1. Εισαγωγή

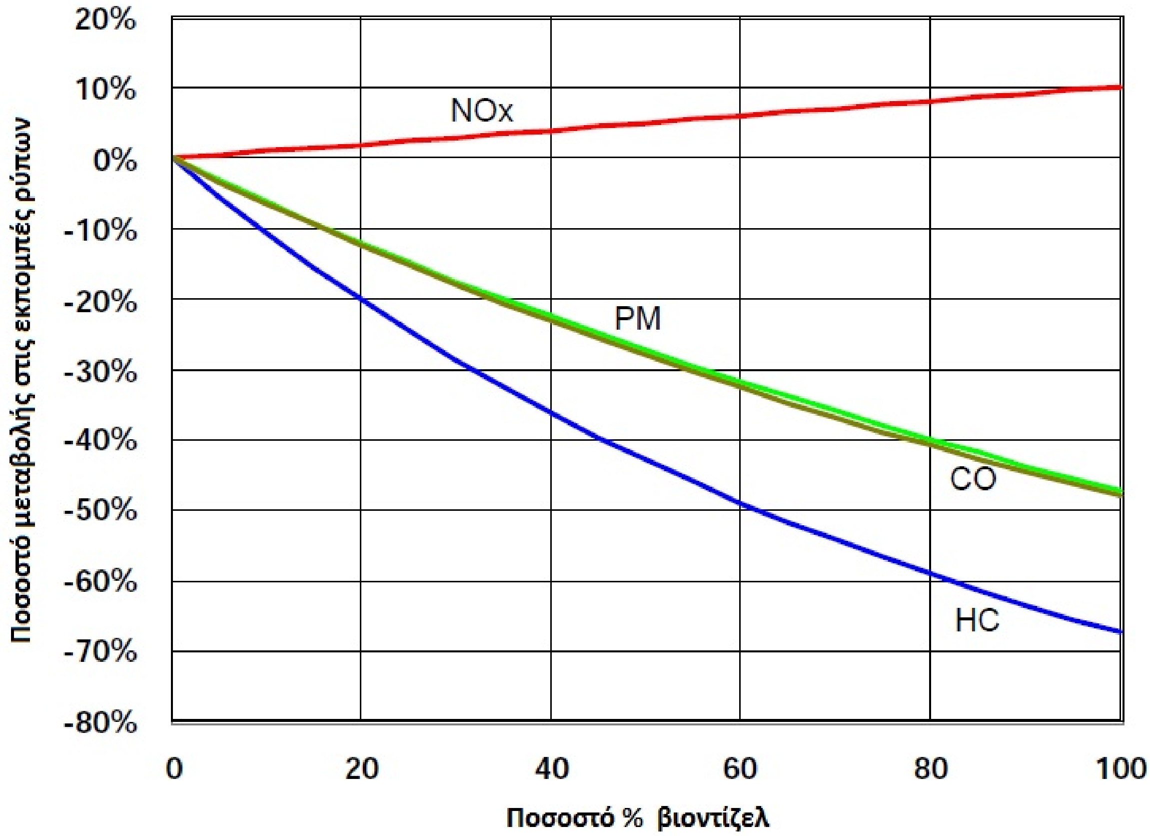
Βιοντίζελ είναι το όνομα καθαρών καυσίμων που μπορούν να αντικαταστήσουν το συμβατικό πετρέλαιο ντίζελ ή να προστεθούν σε αυτό έτσι ώστε να σχηματιστούν καύσιμα μείγματα. Παρασκευάζεται από φυσικές, ανανεώσιμες πηγές όπως τα φρέσκα ή και τα χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια. Το βιοντίζελ, σύμφωνα και με την κοινοτική οδηγία 2003/30, ορίζεται ως ο μεθυλεστέρας ο οποίος παράγεται από φυτικά ή ζωικά έλαια, ποιότητας ντίζελ, για χρήση ως βιοκαύσιμο.

Η ιδέα της χρήσης καυσίμων βασισμένων σε φυτικά έλαια χρονολογείται από το 1895 όταν ο Dr.Rudolph Diesel ανέπτυξε την πρώτη μηχανή ανάφλεξης με συμπίεση σχεδιασμένη να λειτουργεί με φυτικά έλαια. Εκείνα όμως, κρίθηκαν προβληματικά για την χρήση τους ως καύσιμα, εξ’ αιτίας του υψηλού τους ιξώδους. Αρκετοί ερευνητές υποστήριξαν ότι τα φυτικά έλαια είναι πολλά υποσχόμενα ως προς την απ’ ευθείας χρήση τους ως εναλλακτικό καύσιμο σε πετρελαιοκινητήρες. Η απ’ ευθείας όμως χρήση τους, μπορεί να προκαλέσει αρκετά προβλήματα στο κινητήρα [Korus et al., 1982; Perkins and Peterson, 1991] λόγω του αυξημένου ιξώδους και της χαμηλής πτητικότητας τους. Ενδεικτικά ορισμένα από τα προβλήματα που εμφανίζονται είναι εναποθέσεις καταλοίπων στον κινητήρα, προβλήματα στους εγχυτήρες ψεκασμού και προσκόλληση του δακτυλίου στο έμβολο του κινητήρα [Perkins and Peterson, 1991; Pestes and Stanislao, 1984; Clark et al.,1984; Vellguth, 1983].

Τα προβλήματα της χρήσης φυτικών ελαίων ως καύσιμα σε πετρελαιοκινητήρες εξαλείφονται εφόσον το έλαιο υποβληθεί στην διαδικασία της μετεστεροποίησης προς το σχηματισμό αλκυλεστέρων [Perkins and Peterson, 1991; Zhang et al., 1988]. Η διεργασία της μετεστεροποίησης αφαιρεί την γλυκερόλη από τα τριγλυκερίδια και την αντικαθιστά με μια αλκοόλη. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται μείωση του ιξώδους με ταυτόχρονη διατήρηση του αριθμού κετανίου και του σημείου ζέσης.

Το βιοντίζελ έχει χαρακτηριστικά εκπομπών καύσης που υπερτερούν αυτών του πετρελαίου, όπως χαμηλές εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα, άκαυστων υδρογονανθράκων και ολικών στερεών, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 1-1. Το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται από την καύση του, ανακυκλώνεται στο περιβάλλον μέσω της φωτοσύνθεσης και κατ’ επέκταση ελαχιστοποιείται η επίδραση του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [Korbitz, 1999; Agarwal and Das, 2001]. Το βιοντίζελ είναι βιοδιασπάσιμο, μη τοξικό, έχει σχετικά υψηλό σημείο ανάφλεξης (150 ^{o}C), και είναι λιγότερο πτητικό γεγονός που το καθιστά ασφαλέστερο στην μεταφορά από το πετρέλαιο [Krawczyk, 1996]. Για την χρήση του ως καύσιμο, δεν απαιτείται κάποια μετατροπή στον πετρελαιοκινητήρα και μπορεί να αναμειχθεί σε οποιαδήποτε αναλογία με συμβατικό πετρέλαιο. Επιπλέον, παρουσιάζει λιπαντικές ιδιότητες που μειώνουν την φθορά του κινητήρα [Von Wedel, 1999].

Διάγραμμα 1-1: Εκπομπές ρύπων βιοντίζελ
[EPA, A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions, October 2002]



Τα βασικά μειονεκτήματα της χρήσης του βιοντίζελ είναι η αύξηση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου κατά την καύση του, η αποκρυστάλλωση του σε χαμηλές θερμοκρασίες και η οξειδωτική του αστάθεια σε σύγκριση με το πετρέλαιο. Τα φαινόμενα αυτά όμως μπορούν να μετριασθούν έως και να εξαλειφθούν με την χρήση κατάλληλων πρόσθετων καύσης. Επίσης, ένα βασικό εμπόδιο στην παραγωγή και χρήση του βιοντίζελ, σε ευρύ φάσμα, είναι το υψηλό κόστος των φυτικών ελαίων. Ουσιαστικά το κόστος του καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από το κόστος της πρώτης ύλης, γι’ αυτό το λόγο η επιλογή πρώτης ύλης από χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια αποτελεί μια εξαιρετική λύση για την μείωση του κόστους παραγωγής. Οι ποσότητες χρησιμοποιημένων ελαίων που παράγονται ετησίως είναι τεράστιες και αν δεν διατεθούν ορθολογικά αποτελούν ρύπανση προς το περιβάλλον και εγκυμονούν κινδύνους εξ' αιτίας των βλαβερών συστατικών που περιέχουν, τα οποία εισέρχονται στις τροφικές αλυσίδες μέσω του κρέατος των ζώων. Η διάθεση των χρησιμοποιημένων ελαίων για την παραγωγή βιοντίζελ αποτελεί μια πολύ καλή λύση καθώς επίσης είναι αναμφίβολα η οικονομικότερη επιλογή πρώτης ύλης.

Σήμερα, περισσότερο από το 95% του βιοντίζελ παγκοσμίως, προέρχεται από βρώσιμα έλαια, τα οποία παράγονται σε μεγάλη κλίμακα, από την αγροτική παραγωγή. Επομένως, είναι ευρέως διαθέσιμα. Όμως, η συνεχής, και σε μεγάλη κλίμακα, παραγωγή βιοντίζελ από βρώσιμα έλαια, χωρίς τον σωστό σχεδιασμό, ενδέχεται να επιφέρει άλλα προβλήματα και σε παγκόσμια μάλιστα, κλίμακα. Για παράδειγμα, η πιθανή εξάντληση των αποθεμάτων τροφής είναι δυνατόν να επιδεινώσει το ήδη διογκωμένο πρόβλημα υποσιτισμού στις υποανάπτυκτες χώρες [Gui et al., 2008]. Ως μία από τις πιθανές λύσεις, επομένως, που θα μπορούσαν να προταθούν για να ξεπεραστεί το σοβαρό αυτό πρόβλημα, εκτός από την εκμετάλλευση των χρησιμοποιημένων, συνήθως, φυτικών ελαίων, είναι η επιλογή πρώτης ύλης από μη βρώσιμα έλαια.

Με βάση τα ανωτέρω, η παρούσα πειραματική εργασία στοχεύει στην σύγκριση του δυναμικού παραγωγής βιοντίζελ από τα έλαια των φυτών *Helianthus annuus* και *Ricinus communis*, τα οποία παράγουν ηλιέλαιο και καστορέλαιο, βρώσιμο και μη βρώσιμο αντίστοιχα. Επιπλέον, εξετάζεται η υπόθεση ότι η σύσταση του νερού άρδευσης (φρέσκο νερό έναντι νερό από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων) έχει επίδραση, ποιοτικά και ποσοτικά, στο τελικό προϊόν. Αξιολογείται, επίσης, η συνήθως εφαρμοζόμενη μέθοδος παραγωγής βιοντίζελ με χρήση ισχυρής βάσης (κατάλυση με καυστικό νάτριο), η οποία και λόγω χαμηλού κόστους, αποτελεί την μέθοδο εκλογής στην βιομηχανία σήμερα. Τέλος, γίνεται ποιοτική ανάλυση των βιοντίζελ, σύμφωνα με τα πρότυπα που ορίζουν οι διεθνείς προδιαγραφές, και αξιολογείται η καταλληλότητα τους για την χρήση τους ως καύσιμα.

2. Διεθνής Επιστημονική Εμπειρία

2.1. Σύσταση φυτικών ελαίων

Το κύριο συστατικό των φυτικών ελαίων είναι τα τριγλυκερίδια, τα οποία αποτελούνται από τρεις μακριές αλυσίδες λιπαρών οξέων εστεροποιημένες σε ένα υποστήριγμα γλυκερόλης. Επίσης, κάποια είδη φυτικών ελαίων περιέχουν σε σημαντικές ποσότητες ελεύθερα λιπαρά οξέα από τριγλυκερίδια που έχουν διασπαστεί. Ενδεικτικά αναφέρονται στον Πίνακα 2-1 τα είδη λιπαρών οξέων που απαντώνται στα φυτικά έλαια.

Τα χρησιμοποιημένα έλαια παρουσιάζουν ορισμένες διαφοροποιήσεις στην σύσταση τους εξ' αιτίας φυσικών και χημικών μεταβολών που πραγματοποιούνται κατά την χρήση τους. Η υψηλή θερμοκρασία παίζει καταλυτικό ρόλο στις μεταβολές που υφίστανται τα έλαια. Μερικές από τις φυσικές μεταβολές που είναι άμεσα αντιληπτές στα χρησιμοποιημένα έλαια είναι: (i) αύξηση του ιξώδους (ii) αύξηση της ειδικής θερμοχωρητικότητας (iii) μεταβολή στην επιφανειακή τάση (iv) μεταβολή στο χρώμα. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την χρήση των ελαίων είναι θερμολυτικές, οξειδωτικές και υδρολυτικές [Nawar, 1984; Mittelbach and Enzelsberger, 1999].

Οι θερμολυτικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες απουσία οξυγόνου. Αν τα τριγλυκερίδια που περιέχουν κορεσμένα λιπαρά οξέα θερμανθούν σε 180 ^{o}C και περισσότερο, απουσία οξυγόνου, τότε παράγουν σειρές κανονικών αλκανίων, αλκενίων, χαμηλότερων λιπαρών οξέων, συμμετρικών κετονών, προπυλεστέρων, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα. Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα σχηματίζουν κυρίως διμερείς και πολυκυκλικές ενώσεις. Ακόρεστα λιπαρά οξέα αντιδρούν επίσης με άλλα ακόρεστα λιπαρά οξέα, σύμφωνα με την αντίδραση Diels-Alder, σχηματίζοντας διμερή και τριμερή. Στην περίπτωση των γλυκεριδίων η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται μεταξύ των ομάδων αλκυλίων μέσα στο ίδιο μόριο.

Κατά τις οξειδωτικές αντιδράσεις τα ακόρεστα λιπαρά οξέα αντιδρούν με το μοριακό οξυγόνο με μηχανισμό ελεύθερης ρίζας. Κατά την αντίδραση σχηματίζονται υπεροξείδια σαν κύριο προϊόν, τα οποία στην συνέχεια μπορούν να σχηματίσουν άλλες ενώσεις όπως ισομερή υπεροξείδια. Τα υπεροξείδια, επίσης παράγουν πολλές χημικές ενώσεις με σημαντικό εύρος στο μοριακό τους βάρος. Η αλκοξυ- ρίζα σχηματίζεται με διάσπαση του δεσμού O - O των υπεροξειδίων. Αυτή η αλκοξυ- ρίζα μπορεί να προσλάβει ή να δώσει άτομα υδρογόνου και να σχηματίσει υδροξυ- η κετο- παράγωγα αντίστοιχα. Διάφορες χημικές ενώσεις όπως αλδεΰδες, υδρογονάνθρακες και οξέα σχηματίζονται από την αποδόμηση των αλκοξυ- ριζών.

Κατά τις αντιδράσεις υδρόλυσης, οι οποίες πραγματοποιούνται εξ' αιτίας του ατμού κατά την χρήση των ελαίων, τα τριγλυκερίδια υδρολύονται με αποτέλεσμα το σχηματισμό ελεύθερων λιπαρών οξέων, γλυκερόλης, μονογλυκεριδίων και διγλυκεριδίων. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι βασική παράμετρος στην επιλογή της μεθόδου μετατροπής των ελαίων σε βιοντίζελ.

Πίνακας 2-1: Δομή λιπαρών οξέων που εμφανίζονται στα φυτικά έλαια
[Biodiesel Handling and Use Guidelines ,K. Shaine Tyson, National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-580-30004, September 2001]

Όνομα Λιπαρού Οξέος	Αριθμός Ατόμων C και Δεσμών	Χημική Δομή
Καπρυλικό (Caprylic)	C8:0	$CH_3(CH_2)_6COOH$
Καπρικό (Capric)	C10:0	$CH_3(CH_2)_8COOH$
Λαουρικό (Lauric)	C12:0	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
Μυριστικό (Myristic)	C14:0	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
Παλμιτικό (Palmitic)	C16:0	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Παλμιτολεϊκό (Palmitoleic)	C16:1	$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
Στεαρικό (Stearic)	C18:0	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Ολεϊκό (Oleic)	C18:1	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
Λινολεϊκό (Linoleic)	C18:2	$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
Λινολεϊνικό (Linolenic)	C18:3	$CH_3(CH_2)_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
Αραχιδικό (Arachidic)	C20:0	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
Εικοσιενικό (Eicosenoic)	C20:1	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_9COOH$
Μπεχενικό (Behenic)	C22:0	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$
Εουρσικό (Eurcic)	C22:1	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{11}COOH$

2.2. Μετεστεροποίηση

Ο γενικός όρος μετεστεροποίηση χρησιμοποιείται για να περιγράψει την κατηγορία οργανικών αντιδράσεων, όπου ένας εστέρας μετασχηματίζεται σε άλλον μέσω της ανταλλαγής ομάδας αλκοξυλίου. Όταν ο αρχικός εστέρας αντιδρά με μία αλκοόλη, η διαδικασία μετεστεροποίησης καλείται αλκοολόλυση και πραγματοποιείται κατά το γενικό σχήμα που παρουσιάζεται στην Εξίσωση 2-1.

Εξίσωση 2-1: Γενική εξίσωση μετεστεροποίησης

$$\mathrm{RCOOR'} + \mathrm{R''OH} \xrightleftharpoons{\text{καταλύτης}} \mathrm{RCOOR''} + \mathrm{R'OH}$$

Σε αυτήν την περίπτωση, ο όρος μετεστεροποίηση είναι συνώνυμος της αλκοολόλυσης των καρβοξυλικών εστέρων. Η μετεστεροποίηση είναι μια αντίδραση που καταλήγει σε ισορροπία και ο μετασχηματισμός πραγματοποιείται ουσιαστικά με τη μείξη των αντιδραστηρίων. Εντούτοις, η παρουσία ενός καταλύτη (συνήθως ένα ισχυρό οξύ ή μια βάση) επιταχύνει σημαντικά την διαδικασία.

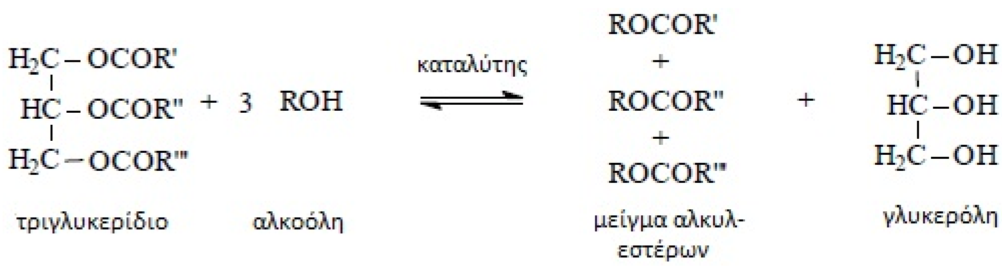
Κατά την μετεστεροποίηση των λιπών και ελαίων, τα τριγλυκερίδια αντιδρούν με μία αλκοόλη, παρουσία ενός ισχυρού οξέος ή μιας βάσης, οι τρεις αλυσίδες λιπαρών οξέων απελευθερώνονται από τον σκελετό που δημιουργεί η γλυκερόλη και ενώνονται με την αλκοόλη προς το σχηματισμό ενός μείγματος αλκυλεστέρων λιπαρών οξέων και της γλυκερόλης. Η γενική διαδικασία είναι μια ακολουθία τριών διαδοχικών αμφίδρομων αντιδράσεων. Κατά το πρώτο βήμα παράγεται από το τριγλυκερίδιο διγλυκερίδιο, από το διγλυκερίδιο παράγεται μονογλυκερίδιο και κατά το τελευταίο βήμα, από το μονογλυκερίδιο παράγεται γλυκερόλη (Εξίσωση 2-2). Και στις τρείς αυτές αντιδράσεις παράγονται εστέρες. Η στοιχειομετρική αναλογία αλκοόλης/ελαίου είναι 3:1, όμως στην πράξη χρησιμοποιείται περίσσεια αλκοόλης για να ωθήσει την αντίδραση προς το επιθυμητό προϊόν. Βέβαια, υπερβολική ποσότητα αλκοόλης δρα σαν διαλυτικό μέσο και παρεμποδίζει τον διαχωρισμό της γλυκερόλης.

Εξίσωση 2-2: Ενδιάμεσες αντιδράσεις κατά την μετεστεροποίηση[1]

$$TG + ROH \rightleftharpoons DG + RCOOR' \qquad (1)$$
$$DG + ROH \rightleftharpoons MG + RCOOR'' \qquad (2)$$
$$MG + ROH \rightleftharpoons GL + RCOOR''' \qquad (3)$$

Ο σχηματισμός αλκυλεστέρων από μονογλυκερίδια (βήμα 3) αποτελεί το ρυθμορυθμιστικό βήμα της συνολικής αντίδρασης (Εξίσωση 2-3) καθώς τα μονογλυκερίδια είναι τα περισσότερο σταθερά ενδιάμεσα προϊόντα [Ma F. and Hanna MA, 1999].

Εξίσωση 2-3: Συνολική αντίδραση μετεστεροποίησης τριγλυκεριδίων

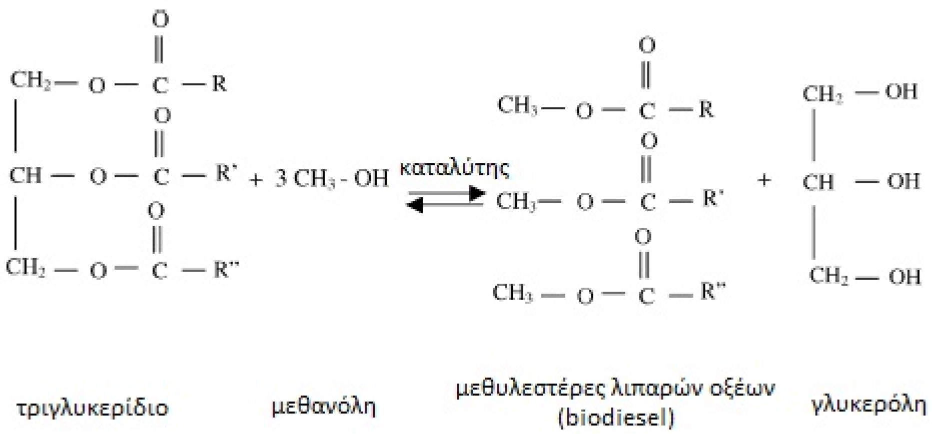


Όπου R', R'' και R''' είναι μακριές αλυσίδες υδρογονανθράκων και ονομάζονται αλυσίδες λιπαρών οξέων. Συνήθως μόνο πέντε από αυτές είναι παρούσες σε γνωστά έλαια και οι υπόλοιπες βρίσκονται σε μικρά ποσοστά.

Οι αλκοόλες που χρησιμοποιούνται για την μετεστεροποίηση είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη, η προπανόλη, η ισοπροπανόλη, η βουτανόλη και η πεντανόλη με επικρατέστερη επιλογή την μεθανόλη επειδή έχει χαμηλό κόστος και οι ανώτερες αλκοόλες είναι περισσότερο ευαίσθητες στην παρουσία νερού στα αντιδραστήρια. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται η μεθανόλη, η μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων παρουσιάζεται στην Εξίσωση 2-4.

[1] TG:τριγλυκερίδιο, DG:διγλυκερίδιο, MG: μονογλυκερίδιο, GL: γλυκερόλη

Εξίσωση 2-4: Αντίδραση μετεστεροποίησης τριγλυκεριδίων με μεθανόλη



Κατά την χημική μετατροπή του ελαίου σε μεθυλεστέρες η γλυκερόλη διαχωρίζεται εύκολα επειδή είναι αδιάλυτη στους εστέρες. Η γλυκερόλη έχει υψηλότερη πυκνότητα και έτσι ο διαχωρισμός πραγματοποιείται με βαρυτική καθίζηση ή με φυγοκέντριση.

Οι κύριες μεταβλητές που επηρεάζουν την αντίδραση μετεστεροποίησης και κατ' επέκταση την απόδοση της αντίδρασης και την ποιότητα του βιοντίζελ είναι οι παρακάτω:

i. Θερμοκρασία αντίδρασης
ii. Αναλογία αλκοόλης/ελαίου
iii. Ποσότητα καταλύτη
iv. Είδος ελαίου (περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα[2])
v. Είδος καταλύτη (μέθοδος κατάλυσης)

Η μετεστεροποίηση των ελαίων μπορεί να πραγματοποιηθεί παρουσία βασικών, όξινων καταλυτών και ενζύμων. Ανάλογα με τα ανεπιθύμητα συστατικά του ελαίου (FFA και νερό), η κάθε μέθοδος κατάλυσης έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.

2.2.1. Μετεστεροποίηση με βασική κατάλυση

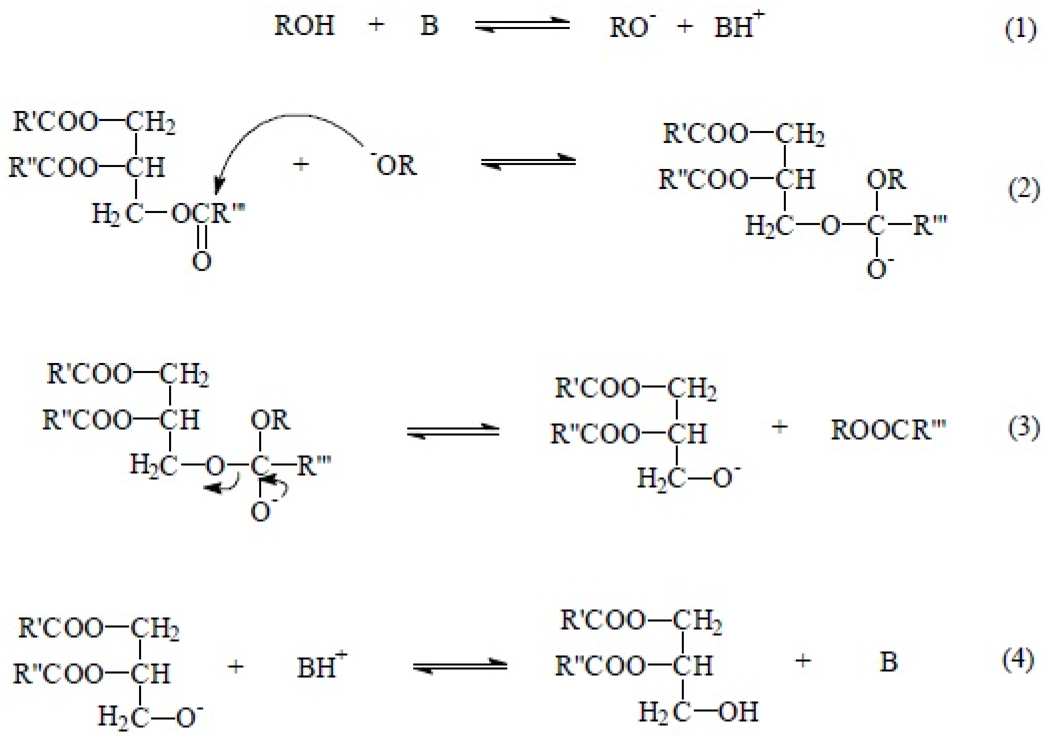
Η αντίδραση της μετεστεροποίησης των ελαίων με καταλύτη βάση είναι σημαντικά ταχύτερη από την αντίστοιχη με καταλύτη οξύ. Για αυτό το λόγο, μαζί με το γεγονός ότι οι αλκαλικοί καταλύτες είναι λιγότερο διαβρωτικές ουσίες από τους όξινους, στην

---

[2] Εφεξής τα ελεύθερα λιπαρά οξέα θα αναφέρονται ως FFA (Free Fatty Acids)

βιομηχανία προτιμώνται συνήθως οι πρώτοι, όπως τα αλκοξείδια και τα υδροξείδια των αλκαλίων καθώς επίσης και τα ανθρακικά άλατα νατρίου ή καλίου. Ο μηχανισμός της μετεστεροποίησης των ελαίων με καταλύτη βάση παρουσιάζεται στην Εξίσωση 2-5.

Εξίσωση 2-5: Μηχανισμός μετεστεροποίησης με καταλύτη βάση



Κατά το πρώτο στάδιο (εξίσωση 1) αντιδρά η βάση B με την αλκοόλη παράγοντας αλκοξείδιο και πρωτονιομένο καταλύτη. Η πυρηνόφιλη προσβολή του αλκοξειδίου στο καρβονύλιο του τριγλυκεριδίου παράγει ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο (εξίσωση 2) από το οποίο σχηματίζονται ο αλκυλεστέρας και το αντίστοιχο ανιόν του διγλυκεριδίου (εξίσωση 3). Το τελευταίο αφαιρεί το πρωτόνιο από τον καταλύτη, αναπαράγοντας κατά συνέπεια τα δραστικά συστατικά (εξίσωση 4) που είναι πλέον ικανά να αντιδράσουν με ένα δεύτερο μόριο αλκοόλης αρχίζοντας έναν άλλο καταλυτικό κύκλο.

Η γενική μορφή των εξισώσεων που περιγράφουν τις ταχύτητες των επιμέρους αντιδράσεων, οι οποίες υπεισέρχονται στην μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων παρουσιάζονται στην Εξίσωση 2-6 [Noureddini and Zhu, 1997; Freedman et al., 1986; Darnoko and Cheryan, 2000].

Εξίσωση 2-6: Εξισώσεις ταχύτητας των επιμέρους αντιδράσεων μετεστεροποίησης

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}[\mathrm{TG}]}{\mathrm{d}t} &= -k_1[\mathrm{TG}][\mathrm{A}] + k_2[\mathrm{DG}][\mathrm{A}] - k_7[\mathrm{TG}][\mathrm{A}]^3 + k_8[\mathrm{A}][\mathrm{GL}]^3, \\
\frac{\mathrm{d}[\mathrm{DG}]}{\mathrm{d}t} &= k_1[\mathrm{TG}][\mathrm{A}] - k_2[\mathrm{DG}][\mathrm{E}] - k_3[\mathrm{DG}][\mathrm{A}] + k_4[\mathrm{MG}][\mathrm{E}], \\
\frac{\mathrm{d}[\mathrm{MG}]}{\mathrm{d}t} &= k_3[\mathrm{DG}][\mathrm{A}] - k_4[\mathrm{MG}][\mathrm{E}] - k_5[\mathrm{MG}][\mathrm{A}] + k_6[\mathrm{E}][\mathrm{GL}], \\
\frac{\mathrm{d}[\mathrm{TG}]}{\mathrm{d}t} &= k_1[\mathrm{TG}][\mathrm{A}] - k_2[\mathrm{DG}][\mathrm{E}] + k_3[\mathrm{DG}][\mathrm{A}] - k_4[\mathrm{MG}][\mathrm{E}] \\
&\quad + \mathrm{k}_5[\mathrm{MG}][\mathrm{A}] - k_6[\mathrm{GL}][\mathrm{E}] + k_7[\mathrm{TG}][\mathrm{A}]^3 - k_8[\mathrm{E}]^3[\mathrm{GL}], \\
\frac{\mathrm{d}[\mathrm{TG}]}{\mathrm{d}t} &= k_5[\mathrm{ML}][\mathrm{A}] - k_6[\mathrm{GL}][\mathrm{E}] + k_7[\mathrm{TG}][\mathrm{A}]^3 - k_8[\mathrm{GL}][\mathrm{E}]^3, \\
\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} &= -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{E}]}{\mathrm{d}t}.
\end{aligned}
$$

Με Α συμβολίζεται η συγκέντρωση αλκοόλης και με Ε η συγκέντρωση εστέρα. Η σταθερά κινητικής υπολογίστηκε βάσει της Εξίσωσης 2-7. Οι Noureddini και Zhu πρότειναν τιμές για τις σταθερές στους 50 ^{o}C οι οποίες παρατίθενται στον Πίνακα 2-1 [Noureddini and Zhu, 1997].

Εξίσωση 2-7: Εξίσωση σταθεράς κινητικής

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

Κατά την βασική κατάλυση χρησιμοποιούνται υδροξείδια αλκαλίων (κυρίως NaOH και KOH) καθώς και μεθοξείδια (CH_3ONa και CH_3OK). Τα κυριότερα προβλήματα που παρατηρούνται κατά την βασική κατάλυση συνδέονται άμεσα με την παρουσία νερού κατά την μετεστεροποίηση καθώς και από την περιεκτικότητα του ελαίου σε FFA.

Πίνακας 2-1: Τιμές της σταθεράς κινητικής για 50 ^{o}C [Noureddini and Zhu, 1997]

Σταθερά Κινητικής	Τιμή
k_1	0.049
k_2	0.102
k_3	0.218
k_4	1.280
k_5	0.239
k_6	0.007
k_7	7.84E-5
k_8	1.58E-5

Θεωρώντας ότι τα αντιδραστήρια έχουν υψηλή καθαρότητα όσον αφορά το νερό, είναι αδύνατον να αποφευχθεί ο σχηματισμός έστω και μικρής ποσότητας νερού κατά την αντίδραση της μεθανόλης με το καυστικό νάτριο (Εξίσωση 2-8). Η παρουσία νερού προκαλεί την υδρόλυση μιας ποσότητας από τον παραχθέντα εστέρα, με τον επακόλουθο σχηματισμό σαπουνιού (Εξίσωση 2-9).

Εξίσωση 2-8: Δημιουργία νερού κατά την βασική κατάλυση

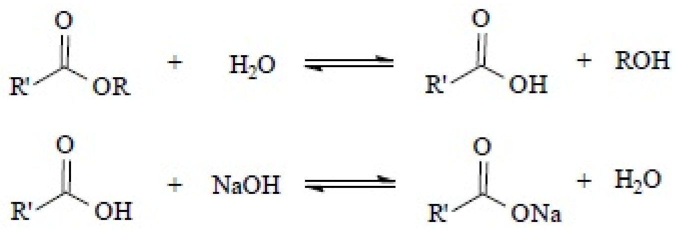
$$\mathrm{CH_3OH + NaOH \rightarrow CH_3ONa + H_2O}$$

Η περιεκτικότητα του ελαίου σε FFA είναι ανασταλτικός παράγοντας στην μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων[3] εξ' αιτίας της δημιουργίας σαπουνιού (Εξίσωση 2-9). Ο καταλύτης (NaOH ή CH_3ONa) αντιδρά με το FFA και σχηματίζονται σαπούνι νατρίου και νερό, τα οποία αποτελούν ανεπιθύμητα παραπροϊόντα. Το νερό στη συνέχεια ενισχύει τον σχηματισμό FFA. Τα FFA που σχηματίστηκαν καταναλώνουν καταλύτη για να δημιουργήσουν σαπούνι. Συμπερασματικά, η παρουσία FFA και νερού οδηγούν στην δημιουργία σαπουνιού το οποίο είναι ανεπιθύμητο παραπροϊόν και ο σχηματισμός του πραγματοποιείται εις

[3] Εφεξής οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων θα αναφέρονται σαν μεθυλεστέρες. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται και σαν FAME (Fatty Acid Methyl Esters)

βάρος της μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες και δυσκολεύει αρκετά την παραλαβή της γλυκερόλης λόγω του σχηματισμού γαλακτωμάτων. Πρέπει να σημειωθεί ότι η γραμμομοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου δεν έχει καμία επίδραση στη σαπωνοποίηση [Tomasevic and Marinkovic, 2003].

Εξίσωση 2-9: Εξισώσεις σαπωνοποίησης και επανασχηματισμού FFA



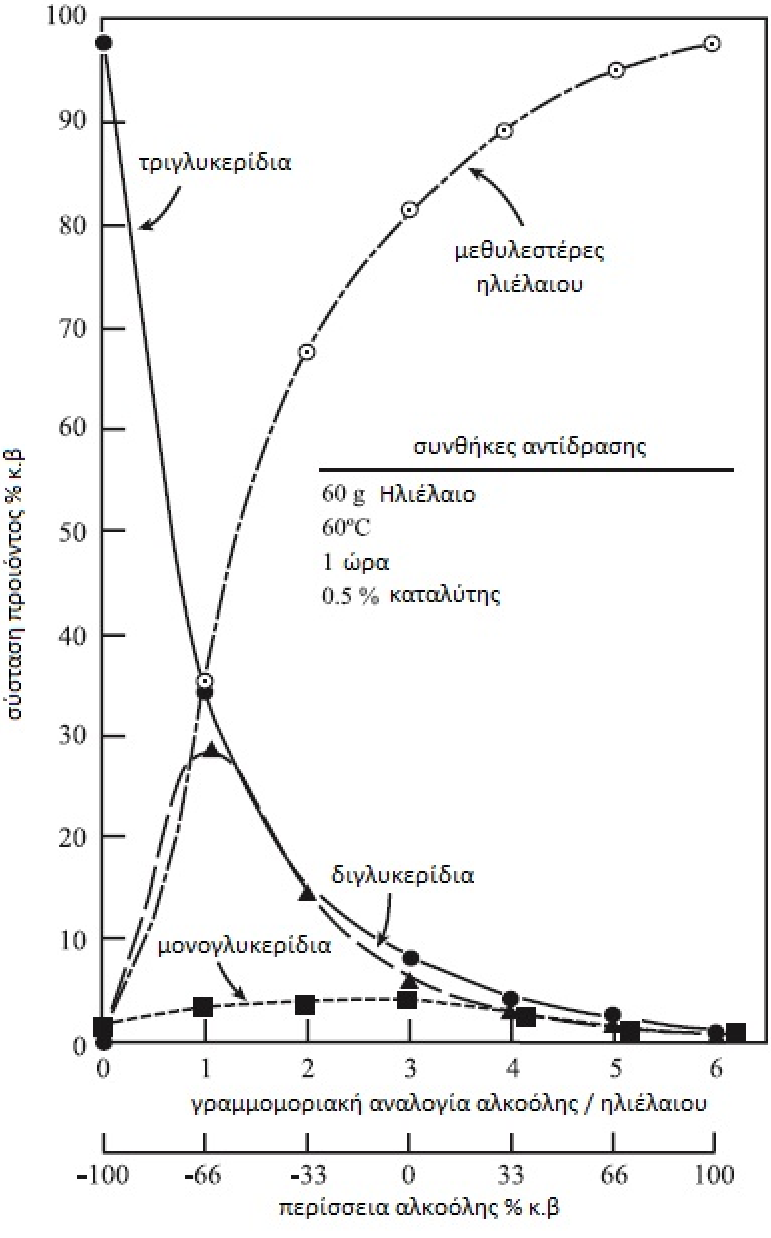
R' = ανθρακική αλυσίδα του λιπαρού οξέος

R = αλκύλιο της αλκοόλης

Σύμφωνα με μελέτες, το χρησιμοποιημένο έλαιο θα πρέπει να έχει περιεκτικότητα σε FFA μικρότερη από 0.5% κ.β έτσι ώστε η κατάλυση του με βάση να έχει ικανοποιητική απόδοση. Γενικά, για περιεκτικότητες σε FFA μεγαλύτερες από 1% κ.β ελαίου, συνιστάται η προεπεξεργασία με όξινο καταλύτη για να μειωθούν τα επίπεδα FFA (μετατροπή των FFA σε αλκυλεστέρες) και στην συνέχεια βασική κατάλυση [Freedman et al., 1984; Jeromin et al., 1987]. Έλαια με περιεκτικότητα σε FFA μέχρι και 5% είναι δυνατόν να καταλυθούν από βάσεις, όμως επιπλέον καταλύτης πρέπει να προστίθεται για να αντισταθμίσει τον καταλύτη που μετατρέπεται σε σαπούνι. Περιεκτικότητες σε FFA πάνω από 5% καθιστούν το διαχωρισμό των μεθυλεστέρων και τις γλυκερόλης πολύ δύσκολο, εξ' αιτίας του σαπουνιού που παρεμποδίζει την διαδικασία, καθώς επίσης οδηγούν στη δημιουργία γαλακτωμάτων κατά την έκπλυση του βιοντίζελ με νερό [Van Gerpen, 2005].

Παραμετρική μελέτη των μεταβλητών που επιδρούν στην αντίδραση μετεστεροποίησης [Freedman et al., 1984] που περιλάμβανε θερμοκρασία αντίδρασης, και γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης/ελαίου, έδειξε ότι η αντίδραση ολοκληρώθηκε σε 1 hour στους 60 ^{o}C ενώ χρειάστηκε 4 hour στους 32 ^{o}C. Όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 2-1, η αντίδραση εξαρτάται άμεσα από την αναλογία αλκοόλης/ελαίου. Σημαντικές ποσότητες μονο- και διγλυκεριδίων που έχουν μερικώς αντιδράσει εμφανίζονται αν η αναλογία αλκοόλης/ελαίου είναι πολύ μικρή. Γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης/ελαίου 6:1, είναι απαραίτητη για να έχουμε υψηλή απόδοση μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες.

Διάγραμμα 2-1: Επίδραση της αναλογίας αλκοόλης/ελαίου στη σύσταση του τελικού προϊόντος μετεστεροποίησης [Freedman et al., 1984]



Εκτός από το καυστικό νάτριο (NaOH) και το καυστικό κάλιο (KOH), το μεθοξείδιο του νατρίου (CH_3ONa) έχει αποδειχθεί ότι έχει πάρα πολύ καλή καταλυτική δράση για την μετεστεροποίηση ελαίων. Μελετήθηκε η μετεστεροποίηση τριών ειδών ελαίων όπως σογιέλαιο (0.53% FFA), χρησιμοποιημένο έλαιο (0.47% FFA) και ζωικά λίπη (6.8% FFA) με χρήση CH_3ONa ως καταλύτη [Alcantara et al., 2000]. Οι βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης μετεστεροποίησης ήταν γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης/ελαίου 7.5:1, θερμοκρασία αντίδρασης 60 ^oC και καταλύτης 1% CH_3ONa. Σε αυτές τις συνθήκες όλα τα έλαια παρουσίασαν μετατροπή > 95% σε μεθυλεστέρες.

Η καταλυτική δράση του καυστικού νατρίου (NaOH), του καυστικού καλίου (KOH), του μεθοξείδιου του νατρίου (CH_3ONa) και του μεθοξείδιου του καλίου (CH_3OK) συγκρίθηκαν για την μετεστεροποίηση με μεθανόλη, χρησιμοποιημένου ελαίου που είχε περιεκτικότητα 1.15% σε FFA [Encinar et al., 2005]. Μελετήθηκε η επίδραση των διαφόρων παραμέτρων όπως η γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης/ελαίου (3:1 – 9:1), η συγκέντρωση καταλύτη (0.1% – 1.5%), η θερμοκρασία (25 – 65 ^oC) και ο τύπος καταλύτη, στην ποιότητα των παραχθέντων μεθυλεστέρων. Βιοντίζελ με άριστες ιδιότητες παράχθηκε με γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης/ελαίου 6:1, καταλύτη καυστικό κάλιο (KOH) 1% και θερμοκρασία 65 ^oC.

Έχουν αναφερθεί μετεστεροποιήσεις χρησιμοποιημένων ελαίων από διαφορετικές πηγές, όπως φοινικέλαιο από την Βραζιλία (5.12% FFA), ελαιόλαδο από την Ισπανία (2.24% FFA) και ένα μείγμα από διαφορετικά έλαια από την Γερμανία (1.28% FFA) με χρήση καυστικού καλίου για καταλύτη [Dorado et al., 2002]. Η μετεστεροποίηση πραγματοποιήθηκε σε δύο βήματα, χρησιμοποιώντας στοιχειομετρική ποσότητα μεθανόλης και την απαραίτητη ποσότητα KOH, συμπληρώνοντας επιπλέον καταλύτη για την εξουδετέρωση των FFA. Παρατηρήθηκε ότι η μετεστεροποίηση σε δύο βήματα, χωρίς δαπανηρά στάδια αφαίρεσης καταλοίπων, είναι μια αξιόλογη μέθοδος για την παραγωγή βιοντίζελ από έλαια διαφορετικών προελεύσεων με $\mathrm{FFA} \leq 3\%$. Η απόδοση της αντίδρασης κυμάνθηκε από 88% έως 95%.

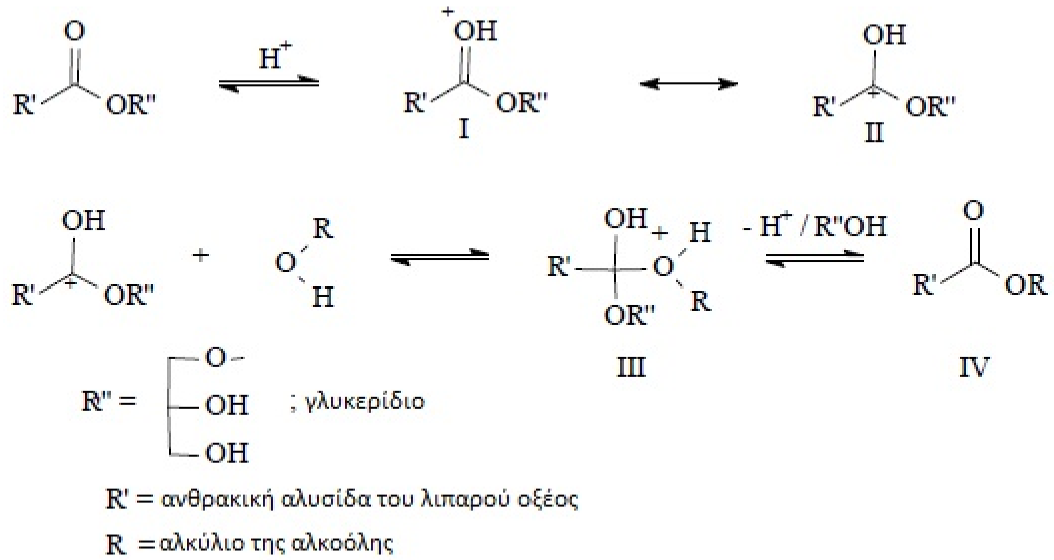
Τα υδροξείδια των αλκαλίων (NaOH και KOH) έχουν αποτελεσματική δράση στην κατάλυση της αντίδρασης μετεστεροποίησης ελαίων με αλκοόλη, αν η περιεκτικότητα σε FFA είναι χαμηλή. Η απόδοση μετατροπής σε αλκυλεστέρες εξαρτάται άμεσα από την περιεκτικότητα του ελαίου σε FFA για αυτό το είδος της κατάλυσης. Επιπλέον καταλύτης απαιτείται για την εξουδετέρωση των FFA, που συνεπάγεται αύξηση του κόστους του βιοντίζελ. Η αντιμετώπιση των ανεπιθύμητων συστατικών στα έλαια, όπως FFA και νερό, πριν την μετεστεροποίηση τους με βασικό καταλύτη, βελτιώνει αρκετά την απόδοση της αντίδρασης και την ποιότητα των μεθυλεστέρων, αλλά αυξάνει και το κόστος προεπεξεργασίας και κατά συνέπεια το κόστος του βιοντίζελ.

2.2.2. Μετεστεροποίηση με όξινη κατάλυση

Κατά την μετεστεροποίηση με όξινο καταλύτη, η διαδικασία πραγματοποιείται με την προσθήκη αλκοόλης στα τριγλυκερίδια και αντί βάσης, χρήση οξέος ως καταλύτη. Χρησιμοποιούνται οξέα όπως θειικό, φωσφορικό, υδροχλωρικό και σουλφονικό με επικρατέστερη επιλογή την κατάλυση με θειικό οξύ κατά Bronsted. Αυτός ο τύπος καταλύτη δίνει πολύ μεγάλη απόδοση μετατροπής σε εστέρες αλλά η αντίδραση είναι πολύ αργή, απαιτώντας σε πολλές περιπτώσεις περισσότερο χρόνο από μια ημέρα για να ολοκληρωθεί.

Ο μηχανισμός της μετεστεροποίησης των φυτικών ελαίων με καταλύτη οξύ παρουσιάζεται στην Εξίσωση 2-10, για μονογλυκερίδια. Εντούτοις, μπορεί να επεκταθεί για δι- και τριγλυκερίδια.

Εξίσωση 2-10: Μηχανισμός μετεστεροποίησης με καταλύτη οξύ



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 γλυκερόλη για να διαμορφώσει τον νέο εστέρα IV, και να αναπαραγάγει τον καταλύτη H+. Σύμφωνα με αυτόν τον μηχανισμό, μπορούν να σχηματιστούν καρβοξυλικά οξέα από την αντίδραση του καρβοκατιόντος II με την παρουσία νερού στο μείγμα της αντίδρασης. Αυτό προϋποθέτει ότι η μετεστεροποίηση με όξινη κατάλυση πρέπει να πραγματοποιηθεί απουσία νερού, προκειμένου να αποφευχθεί ο ανταγωνιστικός σχηματισμός των καρβοξυλικών οξέων που μειώνουν την παραγωγή του αλκυλεστέρα.

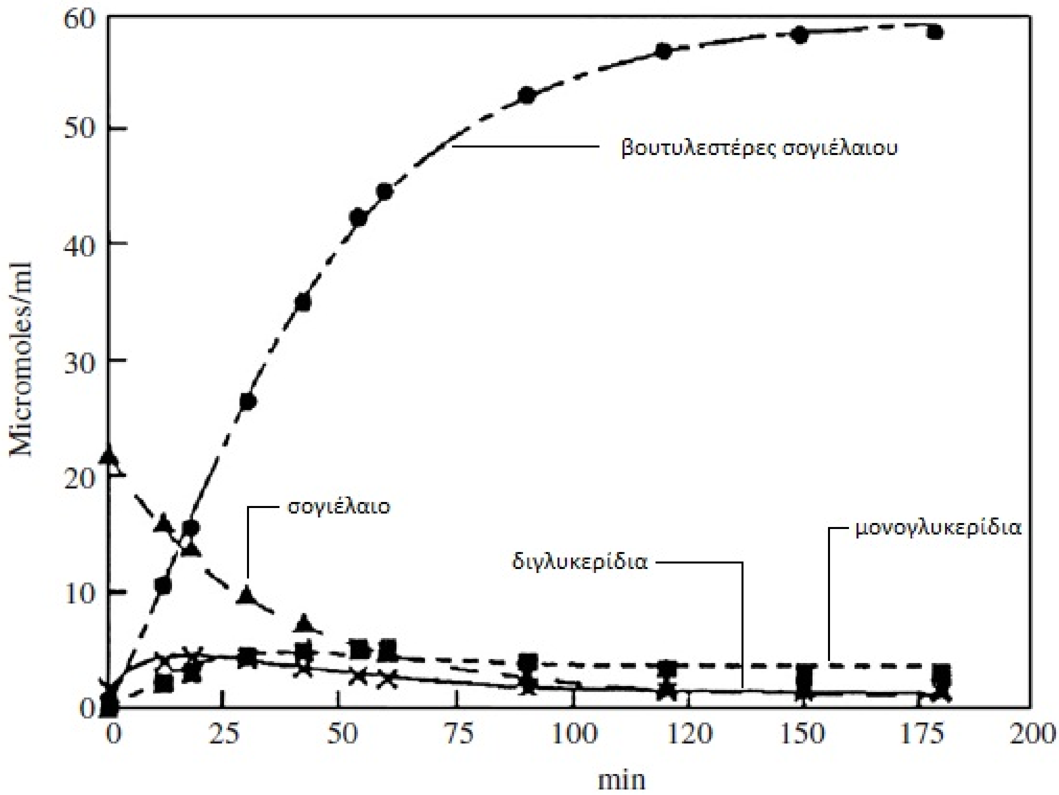
Όπως και στην βασική κατάλυση, περίσσεια αλκοόλης είναι απαραίτητη για να επιτύχουμε μεγαλύτερη απόδοση μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε αλκυλεστέρες, ωστόσο ο διαχωρισμός της γλυκερόλης γίνεται πιο δύσκολος. Γι’ αυτό το λόγο η βέλτιστη αναλογία αλκοόλης/ελαίου πρέπει να καθορίζεται πειραματικά, θεωρώντας κάθε διαδικασία σαν ένα νέο πρόβλημα. Τα FFA επιδρούν αρνητικά στην όξινη κατάλυση, αλλά σε βαθμό χαρακτηριστικά μικρότερο από ότι στην βασική κατάλυση, γι’ αυτό το λόγο αυτός ο τύπος κατάλυσης ενδείκνυται για έλαια με υψηλές περιεκτικότητες σε FFA. Ουσιαστικά, το οξύ καταλύει την εστεροποίηση των FFA με την αλκοόλη και την μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων με την αλκοόλη, ταυτόχρονα. Στην Εξίσωση 2-11 παρουσιάζεται η εστεροποίηση των FFA σε μεθυλεστέρες παρουσία θειικού οξέος (H_2SO_4).

Εξίσωση 2-11: Εστεροποίηση FFA με μεθανόλη παρουσία θειικού οξέος

$$HO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R \quad + \quad CH_3OH \quad \overset{(H_2SO_4)}{\rightarrow} \quad CH_3-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R \quad + \quad H_2O$$

Μελέτες στην μετεστεροποίηση ελαίων με αλκοόλη με χρήση όξινου καταλύτη [Freedman et al., 1986] έδειξαν ότι με γραμμομοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου 30:1, 1 mol % H_2SO_4 και θερμοκρασία 65 ^oC, ο βαθμός μετατροπής σε αλκυλεστέρες είναι 99% σε 50 hour, ενώ κατά την βουτανόλυση απαιτούνται 117 ^oC και κατά την αιθανόλυση 78 ^oC με χρόνους αντίδρασης 3 και 18 hour αντίστοιχα. Πραγματοποιήθηκε μοντελοποίηση της κινητικής της αντίδρασης μετεστεροποίησης σογιέλαιου με βουτανόλη, με γραμμομοριακή αναλογία βουτανόλης/σογιέλαιου 30:1, με 1% H_2SO_4 σε πέντε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η αντίδραση μετεστεροποίησης ακολούθησε ψευδο-πρώτης τάξης κινητική. Τα αποτελέσματα της μελέτης παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 2-2 για θερμοκρασία 117 ^oC.

Διάγραμμα 2-2: Μεταβολή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και προϊόντων κατά τη μετεστεροποίηση [Freedman et al., 1986]



Κατά την μετεστεροποίηση σογιέλαιου με μεθανόλη, καταλυόμενη από οξύ, μελετήθηκαν [Canakci and Gerpen, 1999] η επίδραση της γραμμομοριακής αναλογίας μεθανόλης/σογιέλαιου (3.3 :1 – 30:1), η θερμοκρασία της αντίδρασης (25 – 60 ^{o}C), η συγκέντρωση H_2SO_4 (1% - 5%), ο χρόνος αντίδρασης (48 και 96 hour), το περιεχόμενο σε νερό (0.1% - 5%) και η ποσότητα FFA (0% – 33%) στην απόδοση μετατροπής του ελαίου σε μεθυλεστέρες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 2-2 και φαίνεται ότι ακόμα και 5% περιεκτικότητα σε FFA ή 0.5% κ.β νερό, μείωσαν την απόδοση μετατροπής ελαίου σε μεθυλεστέρες αισθητά.

Πίνακας 2-2: Αποτελέσματα πειραμάτων [Canakci and Gerpen, 1999]

Παράμετρος	Αναλογία Μεθανόλη: Έλαιο	Καταλύτης %	FFA %	Θερμοκρασία	Χρόνος (hour)	Νερό %	Απόδοση αντίδρασης %
Επίδραση θερμοκρασίας	6:1	3	0	25 45 60	48	0	10 55 85
Επίδραση χρόνου αντίδρασης	6:1	3	0	60	48 96	0	88 95
Επίδραση γραμμομοριακής αναλογίας	3.3:1 3.9:1 6:1 20:1 30:1	3	0	60	48	0	77 80 87 95 98
Επίδραση συγκέντρωσης καταλύτη	6:1	1 3 5	0	60	48	0	72 88 95
Επίδραση FFA	6:1	3	5 10 15 20 33	60	96	0	90 88 80 73 60
Επίδραση νερού	6:1	3	0	60	96	0.1 0.5 1 3 5	92 90 82 32 5

Μελέτη των μεταβλητών που επιδρούν στην μετεστεροποίηση ελαίου με μεθανόλη παρουσία H_2SO_4 καθώς και της κινητικής της αντίδρασης κατά την όξινη κατάλυση [Zheng et al., 2006] έδειξε ότι η γραμμομοριακή αναλογία ελαίου/μεθανόλης/οξέος και η θερμοκρασία ήταν οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επηρέασαν την απόδοση μετατροπής του ελαίου σε μεθυλεστέρες. Στους 70 ^{o}C με γραμμομοριακή αναλογία ελαίου/μεθανόλης/οξέος 1 : 245 : 3.8 αντίστοιχα και στους 80 ^{o}C με γραμμομοριακή αναλογία ελαίου/μεθανόλης/οξέος σε εύρος 1:74: 1.9 – 1:245: 3.8, η μετεστεροποίηση ήταν κυρίως ψευδο- πρώτης τάξης αντίδραση, αποτέλεσμα της μεγάλης περίσσειας μεθανόλης η οποία οδήγησε την αντίδραση σε ολοκλήρωση σε 4 hour και απόδοση μετατροπής σε μεθυλεστέρες 99%. Λόγω της παρουσίας μεγάλης περίσσειας μεθανόλης, τα FFA που υπήρχαν στο έλαιο, μετατράπηκαν πολύ γρήγορα σε μεθυλεστέρες στα πρώτα 5 min της αντίδρασης στις παραπάνω συνθήκες. Ανιχνεύθηκαν ελάχιστα, έως καθόλου μονογλυκερίδια, ενώ τα διγλυκερίδια που υπήρχαν στο έλαιο το οποίο χρησιμοποιήθηκε σαν πρώτη ύλη, μετατράπηκαν πολύ γρήγορα σε μεθυλεστέρες. Τα αποτελέσματα, για χρόνο αντίδρασης 4 hour και η σταθερά κινητικής της αντίδρασης παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 2-3.

Πίνακας 2-3: Αποτελέσματα πειραμάτων [Zheng et al., 2006]

	Έλαιο (mol%)	Μεθανόλη (mol%)	Οξύ (mol%)	Έλαιο: Μεθανόλη: Οξύ	Συνολικός όγκος (L)	70^oC X_{240} (mol%)	70^oC k (min^{-1})	80^oC X_{240} (mol%)	80^oC k (min^{-1})
1	0.4	98.1	1.5	1:245:3.8	2.24	99.0	0.0116	99.4	0.0260
2	0.9	95.6	3.5	1:106:3.9	2.56	72.3	0.0057	97.4	0.0124
3	1.9	94.6	3.5	1:50:1.8	2.31	53.9	0.0118	81.1	0.0088
4	2.0	96.5	1.5	1:48:0.8	2.29	46.0	0.0085	71.0	0.0095
5	0.6	96.9	2.5	1:162:4.2	2.37	87.0	0.0087	98.9	0.0169
6	1.4	95.1	3.5	1:68:2.5	2.53	59.6	0.0098	87.7	0.0069
7	1.2	97.3	1.5	1:81:1.3	2.28	50.6	0.0185	71.9	0.0096
8	1.9	95.6	2.5	1:50:1.3	2.64	59.2	0.0140	97.2	0.0101
9	1.3	96.2	2.5	1:74:1.9	2.73	64.7	0.0085	95.8	0.0101
10	1.3	96.2	2.5	1:74:1.9	2.73	66.5	0.0096	98.8	0.0110

Η κατάλυση της αντίδρασης μετεστεροποίησης ελαίου, το οποίο παρουσιάζει σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε FFA, με οξύ, είναι μια πολύ καλή επιλογή λόγω των υψηλών αποδόσεων που παρουσιάζει με τον εν λόγω καταλύτη. Όμως εκτός από τις χαμηλές ταχύτητες αντίδρασης, η απαίτηση υψηλών συγκεντρώσεων καταλύτη και υψηλών θερμοκρασιών καθώς και η δυσκολία που παρουσιάζει ο διαχωρισμός του καταλύτη με διήθηση, είναι μερικά χαρακτηριστικά μειονεκτήματα της μεθόδου. Επίσης ένα ακόμη πρόβλημα είναι οι έντονες διαβρωτικές ιδιότητες των οξέων σε σχέση με τις βάσεις, γεγονός που τα καθιστά λιγότερο προτιμώμενα στην βιομηχανία.

2.2.3. Μετεστεροποίηση με όξινη και βασική κατάλυση σε δυο βήματα

Οι όξινοι και βασικοί καταλύτες έχουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα κατά την κατάλυση της αντίδρασης μετεστεροποίησης ελαίων με αλκοόλη προς το σχηματισμό αλκυλεστέρων. Γι’ αυτό το λόγο αξιολογώντας τα χαρακτηριστικά κάθε καταλύτη, αρκετοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει και τα δύο είδη καταλυτών για τη σύνθεση βιοντίζελ από έλαια. Ένας όξινος καταλύτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί αρχικά για να μετατρέψει τα FFA σε εστέρες (Εξίσωση 2-12) και να μειώσει το ποσοστό των FFA σε $\leq 1\%$. Σε δεύτερο στάδιο, η μετεστεροποίηση του ελαίου μπορεί να πραγματοποιηθεί με την χρήση βασικού καταλύτη.

Εξίσωση 2-12: Εστεροποίηση FFA με μεθανόλη παρουσία θειικού οξέος

$$HO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R \quad + \quad CH_3OH \quad \overset{(H_2SO_4)}{\rightarrow} \quad CH_3-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R \quad + \quad H_2O$$

Εξελίχθηκε μια διαδικασία [Canakci and Gerpen, 2001] κατά την οποία η υψηλής περιεκτικότητας σε FFA πρώτη ύλη, επεξεργάστηκε με όξινο καταλύτη (H_2SO_4) για να μειωθεί το επίπεδο FFA σε <1%. Η επεξεργασμένη πρώτη ύλη μετεστεροποιήθηκε στη συνέχεια με μεθανόλη, με την χρήση βασικού καταλύτη (KOH). Μελετήθηκε η επίδραση του τύπου αλκοόλης (μεθανόλη και αιθανόλη), η ποσότητα του όξινου καταλύτη (0.5, 15 και 25% κ.β) και ο χρόνος αντίδρασης (1, 15, 30 και 60 min) στην μείωση των FFA. Η πρώτη ύλη ήταν ένα μείγμα 20% και 40% παλμιτικού οξέος σε σογιέλαιο καθώς επίσης και δυο είδη χρησιμοποιημένων ελαίων με περιεκτικότητες 12% και 33% FFA. Μερικά σημαντικά συμπεράσματα από αυτή την έρευνα ήταν ότι η εστεροποίηση σε δυο βήματα από όξινο καταλύτη, ακολουθούμενη από αντίδραση καταλυόμενη από βάση, βελτίωσε την απόδοση μετατροπής σε μεθυλεστέρες. Επίσης η ταχύτητα της αντίδρασης αυξανόταν όσο η ποσότητα του όξινου καταλύτη αυξανόταν. Όταν χρησιμοποιήθηκε αιθανόλη, κατά την διάρκεια της αντίδρασης ο ρυθμός μείωσης του ποσοστού FFA στην πρώτη ύλη, ήταν πιο μεγάλος σε σχέση με αυτόν που παρατηρήθηκε με την μεθανόλη. Τέλος η διαδικασία προεπεξεργασίας με όξινο καταλύτη ήταν επιτυχής στην μείωση του αριθμού οξύτητας των χρησιμοποιημένων ελαίων σε <2mg KOH/g. Βέβαια, για την μετεστεροποίηση των χρησιμοποιημένων ελαίων σε σχέση με το μείγμα φρέσκου λαδιού και FFA, ήταν απαραίτητη μεγαλύτερη γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης/FFA (40:1) και μεγαλύτερος χρόνος αντίδρασης (1 hour).

Με παρόμοια διαδικασία μετεστεροποίησης σε δυο βήματα, σχηματίστηκαν εστέρες χρησιμοποιημένου ελαίου με χρήση μεθανόλης, αιθανόλης και διαφορετικά μείγματα μεθανόλης και αιθανόλης [Titipong et al., 2005]. Τα μείγματα αλκοολών χρησιμοποιήθηκαν για να εκμεταλλευθούν τα πλεονεκτήματα των καλύτερων διαλυτικών ιδιοτήτων της αιθανόλης, και την επιθυμητή μετατόπιση της ισορροπίας της αντίδρασης, με την χρήση μεθανόλης. Απόδοση μετατροπής σε αλκυλεστέρες >90% επιτεύχθηκε όταν πραγματοποιήθηκε η διαδικασία σε δυο βήματα. Στην περίπτωση του μείγματος αλκοολών, σχηματίστηκε μια μικρή ποσότητα αιθυλεστέρων μαζί με τους μεθυλεστέρες. Οι φυσικές ιδιότητες του μείγματος αλκυλεστέρων ήταν όμοιες με αυτές του πετρελαίου ντίζελ.

Αναπτύχθηκε μια διαδικασία όξινης και βασικής κατάλυσης σε δυο βήματα [Lepper and Friesenhagen, 1986] για την σύνθεση εστέρων λιπαρών οξέων από μικρής αλυσίδας αλειφατικές αλκοόλες και έλαια με περιεχόμενο >1% σε FFA. Το έλαιο υποβλήθηκε σε εστεροποίηση με μονοϋδροξυ- αλκοόλες παρουσία όξινου καταλύτη (θειικό οξύ, p-τολουόλιο σουλφονικό οξύ, αλκυλ- βενζοϊκό σουλφονικό οξύ) σε θερμοκρασίες <120 ^{o}C και κατά προτίμηση στο εύρος 50 – 100 ^{o}C και υπό πιέσεις όχι μεγαλύτερες από 5 bar. Το επεξεργασμένο έλαιο το οποίο είχε πλέον μειωμένο βαθμό οξύτητας, μετεστεροποιήθηκε με χρήση βασικού καταλύτη (KOH) με αποτέλεσμα πολύ υψηλή απόδοση μετατροπής σε εστέρες.

Η χρήση όξινων και βασικών καταλυτών κατά το πρώτο και δεύτερο βήμα αντίστοιχα, ξεπερνούν το πρόβλημα της αργής αντίδρασης με όξινο καταλύτη και τον σχηματισμό σαπουνιού με βασικό καταλύτη, με αποτέλεσμα την υψηλή απόδοση μετατροπής σε αλκυλεστέρες. Όμως, η διαδικασία σε δυο βήματα, αντιμετωπίζει πρόβλημα με την απομάκρυνση των καταλυτών και στα δύο στάδια. Το πρόβλημα απομάκρυνσης του καταλύτη στο πρώτο στάδιο μπορεί να αποφευχθεί, εξουδετερώνοντας τον όξινο καταλύτη, με χρήση επιπλέον βασικού καταλύτη για το δεύτερο στάδιο. Όμως η χρήση επιπλέον καταλύτη οδηγεί σε αύξηση του κόστους του βιοντίζελ.

2.2.4. Μετεστεροποίηση με κατάλυση από ένζυμα

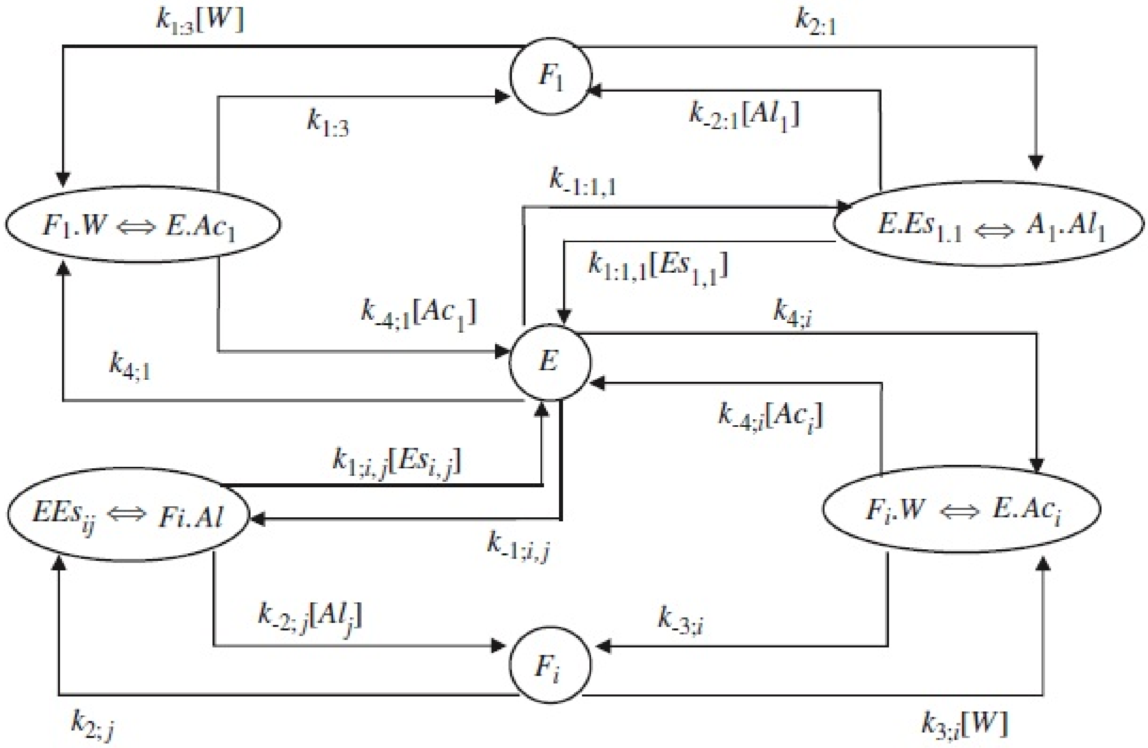
Η κατάλυση αντιδράσεων από ένζυμα (όπως οι λιπάσες) έχουν πλεονεκτήματα σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους χημικής κατάλυσης. Μερικά βασικά πλεονεκτήματα είναι η μηδενική παραγωγή παραπροϊόντων, η εύκολη ανάκτηση των προϊόντων, οι ήπιες συνθήκες αντίδρασης και η ανακύκλωση του καταλύτη. Λόγω της διαθεσιμότητάς τους και της ευκολίας με την οποία μπορούν να αντιμετωπιστούν, τα υδρολυτικά ένζυμα έχουν εφαρμοστεί ευρέως στην οργανική σύνθεση. Δεν απαιτούν οποιαδήποτε συνένζυμα, είναι σταθερά, και ανέχονται τους οργανικούς διαλύτες. Η δυνατότητά τους για στερεοεκλεκτική σύνθεση, και ειδικά εναντιοεκλεκτική σύνθεση συγκεκριμένου εναντιομερούς, τα καθιστά πολύτιμα εργαλεία.

Οι λιπάσες είναι ένζυμα που χρησιμοποιούνται για την κατάλυση αντιδράσεων όπως η υδρόλυση της γλυκερόλης, η αλκοολόλυση και η οξεόλυση, αλλά σύμφωνα με μελέτες η καταλυτική τους δράση μπορεί να εφαρμοστεί επιτυχώς και στις αντιδράσεις εστεροποίησης και μετεστεροποίησης. Στην περίπτωση της κατάλυσης της αντίδρασης μετεστεροποίησης ελαίων με αλκοόλη προς το σχηματισμό αλκυλεστέρων, οι ενζυματικές αντιδράσεις δεν είναι ευαίσθητες στην παρουσία νερού και στην περιεκτικότητα του ελαίου σε FFA. Τα FFA μετατρέπονται εξ' ολοκλήρου σε αλκυλεστέρες ενώ η γλυκερόλη διαχωρίζεται πολύ εύκολα [Wu et al., 1999; Hsu et al., 2004].

Γενικά με την παρουσία οργανικών διαλυτών, πραγματοποιείται υψηλή απόδοση μετατροπής σε αλκυλεστέρες [Du et al., 2003]. Η μεθανόλυση χωρίς την χρήση οργανικού διαλύτη δεν δίνει υψηλή απόδοση μετατροπής εξ' αιτίας της αδρανοποίησης των ενζύμων από την μεθανόλη [Watanabe et al., 2001]. Αν και η διαδικασία μετεστεροποίησης που καταλύεται από ένζυμα, δεν εφαρμόζεται ακόμα εμπορικά, νέα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία. Οι κοινές πτυχές αυτών των μελετών, συνίστανται στη βελτιστοποίηση των όρων αντίδρασης (διαλύτης, θερμοκρασία, pH, τύπος μικροοργανισμού που παράγει το ένζυμο κ.α) προκειμένου να καθοριστούν τα κατάλληλα χαρακτηριστικά για βιομηχανική εφαρμογή. Η σύνθεση βιοντίζελ με την χρήση ενζύμων όπως Candida antarctica (SP-435), Mucor meihei, Geotrichum candidum, Pseudomonas cepacia (PS-30), και Burkhoderias cepacia (IM-BS-30) αναφέρονται στην βιβλιογραφία.

Ο μηχανισμός της κινητικής της αντίδρασης καταλυόμενης από λιπάση, παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 2-3. Με E συμβολίζεται το ένζυμο, με Es συμβολίζεται ο εστέρας, με Al συμβολίζεται η αλκοόλη και με Ac συμβολίζεται το οξύ.

Διάγραμμα 2-3: Μηχανισμός κατάλυσης με λιπάση



Η έκφραση του ρυθμού της αντίδρασης για Ping Pong Bi Bi μηχανισμό παρουσιάζεται στην Εξίσωση 2-13:

Εξίσωση 2-13: Ρυθμός αντίδρασης για Ping Pong Bi Bi μηχανισμό

$$r_{m,n} = \frac{\begin{aligned}&(k_{1;m,n}k_{2;n}k_{3;m}k_{4;m}[\mathrm{Es}_{m,n}][W] - k_{-1;m,n}k_{-2;n}k_{-3;m}k_{-4;m}[\mathrm{Al}_n][\mathrm{Ac}_m])\\ &*[E]_{\mathrm{tot}} \prod_{j=1}^{J}\prod_{i=1}^{I} \frac{(k_{-2;j}k_{-1;i,j}(k_{-3;i}+k_{4;i})[\mathrm{Al}_j]+k_{3;i}k_{4;i}(k_{-1;i,j}+k_{2;j})[W])}{(k_{-2;n}k_{-1;m,n}(k_{-3;m}+k_{4;m})[\mathrm{Al}_n]+k_{3;m}k_{4;m}(k_{-1;m,n}+k_{2;n})[W])}\end{aligned}}{\begin{aligned}&\sum_{n=1}^{J}\sum_{m=1}^{I}\Bigg\{k_{-2;n}k_{-1;m,n}(k_{-3;m}+k_{4;m})[\mathrm{Al}_n]+k_{3;m}k_{4;m}(k_{-1;m,n}+k_{2;n})[W]\\ &+k_{-2;n}k_{1;m,n}(k_{-3;m}+k_{4;m})[\mathrm{Es}_{m,n}][Al_n]+k_{1;m,n}k_{3;m}k_{4;m}[\mathrm{Es}_{m,n}][W]\\ &+k_{-4;m}k_{-3;m}k_{-2;n}[\mathrm{Al}_n][\mathrm{Ac}_m]+k_{1;m,n}k_{2;n}(k_{-3;m}+k_{4;m})[\mathrm{Es}_{m,n}]\\ &+k_{-3;m}k_{-4;m}(k_{-1;m,n}+k_{2;n})[\mathrm{Ac}_m]+k_{-4;m}k_{3;m}(k_{-1;m,n}+k_{2;n})[W][\mathrm{Ac}_m]\\ &+k_{1;m,n}k_{2;n}k_{3;m}[\mathrm{Es}_{m.n}][W]+k_{-4;m}k_{-2;n}k_{-1;m,n}[\mathrm{Al}_n][\mathrm{Ac}_m])\\ &*\prod_{j=1}^{J}\prod_{i=1}^{I}\frac{(k_{-2;j}k_{-1;i,j}(k_{-3;i}+k_{4;i})[\mathrm{Al}_j]+k_{3;i}k_{4;i}(k_{-1;i,j}+k_{2;j})[W])}{(k_{-2;n}k_{-1;m,n}(k_{-3;m}+k_{4;m})[\mathrm{Al}_n]+k_{3;m}k_{4;m}(k_{-1;m,n}+k_{2;n})[W])}\Bigg\}\end{aligned}}$$

$$m = 1,2,\ldots,I;\ n = 1,2,\ldots,J.$$

Μελετήθηκε η καταλυτική δράση των M. meihei (IM 60), C. antarctica (SP 435), G. candidum και P. Cepacia (PS 30) στην μετεστεροποίηση ελαιόλαδου, σογιέλαιου και ζωικών λιπών με αλκοόλες με μικρή αλυσίδα [Nelson et al., 1996]. Οι συνθήκες αντίδρασης που χρησιμοποιήθηκαν για το ζωικό λίπος, αποδείχθηκε ότι ήταν αποτελεσματικές και για την μετεστεροποίηση των ελαίων. Οι βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης για την μετεστεροποίηση του ζωικού λίπους ήταν: θερμοκρασία 45 ^{o}C, ταχύτητα ανάδευσης 200 rpm, συγκέντρωση ενζύμων 12% - 25% σε σχέση με τα τριγλυκερίδια, γραμμομοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου 3:1 και χρόνος αντίδρασης 4-8 hour για πρωτοταγείς αλκοόλες και 16 hour για δευτεροταγείς. Το M. meihei ήταν το πιο αποτελεσματικό για την μετεστεροποίηση του ζωικού λίπους με πρωτοταγείς αλκοόλες (95% απόδοση) ενώ λιπάσες από C. antarctica και P. cepacia (PS-30) ήταν οι πιο αποτελεσματικές με δευτεροταγείς αλκοόλες (90% απόδοση). Στην περίπτωση της μεθανόλης, η αντίδραση ήταν πολύ ευαίσθητη στην ποσότητα νερού που προστέθηκε στο αντιδρών μείγμα, επειδή το νερό μείωσε την απόδοση μετατροπής σε εστέρα. Παρόμοια κατάσταση παρατηρήθηκε με 95% αιθανόλη, όταν το M. meihei χρησιμοποιήθηκε σαν καταλύτης. Στην περίπτωση δευτεροταγών αλκοολών, μικρή ποσότητα νερού βελτίωσε την απόδοση όταν τα C. antarctica και P. cepacia χρησιμοποιήθηκαν σαν καταλύτες. Η πιθανότερη αιτία για το παραπάνω, είναι ότι κατά την παρουσία νερού και δευτεροταγών αλκοολών, το ένζυμο δεν εμποδίστηκε και έδωσε μεγαλύτερη απόδοση μετατροπής. Για τις πρωτοταγείς αλκοόλες χρησιμοποιήθηκε εξάνιο σαν διαλυτικό μέσο, ενώ για τις αλκοόλες με διακλαδισμένη αλυσίδα καλύτερες αποδόσεις επιτεύχθηκαν χωρίς την χρήση διαλύτη.

Εντούτοις, κατά την ενζυματική κατάλυση της αντίδρασης μετεστεροποίησης ελαίων με αλκοόλη προς τον σχηματισμό αλκυλεστέρων, οι αποδόσεις της αντίδρασης καθώς και οι χρόνοι αντίδρασης είναι ακόμα δυσμενείς έναντι των καταλυόμενων από βάση αντιδράσεων. Επίσης το κόστος της λιπάσης ως καταλύτη είναι σημαντικά μεγαλύτερο σε σχέση με το κόστος ενός βασικού καταλύτη.

2.2.5. Μετεστεροποίηση με μη ιοντική βασική κατάλυση

Προκειμένου να εφαρμοστούν ηπιότερες συνθήκες αντίδρασης και για να απλοποιηθούν οι χειρισμοί, ένας μεγάλος αριθμός οργανικών βάσεων έχει αναπτυχθεί και έχει χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης για τις οργανικές συνθέσεις. Μεταξύ αυτών των βάσεων χρησιμοποιούνται συχνά:

i. Αμίνες όπως: τριεθυλαμίνη, πιπεριδίνη, 1,2,2,6,6-πενταμέθυλοπιπεριδίνη, πιριδίνη, 2,6-δι-τριτοταγής-βουτιλοπιριδίνη και 4-διμεθυλο-αμινοπιριδίνη (DMAP).
ii. Αμιδίνες όπως: 1,8-διαζαδίκυκλο[5.4.0]ενδεκα-7-ένιο (DBU) και 1,5-διαζαδίκυκλο[4.3.0]ενεα-5-ένιο (DBN).
iii. Γουανιδίνες όπως: 1,5,7-τριαζαδίκυκλο[4.4.0]δέκα-5-ένιο (TBD), 1,1,3,3-τετραμεθυλογουανιδίνη (TMG), 1,1,2,3,3-πενταβουτυλογουανιδίνη (PBG), 1,3-διφαινυλογουανιδίνη, 1,2,3-τριφαινυλογουανιδίνη και αμινο- και νιτρογουανιδίνες.
iv. Τριαμινο(ιμινο)φωσφοράνια όπως τριτοταγές-βουτυλιμινο-2-διεθυλαμινο-1,3-διμεθυλο-περυδρο-1,3,2-διαζαφωσφοράνιο (BEMP) και τρι(διμεθυλαμινο)μεθυλιμινοφωσφοράνιο (Me7P).

Μελετήθηκε η δραστικότητα και η αποδοτικότητα τέτοιων μη ιοντικών βάσεων ως καταλύτες στη μετεστεροποίηση των ελαίων [Cercce et al., 2005]. Σε μια πρώτη σειρά μελετών, η καταλυτική δραστηριότητα μερικών γουανιδινών συγκρίθηκε με αυτήν που παρατηρήθηκε από τη χρήση άλλων βάσεων, όπως οι αμιδίνες DBU και DBN και τα τριαμινο(ιμινο)φωσφοράνια BEMP και Me7P. Παρατηρήθηκε ότι, η TBD, ακόμα κι αν χρησιμοποιηθεί κατά 1 mol %, παρουσιάζει απόδοση μετατροπής περισσότερο από 90% σε μεθυλεστέρες μετά από 1 hour. Χρησιμοποιώντας τις άλλες βάσεις, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, η απόδοση μετατροπής δεν ήταν υψηλότερη από 66%.

Σε μια δεύτερη σειρά μελετών, η καταλυτική δραστηριότητα της TBD συγκρίθηκε με αυτήν που παρατηρείται στους συνήθεις βιομηχανικούς καταλύτες (NaOH και K_2CO_3). Οι αποδόσεις της αντίδρασης με καταλύτη TBD ήταν κοντά σε εκείνες που επιτεύχθηκαν με καυστικό νάτριο (NaOH), και δεν παρατηρήθηκε κάποιο ανεπιθύμητο παραπροϊόν, όπως το σαπούνι που σχηματίζεται όταν χρησιμοποιούνται τα υδροξείδια των αλκαλίων. Όταν συγκρίθηκε με το ανθρακικό άλας καλίου (K_2CO_3), η TBD ήταν πάντα πιο ενεργή, ακόμη και στις χαμηλές μοριακές συγκεντρώσεις. Αν και η TBD είναι λιγότερο ενεργή από το μεθοξείδιο του νατρίου (CH_3ONa), η χρήση της δεν απαιτεί οποιεσδήποτε ειδικές συνθήκες. Λόγω της άριστης απόδοσης της TBD στη μετεστεροποίηση των ελαίων, ερευνήθηκε επίσης η καταλυτική δραστηριότητα άλλων αλκυλογουανιδινών, προκειμένου να γίνουν κατανοητοί όλοι οι παράγοντες που μπορούν να επιδράσουν στις καταλυτικές ιδιότητές τους.

Σε μια τρίτη σειρά μελετών σχετικά με την καταλυτική δραστηριότητα διαφόρων αλκυλογουανιδινών σε σύγκριση με την TBD , η τελευταία ήταν πάντα η πιο ενεργή. Όμως οι 1,3-δικυκλοεξυλ-2-n-οκτυλγουανιδίνη (DCOG), 1,1,2,3,3-πενταμεθυλογουανιδίνη (PMG), 7-μεθυλο-1,5,7-τριαζαδίκυκλο[4.4.0]δεκα-5-ένιο (MTBD) και 1,2,3-τρικυκλοεξυλγουανιδίνη (TCG) επίσης παρουσίασαν ενδιαφέρουσα καταλυτική δράση. Η σειρά δραστικότητας των καταλυτών TBD > TCG > DCOG > MTBD > PMG αντιστοιχεί στη σχετική βασική ισχύ τους, η οποία αυξάνεται από τους δομικούς παράγοντες όπως ο αριθμός και ο τύπος των υποκαταστατών και η κυκλική ή μη κυκλική αλυσίδα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη μετεστεροποίηση σογιέλαιου με μεθανόλη έδειξαν ότι η 1,2,3,4,5-πεντακυκλοεξυλδιγουανιδίνη (PCBG) είναι ακόμα πιο ενεργή από τη TCG, δεδομένου ότι επιτυγχάνεται απόδοση μετατροπής 82% σε μεθυλεστέρες με την PCBG μετά από 1 hour, έναντι 69% με TCG υπό τις ίδιες συνθήκες.

2.2.6. Μετεστεροποίηση χωρίς την χρήση καταλύτη

Μια καινοτόμος διαδικασία μεθανόλυσης εξελίσσεται για την σύνθεση βιοντίζελ από έλαια, χρησιμοποιώντας μη καταλυτικές μεθόδους. Τα παραπροϊόντα, που είναι αποτέλεσμα της χρήσης καταλυτών, καθώς και ο διαχωρισμός τους, εξαλείφονται. Η χρήση υπερκρίσιμης μεθανόλης για την παραγωγή βιοντίζελ, είναι μια τέτοια πολλά υποσχόμενη νέα τεχνολογία.

Στην περίπτωση της επεξεργασίας με υπερκρίσιμο υγρό, η πίεση και η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα ρυθμίζονται έτσι ώστε να επηρεάσουν τις φυσικές ιδιότητες του διαλυτικού μέσου (CH_3OH) όπως την διηλεκτρική σταθερά, το ιξώδες, το ειδικό βάρος και την πολικότητα. Η υγρή μεθανόλη είναι ένα πολικό διαλυτικό μέσο και διαθέτει δεσμό υδρογόνου ανάμεσα στο υδρογόνο και το οξυγόνο του υδροξυλίου, προς το σχηματισμό συμπλεγμάτων. Στην υπερκρίσιμη μεθανόλη, αυξάνοντας τη θερμοκρασία, ο δεσμός υδρογόνου χαλαρώνει γεγονός που βοηθά στην μείωση της πολικότητας της στην υπερκρίσιμη κατάσταση και οδηγεί στην αύξηση της διαλυτότητας του ελαίου σε αυτή. Εξ’ αιτίας της υδρόφοβης φύσης των μη πολικών τριγλυκεριδίων, διαλύονται σε πολύ καλό βαθμό στην υπερκρίσιμη μεθανόλη προς τον σχηματισμό μείγματος μιας φάσης ελαίου/μεθανόλης. Όσο υψηλότερη είναι η διαλυτότητα του ελαίου στην μεθανόλη, τόσο αυξάνεται δραματικά ο ρυθμός σχηματισμού μεθυλεστέρων στην υπερκρίσιμη κατάσταση. Επιπλέον κατά την επεξεργασία των ελαίων με υπερκρίσιμη μεθανόλη, η τελευταία όχι μόνο δρα σαν διαλυτικό μέσο αλλά και σαν όξινος καταλύτης [Kusdiana et al., 2004].

Μελετήθηκε η παραγωγή βιοντίζελ από έλαια όπως το κραμβέλαιο, με χρήση υπερκρίσιμης μεθανόλης [Saka and Kusdiana, 2001]. Η προθέρμανση του κραμβέλαιου στους 350 ^oC και η επεξεργασία του για 240 sec με υπερκρίσιμη μεθανόλη ήταν επαρκής για την μετατροπή του σε μεθυλεστέρες. Παρόλο που οι ιδιότητες των μεθυλεστέρων που παρήχθησαν με την παραπάνω μέθοδο, ήταν όμοιες με αυτές των μεθυλεστέρων που προκύπτουν με την κοινή μέθοδο με βασική κατάλυση, η απόδοση μετατροπής του ελαίου σε μεθυλεστέρες ήταν υψηλότερη.

Σύμφωνα με ανάλυση της κινητικής της αντίδρασης μετεστεροποίησης κραμβέλαιου με υποκρίσιμη και υπερκρίσιμη μεθανόλη, ο ρυθμός σχηματισμού μεθυλεστέρων από το κραμβέλαιο αυξήθηκε δραματικά στην υπερκρίσιμη κατάσταση [Saka and Kusdiana, 2001]. Σε υποκρίσιμες θερμοκρασίες (<239 ^oC) η ταχύτητα της αντίδρασης είναι χαμηλή αλλά στην υπερκρίσιμη κατάσταση (350 ^oC) η ταχύτητα συνεχώς αυξανόταν κατά ένα συντελεστή της τάξης του ~ 85. Οι βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης για τη σύνθεση μεθυλεστέρων από το κραμβέλαιο, ήταν θερμοκρασία 350 ^oC και γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης/ελαίου 42:1.

Τα ανεπιθύμητα συστατικά των χρησιμοποιημένων ελαίων, όπως το νερό και τα FFA, χρειάστηκε να μελετηθούν ως προς την επίδραση τους στην απόδοση μετατροπής χρησιμοποιημένου ελαίου σε αλκυλεστέρες, κατά την μετεστεροποίηση του με υπερκρίσιμη αλκοόλη [Kusdiana et al., 2004 ; Saka and Kusdiana 2004]. Ερευνήθηκε η μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων και η αλκυλ- εστεροποίηση των FFA με χρήση διαφορετικών υπερκρίσιμων αλκοολών (μεθανόλη, αιθανόλη, 1-προπανόλη, 1-βουτανόλη, 1-οκτανόλη). Η εστεροποίηση και η μετεστεροποίηση πραγματοποιήθηκαν σε όμοιες συνθήκες θερμοκρασίας 300 ^oC και γραμμομοριακής αναλογίας αλκοόλης/ελαίου-FFA 42:1. Τα αποτελέσματα παρουσίασαν ότι η αλκυλ- εστεροποίηση είχε μεγαλύτερο ρυθμό αντίδρασης σε σχέση με την μετεστεροποίηση. Μελετήθηκε επίσης ο ρυθμός της αντίδρασης εστεροποίησης των κορεσμένων και ακόρεστων FFA με διάφορες αλκοόλες. Κορεσμένα FFA όπως παλμιτικά και στεαρικά οξέα παρουσίασαν ελάχιστα μικρότερη αντιδραστικότητα, σε σχέση με τα ακόρεστα FFA (ολεϊκά, λινολεϊκά και λινολεϊνικά οξέα). Μεταξύ όλων των υπερκρίσιμων αλκοολών, οι μεγαλύτερες ταχύτητες μετεστεροποίησης παρουσιάστηκαν με την υπερκρίσιμη μεθανόλη. Για να ερευνηθεί η επίδραση του νερού στην απόδοση μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες κατά την μετεστεροποίηση, και στην απόδοση μετατροπής των FFA σε μεθυλεστέρες κατά την μεθυλ- εστεροποίηση, η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 350 ^{o}C, πίεση 43 MPa και γραμμομοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου-FFA 42:1. Η παρουσία νερού δεν είχε σημαντική επίδραση στην απόδοση μετατροπής επειδή επιτεύχθηκε πάντα πλήρης μετατροπή του ελαίου, ανεξάρτητα από την περιεκτικότητα νερού. Όμως στην εστεροποίηση των FFA η παρουσία νερού είχε άμεση επίδραση. Η μέθοδος με υπερκρίσιμη μεθανόλη αποδείχτηκε ότι είναι πολύ περισσότερο ανεκτική στην παρουσία νερού, σε σχέση με την κλασσική μέθοδο με βασικό καταλύτη. Στον Πίνακα 2-4 παρουσιάζονται οι αποδόσεις μετατροπής σε μεθυλεστέρες, με μεθόδους μετεστεροποίησης από πρώτες ύλες με διαφορετικές περιεκτικότητες σε FFA και νερό.

Πίνακας 2-4: Σύγκριση της απόδοσης μετατροπής σε μεθυλεστέρες με υπερκρίσιμη μεθανόλη, όξινη κατάλυση και βασική κατάλυση [Saka and Kusdiana 2004]

είδος ελαίου	περιεχόμενο σε FFA (% κ.β)	περιεχόμενο σε νερό (% κ.β)	μετατροπή σε μεθυλεστέρες (% κ.β) βασική κατάλυση	μετατροπή σε μεθυλεστέρες (% κ.β) όξινη κατάλυση	μετατροπή σε μεθυλεστέρες (% κ.β) υπερκρίσιμη μεθανόλη
κραμβέλαιο	2.0	0.02	97.0	98.4	98.5
φοινικέλαιο	5.3	2.1	94.4	97.8	98.9
χρησιμοποιημένο έλαιο 1	5.6	0.2	94.1	97.8	96.9
χρησιμοποιημένο έλαιο 2	>20.0	>61.0	-	-	95.8

Το χρησιμοποιημένο έλαιο 2 το οποίο παρουσίαζε πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε FFA και νερό, παρήγαγε 95.8% κ.β μεθυλεστέρα με χρήση υπερκρίσιμης μεθανόλης. Βέβαια, αυτή η πρώτη ύλη δεν παρήγαγε μεθυλεστέρα κατά την όξινη και βασική κατάλυση. Τα παραπάνω αποτελέσματα αποδεικνύουν πως τα χρησιμοποιημένα έλαια με πολύ υψηλά ποσοστά FFA και νερού, είναι άμεσα εκμεταλλεύσιμα για την παραγωγή βιοντίζελ, με την μέθοδο μετεστεροποίησης με υπερκρίσιμη μεθανόλη.

Παρόλο που παρουσιάζει όλα τα παραπάνω πλεονεκτήματα, η μέθοδος με την υπερκρίσιμη μεθανόλη έχει κάποια σοβαρά μειονεκτήματα. Αυτά περιλαμβάνουν την απαίτηση υψηλών θερμοκρασιών (350 ^{o}C) και υψηλών πιέσεων (45 MPa). Επίσης, η μέθοδος αυτή απαιτεί μεγάλη ποσότητα μεθανόλης (γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης/ελαίου 42:1). Έτσι, για να εφαρμοστεί στην βιομηχανία, χρειάζονται περεταίρω μελέτες για την διαδικασία παραγωγής, όπως συνεχές έργο, κλίμακα και οικονομική εκτίμηση.

2.3. Εξευγενισμός βιοντίζελ

Το ακατέργαστο βιοντίζελ περιέχει πολλά κατάλοιπα όπως ελεύθερη γλυκερόλη, σαπούνι, μεθανόλη, ελεύθερα λιπαρά οξέα, καταλύτη, νερό και γλυκερίδια. Η ζωή του κινητήρα μπορεί να μειωθεί σημαντικά από υψηλές τιμές των παραπάνω προσμείξεων. Στον Πίνακα 2-5 παρουσιάζονται οι επιδράσεις του κάθε κατάλοιπου.

Πίνακας 2-5: Επίδραση καταλοίπων του ακατέργαστου βιοντίζελ [Berrios and Skelton, 2008]

κατάλοιπο	επίδραση
FFA	διάβρωση χαμηλή οξειδωτική σταθερότητα
νερό	υδρόλυση (σχηματισμός FFA) διάβρωση ανάπτυξη βακτηρίων (έμφραξη φίλτρου)
μεθανόλη	χαμηλές τιμές πυκνότητας και ιξώδους χαμηλό σημείο ανάφλεξης (πρόβλημα μεταφοράς, αποθήκευσης και χρήσης) διάβρωση εξαρτημάτων/επιφανειών από αργίλιο και ψευδάργυρο
γλυκερίδια	υψηλό ιξώδες κατάλοιπα στα μπεκ ψεκασμού (υπολείμματα άνθρακα) αποκρυστάλλωση
σαπούνι καταλύτης	κατάλοιπα στα μπεκ ψεκασμού (υπολείμματα άνθρακα) έμφραξη φίλτρου (θειική τέφρα) αποδυνάμωση κινητήρα
γλυκερόλη	προβλήματα καθίζησης αυξημένες εκπομπές αλδευδών

Υπάρχουν δυο γενικά αποδεκτές μέθοδοι εξευγενισμού του βιοντίζελ, η υγρή και η ξηρή έκπλυση. Η πιο κοινή μέθοδος υγρής έκπλυσης είναι η έκπλυση με απιονισμένο νερό και βρίσκει εφαρμογή στην απομάκρυνση προσμείξεων και εναπομείναντων χημικών ενώσεων κατά την σύνθεση του βιοντίζελ. Τα υπολείμματα καυστικού νατρίου, εναπομείνασας γλυκερόλης και μεθανόλης, είναι ιδιαίτερα διαλυτά στο νερό και σε συνδυασμό με το γεγονός ότι το βιοντίζελ έχει μικρότερο ειδικό βάρος, το νερό βυθίζεται στο βιοντίζελ διαλύοντας και μεταφέροντας όλα τα υπολείμματα. Η παραπάνω μέθοδος, αν και αποτελεσματική, αυξάνει το κόστος και το χρόνο παραγωγής καθώς επίσης οδηγεί στην παραγωγή υγρών αποβλήτων που απαιτούν επεξεργασία. Άλλο ένα σοβαρό μειονέκτημα της έκπλυσης με νερό είναι η δημιουργία γαλακτωμάτων στο βιοντίζελ, που είναι δύσκολο να διαχωριστούν όταν το τελευταίο έχει υψηλά ποσοστά FFA. Η ξηρή έκπλυση αντικαθιστά το νερό με πυριτικό μαγνήσιο (Magnesol) για την εξουδετέρωση των προσμείξεων, αλλά δεν είναι τόσο αποτελεσματική όσο η έκπλυση με νερό [Berrios and Skelton, 2008].

3. Μεθοδολογία

3.1. Πρώτες ύλες

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παραλαβή των ελαίων, τα οποία μετατράπηκαν στη συνέχεια σε βιοντίζελ, ήταν καρποί ηλίανθου (*Helianthus annuus*) που παράγουν το ηλιέλαιο και καρποί του τροπικού φυτού ρίκινος ο κοινός (*Ricinus communis*) που παράγουν το καστορέλαιο. Η προμήθεια τους έγινε από πιλοτικές καλλιέργειες από την ΔΕΥΑ Ηρακλείου.

Τα φυτά αναπτύχθηκαν σε όμοιες καλλιέργειες, εκτεθειμένα σε εξωτερικές κλιματολογικές συνθήκες. Χρησιμοποιήθηκε σύστημα άρδευσης αργού ρυθμού (type 2 Slow Rate system), το οποίο ήταν σχεδιασμένο έτσι ώστε να βελτιστοποιήσει την δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του νερού. Σύμφωνα με το σύστημα αυτό, στα φυτά χορηγούνταν η απολύτως απαραίτητη ποσότητα νερού που ήταν αναγκαία για να αναπτυχθούν. Το νερό άρδευσης που χρησιμοποιήθηκε στις καλλιέργειες αυτές ήταν φρέσκο νερό και νερό από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων[4] από τον βιολογικό καθαρισμό Ηρακλείου. Στα φυτά που αρδεύτηκαν με φρέσκο νερό χρησιμοποιήθηκε λίπασμα εμπορίου, με συγκεντρώσεις αζώτου/φωσφόρου/καλίου 20:20:20 αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα παραπάνω, προέκυψαν τέσσερα είδη καρπών προς μελέτη[5]:

i. καρποί ηλίανθου που έχει αναπτυχθεί με φρέσκο νερό (Sun freshwater)
ii. καρποί ηλίανθου που έχει αναπτυχθεί με νερό από ΠΕΑΛ (Sun wastewater)
iii. καρποί ρίκινου που έχει αναπτυχθεί με φρέσκο νερό (Castor freshwater)
iv. καρποί ρίκινου που έχει αναπτυχθεί με νερό από ΠΕΑΛ (Castor wastewater).

Οι καρποί (Εικόνες 3-1 και 3-2) αποτελούνται από έναν εξωτερικό φλοιό και περιέχουν ένα σπόρο στην περίπτωση του ηλίανθου, και τρεις σπόρους στην περίπτωση του ρίκινου.

[4] Εφεξής το νερό από Πρωτοβάθμια Επεξεργασία Αστικών Λυμάτων θα αναφέρεται σαν νερό από ΠΕΑΛ.

[5] Εφεξής τα τέσσερα είδη καρπών/ελαίων/βιοντίζελ θα αναφέρονται σαν Sun fresh, Sun waste, Castor fresh και Castor waste.

Εικόνα 3-1: Καρποί ρίκινου

Εικόνα 3-2: Καρποί ηλίανθου

3.2. Πειραματική διαδικασία

3.2.1. Εκχύλιση του ελαίου

Πριν την διαδικασία της εκχύλισης του ελαίου, οι καρποί αλέστηκαν σε μύλο με κοπτήρες για περίπου 2 min, έτσι ώστε να μπορέσει ο οργανικός διαλύτης να έρθει σε επαφή με όλη την μάζα τους. Από τους καρπούς του ρίκινου αφαιρέθηκε ο φλοιός πριν αλεστούν, ενώ στην περίπτωση των καρπών του ηλίανθου, επειδή η αποφλοίωση ήταν εξαιρετικά χρονοβόρα, αλέστηκε ο καρπός αυτούσιος (Εικόνα 3-3).

Εικόνα 3-3: Αριστερά είναι οι καρποί ρίκινου και δεξιά οι καρποί ηλίανθου αλεσμένοι

Στην συνέχεια πάρθηκαν τρία δείγματα από κάθε είδος αλεσμένων καρπών και ξηράνθηκαν σε φούρνο στους 103^{o} C για 12 hour. Έπειτα υπολογίστηκε η υγρασία του κάθε είδους, εκφρασμένη ως ποσοστό % κ.β επί του απόλυτα ξηρού βάρους του δείγματος. Για την διαδικασία της εκχύλισης επιλέχθηκε το n-εξάνιο (n-hexane, Sigma-Aldrich) σαν διαλύτης και χρησιμοποιήθηκε σε αναλογία μάζας καθαρού καρπού προς όγκο εξανίου ίση με 1:6 [Akaranta and Anusiem, 1996; Ferreira-Dias et al., 2003]. Λαμβάνοντας υπ’ όψιν περιοριστικούς παράγοντες όπως η ποσότητα της πρώτης ύλης και ο όγκος – δυνατότητες των εργαστηριακών σκευών και οργάνων που υπήρχαν διαθέσιμα, ορίστηκε ποσότητα καθαρού αλεσμένου καρπού ανά κύκλο εκχύλισης ίση με 66.6 g.

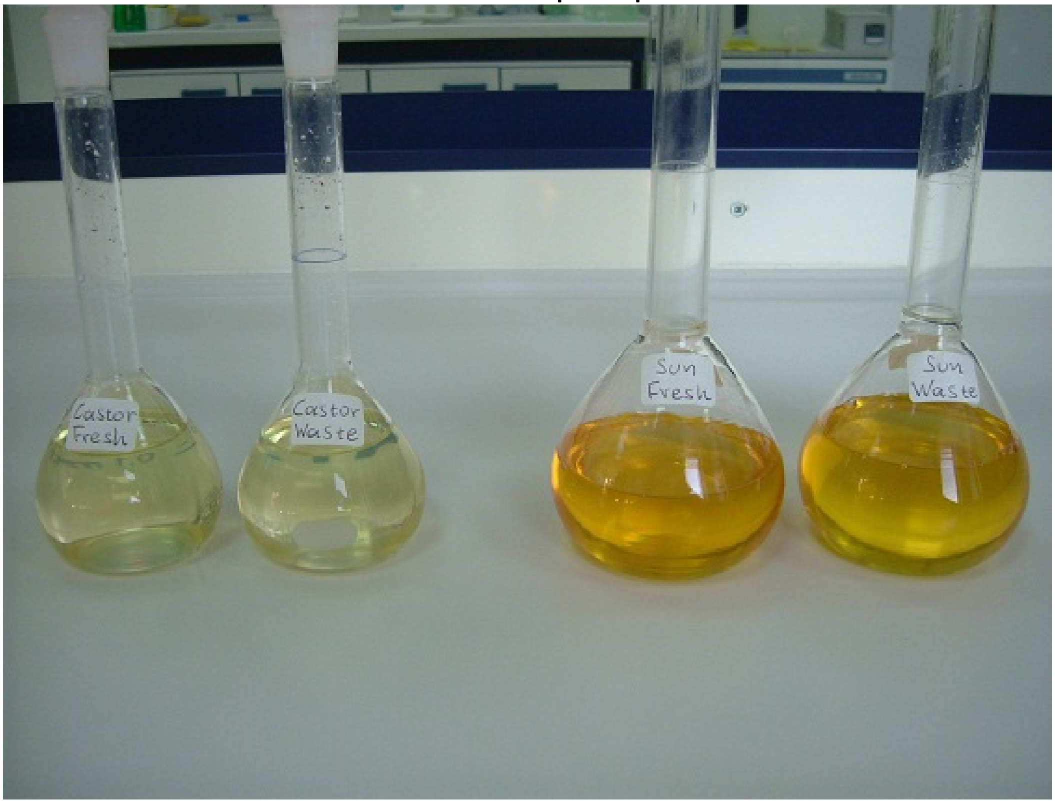
Επειδή οι καρποί του ηλίανθου δεν αποφλοιώθηκαν και η αναλογία εξανίου/καρπού αναφέρεται σε μάζα καθαρού καρπού, οι ποσότητες των δυο ειδών καρπών ηλίανθου προφανώς έπρεπε να είναι μεγαλύτερες από 66.6 g. Έτσι το μεικτό βάρος που αντιστοιχεί σε καθαρό βάρος καρπού ίσο με 66.6 g, υπολογίστηκε έμμεσα, με την εύρεση του μέσου όρου της διαφοράς μεικτού και καθαρού βάρους (Πίνακες 4-1, 4-2, 4-3 και 4-4).

Ποσότητα 66.6 g Castor fresh, 400 mL εξάνιο και μαγνητικός αναδευτήρας προστέθηκαν σε κλειστή, πυρίμαχη φιάλη των 500 mL. Η φιάλη τοποθετήθηκε εντός ποτηριού ζέσεως των 1000 mL, το οποίο περιείχε νερό σε θερμοκρασία 69^{o} C και βρισκόταν επάνω σε θερμαινόμενη βάση μαγνητικής ανάδευσης (Heidolph MR-3001) με ρυθμισμένο θερμοστάτη για την διατήρηση της θερμοκρασίας στους 69^{o} C και ρυθμισμένη ταχύτητα ανάδευσης στις 500 rpm. Εντός του ποτηριού ζέσεως τοποθετήθηκε θερμόμετρο για συνεχή έλεγχο της θερμοκρασίας του νερού. Η ανάδευση του μείγματος εξανίου – αλεσμένου καρπού υπό σταθερή θερμοκρασία, διήρκησε 2 hour.

Εν συνεχεία, ακολούθησε διαχωρισμός του μείγματος από το στερεό υπόλειμμα με διήθηση υπό κενό, με χωνί Büchner και φίλτρο Whatman no. 5. Το μείγμα εξανίου – ελαίου που απέμεινε από την διήθηση, μεταγγίστηκε σε σφαιρική φιάλη των 500 mL, η οποία προσαρμόστηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator Heidolph Laboretta 4011-digital) για να διαχωριστεί το έλαιο από το εξάνιο. Η σφαιρική φιάλη με το μείγμα ελαίου – εξανίου εμβαπτίστηκε σε νερό με σταθερή θερμοκρασία 69^{o} C και τέθηκε σε ήπια περιστροφή. Καθώς το εξάνιο εξατμίζονταν, οι ατμοί του περνούσαν από σπειροειδή σωλήνα, τον οποίο διέρρεε νερό χαμηλής θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα να υγροποιούνται και να συλλέγεται σε άλλη σφαιρική φιάλη των 500 mL. Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε με χρήση κενού, για να επιταχυνθεί η διαδικασία της εξάτμισης. Μόλις ολοκληρώθηκε ο διαχωρισμός, το έλαιο αφέθηκε μέχρι να φθάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, και έπειτα ζυγίστηκε. Το εξάνιο που συλλέχθηκε επαναχρησιμοποιήθηκε για επόμενη εκχύλιση.

Όμοια πραγματοποιήθηκε η εκχύλιση και ο διαχωρισμός και στα άλλα είδη καρπών με αρχικές ποσότητες για κάθε κύκλο 66.6 g, 114.8 g και 121.2 g για το Castor waste, Sun fresh και Sun waste αντίστοιχα. Για κάθε είδος έγιναν συνολικά έξι εκχυλίσεις και διαχωρισμοί. Τα τέσσερα είδη ελαίων που εκχυλίστηκαν φαίνονται στην Εικόνα 3-4.

Εικόνα 3-4: Τα τέσσερα είδη ελαίων



3.2.2. Μετεστεροποίηση

Η μετεστεροποίηση των ελαίων πραγματοποιήθηκε με μεθανόλη (methanol, Fluka) σε γραμμομοριακή αναλογία 6:1 ως προς το έλαιο, με καταλύτη καυστικό νάτριο (Sodium hydroxide pellets, Riedel-de Haën) σε ποσότητα 1% κ.β ελαίου. Στην περίπτωση του ηλιέλαιου πραγματοποιήθηκε προεπεξεργασία με θειικό οξύ (Sulfuric acid 95-97 %, Fluka), επειδή παρουσίασε αυξημένη οξύτητα (4.312 mg KOH/g και 2.735 mg KOH/g για τα Sun fresh και Sun waste αντίστοιχα). Στο καστορέλαιο πραγματοποιήθηκε απ΄ευθείας κατάλυση με καυστικό νάτριο, γιατί είχε χαμηλή οξύτητα (0.981 mg KOH/g και 0.666 mg KOH/g για το Castor fresh και Castor waste αντίστοιχα). Για όλα τα έλαια ορίστηκε ποσότητα για την μετεστεροποίηση ίση με 60 g.

Καστορέλαιο: Για τον υπολογισμό της ποσότητας μεθανόλης που απαιτούνταν για την μετεστεροποίηση, χρησιμοποιήθηκε ένα μέσο μοριακό βάρος για το καστορέλαιο ίσο με 932 g/mol. Το μοριακό βάρος αυτό, υπολογίστηκε έμμεσα κάνοντας την παραδοχή ότι το καστορέλαιο αποτελείται μόνο από ρικινολεϊκό οξύ[6], το οποίο έχει μοριακό βάρος ίσο με 298 g/mol. Έτσι για ποσότητα ελαίου ίση με 60 g, η ποσότητα της απαιτούμενης μεθανόλης (μοριακό βάρος 32 g/mol) υπολογίστηκε ίση με 12,36 g και η ποσότητα καυστικού νατρίου ίση με 0,6 g.

Ηλιέλαιο: Για τον υπολογισμό της ποσότητας μεθανόλης που απαιτούνταν για την μετεστεροποίηση, χρησιμοποιήθηκε ένα μέσο μοριακό βάρος για το ηλιέλαιο ίσο με 878 g/mol. Το μοριακό βάρος αυτό, υπολογίστηκε έμμεσα κάνοντας την παραδοχή ότι το ηλιέλαιο αποτελείται μόνο από λινολεϊκό οξύ[7], το οποίο έχει μοριακό βάρος ίσο με 280 g/mol. Έτσι για ποσότητα ελαίου ίση με 60 g, η ποσότητα της απαιτούμενης μεθανόλης (μοριακό βάρος 32 g/mol) υπολογίστηκε ίση με 13,12 g και η ποσότητα καυστικού νατρίου ίση με 0,6 g.

Για την προεπεξεργασία του ηλιέλαιου με στόχο την μείωση της οξύτητας του, χρησιμοποιήθηκαν 2,25 g μεθανόλης και 0,05 g θειικού οξέος ανά g FFA. Έτσι στο Sun fresh (1,2915 g FFA) προστέθηκε διάλυμα 2,9 g μεθανόλης και 0,064 g θειικού οξέος, ενώ στο Sun waste (0,8190 g FFA) προστέθηκε διάλυμα 1,84 g μεθανόλης και 0,041 g θειικού οξέος. Πραγματοποιήθηκε ήπια ανάδευση στους 65^{o} C για 1 hour.

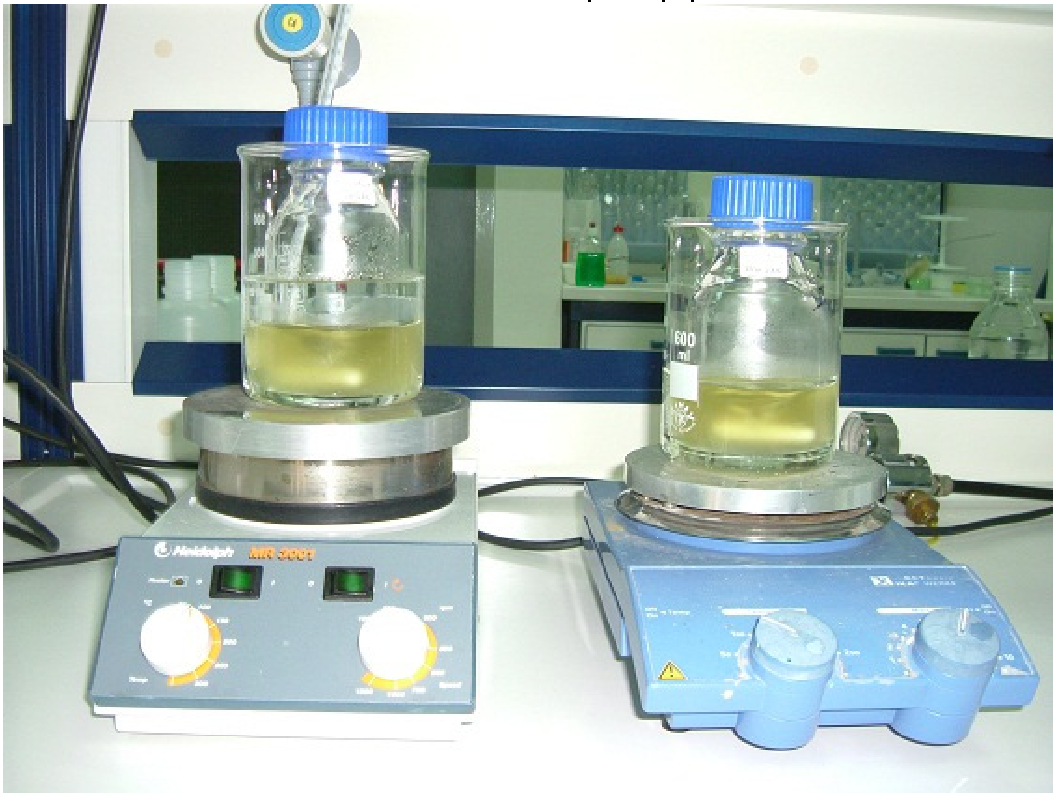
Διαδικασία: Η πειραματική διαδικασία που ακολουθεί, εφαρμόστηκε και στα τέσσερα είδη ελαίων: Castor fresh, Castor waste και στα προεπεξεργασμένα Sun fresh και Sun waste.

Οι ανάλογες ποσότητες μεθανόλης και καυστικού νατρίου (που προαναφέρθηκαν) τοποθετήθηκαν σε κλειστή φιάλη η οποία ανακινήθηκε έως ότου να διαλυθεί το καυστικό νάτριο. Κλειστό πυρίμαχο δοχείο των 250 mL τοποθετήθηκε εντός ποτηριού ζέσεως των 500 mL, το οποίο περιείχε ποσότητα νερού στους 65^{o} C και βρισκόταν επάνω σε θερμαινόμενη βάση μαγνητικής ανάδευσης (Heidolph MR-3001). Ποσότητα ελαίου ίση με 60 g και μαγνητικός αναδευτήρας τοποθετήθηκαν εντός του δοχείου των 250 mL. Μόλις το έλαιο απέκτησε θερμοκρασία 65^{o} C, προστέθηκε το διάλυμα μεθανόλης/καυστικού νατρίου και ακολούθησε ήπια ανάδευση για 1 hour στους 65^{o} C (Εικόνα 3-5).

[6] Στην πραγματικότητα αποτελείται κατά μέσο όρο από 90% ρικινολεϊκό οξύ [Demirbas, 2003]

[7] Στην πραγματικότητα αποτελείται κατά μέσο όρο από 73% λινολεϊκό οξύ [Demirbas, 2003]

Εικόνα 3-5: Μετεστεροποίηση



Διαχωρισμός γλυκερόλης: Μετά το πέρας της αντίδρασης μετεστεροποίησης, το περιεχόμενο του κάθε δοχείου μεταγγίστηκε σε χοάνη διαχωρισμού και αφέθηκε για 12 hour. Στα Sun fresh και Sun waste ο διαχωρισμός της γλυκερόλης από το βιοντίζελ ήταν εμφανής (Εικόνα 3-7) ενώ στα Castor fresh και Castor Waste δεν παρατηρήθηκε διαχωρισμός (Εικόνα 3-6). Η γλυκερόλη στα Sun fresh και Sun waste απομακρύνθηκε από τις χοάνες διαχωρισμού.

Εικόνα 3-6: Διαχωρισμός γλυκερόλης Castor

Εικόνα 3-7: Διαχωρισμός γλυκερόλης Sun

3.2.3. Εξευγενισμός βιοντίζελ

Έκπλυση με νερό: Ποσότητα απιονισμένου νερού ίση με 300 mL και θερμοκρασίας 50^{o} C, ψεκάστηκε ήπια σε μορφή νέφους, με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να μην διαταραχθεί η ελεύθερη επιφάνεια του βιοντίζελ, για την αποφυγή δημιουργίας γαλακτωμάτων. Κατά την πρώτη έκπλυση, το νερό απέκτησε έντονο λευκό χρώμα το οποίο στις επόμενες εκπλύσεις διαδοχικά εξασθένισε, έως ότου έγινε εντελώς διαυγές. Χρειάστηκαν συνολικά 5 κύκλοι εκπλύσεων για κάθε βιοντίζελ. Τα στάδια των εκπλύσεων παρουσιάζονται στις Εικόνες 3-8, 3-9, 3-10 και 3-11.

Φυγοκέντριση: Μετά την απομάκρυνση του νερού από τις χοάνες διαχωρισμού κατά την έκπλυση, μικρή ποσότητα νερού εξακολουθεί να παραμένει διαλυμένη στο βιοντίζελ. Για τον διαχωρισμό του, τα βιοντίζελ τοποθετήθηκαν σε φυγόκεντρο (Sigma 2-5) και φυγοκεντρίστηκαν για 15 min στις 3000 rpm. Στις Εικόνες 3-13 και 3-14 φαίνεται στον πυθμένα του φιαλιδίου το νερό για τα Castor και Sun αντίστοιχα.

Θέρμανση: Τα βιοντίζελ παρουσίασαν έντονη θολότητα μετά την έκπλυση τους με νερό. Θερμάνθηκαν για 1 hour στους 65 ^{o}C, γεγονός που οδήγησε τυχόν υπολείμματα μεθανόλης να εξατμιστούν και έγιναν εντελώς διαυγή (Εικόνες 3-14 και 3-15).

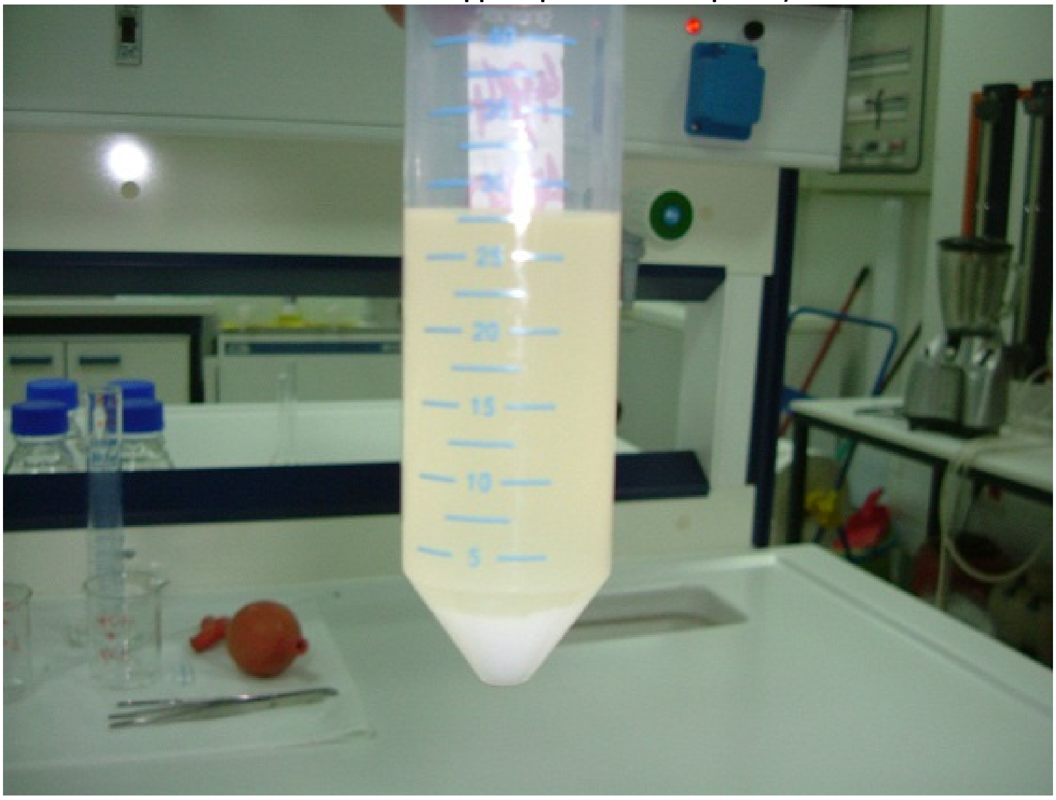
Εικόνα 3-8: Πρώτη έκπλυση Castor βιοντίζελ

Εικόνα 3-9: Πρώτη έκπλυση Sun βιοντίζελ

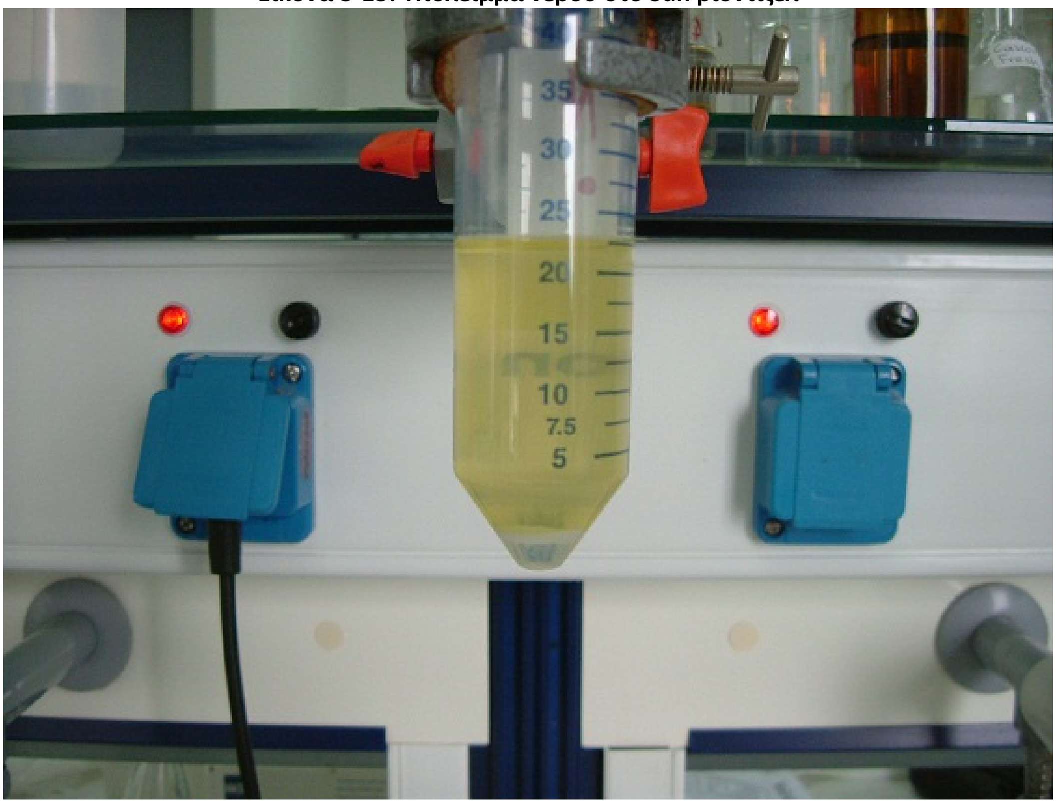
Εικόνα 3-10: Τελευταία έκπλυση Castor βιοντίζελ

Εικόνα 3-11: Τελευταία έκπλυση Sun βιοντίζελ

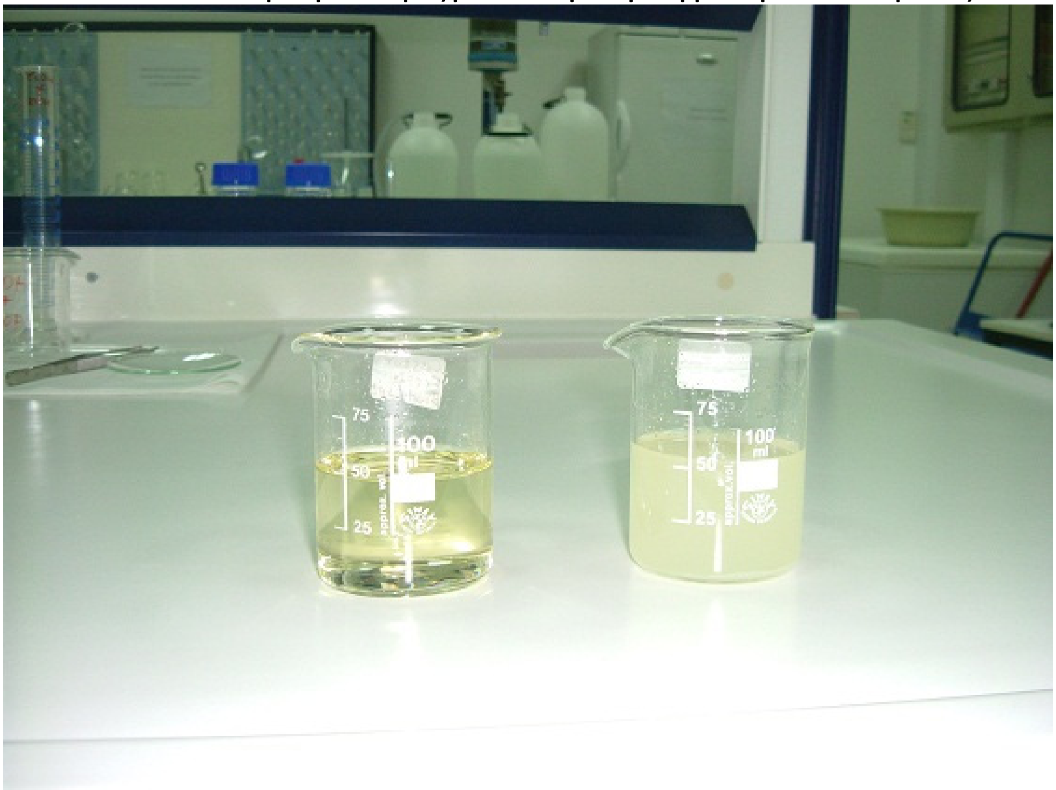
Εικόνα 3-12: Υπόλειμμα νερού στο Castor βιοντίζελ



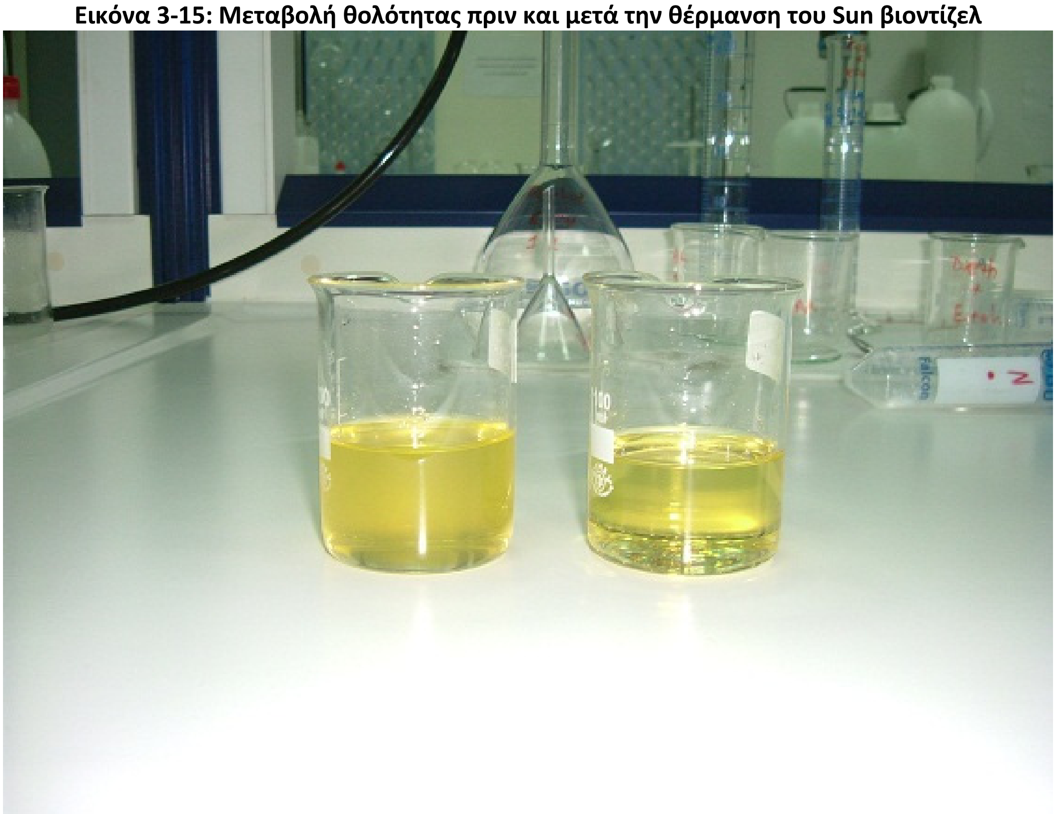
Εικόνα 3-13: Υπόλειμμα νερού στο Sun βιοντίζελ



Εικόνα 3-14: Μεταβολή θολότητας μετά και πριν την θέρμανση του Castor βιοντίζελ



Εικόνα 3-15: Μεταβολή θολότητας πριν και μετά την θέρμανση του Sun βιοντίζελ



3.3. Προσδιορισμός ιδιοτήτων

3.3.1. Αριθμός οξύτητας

Ο αριθμός οξύτητας μετρήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο EN ISO 660 για τα έλαια και σύμφωνα με το πρότυπο EN 14104 για τα βιοντίζελ. Η μέθοδος μέτρησης που ακολουθήθηκε, και στις δυο περιπτώσεις, ήταν η μέθοδος κρύου διαλύτη με χρήση δείκτη, η οποία ενδείκνυται για μέτρηση αριθμού οξύτητας σε έλαια που δεν έχουν έντονο χρώμα. Τόσο στο πρότυπο EN ISO 660 όσο και στο πρότυπο EN 14104, η μέθοδος μέτρησης με κρύο διαλύτη με χρήση δείκτη, είναι ακριβώς η ίδια.

Για την παρασκευή του διαλύτη χρησιμοποιήθηκαν αιθανόλη (Ethanol absolute Analytical Grade, Fisher Scientific) και διαιθυλαιθέρας (Diethyl Ether, Panreac) τα οποία αναμείχθηκαν σε αναλογία 1:1 κ.ο. Σαν δείκτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα συγκέντρωσης 10 g/L φαινολοφθαλεΐνης (Phenolpthalein, Riedel-de Haën) σε αιθανόλη (Ethanol absolute Analytical Grade, Fisher Scientific). Για την εξουδετέρωση χρησιμοποιήθηκε διάλυμα καυστικού καλίου/αιθανόλης (Potassium hydroxide standard solution 0.1 mol/L in ethanol, Fluka).

Σύμφωνα με το πρότυπο, υπάρχει κλίμακα κατά την οποία ορίζεται η ποσότητα του δείγματος προς μέτρηση, ανάλογα με την αναμενόμενη οξύτητα. Για μικρούς αριθμούς οξύτητας προτείνεται ποσότητα δείγματος της τάξης των 10 – 20 g, δεδομένου ότι χρησιμοποιείται διάλυμα καυστικού καλίου/αιθανόλης 0.1 mol/L. Επειδή υπήρχαν περιορισμένες ποσότητες από έλαια/βιοντίζελ προς ανάλυση, για να μειωθεί η ποσότητα των δειγμάτων χωρίς να επηρεαστεί η ακρίβεια των μετρήσεων, το πρότυπο διάλυμα καυστικού καλίου/αιθανόλης αραιώθηκε από 0.1 mol/L σε 0.025 mol/L και η ποσότητα δείγματος ορίστηκε 2 g.

Σε 100 mL διαλύτη αιθανόλης/διαιθυλαιθέρα διαλύθηκαν 0.3 mL διαλύματος φαινολοφθαλείνης και στην συνέχεια προστέθηκε υπό συνεχή ανάδευση ποσότητα διαλύματος καυστικού καλίου/αιθανόλης 0.025 mol/L, έως ότου να παρατηρηθεί μόνιμη αλλαγή στο χρώμα του διαλύματος. Στην συνέχεια, στο παραπάνω διάλυμα που είχε ήδη εξουδετερωθεί, προστέθηκαν 2 g δείγματος και αναδεύτηκε μέχρι να διαλυθεί εντελώς. Ακολούθησε εξουδετέρωση με διάλυμα καυστικού καλίου/αιθανόλης 0.025 mol/L, έως ότου να παρατηρηθεί μόνιμη αλλαγή στο χρώμα.

Ο αριθμός οξύτητας υπολογίστηκε από την Εξίσωση 3-1 και το ποσοστό % FFA από την Εξίσωση 3-2.

Εξίσωση 3-1: Υπολογισμός αριθμού οξύτητας

$$\text{αριθμός οξύτητας} = \frac{56.1 \cdot V \cdot c}{m}$$

Όπου V (mL) και c (mol/L) είναι ο όγκος και η συγκέντρωση του διαλύματος καυστικού καλίου/αιθανόλης που χρησιμοποιήθηκε. Όπου m (g) είναι η ποσότητα του δείγματος. Ο αριθμός οξύτητας εκφράζεται σε mg KOH /g δείγματος.

Εξίσωση 3-2: Υπολογισμός % FFA

$$\text{οξύτητα} = \frac{V \cdot c \cdot M}{10 \cdot m}$$

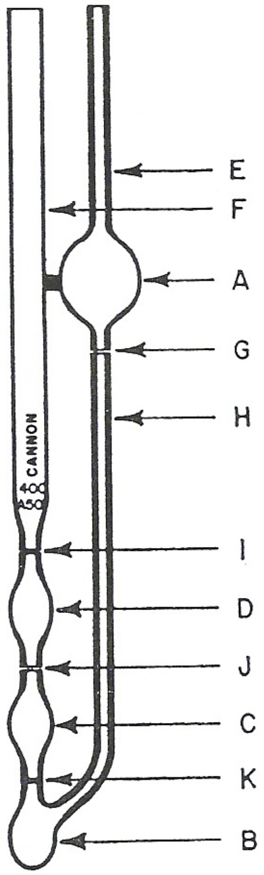
Όπου V (mL) και c (mol/L) είναι ο όγκος και η συγκέντρωση του διαλύματος καυστικού καλίου/αιθανόλης που χρησιμοποιήθηκε. Όπου M (g/mol) είναι το μοριακό βάρος του λιπαρού οξέος βάσει το οποίου εκφράζεται η οξύτητα. Οι οξύτητες για τα Castor Fresh και Waste έχουν εκφραστεί βάσει ρικινολεϊκού οξέος (M=298 g/mol) και για τα Sun Fresh και Waste έχουν εκφραστεί βάσει λινολεϊκού οξέος (M=280 g/mol). Όπου m (g) είναι η ποσότητα του δείγματος. Η οξύτητα εκφράζεται σαν ποσοστό % κ.β.

3.3.2. Κινηματικό ιξώδες

Το κινηματικό ιξώδες μετρήθηκε στους 40 ^{o}C σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D445 τόσο για τα έλαια όσο και για τα βιοντίζελ. Χρησιμοποιήθηκαν ιξωδόμετρα αντίστροφης ροής Cannon-Fenske (Εικόνα 3-1). Για τα έλαια Castor Fresh και Waste, λόγω υψηλού ιξώδους χρησιμοποιήθηκε ιξωδόμετρο n_o 300 ενώ για τα έλαια Sun Fresh και Waste καθώς και για όλα τα βιοντίζελ χρησιμοποιήθηκε ιξωδόμετρο n_o 150.

Το ιξωδόμετρο καθαρίστηκε με κατάλληλους διαλύτες και στεγνώθηκε με την εισαγωγή πεπιεσμένου αέρα για την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε σε όλες τις μετρήσεις. Για την εισαγωγή του δείγματος στο ιξωδόμετρο, το τελευταίο περιστράφηκε κατά 180^{o} και το άκρο του Ε βυθίστηκε στο δοχείο που περιείχε το δείγμα ενώ στο άκρο του F εφαρμόστηκε κενό αέρος έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί αναρρόφηση μέχρι να πληρωθεί έως το σημείο G. Στην συνέχεια το ιξωδόμετρο περιστράφηκε στην κανονική του κάθετη θέση.

Εικόνα 3-1: Ιξωδόμετρο Cannon-Fenske αντίστροφης ροής



Στο ιξωδόμετρο προσαρμόστηκε κατάλληλη βάση στήριξης και εμβαπτίστηκε σε λουτρό ορυκτέλαιου, το οποίο διατηρούσε σταθερή θερμοκρασία 40 ^{o}C σε όλη τη μάζα του, με συνεχή ήπια ανάδευση με μηχανικό αναδευτήρα. Το δείγμα αφέθηκε να ρεύσει ελεύθερα μέχρι να ημι-πληρώσει το κενό χώρο στο σημείο B και αμέσως τοποθετήθηκε κατάλληλο ελαστικό πώμα στο άκρο E, έτσι ώστε ο μηνίσκος του δείγματος να σταματήσει να κινείται. Το δείγμα αφέθηκε για 10 min έως ότου να φθάσει την θερμοκρασία των 40 ^{o}C και ύστερα αφαιρέθηκε το ελαστικό πώμα και το έλαιο άρχισε να ρέει. Μετρήθηκαν οι χρόνοι που διάνυσε ο μηνίσκος του δείγματος από το σημείο K έως το σημείο J και από το σημείο J έως το σημείο I.

Το κινηματικό ιξώδες υπολογίστηκε από την Εξίσωση 3-3, πολλαπλασιάζοντας τους χρόνους με τις αντίστοιχες σταθερές, οι οποίες εξαρτώνται από το ιξωδόμετρο και την θερμοκρασία.

Εξίσωση 3-3: Υπολογισμός κινηματικού ιξώδους

$$\text{ιξώδες} = \frac{t_{KJ} \cdot C + t_{JI} \cdot D}{2}$$

3.3.3. Πυκνότητα

Η πυκνότητα μετρήθηκε στους 15 ^{o}C σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D4052 τόσο για τα έλαια όσο και για τα βιοντίζελ. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με την εισαγωγή ποσότητας δείγματος με σύριγγα σε κατάλληλα βαθμονομημένη συσκευή (Anton Paar DMA 38). Το δείγμα εισήχθη έτσι ώστε να πληρώσει εντελώς τον θάλαμο μέτρησης της συσκευής και να μην υπάρχει καμμία φυσαλίδα αέρα για να αλλοιώσει την μέτρηση. Το αποτέλεσμα αναγράφεται ψηφιακά στην συσκευή και η μέτρηση ολοκληρώθηκε όταν η ένδειξη σταθεροποιήθηκε.

3.3.4. Περιεκτικότητα του βιοντίζελ σε εστέρες

Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας των βιοντίζελ σε εστέρες έγινε σύμφωνα με το πρότυπο EN 14103. Χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος (GC Perkin Elmer 8700) με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) και εσωτερικό πρότυπο (Internal Standard) methyl heptadecanoate.

Για την παρασκευή του διαλύματος methyl heptadecanoate, ζυγίστηκε ποσότητα methyl heptadecanoate (methyl heptadecanoate $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) εντός ογκομετρικής φιάλης των 50 mL και πληρώθηκε μέχρι τα 50 mL με επτάνιο (heptane, Sigma-Aldrich). Για την παρασκευή των δειγμάτων προς μέτρηση, ζυγίστηκαν ποσότητες από τα 4 είδη βιοντίζελ εντός φιαλιδίων των 10 mL και προστέθηκε ποσότητα 5 mL διαλύματος methyl heptadecanoate στο καθένα, με πιπέτα των 5 mL, ακρίβειας 0.02 mL.

Οι ποσότητες των δειγμάτων βιοντίζελ ήταν 266.3 mg και 269.6 mg για τα Castor Fresh και Castor Waste, αντίστοιχα, και 263.7 mg και 256.6 mg για τα Sun Fresh και Sun Waste. Η συγκέντρωση του διαλύματος methyl heptadecanoate ήταν 9.84 mg/mL.

Η περιεκτικότητα % κ.β των βιοντίζελ σε εστέρες υπολογίστηκε βάσει της Εξίσωσης 3-4.

Εξίσωση 3-4: Υπολογισμός περιεκτικότητας του βιοντίζελ σε εστέρες

$$C = \frac{\left(\sum A\right) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\%$$

Όπου ΣA είναι η συνολική περιοχή όλων των κορυφών του χρωματογραφήματος, A_{EI} είναι η περιοχή της κορυφής που αντιστοιχεί στο methyl heptadecanoate ενώ όπου C_{EI} και V_{EI} είναι η συγκέντρωση σε mg/mL και ο όγκος σε mL του διαλύματος methyl heptadecanoate που χρησιμοποιήθηκε. Τέλος όπου m, είναι η ποσότητα σε mg του δείγματος βιοντίζελ.

3.3.5. Περιεκτικότητα του βιοντίζελ σε ελεύθερη γλυκερόλη και μονο-, δι-, τριγλυκερίδια

Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας των βιοντίζελ σε ελεύθερη γλυκερόλη και μονο-, δι-, τριγλυκερίδια έγινε σύμφωνα με το πρότυπο EN 14105. Χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος με χρωματογραφική στήλη Restek MXT-Biodiesel και ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Η ποσοτικοποίηση της γλυκερόλης πραγματοποιήθηκε με εσωτερικό πρότυπο (Internal Standard 1) 1,2,4-butanetriol και η ποσοτικοποίηση των μονο-, δι-, και τριγλυκεριδίων με εσωτερικό πρότυπο (Internal Standard 2) 1,2,3-tricaproylglycerol (tricaprin). Για την ταυτοποίηση της γλυκερόλης, των μονο-, δι-, και τριγλυκεριδίων χρησιμοποιήθηκαν πρότυπες χημικές ενώσεις αναφοράς, γλυκερόλης, monoolein, diolein και triolein, αντίστοιχα.

Έγινε χρήση πρότυπων διαλυμάτων (Restek) των προαναφερθέντων χημικών ενώσεων σε πυριδίνη, τόσο για την ποσοτικοποίηση, όσο και για την ταυτοποίηση. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων ήταν σύμφωνες με το πρότυπο EN 14105. Για την παρασκευή των διαλυμάτων της βαθμονόμησης, χρησιμοποιήθηκαν MSTFA (MSTFA, Restek) και n-επτάνιο (n-heptane, Fluka PESTANAL). Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας του βιοντίζελ σε ελεύθερη γλυκερόλη και μονο-, δι-, τριγλυκερίδια, έγινε με τις εξισώσεις που υποδεικνύονται στο πρότυπο EN 14105, με τους αντίστοιχους συντελεστές που προέκυψαν από την βαθμονόμηση.

4. Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων, σύμφωνα με τις μεθοδολογίες που περιγράφηκαν παραπάνω παρατίθενται στους Πίνακες που ακολουθούν.

4.1. Διαφορές βάρους ολόκληρου και αποφλοιωμένου καρπού

Πίνακας 4-1: Διαφορές βάρους αποφλοιωμένου καρπού ανά δείγμα τεσσάρων καρπών Castor Fresh

δείγματα Castor Fresh	μεικτό βάρος (g)	καθαρό βάρος (g)	βάρος αποφλοιωμένου καρπού %
1	7.00	4.98	71
2	7.09	4.95	70
3	6.29	4.39	70
4	7.48	5.35	71
Μέσος όρος			71 %

Πίνακας 4-2: Διαφορές βάρους αποφλοιωμένου καρπού ανά δείγμα τεσσάρων καρπών Castor Waste

δείγματα Castor Waste	μεικτό βάρος (g)	καθαρό βάρος (g)	βάρος αποφλοιωμένου καρπού %
1	5.99	4.21	70
2	5.89	4.12	70
3	5.09	3.62	71
4	5.34	3.74	70
Μέσος όρος			70 %

Πίνακας 4-3: Διαφορές βάρους αποφλοιωμένου καρπού ανά δείγμα τεσσάρων καρπών Sun Fresh

δείγματα Sun Fresh	μεικτό βάρος (g)	καθαρό βάρος (g)	βάρος αποφλοιωμένου καρπού %
1	0.40	0.26	65
2	0.43	0.22	51
3	0.48	0.29	60
4	0.52	0.29	55
Μέσος όρος			58 %

Πίνακας 4-4: Διαφορές βάρους αποφλοιωμένου καρπού ανά δείγμα τεσσάρων καρπών Sun Waste

δείγματα Sun Waste	μεικτό βάρος (g)	καθαρό βάρος (g)	βάρος αποφλοιωμένου καρπού %
1	0.58	0.33	57
2	0.64	0.34	53
3	0.60	0.35	58
4	0.53	0.28	53
Μέσος όρος			55 %

4.2. Μετρήσεις υγρασίας

Πίνακας 4-5: Μέτρηση υγρασίας επί ξηρού βάρους Castor Fresh

δείγματα Castor Fresh	βάρος πριν την ξήρανση (g)	βάρος μετά την ξήρανση (g)	υγρασία (g)	υγρασία %
1	5.3533	5.0980	0.2553	4.77
2	5.0755	4.8312	0.2443	4.81
3	5.2382	4.9898	0.2484	4.74
Μέσος όρος				4.77 %

Πίνακας 4-6: Μέτρηση υγρασίας επί ξηρού βάρους Castor Waste

δείγματα Castor Waste	βάρος πριν την ξήρανση (g)	βάρος μετά την ξήρανση (g)	υγρασία (g)	υγρασία %
1	5.2689	5.0101	0.2588	4.91
2	5.3477	5.0713	0.2764	5.17
3	5.0977	4.8367	0.2610	5.12
Μέσος όρος				5.06 %

Πίνακας 4-7: Μέτρηση υγρασίας επί ξηρού βάρους Sun Fresh

δείγματα Sun Fresh	βάρος πριν την ξήρανση (g)	βάρος μετά την ξήρανση (g)	υγρασία (g)	υγρασία %
1	5.2043	4.9211	0.2832	5.44
2	5.0040	4.7189	0.2851	5.70
3	5.2128	4.8603	0.3525	6.76
Μέσος όρος				5.97 %

Πίνακας 4-8: Μέτρηση υγρασίας επί ξηρού βάρους Sun Waste

δείγματα Sun Waste	βάρος πριν την ξήρανση (g)	βάρος μετά την ξήρανση (g)	υγρασία (g)	υγρασία %
1	5.1470	4.8285	0.3185	6.19
2	5.1699	4.8324	0.3375	6.53
3	5.2272	4.8936	0.3336	6.38
Μέσος όρος				6.37 %

4.3. Ποσότητες ελαίων ανά κύκλο εκχύλισης

Πίνακας 4-9: Ποσότητες εκχύλισης Castor Fresh

κύκλος εκχύλισης Castor Fresh	καρπός (g)	αποφλοιωμένος καρπός (g)	έλαιο (g)
1		66.6	21.60
2		66.6	18.31
3		66.6	19.90
4		66.6	8.03
5		66.6	20.34
6		66.6	8.58
Σύνολο	563.38	400	96.76

Πίνακας 4-10: Ποσότητες εκχύλισης Castor Waste

κύκλος εκχύλισης Castor Waste	καρπός (g)	αποφλοιωμένος καρπός (g)	έλαιο (g)
1		66.6	15.25
2		66.6	15.26
3		66.6	15.06
4		66.6	21.87
5		66.6	12.86
6		66.6	16.54
Σύνολο	571.43	400	96.84

Πίνακας 4-11: Ποσότητες εκχύλισης Sun Fresh

κύκλος εκχύλισης Sun Fresh	καρπός (g)	αποφλοιωμένος καρπός (g)	έλαιο (g)
1	114.8		16.94
2	114.8		20.49
3	114.8		21.97
4	114.8		21.44
5	114.8		21.25
6	114.8		21.15
Σύνολο	688.8	400	123.24

Πίνακας 4-12: Ποσότητες εκχύλισης Sun Waste

κύκλος εκχύλισης Sun Waste	καρπός (g)	αποφλοιωμένος καρπός (g)	έλαιο (g)
1	121.2		21.22
2	121.2		21.91
3	121.2		24.90
4	121.2		21.55
5	121.2		21.42
6	121.2		22.45
Σύνολο	727.2	400	133.45

4.4. Μετρήσεις οξύτητας

Πίνακας 4-13: Μετρήσεις αριθμού οξύτητας ελαίων

έλαιο	συγκέντρωση διαλύματος KOH/EtOH (mol/L)	ποσότητα δείγματος (g)	όγκος ΔV προχοΐδας (mL)	αριθμός οξύτητας (mg KOH/g)	% FFA κ.β
Castor Fresh	0.025	2.0	1.40	0.981	0.52
Castor Waste	0.025	2.0	0.95	0.666	0.35
Sun Fresh	0.025	2.0	6.15	4.312	2.15
Sun Waste	0.025	2.0	3.90	2.735	1.36

Πίνακας 4-14: Μετρήσεις αριθμού οξύτητας βιοντίζελ

βιοντίζελ	συγκέντρωση διαλύματος KOH/EtOH (mol/L)	ποσότητα δείγματος (g)	όγκος ΔV προχοΐδας (mL)	αριθμός οξύτητας (mg KOH/g)
Castor Fresh	0.025	2.0	0.45	0.315
Castor Waste	0.025	2.0	0.45	0.315
Sun Fresh	0.025	2.0	0.60	0.421
Sun Waste	0.025	2.0	0.45	0.315

4.5. Μετρήσεις κινηματικού ιξώδους

Πίνακας 4-15: Μετρήσεις κινηματικού ιξώδους στους 40 ^{o}C για τα έλαια

έλαιο	ιξωδόμετρο n_o	σταθερά C (mm^2/sec^2)	σταθερά D (mm^2/sec^2)	t_1 (sec)	t_2 (sec)	ιξώδες (mm^2/sec)
Castor Fresh	300	0.2658	0.1950	751	1014	198.67
CastorWaste	300	0.2658	0.1950	647	883	172.08
Sun Fresh	150	0.03516	0.02520	622	880	22.02
Sun Waste	150	0.03516	0.02520	604	834	21.13

Πίνακας 4-16: Μετρήσεις κινηματικού ιξώδους στους 40 ^{o}C για τα βιοντίζελ

βιοντίζελ	ιξωδόμετρο n_o	σταθερά C (mm^2/sec^2)	σταθερά D (mm^2/sec^2)	t_1 (sec)	t_2 (sec)	ιξώδες (mm^2/sec)
Castor Fresh	150	0.03516	0.02520	488	687	17.23
CastorWaste	150	0.03516	0.02520	460	645	16.21
Sun Fresh	150	0.03516	0.02520	112	168	4.08
Sun Waste	150	0.03516	0.02520	123	173	4.34

4.6. Μετρήσεις πυκνότητας

Πίνακας 4-17: Μετρήσεις πυκνότητας των ελαίων στους 15 °C

έλαιο	πυκνότητα (kg/m^3)
Castor Fresh	946
Castor Waste	946
Sun Fresh	903
Sun Waste	904

Πίνακας 4-18: Μετρήσεις πυκνότητας των βιοντίζελ στους 15 °C

βιοντίζελ	πυκνότητα (kg/m^3)
Castor Fresh	924
Castor Waste	924
Sun Fresh	883
Sun Waste	882

4.7. Απόδοση μετατροπής των ελαίων σε βιοντίζελ

Πίνακας 4-19: Απόδοση μετατροπής των ελαίων σε βιοντίζελ

έλαιο	έλαιο (g)	βιοντίζελ (g)	απόδοση % κ.β
Castor Fresh	60	41.60	69
Castor Waste	60	45.44	76
Sun Fresh	60	37.93	63
Sun Waste	60	41.11	68

4.8. Αποτελέσματα αέριας χρωματογραφίας για το περιεχόμενο των βιοντίζελ σε εστέρες

Πίνακας 4-20: Castor Fresh βιοντίζελ

κορυφές	κατακράτηση	περιοχή
16:00	7.201	4.9038
IS	0	0
18:00	11.936	5.5336
18:1w9	12.810	13.1168
18:1w7	13.030	2.7348
18:02	14.711	22.1309
18:03	0	0

Πίνακας 4-21: Castor Waste βιοντίζελ

κορυφές	κατακράτηση	περιοχή
16:00	7.085	7.0537
IS	9.130	97.8874
18:00	11.733	6.28270
18:1w9	12.585	10.5403
18:1w7	0	0
18:02	14.453	27.1667
18:03	0	0

Πίνακας 4-22: Sun Fresh βιοντίζελ

κορυφές	κατακράτηση	περιοχή
16:00	7.090	29.2331
IS	9.108	96.6943
18:00	11.738	17.4532
18:1w9	0	0
18:1w7	12.740	165.8039
18:02	14.740	317.2283
18:03	0	0

Πίνακας 4-23: Sun Waste βιοντίζελ

κορυφές	κατακράτηση	περιοχή
16:00	7.075	28.2248
IS	9.090	96.0858
18:00	11.708	17.0550
18:1w9	12.701	149.9847
18:1w7	0	0
18:02	14.696	303.8337
18:03	0	0

4.9. Αποτελέσματα αέριας χρωματογραφίας για το περιεχόμενο των βιοντίζελ σε ελεύθερη γλυκερόλη και μονο-, δι-, τριγλυκερίδια

Πίνακας 4-24: Castor Fresh βιοντίζελ

κορυφές	κατακράτηση	περιοχή	ύψος	IS
γλυκερόλη	-	-	-	-
μονο-	12.860	3917.8897	7.137	890.6535
δι-	22.033	2402.2096	22.630	309.2986
τρι-	27.686	77.7349	3.275	13.5398

Πίνακας 4-25: Castor Waste βιοντίζελ

κορυφές	κατακράτηση	περιοχή	ύψος	IS
γλυκερόλη	3.180	23.1130	6.516	12.7602
μονο-	12.850	3176.1027	5.896	827.8176
δι-	20.993	2237.6936	4.089	329.9867
τρι-	27.676	72.7578	2.751	14.3768

Πίνακας 4-26: Sun Fresh βιοντίζελ

κορυφές	κατακράτηση	περιοχή	ύψος	IS
γλυκερόλη	-	-	-	-
μονο-	12.513	974.0618	11.160	237.8793
δι-	21.360	103.1426	2.062	18.0560
τρι-	26.726	112.4523	0.724	19.7672

Πίνακας 4-27: Sun Waste βιοντίζελ

κορυφές	κατακράτηση	περιοχή	ύψος	IS
γλυκερόλη	3.163	25.1152	7.116	12.9738
μονο-	12.820	3432.8138	6.317	826.8514
δι-	21.003	2436.1560	4.483	331.9738
τρι-	27.676	78.3596	3.107	14.3188

4.10. Σύγκριση των ιδιοτήτων των βιοντίζελ με τις διεθνείς προδιαγραφές

Πίνακας 4-28: Σύγκριση των ιδιοτήτων των βιοντίζελ με τις διεθνείς προδιαγραφές

ιδιότητα	όρια προδιαγραφών		μονάδες	πρότυπο μέτρησης	Castor Fresh	Castor Waste	Sun Fresh	Sun Waste
	EN 14214	ASTM D6751						
οξύτητα	max 0.50		mg KOH/g	EN 14104	0.315	0.315	0.421	0.315
ιξώδες 40 ^{o}C		1.9 - 6.0	mm^2/sec	ASTM D445	17.23	16.21	4.08	4.34
πυκνότητα 15^{o}C		860-900	kg/m^3	ASTM D4052	924	924	883	882
εστέρες %	min 96.5		% (m/m)	EN 14103	-	-	~ 100	~ 100
ελεύθερη γλυκερόλη	max 0.02		% (m/m)	EN 14105	0.00	0.00	0.00	0.00
μονο-γλυκερίδια	max 0.80		% (m/m)	EN 14105	0.09	0.08	0.02	0.08
δι-γλυκερίδια	max 0.20		% (m/m)	EN 14105	0.03	0.03	0.00	0.03
τρι-γλυκερίδια	max 0.20		% (m/m)	EN 14105	0.00	0.00	0.00	0.00

5. Συζήτηση

5.1. Πρώτες ύλες

Στην παρούσα πειραματική εργασία μελετήθηκαν οι διαφοροποιήσεις που παρουσίασαν οι πρώτες ύλες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση του βιοντίζελ, δηλαδή οι καρποί των φυτών και κατ’ επέκταση τα αντίστοιχα έλαια.

5.1.1. Καρποί

Οι αρχικές ποσότητες των καρπών μετά την συγκομιδή τους δεν είναι άμεσα συγκρίσιμες ως προς την ποσότητα του ελαίου που είναι ικανές να αποδώσουν, διότι ο φλοιός των καρπών δεν περιέχει έλαιο. Επίσης, ο υπολογισμός της ποσότητας του διαλύτη κατά την εκχύλιση γίνεται αναλογικά με την ποσότητα του καθαρού καρπού, χωρίς τον φλοιό. Για τους λόγους αυτούς υπολογίστηκε η ποσοστιαία ποσότητα του καθαρού καρπού, χωρίς τον φλοιό, για τα 2 είδη, σε σχέση με το αρχικό μεικτό βάρος.

Ζυγίστηκαν 4 δείγματα, 4 καρπών διαφόρων μεγεθών ανά δείγμα, από κάθε είδος. Ύστερα, αποφλοιώθηκαν και επαναλήφθηκε η ζύγιση. Από τα αποτελέσματα στους Πίνακες 4-1, 4-2, 4-3 και 4-4 προκύπτει ότι καρποί ρίκινου (Castor) διαθέτουν σε μεγαλύτερο ποσοστό ωφέλιμο προϊόν, προς παραλαβή ελαίου, σε σχέση με τους καρπούς ηλίανθου (Sun). Επίσης, από τους ίδιους πίνακες, προκύπτει ότι η άρδευση με φρέσκο νερό συγκριτικά με νερό από ΠΕΑΛ δεν προσέδωσε σημαντική διαφορά στην ωφέλιμη ποσότητα των καρπών.

Όπως προκύπτει από τους Πίνακες 4-5, 4-6, 4-7 και 4-8 οι καρποί παρουσιάζουν διαφορετικά ποσοστά υγρασίας και ανά είδος αλλά και ανά περίπτωση άρδευσης. Η διαφοροποίηση αυτή πιθανώς να οφείλεται σε διαφορετικές χρονικές στιγμές συγκομιδής και ίσως σε διαφορετικές συνθήκες αποθήκευσης τους.

Οι ποσότητες των ελαίων που εκχυλίστηκαν από το κάθε είδος καρπών, όπως φαίνεται στους Πίνακες 4-9, 4-10, 4-11 και 4-12, είναι σημαντικά μεγαλύτερες στους καρπούς του ηλίανθου (Sun) έναντι των καρπών ρίκινου (Castor). Επιπροσθέτως, παρατηρείται αύξηση της ποσότητας ελαίου που εκχυλίστηκε στην περίπτωση χορήγησης νερού από ΠΕΑΛ αλλά μόνο όσον αφορά τους καρπούς ηλίανθου (Sun). Τονίζεται ότι οι παραπάνω συγκρίσεις έγιναν σε ίσες ποσότητες αποφλοιωμένων καρπών (400g). Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι στόχος του πειραματικού σχεδιασμού της παρούσας πειραματικής εργασίας ήταν η σύγκριση των ποσοτήτων ελαίου που είναι ικανές να αποδώσουν οι εν λόγω πρώτες ύλες, σε όμοιες συνθήκες εκχύλισης. Προφανώς για χρόνους εκχύλισης μεγαλύτερους των 2 hour, η απόδοση των καρπών σε έλαιο θα είναι μεγαλύτερη [Akaranta and Anusiem, 1996] από αυτήν που παρουσιάζεται στους Πίνακες 4-9, 4-10, 4-11 και 4-12. Για τους λόγους αυτούς τονίζεται ότι οι ποσότητες των ελαίων που εκχυλίστηκαν είναι ενδεικτικές και σε καμμία περίπτωση δεν πρέπει να χρησιμοποιηθούν ως έχουν σε οικονομοτεχνικό σχεδιασμό.

5.1.2. Έλαια

Τα έλαια που προέκυψαν από την εκχύλιση των καρπών παρουσίασαν διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, γεγονός το οποίο ήταν αναμενόμενο λόγω διαφορετικού είδους φυτών από τα οποία προέρχονται (ρίκινος και ηλίανθος) και ενδεχομένως λόγω διαφορετικής σύστασης του νερού που χρησιμοποιήθηκε για την άρδευση τους (φρέσκο νερό και νερό από ΠΕΑΛ), δεδομένου ότι η άρδευση έγινε με ίσες ποσότητες νερού.

Οξύτητα: Η οξύτητα είναι η πιο κρίσιμη ιδιότητα των ελαίων, όσον αφορά την σύνθεση βιοντίζελ, διότι αποτελεί βασικό κριτήριο για την επιλογή της μεθόδου κατάλυσης. Στην περίπτωση δε της κατάλυσης με βάση, συνδέεται άμεσα με την απόδοση μετατροπής του ελαίου σε βιοντίζελ. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4-13, το ηλιέλαιο (Sun Fresh και Sun Waste) παρουσίασε χαρακτηριστικά μεγαλύτερη οξύτητα σε σύγκριση με το καστορέλαιο (Castor Fresh και Castor Waste). Η υπερβολικά υψηλή τιμή οξύτητας που παρουσίασε το ηλιέλαιο είναι ασυνήθιστη για το συγκεκριμένο είδος και πιθανόν να οφείλεται στις συνθήκες καλλιέργειας και αποθήκευσης του. Επίσης, τόσο το ηλιέλαιο όσο και το καστορέλαιο που προέρχονταν από τις καλλιέργειες που αρδεύτηκαν με φρέσκο νερό, παρουσίασαν αυξημένη οξύτητα σε σχέση με τα αντίστοιχα έλαια από τις καλλιέργειες που είχε χορηγηθεί νερό από ΠΕΑΛ, γεγονός που ίσως οφείλεται στην διαφορετική σύσταση του νερού άρδευσης.

Ιξώδες: Το ιξώδες είναι η φυσική ιδιότητα των ελαίων, η μείωση της τιμής της οποίας είναι ο στόχος της αντίδρασης μετεστεροποίησης, δηλαδή της σύνθεσης του βιοντίζελ. Το υψηλό ιξώδες των ελαίων οφείλεται στα τριγλυκερίδια από τα οποία αποτελούνται. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4-15, το καστορέλαιο (Castor Fresh και Castor Waste) παρουσίασε κατά πολύ μεγαλύτερο ιξώδες σε σύγκριση με το ηλιέλαιο (Sun Fresh και

Sun Waste). Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ρικινολεϊκό οξύ το οποίο απαντάται σε μεγάλο ποσοστό στο καστορέλαιο. Το ρικινολεϊκό οξύ, είναι ένα ακόρεστο οξύ με έναν διπλό δεσμό και αλυσίδα 18 ατόμων άνθρακα και μια χαρακτηριστική ομάδα υδροξυλίου (-OH). Το ασυνήθιστα υψηλό ιξώδες του καστορέλαιου, ειδικά, οφείλεται στους δεσμούς υδρογόνου που δημιουργούνται από τις ομάδες υδροξυλίου στο ρικινολεϊκό οξύ [Ogunniyi, 2006]. Επιπλέον, παρατηρείται ότι τόσο το ηλιέλαιο όσο και το καστορέλαιο από τις καλλιέργειες που αρδεύτηκαν με φρέσκο νερό παρουσίασαν ελαφρώς μεγαλύτερη τιμή ιξώδους. Αντίθετα, η τιμή του ιξώδους ήταν χαμηλότερη στα αντίστοιχα έλαια από τις καλλιέργειες στις οποίες έγινε χρήση νερού από ΠΕΑΛ. Η μικρή αυτή διαφορά στο ιξώδες, ενδεχομένως οφείλεται στην διαφορετική σύσταση του νερού άρδευσης.

Πυκνότητα: Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4-17, το καστορέλαιο (Castor Fresh και Castor Waste) παρουσίασε μεγαλύτερη τιμή πυκνότητας σε σύγκριση με το ηλιέλαιο (Sun Fresh και Sun Waste). Δεν διαπιστώθηκε διαφοροποίηση στην πυκνότητα των ελαίων σε σχέση με την σύσταση του νερού άρδευσης.

Απόδοση μετατροπής σε βιοντίζελ: Η απόδοση μετατροπής των ελαίων σε βιοντίζελ με την μέθοδο κατάλυσης που ακολουθήθηκε, δηλαδή με κατάλυση από βάση, είναι ανεξάρτητη από την φύση του ελαίου (ενδομοριακή σύσταση των τριγλυκεριδίων) και εξαρτάται μόνο από την οξύτητα που παρουσιάζει το έλαιο. Μεγάλη τιμή οξύτητας σημαίνει ύπαρξη σημαντικής ποσότητας ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA) στο έλαιο, τα οποία αντιδρούν με τον βασικό καταλύτη και μετατρέπονται σε σαπούνι και όχι σε βιοντίζελ. Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται στον Πίνακα 4-19, όπου φαίνονται οι αποδόσεις μετατροπής του κάθε ελαίου σε βιοντίζελ. Παρατηρείται ότι οι αποδόσεις κυμαίνονται αντίστροφα με τις οξύτητες των ελαίων (Πίνακας 4-13). Επιπλέον, διαπιστώθηκε η μεγαλύτερη απόδοση στο καστορέλαιο που προέρχεται από την καλλιέργεια στην οποία χορηγήθηκε νερό από ΠΕΑΛ (Castor Waste) διότι παρουσίαζε την μικρότερη τιμή οξύτητας.

Σημειώνεται ότι μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης μετεστεροποίησης για τα καστορέλαια (Castor Fresh και Castor Waste), δεν παρατηρήθηκε διαχωρισμός της γλυκερόλης μετά το πέρας 12 ωρών (Εικόνα 3-6). Διαχωρισμός δεν επετεύχθει ούτε με φυγοκέντριση και, προφανώς, η γλυκερόλη απομακρύνθηκε κατά την έκπλυση με νερό, επειδή είναι ιδιαίτερα υδατοδιαλυτή. Το φαινόμενο του μη εμφανούς διαχωρισμού της γλυκερόλης θα μπορούσε να ερμηνευτεί με την πιθανή αιτιολογία ότι η αντίδραση μετεστεροποίησης δεν έχει πραγματοποιηθεί. Η υπόθεση, όμως, αυτή είναι άτοπη, διότι δεν θα είχε συμβεί μεταβολή στο ιξώδες του ελαίου. Αντίθετα, το ιξώδες των καστορέλαιων μειώθηκε δραματικά μετά την αντίδραση (Πίνακες 4-15 και 4-16), γεγονός που αποδεικνύει ότι τα τριγλυκερίδια των ελαίων διασπάστηκαν και μετατράπηκαν σε μεθυλεστέρες (βιοντίζελ). Η δυσκολία διαχωρισμού της γλυκερόλης από τα καστορέλαια ίσως να οφείλεται στην ιδιαιτερότητα του ελαίου αυτού, λόγω του υψηλού του ιξώδους και, επίσης, λόγω της χημικής συμπεριφοράς του ρικινολεϊκού οξέος (δεσμοί υδρογόνου της ομάδας υδροξυλίου).

Σημειώνεται επίσης ότι η μέθοδος προεπεξεργασίας των ηλιέλαιων με θειικό οξύ, με στόχο την μείωση της υψηλής οξύτητας που παρουσίασαν, δεν είχε το επιθυμητό αποτέλεσμα. Η οξύτητα των ηλιέλαιων μειώθηκε ελάχιστα. Η μέθοδος προεπεξεργασίας με θειικό οξύ δεν αποκλείεται να έχει καλύτερα αποτελέσματα σε έλαια που παρουσιάζουν μεγαλύτερες οξύτητες ή ακόμα, σε μεγαλύτερες ποσότητες ελαίων από αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα πειραματική εργασία (60 g).

5.2. Ποιότητα βιοντίζελ

Η ποιότητα του βιοντίζελ αξιολογήθηκε βάσει ευρωπαϊκών (EN) και αμερικανικών (ASTM) προδιαγραφών, οι οποίες υπαγορεύουν τα όρια ποιότητας του καυσίμου και υποδεικνύουν τα πρότυπα ελέγχου των. Οι ευρωπαϊκές προδιαγραφές για το βιοντίζελ (B100) ορίζονται από το πρότυπο EN 14214 ενώ οι αντίστοιχες αμερικανικές, από το πρότυπο ASTM D6751. Ο λόγος που δεν έγιναν όλες οι μετρήσεις με τα ευρωπαϊκά πρότυπα (EN), ήταν το γεγονός ότι ορισμένες συσκευές του εργαστηριακού εξοπλισμού, που υπήρχε διαθέσιμος, ήταν πιστοποιημένες με βάση τα αμερικανικά μόνο πρότυπα (ASTM).

Οξύτητα: Ο αριθμός οξύτητας των βιοντίζελ μετρήθηκε όπως ορίζεται από το πρότυπο EN 14104, το οποίο υποδεικνύεται από τις ευρωπαϊκές προδιαγραφές EN 14214. Σύμφωνα με αυτές, ο μέγιστος αποδεκτός αριθμός οξύτητας είναι 0.50 mg KOH/g βιοντίζελ. Από τον Πίνακα 4-28 φαίνεται ότι οι μετρηθείσες τιμές οξύτητας σε όλα τα βιοντίζελ ικανοποιούν το όριο ποιότητας.

Ιξώδες: Η τιμή του κινηματικού ιξώδους των βιοντίζελ μετρήθηκε κατά το πρότυπο ASTM D445, όπως συνιστάται από τις αμερικανικές προδιαγραφές ASTM D6751.

Σύμφωνα με αυτές, αποδεκτές τιμές του κινηματικού ιξώδους είναι εκείνες οι οποίες βρίσκονται εντός του εύρους 1.9 – 6.0 mm^2/sec. Από τον Πίνακα 4-28 φαίνεται ότι οι τιμές του κινηματικού ιξώδους των βιοντίζελ από καστορέλαιο αποκλίνουν αρκετά από τα όρια ποιότητας. Αντίθετα, οι τιμές κινηματικού ιξώδους των βιοντίζελ που προέρχονται από ηλιέλαιο, εντοπίζονται εντός των αποδεκτών ορίων ποιότητας.

Πυκνότητα: Η τιμή της πυκνότητας των βιοντίζελ μετρήθηκε κατά το πρότυπο ASTM D4052, όπως προτείνεται από τις αμερικανικές προδιαγραφές ASTM D6751, οι οποίες καθορίζουν ότι οι τιμές πυκνότητας πρέπει να κυμαίνονται από 860 έως 900 kg/m^3, ώστε να πληρούν τα κριτήρια πιστοποίησης του τελικού προϊόντος (βιοντίζελ). Από τον Πίνακα 4-28 φαίνεται ότι η τιμή της πυκνότητας στα βιοντίζελ από καστορέλαιο είναι εκτός αυτών των ορίων. Οι τιμές πυκνότητας των βιοντίζελ από ηλιέλαιο, όμως, είναι εντός των ορίων.

Περιεκτικότητα του βιοντίζελ σε εστέρες: Η ποσοστιαία κ.β περιεκτικότητα των βιοντίζελ σε εστέρες μετρήθηκε βάσει του προτύπου EN 14103, όπως υποδεικνύεται από τις ευρωπαϊκές προδιαγραφές EN 14214. Ακολουθώντας αυτές τις προδιαγραφές, το ελάχιστα αποδεκτό ποσοστό περιεκτικότητας κ.β σε εστέρες είναι 96.5%. Όπως προέκυψε από την αντικατάσταση των αποτελεσμάτων της χρωματογραφίας στους Πίνακες 4-20, 4-21, 4-22 και 4-23, στην Εξίσωση 3-4, τα βιοντίζελ από ηλιέλαιο παρουσίασαν ποσοστό περιεκτικότητας σε εστέρες που άγγιξαν τα όρια του 100% (Πίνακας 4-28). Στα βιοντίζελ από καστορέλαιο η καθαρότητα δεν ήταν δυνατόν να αξιολογηθεί. Αυτό οφείλεται, μάλλον, στο γεγονός ότι το ρικινολεϊκό οξύ δεν απεικονίστηκε στο χρωματογράφημα. Αντίθετα, στην θέση του ρικινολεϊκού οξέος (C18:1) απεικονίστηκε, κατά πάσα πιθανότητα, η παρουσία ολεϊκού οξέος. Αν ήταν ρικινολεϊκό οξύ τότε το εμβαδόν της εν λόγω κορυφής θα έπρεπε να ήταν πολύ μεγαλύτερο, δεδομένου ότι το καστορέλαιο περιέχει πολύ μεγάλο ποσοστό (90%) ρικινολεϊκού οξέος. Στην συγκεκριμένη θέση μόνο το ολεϊκό οξύ (C18:1) είναι δυνατόν να ανιχνευθεί. Πιθανότατα, η χημική δομή του ρικινολεϊκού οξέος δεν επέτρεψε την ανίχνευση του.

Περιεκτικότητα του βιοντίζελ σε ελεύθερη γλυκερόλη και μονο-, δι-, τριγλυκερίδια: Η ποσοστιαία κ.β περιεκτικότητα των βιοντίζελ σε ελεύθερη γλυκερόλη και μονο-, δι-, τριγλυκερίδια μετρήθηκε όπως ορίζεται από το πρότυπο EN 14105, το οποίο υποδεικνύεται από τις ευρωπαϊκές προδιαγραφές EN 14214. Σύμφωνα με αυτές, το μέγιστο αποδεκτό ποσοστό περιεκτικότητας κ.β σε ελεύθερη γλυκερόλη, μονο-, δι- και τριγλυκερίδια είναι 0.02, 0.80, 0.20 και 0.20 %, αντίστοιχα. Από τον Πίνακα 4-28 φαίνεται ότι οι μετρηθείσες τιμές, σε όλα τα βιοντίζελ, ικανοποιούν τα όρια ποιότητας.

6. Συμπεράσματα

- Οι καρποί ρίκινου συγκρινόμενοι με τους καρπούς ηλίανθου, έχουν μεγαλύτερη ποσότητα ωφέλιμου προϊόντος (βιομάζας) προς παραλαβή ελαίου.
- Το ωφέλιμο προϊόν από τον ηλίανθο, αντιθέτως, αποδίδει περισσότερο έλαιο.
- Η άρδευση των φυτών με νερό από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της οξύτητας των παραγόμενων ελαίων και κατά συνέπεια, αύξηση της ποσότητας του παραγόμενου βιοντίζελ.
- Η μέθοδος προεπεξεργασίας με θειικό οξύ δεν απέδωσε στην παρούσα πειραματική εργασία.
- Η μέθοδος κατάλυσης με καυστικό νάτριο, παρά το χαμηλό της κόστος, έχει μέτρια απόδοση. Συνεπώς, η κατάλυση με καυστικό κάλιο ή μεθοξείδιο του νατρίου προαπαιτεί αναλυτικό οικονομοτεχνικό σχεδιασμό.
- Για την πιστοποίηση του βιοντίζελ από καστορέλαιο, όσον αφορά την περιεκτικότητα σε εστέρες (EN 14103), η χρωματογραφική ανάλυση στην παρούσα πειραματική εργασία δεν απέδωσε.
- Σχετικά με την ποιότητα των βιοντίζελ, μόνο το βιοντίζελ από ηλιέλαιο πληροί τις διεθνείς προδιαγραφές.

7. Βιβλιογραφία

[1] Agarwal A.K., Das L.M., 2001, Biodiesel development and characterization for use as a fuel in compression ignition engines, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 123, 440.

[2] Alcantara R., Amores J., Canoira L., Fidalgo E., Franco M.J., Navarro A., 2000, Catalytic production of biodiesel from soybean oil, used frying oil and tallow, Biomass Bioenergy, 18, 515–527.

[3] Akaranta O., Anusiem A.C.I., 1996, A bioresource solvent for extraction of castor oil, Industrial Crops and Products, 5, 273–277.

[4] Antolin G., Tinaut F.V., Briceno Y., Castano V., Perez C., Ramirez A.I., 2002, Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification, Bioresource Technology, 83, 111–114.

[5] Basha S.A., Gopal K.R., Jebaraj S., 2009, A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13, 1628–1634.

[6] Berrios M., Skelton R.L., 2008, Comparison of purification methods for biodiesel, Chemical Engineering Journal, 144, 459–465.

[7] Canakci M., Gerpen J.V., 1999, Biodiesel production via acid catalysis, American Society of Agricultural Engineers, 42, 1203–1210.

[8] Canakci M., Gerpen J.V., 2001, Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids, American Society of Agricultural Engineers, 44, 1429–1436.

[9] Cercce T., Peter S., Weidner E., 2005, Biodiesel-transesterification of biological oils with liquid catalysts: thermodynamic properties of oil-methanol-amine mixtures, Industrial & Engineering Chemistry Research, 44, 9535–9541.

[10] Clark S.J., Wagner L., Schrock M.D., Piennaar P.G., 1984, Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines, JAOCS, 61, 1632–1638.

[11] Darnoko D., Cheryan M., 2000, Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor, JAOCS, 77, 1263–1267.

[12] Demirbas A., 2003, Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, Energy Conversion and Management, 44, 2093–2109.

[13] Demirbas A., 2007, Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats, Energy Conversion and Management.

[14] Dorado M.P., Ballesteros E., de Almeida J.A., Schellert C., Lohrelein H.P., Krause R., 2002, An alkali-catalyzed transesterification process for high free fatty acid waste oils, American Society of Agricultural Engineers, 45, 525–529.

[15] Du W., Xu T., Liu D., 2003, Lipase catalyzed transesterification of soybean oil for biodiesel production during continuous batch operation, Biotechnology and Applied Biochemistry, 38, 103–106.

[16] Encinar J.M., Gonzalez J.F., Rodriguez-Reinares A., 2005, Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel, Industrial & Engineering Chemistry Research, 44, 5491-5499.

[17] EPA, A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions, October 2002.

[18] Felizardo P., Correia M.J.N., Raposo I., Mendes J.F., Berkemeier R., Bordado J.M., 2006, Production of biodiesel from waste frying oils, Waste Management, 26, 487–494.

[19] Ferreira-Dias S., Valente D.G., Abreu J.M.F., 2003, Comparison between ethanol and hexane for oil extraction from Quercus suber L. fruits, Grasas y Aceites, 54, 378–383.

[20] Forero C.L.B., Biodiesel from castor oil: a promising fuel for cold weather, Department of Hydraulic, Fluids and Thermal Sciences Francisco de Paula Santander University.

[21] Freedman B., Pryde E.H., Mounts T.L., 1984, Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, JAOCS, 61, 1638–1643.

[22] Freedman B., Butterfield R.O., Pryde E.H., 1986, Transesterification kinetics of soybean oil, JAOCS, 63, 1375–1380.

[23] Gerpen J.V., 2005, Biodiesel processing and production, Fuel Processing Technology, 86, 1097– 1107.

[24] Gui M.M., Lee K.T., Bhatia S., 2008, Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock, Energy, 33, 1646–1653.

[25] Hsu A., Jones K.C., Foglia T.A., Marmer W.N., 2004, Continuous production of ethyl esters of grease using an immobilized lipase, JAOCS, 81, 749–752.

[26] Jeromin L., Peukert E., Wollmann G., 1987, Process for the pre–esterification of free fatty acids in fats and oils, U.S. Patent No. 4698186.

[27] Knothe G., 2005, Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, Fuel Processing Technology, 86, 1059– 1070.

[28] Korbitz W., 1999, Biodiesel production in europe and north american, an encouraging prospect, Renewable Energy, 16, 1078.

[29] Korus R.A., Mousetis T.L., Lloyd L., 1982, Polymerization of vegetable oils, Vegetable Oils Fuel, St. Joseph, Mich.: ASAE, 218–223.

[30] Krawczyk T., 1996, Biodiesel – alternative fuel makes inroads but hurdles remain, INFORM, 7, 801–829.

[31] Kulkarni M.G., Dalai A.K., 2006, Waste cooking oils: an economical source for biodiesel: a review, Industrial & Engineering Chemistry Research, 45, 2901–2913.

[32] Kusdiana D., Saka S., 2004, Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, Bioresource Technology, 91, 289–295.

[33] Kusdiana D., Warabi Y., Saka S., 2004, Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols, Bioresource Technology, 91, 283–287.

[34] Lepper H., Friesenhagen L., Process for the production of fatty acid esters of short-chain aliphatic alcohols from fats and/or oils containing free fatty acids, U.S. Patent No. 4,608,202, August 26, 1986.

[35] Leung D.Y.C., Guo Y., 2006, Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production, Fuel Processing Technology, 87, 883–890.

[36] Leung D.Y.C., Wu X., Leung M.K.H., 2010, A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, Applied Energy, 87, 1083–1095.

[37] Lu H., Liu Y., Zhou H., Yang Y., Chen M., Liang B., 2009, Production of biodiesel from Jatropha curcas L. oil, Computers and Chemical Engineering, 33, 1091–1096.

[38] Ma F., Hanna M.A., 1999, Biodiesel production: a review, Bioresource Technology, 70, 1–15.

[39] Marchetti J.M., Miguel V.U., Errazu A.F., 2007, Possible methods for biodiesel production, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11, 1300–1311.

[40] Meher L.C., Sagar D.V., Naik S.N., 2006, Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10, 248–268.

[41] Mittelbach M., 1996, Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel, Bioresource Technology, 56, 7–11.

[42] Mittelbach M., Enzelsberger H., 1999, Transesterification of heated rapeseed oil for extending diesel fuel, JAOCS, 76, 545-550.

[43] Nawar W.W., 1984, Chemical changes in lipids produced by thermal processing, Journal of Chemical Education, 61, 299–302.

[44] Nelson L.A., Foglia T.A., Marmer W.N., 1996, Lipase-catalyzed production of biodiesel, JAOCS, 73, 1191–1195.

[45] Noureddini H., Brammer S.C., Muniyappa P.R., 1996, Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product, Bioresource Technology, 56, 19–24.

[46] Noureddini H., Zhu D., 1997, Kinetics of transesterification of soybean oil, JAOCS, 74, 1457–63.

[47] Ogunniyi D.S., 2006, Castor oil: A vital industrial raw material, Bioresource Technology, 97, 1086–1091.

[48] Perkins L.A., Peterson C.L., 1991, Durability testing of transesterified winter rape oil (Brassica napus L.) as fuel in small bore, multi–cylinder, DI, CI engines, SAE Paper No. 91–1764. Warrendale, Pa.: SAE.

[49] Pestes M.N., Stanislao J., 1984, Piston ring deposits when using vegetable oil as a fuel, Journal of Testing and Evaluation, 12, 61–68.

[50] Predojevic Z.J., 2008, The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps, Fuel, 87, 3522–3528.

[51] Rashid U., Anwar F., 2007, Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil, Fuel.

[52] Rashid U., Anwar F., Knothe G., 2009, Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil, Fuel Processing Technology, 90, 1157–1163.

[53] Saka S., Kusdiana D., 2001, Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, Fuel, 80, 225–231.

[54] Scholz V., Silva J.N., 2008, Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel, Biomass and Bioenergy, 32, 95 – 100.

[55] Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R.M., 1998, Transesterification of vegetable oils: a review, Journal of the Brazilian Chemical Society, 9, 199–210.

[56] Shaine Tyson K., 2001, Biodiesel handling and use, National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-580-30004, September 2001.

[57] Titipong I., Kulkarni M.G., Dalai A.K., Bakhshi N.N., 2005, Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system, Fuel Processing Technology.

[58] Tomasevic A.V., Siler-Marinkovic S.S., 2003, Methanolysis of used frying oil, Fuel Processing Technology, 81, 1–6.

[59] Vellguth G., 1983, Performance of vegetable oils and their monoesters as fuels for diesel engines, SAE Paper No. 83–1358. Warrendale, Pa.: SAE.

[60] Vicente G., Martinez M., Aracil J., 2004, Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, Bioresource Technology, 92, 297–305.

[61] Von Wedel R., 1999, Technical handbook for marine biodiesel in recreational boats, CytoCulture International Inc.

[62] Watanabe Y., Shimada Y., Sugihara A., Tominaga Y., 2001, Enzymatic conversion of waste edible oil to biodiesel fuel in a fixed-bed bioreactor, JAOCS, 78, 703–707.

[63] Wu W.H., Foglia T.A., Marmer W.N., Phillips J.G., 1999, Optimizing production of ethyl esters of grease using 95% ethanol by response surface methodology, JAOCS, 76, 517–521.

[64] Zhang Q., Feldman M., Peterson C., 1988, Diesel engine durability when fueled with methyl ester of winter rapeseed oil, ASAE Paper No. 88–1562. St. Joseph, Mich.: ASAE.

[65] Zhang Y., Dube M.A., McLean D.D., Kates M., 2003, Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, Bioresource Technology, 89, 1–16.

[66] Zheng S., Dube M.A., McLean D.D., Kates M., 2006, Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil, Biomass and Bioenergy, 30, 267–272.

8. Παραρτήματα