από αυτή των ραφιναρισμένων ελαίων, σαν απόβλητα της Ελληνικής βιομηχανίας ενώ πλεονεκτούν και ως προς τους συντελεστές εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με τους εστέρες από φυτικές πρώτες ύλες (λόγω της αξιοποίησης αποβλήτων-Οδηγία 2009/30/EK).
- Οι μεθυλεστέρες του καστορέλαιου (Cast.ME) δεν πληρούν ούτε το ειδικό βάρος ούτε το ιξώδες ευρωπαϊκών προδιαγραφών. Όμως πρέπει να επισημανθεί η υψηλή οξειδωτική σταθερότητα τους, που ανέρχεται στις 19,4 ώρες. Για τον λόγο αυτό το μεγαλύτερο ιξώδες και η υψηλότερη πυκνότητα του βιοντήζελ μπορεί να διορθωθεί με τη χρήση μιγμάτων, τα οποία παρουσιάζουν φυσιολογικές τιμές ντήζελ. Το ίδιο ισχύει και για τους μεθυλεστέρες των υπολειμμάτων καφέ (Cof.ME).

Μελετήθηκε η αντίδραση της αιθανόλυσης προς παραγωγή βιοντήζελ. Στα δύο στάδια μετεστεροποίησης των έξι φυτικών ελαίων με αιθανόλη διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας αιθοξείδιο του νατρίου ως καταλύτη βάσης. Για να αποκτήσει το βιοντήζελ υψηλή καθαρότητα σε αιθυλεστέρες ελέχθησαν όλες οι συνθήκες αντίδρασης, όπως είναι η συγκέντρωση του καταλύτη, η θερμοκρασία αντίδρασης και ο γραμμομοριακό λόγος αιθανόλης / ελαίου, προκειμένου να μελετηθούν οι βέλτιστες συνθήκες.

- Η παραγωγή αιθυλεστέρων αντί μεθυλεστέρων έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς επιτρέπει την παραγωγή ενός νέου εναλλακτικού καυσίμου. Άλλωστε αποτελεί κοινοτική οδηγία M/393 της Ευρωπαϊκής Επιτροπής προς τη CEN για την ανάπτυξη ενός ευρωπαϊκού προτύπου για λιπαρά οξέα αιθυλεστέρων (FAEE) προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο για πετρελαιοκινητήρες.
- Το δεύτερο στάδιο μετεστεροποίησης βελτίωσε την περιεκτικότητα σε αιθυλεστέρες κατά 16% σε σχέση με την μετεστεροποίηση του πρώτου σταδίου, πληρώντας τις προδιαγραφές για τους μεθυλεστέρες.
- Το αιθοξείδιο νατρίου είναι ένας ενεργός και πολλά υποσχόμενος ομογενής καταλύτης για την παραγωγή των αιθυλεστέρων.

Διερευνήθηκε η καταλυτική συμπεριφοράς νέων στερεών ετερογενών καταλυτών και εμποτισμένων στερεών καταλυτών με διάφορους ενισχυτές. Διερευνήθηκαν οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και την ταχύτητα της αντίδρασης, όπως η περιεκτικότητα και ο τύπος του καταλύτη, η γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης/ελαίου και ο χρόνος αντίδρασης. Βρέθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες των τριών μεταβλητών της αντίδρασης και αξιολογήθηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες των προϊόντων.

- Η χρήση στερεών καταλυτών απλοποιεί την διαδικασία της μετεστεροποίησης, με την εξάλειψη των σταδίων πλύσης και ξήρανσης των μεθυλεστέρων. Οι στερεοί καταλύτες μπορούν εύκολα να διαχωριστούν μετά την μετεστεροποίηση και να επαναχρησιμοποιηθούν.
- Τα αποτελέσματα των αντιδράσεων με την χρήση ενισχυμένων ετερογενών καταλυτών παρουσίασαν υψηλή μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες. Στις περισσότερες των περιπτώσεων το παραχθέν βιοντήζελ πληρούσε τις προδιαγραφές του EN 14214.
- Ο ετερογενής καταλύτης TEA/CaO που παρασκευάστηκε, απέδωσε το υψηλότερο ποσοστό μεθυλεστέρων σε συγκέντρωση 1%. Σε μεγαλύτερες ποσότητες αυξήθηκε το ιξώδες και ελαττώθηκε το ποσοστό μεθυλεστέρων. Το 0,5% του καταλύτη ήταν το μοναδικό ποσοστό που έδωσε αποτελέσματα εκτός προδιαγραφής. Το ποσοστό μεθυλεστέρων σε σχέση με το χρόνο δείχνει ότι, από τα 15 λεπτά πλησιάζει το όριο της προδιαγραφής. Επιπλέον η χρήση αυτού του καταλύτη, προσδίδει πολύ καλή οξειδωτική σταθερότητα. Το όριο

οξειδωτικής σταθερότητας είναι στις έξι ώρες και το παραχθέν βιοντήζελ έχει χρόνο οξείδωσης 26,3 ώρες. Τέλος θα πρέπει να αναφερθεί η αυξημένη τιμή της περιεκτικότητας του ασβεστίου. Συγκεκριμένα βρέθηκε ότι είναι 20mg/kg ενώ η προδιαγραφή ορίζει ως μέγιστη τιμή τα 5mg/kg. Με μία ενδεχομένως βελτιστοποίηση του εξευγενισμού των μεθυλεστέρων, η περιεκτικότητα του ασβεστίου να μειωθεί.

Διερευνήθηκε η αντιοξειδωτική δράση των κυριοτέρων εμπορικών αντιοξειδωτικών προσθέτων. Επίσης συντέθηκαν νέα φαινολικά προσθετά και αξιολογήθηκε η επίδραση τους. Η αξιολόγηση των προσθέτων πραγματοποιήθηκε σε διαφορετικούς τύπους μεθυλεστέρων και σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Οι μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας εκτελέστηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Rancimat. Επιπρόσθετα, η οξειδωτική σταθερότητα των προαναφερθέντων βιοκαυσίμων, προσδιορίστηκε βάση της μεθόδου ASTM D7525 με Petrooxy (RSSOT).

- Το είδος της πρώτης ύλης του βιοντήζελ επηρέασε την δραστηριότητα των προσθέτων
- Τα περισσότερα από τα νέα αντιοξειδωτικά που εξετάστηκαν, είχαν θετικό αντίκτυπο στην σταθερότητα οξείδωσης των διαφορετικών τύπων βιοντήζελ. Σε πολλές περιπτώσεις η περιεκτικότητα των 200 ppm ήταν αρκετή για να επιτευχθεί το όριο των έξι ωρών.
- Η 2,5-bis(piperidinomethyl) hydroquinone ήταν το ισχυρότερο συνθετικό πρόσθετο.
- Από τα εμπορικά πρόσθετα, η Pyrogallol (PY) παρουσίασε εξαιρετικά αποτελέσματα. Φτωχότερη αντιοξειδωτική δράση επέδειξε η butylated hydroxytoluene (BHT).
- Οι πειραματικές μετρήσεις στο Petrooxy (RSSOT) επιβεβαίωσαν την τάση των προσθέτων που είχαν επιδείξει με την μέθοδο του Rancimat.
- Τα πειραματικά αποτελέσματα με το Petrooxy αποτελούν μία επιπλέον βάση δεδομένων για την θέσπιση ορίου προδιαγραφής.





## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

## **Ιδιότητες βιοντήζελ**

### **Περιεχόμενο σε εστέρες**

Το συνολικό περιεχόμενο των μεθυλεστέρων είναι το κριτήριο-κλειδί για την ποιότητα του βιοντήζελ. Η τιμή τους εξαρτάται από το βαθμό της μετεστεροποίησης, που στις περισσότερες πρότυπες τιμές ορίζεται από το περιεχόμενο σε γλυκερίδια ή από την τιμή της ελεύθερης και δεσμευμένης γλυκερίνης. Το περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες εξαρτάται επίσης και από τη συγκέντρωση των μη-λιπαρών ακαθαρσιών ή προσθέτων στο βιοντήζελ.

### **Περιεχόμενο σε ανόργανα συστατικά**

Τα ανόργανα συστατικά, όπως οι ακαθαρσίες του εναπομείναντα καταλύτη, υπολογίζονται από την τιμή της τέφρας. Στην Ευρωπαϊκή προδιαγραφή για τους μεθυλεστέρες, ο προσδιορισμός της θεικής τέφρας προτιμάται από αυτόν της τέφρας των οξειδίων. Ο λόγος είναι ότι οι εναπομείναντες αλκαλικοί καταλύτες μετατρέπονται σε αλκαλικά θειικά άλατα, τα οποία έχουν μικρότερη πτητικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες από τα αντίστοιχα όξινα, και, επομένως, ανακτώνται καλύτερα. Κατά τη μετεστεροποίηση των εξευγενισμένων ελαίων, η θεική τέφρα προσδιορίζεται από τη συγκέντρωση των σαπώνων.

### **Περιεκτικότητα σε φώσφορο**

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

### **Περιεκτικότητα σε αλκαλικά μέταλλα Na και K**

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

### **Περιεχόμενο σε μεθανόλη**

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

### **Ελεύθερη γλυκερόλη**

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

### **Δεσμευμένη γλυκερίνη, μονο-, δι- και τριγλυκερίδια**

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

### **Περιεκτικότητα σε νερό**

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

### **Αριθμός ιωδίου**

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

### **Αριθμός Οξύτητας**

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

### **Σταθερότητα στην οξείδωση**

Η σταθερότητα στην οξείδωση είναι μία σημαντική ιδιότητα των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων γιατί καθορίζει τις πιθανότητες αποθήκευσης του καυσίμου. Λόγω της διαφορετικής χημικής δομής και της υψηλής δραστηριότητας του βιοντήζελ σε σχέση με τα μεσαία αποστάγματα του πετρελαίου οι μεθυλεστέρες υπόκεινται περισσότερο σε οξείδωση και κυρίως αυτοοξείδωση. Τα ακόρεστα συστατικά του βιογενικού καυσίμου είναι κυρίως υπεύθυνα για τη μεγάλη χημική δραστηριότητά του. Η διαδικασία της οξείδωσης οδηγεί σε ανεπιθύμητες ιδιότητες, όπως υψηλότερο ιξώδες που προκαλείται από πολυμερισμό ή αυξημένη διαβρωτική δράση που οφείλεται σε μικρή αλυσίδα οξέα.

### **Ευρωπαϊκές Προδιαγραφές Μεθυλεστέρων (EN 14214)**

Το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14214 καθορίζει τις απαιτήσεις και τις μεθόδους ελέγχου για τους εμπορικά διατιθέμενους μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (ΜΛΟ) που χρησιμοποιούνται είτε για χρήση ως καύσιμα κινητήρων αυτανάφλεξης (diesel) σε συγκέντρωση 100%, είτε ως συστατικά ανάμιξης του πετρελαίου κίνησης, σύμφωνα με τις απαιτήσεις του προτύπου EN 590.

**Πίνακας 1.** Γενικές Εφαρμόσιμες προδιαγραφές και Μέθοδοι ελέγχου.

| Ιδιότητα  | Μονάδα<br>Μέτρησης   | Όρια        |         | Μέθοδος<br>Ελέγχου  |
|---|----------------------|-------------|---------|---|
|   |                      | Ελάχιστο    | Μέγιστο |   |
| Περιεκτικότητα σε Εστέρες   | % (m/m)              | 96,5        |         | EN 14103  |
| Πυκνότητα στους 15°C  | kg/m <sup>3</sup>    | 860         | 900     | EN ISO 3675<br>EN ISO 12185   |
| Ιξώδες στους 40°C   | mm <sup>2</sup> /sec | 3,5         | 5,0     | EN ISO 3104   |
| Σημείο Ανάφλεξης  | °C                   | >101        | —       | ISO/CD 3679<br><a href="#">EN ISO 2719</a> /<br><a href="#">EN ISO 3679</a> |
| Περιεκτικότητα σε Θείο  | mg/kg                | —           | 10      | <a href="#">EN ISO 20846</a><br>/ <a href="#">EN ISO 20884</a>              |
| Ανθρακούχο Υπόλειμμα<br>(στο 10% του υπολείμματος<br>απόσταξης)   | % (m/m)              | —           | 0,3     | EN ISO 10370  |
| Αριθμός Κετανίου  |                      | 51,0        |         | EN ISO 5165   |
| Περιεκτικότητα σε Θεϊκή<br>Τέφρα                                  | % (m/m)              | —           | 0,02    | ISO 3987  |
| Περιεκτικότητα σε Νερό  | mg/kg                | —           | 500     | EN ISO 12937  |
| Ολική Μόλυνση   | mg/kg                | —           | 24      | EN 12662  |
| Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος<br>(3h στους 50°C)                    | Βαθμίδα              | κατηγορία 1 |         | EN ISO 2160   |
| Θερμική σταθερότητα   |                      |             |         |   |
| Οξειδωτική Σταθερότητα, στους<br>110°C                            | ώρες                 | 6           | —       | En 14112  |
| Αριθμός Οξέος   | mgKOH/gr             |             | 0,5     | En 14104  |
| Αριθμός Ιωδίου  |                      |             | 120     | En 14111  |
| Μεθυλεστέρας του Λινολενικού<br>οξέος                             | % (m/m)              |             | 12      | En 14103  |
| Μεθυλεστέρες των<br>Πολυακόρεστων Οξέων (>= 4<br>διπλούς δεσμούς) | % (m/m)              |             | 1       |   |
| Περιεκτικότητα σε Μεθανόλη  | % (m/m)              |             | 0,2     | En 14110  |
| Περιεκτικότητα σε<br>Μονογλυκερίδια                               | % (m/m)              |             | 0,8     | En 14105  |
| Περιεκτικότητα σε Διγλυκερίδια                                    | % (m/m)              |             | 0,2     | En 14105  |

|                                 |    |         |  |      |                      |
|---------------------------------|----|---------|--|------|----------------------|
| Περιεκτικότητα<br>Τριγλυκερίδια | σε | % (m/m) |  | 0,2  | En 14105             |
| Ελεύθερη Γλυκερίνη              |    | % (m/m) |  | 0,02 | En 14105<br>En 14106 |
| Ολική Γλυκερίνη                 |    | % (m/m) |  | 0,25 | En 14105             |
| Αλκαλικά Μέταλλα (Na+K)         |    | mg/kg   |  | 5    | En 14108<br>En 14109 |
| Περιεκτικότητα σε Φώσφορος      |    | mg/kg   |  | 10   | En 14107             |





## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ**

## II.Εξαγωγή φυτικών ελαίων από ελαιόσπορους

Η εξαγωγή των φυτικών ελαίων από τους ελαιόσπορους, πραγματοποιήθηκε με την διαδικασία της εκχύλισης. Συνοπτικά η διαδικασία περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

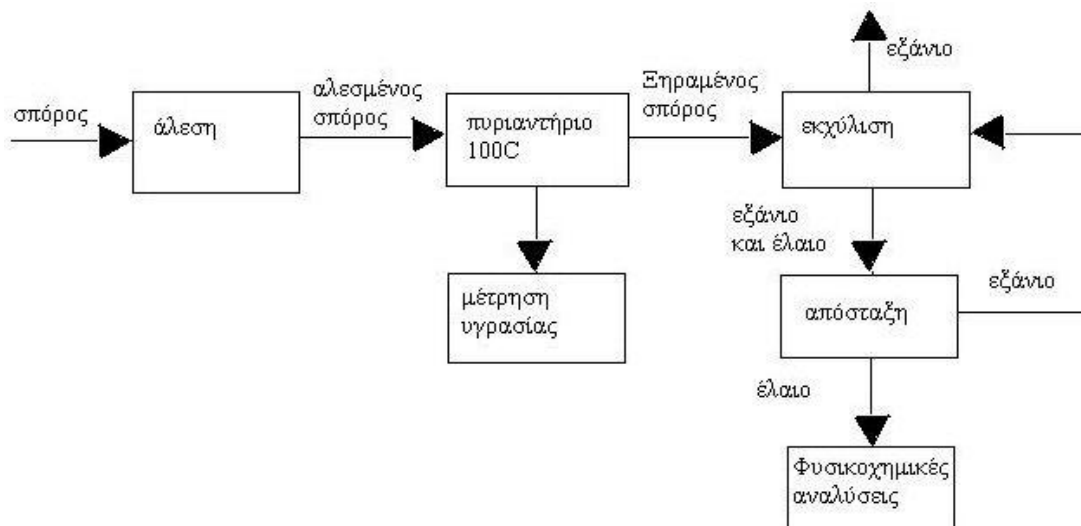
- Άλεση σπόρων για αύξηση της ελεύθερης επιφάνειας βοηθώντας στην αποτελεσματικότερη αποδέσμευση του ελαίου.
- Ξήρανση του σπόρου για την απομάκρυνση της υγρασίας. Η υγρασία που αφαιρέθηκε για χρόνο ξήρανσης 2 με 2.5 ώρες, κυμαίνεται από 2.5 έως 5%. Σημειώνεται ότι για κάθε ποικιλία η ξήρανση έγινε σε δείγμα 200g, το οποίο θεωρείται αντιπροσωπευτικό της συμπεριφοράς όλης της ποικιλίας.
- Εκχύλιση με την βοήθεια της συσκευής Soxhlet.
- Απόσταξη του εκχυλίσματος υπό κενό και περαιτέρω διαχωρισμός του ελαίου από τον διαλύτη

### II.1 Η διαδικασία περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- Άλεση σπόρων για αύξηση της ελεύθερης επιφάνειας βοηθώντας την αποτελεσματικότερη αποδέσμευση του ελαίου.
- Ξήρανση του σπόρου ώστε να απαλλαγθεί από την ανεπιθύμητη υγρασία
- Εκχύλιση με την βοήθεια της συσκευής Soxhlet
- Απόσταξη του εκχυλίσματος υπό κενό και περαιτέρω διαχωρισμός του ελαίου από τον διαλύτη

Τα παραπάνω στάδια της διεργασίας φαίνονται στο σχήμα που ακολουθεί:





**Σχήμα Π.1.** Διάγραμμα ροής της διαδικασίας της εκχύλισης

### Π.1.1 Άλεση σπόρων

Το άλεσμα των σπόρων είναι το πρώτο στάδιο της διαδικασίας. Διεξάγεται σε μικρό μύλο που δέχεται περιορισμένη ποσότητα σπόρου, περίπου 200g σε κάθε άλεση. Ο σκοπός της άλεσης είναι να αυξηθεί η ελεύθερη στην ατμόσφαιρα επιφάνεια του σπόρου ώστε να μπορεί να απομακρυνθεί ευκολότερα η υγρασία αλλά και να έρχεται σε μεγαλύτερη επαφή ο διαλύτης με τον σπόρο κατά τη διαδικασία της εκχύλισης. Επίσης, πρακτικά, είναι δυνατό, με τον τρόπο αυτό, περισσότερη ποσότητα σπόρου να κατεργασθεί στην εκχύλιση εξαιτίας της ευκολότερης συμπίεσης των αλεσμένων σπόρων. Είναι επόμενο, πως από το στάδιο της άλεσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό η επιτυχία των επόμενων σταδίων.

### Π.1.2 Ξήρανση

Η διαδικασία της ξήρανσης ακολουθεί το άλεσμα και είναι σημαντική με τη σειρά της καθώς το νερό είναι ανεπιθύμητο στις επόμενες διαδικασίες. Η περιεκτικότητα του σπόρου σε υγρασία θέλουμε να είναι μικρή ώστε να είναι περιορισμένη και στο έλαιο που θα εκχυλίσουμε. Σε αντίθετη περίπτωση το νερό θα δημιουργούσε επιπλοκές κατά τη μετεστεροποίηση του ελαίου ενώ υπάρχουν και όρια για την περιεκτικότητά του στο βιοντήζελ. Η ξήρανση γίνεται σε φούρνο σε θερμοκρασία 100°C, ώστε να εξατμίζεται το νερό. Ο αλεσμένος σπόρος (200g περίπου) τοποθετείται σε προζυγισμένη κάψα η οποία με τη σειρά της τοποθετείται στο

φούρνο. Ανά 15 λεπτά η κάψα ζυγίζεται για να διαπιστωθεί αν απομακρύνεται υγρασία και σε ποιο βαθμό. Όταν για δυο διαδοχικές μετρήσεις το βάρος της κάψας παρέμενε σταθερό η ξήρανση είχε λάβει τέλος. Πρακτικά θεωρούσαμε ότι η ξήρανση έλαβε τέλος όταν η διαφορά δυο μετρήσεων έδειχνε μεταβολή βάρους 0.3g. Η διάρκειά της ήταν στην πλειοψηφία των πειραμάτων 2 με 3 ώρες. Τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης της υγρασίας σε σχέση με το χρόνο ξήρανσης παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα για κάθε ποικιλία ξεχωριστά. Σημειώνεται ότι για κάθε ποικιλία η ξήρανση έγινε για ένα δείγμα 200g το οποίο θεωρείται αντιπροσωπευτικό της συμπεριφοράς όλης της ποικιλίας.

### II.1.3 Εκχύλιση

Η διαδικασία της εκχύλισης πραγματοποιείται με τη χρήση μιας διάταξης που ονομάζεται Soxhlet (Σχήμα I.3 ) και η λειτουργία της περιγράφεται ακολούθως.

Η μέθοδος της soxhlet είναι το πιο σύνηθες παράδειγμα μιας ημι-συνεχόμενης μεθόδου που εφαρμόζεται για την απόσπαση λιπιδίων από τρόφιμα. Σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας της, αποσπώνται έλαια και λίπη από στερεά υλικά με επαναλαμβανόμενες εκπλύσεις με κάποιον οργανικό διαλύτη, συνηθέστερα εξάνιο ή πετρελαϊκό αιθέρα, υπό αναρροή με χρήση κατάλληλων υαλικών. Στα πειράματά μας χρησιμοποιήθηκε εξάνιο σε όλες τις περιπτώσεις.

Κατά τη μέθοδο αυτή το δείγμα του σπόρου αλέθεται σε μικρά κομμάτια, ξηραίνεται και τοποθετείται σε κατάλληλη, πορώδη, κυλινδρική θήκη (χαρτούζα).

Στη συνέχεια η χαρτούζα τοποθετείται στο θάλαμο της εκχύλισης ο οποίος είναι τοποθετημένος επάνω από μια σφαιρική φιάλη η οποία περιέχει το διαλύτη. Επάνω από το θάλαμο έχει τοποθετηθεί ένας ψυκτήρας ο οποίος λειτουργεί ως συμπυκνωτήρας για τους ατμούς του διαλύτη. Ο ψυκτήρας λειτουργεί κατά ομορροή και με ψυκτικό υγρό το νερό. Η σφαιρική φιάλη θερμαίνεται, ο διαλύτης εξατμίζεται και οι ατμοί του ανεβαίνουν έως τον ψυκτήρα όπου υγροποιούνται και υπό μορφή σταγόνων πέφτουν στο θάλαμο εκχύλισης όπου βρίσκεται το δείγμα.

Ο θάλαμος εκχύλισης είναι κατασκευασμένος με τέτοιο τρόπο ώστε μόλις ο υγρός διαλύτης που περικλείει το δείγμα υπερβεί ένα όριο να υπερχειλίζει και να ρέει πάλι προς τη σφαιρική φιάλη. Με τον τρόπο αυτό το έλαιο που είχε διαλυθεί κατά την επαφή του με τον οργανικό διαλύτη στο θάλαμο εκχύλισης παρασύρεται προς τη

σφαιρική φιάλη. Ο διαλύτης συνεχίζει να εξατμίζεται ενώ εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς στα σημεία ζέσεως του ελαίου με το διαλύτη, το έλαιο παραμένει στη σφαιρική φιάλη. Είναι σημαντικό να παραμένει πάντα κάποια ποσότητα διαλύτη στη σφαιρική φιάλη ώστε να μην υπερθερμανθεί το λάδι. Στο τέλος της διαδικασίας εκχύλισης η σφαιρική φιάλη που περιέχει το διαλύτη με το έλαιο αφαιρείται και το διάλυμα οδηγείται προς απόσταξη. Σε ορισμένες διατάξεις χρησιμοποιείται ένα χωνί ανάμεσα στον ψυκτήρα και το θάλαμο εκχύλισης το οποίο επιτρέπει την ανάκτηση του διαλύτη κατά το τέλος της διαδικασίας, με χρήση μιας βαλβίδας που διακόπτει την επαφή του χωνιού με το θάλαμο και επιτρέπει τη συγκέντρωση του διαλύτη σε αυτό. Κατά την εκτέλεση των συγκεκριμένων πειραμάτων δε χρησιμοποιήθηκε τέτοιο χωνί καθώς προτιμήθηκε ο διαχωρισμός του διαλύτη με την απόσταξη.

Οι εκχυλίσεις έγιναν με ταυτόχρονη χρήση 5 διατάξεων soxhlet. Δύο με μεγαλύτερο θάλαμο εκχύλισης στον οποίο μπορούσαν να εισαχθούν μέχρι περίπου 110g αλεσμένου σπόρου, μία με μέσου μεγέθους θάλαμο εκχύλισης στον οποίο μπορούσαν να εισαχθούν μέχρι περίπου 60g αλεσμένου σπόρου και δύο με μικρότερο θάλαμο εκχύλισης στον οποίο μπορούσαν να εισαχθούν μέχρι περίπου 30g αλεσμένου σπόρου. Οι δύο πρώτες διατάξεις λειτουργούσαν με περίπου 1000ml εξανίου σε σφαιρική φιάλη των δύο λίτρων, ενώ οι άλλες τρεις με περίπου 250ml εξανίου σε σφαιρική φιάλη των 500ml. Δεν παρατηρήθηκαν διαφορές στις αποδόσεις των διαφορετικών διατάξεων soxhlet. Οι εκχυλίσεις διαρκούσαν τρεις με τέσσερις ώρες και για κάθε ποικιλία χρειάστηκαν αρκετές σειρές των 5 εκχυλίσεων προκειμένου να εξαχθεί μια επαρκής ποσότητα ελαίου.

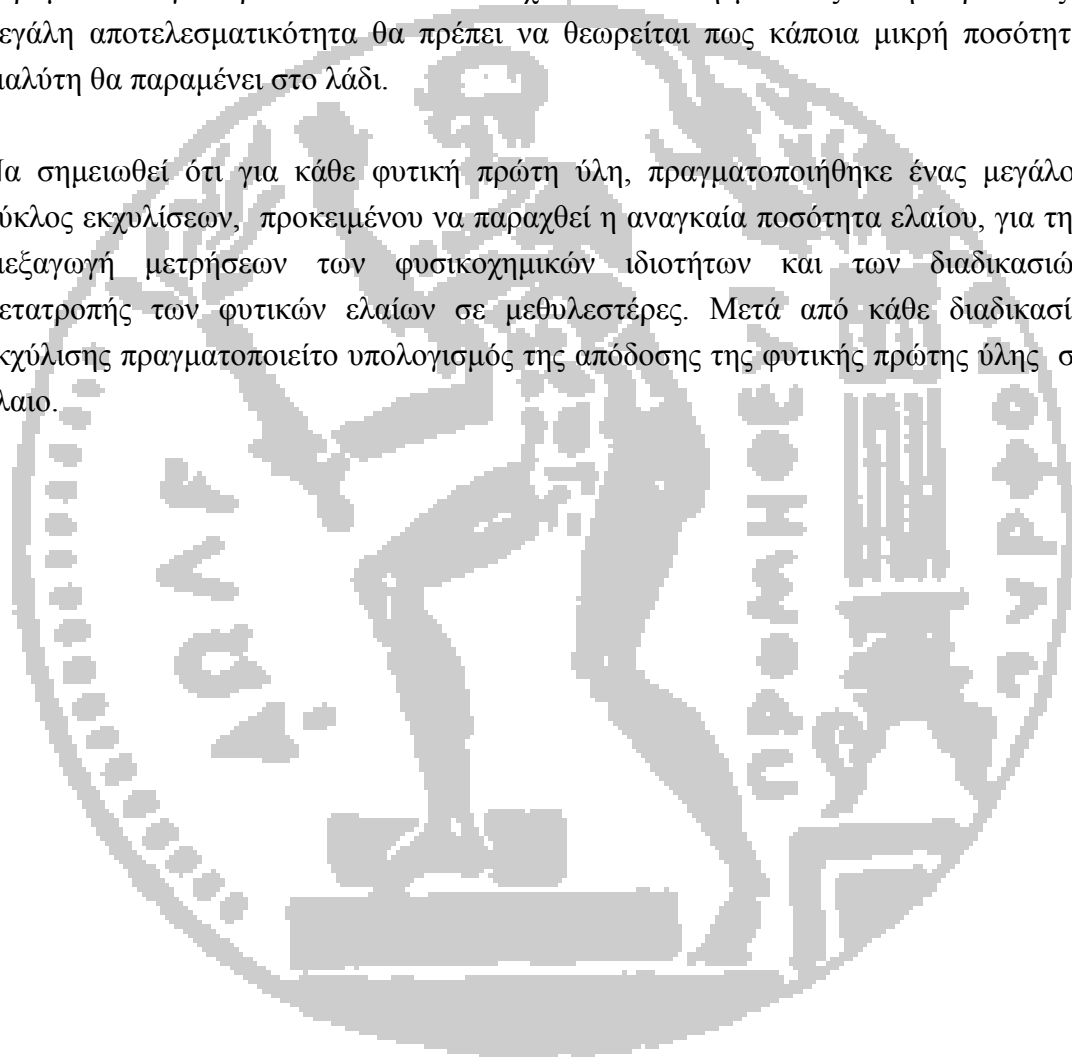
#### **II.1.4 Απόσταξη**

Το επόμενο στάδιο της διαδικασίας είναι η απόσταξη του διαλύτη. Η απόσταξη του εξανίου είναι μια αρκετά εύκολη διαδικασία καθώς το εξάνιο είναι μια πολύ πτητική ένωση.

Η απόσταξη γίνεται σε περιστροφικό εξατμιστήρα Rotavapor Αποτελείται από ένα λουτρό νερού το οποίο θερμαίνεται με αντιστάσεις, από τον κινητήρα που περιστρέφει τη φιάλη, από έναν ψυκτήρα, για την υγροποίηση των ατμών του διαλύτη, που χρησιμοποιεί νερό για ψυκτικό και ο οποίος λειτουργεί υπό κενό και μια δεύτερη φιάλη στην οποία συγκεντρώνεται το απόσταγμα (το εξάνιο). Ο περιστροφικός εξατμιστήρας είναι στην ουσία μια μονάδα απόσταξης με περιστρεφόμενη σφαιρική φιάλη. Με τον τρόπο αυτό η απόσταξη γίνεται γρηγορότερα σε σχέση με μία σταθερή φιάλη. Η περιστροφή μεταφέρει ένα λεπτό στρώμα του υγρού σε όλη την επιφάνεια της φιάλης αυξάνοντας έτσι το ρυθμό μεταφοράς θερμότητας από το λουτρό και κατά συνέπεια και το ρυθμό εξάτμισης του

διαλύτη. Επίσης η λειτουργία υπό κενό εξασφαλίζει ένα μικρότερο σημείο ζέσης του διαλύτη επιταχύνοντας περαιτέρω τη διαδικασία της εξάτμισης. Η θερμοκρασία ρυθμίζεται από έναν θερμοστάτη και οι στροφές του κινητήρα από βαθμονομημένο διακόπτη. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δωθεί στην ταχύτητα περιστροφής καθώς σε μεγάλες ταχύτητες ελλοχεύει ο κίνδυνος να δημιουργηθεί αναρρόφηση. Τέλος να σημειωθεί ότι ο ψυκτήρας δουλεύει κατά αντιστροφή. Η φιάλη που συγκεντρώνει το διαλύτη αφαιρείται και ο διαλύτης, καθαρός πλέον, μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί. Αντίστοιχα και η περιστρεφόμενη σφαιρική φιάλη αφαιρείται και το λάδι που έχει παραμείνει συγκεντρώνεται σε ειδικά δοχεία. Αν και η μέθοδος αυτή παρουσιάζει μεγάλη αποτελεσματικότητα θα πρέπει να θεωρείται πως κάποια μικρή ποσότητα διαλύτη θα παραμένει στο λάδι.

Να σημειωθεί ότι για κάθε φυτική πρώτη ύλη, πραγματοποιήθηκε ένας μεγάλος κύκλος εκχυλίσεων, προκειμένου να παραχθεί η αναγκαία ποσότητα ελαίου, για την διεξαγωγή μετρήσεων των φυσικοχημικών ιδιοτήτων και των διαδικασιών μετατροπής των φυτικών ελαίων σε μεθυλεστέρες. Μετά από κάθε διαδικασία εκχύλισης πραγματοποιείται υπολογισμός της απόδοσης της φυτικής πρώτης ύλης σε έλαιο.



**ΠΙΝΑΚΑΣ Π-1. Φυσικοχημικές ιδιότητες ελαίων**

|                        | Μονάδες μέτρησης                        | Χρησιμοποιούμενα λάδια τηγανίσματος | Ζωικό λίπος | Βαμβακέλαιο | Καπνέλαιο | Καστορέλαιο | Υπολείμματα καφέ | Ηλιέλαιο | Σογιέλαιο | Μέθοδος       |
|------------------------|---|-------------------------------------|-------------|-------------|-----------|-------------|------------------|----------|-----------|---------------|
| Πυκνότητα              | (kg/m <sup>3</sup> , 15 <sup>o</sup> C) | 926                                 | 876,9       | 908,2       | 917,5     | 967,3       | 938,9            | 921,7    | 913,8     | EN ISO 12185  |
| Κινηματικό ιξώδες      | (cSt, 40 <sup>o</sup> C)                | 40,2                                | 32,6        | 29,4        | 27,7      | 240,12      | 54,89            | 32,6     | 33,2      | EN ISO 3104   |
| Σημείο ανάφλεξης       | ( <sup>o</sup> C)                       | 286                                 | >120        | 268         | 220       | >260        | >180             | 272      | 268       | EN ISO 2719   |
| Αριθμός ιωδίου         | (cg I/g oil)                            | 108                                 | 66          | 100         | 135       | 80          | 82               | 132      | 100       | EN 14111      |
| Αριθμός οξύτητας       | (mg KOH/g)                              | 1,7                                 | 2,4         | 0,25        | 0,48      | 0,7         | 0,62             | 0,33     | 0,25      | EN 14104      |
| Βαθμός σαπωνοποίησης   | (mg KOH/g)                              | 193                                 | 194         | 196,2       | 193       | 181,4       | -                | 192      | 196       | AOCS CD3 1993 |
| Περιεκτικότητα σε νερό | (mg/kg)                                 | 1200                                | 355         | 274         | 570       | 1830        | 795              | 347      | 274       | EN ISO 12937  |
| Περιεκτικότητα σε θείο | (mg/kg)                                 | 6                                   | 4           | 2,6         | 5         | -           | 4,5              | 1        | 2         | EN ISO 20846  |
| Ανθρακούχο Υπόλειμμα   | (% m/m)                                 | 0,181                               | 0,2         | 0,18        | 0,076     | 0,2         | 0,16             | 0,03     | 0,09      | EN ISO 10370  |

ΠΙΝΑΚΑΣ Π-2 .Σύσταση λιπαρών οξέων

| Λιπαρά οξέα   | Χημική δομή  | Χρησιμ<br>οποίου<br>μενα<br>λάδια<br>τηγανίσ<br>ματος | Ζωικό<br>λίπος | Βαμβα<br>κέλαιο | Καπνέλ<br>αιο | Καστο<br>ρέλαιο | Υπολεί<br>μματα<br>καφέ | Ηλιέλαιο | Σογιέλ<br>αιο |
|---|--|---|----------------|-----------------|---------------|-----------------|-------------------------|----------|---------------|
| Μυριστικό   | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$   | 1,21  | 3,41           | 0,71            | 0,10          | 0,00            | 0,00                    | 0,00     | 0,00          |
| Παλτιτικό   | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$   | 12,9  | 23,50          | 23,54           | 12,26         | 1,00            | 33,39                   | 5,62     | 13,9          |
| Παλμιτελαϊκό [ <i>cis</i> -9-δεκαεξανικό οξύ]                   | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$                                | 0,22  | 2,45           | 0,52            | 0,35          | 0,00            | 0,00                    | 0,03     | 0,30          |
| Δεκαεπτανικό  | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$   | 0,02  | 0,00           | 0,1             | 0,10          | 0,00            | 0,00                    | 0,03     | 0,00          |
| Δεκαεπτενικό [ <i>cis</i> -9- Δεκαεπτενικό οξύ]                 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$                                | 0,03  | 0,00           | 0,07            | 0,04          | 0,00            | 0,00                    | 0,02     | 0,00          |
| Στεατικό  | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$   | 6,12  | 19,79          | 2,55            | 5,15          | 1,00            | 10,91                   | 2,14     | 2,1           |
| Ελαϊκό [ <i>cis</i> -9-octadecenoic acid]                       | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$                                | 57,5  | 34,64          | 17,54           | 22,17         | 2,30            | 7,16                    | 25,14    | 23,2          |
| Λινελαϊκό [ <i>cis,cis</i> -9,12-Δεκαοκταδιενικό οξύ]           | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$                 | 21,1  | 4,77           | 54,05           | 56,12         | 4,20            | 23,27                   | 66,19    | 56,2          |
| Λινολενικό [ <i>cis,cis,cis</i> -9,12,15-Δεκαοκτατριενικό οξύ]  | $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$                                | 0,02  | 0,95           | 0,16            | 2,77          | 0,30            | 0,00                    | 0,09     | 4,3           |
| Ελαϊδικό [ <i>trans</i> -9-octadecenoic acid]                   | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$                                | 0,20  | 0,00           | 0,06            | 0,03          | 0,00            | 0,00                    | 0,27     | 0,00          |
| C18:2 [ <i>trans,trans</i> -9,12-Δεκαοκταδιενικό οξύ]           | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$                 | 0,05  | 0,00           | 0,04            | 0,08          | 0,00            | 0,00                    | 0,03     | 0,00          |
| C18:3 [ <i>trans,trans,trans</i> -9,12,15-Δεκαοκτατριενικό οξύ] | $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$                                | 0,03  | 0,00           | 0,03            | 0,04          | 0,00            | 0,00                    | 0,07     | 0,00          |
| Εικοσανικό  | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$   | 0,2   | 0,00           | 0,3             | 0,41          | 0,30            | 4,04                    | 0,34     | 0,00          |
| Εικοσενικό [ <i>cis</i> -10-εικοσενικό οξύ]                     | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$                                | 0,02  | 0,00           | 0,27            | 0,12          | 0,00            | 0,00                    | 0,03     | 0,00          |
| Μπεχενικό   | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$   | 0,10  | 0,00           | 0,02            | 0,09          | 0,00            | 0,00                    | 0,02     | 0,00          |
| Λιγνοκηρικό   | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$   | 0,30  | 0,00           | 0,12            | 0,17          | 0,00            | 0,00                    | 0,09     | 0,00          |
| Ρικινελαϊκό   | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | 0,00  | 0,00           | 0,00            | 0,00          | 89,3            | 0,00                    | 0,00     | 0,00          |

**ΠΙΝΑΚΑΣ Π-3. Φυσικοχημικές μεθυλεστέρων με καταλύτη NaOH**

|                               | Μονάδες<br>μέτρησης                     | UFO.ME | AF.ME | Cot.ME | Tob.ME | Cast.ME | Cof.ME | Sun.ME | Soy.ME | Μέθοδος      |
|-------------------------------|---|--------|-------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|--------------|
| Πυκνότητα                     | (kg/m <sup>3</sup> , 15 <sup>o</sup> C) | 926    | 876,9 |        | 917,5  | 967,3   | 938,9  | 886,1  | 913,8  | EN ISO 12185 |
| Κινηματικό<br>ιξώδες          | (cSt, 40 <sup>o</sup> C)                | 40,2   | 32,6  | 29,4   | 27,7   | 240,12  | 54,89  | 4,8503 | 33,2   | EN ISO 3104  |
| Σημείο<br>ανάφλεξης           | ( <sup>o</sup> C)                       | 286    | >120  | 268    | 220    | >260    | >180   | 168    | 268    | EN ISO 2719  |
| Αριθμός<br>οξύτητας           | (mg KOH/g)                              | 1,7    | 2,4   | 0,25   | 0,48   | 0,7     | 0,62   | 0,21   | 0,25   | EN 14104     |
| Περιεκτικότητ<br>α σε νερό    | (mg/kg)                                 | 1280   | 560   | 274    | 570    | 1830    | 795    | 347    | 274    | EN ISO 12937 |
| Περιεκτικότητ<br>α σε θείο    | (mg/kg)                                 | 3      | 4     | 2,6    | 5      | -       | 4,5    | 1      | 2      | EN ISO 20846 |
| Ανθρακούχο<br>Υπόλειμμα       | (% m/m)                                 | 0,181  | 0,13  | 0,18   | 0,076  | 0,2     | 0,16   | 0,03   | 0,09   | EN ISO 10370 |
| Περιεκτικότητ<br>α σε εστέρες | 95,5                                    | 94,9   | 96,7  | 96,6   | 96,6   | 75,2    | 81,2   | 96,8   | 96,9   | EN 14103     |

### ΠΙΝΑΚΑΣ Π-4 . Φυσικοχημικές ιδιότητες Cast.ME

| Ιδιότητες                    | Μονάδες             | Cast.ME<br>25°C | Cast.ME<br>65 °C | Μέθοδος      |
|------------------------------|---------------------|-----------------|------------------|--------------|
| Πυκνότητα 15° C              | g / cm <sup>3</sup> | 914,3           | 924,4            | ISO12185     |
| Ιξώδες 40° C                 | mm <sup>2</sup> / s | 13,87           | 13,34            | ASTM D7042   |
| Σημείο ανάφλεξης             | ° C                 | 165             | 167              | D93          |
| CFPP                         | ° C                 | -13             | -16              | EN116        |
| Σημείο θόλωσης               | ° C                 | -7              | -5               |              |
| Περιεκτικότητα σε<br>θείο    | mg / kg             | -               | -                | ISO20846     |
| Ανθρακούχο<br>υπόλειμμα      | m/m%                | 0,0164          | 0,002            | EN ISO 10370 |
| Περιεκτικότητα σε<br>νερό    | mg / kg             | 154             | 200              | EN12937      |
| Θερμογόνος<br>δύναμη         | MJ/Kg               | 39,5            | 3,4              | D 240        |
| Περιεχόμενο σε<br>τέφρα      | m/m %               | 0,008           | 0,013            | EN ISO 6245  |
| Αριθμός οξύτητας             | mg KOH /<br>g       | 0,15            | 0,13             | EN 14104     |
| Περιεκτικότητα σε<br>εστέρες | m/m %               | 93,8            | 94,2             | EN 14103     |



**ΠΙΝΑΚΑΣ Π-5 . Φυσικοχημικές ιδιότητες ΑΦ.ΜΕ**

| <b>Ιδιότητες</b>             | <b>Μονάδες</b>      | <b>ΑΦΜΕ</b> | <b>Μέθοδος</b> |
|------------------------------|---------------------|-------------|----------------|
| Πυκνότητα 15°<br>C           | g / cm <sup>3</sup> | 876,9       | ISO12185       |
| Ιξώδες 40° C                 | mm <sup>2</sup> / s | 4,18        | ASTM D7042     |
| Σημείο<br>ανάφλεξης          | ° C                 | >120        | D93            |
| CFPP                         | ° C                 | 13          | EN116          |
| Σημείο<br>θόλωσης            | ° C                 | 15          |                |
| Περιεκτικότητα<br>σε θείο    | mg / kg             | 7           | ISO20846       |
| Ανθρακούχο<br>υπόλειμμα      | m/m%                | 0,051       | EN ISO 10370   |
| Περιεκτικότητα<br>σε νερό    | mg / kg             | 355         | EN12937        |
| Θερμογόνος<br>δύναμη         | MJ/Kg               | 40,76       | D 240          |
| Περιεχόμενο σε<br>τέφρα      | m/m %               | <0,01       | EN ISO 6245    |
| Αριθμός<br>οξύτητας          | mg KOH<br>/ g       | 0,22        | EN 14104       |
| Περιεκτικότητα<br>σε εστέρες | m/m %               | 98,73       | EN 14103       |

ΠΙΝΑΚΑΣ Π-6 . Σύσταση λιπαρών οξέων ΑΦ.ΜΕ

| Λιπαρά οξέα   |        | Χημική δομή  | Κ.β % |
|---------------|--------|--|-------|
| Μυριστικός    | C 14   | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$   | 3,41  |
| Παλμιτικός    | C 16   | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$   | 23,50 |
| Παλμιτελαϊκός | C 16:1 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$                | 2,45  |
| Στεατικός     | C 18   | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$   | 19,79 |
| Ελαιικός      | C 18:1 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$                | 34,64 |
| Λινελαϊκός    | C 18:2 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | 4,77  |
| Λινολενικός   | C 18:3 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$                | 0,95  |

**ΠΙΝΑΚΑΣ Π-7 . Φυσικοχημικές ιδιότητες μεθυλεστέρων Cof.ME-UFO.ME**

| Ιδιότητες                      | Μονάδες             | Μέθοδος    | FAME από λάδι καφέ | FAME από τηγανόλαδο | FAME από μίγμα 10%λαδιού καφέ-90%τηγανόλαδο | FAME από μίγμα 20%λαδιού καφέ-80%τηγανόλαδο | FAME από μίγμα 50%λαδιού καφέ-50%τηγανόλαδο |
|--------------------------------|---------------------|------------|--------------------|---------------------|---|---|---|
| Πυκνότητα 15° C                | g / cm <sup>3</sup> | ISO12185   | 0,8943             | 0,8801              | 0,8802                                      | 0,8824                                      | 0,8849                                      |
| Ιξώδες 40° C                   | mm <sup>2</sup> / s | ASTM D7042 | 5,612              | 4,9019              | 4,730                                       | 4,913                                       | 5,019                                       |
| Περιεκτικότητα σε νερό         | mg / kg             | EN12937    | 1570,5             | 392,9               | 437,3                                       | 546,8                                       | 452,9                                       |
| Περιεκτικότητα σε θείο         | mg / kg             | ISO20846   | 4,5                | 10                  | 8   | 8   | 6   |
| Αριθμός οξύτητας               | mgKOH / g           | EN 14104   | 0,36               | 0,45                | -   | -   | 0,73  |
| Σημείο ανάφλεξης               | ° C                 | D93        | >120               | >120                | >120  | >120  | >120  |
| Θερμογόνος Δύναμη              | MJ/kg               | D 240      | 39,49              | 38,41               | 39,69                                       | 39,64                                       | 40  |
| CFPP                           | ° C                 | EN116      | 9                  | 4                   | 4   | 5   | 7   |
| Οξειδωτική σταθερότητα         | hours               | EN 14112   | 8                  | 0,9                 | 2,3   | 3,1   | 5,2   |
| Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες | m/m %               | EN 14103   | 81,28              | 97,8                | 97,45                                       | 95,6  | 89,7  |

**ΠΙΝΑΚΑΣ Π-8 .Φυσικοχημικές ιδιότητες ελαίων (FAEE)**

| Ιδιότητες              | Μονάδες μέτρησης                       | Χρησιμοποιούμενα λάδια τηγανίσματος | Βαμβακέλαιο | Καπνέλαιο | Φοινικέλαιο | Ηλιέλαιο | Σογιέλαιο | Μέθοδος       |
|------------------------|--|-------------------------------------|-------------|-----------|-------------|----------|-----------|---------------|
| Πυκνότητα              | (kg/m <sup>3</sup> ,15 <sup>o</sup> C) | 926                                 | 908,2       | 917,5     | 920,0       | 921,7    | 913,8     | EN ISO 12185  |
| Κινηματικό ιξώδες      | (cSt, 40 <sup>o</sup> C)               | 40,2                                | 29,4        | 27,7      | 40,5        | 32,6     | 33,2      | EN ISO 3104   |
| Σημείο ανάφλεξης       | ( <sup>o</sup> C )                     | 286                                 | 268         | 220       | >260        | 272      | 268       | EN ISO 2719   |
| Αριθμός ιωδίου         | (cg I/g oil)                           | 108                                 | 100         | 135       | 54          | 132      | 100       | EN 14111      |
| Αριθμός οξύτητας       | (mg KOH/g)                             | 1,7                                 | 0.25        | 0,48      | 0,72        | 0,33     | 0,25      | EN 14104      |
| Βαθμός σαπωνοποίησης   | (mg KOH/g)                             | 193                                 | 196,2       | 193       | 197,5       | 192      | 196       | AOCS CD3 1993 |
| Περιεκτικότητα σε νερό | (mg/kg)                                | 1200                                | 274         | 570       | 453         | 347      | 274       | EN ISO 12937  |
| Περιεκτικότητα σε θείο | (mg/kg)                                | 6                                   | 2,6         | 5         | 3,2         | 1        | 2         | EN ISO 20846  |
| Ανθρακούχο Υπόλειμμα   | (% m/m)                                | 0,181                               | 0,18        | 0,076     | 0,2         | 0,03     | 0,09      | EN ISO 10370  |

**ΠΙΝΑΚΑΣ Π-9 . Φυσικοχημικές ιδιότητες αιθυλεστέρων**

| <b>Ιδιότητες</b>       | <b>Μονάδες μέτρησης</b>                | <b>UFO.E.E</b> | <b>Cot.E.E</b> | <b>Tob.E.E</b> | <b>Palm.E.E</b> | <b>Sun.E.E</b> | <b>Soy.E.E</b> | <b>Μέθοδος</b> |
|------------------------|--|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| Πυκνότητα              | (kg/m <sup>3</sup> ,15 <sup>o</sup> C) | 888,5          | 882,7          | 885,2          | 886,6           | 882,1          | 881,5          | EN ISO 12185   |
| Κινηματικό ιξώδες      | (cSt, 40 <sup>o</sup> C)               | 6,19           | 4,63           | 4,55           | 4,77            | 4,63           | 4,88           | EN ISO 3104    |
| Σημείο ανάφλεξης       | ( <sup>o</sup> C )                     | 188            | 175            | 177            | >260            | 175            | 182            | EN ISO 2719    |
| Αριθμός οξύτητας       | (mg KOH/g)                             | 2,4            | 0,16           | 0,47           | 0,09            | 0,15           | 0,19           | EN 14104       |
| CFPP                   | ( <sup>o</sup> C)                      | 3              | -2             | -10            | 4               | -3             | -2             | EN116          |
| Θερμογόνος δύναμη      | (MJ/kg)                                | 37,8           | 38,5           | 38,4           | 38,8            | 38,6           | 38,2           | D 240          |
| Περιεκτικότητα σε νερό | (mg/kg)                                | 560            | 274            | 400            | 1830            | 154            | 274            | EN ISO 12937   |
| Περιεκτικότητα σε θείο | (mg/kg)                                | 4,7            | 2,6            | 5              | 2               | 2,1            | 2,5            | EN ISO 20846   |
| Ανθρακούχο Υπόλειμμα   | (% m/m)                                | 0,1549         | 0,18           | 0,076          | 0,2             | 0,03           | 0,09           | EN ISO 10370   |



ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙΙ-1 .Φυσικοχημικές ιδιότητες ελαίων

| Ιδιότητες                    | SUN    | TOB   | UFO   | COT   | ΜΟΝΑΔΕΣ<br>ΜΕΤΡΗΣΗΣ |
|------------------------------|--------|-------|-------|-------|---------------------|
| Κινηματικό<br>Ιξώδες         | 33,269 | 27,7  | 40.2  | 29.4  | mm <sup>2</sup> /s  |
| Πυκνότητα                    | 922,5  | 917,5 | 926   | 908.2 | kg/m <sup>3</sup>   |
| Σημείο<br>Ανάφλεξης          | 272    | 220   | 286   | 268   | °C                  |
| Αριθμός Ιωδίου               | 132    | 135   | 108   | 100   | %(m/m)              |
| Περιεκτικότητα<br>Νερού      | 522,6  | 570   | 1200  | 274   | ppm                 |
| Περιεκτικότητα<br>Θείου      | 2,1    | 9     | 5     | 2.6   | %(m/m)              |
| Σημείο Ροής                  | -14    |       | 1     | -2    | °C                  |
| Αριθμός<br>Οξύτητας          | 0,111  | 0,48  | 2,1   | 0,25  | mg KOH/g            |
| Τιμή<br>Σαπωνοποίησης        | 192,1  | 193   | 193,2 | 196,2 | mg KOH/g            |
| Υπόλειμμα<br>Άνθρακα         | 0,03   | 0,076 | 0,18  | 0,09  | %(m/m)              |
| Μέσος<br>Μοριακός<br>Αριθμός | 876    | 872   | 882   | 857   | g/mol               |

**Πίνακας III-2: Φυσικοχημικές ιδιότητες μεθυλεστέρων με καταλύτη  
KHCO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

| <b>Ιδιότητες</b>                  | <b>UFO.ME</b> | <b>Cot.ME</b> | <b>Sun.ME</b> | <b>Tob.ME</b> | <b>Μονάδα</b>      | <b>Μέθοδος</b>          |
|-----------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------------|-------------------------|
| Περιεκτικότητα FAME               | 96,8          | 97,3          | 97,6          | 97,2          | %(m/m)             | EN 14103                |
| Πυκνότητα στους 15°C              | 883,2         | 882,7         | 884,7         | 885,2         | kg/m <sup>3</sup>  | EN ISO 3675/<br>12185   |
| Ιξώδες στους 40 °C                | 4,84          | 4,632         | 4,294         | 4,55          | mm <sup>2</sup> /s | EN ISO 3104             |
| Σημείο Ανάφλεξης                  | 181           | 178           | 110           | 177           | °C                 | EN ISO 2719/ 3679       |
| Περιεκτικότητα Θείου              | 3,5           | 5,7           | 2,9           | 2             | %(m/m)             | EN ISO<br>20846/20884   |
| Υπόλειμμα Άνθρακα                 | 0,011         | 0,016         | 0,02          | 0,018         | -                  | EN ISO 10370            |
| Τέφρα                             | <0,01         | <0,01         | 0,007         | <0,01         | mg/kg              | ISO 3987                |
| Περιεκτικότητα σε Νερό            | 189           | 154           | 180           | 177           | mg/kg              | EN ISO 12937            |
| CFPP                              | 2             | -1            | -4            | -10           | °C                 | EN 116                  |
| Θερμογόνος Δύναμη                 | 38,3          | 38,6          | 37,8          | 38,2          | MJ/kg              |                         |
| Οξειδωτική σταθερότητα<br>110°C   | 2             | 0,8           | 1,4           | 1,6           | Hours              | EN ISO 2160             |
| Αριθμός Οξύτητας                  | 0,44          | 0,15          | 0,17          | 0,12          | mg<br>KOH/g        | prEN 15751/EN<br>14112  |
| Μεθυλεστέρες Λινολενικού<br>οξέως | 0,23          | 0,33          | 0,22          | 0,12          | %(m/m)             | EN 14103                |
| Μονογλυκερίδια                    | 0,512         | 0,478         | 0,49          | 0,481         | %(m/m)             | EN 14105                |
| Διγλυκερίδια                      | 0,095         | 0,152         | 0,14          | 0,099         | %(m/m)             | EN 14105                |
| Τριγλυκερίδια                     | 0,275         | 0,087         | 0,04          | 0,267         | %(m/m)             | EN 14105                |
| Ελεύθερη Γλυκερόλη                | 0,005         | 0,017         | 0,02          | 0,02          | %(m/m)             | EN 14105/14106          |
| Ολική Γλυκερόλη                   | 0,180         | 0,148         | 0,13          | 0,0167        | %(m/m)             | EN 14105                |
| Ομάδα I Μετάλλων (Na+K)           | <5            | <5            | <5            | <5            | mg/kg              | EN<br>14108/14109/14538 |
| Ομάδα II Μετάλλων<br>(Ca+Mg)      | 3,3           | 2,8           | 4             | 2,1           | mg/kg              | EN 14538                |
| Περιεκτικότητα Φωσφόρου           | 5             | 4             | 2,3           | 3             | mg/kg              | EN 14107                |



**Πίνακας III-3:Φυσικοχημικές ιδιότητες μεθυλεστέρων με καταλύτη  
Ba(OH)<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

| 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/<br>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<br>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              |                         |
| Οξειδωτική σταθερότητα<br>110°C   | 0,61        | Hours              | EN ISO 2160             |
| Αριθμός Οξύτητας                  | 0,41        | mg KOH/g           | prEN 15751/EN<br>14112  |
| Μεθυλεστέρες Δινολενικού<br>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<br>14108/14109/14538 |
| Ομάδα II Μετάλλων<br>(Ca+Mg)      | 3,14        | mg/kg              | EN 14538                |
| Περιεκτικότητα Φωσφόρου           | 2,73        | mg/kg              | EN 14107                |

**Πίνακας III-4:Φυσικοχημικές ιδιότητες μεθυλεστέρων με καταλύτη  
HCOONH<sub>4</sub>/ CaO**

| 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/<br>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<br>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              |                         |
| Οξειδωτική σταθερότητα<br>110°C   | 2,08          | Hours              | EN ISO 2160             |
| Αριθμός Οξύτητας                  | 0,15          | mg KOH/g           | prEN 15751/EN<br>14112  |
| Μεθυλεστέρες Λινολενικού<br>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<br>14108/14109/14538 |
| Ομάδα II Μετάλλων<br>(Ca+Mg)      | 3,8           | mg/kg              | EN 14538                |
| Περιεκτικότητα Φωσφόρου           | 4,2           | mg/kg              | EN 14107                |

**Πίνακας III-5:Φυσικοχημικές ιδιότητες μεθυλεστέρων με καταλύτη**

**C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>/ CaO**

| 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/<br>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<br>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              |                         |
| Οξειδωτική σταθερότητα<br>110°C   | 2,22          | Hours              | EN ISO 2160             |
| Αριθμός Οξύτητας                  | 0,15          | mg KOH/g           | prEN 15751/EN<br>14112  |
| Μεθυλεστέρες Λινολενικού<br>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<br>14108/14109/14538 |
| Ομάδα II Μετάλλων<br>(Ca+Mg)      | 2,874         | mg/kg              | EN 14538                |
| Περιεκτικότητα Φωσφόρου           | 3,76          | mg/kg              | EN 14107                |

**Πίνακας III-6: Φυσικοχημικές ιδιότητες μεθυλεστέρων με καταλύτη  
Ba(OH)<sub>2</sub>/ CaO**

| 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/<br>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<br>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              |                         |
| Οξειδωτική σταθερότητα<br>110°C   | 2,1           | Hours              | EN ISO 2160             |
| Αριθμός Οξύτητας                  | 0,27          | mg KOH/g           | prEN 15751/EN<br>14112  |
| Μεθυλεστέρες<br>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<br>(Na+K)        | <5            | mg/kg              | EN<br>14108/14109/14538 |
| Ομάδα II Μετάλλων<br>(Ca+Mg)      | 3,65          | mg/kg              | EN 14538                |
| Περιεκτικότητα<br>Φωσφόρου        | 1,694         | mg/kg              | EN 14107                |

**Πίνακας III-7: Φυσικοχημικές ιδιότητες μεθυλεστέρων με καταλύτη  
LiNO<sub>3</sub>/ CaO**

| Ιδιότητες                      | UFO.ME | Cot.ME | Μονάδα             | Μέθοδος                 |
|--------------------------------|--------|--------|--------------------|-------------------------|
| Περιεκτικότητα FAME            |        |        | %(m/m)             | EN 14103                |
| Πυκνότητα στους 15°C           | 881,2  | 882,7  | kg/m <sup>3</sup>  | EN ISO 3675/<br>12185   |
| Ιξώδες στους 40 °C             | 4,84   | 4,632  | mm <sup>2</sup> /s | EN ISO 3104             |
| Σημείο Ανάφλεξης               | 181    | 178    | °C                 | EN ISO 2719/ 3679       |
| Περιεκτικότητα Θείου           | 3,5    | 5,7    | %(m/m)             | EN ISO<br>20846/20884   |
| Υπόλειμμα Άνθρακα              | 0,011  | 0,016  | -                  | EN ISO 10370            |
| Τέφρα                          | <0,01  | <0,01  | mg/kg              | ISO 3987                |
| Περιεκτικότητα σε Νερό         | 189    | 154    | mg/kg              | EN ISO 12937            |
| CFPP                           | -4     | -3     | °C                 | EN 116                  |
| Θερμογόνος Δύναμη              | 38,3   | 38,6   | MJ/kg              |                         |
| Οξειδωτική σταθερότητα 110°C   | 2      | 0,8    | Hours              | EN ISO 2160             |
| Αριθμός Οξύτητας               | 0,44   | 0,15   | mg KOH/g           | prEN 15751/EN<br>14112  |
| Μεθυλεστέρες Λινολενικού οξέως |        |        | %(m/m)             | EN 14103                |
| Μονογλυκερίδια                 | 0,512  | 0,478  | %(m/m)             | EN 14105                |
| Διγλυκερίδια                   | 0,095  | 0,152  | %(m/m)             | EN 14105                |
| Τριγλυκερίδια                  | 0,275  | 0,087  | %(m/m)             | EN 14105                |
| Ελεύθερη Γλυκερόλη             | 0,005  | 0,017  | %(m/m)             | EN 14105/14106          |
| Ολική Γλυκερόλη                | 0,180  | 0,148  | %(m/m)             | EN 14105                |
| Ομάδα I Μετάλλων (Na+K)        | <5     | <5     | mg/kg              | EN<br>14108/14109/14538 |
| Ομάδα II Μετάλλων (Ca+Mg)      | 3,3    | 2,8    | mg/kg              | EN 14538                |
| Περιεκτικότητα Φωσφόρου        | 5      | 4      | mg/kg              | EN 14107                |

**Πίνακας III-8: Φυσικοχημικές ιδιότητες μεθυλεστέρων με καταλύτη  
TEA/ CaO**

| 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/<br>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<br>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              |                         |
| Οξειδωτική σταθερότητα<br>110°C   | <b>26,3</b>   | Hours              | EN ISO 2160             |
| Αριθμός Οξύτητας                  | 0,17          | mg KOH/g           | prEN 15751/EN<br>14112  |
| Μεθυλεστέρες Λινολενικού<br>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 I Μετάλλων (Na+K)           | <5            | mg/kg              | EN<br>14108/14109/14538 |
| Ομάδα II Μετάλλων<br>(Ca+Mg)      | 20            | mg/kg              | EN 14538                |
| Περιεκτικότητα Φωσφόρου           | 2,3           | mg/kg              | EN 14107                |



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV

**ΠΙΝΑΚΑΣ IV-1 .Φυσικοχημικές ιδιότητες ελαίων**

| Ιδιότητες              | Μονάδες μέτρησης                        | Χρησιμοποιούμενα λάδια τηγανίσματος | Ζωικό λίπος | Ηλιέλαιο | Σογιέλαιο | Μέθοδος       |
|------------------------|---|-------------------------------------|-------------|----------|-----------|---------------|
| Πυκνότητα              | (kg/m <sup>3</sup> , 15 <sup>0</sup> C) | 926                                 | 876,9       | 921,7    | 913,8     | EN ISO 12185  |
| Κινηματικό ιξώδες      | (cSt, 40 <sup>0</sup> C)                | 40,2                                | 32,6        | 32,6     | 33,2      | EN ISO 3104   |
| Σημείο ανάφλεξης       | ( <sup>0</sup> C )                      | 286                                 | >120        | 272      | 268       | EN ISO 2719   |
| Αριθμός ιωδίου         | (cg I/g oil)                            | 108                                 | 66          | 132      | 100       | EN 14111      |
| Αριθμός οξύτητας       | (mg KOH/g)                              | 1,7                                 | 2,4         | 0,33     | 0,25      | EN 14104      |
| Βαθμός σαπωνοποίησης   | (mg KOH/g)                              | 193                                 | 194         | 192      | 196       | AOCS CD3 1993 |
| Περιεκτικότητα σε νερό | (mg/kg)                                 | 1200                                | 355         | 347      | 274       | EN ISO 12937  |
| Περιεκτικότητα σε θείο | (mg/kg)                                 | 6                                   | 4           | 1        | 2         | EN ISO 20846  |
| Ανθρακούχο Υπόλειμμα   | (% m/m)                                 | 0,181                               | 0,2         | 0,03     | 0,09      | EN ISO 10370  |



**ΠΙΝΑΚΑΣ IV-2 . Φυσικοχημικές ιδιότητες μεθυλεστέρων**

| <b>Ιδιότητες</b>                       | <b>Μονάδες<br/>μέτρησης</b> | <b>UFOME</b> | <b>AFME</b> | <b>SunME</b> | <b>SoyME</b> | <b>Όρια<br/>EN 14214</b> | <b>Μέθοδος</b>    |
|--|-----------------------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------------------|-------------------|
| Πυκνότητα                              | (kg/m <sup>3</sup> , 15 °C) | 886          | 877         | 885          | 879          | 860-900                  | EN ISO 3104       |
| Κινηματικό ιξώδες                      | (cSt, 40 °C)                | 4,8          | 4,18        | 4,7          | 4,56         | 3,50-5,00                | EN ISO 3104       |
| Σημείο ανάφλεξης                       | (°C)                        | 186          | >101        | >101         | >101         | 120 min                  | EN ISO 2719       |
| Περιεκτικότητα σε<br>θείο              | (mg/kg)                     | 8            | 7           | 3,7          | 2,5          | 10 max                   | EN ISO 20846      |
| Σημείο απόφραξης<br>ψυχρής ροής (CFPP) | (°C)                        | 3            | 13          | -3           | -2           | +5 max                   | EN 116            |
| Περιεκτικότητα σε<br>τέφρα             | (mg KOH/kg)                 | <0,01        | <0,01       | <0,01        | <0,01        | 0,02 max                 | EN ISO 6245       |
| Περιεκτικότητα σε<br>νερό              | (mg/kg)                     | 650          | 355         | 154          | 208          | 500 max                  | EN ISO 12937      |
| Ανθρακούχο<br>Υπόλειμμα                | (% m/m)                     | 0,16         | 0,05        | 0,02         | 0,01         | 0,3 max                  | EN ISO 10370      |
| Θερμογόνος δύναμη                      | (MJ/kg)                     | 38,2         | 40,76       |              |              | ...                      | ISO 1928          |
| Αριθμός οξύτητας                       | (mg KOH/g)                  | 1,2          | 0,22        | 0,15         | 0,19         | 0,5 max                  | EN 14104          |
| Οξειδωτική<br>Σταθερότητα, 110 °C      | H                           | 2,5          | 8,35        | 2,22         | 4,5          | 6 min                    | EN 14112          |
| Περιεκτικότητα σε<br>φώσφορο           | (mg/kg)                     | 4            | 3           | 4            | 2            | 10 max                   | EN 14107          |
| Περιεκτικότητα σε<br>μονογλυκερίδια    | (% m/m)                     | 0,52         | 0,71        | 0,48         | 0,51         | 0,80 max                 | EN 14105          |
| Περιεκτικότητα σε<br>διγλυκερίδια      | (% m/m)                     | 0,19         | 0,21        | 0,15         | 0,10         | 0,20 max                 | EN 14105          |
| Περιεκτικότητα σε<br>τριγλυκερίδια     | (% m/m)                     | 0,18         | 0,19        | 0,09         | 0,09         | 0,20 max                 | EN 14105          |
| Ελεύθερη γλυκερόλη                     | (% m/m)                     | 0,09         | 0,02        | 0,02         | 0,01         | 0,02 max                 | EN<br>14105/14106 |
| Ολική γλυκερόλη                        | (% m/m)                     | 0,17         | 0,43        | 0,15         | 0,18         | 0,25 max                 | EN 14105          |
| Περιεκτικότητα σε<br>εστέρες           | (% m/m)                     | 96,2         | 97,7        | 96,8         | 96,5         | 96,5 min                 | EN-14214          |

**ΠΙΝΑΚΑΣ IV-3 . Σύσταση των λιπαρών οξέων των μεθυλεστέρων**

| Λιπαρά οξέα      | Χημική δομή  | UFOME | AFME  | SunME | SoyME |
|------------------|--|-------|-------|-------|-------|
| Δαφνικό Οξύ      | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$   | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |
| Μυριστικό Οξύ    | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$   | 0,00  | 3,41  | 0,00  | 0,00  |
| Παλμιτικό Οξύ    | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$   | 16,73 | 23,5  | 6,20  | 9,16  |
| Παλμιτελαϊκό Οξύ | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$                | 2,36  | 2,45  | 0,10  | 0,01  |
| Στεατικό Οξύ     | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$   | 2,56  | 19,79 | 3,70  | 3,03  |
| Ελαϊκό Οξύ       | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$                | 59,54 | 34,64 | 25,20 | 30,01 |
| Λινελαϊκό Οξύ    | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | 14,34 | 4,77  | 63,10 | 47,98 |
| Λινολενικό Οξύ   | $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$                | 0,67  | 0,95  | 0,30  | 6,28  |
| Εικοσενοϊκό Οξύ  | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$                | 0,00  | 0,00  | 0,20  | 0,00  |
| Βεχενικό Οξύ     | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$   | 0,00  | 0,00  | 0,70  | 0,00  |
| Ερουκικό Οξύ     | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$             | 0,00  | 0,00  | 0,10  | 0,00  |
| Λιγνοκηρικό Οξύ  | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$   | 0,00  | 0,00  | 0,20  | 0,00  |

## IV.1 Προσδιορισμός της οξειδωτικής σταθερότητας

Οι μετρήσεις για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκαν με χρήση της μεθόδου Rancimat. Επιπλέον προσδιορισμός της οξειδωτικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκε με βάση τη μέθοδο ASTM D7525 με Petrooxy.

### IV.1.1 Μέτρηση οξειδωτικής σταθερότητας με τη μέθοδο Rancimat

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή Προτυποποίησης (European Committee for Standardization) καθιέρωσε ένα πρότυπο (EN14214) για το biodiesel το 2003, το οποίο απαιτεί έλεγχο των δειγμάτων με τη μέθοδο Rancimat στους 110°C. Η μέθοδος Rancimat εφαρμόζεται σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME) που προτίθεται να χρησιμοποιηθούν ως καθαρά καύσιμα, καθώς και σε μίγματα μεθυλεστέρων και στηρίζεται στο πρότυπο EN14112.

#### *Αρχή της μεθόδου*

Ρεύμα καθαρού αέρα διαβιβάζεται στο δείγμα, το οποίο έχει αποκτήσει συγκεκριμένη θερμοκρασία. Οι ατμοί που απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια της οξειδωτικής διαδικασίας, μαζί με το ρεύμα αέρα, διοχετεύονται σε ένα δοχείο που περιέχει υπερκάθαρο ή αποσταγμένο νερό και περιέχει ένα ηλεκτρόδιο για τη μέτρηση της αγωγιμότητας. Το ηλεκτρόδιο αυτό, συνδέεται με μια συσκευή μέτρησης και καταγραφής, η οποία υποδεικνύει το τέλος του χρόνου επαγωγής, δηλαδή του χρόνου οξείδωσης, όταν η ειδική αγωγιμότητα αυξάνεται ραγδαία. Αυτή η επιταχυνόμενη αύξηση προκαλείται από τη διάσπαση των πτητικών καρβοξυλικών οξέων που παράγονται κατά της διάρκεια της οξείδωσης και την απορρόφηση τους από το νερό.

Σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο, η διαδικασία οξείδωσης χωρίζεται σε δύο φάσεις :

Η πρώτη φάση (περίοδος επαγωγής) χαρακτηρίζεται από αργή αντίδραση του οξυγόνου, κατά τη διάρκεια της οποίας σχηματίζονται υπεροξείδια.

Η δεύτερη φάση, χαρακτηρίζεται από ταχεία αντίδραση κατά την οποία τα υπεροξείδια που σχηματίζονται, διαχωρίζονται κάτω από την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας. Τότε, σχηματίζονται προϊόντα όπως αλδεύδες, κετόνες και μικρής αλυσίδας λιπαρά οξέα.

#### *Αντιδραστήρια και υλικά*

Γίνεται χρήση αντιδραστηρίων μόνο συγκεκριμένου βαθμού καθαρότητας και υπερκάθαρο νερό (HPLC). Συγκεκριμένα :

Τριαδικό μίγμα διαλυτών, αποτελούμενο από μεθανόλη / τολουόλιο / ακετόνη 1:1:1 (κατ' όγκο)

Αλκαλικό διάλυμα καθαρισμού εργαστηριακού εξοπλισμού

2-Προπανόλη

*Εξοπλισμός*

Χρησιμοποιείται ο συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός και υάλινα σκεύη καθώς και τα ακόλουθα :

A) Συσκευή για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας, η οποία αποτελείται από τα παρακάτω :

A1)Φίλτρο αέρα (air filter), το οποίο περιλαμβάνει σωλήνα, στο άκρο του οποίου έχει προσαρμοστεί ένα διηθητικό χαρτί. Ο σωλήνας είναι ένα μοριακό κόσκινο, συνδεδεμένο στο τέλος μιας αναρροφητικής αντλίας.

A2)Αντλία διαφράγματος (gas diaphragm pump) εφοδιασμένη με αέριο. Η ροή είναι ρυθμιζόμενη με τιμή 10 L/h σε συνδυασμό με μια συσκευή η οποία ελέγχει το βαθμό ροής είτε χειροκίνητα είτε μηχανικά με μέγιστη απόκλιση  $\pm 1$ L/h από την αρχική τιμή.

A3)Δοχεία αντίδρασης (reaction vessels) από βοριοπυριτική ύαλο, εφοδιασμένα με ειδικό καπάκι. Κάθε καπάκι πρέπει να περιλαμβάνει ένα σωλήνα για την είσοδο αερίου (air inlet) και ένα σωλήνα για την έξοδο. Επιπλέον, σε κάθε δοχείο αντίδρασης περιέχεται δείγμα καυσίμου (oil sample).

A4)Δοχεία μέτρησης (measuring vessels) τα οποία περιέχουν νερό HPLC ως μέσο μέτρησης (absorption solution). Διαθέτουν ενσωματωμένο σωλήνα για την είσοδο του αέρα και των πτητικών συστατικών που απελευθερώνονται κατά την διάρκεια της οξείδωσης.

A5)Ηλεκτρόδια (electrode or conductivity cell), για τη μέτρηση της ειδικής αγωγιμότητας, με κλίμακα μέτρησης από 0  $\mu$ S/cm σε αναλογία με τις διαστάσεις του δοχείου μέτρησης.

A6)Συσκευή μέτρησης και καταγραφής (measuring and recording apparatus) αποτελούμενη από :

Έναν ενισχυτή

Μια συσκευή εγγραφής για την καταγραφή του σήματος των ηλεκτροδίων

A7)Θερμόμετρο επαφής (contact thermometer), βαθμονομημένο ανά 0,1 °C ή θερμοστοιχείο Pt100 για την μέτρηση της θερμοκρασίας του δοχείου. Η κλίμακα θερμοκρασίας είναι 0-150 °C.

A8)Μονάδα θέρμανσης (heating block) από χυτό αλουμίνιο ρυθμιζόμενη σε θερμοκρασίες  $150 \pm 0,1$  °C. Η μονάδα αυτή πρέπει να περιλαμβάνει θέσεις για δοχεία αντίδρασης και ένα στενό άνοιγμα για το θερμόμετρο επαφής στη συγκεκριμένη περίπτωση η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 110 °C. Εναλλακτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί θερμόλουτρο, συμπληρωμένο με έλαιο κατάλληλο σε θερμοκρασίες μέχρι και 150 °C ρυθμιζόμενο ανά 0,1 °C.

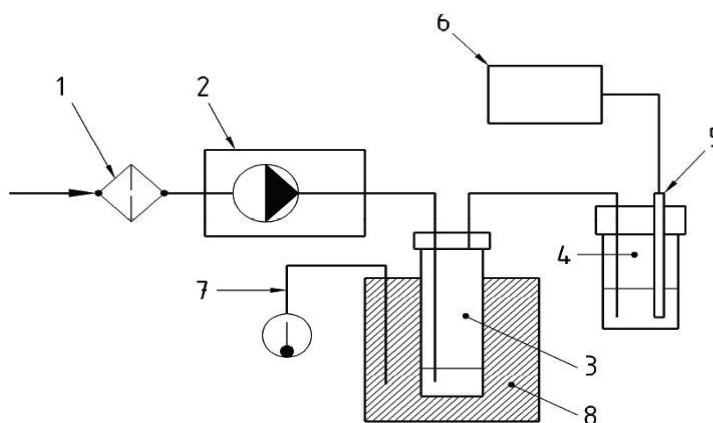
B) Πιστοποιημένο και καλιμπραρισμένο θερμόμετρο με θερμοκρασίες να κυμαίνονται μέχρι 150 °C, διαβαθμισμένο ανά 0,1 °C.

Γ)Σιφόνια μέτρησης

Δ)Φούρνος, ο οποίος διατηρείται στους  $150 \pm 3$  °C

Ε)Συνδεδετικοί εύκαμπτοι σωλήνες από αδρανές υλικό [πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) ή σιλικόνη]

ΣΤ)Μοριακά κόσκινα, με δείκτη υγρασίας και μέγεθος όρων 0,3μm. Το κόσκινο ξηραίνεται σε φούρνο στους 150 °C και έπειτα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου σε ξηραντήρα πριν τη χρήση.



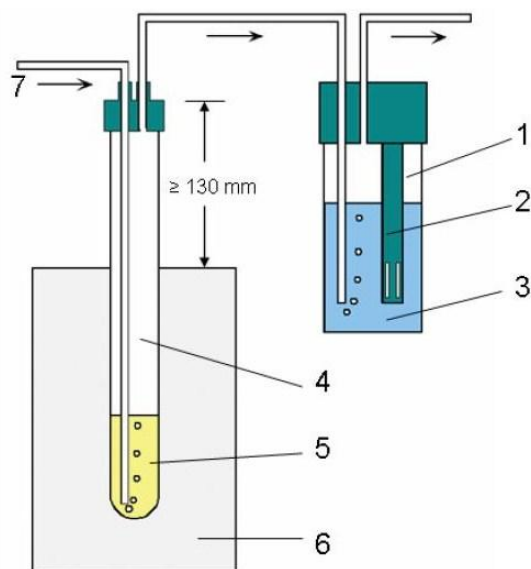
**Key**

- |   |                                     |
|---|-------------------------------------|
| 1 Air filter                                | 5 Electrode                         |
| 2 Gas diaphragm pump with flow rate control | 6 Measuring and recording apparatus |
| 3 Reaction vessel                           | 7 Thyristor and contact thermometer |
| 4 Measurement cell                          | 8 Heating block                     |

Διαγραμματική αναπαράσταση της συσκευής

## Δειγματοληψία

Είναι σημαντικό το δείγμα να είναι απόλυτα αντιπροσωπευτικό και να μην έχει υποστεί κάποια αλλοίωση κατά τη μεταφορά ή την αποθήκευση του. Το δείγμα πρέπει να αποθηκεύεται σε σκοτεινό μέρος σε περίπου 4 °C και να μετρηθεί όσο το δυνατό γρηγορότερα μετά τη λήψη του.



### Key

- |   |                    |   |               |
|---|--------------------|---|---------------|
| 1 | Measuring vessel   | 5 | Sample        |
| 2 | Electrode          | 6 | Heating block |
| 3 | Measuring solution | 7 | Air inlet     |
| 4 | Reaction vessel    |   |               |

Διαγραμματική αναπαράσταση της μονάδας θέρμανσης και των δοχείων μέτρησης και αντίδρασης

## Προετοιμασία μέτρησης – προετοιμασία του δείγματος

Προκειμένου να αποφευχθεί η αλλοίωση των αποτελεσμάτων κατά τη διάρκεια προετοιμασίας των δειγμάτων, ο χειρισμός των εργαστηριακών δειγμάτων πρέπει να ακολουθεί τα βήματα που δίνονται παρακάτω.

Η απαιτούμενη ποσότητα του δείγματος πρέπει να λαμβάνεται προσεκτικά από το κέντρο του ομογενοποιημένου δείγματος χρησιμοποιώντας ένα σιφόνιο.

Τα δείγματα πρέπει να αναλύονται αμέσως μετά την παρασκευή του δείγματος

## Προετοιμασία εξοπλισμού

### Διαδικασία καθαρισμού

Σημείωση 1 : Η χρήση καινούριων αναλώσιμων, σε σχέση με τα δοχεία αντίδρασης, τους σωλήνες εισαγωγής αέρα και τους ελαστικούς σωλήνες συνίσταται, προκειμένου

να διαφυλαχθεί η διαδικασία καθαρισμού. Απαιτείται πάντα το πλύσιμο των εξαρτημάτων της συσκευής rancimat, πριν τη χρήση τους, με 2-προπανάλη, για να απομακρυνθούν τα οργανικά υπολείμματα.

Στη συνέχεια ακολουθούν εκπλύσεις με νερό βρύσης και σαπούνι και τέλος με υπερκάθαρο νερό HPLC. Στη συνέχεια, τα εξαρτήματα πρέπει να στεγνώσουν σε φούρνο για τουλάχιστον δύο ώρες στους 80 °C.

Σημείωση 2 : Ο χρόνος ξήρανσης είναι τουλάχιστον δύο ώρες και η θερμοκρασία δεν πρέπει να ξεπεράσει τους 80°C για την σταθερότητα των ελαστομερών.

Εάν δεν αντικατασταθούν τα δοχεία αντίδρασης, οι σωλήνες εισόδου αέρα και οι ελαστικοί σωλήνες, πρέπει να πλυθούν τουλάχιστον τρεις φορές με το τριαδικό μίγμα διαλυτών προκειμένου να απομακρυνθούν τα υπολείμματα καυσίμων και τα προσκολλημένα οργανικά υπολείμματα. Κατόπιν, ακολουθείται η διαδικασία καθαρισμού που περιγράφηκε παραπάνω.

Σε περίπτωση αμφιβολίας για την καθαρότητα των εξαρτημάτων, αυτή μπορεί να ελεγχθεί με τη δοκιμή καθαρότητας του εξοπλισμού, χωρίς δείγμα, αλλά κάτω από τις πρότυπες πειραματικές συνθήκες. Εάν ο εξοπλισμός είναι καθαρός, δεν πρέπει να εμφανίζει αγωγιμότητα που υπερβαίνει τα 10μS/cm σε 5 ώρες.

#### *Διαδικασία*

Η διαδικασία που ακολουθείται προκειμένου να πραγματοποιηθεί η μέτρηση έχει ως εξής :

Αρχικά, κατασκευάζεται η συνδεσμολογία όπως φαίνεται στην εικόνα. Εάν η συνδεσμολογία είναι εμπορικά διαθέσιμη ακολουθούνται οι οδηγίες του κατασκευαστή.

Αφού συνδεθεί η συσκευή με τον H/Y και τεθούν και τα δύο σε λειτουργία, γίνεται εκκίνηση του προγράμματος που ελέγχει την συσκευή.

Τα δείγματα που πρέπει να αναλυθούν προετοιμάζονται ως εξής :

Ζυγίζονται 3 g δείγματος, τα οποία τοποθετούνται στο δοχείο αντίδρασης.

Ετοιμάζεται το καπάκι του δοχείου αντίδρασης, περνώντας το λεπτό γυάλινο σωλήνα με τη μαύρη φλάντζα από το επάνω μέρος του καπακιού και βιδώνοντας το με μια πλαστικής βίδα. Το δοχείο αντίδρασης με το καπάκι κλείνεται προσεκτικά.

Τα δοχεία μέτρησης ετοιμάζονται ως εξής :

Τοποθετούνται 50mL νερού HPLC σε κάθε δοχείο μέτρησης.

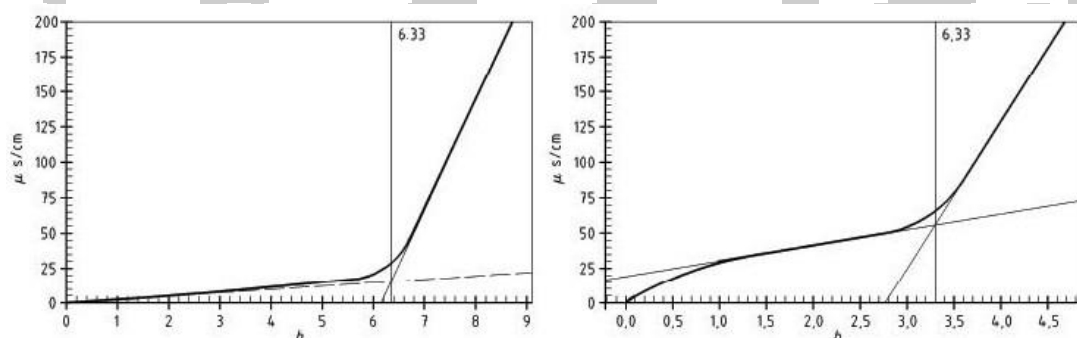
Αφού προσαρμοστεί στα ηλεκτρόδια ο πλαστικός σωλήνας, που διαβιβάζει τον αέρα και βιδωθεί με μια πλαστική βίδα, προσαρμόζονται στα δοχεία μέτρησης και εν συνεχεία όλο το σύστημα τοποθετείται στην ειδική υποδοχή της συσκευής.

Ρυθμίζεται η ροή του αέρα (gas flow) στα 10 l/h και η θερμοκρασία στους 110°C.

Όταν το μπλοκ φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία, η οποία πρέπει να παραμείνει στους  $(110 \pm 0,1) ^\circ \text{C}$  σε όλο το χρονικό διάστημα της διαδικασίας οξείδωσης, τοποθετούνται τα δοχεία αντίδρασης στις αντίστοιχες θέσεις της συσκευής. Οι συνδετικοί σωλήνες προσαρμόζονται στα καπάκια των δοχείων και βιδώνονται καλά οι πράσινοι σωλήνες.

Επιλέγεται η ένδειξη “start” σε κάθε θέση στην οποία έχει τοποθετηθεί δείγμα και αρχίζει η διαβίβαση του αέρα. Παρακολουθείται σε κάθε θέση η καμπύλη αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου.

Μόλις η αγωγιμότητα αυξηθεί απότομα σε κάποιο δοχείο μέτρησης, υπολογίζεται αυτόματα ο χρόνος οξείδωσης και σταματάει η μέτρηση. Η διαδικασία μπορεί να τερματιστεί, όταν το σήμα έχει φτάσει στο 100% της καταγεγραμμένης βαθμίδας, συνήθως σε αγωγιμότητα 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$  (εικόνα 16-γράφημα στα αριστερά). Αντίστοιχα, η μέτρηση μπορεί να τερματιστεί, όταν η καμπύλη αγωγιμότητας εξομαλυνθεί ξανά, αφού έχει ξεπεραστεί ο χρόνος οξείδωσης (εικόνα 16-γράφημα στα δεξιά). Απαιτείται προσοχή, ώστε η μέτρηση να μην τερματιστεί πριν την επαρκή εξομάλυνση της καμπύλης, ώστε να επιτευχθεί ακριβής προσαρμογή της δεύτερης εφαπτομένης.



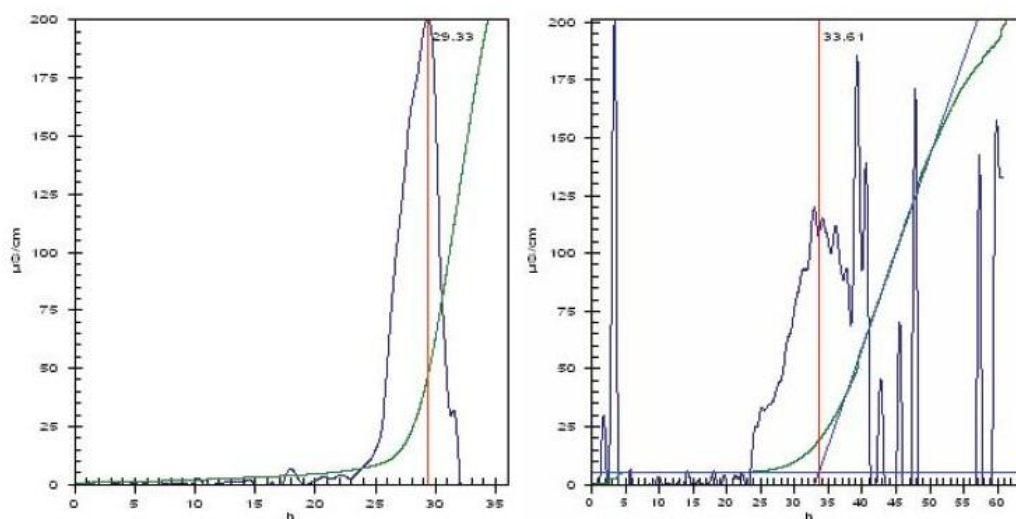
Παραδείγματα τερματισμού των μετρήσεων

#### Υπολογισμός και αξιολόγηση

Η αυτόματη αξιολόγηση (automatic evaluation) μπορεί να χρησιμοποιηθεί αν η δεύτερη παράγωγος της καμπύλης της ειδικής αγωγιμότητας εμφανίσει ένα ξεκάθαρο μέγιστο. Αυτή είναι και η γενική περίπτωση, όταν εξετάζονται δείγματα καθαρού FAME ή μίγμα ντήζελ/FAME με ποσοστά σε περιεχόμενο FAME ίσου ή μεγαλύτερου του 10% (Εικόνα 17 -γράφημα στα αριστερά).



Αν η δεύτερη παράγωγος της καμπύλης ειδικής αγωγιμότητας περιέχει θόρυβο και δεν μπορεί να αναγνωριστεί ξεκάθαρο μέγιστο, ο υπολογισμός πρέπει να γίνει από τον ίδιο τον χρήστη (manual evaluation) (Εικόνα 17 -γράφημα στα δεξιά). Αρχικά φέρεται η πρώτη εφαπτομένη στο πιο εξομαλυμένο (flattest) τμήμα της αργά αυξανόμενης καμπύλης αγωγιμότητας. Η δεύτερη εφαπτομένη τοποθετείται μετά το σημείο καμψής, στο πιο απότομο σημείο της καμπύλης. Τέλος, ο χρόνος οξείδωσης βρίσκεται από την τομή των δύο εφαπτομένων.



### Παραδείγματα αξιολόγησης

#### *Ακρίβεια των μετρήσεων*

#### Επαναληψιμότητα, r

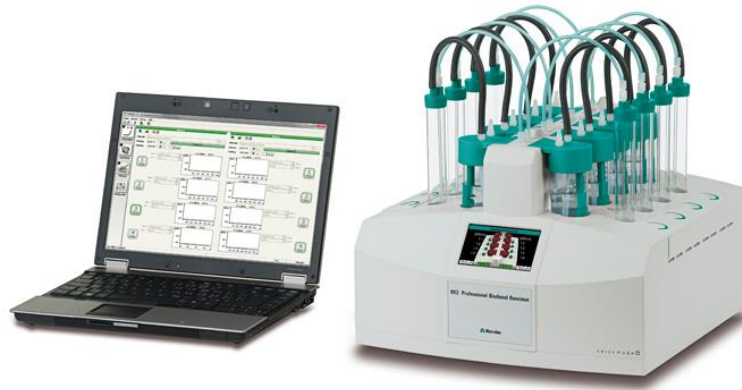
Η διαφορά μεταξύ δύο αποτελεσμάτων, που λαμβάνεται από τον ίδιο αναλυτή, με το ίδιο όργανο, κάτω από τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας, με το ίδιο δείγμα, ορίζεται ως επαναληψιμότητα της μεθόδου. Για τη συσκευή του Rancimat υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση, όπου  $\bar{x}$ , ο μέσος όρος των μετρήσεων :

$$r = 0,22027 + 0,04344 \bar{x}$$

#### Αναπαραγωγιμότητα, R

Η διαφορά μεταξύ δύο αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από διαφορετικό αναλυτή σε διαφορετικές συνθήκες εργαστηρίου, για το ίδιο δείγμα, ονομάζεται αναπαραγωγιμότητα. Ο υπολογισμός της στη συσκευή Rancimat γίνεται μέσω της εξίσωσης, όπου  $\bar{x}$  ο μέσος όρος των δύο μετρήσεων :

$$R = 0,37269 + 0,19038 \bar{x}$$



Εικόνα 18 : Συσκευή Rancimat

#### **IV.1.2 Μέτρηση οξειδωτικής σταθερότητας με τη μέθοδο PetroOXY**

Για περισσότερα από 50 χρόνια, η παραδοσιακή μέθοδος για τη μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας των καυσίμων είναι η προδιαγραφή ASTM D 7525 / pr EN 16091. Μετά από δύο ατυχήματα, η μέθοδος επανεξετάστηκε στη δεκαετία του 80 για τη βελτίωση της ασφάλειας. Τώρα περιλαμβάνει ένα απομακρυνόμενο δίσκο έκρηξη για να αποφευχθεί η δημιουργία υπερπίεσης στο δοχείο δοκιμής, προκειμένου ο χειριστής να είναι ασφαλής. Ωστόσο μια έκθεση ασφαλείας που διαμορφώθηκε από το Ομοσπονδιακό Ινστιτούτο Έρευνας Υλικών και Ελέγχου στο Βερολίνο έδειξε ότι ο δίσκος δεν περιόρισε τους χρήστες μακριά από κάθε πιθανό κίνδυνο.

Προκειμένου να αυξηθεί η ασφάλεια του χρήστη, αναπτύχθηκε μια εναλλακτική ή συμπληρωματική μέθοδος για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας (προδιαγραφή ASTM D 7525 / pr EN 16091), η μέθοδος Petrotest PetroOXY.

Η μέθοδος Petrotest PetroOXY δεν σχεδιάστηκε μόνο για να ενισχύσει την ασφάλεια του χρήστη, αλλά και να μειωθεί ο χρόνος (περίπου 20 φορές γρηγορότερα)



Συσκευή PetroOXY

### Προετοιμασία μέτρησης

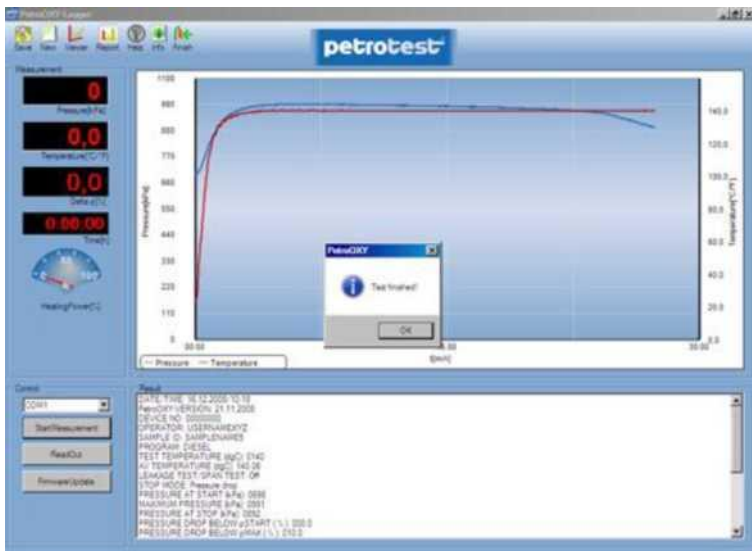
Τοποθετούνται 5 ml δείγματος στο δοχείο, τότε το κάλυμμα κλείνεται.

Ο θάλαμος σφραγίζεται και στη συνέχεια γεμίζει αυτόματα με οξυγόνο σε πίεση 700 kPa και θερμαίνεται σε θερμοκρασία 140 ° C. Τότε ξεκινά μια πολύ γρήγορη οξειδωτική διαδικασία.

Όσο το καύσιμο οξειδώνεται, καταναλώνει το οξυγόνο με αποτέλεσμα να εμφανίζεται στην οθόνη του οργάνου μια πτώση πίεσης.

Η περίοδος επαγωγής περιλαμβάνει τη μέτρηση του χρόνου που πέρασε μεταξύ της έναρξης του πειράματος και το "σημείο θραύσης», η οποία ορίζεται ως μια πτώση πίεσης 10% κάτω από τη μέγιστη πίεση που αναπτύσσεται μέσα στο δοχείο δοκιμής καθώς θερμαίνεται μέχρι τη θερμοκρασία του πειράματος.

Με τον καθορισμό του σημείου θραύσεως με τον τρόπο αυτό, μπορεί να μετρηθεί ο χρόνος αντίδρασης ενός δείγματος με μία σταθερή ποσότητα οξυγόνου.

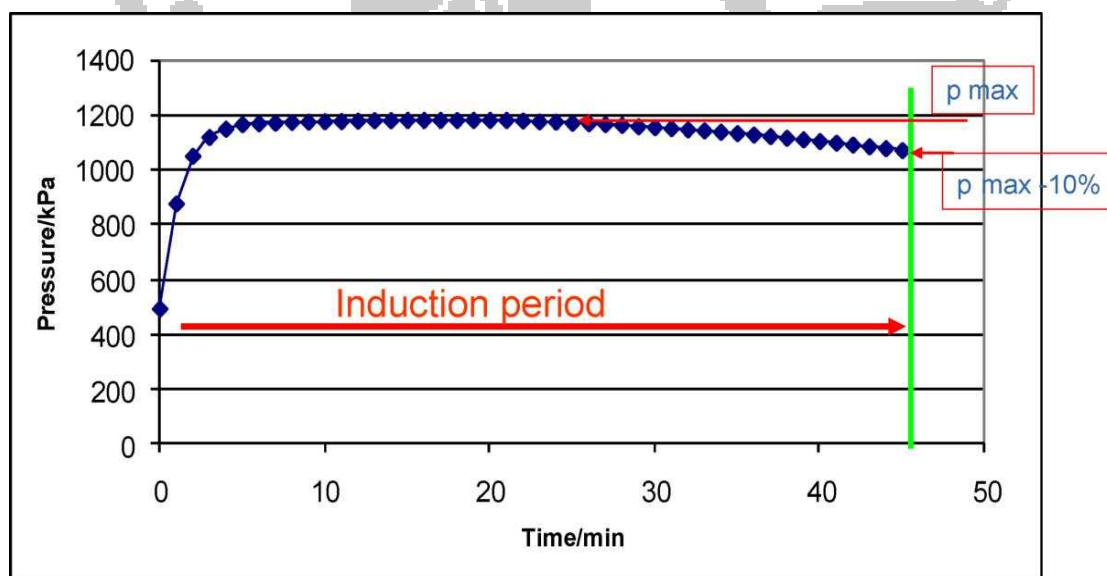


Αποτέλεσμα μέτρησης όπως εμφανίζεται στην οθόνη του υπολογιστή



Μηχάνημα Petrotest

Στο σχήμα που ακολουθεί δίνεται ένα παράδειγμα στο οποίο φαίνεται το διάγραμμα της πίεσης συναρτήσει του χρόνου. Η πτώση πίεσης ορίζεται ως:  $p_{max} - 10\%$ .



Διάγραμμα της πίεσης συναρτήσει του χρόνου

Η επαναληψιμότητα  $r$  για τη συγκεκριμένη συσκευή δεν έχει οριστεί ακόμη. Μια καλή προσέγγιση της είναι  $r = 2,4 \text{ min}$

Για την αναπαραγωγιμότητα ακόμη δεν υπάρχουν δεδομένα, αν και αναμένονται το 2013.

