



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Παρασκευή και αξιολόγηση βιοντίζελ με πρώτη ύλη την
αγριαγκινάρα και την ελαιοκράμβη με τις τεχνικές της
συμβατικής και της *in situ* μετεστεροποίησης

Κουτσούκη Α. Αικατερίνη

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
2016**



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Παρασκευή και αξιολόγηση βιοντίζελ με πρώτη ύλη την
αγριαγκινάρα και την ελαιοκράμβη με τις τεχνικές της
συμβατικής και της *in situ* μετεστεροποίησης

Κουτσούκη Α. Αικατερίνη

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
2016**

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το τμήμα Χημείας, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει την αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα. Ν.5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2.»

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 858Α/ 12-10-12

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Κοντομηνάς Μιχάλης, Καθηγητής

Μέλη:

Πομώνης Φίλιππος, Καθηγητής

Μπαδέκα Αναστασία, Επίκουρη Καθηγήτρια

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 12-10-12

Θέμα: «Παρασκευή και αξιολόγηση βιοντίζελ με πρώτη ύλη την αγριαγκινάρα και την ελαιοκράμβη με τις τεχνικές της συμβατικής και της in situ μετεστεροποίησης»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.:929Α/6-6-16

1. Καθηγητής, Κοντομηνάς Μιχάλης
2. Καθηγητής, Πομώνης Φίλιππος
3. Επίκουρη Καθηγήτρια, Μπαδέκα Αναστασία
4. Καθηγητής, Βαϊμάκης Τιβέριος
5. Αναπληρωτής Καθηγητής, Πετράκης Δημήτριος
6. Επίκουρος Καθηγητής, Παπαγεωργίου Γεώργιος
7. Καθηγητής, Μάνος Γεώργιος

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα» στις 30-8-16

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας

Λέκκα Μαρία - Ελένη, Καθηγήτρια

Η Γραμματέας του Τμήματος

Ζωή-Βαλεντίνα Βαμβέτσου

Στους γονείς μου

Πρόλογος

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Π.Μ.Σ) του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την απόκτηση Διδακτορικού Διπλώματος στη Χημεία στο διάστημα 2011 – 2015 και χρηματοδοτήθηκε από το πρόγραμμα ΝΕΑ ΓΝΩΣΗ. Για την συμβολή τους στη περάτωση της παρούσας διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω τους παρακάτω ανθρώπους.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή μου κ. Μιχάλη Κοντομηνά για την καθοδήγηση, τη συνεχή υποστήριξη και τις πολύτιμες γνώσεις και αξίες που μου μετέδωσε. Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα επίσης να εκφράσω και στα άλλα δύο μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής τον Καθηγητή κ. Φίλιππο Πομόνη και την Επίκουρη Καθηγήτρια κα. Μπαδέκα Αναστασία για τις πολύτιμες συμβουλές και την άμεση ανταπόκριση κάθε φορά που χρειάστηκα την βοήθεια τους.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή καθηγητή κ. Πετράκη Δημήτριο και τον Καθηγητή κ. Βαϊμάκη Τιβέριο για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους, τον Καθηγητή κ. Γεώργιο Μάνο και τους συνεργάτες του από το Τμήμα Φυτικής Παραγωγής του ΤΕΙ Άρτας για την άριστη συνεργασία και την παροχή των ελαιούχων πρώτων υλών καθώς και τον κ. Κοντάκο Σταύρο από το Πανεπιστήμιο Θράκης για την στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής.

Θερμές ευχαριστίες επίσης οφείλω σε όλους τους συναδέλφους και φίλους μου από το Εργαστήριο Χημείας Τροφίμων και το Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας και πιο συγκεκριμένα στην Μαργέλου Αντιγόνη, Τσαούση Ελένη, Βαταβάλη Κορνηλία, Κοσμά Ιωάννα και Παπακώστα Χάρη για την πολύτιμη βοήθεια τους.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους γονείς μου Αλέξανδρο και Μαρία, στην αδελφή μου Αλίκη και στον σύντροφο μου Λευτέρη που χωρίς την συμπαράσταση, παρότρυνση και υποστήριξή τους, η εκπόνηση της διατριβής θα ήταν αδύνατη.

Πίνακας Περιεχομένων

Εισαγωγή	1
Περίληψη	2
Abstract	3
1^ο Κεφάλαιο	4
Βιοκαύσιμα	4
1.1. Η ενεργειακή ζήτηση σήμερα	4
1.2. Οι επιπτώσεις της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα	6
1.3. Βιομάζα	7
1.3.1. Στερεά βιοκαύσιμα (Απευθείας καύση)	9
1.3.2. Αέρια βιοκαύσιμα (Αεριοποίηση)	9
1.3.3. Υγρά βιοκαύσιμα.....	10
1.3.4. Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα	11
1.4. Βιοαιθανόλη	12
1.5. Βιοντίζελ	14
1.6. Νομοθεσία & Πολιτική Βιοκαυσίμων στην Ευρώπη.....	16
1.6.1. Οδηγία Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας 2009/28/EC	17
1.6.2. Οδηγία 2009/30/EC	18
1.6.3. Πρότυπα επιδόσεων εκπομπών καυσαερίων για τα νέα επιβατικά αυτοκίνητα.....	19
1.6.4. Πρόσφατες νομοθεσίες της Ευρωπαϊκής Επιτροπής.....	19
1.7. Τα βιοκαύσιμα σήμερα.....	20
1.8. Τα βιοκαύσιμα στην Ελλάδα.....	23
1.8.1. Οι εθνικοί στόχοι	23
1.8.2. Το νομοθετικό πλαίσιο για τα βιοκαύσιμα στην Ελλάδα.....	24
1.8.3. Παραγωγή βιοαιθανόλης	25

1.8.4. Παραγωγή βιοντίζελ	26
Κεφάλαιο 2^ο	29
Πρώτες ύλες στην Παραγωγή βιοντίζελ	29
2.1. Βιοντίζελ 1ης γενιάς.....	30
2.1.1. Ηλιόσπορος.....	30
2.1.2. Ελαιοκράμβη	31
2.2. Βιοντίζελ 2ης γενιάς.....	31
2.2.1. Μη εδώδιμα έλαια	31
2.2.2. Χρησιμοποιημένα μαγειρεμένα έλαια	35
2.2.3. Ζωικά λίπη.....	37
2.3. Βιοντίζελ 3 ^{ης} γενιάς	37
2.3.1. Μικροφύκη	37
Κεφάλαιο 3^ο	39
Παραγωγή βιοντίζελ	39
3.1. Τριγλυκερίδια ως καύσιμα	39
3.1.1. Αραίωση	40
3.1.2. Πυρόλυση	40
3.1.3. Σχηματισμός Μικρογαλακτωμάτων	41
3.1.4. Μετεστεροποίηση.....	42
3.2. Παραγωγή βιοντίζελ με Μετεστεροποίηση	42
3.2.1. Βασική κατάλυση	43
3.2.2. Όξινη κατάλυση.....	44
3.3. Μετεστεροποίηση με ομογενή κατάλυση	45
3.3.1. Βασικοί καταλύτες.....	45
3.2.2. Όξινοι καταλύτες	46
3.3. Μετεστεροποίηση με ετερογενή κατάλυση	47
3.3.1. Οξειδία μετάλλων	48

3.3.2. Μικτά οξείδια	51
3.3.3. Ζεόλιθοι	51
3.4. Βιοκαταλύτες (λιπάσες)	52
3.5. Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση μετεστεροποίησης	53
3.5.1. Ελεύθερα λιπαρά οξέα και υγρασία	53
3.5.2. Συγκέντρωση καταλύτη.....	55
3.5.3. Τύπος και αναλογία αλκοόλης	55
3.5.4. Ανάμειξη.....	57
3.5.5. Θερμοκρασία αντίδρασης.....	57
3.6. Καινοτόμες μέθοδοι παραγωγής βιοντίζελ	58
3.6.1. Μετεστεροποίηση σε υπερκρίσιμες συνθήκες (Supercritical)	58
3.6.2. Μικροκύματα.....	59
3.7. <i>In situ</i> μετεστεροποίηση.....	61
3.7.1. Δομή σπόρων.....	62
3.7.2. Υγρασία	63
3.7.3. Οξύτητα	64
3.7.4. Μέγεθος σωματιδίων	65
3.7.5. Μοριακή αναλογία αλκοόλης-λαδιού.....	65
3.7.6. Συγκέντρωση καταλύτη.....	66
3.7.7. Θερμοκρασία αντίδρασης.....	66
3.7.8. Χρόνος Αντίδρασης.....	67
3.7.10. Μηχανισμός της αντίδρασης	69
3.8. Υπέρηχοι	71
3.8.1. Το φαινόμενο της σπηλαιώσης.....	72
3.8.2. Είδος του χημικού συστήματος	75
3.8.3. Η χρήση υπερήχων στην παραγωγή βιοντίζελ	77

3.8.4. Υπέρηχοι στην <i>in situ</i> μετεστεροποίηση	81
Κεφάλαιο 4^ο	82
Ποιοτικά χαρακτηριστικά.....	82
και μέθοδοι ανάλυσης.....	82
4.1. Περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες	84
4.1.1. Αέρια χρωματογραφία	85
4.1.2. Υγρή Χρωματογραφία υψηλής απόδοσης.....	85
4.1.3. Φασματοσκοπικές μέθοδοι	85
4.2. Περιεχόμενο σε γλυκερόλη	86
4.3. Περιεχόμενη Υγρασία	86
4.4. Περιεχόμενο σε μεθανόλη.....	86
4.5. Προφίλ των λιπαρών οξέων	87
4.6. Μέταλλα και Μεταλλοειδή	87
4.7. Φώσφορος και θείο	88
4.8. Διάβρωση χάλκινου ελάσματος	88
4.9. Οξειδωτική σταθερότητα	88
4.10. Φυσικές παράμετροι.....	89
Κεφάλαιο 5^ο	91
Υλικά και Μέθοδοι	91
5.1. Συγκομιδή και προκατεργασία ελαιούχων σπόρων	91
5.2. Εξαγωγή ελαίου από τους ελαιούχους σπόρους	91
5.2.1. Εκχύλιση με συσκευή Soxhlet.....	91
5.2.2. Εκχύλιση με μηχανική πρέσα	92
5.2.3. Φυσικές και χημικές ιδιότητες του λαδιού	92
5.2.4. Διαχωρισμός σπόρων με βάση το μέγεθος με κοσκίνιση.....	92
5.3. Ομογενής μετεστεροποίηση	93
5.3.1. Μετεστεροποίηση με χρήση υπερήχων (24 kHz).....	93

5.3.2. Μετεστεροποίηση με μηχανική ανάδευση (600rpm)	94
5.3.3. <i>In situ</i> μετεστεροποίηση με υπέρηχους (24 kHz).....	95
5.3.4. <i>In situ</i> μετεστεροποίηση με μηχανική ανάδευση (600 rpm)	96
5.4. Ετερογενής κατάλυση	96
5.4.1. Παρασκευή καταλυτών	96
5.4.2. Χαρακτηρισμός Υλικών	97
5.4.2. Αντίδραση μετεστεροποίησης με ετερογενή κατάλυση	99
5.5. Προσδιορισμός μεθυλεστέρων με αέρια χρωματογραφία.....	100
5.7. Φυσικοχημικές ιδιότητες του παραχθέντος βιοντίζελ	101
5.8. Στατιστική ανάλυση	104
5.9. Κινητική μελέτη της αντίδρασης μετεστεροποίησης	106
Κεφάλαιο 6^ο	110
Αποτελέσματα & Συζήτηση	110
6.1. Συμβατική μετεστεροποίηση.....	110
6.1.1. Συμβατική μετεστεροποίηση σε έλαιο αγριαγκινάρας.....	110
6.1.2. Κινητική μελέτη της μετεστεροποίησης ελαίου αγριαγκινάρας	113
6.1.3. Συμβατική μετεστεροποίηση σε έλαιο ελαιοκράμβης.....	117
6.1.4. Κινητική μελέτη της μετεστεροποίησης ελαίου ελαιοκράμβης.....	119
6.2. <i>In situ</i> μετεστεροποίηση.....	123
6.2.1. Ελαιοκράμβη	124
6.2.2. Αγριαγκινάρα (<i>Cynara cardunculus L.</i>).....	131
6.2.3. Μηχανισμός <i>in situ</i> μετεστεροποίησης με τη χρήση υπέρηχων.....	139
6.2.4. Βοηθητικοί διαλύτες (συνδιαλύτες)	140
6.2.5. Επαναχρησιμοποίηση του διαλύτη.....	143
6.3 Βελτιστοποίηση συνθηκών της <i>in situ</i> μετεστεροποίησης μέσω Response Surface Methodology	143
6.3.1 Βελτιστοποίηση της <i>in situ</i> μετεστεροποίησης σπόρων αγριαγκινάρας ...	144

6.3.2 Response Surface Methodology στην <i>in situ</i> μετεστεροποίηση σε σπόρους ελαιοκράμβης	155
6.3.3 Response Surface Methodology στην <i>in situ</i> μετεστεροποίηση σε ηλιόσπορους	163
6.3.4 Συζήτηση και σύγκριση με την βιβλιογραφία	170
6.4. Μετεστεροποίηση με ετερογενή κατάλυση	172
6.4.1 Οξείδια του ασβεστίου (CaO)	173
6.4.2 Οξείδια του μαγνησίου (MgO)	175
6.4.3 Οξείδια του μαγνησίου MgO/xPVA	181
6.4.4. Μεικτά οξείδια x% CaO/MgO	186
6.5. Φυσικές και χημικές παράμετροι του βιοντίζελ.....	194
6.5.1. Πυκνότητα	194
6.5.2. Ιξώδες	196
6.5.3. Αριθμός κετανίου	196
6.5.4. Περιεχόμενο σε Θείο	197
6.5.5. Σημείο ροής και σημείο θόλωσης.....	197
6.5.6. Σημείο Ανάφλεξης.....	198
6.5.7. Υγρασία	198
Συμπεράσματα.....	200
Βιβλιογραφία	203

Εισαγωγή

Η κλιματική αλλαγή και οι επιπτώσεις της στο σύνολο της οικονομίας και στο φυσικό περιβάλλον είναι πλέον επιστημονικά ακλόνητες. Στην τελευταία έκθεση της IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) αναφέρεται ότι «η αύξηση της θερμοκρασίας του κλιματικού συστήματος είναι αδιαμφισβήτητη», καθώς κι ότι η πιθανότητα αυτή να οφείλεται στον ανθρώπινο παράγοντα εξαιτίας των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου είναι μεγαλύτερη από 90%. Παρόλα αυτά η παγκόσμια ενεργειακή ζήτηση αυξάνεται συνεχώς ενώ οι παγκόσμιοι ρυθμοί πετρελαιοπαραγωγής έχουν ήδη φτάσει το μέγιστο τους και ο διεθνής ανεφοδιασμός θα ελαττωθεί πιθανώς σημαντικά τα επόμενα πενήντα έτη. Συνεπώς η ανάγκη να βρεθούν υποκατάστατα των ορυκτών καυσίμων, τα οποία είναι από τους σημαντικότερους παράγοντες στη παγκόσμια κλιματική αλλαγή μέσω της εκπομπής CO₂ και άλλων αερίων του θερμοκηπίου είναι επιτακτική.

Η ιδέα της χρήσης φυτικών λαδιών ή ζωικών λιπών ως καύσιμα για τις μηχανές των αυτοκινήτων ακούγεται συναρπαστική. Το βιοντίζελ είναι η μορφή που πρέπει να πάρουν οι παραπάνω πρώτες ύλες έτσι ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα σε μηχανές ντίζελ αυτούσια ή σε μείγματα με το συμβατικό ντίζελ. Η ιδέα αυτή μπορεί να ακούγεται απλή αλλά στην ουσία η παραγωγή και η χρήση του βιοντίζελ βρίθκει από τεχνικά προβλήματα. Η σωστή επιλογή της πρώτης ύλης, η επιλογή της ιδανικής μεθόδου παρασκευής καθώς και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος αποτελούν κρίσιμα ζητήματα έτσι ώστε το βιοντίζελ να είναι ένα προϊόν φιλικό προς το περιβάλλον και οικονομικά ανταγωνιστικό ως προς το συμβατικό ντίζελ.

“The stone age did not end for lack of stone and the oil age will end long before the world runs out of oil”

Sheikh Zaki Yamani

Saudi Oil Minister 1962 - 1986

Περίληψη

Στη παρούσα διατριβή μελετήθηκε η αλκαλική μετεστεροποίηση σπόρων ή ελαίων αγριαγκινάρας, ελαιοκράμβης και ηλιόσπορου για την παραγωγή βιοντίζελ χρησιμοποιώντας ομογενή και ετερογενή κατάλυση. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε η συμβατική και η *in situ* μετεστεροποίηση με μεθανόλη και NaOH ως καταλύτη εφαρμόζοντας υπέρηχους (24 kHz) ή μηχανική ανάδευση (600 rpm, 60 °C). Η κινητική μελέτη της συμβατικής αντίδρασης της μεθανόλυσης έδειξε ότι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης δεν εξαρτάται από την μέθοδο ανάδευσης σε συγκεκριμένες συνθήκες. Επίσης μελετήθηκε η βελτιστοποίηση της μεθόδου της *in situ* μετεστεροποίησης με υπέρηχους χρησιμοποιώντας τρία διαφορετικά είδη σπόρων (αγριαγκινάρα, ελαιοκράμβη και ηλιόσπορος) και μελετώντας τέσσερις διαφορετικές παραμέτρους: μέγεθος σπόρων, συγκέντρωση μεθανόλης, συγκέντρωση καταλύτη και χρόνο αντίδρασης εφαρμόζοντας την μεθοδολογία επιφανειών απόκρισης (Response surface methodology ή RSM) έτσι ώστε να διερευνηθεί οι επίδραση των παραμέτρων αλλά και να επιτευχθεί μέγιστη απόδοση. Κατά την μελέτη της ετερογενούς κατάλυσης οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα MgO και CaO και παρατηρήθηκε ότι η παρουσία πολυβίνυλο αλκοόλης κατά την παρασκευή του MgO αύξησε την δραστικότητα του καταλύτη. Ο χαρακτηρισμός των τελικών προϊόντων έγινε με βάση το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214 δείχνοντας ότι το βιοντίζελ που παράχθηκε στη παρούσα διατριβή από τις τρεις διαφορετικές ύλες μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο στο συμβατικό ντίζελ.

Abstract

This study investigated the alkaline transesterification of *Cynara cardunculus* L. rapeseed and sunflower (oil and oil seeds) with methanol for the production of biodiesel. Both conventional and *in situ* transesterification were studied using ultrasonication (24 kHz, without external heating) or mechanical stirring (600 rpm) at 60 °C and NaOH as catalyst. Also the kinetics of rapeseed and cynara oil methanolysis process via direct sonication and mechanical stirring were studied showing that the reaction rate constant is not affected by the method of stirring under specific conditions. The optimization of the *in situ* transesterification was studied for three different seeds (cynara, rapeseed and sunflower seeds) by applying Response Surface Methodology and investigating four different factors: amount of methanol, amount of catalyst, reaction time and seed size. Heterogeneous catalysis was also used for the transesterification of rapeseed oil using MgO and CaO as catalysts. The samples synthesized in the presence of PVA showed impressive catalytic performance whereas the activity of the samples synthesized in the absence of PVA was quite low. Lastly, the fuels produced were characterized and it was concluded that cynara, rapeseed and sunflower biodiesel properties comply with the specifications of the European Standard EN 14214, and thus the product may be used as an additive to conventional diesel.

1^ο Κεφάλαιο

Βιοκαύσιμα

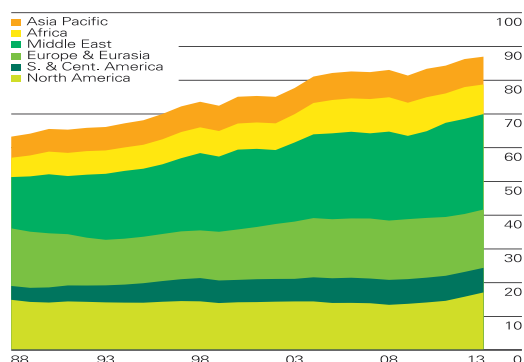
1.1. Η ενεργειακή ζήτηση σήμερα

Ως αποτέλεσμα της οικονομικής ανάπτυξης προκύπτει και η ανάγκη για κατανάλωση περισσότερης ενέργειας. Οι συνεχόμενα αυξανόμενες τιμές και η εξάντληση των ορυκτών καυσίμων έχουν οδηγήσει τους επιστήμονες στην προσπάθεια εύρεσης εναλλακτικών ενεργειακών πηγών. Σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας (IEA) μέχρι το 2030 η παγκόσμια ενεργειακή ζήτηση θα έχει αυξηθεί κατά 50%.

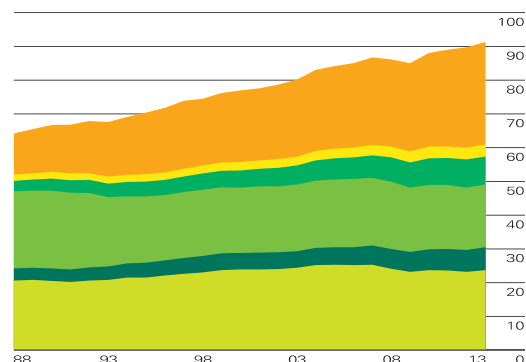
Σήμερα, η πλειονότητα των καυσίμων κίνησης είναι ορυκτά καύσιμα (πετρελαιοειδή) όπως το ντίζελ, η βενζίνη και το φυσικό αέριο. Τα τελευταία 30 χρόνια ο τομέας των μεταφορών αναπτύσσεται ταχέως. Υπολογίζεται ότι η παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση στον τομέα των μεταφορών αναμένεται να αυξηθεί κατά 1.8% περίπου ετησίως από το 2005 μέχρι το 2035 (Atabani, et al. 2012). Ο τομέας των μεταφορών αποτελεί το 30% της παγκόσμιας ζήτησης ενέργειας και έρχεται δεύτερος μετά τον τομέα της βιομηχανίας. Το 80% του τομέα μεταφορών αποτελούν οι οδικές μεταφορές. Πιστεύεται ότι ο τομέας μεταφορών σήμερα είναι υπεύθυνος για το 60% της παγκόσμιας ενεργειακής ζήτησης και αναμένεται να είναι ο πιο απαιτητικός τομέας στο άμεσο μέλλον. Το 97.6% των ορυκτών καυσίμων που καταναλώνονται στον τομέα μεταφορών είναι το ντίζελ και η βενζίνη. Μέχρι το 2030, τρία τέταρτα της αναμενόμενης αύξησης της ζήτησης σε ορυκτά καύσιμα αναμένεται να είναι για τον τομέα των μεταφορών (Atabani, et al. 2012).

Στο Σχήμα 1.1 φαίνεται η παραγωγή και η κατανάλωση πετρελαίου ανά περιοχή από το 1988 μέχρι το 2013. Σύμφωνα με την ετήσια στατιστική ανάλυση της BP για το 2013 η αύξηση της παγκόσμιας παραγωγής πετρελαίου ήταν λιγότερο από το μισό της αύξησης της παγκόσμιας κατανάλωσης. Το 2013 υπήρξε μια αύξηση στην παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας παρά την στάσιμη παγκόσμια οικονομία ενώ οι αναπτυσσόμενες οικονομίες συνεχίζουν να επικρατούν στην παγκόσμια ενεργειακή ζήτηση. Επίσης η παραγωγή της ενέργειας συνεχίζει να επηρεάζεται από τα γεωπολιτικά γεγονότα στην Μέση Ανατολή. Εξαιτίας των αναταραχών στην Λιβύη η παραγωγή πετρελαίου υπέστη την μεγαλύτερη πτώση στον κόσμο η οποία επηρέασε και αρκετές άλλες χώρες. Αυτό είχε ως συνέπεια οι τιμές των ορυκτών καυσίμων να αυξηθούν αρκετά (BP 2014).

Production by region

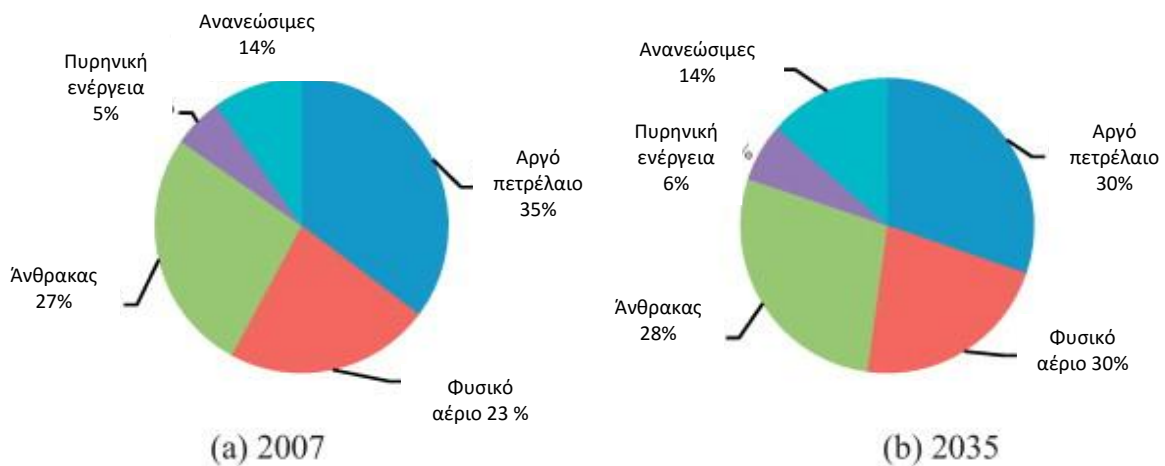


Consumption by region



Σχήμα 1.1. Παραγωγή/κατανάλωση πετρελαίου ανά περιοχή από 1988 μέχρι το 2013 (σε εκατομμύρια βαρέλια ημερησίως) (BP 2014)

Το πετρέλαιο αναμένεται να παραμείνει η μεγαλύτερη πηγή ενέργειας μέχρι το 2035 αλλά το ποσοστό κατανάλωσης του σε σχέση με άλλες πηγές ενέργειας αναμένεται να μειωθεί κατά 5% (Σχήμα 1.2). Προβλέπεται ότι η μέγιστη παραγωγή πετρελαίου αναμένεται να είναι το 2020 ενώ σύμφωνα με άλλες μελέτες το μέγιστο αυτό στην παραγωγή υπήρξε ήδη το 2010. Επιπλέον σύμφωνα με μελέτες τα αποθέματα πετρελαίου αναμένεται να εξαντληθούν σε λιγότερο από 100 χρόνια (Atabani, et al. 2012).



Σχήμα 1.2. Παγκόσμια κατανομή κατανάλωσης καυσίμων το 2007 και πρόβλεψη για το 2035 (Atabani, et al. 2012).

1.2. Οι επιπτώσεις της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα

Εκτός από το πρόβλημα της αυξανόμενης ενεργειακής κατανάλωσης και τον κίνδυνο εξάντλησης των ορυκτών καυσίμων υπάρχουν και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Υπολογίζεται ότι μέχρι το 2035 οι εκπομπές CO₂ στην ατμόσφαιρα θα αυξηθούν κατά 43%. Το CO₂ είναι ένα από τα “αέρια του θερμοκηπίου” και αύξηση των συγκεντρώσεων του σημαίνει αύξηση της θερμοκρασίας στην ατμόσφαιρα. Η κλιματική αλλαγή θεωρείται η μεγαλύτερη απειλή αυτή τη στιγμή για τον πλανήτη. Η αύξηση της θερμοκρασίας της γης περισσότερο από 2°C θα είχε ως επίπτωση χιλιάδες είδη οργανισμών να εξαφανιστούν και εκατομμύρια ανθρώπων να χάσουν τις ζωές τους. Παγκόσμια, ο τομέας των μεταφορών ήταν υπεύθυνος για το 23% και το 22% του συνολικά εκλυόμενου CO₂ για το 2007 και 2008 αντίστοιχα. Στην Ευρώπη οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου στον τομέα των μεταφορών αποτελούν περισσότερο από το 1/5 των συνολικών εκπομπών (Atabani, et al. 2012).

Η μόλυνση της ατμόσφαιρας είναι μια άλλη επίπτωση της καύσης ορυκτών καυσίμων. Σημαντικοί ρύποι παράγονται όπως το μονοξείδιο του άνθρακα, υδρογονάνθρακες και οξείδια του αζώτου και του θείου οι οποίοι είναι επικίνδυνοι για την δημόσια υγεία. Τα οξείδια του αζώτου και του θείου είναι υπεύθυνα επίσης

για την όξινη βροχή η οποία έχει σοβαρές επιπτώσεις για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Επιπλέον ακόμα και η εξόρυξη πετρελαίου και η μεταφορά του προκαλούν ρύπανση των υδάτων. Ατυχήματα με διαρροές πετρελαίου στη θάλασσα που συμβαίνουν κατά περιόδους είναι καταστροφικά για φυτά και ζώα των γύρω περιοχών.

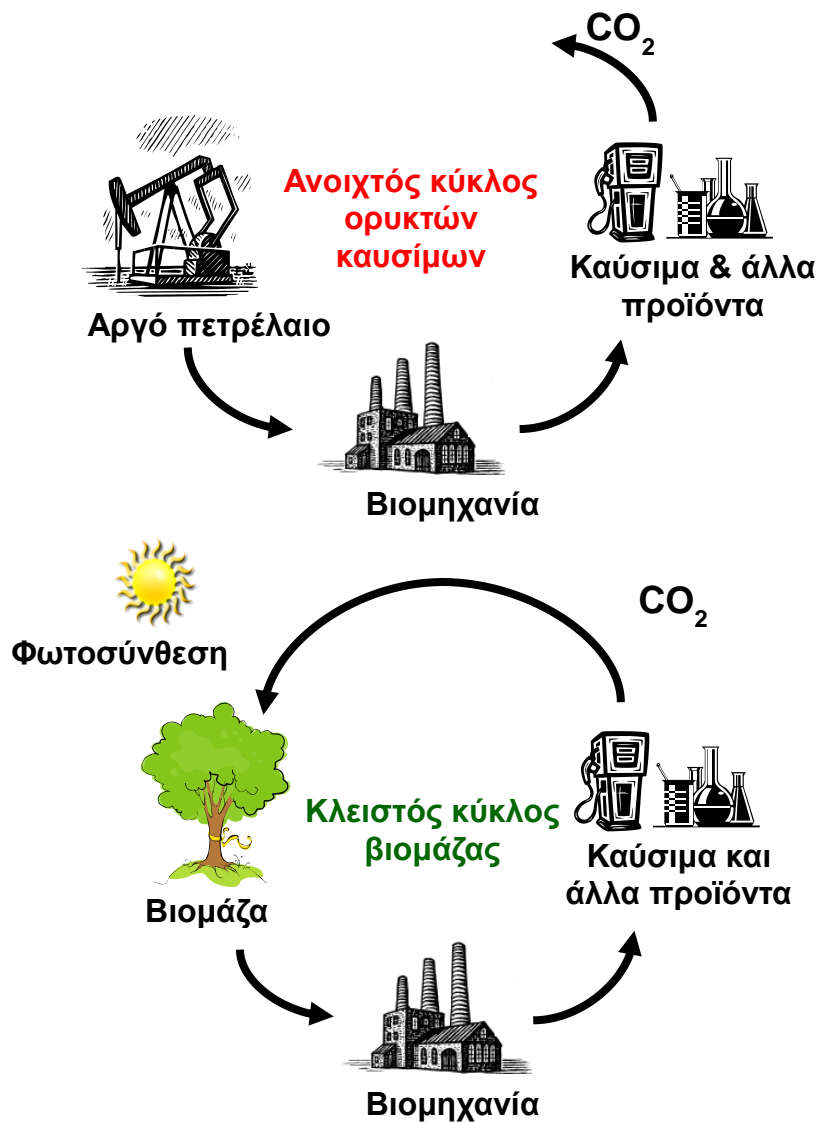
Συμπερασματικά πρέπει να αναφερθεί ότι το αργό πετρέλαιο ήταν και θα είναι ο θεμέλιος λίθος της σύγχρονης βιομηχανικής κοινωνίας μας. Το μόνο σίγουρο είναι ότι για τα επόμενα χρόνια θα συνεχίσει να αποτελεί την πρώτη ύλη για τα καύσιμα και άλλα προϊόντα. Η υπερκατανάλωση και η εξάρτηση της κοινωνίας από το πετρέλαιο είναι οι αιτίες των προαναφερθέντων προβλημάτων. Συνεπώς η χρήση και άλλων πρώτων υλών για παραγωγή ενέργειας, όπως για παράδειγμα η βιομάζα, είναι επιτακτική.

1.3. Βιομάζα

Βιομάζα είναι το σύνολο οργανικών υλικών φυτικής και ζωικής προέλευσης περιέχουσα μέσα της ενέργεια που μπορεί να απελευθερωθεί και να χρησιμοποιηθεί ποικιλοτρόπως και αέναα (Γεωργογιάννη, 2007). Πιο συγκεκριμένα ως βιομάζα μπορούν να χαρακτηριστούν φυτικές ύλες όπως φυτά, δέντρα, έλαια ή υπολείμματα αγροτικής και βιομηχανικής διαχείρισης, ζωικές ύλες όπως ζωικά απόβλητα (λίπη, άχρηστα αλιεύματα, κοπριά) και τα αστικά λύματα (σκουπίδια). Συνεπώς ως βιομάζα χαρακτηρίζεται μια μεγάλη ομάδα οργανικών υλών από τις ενεργειακές καλλιέργειες μέχρι τα σκουπίδια του σπιτιού μας.

Με την απευθείας καύση της βιομάζας ή με την καύση της μετά από τροποποίηση παράγεται ενέργεια. Και σε αυτό το σημείο θα ήταν εύλογο το ερώτημα σχετικά με την κατάληξη του παραγόμενου CO₂ που είναι ένα από τα κύρια μειονεκτήματα της καύσης ορυκτών καυσίμων. Στο Σχήμα 1.3 περιγράφεται η διαφορά μεταξύ της χρήσης ορυκτών καυσίμων και βιομάζας. Στην πρώτη περίπτωση το παραγόμενο CO₂ είτε από την καύση καυσίμων είτε από τα προϊόντα του (πλαστικά, καλλυντικά, χρώματα κτλ) παράγεται σε μεγάλες ποσότητες και συσσωρεύεται στην ατμόσφαιρα. Αντίθετα στην δεύτερη περίπτωση το παραγόμενο

CO₂ δεσμεύεται για την παραγωγή της πρώτης ύλης μέσω της διεργασίας της φωτοσύνθεσης.



Σχήμα 1.3: Κύκλος ζωής προϊόντων προερχομένων από αργό πετρέλαιο ή βιομάζα.

Πιο συγκεκριμένα η αρχή διατήρησης της ενέργειας εφαρμόζεται και στην βιομάζα. Τα φυτά δεσμεύουν την ηλιακή ενέργεια μέσω της φωτοσύνθεσης και την αποθηκεύουν στα κύτταρα τους με την μορφή χημικής ενέργειας. Η ενέργεια αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τον άνθρωπο σε διάφορες μορφές. Συνεπώς η βιομάζα είναι και αυτή μια μορφή ανανεώσιμης πηγής ενέργειας όπως η ηλιακή, η αιολική, η γεωθερμική και η υδροηλεκτρική.

Η βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ενέργειας με διάφορους τρόπους και κατηγοριοποιείται σε στερεά καύσιμα, αέρια καύσιμα και υγρά καύσιμα (Βιοκαύσιμα).

1.3.1. Στερεά βιοκαύσιμα (Απευθείας καύση)

Η καύση βιομάζας σε αερόβιες συνθήκες εφαρμόζεται σε διάφορες διεργασίες μετατροπής της χημικής ενέργειας που βρίσκεται στην βιομάζα σε θερμότητα, μηχανική ενέργεια ή ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιώντας διάφορους εξοπλισμούς όπως σόμπες, κλίβανους, λέβητες ή γεννήτριες ηλεκτρικού ρεύματος κτλ. Η καύση βιομάζας παράγει αέρια θερμοκρασίας 800-1000°C. Θεωρητικά κάθε τύπος βιομάζας μπορεί να χρησιμοποιηθεί πρακτικά όμως χρησιμοποιείται βιομάζα με περιεχόμενο υγρασίας <50%. Οι κλίμακες των μονάδων καύσης βιομάζας κυμαίνονται από πολύ μικρές (οικιακή εγκατάσταση) μέχρι μεγάλες βιομηχανικές μονάδες κλίμακας 100–3000 MW (McKendry, 2002).

1.3.2. Αέρια βιοκαύσιμα (Αεριοποίηση)

Θερμική αεριοποίηση

Η αεριοποίηση μπορεί να γίνει είτε θερμικά είτε βιολογικά. Στην πρώτη περίπτωση η βιομάζα μετατρέπεται σε ένα εύφλεκτο μίγμα αερίων (syngas) μέσω της μερικής οξειδωσης της βιομάζας σε υψηλές θερμοκρασίες (800-900 °C). Το αέριο που παράγεται μπορεί να καεί απευθείας ή να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε κινητήρες αερίου ή σε τουρμπίνες. Επιπλέον το μίγμα αερίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών, π.χ. μεθανόλη (McKendry, 2002).

Βιολογική αεριοποίηση

Η αναερόβια χώνευση είναι η μετατροπή οργανικής ύλης απευθείας σε αέριο (βιοαέριο) το οποίο είναι μείγμα κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Η βιομάζα μετατρέπεται με την βοήθεια βακτηρίων, σε αναερόβιο περιβάλλον, σε μείγμα αερίων ενεργειακού περιεχομένου. Το πλεονέκτημα είναι ότι η διεργασία αυτή είναι κατάλληλη για οργανικά απόβλητα με μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία

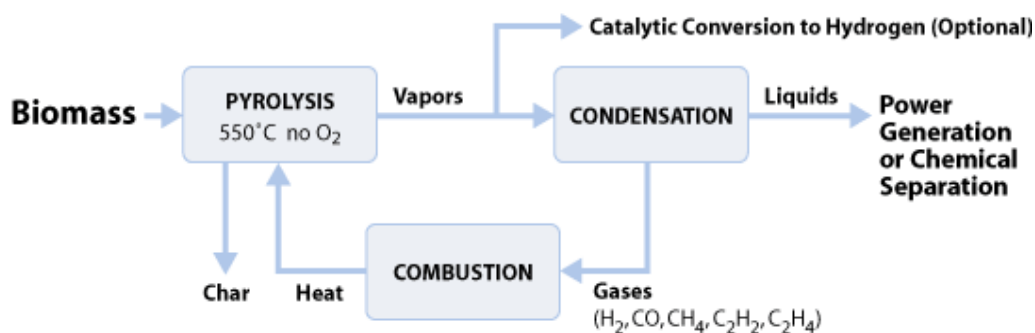
(80-90%). Το βιοαέριο μπορεί να αξιοποιηθεί απευθείας ή να αναβαθμιστεί σε υψηλότερης ποιότητας αέριο (φυσικό αέριο) με τη απομάκρυνση του CO₂ (McKendry 2002).

1.3.3. Υγρά βιοκαύσιμα

Τα υγρά καύσιμα που παράγονται από βιομάζα είναι τα εξής: Βιοέλαιο (καύσιμο πυρόλυσης), το βιοντίζελ και η βιοαιθανόλη.

Βιοέλαιο (πυρόλυση)

Το βιοέλαιο προέρχεται από την διεργασία της πυρόλυσης. Πυρόλυση είναι η μετατροπή της βιομάζας σε υγρά, στερεά και αέρια κλάσματα μέσω θέρμανσης απουσία οξυγόνου σε θερμοκρασία 500 °C. Κατά την σύντομη πυρόλυση (flash pyrolysis) οι ρυθμοί θέρμανσης είναι ταχείς και για μικρό διάστημα (0.5-2 s) και οι αποδόσεις είναι πολύ πιο υψηλές σε σχέση με την συμβατική μέθοδο. Οι συνήθειες αποδόσεις είναι : έλαιο 60-70%, στερεό 12-15%, αέριο 13-25%. Στο Σχήμα 1.4 παρουσιάζεται η διεργασία της πυρόλυσης της βιομάζας και η αξιοποίηση των προϊόντων της.



Σχήμα 1.4. Πυρόλυση βιομάζας για την παραγωγή ενέργειας

Βιοντίζελ και Βιοαιθανόλη

Το βιοντίζελ και η βιοαιθανόλη είναι τα υποκατάστατα για το πετρέλαιο (diesel) και την βενζίνη αντίστοιχα. Το βιοντίζελ παράγεται από ελαιούχες πρώτες ύλες με την αντίδραση της μετεστεροποίησης ενώ η βιοαιθανόλη προκύπτει μετά από ζύμωση σακχαρούχων πρώτων υλών. Καθώς αυτά τα δύο βιοκαύσιμα είναι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα, συζητούνται αναλυτικά στα παρακάτω υποκεφάλαια.

1.3.4. Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα

Από τα προαναφερθέντα προκύπτει ότι τα οφέλη από την καύση βιομάζας για ενεργειακούς σκοπούς είναι αρκετά. Παρακάτω αναφέρονται τα πιο σημαντικά:

- Κατά την καύση της βιομάζας, δεν απελευθερώνονται περιττές ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) όπως συμβαίνει με τα ορυκτά καύσιμα. Συνεπώς δεν επιβαρύνεται το περιβάλλον, ούτε ενισχύεται το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Οι όποιες ποσότητες απελευθερώνονται, δεσμεύονται και πάλι από τα φυτά στα πλαίσια της διαδικασίας ανάπτυξής τους.
- Η βιομάζα σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα δεν περιέχει θείο. Συνεπώς με καύση της βιομάζας μειώνονται οι εκπομπές οξειδίων του θείου και δεν επιβαρύνεται το φαινόμενο της όξινης βροχής.
- Η βιομάζα μπορεί να παραχθεί παντού στον πλανήτη και συνεπώς αποτελεί παγκόσμιο αλλά ταυτόχρονα και ένα τοπικό προϊόν. Αυτό μπορεί να συμβάλει στο εμπορικό ισοζύγιο της χώρας. Επιπλέον, μειώνοντας η κάθε χώρα την εξάρτηση της σε ορυκτά καύσιμα εξοικονομείται συνάλλαγμα.
- Αυξάνεται η απασχόληση τόσο στον αγροτικό, όσο και στο βιομηχανικό τομέα, αφού ενισχύει την απασχόληση σε εναλλακτικούς τομείς και καλλιέργειες αλλά και τη δημιουργία εναλλακτικών αγορών για τις παραδοσιακές καλλιέργειες. Επιπλέον, δημιουργεί νέες θέσεις εργασίας, τονώνοντας την οικονομική ζωή της υπαίθρου.
- Επιλύει το πρόβλημα των απορριμμάτων των μεγαλουπόλεων αξιοποιώντας τα ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαερίου.
- Μέχρι σήμερα έχουν εγκαταλειφθεί αρκετά στρέμματα καλλιεργήσιμης γης κυρίως για οικονομικούς λόγους (μείωση επιδοτήσεων, γεωργικά πλεονάσματα κλπ). Με τις ενεργειακές καλλιέργειες δίνεται η δυνατότητα στους αγρότες για νέες αποδοτικές μορφές καλλιέργειας, οι οποίες έχουν επιπλέον σημαντικές επιδοτήσεις.

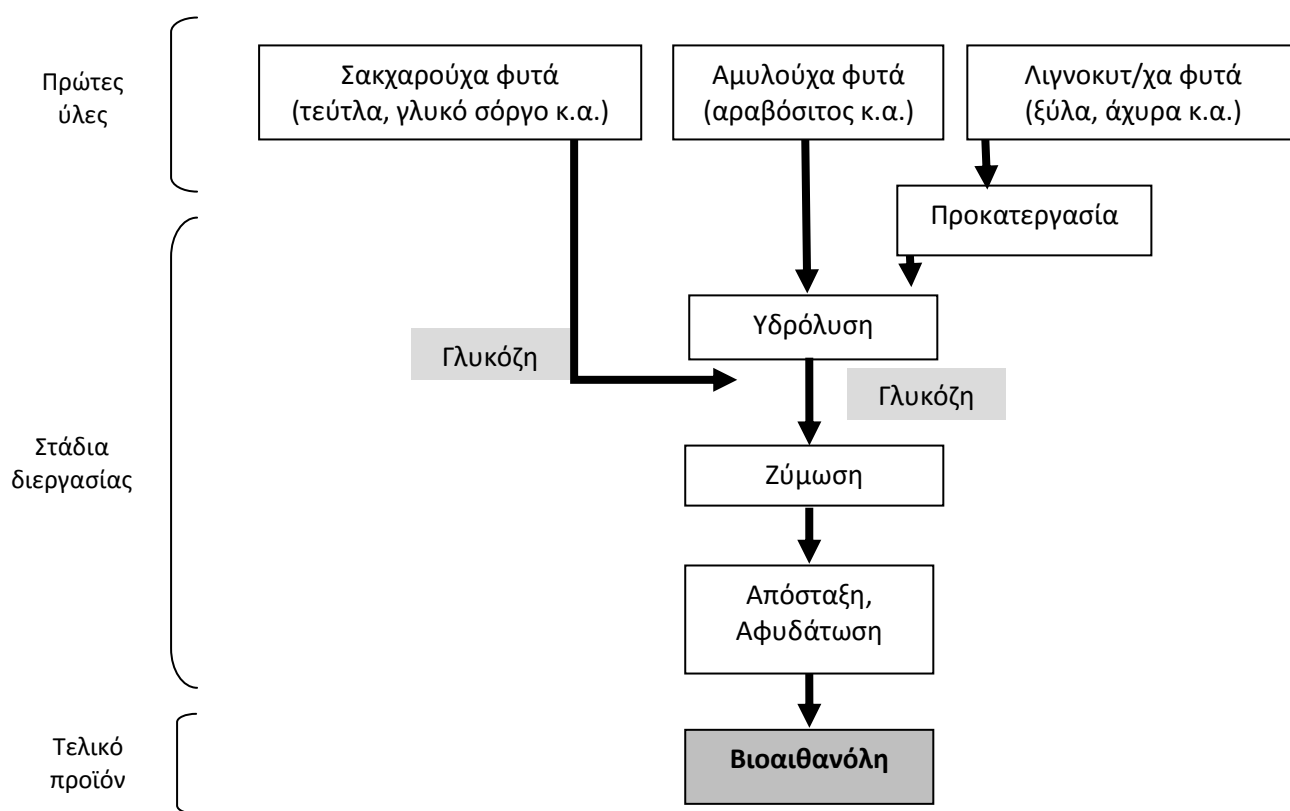
Τα παραπάνω πλεονεκτήματα άπτονται των φοβερών αλληλοσυγκρουόμενων συμφερόντων που σχετίζονται με εθνικές ανεξαρτήσεις από τις ελάχιστες αλλά πανίσχυρες πετρελαϊκές εταιρίες. Άλλο σοβαρό μειονέκτημα είναι ότι η βιομηχανία πετρελαίου είναι πλέον καλά εδραιωμένη και αυτό δυσκολεύει επιπλέον τον ανταγωνισμό με την αναδύομενη βιομηχανία των βιοκαυσίμων. Άλλα μειονεκτήματα είναι οι δυσκολίες όσον αφορά τη συλλογή, την μεταποίηση, την μεταφορά και την αποθήκευση της βιομάζας. Επιπλέον το κόστος παραγωγής σε κάποιες περιπτώσεις είναι πιο ακριβό.

Επίσης όπως και σε κάθε άλλο προϊόν έτσι και στην περίπτωση της βιομάζας θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ολόκληρος ο κύκλος ζωής της από την παραγωγή της μέχρι την καύση της (Life Cycle Assessment). Για τη καλλιέργεια, τη μεταφορά και τη παραγωγή βιοκαυσίμων απαιτούνται καύσιμα επίσης. Συνεπώς θα πρέπει να ληφθεί υπόψη το παραγόμενο CO₂ σε μια διεργασία συνολικά. Μια λύση σε αυτό θα ήταν χρήση βιοκαυσίμων και η αξιοποίηση παραπροϊόντων της διεργασίας ως πηγή ενέργειας σε όλα τα στάδια παραγωγής.

1.4. Βιοαιθανόλη

Σήμερα, η βιοαιθανόλη αποτελεί το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο βιοκαύσιμο στα μηχανοκίνητα αυτοκίνητα (Demirbas, 2005) και αποτελεί υποκατάστατο της βενζίνης. Η βιοαιθανόλη είναι η αιθανόλη ή η αιθυλική αλκοόλη (C₂H₅OH) και παράγεται από την ζύμωση των σακχάρων, του αμύλου ή της κυτταρίνης χρησιμοποιώντας μαγιά (Σχήμα 1.5). Οι κύριες σακχαρούχες πηγές είναι το καλαμπόκι, σιτάρι, ζαχαρότευτλο και ζαχαροκάλαμο (πρώτης γενιάς βιοαιθανόλη) είτε ενεργειακές καλλιέργειες (γλυκό σόργο, αγριαγκινάρα), υπολείμματα γεωργικών καλλιεργειών και απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων (δεύτερης γενιάς βιοαιθανόλη). Η παραγωγή βιοαιθανόλης από εδώδιμες πρώτες ύλες αποτελεί μειονέκτημα καθώς αυτό συντελεί στην αύξηση των τιμών των τροφίμων. Κυτταρινούχα υλικά όπως αγροτικά και δασικά υπολείμματα καθώς και οικιακά υπολείμματα μετά από διαλογή θεωρούνται καλές εναλλακτικές πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Το μειονέκτημα είναι ότι η διεργασία σε αυτήν τη περίπτωση είναι πιο σύνθετη καθώς τα

υλικά θα πρέπει να υδρολυθούν πριν την ζύμωση. Παρόλα αυτά πολλοί ερευνητές ασχολούνται με την διεργασία αυτή καθώς χρησιμοποιώντας δασικά απόβλητα για την παραγωγή βιοαιθανόλης θα μπορούσαν να μειωθούν περαιτέρω οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και θα μειωνόταν το κόστος του τελικού προϊόντος. Υπολογίζεται ότι 491 δισεκατομμύρια λίτρα βιοαιθανόλης μπορούν να παραχθούν ετησίως από τα συνολικά δασικά και γεωργικά υπολείμματα, δηλαδή 16 φορές περισσότερο από την πραγματική παγκόσμια παραγωγή βιοαιθανόλης (Sarkar et al., 2012).



Σχήμα 1.5. Διεργασία παραγωγής βιοαιθανόλης

Το 62 % της παγκόσμιας παραγωγής βιοαιθανόλης προέρχεται από τις ΗΠΑ και την Βραζιλία. Η κύρια πρώτη ύλη είναι το καλαμπόκι για τις ΗΠΑ και το ζαχαρότευτλο για την Βραζιλία. Στην Ευρώπη η κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαιθανόλης είναι το σιτάρι αντιπροσωπεύοντας το 0.7% των γεωργικών εκτάσεων της και το 2% παροχής σιτηρών (EBTP, 2015).

Η βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μίγμα με την βενζίνη από 5% μέχρι 85% (E5-E85). Κανονικά η χρήση μίγματος μέχρι και 10% σε βιοαιθανόλη δεν απαιτεί τροποποίηση της μηχανής. Ωστόσο οι κατασκευαστές εγγυώνται για τη χρήση μίγματος μέχρι 5%. Βάσει νομοθεσίας (EN228) αυτή τη στιγμή στην Ευρώπη η βενζίνη περιέχει 5% βιοαιθανόλη. Στις Η.Π.Α. μέχρι το 2030 η βενζίνη θα αναμιγνύεται υποχρεωτικά με 15% βιοαιθανόλη (E15).

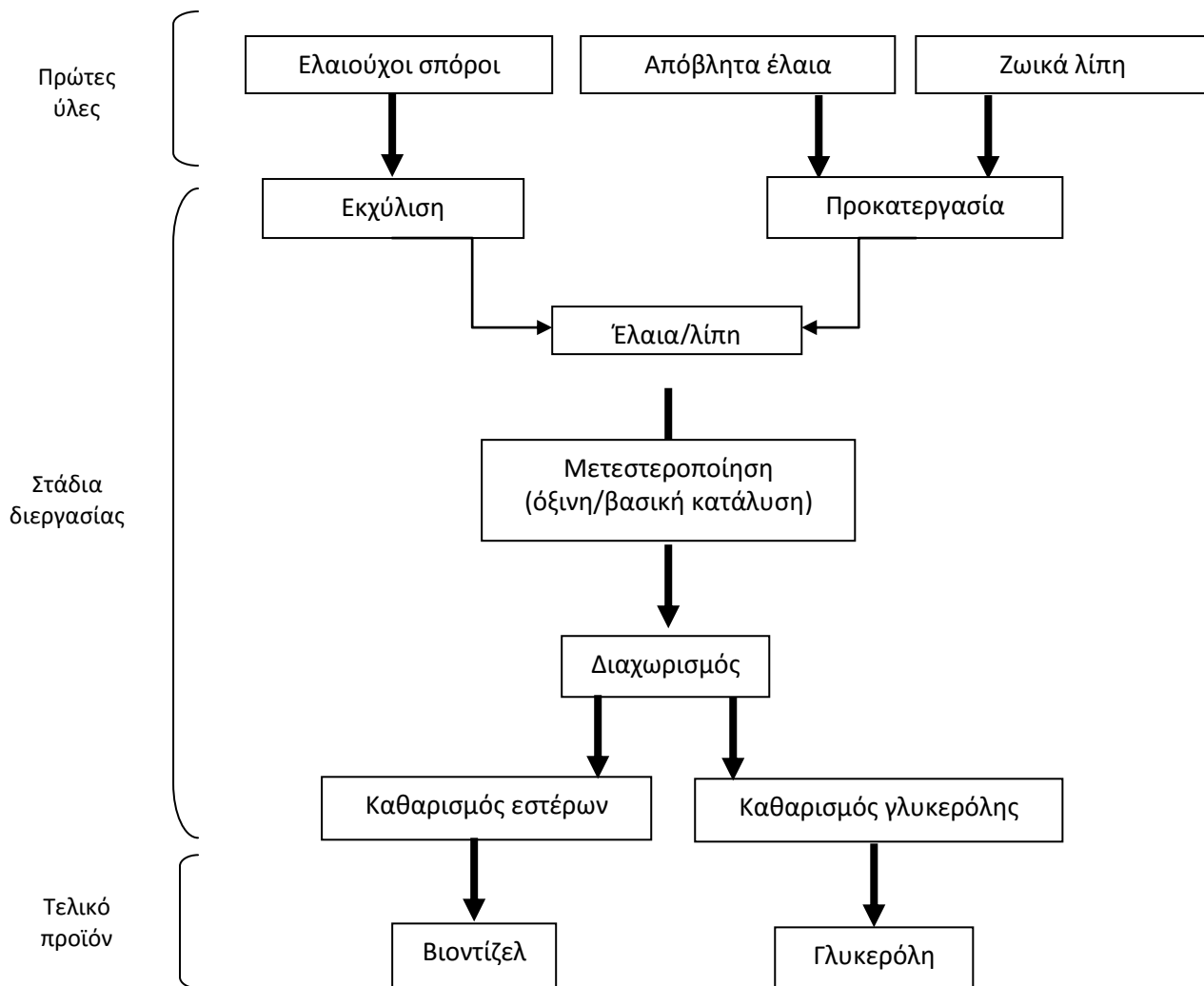
Στη Ελλάδα μέχρι στιγμής δεν έχει παραχθεί ούτε ένα κυβικό μέτρο βιοαιθανόλης βιομηχανικά. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή οδηγία 30/2003 μέχρι το 2010 η Ελλάδα θα έπρεπε να παράγει 500 εκατ. λίτρα ετησίως (AGROENERGY, 2015)

1.5. Βιοντίζελ

Το βιοντίζελ είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα βιοκαύσιμα και προέρχεται από ελαιούχες πρώτες ύλες όπως φυτικά ή ζωικά λίπη. Έχει παρόμοιες φυσικές ιδιότητες με το συμβατικό πετρελαϊκό ντίζελ και γι αυτό αποτελεί άριστο υποκατάστατο του. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο αυτούσιο όσο και σε διαφορετικές αναλογίες σε μίγματα με το συμβατικό ντίζελ στις ήδη υπάρχουσες μηχανές πετρελαίου. Τα μίγματα βιοντίζελ με συμβατικό ντίζελ τα οποία υπάρχουν είναι B100, B20, B5 και B2 (100%, 50%, 5% και 2% βιοντίζελ στο μίγμα) (Yusuf et al., 2011). Για την χρήση καυσίμου B20, B5 και B2 δεν απαιτείται τροποποίηση της μηχανής και είναι σύμφωνο με τις προδιαγραφές του προτύπου ποιότητας ASTM D6751. Σύμφωνα με την ισχύουσα ευρωπαϊκή νομοθεσία το υποχρεωτικό περιεχόμενο ποσοστό σε βιοντίζελ μέσα στο συμβατικό βιοντίζελ θα πρέπει να αυξηθεί από 5% σε 7% (B5 και B7 αντίστοιχα).

Ως βιοντίζελ ορίζονται οι αλκυλεστέρες μακριάς ανθρακικής αλυσίδας λιπαρών οξέων που προέρχονται από φυτικά λάδια ή ζωικά λίπη και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες ανάφλεξης με συμπίεση (compression ignition engines) σύμφωνα με τις προδιαγραφές ποιότητας για το βιοντίζελ (EN14130 ή ASTM D6751). Η μέθοδος παρασκευής του είναι η μετεστεροποίηση των ελαίων με μια αλκοόλη (συνήθως μεθανόλη ή αιθανόλη) παρουσία ή όχι καταλύτη (Σχήμα 1.6). Οι

πρώτες ύλες καθώς και οι μέθοδοι παραγωγής βιοντίζελ παρουσιάζονται αναλυτικά στα κεφάλαια 2 και 3 αντίστοιχα.



Σχήμα 1.6: Στάδια παραγωγής βιοντίζελ.

Ορισμένα από τα πλεονεκτήματα του βιοντίζελ είναι τα ακόλουθα:

- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μίγματα με το κοινό ντίζελ σε συμβατικούς κινητήρες χωρίς αυτοί να υποστούν μετατροπή
- Έχει χαμηλές εκπομπές αερίων ρύπων

- Δεν εκπέμπει διοξείδιο του θείου (SO₂).
- Σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα, δεν συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου αφού θεωρείται ανανεώσιμη πηγή ενέργειας
- Έχει καλές λιπαντικές ιδιότητες (αύξηση της διάρκειας ζωής του κινητήρα)
- Είναι βιοαποικοδομήσιμο και αποικοδομείται περίπου τέσσερις φορές ταχύτερα από το συμβατικό ντίζελ (Yusuf et al., 2011)

Στα μειονεκτήματα του βιοντίζελ περιλαμβάνονται:

- Η ελαφρώς υψηλή κατανάλωση κατά την καύση λόγω της μικρής θερμογόνου δύναμης. Το συγκεκριμένο μειονέκτημα σε συνδυασμό με το υψηλό κόστος παραγωγής, αυξάνουν το συνολικό κόστος εφαρμογής του ως εναλλακτικού καυσίμου.
- Οι ελαφρώς υψηλότερες εκπομπές οξειδίου του αζώτου (NO_x) σε σχέση με το πετρέλαιο (Yusuf et al., 2011).
- Η σχετικά χαμηλή λειτουργικότητά του σε χαμηλές θερμοκρασίες (υψηλό σημείο ροής και θόλωσης) προκαλεί προβλήματα στη χρήση του σε ψυχρά κλίματα ή στην αεροπλοΐα.
- Η χρήση του ως καυσίμου δημιούργησε αστάθεια στην παγκόσμια βιομηχανία και αγορά τροφίμων, επειδή το 95% της πρώτης ύλης προέρχεται από εδώδιμα λάδια.
- Η αυξημένη ζήτησή μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση των καλλιεργούμενων εκτάσεων σε ελαιούχα φυτά με αποτέλεσμα την αποψίλωση δασών και την καταστροφή φυσικών οικοσυστημάτων

1.6. Νομοθεσία & Πολιτική Βιοκαυσίμων στην Ευρώπη

Σήμερα η νομοθεσία γύρω από τα βιοκαύσιμα στην Ευρωπαϊκή Ένωση είναι οι εξής (EBTP, 2015):

- Οδηγία Βιοκαυσίμων 2003/30EC.
- Οδηγία Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας 2009/28/EC, 2009/30C

➤ Οδηγία Ποιότητας Καυσίμων

Αρχικά, η οδηγία 2003/30/EC του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου στόχευε στην αντικατάσταση του πετρελαίου κίνησης ή της βενζίνης στις μεταφορές και συνεπώς στην προώθηση της χρήσης ανανεώσιμων καυσίμων, ως μέτρο για τη συμμόρφωση του πρωτόκολλου του Κιότο. Ωστόσο η συγκεκριμένη οδηγία δεν ήταν δεσμευτική και κάθε κράτος – μέλος μπορούσε να εκπονήσει δικά του σχέδια δράσης. Σύμφωνα με την 2003/30/EC, ως τιμή αναφοράς μέχρι τις 31/12/2005 ορίστηκε το 2% του ενεργειακού περιεχομένου επί του συνόλου της βενζίνης και πετρελαίου κίνησης προς χρήση στις μεταφορές. Αργότερα, το ποσοστό ορίστηκε στο 5,75 % ως τις 31/12/2010. Η εφαρμογή της οδηγίας σε συνδυασμό με την 2003/96/EC (αφορά την φορολόγηση της ενέργειας) συνέβαλαν στην ταχεία είσοδο των βιοκαυσίμων στην αγορά (Sorda et al., 2010).

1.6.1. Οδηγία Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας 2009/28/EC

Καθώς από το 2008 και μετά, η κριτική για τα βιοκαύσιμα έγινε πιο έντονη, η Ε.Ε. εξέδωσε την οδηγία 2009/28/ EC. Στόχος της αποτελεί η εξασφάλιση ότι τα βιοκαύσιμα που καταναλώνονται εντός της Ε.Ε., παράγονται με βιώσιμο για το περιβάλλον τρόπο. Παρακάτω αναφέρονται τα πιο σημαντικά σημεία (EBTP, 2015):

- Έγκριση από το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο στις 17 Δεκεμβρίου 2008
- Μέχρι το 2020, 20% από την συνολική ενεργειακή κατανάλωση να προέρχεται από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (Α.Π.Ε.)
- Στόχος 10% ΑΠΕ στα καύσιμα κίνησης από κάθε Κράτος Μέλος
- Εθνικά Σχέδια Δράσης για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας μέχρι τον Ιούνιο 2010
- Εναρμονισμένη προσέγγιση με την Οδηγία Ποιότητας Καυσίμων
- Καμιά παραγωγή καυσίμων από εδάφη πλούσια σε άνθρακα ή εδάφη με βιοποικιλότητα
- Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή θα πρέπει να υποβάλει έκθεση η οποία να συμφωνεί με τα κριτήρια περιβαλλοντικής και κοινωνικής βιωσιμότητας των μεγαλύτερων εξαγωγικών χωρών σε βιοκαύσιμα

- 35% ελάχιστη μείωση των αερίων του θερμοκηπίου για τα βιοκαύσιμα και 50% από το 2017, 60% για καινούργιες εγκαταστάσεις από το 2017
- Bonus 29 g CO₂/MJ για βιοκαύσιμα από υποβαθμισμένα/μολυσμένα εδάφη
- Τα βιοκαύσιμα τα οποία προέρχονται από απόβλητα, υπολείμματα ή μη εδώδιμες κυτταρινούχες και λίγνοκυτταρινούχες ύλες θα υπολογίζονται διπλά για τον στόχο ΑΠΕ
- Προσέγγιση του ισοζυγίου μάζας για την πιστοποίηση της βιωσιμότητας
- Σύσταση επιτροπής για την αειφορία των βιοκαυσίμων

1.6.2. Οδηγία 2009/30/EC

Η τροποποίηση της Οδηγίας Ποιότητας Καυσίμων (Τροποποίηση της οδηγίας 98/70/EC) αποσκοπεί στο να κάνει ακόμα πιο αυστηρά τα όρια σχετικά με την ποιότητα των καυσίμων απέναντι στο περιβάλλον και να γίνει πιο διαδεδομένη η χρήση βιοαιθανόλης στην βενζίνη. Τα πιο σημαντικά σημεία αναφέρονται παρακάτω (EBTP, 2015):

- Θέσπιση ενός μηχανισμού ελέγχου των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου λαμβάνοντας υπόψη όλο το κύκλο ζωής του βιοκαυσίμου (Life Cycle Assessment)
- Μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου του συνολικού κύκλου ζωής του βιοκαυσίμου αρχικά κατά 6% με την πιθανότητα μείωσης κατά 10% στο άμεσο μέλλον
- Περαιτέρω αύξηση του στόχου 2% σχετικά με την εκμετάλλευση άλλων τεχνολογικών επιτευγμάτων για την προμήθεια ενέργειας στον τομέα μεταφορών, όπως για παράδειγμα ο ηλεκτρισμός.
- Τροποποίηση των κριτηρίων αειφορίας των βιοκαυσίμων σύμφωνα με τα κριτήρια μείωσης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου.
- Μείωση της περιεκτικότητας σε θείο των καυσίμων ναυσιπλοΐας σε 10 ppm από την 1η Ιανουαρίου 2011.
- Σταδιακή εισαγωγή μίγματος βενζίνης με 10% βιοαιθανόλη (E10): Για την αποφυγή ζημιάς στα παλαιά αυτοκίνητα, συνέχιση της εμπορίας βενζίνης με μέγιστη περιεκτικότητα σε αιθανόλη 5% το 2013, με δυνατότητα παράτασης αν χρειαστεί.

- Αύξηση του ποσοστού περιεκτικότητας σε βιοντίζελ στο ντίζελ κίνησης σε 7% (B7), με επιλογή μεγαλύτερου ποσοστού μετά από ενημέρωση του καταναλωτή

1.6.3. Πρότυπα επιδόσεων εκπομπών καυσαερίων για τα νέα επιβατικά αυτοκίνητα

- 130 g/120 g CO₂/km όριο για τα καινούργια αυτοκίνητα του 2012
- 95 g CO₂/km όριο μέχρι το 2020
- Bonus για οικολογικές καινοτομίες
- 5% bonus για αυτοκίνητα E85 μέχρι τον Δεκέμβριο 2015 αν η E85 είναι διαθέσιμη τουλάχιστον στο 30% όλων των πρατηρίων της χώρας μέλους που ανήκει το αυτοκίνητο

1.6.4. Πρόσφατες νομοθεσίες της Ευρωπαϊκής Επιτροπής

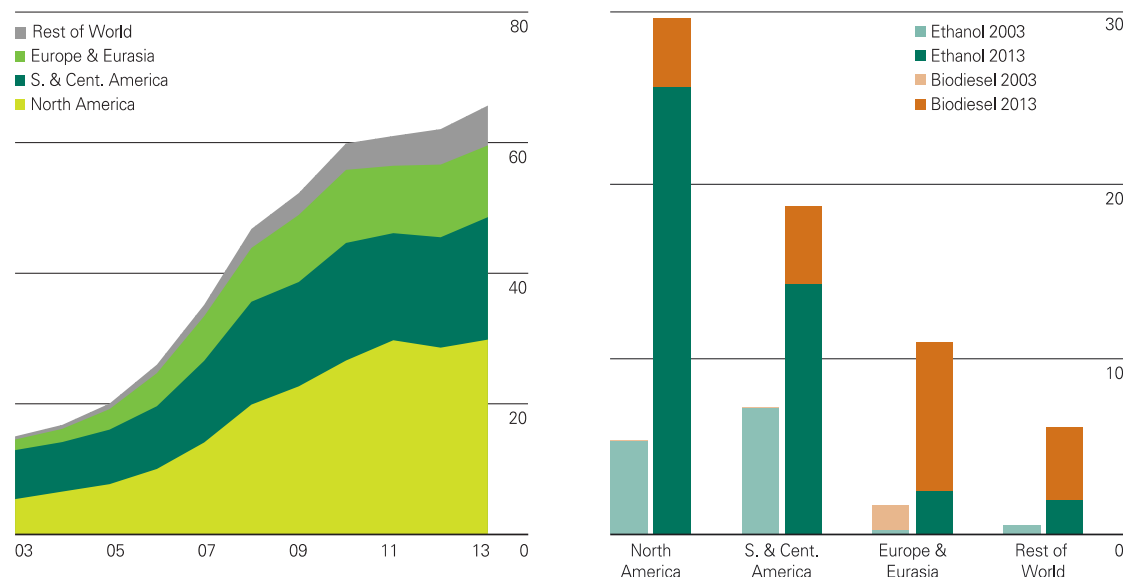
Αναθεώρηση των οδηγιών Ποιότητας καυσίμων και Ανανεώσιμων πηγών ενέργειας

Στις 28 Απριλίου 2015, η Ευρωπαϊκή Βουλή ψήφισε μια νέα νομοθεσία (iLUC Directive) η οποία θέτει όρια στον τρόπο με τον οποίο τα Κράτη Μέλη θα πετύχουν τον στόχο του 10% καύσιμα κίνησης από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μέχρι το 2020. Πιο συγκεκριμένα θα υπάρχει ένα όριο 7% από εδωδιμες καλλιέργειες έτσι ώστε να δοθεί έμφαση στην παραγωγή βιοκαυσίμων 2^{ης} γενιάς από απόβλητα. Συνεπώς μέχρι το 2017 τα κράτη μέλη θα πρέπει να συμπεριλάβουν τον νόμο αυτό στην εθνική τους νομοθεσία και τους τρόπους με τους οποίους μπορούν να επιτύχουν τον στόχο αυτό.

Οι μη κυβερνητικές οργανώσεις χαιρέτησαν την νέα νομοθεσία ως ένα βήμα προς την σωστή κατεύθυνση αν και είναι αντίθετες στην παραγωγή καυσίμων από καλλιέργειες γενικότερα. Παρόλο που η ανάγκη για βιωσιμότητα αναγνωρίζεται, ωστόσο ερευνητικοί και βιομηχανικοί κύκλοι βλέπουν αυτήν την νομοθεσία ως μια συμβιβαστική λύση η οποία εξυπηρετεί μάλλον πολιτικά παρά επιστημονικά συμφέροντα.

1.7. Τα βιοκαύσιμα σήμερα

Το 2010 η παγκόσμια παραγωγή βιοκαυσίμων αυξήθηκε κατά 17% φθάνοντας την υψηλότερη τιμή όλων των εποχών, 105 δισεκατομμύρια λίτρα από 90 δισεκατομμύρια λίτρα το 2009. Ανάμεσα στους λόγους που συντέλεσαν σε αυτήν την αύξηση είναι οι υψηλές τιμές πετρελαίου, μια παγκόσμια οικονομική ανάκαμψη και καινούργιες νομοθεσίες που εφαρμόστηκαν σε Αργεντινή, Βραζιλία, Καναδά, Κίνα και Η.Π.Α. Οι Η.Π.Α. και η Βραζιλία παραμένουν οι δύο μεγαλύτεροι παραγωγοί βιοαιθανόλης στον κόσμο ενώ η Ευρώπη είναι ο κύριος παραγωγός βιοντίζελ καθώς το 2010 παρήγαγε το 53% της παγκόσμιας παραγωγής (Σχήμα 1.7).



Σχήμα 1.7: Στατιστική μελέτη για την παγκόσμια ενέργεια (BP, 2014)

Η κατανάλωση βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών συνεχίζει να αυξάνεται στην Ευρώπη. Το 2011 η κατανάλωση ήταν περίπου 13.6 Mtoe¹, λίγο πιο πάνω από την αντίστοιχη ποσότητα του 2010 (13.2 Mtoe). Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζεται η κατανάλωση βιοκαυσίμων σε κάθε χώρα την Ευρωπαϊκής Ένωσης.

¹ toe: μονάδα μέτρησης του ενεργειακού περιεχομένου μιας ποσότητας καυσίμου

Πίνακας 1.1. Κατανάλωση βιοκαυσίμων για τον τομέα των μεταφορών στην Ευρωπαϊκή ένωση το 2010 (σε toe¹), (Kocar and Civas 2013)

Χώρες	Βιοαιθανόλη	Βιοντίζελ	Λοιπά	Συνολική κατανάλωση
Γερμανία	746,776	2,281,791	53,908	3,082,475
Γαλλία	490,112	2,138,627	–	2,628,739
Ισπανία	233,179	1,192,627	–	1,425,807
Ιταλία	139,940	1,254,013	–	1,393,953
Ηνωμένο Βασίλειο	316,495	823,660	–	1,140,155
Πολωνία	187,184	710,713	3180	901,078
Αυστρία	63,457	354,858	119,175	537,489
Σουηδία	203,943	198,340	49,355	451,638
Βέλγιο	52,119	305,917	–	358,036
Πορτογαλία	0	325,982	–	325,982
Τσεχία	61,262	172,494	–	233,756
Ρουμανία	45,142	185,583	–	230,725
Ολλανδία	134,136	94,559	–	228,695
Σλοβακία	45,142	132,560	–	177,701
Ουγγαρία	57,615	117,009	–	174,625
Φιλανδία	73,517	62,745	58	136,320
Ελλάδα	0	124,810	–	124,810
Ιρλανδία	27,324	79,249	2036	108,610
Λιθουανία	10,412	34,731	–	45,144
Σλοβενία	2904	41,724	–	44,628
Λουξεμβούργο	720	40,043	–	40,763
Δανία	34,179	820	–	34,999
Βουλγαρία	0	34,387	–	34,387
Λετονία	8419	18,698	–	27,117
Κύπρος	0	14,944	–	14,944
Μάλτα	0	884	–	884
Εσθονία	0	0	–	0
Σύνολο EU 27	2,933,977	10,741,771	227,712	13,903,460

Η Ε.Ε. κυριαρχεί στην παραγωγή βιοντίζελ, με μεγάλο μέρος της παραγωγής να βασίζεται σε εισαγωγές πρώτης ύλης από τρίτες χώρες. Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζεται η παραγωγή βιοντίζελ της κάθε χώρας της Ε.Ε. για τα έτη 2009 και 2010. Όπως φαίνεται η Γερμανία και η Γαλλία αποτελούν τους μεγαλύτερους παραγωγούς βιοντίζελ στα πλαίσια της Ε.Ε.

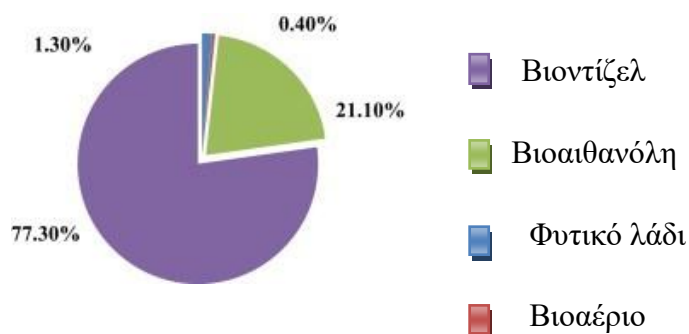
Πίνακας 1.2: Παραγωγή βιοντίζελ στην Ευρώπη το 2009 και 2010 (σε χιλιάδες τόνους) (Kocar and Civas, 2013)

Χώρες	2009	2010
Γερμανία	2539	2861
Γαλλία	1959	1910
Ισπανία	859	925
Ιταλία	737	706
Βέλγιο	416	435
Πολωνία	332	370

Ολλανδία	323	368
Αυστρία	310	289
Πορτογαλία	250	289
Φιλανδία	220	288
Δανία/Σουηδία	233	246
Τσεχία	164	181
Ουγγαρία	133	149
Ηνωμένο Βασίλειο	137	145
Σλοβακία	101	88
Λιθουανία	98	85
Ρουμανία	29	70
Λετονία	44	43
Ελλάδα	77	33
Βουλγαρία	25	30
Ιρλανδία	17	28
Σλοβενία	9	22
Κύπρος	9	6
Εσθονία	24	3
Μάλτα	1	0
Λουξεμβούργο	0	0
Σύνολο EU 27	9046	9570

Σημείωση: 1 tone βιοντίζελ = 0.8837 toe

Στον τομέα το μεταφορών το βιοντίζελ πάλι αποτελεί το κύριο βιοκαύσιμο σε κατανάλωση και αποτελεί το 78% της συνολικής κατανάλωσης έναντι της βιοαιθανόλης όπου το αντίστοιχο ποσοστό είναι 21%. Το βιοαέριο χρησιμοποιείται κυρίως στην Σουηδία (0.5%). Τα παραπάνω φαίνονται στο Σχήμα 1.8 όπου παρουσιάζεται η κατηγοριοποίηση της κατανάλωσης βιοκαυσίμων στην Ε.Ε.



Σχήμα 1.8. Συνολική κατανάλωση βιοκαυσίμων στις μεταφορές των μεταφορών το 2010 (Kocar and Civas, 2013).

1.8. Τα βιοκαύσιμα στην Ελλάδα

1.8.1. Οι εθνικοί στόχοι

Όπως ειπώθηκε και παραπάνω, ο στόχος της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το 2020 είναι το 20% της συνολικής ενεργειακής κατανάλωσης όλων των χωρών της Ένωσης να είναι από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) και ξεχωριστά για κάθε χώρα-μέλος 10% των καυσίμων στον τομέα των μεταφορών να είναι από βιοκαύσιμα (βιοντίζελ, βιοαιθανόλη). Ωστόσο ο στόχος αυτός φαίνεται να είναι μη ρεαλιστικός καθώς όλες οι νοτιανατολικές χώρες της Ευρώπης δεν κατάφεραν να είναι μέσα στον στόχο για το 2010. Η κατάσταση διαφέρει ανάλογα με την χώρα. Συγκεκριμένα, η Ελλάδα και η Ιταλία ενώ εμφανίζουν υψηλή ικανότητα παραγωγής βιοντίζελ, η παραγωγή πρώτης ύλης είναι ακριβή (Vouitsis et al., 2014).

Στον Πίνακα 1.3 φαίνεται ο εθνικός στόχος για το συνολικό μερίδιο από ΑΠΕ για το 2005 και 2020. Στον Πίνακα 1.4 φαίνεται ο εθνικός στόχος από ΑΠΕ ξεχωριστά για κάθε τομέα κατανάλωσης ενέργειας (θέρμανση, ψύξη, ηλεκτρισμός, μεταφορές) ανά έτος μέχρι το 2020. Το συνολικό ποσοστό από ΑΠΕ για το 2020 προβλέπεται στο 18% μέσα από μια σειρά μέτρων συνδυάζοντας την ενεργειακή αποδοτικότητα καθώς και την εισαγωγή τεχνολογιών ΑΠΕ στην παραγωγή ηλεκτρισμού, στην παροχή θερμότητας και τις μεταφορές.

Πίνακας 1.3. Εθνικός στόχος ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) στην τελική συνολική κατανάλωση ενέργειας το 2005 και 2020. Εθνικό σχέδιο δράσης στο πλαίσιο εφαρμογής της ευρωπαϊκής οδηγίας 2009/28/EC, 2010 (Vouitsis, Geivanidis and Samaras 2014).

(A) Μερίδιο ενέργειας από ΑΠΕ στην τελική συνολική κατανάλωση ενέργειας 2005	6.9%
(B) Στόχος ενέργειας από ΑΠΕ στην τελική συνολική κατανάλωση ενέργειας 2020	18%
(C) Αναμενόμενη συνολική προσαρμοσμένη κατανάλωση ενέργειας 2020	24114 ktoe
(D) Αναμενόμενη κατανάλωση ενέργειας από ΑΠΕ που αντιστοιχεί στον στόχο του 2020 (BxC)	4341 ktoe

Πίνακας 1.4. Εθνικός στόχος κατανάλωσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές (ΑΠΕ) ανά έτος σε θέρμανση, ψύξη, ηλεκτρισμό και μεταφορές (%). Εθνικό σχέδιο δράσης στο πλαίσιο εφαρμογής της ευρωπαϊκής οδηγίας 2009/28/EC, 2010 (Vouitsis, Geivanidis and Samaras 2014).

Τομέας	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Θέρμανση-ψύξη	16.8	17.3	17.9	18.3	18.4	18.8	18.9	19.7
Ηλεκτρισμός	21.8	25.1	27.6	29.7	31.8	33.7	36.7	39.8
Μεταφορές	4.8	5.6	6.3	7.1	7.8	8.6	9.4	10.1
Συνολικό μερίδιο	9.9	10.5	11.4	12.4	13.7	14.6	16.0	18.0

Στον τομέα των μεταφορών ο στόχος μπορεί να επιτευχθεί μέσω της παραγωγής και χρήσης βιοκαυσίμων (βιοντίζελ και βιοαιθανόλη) καθώς και της προώθησης ενεργειακά πιο αποδοτικών οχημάτων. Επιπλέον θα πρέπει να δοθεί έμφαση στην εκμετάλλευση εδαφών για την καλλιέργεια ενεργειακών φυτών καθώς και την παράλληλη ανάπτυξη αλυσίδων εφοδιασμού, προκειμένου να εξασφαλιστεί η εκμετάλλευση των εγχώριων πόρων. Τελευταίο αλλά εξίσου σημαντικό μέτρο είναι η ανάπτυξη ειδικών πολιτικών και δημοσιονομικών μέτρων έτσι ώστε να διευκολυνθούν η παροχή και η χρήση βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών και να επιτευχθούν οι καθορισμένοι στόχοι (Panoutsou, 2008).

1.8.2. Το νομοθετικό πλαίσιο για τα βιοκαύσιμα στην Ελλάδα

Το εθνικό πρόγραμμα για τα βιοκαύσιμα μεταφορών παρουσιάστηκε με τη τροποποίηση του μέχρι τότε ισχύοντα νόμου για τα πετρελαιοειδή, δηλαδή του νόμου 3054/2002, με τον νόμο 3423/2005, με τον οποίο η Ελλάδα εναρμόνισε τη νομοθεσία της με την κοινοτική οδηγία 2003/30/EC. Συγκεκριμένα ο νόμος όρισε τους τύπους βιοκαυσίμων και ταυτόχρονα όρισε τη συμμετοχή τους στο 5,75% των συμβατικών καυσίμων που χρησιμοποιούνται στις μεταφορές (AGROENERGY, 2015).

Με τον νόμο 3653/2008 καταργείται το διαφορετικό φορολογικό καθεστώς για τα βιοκαύσιμα. Το βιοντίζελ φορολογείται πλέον με τον ίδιο ΕΦΚ που έχει και το συμβατικό ντίζελ.

Το 2009 ψηφίστηκε ο νόμος 3769. Ο νόμος αυτός προώθησε περαιτέρω το βιοντίζελ στην αγορά και ορίστηκε το πλαίσιο για την εισαγωγή και της βιοαιθανόλης.

Το 2012 ψηφίστηκε ο νόμος 4062 με τον οποίο γίνεται ενσωμάτωση της οδηγίας 2009/28/EC της Ε.Ε. στην ελληνική νομοθεσία και η κατάργηση της οδηγίας 2003/30/EC. Ο νόμος επικεντρώνεται στην αειφορία καθώς υπολογίζονται λεπτομερώς οι ρύποι που εκλύονται σε όλες τις φάσεις παραγωγής, από την εγκατάσταση της ενεργειακής καλλιέργειας μέχρι και την διανομή του βιοκαυσίμου στα πρατήρια. Ορίζεται ως υποχρεωτικός ελάχιστος στόχος το 10% ως ποσοστό συμμετοχής βιοκαυσίμων στα καύσιμα κίνησης. Το ποσοστό αυτό μπορεί να καλυφθεί και με εισαγωγές. Επίσης η οδηγία 2009/30 ενσωματώθηκε στην ελληνική νομοθεσία με την οποία ανάμεσα σε άλλα τροποποιούνται οι περιβαλλοντικές προδιαγραφές για την βενζίνη και το ντίζελ. Επιπλέον το ποσοστό βιοντίζελ και βιοαιθανόλη σε ντίζελ και βενζίνη αντίστοιχα θα πρέπει να αυξηθεί (B5 σε B7 και E5 σε E10 αντίστοιχα) (AGROENERGY, 2015).

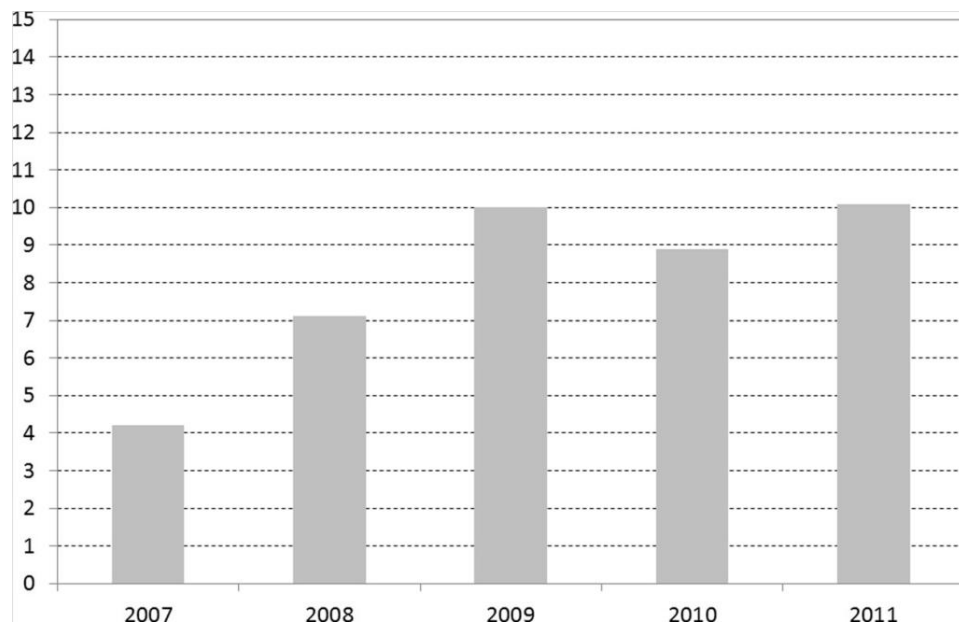
1.8.3. Παραγωγή βιοαιθανόλης

Είναι ιδιαίτερα ανησυχητικό το γεγονός ότι στην Ελλάδα δεν έχει παραχθεί ούτε ένα κυβικό μέτρο βιοαιθανόλης σε βιομηχανική κλίμακα. Το πρότυπο ποιότητας EN 15376, για μίγματα βιοαιθανόλης με βενζίνη δεν έχει εισαχθεί ακόμα στην εθνική νομοθεσία, 10 χρόνια μετά την εφαρμογή του. Η «Ελληνική Βιομηχανία Ζάχαρης» είχε εκφράσει το ενδιαφέρον της να μετατρέψει δύο από τα εργοστάσια της για την παραγωγή βιοαιθανόλης με ετήσια δυναμικότητα 150000 m³ το καθένα. Ωστόσο αυτό καταργήθηκε εξαιτίας του διεθνή ανταγωνισμού. Σήμερα ενώ η εγκατάσταση εργοστασίων βιοαιθανόλης φαίνεται να είναι οικονομικά εφικτή, ιδιαίτερα σε συγκεκριμένες περιοχές βασιζόμενες στο γλυκό σόργο, δυστυχώς δεν υπάρχει καμία πρόοδος και αυτό έχει να κάνει κυρίως με τις ισχύουσες γεωργικές πολιτικές (πχ. επιδοτήσεις άλλων καλλιεργειών)(Vouitsis et al. 2014).

1.8.4. Παραγωγή βιοντίζελ

Η παραγωγή βιοκαυσίμων στην Ελλάδα θα μπορούσε να έχει καλές προοπτικές. Η επιλογή της κλίμακας του εργοστάσιου παραγωγής βιοντίζελ είναι μια σημαντική απόφαση για έναν επενδύτη. Γενικά τα μεγάλης κλίμακας εργοστάσια (>50000 τόνους ετησίως) είναι πιο ανταγωνιστικά στην παγκόσμια αγορά και έχουν κυρίως εξαγωγικό χαρακτήρα. Αντίθετα τα μικρής κλίμακας εργοστάσια (μέχρι 10000 τόνους ετησίως) μπορεί να έχουν υψηλό κόστος λειτουργίας αλλά προσφέρουν μια εναλλακτική λύση στο συμβατικό ντίζελ εξυπηρετώντας μικρές κοινότητες, απαιτούν μικρότερο κεφάλαιο για την εγκατάσταση τους και έχουν χαμηλότερο κόστος διανομής (Πιορoulos and Rozakis, 2010).

Σήμερα μόνο το 47.5% του καθαρού βιοντίζελ που παράγεται στην Ελλάδα προέρχεται από εγχώριες καλλιέργειες, κυρίως από ηλιόσπορο και ελαιοκράμβη και σε μικρότερο βαθμό από βαμβακόσπορο, χρησιμοποιημένα λάδια και ζωικά λίπη (Vouitsis et al., 2014). Ειδικά η συλλογή χρησιμοποιημένων ελαίων έχει αναπτυχθεί σε μεγάλο βαθμό λόγω των αρκετών εταιριών και του ανταγωνισμού που υπάρχουν. Στο Σχήμα 1.9 φαίνεται η ποσότητα απόβλητων ελαίων που χρησιμοποιείται στο μίγμα λαδιών για την παραγωγή βιοντίζελ. Παρόλα αυτά στην Ελλάδα απορρίπτονται ετησίως περισσότεροι από 400000 τόνοι απόβλητου τηγανέλαιου και ζωικού λίπους. Από αυτούς αξιοποιούνται μόνο οι 30000-40000 τόνοι ενώ οι υπόλοιποι καταλήγουν στα οικιακά απορρίμματα. Η ποσότητα αυτή ισοδυναμεί με το 15% του πετρελαίου θέρμανσης που διατέθηκε το 2012 (AGROENERGY, 2015). Το πρόβλημα αυτό θα μπορούσε να λυθεί με χώρους μαζικής συλλογής απόβλητων ελαίων σε δημόσιους χώρους όπως σχολεία, γυμναστήρια κ.α. όπου στη συνέχεια θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως πετρέλαιο θέρμανσης για τους χώρους αυτούς.



Σχήμα 1.9: Ποσοστό απόβλητων ελαίων στο μίγμα της πρώτης ύλης για την παραγωγή βιοντίζελ (Vouitsis et al., 2014).

Πίνακας 1.5: Εταιρίες παραγωγής βιοντίζελ στην Ελλάδα (Vouitsis et al. 2014)

Εταιρία	Έτος ίδρυσης	Ονομαστική ετήσια παραγωγική ικανότητα (m ³)	Ποσόστωση για το 2012 (m ³)
Agroinvest S.A	2006	286 364	13 172
EL.VI S.A	2005	204 545	15 392
GF energy S.A.	2007	127 273	16 659
P.N. Pettas S.A.	2006	112 500	25 873
ELIN viokafsima S.A	2007	90 909	11 653
Bioenergeia S.A	2007	40 000	1675
Petsa S.A.	2007	39 600	1917
Manos S.A	2007	37 500	3278
Fytornergeia S.A	2007	26 551	11 598
Biodiesel Ltd.	2007	23 958	5510
Ekkokistiria voreiou ellados	2007	23 760	3942
Staff colour—energy S.A	2006	13 000	1284

Mil oil S.A	2007	11 364	2507
Σύνολο		1 037 324	114 460 ¹

¹ Το υπόλοιπο 17 540 m³ καλύπτεται από εισαγωγές

Σήμερα, στην Ελλάδα λειτουργούν δεκατρία εργοστάσια παραγωγής βιοντίζελ εξυπηρετώντας το 86.7% των αναγκών της χώρας (Πίνακας 1.5). Επίσης υπάρχουν και άλλες 10 εταιρίες οι οποίες εισάγουν καθαρό βιοντίζελ από την Ιταλία, το Βέλγιο και την Αυστρία. Η συνολική αυτή ποσότητα πωλείται στα δύο διυλιστήρια της Ελλάδας (MOTOR-OIL A.E. και ELPE A.E.) όπου εκεί γίνεται η ανάμιξη και η διανομή. Αξίζει να σημειωθεί ότι αρκετοί συντελεστές της αλυσίδας εφοδιασμού έχουν επικρίνει το ετήσιο σύστημα ποσοτώσεων του βιοντίζελ το οποίο καθορίζεται από τα δύο διυλιστήρια της χώρας χαρακτηρίζοντας το αόριστο και ότι γίνεται προς όφελος συγκεκριμένων εταιριών παραγωγής βιοντίζελ (Πιορoulos and Rozakis, 2010). Συνεπώς η πολιτεία θα πρέπει να επανεξετάσει το σύστημα προώθησης βιοντίζελ στο τομέα των μεταφορών.

Συνοψίζοντας, η Ελλάδα έχει μείνει πίσω στον τομέα παραγωγής βιοκαυσίμων. Σε αυτό το σημείο είναι πλέον απαραίτητη η συμβολή της πολιτείας έτσι ώστε η Ελλάδα ως μέλος της ΕΕ να τηρήσει τους στόχους της για τις ΑΠΕ και παράλληλα να δώσει διέξοδο στους Έλληνες αγρότες, συμβάλλοντας στην μείωση της ανεργίας, στην επίτευξη των περιβαλλοντικών στόχων, στη μείωση του ελλείμματος του εμπορικού ισοζυγίου και στη μερική απεξάρτηση από το πετρέλαιο.

Κεφάλαιο 2^ο

Πρώτες ύλες στην Παραγωγή βιοντίζελ

Οι πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντίζελ μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στις εξής κατηγορίες: φυτικά έλαια (εδώδιμα και μη), ζωικά λίπη και χρησιμοποιημένα μαγειρικά λάδια (τηγανέλαια). Επίσης τα τελευταία χρόνια μια τέταρτη κατηγορία έχει εμφανιστεί, τα έλαια από φύκια τα οποία έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε έλαιο και ταχεία παραγωγή βιομάζας.

Σήμερα για την εμπορική παραγωγή βιοντίζελ χρησιμοποιούνται εδώδιμα έλαια από ηλιόσπορο, φοίνικα, σόγια, ελαιοκράμβη και άλλα. Ωστόσο, η παραγωγή καυσίμων από εδώδιμες πρώτες ύλες είναι ένα αμφιλεγόμενο θέμα. Με την αύξηση του πληθυσμού της γης οι απαιτήσεις σε τρόφιμα ολοένα και αυξάνονται. Συνεπώς η χρήση εδώδιμων καρπών και ελαίων για την παραγωγή βιοκαυσίμων θα μπορούσε να οδηγήσει σε αύξηση των τιμών των τροφίμων και της ασιτίας στις αναπτυσσόμενες χώρες. Επιπλέον η εξάντληση των δασικών πόρων λόγω των εντατικών γεωργικών πρακτικών που χρησιμοποιούνται στις καλλιέργειες καθώς και ο ανταγωνισμός για τη γη μεταξύ εδώδιμων και μη καλλιεργειών αποτελούν επιπλέον μειονεκτήματα. Για το λόγο αυτό οι πρώτες ύλες οι οποίες επιλέγονται για την παραγωγή βιοκαυσίμων θα πρέπει να μπορούν να καλλιεργηθούν σε περιοχές οι οποίες δεν θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τις συμβατικές καλλιέργειες. Επιπλέον η τιμή της πρώτης ύλης που θα επιλεγεί αποτελεί αρκετά σημαντικό παράγοντα έτσι ώστε το βιοντίζελ να έχει ανταγωνιστική τιμή, καθώς το 70-95% του συνολικού κόστους της παραγωγής βιοντίζελ προέρχεται από το κόστος της πρώτης ύλης (Zhang, et al., 2003), (Dorado, et al., 2006). Συνεπώς η επιλογή της σωστής πρώτης ύλης για την παραγωγή βιοντίζελ χρήζει ιδιαίτερης προσοχής.

2.1. Βιοντίζελ 1ης γενιάς

Το βιοντίζελ πρώτης γενιάς προέρχεται από διαθέσιμες εδώδιμες ελαιούχες πρώτες ύλες. Αυτές είναι ελαιούχοι σπόροι όπως ο ηλιόσπορος, η ελαιοκράμβη, ο βαμβακόσπορος, οι σπόροι σόγιας κτλ. Το κύριο μειονέκτημα είναι ότι οι συγκεκριμένες πρώτες ύλες αποτελούν μέρος της διατροφικής αλυσίδας ανθρώπων και ζώων και αυτό έχει αρνητική επίδραση στη διαθεσιμότητα των τροφίμων. Κάποια έλαια, όπως για παράδειγμα το σογιέλαιο και το φοινικέλαιο, έχουν μεγάλες διακυμάνσεις στην τιμή τους και σε μερικά χρόνια θα χρησιμοποιούνται μόνο στη βιομηχανία τροφίμων λόγω των υψηλών τιμών τους. Στην Ευρώπη η υψηλή ζήτηση κραμβέλαιου είχε σοβαρό αντίκτυπο στην τιμή λαδιού η οποία είναι 25% υψηλότερη από την τιμή σογιέλαιου στις ΗΠΑ. Επίσης, στην Ευρώπη μεταξύ 2002 και 2007 το κόστος της ελαιοκράμβης αυξήθηκε κατά 63% (Luque and Melero, 2012).

2.1.1. Ηλιόσπορος

Ο ηλιάνθος ανήκει στο είδος *Helianthus annuus L.* της οικογένειας *Compositae*. Κατάγεται από την κεντρική Αμερική. Η περιεκτικότητα του ηλιόσπορου σε έλαιο είναι 40-45%. Το λάδι του καταναλώνεται απευθείας, είτε χρησιμοποιείται στην παρασκευή μαργαρίνης. Ως βιομηχανικό προϊόν χρησιμοποιείται στη βιομηχανία χρωμάτων, σαπουνιών και λιπαντικών. Μετά την αφαίρεση του λαδιού η πούλπα (πίτα) που απομένει, αποτελεί ζωοτροφή υψηλής θρεπτικής αξίας, με περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες που φτάνει το 35%.

Ο ηλιόσπορος αποτελεί την κύρια καλλιέργεια ελαιούχων σπόρων στην Ελλάδα (4750 εκτάρια το 2004). Κατά την δεκαετία 1980 παρατηρήθηκε ραγδαία αύξηση στην καλλιέργεια ηλιάνθου, λόγω των ευρωπαϊκών επιδοτήσεων για την παραγωγή ελαιούχων σπόρων, φθάνοντας στο μέγιστο 95.000 εκτάρια το 1987 (Panoutsou et al., 2008). Σήμερα η καλλιέργεια του ηλιάνθου γίνεται κυρίως στις περιοχές της Μακεδονίας και της Θράκης. Οι αποδόσεις του σπόρου είναι 1-1.5 τόνοι/εκτάριο σε μη αρδευόμενες συνθήκες αλλά μπορεί να διπλασιαστεί (ή και να τριπλασιαστεί) σε γόνιμα εδάφη και κάτω από αρδευόμενες συνθήκες (Panoutsou et al., 2008).

2.1.2. Ελαιοκράμβη

Βάσει στοιχείων του υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, το 2010 καλλιεργήθηκαν στην Ελλάδα 96.307 στρέμματα και παρήχθησαν 29.296 τόνοι ελαιοκράμβης, με μέση απόδοση 304 κιλά το στρέμμα. Η καλλιέργεια εντοπίζεται κυρίως στην Κεντρική Μακεδονία και ακολουθεί η Ανατολική Μακεδονία-Θράκη.

Θεωρείται παγκοσμίως το τρίτο σημαντικότερο ελαιοπαραγωγό φυτό μετά τη σόγια και το φοινικέλαιο με περιεκτικότητα σε λάδι που κυμαίνεται μεταξύ 30 – 50%. Μετά την εξαγωγή του ελαίου, τα υπολείμματα του φυτού (η πίττα) χρησιμοποιούνται ως ζωοτροφή στην κτηνοτροφία, αφού είναι πολύ πλούσια σε πρωτεΐνη.

Το αυθεντικό κραμβέλαιο εντάσσεται στα μη εδώδιμα έλαια λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε ερουκικό οξύ (C22:1). Επίσης η υψηλή περιεκτικότητα του σε γλυκοζινολικές ενώσεις (glucosinolate) έχει ως αποτέλεσμα η πίττα που μένει μετά την εκχύλιση του λαδιού να θεωρείται ακατάλληλη για ζωοτροφή. Σήμερα καλλιεργούνται το είδος *canola* (το οποίο είναι γενετικά τροποποιημένο από τα είδη *Brassica napus* και *Brassica rapa (campestris)*) και το αντίστοιχο έλαιο έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε ερουκικό οξύ και γλυκοζινολικές ενώσεις (Shahidi, 2005).

2.2. Βιοντίζελ 2ης γενιάς

2.2.1. Μη εδώδιμα έλαια

Κάποια ελαία είναι ακατάλληλα για κατανάλωση από τον άνθρωπο και τα ζώα συνήθως λόγω τοξικών ουσιών που μπορεί να περιέχουν. Η επιλογή μη εδώδιμων ελαίων για την παραγωγή βιοντίζελ θα μπορούσε να βοηθήσει στο να ξεπεραστούν επισιτιστικά, οικονομικά και κοινωνικά προβλήματα που δημιουργούνται με τη χρήση εδώδιμων πρώτων υλών. Οι καρποί αυτοί θα μπορούσαν να καλλιεργηθούν σε υποβαθμισμένες περιοχές οι οποίες δεν ενδείκνυνται για άλλες καλλιέργειες όπως σε χωράφια αγρανάπαυσης ή σε δημόσια γη όπως δίπλα από σιδηροδρομικές γραμμές, μεγάλα οδικά δίκτυα ή αρδευτικά κανάλια. Επίσης τα φυτά

αυτά μπορούν να ευδοκιμήσουν σε περιοχές ξηρές και χαμηλής γονιμότητας (Atabani, et al., 2012).



Σχήμα 2.1: Φυτό και σπόροι από (α)Ηλιόσπορο, (β) Ελαιοκράμβη

Υπάρχουν αρκετά φυτά τα οποία δίνουν μη εδώδιμα έλαια. Ανάμεσα στους ελαιούχους σπόρους που έχουν μελετηθεί είναι: *Pongamia glabra* (koroach seed), *Simmondsia chinensis* (Jojoba), *Ricinus communis L.* (Castor seed), *Cuphea*, *Jatropha curcas*, *Pongamia pinnata* (Karanja seed), *Madhuca indica* (Mahua), Nagchampa, *Azadirachta indica* (neem), *Hevea brasiliensis* (Rubber seed), *Cerbera odollam* (Sea mango), *Coriandrum sativum L.* (Coriander), *Cynara cardunculus L.* (Cardoon ή αγριαγκινάρα), *Croton megalocarpus*, *Pilu*, *Crambe*, *syringa*, *Scheleichera triguga* (kusum), Rice bran, *Asclepias syriaca* (Milkweed), *Nicotiana tabacum* (tobacco) και πολλοί άλλοι (Atabani, et al. 2012), (Luque and Melero 2012). Παρακάτω παρουσιάζονται οι πιο γνωστοί.

Jatropha curcas

Το *Jatropha curcas* είναι ένα ανθοφόρο φυτό της οικογένειας *Euphorbiaceae*, απαντά στις τροπικές περιοχές της Αμερικής όπως στο Μεξικό και την Κεντρική Αμερική. Καλλιεργείται σε τροπικές περιοχές ανά τον κόσμο. Είναι δηλητηριώδης ημι-αιθαλής θάμνος ή μικρό δέντρο και αρκετά ανθεκτικό σε ξηρασία.

Ανάλογα με την ποικιλία οι σπόροι *Jatropha* περιέχουν 43–59% ελαίου το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ. Οι σπόροι επίσης είναι πηγή της ισχυρής δηλητηριώδους τοξίνης *toxalbumin curcin* ή *jatrophin* (Atabani, et al., 2012).

Αγριαγκινάρα (Cynara cardunculus L.)

Η αγριαγκινάρα (ή αλλιώς το γνωστό γαϊδουράγκαθο) είναι συγγενές φυτό της βρώσιμης αγκινάρας. Θεωρείται ενεργειακή καλλιέργεια. Το φυτό αυτό απαντάται κυρίως στη Μεσόγειο. Είναι πολυετές φυτό με ετήσιο κύκλο ανάπτυξης. Ένα φυτό μπορεί να φτάσει τα 3 μέτρα σε ύψος και το 1,5 μέτρο σε διάμετρο. Ολόκληρο το φυτό μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας καθώς δίνει λιγνοκυτταρική βιομάζα και ελαιούχους σπόρους.

Η αγριαγκινάρα θεωρείται σημαντικό ενεργειακό φυτό κυρίως λόγω της αξιοποίησης της ως στερεό βιοκαύσιμο. Τα χαρακτηριστικά της που την ευνοούν είναι: η μεγάλη παραγωγή βιομάζας με την χρήση λίγων σπόρων, χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία και η μεγάλη περιεκτικότητα σε λιγνοκυτταρίνη βιομάζα με υψηλή θερμαντική αξία. Η βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας για θέρμανση ή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ως στερεό καύσιμο (πέλετς, καύση μαζί με άνθρακα). Επίσης καθώς η βιομάζα της αγριαγκινάρας είναι πλούσια σε κυτταρίνη και ημι-κυτταρίνη θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιο-αιθανόλης (Grammelis et al., 2008).

Η αγριαγκινάρα βοτανικά συσχετίζεται με τον ηλιάνθο κι έτσι και αυτή έχει ελαιούχους σπόρους. Οι σπόροι της δίνουν περίπου 32.5 % έλαιο. Η περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα είναι παρόμοια με αυτήν του ηλιέλαιου: 11% παλμιτικό, 4%

στεατικό, 25% ελαϊκό και 60% λινελαϊκό οξύ (Fernandez et al., 2006). Το έλαιο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοντίζελ.

Συνεπώς καθώς η βιομάζα του φυτού μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως στερεό βιοκαύσιμο και το έλαιο από τους σπόρους ως υγρό βιοκαύσιμο το κόστος παραγωγής μοιράζεται και συνεπώς είναι χαμηλότερο σε σχέση με άλλες πρώτες ύλες (πχ. Ηλιόσπορος) (Fernandez et al., 2006). Επομένως, η αγριαγκινάρα θα μπορούσε να θεωρηθεί ως η πιο σημαντική και πολλά υποσχόμενη ενεργειακή καλλιέργεια στην Ελλάδα στα επόμενα χρόνια.

Ρίκινος ο Κοινός (Καστορέλαιο)

Το καστορέλαιο (ρητινέλαιο, ρετσινόλαδο, castor seed oil) είναι είδος φυτικού ελαίου που παράγεται από το τροπικό φυτό *Ρίκινος ο Κοινός* (*Ricinus communis*) της οικογένειας των *Ευφορβιδών* (*Euphorbiaceae*). Συναντάται στην νοτιοανατολική λεκάνη της Μεσογείου, στην Ανατολική Αφρική και στην Ινδία και γενικότερα σε τροπικές περιοχές. Ο σπόρος του φυτού περιέχει 40-60% έλαιο. Επίσης περιέχει ρικίνη, μια τοξίνη η οποία είναι διαλύτη στο νερό και η οποία υπάρχει σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε ολόκληρο το φυτό (Kulkarni and Sawant, 2003).

Το καστορέλαιο ($C_{18}H_{34}O_3$) έχει ασυνήθιστη χημική σύνθεση, η οποία το καθιστά ιδιαίτερο. Αποτελείται από 80-90% ρικινελαϊκό οξύ, 3-6% λινελαϊκό οξύ και 2-4% ελαϊκό οξύ. Το ρικινελαϊκό οξύ, ένα μονοακόρεστο λιπαρό οξύ 18 ατόμων άνθρακα, έχει χαρακτηριστική μονάδα υδροξυλίου στο δωδέκατο άτομο άνθρακα, μία εξαιρετικά ασυνήθιστη ιδιότητα για φυσικό λιπαρό οξύ (Hincapie et al. 2011). Αυτή η χαρακτηριστική ομάδα δίνει στο καστορέλαιο μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες (πολικότητα) οι οποίες αξιοποιούνται σε βιομηχανίες χρωμάτων, πλαστικών και καλλυντικών. Επομένως το καστορέλαιο και τα παράγωγά του είναι διαλυτά σε αλκοόλες και τα ιξώδη τους μπορούν να είναι και επταπλάσια από τα αντίστοιχα άλλων ελαίων. Τα χαρακτηριστικά αυτά κάνουν το καστορέλαιο ιδανικό στην παραγωγή βιοντίζελ.

***Nicotiana tabacum* (Tobacco)**

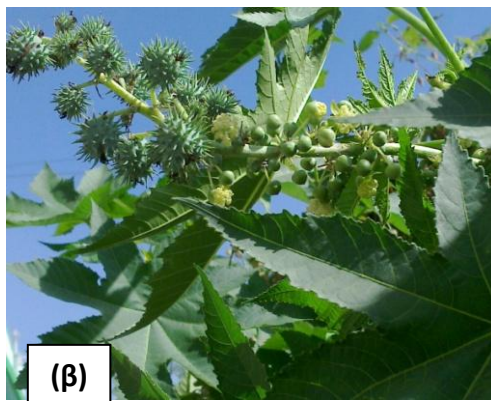
Το *Nicotiana tabacum* είναι ένα παραπροϊόν της καλλιέργειας καπνού που έχει αρκετά σημαντική περιεκτικότητα σε έλαιο (25-49%). Μπορεί να καλλιεργηθεί σε περισσότερες από 100 χώρες ανάμεσα τους και η Βόρεια Ελλάδα (Atabani et al., 2012). Το φυτό συνήθως καλλιεργείται για τα φύλλα του αλλά οι σπόροι του περιέχουν έλαιο το οποίο καθώς είναι μη-εδώδιμο με ιδανικές φυσικοχημικές ιδιότητες που το καθιστούν ιδανική επιλογή ως εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ (Giannelos et al., 2002).

Βαμβακόσπορος

Το βαμβάκι είναι από τις πιο σημαντικές καλλιέργειες στην Ελλάδα, η οποία αποτελεί έναν από τους κύριους παραγωγούς βαμβακιού στην Ευρώπη (Γεωργογιάννη, 2009). Το 32-33% του φυτού είναι οι καθαρά εκμεταλλεύσιμες ίνες και το 52-54% είναι ο βαμβακόσπορος ο οποίος χρησιμοποιείται για ζωοτροφή ή για περεταίρω επεξεργασία. Ο σπόρος του βαμβακιού μπορεί να δώσει 12-18% έλαιο. Συνεπώς η καλλιέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοντίζελ μόνο υπό την προϋπόθεση ότι θα συνεχιστεί η εκμετάλλευση των ινών του βαμβακιού.

2.2.2. Χρησιμοποιημένα μαγειρεμένα έλαια

Χώροι μαζικής εστίασης και νοικοκυριά καθημερινά παράγουν τόνους από μεταχειρισμένα σπορέλαια. Τις περισσότερες φορές τα απόβλητα αυτά λάδια απορρίπτονται παράνομα σε χώρους υγειονομικής ταφής ή σε λίμνες/θάλασσες/ποτάμια προκαλώντας σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα. Άλλες χρήσεις αυτών των λαδιών είναι η μετατροπή τους σε σαπούνια ή η χρήση τους ως λιπαντικών.



Σχήμα 2.2: Φυτό και σπόροι από (α) *Jatropha curcas*, (β) *Ρίκινος ο Κοινός (Καστορέλαιο)*, (γ) *Αγριαγκινάρα (Cynara cardunculus L.)*, (δ) Βαμβακόσπορος.

Παλιότερα τα μεταχειρισμένα λάδια χρησιμοποιούνταν σε μίγματα ως ζωοτροφές. Το 2002, η ΕΕ απαγόρευσε τη χρήση τους στην διατροφή των ζώων λόγω της παραγωγής κατά το τηγάνισμα επιβλαβών για την ανθρώπινη υγεία ουσιών, οι οποίες μπορούσαν να περάσουν στον οργανισμό μέσω της τροφικής αλυσίδας. Η παραπάνω απαγόρευση σε συνδυασμό με τον κίνδυνο μόλυνσης του υδροφόρου ορίζοντα από την προβληματική τους διάθεση, έδωσε ώθηση στην χρήση τους ως πρώτων υλών στη παραγωγή βιοντίζελ (Kulkarni & Dalai, 2006).

Συνεπώς, τα χρησιμοποιημένα σπορέλαια είναι μια καλή εναλλακτική πρώτη ύλη στην παραγωγή βιοντίζελ καθώς είναι πολύ πιο φθηνά από τα υπόλοιπα έλαια (2-3 φορές) ή μπορούν να διατεθούν και σχεδόν δωρεάν με μόνη επιβάρυνση το κόστος συλλογής. Τα μειονεκτήματα είναι ότι συνήθως αυτά τα έλαια έχουν υψηλό περιεχόμενο σε ελευθέρα λιπαρά οξέα, υγρασία και υπολείμματα φαγητών. Συνεπώς θα πρέπει να υπάρξει κάποια προεργασία πριν την χρησιμοποίησή τους στην παραγωγή βιοντίζελ. Ο όγκος αυτών των αποβλήτων δεν είναι αρκετός για να καλύψει τις ανάγκες καυσίμων και να λύσει το πρόβλημα ενέργειας. Παρόλα αυτά είναι μια πολύ καλή λύση ανακύκλωσης αυτών των αποβλήτων .

2.2.3. Ζωικά λίπη

Μια άλλη πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ είναι τα ζωικά λίπη όπως το βοδινό ή αρνίσιο (tallow), το χοιρινό λίπος ή λαρδί (lard), και το λίπος από κοτόπουλο. Κύριο πλεονέκτημα είναι η τιμή τους που σε κάποιες περιπτώσεις είναι φθηνότερη από εκείνη των φυτικών ελαίων. Τα πιο σημαντικά μειονεκτήματα είναι η συμπεριφορά τους σε χαμηλές θερμοκρασίες καθώς έχουν την τάση να στερεοποιούνται καθώς και οι υψηλές τιμές ιξώδους που δίνουν. Παρόλα αυτά οι μεθυλεστέρες τους έχουν υψηλό αριθμό κετανίου και είναι μη-διαβρωτικοί (Luque and Melero, 2012).

2.3. Βιοντίζελ 3^{ης} γενιάς

2.3.1. Μικροφύκη

Τα φύκη είναι κυρίως υδατικοί μικροοργανισμοί. Τα μικροφύκη είναι μονοκύτταροι φωτοσυνθετικοί μικροοργανισμοί οι οποίοι ζουν σε αλατούχο ή

υδατικό περιβάλλον και παράγουν βιομάζα μέσω της φωτοσύνθεσης (Luque and Melero, 2012). Όπως και άλλα ελαιούχα φυτά τα φύκη αποθηκεύουν τα λιπίδια τους με την μορφή τριγλυκεριδίων. Η περιεκτικότητα σε έλαιο κυμαίνεται από 10 μέχρι και 60% της ξηρής τους μάζας. Αυτή η μεγάλη διακύμανση οφείλεται στο γεγονός ότι η περιεκτικότητα τους σε έλαιο δεν εξαρτάται μόνο από το είδος της καλλιέργειας αλλά σε μεγάλο βαθμό και από τις περιβαλλοντικές συνθήκες της καλλιέργειας. Έχουν ταυτοποιηθεί πάνω από 40000 είδη φυκιών. Οι κύριες κατηγορίες στις οποίες ταξινομούνται είναι οι εξής: Cyanobacteria (*Cyanophyceae*), Green algae (*Chlorophyceae*), Yellow-green algae (*Xanthophyceae*), Golden algae (*Chrysophyceae*), Red algae (*Rhodophyceae*), Brown algae (*Phaeophyceae*), Diatoms (*Bacillariophyceae*) και Pico-plankton (*Eustigmatophyceae*). Τα περισσότερα φύκη που έχουν μελετηθεί ως πιθανή πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ ανήκουν στην ομάδα των green algae (*Chlorophyceae*) (Hoekman et al., 2012).

Η καλλιέργεια φυκιών ως πρώτης ύλης για την παραγωγή βιοντίζελ έχει πολλά πλεονεκτήματα. Εκτός από την μεγάλη περιεκτικότητα σε έλαιο δίνει και μεγάλες αποδόσεις σε βιομάζα. Επίσης δεν χρειάζονται γόνιμες εκτάσεις γης για την καλλιέργεια τους καθώς μπορούν να αναπτυχθούν σε θαλασσινό νερό ή ακόμα και σε λύματα. Επίσης οι καλλιέργειες φυκιών μπορούν να μειώσουν το CO₂ της ατμόσφαιρας καθώς έχουν υψηλότερη φωτοσυνθετική δραστηριότητα σε σχέση με τα δέντρα (Sarmidi, 2009). Επομένως θα μπορούσαν να καλλιεργηθούν κοντά σε βιομηχανικές περιοχές καθώς θα δέσμευαν το πλεονάζον CO₂ της ατμόσφαιρας για την παραγωγή βιομάζας.

Κεφάλαιο 3^ο

Παραγωγή βιοντίζελ

3.1. Τριγλυκερίδια ως καύσιμα

Λίγοι γνωρίζουν ότι στη πρώτη μηχανή diesel που κατασκευάστηκε στις αρχές του 19 αιώνα από τον Rudolph Diesel χρησιμοποιήθηκε φυσικέλαιο ως καύσιμο. Χαρακτηριστικά ο Diesel είχε πει: “Η χρήση φυτικών ελαίων μπορεί να μοιάζει ασήμαντη σήμερα. Αλλά κάποια στιγμή στο μέλλον μπορεί τα φυτικά έλαια να είναι τόσο σημαντικά όσο το πετρέλαιο και τα προϊόντα του σήμερα”(Meher et al., 2006). Φυσικά, επειδή το πετρέλαιο ήταν πολύ πιο φθηνό τότε, οι μηχανές προσαρμόστηκαν ανάλογα. Σήμερα όμως λόγω της εξάντλησης των αποθεμάτων πετρελαίου η χρήση φυτικών ελαίων ως καύσιμο αναθεωρείται.

Τα φυτικά έλαια έχουν κάποια χαρακτηριστικά τα οποία δεν τους επιτρέπουν να χρησιμοποιηθούν απευθείας στις μηχανές των αυτοκινήτων σήμερα. Καταρχάς έχουν υψηλό ιξώδες το οποίο εμποδίζει τον ομοιόμορφο ψεκασμό του καυσίμου οδηγώντας στην μη επαρκή ατμοποίηση του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το καύσιμο να μην ομογενοποιείται επαρκώς με τον αέρα και αυτό να οδηγεί σε ατελή καύση. Δεύτερον καθώς τα τριγλυκερίδια δεν είναι πτητικά, τα φυτικά έλαια ως καύσιμο έχουν υψηλό σημείο ανάφλεξης. Τα παραπάνω προκαλούν εναπόθεση λαδιών, τα λιπαντικά υποβαθμίζονται (καθώς αναμειγνύονται με τα υπολείμματα ελαίου) και δημιουργούνται προβλήματα στην λίπανση της μηχανής. Επίσης, ο συνδυασμός του υψηλού ιξώδους και της χαμηλής πτητικότητας προκαλεί δυσκολία στο ξεκίνημα της μηχανής και καθυστέρηση στην ανάφλεξη. Επιπλέον τα φυτικά έλαια είναι επιδεκτικά στον πολυμερισμό και στην δημιουργία πηκτής που δημιουργείται από τις υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις κατά την καύση. Η πηκτή αυτή εναποτίθεται στον ψεκαστήρα με αποτέλεσμα να παγιδεύεται το καύσιμο και να εμποδίζεται η καύση (Srivastava and Prasad, 2000).

Για να ξεπεραστούν τα παραπάνω προβλήματα θα πρέπει ή να τροποποιηθούν οι υπάρχουσες μηχανές diesel ή να τροποποιηθούν τα χαρακτηριστικά των φυτικών ελαίων έτσι ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο στις υπάρχουσες μηχανές. Συνοψίζοντας, τα προβλήματα δημιουργούνται κυρίως λόγω του υψηλού ιξώδους, της χαμηλής πτητικότητας και του ακόρεστου χαρακτήρα τους. Αυτά μπορούν να αντιμετωπιστούν με τουλάχιστον τέσσερις τρόπους : 1) με αραίωση, 2) με πυρόλυση, 3) με σχηματισμό μικρογαλακτωμάτων και 4) με μετεστεροποίηση.

3.1.1. Αραίωση

Ένας τρόπος να μειωθεί το ιξώδες των φυτικών ελαίων είναι η ανάμιξη τους με πετρέλαιο, αιθανόλη ή κάποιον άλλο διαλύτη. Η εταιρία Caterpillar Brazil, το 1980, χρησιμοποίησε μίγμα φυτικού ελαίου-πετρελαίου(20:80) ως καύσιμο χωρίς καμία αλλαγή στην μηχανή (Singh and Singh 2010). Επίσης στην βιβλιογραφία αναφέρονται δοκιμές με μίγμα ηλιέλαιου-diesel σε αναλογία όγκου 1:3 ως καύσιμο σε κινητήρες. Το ιξώδες του μίγματος ήταν 4.88 cSt (40°C). Παρόλα αυτά η χρήση του για μεγάλο χρονικό διάστημα δημιούργησε προβλήματα στην μηχανή όπως εναπόθεση άνθρακα στο ακροφύσιο του ψεκαστήρα (Srivastava and Prasad 2000). Γενικότερα παρατηρήθηκε ότι αυξάνοντας το ποσοστό του ελαίου στο μίγμα του καυσίμου παρατηρούνταν τα προβλήματα που αναφέρθηκαν παραπάνω (ατελής καύση, εναπόθεση άνθρακα, κολλώδη υπολείμματα στον δακτύλιο κ.τ.λ.) (Ma and Hanna, 1999).

3.1.2. Πυρόλυση

Ως πυρόλυση χαρακτηρίζεται η διαδικασία των χημικών μεταβολών που συμβαίνουν σε ένα υπόστρωμα όταν εφαρμόζεται υψηλή θερμοκρασία απουσία οξυγόνου και κατά την οποία οι χημικοί δεσμοί σπάνε έτσι ώστε να δώσουν μικρότερα μόρια. Η πρώτη ύλη για την διαδικασία αυτή μπορεί να είναι φυτικά έλαια, ζωικά λίπη και μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (Ma and Hanna, 1999). Κατά την πυρόλυση των τριγλυκεριδίων παράγονται αλκάνια, αλκένια, αλκαδιένια, αρωματικές ενώσεις και καρβοξυλικά οξέα. Διαφορετικά είδη φυτικών ελαίων θα δώσουν διαφορετικής σύστασης τελικό προϊόν. Ο ακριβής χημικός μηχανισμός της

πυρόλυσης δεν έχει διαλευκανθεί ως σήμερα καθώς λαμβάνουν μέρος πληθώρα χημικών αντιδράσεων και παράγονται πλήθος προϊόντων.

Τα υγρά κλάσματα που προκύπτουν μετά την πυρόλυση των φυτικών ελαίων πλησιάζουν κατά πολύ τα χαρακτηριστικά του πετρελαίου diesel. Το κλάσμα που προκύπτει από την πυρόλυση ελαίου σόγιας περιέχει 70% άνθρακα και 11% υδρογόνο. Έχει χαμηλό ιξώδες και υψηλό αριθμό κετανίου. Πιο συγκεκριμένα κατά την πυρόλυση του σογιέλαιου ο αριθμός κετανίου αυξήθηκε από 37.9 σε 43 και το ιξώδες μειώθηκε από 32.6 σε 10.2 cSt (38°C). Επίσης οι τιμές περιεχομένου σε θείο και υγρασία καθώς και η τιμή διάβρωσης χάλκινου ελάσματος ήταν αποδεκτές ενώ οι τιμές για την τέφρα και τα υπολείμματα άνθρακα ήταν μη αποδεκτές (Srivastava and Prasad, 2000).

3.1.3. Σχηματισμός Μικρογαλακτωμάτων

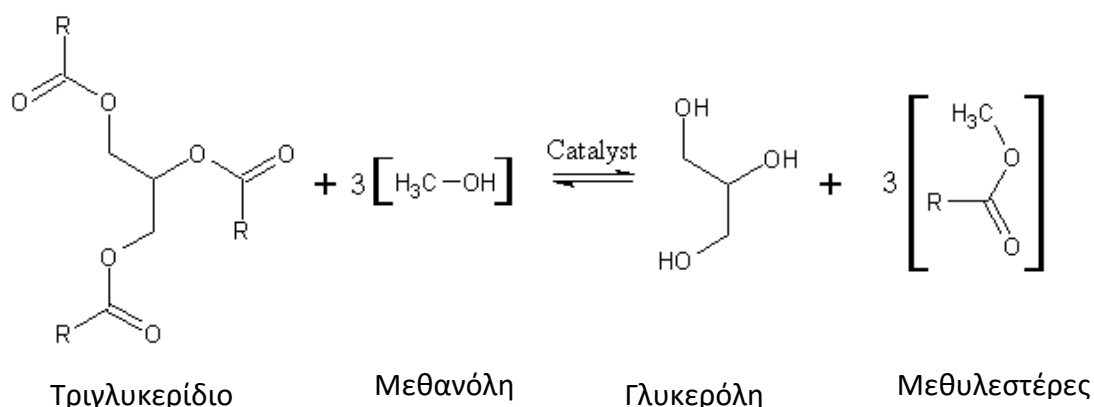
Ο σχηματισμός μικρογαλακτώματος μειώνει το ιξώδες του ελαίου και βοηθάει στον ψεκασμό του για την καύση. Ως μικρογαλάκτωμα ορίζεται το κολλοειδές αιώρημα 1-100nm, που δημιουργείται από δύο υγρά μη αναμίξιμα και από ένα ή περισσότερα μη ιονικά αμφίφιλα (Γεωργογιάννη, 2009). Το μικρογαλάκτωμα σχηματίζεται με την ανάμιξη του φυτικού ελαίου με έναν εστέρα και ένα μέσο διασποράς (συνδιαλύτης) ή με την ανάμιξη του φυτικού ελαίου με μια αλκοόλη και ενός επιφανειοδραστικού μέσου. Εξαιτίας της παρουσίας της αλκοόλης το μικρογαλάκτωμα έχει χαμηλότερη θερμαντική αξία σε σχέση με το diesel (Srivastava and Prasad 2000). Παρόλα αυτά ένα μικρογαλάκτωμα φυτικού ελαίου με μεθανόλη μπορεί να είναι εξίσου αποτελεσματικό με το diesel. Για παράδειγμα οι αποδόσεις του κινητήρα ήταν ίδιες με ένα μικρογαλάκτωμα από 53% ηλιέλαιο και μίγμα 25% ηλιέλαιου με diesel. Επιπλέον μικρογαλάκτωμα από σογιέλαιο, μεθανόλη, 2-οκτανόλη και βελτιωτικό κετανίου σε αναλογία (52.7:13.3:33.3:1.0) έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα (Singh and Singh, 2010).

3.1.4. Μετεστεροποίηση

Μετεστεροποίηση ή αλλιώς αλκοόλυση ονομάζεται η χημική αντίδραση κατά την οποία η αλκοξυ-ομάδα ενός εστέρα αντικαθίσταται από μια άλλη αλκοξυ-ομάδα αντιδρώντας με μια αλκοόλη (Εξίσωση 3.1). Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για την μείωση του ιξώδους των τριγλυκεριδίων.



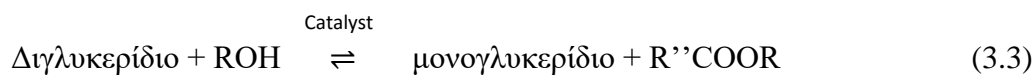
Όταν η αλκοόλη αυτή είναι η μεθανόλη τότε η αντίδραση θα είναι η μεθανόλυση (Σχήμα 3.1). Οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (βιοντίζελ) είναι μια αρκετά ελκυστική επιλογή ως εναλλακτικό καύσιμο για κινητήρες diesel. Οι λεπτομέρειες για το βιοντίζελ και την παραγωγή του παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 3.2.



Σχήμα 3.1. Αντίδραση της μετεστεροποίησης ενός τριγλυκεριδίου με μεθανόλη

3.2. Παραγωγή βιοντίζελ με Μετεστεροποίηση

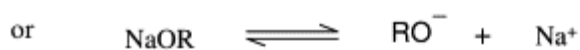
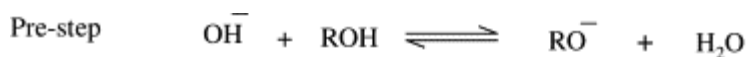
Η μετεστεροποίηση είναι μια αντίδραση ισορροπίας η οποία πραγματοποιείται με την ανάμιξη των δύο αντιδραστηρίων και επιταχύνεται με την παρουσία καταλύτη (όξινου ή βασικού). Λόγω της αμφίδρομης φύσης της αντίδρασης απαιτείται περίσσεια αλκοόλης έτσι ώστε να επιτευχθεί μέγιστο ποσοστό μετατροπής σε αλκυλεστέρες (αρχή le chatelier). Η συνολική αντίδραση αποτελείται από τρεις διαδοχικές αμφίδρομες αντιδράσεις:



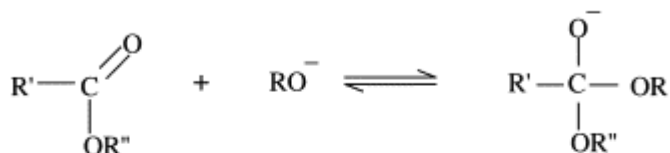
Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει την μετατροπή ενός τριγλυκεριδίου σε διγλυκερίδιο και την παραγωγή ενός αλκυλ-εστέρα. Στη συνέχεια το διγλυκερίδιο αντιδρά εκ νέου έτσι ώστε να δώσει ένα μονογλυκερίδιο και έναν αλκυλ-εστέρα. Στο τέλος το μονογλυκερίδιο αντιδρά με την αλκοόλη και παράγεται η γλυκερόλη και ένας ακόμα αλκυλ-εστέρας.

3.2.1. Βασική κατάλυση

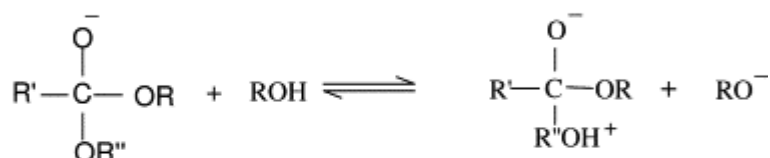
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η μετεστεροποίηση μπορεί να γίνει παρουσία όξινου ή βασικού καταλύτη. Στο Σχήμα 3.2 φαίνεται ο μηχανισμός της αλκαλικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης. Αρχικά η βάση αντιδρά με την αλκοόλη έτσι ώστε να σχηματιστεί το ιόν αλκοξειδίου. Στη συνέχεια το ιόν αλκοξειδίου ως πυρηνόφιλο επιτίθεται στην καρβονυλική ομάδα του τριγλυκεριδίου και σχηματίζεται ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο. Το ενδιάμεσο αυτό αντιδρά με την αλκοόλη δίνοντας ξανά το ιόν αλκοξειδίου και το ίδιο δίνει έναν αλκυλ-εστέρα και το αντίστοιχο διγλυκερίδιο. Στη συνέχεια το διγλυκερίδιο θα αντιδράσει με το ιόν του αλκοξειδίου και με τον ίδιο τρόπο θα δώσει ένα μονογλυκερίδιο και τον δεύτερο αλκυλ-εστέρα. Στο τέλος αντίστοιχα σχηματίζεται το μόριο της γλυκερόλης και ο τρίτος αλκυλ-εστέρας.



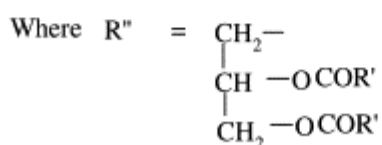
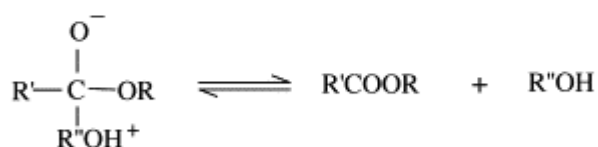
Step.1.



Step. 2.



Step. 3.



R' = Carbon chain of fatty acid

R = Alkyl group of alcohol

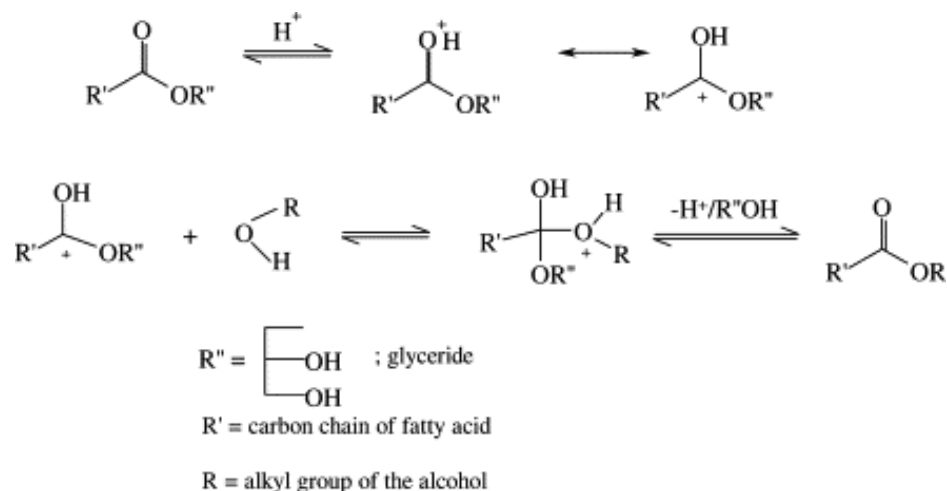
Σχήμα 3.2. Μηχανισμός της αντίδρασης της μετεστεροποίησης με βασική κατάλυση (Meher et al., 2006)

3.2.2. Όξινη κατάλυση

Η μετεστεροποίηση μπορεί να καταλυθεί από οξέα Brownsted, κατά προτίμηση θειικό ή σουλφονικό οξύ. Ενώ αυτοί οι καταλύτες δίνουν πολύ υψηλές αποδόσεις σε αλκυλ-εστέρες, η αντίδραση είναι αρκετά αργή (>3 ώρες) και απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από 100°C).

Ο μηχανισμός της όξινα καταλυόμενης μετεστεροποίησης φαίνεται στο Σχήμα 3.3. Χάρην απλοποίησης παρουσιάζεται ο μηχανισμός μόνο για το μονογλυκερίδιο αλλά το ίδιο ισχύει για το τριγλυκερίδιο και το διγλυκερίδιο. Αρχικά γίνεται πρωτονίωση της καρβονυλομάδας του εστέρα και προκύπτει το καρβοκατιόν το οποίο μετά από πυρηνόφιλη επίθεση δίνει ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο, που οδηγεί στο

σχηματισμό της γλυκερόλης και του νέου εστέρα και την αναπαραγωγή του H^+ (Γεωργογιάννη 2009).



Σχήμα 3.3. Μηχανισμός της αντίδρασης της μετεστεροποίησης με όξινη κατάλυση (Meher et al., 2006)

3.3. Μετεστεροποίηση με ομογενή κατάλυση

Η διαφοροποίηση μεταξύ ενός ομογενούς και ενός ετερογενούς καταλύτη γίνεται με βάση εάν ο καταλύτης διαλύεται μέσα στο μίγμα της αντίδρασης μεθανόλης λαδιού. Οι ομογενείς καταλύτες χρησιμοποιούνται ευρέως καθώς είναι πιο οικονομικοί, η αντίδραση γίνεται σε σύντομο χρονικό διάστημα και κάτω από ήπιες συνθήκες. Το κύριο μειονέκτημα είναι ότι ο καταλύτης δεν μπορεί να διαχωριστεί από το μίγμα της αντίδρασης. Για να απομακρυνθεί πρέπει αρχικά να εξουδετερωθεί και έπειτα να γίνουν πλύσεις με νερό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παράγονται μεγάλοι όγκοι αποβλήτων.

3.3.1. Βασικοί καταλύτες

Οι ομογενείς καταλύτες που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι οι αλκαλικοί και ιδιαίτερα τα υδροξείδια μετάλλων ($NaOH$ και KOH) και τα μεθοξείδια ($NaOCH_3$ και $KOCH_3$). Η αντίδραση με τους αλκαλικούς καταλύτες γίνεται πολύ πιο γρήγορα και

κάτω από πολύ πιο ήπιες συνθήκες σε σχέση με τους όξινους καταλύτες. Το μειονέκτημα είναι ότι όταν το έλαιο που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη περιέχει υψηλό αριθμό σε ελεύθερα λιπαρά οξέα τότε παρουσία αλκαλικού καταλύτη θα παραχθούν σάπωνες. Στην περίπτωση αυτή ο διαχωρισμός του βιοντίζελ από την γλυκερόλη δυσκολεύει και η απόδοση σε προϊόν μειώνεται. Το NaOH προτιμάται ως καταλύτης καθώς δεν δημιουργούνται γαλακτώματα, ο διαχωρισμός με την γλυκερόλη είναι πιο εύκολος και είναι ο πιο φθηνός καταλύτης. Το NaOCH₃ είναι πιο αποτελεσματικό ως καταλύτης καθώς κατά τη διάσπαση του σε Na⁺ και CH₃O⁻ δεν παράγεται νερό όπως στα NaOH και KOH. Επίσης απαιτείται η μισή ποσότητα μεθοξειδίων σε σχέση με τα αντίστοιχα υδροξείδια. Το μειονέκτημα είναι το υψηλό τους κόστος (Shahid and Jamal, 2011).

Εκτός από τα πιο συνηθισμένα υδροξείδια, NaOH και KOH, έχουν μελετηθεί επίσης τα LiOH, CsOH και RbOH ως βασικοί καταλύτες στην μετεστεροποίηση (Arzamendi et al., 2008). Οι καταλύτες αυτοί χρησιμοποιήθηκαν για την μετεστεροποίηση ηλιέλαιου σε συγκέντρωση 0.1%, με μοριακή αναλογία μεθανόλης λαδιού 12/1 και σε θερμοκρασία 50°C. Δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες διαφορές ενώ η απόδοση ήταν 90% μετά από 90 min.

3.2.2. Όξινοι καταλύτες

Η όξινη κατάλυση δεν είναι τόσο δημοφιλής όσο η αλκαλική. Ο κύριος λόγος είναι ότι η μετεστεροποίηση με όξινο καταλύτη είναι περίπου 4000 φορές πιο αργή από την αντίστοιχη με αλκαλικό καταλύτη (Vyas et al., 2010). Επίσης οι όξινοι καταλύτες έχουν την τάση να διαβρώνουν τον εξοπλισμό. Παρόλα αυτά οι όξινοι καταλύτες είναι ιδιαίτερα χρήσιμοι όταν η πρώτη ύλη έχει υψηλό αριθμό ελευθέρων λιπαρών οξέων. Σε αυτή τη περίπτωση οι όξινοι καταλύτες εστεροποιούν τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και στη συνέχεια μετεστεροποιούν τα τριγλυκερίδια. Αυτό είναι πολύ σημαντικό καθώς τα απόβλητα έλαια συνήθως έχουν μεγάλο αριθμό οξύτητας λόγω της υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων κατά τη θέρμανση. Επίσης οι όξινοι καταλύτες χρησιμοποιούνται στις αντιδράσεις μετεστεροποίησης “2 σταδίων”. Σε αυτή τη περίπτωση ο όξινος καταλύτης αρχικά εστεροποιεί τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και στη συνέχεια χρησιμοποιείται ο βασικός καταλύτης έτσι ώστε η μετεστεροποίηση να

προχωρήσει πιο γρήγορα. Ως όξινοι καταλύτες χρησιμοποιούνται τα H_2SO_4 , HCl , BF_3 , H_3PO_4 και σουλφονιωμένα οργανικά οξέα (Shahid and Jamal, 2011).

3.3. Μετεστεροποίηση με ετερογενή κατάλυση

Η ομογενής κατάλυση, ενώ χρησιμοποιείται ευρέως, έχει αρκετά μειονεκτήματα. Πρώτο μειονέκτημα είναι η διάβρωση του αντιδραστήρα και των σωληνώσεων που προκαλούνται από τα οξέα και τις βάσεις με αποτέλεσμα το κόστος παραγωγής να αυξάνεται λόγω του κόστους συντήρησης. Δεύτερον, ο καταλύτης δεν μπορεί να ανακτηθεί από το μίγμα της αντίδρασης. Διαχωρίζεται μετά από εξουδετέρωση και πλύσεις με νερό. Η διαδικασία αυτή είναι ιδιαίτερα ρυπογόνος για το περιβάλλον. Τρίτο μειονέκτημα είναι ότι το ότι με τους ομογενείς καταλύτες δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντιδραστήρας συνεχούς ροής ο οποίος θα μείωνε κατά μεγάλο βαθμό το κόστος παραγωγής καθώς και τα παραγόμενα απόβλητα. Για αυτούς τους λόγους η ετερογενής κατάλυση μελετάται ευρέως τα τελευταία χρόνια στην παραγωγή του βιοντίζελ.

Κατά την ετερογενή κατάλυση ο καταλύτης διαχωρίζεται από το μίγμα της αντίδρασης με διήθηση ή φυγοκέντριση και το τελικό προϊόν απομονώνεται εύκολα χωρίς να απαιτούνται πλύσεις με νερό. Επίσης ο καταλύτης μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί και σε άλλους κύκλους αντίδρασης. Επιπλέον δεν σχηματίζονται σάπωνες, οι καταλύτες παρουσιάζουν εκλεκτικότητα ως προς το βιοντίζελ και η γλυκερόλη που παράγεται είναι πολύ πιο καθαρή (99% έναντι 75% κατά την ομογενή μετεστεροποίηση) έτσι ώστε να μπορεί να αξιοποιηθεί αργότερα. Επίσης οι ετερογενείς καταλύτες είναι πολύ πιο ανθεκτικοί σε πρώτες ύλες με υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και υγρασία. Τα παραπάνω μπορούν να μειώσουν το κόστος της διεργασίας αρκετά. Πρακτικά όμως η ετερογενής κατάλυση στην παραγωγή βιοντίζελ απαιτεί αρκετή έρευνα ακόμα καθώς οι καταλύτες αυτοί απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις καθώς και πολύ μεγαλύτερο χρονικό διάστημα έτσι ώστε να δώσουν ικανοποιητικές αποδόσεις σε αλκυλεστέρες. Επιπλέον με την πάροδο του χρόνου οι στερεοί καταλύτες απενεργοποιούνται λόγω φαινομένων έκπλυσης, συσσωμάτωσης και δηλητηρίασης. Η δηλητηρίαση του

καταλύτη μπορεί να αποφευχθεί χρησιμοποιώντας πιο καθαρές πρώτες ύλες ή αλλάζοντας κάποιες παραμέτρους της διεργασίας ενώ τα φαινόμενα έκπλυσης μπορούν να ελαχιστοποιηθούν αλλάζοντας την δομή του καταλύτη. (Sivasamy et al., 2009).

Οι ετερογενείς καταλύτες διακρίνονται επίσης σε βασικούς και όξινους. Οι βασικοί καταλύτες δρουν ως βάσεις σε σχέση με τα αντιδρώντα είτε με την πρόσληψη ενός πρωτονίου (βάση Brønsted) είτε με την προσφορά ενός ζεύγους ηλεκτρονίων (βάση Lewis). Αντίστοιχα, οι όξινοι καταλύτες δρουν είτε με την απελευθέρωση ενός πρωτονίου (οξύ Brønsted) είτε με την πρόσληψη ενός ζεύγους ηλεκτρονίων από τα αντιδρώντα (οξύ Lewis). Στον Πίνακα 3.1 αναφέρονται όξινοι και βασικοί ετερογενείς καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του βιοντίζελ.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές έρευνες με ετερογενείς βασικούς καταλύτες. Αυτοί μπορούν να χωριστούν στις παρακάτω κατηγορίες: οξειδία μετάλλων, μικτά οξειδία μετάλλων, ζεόλιθοι, υποστηριζόμενα αλογονίδια μετάλλων και υδροταλκίτες (Πίνακας 3.1). Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι βασικοί ετερογενείς καταλύτες συζητούνται παρακάτω.

3.3.1. Οξειδία μετάλλων

Οι αρχικές μελέτες στην ετερογενή κατάλυση της μετεστεροποίησης βασίστηκαν στα απλά οξειδία μετάλλων. Τα οξειδία των αλκαλικών γαιών όπως Be, Mg, Ca, Sr, Ba και Ra έχουν μελετηθεί από διάφορους ερευνητές. Τα πιο γνωστά οξειδία μετάλλων που χρησιμοποιούνται στην μετεστεροποίηση είναι τα MgO και CaO.

Πίνακας 3.1. Κύριες κατηγορίες βασικών και όξινων στερεών καταλυτών για την αντίδραση της μετεστεροποίησης (Sivasamy et al., 2009).

Όξινοι ετερογενείς καταλύτες	Βασικοί ετερογενείς καταλύτες
Πρωτονιωμένοι ζεόλιθοι Y (HY):	Ζεόλιθοι με ιοντοανταλλαγή ή εμποτισμό με αλκαλικά μεταλλικά ιόντα
Keggin heteropolyacids: $H_nXM_{12}O_{40}$ (X=P, Si; M=Mo, W) και τα άλατά τους (υποστηριζόμενα σε ZrO ₂ , TiO ₂ , κτλ.)	Υδροταλκίτες Mg-Al ή Li-Al: $[Mg_{(1-x)}Al_x(OH)_2]^{x+}(CO_3)_{x/n}^{2-}$
Μεικτά οξειδία μετάλλων (π.χ. ZrO ₂ και SnO σουλφονιωμένα και/ή ενισχυμένα με Al, Ti, W, Si, ή μέταλλα αλκαλίων)	Οξειδία μετάλλων: CaO, MgO, La ₂ O ₃ , ZnO, κτλ.
Σουλφονικό οξύ σε πολυμερές (ion-exchange resins, π.χ. Amberlyst-15, Nafion) ή υποστηριζόμενο (π.χ. organosulfonic acids σε σίλικα)	Υποστηριζόμενα αλκαλιμέταλλα/Ιόντα μετάλλων
	Οργανικές βάσεις όπως : γουανιδίνη, αργινίνη, καρνιτίνη υποστηριζόμενες σε ρητίνη ή πολυμερή

Το οξείδιο του ασβεστίου είναι γνωστό επειδή είναι φθινό, μη τοξικό και εύκολα διαθέσιμο. Επιπλέον, υπάρχουν αμέτρητες φυσικές πηγές ασβεστίου από απόβλητα όπως τσόφλια αυγών ή κελύφη από οστρακόδερμα. Έχει αναφερθεί ότι το οξείδιο του ασβεστίου στον πρώτο κύκλο αντίδρασης μπορεί να δώσει 98% απόδοση σε μεθυλεστέρες (2h, 60°C, 101.3kPa). Η δραστηριότητα του εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία πύρωσης καθώς έτσι απομακρύνονται μολυντές από την επιφάνεια του (Veljkovic et al., 2009). CaO προερχόμενο από τσόφλια αυγών έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης στην μετεστεροποίηση σε 65°C, με αναλογία μεθανολης λαδιού 9/1 και 10% w/w/καταλύτη δίνοντας 97-98% απόδοση.

Πίνακας 3.2. Τύποι βασικών στερών καταλυτών (Hattori, 1995)

Απλά οξείδια μετάλλων	Οξείδια αλκαλίων Οξείδια αλκαλικών γαιών Οξείδια σπάνιων αλκαλικών γαιών ThO ₂ , ZrO ₂ , ZnO, TiO ₂
Ζεόλιθοι	Ζεόλιθοι με ιοντοανταλλαγή με αλκαλικά μεταλλικά ιόντα (Cs ⁺ , Rb ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , Li ⁺) Ζεόλιθοι με εμποτισμό αλκαλικών ιόντων
Υποστηριζόμενα αλκαλιμέταλλα/Ιόντα μετάλλων	Αλκαλικά μεταλλικά ιόντα σε Al ₂ O ₃ Αλκαλικά μεταλλικά ιόντα σε σίλικα Αλκαλικά μεταλλικά ιόντα σε οξείδια αλκαλικών γαιών Αλκαλικά μέταλλα και τα υδροξείδια τους σε Al ₂ O ₃
Ορυκτά αργιλίου	Υδροταλκίτες
Μη-οξείδια	Αλκοξείδια αλκαλίων Ανθρακικά άλατα αλκαλίων Οργανικές βάσεις

Το οξείδιο του μαγνησίου, προερχόμενο από απευθείας θέρμανση του ανθρακικού μαγνησίου ή του υδροξειδίου του μαγνησίου, έχει την μικρότερη βασικότητα καθώς και την μικρότερη διαλυτότητα στην μεθανόλη σε σχέση με άλλα οξείδια μετάλλων της ομάδας II του περιοδικού πίνακα (Borges and Diaz, 2012). Επίσης, συνήθως απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις έτσι ώστε να δώσει ικανοποιητικές αποδόσεις και αναφέρεται ότι ανάμεσα στους βασικούς ετερογενείς καταλύτες απαιτεί τον μεγαλύτερο χρόνο για να ολοκληρώσει την αντίδραση (Shahid and Jamal, 2011). Σε πρόσφατη μελέτη το MgO έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα καθώς αναφέρθηκε 92% απόδοση σε μεθυλεστέρες (1 ώρα, 180°C). Άλλες μελέτες αναφέρουν ότι το MgO λειτούργησε ικανοποιητικά με υπερκρίσιμη μεθανόλη (39.6/1 και 300°C) δίνοντας 91% απόδοση (Chouhan and Sarma, 2011).

Οι Bancquart et al. (2001) μελέτησαν διάφορα οξείδια μετάλλων στην μετεστεροποίηση και κατέληξαν στην εξής σειρά δραστηριότητας La₂O₃>MgO>>ZnO≈CeO₂. Η βασικότητα των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια των καταλυτών είναι καθοριστική για την αντίδραση της μετεστεροποίησης. Συνεπώς η δραστηριότητα ενός καταλύτη μπορεί να αυξηθεί αυξάνοντας την βασικότητα στην

επιφάνεια του. Αυτό μπορεί να γίνει με χημική κατεργασία είτε χρησιμοποιώντας μεικτά οξειδία.

3.3.2. Μικτά οξειδία

Η χρήση μικτών οξειδίων μετάλλων βοηθά στην αύξηση της βασικότητας ενός οξειδίου καθώς και στην αύξηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο οξειδίων και στην αποφυγή της έκπλυσης του καταλύτη. Από καταλύτες μεικτών οξειδίων καλά αποτελέσματα έδωσαν οι: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ και $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (80% απόδοση, 4h, 60 °C) και ο $\text{MgO-La}_2\text{O}_3$ (Macedo et al., 2006), (Santacesaria, et al. 2012). Οι Kawashima et al. μελέτησαν μεικτά οξειδία μετάλλων τύπου A-B-O, όπου A αλκαλική γαία (Ca, Ba, Mg), αλκάνιο ή σπάνια αλκαλική γαία (La) και όπου B ένα μέταλλο μετάπτωσης (Ti, Mn, Fe, Zr, Ce). Όσον αφορά την βασικότητα, οι καταλύτες που περιείχαν ασβέστιο (CaMnO_3 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaZrO_3 , και CaCeO_3) είχαν την μεγαλύτερη βασικότητα ενώ αυτοί που περιείχαν Ba, Mg, και La είχαν την χαμηλότερη. Αυτό επηρέασε και την δραστηριότητα καθώς η σειρά καταλυτών με ασβέστιο ήταν και οι πιο δραστικοί. Συγκεκριμένα οι CaZrO_3 και CaO-CeO_2 έδωσαν 80% μεθυλεστέρες σε 10 ώρες, 60°C και με μοριακή αναλογία μεθανόλης λαδιού 6/1. Η δραστηριότητα αυτή διατηρήθηκε για 5-7 κύκλους αντίδρασης (Kawashima et al., 2008). Σε άλλες περιπτώσεις το CaO απλά δεσμεύτηκε σε SiO_2 , Al_2O_3 , MgO και ZnO για αύξηση της μηχανικής αντοχής του καταλύτη και της αντοχής στην έκπλυση. Ο καταλύτης CaO/MgO έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα στην μετεστεροποίηση της ελαιοκράμβης (92% στους 64.5 °C) (Lee et al., 2009).

3.3.3. Ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι είναι από τα υλικά όπου εκτός από τις άλλες τους εφαρμογές έχουν μελετηθεί ευρέως ως καταλύτες στην παραγωγή του βιοντίζελ. Ο ευέλικτος χαρακτήρας τους στην κατάλυση οφείλεται στην χημική τους σύσταση, το μέγεθος και την κατανομή των πόρων καθώς και τις ιοντοανταλλακτικές τους ιδιότητες. Οι όξινη/βασική τους συμπεριφορά ρυθμίζεται από το είδος και την ποσότητα των ιοντοανταλλακτικών ιόντων και από την αναλογία Si/Al. Η παρασκευή βασικών ζεολίθων μπορεί να γίνει κυρίως με δύο τεχνικές : ιοντοανταλλαγή με αλκαλικά

μεταλλικά ιόντα (Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ , Li^+) ή εμποτισμός της εσωτερικής επιφάνειας των πόρων με βασικά σωματίδια. Η πρώτη τεχνική δημιούργησε ασθενή βασικά κέντρα σε σύγκριση με την μέθοδο του εμποτισμού (Hattori, 1995).

Από την οικογένεια των ζεόλιθων ο ζεόλιθος τύπου X, οι ETS-4 και 10 και οι μεσοπορώδεις ζεόλιθοι (SBA-15, MCM-41) έχουν μελετηθεί περισσότερο απ' όλους στην παραγωγή βιοντίζελ. Ο ζεόλιθος τύπου X έχει χαρακτηριστεί ως ένας από του πιο βασικούς ζεόλιθους και η ιοντοαλλαγή Na-X με μεγαλύτερα μονοσθενή κατιόντα όπως K^+ και Cs^+ αυξάνει την βασικότητα ακόμα περισσότερο (Lee et al., 2009).

3.4. Βιοκαταλύτες (λιπάσες)

Οι λιπάσες είναι ένζυμα τα οποία καταλύουν την υδρόλυση και το σχηματισμό των εστερικών δεσμών. Παρουσία λιπάσης η μετεστεροποίηση μπορεί να γίνει σε ήπιες συνθήκες, χωρίς την παρουσία σαπώνων και με εύκολο διαχωρισμό των προϊόντων χωρίς την παραγωγή απόβλητων νερών. Επίσης η μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων καθώς και η εστεροποίηση των ελευθέρων λιπαρών οξέων γίνονται ταυτόχρονα. Συνεπώς πρώτες ύλες με υψηλή οξύτητα δεν αποτελούν πρόβλημα παρουσία λιπάσης. Πρακτικά όμως η χρήση της λιπάσης ως καταλύτη έχει αρκετά υψηλό κόστος το οποίο είναι απαγορευτικό για την βιομηχανική παραγωγή βιοντίζελ.

Η μετεστεροποίηση γίνεται χωρίς την παρουσία νερού και συνεπώς τα ένζυμα είναι αδιάλυτα στο μίγμα. Επομένως μπορούν εύκολα να διαχωριστούν από το μίγμα και να επαναχρησιμοποιηθούν. Παρόλα αυτά η δραστηκότητα ανακτάται εν μέρει και αυτό εμποδίζει την επαναχρησιμοποίηση τους αρκετές φορές. Για αυτό η χρησιμοποίηση ακινητοποιημένων ενζύμων σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης συνιστάται για συνεχή παραγωγή (Luque and Melero, 2012). Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζονται μερικά παραδείγματα μετεστεροποίησης με λιπάσες από την βιβλιογραφία.

Πίνακας 3.3. Μελέτες στην μετεστεροποίηση διαφόρων ελαίων με λιπάσες

Λιπαρή ύλη	Φορέας	Μικροοργανισμοί/ Ένζυμα (%w/w λαδιού)	Αλκοόλη/ λάδι (moles)	Διαλύτης	Θερμ. Χρόνος	Μετατροπή %	Βιβλ.
Ηλιέλαιο	Propylene ep100	<i>Pseudomonas fluorescens</i> (10)	4.5:1 MeOH	εξάνιο	40°C, 48h	91	(Soumanoua and Bornscheuer, 2003)
J.curcas oil	Calite-545	<i>Chromobactium Viscosum</i> (10)	4:1 EtOH	-	40°C, 10h	92	(Shweta et al., 2004)
Φοινικε-λαιο	POS-PVA	<i>Pseudomonas fluorescens</i> (20)	18:1 EtOH	-	58°C, <24h	98	(Moreira, et al., 2007)
J. curcas oil Karanja oil Ηλιέλαιο	Acrylic resin	<i>Candida Antarctica</i> (10)	4:1 Propan-2-ol	-	50°C, 8h	92.8 91.7 93.4	(Modi, et al., 2006)
Σογιέλαιο	Macroporous- Acrylic resin	<i>Candida Antarctica</i> (2.0)	4:1 MeOH	[Emin][TfO] (ιοντικό υγρό)	50°C, 12h	80	(Ho, et al., 2007)
Ηλιέλαιο	Toyonite- 200M	<i>Pseudomonas fluorescens</i> (9.4)	3:1 1-propanol	-	60°C, 20h	91	(Mamoru, et al., 2001)

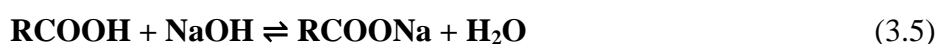
3.5. Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση μετεστεροποίησης

Οι πιο σημαντικοί παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την μετεστεροποίηση είναι οι εξής: υγρασία, ελεύθερα λιπαρά οξέα, ανάμειξη, αναλογία μεθανόλης-ελαίου, είδος και συγκέντρωση καταλύτη και θερμοκρασία αντίδρασης.

3.5.1. Ελεύθερα λιπαρά οξέα και υγρασία

Η παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων και υγρασίας στην πρώτη ύλη αποτελούν καθοριστικό παράγοντα για την απόδοση της αντίδρασης της μετεστεροποίησης. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία οι λιπαρές ύλες ιδανικά θα πρέπει να περιέχουν ποσότητα ελεύθερων λιπαρών οξέων μικρότερη από 1% και να είναι σχεδόν άνυδρες. Κατά την διάρκεια της βασικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης ο βασικός καταλύτης αντιδρά με τα ελεύθερα λιπαρά οξέα σχηματίζοντας σάπωνες

(Εξίσ. 3.5) Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η απόδοση σε εστέρες να μειώνεται καθώς ο καταλύτης δεσμεύεται και δεν επαρκεί για να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Επιπλέον η παρουσία σαπώνων προκαλεί δημιουργία πηκτής, αύξηση του ιξώδους του προϊόντος και παρεμποδίζει τον διαχωρισμό του προϊόντος από την γλυκερόλη (Ma and Hanna 1999). Λιπαρές ύλες με έως και 5% οξύτητα μπορούν να μετεστεροποιηθούν με βασικό καταλύτη απαιτώντας όμως περισσότερη ποσότητα καταλύτη (Gerpen 2005).



Υγρασία ενδέχεται είτε να περιέχεται στις πρώτες ύλες από την αρχή(φυτικά έλαια ή λίπη, αντιδραστήρια) είτε να σχηματίζεται κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Ακόμα και μικρή ποσότητα υγρασίας (0.1%) στο μίγμα της αντίδρασης θα μειώσει την απόδοση της (Dermibas, 2009). Παρουσία νερού τα τριγλυκερίδια υδρολύονται δίνοντας ελεύθερα λιπαρά οξέα (Εξίσ. 3.6) όπου παρουσία αλκαλικού καταλύτη θα σχηματιστούν σάπωνες.



Καθώς τα έλαια χαμηλού κόστους για την παραγωγή βιοντίζελ συνήθως έχουν αρκετά υψηλό περιεχόμενο σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, έχουν μελετηθεί αρκετές μέθοδοι προεργασίας έτσι ώστε να μειωθεί η οξύτητα τους. Ανάμεσα σε αυτές είναι η απόσταξη με υδρατμό, εκχύλιση με αλκοόλη και η όξινη μετεστεροποίηση. Η απόσταξη με υδρατμούς απαιτεί πολύ υψηλές θερμοκρασίες και έχει χαμηλή απόδοση ενώ η εκχύλιση με αλκοόλη απαιτεί μεγάλο όγκο διαλύτη(λόγω της χαμηλής διαλυτότητας των ελεύθερων λιπαρών οξέων στην αλκοόλη) και η διαδικασία είναι πολύπλοκη (Leung et al., 2010).

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η όξινα καταλυόμενη μετεστεροποίηση δεν επηρεάζεται από την παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων και υγρασίας αλλά η εφαρμογή της δεν είναι διαδεδομένη κυρίως λόγω της χαμηλής ταχύτητας της

αντίδρασης. Ο συνδυασμός όμως όξινης και βασικής κατάλυσης είναι μια καλή λύση για πρώτες ύλες με υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα. Κατά την αντίδραση 2 σταδίων αρχικά εστεροποιούνται τα ελεύθερα λιπαρά οξέα με τον όξινο καταλύτη (ομογενής ή και ετερογενής κατάλυση). Στη συνέχεια όταν η οξύτητα γίνει μικρότερη από 1% λαμβάνει χώρα η αντίδραση (μετεστεροποίησης) παρουσία βασικού καταλύτη. Οι Berchmansa and Hirata (2008) δοκίμασαν να μετεστεροποιήσουν λάδι από σπόρους *Jatropha curcas* οξύτητας 15% μέσω της διαδικασίας δύο σταδίων. Το πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας 0.60 w/w αναλογία μεθανόλης λαδιού και με 1% w/w H₂SO₄ όξινο καταλύτη για μία ώρα στους 50 °C. Το περιεχόμενο σε ελεύθερα λιπαρά οξέα μειώθηκε στο 1%. Στη συνέχεια αφού αφαιρέθηκε το διάλυμα της μεθανόλης, το δεύτερο στάδιο (βασική κατάλυση) πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας 0.24 w/w μεθανόλη ανά βάρος λαδιού και 1.4% w/w NaOH ανά βάρος λαδιού στους 65°C. Σε δύο ώρες η απόδοση ήταν 90%.

3.5.2. Συγκέντρωση καταλύτη

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, πιο συχνά χρησιμοποιούνται ομογενείς βασικοί καταλύτες (NaOH και KOH). Το είδος του καταλύτη καθορίζει κυρίως την ταχύτητα της αντίδρασης. Η συγκέντρωση του καταλύτη επηρεάζει την απόδοση της αντίδρασης σε αλκυλεστέρες. Οι συνιστώμενες συγκεντρώσεις βασικού καταλύτη κυμαίνονται συνήθως από 0,5% έως 1,5 % w/w ελαίου (Leung et al., 2010). Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης, συνήθως προκαλεί σχηματισμό σαπώνων και συνεπώς μείωση της απόδοσης σε αλκυλ-εστέρες.

3.5.3. Τύπος και αναλογία αλκοόλης

Οι αλκοόλες που χρησιμοποιούνται στην μετεστεροποίηση είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη, η προπανάλη, ισο-προπανάλη και η βουτανόλη. Από αυτές η μεθανόλη χρησιμοποιείται πιο συχνά από όλες λόγω του χαμηλού της κόστους και των φυσικοχημικών πλεονεκτημάτων της (πολική, μικρή ανθρακική αλυσίδα). Παρόλα αυτά, θέλει προσοχή στη χρήση της λόγω του χαμηλού σημείου ζέσεως της καθώς υπάρχει κίνδυνος έκρηξης και λόγω της επικινδυνότητας της για την υγεία. Επίσης η

αιθανόλη παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον επειδή έχει χαμηλότερο κόστος σε κάποιες περιοχές και είναι φιλικότερη προς το περιβάλλον καθώς παράγεται από αγροτικά προϊόντα (ανανεώσιμες πηγές ενέργειας). Επίσης η βουτανόλη μπορεί να προέλθει από ανανεώσιμες πηγές. Αντίθετα η μεθανόλη, η προπανόλη και η ισοπροπανόλη συνήθως προέρχονται από υδρογονάνθρακες, όπως το μεθανίο το οποίο προέρχεται από το φυσικό αέριο στην περίπτωση της μεθανόλης (Moser, 2011).

Σύμφωνα με την στοιχειομετρία για την μετεστεροποίηση, απαιτούνται 3 moles αλκοόλης για κάθε mol τριγλυκεριδίου έτσι ώστε να δώσουν 3 moles εστέρες των λιπαρών οξέων και 1 mol γλυκερόλης. Πρακτικά όμως χρησιμοποιείται περίσσεια αλκοόλης έτσι ώστε η αντίδραση να προχωρήσει προς τα δεξιά. Για την αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση η αναλογία μεθανόλης/λαδιού που χρησιμοποιείται είναι 6:1 έτσι ώστε να επιτευχθεί μετατροπή μεγαλύτερη από 98% (Srivastava and Prasad, 2000). Παρόλα αυτά έχει παρατηρηθεί ότι η υψηλή αναλογία μεθανόλης/λαδιού παρεμβαίνει στον διαχωρισμό των αλκυλεστέρων από την γλυκερόλη. Αυτό συμβαίνει επειδή αυξάνεται η διαλυτότητα της γλυκερόλης στη φάση του βιοντίζελ με αποτέλεσμα η αντίδραση να πηγαίνει προς τα αριστερά και να μειώνεται η απόδοση σε αλκυλεστέρες (Meher et al., 2006). Οι Enciner, et al. (2002) μελέτησαν διαφορετικές αναλογίες αιθανόλης κατά την μετεστεροποίηση ελαίου από αγριαγκινάρα. Οι υψηλότερες αποδόσεις παρατηρήθηκαν για αναλογίες μεταξύ 9:1 και 12:1. Στις χαμηλότερες αναλογίες από 6:1 η απόδοση ήταν μικρότερη ενώ για μεγαλύτερες από 15:1 ο διαχωρισμός της γλυκερόλης ήταν πιο δύσκολος και η απόδοση χαμηλότερη.

Η αιθανόλυση είναι πιο αργή από την μεθανόλυση λόγω την υψηλότερης δραστηριότητας του ιόντος μεθοξειδίου σε σχέση με το ιόν αιθοξειδίου. Γενικότερα καθώς το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας του ιόντος μεγαλώνει αντίστοιχα παρατηρείται μείωση στην δραστηριότητα του ως πυρηνόφιλο. Επιπλέον κατά την αιθανόλυση σχηματίζονται γαλακτώματα τα οποία είναι αρκετά σταθερά και εμποδίζουν τον διαχωρισμό των μεθυλεστέρων (Moser, 2011).

Αντίθετα με την μεθανόλη και την αιθανόλη η βουτανόλη σχηματίζει μια φάση με την λιπαρή ύλη λόγω της χαμηλής πολικότητας της. Εφόσον λοιπόν το σύστημα είναι μονοφασικό δεν υπάρχουν φαινόμενα μεταφοράς μάζας και η ταχύτητα της διεργασίας αναμένεται να είναι υψηλή από τα πρώτα λεπτά. Οι Zhou

και Boocock (2006) αναφέρουν ότι στα πρώτα 3 λεπτά της βουτανόλυσης λιπαρής ύλης παρέμειναν 15.4 wt.% τριγλυκερίδια σε αντίθεση με την μεθανόλυση όπου τα τριγλυκερίδια ήταν 84.4 wt.%. Στο μονοφασικό σύστημα όμως λαμβάνει μέρος και η αντίστροφη αντίδραση καθώς αντιδρώντα και προϊόντα βρίσκονται όλα στην ίδια φάση. Επιπλέον ο διαχωρισμός των εστέρων από τη γλυκερόλη είναι πιο δύσκολος. Κατά συνέπεια η τελική απόδοση της αντίδρασης είναι χαμηλότερη σε σχέση με την μεθανόλυση και την αιθανόλυση (Moser, 2011).

3.5.4. Ανάμειξη

Στην μεθανόλυση, η μεθανόλη με τη λιπαρή ύλη σχηματίζουν ένα διφασικό σύστημα λόγω της μειωμένης διαλυτότητας των τριγλυκεριδίων στην μεθανόλη. Ο αλκαλικός καταλύτης είναι διαλυμένος στη μεθανόλη και συνεπώς δεν μπορεί να έρθει σε επαφή με τα τριγλυκερίδια εάν δεν υπάρξει επαρκής ανάδευση. Όταν ξεκινήσει η ανάδευση τότε τα τριγλυκερίδια περνούν στη φάση της μεθανόλης και του καταλύτη και τότε ξεκινάει η αντίδραση. Συνεπώς, η ταχύτητα της διεργασίας στην αρχή καθορίζεται από τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και ανεπαρκής ανάμειξη έχει ως αποτέλεσμα η διεργασία να είναι αργή. Με τον σχηματισμό των αλκυλεστέρων σχηματίζεται σταδιακά μία φάση καθώς αυτοί δρουν ως κοινός διαλύτης (Srivastava και Prasad, 2000). Συνεπώς η καλή ανάμειξη απαιτείται κυρίως στην αρχή της διεργασίας ενώ προς το τέλος φαίνεται να μη επηρεάζει τόσο τον ρυθμό της διεργασίας.

3.5.5. Θερμοκρασία αντίδρασης

Όπως είναι γνωστό η ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Γενικότερα η αντίδραση της μετεστεροποίησης πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο ζέσεως της μεθανόλης (60-70°C) σε ατμοσφαιρική πίεση. Βέβαια η θερμοκρασία αυτή μπορεί να αλλάξει ανάλογα με τον καταλύτη και την πρώτη ύλη ελαίου που θα χρησιμοποιηθεί (Srivastava και Prasad, 2000). Επίσης σε υψηλή θερμοκρασία το ιξώδες των ελαίων μειώνεται, συνεπώς η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται ενώ μειώνεται ο χρόνος ολοκλήρωσης (Leung et al., 2010).

3.6. Καινοτόμες μέθοδοι παραγωγής βιοντίζελ

Αυτή τη στιγμή η παραγωγή βιοντίζελ θεωρείται πλεονάζουσα στην Ευρώπη. Λόγω της νομοθεσίας (European Directive 2009/28/EC) μέχρι το 2020 το 10% των καυσίμων θα πρέπει να προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να αυξηθεί η παραγωγή βιοντίζελ, εξαιτίας υψηλών προσδοκιών, χωρίς όμως να υπάρχει άμεση ανάγκη για μεγάλες ποσότητες βιοντίζελ. Επιπλέον η εισαγωγή φθηνού βιοντίζελ από τις ΗΠΑ ή την Αργεντινή, η έλλειψη επαρκούς πρώτης ύλης και οι αυξομειώσεις στις τιμές των πρώτων υλών είχε ως αποτέλεσμα τα τελευταία χρόνια πολλά από τα εργοστάσια παραγωγής βιοντίζελ στην Ευρώπη να πτωχεύσουν. Από αυτό επηρεάστηκαν περισσότερο εργοστάσια που ως πρώτη ύλη χρησιμοποιούσαν ραφιναρισμένο έλαιο και με τεχνολογίες που αυξάνουν το λειτουργικό κόστος (Luque and Melero, 2012). Αυτά όλα αυξάνουν την ανάγκη για νέες τεχνολογίες παραγωγής στις οποίες θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν φθηνές πρώτες ύλες, μικρότερος όγκος αντιδραστηρίων, ήπιες συνθήκες και λήψη προϊόντων υψηλής καθαρότητας και λιγότερα απόβλητα. Παρακάτω συζητούνται καινοτόμες μέθοδοι που μελετώνται τα τελευταία χρόνια.

3.6.1. Μετεστεροποίηση σε υπερκρίσιμες συνθήκες (Supercritical)

Όπως είναι γνωστό όταν ένα υγρό ή ένα αέριο βρεθεί σε συνθήκες όπου η θερμοκρασία και η πίεση είναι πάνω από το κρίσιμο σημείο τους (υπερκρίσιμο σημείο) τότε οι ιδιότητες τους αλλάζουν. Σε αυτές τις συνθήκες η διακριτή αέρια ή υγρή φάση δεν υπάρχουν πια. Αντίθετα σχηματίζεται μια φάση κατά τη οποία συνυπάρχουν οι ιδιότητες υγρού και αερίου (Leung et al., 2010). Η τεχνική της μετεστεροποίησης χρησιμοποιώντας αλκοόλη σε υπερκρίσιμες συνθήκες μελετάται αρκετά τα τελευταία χρόνια. Το κύριο πλεονέκτημα είναι ότι η αντίδραση μπορεί να ολοκληρωθεί σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα χωρίς καθόλου καταλύτη καθώς κάτω από κατάλληλη θερμοκρασία και πίεση δημιουργείται μια φάση μεταξύ ελαίου και της μεθανόλης. Στο τέλος της αντίδρασης το προϊόν απομονώνεται με μερικές πλύσεις με μεθανόλη (έτσι ώστε να απομακρυνθεί η γλυκερόλη) χωρίς να χρειάζεται εξουδετέρωση του καταλύτη και πλύσεις με νερό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο όγκος των αποβλήτων να μειώνεται και η γλυκερόλη που παράγεται να είναι πιο εύκολα

αξιοποιήσιμη. Επίσης εφόσον δεν χρησιμοποιείται καταλύτης, η αντίδραση δεν επηρεάζεται από την παρουσία υγρασίας ή ελευθέρων λιπαρών οξέων .

Αλκοόλες όπως η μεθανόλη, η αιθανόλη, η 1-προπανόλη, η 1-βουτανόλη και η 1-οκτανόλη έχουν μελετηθεί στην μετεστεροποίηση κραιμβέλαιου σε υπερκρίσιμες συνθήκες (350°C) με μοριακή αναλογία αλκοόλης λαδιού 42/1. Σε όλες τις περιπτώσεις η απόδοση ήταν >90% (Vyas et al., 2010). Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται οι βασικές διαφορές μεταξύ της συμβατικής μετεστεροποίησης και αυτής με υπερκρίσιμη μεθανόλη και κραιμβέλαιο σύμφωνα με τους Saka και Kusdiana (2001). Παρόλα τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα αυτής της μεθόδου η εμπορική της εκμετάλλευση συναντά αρκετά εμπόδια καθώς το κόστος είναι αρκετά υψηλό (εξοπλισμός, υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις).

Πίνακας 3.4. Διαφορές κατά την μετεστεροποίηση μεταξύ της συμβατικής μεθόδου και αυτής με υπερκρίσιμη μεθανόλη

	Συμβατική μέθοδος	SC¹ μεθανόλη
Χρόνος αντίδρασης	1-8h	120-240sec
Συνθήκες αντίδρασης	1 bar, 30-65 °C	>80bars και >239.4 °C
Καταλύτης	Βάση ή οξύ	Κανένας
Ελευθέρα λιπαρά οξέα	Σχηματισμός σαπώνων	Σχηματισμός μεθυλεστέρων
Απόδοση	Κανονική	Υψηλότερη
Απόβλητα κατά την απομόνωση του προϊόντος	Μεθανόλη, καταλύτης και σάπωνες	Μεθανόλη

¹ SC: υπερκρίσιμη κατάσταση

3.6.2. Μικροκύματα

Τα τελευταία χρόνια η τεχνική της ακτινοβόλησης χημικών αντιδράσεων με μικροκύματα προκαλεί το ενδιαφέρον αρκετών ερευνητών καθώς μειώνεται κατά πολύ ο χρόνος ολοκλήρωσής τους. Τα μικροκύματα είναι μια ισχυρή πηγή ενέργειας η οποία μπορεί να θερμάνει αποτελεσματικά το μίγμα της αντίδρασης και να αυξήσει την ταχύτητα της διεργασίας. Τα μικροκύματα είναι περιοχή των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με μήκος κύματος μεταξύ 0.1 και 100 εκατοστών, που αντιστοιχεί σε συχνότητες μεταξύ 0.3-300 GHz. Η ακτινοβόληση με μικροκύματα προκαλεί την

συνεχή κίνηση των μορίων σε μια προσπάθεια τους να ευθυγραμμιστούν με το εναλλασσόμενο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο με αποτέλεσμα να αυξάνεται η θερμοκρασία τοπικά γύρω από το μόριο και κατ' επέκταση σε όλο το μίγμα. Το κύριο πλεονέκτημα είναι ότι η θέρμανση μεταφέρεται ραγδαία και συγκεκριμένα. Η ακτινοβολήση με μικροκύματα εφαρμόζεται και στην αντίδραση της μετεστεροποίησης. Στην περίπτωση αυτή τα πολικά μόρια και τα ιόντα, όπως η αλκοόλη, ενεργοποιούνται εξαιτίας του εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου και περιστρέφονται ταχέως παράγοντας θερμότητα εξαιτίας της τριβής που δημιουργείται (Vyas et al., 2010). Συνεπώς, η χρήση μικροκυμάτων για την παραγωγή βιοντίζελ μειώνει τον χρόνο αντίδρασης χρησιμοποιώντας μικρότερη αναλογία μεθανόλης λαδιού και καταλύτη. Αυτό έχει ως συνέπεια να παράγεται μικρότερος όγκος αποβλήτων και να απαιτείται λιγότερη ενέργεια. Στον Πίνακα 3.5 παρουσιάζονται μερικά παραδείγματα μετεστεροποίησης με μικροκύματα από την βιβλιογραφία.

Παρόλα τα πλεονεκτήματα της χρήσης μικροκυμάτων υπάρχουν περιορισμοί κατά την χρήση τους σε μεγάλη βιομηχανική κλίμακα. Το κύριο πρόβλημα είναι το βάθος διείσδυσης των μικροκυμάτων μέσα στο μίγμα το οποίο είναι μόλις μερικά εκατοστά.

Πίνακας 3.5. Αναφορές στην βιβλιογραφία σχετικά με την μετεστεροποίηση με την χρήση μικροκυμάτων

Λιπαρή ύλη	Καταλύτης (% w/w λαδιού)	Αλκοόλη	Αλκοόλη/ λάδι (moles)	Ισχύς	Χρόνος (min)	Μετατροπή %	Βιβλ.
βαμβακέλαιο	KOH (1.5)	MeOH	6/1	1200W (21%)	7	92.4%	(Nezihe και Aysegul, 2007)
κραμβέλαιο	KOH (1.0) NaOH (1.0)	MeOH	6/1	1200W (67%)	5 3	93.7% 93.7%	(Nezihe και Aysegul, 2008)
καστορέλαιο	SiO ₂ /50% H ₂ SO ₄ (1.0)	MeOH	6/1	40W	30	95%	(Perin et al., 2008)
	SiO ₂ /30% H ₂ SO ₄ (1.0)	EtOH	6/1	220W	25	95%	
	Al ₂ O ₃ /50% KOH (1.0)	MeOH	6/1	40W	5	95%	
τριολεΐνη	KOH (5.0) NaOH (5.0)	MeOH	6/1	25W	1	98% 98%	(Leadbeater και Stencel, 2006)

Η χρήση υπερήχων καθώς και η *in situ* μετεστεροποίηση αποτελούν επίσης καινοτόμους μεθόδους παραγωγής βιοντίζελ και μελετώνται ευρέως τα τελευταία χρόνια από πολλούς ερευνητές. Καθώς αυτές οι δύο μέθοδοι ήταν το αντικείμενο μελέτης της παρούσας διατριβής, περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω στα κεφάλαια 3.7 και 3.8.

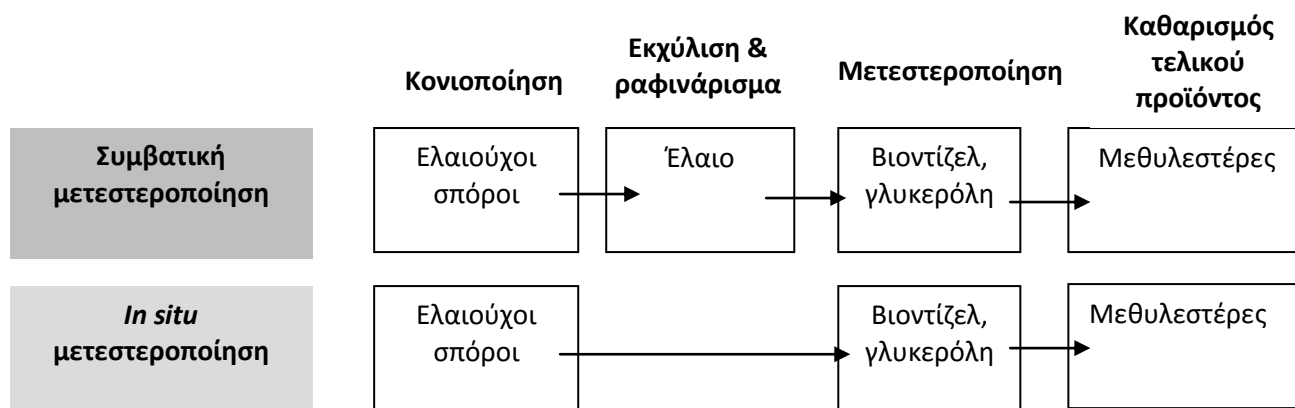
3.7. *In situ* μετεστεροποίηση

Η “*in situ*” μετεστεροποίηση ή αλλιώς “reactive extraction” είναι μια διαφορετική αλλά πολλά υποσχόμενη μέθοδος παραγωγής βιοντίζελ κατά την οποία η μετεστεροποίηση γίνεται απευθείας με την ελαιούχα πρώτη ύλη, τον κονιοποιημένο ελαιούχο σπόρο στην παρούσα περίπτωση, παραλείποντας ουσιαστικά την διεργασία της εκχύλισης. Πιο συγκεκριμένα οι σπόροι αφού κονιοποιηθούν αναμιγνύονται με την αλκοόλη και τον καταλύτη και δίνουν τους τρι-εστέρες των λιπαρών οξέων (βιοντίζελ) Σχήμα 3.4. Πρώτη φορά μελετήθηκε από τους Harrington και D'Arcy-Evans (1985) και έκτοτε έχει μελετηθεί αρκετά από διάφορους ερευνητές. Στη κλασική μέθοδο ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται λάδι από σπόρους όπου η εξαγωγή του έχει γίνει με μηχανική πίεση ή με εκχύλιση με κάποιον διαλύτη, συνήθως εξάνιο. Η μηχανική πίεση δίνει χαμηλότερη απόδοση σε έλαιο με αποτέλεσμα αρκετή ποσότητα να παραμένει μέσα στη πίτα από τον σπόρο. Το εξάνιο από την άλλη είναι γνωστός ρυπογόνος διαλύτης για το περιβάλλον. Το εξάνιο χρησιμοποιείται ευρέως στις Η.Π.Α. ως διαλύτης εκχύλισης. Τα εργοστάσια επιτυγχάνουν ικανοποιητική ανάκτηση του διαλύτη χάνοντας 1.25 lit διαλύτη για κάθε τόνο που χρησιμοποιούν. Παρόλα αυτά σε μια ημερήσια επεξεργασία 3000 τόνων ελαιούχων σπόρων απελευθερώνονται στο περιβάλλον 3800 λίτρα διαλύτη. Η μέθοδος της μετεστεροποίησης εκχυλίζοντας το λάδι με εξάνιο συμφαίρει οικονομικά μόνο για μεγάλες κλίμακες (>2400 τόνοι συνθλιμμένων σπόρων). Η *in situ* μετεστεροποίηση σε ελαιούχους σπόρους για την παραγωγή βιοντίζελ θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε μικρότερης κλίμακας παραγωγή (Haas et al., 2004). Έχει εκτιμηθεί ότι το κόστος του ραφινρισμένου λαδιού κατά την παράγωγή του βιοντίζελ αποτελεί το 88% του συνολικού κόστους της παραγωγής του βιοκαυσίμου

(Haas et al., 2006). Παρόλα αυτά η *in situ* μετεστεροποίηση μπορεί να θεωρηθεί πιο ακριβή από την κλασική μέθοδο λόγω του μεγάλου όγκου αλκοόλης που απαιτείται.

Θεωρητικά, όλοι οι ελαιούχοι σπόροι μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην *in situ* μετεστεροποίηση. Έρευνες έχουν γίνει με διαφόρων ειδών πρώτες ύλες όπως ελαιοκράμβη (Zakaria και Harvey, 2012) (Qian et al., 2013), (Abo El-Enin et al., 2013), ηλιόσπορο (Harrington και D'Arcy-Evans, 1985), (K. G. Georgogianni et al., 2008), βαμβακόσπορο (Georgogianni et al., 2008), (Qian et al., 2008), Jatropha seeds (Kartika et al., 2013), (Kasim και Harvey, 2011), ρυζόσπορους (Shiu et al., 2010), castor seeds (Hincapie et al., 2011), σόγια (Kildiran et al., 1996), αγριαγκινάρα (Koutsouki et al., 2015), (Siatis et al., 2006).

Πολλές είναι οι παράμετροι οι οποίες παίζουν ρόλο στην απόδοση της *in situ* μετεστεροποίησης. Αυτές είναι: η ποιότητα των σπόρων (είδος, υγρασία, οξύτητα), το μέγεθος των κονιοποιημένων σπόρων, η ποσότητα και το είδος της αλκοόλης και του καταλύτη, το μέσο ανάμιξης, η διάρκεια της αντίδρασης καθώς και η θερμοκρασία της αντίδρασης. Οι παράμετροι αυτές συζητούνται αναλυτικά παρακάτω.



Σχήμα 3.4. Στάδια της διεργασίας της συμβατικής και της *in situ* μετεστεροποίησης.

3.7.1. Δομή σπόρων

Κάθε ελαιούχος σπόρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην *in situ* μετεστεροποίηση παρόλα αυτά μπορεί να υπάρξουν διαφορές ως προς την απόδοση και την ταχύτητα της εκχύλισης λόγω της διαφοροποίησης της δομής των σπόρων. Επίσης κάποιοι σπόροι αποτελούνται από σκληρό εξωτερικό περίβλημα το οποίο θα

μπορούσε να επηρεάσει την εκχύλιση καθώς θα εμπόδιζε την διάχυση του διαλύτη στο εσωτερικό του σπόρου. Καθώς ο κάθε σπόρος έχει διαφορετική μικροδομή η εκχύλιση αναμένεται να είναι διαφορετική για κάθε διαφορετικό συνδυασμό πρώτης ύλης με διαλύτη (Poirot et al., 2007).

Η απόδοση της εκχύλισης επηρεάζεται επίσης από το είδος του ελαίου μέσα στο σπόρο. Κάποια λάδια περιέχουν πολικά συστατικά, όπως φωσφολιπίδια, τα οποία εκχυλίζονται με την *in situ* και όχι με την κλασική μετεστεροποίηση (Zakaria και Harvey, 2012).

3.7.2.Υγρασία

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, παρουσία νερού τα τριγλυκερίδια υδρολύονται δίνοντας ελεύθερα λιπαρά οξέα τα οποία παρουσία αλκαλικού καταλύτη θα δώσουν σάπωνες (Εξ. 3.6 & 3.7). Το ίδιο θα ισχύσει και στην περίπτωση της *in situ* μετεστεροποίησης.

Οι Zakaria και Harvey (2012) μελέτησαν την επίδραση της υγρασίας των σπόρων αλλά και της μεθανόλης στην *in situ* μετεστεροποίηση. Αυτό που παρατηρήθηκε είναι ότι η υγρασία των σπόρων ελαιοκράμβης (6.3 % w/w) δεν επηρεάζει την απόδοση της αντίδρασης αλλά ούτε την ποσότητα της μεθανόλης που χρειάζεται για να γίνει η αντίδραση. Παρόλα αυτά με μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας στο σύστημα η απόδοση σε εστέρες μειώνεται αρκετά. Σε αυτήν την περίπτωση απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα μεθανόλης έτσι ώστε να μειωθεί το ποσοστό υγρασίας μέσα στην μεθανόλη και να αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης (Ozgul-Yusel και Turkay, 2003).

Αντίθετα αποτελέσματα βρέθηκαν από τους Haas και Scott (2007) οι οποίοι παρατήρησαν ότι ξηραίνοντας τους σπόρους απαιτήθηκε 60% λιγότερη μεθανόλη και 56% λιγότερο NaOH κατά την *in situ* μετεστεροποίηση.

Επίσης, έχει μελετηθεί η επίδραση διαφορετικών κατεργασιών σπόρων ελαιοκράμβης πριν την *in situ* μετεστεροποίηση (Qian et al., 2013). Σε σπόρους χωρίς ξήρανση η μετεστεροποίηση έδωσε μόνο 15% μεθυλεστέρες. Με ξήρανση η απόδοση αυξήθηκε σε 46%. Με την κατεργασία με μεθανόλη (ανάμιξη με 10ml μεθανόλης και διήθηση) το περιεχόμενο σε FAME ήταν 92%.

Σε μία άλλη έρευνα χρησιμοποιώντας συν-διαλύτη διαιθοξυμεθάνιο (DEM) βρέθηκε ότι δεν υπήρξε επίδραση στην αντίδραση από την παρουσία υγρασίας στους σπόρους. Η εξήγηση που δόθηκε είναι ότι το NaOH ως ισχυρά πολικό διαλύεται στο νερό κατά τη διάρκεια της αντίδρασης με αποτέλεσμα ο καταλύτης να μην είναι διαθέσιμος από τα αντιδρώντα. Παρουσία όμως του DEM δημιουργείται ένα ομογενές μίγμα αποτελούμενο από λάδι, μεθανόλη και νερό με αποτέλεσμα ο καταλύτης να κατανέμεται ομοιόμορφα σε όλο το μίγμα και όχι μόνο στο νερό και τελικά να είναι διαθέσιμος για την αντίδραση (Zeng et al., 2009).

3.7.3. Οξύτητα

Στην αλκαλική αντίδραση τα τυχόν υπάρχοντα ελεύθερα λιπαρά οξέα στο σπόρο αντιδρούν με τον καταλύτη σχηματίζοντας σάπωνες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται ο διαθέσιμος για την αντίδραση καταλύτης και συνεπώς να μειώνεται και η απόδοση της αντίδρασης. Επίσης οι σάπωνες μπορεί να αυξήσουν το ιζώδες του βιοντίζελ, προκαλώντας τον σχηματισμό πηκτής και δυσκολεύοντας τον διαχωρισμό από την γλυκερόλη. Γι αυτούς τους λόγους το περιεχόμενο σε ελεύθερα λιπαρά οξέα θα πρέπει να είναι <3%. Αυτά τα οξέα είναι καρβοξυλικά οξέα τα οποία απελευθερώνονται από τα τριγλυκερίδια κυρίως από την λιπάση ή από την διαδικασία της οξειδωσης. Σπόροι που έχουν υψηλό περιεχόμενο σε ακόρεστα λιπαρά οξέα (ειδικά σε ελαϊκό και λινελαϊκό οξύ) και περιέχουν επίσης ένα ή και περισσότερα μη συζευγμένα πενταδιενικά συστήματα (-CH=CH-CH₂-CH=CH-) έχουν την τάση να οξειδώνονται πολύ εύκολα (Kartika et al., 2013). Για την αποφυγή οξειδωσης των σπόρων είναι απαραίτητη η σωστή αποθήκευση μακριά από υγρασία πριν τη χρήση τους.

Στην περίπτωση όπου το περιεχόμενο σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA) του σπόρου είναι υψηλό τότε η μετεστεροποίηση μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας όξινη κατάλυση, η οποία όμως είναι πολύ πιο αργή. Μια άλλη εναλλακτική μέθοδος είναι η μετεστεροποίηση 2 σταδίων όπου στο πρώτο βήμα γίνεται η όξινα καταλυόμενη μετεστεροποίηση έτσι ώστε να μειωθεί το περιεχόμενο σε FFA και μετά γίνεται η μετεστεροποίηση με τον βασικό καταλύτη (Hincapie et al., 2011, Shiu et al., 2010, Qian et al., 2010).

3.7.4. Μέγεθος σωματιδίων

Το μέγεθος των σωματιδίων των σπόρων είναι αναμενόμενο να παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση και στον ρυθμό της αντίδρασης. Όσο πιο μικρά τα σωματίδια τόσο μεγαλύτερη η επιφάνεια με την οποία έρχεται σε επαφή ο διαλύτης. Από αυτό συνεπάγεται μεγαλύτερη απόδοση σε μεθυλεστέρες και μικρότερος απαιτούμενος χρόνος για την αντίδραση. Σε αυτό συμφωνούν αρκετοί ερευνητές οι οποίοι μελέτησαν διαφορετικά μεγέθη σε σπόρους ελαιοκράμβης, *Jatropha* και βαμβακόσπορο (Zakaria και Harvey 2012, 2011, Qian et al., 2008, Ren et al., 2010).

Σε κάποιες περιπτώσεις επίσης παρατηρήθηκε ότι πολύ μικρά μεγέθη των σπόρων, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε έλαιο, σχηματίζουν συσσωματώματα μεταξύ τους και αυτό εμποδίζει την εκχύλιση (Steven et al., 2010, Sayyar et al., 2009).

3.7.5. Μοριακή αναλογία αλκοόλης-λαδιού

Για την ομογενή μετεστεροποίηση η μοριακή αναλογία μεθανόλης λαδιού είναι συνήθως 6:1. Αντίθετα στην *in situ* μετεστεροποίηση η ελάχιστη ποσότητα μεθανόλης που απαιτείται είναι αυτή που επαρκεί για να καλύψει τους σπόρους.

Από όλες τις μελέτες που έχουν γίνει πάνω στην *in situ* μετεστεροποίηση το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι η αναλογία μεθανόλης-λαδιού που απαιτείται είναι εξαιρετικά πιο υψηλή συγκριτικά με αυτή της κλασικής μεθόδου και αυτό γιατί η απαιτούμενη μεγάλη ποσότητα του διαλύτη βοηθά περισσότερο την εκχύλιση παρά την αντίδραση. Αυτό μάλλον οφείλεται στο γεγονός ότι το καθοριστικό στάδιο της ταχύτητας της αντίδρασης είναι η διάχυση της αλκοόλης στα σωματίδια. Η όποια αντίσταση σε φαινόμενα μεταφοράς μάζας θα μπορούσε να παραληφτεί με περίσσεια αλκοόλης (Kasim et al., 2010). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στον νόμο του Fick για την διάχυση όπου η εκχύλιση εξαρτάται από τη βαθμίδα της συγκέντρωσης του ελαίου ανάμεσα στον διαλύτη και το εσωτερικό του σπόρου (Zakaria και Harvey, 2012). Στην αρχή της αντίδρασης ο ρυθμός είναι ο μέγιστος λόγω της μεγάλης διαφοράς συγκέντρωσης ανάμεσα στα δύο μέρη. Αφού όμως γίνει μέρος της εκχύλισης, η βαθμίδα αυτή μειώνεται μέχρι που μηδενίζεται όταν υπάρξει ισορροπία της

συγκέντρωσης έξω και μέσα στο σπόρο. Ανάλογα μεταβάλλεται και ο ρυθμός της εκχύλισης. Συνεπώς όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του διαλύτη τόσο μεγαλύτερη θα είναι η βαθμίδα της συγκέντρωσης και τόσο πιο μεγάλος ο ρυθμός της εκχύλισης. Έτσι μπορούν να εξηγηθούν και άλλα ευρήματα άλλων ερευνητών σχετικά με την αυξημένη αναλογία αλκοόλης-λαδιού (Abo El-Enin et al., 2013, Chanda et al., 2012, Georgogianni et al., 2008, Haas et al., 2004, Kartika et al., 2013, Kasim και Harvey, 2011, Zakaria και Harvey 2012, Zeng et al., 2009, Ozgul και Turkay, 1993, Kasim et al., 2010).

3.7.6. Συγκέντρωση καταλύτη

Στη κλασική μέθοδο μετεστεροποίησης οι συγκεντρώσεις καταλύτη που χρησιμοποιούνται κυμαίνονται από 0,5-2% wt/wt λαδιού. Στην *in situ* μετεστεροποίηση δεν είναι εφικτό να χρησιμοποιηθούν οι ίδιες συγκεντρώσεις καθώς αλλάζει η φύση της αντίδρασης αφού έχουμε και στερεά συστατικά αλλά και πολύ μεγαλύτερη ποσότητα διαλύτη. Κοινή συμφωνία όλων είναι ότι πολύ μικρή ποσότητα δεν αρκεί για να ολοκληρωθεί η αντίδραση και πολύ μεγάλη ευνοεί τον σχηματισμό σαπώνων (Qian et al., 2013, Zakaria και Harvey, 2012, Qian et al., 2008, Kasim και Harvey, 2011).

3.7.7. Θερμοκρασία αντίδρασης

Γενικότερα η θερμοκρασία επηρεάζει τον ρυθμό της αντίδρασης της μετεστεροποίησης καθώς διευκολύνεται η ανάμιξη του λαδιού και του διαλύτη. Παρ' όλα αυτά στην *in situ* μετεστεροποίηση δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά στον συνολικό χρόνο που απαιτείται για την ολοκλήρωση της αντίδρασης αυξάνοντας την θερμοκρασία (Zakaria και Harvey, 2012, Kasim και Harvey, 2011, Qian et al., 2013). Αντίθετα οι Kartika et al., (2013) παρατήρησαν ότι οι μεγαλύτερες αποδόσεις παρατηρήθηκαν στους 50°C. Αυξάνοντας την θερμοκρασία στους 60°C κοντά στο σημείο ζέσεως της μεθανόλης, η απόδοση μειώθηκε.

3.7.8. Χρόνος Αντίδρασης

Αντίθετα με την κλασική μετεστεροποίηση, στην *in situ* μετεστεροποίηση απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος έτσι ώστε να ολοκληρωθεί η διεργασία προφανώς λόγω της διαφορετικής φύσης της. Οι απαιτούμενοι χρόνοι αντίδρασης που αναφέρονται στην βιβλιογραφία διαφέρουν ανάλογα με τις παραμέτρους που χρησιμοποιούνται κάθε φορά. Στον Πίνακα 3.6 φαίνεται ότι οι χρόνοι για την *in situ* μετεστεροποίηση χρησιμοποιώντας βασική κατάλυση ξεκινούν από τα 13 λεπτά και φτάνουν μέχρι και τις οχτώ ώρες. Γενικότερα όμως παρατηρήθηκε ότι όταν η αντίδραση φτάσει σε ισορροπία τότε δεν παρατηρείται περαιτέρω αύξηση στην απόδοση της αντίδρασης. Σε κάποιες περιπτώσεις βρέθηκε ότι μετά τα 30 πρώτα λεπτά δεν παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση στην απόδοση της αντίδρασης (Kasim and Harvey 2011). Αντίθετα σε άλλες περιπτώσεις χρειάστηκε παραπάνω χρόνος έτσι ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση όπως 3 ώρες (Qian et al., 2013, Kartika et al., 2013).

Πίνακας 3.6: Μελέτες της αλκαλικά καταλυόμενης *in situ* μετεστεροποίησης στην βιβλιογραφία

Πρώτη ύλη	Καταλύτης (% w/w λαδιού)	Αλκοόλη	Αλκοόλη/ λάδι (moles)	Συνδιαλύτης/ Μεθανόλη (ml)	Θερμ. (°C)	Χρόνος (min)	Απόδοση	Περιεχόμενο FAME	Ανάμιξη	Βιβλ.
Βαμβακόσπορος	NaOH (3.0%)	MeOH	135	Πετρελαϊκός αιθέρας 1/3	40	150	-	98%	Μηχανική ανάδευση	(Qian et al., 2008)
Ελαιοκράμβη	NaOH (7.0%)	MeOH	670	-	60	60	88%	90,3%	Ανάδευση 200rpm	(Γεωργογιάννη, 2009)
J. Curcas L.	NaOH (11%)	MeOH	400	-	30	30	87,8%	>90%	Ανάδευση 300rpm	(Kasim και Harvey, 2011)
Ελαιοκράμβη	NaOH (3.2%)	MeOH	180	-	40	180	92%	92%	Μηχανική ανάδευση	(Koutsouki et al., 2015)
J. Curcas L.	KOH (7.2%)	MeOH	335	Εξάνιο1/1	50	300	87%	99,7%	Ανάδευση 800rpm	(Kartika et al., 2013)
Ηλίανθος	NaOH (3.3%)	MeOH	600	-	60	60		95%	Μηχανική ανάδευση	(Georgogianni, et al., 2008b)
		EtOH			87	20	240	90%	Μηχανική ανάδευση	
						40	98%	Μηχανική ανάδευση		
Βαμβακόσπορος	NaOH (5.5%)	MeOH	1000	-	60	120		97%	Μηχανική ανάδευση	(Georgogianni et al., 2008a)
		EtOH			87	40	240	78%	Μηχανική ανάδευση	
						40	98%	Μηχανική ανάδευση		
Ελαιοκράμβη	KOH (4.0%)	MeOH	720	-	65	60	90%	-	Μαγνητική ανάδευση	(Leung et al., 2010)
J. Curcas L.	NaOH (3.1%)	MeOH	700	-	Θ.Δ.	80	94%	98%	Υπέρηχοι	(Kasim και Harvey, 2011)
Σόγια	NaOH (9.5%)	MeOH	543	-	Θ.Δ.	480	80%	84%	Shake	(Zeng et al., 2009)
Ηλίανθος	NaOH (2.3%)	MeOH	101	DEM ⁽¹⁾ 1,7/1	20	13	-	97%	Μηχανική ανάδευση	(Haas et al., 2004)
Αγριαγκινάρα	NaOH (5.0%)	MeOH	27	Εξάνιο17/1	Θ.Δ.	30	78,5	-	Υπέρηχοι (35kHz)	(Siatas et al., 2006)
Βαμβακόσπορος	NaOH (7.0%)	MeOH	37	Εξάνιο17/1	Θ.Δ.	30	40%	-	Υπέρηχοι (35kHz)	
Ηλίανθος	NaOH (3.0%)	MeOH	16	Εξάνιο17/1	Θ.Δ.	30	43,7%	-	Υπέρηχοι (35kHz)	
Σουσαμί	NaOH (2.0%)	MeOH	11	Εξάνιο17/1	Θ.Δ.	30	61,7%	-	Υπέρηχοι (35kHz)	

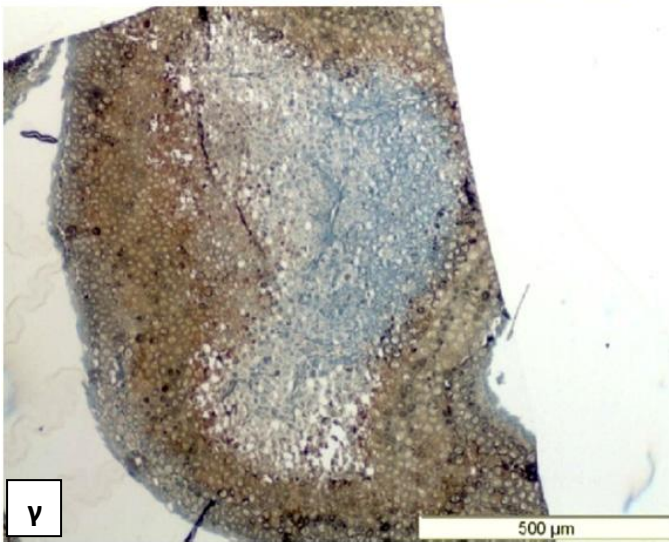
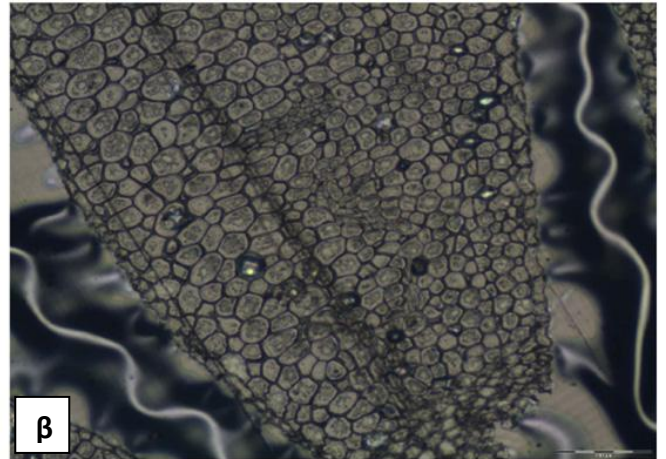
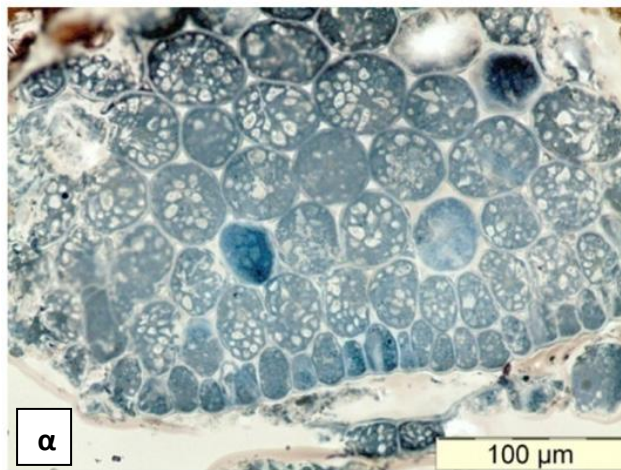
⁽¹⁾ DEM: Diethoxymethan

3.7.10. Μηχανισμός της αντίδρασης

Η μεθανόλη από μόνη της δεν μπορεί να εκχυλίσει τριγλυκερίδια από τον σπόρο (Zakaria και Harvey, 2012). Παρ' όλα αυτά με την παρουσία καταλύτη εκχυλίζονται οι μεθυλεστέρες.

Ο μηχανισμός της *in situ* μετεστεροποίησης δεν έχει μελετηθεί εκτενώς αλλά έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί. Σύμφωνα με έναν από αυτούς το NaOH έχει διπλό ρόλο στην *in situ* μετεστεροποίηση. Εκτός του ρόλου του ως καταλύτη στην αντίδραση έχει και την ιδιότητα να βοηθάει την μεθανόλη να διεισδύσει μέσα στους σπόρους καταστρέφοντας τα τοιχώματά τους (Haas et al., 2004, Qian et al., 2008). Σύμφωνα με άλλο μηχανισμό οι αλκυλ-εστέρες καθώς παράγονται μέσα στο σύστημα βοηθούν στο να εκχυλιστούν τα τριγλυκερίδια από τους σπόρους έτσι ώστε να γίνει μετά η αντίδραση της μετεστεροποίησης (Haas et al., 2004).

Οι Zakaria και Harvey (2012), μελέτησε τον μηχανισμό της *in situ* μετεστεροποίησης πιο αναλυτικά μελετώντας διάφορες παραμέτρους αλλά και τον σπόρο πριν, κατά τη διάρκεια και μετά την αντίδραση με μικροσκόπιο, Σχήμα 3.5. Αυτό που παρατήρησαν αρχικά είναι ότι τα τοιχώματα των σπόρων μετά την αντίδραση παραμένουν άθικτα ενώ έχει απομακρυνθεί η μεγαλύτερη ποσότητα των λιπιδίων (Σχήμα 3.5β). Άρα η υπόθεση ότι το NaOH καταστρέφει τα τοιχώματα των κυττάρων σύμφωνα με τους Zakaria και Harvey δεν ισχύει. Μελετώντας περαιτέρω εικόνες των σπόρων σε ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης οι Zakaria et al. παρατήρησαν ότι τα λιπίδια που μένουν είναι συγκεντρωμένα στο κέντρο του σωματιδίου του σπόρου (Σχήμα 3.5γ). Δηλαδή τα λιπίδια εκχυλίζονται σταδιακά από έξω προς τα μέσα. Σε συνδυασμό με το εύρημα ότι ενδιάμεσα μόρια της αντίδρασης (μόνο- και δι- γλυκερίδια) παρατηρούνται στον κύριο όγκο του διαλύτη σε ελάχιστες συγκεντρώσεις και μόνο στο πρώτο λεπτό της αντίδρασης και ότι το προϊόν που εκχυλίζεται είναι κυρίως εστέρες οι Zakaria et al. κατέληξαν στον εξής μηχανισμό : Αρχικά η μεθανόλη διαχέεται μέσω των κυτταρικών τοιχωμάτων και αντιδρά με τα άθικτα μόρια του λαδιού. Μετά, τα ενδιάμεσα μόρια της αντίδρασης (μόνο- και δι- γλυκερίδια) διαλύονται στην μεθανόλη και αντιδρούν εκ νέου μέσα στον σπόρο για να δώσουν τους εστέρες. Τέλος οι εστέρες διαχέονται στον, έξω από το σπόρο, κύριο όγκο του διαλύτη.



Σχήμα 3.5: Εικόνες σπόρου ελαιοκράμβης σε μικροσκόπιο: α)σπόρος πριν την εκχύλιση β) σπόρος στο τέλος της αντίδρασης γ) σπόρος κατά τη διάρκεια της αντίδρασης (Zakaria και Harvey, 2012).

3.8. Υπέρηχοι

Ως υπέρηχοι χαρακτηρίζονται οι ήχοι συχνοτήτων μεταξύ 20kHz και 100MHz. Καθώς το ανθρώπινο αυτί μπορεί να ακούσει ήχους συχνοτήτων 18-20kHz οι ήχοι μεγαλύτερων συχνοτήτων ονομάζονται υπέρηχοι. Οι υπέρηχοι χωρίζονται σε δύο περιοχές συχνοτήτων. Η πρώτη περιοχή βρίσκεται σε χαμηλές συχνότητες όπου μπορεί να παραχθεί μεγαλύτερη ηχητική ενέργεια και τότε προκαλείται το φαινόμενο της σπηλαιώσης (cavitation) σε υγρά. Ουσιαστικά η σπηλαιώση είναι αυτή όπου προκαλεί τα ηχοχημικά αποτελέσματα. Η υπερηχοχημεία συνήθως χρησιμοποιεί συχνότητες μεταξύ 20-40 kHz. Ωστόσο καθώς η σπηλαιώση σε υγρά συμβαίνει και σε μεγαλύτερες συχνότητες πρόσφατες έρευνες χρησιμοποιούν συχνότητες μέχρι και 2MHz. Συχνότητες από 5MHz και πάνω δεν προκαλούν σπηλαιώση και χρησιμοποιούνται κυρίως στην ιατρική απεικόνιση (Mason, 1990).

Εδώ και πολλά χρόνια έχει αναγνωριστεί ότι οι υπέρηχοι έχουν μεγάλες δυνατότητες όσον αφορά την χρήση τους σε μεγάλη ποικιλία διεργασιών στις χημικές και άλλες συναφείς βιομηχανίες. Κάποιες από αυτές φαίνονται στον Πίνακα 3.7. Ο όρος υπερηχοχημεία αναφέρεται στην χρήση των υπερήχων σε χημικές αντιδράσεις. Διάφοροι ερευνητές υποστηρίζουν ότι οι υπέρηχοι ενισχύουν την ταχύτητα και την απόδοση διαφόρων αντιδράσεων, μπορούν να αλλάξουν το μονοπάτι της αντίδρασης ή ακόμη και να ξεκινήσουν την αντίδραση σε χημικά, βιολογικά ή σε ηλεκτροχημικά συστήματα (Vyas et al., 2010). Επίσης οι υπέρηχοι χρησιμοποιούνται και σε άλλους τομείς φυσικών και χημικών διεργασιών όπως στην επεξεργασία τροφίμων, στην προστασία του περιβάλλοντος, στην επιστήμη των υλικών (καινούργια υλικά, βελτιωμένη εκχύλιση, κρυσταλλοποίηση, καινούργιες μεθόδους στην τεχνολογία πολυμερών), ηλεκτροχημεία και βιοτεχνολογία (Mason, 1999).

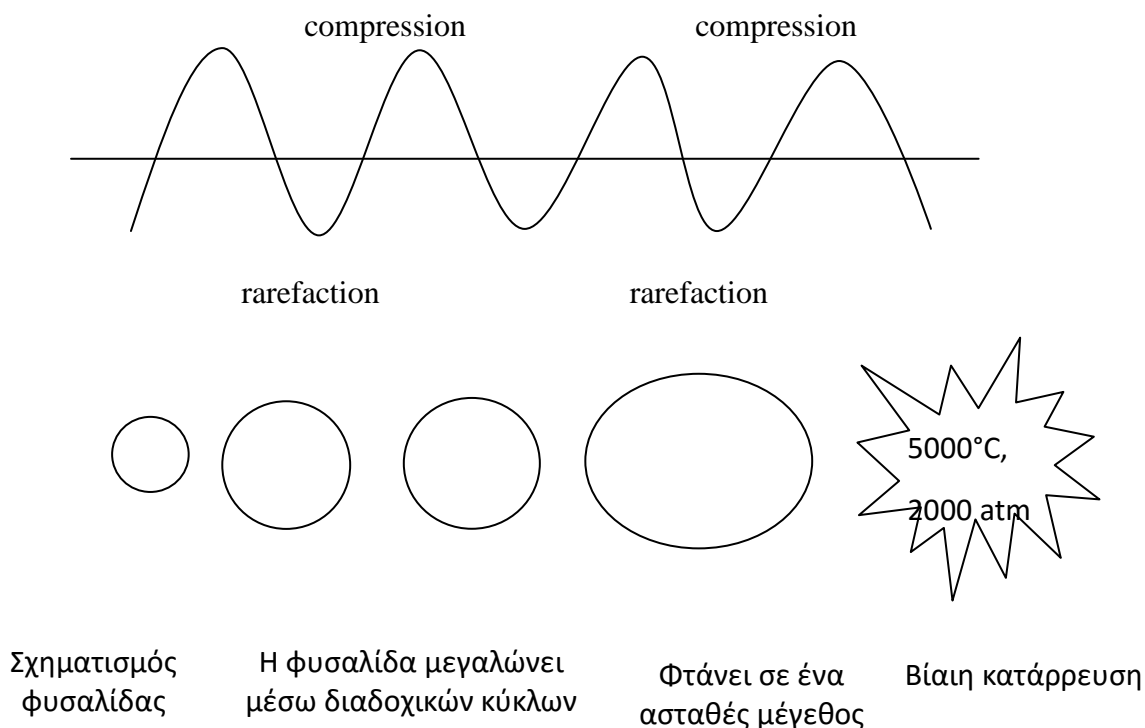
Πίνακας 3.7. Βιομηχανικές εφαρμογές υπερήχων

Τομέας	Εφαρμογές
Συγκόλληση πλαστικών	Κατασκευή θερμοπλαστικών ειδών
Καθαρισμός	Καθαρισμός μέσα σε υδατικό μέσο βιομηχανικών ειδών, ιατρικών εργαλείων και κοσμημάτων
Τεμαχισμός	Ακριβής διάτρηση και τεμαχισμός όλων των ειδών υλικών από κεραμικά μέχρι προϊόντα τροφίμων
Θεραπευτική ιατρική	Διάλυση θρόμβων αίματος, χημειοθεραπεία
Επεξεργασία	Διασπορά χρωστικών και στερών ουσιών σε υγρά μέσα, κρυσταλλοποίηση, διήθηση, ξήρανση, απαέρωση, αποαφρισμός, ομογενοποίηση, γαλακτωματοποίηση, διαλυτοποίηση, αποσυσσωμάτωση, εκχύλιση
Υπερηχοχημεία	Ηλεκτροχημεία, κατάλυση, προστασία περιβάλλοντος

3.8.1. Το φαινόμενο της σπηλαίωσης

Ο λόγος για τον οποίο οι υπέρηχοι χαμηλής συχνότητας προκαλούν χημικά φαινόμενα είναι η σπηλαίωση. Σπηλαίωση είναι η παραγωγή μικροφουσαλίδων σε ένα υγρό όταν εφαρμοστεί αρνητική πίεση. Αυτό επιτυγχάνεται αφού όπως όλοι οι ήχοι έτσι και οι υπέρηχοι μεταδίδονται μέσω κυμάτων τα οποία συμπιέζουν και εκτείνουν διαδοχικά την απόσταση των μορίων του μέσου το οποίο διαπερνούν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η μέση απόσταση μεταξύ των μορίων του υγρού να διαφέρει καθώς αυτά θα ταλαντώνονται γύρω από τη θέση τους. Όταν σε ένα υγρό εφαρμοστεί μεγάλη αρνητική πίεση (σε αυτήν την περίπτωση είναι η ηχητική πίεση κατά την αποσυμπίεση) τόση ώστε η απόσταση μεταξύ των μορίων να ξεπεράσει την κρίσιμη απόσταση η οποία απαιτείται έτσι ώστε να κρατήσει το υγρό ανέπαφο, τότε το υγρό θα καταρρεύσει και θα δημιουργηθούν κενά ή φουσαλίδες σπηλαίωσης. Οι φουσαλίδες αυτές δημιουργούνται κατά την διάρκεια του κύκλου της αραίωσης και μεγαλώνουν σε κάθε κύκλο αραίωσης μέχρι ένα μέγεθος ισορροπίας. Λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ των μη συντονισμένων φουσαλίδων κάποιες από αυτές υφίστανται ξαφνική διαστολή σε ένα ασταθές μέγεθος και καταρρέουν βίαια. Αυτή η κατάρρευση είναι αιτία της παραγωγής ενέργειας για τα χημικά και μηχανικά φαινόμενα καθώς κάθε φουσαλίδα σπηλαίωσης δρα ως μικροαντιδραστήρας. Αυτό

συμβαίνει επειδή στιγμιαία παράγει θερμοκρασίες αρκετών χιλιάδων βαθμών και πιέσεις πάνω από χίλιες ατμόσφαιρες (Σχήμα 3.6).



Σχήμα 3.6. Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου σπηλαιώσης μέσα σε υγρό μέσο.

Το φαινόμενο της σπηλαιώσης επηρεάζεται από πολλούς εξωτερικούς παράγοντες και κατά συνέπεια επηρεάζεται η ταχύτητα και η απόδοση της αντίδρασης (Mason, 1999). Αυτοί είναι:

- **Ιξώδες του διαλύτη:** Με τον σχηματισμό και την κατάρρευση μικροφυσαλίδων (cavities) παράγονται δυνάμεις διάτμησης μέσα στο υγρό. Καθώς το ιξώδες είναι μέτρο αντίστασης στη διάτμηση, η σπηλαιώση θα γίνει πιο δύσκολα σε ένα υγρό με υψηλό ιξώδες.
- **Επιφανειακή τάση του διαλύτη:** Για το φαινόμενο της σπηλαιώσης απαιτείται η δημιουργία διεπαφής μεταξύ υγρού και αερίου. Συνεπώς ένα μέσο το οποίο θα έχει χαμηλή επιφανειακή τάση θα δυσκολεύσει την παραγωγή σπηλαίων.

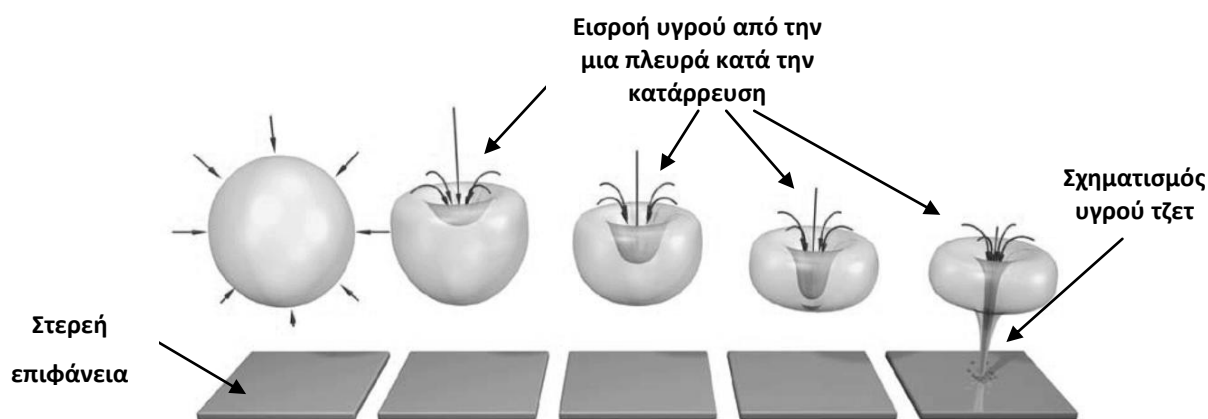
- **Τάση ατμών του διαλύτη:** Οι φυσαλίδες σπηλαιώσης που σχηματίζονται δεν είναι κενές, αντίθετα ατμοί από τον διαλύτη διαπερνούν την διεπιφάνεια κατά την διάρκεια της φάσης της διαστολής τους. Το φαινόμενο αυτό αυξάνει την πίεση μέσα στην φυσαλίδα μειώνοντας κατά ένα βαθμό την διαφορά πίεσης μεταξύ φυσαλίδας και του διαλύτη γύρω της.
- **Εξωτερική πίεση:** Όπως είναι αναμενόμενο, αυξάνοντας την εξωτερική πίεση, η κατάρρευση των φυσαλίδων θα γίνει με μεγαλύτερη ένταση και κατά συνέπεια τα ηχοχημικά φαινόμενα θα είναι πιο ενισχυμένα.
- **Θερμοκρασία:** Αυξάνοντας την θερμοκρασία η πίεση ατμών του μέσου αυξάνεται επίσης και κατά συνέπεια ενώ η παραγωγή των φυσαλίδων διευκολύνεται, η κατάρρευση τους γίνεται πιο ήπια. Επίσης το ιξώδες και η επιφανειακή τάση μειώνονται. Τα παραπάνω μειώνουν την αποτελεσματικότητα των ηχοχημικών φαινομένων.
- **Ένταση:** Γενικότερα αυξάνοντας την ένταση (εφαρμοζόμενο δυναμικό), αυξάνεται η ισχύς (W) και αυξάνονται τα ηχοχημικά φαινόμενα αλλά από μία τιμή εφαρμοζόμενης έντασης και πάνω παρατηρείται μείωση αυτών των φαινομένων. Αυτό συμβαίνει για διάφορους λόγους. Πρώτον αν εφαρμοστεί πολύ υψηλή ένταση στο διάλυμα τότε θα σχηματιστεί ένας πολύ μεγάλος αριθμός φυσαλίδων στο διάλυμα. Αυτές μετά θα αρχίζουν να ενώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας μεγαλύτερες και πιο ανθεκτικές φυσαλίδες. Αυτό έχει ως συνέπεια να δρουν ως εμπόδιο στην μετάδοση της ηχητικής ενέργειας στο μέσο. Δεύτερον, εφαρμόζοντας υψηλό πλάτος δονήσεων (Amplitude) το μέσο μετάδοσης δεν έχει καλή και συνεχόμενη επαφή με το υγρό μέσο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να χάνεται η αποδοτικότητα της μεταφοράς ισχύος από τον αναμεταδότη στο μέσο.
- **Εξασθένιση του ήχου:** Η ένταση του ήχου εξασθενεί καθώς περνά μέσα από το μέσο. Ο βαθμός της εξασθένισης είναι αντιστρόφως ανάλογος της συχνότητας. Για παράδειγμα υπέρηχος συχνότητας 118kHz μειώνεται στο μισό της έντασης του αφού διανύσει 1km σε νερό. Αντίθετα αν η συχνότητα είναι 20kHz η ένταση θα μειωθεί στο μισό μετά από απόσταση 30km (Mason, 1999). Συνεπώς για να είναι ίδια η ένταση των υπερήχων σε δυο ίδια διαλύματα θα πρέπει το βάθος που εφαρμόζονται οι υπέρηχοι να είναι το ίδιο όταν η συχνότητα είναι επίσης ίδια.

3.8.2. Είδος του χημικού συστήματος

Ανάλογα με το χημικό σύστημα στο οποίο εφαρμόζονται οι υπέρηχοι εμφανίζονται διαφορετικά φαινόμενα. Στη συνέχεια περιγράφεται η επίδραση των υπερήχων σε ετερογενές σύστημα (υγρό-στερεό και μη αναμίξιμα υγρά) καθώς αυτό ήταν και το αντικείμενο της παρούσας διατριβής.

Στερεό-υγρό

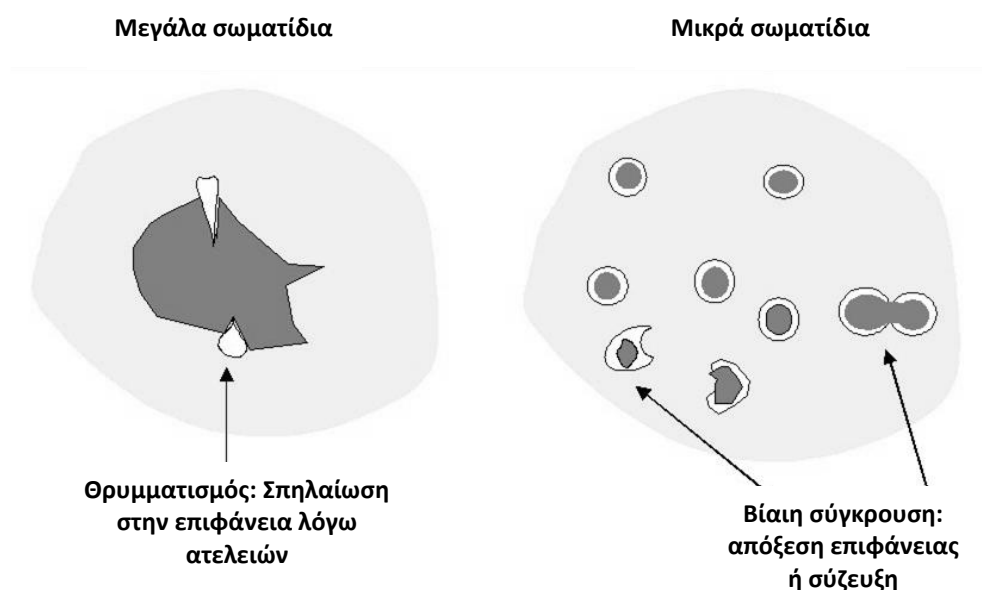
Σε ένα σύστημα στερεού υγρού το στερεό θα είναι είτε το αντιδρών είτε ο καταλύτης. Όταν το φαινόμενο της σπηλαιώσης συμβεί πλησίον ή πάνω σε μια επιφάνεια στερεού τότε η κατάρρευση των φυσαλίδων δεν θα είναι συμμετρική. Η στερεή επιφάνεια από την μια πλευρά της φυσαλίδας θα εμποδίσει την ροή υγρού και συνεπώς η ροή του υγρού θα γίνεται μόνο από την μια πλευρά της φυσαλίδας. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα να σχηματιστεί ένας πίδακας υγρού (τζετ) προς την στερεή επιφάνεια ταχύτητας πάνω από 100m/s (Σχήμα 3.7). Ένα άλλο φαινόμενο είναι αυτό της σημειακής διάβρωσης ή “pitting”. Κατά το φαινόμενο αυτό νεα επιφάνεια εκτίθεται προς τα αντιδρώντα και έτσι μεγαλώνει η διαθέσιμη επιφάνεια για την αντίδραση.



Σχήμα 3.7. Κατάρρευση φυσαλίδας πλησίον στερεής επιφάνειας

Στην περίπτωση που το στερεό είναι κονιοποιημένο συμβαίνουν διάφορα φαινόμενα όπως αποσυσσωμάτωση, διασπορά συσσωματωμάτων, απόξεση της

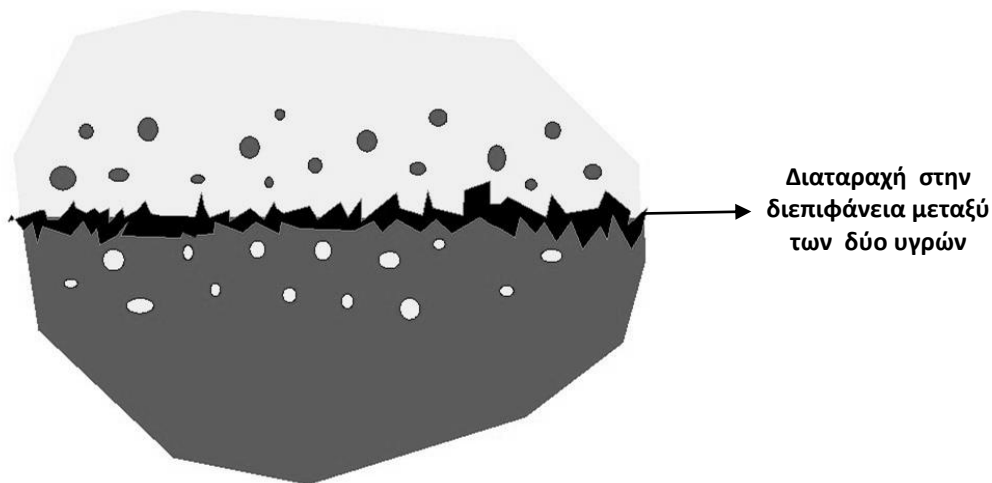
επιφάνειας των σωματιδίων και γενικότερα αυξημένη μεταφορά μάζας στην επιφάνεια του στερεού.



Σχήμα 3.8. Κατάρρευση φυσαλίδας πλησίον πολύ μικρών σωματιδίων

Μη αναμίξιμα υγρά

Ένα σύνηθες πρόβλημα στην σύνθεση είναι όταν τα αντιδρώντα είναι μη αναμίξιμα. Σε αυτήν τη περίπτωση η αντίδραση θα συμβεί μόνο στην διεπιφάνεια μεταξύ των δύο υγρών. Σε αυτές της περιπτώσεις απαιτείται ισχυρή ανάδευση, συνήθως μηχανική και αύξηση της θερμοκρασίας. Κατά την εφαρμογή υπερήχων, μέσω του φαινομένου της σπηλαιώσης, διαταράσσεται η διεπιφάνεια των δύο υγρών εκτοξεύοντας πίδακες του ενός υγρού μέσα στο άλλο σχηματίζοντας γαλακτώματα.



Σχήμα 3.9. Κατάρρευση φυσαλίδας στη διεπιφάνεια δύο μη αναμίξιμων υγρών

3.8.3. Η χρήση υπερήχων στην παραγωγή βιοντίζελ

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ένα από τα προβλήματα στην παραγωγή του βιοντίζελ είναι το γεγονός ότι τα αντιδρώντα είναι μη αναμίξιμα. Συνεπώς στην αρχή της διεργασίας απαιτείται ισχυρή ανάδευση έτσι ώστε να δημιουργηθεί γαλάκτωμα, να ελαχιστοποιηθούν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και συνεπώς το μίγμα της αντίδρασης να γίνει ομογενές. Αν η ανάδευση στην αρχή της διεργασίας είναι μη επαρκής και η θερμοκρασία χαμηλή τότε λόγω των φαινομένων μεταφοράς μάζας η αντίδραση δεν θα ολοκληρωθεί.

Η χρήση υπερήχων χαμηλής συχνότητας (LFU) στην παραγωγή βιοντίζελ έχει αρκετά πλεονεκτήματα έναντι της κλασικής μεθόδου (μηχανική ανάδευση). Η ενέργεια των υπερήχων μέσω του φαινομένου της σπηλαιώσης βελτιώνει την μεταφορά μάζας μεταξύ των μη αναμίξιμων υγρών με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω. Η χρήση υπερήχων είναι οικονομικά βιώσιμη ως μέθοδος καθώς απαιτεί λιγότερο χρόνο, λιγότερη ενέργεια (1/3-1/2 της ενέργειας που απαιτείται στην μηχανική ανάδευση) και λιγότερο καταλύτη (Veljkovic et al., 2012). Συνεπώς η χρήση υπερήχων θα μπορούσε να μειώσει το κόστος παραγωγής του βιοντίζελ που αποτελεί ένα από τα κύρια μειονεκτήματα του.

Για την παραγωγή βιοντίζελ με μετεστεροποίηση μέσω υπερήχων χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες ασυνεχούς και συνεχούς ροής με έμμεση ή άμεση υπερήχηση. Στην έμμεση υπερήχηση το μίγμα της αντίδρασης φέρεται σε μια κωνική

φιάλη η οποία τοποθετείται μέσα σε λουτρό υπερήχων. Στην άμεση, ο αναμεταδότης των υπερήχων (horn, sonotrode ή sonoprobe) τοποθετείται απευθείας μέσα στο μίγμα της αντίδρασης. Υπερήχηση μπορεί να γίνει είτε με ασυνεχή (για κάποια ώρα on και για κάποια ώρα off) είτε με συνεχή τρόπο.

Στον Πίνακα 3.8 αναφέρονται παραδείγματα μετεστεροποίησης με χρήση υπερήχησης και βασική κατάλυση από την βιβλιογραφία. Όπως μπορεί να δει κανείς υπάρχουν μεγάλες διαφορές ανάμεσα τους όσον αφορά κυρίως τον χρόνο και το ποσοστό μετατροπής σε αλκυλεστέρες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι παράμετροι που επηρεάζουν την μετεστεροποίηση μέσω υπερήχησης είναι αρκετές. Εκτός από τις κοινές παραμέτρους που επηρεάζουν την αντίδραση της μετεστεροποίησης, όπως η συγκέντρωση και το είδος του καταλύτη και της μεθανόλης ή η πρώτη ύλη, υπάρχουν και άλλες παράμετροι οι οποίες συμβάλλουν στα φυσικά φαινόμενα της μετάδοσης των υπερήχων. Οι παράμετροι αυτές συζητούνται παρακάτω.

Πίνακας 3.8. Μελέτες πάνω στην αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση με την χρήση υπερήχων

Λιπαρή ύλη	Καταλύτης (% w/w λαδιού)	Αλκοόλη	αλκοόλη/ λάδι (moles)	Συνθήκες υπερήχησης	T (°C)	Χρόνος (min)	Μετατροπή %	Βιβλ.
Σογιέλαιο	KOH (1.5)	MeOH	6/1	20kHz, άμεση	40	15	99.33	(Colucci, Borrero et al., 2005)
		EtOH			60	120	99.11	
		1-But			60	120	92.02	
		2-Prop			60	120	29.21	
Έλαιο καρύδας	KOH (0.75)	EtOH	6/1	24kHz, άμεση	-	7	98.00	(Kumar et al., 2010)
Τηγ. έλαια	KOH (1.0)	MeOH	6/1	20kHz, άμεση, 200W	45	40	94.50	(Hingu, et al., 2010)
Ηλιέλαιο	KOH (0.7)	MeOH	7.5/1	40kHz, λουτρό, 150W	32	60	88.00	(Avramovic, et al., 2010)
Σογιέλαιο	NaOH (0.2)	MeOH	9/1	40kHz, λουτρό	29	30	100.00	(Santos et al., 2009)
Ηλιέλαιο	NaOH (2.0)	MeOH	7/1	24kHz, άμεση	60	20	95.00	(Georgogianni, et al., 2008)
		EtOH			80	40	98.00	
Σογιέλαιο	NaOH (1.0)	MeOH	6/1	ULS+μικροκύματα	60	3	97.70	(Hsiao et al., 2010)
Τηγ. έλαια	NaOH (0.5)	MeOH	9/1	20kHz άμεση 500W (Ults. Intensity 123W/cm ²)	-	2	90.00	(Gude και Grant, 2013)
Silybum marianum oil	KOH (1.5)	MeOH	8/1	40kHz, άμεση 250W	60	20	95.75	(Takase et al., 2014)
J.curcas oil	KOH(0.5)	MeOH	5/1	24kHz άμεση 200W	-	7	97.63	(Kumar, Kumar και Johari, 2014)

Η συχνότητα της ακτινοβόλησης είναι μια σημαντική παράμετρος. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα φαινόμενα σπηλαιώσης δημιουργούνται μόνο κάτω από χαμηλές συχνότητες ακτινοβόλησης (10-100kHz). Τα φυσικά φαινόμενα της σπηλαιώσης μεγιστοποιούνται σε συχνότητες 20-50kHz. Επίσης έχει αναφερθεί ότι η εφαρμογή υπερήχων διπλής ή και πολλαπλής συχνότητας ευνοεί την ανάμιξη συγκριτικά με τους υπέρηχους μιας συχνότητας καθώς δημιουργούνται πιο έντονα και ομοιόμορφα κατανεμημένα φαινόμενα σπηλαιώσης μέσα στον αντιδραστήρα (Gole και Gogate, 2012).

Η ισχύς της υπερήχησης όπως αναφέρθηκε και παραπάνω είναι επίσης μια σημαντική παράμετρος καθώς επηρεάζει την κατανομή των φυσαλίδων, τον χρόνο ζωής τους, την ένταση της κατάρρευσης τους καθώς και την μέγιστη τιμή της θερμοκρασίας στο διάλυμα. Συνεπώς το εύρος της μετάδοσης των υπέρηχων και της

ανάμιξης επηρεάζεται από την εφαρμοζόμενη ισχύ και καθώς η τιμή της αυξάνεται τα φαινόμενα γίνονται πιο έντονα. Σε κάθε περίπτωση ανάλογα και με τις άλλες παραμέτρους, υπάρχει μια βέλτιστη τιμή ισχύος πέρα της οποίας τα φαινόμενα σπηλαιώσης εξασθενούν.

Τα φαινόμενα σπηλαιώσης επηρεάζονται επίσης και από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα και του αναμεταδότη (ύψος του διαλύματος, διάμετρος του αντιδραστήρα, υλικό κατασκευής του αντιδραστήρα, αριθμός και είδος του αναμεταδότη) (Gole και Gogate, 2012). Για αντιδραστήρες μεγάλης κλίμακας απαιτούνται περισσότεροι αναμεταδότες ή πιο ιδανικά κυψελίδες συνεχούς ροής. Η θέση του αναμεταδότη μέσα στο διάλυμα θα πρέπει να είναι τέτοια έτσι ώστε τα φαινόμενα σπηλαιώσης να κατανέμονται ομοιόμορφα και να έχουν μέγιστη ένταση.

Οι Hingu et al. (2010) μελέτησαν την μετεστεροποίηση σε τηγανισμένα έλαια με άμεση υπερήχηση (Πίνακας 3.8) καθώς και την επίδραση του σημείου στο οποίο τοποθετείται ο αναμεταδότης των υπερήχων. Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν ότι η απόδοση ήταν πολύ χαμηλότερη (8.5 %) όταν ο αναμεταδότης τοποθετήθηκε στην φάση του λαδιού. Όταν τοποθετήθηκε στην επιφάνεια μεταξύ των δύο φάσεων η απόδοση αυξήθηκε (58.5%) ενώ η μέγιστη απόδοση (89.5%) παρατηρήθηκε όταν τοποθετήθηκε στην φάση της μεθανόλης. Τις διαφορές αυτές τις απέδωσαν στη διαφορετική ένταση της σπηλαιώσης η οποία αλλάζει όταν το μέσο αλλάζει καθώς αλλάζουν και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του μέσου (ιξώδες, επιφανειακή τάση, πυκνότητα). Η μεθανόλη ευνοεί τα φαινόμενα της σπηλαιώσης και συνεπώς τον σχηματισμό λεπτού γαλακτώματος και γι αυτό η απόδοση της αντίδρασης αυξάνεται.

Η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο στην αντίδραση της μετεστεροποίησης. Όταν εφαρμόζεται υπερήχηση η ιδανική θερμοκρασία είναι μεταξύ 30-45 °C (Gole και Gogate, 2012). Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω σε υψηλές θερμοκρασίες δημιουργούνται ατμώδεις φυσαλίδες οι οποίες μειώνουν την ένταση της κατάρρευσης και συνεπώς επηρεάζουν αρνητικά τα φαινόμενα σπηλαιώσης (Leung et al., 2010).

3.8.4. Υπέρηχοι στην *in situ* μετεστεροποίηση

Η *in situ* μετεστεροποίηση χρησιμοποιώντας υπέρηχους ως μέσον ανάδευσης δεν έχει ερευνηθεί επαρκώς σε βάθος. Κάποιες μελέτες αναφέρονται στον Πίνακα 3.6. Αρχικά οι Siatis et al., (2006) χρησιμοποίησε σπόρους από βαμβακόσπορο, ηλιόσπορο αγριαγκινάρα και σουσάμι και μελέτησε την εκχύλιση του λαδιού με εξάνιο χρησιμοποιώντας υπέρηχους. Σε σύγκριση με την μέθοδο Soxhlet βρέθηκε το ίδιο αποτελεσματική χρησιμοποιώντας λιγότερο διαλύτη και σε λιγότερο χρόνο. Στην *in situ* μετεστεροποίηση χρησιμοποιώντας μεθανόλη, NaOH και εξάνιο ως συνδιαλύτη η μετατροπή σε μεθυλεστέρες ήταν 78,5%, για την αγριαγκινάρα, 40% για τον βαμβακόσπορο, 43,7% για τον ηλιόσπορο και 61,7% για το σπόρο σουσαμιού.

Αργότερα οι Georgogianni et al. (2008) μελέτησαν την *in situ* μετεστεροποίηση σε ηλιόσπορο και βαμβακόσπορο συγκρίνοντας την μηχανική ανάδευση με αυτή των υπέρηχων. Στην *in situ* μετεστεροποίηση σε ηλιόσπορο με αιθανόλη χρησιμοποιώντας υπέρηχους η αντίδραση ολοκληρώθηκε σε μόλις 40 λεπτά σε αντίθεση με την αντίστοιχη χρησιμοποιώντας μηχανική ανάδευση όπου χρειάστηκαν 4 ώρες. Επίσης στο αντίστοιχο πείραμα με βαμβακόσπορο χρειάστηκαν 40 λεπτά για να ολοκληρωθεί η αντίδραση με υπέρηχους ενώ με την μηχανική ανάδευση σε 4 ώρες η απόδοση ήταν μόλις 78%. Αντίθετα χρησιμοποιώντας μεθανόλη δεν παρατηρήθηκε καμία διαφορά στο χρόνο της αντίδρασης.

Αντίστοιχα αποτελέσματα βρέθηκαν συγκρίνοντας μηχανική ανάδευση και ανάδευση με υπέρηχους στην *in situ* μετεστεροποίηση σπόρων *Jatropha* (Chanda et al., 2012). Συγκριτικά με την κλασική μέθοδο ανάδευσης βρέθηκε ότι χρειάστηκαν πέντε ώρες για να φτάσει η απόδοση στο μέγιστο (94%) συγκριτικά με αυτήν των υπέρηχων όπου χρειάστηκαν 80 λεπτά.

Κεφάλαιο 4^ο

Ποιοτικά χαρακτηριστικά και μέθοδοι ανάλυσης

Όπως αναφέρθηκε το βιοντίζελ παράγεται από την αντίδραση της μετεστεροποίησης συνήθως με την χρήση μεθανόλης και NaOH ως καταλύτη. Στο τελικό μείγμα συνεπώς περιέχεται γλυκερόλη, ως το κύριο παραπροϊόν, υπολείμματα αλκοόλης, καταλύτη, μόνο, δι και τριγλυκερίδια καθώς και ελεύθερα λιπαρά οξέα. Επίσης από την διαδικασία της απομόνωσης και της αποθήκευσης του προϊόντος παραμένει υγρασία. Τα παραπάνω καθώς και άλλοι επιμολυντές έχουν σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον και στην μηχανή καύσης. Γι αυτό το λόγο η θέσπιση προτύπων για τα όρια των επιμολυντών στο βιοντίζελ και για την ποιότητα του είναι απαραίτητη. Επιπλέον η διασφάλιση της ποιότητας του βιοντίζελ είναι ύψιστης σημασίας για την επιτυχημένη εμπορική του εκμετάλλευση. Κατά συνέπεια, έχουν συσταθεί πρότυπα ποιότητας του βιοντίζελ σε διάφορες χώρες του κόσμου όπως το ASDM D 6751 στις Η.Π.Α. και το EN 14214 για την Ευρώπη (Πίνακας 4.1 και 4.2 αντίστοιχα).

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο τύπος (μήκος ανθρακικής αλυσίδας, βαθμός ακορεστότητας) και η συγκέντρωση των εστέρων των λιπαρών οξέων επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τα χαρακτηριστικά του βιοντίζελ και την σταθερότητα του κατά την αποθήκευση (Pinto et al., 2005). Επίσης η πρώτη ύλη καθορίζει όπως είναι λογικό σε μεγάλο βαθμό την σύσταση του βιοντίζελ σε εστέρες (Stauffer και Byron, 2007). Επιπλέον πολλοί επιμολυντές στο βιοντίζελ προέρχονται από την διεργασία της μετεστεροποίησης. Συνεπώς τα χαρακτηριστικά του βιοντίζελ εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες και γι αυτό το λόγο είναι σημαντικό να ελέγχονται όλες αυτές οι παράμετροι.

Πίνακας 4.1: Πρότυπο ποιότητας βιοντίζελ EN14214.

Παράμετρος	Μέθοδος	Όρια
Περιεχόμενο μεθυλεστέρων % (mol/mol)	EN 14103	96.5 min
Πυκνότητα; 15° (kg/m ³)	EN ISO 3675, EN ISO 12185	860–900
Ιξώδες; 40°C (mm ² /s)	EN ISO 3104, ISO 3105	3.5–5.0
Σημείο ανάφλεξης (°C)	EN ISO 3679	120 min
Περιεχόμενο Θείο (mg/kg)	EN ISO 20846; EN ISO 20884	10.0 max
Υπόλειμμα άνθρακα (10% distillation residue) % (mol/mol)	EN ISO 10370	0.30 max
Αριθμός κετανίου	EN ISO 5165	51 min
Τέφρα% (mol/mol)	ISO 3987	0.02 max
Υγρασία (mg/kg)	EN ISO 12937	500 max
Όλική επιμόλυνση mg/kg	EN 12662	24 max
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3h, 50°C)	EN ISO 2160	1
Οξειδωτική σταθερότητα, 110°C (h)	EN 14112	6.0 min
Οξύτητα (mg KOH/g)	EN 14104	0.50 max
Αριθμός ιωδίου (g I ₂ /100 g)	EN 14111	120 max
Λινολενικό οξύ % (mol/mol)	EN 14103	12.0 max
Περιεχόμενο FAME με ≥ 4 διπλούς δεσμούς% (mol/mol)		1 max
Περιεχόμενο σε μεθανόλη % (mol/mol)	EN 14110	0.20 max
Περιεχόμενο μονογλυκεριδίων % (mol/mol)	EN 14105	0.80 max
Περιεχόμενο Διγλυκεριδίων % (mol/mol)	EN 14105	0.20 max
Περιεχόμενο Τριγλυκεριδίων % (mol/mol)	EN 14105	0.20 max
Γλυκερόλη % (mol/mol)	EN 14105, EN 14106	0.020 max
Όλική γλυκερόλη % (mol/mol)	EN 14105	0.25 max
Na + K (mg/kg)	EN 14108, EN 14109	5.0 max
Ca + Mg (mg/kg)	prEN 14538	5.0 max
Περιεχόμενο σε φώσφορο (mg/kg)	EN 14107	10.0 max
Σημείο κρύου φίλτρου απόφραξης	EN 116	— °C
Σημείο θόλωσης (°C)	ISO 3016	—
Θερμαντική αξία (MJ/kg)	DIN 51900-1 DIN 51900-2 DIN 51900-2	—

Πίνακας 4.2: Πρότυπο ποιότητας βιοντίζελ ASDM D 6751

Παράμετρος	Μέθοδος	Όρια
Σημείο ανάφλεξης	D 93	130.0 °C min
Υγρασία	D 2709	0.050 % (v/v) max
Κινηματικό ιξώδες, 40°	D 445	1.9–6.0 mm ² /s
Τέφρα	D 874	0.020 % (w/w) max
Θείο	D 5453	0.0015 % (w/w) max (S15)
		0.05 % (w/w) max (S500)
Copper strip corrosion (3h, 50°C)	D 130	No. 3 max
Αριθμός κετανίου	D 613	47 min
Σημείο θόλωσης	D 2500	Not specified
Υπολείμματα άνθρακα	D 4530	0.050 % (w/w) max
Οξύτητα	D 664	0.50 mg KOH g ⁻¹ max
Γλυκερόλη	D 6584	0.020 % (w/w) max
Συνολική γλυκερόλη	D 6584	0.240 % (w/w) max
Φώσφορος	D 4951	0.001 % (w/w) max
Περιεχόμενο Νάτριο/Κάλιο	UOP 391	5 mg kg ⁻¹ max
Σημείο απόσταξης	D 1160	360 °C max

Οι παράμετροι που καθορίζουν την ποιότητα του βιοντίζελ χωρίζονται σε δύο ομάδες. Η πρώτη αποτελείται από τις παραμέτρους οι οποίες είναι ίδιες και για το συμβατικό ντίζελ όπως η πυκνότητα, το ιξώδες, το σημείο ανάφλεξης, το περιεχόμενο θείο, ο αριθμό κετανίου, η οξύτητα, η τέφρα, τα υπολείμματα άνθρακα. Στην δεύτερη περιλαμβάνονται παράμετροι που έχουν συσταθεί για το βιοντίζελ όπως το περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες, μονο, δι-, τρι-γλυκερίδια, μεθανόλη, λινολενικό οξύ, γλυκερόλη, φώσφορο, υγρασία και το σημείο κρύου φίλτρου απόφραξης (Monteiroa et al., 2008).

4.1. Περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες

Οι πιο σημαντικές παράμετροι για τον χαρακτηρισμό του βιοντίζελ είναι το περιεχόμενο σε αλκυλεστέρες, ελεύθερα λιπαρά οξέα, γλυκερόλη, μόνο, δι- και τρι-γλυκερίδια. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω το καθαρό βιοντίζελ αποτελείται κυρίως από αλκυλ εστέρες λιπαρών οξέων. Για την καλύτερη λειτουργία της μηχανής απαιτείται 98.8% περιεχόμενο σε εστέρες. Οι μέθοδοι για τον προσδιορισμό του ποσοστού αλκυλεστέρων στο βιοντίζελ που αναφέρονται στην βιβλιογραφία είναι αρκετές. Για την ποιοτική ανάλυση του βιοντίζελ χρησιμοποιείται κυρίως η

χρωματογραφία. Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι ανάλυσης για αυτές τις παραμέτρους είναι η αέρια χρωματογραφία (GC) και η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) (Monteiroa et al., 2008).

4.1.1. Αέρια χρωματογραφία

Η αέρια χρωματογραφία είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος ανάλυσης καθώς παρέχει υψηλή ακρίβεια στην ποσοτικοποίηση ακόμα και των δευτερευόντων συστατικών. Ωστόσο υπάρχουν και τα μειονεκτήματα που μειώνουν την ακρίβεια της μεθόδου όπως μετατόπιση της γραμμής βάσης, αλληλοεπικάλυψη των κορυφών και ο μικρός χρόνος ζωής των πρότυπων διαλυμάτων και των δειγμάτων. Επιπλέον στην αέρια χρωματογραφία για τον προσδιορισμό των μονο, δι-, και τριγλυκεριδίων, της γλυκερόλης και των ελευθέρων λιπαρών οξέων απαιτείται η σύνθεση παραγόντων των υδροξυλομάδων, με τριμεθυλοπυριτίωση $[-O-Si(CH_3)_3]$. Η διαδικασία αυτή βελτιώνει τον διαχωρισμό των συστατικών αλλά αυξάνει τον χρόνο ανάλυσης. Ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID) είναι πιο ο διαδεδομένος ανιχνευτής για την αέρια χρωματογραφία ενώ τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται αρκετά και η φασματοσκοπία μάζας (MS).

4.1.2. Υγρή Χρωματογραφία υψηλής απόδοσης

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) δεν είναι τόσο διαδεδομένη για την ανάλυση του βιοντίζελ ωστόσο ο χρόνος ανάλυσης είναι μικρότερος και δεν χρειάζεται παραγωγή του δείγματος. Επιπλέον προσφέρει ανάλυση του βιοντίζελ από διαφορετικές πρώτες ύλες και θεωρείται καταλληλότερη μέθοδος για την ανάλυση μιγμάτων βιοντίζελ-ντίζελ σε σχέση με το GC. Από τους καταλληλότερους ανιχνευτές είναι ο ανιχνευτής διασποράς φωτός (Evaporative Light Scattering Detector-ELSD).

4.1.3. Φασματοσκοπικές μέθοδοι

Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται κυρίως για την μελέτη της μετεστεροποίησης σε σχέση με τον χρόνο (monitoring). Πιο συχνά χρησιμοποιούνται

οι φασματοσκοπία μαγνητικού συντονισμού (NMR) και η Φασματοσκοπία υπεράυθρου (IR). Η NMR μειονεκτεί όσον αφορά το υψηλό κόστος των οργάνων και της συντήρησης (Monteiroa et al., 2008).

4.2. Περιεχόμενο σε γλυκερόλη

Η γλυκερόλη αποτελεί το κύριο παραπροϊόν της αντίδρασης της μετεστεροποίησης. Η απομάκρυνση της είναι απαραίτητη καθώς δημιουργεί προβλήματα και επικίνδυνες εκπομπές αερίων (Plank και Lorbeer, 1995). Το όριο περιεκτικότητας της ελεύθερης γλυκερόλης είναι 0.02%. Τα ευρωπαϊκά και αμερικάνικα πρότυπα αναφέρουν όρια και για την ελεύθερη και για την δεσμευμένη γλυκερόλη (άθροισμα γλυκερόλης, μονο ,δι- και τρι-άλκυλο-γλυκερόλη). Η επιμόλυνση του βιοντίζελ από αυτά τα συστατικά γίνεται συνήθως εξαιτίας της ατελούς αντίδρασης και της μη επαρκούς απομόνωσης του τελικού προϊόντος. Η μέθοδος προσδιορισμού της περιεκτικότητας της γλυκερόλης γίνεται κυρίως με αέρια χρωματογραφία (Plank και Lorbeer, 1995).

4.3. Περιεχόμενη Υγρασία

Η περιεχόμενη υγρασία αποτελεί σημαντική παράμετρο για τον ποιοτικό έλεγχο του βιοντίζελ. Όταν το περιεχόμενο της υγρασίας είναι υψηλό τότε ευνοείται η ανάπτυξη οργανισμών, η διάβρωση της δεξαμενής αποθήκευσης και η δημιουργία γαλακτωμάτων. Γι αυτό το λόγο το όριο της υγρασίας σύμφωνα με τα πρότυπα είναι αρκετά χαμηλό 0.05% (w/w). Σύμφωνα με τα πρότυπα για τον προσδιορισμό του ποσοστού υγρασίας χρησιμοποιείται φυγοκέντριση ή τιτλοδότηση Karl-Fisher.

4.4. Περιεχόμενο σε μεθανόλη

Υπολείμματα μεθανόλης από την παραγωγική διαδικασία του βιοντίζελ προκαλεί διάβρωση μετάλλων (κυρίως του αλουμίνιου) και μειώνει το σημείο ανάφλεξης. Επιπλέον μειώνει τον αριθμό κετανίου και υποβαθμίζει τις λιπαντικές ιδιότητες του καυσίμου (Knothe, 2006). Στο πρότυπο ASTM D6751 το περιεχόμενο της μεθανόλης οριοθετείται με το σημείο ανάφλεξης. Στο πρότυπο EN 14214 υπάρχει

όριο 0.2% w/w για το περιεχόμενο σε μεθανόλη. Σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο ο προσδιορισμός γίνεται με GC. Το δείγμα θερμαίνεται σε κλειστό δοχείο στους 80°C και όταν αποκατασταθεί ισορροπία μέρος του αερίου εισάγεται στον χρωματογράφο (δειγματοληψία από τον υπερκείμενο χώρο-headspace).

4.5. Προφίλ των λιπαρών οξέων

Οι περιορισμοί όσον αφορά το προφίλ των λιπαρών οξέων υπάρχουν μόνο στο Ευρωπαϊκό πρότυπο EN14214 και σκοπός είναι να περιοριστούν ανεπιθύμητα συστατικά, για παράδειγμα αυτά που οξειδώνονται εύκολα.

Μεθυλεστέρας του λινολενικού οξέος

Το όριο στο περιεχόμενο μεθυλεστέρα θεσπίστηκε λόγω της τάσης του να οξειδώνεται εύκολα. Η μέθοδος ανάλυσης είναι ίδια με αυτήν της ανάλυσης των μεθυλεστέρων.

FAME με ≥ 4 διπλούς δεσμούς

Η προδιαγραφή αυτή υπάρχει ούτως ώστε να αποκλειστεί το ιχθυέλαιο ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ καθώς τα λιπαρά οξέα του οξειδώνονται πολύ εύκολα (Knothe, 2006).

Αριθμός ιωδίου:

Με τον αριθμό ιωδίου μετράμε τον βαθμό ακορεστότητας μιας λιπαρής ύλης ενώ μέθοδος προσδιορισμού είναι η κλασική μέθοδος Wijs. Εξυπηρετεί τον ίδιο σκοπό με τις δύο προηγούμενες μεθόδους (Knothe, 2006).

4.6. Μέταλλα και Μεταλλοειδή

Ο προσδιορισμός του περιεχομένου σε μέταλλα και μεταλλοειδή στο βιοντίζελ είναι πολύ σημαντικός λόγω των επιπτώσεων στο περιβάλλον αλλά και στη μηχανή καύσης. Ο προσδιορισμός των Na και K γίνεται με ατομική απορρόφηση και των Mg και Ca με ICP OES. Τα μέταλλα αυτά προσδιορίζονται και έμμεσα μέσω του προσδιορισμού της θεϊκής τέφρας (Knothe, 2006).

Θεική τέφρα

Ο προσδιορισμός της θεικής τέφρας γίνεται με σκοπό τον προσδιορισμό μετάλλων (όπως Ba, Ca, Mg, Na, K, Sn, S, P, Cl) που περιέχονται ως προσθετικά στα λιπαντικά. Για τον προσδιορισμό αυτό το δείγμα πυρώνεται σε φούρνο υψηλής θερμοκρασίας μέχρι να μείνει η τέφρα και το υπόλειμμα επεξεργάζεται με θεικό οξύ. Η εφαρμογή αυτής της μεθόδου στον χαρακτηρισμό του βιοντίζελ γίνεται για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων Na ή K από τον καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε κατά την μετεστεροποίηση (Knothe, 2006).

4.7. Φώσφορος και θείο

Ο φώσφορος και το θείο προέρχονται από τα φυτικά έλαια (φωσφολιπίδια, ή γλυκοζινολικές ενώσεις στην περίπτωση της ελαιοκράμβης). Ο φώσφορος και το θείο αποτελούν ανεπιθύμητες ενώσεις για την λειτουργία των καταλυτών των αυτοκινήτων που χρησιμοποιούνται για την μείωση των εκπομπών καυσαερίων. Η μέθοδος ανάλυσης που προτείνεται από το ASTM D6751 και το EN14214 είναι η φθορισμομετρία υπεριώδους UV-F. Το παραγόμενο SO₂ κατά την καύση διεγείρεται και κατά την επαναφορά του μετريέται η εκπομπή φθορισμού. Για τον προσδιορισμό του φώσφορου χρησιμοποιείται φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής (AES) (Knothe, 2006).

4.8. Διάβρωση χάλκινου ελάσματος

Με το τεστ της διάβρωσης χάλκινου ελάσματος ελέγχεται η παρουσία διαβρωτικών ενώσεων του θείου. Η μέθοδος είναι απλή και γίνεται με την εμβάπτιση ενός χάλκινου ελάσματος μέσα στο καύσιμο για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και θερμοκρασία. Ο βαθμός αμαύρωσης του ελάσματος δείχνει και την ολική τάση διαβρωτικότητας του καυσίμου (Knothe, 2006).

4.9. Οξειδωτική σταθερότητα

Το φως, η υψηλή θερμοκρασία, η παρουσία μετάλλων, το υλικό του δοχείου αποθήκευσης μπορεί να υποβαθμίσουν την ποιότητα του βιοντίζελ. Με την οξείδωση

του βιοντίζελ παράγονται ενώσεις όπως μικρής αλυσίδας λιπαρά οξέα και αλδεΐδες αλλά και ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους μέσω του οξειδωτικού πολυμερισμού. Ακόμα και το προφίλ των λιπαρών οξέων της πρώτης ύλης μπορεί να επηρεάσει την οξειδωτική σταθερότητα (Knothe, 2006). Συνεπώς αυτή η παράμετρος αποτελεί βασικό ζήτημα για την αξιοποίηση και την βιωσιμότητα του βιοντίζελ. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για το προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας είναι η μέθοδος Rancimat για το EN14214 και η OSI (AOCS Oil Stability Index). Ουσιαστικά με την εισαγωγή αυτής της παραμέτρου στο πρότυπο EN14214 η παράμετρος του αριθμού ιωδίου είναι περιττή.

4.10. Φυσικές παράμετροι

Κινηματικό ιξώδες

Η μετατροπή των ελαίων σε αλκυλεστέρες γίνεται με σκοπό της μείωσης του ιξώδους. Συνεπώς η παράμετρος αυτή μετράται έτσι ώστε να εξαιρούνται τα φυτικά έλαια από καύσιμα. Επίσης το κινηματικό ιξώδες αποτελεί δείκτη της ποιότητας του καυσίμου κατά την αποθήκευση καθώς η τιμή του αυξάνεται όταν μειώνεται η ποιότητα του καυσίμου. Ο προσδιορισμός του ιξώδους γίνεται με ιξωδόμετρο.

Αριθμός κετανίου

Ο αριθμός κετανίου είναι ένας δείκτης της ποιότητας ανάφλεξης ενός καυσίμου και προσδιορίζεται με την καθυστέρηση στην ανάφλεξη. Όσο μεγαλύτερος ο αριθμός κετανίου τόσο μικρότερη η καθυστέρηση ανάφλεξης. Η μέτρηση της απόδοσης ανάφλεξης ενός καυσίμου γίνεται με σύγκριση με ένα καύσιμο αναφοράς σε μια τυποποιημένη δοκιμή του κινητήρα.

Σημείο Θόλωσης και Σημείο κρύου φίλτρου απόφραξης (Cold-filter plugging-CFPP)

Οι δύο αυτές παράμετροι δείχνουν πως συμπεριφέρεται το καύσιμο σε χαμηλές θερμοκρασίες. Καθώς οι θερμοκρασίες σε κάθε χώρα διαφέρουν, δεν έχει συσταθεί όριο για αυτήν την παράμετρο.

Σκοπός Διατριβής

Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν η μελέτη της αλκαλικής μετεστεροποίησης σπόρων ή ελαίων αγριαγκινάρας, ελαιοκράμβης και ηλιόσπορου για την παραγωγή βιοντίζελ χρησιμοποιώντας ομογενή (συμβατική και *in situ* μέθοδος) ή ετερογενή κατάλυση. Πιο συγκεκριμένα σκοπός ήταν η μελέτη διαφόρων παραγόντων όπου επηρεάζουν την διεργασία όπως η μέθοδος της αναδέυσης (μηχανική ανάδευση και υπέρηχοι), διαφορετικές συγκεντρώσεις μεθανόλης και καταλύτη, το είδος του καταλύτη, ο χρόνος της αντίδρασης και το είδος της πρώτης ύλης.

Κεφάλαιο 5^ο

Υλικά και Μέθοδοι

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την συμβατική και *in situ* μετεστεροποίηση αντίστοιχα ήταν λάδι και σπόροι αγριαγκινάρας ελαιοκράμβης και ηλιόσπορος. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: NaOH (>99%), μεθανόλη (>96%), εξάνιο (>96%) και ακετόνη (>96%) από την Merck, κιτρικό οξύ ($\geq 99.5\%$) από SIGMA-ALDRICH, Na_2SO_4 ως αφυγραντικό από Carlo Erba. Για την παρασκευή των καταλυτών στην ετερογενή κατάλυση χρησιμοποιήθηκαν τα εξής υλικά: $\text{Mg}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PVA (MW= 30.000-70.000) και $\text{Ca}(\text{NO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ από SIGMA-ALDRICH, 25% NH_3 solution από Scharlau.

5.1. Συγκομιδή και προκατεργασία ελαιούχων σπόρων

Η συγκομιδή της χειμερινής ελαιοκράμβης πραγματοποιήθηκε τέλος Μαΐου, της ανοιξιάτικης αντίστοιχα τέλος Ιουλίου έως μέσα Αυγούστου. Η αντίστοιχη συγκομιδή των σπόρων αγριαγκινάρας έγινε αρχές Αυγούστου και του ηλίανθου μέσα Ιουλίου έως αρχές Αυγούστου. Η συγκομιδή στα πειραματικά τεμάχια έγινε χειρωνακτικά με θερισμό των ταξικαρπιών (ελαιοκράμβη), κεφαλών (ηλίανθος), αχαινίων (αγριαγκινάρα) και στην συνέχεια μετά από σύντομη παραμονή 3-4 ημερών σε σκιερό στέγαστρο και οριστική ξήρανση κατά την οποία πραγματοποιήθηκε αποχωρισμός των κερατίων και κεφαλών που περιέχουν τον καρπό καθώς επίσης και σύνθλιψη-λίχνισμα και παραλαβή του σπόρου.

5.2. Εξαγωγή ελαίου από τους ελαιούχους σπόρους

5.2.1. Εκχύλιση με συσκευή Soxhlet

25 g σπόρου ξηράνθηκαν στο πυριαντήριο για μια ώρα στους 100°C . Αφού κονιοποιήθηκαν μεταφέρθηκαν μέσα σε φύσιγγα, όπου και σκεπάστηκαν με βαμβάκι.

Στη συνέχεια η φύσιγγα τοποθετήθηκε στον εκχυλιστήρα της συσκευής Soxhlet, όπου προστέθηκαν 200ml εξανίου (όγκος να καλύψει περίπου μιάμιση φορά τον όγκο του εκχυλιστήρα). Αφού πρώτα εξασφαλίστηκε καλή ψύξη, άρχισε η εκχύλιση του δείγματος που διήρκησε 5 ώρες. Όταν τελείωσε η εκχύλιση, ο διαλύτης εξατμίστηκε σε αποστακτική συσκευή κενού και το έλαιο συλλέχτηκε.

5.2.2. Εκχύλιση με μηχανική πρέσα

Για την εξαγωγή του λαδιού από τον σπόρο χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη πειραματική πρέσα KK8/Standard που υπάρχει στο εργαστήριο Βιομηχανικών φυτών του ΤΕΙ Ηπείρου δυναμικότητας 8 kg σπόρου/h. Για την εξαγωγή του λαδιού δοκιμάστηκαν διάμετροι ακροφυσίων (10 και 11 mm). Ουσιαστικά η σύνθλιψη πραγματοποιήθηκε με μία κοχλιωτή πρέσα συμπίεσης των σπόρων λαμβάνοντας το ακαθάριστο λάδι και την πίτα. Το λάδι τοποθετήθηκε στο ογκομετρικό σωλήνα συλλογής για 24 ώρες ούτως ώστε να κατακαθίσει το υπάρχον ίζημα και μετά από διήθηση με διηθητικό χαρτί αποθηκεύθηκε σε γυάλινα φιαλίδια αεροστεγώς.

5.2.3. Φυσικές και χημικές ιδιότητες του λαδιού

Η σύνθεση σε λιπαρά οξέα καθώς και η οξύτητα από το λάδι που χρησιμοποιήθηκε προσδιορίστηκε σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή οδηγία (No. 2568/91).

Η υγρασία προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας αναλυτή υγρασίας KERN, μοντέλο MLB50-3, (Balingen, Germany). 3 g σπόρων ζυγίστηκαν σε μεταλλική κάψα και ξηράθηκαν σε θερμοκρασία 100 °C μέχρι το βάρος να σταθεροποιηθεί. Το αποτέλεσμα εκφράστηκε ως % υγρασία (g/100) = βάρος τελικό/αρχικό βάρος x 100.

5.2.4. Διαχωρισμός σπόρων με βάση το μέγεθος με κοσκίνιση

Οι σπόροι αρχικά ξηράθηκαν για 36 ώρες στους 110°C και αφού κρύωσαν αλέστηκαν σε οικιακό μπλέντερ. Τα κόσκινα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σειράς ISO (International Standard), κυλινδρικά με διάμετρο 200 mm και ύψος 50 mm. Τα μεγέθη που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 2000, 1000, 500 και 355 microns. Ο δονητής που χρησιμοποιήθηκε ήταν Retsch τύπου AS200basic. Πάνω σε κάθε πλέγμα κοσκίνου

τοποθετήθηκαν 5 πλαστικές μπάλες διαμέτρου 20mm για την υποβοήθηση της κοσκίνισης. Περίπου 20g σπόρων ζυγίστηκαν και μεταφέρθηκαν στο πρώτο κόσκινο στη στήλη με τα αναλυτικά κόσκινα τα οποία τοποθετήθηκαν στον δονητή με αυξανόμενη διάμετρο από κάτω προς τα πάνω. Ο χρόνος κοσκίνισης ήταν 20 λεπτά και το Amplitude 80.

5.3. Ομογενής μετεστεροποίηση

5.3.1. Μετεστεροποίηση με χρήση υπερήχων (24 kHz)

80g λαδιού ξηράνθηκαν για 8 ώρες στο πυριαντήριο στους 110 °C. Σε κωνική φιάλη των 250ml ζυγίστηκε η απαιτούμενη ποσότητα καταλύτη NaOH και διαλύθηκε στην αντίστοιχη ποσότητα μεθανόλης (30ml) με ανάδευση και θέρμανση στους 55° C. Στη συνέχεια έγινε ανάμιξη λαδιού και μεθανολικού διαλύματος και η πηγή υπερήχων τοποθετήθηκε σε βάθος 1 εκ. από την επιφάνεια του διαλύματος. Η συσκευή ρυθμίστηκε σε cycle: 0.7 και Amplitude 80% για 1 ώρα (Σχήμα 5.1). Στη συνέχεια το διάλυμα τοποθετήθηκε σε διαχωριστική χοάνη μέχρι να διαχωριστούν οι φάσεις των μεθυλεστέρων (πάνω φάση) και της γλυκερόλης (κάτω φάση). Αφαιρέθηκε η γλυκερόλη και ύστερα έγινε οξίνιση με 4% w/v μεθανολικό διάλυμα κιτρικού οξέος. Εν συνεχεία έγιναν πλύσεις με απεσταγμένο νερό 70°C μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο. Το τελικό μίγμα ξηράνθηκε με Na₂SO₄.

Η μελέτη της κινητικής έγινε όπως παρακάτω: λήφθηκαν δείγματα του 1 ml από το μείγμα ανά διαστήματα και οξινίστηκαν με 4% w/v μεθανολικό διάλυμα κιτρικού οξέος. Στη συνέχεια έγινε προσθήκη 10 ml εξανίου και μεταφέρθηκαν σε διαχωριστική χοάνη. Έπειτα έγιναν πλύσεις με απεσταγμένο νερό 70°C μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο. Η παραλαβή των μεθυλεστέρων έγινε από την στοιβάδα του εξανίου μετά από ξήρανση με Na₂SO₄, διήθηση και συμπύκνωση σε περιστροφικό εξατμιστήρα.

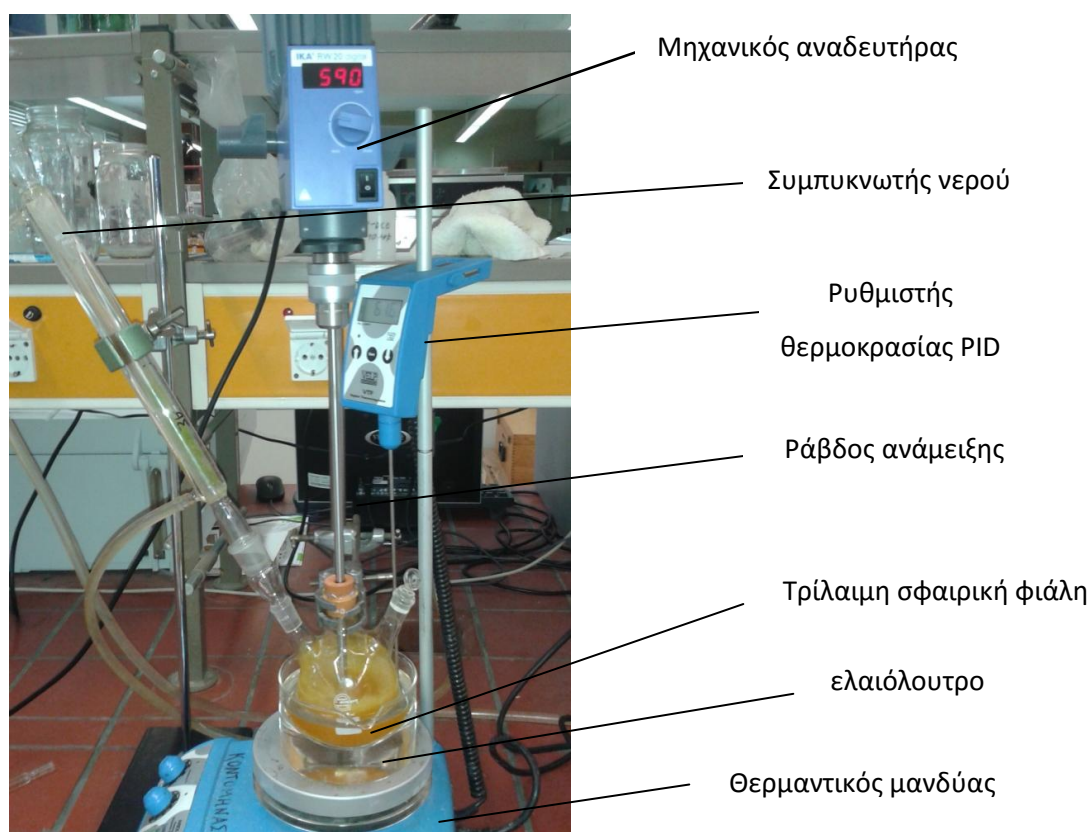
Συσκευή υπερήχων

Η συσκευή υπερήχων η οποία χρησιμοποιήθηκε ήταν από την εταιρεία Dr. Hielscher GmbH και το μοντέλο ήταν UP 400S. Η μέγιστη ισχύς της συσκευής είναι 400W και κατά την λειτουργία της μπορεί να γίνει επιλογή από 20% μέχρι 100% της

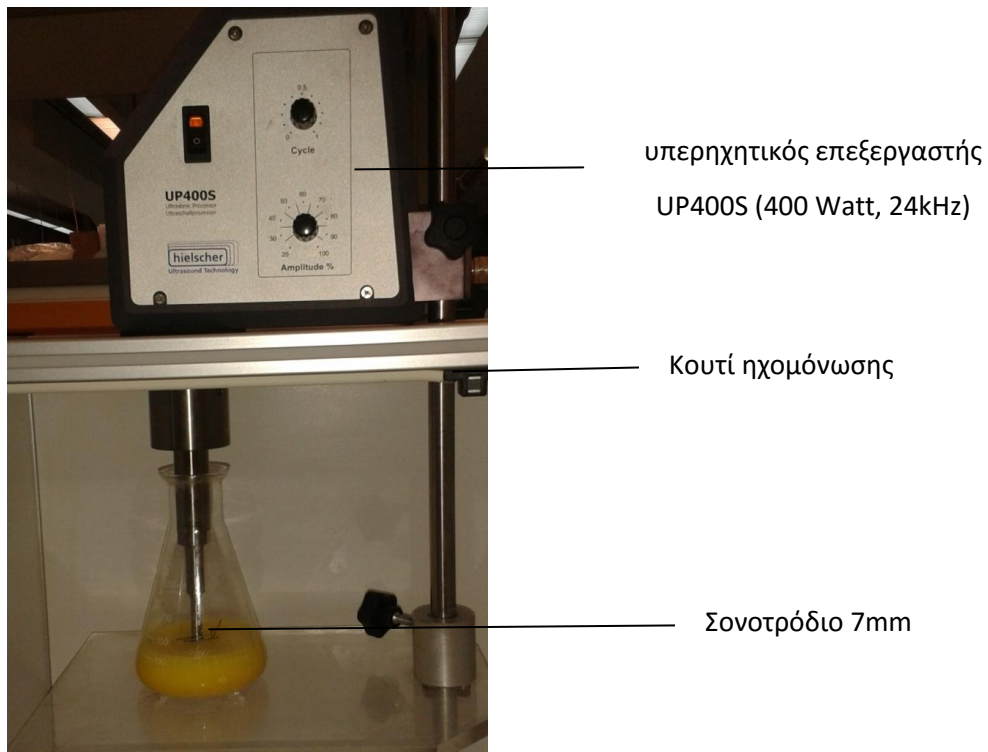
μέγιστης ισχύος της (Power output-Amplitude) σε σταθερή συχνότητα 24 kHz. Ο επεξεργαστής υπερήχων είχε τις ακόλουθες διαστάσεις: 300 mm × 210 × 145 mm (μήκος × πλάτος × ύψος). Το σονοτρόδιο το οποίο επιλέχτηκε ήταν το H7 με διάμετρο 7 mm.

5.3.2. Μετεστεροποίηση με μηχανική ανάδευση (600rpm)

80g λαδιού ξηράθηκαν για 8 ώρες στο πυριαντήριο στους 110 °C. Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη 250 ml, η οποία τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο 55°C με ψυκτήρα, διαλύθηκε η απαιτούμενη ποσότητα NaOH στην αντίστοιχη ποσότητα μεθανόλης (30ml). Η μηχανική ανάδευση ρυθμίστηκε στα 600 rpm για 1 ώρα (Σχήμα 5.2). Η κατεργασία του τελικού μίγματος και η μελέτη της κινητικής έγινε όπως στην παράγραφο 5.3.1.



Σχήμα 5.1 Μηχανική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την αντίδραση της μετεστεροποίησης



Σχήμα 5.2 : Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής υπερήχων

5.3.3. *In situ* μετεστεροποίηση με υπέρηχους (24 kHz)

20g σπόρων ξηράνθηκαν για 12 ώρες στους 110°C, λειοτριβήθηκαν σε υγδίο πορσελάνης ή σε οικιακό blender και ξηράνθηκαν εκ νέου για 1 ώρα. Σε κωνική φιάλη των 250ml ζυγίστηκε η απαιτούμενη ποσότητα καταλύτη NaOH και διαλύθηκε στην αντίστοιχη ποσότητα μεθανόλης με ανάδευση και θέρμανση στους 55° C. Στη συνέχεια μέσα στην φιάλη προστέθηκαν οι σπόροι και η φιάλη τοποθετήθηκε στην συσκευή υπερήχων. Η πηγή παραγωγής υπερήχων τοποθετήθηκε σε βάθος 1 cm από την επιφάνεια του διαλύματος. Η συσκευή ρυθμίστηκε σε cycle: 0.7 και Amplitude 80% και η αντίδραση έγινε σε θερμοκρασία δωματίου για 2 ώρες. Στη συνέχεια έγινε διήθηση υπό κενό με ηθμό Buchner και χάρτινο φίλτρο Whatman 42 έτσι ώστε να διαχωριστούν η πίτα των σπόρων από το διάλυμα της αντίδρασης. Η μεθανόλη διαχωρίστηκε από το μίγμα μεθυλεστέρων – γλυκερόλης με περιστροφικό εξατμιστήρα. Το μίγμα των μεθυλεστέρων τοποθετήθηκε σε διαχωριστική χοάνη μαζί με 50 ml εξανίου (έτσι ώστε να γίνει ευδιάκριτη η βάση των μεθυλεστέρων), έγινε οξίνιση με 4% w/v μεθανολικό διάλυμα κιτρικού οξέος και πλύσεις με απεσταγμένο νερό 70°C μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο. Η παραλαβή των

μεθυλεστέρων έγινε από την στοιβάδα του εξανίου μετά από ξήρανση με Na_2SO_4 , διήθηση και συμπύκνωση σε περιστροφικό εξατμιστήρα. Προκειμένου να προσδιοριστεί το πέρας της αντίδρασης, χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) με μίγμα διαλύτη ανάπτυξης διαιθυλαιθέρα- πετρελαϊκό αιθέρα 1:10. Η εμφάνιση των κηλίδων έγινε σε θάλαμο ιωδίου.

Η μελέτη της κινητικής έγινε όπως παρακάτω: λήφθηκαν δείγματα των 5 ml από το μείγμα ανά διαστήματα και οξινίστηκαν με 4% w/v μεθανολικό διάλυμα κιτρικού οξέος. Αφού έγινε διαχωρισμός με διήθηση, προστέθηκαν 10 ml εξανίου και το διάλυμα μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη. Έπειτα έγιναν πλύσεις με απεσταγμένο νερό 70°C μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο. Η παραλαβή των μεθυλεστέρων έγινε από την στοιβάδα του εξανίου μετά από ξήρανση με Na_2SO_4 , διήθηση και συμπύκνωση σε περιστροφικό εξατμιστήρα.

5.3.4. *In situ* μετεστεροποίηση με μηχανική ανάδευση (600 rpm)

20g σπόρων ξηράθηκαν για 12 ώρες στους 110°C, λειοτριβήθηκαν σε υγδίο πορσελάνης και ξηράθηκαν εκ νέου για 1 ώρα. Σε κωνική φιάλη των 250ml ζυγίστηκε η απαιτούμενη ποσότητα καταλύτη NaOH και διαλύθηκε στην αντίστοιχη ποσότητα μεθανόλης με ανάδευση και θέρμανση στους 55° C. Στη συνέχεια οι σπόροι μαζί με το μεθανολικό διάλυμα τοποθετήθηκαν σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη 250 ml η οποία τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο 55°C με ψυκτήρα. Η μηχανική ανάδευση ρυθμίστηκε στα 600 rpm για 2 ώρες. Στη συνέχεια η κατεργασία του μίγματος για τη παραλαβή των μεθυλεστέρων καθώς και η μελέτη της κινητικής έγινε όπως στην παράγραφο 5.3.3.

5.4. Ετερογενής κατάλυση

5.4.1. Παρασκευή καταλυτών

- *CaO*

Η σύνθεση του οξειδίου του ασβεστίου βασίστηκε στην πορεία των (Hai-xin et al., 2009). Αρχικά, προστέθηκε υδατικό διάλυμα 0.33 M Na_2CO_3 γρήγορα σε υδατικό διάλυμα 0.33 M CaCl_2 . Μετά από γρήγορη ανάδευση για 30 sec, το μίγμα

αφέθηκε σε ηρεμία για 10 λεπτά και έπειτα ακολούθησε διήθηση, έκπλυση με νερό και ακετόνη για τρεις φορές και ξήρανση υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες. Το προϊόν CaCO_3 που προέκυψε από την καταβύθιση πυρώθηκε στους 1000°C για 2 ώρες.

- **MgO**

Η παρασκευή των οξειδίων του μαγνησίου βασίστηκε στην πορεία των (Guo, et al. 2004) Αρχικά, διαλύθηκε ποσότητα στερεού $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε H_2O . Στη συνέχεια προστέθηκε πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) σε αναλογία $\text{Mg}/\text{PVA}=1/5$ και το μίγμα αναδεύτηκε για 12 ώρες. Στη συνέχεια, προστέθηκε υπό ανάδευση NH_3 (25% v/v) μέχρι το pH να ρυθμιστεί στο 10, ακολούθησε ανάδευση για 3h και ωρίμανση 12h. Εν συνεχεία, το μείγμα (gel) ξηράνθηκε για 10h στους 120°C . Η έψηση του υλικού έγινε στους 400 , 600 και 900°C για 8 ώρες. Η σειρά δειγμάτων MgO που προέκυψε ονομάστηκε MgO-PVA-T, όπου T η θερμοκρασία έψησης. Για λόγους σύγκρισης, οι παραπάνω καταλύτες παρασκευάστηκαν απουσία PVA με την ίδια ακριβώς διεργασία. Οι καταλύτες αυτοί ονομάστηκαν MgO-T. Επιπλέον, με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης του πολυμερούς στην πορεία σύνθεσης του οξειδίου του μαγνησίου παρασκευάστηκαν δείγματα με διαφορετικές αναλογίες $\text{Mg}/\text{PVA}=1/2.50$, $1/4$ και $1/6$ και πυρώθηκαν στους 600°C .

- **x% CaO/MgO**

Η παρασκευή των μεικτών οξειδίων CaO/MgO πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο που παρασκευάστηκαν και τα απλά οξείδια του μαγνησίου με τη διαφορά ότι στο αρχικό διάλυμα εκτός από $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ προστέθηκαν και αντίστοιχα ποσοστά $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Η έψηση των υλικών έγινε στους 600°C για 8 ώρες.

5.4.2. Χαρακτηρισμός Υλικών

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω τεχνικές:

Περίθλαση ακτίνων X (XRD).

Για την εξακρίβωση των κρυσταλλικών φάσεων στα δείγματα ελήφθησαν τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X με την μέθοδο σκόνης σε περιθλασίμετρο D8

Bruker Advance με ακτινοβολία CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Η σάρωση έγινε στην περιοχή $10 < 2\theta < 90^\circ$, με βήμα $0.02^\circ (2\theta)$ και ρυθμό $0.01^\circ/\text{sec}$.

Στη συνέχεια, λαμβάνοντας υπόψη την κύρια κορυφή στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X έγινε δυνατός ο προσδιορισμός του μεγέθους του κρυσταλλίτη μέσω της εξίσωσης Sherrer:

$$D \text{ (nm)} = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta}$$

όπου D : το μέγεθος του κρυσταλλίτη, λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, B : το εύρος της κορυφής που αντιστοιχεί στο μισό της κύριας κορυφής και θ : η γωνία που αντιστοιχεί στην κύρια κορυφή.

Προσρόφηση – εκρόφηση N₂

Ο χαρακτηρισμός των μικροπορωδών και μεσοπορωδών υλικών πραγματοποιήθηκε με ποροσιμετρία N₂. Μέσω των ισόθερων προσρόφησης-εκρόφησης υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια ενός υλικού και ο ειδικός όγκος των πόρων αυτού.

Τα πορώδη χαρακτηριστικά των δειγμάτων μελετήθηκαν με πειράματα φυσικής προσρόφησης/ εκρόφησης αζώτου στους 77K. Οι ισόθερμες προσρόφησης N₂ ελήφθησαν σε ποροσίμετρο Sorptomatic 1990 Series της εταιρίας Fisons. Πριν τη μέτρηση πραγματοποιήθηκε απαέρωση των δειγμάτων στους 200°C για 18h.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM (Scanning Electron Microscopy) είναι τεχνική που εφαρμόζεται για την παρατήρηση του μεγέθους σωματιδίων και της υφής. Βασίζεται στην αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με τη στερεή επιφάνεια που μετατρέπεται σε εικόνα, της οποίας η διακριτική ικανότητα είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτές των οπτικών μικροσκοπίων.

Η μορφολογία των υλικών απεικονίστηκε μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (JEOL, JSM-5600) με δυναμικό 20 kV και διάμετρο δέσμης (spotsize) 22.

Στοιχειακή μικροανάλυση (Energy Dispersive Spectroscopy-EDS)

Καθώς η ηλεκτρονική δέσμη προσπίπτει στο δείγμα εκπέμπονται ηλεκτρόνια και ηλεκτρομαγνητικά κύματα. Η τεχνική EDS χρησιμοποιείται για να αναλύσει τα φάσματα ακτίνων-X μετρώντας την ενέργεια των ακτίνων-X που εκπέμπει το στερεό. Όταν οι ακτίνες εκπέμπονται από το δείγμα εισέρχονται στον ανιχνευτή και δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών η ποσότητα των οποίων αντιστοιχεί στην ενέργεια των ακτίνων-X, χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο.

Στοιχειακή χαρτογράφηση (X-Ray mapping)

Μετά την στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί η λειτουργία X-Ray mapping με την οποία μπορεί να απεικονιστεί η κατανομή των στοιχείων που βρέθηκε από την στοιχειακή ανάλυση στο υπό εξέταση δείγμα. Η τελική εικόνα προκύπτει χρησιμοποιώντας διαφορετικό χρώμα για κάθε στοιχείο.

Στη συνέχεια, στα υλικά xCaO/MgO πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση (EDS) και στοιχειακή χαρτογράφηση (Mapping) για τον ακριβή προσδιορισμό του λόγου Ca/Mg.

Φασματοσκοπία FTIR:

Τα φάσματα FTIR ελήφθησαν σε φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Spectrum BX και σε εύρος 400-4000 cm^{-1} . Πριν τη λήψη των φασμάτων τα στερεά αναμίχθηκαν με KBr.

5.4.2. Αντίδραση μετεστεροποίησης με ετερογενή κατάλυση

Η λιπαρή ύλη ξηράνθηκε για 8 ώρες στους 110°C. Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100ml ζυγίστηκαν 10g λαδιού και προστέθηκαν 0.5 g του αντίστοιχου καταλύτη καθώς και 10ml μεθανόλης και 10ml εξανίου. Η φιάλη τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο 70°C με ψυκτήρα. Η μαγνητική ανάδευση ρυθμίστηκε στα 1200 rpm. Ανά δύο ώρες λαμβάνονταν 2ml δείγματος. Η κατεργασία των δειγμάτων έγινε ως

εξής: Μετά από διήθηση (με φίλτρο σύριγγας) και συμπύκνωση στον περιστροφικό εξατμιστήρα ελήφθη το δείγμα προς ανάλυση. Με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) προσδιορίστηκε το πέρας της αντίδρασης. Μετά από 8 ώρες η αντίδραση διεκόπη και το μίγμα φυγοκεντρήθηκε στα 8000 rpm για 15 λεπτά έτσι ώστε να γίνει ο διαχωρισμός του καταλύτη. Μετά το διαχωρισμό η ανωτέρω φάση (εξάνιο, μεθανόλη, μεθυλεστέρες, γλυκερόλη) συμπυκνώθηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα. Στη συνέχεια έγινε εκ νέου φυγοκέντριση έτσι ώστε να γίνει διαχωρισμός της γλυκερόλης από τους μεθυλεστέρες. Ο προσδιορισμός σε % FAME έγινε με αέρια χρωματογραφία σύμφωνα με την παρακάτω παράγραφο 5.5.

5.5. Προσδιορισμός μεθυλεστέρων με αέρια χρωματογραφία

Ο υπολογισμός του ποσοστού σε περιεχόμενο μεθυλεστέρων του κάθε δείγματος έγινε σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο για τον προσδιορισμό μεθυλεστέρων (βιοντίζελ) με αέρια χρωματογραφία, EN-14103.

Για την προετοιμασία του δείγματος ζυγίστηκαν 100 mg προϊόντος με ακρίβεια σε ογκομετρική φιάλη των 10ml και προστέθηκαν 1 ml διαλύματος δεκαεπτανικού μεθυλεστέρα συγκέντρωσης 10mg/ml (εσωτερικό πρότυπο) και 9 ml εξανίου.

Πίνακας 5.2: Τεχνικά χαρακτηριστικά ανάλυσης με αέρια χρωματογραφία

Στήλη	Agilent Select Biodiesel for FAME (30.0m x 0.32mm x 0.25 μm)
Χρωματογράφος	Agilent 6820
Όγκος δείγματος	1.00 μL
Εισαγωγέας	split 34.5 ml/min, 250° C
Φέρον αέριο	Helium, 1.55ml/min
Φούρνος	180° C, hold 5min, 3°C/min, 250° C hold 10min
Ανιχνευτής	FID, 250° C

Το περιεχόμενο του κάθε δείγματος σε μεθυλεστέρες (βιοντίζελ) ή % FAME content, υπολογίστηκε με βάση την χρωματογραφική ανάλυση χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{περιεχόμενο FAME \%} = \frac{(\Sigma A) - AEI}{AEI} \times \frac{CEI \times VEI}{m} \times 100\% \quad (5.1)$$

όπου: ΣA = συνολικό εμβαδόν κορυφών μεθυλεστέρων, AEI = εμβαδόν κορυφής του δεκαεπτανοϊκού μεθυλεστέρα (εσωτερικό πρότυπο), CEI = συγκέντρωση (mg/ml) του εσωτερικού προτύπου, VEI = όγκος (ml) του εσωτερικού προτύπου, m = μάζα (mg) του δείγματος

Στη συμβατική και στη ετερογενή μετεστεροποίηση το περιεχόμενο % FAME ορίζει την μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες.

Η απόδοση της *in situ* μετεστεροποίησης υπολογίστηκε με βάση το βάρος του τελικού προϊόντος και το περιεχόμενο λάδι 20g σπόρων με βάση την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{Απόδοση \%} = \frac{\frac{\text{βάρος biodiesel}}{MW \text{ biodiesel}}}{\frac{\text{βάρος λαδιού σε 20gr.σπόρων}}{MW \text{ λαδιού} \cdot 3}} (\%) \quad (5.2)$$

όπου: $MW = \sum MW_i \cdot x_i$

MW : μέσο μοριακό βάρος λαδιού, βιοντίζελ. MW_i : μοριακό βάρος μεθυλεστέρα. x_i : περιεχόμενο ποσοστό του αντίστοιχου μεθυλεστέρα.

5.7. Φυσικοχημικές ιδιότητες του παραχθέντος βιοντίζελ

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοντίζελ το οποίο παράχθηκε από λάδι αγριαγκινάρας, ελαιοκράμβης και ηλιόσπορου με την συμβατική μέθοδο της μετεστεροποίησης προσδιορίστηκαν στο Γενικό Χημείο του Κράτους στον Πειραιά

σύμφωνα με τις επίσημες μεθόδους ISO (International Organization for Standardization).

Οξύτητα

Η τιμή της οξύτητας του βιοντίζελ εκφράζεται σε mg KOH που απαιτούνται για την εξουδετέρωση του δείγματος. Γίνεται με τιτλοδότηση χρησιμοποιώντας διάλυμα KOH σε αιθανόλη. Το δείγμα του ελαίου διαλύεται σε μίγμα διαιθυλαιθέρα και αιθανόλης (αναλογία 1:1), με παράλληλη προσθήκη δείκτη φαινολοφθαλεΐνης.

Η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε είναι η εξής:

$$\text{Αριθμός οξύτητας} = \frac{(v-b)*N*56.1}{w}$$

Όπου: v : ml του διαλύματος KOH που καταναλώθηκαν, b : ml του διαλύματος KOH που καταναλώθηκαν για το τυφλό, N : η κανονικότητα του διαλύματος τιτλοδότησης, και w : το βάρος του δείγματος βιοντίζελ

Πυκνότητα

Στην παρούσα διατριβή η πυκνότητα προσδιορίστηκε σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο EN ISO 12185. Σε αυτήν την μέθοδο προσδιορισμού, η οποία χρησιμοποιείται για το προσδιορισμό πυκνότητας σε αργό πετρέλαιο ή συγγενή προϊόντα ($600-1100 \text{ kg/m}^3$) χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό πυκνόμετρο DMA4500 Anton Paar.

Κινηματικό Ιξώδες

Στην παρούσα έρευνα η πυκνότητα προσδιορίστηκε σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο EN ISO 3104. Στην μέθοδο αυτή ο προσδιορισμός γίνεται μετρώντας τον χρόνο που απαιτείται για έναν όγκο υγρού να ρεύσει υπό βαρύτητα μέσα από ένα βαθμονομημένο υάλινο τριχοειδές ιξωδόμετρο (τύπου Ubbelohde).

Απόσταξη σε ατμοσφαιρική πίεση

Ο προσδιορισμός της απόσταξης σε ατμοσφαιρική πίεση προσδιορίστηκε σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο ISO 3405. Ο προσδιορισμός αυτός έγινε με συσκευή αυτόματης απόσταξης, HERZOG.

Αριθμός κετανίου

Ο προσδιορισμός του αριθμού κετανίου βασίστηκε στην επίσημη μέθοδο EN ISO 5165. Η μέτρηση της απόδοσης ανάφλεξης ενός καυσίμου γίνεται με σύγκριση με ένα καύσιμο αναφοράς σε μια τυποποιημένη δοκιμή του κινητήρα. Η απόδοση της ανάφλεξης μεταφράζεται ως καθυστέρηση της ανάφλεξης του καυσίμου σε δοκιμαστικό κινητήρα υπό ελεγχόμενες συνθήκες.

Περιεχόμενο σε θείο

Στην παρούσα διατριβή το περιεχόμενο σε θείο προσδιορίστηκε σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο EN ISO 20846. Η μέτρηση του περιεχόμενου θείου έγινε με φθορισμόμετρο υπεριώδους UV-F Analytic Jena multi EA 3100 (για θείο < 100 ppm) και φασματοφωτόμετρο ακτίνων X διασποράς ενέργειας OXFORD. (για θείο > 100 ppm).

Περιεχόμενη Υγρασία

Ο προσδιορισμός της υγρασίας του παραχθέντος βιοντίζελ έγινε με την κουλομετρική μέθοδο Karl Fischer σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο EN ISO 12937.

Προσδιορισμός σημείου ροής

Ο προσδιορισμός του σημείου ροής, δηλαδή της ελάχιστης θερμοκρασίας στην οποία το καύσιμο ρέει, έγινε σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο ISO 3016.

Προσδιορισμός σημείου θόλωσης

Το σημείο θόλωσης είναι η θερμοκρασία στην οποία πρωτοεμφανίζονται κρύσταλλοι σε ένα υγρό καθώς αυτό ψύχεται. Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας αυτής έγινε σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο ISO 3015.

Προσδιορισμός σημείου ανάφλεξης

Ο προσδιορισμός του σημείου ανάφλεξης έγινε σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο ISO 2719 χρησιμοποιώντας κλειστό δοχείο Pensky-Martens. Σύμφωνα με αυτή την μέθοδο το δείγμα θερμαίνεται και αναδεύεται μέσα στο δοχείο ενώ μια πηγή ανάφλεξης κατευθύνεται μέσα στο δοχείο ανά χρονικά διαστήματα. Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η ανάφλεξη είναι το σημείο ανάφλεξης.

5.8. Στατιστική ανάλυση

Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν εις διπλούν, με δύο προσδιορισμούς % FAME ανά πείραμα ($n = 2 \times 2 = 4$). Επίσης υπολογίστηκαν μέσες τιμές, τυπικές αποκλίσεις και τυπικά σφάλματα.

Για την *in situ* μετεστεροποίηση σε αγριαγκινάρα και ελαιοκράμβη και τον προσδιορισμό της επίδρασης των παραμέτρων της μεθανόλης και του καταλύτη πραγματοποιήθηκε η παρακάτω στατιστική ανάλυση. Η στατιστική επεξεργασία συμπεριέλαβε έναν 4x4 παραγοντικό σχεδιασμό πλήρους τυχαιοποίησης (full randomization) για περίπτωση της ελαιοκράμβης και έναν 3x5 παραγοντικό σχεδιασμό αντίστοιχα για την αγριαγκινάρα, με έναν σταθερό και ένα τυχαίο παράγοντα. Σε έναν τέτοιο σχεδιασμό η σειρά των παρατηρήσεων είναι εντελώς τυχαία χωρίς περιορισμό (Montgomery, 2012)

Ο πρώτος παράγοντας ήταν η μοριακή αναλογία μεθανόλης λαδιού με 4 επίπεδα (550/1, 400/1, 300/1 και 170/1) για την ελαιοκράμβη και 3 επίπεδα για την αγριαγκινάρα (650/1, 550/1 και 450/1). Ο παράγοντας αυτός θεωρήθηκε σταθερός. Ο δεύτερος παράγοντας ήταν αυτός της ποσότητας του καταλύτη (% NaOH w/w λαδιού) με 4 επίπεδα (% 9.5, 7.5, 5.5 και 3.5) για την ελαιοκράμβη και 5 επίπεδα για την αγριαγκινάρα (% 14, 9.5, 7.5, 5.5, 3.5). Ο παράγοντας αυτός θεωρήθηκε τυχαίος, καθώς τα ποσοστά επιλέχθηκαν τυχαία. Για κάθε συνδυασμό μεταξύ των τιμών των παραγόντων έγιναν τέσσερις μετρήσεις αναφορικά με το περιεχόμενο σε FAME % και δύο μετρήσεις αναφορικά με την απόδοση %.

Ο σκοπός της ανάλυσης ήταν να διερευνηθεί πως επιδρούν οι διαφορετικές τιμές της μοριακής αναλογίας μεθανόλης λαδιού και τα ποσοστά NaOH στην *in situ* μετεστεροποίηση καθώς και η αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Για να γίνει αυτό πραγματοποιήθηκε αμφίδρομη ANOVA για κάθε μια από της δύο εξαρτημένες μεταβλητές (% περιεχόμενο FAME και % απόδοση).

Το μοντέλο που εφαρμόστηκε στην κάθε περίπτωση ήταν της μορφής:

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk}$$

$i = 14, 9.5, 7.5, 5.5, 3.5$ για αγριαγκινάρα ή $i = 9.5, 7.5, 5.5, 3.5$ για ελαιοκράμβη,

$j = 1, 2, 3, \quad k = 1, \dots, 4$, ($k=1, 2$ όταν αναφέρεται σε % απόδοση)

Όπου Y_{ijk} είναι η αντίστοιχη εξαρτημένη μεταβλητή για δείγμα βιοντίζελ k -th, από την *in situ* μετεστεροποίηση της, με i % NaOH w/w και j μοριακή αναλογία μεθανόλης λαδιού; α_i είναι η επίδραση του i % NaOH, στην τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής; β_j είναι αντίστοιχα η επίδραση της j μοριακής αναλογίας μεθανόλης λαδιού; $(\alpha\beta)_{ij}$ είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ του i % NaOH και της j μοριακής αναλογίας μεθανόλης λαδιού; μ είναι η πραγματική μέση τιμή όλων των μετρήσεων; και ε_{ijk} είναι το τυχαίο σφάλμα. Υπολογίστηκαν οι μέσες τιμές και τα τυπικά σφάλματα. Η σημαντικότητα ορίστηκε σε $p=0.05$ και όταν οι τιμές F ήταν σημαντικές σε $p<0.05$, η μέση διαφοροποίηση διαχωρίστηκε από τα πολλαπλά τεστ συγκρίσεως. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε μια “ανταγωνιστική” αλληλεπίδραση η οποία φαίνεται από την ξεκάθαρη διχοτόμηση των γραμμών που αντιστοιχούν στις διαφορετικές τιμές των παραγόντων. Τα διαγράμματα επιβεβαιώνουν αυτήν την αλληλεπίδραση αφού οι καμπύλες που αντιστοιχούν σε διαφορετική επεξεργασία δεν είναι παράλληλες (Montgomery 2012). Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για την στατιστική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων ήταν το IBM SPSS 22.0 (2013).

Μεθοδολογία επιφανειών απόκρισης (Response Surface Methodology)

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση των τεσσάρων παραγόντων (συγκέντρωση μεθανόλης, καταλύτη, χρόνος και μέγεθος σπόρων) στην & απόδοση χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία επιφανειών απόκρισης (Response Surface Methodology) για τρεις ελαιούχους σπόρους (αγριαγκινάρα, ελαιοκράμβη και ηλιόσπορος). Οι παράγοντες που χρησιμοποιήθηκαν στην ανάλυση είναι η μοριακή αναλογία μεθανόλης λαδιού(A), το % NaOH (B), ο χρόνος (C) και το μέγεθος του σπόρου (D). Από τους παραπάνω παράγοντες οι A, B, και C είναι συνεχείς και ο D είναι κατηγορικός με τρία επίπεδα, τα 0-355, 355-500 και 500-1000. Για τον σχεδιασμό του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν 54 επαναλήψεις (runs) και η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της διαδικασίας DOE (Design Of Experiments) του στατιστικού πακέτου Minitab 17.0 (Minitab Inc., 2013). Το μοντέλο που προσαρμόστηκε για κάθε μία από τις εξαρτημένες μεταβλητές, είναι το πλήρες τετραγωνικό μοντέλο, που δίνεται από τη σχέση:

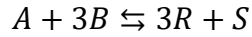
$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

όπου β_j , β_{jj} και β_{ij} είναι οι αντίστοιχοι συντελεστές των γραμμικών, τετραγωνικών όρων και των αλληλεπιδράσεων. Y είναι η τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής (% απόδοση) και ε το τυχαίο σφάλμα.

Η ανάλυση διακύμανσης μέσω του παραπάνω τετραγωνικού μοντέλου επιφανειών απόκρισης, χρησιμοποιήθηκε για την επικύρωση της ακρίβειας των μοντέλων. Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων για την προσαρμογή των αποτελεσμάτων.

5.9. Κινητική μελέτη της αντίδρασης μετεστεροποίησης

Η αντίδραση της μετεστεροποίησης μπορεί να χαρακτηριστεί από την παρακάτω στοιχειομετρική εξίσωση:



Όπου A : TG, B : μεθανόλη, R : μεθυλεστέρας, S : γλυκερόλη

Για το σκοπό της μοντελοποίησης της κινητικής της αντίδρασης έγιναν οι παρακάτω παραδοχές (Stameconic et al., 2008):

- (i) Το μείγμα της αντίδρασης θεωρήθηκε ομογενές όπου δεν υπάρχουν φαινόμενα μεταφοράς μάζας καθώς η ανάδευση και η θερμοκρασία ήταν υψηλές από την αρχή της αντίδρασης (Marjanovic et al., 2010)
- (ii) Η κινητική όλης της διεργασίας ελέγχεται από την χημική αντίδραση
- (iii) Στην αρχή της διεργασίας η αντίδραση της μεθανόλυσης ακολουθεί μη-αντιστρέψιμη ψευδο-δεύτερης τάξης κινητική. Λόγω της περίσσειας της μεθανόλης η αντίστροφη αντίδραση θεωρείται αμελητέα.
- (iv) Λίγο πριν την ισορροπία της αντίδρασης η αντίδραση της μεθανόλυσης καθώς και η αντίστροφή της ακολουθούν δεύτερης τάξης κινητική.
- (v) Δευτερεύουσες αντιδράσεις όπως εξουδετέρωση ή σαπωνοποίηση των ελευθέρων λιπαρών οξέων θεωρήθηκαν αμελητέες.
- (vi) Το μείγμα της αντίδρασης έχει ομοιόμορφη σύσταση σε όλη τη διάρκεια της διεργασίας.

Σύμφωνα με την παραδοχή (iii) η αντίδραση ελέγχεται από τον 2^ο νόμο κινητικής και θα ισχύει η παρακάτω εξίσωση:

$$(-r_A) = -\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A^2 \quad (5.3)$$

όπου $-r_A$: ο ρυθμός κατανάλωσης τριγλυκεριδίων, c_A : η συγκέντρωση των τριγλυκεριδίων, k_2 : η σταθερά ταχύτητας για την 2^{ης} τάξης αντίδραση.

Εφόσον η συγκέντρωση των τριγλυκεριδίων σχετίζεται με την μετατροπή τους με μεθυλεστέρες, x_A θα ισχύει:

$$c_A = c_{A0}(1 - x_A) \quad (5.4)$$

$$\text{Από την (5.3) και (5.4) θα ισχύει: } -\frac{dx_A}{dt} = k_2 c_{A0} (1 - x_A)^2 \quad (5.5)$$

όπου c_{A0} : η αρχική συγκέντρωση των τριγλυκεριδίων. Μετά από παραγοντοποίηση η (5.5) θα γίνει:

$$\frac{x_A}{(1-x_A)} = k_2 c_{A0} t \quad (5.6)$$

Η τάξη της χημικής αντίδρασης k_2 μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της ευθείας στο διάγραμμα μεταξύ $\frac{x_A}{(1-x_A)}$ και t .

Σύμφωνα με την υπόθεση (iv) ο ρυθμός μετατροπής πριν την ισορροπία της μεθανόλυσης θα είναι:

$$(-r_A) = -\frac{dc_A}{dt} = \vec{k}_2 c_A c_B - \bar{k}_2 c_R c_S \quad (5.7)$$

όπου \vec{k}_2 και \bar{k}_2 είναι οι σταθερές ταχύτητας για την αντίδραση της μεθανόλυσης και την αντίστροφη της αντίστοιχα, και c_B, c_R, c_S είναι οι συγκεντρώσεις της μεθανόλης, των μεθυλεστέρων (FAME) και της γλυκερόλης αντίστοιχα. Οι αρχικές συγκεντρώσεις των μεθυλεστέρων και της γλυκερόλης είναι μηδέν και η αρχική συγκέντρωση της μεθανόλης είναι c_{B0} . Όμως $c_B = c_{B0} - 3c_{A0}x_A$, $c_R = 3c_{A0}x_A$ και $c_S = c_{A0}x_A$. Συνεπώς η εξίσωση (5.7) θα γίνει:

$$\frac{dx_A}{dt} = \vec{k}_2(1-x_A)(c_{B0} - 3c_{A0}x_A) - 3\bar{k}_2 c_{A0} x_A^2 \quad (5.8)$$

και

$$\frac{dx_A}{3M(1-K)x_A^2 - (1+3M)x_A + 1} = \bar{k}_2 c_{B0} dt \quad (5.9)$$

όπου $K = \frac{\bar{k}_2}{\vec{k}_2}$ είναι η κοινή σταθερά ταχύτητας της ισορροπίας για την την αντίδραση της μετεστεροποίησης και $M = c_{A0}/c_{B0}$ είναι η αρχική μοριακή αναλογία μεθανόλης λαδιού (1/7).

Μετά την ολοκλήρωση έχουμε την ακόλουθη εξίσωση:

$$\ln \frac{[6M(1-K)x_A - (1+3M) - \sqrt{-\Delta}]}{[6M(1-K)x_A - (1+3M) + \sqrt{-\Delta}]} = f(x_A) = \vec{k}_2 c_{B0} t \sqrt{-\Delta} + C_1 \quad (5.10)$$

όπου $\Delta = 4 \cdot 3M(1 - K) - (1 + 3M)^2 < 0$ και C_I η σταθερά ολοκλήρωσης. Η σταθερά ταχύτητας \vec{k}_2 μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της ευθείας της εξίσωσης (5.10).

Η κοινή σταθερά ταχύτητας της ισορροπίας μπορεί επίσης να υπολογιστεί πειραματικά από τον βαθμό μετατροπής των τριγλυκεριδίων κατά της ισορροπία, x_{Ae} , και την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{dx_A}{dt} = \vec{k}_2 c_{B0} [(1 - x_{Ae})(1 - 3Mx_{Ae}) - 3KMx_{Ae}^2] = 0$$

ή

$$K = \frac{3Mx_{Ae}^2 - (1 + 3M)x_{Ae} + 1}{3Mx_{Ae}^2} \quad (5.11)$$

Κεφάλαιο 6^ο

Αποτελέσματα & Συζήτηση

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την συμβατική και *in situ* μετεστεροποίηση αντίστοιχα ήταν λάδι και σπόροι αγριαγκινάρας (1.2% οξύτητα, 9.1% υγρασία και 21% περιεχόμενο σε λάδι) ελαιοκράμβη (1.0% οξύτητα, 8.7% υγρασία και 43% περιεχόμενο σε λάδι) και ηλιόσπορος (2.3% οξύτητα, 10.4% υγρασία και 46.5% περιεχόμενο σε λάδι). Το περιεχόμενο σε έλαιο του κάθε σπόρου παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1. Προσδιορισμός ποσοστού ελαίου των ελαιούχων σπόρων

Μέγεθος σπόρου	% περιεχόμενο έλαιο		
	Αγριαγκινάρα	Ελαιοκράμβη	Ηλιόσπορος
Χωρίς διαχωρισμό	21.0	43.0	46.5
0-355 nm	35.0	50.5	54.3
355-500 nm	33.9	47.7	49.9
500-1000 nm	15.6	46.6	37.8

6.1. Συμβατική μετεστεροποίηση

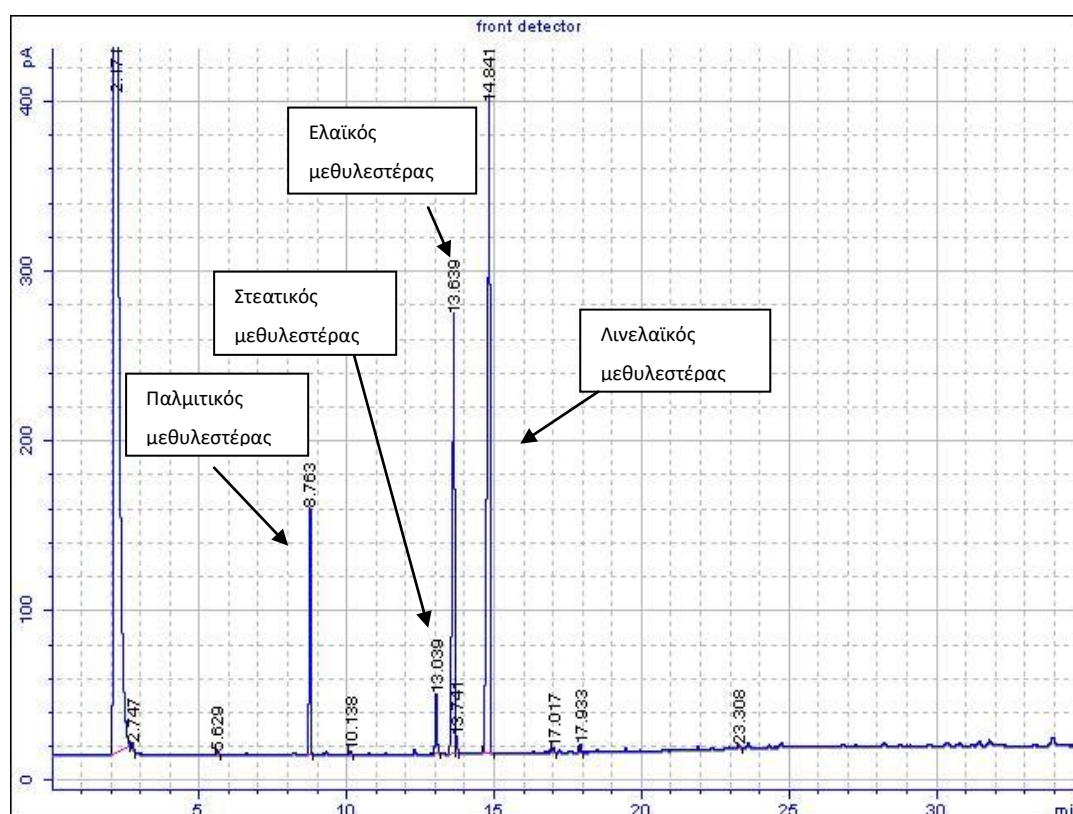
6.1.1. Συμβατική μετεστεροποίηση σε έλαιο αγριαγκινάρας

Πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων μετεστεροποίησης με αλκαλική κατάλυση σε έλαιο αγριαγκινάρας, προκειμένου να προσδιοριστεί η επίδραση των δύο διαφορετικών τρόπων ανάμιξης (μηχανική ανάδευση -600rpm και υπέρηχους -24 kHz) στην αντίδραση της μετεστεροποίησης.

Η οξύτητα του ελαίου της αγριαγκινάρας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα βρέθηκε ίση με 1.2% και αφού ήταν μικρότερη από 3.0% επιλέχθηκε η αλκαλική κατάλυση για την πειραματική παραγωγή βιοντίζελ. Η σύσταση σε λιπαρών οξέων του ελαίου της αγριαγκινάρας προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας (Σχήμα 6.1.) και φαίνεται στον Πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2: Σύσταση και Μοριακά βάρη των λιπαρών οξέων του ελαίου αγριαγκινάρας

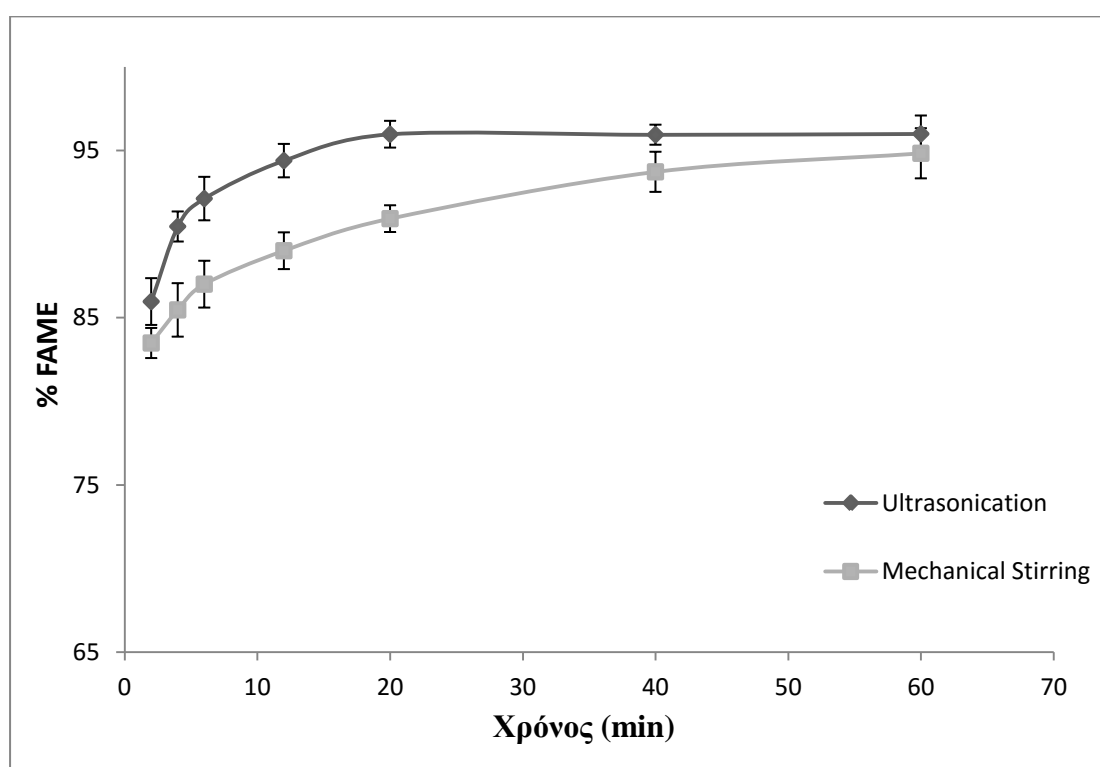
Λιπαρά Οξέα	Μοριακό βάρος	% Σύσταση ελαίου αγριαγκινάρας
Παλμιτικό 16:0	256.4	11.6
Στεατικό 18:0	284.4	3.4
Ελαϊκό 18:1	282.4	31.0
Λινελαϊκό 18:2	280.4	53.8



Σχήμα 6.1: Χρωματογράφημα μεθυλεστέρων ελαίου αγριαγκινάρας

Για την μετεστεροποίηση χρησιμοποιήθηκε NaOH (1% w/w ελαίου) ως καταλύτης και μεθανόλη (7:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: ελαίου). Τα ποσοστά

μετατροπής συναρτήσει του χρόνου κάνοντας χρήση υπερήχων ή μηχανικής ανάδευσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.2. Φαίνεται ότι με την χρήση υπερήχων η αντίδραση ολοκληρώθηκε σε 20 λεπτά (97.0%), ενώ με την χρήση μηχανικής ανάδευσης χρειάστηκαν παραπάνω από 60 λεπτά έτσι ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση (95.8%). Συνεπώς φαίνεται ότι η ταχύτητα της όλης διεργασίας (η οποία περιλαμβάνει φαινόμενα μεταφοράς μάζας και χημική αντίδραση) είναι υψηλότερη όταν χρησιμοποιούνται υπέρηχοι ως μέσον ανάδευσης σε σύγκριση με την μηχανική ανάδευση.



Σχήμα 6.2: Συμβατική μετεστεροποίηση ελαίου αγριαγκινάρας με χρήση υπερήχων (24 kHz) και μηχανικής ανάδευσης (600rpm). Συνθήκες αντίδρασης: 1% NaOH w/w ελαίου, 7:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: ελαίου, 1h.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται παρόμοια ποσοστά μετατροπής μεθυλεστέρων από έλαιο αγριαγκινάρας χρησιμοποιώντας μηχανική ανάδευση και μεθοξείδιο του νατρίου ως καταλύτη, ο οποίος όμως είναι πιο ακριβός (Encinar et al., 1999, Sengo et al., 2010). Στις περισσότερες έρευνες πάνω στην συμβατική μετεστεροποίηση γίνεται σύγκριση μεταξύ μηχανικής ανάδευσης και υπερήχων με τη χρήση εξωτερικής

θέρμανσης. Πιο συγκεκριμένα κατά την μετεστεροποίηση ελαίου *Silybum marianum* έγινε σύγκριση υπερήχων (40 kHz) και μηχανικής ανάδευσης (600 rpm) (Takase, et al. 2014). Οι βέλτιστες συνθήκες ήταν 8:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: ελαίου, 1.5 % w/w NaOH και θερμοκρασία 60 °C. Τα ποσοστά μετατροπής ήταν παρόμοια (95 %) και για τις δύο μεθόδους ανάδευσης σε 20 και 60 λεπτά για τους υπέρηχους και την μηχανική ανάδευση αντίστοιχα.

Οι θερμικές επιδράσεις της άμεσης υπερήχησης (20 kHz) τηγανισμένων ελαίων και η μετατροπή τους σε βιοντίζελ μελετήθηκε χωρίς την χρήση εξωτερικής θέρμανσης (Gude και Grant, 2013). Η μέγιστη θερμοκρασία της αντίδρασης (60 °C) επιτεύχθηκε μέσα σε ένα λεπτό. Η αντίδραση ολοκληρώθηκε μέσα σε 1-2 λεπτά χρησιμοποιώντας 0.5% NaOH w/w και 9:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: ελαίου. Η διαφορά που παρατηρείται στον χρόνο της αντίδρασης με τον αντίστοιχο χρόνο της παρούσας εργασίας προφανώς οφείλεται στον διαφορετικό όγκο ελαίου που χρησιμοποιήθηκε (92ml στην παρούσα μελέτη, 10ml στην μελέτη των Gude και Grand και στην διαφορετική μέγιστη ισχύ των υπερήχων που χρησιμοποιήθηκαν (410 W cm⁻² vs. 105 W cm⁻²).

6.1.2. Κινητική μελέτη της μετεστεροποίησης ελαίου αγριαγκινάρας

Τα πειραματικά δεδομένα μελετήθηκαν περαιτέρω όσον αφορά τη κινητική της διεργασίας της μετεστεροποίησης. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η αντίδραση της μετεστεροποίησης του ελαίου είναι μια πολύπλοκη διεργασία, αποτελούμενη από δύο φάσεις, μεθανόλη και έλαιο, κατά την οποία λαμβάνουν μέρος διαδοχικά ή και ανταγωνιστικά χημικά και φυσικά φαινόμενα (χημική αντίδραση και διάχυση αντίστοιχα) (Stameconic et al., 2008). Γι αυτό το λόγο η φαινόμενη κινητική ανάλυση δεν θα εκφράσει μόνο την ίδια την χημική αντίδραση αλλά και τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας μεταξύ των δύο υγρών φάσεων.

Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω, η διεργασία της μετεστεροποίησης αποτελείται από τρία στάδια:

(I) Το αρχικό στάδιο διάχυσης κατά το οποίο η μεταφορά μάζας τριγλυκεριδίων στην μεθανόλη είναι το περιοριστικό στάδιο της μεθανόλυσης το οποίο καθορίζει την ταχύτητα της διεργασίας.

(II) Το στάδιο όπου η ταχύτητα της διεργασίας καθορίζεται από την χημική αντίδραση (γρήγορο). Σε αυτήν την περίπτωση οι μεθυλεστέρες (FAME) σχηματίζονται με αποτέλεσμα το μείγμα της αντίδρασης να μπορεί να θεωρηθεί ομογενές.

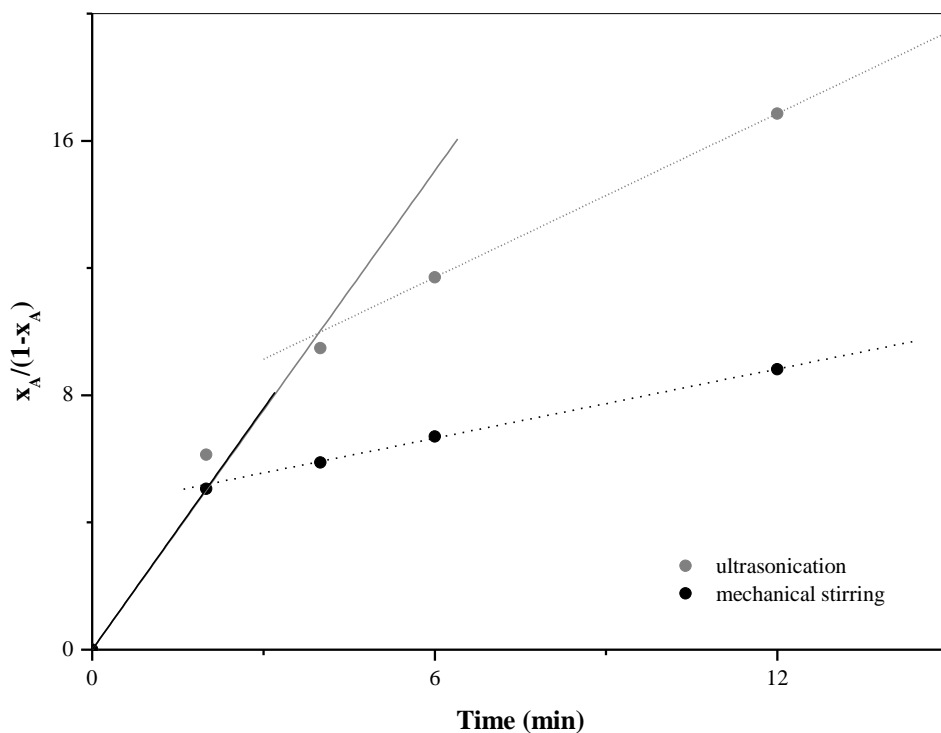
(III) Το τελικό στάδιο λίγο πριν την ισορροπία (αργό) όπου η αντίστροφη αντίδραση καθορίζει την ταχύτητα της διεργασίας εξαιτίας της εξάντλησης των αντιδρώντων και της αύξησης της συγκέντρωσης των προϊόντων.

Σύμφωνα με τις παραδοχές που αναφέρονται στο πειρατικό μέρος (Παράγραφος 5.9) το κινητικό μοντέλο που εφαρμόστηκε στην αντίδραση της μεθανόλυσης περιλαμβάνει την απλή χημική αντίδραση δεύτερης τάξης στα αρχικά λεπτά της διεργασίας ακολουθούμενο από την απλή χημική αντίδραση δεύτερης τάξης και την αντίστροφή της λίγο πριν την ισορροπία. Προκειμένου να επαληθευτεί η παραπάνω υπόθεση σχεδιάστηκαν οι καμπύλες των πειραματικών δεδομένων σε σχέση με τον χρόνο εφαρμόζοντας τις εξισώσεις (5.6) και (5.10).

Προσαρμόζοντας τα δεδομένα για την αντίδραση της μετεστεροποίησης χρησιμοποιώντας μηχανική ανάδευση ή υπέρηχους στην εξίσωση (5.6) παρατηρήθηκε ευθεία γραμμή (Σχήμα 6.3). Από αυτό επαληθεύεται ότι στην αρχή της διεργασίας (0-4 λεπτά για τους υπέρηχους και 0-2 λεπτά για την μηχανική ανάδευση) η μεθανόλυση των τριγλυκεριδίων ακολουθεί μη-αντιστρέψιμη ψευδό-δευτέρης τάξης κινητική. Επίσης οι σταθερές ταχύτητας $k_{2(sonic)}$ και $k_{2(stir)}$, για τους υπέρηχους και την μηχανική ανάδευση αντίστοιχα, υπολογίστηκαν και βρέθηκαν ίσες επαληθεύοντας ότι η σταθερά της ταχύτητας της χημικής αντίδρασης δεν εξαρτάται από την μέθοδο ανάδευσης (Πίνακας 6.3).

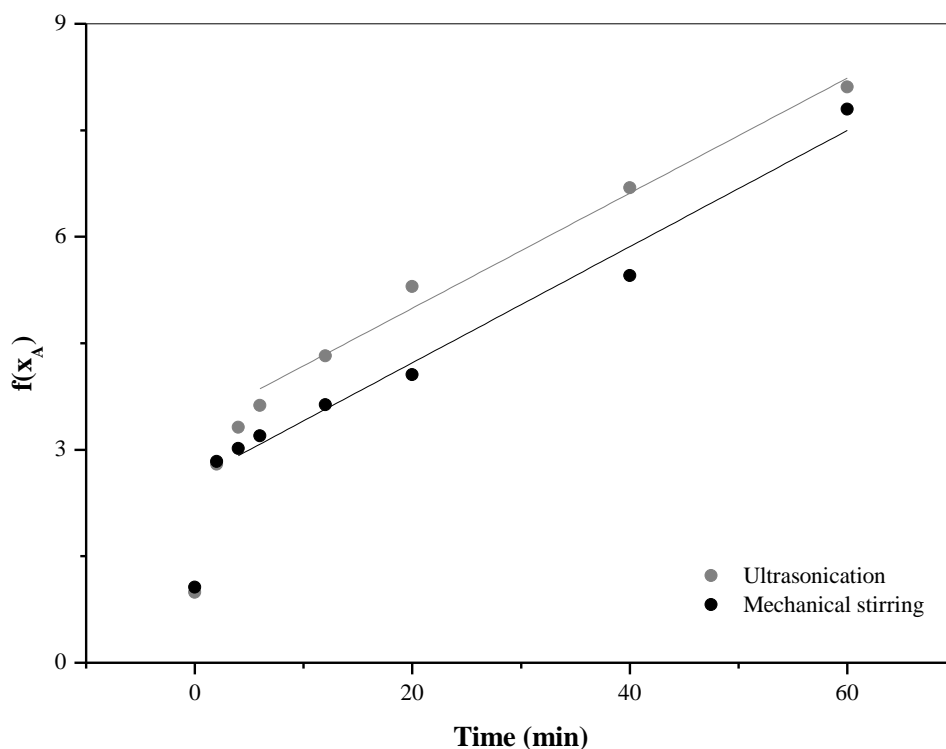
Πίνακας 6.3: Σταθερές ταχύτητας για την δευτέρης τάξης αντίδραση μετεστεροποίησης ελαίου αγριαγκινάρας και την αντίστροφή της, χρησιμοποιώντας υπέρηχους και μηχανική ανάδευση (1% NaOH w/w ελαίου, 7:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: ελαίου, 1h).

Μέθοδος ανάδευσης	k_2 lit mol ⁻¹ min ⁻¹	\bar{k}_2 lit mol ⁻¹ min ⁻¹	\bar{k}_2 lit mol ⁻¹ min ⁻¹
Υπέρηχοι	2.509	0.135	0.007
Μηχανική ανάδευση	2.528	0.118	0.010



Σχήμα 6.3: Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων της συμβατικής μετεστεροποίησης ελαίου αγριαγκινάρας χρησιμοποιώντας ψευδό-δεύτερης τάξης κινητική (εξίσωση 5.6) με χρήση υπερήχων (24 kHz) και μηχανική ανάδευση (600rpm). (Ψευδό-ομογενές μέσο με την απλή αντίδραση-συνεχής γραμμή, ομογενές μέσο με την απλή αντίδραση και την αντίστροφη της -διακεκομμένη γραμμή). Συνθήκες αντίδρασης: 1% NaOH w/w ελαίου, 7:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: ελαίου, 1h.

Επιπλέον προσαρμόζοντας τα δεδομένα στην εξίσωση (5.10) για την συμβατική μετεστεροποίηση μέσω υπερήχων ή μηχανικής ανάδευσης παρατηρήθηκε επίσης ευθεία γραμμή (Σχήμα 6.4). Συνεπώς επαληθεύεται το γεγονός ότι στο τελικό στάδιο λίγο πριν την χημική ισορροπία η μεθανόλυση ακολουθεί δεύτερης τάξης κινητική (απλή και αντίστροφη αντίδραση). Οι σταθερές ταχύτητας (\vec{k}_2 και \bar{k}_2) για τους δύο τύπους ανάμιξης υπολογίστηκαν και βρέθηκαν επίσης σχεδόν ίσες (Πίνακας 6.3).



Σχήμα 6.4: Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων της συμβατικής μετεστεροποίησης ελαίου αγριαγκινάρας χρησιμοποιώντας ψευδο-δεύτερη τάξη κινητική και την αντίστροφη της (εξίσωση 5.10) με χρήση υπερήχων (24 kHz) και μηχανικής ανάδευσης (600rpm). Συνθήκες αντίδρασης: 1% NaOH w/w ελαίου, 7:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: ελαίου, 1h.

Η κινητική της αντίδρασης της μετεστεροποίησης μέσω υπερήχων έχει μελετηθεί από περιορισμένο αριθμό ερευνητών. Οι Colucci et al. (2005) μελετώντας την κινητική της μεθανόλυσης ελαίου σόγιας μέσω υπερήχων υποστήριξαν ότι ακολουθεί ψευδο-δεύτερης τάξης κινητική. Επίσης υποστήριξαν ότι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης μέσω υπερήχων ήταν τρεις με πέντε φορές μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες τιμές που αναφέρονται στην βιβλιογραφία μέσω μηχανικής ανάδευσης.

Οι Takase et al., 2014 μελέτησαν την κινητική της αλκαλικής μετεστεροποίησης ελαίου *Silybum marianum* χρησιμοποιώντας υπέρηχους ή μηχανική ανάδευση. Εφαρμόζοντας κινητική πρώτης τάξης η σταθερά ταχύτητας μέσω υπερήχων βρέθηκε υψηλότερη από την αντίστοιχη μέσω μηχανικής ανάδευσης για την μεθανόλυση και την αιθανόλυση (Takase et al., 2014). Επίσης οι

Georgogianni et al. 2008a,b εφάρμοσαν κινητική πρώτης τάξεως για την αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση ηλιέλαιου και βαμβακέλαιου μέσω υπερήχων ή μηχανικής ανάδευσης (Georgogianni, et al. 2008a, 2008b). Παρατήρησαν ότι η σταθερά ταχύτητας επηρεάζεται αισθητά από την μέθοδο ανάδευσης, την συγκέντρωση του καταλύτη και το είδος της αλκοόλης.

Οι παραπάνω αναφορές διαφοροποιούνται κατά κάποιο τρόπο από τα παρόντα ευρήματα καθώς φαίνεται ότι η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης δεν επηρεάζεται από την μέθοδο ανάδευσης. Επίσης σύμφωνα με την βιβλιογραφία, όταν σχηματιστεί μια και μόνο φάση στο μείγμα της μεθανόλυσης τότε η σταθερά της ταχύτητας εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία της αντίδρασης (Noureddini και Zhu 1997). Προφανώς η σταθερά ταχύτητας των παραπάνω μελετών υπολογίστηκε χωρίς να ληφθεί υπόψη το στάδιο μεταφοράς μάζας και γι αυτό το λόγο σε αυτήν τη περίπτωση δεν αναφέρεται στην πραγματική σταθερά ταχύτητα της αντίδρασης (Koutsouki et al., 2015) .

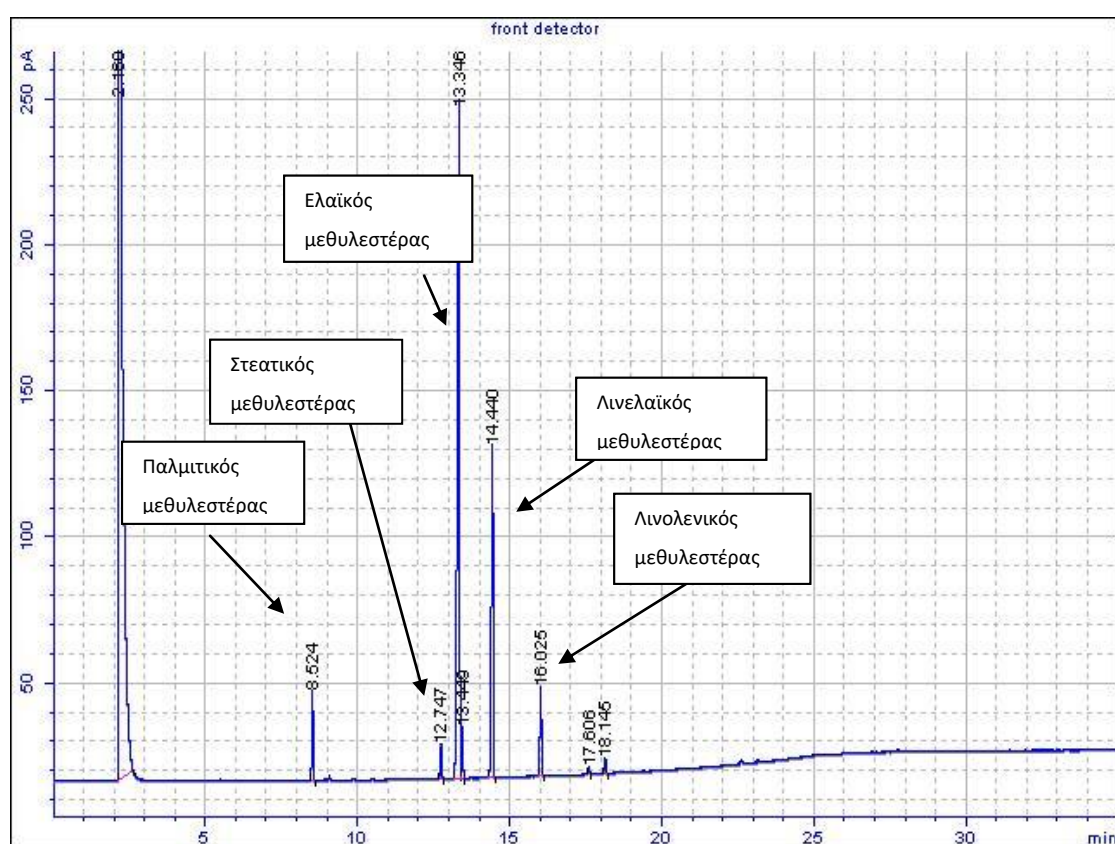
6.1.3. Συμβατική μετεστεροποίηση σε έλαιο ελαιοκράμβης

Αντίστοιχα, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων μετεστεροποίησης με αλκαλική κατάλυση σε έλαιο ελαιοκράμβης, προκειμένου να προσδιοριστεί η επίδραση των δύο διαφορετικών τρόπων ανάμιξης (μηχανική ανάδευση -600rpm και υπερήχους -24 kHz) στην αντίδραση της μετεστεροποίησης.

Η οξύτητα του ελαίου της ελαιοκράμβης σε ελεύθερα λιπαρά οξέα βρέθηκε ίση με 1.0% και αφού ήταν μικρότερη από 3.0% επιλέχθηκε η αλκαλική κατάλυση για την πειραματική παραγωγή βιοντίζελ. Η σύσταση των λιπαρών οξέων προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας (Σχήμα 6.5) και φαίνεται στον Πίνακα 6.4.

Πίνακας 6.4: Σύσταση και Μοριακά βάρη των λιπαρών οξέων ελαίου ελαιοκράμβης

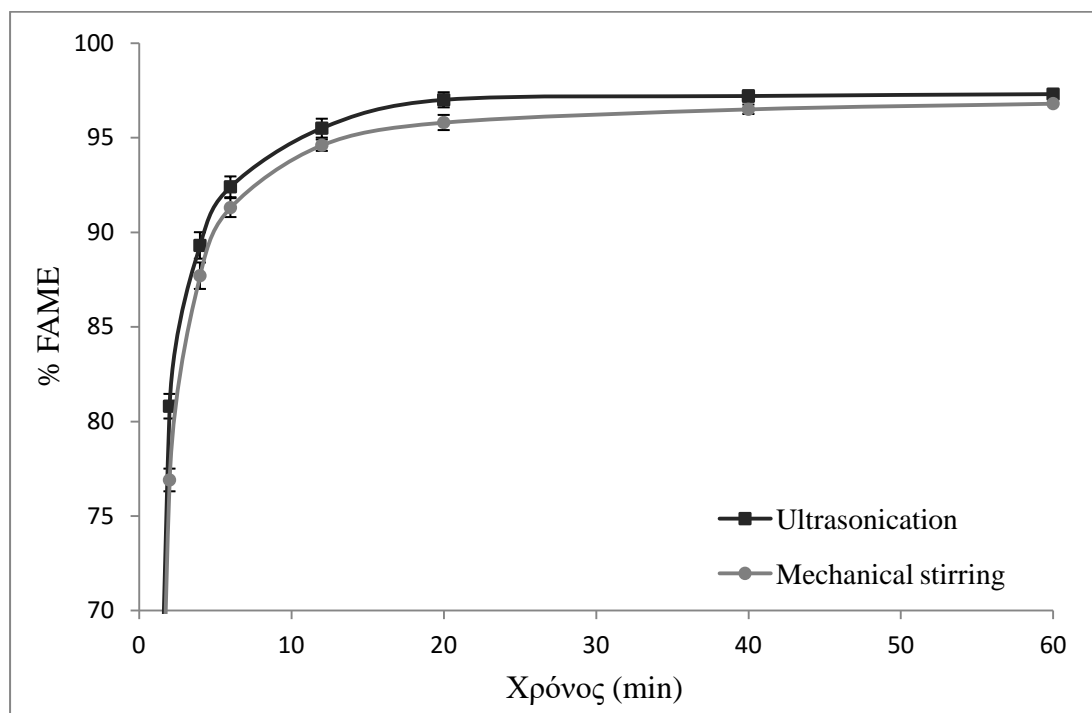
Λιπαρά οξέα	Μοριακά βάρη	% Σύσταση ελαίου ελαιοκράμβης
Παλμιτικό 16:0	256.4	4.8
Στεατικό 18:0	284.4	2.1
Ελαϊκό 18:1	282.4	63.4
Λινελαϊκό 18:2	280.4	23.7
Λινολενικό 18:3	278.4	5.7



Σχήμα 6.5: Χρωματογράφημα μεθυλεστέρων ελαίου ελαιοκράμβης.

Στο Σχήμα 6.6 φαίνονται τα ποσοστά μετατροπής μεθυλεστέρων συναρτήσει του χρόνου χρησιμοποιώντας μηχανική ανάδευση ή υπέρηχους. Για την αντίδραση χρησιμοποιήθηκε NaOH (1% w/w ελαίου) ως καταλύτης και μεθανόλη (7:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: ελαίου). Φαίνεται ότι με τη χρήση υπερήχων η αντίδραση

ολοκληρώθηκε σε 20 λεπτά (97.0%), ενώ με την χρήση μηχανικής ανάδευσης χρειάστηκαν 60 λεπτά για να ολοκληρωθεί (96.8%). Συνεπώς φαίνεται ότι όταν χρησιμοποιούνται υπέρηχοι ως μέσο ανάδευσης η ταχύτητα της διεργασίας (η οποία περιλαμβάνει φαινόμενα μεταφοράς μάζας και χημική αντίδραση) είναι ελαφρώς υψηλότερη σε σύγκριση με την μηχανική ανάδευση (Σχήμα 6.6).



Σχήμα 6.6: Συμβατική μετεστεροποίηση ελαίου ελαιοκράμβης με χρήση υπέρηχων (24 kHz) και μηχανικής ανάδευσης (600rpm). Συνθήκες αντίδρασης: 1% NaOH w/w ελαίου, 7:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: ελαίου, 1h.

6.1.4. Κινητική μελέτη της μετεστεροποίησης ελαίου ελαιοκράμβης

Τα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της κινητικής της διεργασίας της μετεστεροποίησης κραμβέλαιου. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η αντίδραση της μετεστεροποίησης του ελαίου περιλαμβάνει χημικά και φυσικά φαινόμενα, αντίδραση και διάχυση αντίστοιχα και γι αυτό το λόγο η κινητική ανάλυση θα εκφράζει την χημική αντίδραση και τα φαινόμενα μεταφορά μάζας μεταξύ των δύο υγρών φάσεων. Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω η διεργασία

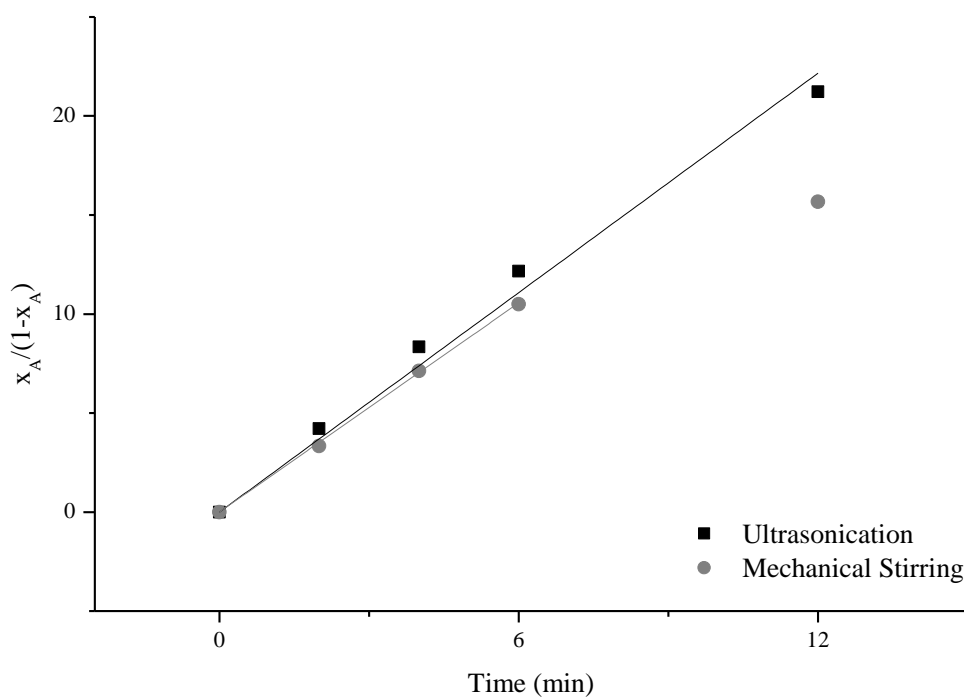
αποτελείται από τρία στάδια: (I) το αρχικό στάδιο διάχυσης, (II) το στάδιο της χημικής αντίδρασης (γρήγορο) και (III) το τελικό στάδιο λίγο πριν την ισορροπία (αργό).

Βάσει των παραδοχών που αναφέρονται στο πειραματικό μέρος το κινητικό μοντέλο που εφαρμόστηκε στην αντίδραση της μεθανόλυσης περιλαμβάνει την απλή χημική αντίδραση δεύτερης τάξης στα αρχικά λεπτά της διεργασίας ακολουθούμενο από την απλή χημική αντίδραση δεύτερης τάξης και την αντίστροφη λίγο πριν την ισορροπία. Προκειμένου να επαληθευτεί η παραπάνω υπόθεση τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν στην γραφικές καμπύλες των εξισώσεων (5.6) και (5.10).

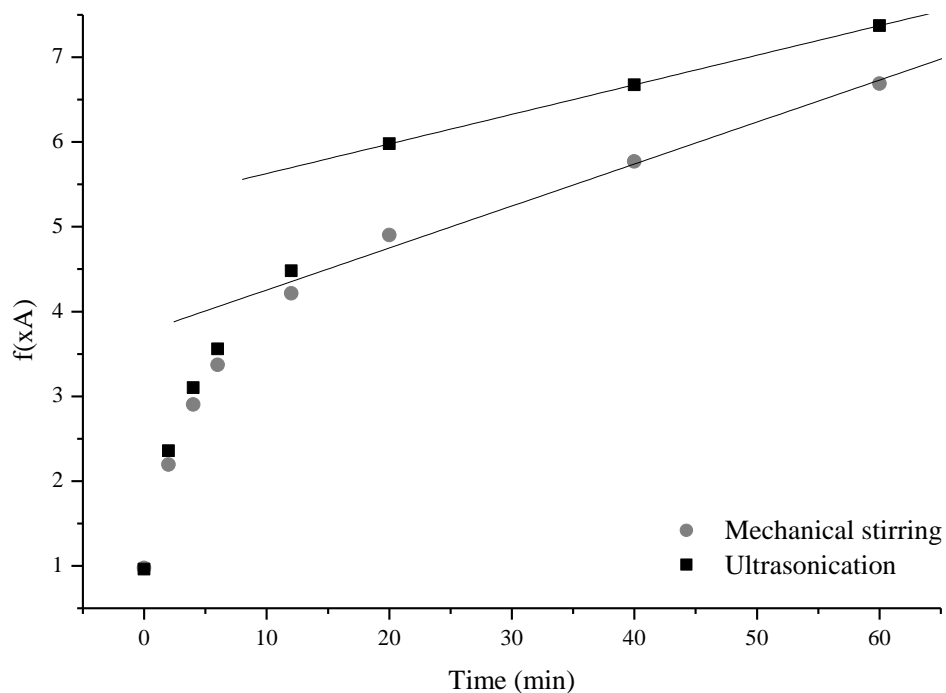
Από το Σχήμα 6.7 επαληθεύεται ότι στην αρχή της διεργασίας (0-12 λεπτά με την χρήση υπερήχων και 0-6 λεπτά με την χρήση μηχανικής ανάδευσης) η μεθανόλυση των τριγλυκεριδίων (TG) ακολουθεί μη-αντιστρέψιμη ψευδο-δευτέρης τάξη κινητική. Επίσης οι σταθερές ταχύτητας $k_{2(sonic)}$ και $k_{2(stir)}$, για τους υπέρηχους και την μηχανική ανάδευση αντίστοιχα, υπολογίστηκαν και βρέθηκαν ίσες επαληθεύοντας ότι η σταθερά της ταχύτητας της χημικής αντίδρασης δεν εξαρτάται από την μέθοδο ανάδευσης (Πίνακας 6.5). Επιπλέον προσαρμόζοντας τα δεδομένα στην εξίσωση (5.10) για την συμβατική μετεστεροποίηση μέσω υπερήχων ή μηχανικής ανάδευσης παρατηρήθηκε επίσης ευθεία γραμμή (Σχήμα 6.8). Συνεπώς επαληθεύεται το γεγονός ότι στο τελικό στάδιο λίγο πριν την χημική ισορροπία η μεθανόλυση ακολουθεί δευτέρης τάξης κινητική (απλή και αντίστροφη αντίδραση). Οι σταθερές ταχύτητας (\vec{k}_2 και \bar{k}_2) για τους δύο τύπους ανάμιξης υπολογίστηκαν και βρέθηκαν επίσης σχεδόν ίσες (Πίνακας 6.5).

Πίνακας 6.5 : Σταθερές ταχύτητας για την δευτέρης τάξης αντίδραση μετεστεροποίησης ελαίου ελαιοκράμβης και την αντίστροφη της, χρησιμοποιώντας υπέρηχους και μηχανική ανάδευση (1% NaOH w/w ελαίου, 7:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: ελαίου, 1h).

Μέθοδος ανάδευσης	k_2 lit mol ⁻¹ min ⁻¹	\vec{k}_2 lit mol ⁻¹ min ⁻¹	\bar{k}_2 lit mol ⁻¹ min ⁻¹
Υπέρηχοι	1.847	0.055	0.002
Μηχανική ανάδευση	1.761	0.077	0.003



Σχήμα 6.7: Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων της συμβατικής μετεστεροποίησης ελαίου ελαιοκράμβης στην εξίσωση 5.6 (ψευδό-δεύτερης τάξης κινητική) με χρήση υπερήχων (24 kHz) και μηχανική ανάδευση (600rpm). Συνθήκες αντίδρασης: 1% NaOH w/w ελαίου, 7:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: ελαίου, 1h.



Σχήμα 7.8: Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων της συμβατικής μετεστεροποίησης ελαίου ελαιοκράμβης χρησιμοποιώντας ψευδό-δεύτερης τάξης κινητική και την αντίστροφη της (εξίσωση 5.10) με χρήση υπερήχων (24 kHz) και μηχανικής ανάδευσης (600rpm). Συνθήκες αντίδρασης: 1% NaOH w/w ελαίου, 7:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: ελαίου, 1h.

6.2. *In situ* μετεστεροποίηση

Όπως αναφέρθηκε και στο εισαγωγικό μέρος η *in situ* μετεστεροποίηση ανήκει στις καινοτόμους μεθόδους παραγωγής βιοντίζελ. Ανάμεσα στις παραμέτρους που επηρεάζουν την διεργασία αυτή είναι η ποσότητα του διαλύτη και του καταλύτη, η ανάμιξη, το μέγεθος του σπόρου και ο χρόνος της διεργασίας. Λόγω της διαφορετικής φύσης της διεργασίας αυτής, το είδος του ελαιούχου σπόρου θα μπορούσε επίσης να επηρεάσει την απόδοση εκχύλισης λόγω της δομής που αλλάζει.

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν αρχικά δύο είδη σπόρων μέσω της *in situ* μετεστεροποίησης για την παραγωγή βιοντίζελ, η ελαιοκράμβη και η αγριαγκινάρα. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε η συγκέντρωση της μεθανόλης και του καταλύτη και ο τρόπος ανάμιξης (μηχανική ανάδευση και υπέρηχοι). Στη συνέχεια προτάθηκε ένας πιθανός μηχανισμός για την εκχύλιση μέσω της υπερήχησης. Επιπλέον μελετήθηκε η χρήση συνδιαλύτη (ακετόνη) κατά την *in situ* μετεστεροποίηση της αγριαγκινάρας καθώς και η ανακύκλωση της μεθανόλης και η επαναχρησιμοποίηση της.

Μετά από αρκετά πειράματα παρατηρήθηκε ότι μια σημαντική παράμετρος θα μπορούσε να είναι το μέγεθος των κονιοποιημένων σπόρων. Πρακτικά μειώνοντας το μέγεθος η επιφάνεια επαφής της πρώτης ύλης αυξάνεται και συνεπώς αυτό θα μπορούσε να αυξήσει την απόδοση σε μεθυλεστέρες και να μειώσει την απαιτούμενη συγκέντρωση αντιδρώντων και τον χρόνο της διεργασίας. Έτσι στη συνέχεια οι κονιοποιημένοι σπόροι χωρίστηκαν σε τρία μεγέθη (0-355, 355-500 και 500-1000 microns) και οι παράμετροι της συγκέντρωσης μεθανόλης, καταλύτη και ο χρόνος μελετήθηκαν εκ νέου. Επειδή σε αυτήν την περίπτωση οι παράμετροι ήταν αρκετές εφαρμόστηκε η μεθοδολογία επιφανειών απόκρισης (Response Surface Methodology ή RSM) έτσι ώστε να διερευνηθεί οι επίδραση των παραμέτρων αλλά και να βελτιστοποιηθούν οι τιμές των παραμέτρων έτσι ώστε να επιτευχθεί μέγιστη απόδοση μέσω ενός μαθηματικού μοντέλου. Η RSM είναι μια αποτελεσματική τεχνική στατιστικής ανάλυσης για τον σχεδιασμό τέτοιου είδους πειραμάτων, κατασκευής μοντέλων και διερεύνησης πολύπλοκων διεργασιών για την βελτιστοποίηση της τιμής στόχου ή της απόδοσης της διεργασίας στην προκειμένη περίπτωση. Στην παρούσα διατριβή εφαρμόστηκαν τρία διαφορετικά μοντέλα για την *in situ* μετεστεροποίηση

μέσω υπερήχησης για τρεις διαφορετικές πρώτες ύλες (αγριαγκινάρα, ελαιοκράμβη και ηλιόσπορο).

6.2.1. Ελαιοκράμβη

Πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων, με πρώτη ύλη το σπόρο της ελαιοκράμβης και τη βοήθεια της αλκαλικής κατάλυσης με σκοπό της μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης της μεθανόλης και του καταλύτη στην *in situ* μετεστεροποίηση με υπερήχηση. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις διαφορετικές αναλογίες μεθανόλης: λαδιού (550, 400, 300 και 170:1) και τέσσερις διαφορετικές ποσότητες καταλύτη (3.5, 5.5, 7.5 και 9.5 % NaOH w/w λαδιού). Η αντίδραση έγινε σε θερμοκρασία δωματίου και μελετήθηκε για δύο ώρες. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 6.6.

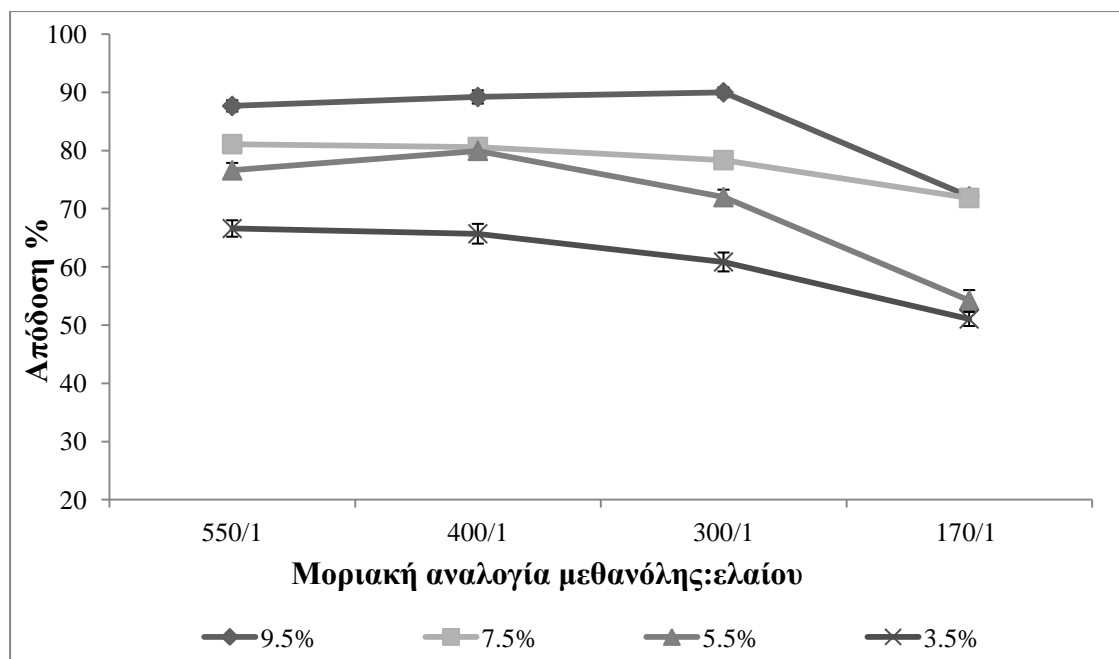
Πίνακας 6.6: Απόδοση εκχυλίσματος και περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες (FAME) κατά την *in situ* μετεστεροποίηση σπόρου ελαιοκράμβης (Υπέρηχοι, 2 ώρες, θερμοκρασία δωματίου).

Μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού ⁽¹⁾	% NaOH w/w λαδιού ⁽²⁾	% περιεχόμενο FAME ⁽³⁾	% Απόδοση ⁽⁴⁾
550:1	9.5	96.3 ± 0.4	87.7 ± 0.9
	7.5	96.0 ± 0.3	81.1 ± 1.2
	5.5	95.0 ± 0.6	76.6 ± 1.4
	3.5	93.8 ± 1.0	66.4 ± 1.6
400:1	9.5	96.0 ± 0.7	89.2 ± 1.1
	7.5	97.2 ± 0.3	80.6 ± 1.3
	5.5	94.0 ± 1.2	80.0 ± 1.2
	3.5	96.2 ± 0.5	65.7 ± 1.7
300:1	9.5	96.0 ± 1.0	90.0 ± 0.8
	7.5	95.8 ± 0.9	78.4 ± 1.1
	5.5	95.7 ± 0.6	72.0 ± 1.3
	3.5	95.3 ± 0.8	60.9 ± 1.6
170:1	9.5	93.3 ± 1.5	72.1 ± 1.1
	7.5	94.0 ± 1.4	71.8 ± 1.3
	5.5	95.6 ± 1.1	54.2 ± 1.8
	3.5	95.7 ± 1.2	51.0 ± 1.9

⁽¹⁾ mole μεθανόλης: mole λαδιού μέσα στο σπόρο, ⁽²⁾ g NaOH:100g λαδιού μέσα στο σπόρο, ⁽³⁾%περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες με αέρια χρωματογραφία, ⁽⁴⁾ % Απόδοση εκχυλίσματος μεθυλεστέρων σε σχέση με το αρχικό περιεχόμενο λαδιού του σπόρου.

Επίδραση της συγκέντρωσης καταλύτη και μεθανόλης στην % απόδοση

Θεωρητικά απαιτούνται 3 moles αλκοόλης για να μετεστεροποιηθεί 1 mol τριγλυκεριδίων και να δώσει 3 moles εστέρων των λιπαρών οξέων και 1 mol γλυκερόλης. Ωστόσο για την παραγωγή βιοντίζελ χρησιμοποιείται περίσσεια αλκοόλης έτσι ώστε όλα τα τριγλυκερίδια να μετατραπούν σε εστέρες. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία για την συμβατική μετεστεροποίηση η ιδανική μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού είναι 6:1 (Leung et al., 2010). Για την *in situ* μετεστεροποίηση προκειμένου να είναι εφικτή η ανάδευση της στερεάς φάσης (κονιοποιημένοι σπόροι) θα πρέπει να υπάρχει αρκετή ποσότητα αλκοόλης έτσι ώστε να καλύπτονται οι σπόροι. Στη παρούσα εργασία απαιτήθηκαν 30 ml μεθανόλης (70:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης λαδιού) για να καλύψουν 20g κονιοποιημένων σπόρων ελαιοκράμβης. Η ποσότητα αυτή ήταν ανεπαρκής καθώς η απόδοση σε μεθυλεστέρες ήταν ιδιαίτερα χαμηλή. Στον Πίνακα 6.6 φαίνονται οι τιμές της % απόδοσης και της περιεκτικότητας σε μεθυλεστέρες στην *in situ* μετεστεροποίηση της ελαιοκράμβης με τη χρήση υπερήχων σε μοριακές αναλογίες μεθανόλης: λαδιού 550:1-170:1 και με ποσότητα καταλύτη από 9.50% - 3.50% NaOH w/w λαδιού. Στο Σχήμα 6.9 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη και της μεθανόλης στην % απόδοση της εκχύλισης. Σύμφωνα με την στατιστική ανάλυση η συγκέντρωση NaOH και μεθανόλης επηρεάζουν τη απόδοση της εκχύλισης ($F(3,16)=278.399$ $p<0.001$ για την μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού και $F(3,16)=485.551$ $p<0.001$ για το % NaOH). Σύμφωνα με την πολλαπλή σύγκριση Bonferroni, η απόδοση διαφέρει για διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη και για διαφορετικές μοριακές αναλογίες της μεθανόλης εξαιρώντας τις 550:1 και 400:1 όπου η απόδοση ήταν σχεδόν ίδια. Επιπλέον, η αλληλεπίδραση μεταξύ NaOH και μεθανόλης είναι σημαντική σε όλες της περιπτώσεις ($p<0.05$). Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση του NaOH επιδρά διαφορετικά στην απόδοση για κάθε μοριακή αναλογία της μεθανόλης.



Σχήμα 6.9: Απόδοση εκχύλισματος μεθυλεστέρων κατά την *in situ* μετεστεροποίηση σπόρων ελαιοκράμβης σε διαφορετικές αναλογίες NaOH και μεθανόλης (χρήση υπερήχων, 2 ώρες, θερμοκρασία δωματίου).

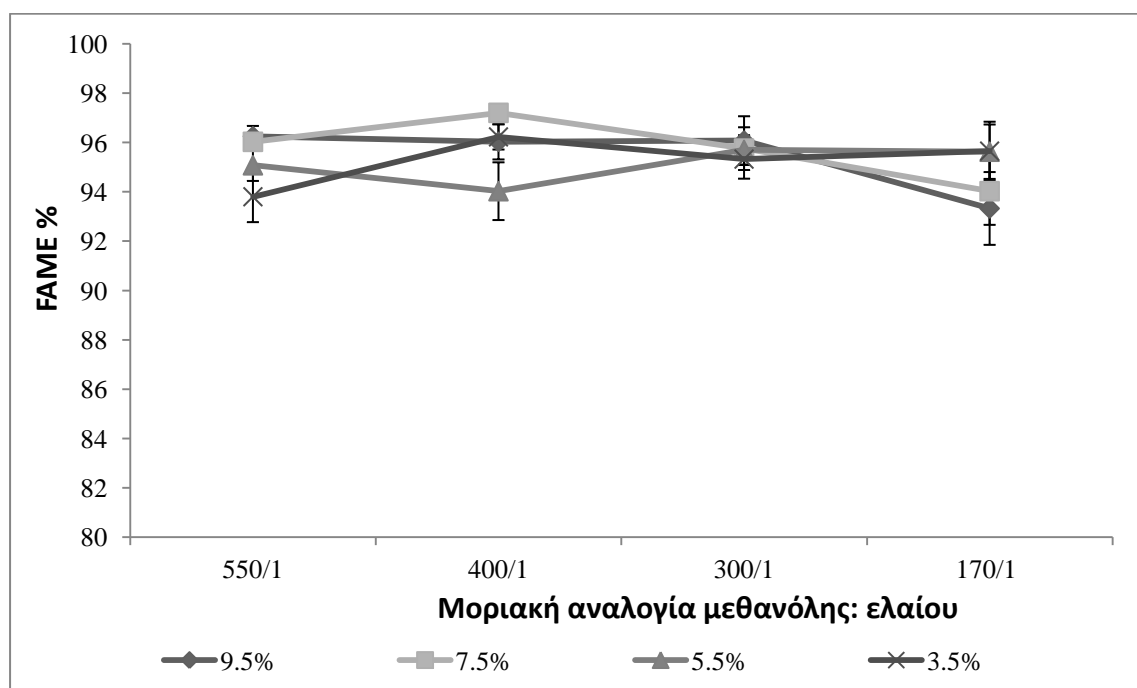
Αυξάνοντας την συγκέντρωση του καταλύτη απαιτείται λιγότερη μεθανόλη για την εκχύλιση των μεθυλεστέρων (Σχήμα 6.9). Για να την επίτευξη 70% απόδοση σε μεθυλεστέρες απαιτείται 170:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού και 9.5 ή 7.5% w/w NaOH. Μειώνοντας την συγκέντρωση καταλύτη σε 5.5 % η απαιτούμενη μοριακή αναλογία μεθανόλης αυξάνεται (300:1). Σε ακόμα χαμηλότερες συγκεντρώσεις καταλύτη η απαιτούμενη ποσότητα μεθανόλης αυξάνεται περαιτέρω.

Επιπλέον, σύμφωνα με το Σχήμα 6.9, αυξάνοντας την ποσότητα της μεθανόλης για μια συγκέντρωση καταλύτη η απόδοση της αντίδρασης αυξάνεται. Πιο συγκεκριμένα για τις συγκεντρώσεις καταλύτη 3.5, 5.5, 7.5 και 9.5 % w/w NaOH η απόδοση αυξάνεται από 51 σε 87%, από 54 σε 76%, από 71 σε 81 % και από 72 σε 87 % αντίστοιχα, αυξάνοντας την ποσότητα της μοριακής αναλογίας της μεθανόλης από 170:1 σε 550:1. Σε υψηλότερες τιμές μοριακής αναλογίας της μεθανόλης (400 και 550:1) και αυξάνοντας την συγκέντρωση του καταλύτη δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στην απόδοση της εκχύλισης της αντίδρασης. Σε παρόμοια ευρήματα καταλήγουν και άλλοι ερευνητές (Abo El-Enin et al., 2013, Kartika et al., 2013, Kasim και Harvey, 2011, Koutsouki et al., 2015, Zakaria και Harvey 2012).

Επίσης από το Σχήμα 6.9 φαίνεται ότι για 400:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης και για ποσότητα καταλύτη ίση με 9.5%, 7.5% ή 5.5% η απόδοση είναι ίδια. Αυτό παρατηρείται και σε άλλα σημεία του διαγράμματος. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι αυτό που καθορίζει την απόδοση της εκχύλισης είναι η ποσότητα του καταλύτη ανά μονάδα βάρους λαδιού και όχι η συγκέντρωση του στο διάλυμα της αλκοόλης. Τα ευρήματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με αυτά της βιβλιογραφίας (Zakaria και Harvey 2012).

Επίδραση της συγκέντρωσης καταλύτη και μεθανόλης στο % περιεχόμενο FAME

Το Σχήμα 6.10 δείχνει την διακύμανση του % περιεχομένου FAME σε σχέση με την μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού (550:1-170:1) για τέσσερις διαφορετικές ποσότητες καταλύτη (9.5-3.5 % NaOH w/w λαδιού) για τους σπόρους της ελαιοκράμβης μετά από 2 ώρες αντίδρασης με την χρήση υπερήχων χωρίς χρήση εξωτερικής θέρμανσης.



Σχήμα 7.10: Περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες (FAME) κατά την *in situ* μετεστεροποίηση σπόρου ελαιοκράμβης σε διαφορετικές αναλογίες NaOH και μεθανόλης (υπέρηχοι, 2h, θερμοκρασία δωματίου).

Σύμφωνα με την στατιστική ανάλυση η επίδραση της μοριακής αναλογίας μεθανόλης: λαδιού στο % FAME είναι σημαντική ($F(3,48)=5.626$ $p=0.002<0.05$). Αντίθετα η επίδραση του % NaOH είναι μη σημαντική ($F(3,48)=1.469$ $p=0.235>0.05$). Φαίνεται δηλαδή το περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες να μεταβάλλεται μόνο όταν μεταβάλλεται η μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού. Σύμφωνα με τις πολλαπλές συγκρίσεις Bonferroni, το περιεχόμενο % FAME μεταβάλλεται όταν η μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού είναι χαμηλή (170:1) ενώ για μεγαλύτερες αναλογίες δεν μεταβάλλεται καθόλου. Επιπλέον, η συγκέντρωση καταλύτη επηρεάζει το περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες διαφορετικά για κάθε μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού καθώς η αλληλεπίδραση % NaOH w/w με την μεθανόλη είναι αρκετά ισχυρή σε όλες τις περιπτώσεις ($p<0.05$).

Παρ'όλα αυτά, σε όλες τις περιπτώσεις το περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες είναι αρκετά υψηλό (> 93%), ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις καταλύτη. Από αυτό φαίνεται ότι η υψηλή ποσότητα μεθανόλης που απαιτείται για την *in situ* μετεστεροποίηση εξυπηρετεί το σκοπό της εκχύλισης των προϊόντων από το εσωτερικό των σπόρων και όχι την ίδια την αντίδραση αφού ακόμα και η χαμηλή αναλογία μεθανόλης επαρκεί για να μετεστεροποιήσει τα τριγλυκερίδια που έχουν εκχυλιστεί από τον σπόρο και βρίσκονται μέσα στη μεθανολική φάση.

Σύμφωνα με τα παραπάνω πειράματα για την *in situ* μετεστεροποίηση σπόρων ελαιοκράμβης η μέγιστη απόδοση εκχύλισης (90 ± 0.8 %) και % FAME (96 ± 1.0 %) επιτεύχθηκε όταν η μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού ήταν 300:1 και η συγκέντρωση καταλύτη 9.5% NaOH w/w.

Η *in situ* μετεστεροποίηση σπόρων ελαιοκράμβης έχει μελετηθεί και από άλλους ερευνητές. Παρόλα αυτά δεν έχει μελετηθεί η διαδικασία με χρήση υπερήχων ως μέσον ανάμιξης. Πιο συγκεκριμένα η *situ* μετεστεροποίηση ελαιοκράμβης έχει μελετηθεί σε βάθος από τους Zakaria και Harvey (2012) χρησιμοποιώντας μηχανική ανάδευση (200rpm). Σε αυτήν τη μελέτη, οι υψηλότερες τιμές εκχύλισης και περιεχομένου FAME (88 και 95% αντίστοιχα) παρατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 60°C χρησιμοποιώντας NaOH ως καταλύτη (7 % w/w λαδιού) και 670: 1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού μετά από αντίδραση μιας ώρας. Επίσης στην ίδια εργασία αναφέρεται ότι η απαιτούμενη μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού πρέπει να είναι >450:1 έτσι ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση εκχύλισης (>85%). Η

αναφορά αυτή διαφοροποιείται από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης καθώς χρησιμοποιώντας 300:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού και με χρήση άμεσης υπερήχησης εκχύλιστηκε 90% των μεθυλεστέρων.

Σε άλλη μελέτη της *in situ* μετεστεροποίησης της ελαιοκράμβης χρησιμοποιήθηκε KOH ως καταλύτης (4% w/w λαδιού) και 720:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού για μία ώρα με ανάδευση (Abo El-Einin, et al. 2013). Η απόδοση της εκχύλισης ήταν παρόμοια με αυτήν της παρούσας μελέτης (90%) χωρίς όμως να αναφέρεται το περιεχόμενο σε FAME (καθαρότητα) του βιοντίζελ, του οποίου η τιμή είναι καθοριστική για την ποιότητα του καυσίμου σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία για τις προδιαγραφές του βιοντίζελ (EN14103).

***In situ* μετεστεροποίηση: Υπέρηχοι και μηχανική ανάδευση**

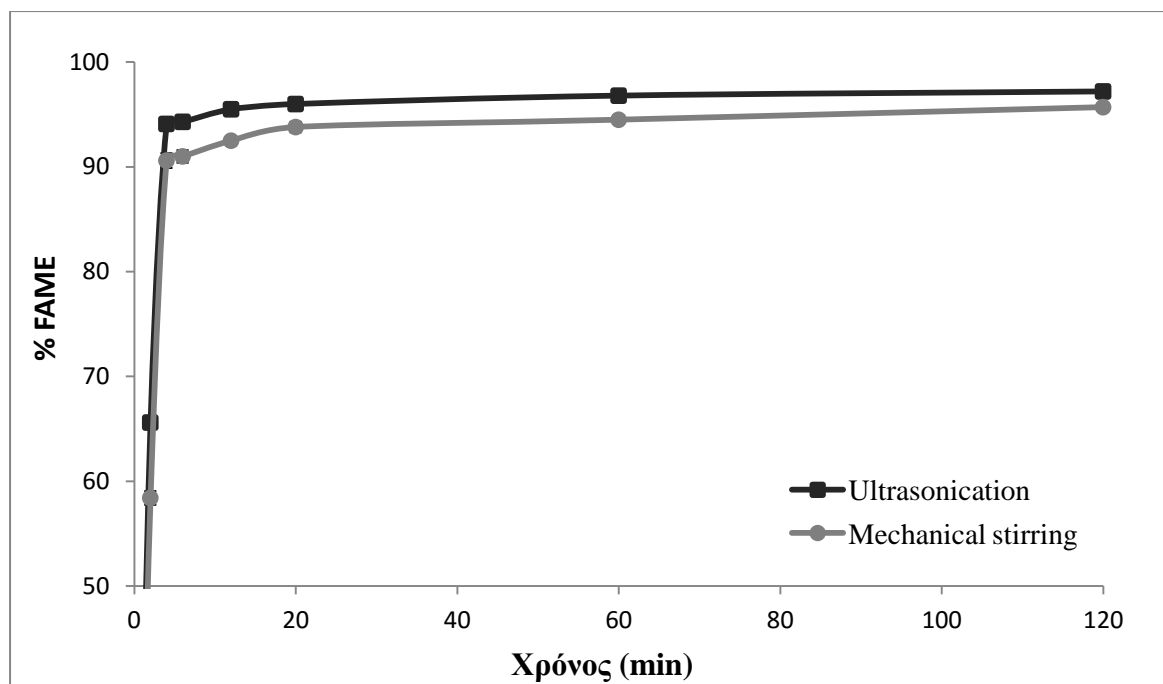
Πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων *in situ* μετεστεροποίησης χρησιμοποιώντας μηχανική ανάδευση με σκοπό να γίνει σύγκριση μεταξύ των δύο μεθόδων ανάδευσης (Πίνακας 6.7). Προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η εκχύλιση των μεθυλεστέρων χρησιμοποιήθηκαν μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα για την αντίδραση. Σύμφωνα με τον Πίνακα 6.7, το % περιεχόμενο FAME σε όλες τις περιπτώσεις ήταν μεγαλύτερο του 93%. Αντίθετα, η % απόδοση της εκχύλισης ήταν αρκετά χαμηλότερη σε σύγκριση με την απόδοση με την χρήση υπερήχων. Ειδικότερα, η μέγιστη απόδοση (61.3 ± 1 %) επιτεύχθηκε μετά από 4 ώρες αντίδρασης με 550:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού και 5% NaOH w/w. Προφανώς με την χρήση μηχανικής ανάδευσης στην *in situ* μετεστεροποίηση απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα μεθανόλης και μεγαλύτερος χρόνος αντίδρασης προκειμένου να επιτευχθεί υψηλότερη απόδοση εκχύλισης σε μεθυλεστέρες.

Πίνακας 6.7. Απόδοση και περιεχόμενο FAME % της *in situ* μετεστεροποίησης ελαιοκράμβης χρησιμοποιώντας μηχανική ανάδευση (600 rpm, 60°C)

Μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού ⁽¹⁾	% NaOH w/w λαδιού ⁽²⁾	Χρόνος (hours)	% περιεχόμενο FAME ⁽³⁾	% Απόδοση ⁽⁴⁾
550:1	9.5	2	93.0 ± 1.3	25.5 ± 1.6
		4	95.5 ± 0.9	24.0 ± 1.5
	7.5	2	96.8 ± 0.5	42.9 ± 1.3
		4	96.1 ± 0.7	61.33 ± 1.2
400:1	9.5	2	94.1 ± 1.0	23.0 ± 1.5
		4	95.2 ± 0.9	28.9 ± 1.6
	7.5	2	95.7 ± 1.0	37.0 ± 1.5
		4	94.1 ± 1.2	45.3 ± 1.5
300: 1	9.5	4	95.5 ± 0.9	17.1 ± 1.9
	7.5	4	92.5 ± 1.4	16.1 ± 1.9

⁽¹⁾ mole μεθανόλης: mole λαδιού μέσα στο σπόρο, ⁽²⁾ g NaOH:100g λαδιού μέσα στο σπόρο, ⁽³⁾ %περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες με αέρια χρωματογραφία, ⁽⁴⁾ % Απόδοση εκχυλίσματος μεθυλεστέρων σε σχέση με το αρχικό περιεχόμενο λαδιού του σπόρου.

Με σκοπό την περαιτέρω σύγκριση των δύο μεθόδων ανάδευσης (υπερήχων και μηχανικής ανάδευσης), η *in situ* μετεστεροποίηση μελετήθηκε με την πάροδο του χρόνου (Σχήμα 6.11). Κατά την διάρκεια της υπερήχησης δεν χρειάστηκε εξωτερική θέρμανση καθώς η θερμοκρασία του μίγματος μετά από 5 λεπτά ήταν 60°C± 2, η οποία βρίσκεται λίγο πιο κάτω από το σημείο ζέσεως της μεθανόλης, και διατηρήθηκε σταθερή σε όλη τη διάρκεια της διεργασίας. Στην μηχανική ανάδευση η θερμοκρασία του ελαιόλουτρου διατηρήθηκε σταθερή στους 60°C± 2.



Σχήμα 6.11: Πρόοδος της *in situ* μετεστεροποίησης ελαιοκράμβης με χρήση: υπερήχων (24 kHz) και μηχανικής ανάδευσης (600rpm). 7.5% NaOH (w/w λαδιού), 400:1 μοριακή αναλογία μεθανόλη: λαδιού, 2 h.

Παρατηρώντας το Σχήμα 6.11 φαίνεται ότι το περιεχόμενο FAME στα πρώτα λεπτά της διεργασίας είναι αρκετά υψηλό. Πιο συγκεκριμένα, στα 2 πρώτα λεπτά το περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες ήταν 65.6 ± 1.1 και 58.4 ± 0.9 % με χρήση υπερήχων και μηχανικής ανάδευσης αντίστοιχα. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην προεργασία των σπόρων πριν την *in situ* μετεστεροποίηση. Με την κονιοποίηση των σπόρων τα ελαιούχα κύτταρα στην επιφάνεια των σωματιδίων καταστρέφονται απελευθερώνοντας ένα στρώμα ελαίου στην εξωτερική τους επιφάνεια. Το έλαιο αυτό διαλύεται μέσα στην μεθανόλη πιο γρήγορα σε σύγκριση με το έλαιο στο εσωτερικό των σπόρων λόγω της απουσίας εσωτερικών φαινομένων διάχυσης (Milić, et al. 2013). Στη συνέχεια το έλαιο αυτό αντιδρά αμέσως με το μεθανολικό διάλυμα δίνοντας μεθυλεστέρες.

6.2.2. Αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus L.*)

Πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων με σκοπό τον προσδιορισμό της επίδρασης της μοριακής αναλογίας μεθανόλης: λαδιού (450 – 650: 1) και της συγκέντρωσης του καταλύτη (3.5 – 14 % NaOH w/w λαδιού) στην % απόδοση και

στο περιεχόμενο σε FAME της *in situ* μετεστεροποίησης της αγριαγκινάρας με χρήση υπερήχων (Πίνακας 6.8). Η αντίδραση διήρκησε 2 ώρες σε συσκευή υπερήχων και σε θερμοκρασία δωματίου.

Πίνακας 6.8: Απόδοση εκχυλίσματος σπόρων αγριαγκινάρας και περιεχόμενο FAME, με *in situ* μετεστεροποίηση και χρήση υπερήχων σε διαφορετικές αναλογίες NaOH και μεθανόλης (24Hz, 0.6 cycle, 80% Amplitude, 2 ώρες, θερμοκρασία δωματίου).

Μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού ⁽¹⁾	% NaOH w/w λαδιού ⁽²⁾	% περιεχόμενο FAME ⁽³⁾	% Απόδοση ⁽⁴⁾
650:1	14.0	96.6 ± 0.5	97.0 ± 0.4
	9.5	97.0 ± 1.2	91.3 ± 1.1
	7.5	96.8 ± 0.7	87.2 ± 1.1
	5.5	96.0 ± 0.4	85.6 ± 1.3
	3.5	89.2 ± 1.4	91.2 ± 1.4
550:1	14.0	95.0 ± 0.8	90.0 ± 1.5
	9.5	95.8 ± 1.2	93.1 ± 1.1
	7.5	94.4 ± 0.8	88.4 ± 1.0
	5.5	96.3 ± 0.5	85.7 ± 1.1
	3.5	95.0 ± 0.7	68.2 ± 0.9
450:1	14.0	97.2 ± 0.8	81.2 ± 1.3
	9.5	94.5 ± 0.8	92.1 ± 0.4
	7.5	95.8 ± 0.9	81.7 ± 0.9
	5.5	58.0 ± 0.6	42.4 ± 1.2
	3.5	35.9 ± 0.7	14.2 ± 1.1

⁽¹⁾ mole μεθανόλης: mole λαδιού μέσα στο σπόρο, ⁽²⁾ g NaOH:100g λαδιού μέσα στο σπόρο, ⁽³⁾ %περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες με αέρια χρωματογραφία, ⁽⁴⁾ % Απόδοση εκχυλίσματος μεθυλεστέρων σε σχέση με το αρχικό περιεχόμενο λαδιού του σπόρου.

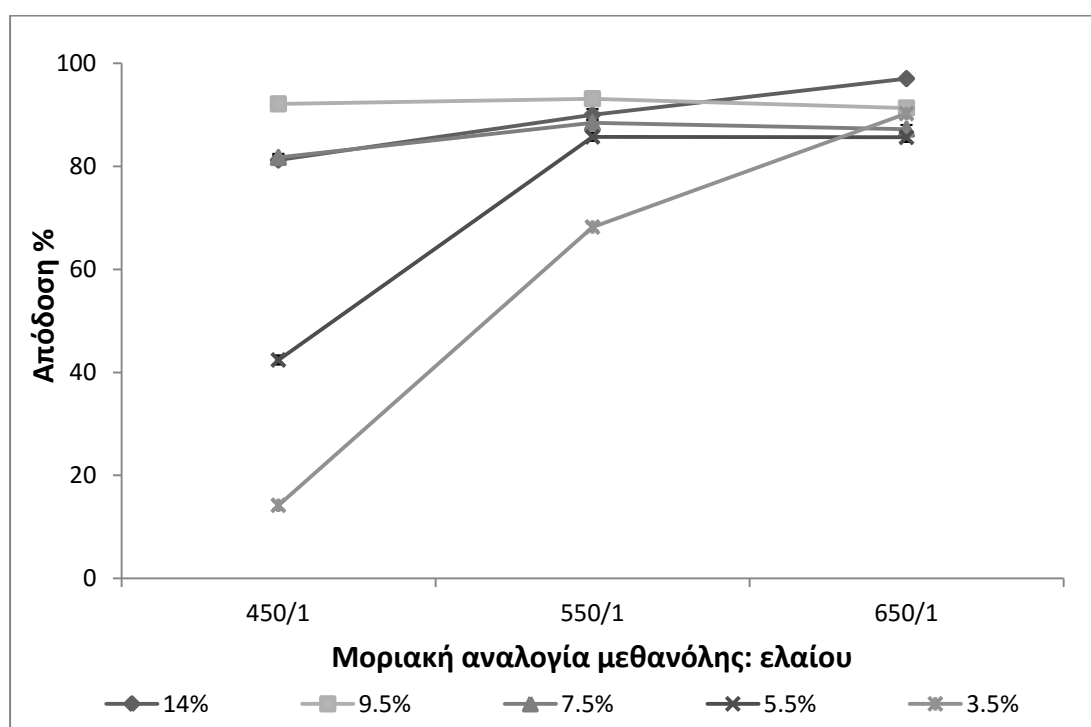
Επίδραση της συγκέντρωσης καταλύτη και μεθανόλης στην % απόδοση εκχύλισης

Όπως αναφέρθηκε, για την *in situ* μετεστεροποίηση απαιτείται πολύ μεγαλύτερη ποσότητα μεθανόλης σε σχέση με την συμβατική μέθοδο. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η απαιτούμενη ποσότητα μεθανόλης έτσι ώστε να καλυφθούν 20g σπόρων αγριαγκινάρας ήταν 30ml ή 150:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού. Αυτή η ποσότητα μεθανόλης δεν έδωσε ικανοποιητική απόδοση σε εκχύλιση μεθυλεστέρων.

Στο Σχήμα 6.12 φαίνεται η διακύμανση των τιμών της % απόδοσης της εκχύλισης μεθυλεστέρων για διαφορετικές συγκεντρώσεις μεθανόλης και καταλύτη

στην *in situ* μετεστεροποίηση σπόρων αγριαγκινάρας. Σύμφωνα με την στατιστική ανάλυση η επίδραση του NaOH και της μεθανόλης στην απόδοση εκχύλισης είναι σημαντική ($F(2,14)=1732.8$ $p<0.001$ για την μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού και $F(4,14)=896.0$ $p<0.001$ για τον καταλύτη). Αυτό δείχνει ότι υπάρχουν διαφορές στις τιμές της απόδοσης της εκχύλισης για διαφορετικές τιμές μεθανόλης και καταλύτη. Σύμφωνα με τις πολλαπλές συγκρίσεις Bonferroni, οι διαφορές στην απόδοση της εκχύλισης παρατηρούνται για τις συγκεντρώσεις μεταξύ 3.5 και 5.5 % NaOH w/w ενώ για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις NaOH δεν παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές. Ομοίως, η % απόδοση διαφέρει για διαφορετικές συγκεντρώσεις NaOH όταν η μοριακή αναλογία της μεθανόλης είναι 450:1 ενώ για τις αναλογίες 550 και 650 δεν παρατηρούνται διαφορές.

Η αλληλεπίδραση καταλύτη και μεθανόλης είναι σημαντική σε όλες τις περιπτώσεις ($p<0.05$). Αυτό δείχνει ότι η συγκέντρωση του καταλύτη επηρεάζει διαφορετικά την εκχύλιση των μεθυλεστέρων για κάθε μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού. Στο Σχήμα 6.12 παρατηρείται ότι η απόδοση διαφέρει σημαντικά για τις συγκεντρώσεις καταλύτη 3.5 % και 5.5% NaOH αλλά μόνο όταν η μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού είναι 450:1. Για 550:1 μοριακή αναλογία η απόδοση της εκχύλισης ήταν σχεδόν ίδια για 3.5-5.5% NaOH. Επίσης, ίδια απόδοση παρατηρήθηκε για όλες τις συγκεντρώσεις καταλύτη σε μοριακή αναλογία 650:1.



Σχήμα 6.12: Απόδοση εκχυλίσματος σπόρων αγριαγκινάρας (Yield %) με *in situ* μετεστεροποίηση, με χρήση υπερήχων σε διαφορετικές αναλογίες NaOH και μεθανόλης (24Hz, 0.6 cycle, 80% Amplitude, 2 ώρες, θερμοκρασία δωματίου).

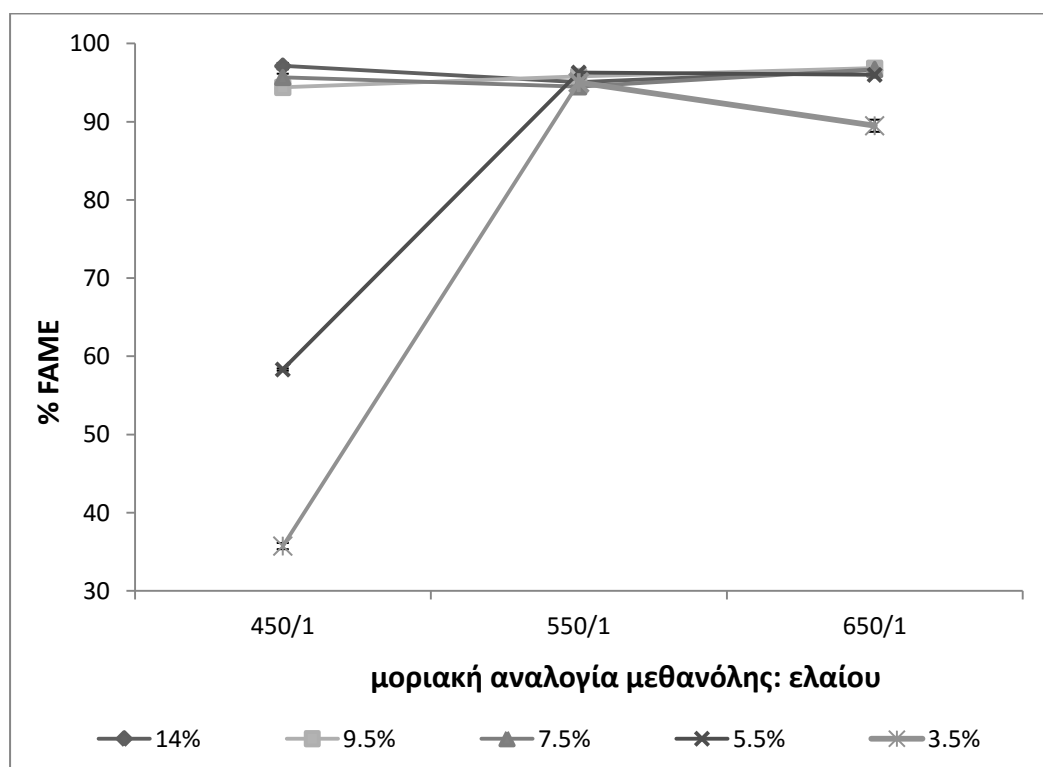
Επιπλέον από το Σχήμα 6.12 φαίνεται ότι αυξάνοντας την ποσότητα της μεθανόλης για συγκεκριμένη συγκέντρωση καταλύτη αυξάνεται και η απόδοση της εκχύλισης των μεθυλεστέρων. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις NaOH (3.5 και 5.5%) η απόδοση ήταν χαμηλότερη. Είναι προφανές ότι η μετατροπή των τριγλυκεριδίων στο εσωτερικό των σπόρων είναι ανεπαρκής με αποτέλεσμα τα προϊόντα της αντίδρασης (MG, DG, ME, GL) να μην εκχυλίζονται περαιτέρω. Η απόδοση της εκχύλισης είναι ακόμη χαμηλότερη σε μικρότερη μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού (450:1). Αυξάνοντας την ποσότητα της μεθανόλης αυξάνεται και η διαβάθμιση μεταξύ των σπόρων και του διαλύτη. Ως αποτέλεσμα διευκολύνεται η εκχύλιση των προϊόντων από το εσωτερικό των σπόρων (Kasim και Harvey, 2011).

Επιπρόσθετα, όπως και στην περίπτωση της ελαιοκράμβης, φαίνεται ότι όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του καταλύτη μειώνεται η απαιτούμενη ποσότητα μεθανόλης για την εκχύλιση. Πιο συγκεκριμένα για την ανάκτηση 90 % μεθυλεστέρων απαιτείται 450:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού σε συγκέντρωση καταλύτη 9.5 % w/w λαδιού. Σε συγκέντρωση καταλύτη 7.5 % η αναλογία της μεθανόλης αυξάνεται σε 550:1 ενώ σε συγκέντρωση 3.5 % καταλύτη απαιτείται 650:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού.

Επίσης, από το Σχήμα 6.12 φαίνεται ότι η απόδοση σε μεθυλεστέρες παραμένει σχετικά σταθερή σε υψηλές αναλογίες μεθανόλης (550 and 650: 1) και μεταβάλλοντας την ποσότητα του NaOH (5.5 to 14 % w/w). Άρα επιβεβαιώνεται ότι αυτό που καθορίζει το αποτέλεσμα της εκχύλισης είναι η ποσότητα NaOH ανά μονάδα μέρους λαδιού και όχι η συγκέντρωση του στο διάλυμα. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία όπου αναφέρεται ότι μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του καταλύτη για συγκεκριμένη αναλογία μεθανόλης η απόδοση παραμένει σταθερή (Zakaria και Harvey, 2012, Kartika et al., 2013).

Επίδραση της συγκέντρωσης καταλύτη και μεθανόλης στο % περιεχόμενο FAME

Το Σχήμα 6.13 δείχνει την διακύμανση του περιεχόμενου σε μεθυλεστέρες (% FAME) σε σχέση με την μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού για τέσσερις διαφορετικές ποσότητες καταλύτη κατά την *in situ* μετεστεροποίηση σπόρων αγριαγκινάρας. Σύμφωνα με την στατιστική ανάλυση η συγκέντρωση του NaOH και της μεθανόλης επιδρούν σημαντικά στο περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες ($F(2,45)=2972.8$ $p<0.001$ για την μεθανόλη και $F(4,45)=1537.5$ $p<0.001$ για το NaOH). Δηλαδή το % περιεχόμενο FAME διαφοροποιείται για διαφορετικές ποσότητες NaOH και μεθανόλης. Οι πολλαπλές συγκρίσεις Bonferroni, υποδεικνύουν ότι το περιεχόμενο σε FAME διαφέρει για χαμηλές μοριακές αναλογίες μεθανόλης (450:1) ενώ σε υψηλότερες (550:1 ή 650:1) δεν παρατηρείται σχεδόν καμία διαφορά. Επίσης για χαμηλές συγκεντρώσεις NaOH (3.5 και 5.5 % w/w) το περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες διαφοροποιείται ενώ σε υψηλότερες τιμές καταλύτη παραμένει σχεδόν ίδιο.



Σχήμα 6.13: Περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες (% FAME) της *in situ* μετεστεροποίησης αγριαγκινάρας, με χρήση υπερήχων σε διαφορετικές αναλογίες NaOH και μεθανόλης (24Hz, 0.6 cycle, 80% Amplitude, 2 ώρες, θερμοκρασία δωματίου).

Ωστόσο, η αλληλεπίδραση μεταξύ % NaOH w/w και μοριακής αναλογίας μεθανόλης: λαδιού είναι στατιστικά σημαντική σε όλες τις περιπτώσεις ($p < 0.05$). Αυτό δείχνει ότι η επίδραση της ποσότητας καταλύτη στο περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες διαφέρει για κάθε αναλογία της μεθανόλης. Στο Σχήμα 6.13 φαίνεται ότι το % περιεχόμενο FAME διαφέρει στατιστικά σημαντικά για συγκεντρώσεις μεταξύ 3.5 % και 5.5% of NaOH w/w σε σύγκριση με άλλες συγκεντρώσεις αλλά μόνο όταν η μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού είναι 450:1.

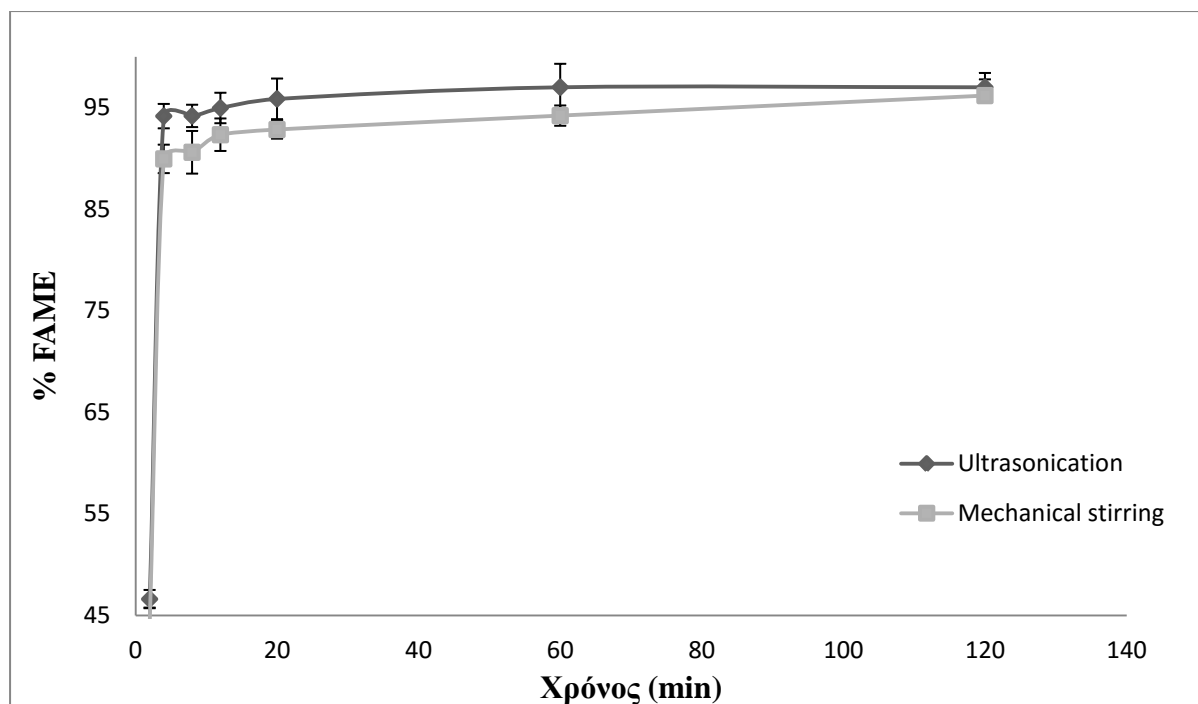
Συνοψίζοντας, στις περισσότερες περιπτώσεις το περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες ήταν μεγαλύτερο από 94%. Συνεπώς, όπως και στην περίπτωση της *in situ* μετεστεροποίησης της ελαιοκράμβης η υψηλή ποσότητα μεθανόλης που απαιτείται εξυπηρετεί το σκοπό της εκχύλισης και όχι την ίδια την αντίδραση της μετεστεροποίησης καθώς υπάρχει μεγάλο ποσοστό μεθυλεστέρων ακόμα και σε χαμηλή αναλογία μεθανόλης. Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις καταλύτη (3.5 και 5.5%) και μεθανόλης (450:1) η μετατροπή μέσα στο σπόρο είναι ανεπαρκής και γι' αυτό το λόγο το περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες μέσα στον όγκο της μεθανόλης είναι χαμηλό. Αυξάνοντας όμως τον όγκο της μεθανόλης η εκχύλιση των ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης αυξάνεται έτσι ώστε τα προϊόντα αυτά να αντιδράσουν με την μεθανόλη και να δώσουν μεθυλεστέρες.

Σύμφωνα με τα παραπάνω πειράματα για την *in situ* μετεστεροποίηση της αγριαγκινάρας (*Cynara cardunculus L.*) η μέγιστη απόδοση εκχύλισης (93.1 ± 1.1 %) και % FAME (95.8 ± 1.2 %) επιτεύχθηκε όταν η μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού ήταν 550:1 και η συγκέντρωση NaOH 9.5% w/w.

Η *in situ* μετεστεροποίηση της αγριαγκινάρας με χρήση υπερήχων μελετήθηκε από τους (Siatis et al., 2006). Χρησιμοποίησαν λουτρό υπερήχων (35 kHz) σε θερμοκρασία δωματίου, NaOH ως καταλύτη (5 % w/w λαδιού) και 27: 1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού για 30 λεπτά. Επίσης χρησιμοποίησαν μεγάλο όγκο εξανίου (17:1 αναλογία όγκου εξανίου: μεθανόλης) έτσι ώστε να αυξηθεί ο συνολικός όγκος του μίγματος και συνεπώς η ανάμιξη και η εκχύλιση να γίνουν εφικτές. Η απόδοση ήταν χαμηλότερη σε σύγκριση με αυτήν της παρούσας εργασίας (78.5 έναντι 93.1%). Επίσης οι συγγραφείς δεν ανέφεραν το % περιεχόμενο FAME (καθαρότητα) του βιοντίζελ το οποίο είναι πολύ σημαντική παράμετρος σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN14103.

***In situ* μετεστεροποίηση: Υπέρηχοι και μηχανική ανάδευση**

Η αλκαλικά καταλυόμενη *in situ* μετεστεροποίηση σπόρων αγριαγκινάρας μελετήθηκε συναρτήσει του χρόνου εφαρμόζοντας δύο μεθόδους ανάδευσης: μηχανική ανάδευση και υπέρηχους. Ένα από τα πλεονεκτήματα της χρήσης υπερήχων είναι ότι κατά την διεργασία δεν χρειάζεται εξωτερική πηγή θέρμανσης. Μετά από 5 λεπτά χρήσης υπερήχων η θερμοκρασία στο μίγμα της αντίδρασης έφτασε τους $60^{\circ}\text{C}\pm 2$, όπου είναι λίγο χαμηλότερη από το σημείο ζέσεως της μεθανόλης (64.7°C), και παρέμεινε σταθερή μέχρι το πέρας της αντίδρασης. Στην περίπτωση της μηχανικής ανάδευσης η θερμοκρασία στο ελαιόλουτρο διατηρήθηκε σταθερή στους $60^{\circ}\text{C}\pm 2$. Στο Σχήμα 6.14 απεικονίζεται το % περιεχόμενο FAME συναρτήσει του χρόνου. Μετά από 20 λεπτά αντίδρασης το περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες ήταν περίπου το ίδιο και για τις δύο μεθόδους ανάδευσης: $95.8\% (\pm 0.9)$ με την χρήση υπερήχων και $93.0\% (\pm 1.0)$ με την μηχανική ανάδευση. Για την *in situ* μετεστεροποίηση, εκτός από το % περιεχόμενο FAME, είναι εξίσου σημαντικός ο προσδιορισμός της % απόδοσης της εκχύλισης (σε βάρος) του τελικού προϊόντος. Μετά από 2 ώρες αντίδρασης η απόδοση της *in situ* μετεστεροποίησης με την χρήση υπερήχων ήταν 85.1% ενώ χρησιμοποιώντας μηχανική ανάδευση ήταν μόλις 50.4% .



Σχήμα 6.14: Πρόοδος της *in situ* μετεστεροποίησης αγριαγκινάρας μέσω δύο μεθόδων ανάμειξης: υπέρηχοι (24 kHz) και μηχανική ανάδευση (600rpm). 9.5% NaOH (w/w λαδιού), 650:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού, 2 h.

Είναι προφανές ότι με την χρήση υπερήχων η απόδοση της εκχύλισης είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με αυτήν της μηχανικής ανάδευσης. Συνεπώς φαίνεται ότι η ανάδευση με την χρήση υπερήχων είναι πιο αποτελεσματική σε σχέση με την μηχανική ανάδευση.

Παρατηρώντας το Σχήμα 6.14, φαίνεται ότι το περιεχόμενο FAME στα πρώτα λεπτά της διεργασίας είναι αρκετά υψηλό. Στα 2 πρώτα λεπτά το περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες είναι 46.6 και 44.5% για υπέρηχους και μηχανική ανάδευση αντίστοιχα. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε και στην περίπτωση της ελαιοκράμβης (Σχήμα 6.11) και αποδίδεται στην προεργασία των σπόρων πριν την *in situ* μετεστεροποίηση. Τα ελαιούχα κύτταρα στην επιφάνεια των σωματιδίων με την κονιοποίηση των σπόρων λύνονται απελευθερώνοντας στην εξωτερική τους επιφάνεια ένα στρώμα ελαίου. Το έλαιο αυτό διαλύεται μέσα στην μεθανόλη πιο γρήγορα σε σύγκριση με το έλαιο στο εσωτερικό των σπόρων λόγω της απουσίας εσωτερικών φαινομένων διάχυσης (Milić et al., 2013). Στη συνέχεια το έλαιο αυτό αντιδρά αμέσως με το μεθανολικό διάλυμα δίνοντας μεθυλεστέρες.

Στην βιβλιογραφία δεν υπάρχουν πολλές μελέτες σύγκρισης της χρήσης υπερήχων με την μηχανική ανάδευση κατά την *in situ* μετεστεροποίηση. Σύγκριση των δύο μεθόδων ανάμιξης έγινε στην *in situ* μετεστεροποίηση πίτουρου ρυζιού με χρήση H_2SO_4 ως καταλύτη (Yustianingsih et al., 2009). Βρέθηκε ότι με την χρήση υπερήχων αυξήθηκε το περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες και η απόδοση της εκχύλισης κατά 32.0 και 29.6 % αντίστοιχα.

Επίσης σύγκριση των δύο μεθόδων ανάμιξης έχει γίνει κατά την *in situ* μετεστεροποίηση βαμβακόσπορου και ηλιόσπορου (Georgogianni et al., 2008a, Georgogianni et al., 2008b). Και για τα δύο είδη σπόρων, χρησιμοποιώντας μεθανόλη ως μέσο εστεροποίησης, η αντίδραση ολοκληρώθηκε σε 40 min χρησιμοποιώντας υπερήχους (97 % μετατροπή) και σε 120 min χρησιμοποιώντας μηχανική ανάδευση (97 % μετατροπή). Χρησιμοποιώντας αιθανόλη, με την χρήση υπερήχων η αντίδραση ολοκληρώθηκε επίσης σε 40 min (98 %) ενώ με μηχανική ανάδευση η αντίδραση έδωσε χαμηλό ποσοστό μετατροπής (78%) ακόμα και μετά από 4 ώρες.

6.2.3. Μηχανισμός *in situ* μετεστεροποίησης με τη χρήση υπερήχων

Σύμφωνα με τον προτεινόμενο μηχανισμό για την *in situ* μετεστεροποίηση, η αντίδραση λαμβάνει μέρος στο εσωτερικό των σπόρων και όχι μέσα στον κυρίως διαλύτη. Πιο συγκεκριμένα, η μεθανόλη διαχέεται στο εσωτερικό των σωματιδίων και αντιδρά με το έλαιο που βρίσκεται μέσα από τα φυτικά κυτταρικά τοιχώματα. Στη συνέχεια τα μονο- και δι-γλυκερίδια, οι μεθυλεστέρες και η γλυκερόλη διαλύονται στην μεθανόλη και διαχέονται από το εσωτερικό των σπόρων προς τον κυρίως διαλύτη.

Με την εφαρμογή υπερήχων σε υγρό μέσο παράγονται μικροφουσαλίδες οι οποίες μεγαλώνουν μετά από διάστημα μερικών κύκλων και τελικά καταρρέουν (σπηλαίωση ή cavitation). Όταν το μέσο είναι ετερογενές (όπως στη παρούσα περίπτωση όπου έχουμε τους ελαιούχους σπόρους μέσα στο διάλυμα) οι μικροφουσαλίδες δεν θα σπάσουν συμμετρικά. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα να σχηματιστεί ένας πίδακας υγρού (τζετ) το οποίο θα στοχεύει την επιφάνεια των σπόρων με υψηλή ταχύτητα (high pressure jetting). Λόγω της ετερογενούς φύσης του μέσου λαμβάνει χώρα επίσης το φαινόμενο “pitting” (διάβρωση). Εξαιτίας της διάβρωσης, εκτίθεται νέα επιφάνεια των σπόρων προς τα αντιδραστήρια (Mason,

Sonochemistry 1999). Όταν το στερεό είναι στην μορφή μικρών σωματιδίων, όπως οι κονιοποιημένοι σπόροι στην παρούσα περίπτωση, λόγω της σπηλαίωσης συμβαίνει μια σειρά άλλων φαινομένων όπως μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, αποσυσσωμάτωση και διάρρηξη ελαιούχων κυττάρων που βρίσκονται στο εσωτερικό των σπόρων (Milić et al., 2013). Συνεπώς, αυξάνοντας την επιφάνεια των σπόρων η μεθανόλη διαχέεται πιο εύκολα στο εσωτερικό των σπόρων και αντιδρά με το έλαιο δίνοντας DG, MG, FAME and GL.

Σύμφωνα με τα παραπάνω λοιπόν, η χρήση υπερήχων μπορεί να αυξήσει την απόδοση της εκχύλισης μεθυλεστέρων κατά την *in situ* μετεστεροποίηση. Αντίθετα, φαίνεται η μηχανική ανάδευση να προκαλεί μόνο στροβιλισμό ενώ δεν έχει καμία επίδραση στην μείωση του μεγέθους των σωματιδίων ή στην διάρρηξη των ελαιούχων κυττάρων. Γι αυτό το λόγο με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης απαιτείται περισσότερη μεθανόλη και μεγαλύτερος χρόνος αντίδρασης έτσι ώστε να επιτευχθεί υψηλότερη απόδοση σε μεθυλεστέρες.

Τα παραπάνω μπορούν να επιβεβαιωθούν και από τα ευρήματα των Zakaria and Harvey (2014). Σύμφωνα με την μελέτη αυτή, ο ρυθμός της διεργασίας της *in situ* μετεστεροποίησης εξαρτάται από τον ρυθμό της εσωτερικής διάχυσης και όχι από τον ρυθμό της αντίδρασης ή των εξωτερικών φαινομένων μάζας. Συνεπώς αν η διεργασία των σπόρων γίνει με τέτοιο τρόπο ώστε να γίνεται διάρρηξη των ελαιούχων κυττάρων στο εσωτερικό των σπόρων ή μείωση του μεγέθους των σπόρων τότε η εκχύλιση των μεθυλεστέρων αναμένεται να αυξηθεί.

6.2.4. Βοηθητικοί διαλύτες (συνδιαλύτες)

Το μέσο της αντίδρασης που επιλέγεται είναι σημαντικό καθώς αυτό είναι που θα διαχυθεί μέσα στους σπόρους για να γίνει η αντίδραση. Η μεθανόλη από μόνη της δεν θεωρείται καλός διαλύτης για τα τριγλυκερίδια και αυτό είναι λογικό καθώς η μεθανόλη είναι πολικός διαλύτης ενώ τα τριγλυκερίδια είναι μη πολικά. Το εξάνιο εκχυλίζει την μεγαλύτερη ποσότητα τριγλυκεριδίων ενώ η μεθανόλη την μικρότερη καθώς εκχυλίζει άλλα πολικά συστατικά όπως φωσφολιπίδια, στερόλες, φαινόλες κτλ (Zakaria and Harvey 2012). Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι η μεθανόλη εκχυλίζει τα

ελεύθερα λιπαρά οξέα από το σπόρο αφήνοντας πίσω τα τριγλυκερίδια (Ozgul and Turkay 1993).

Η μετεστεροποίηση γίνεται σε 2 στάδια, αυτό της ανάμιξης της αλκοόλης με το λάδι και της αλκοόλυσης. Το λάδι και η μεθανόλη δεν είναι αναμίξιμα. Καθώς ο ρυθμός της αντίδρασης καθορίζεται και από τα δύο στάδια το φαινόμενο μεταφοράς μάζας μπορεί να καθυστερήσει την αντίδραση. Στη κλασική ομογενή μετεστεροποίηση ο ρόλος του συν-διαλύτη είναι διευκόλυνση την ανάμιξης μεθανόλης: λαδιού. Στην *in situ* μετεστεροποίηση το φαινόμενο μεταφοράς μάζας είναι πιο έντονο καθώς υπάρχει το στάδιο της διάχυσης της αλκοόλης μέσα στους σπόρους. Έτσι σε αυτήν την περίπτωση ένας βοηθητικός διαλύτης μπορεί είτε να διευκολύνει την εκχύλιση του λαδιού μέσα από τους σπόρους είτε να βοηθήσει στην ανάμιξη του λαδιού με την μεθανόλη. Δεχόμενοι τον μηχανισμό που προτείνεται παραπάνω τότε ο συνδιαλύτης θα μπορούσε να βοηθήσει στη διάχυση της μεθανόλης μέσα στους σπόρους ή στην εκχύλιση των μεθυλεστέρων.

Η ακετόνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συνδιαλύτης στην αντίδραση της μετεστεροποίησης. Λόγω της πολικότητας διευκολύνεται ο διαχωρισμός του τελικού προϊόντος από την γλυκερόλη καθώς τα τριγλυκερίδια και οι μεθυλεστέρες διαλύονται σε αυτήν ενώ η γλυκερόλη όχι. Αυτό έχει ως πλεονέκτημα τον πιο εύκολο διαχωρισμό της γλυκερόλης από το προϊόν μας. Η ακετόνη έχει ήδη χρησιμοποιηθεί ως συνδιαλύτης μόνο στην συμβατική μετεστεροποίηση με ενθαρρυντικά αποτελέσματα (Encinar et al., 2010, Thahn et al., 2013, Maeda et al., 2011).

Στον Πίνακα 6.9 φαίνεται μια σειρά πειραμάτων που έγιναν σε σπόρο αγριαγκινάρας χρησιμοποιώντας την ίδια συνολικά ποσότητα διαλύτη και συν διαλύτη (130ml) μεταβάλλοντας την αναλογία μεταξύ τους. Αυτό που παρατηρήθηκε είναι ότι χρησιμοποιώντας μόνο μεθανόλη η εκχύλιση του προϊόντος και η μετατροπή του σε μεθυλεστέρες ήταν τα υψηλότερα. Στις δοκιμές που προστέθηκε και ακετόνη, μειώθηκε αρκετά η αντίστοιχη ποσότητα της μεθανόλης και ενώ η ποσότητα του καταλύτη ήταν ίδια για όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε μια μικρή σχετικά μείωση στην μετατροπή σε μεθυλεστέρες. Αυτό προφανώς δεν οφείλεται στο γεγονός ότι η ποσότητα της μεθανόλης δεν επαρκεί για να μετεστεροποιήσει τα περιεχόμενα στους σπόρους τριγλυκερίδια (στην τελευταία περίπτωση η αναλογία είναι 30:1)

αλλά στο ότι η ποσότητα αυτή έχει αραιωθεί στον υψηλό όγκο της ακετόνης και δεν καταφέρνει να εισχωρήσει όλη μέσα στον σπόρο.

Πίνακας 6.9: Απόδοση εκχυλίσματος και περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες (FAME) κατά την *in situ* μετεστεροποίηση σπόρου αγριαγκινάρας με χρήση υπερήχων με συνδιαλύτη την ακετόνη σε διαφορετικές αναλογίες μεθανόλης για 2 ώρες και σε θερμοκρασία δωματίου.

Διαλύτης	Αναλογία όγκου (ml)	Βάρος καταλύτη	FAME %	Απόδοση%
Μεθανόλη	130	0,4g NaOH	9700	89,31
Μεθανόλη +Ακετόνη	90 + 40	0,4g NaOH	94,24	54,72
Μεθανόλη +Ακετόνη	65 + 65	0,4g NaOH	91,55	57,58
Ακετόνη	130	0,4g NaOH σε 10 ml μεθανόλης	82,65	66,57

Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφοροι διαλύτες ως βοηθητικοί στην *in situ* μετεστεροποίηση. Πετρελαϊκός αιθέρας σε αναλογία 1:3 ανά όγκο μεθανόλης αύξησε τη διάλυση λαδιού στην μεθανόλη και την απόδοση σε μεθυλεστέρες σε σχέση με την αντίστοιχη χωρίς συν-διαλύτη. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι με μόνο μεθανόλη ως διαλύτη υπάρχει εκχύλιση μη επιθυμητών συστατικών καθώς και διαφορετικό ιξώδες. Σε αναλογίες πετρελαϊκού αιθέρα: μεθανόλης μεγαλύτερες του 1:3 η απόδοση μειώθηκε μάλλον λόγω της αραιώσης του λαδιού. (Qian et al., 2008).

Το εξάνιο έχει χρησιμοποιηθεί ως βοηθητικός διαλύτης στην *in situ* μετεστεροποίηση όχι για να διευκολύνει την ανάμιξη μεθανόλης: λαδιού αλλά προφανώς ως μέσο εκχύλισης (Siatis et al., 2006, Kartika et al., 2013). Μελετώντας διαφορετικές αναλογίες μεθανόλης-εξανίου στην *in situ* μετεστεροποίηση σε σπόρους *Jatropha* η υψηλότερη απόδοση παρατηρήθηκε χρησιμοποιώντας μόνο μεθανόλη σε μοριακή αναλογία προς το λάδι 700:1 (Chanda et al., 2012).

Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί ως βοηθητικός διαλύτης το διεθοξυμεθάνιο, DEM (Diethoxymethane) από τους Zeng, et al. (2009). Μελετώντας όλες τις παραμέτρους στην *in situ* μετεστεροποίηση παρατηρήθηκε ότι μειώθηκε ο χρόνος αντίδρασης καθώς και η ποσότητα του απαιτούμενου καταλύτη και μεθανόλης σε σχέση με την αντίστοιχη αντίδραση χωρίς συν-διαλύτη. Ο διαλύτης DEM επιλέχτηκε συγκριτικά με

το εξάνιο και το THF (τετραυδροφουράνιο) καθώς ο ρυθμός εκχύλισης του DEM ήταν υψηλότερος.

6.2.5. Επαναχρησιμοποίηση του διαλύτη

Η μεθανόλη χαρακτηρίζεται ως τοξικός διαλύτης, θέλει ειδική επεξεργασία και δεν είναι βιοαποικοδομήσιμη. Λόγω της μεγάλης ποσότητας διαλύτη που χρησιμοποιείται, η ανακύκλωση και η επαναχρησιμοποίηση της μετά την *in situ* μετεστεροποίηση θα ήταν περιβαλλοντολογικό και οικονομικό πλεονέκτημα.

Οι Qian et al. (2008) δοκίμασαν να ανακυκλώσουν ποσότητα από 0.1-0.7 της μεθανόλης. Η διάλυση του λαδιού στη μεθανόλη μειώθηκε στο 92% και η απόδοση έπεσε στο 25%.

Στην παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια επαναχρησιμοποίησης της μεθανόλης. Πιο συγκεκριμένα η μεθανόλη εξατμίστηκε μετά το τέλος της αντίδρασης στον περιστροφικό εξατμιστήρα, συλλέχτηκε, ζυγίστηκε και επαναχρησιμοποιήθηκε χωρίς καμία άλλη επεξεργασία. Το περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες μειώθηκε κατά 45% ενώ η απόδοση σε βάρος μειώθηκε κατά 66%. Κατά την δεύτερη επαναχρησιμοποίηση η απόδοση σε βάρος και το FAME παρέμειναν τα ίδια.

6.3 Βελτιστοποίηση συνθηκών της *in situ* μετεστεροποίησης μέσω Response Surface Methodology

Τρία διαφορετικά είδη σπόρων (αγριαγκινάρα, ελαιοκράμβη και ηλιόσπορος) αφού κονιοποιήθηκαν χωρίστηκαν σε τρία διαφορετικά μεγέθη (0-355, 355-500 και 500-1000 μm) χρησιμοποιήθηκαν στην *in situ* μετεστεροποίηση με υπερήχους. Σε συνδυασμό με το διαφορετικό μέγεθος μελετήθηκαν άλλες τρεις παράμετροι: μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού, % NaOH w/w (λαδιού στο σπόρο) και χρόνος

υπερήχησης. Εφαρμόστηκε η μεθοδολογία επιφανειών απόκρισης (Response surface methodology ή RSM) έτσι ώστε να διερευνηθεί οι επίδραση των παραμέτρων αλλά και να βελτιστοποιηθούν οι τιμές των παραμέτρων έτσι ώστε να επιτευχθεί μέγιστη απόδοση μέσω ενός μαθηματικού μοντέλου. Στα συμβατικά πειράματα συνήθως η βελτιστοποίηση γίνεται μεταβάλλοντας την μία παράμετρο και κρατώντας σταθερές τις άλλες. Για την μέθοδο RSM συνήθως απαιτείται μεγάλος αριθμός πειραμάτων αλλά είναι μια αποτελεσματική τεχνική στατιστικής ανάλυσης για τον σχεδιασμό τέτοιου είδους πειραμάτων, δημιουργίας μοντέλων και διερεύνησης πολύπλοκων διεργασιών για την βελτιστοποίηση της τιμής στόχου ή της απόδοσης της διεργασίας στην προκειμένη περίπτωση. Σύμφωνα με τη ανασκόπηση της βιβλιογραφίας υπάρχουν παρόμοιες μελέτες βελτιστοποίησης (RSM) της *in situ* μετεστεροποίησης με ανάδευση, μικροκύματα ή υπερκρίσιμη μεθανόλη σε διάφορες πρώτες ύλες όπως σόγια, *J. Curcas* και castor seeds (Haas et al., 2004, Haas et al., 2007, Jaliliannosrati et al., 2013, Lim και Lee, 2013, Pradhan et al., 2012). Ωστόσο δεν υπάρχει αντίστοιχη τέτοια αναλυτική μελέτη σε *in situ* μετεστεροποίηση με υπερήχηση και σε πρώτες ύλες όπως σε αγριαγκινάρα, ελαιοκράμβη και ηλίόσπορο. Επιπλέον στην *in situ* μετεστεροποίηση το μέγεθος των σπόρων αποτελεί μια αρκετά σημαντική παράμετρο η οποία αξίζει να μελετηθεί αναλυτικά. Παρακάτω παρουσιάζονται τα θεωρητικά μοντέλα για τις τρεις διαφορετικές πρώτες ύλες.

6.3.1 Βελτιστοποίηση της *in situ* μετεστεροποίησης σπόρων αγριαγκινάρας

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση των τεσσάρων παραμέτρων (παραγόντων), μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού (A), % NaOH (B), χρόνος υπερήχησης (C) και μέγεθος των σπόρων (D) στην απόδοση εκχύλισης μεθυλεστέρων, χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία επιφανειών απόκρισης (RSM).

Χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση διακύμανσης (ANOVA) μέσω του τετραγωνικού μοντέλου επιφανειών απόκρισης για την απόδοση σε μεθυλεστέρες, για την επικύρωση της ακρίβειας των μοντέλων. Τα αποτελέσματα της ANOVA στην περίπτωση της εξαρτημένης μεταβλητής % Yield παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.10. Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων για την προσαρμογή των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 6.10: ANOVA του τετραγωνικού μοντέλου επιφανειών απόκρισης για την απόδοση της *in situ* μετεστεροποίησης σπόρων αγριαγκινάρας

Παράγοντες	DF (Βαθμοί ελευθερίας)	SS (άθροισμα τετραγώνων)	MS (μέση τιμή τετραγώνου)	Τιμή F	Τιμή P
Μοντέλο	14	12028,3	859,16	210,11	0,000
A: μεθανόλη	1	447,5	447,45	109,43	0,000
B: NaOH	1	8931,8	8931,83	2184,28	0,000
C: Χρόνος	1	94,1	94,05	23,00	0,000
D: Μέγεθος σπόρων	2	76,4	38,21	9,34	0,000
A ²	1	0,2	0,24	0,06	0,810
B ²	1	904,9	904,93	221,30	0,000
C ²	1	39,7	39,66	9,70	0,003
A*D	2	48,5	24,23	5,93	0,006
B*D	2	644,3	322,16	78,78	0,000
C*D	2	115,8	57,89	14,16	0,000
Σφάλμα	39	159,5	4,09		
Έλλειψη προσαρμογής	6	36,18	9,03	1,86	0,124

Με την ανάλυση της ANOVA (Πίνακας 6.10) φαίνεται ποιες παράμετροι είναι σημαντικές στην πρόβλεψη της τιμής της απόδοσης. Όταν η τιμή-p είναι μικρή (<0.05) δείχνει ότι ο όρος είναι σημαντικός. Όσο πιο μεγάλη είναι η τιμή-F τόσο πιο πολύ επιδρά η παράμετρος στην απόδοση. Αρχικά παρατηρούμε ότι το συνολικό τετραγωνικό μοντέλο είναι σημαντικό ($F(14,39)=210.11$ $p<0.001$). Αυτό σημαίνει ότι ένας τουλάχιστον από τους όρους είναι σημαντικός στην επίδραση που έχει στην % απόδοση.

Κάθε ένας όρος του μοντέλου ελέγχθηκε για την σημαντικότητα. Από τον Πίνακα 6.10 φαίνεται ότι όλες οι κύριες παράμετροι (A,B,C και D), επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση $p<0.001$. Αυτό σημαίνει ότι οι διάφορες τιμές των συγκεκριμένων παραμέτρων φαίνεται ότι επηρεάζουν την απόδοση σε μεθυλεστέρες στην *in situ* μετεστεροποίηση. Συγκρίνοντας τις αντίστοιχες τιμές F, το ποσοστό του NaOH επιδρά περισσότερο και ακολουθούν η μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού, ο χρόνος υπερήχησης και το μέγεθος του σπόρου.

Από τους τετραγωνικούς όρους, ο χρόνος υπερήχησης και το % NaOH είναι σημαντικοί στην επίδραση τους στην απόδοση. Από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραγόντων, σημαντικές στον προσδιορισμό της απόδοσης είναι οι αλληλεπιδράσεις του μεγέθους των σπόρων με όλους τους άλλους παράγοντες. Πιο συγκεκριμένα, πιο σημαντική είναι η αλληλεπίδραση με τη συγκέντρωση καταλύτη και ακολουθούν οι αλληλεπιδράσεις με την αναλογία μεθανόλης και τον χρόνο υπερήχησης. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές στην απόδοση της διεργασίας για κάθε διαφορετικό συνδυασμό των επιπέδων των παραγόντων καταλύτη, χρόνου υπερήχησης και μεγέθους σπόρων.

Ο έλεγχος καλής προσαρμογής του μοντέλου πραγματοποιήθηκε μέσω του δείκτη R^2 και του ελέγχου έλλειψης προσαρμογής (lack-of-fit test). Και στις δύο περιπτώσεις, φαίνεται ότι το μοντέλο προσαρμόστηκε πάρα πολύ καλά, αφού ο δείκτης R^2 έχει τιμή 98.69% που σημαίνει ότι το 98.69% της ολικής μεταβλητότητας ερμηνεύεται από το συγκεκριμένο μοντέλο. Από την άλλη, ο έλεγχος προσαρμογής είναι μη σημαντικός ($F(6,33)=0.186$ $p=0.124>0.05$) γεγονός που φανερώνει καλή προσαρμογή.

Με βάση τις παραπάνω σημαντικές επιδράσεις, μπορούμε να προσαρμόσουμε ένα πιο ευέλικτο μοντέλο παλινδρόμησης, με τη χρήση μόνο των σημαντικών παραγόντων ή των αλληλεπιδράσεών τους, στην εκτίμηση της % απόδοσης. Έτσι, ένα λογικό μοντέλο απόκρισης, θα ήταν το ακόλουθο:

$$Yield (\%) = \theta_0 + \theta_1 A + \theta_2 B + \theta_3 C + \theta_4 D + \theta_{11} B^2 + \theta_{22} C^2 + \theta_{14} AD + \theta_{24} BD + \theta_{34} CD + \varepsilon$$

όπου θ_i οι συντελεστές των αντίστοιχων όρων του μοντέλου που δηλώνουν κύριες επιδράσεις (A, B, C, και D) και θ_{ij} οι συντελεστές των όρων που δηλώνουν τετραγωνικές επιδράσεις ή αλληλεπιδράσεις.

Στο συγκεκριμένο μοντέλο παλινδρόμησης, επειδή ο παράγοντας του μεγέθους των σπόρων (D) είναι κατηγοριοποιημένος (0-355, 355-500 και 500-1000), χρησιμοποιήθηκαν ψευδομεταβλητές. Ως κατηγορία αναφοράς ορίστηκε η πρώτη ομάδα δηλ 0-355, που σημαίνει ότι οι υπόλοιπες κατηγορίες ερμηνεύονται με βάση

τη συγκεκριμένη κατηγορία. Έτσι δημιουργήθηκαν δύο ψευδομεταβλητές (ο αριθμός των κατηγοριών μείον ένα) που αναφέρονται στις κατηγορίες μεγέθους σπόρων 355-500 (D₃₅₅₋₅₀₀) και 500-1000 (D₅₀₀₋₁₀₀₀). Η προσαρμογή του παραπάνω μοντέλου στα δεδομένα, έδωσε το ακόλουθο θεωρητικό μοντέλο:

$$\begin{aligned}
 \text{Απόδοση (\%)} = & -94,84 + 0,02553 A + 30,04 B + 0,2574 C + 2,83D_{355-500} \\
 & + 3,23D_{500-1000} - 1,575B^2 - 0,001735 C^2 + 0,00084 A * D_{355-500} \\
 & + 0,02138 A * D_{500-1000} - 1,769B * D_{355-500} - 4,647B * D_{500-1000} \\
 & + 0,0393C * D_{355-500} + 0,1222C * D_{500-1000}
 \end{aligned}$$

(Εξ. 6.1)

Το θετικό πρόσημο των συντελεστών δηλώνει συνεργατική επίδραση, δηλ αύξηση της τιμής του παράγοντα οδηγεί σε αύξηση της τιμής της εξαρτημένης μεταβλητής, ενώ το αρνητικό πρόσημο δηλώνει ανταγωνιστική επίδραση, των αντίστοιχων μεταβλητών στην εξαρτημένη. Φαίνεται ότι η απόδοση σε μεθυλεστέρες θα αυξηθεί, αυξάνοντας και τους τέσσερεις παράγοντες (A, B και C) ενώ το αρνητικό πρόσημο στους τετραγωνικούς όρους του καταλύτη και του χρόνου δείχνει την παρουσία ενός βέλτιστου.

Ανάλυση του μοντέλου

Οι συντελεστές των παραγόντων της εξίσωσης 6.1 παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 6.11. Παρατηρούμε ότι μόνο το δεύτερο επίπεδο του παράγοντα μεγέθους σπόρων (δηλ οι σπόροι μεγέθους 355-500 μm) δεν έχει σημαντική επίδραση στην απόδοση. Δηλαδή δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεγεθών σπόρων 0-355 και 355-500 μm ως προς την επίδραση τους στην απόδοση σε μεθυλεστέρες.

Πίνακας 6.11. Ανάλυση των συντελεστών της εξίσωσης 6.1 για τους σπόρους αγριαγκινάρας

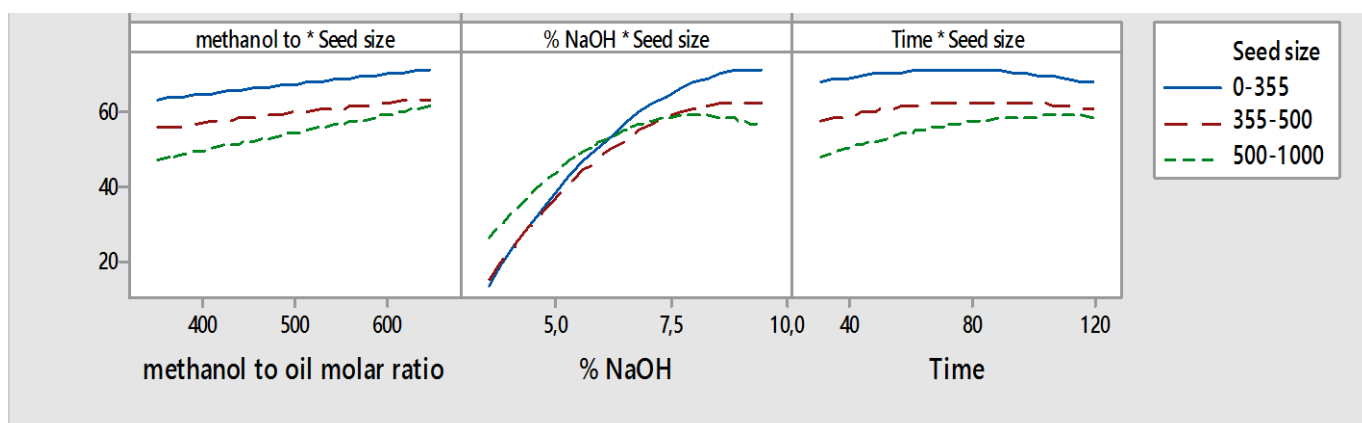
Όροι εξίσωσης	Coef	SE Coef	Τιμή-T	Τιμή-P
Σταθερά	-94,84	6,75	-14,05	0,000
A	0,02553	0,00494	5,17	0,000
B	30,04	1,42	21,10	0,000
C	0,2574	0,0884	2,91	0,006
D				
355-500	2,83	7,41	0,38	0,704
500-1000	3,23	7,41	3,44	0,045
B ²	-1,575	0,105	-15,06	0,000
C ²	-0,001735	0,000551	-3,15	0,003
A*D				
355-500	0,00084	0,00695	0,12	0,905
500-1000	0,02138	0,00695	3,08	0,004
B*D				
355-500	-1,769	0,369	-4,79	0,000
500-1000	-4,647	0,369	-12,58	0,000
C*D				
355-500	0,0393	0,0232	1,70	0,098
500-1000	0,1222	0,0232	5,27	0,000

Αντιθέτως, οι μεγαλύτεροι σε μέγεθος σπόροι αγριαγκινάρας (500-1000 μm) φαίνεται ότι επιδρούν σημαντικά και μόνοι τους και μέσω κυρίως των αλληλεπιδράσεών τους με τους άλλους παράγοντες. Η επίδραση αυτή είναι θετική, στην περίπτωση της αλληλεπίδρασης με την μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού (A) και με τον χρόνο υπερήχησης (C), που σημαίνει ότι για το μέγεθος 500-1000 αυξάνοντας την μεθανόλη και τον χρόνο υπερήχησης αυξάνεται και η απόδοση σε μεθυλεστέρες. Αυτό θα μπορούσε να ερμηνευτεί ως εξής: Καθώς το μέγεθος των σωματιδίων των σπόρων αυξάνεται η επιφάνεια επαφής των σωματιδίων με το διάλυμα μειώνεται και συνεπώς απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα μεθανόλης και μεγαλύτερος χρόνος υπερήχησης και την επίτευξη μεγαλύτερης απόδοσης.

Επίσης η κατηγορία μεγέθους 500-1000 είναι σημαντική μέσω της αλληλεπίδρασής της με το % NaOH (B), όμως σε αυτήν την περίπτωση η επίδραση είναι αρνητική. Ειδικά στην περίπτωση του NaOH, και το δεύτερο επίπεδο μεγέθους σπόρου (355-500) φαίνεται να επηρεάζει αρνητικά την απόδοση σε σχέση με το επίπεδο 0-355. Δηλαδή αυξάνοντας την ποσότητα του καταλύτη, για μεγαλύτερα μεγέθη σπόρων μειώνεται η απόδοση. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι καθώς αυξάνεται το μέγεθος των σπόρων η περιεκτικότητα σε έλαιο μειώνεται. Συνεπώς η αντίστοιχη ποσότητα σε NaOH είναι μεγαλύτερη σε αναλογία. Αυτό

οδηγεί στον σχηματισμό σαπώνων και κατά συνέπεια η απόδοση σε μεθυλεστέρες μειώνεται.

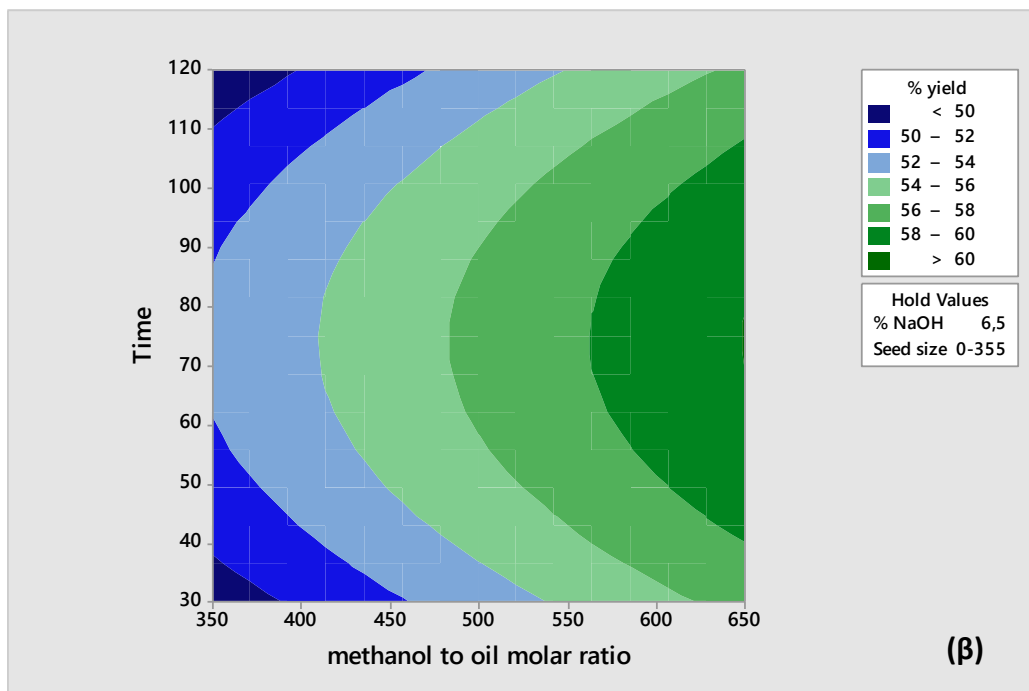
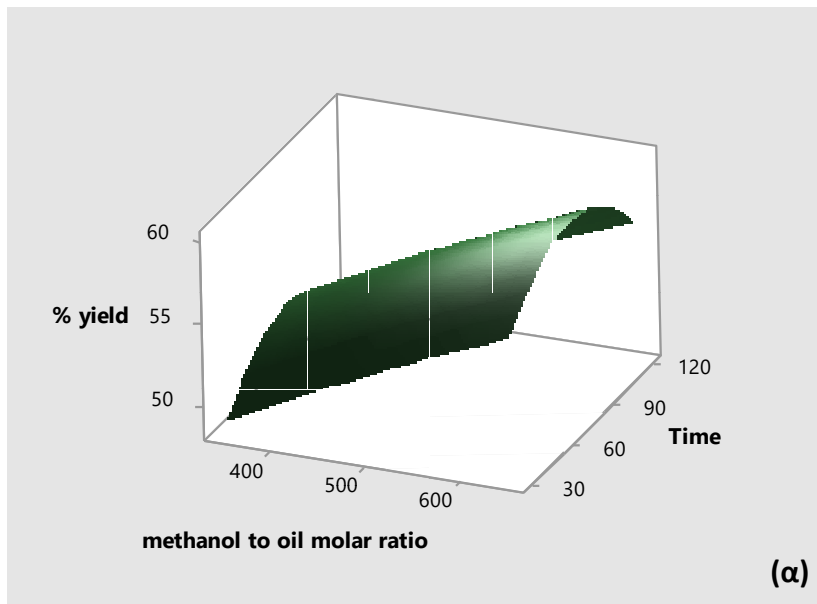
Συνοψίζοντας, διαφορετικές τιμές καταλύτη, χρόνου υπερήχησης και μεθανόλης έχουν διαφορετικές επιδράσεις στην απόδοση για διαφορετικά μεγέθη σπόρων αγριαγκινάρας. Σχηματικά, μπορούμε να δούμε τις αλληλεπιδράσεις στο Σχήμα 6.15. Παρατηρούμε, ότι όσο η ποσότητα NaOH παίρνει τιμές μεγαλύτερες από περίπου 7%, οι διαφορές μεταξύ των μεγεθών των σπόρων ως προς την απόδοση αυξάνονται. Όσον αφορά τον χρόνο υπερήχησης και την αναλογία μεθανόλης παρατηρούμε ότι το μέγεθος σπόρου 0-355 δίνει το υψηλότερο ποσοστό σε μεθυλεστέρες. Επιπλέον παρατηρείται ένα βέλτιστο όριο στη συγκέντρωση του NaOH και του χρόνου υπερήχησης πέρα από το οποίο παρατηρείται μείωση στο ποσοστό της απόδοσης.



Σχήμα 6.15. Αλληλεπιδράσεις της μοριακής αναλογίας μεθανόλης: λαδιού, του % NaOH και του χρόνου υπερήχησης (min) στην απόδοση της *in situ* μετεστεροποίησης της αγριαγκινάρας για διαφορετικά μεγέθη σπόρων.

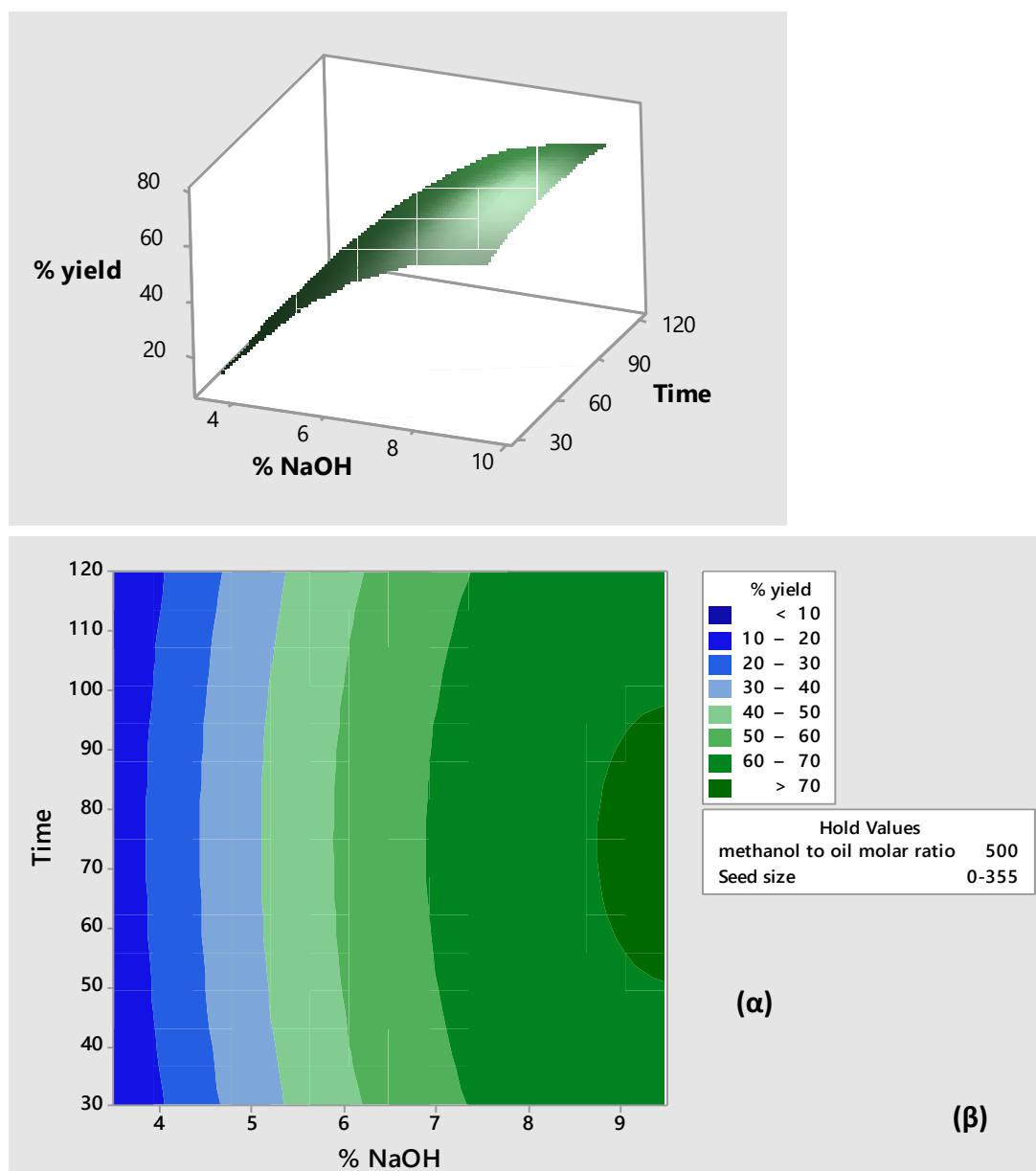
Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραγόντων μπορούν να φανούν μέσα από τις αντίστοιχες περιφερειακές απεικονίσεις δύο και τριών διαστάσεων (contour plots και surface plots αντίστοιχα). Επειδή το μοντέλο έχει περισσότερες από δύο μεταβλητές, δεν είναι δυνατόν να απεικονιστούν όλες οι μεταβλητές σε ένα γράφημα. Για αυτό και δημιουργήθηκαν τρία γραφήματα για κάθε μία δυάδα παραγόντων.

Στο Σχήμα 6.16 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης της μεθανόλης και του χρόνου υπερήχησης στην απόδοση. Παρατηρούμε ότι το ποσοστό μεθυλεστέρων μεγιστοποιείται για τιμές μοριακής αναλογίας μεθανόλης: λαδιού μεγαλύτερες από 600 και για χρόνο υπερήχησης από 40 έως 100 λεπτά ενώ μετά φαίνεται να μειώνεται. Σε χαμηλότερες τιμές μεθανόλης, ο χρόνος υπερήχησης παίζει σημαντικό ρόλο στην αύξηση της απόδοσης. Απαιτείται υψηλότερη αναλογία μεθανόλης ώστε να αυξηθεί ο ρυθμός εκχύλισης των μεθυλεστέρων. Μεγαλύτερος χρόνος υπερήχησης σε υψηλή αναλογία μεθανόλης θα ωθήσει την αντίδραση της διάσπασης των μεθυλεστέρων σε μονο-, δι- και τρι- γλυκερίδια (Lim and Lee, 2013).



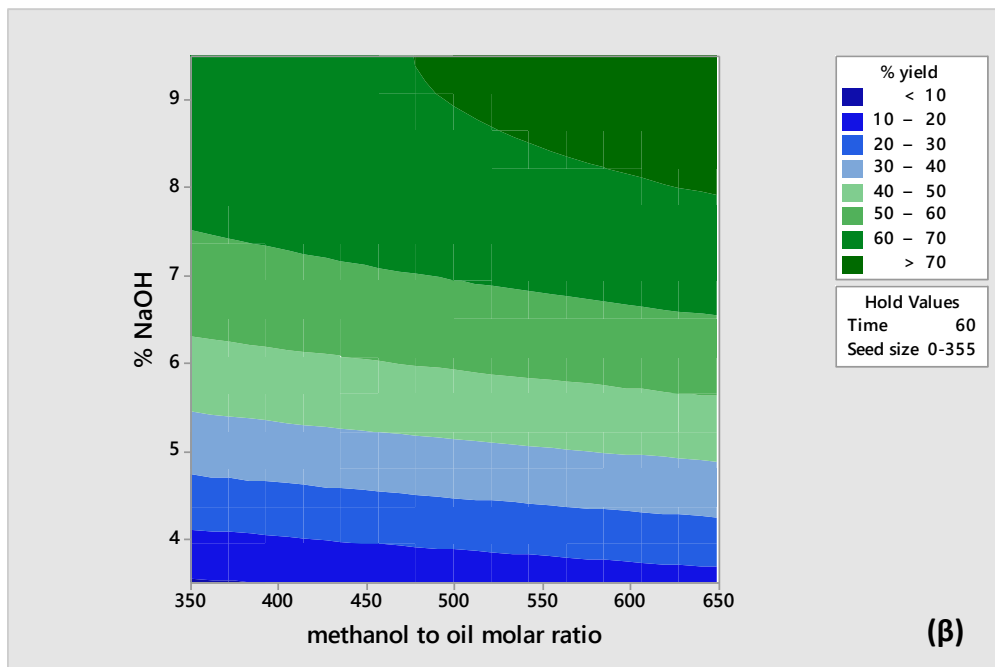
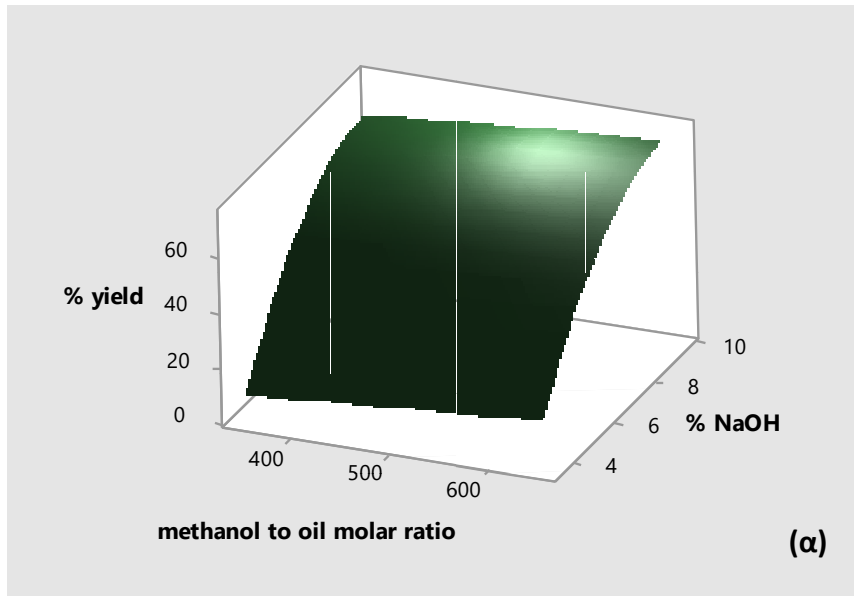
Σχήμα 6.16. Η επίδραση της μοριακής αναλογίας μεθανόλης και του χρόνου υπερήχησης στην απόδοση σε μεθυλεστέρες (% Yield) όταν το μέγεθος των σπόρων και η ποσότητα NaOH είναι σταθερή (0-355 μm και 6.5% αντίστοιχα). (α) surface plot και (β) contour plot.

Στο Σχήμα 6.17 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης NaOH και του χρόνου υπερήχησης στην απόδοση εκχύλισης. Παρατηρούμε ότι η απόδοση μεγιστοποιείται για τιμές του NaOH μεγαλύτερες από περίπου 9% και φτάνει σε ένα μέγιστο προφανώς λόγω του σχηματισμού σαπώνων. Ο βέλτιστος χρόνος υπερήχησης είναι από 50 μέχρι 90 λεπτά. Οι μικρότερες συγκεντρώσεις καταλύτη δεν επαρκούν για την μετεστεροποίηση και την εκχύλιση των μεθυλεστέρων.



Σχήμα 6.17. Η επίδραση της ποσότητας NaOH και του χρόνου υπερήχησης στην απόδοση σε μεθυλεστέρες (% Yield) όταν το μέγεθος των σπόρων και η μοριακή αναλογία της μεθανόλης ήταν σταθερή (0-355 μm και 500 αντίστοιχα). (α) surface plot και (β) contour plot.

Στο Σχήμα 6.18 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης της μεθανόλης και του NaOH στην απόδοση. Παρατηρούμε ότι για συγκεντρώσεις NaOH μεγαλύτερες από περίπου 8% και για αναλογίες μεθανόλης μεγαλύτερες από 500, η απόδοση μεγιστοποιείται, θεωρώντας τον χρόνο υπερήχησης και το μέγεθος των σπόρων σταθερά. Επίσης φαίνεται ότι όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του καταλύτη μειώνεται η απαιτούμενη ποσότητα μεθανόλης για την εκχύλιση.



Σχήμα 6.18. Η επίδραση συγκέντρωσης μεθανόλης και NaOH στην απόδοση σε μεθυλεστέρες (% Yield) όταν το μέγεθος των σπόρων και ο χρόνος υπερήχησης ήταν σταθερά (0-355 μm και 60 min αντίστοιχα). (α) surface plot και (β) contour plot.

Η μέγιστη απόδοση εκχύλισης μεθυλεστέρων μέσω της Εξίσωσης 7.2 του θεωρητικού μοντέλου ήταν 74.54 ± 1.10 %. Με βάση τα παραπάνω μπορεί να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες για την *in situ* μετεστεροποίηση των σπόρων αγριαγκινάρας (Πίνακας 6.12).

Πίνακας 7.12. Βέλτιστες συνθήκες για την μέγιστη απόδοση εκχύλιση σε μεθυλεστέρες από τον σπόρο της αγριαγκινάρας.

Παράμετρος	Τιμή
Μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού	650
% NaOH (w/w)	9,5
Χρόνος (min)	74,5455
Μέγεθος σπόρων (μm)	0-355

6.3.2 Response Surface Methodology στην *in situ* μετεστεροποίηση σε σπόρους ελαιοκράμβης

Αντίστοιχα με την αγριαγκινάρα, έγινε και η βελτιστοποίηση της % απόδοσης εκχύλισης κατά την *in situ* μετεστεροποίηση της ελαιοκράμβης. Οι παράγοντες που χρησιμοποιήθηκαν στην ανάλυση ήταν επίσης η μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού (A), το % NaOH (B), ο χρόνος υπερίχησης (C) και το μέγεθος των σπόρων (D). Τα αποτελέσματα της ANOVA στην περίπτωση της εξαρτημένης μεταβλητής % απόδοση παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.13.

Πίνακας 6.13: ANOVA του τετραγωνικού μοντέλου επιφανειών απόκρισης για την % απόδοση για την *in situ* μετεστεροποίηση της ελαιοκράμβης

Παράγοντες	DF	SS	MS	Τιμή-F	Τιμή-P
Μοντέλο	14	4919,71	351,41	75,10	0,000
A: μεθανόλη	1	623,22	623,22	133,19	0,000
B: %NaOH	1	1170,55	1170,55	250,16	0,000
C: Χρόνος	1	1727,54	1727,54	369,20	0,000
D: μέγεθος σπόρων	2	508,80	254,40	54,37	0,000
A ²	1	100,89	100,89	21,56	0,000
B ²	1	20,37	20,37	4,35	0,044
C ²	1	408,16	408,16	87,23	0,000
A*D	2	102,57	51,29	10,96	0,000
B*D	2	199,28	99,64	21,29	0,000
C*D	2	192,61	96,30	20,58	0,000
Σφάλμα	39	182,49	4,68		
Έλλειψη προσαρμογής	6	147,58	24,60	2,25	0,263
Καθαρό σφάλμα	33	34,91	1,06		
Σύνολο	53	5102,20			

Από τον πίνακα 6.13 αρχικά παρατηρούμε ότι το συνολικό τετραγωνικό μοντέλο είναι σημαντικό ($F(14,39)=75.10$ $p<0.001$). Επιπλέον, όλες οι κύριες επιδράσεις (A,B,C,και D) φαίνεται να είναι σημαντικές καθώς σε όλες τις περιπτώσεις το $p<0.001$. Από τους τετραγωνικούς όρους, επίσης όλοι βρέθηκαν σημαντικοί στην επίδραση τους στην απόδοση ($p<0.001$), κάτι το οποίο συμβαίνει και με όλες τις αλληλεπιδράσεις των παραγόντων, οι οποίες είναι σημαντικές στον προσδιορισμό της απόδοσης εκχύλισης μεθυλεστέρων για την ελαιοκράμβη.

Με τον έλεγχο καλής προσαρμογής φαίνεται ότι το μοντέλο προσαρμόστηκε πάρα πολύ καλά, αφού $R^2=96.42\%$ και επίσης ο έλεγχος προσαρμογής είναι μη σημαντικός ($F(6,33)=2.25$ $p=0.263>0.05$).

Και σε αυτήν την περίπτωση με βάση τις παραπάνω σημαντικές επιδράσεις, το γενικό τετραγωνικό μοντέλο παλινδρόμησης προσαρμόστηκε για την εκτίμηση της απόδοσης. Έτσι, το θεωρητικό μοντέλο απόκρισης, είναι το εξής:

$$Y = \theta_0 + \theta_1 A + \theta_2 B + \theta_3 C + \theta_4 D + \theta_{11} A^2 + \theta_{22} B^2 + \theta_{33} C^2 + \theta_{14} AD + \theta_{24} BD + \theta_{34} CD + \varepsilon$$

όπου Y είναι η εξαρτημένη μεταβλητή (δηλαδή η % απόδοση), θ_i οι συντελεστές των αντίστοιχων όρων του μοντέλου που δηλώνουν κύριες επιδράσεις και θ_{ij} οι συντελεστές των όρων που δηλώνουν τετραγωνικές επιδράσεις ή αλληλεπιδράσεις.

Η προσαρμογή του παραπάνω μοντέλου στα δεδομένα, έδωσε το ακόλουθο θεωρητικό μοντέλο:

$$\begin{aligned} \text{Απόδοση (\%)} = & -10,1 - 0,1032 A + 7,84 B + 0,9720 C - 27,81 D_{355-500} \\ & - 40,07 D_{500-1000} + 0,000309 A^2 - 0,532 B^2 - 0,005577 C^2 \\ & - 0,01482 A * D_{355-500} - 0,04477 A * D_{500-1000} + 2,297 B * D_{355-500} \\ & + 3,844 B * D_{500-1000} + 0,0880 C * D_{355-500} + 0,1587 C * D_{500-1000} \end{aligned}$$

(Εξ. 6.3)

Ανάλυση του μοντέλου

Οι συντελεστές των παραμέτρων και ο βαθμός επίδρασης τους στην απόδοση της διεργασίας σε μεθυλεστέρες φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 6.14. Ο χρόνος υπερήχησης και η συγκέντρωση καταλύτη επιδρούν θετικά, που σημαίνει ότι μεγαλύτερες τιμές των αντίστοιχων παραγόντων, οδηγούν σε μεγαλύτερη απόδοση σε μεθυλεστέρες για την ελαιοκράμβη. Αντίθετα, η επίδραση της μεθανόλης είναι

αρνητική. Καθώς όμως το τετράγωνο του παράγοντα “μεθανόλη” είναι θετικό, θα υπάρχει ένα ελάχιστο όριο στην απόδοση για χαμηλές αναλογίες μεθανόλης ενώ σε μεγαλύτερες αναλογίες η απόδοση θα αυξηθεί. Αντίστοιχα το τετράγωνο των παραγόντων χρόνου και % NaOH είναι αρνητικά, όπως ήταν και στην περίπτωση της αγριαγκινάρας. Αυτό δείχνει την ύπαρξη ενός βέλτιστου χρόνου και συγκέντρωσης καταλύτη για την επίτευξη μέγιστης απόδοσης.

Πίνακας 6.14. Ανάλυση των συντελεστών της εξίσωσης 6.3 για την ελαιοκράμβη

Όροι εξίσωσης	Coef	SE Coef	Τιμή-T	Τιμή-P
Σταθερά	-10,1	10,2	-0,99	0,329
A	-0,1032	0,0379	-2,72	0,010
B	7,84	2,90	2,70	0,010
C	0,9720	0,0957	10,16	0,000
D				
355-500	-27,81	7,64	-3,64	0,001
500-1000	-40,07	7,64	-5,25	0,000
A ²	0,000309	0,000067	4,64	0,000
B ²	-0,532	0,255	-2,09	0,044
C ²	-0,005577	0,000597	-9,34	0,000
A*D				
355-500	-0,01482	0,00974	-1,52	0,136
500-1000	-0,04477	0,00974	-4,60	0,000
B*D				
355-500	2,297	0,593	3,88	0,000
500-1000	3,844	0,593	6,48	0,000
C*D				
355-500	0,0880	0,0248	3,55	0,001
500-1000	0,1587	0,0248	6,40	0,000

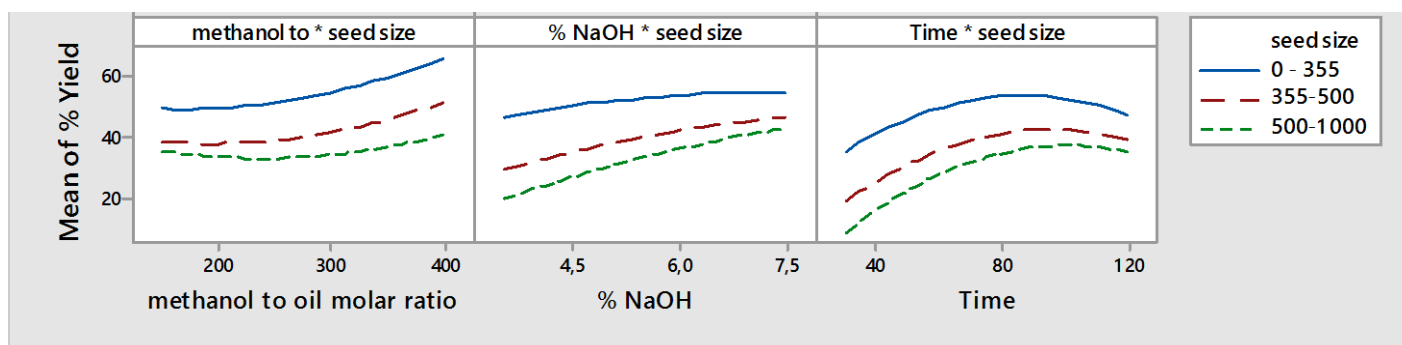
Επιπλέον, παρατηρείται ότι το μέγεθος σπόρων έχει σημαντική αρνητική επίδραση στην % απόδοση για όλα τα μεγέθη σπόρων της ελαιοκράμβης. Αυτό σημαίνει ότι σπόροι με μεγαλύτερη διάμετρο θα έχουν μικρότερη απόδοση σε μεθυλεστέρες. Αυτό μπορεί να ερμηνευτεί με βάση την επιφάνεια επαφής των σπόρων η οποία ελαττώνεται και συνεπώς η επαφή με τα αντιδρώντα θα είναι πιο δύσκολη καθώς και στα αυξημένα φαινόμενα διάχυσης. Αυτό έχει ως συνέπεια η εκχύλιση σε μεθυλεστέρες να είναι μικρότερη.

Επιπροσθέτως, από τον Πίνακα 6.14 φαίνεται ότι μόνο το δεύτερο επίπεδο του παράγοντα μεγέθους σπόρων (δηλ μεγέθους 355-500) δεν έχει σημαντική επίδραση στην απόδοση και μόνο στην αλληλεπίδρασή του με την αναλογία της μεθανόλης. Αυτό σημαίνει ότι δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεγεθών 0-355 και 355-500 ως προς την επίδραση στην απόδοση σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις μεθανόλης. Αντιθέτως, το τρίτο επίπεδο του μεγέθους των σπόρων (δηλ το 500-1000) έχει σημαντική επίδραση στην εκχύλιση των μεθυλεστέρων και μόνο του και μέσω των αλληλεπιδράσεών του με τα επίπεδα των άλλων παραμέτρων, δηλαδή υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεγεθών 0-355 και 500-1000 όσον αφορά την επίδρασή τους στην απόδοση. Και η επίδραση αυτή είναι θετική, στην περίπτωση της αλληλεπίδρασης με το %NaOH (B) και με τον χρόνο υπερήχησης (C), που σημαίνει ότι το μεγαλύτερο μέγεθος σπόρων οδηγεί σε αυξημένη τιμή εκχυλίσματος μεθυλεστέρων όταν η συγκέντρωση του καταλύτη και ο χρόνος υπερήχησης αυξάνονται.

Σχηματικά, μπορούμε να δούμε τις αλληλεπιδράσεις στο Σχήμα 6.19. Σε όλες τις περιπτώσεις το μικρότερο μέγεθος του σπόρου ελαιοκράμβης δίνει τις υψηλότερες αποδόσεις. Επιπλέον, για μικρές αναλογίες μεθανόλης (<200), για συγκέντρωση καταλύτη >6% w/w και για χρόνο υπερήχησης > 100 min οι διαφορές μεταξύ των μεγεθών του σπόρου ως προς τα ποσοστά απόδοσης μειώνονται.

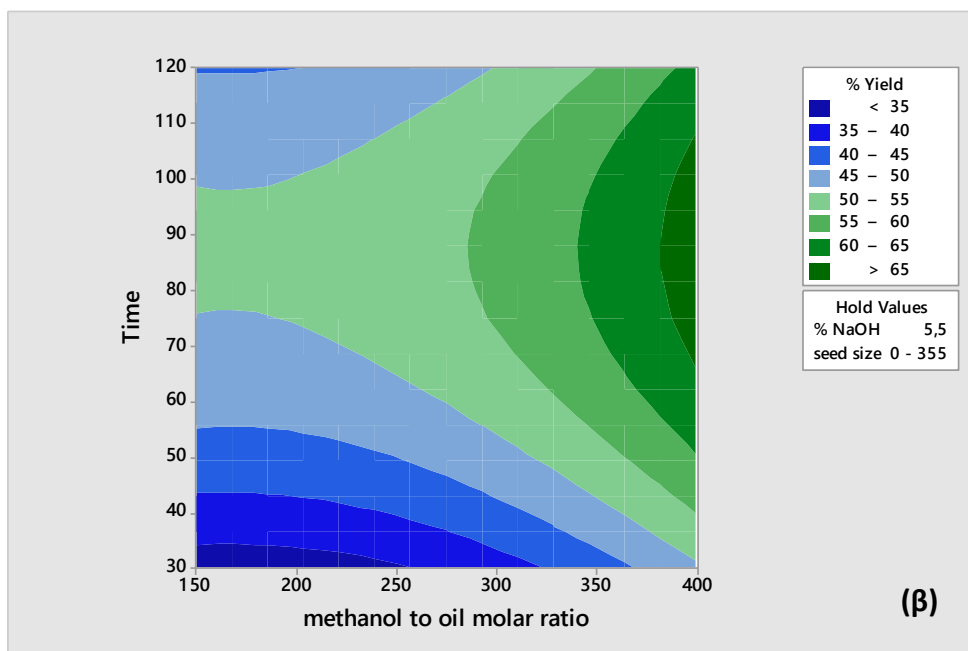
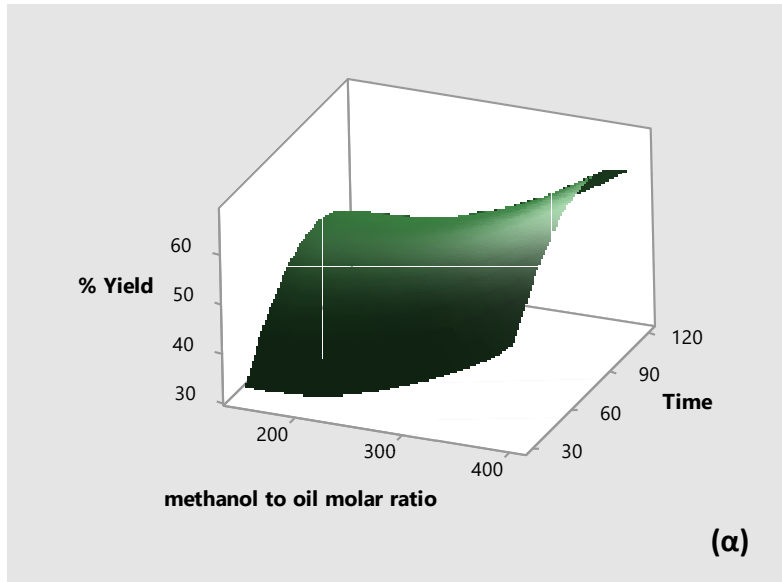
Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραγόντων μπορούν να φανούν μέσα από τις αντίστοιχες περιφερειακές απεικονίσεις δύο και τριών διαστάσεων (contour plots και surface plots αντίστοιχα).

Στο Σχήμα 6.20 παρουσιάζεται η επίδραση της μοριακής αναλογίας



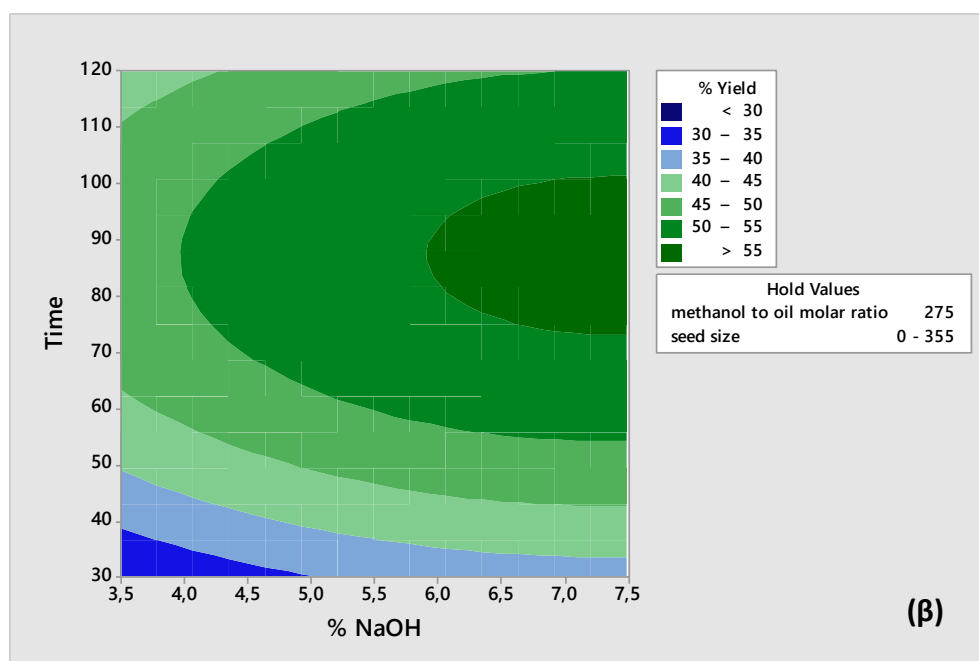
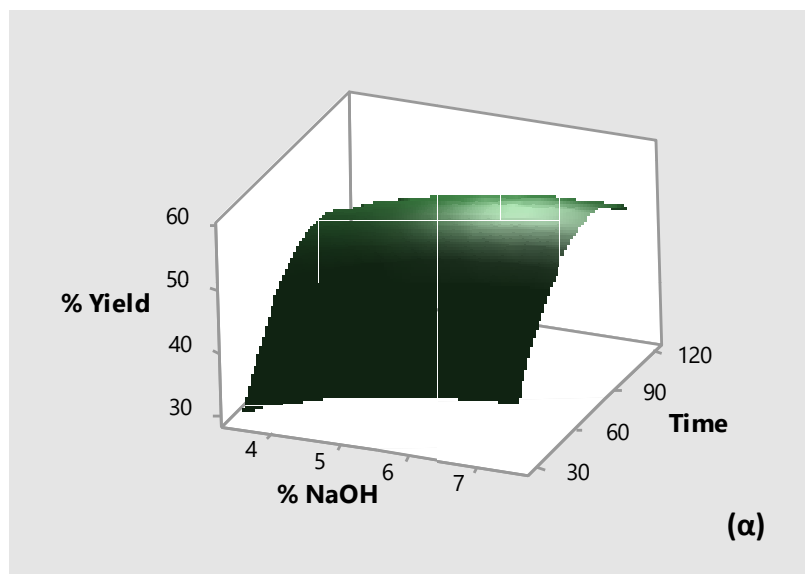
Σχήμα 6.19. Αλληλεπιδράσεις της μοριακής αναλογίας μεθανόλης: λαδιού, του % NaOH και του χρόνου υπερήχησης (min) στην απόδοση της *in situ* μετεστεροποίησης της ελαιοκράμβης για διαφορετικά μεγέθη σπόρων.

μεθανόλης και του χρόνου υπερήχησης στην απόδοση. Παρατηρούμε ότι η απόδοση μεγιστοποιείται για τιμές μοριακής αναλογίας μεθανόλης μεγαλύτερες από περίπου 370 και για χρόνο από 70 μέχρι 105 περίπου λεπτά.



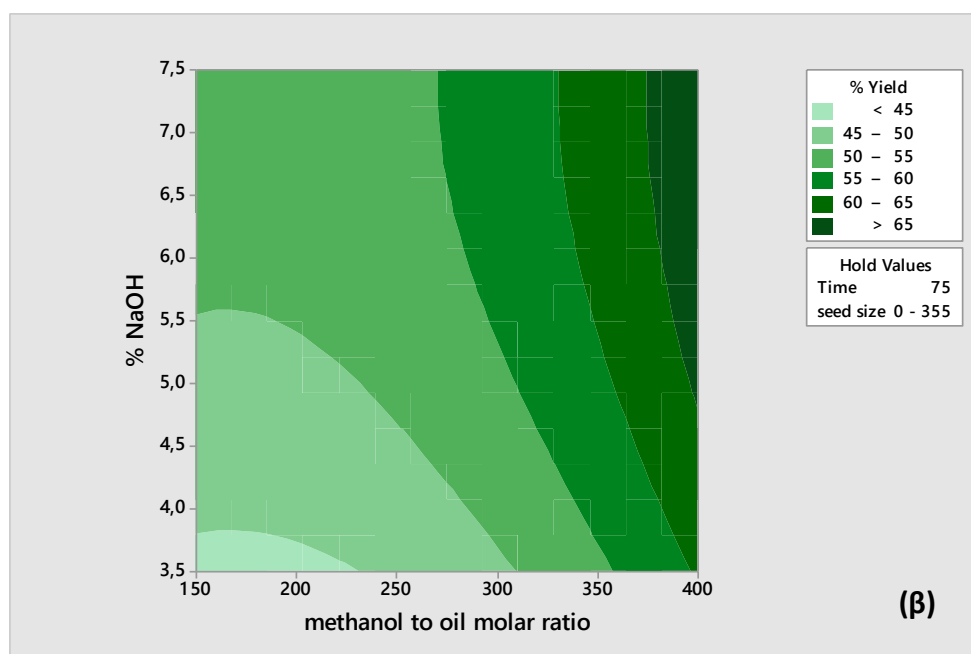
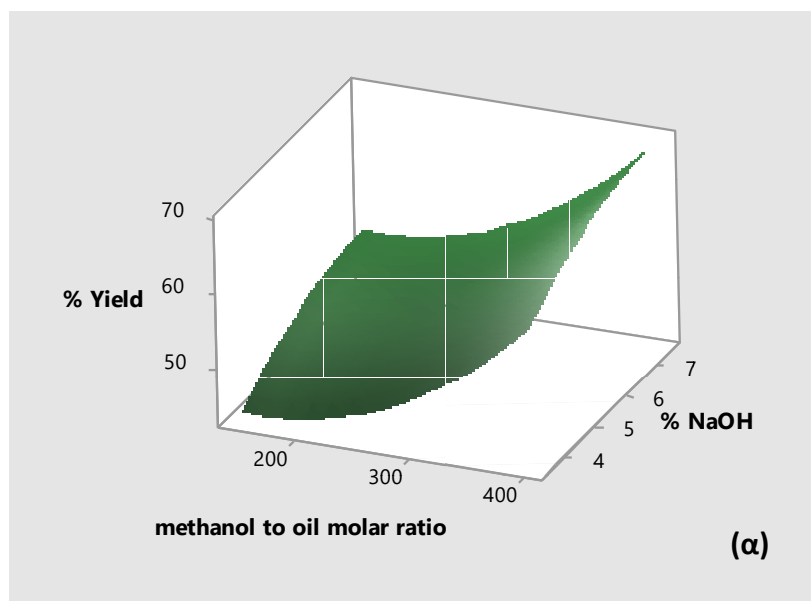
Σχήμα 6.20. Η επίδραση της μοριακής αναλογίας μεθανόλης και του χρόνου υπερήχησης στην απόδοση σε μεθυλεστέρες (% Yield) όταν το μέγεθος των σπόρων και η ποσότητα NaOH είναι σταθερή (0-355 μm και 5.5% αντίστοιχα). (α) surface plot και (β) contour plot.

Στο Σχήμα 6.21 παρουσιάζεται η επίδραση του % NaOH και του χρόνου υπερήχησης στην % απόδοση. Παρατηρούμε ότι η απόδοση σε μεθυλεστέρες μεγιστοποιείται για τιμές του NaOH πάνω από 6% και από 70 λεπτά και πάνω. Παρατηρείται επίσης ένα βέλτιστο στα 100 λεπτά ενώ μετά το χρόνο αυτό η απόδοση μειώνεται.



Σχήμα 6.21. Η επίδραση της ποσότητας NaOH και του χρόνου υπερήχησης στην απόδοση σε μεθυλεστέρες (% Yield) όταν το μέγεθος των σπόρων και η μοριακή αναλογία της μεθανόλης είναι σταθερή (0-355 μm και 275 αντίστοιχα). (α) surface plot και (β) contour plot.

Στο Σχήμα 6.22 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης μεθανόλης και NaOH στην απόδοση. Παρατηρούμε ότι η απόδοση μεγιστοποιείται για τιμές του NaOH πάνω από περίπου 5%, και για τιμές μοριακής αναλογίας μεθανόλης: λαδιού μεγαλύτερες από 370. Επίσης παρατηρείται ότι αυξάνοντας την συγκέντρωση του καταλύτη απαιτείται λιγότερη μεθανόλη για την εκχύλιση των μεθυλεστέρων.



Σχήμα 6.22. Η επίδραση συγκέντρωσης μεθανόλης και NaOH στην απόδοση σε μεθυλεστέρες (% Yield) όταν το μέγεθος των σπόρων και ο χρόνος υπέρηξης είναι σταθερά (0-355 μm και 75 min αντίστοιχα). (α) surface plot και (β) contour plot.

Με βάση το μοντέλο της εξίσωσης 6.3 προσδιορίστηκε η μέγιστη τιμή του ποσοστού εκχυλίσματος σε μεθυλεστέρες ίση προς $69.32 \pm 1.11\%$ για συγκεκριμένες τιμές των παραγόντων (Πίνακα 6.15).

Πίνακας 6.15. Βέλτιστες συνθήκες για την μέγιστη απόδοση εκχύλισης σε μεθυλεστέρες από τους σπόρους ελαιοκράμβης.

Παράμετροι	Τιμή
Μοριακή αναλογία μεθανόλης λαδιού	400
% NaOH (w/w)	7,4
Χρόνος (min)	87
Μέγεθος σπόρων (μm)	0 - 355

6.3.3 Response Surface Methodology στην *in situ* μετεστεροποίηση σε ηλιόσπορους

Αντίστοιχα με τα παραπάνω, έγινε και η βελτιστοποίηση της % απόδοσης εκχύλισης κατά την *in situ* μετεστεροποίηση του ηλιόσπορου. Οι παράγοντες που χρησιμοποιήθηκαν στην ανάλυση είναι η μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού (A), το % NaOH (B), ο χρόνος υπερήχησης (C) και το μέγεθος των σπόρων (D). Τα αποτελέσματα της ANOVA στην περίπτωση της εξαρτημένης μεταβλητής της απόδοσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.16.

Πίνακας 6.16. ANOVA του τετραγωνικού μοντέλου επιφανειών απόκρισης για την % απόδοση της *in situ* μετεστεροποίησης του ηλιόσπορου

Παράγοντες	DF	SS	MS	Τιμή-F	Τιμή-P
Μοντέλο	14	3695,74	263,981	52,52	0,000
A: μεθανόλη	1	71,76	71,760	14,28	0,001
B: %NaOH	1	349,40	349,405	69,51	0,000
C: Χρόνος	1	181,26	181,261	36,06	0,000
D: μέγεθος σπόρων	2	874,55	437,275	86,99	0,000
A ²	1	0,08	0,078	0,02	0,901
B ²	1	181,59	181,594	36,13	0,000
C ²	1	10,55	10,549	2,10	0,155
A*D	2	58,16	29,081	5,79	0,006
B*D	2	842,09	421,046	83,76	0,000
C*D	2	112,03	56,017	11,14	0,000
Σφάλμα	39	196,04	5,027		
Έλλειψη προσαρμογής	6	153,00	25,500	1,55	0,231
Καθαρό σφάλμα	33	43,05	1,304		
Σύνολο	53	3891,78			

Από τον πίνακα 6.16 αρχικά παρατηρούμε ότι το συνολικό τετραγωνικό μοντέλο είναι σημαντικό ($F(14,39)=52.52$ $p<0.001$). Επίσης, όλες οι κύριες επιδράσεις (A,B,C και D) φαίνεται ότι επιδρούν σημαντικά στην απόδοση εκχύλισης μεθυλεστέρων από τον ηλιόσπορο. Από τους τετραγωνικούς όρους, μόνο το % NaOH είναι σημαντικό στην επίδραση του. Από τις αλληλεπιδράσεις των παραγόντων, σημαντικές είναι οι αλληλεπιδράσεις του μεγέθους των σπόρων με όλους τους άλλους

παράγοντες. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι η απόδοση εκχύλισης μεθυλεστέρων διαφοροποιείται για κάθε διαφορετικό συνδυασμό των επιπέδων των παραγόντων % NaOH, αναλογία μεθανόλης και χρόνου υπερήχησης με το μέγεθος των σπόρων.

Μέσω του δείκτη R^2 και του ελέγχου έλλειψης προσαρμογής (lack-of-fit test) φαίνεται ότι το μοντέλο προσαρμόστηκε πάρα πολύ καλά, αφού ο δείκτης R^2 έχει τιμή 94.96% και ο έλεγχος προσαρμογής είναι μη σημαντικός ($F(6,33)=1.952$ $p=0.224>0.05$).

Με βάση τις παραπάνω σημαντικές επιδράσεις, μπορούμε να προσαρμόσουμε ένα πιο ευέλικτο μοντέλο παλινδρόμησης, με τη χρήση μόνο των σημαντικών παραγόντων ή των αλληλεπιδράσεών τους, στην εκτίμηση της απόδοσης. Έτσι, ένα λογικό μοντέλο απόκρισης, είναι το ακόλουθο:

$$Y = \theta_0 + \theta_1 A + \theta_2 B + \theta_3 C + \theta_4 D + \theta_{11} B^2 + \theta_{14} AD + \theta_{24} BD + \theta_{34} CD + \varepsilon$$

όπου Y είναι η εξαρτημένη μεταβλητή (δηλ το %Yield), θ_i οι συντελεστές των αντίστοιχων όρων του μοντέλου που δηλώνουν κύριες επιδράσεις και θ_{ij} οι συντελεστές των όρων που δηλώνουν τετραγωνικές επιδράσεις ή αλληλεπιδράσεις.

Η προσαρμογή του παραπάνω μοντέλου στα δεδομένα, έδωσε το ακόλουθο θεωρητικό μοντέλο:

$$\begin{aligned} \text{Απόδοση (\%)} = & 17,16 + 0,0515 A + 15,51 B + 0,0302 C - 30,83 D_{355-500} \\ & - 65,17 D_{500-1000} - 1,602 B^2 - 0,0253 A * D_{355-500} - 0,0530 A \\ & * D_{500-1000} + 4,879 B * D_{355-500} + 7,978 B * D_{500-1000} \\ & + 0,0250 C * D_{355-500} + 0,1166 C * D_{500-1000} \end{aligned}$$

(Εξ. 6.5)

Ανάλυση του μοντέλου

Οι συντελεστές των παραγόντων της εξίσωσης 6.5 παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 6.17. Οι επιδράσεις της μοριακής αναλογίας μεθανόλης, του ποσοστού καταλύτη και του χρόνου υπερήχησης είναι θετικές, που σημαίνει ότι μεγαλύτερες τιμές των αντίστοιχων παραγόντων οδηγούν σε μεγαλύτερα ποσοστά απόδοσης σε μεθυλεστέρες για τον ηλιόσπορο. Περισσότερο φαίνεται να επιδρά η συγκέντρωση του καταλύτη. Επίσης το τετράγωνο του παράγοντα του % NaOH είναι αρνητικό και αυτό δείχνει ότι υπάρχει βέλτιστο συγκέντρωσης καταλύτη για την επίτευξη μέγιστης απόδοσης.

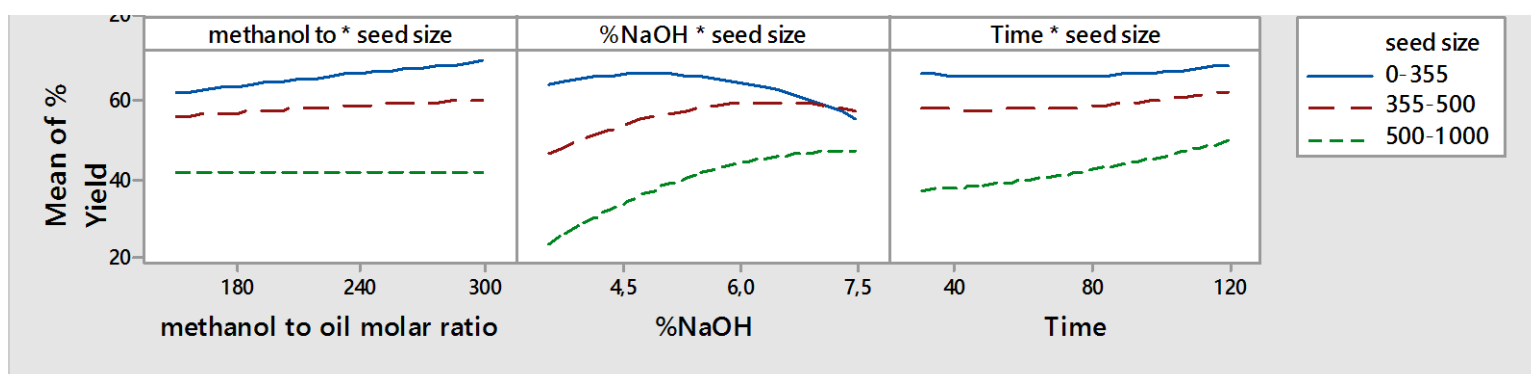
Πίνακας 6.17. Οι συντελεστές της εξίσωσης 6.5 για τον ηλιόσπορο

Όροι εξίσωσης	Coef	SE Coef	Τιμή-T	Τιμή-P
σταθερά	17,16	9,32	1,84	0,073
A	0,0515	0,0111	4,64	0,000
B	15,51	3,01	5,16	0,000
C	0,0302	0,0185	1,64	0,010
D				
355-500	-30,83	8,57	-3,60	0,001
500-1000	-65,17	8,57	-7,61	0,000
B ²	-1,602	0,264	-6,06	0,000
A*D				
355-500	-0,0253	0,0156	-1,62	0,113
500-1000	-0,0530	0,0156	-3,40	0,002
B*D				
355-500	4,879	0,622	7,84	0,000
500-1000	7,978	0,622	12,82	0,000
C*D				
355-500	0,0250	0,0260	0,96	0,343
500-1000	0,1166	0,0260	4,48	0,000

Αντιθέτως, το μέγεθος σπόρων έχει σημαντική αρνητική επίδραση για όλα τα μεγέθη σπόρων. Αυτό σημαίνει ότι σπόροι με μεγαλύτερη διάμετρο θα δώσουν χαμηλότερο εκχύλισμα μεθυλεστέρων, όπως και στην περίπτωση της ελαιοκράμβης. Επίσης, σύμφωνα με τον Πίνακα 6.17 φαίνεται ότι το ενδιάμεσο μέγεθος σπόρων (355-500) δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές από το μέγεθος 0-355 ως προς την επίδραση στην απόδοση για συγκεκριμένες κατηγορίες μεθανόλης και χρόνου υπερήχησης. Αντιθέτως, υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεγεθών 0-355 και 500-1000 στην επίδρασή τους στην απόδοση για όλους τους παράγοντες. Η

επίδραση αυτή είναι θετική, στην περίπτωση της αλληλεπίδρασης με το % NaOH και με τον χρόνο και αρνητική στην περίπτωση αλληλεπίδρασης με τις αναλογίες της μεθανόλης.

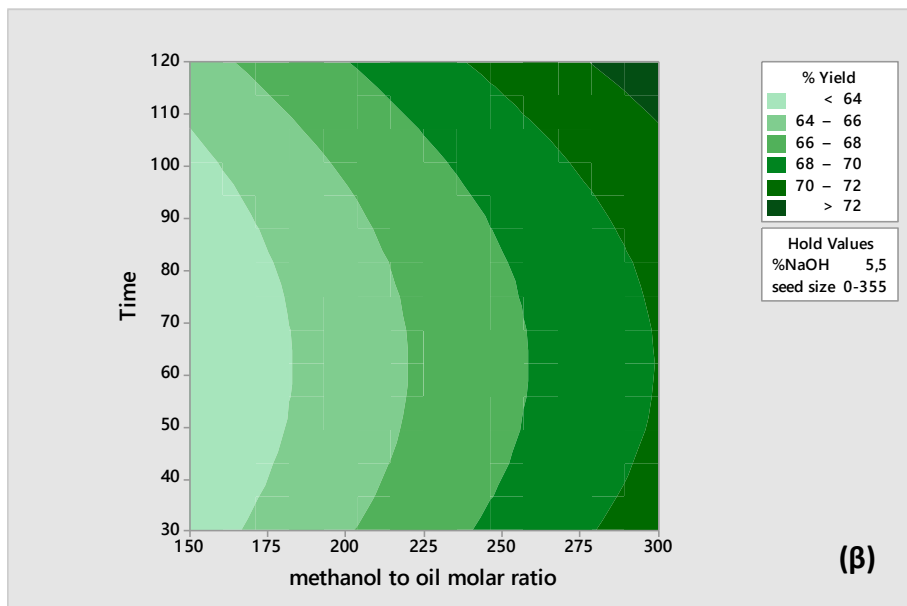
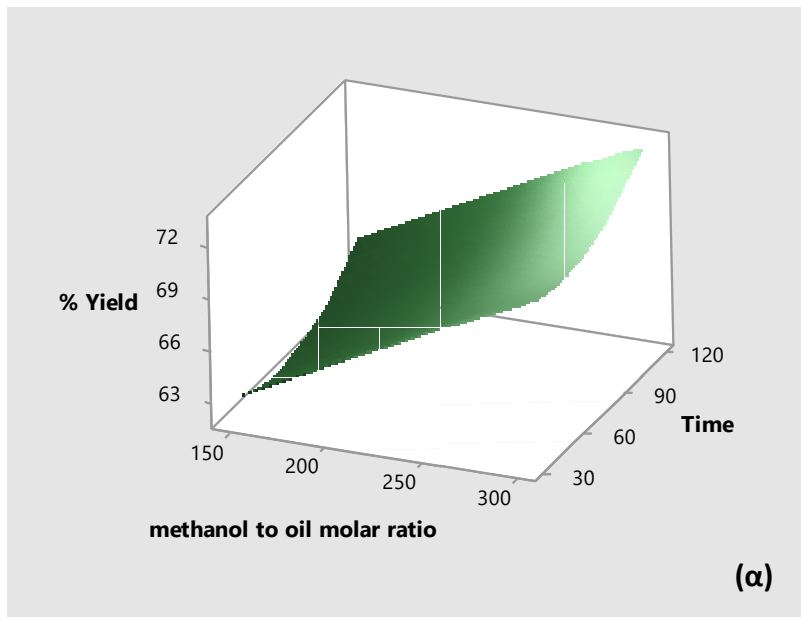
Σχηματικά, μπορούμε να δούμε όλες τις αλληλεπιδράσεις στο Σχήμα 6.23 Παρατηρούμε, ότι σε όλες τις περιπτώσεις το μικρότερο μέγεθος σπόρου δίνει την μεγαλύτερη απόδοση εκχυλίσματος μεθυλεστέρων . Επιπλέον φαίνεται ότι όσο το ποσοστό NaOH παίρνει τιμές μεγαλύτερες από περίπου 6%, οι διαφορές μεταξύ των μεγεθών των σπόρων ως προς την απόδοση μειώνονται. Επίσης φαίνεται αυτό να είναι το βέλτιστο στην συγκέντρωση του NaOH καθώς σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η απόδοση μειώνεται.



Σχήμα 6.23. Αλληλεπιδράσεις του % NaOH, του χρόνου υπερήχησης (min) και της μοριακής αναλογίας μεθανόλης: λαδιού στην απόδοση της *in situ* μετεστεροποίησης του ηλιόσπορου για διαφορετικά μεγέθη σπόρων.

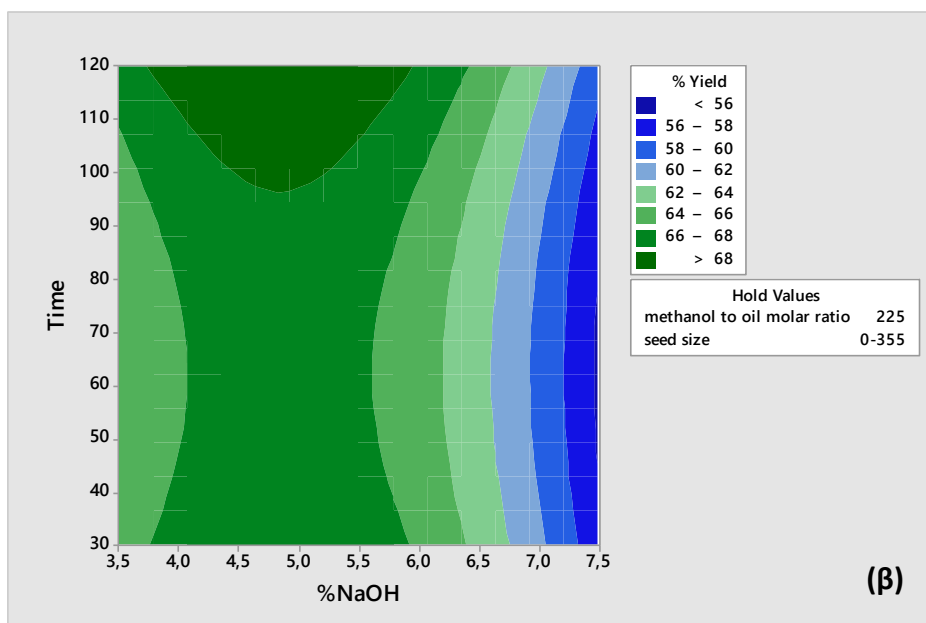
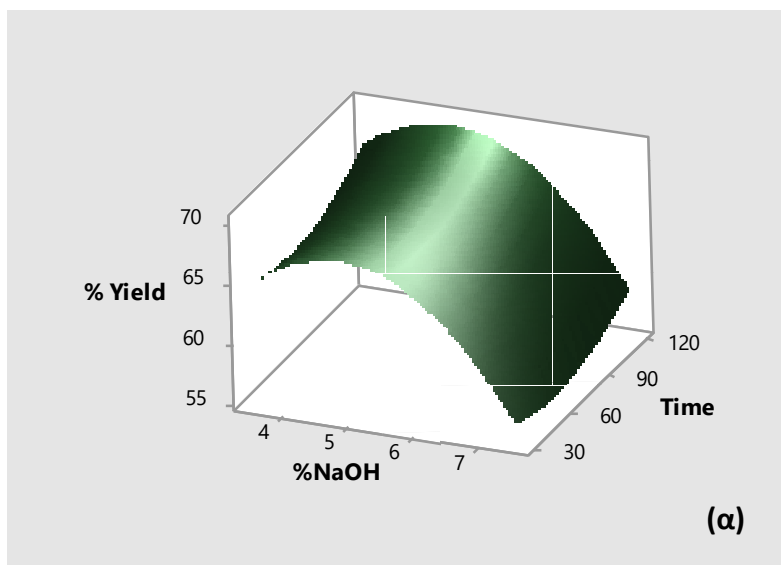
Οι επιδράσεις μεταξύ των παραγόντων φαίνονται και σε αυτήν την περίπτωση μέσα από τις αντίστοιχες περιφερειακές απεικονίσεις δύο και τριών διαστάσεων (contour plots και surface plots αντίστοιχα).

Στο σχήμα 6.24 παρουσιάζεται η επίδραση της αναλογίας της μεθανόλης και του χρόνου υπερήχησης στην απόδοση εκχύλισης. Παρατηρούμε ότι το η απόδοση μεγιστοποιείται για αναλογίες μεθανόλης: λαδιού μεγαλύτερες από περίπου 275, και για χρόνο μεγαλύτερο από 110 λεπτά. Επίσης παρατηρείται ότι για σταθερό χρονικό διάστημα υπερήχησης η απόδοση αυξάνεται αν αυξηθεί η αναλογία της μεθανόλης.



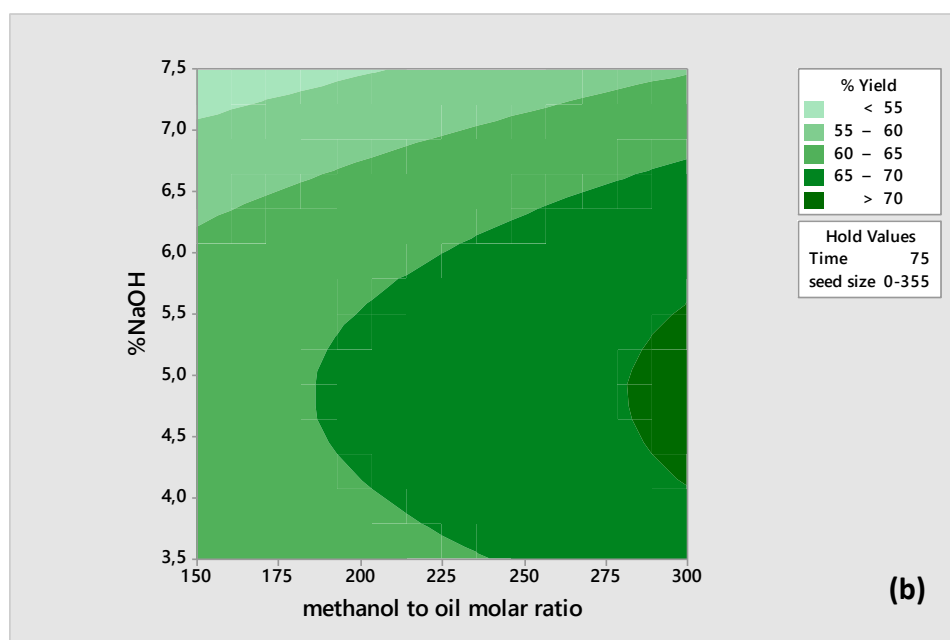
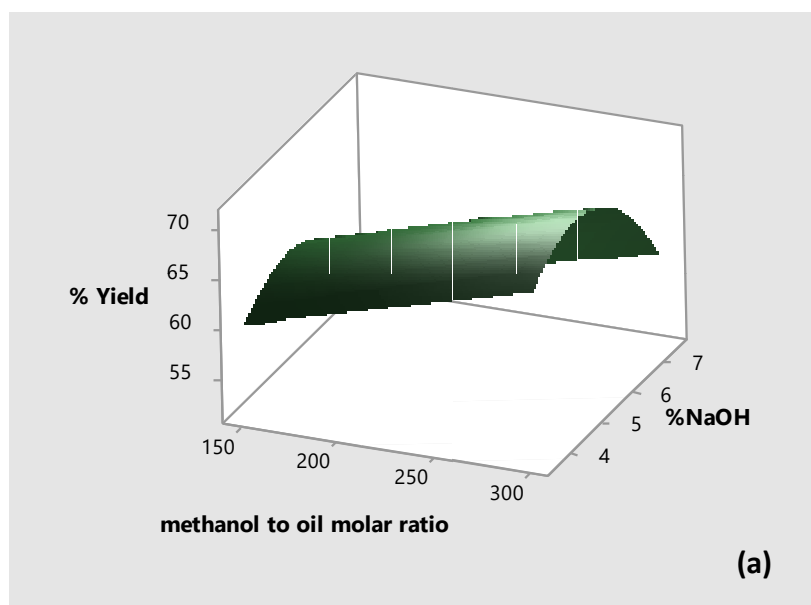
Σχήμα 6.24. Η επίδραση της μοριακή αναλογίας μεθανόλης και του χρόνου υπερήχησης στην απόδοση σε μεθυλεστέρες (% Yield) στον ηλιόσπορο όταν το μέγεθος των σπόρων και η ποσότητα NaOH είναι σταθερή (0-355 μm και 5.5% αντίστοιχα). (α) surface plot και (β) contour plot.

Στο Σχήμα 6.25 παρουσιάζεται η επίδραση του % NaOH και του χρόνου υπερήχησης. Παρατηρούμε ότι η απόδοση μεγιστοποιείται για τιμές του NaOH μεταξύ περίπου 4 με 5,5% και για χρόνο από περίπου 100 λεπτά και άνω. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις καταλύτη παρατηρείται σημαντική ελάττωση της απόδοσης.



Σχήμα 6.25. Η επίδραση της ποσότητας NaOH και του χρόνου υπερήχησης στην απόδοση σε μεθυλεστέρες (% Yield) από ηλιόσπορο όταν το μέγεθος των σπόρων και η μοριακή αναλογία της μεθανόλης είναι σταθερή (0-355 μm και 225 αντίστοιχα). (α) surface plot και (β) contour plot.

Στο Σχήμα 6.26 παρουσιάζεται η επίδραση της αναλογίας μεθανόλης και του % NaOH στην απόδοση. Παρατηρείται ότι η απόδοση μεγιστοποιείται για τιμές του NaOH από περίπου 4 έως 5,5% και για αναλογίες μεθανόλης μεγαλύτερες από 275. Και εδώ παρατηρείται το βέλτιστο για τον παράγοντα του NaOH.



Σχήμα 6.26. Η επίδραση συγκέντρωσης μεθανόλης και NaOH στην απόδοση σε μεθυλεστέρες (% Yield) από ηλιόσπορο όταν το μέγεθος των σπόρων και ο χρόνος υπερήχησης είναι σταθερά (0-355 μm και 75 min αντίστοιχα). (α) surface plot και (β) contour plot.

Με βάση το παραπάνω θεωρητικό μοντέλο προσδιορίστηκε η μέγιστη τιμή που μπορεί να πάρει η τιμή της απόδοσης της *in situ* μετεστεροποίησης του ηλιόσπορου ίση προς $73.76 \pm 1.15 \%$ για συγκεκριμένες τιμές των παραγόντων που φαίνονται στον Πίνακα 6.18.

Πίνακας 6.18. Βέλτιστες συνθήκες για την μέγιστη απόδοση εκχύλιση σε μεθυλεστέρες από τον ηλιόσπορο.

Παράμετρος	Τιμή
Μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού	300
% NaOH	4,83333
Χρόνος	120
Μέγεθος σπόρων	0-355

6.3.4 Συζήτηση και σύγκριση με την βιβλιογραφία

Κάνοντας σύγκριση μεταξύ των μοντέλων για την *in situ* μετεστεροποίηση των τριών διαφορετικών σπόρων παρατηρήθηκαν ομοιότητες αλλά και διαφορές. Σε όλες τις περιπτώσεις οι τέσσερις παράμετροι (αναλογία μεθανόλης, συγκέντρωση του καταλύτη, χρόνος υπερήχησης και μέγεθος σπόρων) φαίνεται να επιδρούν σημαντικά στην απόδοση της αντίδρασης. Επίσης σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε βέλτιστο στην συγκέντρωση του καταλύτη για την επίτευξη μέγιστης απόδοσης. Αυτό είναι λογικό καθώς αυξημένη ποσότητα καταλύτη στο μέσο προκαλεί σχηματισμό σαπώνων. Επίσης στην περίπτωση της αγριαγκινάρας και της ελαιοκράμβης παρατηρήθηκε βέλτιστο και στον χρόνο υπερήχησης καθώς φάνηκε ότι από ένα χρονικό σημείο και μετά η απόδοση μειώνεται.

Το μέγεθος των σπόρων επίσης φάνηκε να επιδρά και μόνο του και μέσω αλληλεπιδράσεων με τις άλλες μεταβλητές σε όλες τις περιπτώσεις. Στην περίπτωση της ελαιοκράμβης και του ηλιόσπορου η επίδραση αυτή ήταν αρνητική δηλαδή αυξάνοντας το μέγεθος των σπόρων η απόδοση σε εκχύλισμα μειώνεται ενώ στην περίπτωση της αγριαγκινάρας ήταν θετική. Επίσης στην περίπτωση της αγριαγκινάρας δεν βρέθηκαν διαφορές στην επίδραση της απόδοσης μεταξύ του μικρότερου και του μεσαίου μεγέθους σπόρων (0-355 και 355-500 μm). Αντίθετα με την παρούσα εργασία, σε μελέτη της *in situ* μετεστεροποίησης σε σπόρους *J. Curcas* με μικροκύματα χρησιμοποιώντας την μέθοδο RSM δεν βρέθηκε καμιά επίδραση στο ποσοστό μετατροπής της μετεστεροποίησης για μεγέθη σπόρων <500 και 500-1000 μm (Jaliliannosrati et al., 2013).

Παρατηρώντας τα προηγούμενα Σχήματα 6.15, 6.19 και 6.23 για τις τρεις πρώτες ύλες (αγριαγκινάρα, ελαιοκράμβη και ηλιόσπορο αντίστοιχα), σε όλες τις περιπτώσεις (διαφορετική συγκέντρωση μεθανόλης, καταλύτη και χρόνου) το μικρότερο μέγεθος σπόρου έδωσε και την βέλτιστη απόδοση. Ομοίως στα μικρότερα μεγέθη η μέγιστη απόδοση σε μεθυλεστέρες επιτυγχάνεται σχεδόν από τα πρώτα λεπτά σε σύγκριση με τα άλλα μεγέθη όπου ακόμα και μετά από δύο ώρες η απόδοση εκχύλισματος είναι μικρότερη. Αυτό είναι χαρακτηριστικό της διεργασίας της εκχύλισης καθώς μειώνοντας το μέγεθος του σπόρου μειώνεται και η πορεία της διάχυσης της μεθανόλης μέσα στους σπόρους με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο ρυθμός της εκχύλισης. Επιπλέον σε μικρότερα σωματίδια το κυτταρικό τοίχωμα είναι σε μεγαλύτερο βαθμό διερρηγμένο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα αρκετά μεγάλο ποσοστό λαδιού να βρίσκεται στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων των σπόρων, το οποίο είναι πολύ πιο εύκολα προσβάσιμο από την μεθανόλη και συνεπώς να εκχυλίζεται ραγδαία μέσα στον διαλύτη.

Επίσης και για τα τρία είδη σπόρων φαίνεται με το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων (0-355) να επιτυγχάνεται η μέγιστη απόδοση με λιγότερη μεθανόλη και καταλύτη σε σύγκριση με τα άλλα μεγέθη. Όπως αναφέρθηκε, μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων τα εξωτερικά τοιχώματα διαρρηγνύονται σε μεγαλύτερο βαθμό και ως συνέπεια ο όγκος του ελαίου στην επιφάνεια αυξάνεται. Το έλαιο αυτό δεν απελευθερώνεται στον διαλύτη μέσω της εσωτερικής διάχυσης, αλλά ξεπλένεται από τον διαλύτη με ταχύτερο ρυθμό. Ως εκ τούτου όσο περισσότερο έλαιο βρίσκεται στην επιφάνεια των σωματιδίων τόσο μειώνεται ο απαιτούμενος όγκος διαλύτη αφού τα φαινόμενα διάχυσης ελαχιστοποιούνται. Συνεπώς για τα σωματίδια 0-355 μm η εκχύλιση του ελαίου πιθανόν να οφείλεται κυρίως σε φαινόμενα διαλυτοποίησης σε αντίθεση με τα μεγαλύτερα μεγέθη που οφείλεται σε φαινόμενα διάχυσης.

Οι Ren et al. (2010) μελέτησαν την επίδραση του μεγέθους του σπόρου στην *in situ* μετεστεροποίηση της ελαιοκράμβης. Η ανάλυση των σπόρων με μικροσκόπιο και SEM έδειξε ότι στα μικρότερα μεγέθη σπόρων όλο το έλαιο είχε απομακρυνθεί στην μία ώρα ενώ στα μεγαλύτερα μεγέθη υπήρχε ποσότητα ελαίου στο ίδιο διάστημα. Όταν το μέγεθος των σπόρων αυξήθηκε από 300-500 σε 500-850 και 1000-1400 μm η απόδοση στην μία ώρα μειώθηκε από 86 σε 65 και σε 43% αντίστοιχα. Επιπλέον παρατήρησαν ότι αυξάνοντας το χρονικό διάστημα της αντίδρασης για τα

μεγαλύτερα σωματίδια ελαιοκράμβης στις 5 ώρες η απόδοση ήταν ίδια με την αντίστοιχη της μιας ώρας για τα πιο μικρά σωματίδια (Ren et al.2010) .

Οι Qian et al. (2008) μελέτησαν επίσης διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων βαμβακόσπορου στην *in situ* μετεστεροποίηση. Το μέγεθος 300-335 μm βρέθηκε ιδανικό ενώ μειώνοντας περαιτέρω το μέγεθος δεν βρέθηκαν διαφορές ως προς την απόδοση.

Αντίθετα στη *in situ* μετεστεροποίηση με υπερκρίσιμη μεθανόλη το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων (<500 μm) *J.Curcas* βρέθηκε να δίνει την μικρότερη απόδοση σε σχέση με τα μεγαλύτερα μεγέθη. Λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας σε έλαιο τα μικρά σωματίδια αποκτούν κολλώδη υφή και δημιουργούνται συσσωματώματα. Αυτό εμποδίζει την επαφή των σωματιδίων με τον διαλύτη. Συνεπώς σε κάποιες περιπτώσεις το μεσαίο μέγεθος σωματιδίων θεωρείται ιδανικό (Lim et al., 2010, Sayyar et al., 2009). Επίσης οι Kaul et al. (2010) μελέτησαν την επίδραση του μεγέθους των σπόρων κατά την *in situ* μετεστεροποίηση σπόρων *J. Curcas* καταλήγοντας ότι το μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων (> 2.46 mm) έδωσε τα βέλτιστα αποτελέσματα.

6.4. Μετεστεροποίηση με ετερογενή κατάλυση

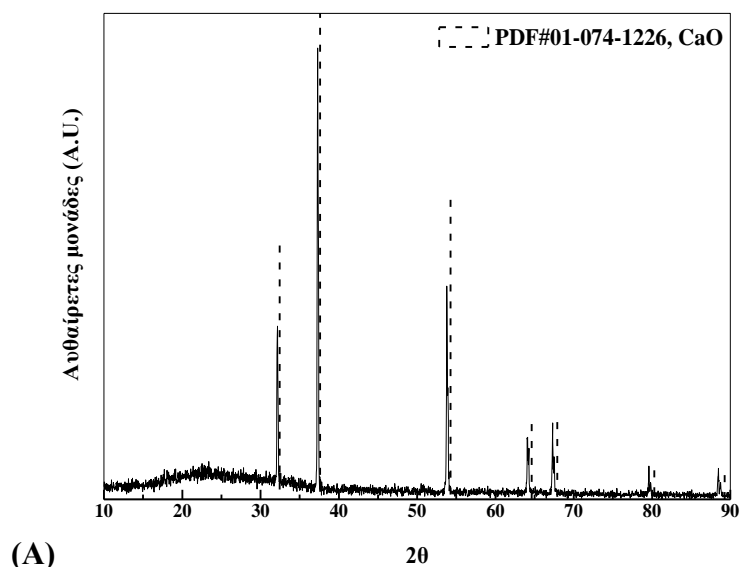
Πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων μετεστεροποίησης σε έλαιο ελαιοκράμβης χρησιμοποιώντας ετερογενή κατάλυση. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κυρίως οξείδια του μαγνησίου παρουσία πολυβίνυλο-αλκοόλης και οξειδίου του ασβεστίου. Επίσης μελετήθηκαν και μεικτά οξείδια Mg/Ca καθώς έχει αναφερθεί ότι αυτά παρουσιάζουν αυξημένη βασικότητα σε σχέση με το καθαρό MgO (Albuquerque et al., 2009). Παρακάτω παρουσιάζεται ο χαρακτηρισμός των υλικών καθώς και η δραστηκότητα τους στην αντίδραση της μετεστεροποίησης.

6.4.1 Οξείδια του ασβεστίου (CaO)

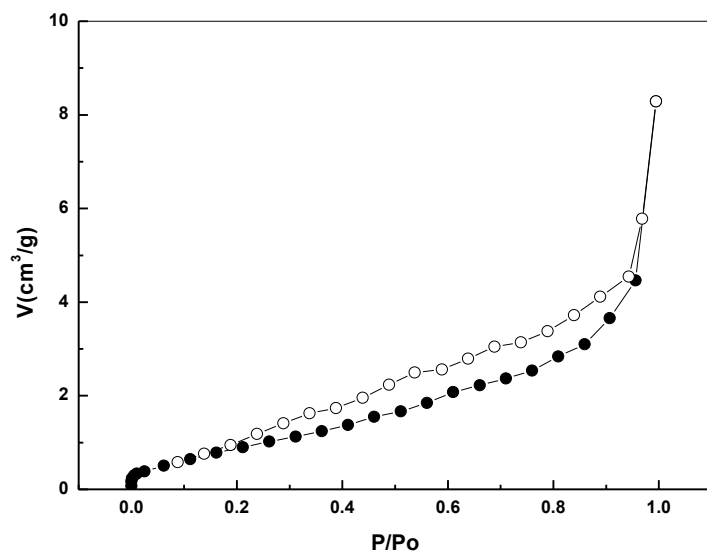
Χαρακτηρισμός καταλύτη

Το οξείδιο του ασβεστίου που παρασκευάστηκε με διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου στους 1000°C χαρακτηρίστηκε με περίθλαση ακτίνων X, ποροσιμετρία αζώτου και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το οξείδιο του ασβεστίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.27Α. Συγκρίνοντας τις κορυφές του δείγματος (συνεχης γραμμή) με τις αντίστοιχες κορυφές της βάσης δεδομένων (διακεκομμένη γραμμή) παρατηρούμε ότι όλες οι κορυφές αντιστοιχούν στις κορυφές του πρότυπου οξειδίου του ασβεστίου. Το μέγεθος του κρυσταλλίτη που προέκυψε μέσω της εξίσωσης Scherrer είναι ίσο με 52 nm.



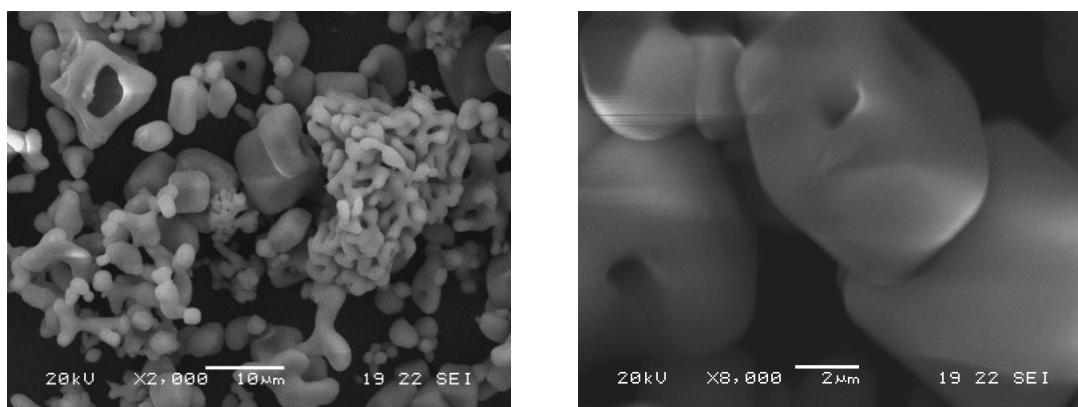
(A)



(B)

Σχήμα 7.27. (A) Περίθλαση ακτίνων X και (B) Ισόθερμος προσρόφησης-εκρόφησης N_2 του CaO που προέκυψε από την διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου.

Στο Σχήμα 6.27.B παρατηρούμε την ισόθερμο προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K που είναι τύπου II και αντιστοιχεί σε μη πορώδες υλικό. Η ειδική επιφάνεια του υλικού που προέκυψε από τη μέθοδο BET βρέθηκε ίση με $3.8 \text{ m}^2/\text{g}$. Στη συνέχεια μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης παρατηρήθηκε η μορφολογία του CaO. Παρατηρήθηκε ότι δεν έχουν σχηματιστεί οι αναμενόμενες μικροσφαίρες αλλά φαίνονται μόνο θραύσματα αυτών (Σχήμα 6.28).



Σχήμα 7.28. Φωτογραφίες SEM για το οξείδιο του ασβεστίου.

Μετεστεροποίηση

Στη συνέχεια το οξείδιο του ασβεστίου χρησιμοποιήθηκε για την μετεστεροποίηση κραμβέλαιου (5% w/w ελαίου, 20:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου, 8h, 70 °C). Το περιεχόμενο σε FAME μετά από οχτώ ώρες ήταν 98.5%. Στη συνέχεια ο καταλύτης αυτός χρησιμοποιήθηκε και σε δεύτερο κύκλο αντίδρασης. Πιο συγκεκριμένα στο καταλύτη έγιναν πλύσεις με μικρό όγκο εξανίου, ξήρανση και στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκε στην αντίδραση της μετεστεροποίησης. Μετά τον δεύτερο κύκλο η απόδοση σε μεθυλεστέρες ήταν ελαφρώς μειωμένη (89.8%). Συνεπώς κάτω από αυτές τις συνθήκες χρήσης και απομόνωσης του συγκεκριμένου καταλύτη η δραστηριότητα του μειώνεται με την επαναχρησιμοποίηση.

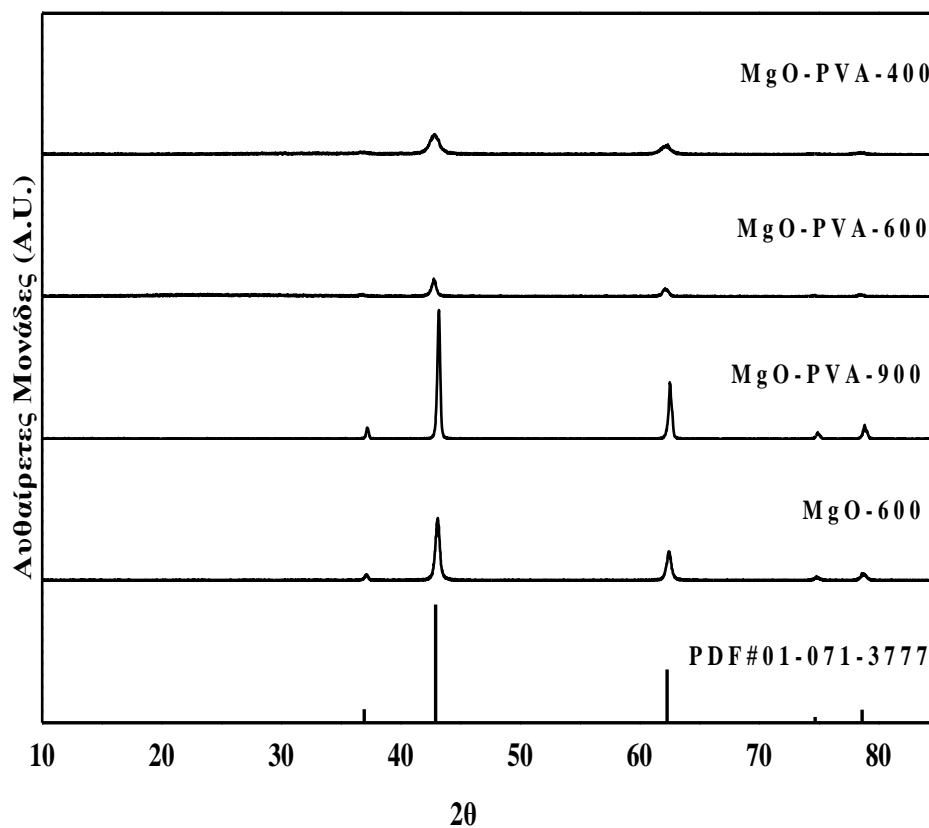
6.4.2 Οξείδια του μαγνησίου (MgO)

Χαρακτηρισμός καταλυτών

Τα οξείδια του μαγνησίου που παρασκευάστηκαν παρουσία πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA) χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων X, ποροσιμετρία αζώτου, φασματοσκοπία FTIR και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

Από την περίθλαση ακτίνων X του Σχήματος 6.29 συμπεραίνουμε ότι όλα τα υλικά εμφάνισαν πέντε κορυφές που αντιστοιχούν στην κρυσταλλική δομή του MgO. Η κρυσταλλικότητα των υλικών MgO-PVA-T βελτιώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας έψησης των υλικών και είναι καλύτερη στο MgO-PVA-900. Η

κρυσταλλικότητα παρουσιάζεται πιο βελτιωμένη στο υλικό που παρασκευάστηκε απουσία PVA.



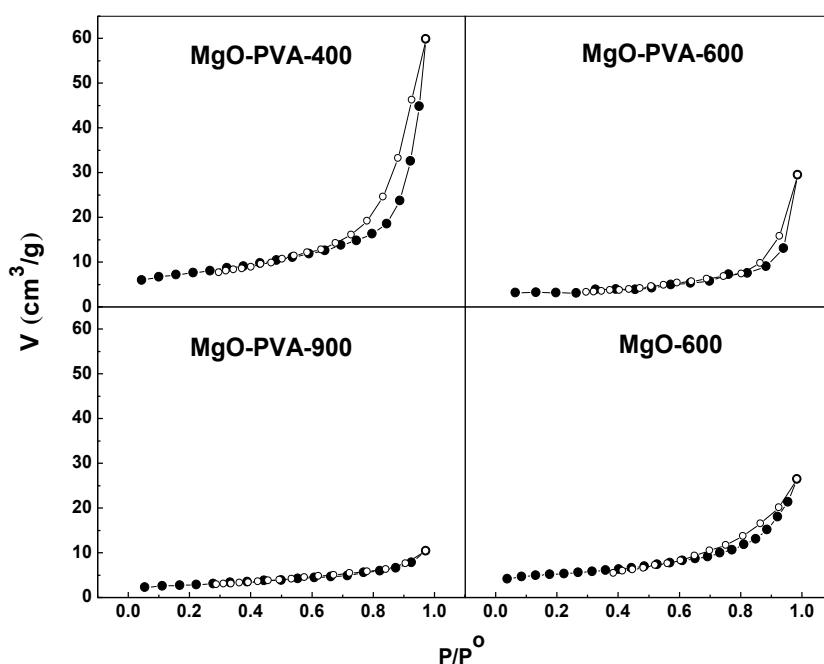
Σχήμα 6.29 . Περίθλαση ακτίνων X των οξειδίων MgO.

Οι κρυσταλλίτες που προέκυψαν για τα οξείδια MgO μέσω της εξίσωσης Scherrer κυμαίνονταν από 9 nm για το οξείδιο που παρασκευάστηκε παρουσία PVA στους 400°C έως 31 nm για το οξείδιο που πυρώθηκε στους 900°C. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην πυροσυσσωμάτωση των σωματιδίων κατά την θέρμανση τους. Συγκρίνοντας τους κρυσταλλίτες των υλικών που παρασκευάστηκαν στους 600°C παρουσία και απουσία PVA παρατηρούμε ότι είναι περίπου ίσοι σε μέγεθος και επομένως η προσθήκη της PVA δεν επηρέασε το μέγεθος του κρυσταλλίτη.

Πίνακας 6.19. Ιδιότητες των υλικών MgO.

Υλικά	Μέγεθος κρυσταλλίτη D (nm)	Συνολική ειδική επιφάνεια S_{BET} (m ² /g)
MgO-PVA-400	9	26
MgO-PVA-600	17	11
MgO-PVA-900	31	10
MgO-600	20	18

Από την προσρόφιση-εκρόφιση N₂ στους 77 K προέκυψαν οι ισόθερμες τύπου II του Σχήματος 6.30 από τις οποίες συμπεραίνουμε ότι όλα τα υλικά είναι μη πορώδη και εμφανίζουν μικρές τιμές ειδικών επιφανειών (Πίνακας 6.19). Με αύξηση της θερμοκρασίας έψησης των υλικών παρατηρήθηκε η αναμενόμενη μείωση της ειδικής επιφάνειας των υλικών. Επιπλέον με την προσθήκη PVA φαίνεται η συνολική ειδική επιφάνεια να αυξάνεται.

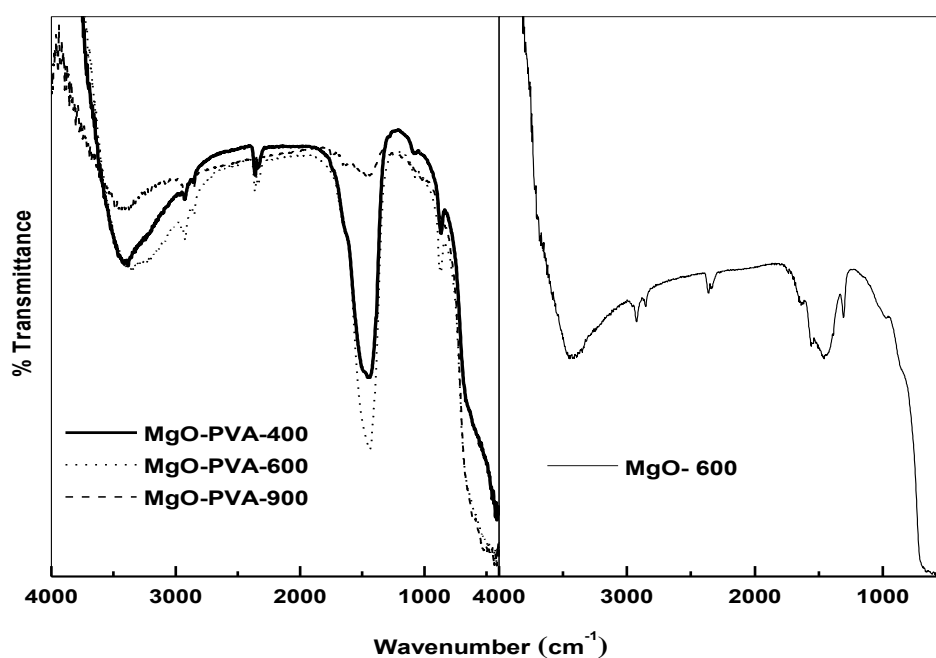


Σχήμα 6.30 Ισόθερμες προσρόφισης-εκρόφισης N₂ των οξειδίων MgO.

Στο Σχήμα 6.31 απεικονίζονται τα φάσματα που προέκυψαν από την φασματοσκοπία (FTIR). Σε όλα τα οξείδια εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή στην περιοχή του “δακτυλικού αποτυπώματος” (650 cm⁻¹) που δηλώνει την δόνηση έκτασης του δεσμού μετάλλου-οξυγόνου (Gandh et al 2011). Η έντονη και πλατιά

κορυφή που εμφανίζεται στα 3425 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης του O–H των μορίων νερού τα οποία είναι χημικά προσροφημένα στην επιφάνεια του MgO.

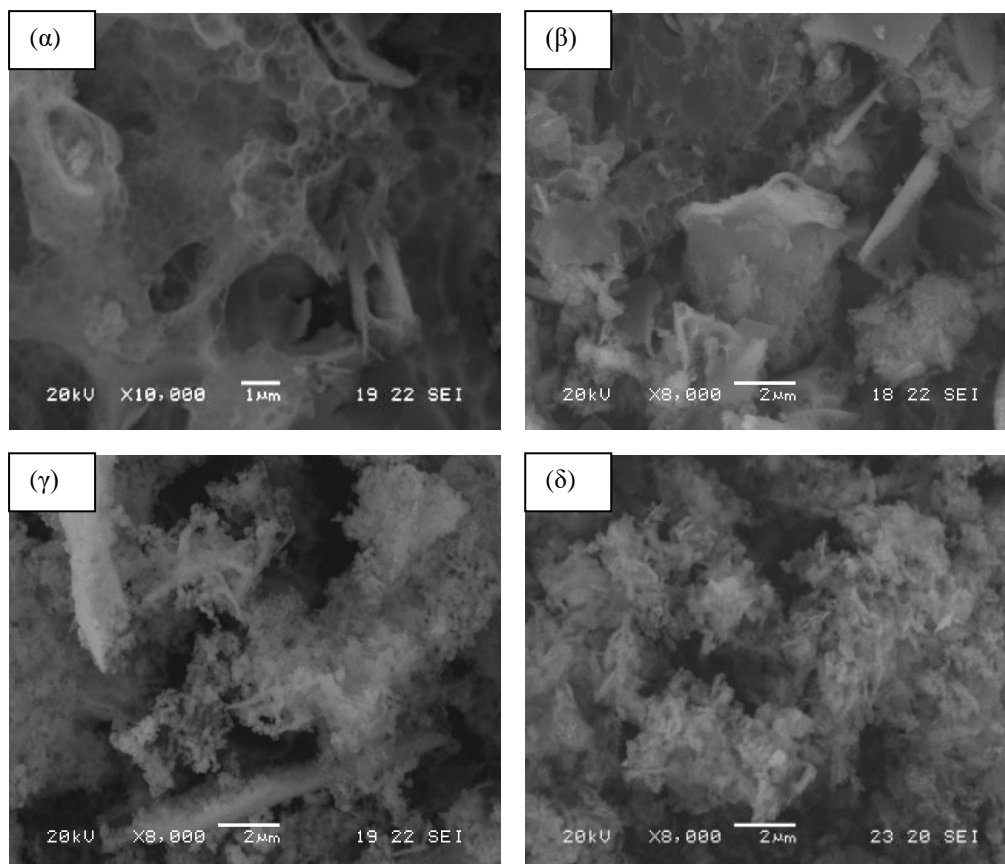
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η κορυφή στους 1500 cm^{-1} η οποία αντιστοιχεί είτε σε ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) που μπορεί να υπάρχει στο υλικό σαν επιμόλυνση από την πειραματική διαδικασία είτε σε άνθρακα υπό την μορφή κωκ που παραμένει στο υλικό κατά την πύρωση του στους 400 , 600 και 900°C . Η ένταση της κορυφής αυτής μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία πύρωσης του υλικού.



Σχήμα 6.31. Φάσματα FTIR των παρασκευασθέντων οξειδίων MgO.

Διαφορές ανάμεσα στα υλικά παρατηρήθηκαν και στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Τα υλικά που παρασκευάστηκαν παρουσία PVA στους 400 και 600°C παρουσιάζουν διαφορετική μορφολογία (μορφολογία “αφρού”) από το υλικό που παρασκευάστηκε παρουσία PVA στους 900°C και από αυτό που παρασκευάστηκε απουσία PVA. Πιο συγκεκριμένα στις φωτογραφίες του Σχήματος 6.32 α και β παρατηρείται η ύπαρξη κάποιων κοιλοτήτων οι οποίες εξαφανίζονται με πύρωση του οξειδίου στους 900°C (Σχήμα 6.32 γ). Η συμπαγής δομή που παρατηρείται για το οξείδιο MgO-PVA-900 παρατηρείται και για το οξείδιο MgO-600 που έχει παρασκευαστεί απουσία του πολυμερούς (Σχήμα 6.32 δ). Οι εικόνες SEM των καταλυτών MgO-PVA-400 και MgO-PVA-600 παρουσίασαν μεγάλη

ομοιότητα με την μορφολογία υλικών MgO (500°C) που παρασκευάστηκαν με παρόμοια μέθοδο (sol-gel) παρουσία PVA από τους (Bueno et al., 2014).

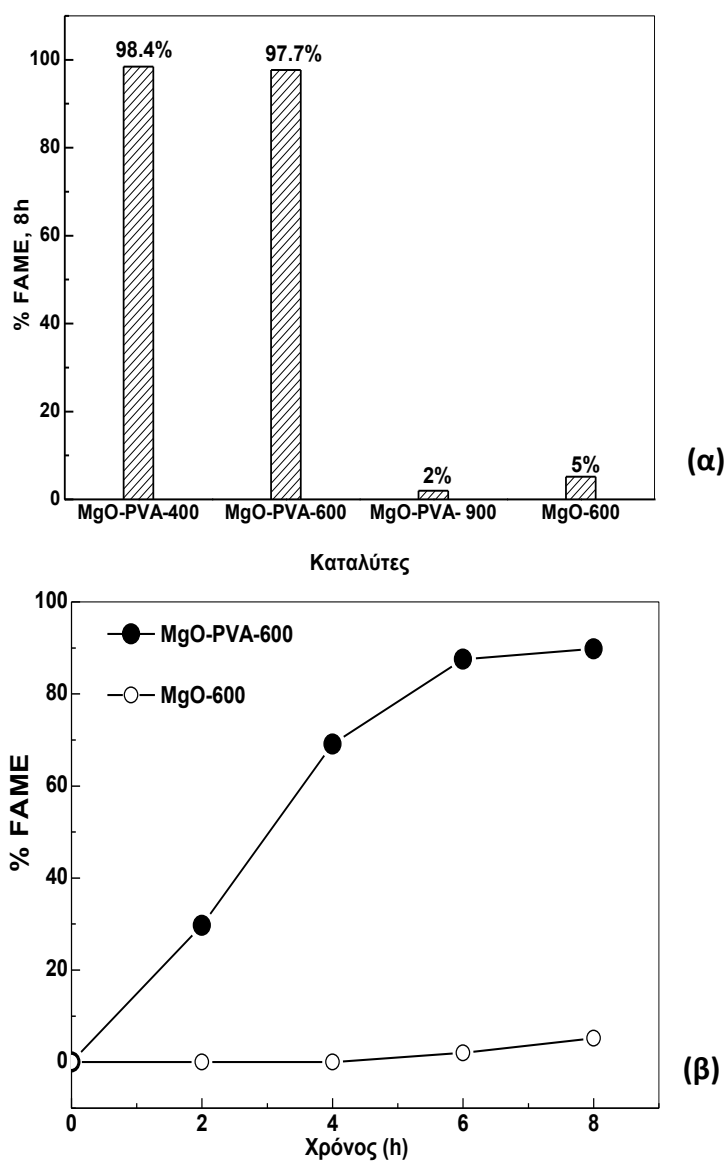


Σχήμα 6.32. Φωτογραφίες SEM των οξειδίων (α) MgO-PVA-400, (β) MgO-PVA-600, (γ) MgO-PVA-900 και (δ) MgO-600.

Μετεστεροποίηση

Τα οξείδια MgO χρησιμοποιήθηκαν στην ετερογενή μετεστεροποίηση ελαίου ελαιοκράμβης στους 70°C. Στο Σχήμα 6.33α παρατηρείται το ποσοστό μεθυλεστέρων που παράχθηκε σε 8 ώρες αντίδρασης. Πιο δραστικοί καταλύτες βρέθηκαν τα οξείδια MgO-PVA-400 και MgO-PVA-600 ενώ τα οξείδια MgO-PVA-900 και MgO-600 παρουσίασαν σχεδόν μηδενική δραστικότητα (απόδοση σε μεθυλεστέρες <5%). Στο Σχήμα 6.33β συγκρίνεται η παραγωγή βιοντίζελ ανά 2h παρουσία των οξειδίων που έχουν παρασκευαστεί στους 600°C. Το οξείδιο που έχει παρασκευαστεί απουσία PVA δεν είναι δραστικό και εμφανίζει την ίδια δραστικότητα (< 5%) σε όλη τη χρονική διάρκεια της αντίδρασης σε αντίθεση με το οξείδιο που παρασκευάστηκε παρουσία PVA και παρουσιάζει αυξημένη δραστικότητα ακόμα και μετά από 2h αντίδρασης δίνοντας ποσοστό μεθυλεστέρων ίσο με 30%. Επομένως η προσθήκη του

πολυμερούς PVA στην πορεία σύνθεσης του οξειδίου του μαγνησίου αυξάνει δραματικά την καταλυτική του δραστηριότητα.



Σχήμα 6.33. (α) Ραβδόγραμμα δραστηριότητας για όλα τα οξείδια στις 8h αντίδρασης Συνθήκες: μοριακή αναλογία μεθανόλης λαδιού 20:1, καταλύτης: 5% w/w ελαίου, θερμοκρασία: 70 °C (β) Προφίλ δραστηριότητας των οξειδίων MgO-PVA-600 και MgO-600.

Η αυξημένη δραστηριότητα του οξειδίου MgO-PVA-600 έναντι του οξειδίου MgO-600 δεν σχετίζεται με τον μέγεθος των κρυσταλλιτών όπως προκύπτει από την εξίσωση Scherrer καθώς τα δύο οξείδια εμφανίζουν περίπου ίδιου μεγέθους κρυσταλλίτες (17 και 20 nm). Αντίστοιχα, δεν φαίνεται να παίζει ρόλο στην δραστηριότητα και η ειδική επιφάνεια των υλικών. Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 6.19, η ειδική επιφάνεια επηρεάζεται μόνο από τη θερμοκρασία πύρωσης των υλικών

και όχι από την παρουσία της PVA αφού η τιμή της ειδικής επιφάνειας του μη-δραστικού οξειδίου MgO-600 έχει ενδιάμεση ειδική επιφάνεια από τα δραστικά οξείδια MgO-PVA-400 και MgO-PVA-600 .

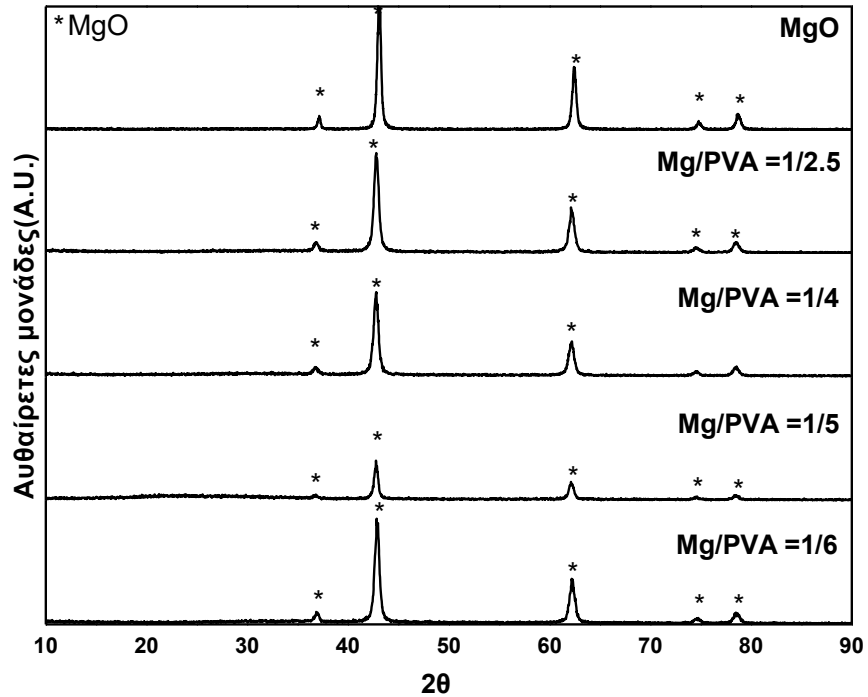
Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα από την φασματοσκοπία FTIR, η αυξημένη δραστηριότητα των οξειδίων MgO-PVA-400 και MgO-PVA-600 θα πρέπει να σχετίζεται με την παρουσία άνθρακα που παρουσιάζονται στα οξείδια αυτά δίνοντας την κορυφή στα 1500cm^{-1} και δεν εμφανίζονται ή εξαφανίζονται στα μη δραστικά οξείδια (MgO-600 και MgO-PVA-900 αντίστοιχα). Το φαινόμενο χρειάζεται περαιτέρω μελέτη σε βάθος.

6.4.3 Οξείδια του μαγνησίου MgO/xPVA

Με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της πολυβινυλικής αλκοόλης στην πορεία παρασκευής του καταλύτη παρασκευάστηκαν οξείδια του μαγνησίου με διαφορετικά ποσοστά πολυμερούς: Mg/PVA= 1/2.5, 1/4.0, 1/5.0 και 1/6.0. Τα υλικά πυρώθηκαν στους 600°C και χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων X, ποροσιμετρία N_2 και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

Χαρακτηρισμός καταλυτών

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 6.34 η αύξηση της ποσότητας της PVA που προστίθεται στην πορεία σύνθεσης δεν επηρέασε αισθητά την κρυσταλλικότητα των υλικών εκτός από την περίπτωση της αναλογίας 1/5. Τα μεγέθη των κρυσταλλιτών που προέκυψαν από την εξίσωση Scherrer δεν παρουσιάζουν διαφορές και κυμαίνονται μεταξύ 15-17 nm (Πίνακας 6.20).



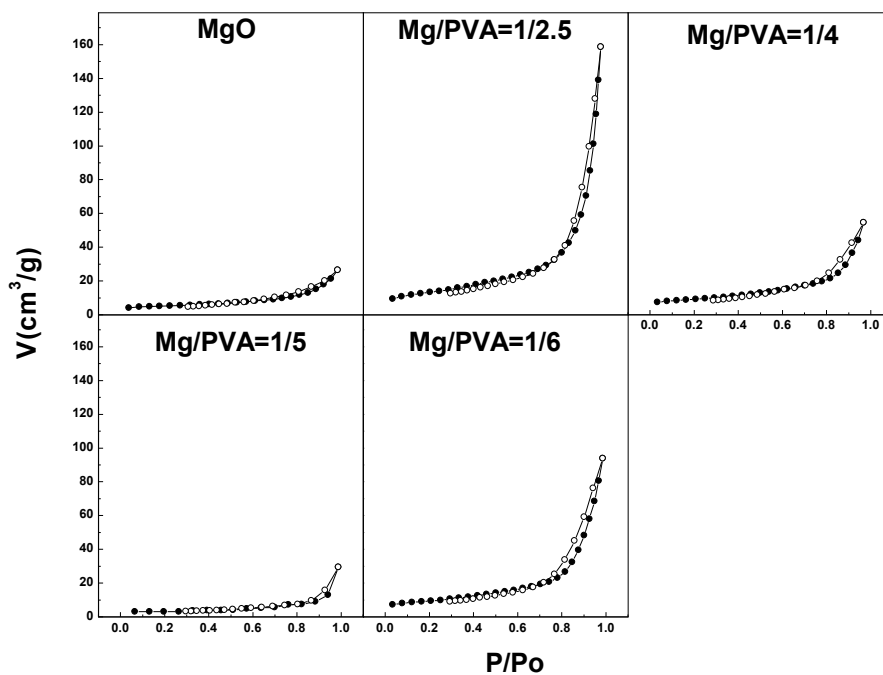
Σχήμα 6.34. Φάσμα περιθλάσης ακτίνων X των οξειδίων MgO/xPVA.

Πίνακας 6.20. Ιδιότητες των υλικών MgO/xPVA.

Υλικά	Μέγεθος κρυσταλλίτη D (nm)	Συνολική ειδική επιφάνεια S_{BET} (m ² /g)	Όγκος Πόρων (cm ³ /g)
MgO	20	18	0.03
MgO-PVA 1/2.5	15	47	0.25
MgO-PVA 1/4	15	30	0.08
MgO-PVA 1/5	17	11	0.02
MgO-PVA 1/6	16	33	0.12

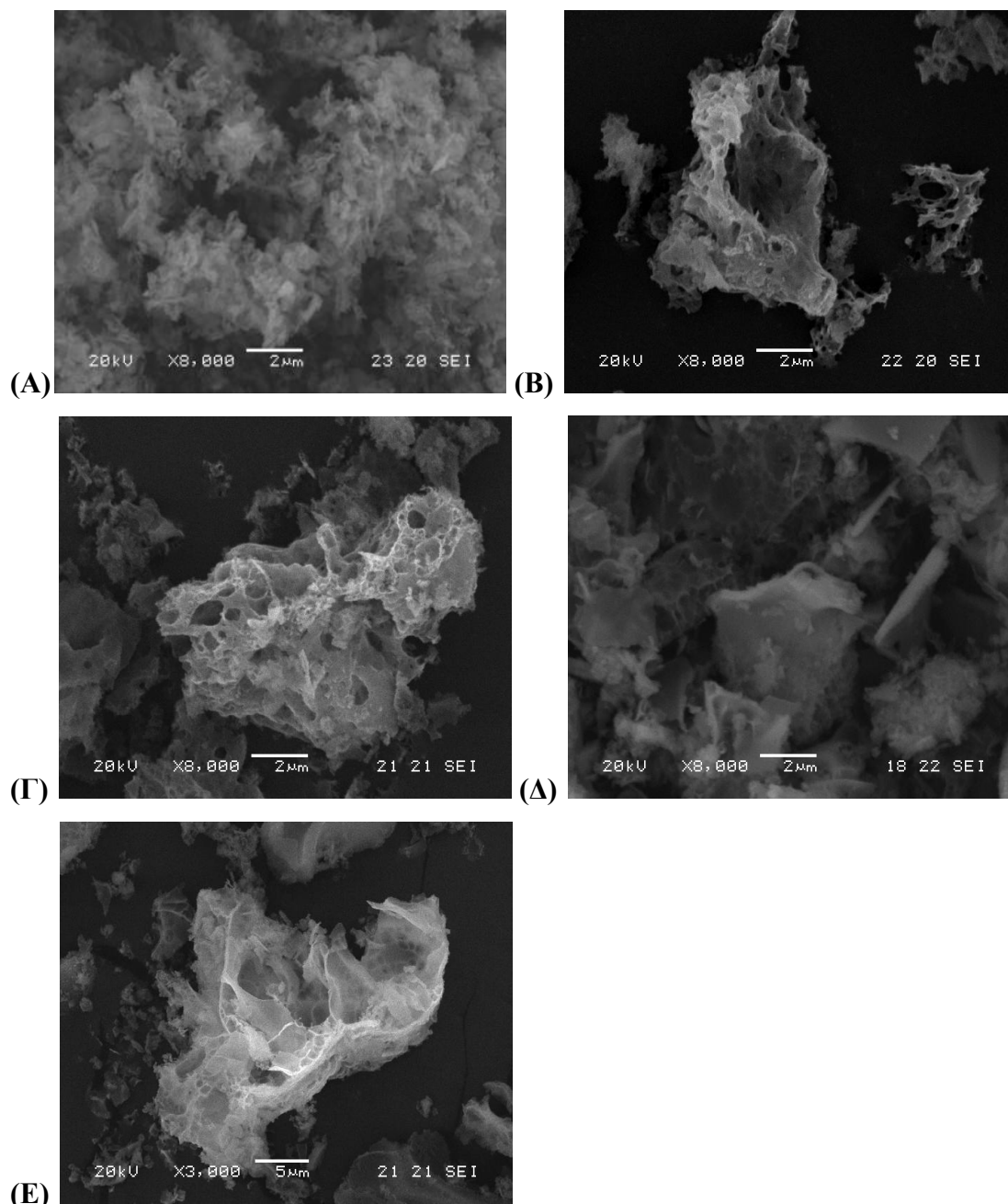
Με ποροσιμετρία N₂ προέκυψαν οι ισόθερμες του Σχήματος 6.35. Το οξείδιο του μαγνησίου που παρασκευάστηκε απουσία πολυμερούς είναι μη πορώδες με μικρή ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων ενώ η μικρή προσθήκη πολυμερούς οδήγησε σε αύξηση της επιφάνειας σε 47 m²/g και στην εμφάνιση μεσοπόρων όγκου 0.25 cm³/g. Η περαιτέρω προσθήκη πολυμερούς οδήγησε σε μείωση της ειδικής επιφάνειας με την μικρότερη επιφάνεια να εμφανίζεται στο υλικό Mg/PVA=1/5. Μεγαλύτερη

ποσότητα PVA οδήγησε και πάλι σε αύξηση της επιφάνειας σε 33 m²/g. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 6.20.



Σχήμα 6.35. Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ των οξειδίων MgO/xPVA.

Η μορφολογία των οξειδίων δεν επηρεάζεται από την ποσότητα του πολυμερούς όπως φαίνεται στις φωτογραφίες από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης του Σχήματος 6.36. Η μορφολογία των υλικών είναι συμπαγής και ακανόνιστου σχήματος και εμφανίζει τις χαρακτηριστικές κοιλότητες.

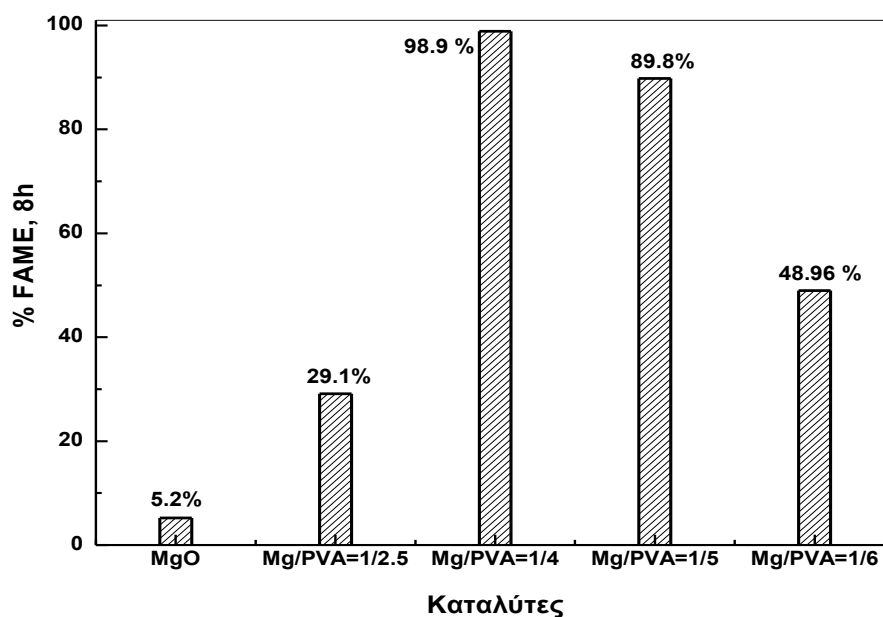


Σχήμα 6.36. Φωτογραφίες SEM για τα οξείδια MgO: (A) και Mg/PVA: (B) 1/2.5, (Γ) 1/4, (Δ) 1/5 και (E) 1/6.

Μετεστεροποίηση

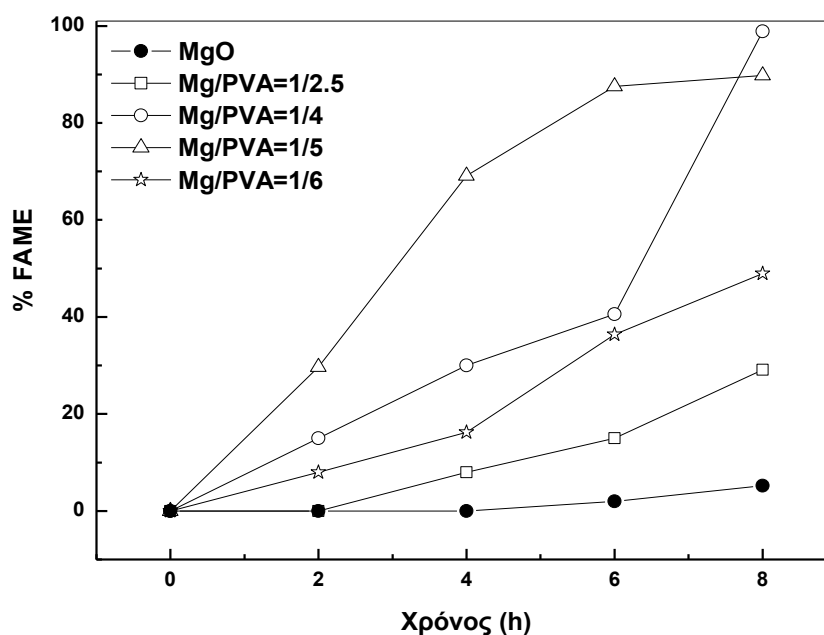
Τα οξείδια που παρασκευάστηκαν παρουσία διαφορετικών ποσοστών πολυμερούς PVA χρησιμοποιήθηκαν στην ετερογενή μετεστεροποίηση ελαίου ελαιοκράμβης στους 70°C. Στο Σχήμα 6.37 παρατηρούμε το ποσοστό μεθυλεστέρων που παράγεται μετά από 8 ώρες αντίδρασης. Αυξάνοντας την προσθήκη του πολυμερούς από Mg/PVA=1/0 σε Mg/PVA=1/4 παρατηρείται αύξηση της

δραστηκότητας των καταλυτών με το παραγόμενο ποσοστό μεθυλεστέρων να αυξάνεται από 5.2% σε 98.9%. Περαιτέρω προσθήκη PVA στην πορεία σύνθεσης του καταλύτη οδηγεί σε μείωση της καταλυτικής δραστηκότητας με το ποσοστό μεθυλεστέρων αρχικά να μειώνεται σε 89.8% για το Mg/PVA=1/5 και στη συνέχεια σε 48.96% για το Mg/PVA=1/6. Επομένως, η βέλτιστη αναλογία μαγνησίου/πολυμερές PVA (Mg/PVA) είναι η αναλογία Mg/PVA=1/4.



Σχήμα 6.37. Ραβδόγραμμα δραστηκότητας στις 8h αντίδρασης για τα οξειδία MgO/xPVA. Συνθήκες αντίδρασης: μοριακή αναλογία μεθανόλης λαδιού 20:1, συγκέντρωση καταλύτη: 5% w/w ελαίου, 70°C, 1200rpm)

Στο Σχήμα 6.38 συγκρίνεται η παραγωγή βιοντίζελ ανά 2 ώρες παρουσία των οξειδίων MgO/xPVA. Η προσθήκη του πολυμερούς ακόμα και σε μικρό ποσοστό Mg/PVA=1/2.5 οδήγησε σε αύξηση της παραγωγής βιοντίζελ κατά 15% στις 4h. Η περαιτέρω προσθήκη βελτίωσε αισθητά την καταλυτική δραστηκότητα των υλικών με τα υλικά με αναλογίες Mg/PVA=1/4 και Mg/PVA=1/5 να εμφανίζουν τη μεγαλύτερη καταλυτική δράση ακόμα και από τις πρώτες 2 ώρες.



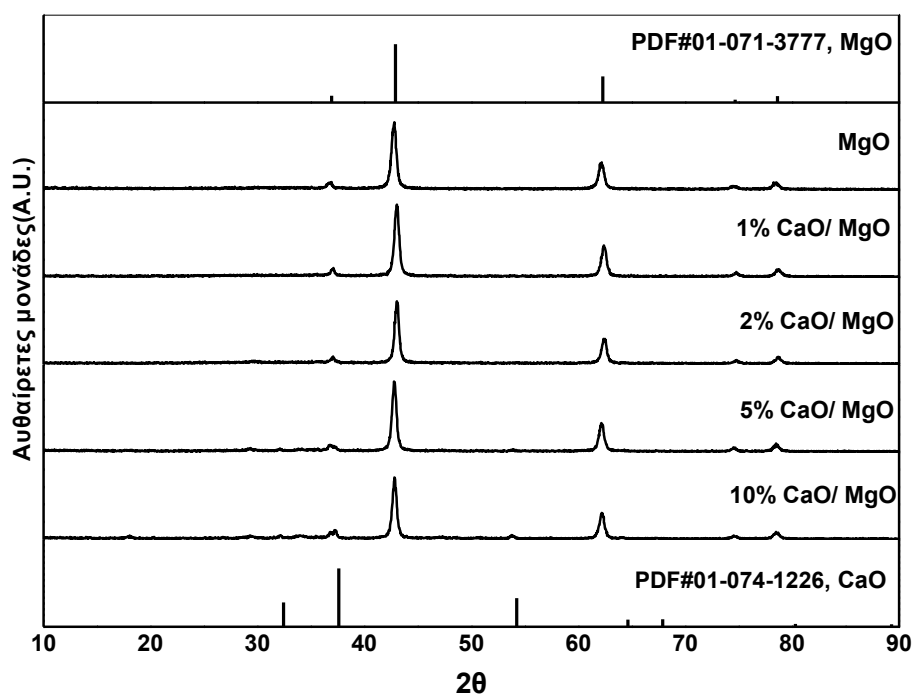
Σχήμα 6.38. Προφίλ δραστηριότητας των οξειδίων MgO/χPVA.

6.4.4. Μεικτά οξείδια x% CaO/MgO

Χαρακτηρισμός καταλυτών

Τα μεικτά οξείδια ασβεστίου-μαγνησίου που παρασκευάστηκαν παρουσία PVA χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων X, ποροσιμετρία αζώτου, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και στοιχειακή ανάλυση-χαρτογράφηση.

Στο Σχήμα 6.39 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για τα μεικτά οξείδια CaO/MgO. Παρατηρούμε ότι οι κορυφές του MgO ταυτίζονται πλήρως με τις κορυφές του πρότυπου MgO από την βάση δεδομένων ενώ η προσθήκη του CaO οδήγησε στην εμφάνιση και των αντίστοιχων κορυφών του οξειδίου του ασβεστίου ($2\theta = 54, 68^\circ$) που γίνονται καλύτερα ορατές στην περίπτωση του 10% CaO/MgO.



Σχήμα 6.39 Φάσμα περίθλασης ακτίνων X των οξειδίων x% CaO/MgO.

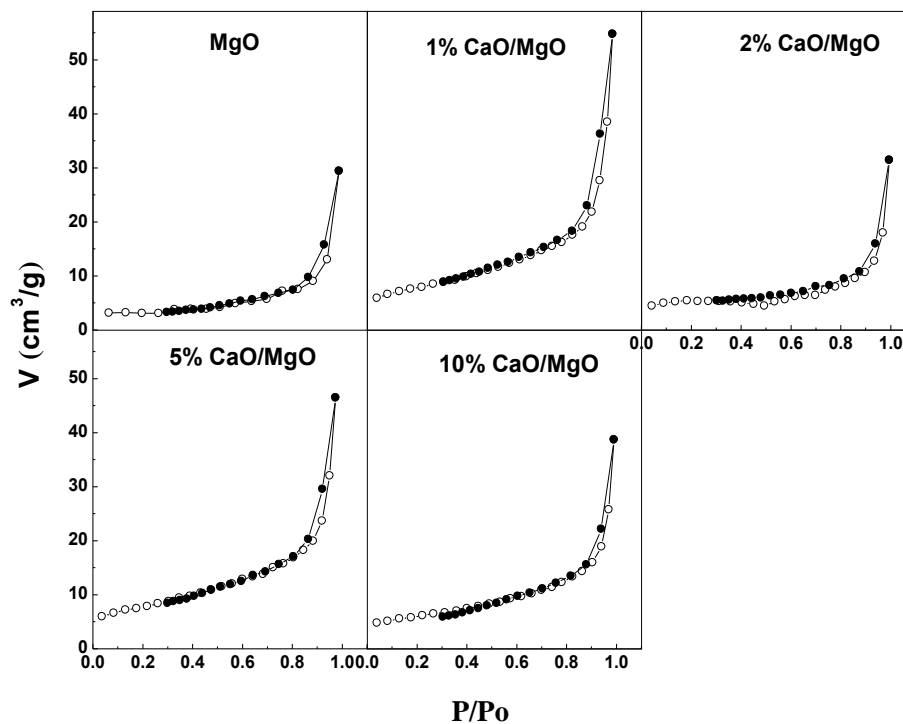
Στη συνέχεια μέσω της εξίσωσης Scherrer υπολογίστηκαν τα μεγέθη των κρυσταλλιτών χρησιμοποιώντας την κύρια κορυφή της φάσης του MgO. Οι κρυσταλλίτες που προέκυψαν αναφέρονται στον Πίνακα 7.21 όπου παρατηρείται ότι είναι περίπου ίσοι με ≈ 16 nm και ανεξάρτητοι από το ποσοστό προσθήκης ασβεστίου.

Πίνακας 6.21 Ιδιότητες των υλικών x% CaO/MgO (PVA 1/5)

Υλικά	Ca/Mg	Μέγεθος κρυσταλλίτη D (nm)	Συνολική επιφάνεια S_{BET} (m^2/g)	EDS Ca/Mg
MgO	-	17	11	-
1% MgO/CaO	0.010	15.8	27	0.010
2% MgO/CaO	0.020	16.8	15	0.019
5% MgO/CaO	0.050	16.4	27	0.050
10% MgO/CaO	0.111	16.6	20	0.119

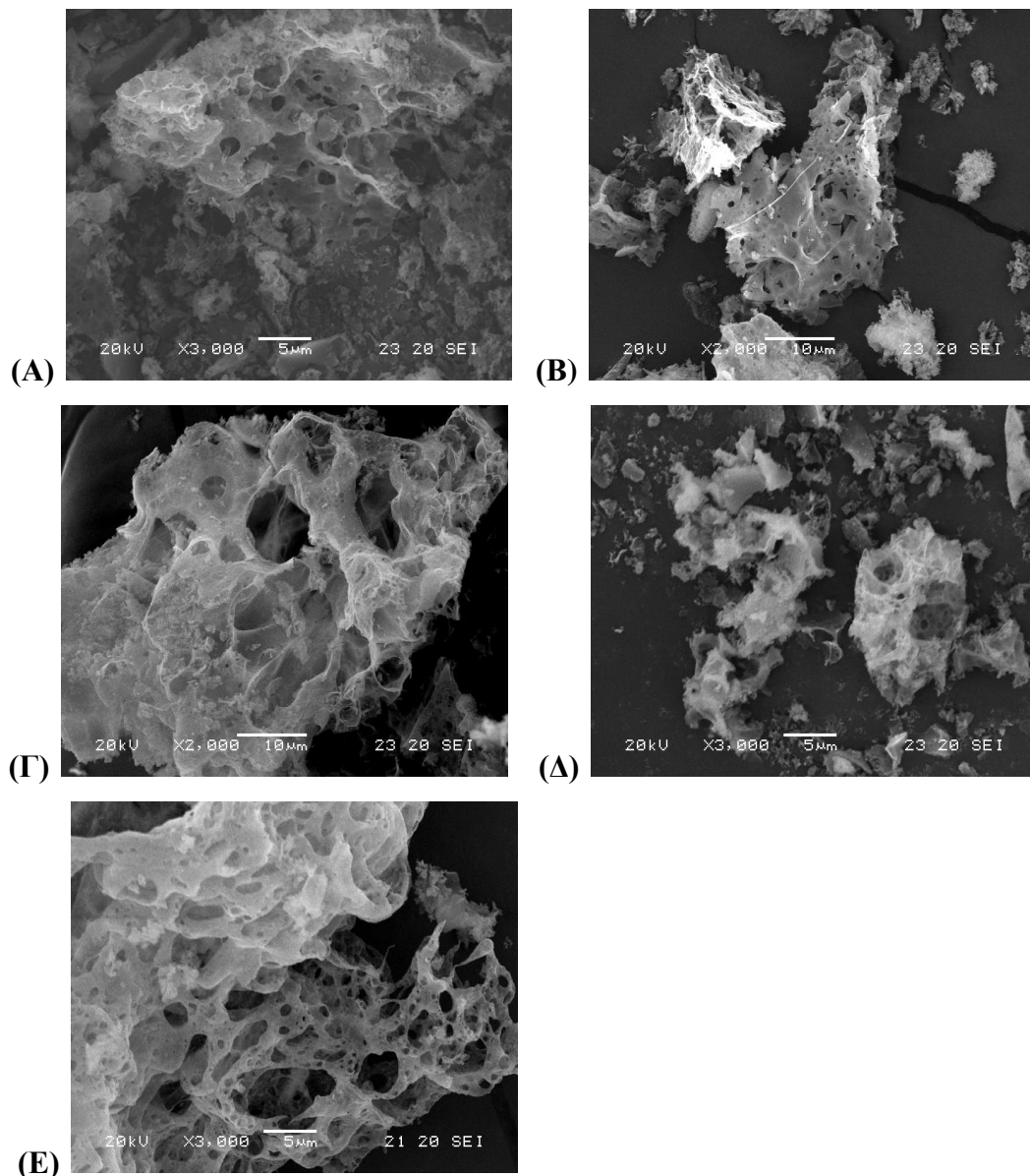
Από την προσρόφηση- εκρόφηση N_2 στους 77 K προέκυψαν οι ισόθερμες τύπου II του Σχήματος 7.40 που αντιστοιχούν σε μη πορώδη υλικά με μικρές τιμές ειδικών

επιφανειών που φαίνονται στον Πίνακα 6.21. Οι ειδικές επιφάνειες των υλικών δεν παρουσιάζουν εξάρτηση από το ποσοστό του ασβεστίου που προστίθεται αλλά γενικά οι επιφάνειες των μεικτών οξειδίων είναι μεγαλύτερες από το καθαρό MgO.



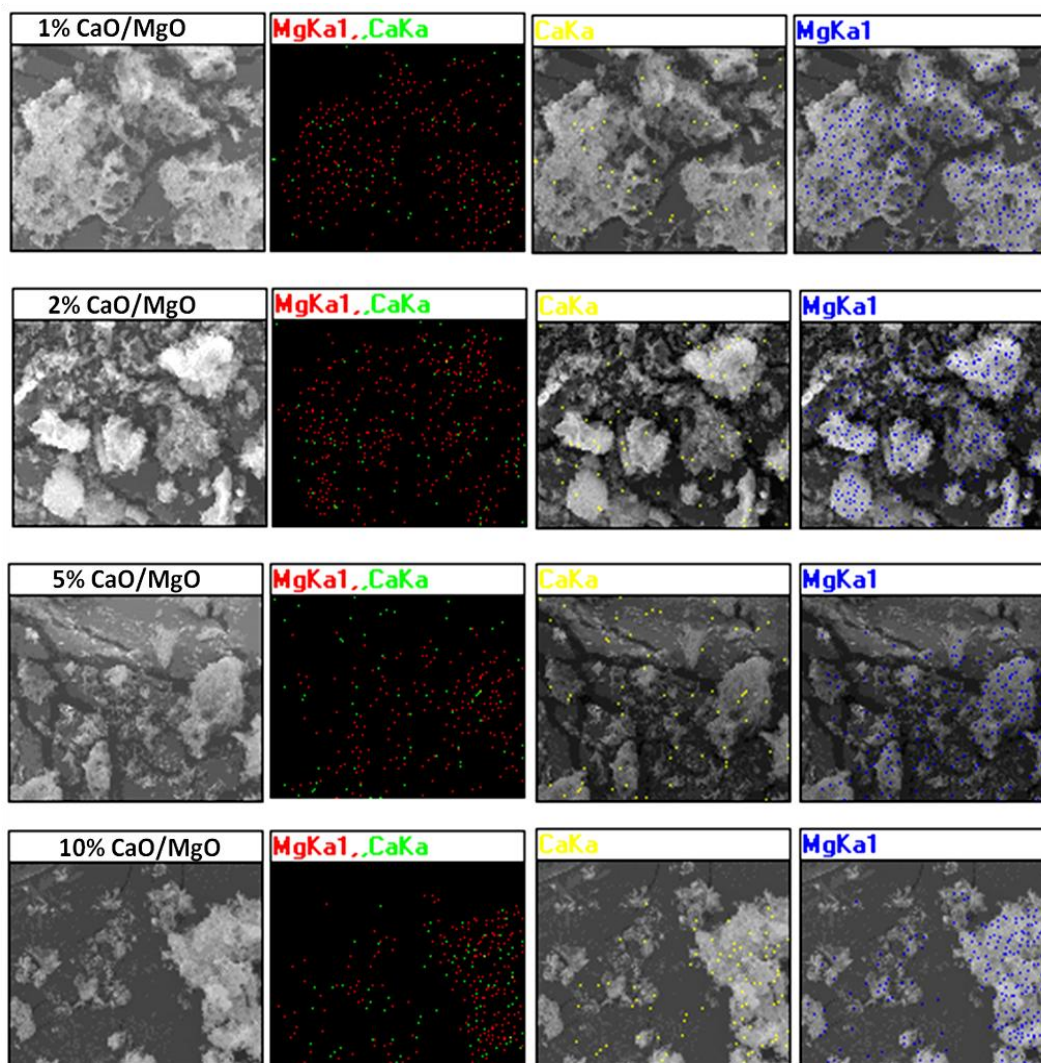
Σχήμα 6.40. Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 των οξειδίων x% CaO/MgO.

Η μορφολογία των υλικών που απεικονίστηκε μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης παρατηρούμε ότι μοιάζει με τα απλά MgO που παρασκευάστηκαν παρουσία PVA και η οποία αρχίζει να αλλοιώνεται όταν προστίθεται 10% CaO (Σχήμα 6.41).



Σχήμα 6.41. Φωτογραφίες SEM για τα μεικτά οξείδια x% CaO/MgO. (A) MgO, (B) 1%CaO/MgO, (C) 2%CaO/MgO, (D) 5%CaO/MgO, (E) 10%CaO/MgO

Για την επιβεβαίωση του τελικού ποσοστού του οξειδίου του ασβεστίου στα οξείδια πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων και στοιχειακή χαρτογράφηση. Στη στοιχειακή ανάλυση υπολογίστηκε ο λόγος Ca/Mg που αντιστοιχεί σε κάθε υλικό. Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.21 παρατηρούμε ότι ο πειραματικά ευρισκόμενος λόγος (EDS Ca/Mg) είναι ίδιος με τον θεωρητικό λόγο Ca/Mg. Από τη στοιχειακή χαρτογράφηση του Σχήματος 6.42 παρατηρείται ότι το ασβέστιο και το μαγνήσιο εμφανίζονται σε διασπορά και δεν σχηματίζονται τοπικές συστάδες ή συσσωματώματα ασβεστίου ή μαγνησίου.

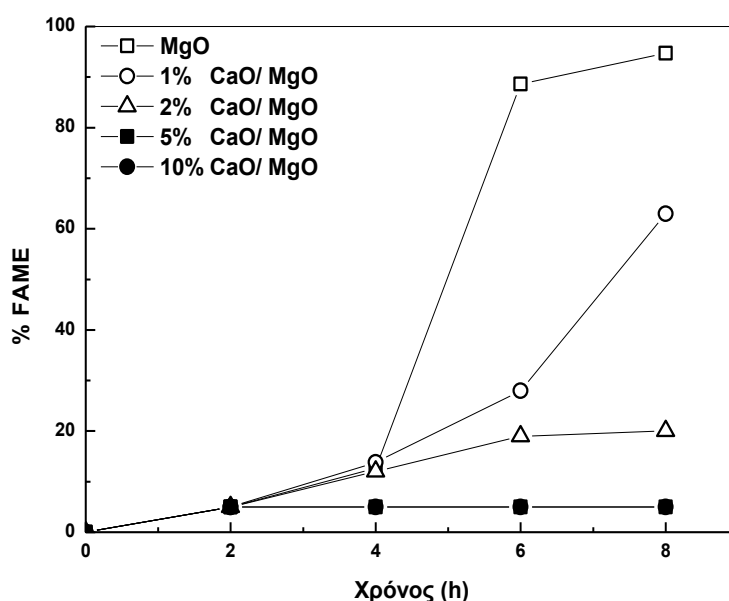


Σχήμα 6.42. Στοιχειακή χαρτογράφηση των μεικτών οξειδίων x% CaO/MgO.

Μετεστεροποίηση

Τα μεικτά οξείδια x% CaO/MgO χρησιμοποιήθηκαν στην ετερογενή μετεστεροποίηση ελαίου ελαιοκράμβης. Πιο δραστήκιος καταλύτης βρέθηκε το καθαρό οξείδιο του μαγνησίου και η προσθήκη του ασβεστίου οδήγησε σε μείωση της καταλυτικής δραστηκότητας. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 6.43 παρουσιάζεται η παραγωγή μεθυλεστέρων συναρτήκει του χρόνου αντίδρασης όπου παρατηρείται μείωση των παραγόμενων μεθυλεστέρων από 95% για το MgO σε 63% για το 1% CaO/MgO. Δηλαδή ακόμα και η προσθήκη ενός μικρού ποσοστού ασβεστίου οδήγησε σε μείωση της καταλυτικής δράσης στο μισό ενώ με μεγαλύτερα ποσοστά προσθήκης ασβεστίου (5 και 10%) οι καταλύτες δεν ήταν καθόλου δραστηκί.

Η δραστικότητα και αυτών των υλικών που παρασκευάστηκαν παρουσία PVA φαίνεται να μην συσχετίζεται ούτε με το μέγεθος του κρυσταλλίτη ούτε με την ειδική επιφάνεια των υλικών. Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 6.21 το μέγεθος όλων των κρυσταλλιτών είναι περίπου ίσο με 16 nm και ανεξάρτητο από το ποσοστό του ασβεστίου γεγονός που δεν ταυτίζεται με την καταλυτική συμπεριφορά των υλικών. Αντίστοιχα, οι ειδικές επιφάνειες των υλικών παρουσιάζουν κάποιες μεταβολές ανάλογα με το ποσοστό του ασβεστίου που προστίθεται στο οξείδιο του μαγνησίου που δεν ταυτίζονται και πάλι με τη μείωση της καταλυτικής δραστικότητας.



Σχήμα 6.43. Παραγωγή βιοντίζελ στα οξείδια x% CaO/MgO.

Τα μεικτά οξείδια MgCa έχουν μελετηθεί και από άλλους ερευνητές στην μετεστεροποίηση για την παραγωγή βιοντίζελ. Οι Albuquerque et al. (2009) μελέτησαν μια σειρά μεικτών οξειδίων MgO/CaO σε διαφορετικές μοριακές αναλογίες (από 3 μέχρι 15) που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της συγκαταβύθισης. Αντίθετα με τα ευρήματα της παρούσας διατριβής, η προσθήκη CaO βρέθηκε να αυξάνει την δραστικότητα του MgO και σε μοριακή αναλογία 3 βρέθηκαν ότι είναι δραστικοί στη μετεστεροποίηση του βουτανοϊκού-αιθυλεστέρα με μεθανόλη μετά από 1 ώρα, στους 60 °C δίνοντας απόδοση 60% σε μεθυλεστέρες. Επίσης οι (Lee, et al. 2014) σύγκριναν το MgO με το μεικτό οξείδιο MgCa παρασκευασμένο με συγκαταβύθιση στην μετεστεροποίηση φοινικέλαιου στους 65°C. Προσθήκη του CaO φάνηκε να αυξάνει την δραστικότητα του καταλύτη αφού

το μεικτό οξείδιο έδωσε 95% απόδοση σε FAME σε 3 ώρες ενώ το MgO έδωσε 74% απόδοση στις 6 ώρες.

Συνοψίζοντας, στον Πίνακα 6.22 παρουσιάζονται οι αποδόσεις της αντίδρασης της μετεστεροποίησης όλων των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα διατριβή. Η υψηλότερη απόδοση σε μεθυλεστέρες (98.9%) παρατηρήθηκε με την χρήση του καταλύτη MgO-PVA 1/4.

Πίνακας 6.22. Ετερογενείς καταλύτες και ποσοστά μετατροπής σε μεθυλεστέρες της μετεστεροποίησης του ελαίου της ελαιοκράμβης (20: 1 μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου, 5% καταλύτης w/w ελαίου, 70 °C, 8 h, 1200 rpm).

Καταλύτης	% FAME (70 °C, 8 h)
CaO	98.5
CaO (2 ^{ος} κύκλος αντίδρασης)	89.8
MgO (400)	ίχνη
MgO (600)	ίχνη
MgO (900)	ίχνη
MgO- PVA (400)	98.4
MgO -PVA (600)	97.7
MgO -PVA(600) (2 ^{ος} κύκλος αντίδρασης)	80.6
MgO -PVA (900)	ίχνη
MgO-PVA 1/2.5	29.1
MgO-PVA 1/4	98.9
MgO-PVA 1/5	89.8
MgO-PVA 1/6	48.9
MgO (600,PVA) + 1%CaO	63.0
MgO (600,PVA) + 2%CaO	20.0
MgO (600,PVA) + 4%CaO	ίχνη
MgO (600,PVA) + 6%CaO	ίχνη

Στον Πίνακα 6.23 παρουσιάζονται άλλες μελέτες που χρησιμοποίησαν MgO σε διάφορες μορφές του ως καταλύτη για την παραγωγή βιοντίζελ. Παρατηρώντας και συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας, τα οξείδια Mg με PVA (MgO-PVA-400 and MgO-PVA-600) της παρούσας διατριβής δίνουν αρκετά ενθαρρυντικές τιμές απόδοσης FAME (98.4 και 97.7%) σε ήπιες συνθήκες (8h και 70°C). Άλλα απλά MgO έδωσαν 89.6% απόδοση μετά από 6h στους 150 °C (Wen et al., 2010).

Επιπλέον τα οξείδια Mg της παρούσας διατριβής είναι πιο δραστικά από άλλα υποστηριζόμενα οξείδια μαγνησίου όπως τα MgO/MCM-41 και MgO/SBA-15 (Georgogianni, et al. 2009), (Li and Rudolph 2008).

Πίνακας 6.23. Διαφορετικές μορφές καταλυτών MgO στην βιβλιογραφία για την παραγωγή βιοντίζελ.

Καταλύτης - T <small>πύρωσης</small>	Θερμ. °C	Χρόνος αντίδρασης	% FAME	Βιβλιογραφία
MgO-600°C	150	6 h	89.6	(Wen et al., 2010)
MgO/MCM-41 ^(α) - 600°C	60	24 h	85.0	(Georgogianni, et al., 2009)
MgO/SBA-15 ^(α) - 550°C	220	5 h	96.0	(Li και Rudolph, 2008)
20% wt KOH/MgO- 500°C	60	9 h	95.0	(Ilgen και Akin, 2009)
20% wt MgO-KOH- 550°C	65	20 min	>98.0	(Mutreja et al., 2011)
MgO-KOH- 400°C	60	1 h	100	(Manríquez-Ramírez et al., 2013)
MgO-NaOH- 400°C	60	1 h	78.0	(Manríquez-Ramírez et al., 2013)
0.08Li/MgO- 550°C	60	2 h	93.9	(Wen et al., 2010)
0.10Sr/MgO- 600°C	65	30 min	93.0	(Tantirungrotechai et al., 2013)

^(α) είδος μεσοπορώδους σίλικας

Επίσης στον Πίνακα 6.23 φαίνονται μελέτες των οξειδίων του μαγνησίου εμπλουτισμένων με βασικά συστατικά όπως KOH δίνοντας απόδοση 95.05% μετά από 9 ώρες (Ilgen and Akin 2009). Σε άλλες περιπτώσεις τα αποτελέσματα ήταν καλύτερα όπως 98% απόδοση σε 20 λεπτά (Mutreja, Singh and Ali 2011) ή 100% σε 1 ώρα (Manríquez-Ramírez et al., 2013). Επίσης καλύτερα αποτελέσματα έδωσαν οξείδια του μαγνησίου με Li ή Sr (0.08Li/MgO και 0.10Sr/MgO) όπου η απόδοση σε FAME ήταν 89.1% και 93% σε 2 ώρες και 30 λεπτά αντίστοιχα (Wen et al., 2010), (Tantirungrotechai et al., 2013).

6.5. Φυσικές και χημικές παράμετροι του βιοντίζελ

Στον Πίνακα 6.24 παρουσιάζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του βιοντίζελ που παρασκευάστηκε από τρεις διαφορετικές πρώτες ύλες: κραμβέλαιο, έλαιο αγριαγκινάρας και ηλιέλαιο. Η αντίδραση της μετεστεροποίησης έγινε χρησιμοποιώντας 1% NaOH w/w ελαίου, 7:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης λαδιού και υπέρηχους. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται επίσης και οι τιμές των παραμέτρων που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Η καθαρότητα και η ποιότητα του βιοντίζελ επηρεάζεται από την ποιότητα και το είδος της πρώτης ύλης καθώς και από το είδος της διεργασίας παραγωγής του βιοντίζελ. Επίσης ο βαθμός ραφινάρισματος της πρώτης ύλης καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την καθαρότητα του τελικού προϊόντος (Atadashi et al., 2010).

6.5.1. Πυκνότητα

Η πυκνότητα είναι μια σημαντική ιδιότητα του καυσίμου καθώς η τιμή της καθορίζει τα χαρακτηριστικά της απόδοσης του κινητήρα όπως τον αριθμό κετανίου και την θερμογόνο δύναμη. Γενικά η πυκνότητα εκφράζει το βάρος ανά μονάδα όγκου του ρευστού. Η πυκνότητα του βιοντίζελ αγριαγκινάρας βρέθηκε ίση με 885 kg/ m³. Η βιβλιογραφία αναφέρει τιμές πυκνότητας μεταξύ 880 και 911 kg/m³ για το βιοντίζελ αγριαγκινάρας (Encinar et al., 1999, Sengo et al., 2010, Martinez et al., 2014, Alexandre et al., 2012). Η πυκνότητα του βιοντίζελ της ελαιοκράμβης ήταν ίση με 882 kg/ m³. Οι αντίστοιχες τιμές που αναφέρονται στην βιβλιογραφία είναι μεταξύ 879 και 882 kg/ m³ (Martinez et al., 2014, Canakci και Sanli, 2008, Karmakar et al., 2010, Ramos et al., 2009). Τέλος η πυκνότητα του βιοντίζελ από ηλιέλαιο ήταν 883 kg/ m³. Όλες οι παραπάνω τιμές είναι εντός των ορίων σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο (860-900 kg/ m³). Η πυκνότητα του συμβατικού πετρελαίου κυμαίνεται μεταξύ 820 και 845 kg/m³. Οι Encinar et al. (1999) μελέτησαν την επίδραση διαφόρων παραμέτρων της μετεστεροποίησης ελαίου αγριαγκινάρας στις φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοντίζελ και απέδειξαν ότι η πυκνότητα του παραχθέντος βιοντίζελ δεν επηρεάζεται από την συγκέντρωση του καταλύτη και της μεθανόλης, το είδος του καταλύτη καθώς και την θερμοκρασία της αντίδρασης

(Martinez et al., 2014). Η μεγαλύτερη πυκνότητα του βιοντίζελ οδηγεί στην κατανάλωση μεγαλύτερης μάζας καυσίμου καθώς λειτουργεί η μηχανή.

Πίνακας 6.24: Φυσικές και χημικές ιδιότητες βιοντίζελ από τρεις πρώτες ύλες: κραμβέλαιο, έλαιο αγριαγκινάρας και ηλιέλαιο. Συνθήκες μετεστεροποίησης: 24 kHz, 1% NaOH w/w of oil, 7:1 methanol to oil molar ratio, 1 h.

Παράμετροι καυσίμου	Προδιαγραφές βιοντίζελ ¹	Προδιαγραφές συμβατικού ντίζελ ²	Βιοντίζελ από Ελαιοκράμβη	Βιοντίζελ από Αγριαγκινάρα	Βιοντίζελ από Ηλιέλαιο	Επίσημη μέθοδος
Περιεχόμενο FAME (% v/v)	96.5 min		97.4 ± 0.3	97 ± 0.8	96.5± 0.4	EN 14103
Πυκνότητα 15°C (kg/m ³)	860-900	820 – 845	882 ± 8	885 ± 5	883.4± 6	EN ISO 12185
Ίξώδες 40°C (mm ² /s)	3.5-5.0	2.0 - 4.5	4.6 ±0.3	4.4 ± 0.1	4.5± 0.2	EN ISO 3104
Απόσταξη (°C)	-	65% v/v max(250°C) 85% v/v min(350°C) 95% v/v max(360°C)	330-352	320 – 355	330-352	ISO 3405
Αριθμός κετανίου	51 min	51 min	57 ± 2	53 ± 2	56.0± 1	EN ISO 5165
Περιεχόμενο σε θείο (mg/Kg)	10.0 max	10 max	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.7± 0.01	EN ISO 20846
Περιεχόμενη υγρασία (mg/Kg)	500 max	-	400 ± 10	850± 23	780± 20	EN ISO 12937
Οξύτητα (mg KOH/g)	0.5 max	-	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.1	EN 14104
Σημείο ροής (°C)	-	-	-6 ± 0.4	-6 ± 0.5	-6± 0.4	ISO 3016
Σημείο θόλωσης (°C)	-	-	-2 ± 0.5	-2 ± 0.5	-2± 0.5	ISO 3015
Σημείο ανάφλεξης (°C)	120 min	55 min	120 ± 2	120 ± 1	120± 2	EN ISO 2719

¹ Σύμφωνα με EN 14214, ² Σύμφωνα με EN 590

6.5.2. Ιξώδες

Το ιξώδες είναι μία από τις πιο κρίσιμες παραμέτρους καθώς επηρεάζει την ρευστότητα του καυσίμου. Όταν το καύσιμο έχει υψηλό ιξώδες τότε ο ψεκασμός του ψεκαστήρα καυσίμου είναι «φτωχότερος» και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την λιγότερο αποδοτική λειτουργία του κινητήρα (Georgogianni et al., 2007). Το ιξώδες του βιοντίζελ επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους της μετεστεροποίησης, όπως τη συγκέντρωση της μεθανόλης και του καταλύτη, καθώς και από το περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες του τελικού προϊόντος (Encinar et al., 1999). Πιο συγκεκριμένα, όταν η συγκέντρωση του καταλύτη και της μεθανόλης είναι χαμηλή τότε και το περιεχόμενο FAME είναι χαμηλό με αποτέλεσμα να μειώνεται η τιμή του ιξώδους. Για το παραχθέν βιοντίζελ από έλαιο αγριαγκινάρας, ελαιοκράμβης και ηλιέλαιο οι τιμές ιξώδους που βρέθηκαν ήταν 4.37, 4.6 και 4.5 cSt σε 40 °C αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές ήταν μέσα στα καθορισμένα όρια σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο [3.5-5.0 cSt]. Οι τιμές που αναφέρονται στην βιβλιογραφία είναι 3.6 με 5.1 cSt για την αγριαγκινάρα (Encinar et al., 1999, Fernandez et al., 2006, Sengo et al. 2010, Martinez et al. 2014, Alexandre et al., 2012) και 4.2 με 4.8 cSt για την ελαιοκράμβη (Martinez et al., 2014, Canacki και Sanli 2008, Canacki και Sanli, 2008, Ramos et al. 2009, Rashid και Anwar 2008, Rashid και Anwar, 2008).

6.5.3. Αριθμός κετανίου

Ο αριθμός κετανίου είναι ο κυρίως δείκτης της ποιότητας του καυσίμου. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του αριθμού κετανίου τόσο μεγαλύτερη η ικανότητα ανάφλεξης του καυσίμου. Ο αριθμός κετανίου για το βιοντίζελ από έλαιο αγριαγκινάρας, ελαιοκράμβης και ηλιέλαιου βρέθηκε ίσος με 53, 57 και 56 αντίστοιχα. Όλες οι τιμές είναι μέσα στα όρια που καθορίζονται από το Ευρωπαϊκό πρότυπο (>51). Οι τιμές που αναφέρονται στην βιβλιογραφία είναι 43- 59 (αγριαγκινάρα) (Encinar et al., 1999, Fernandez et al., 2006, Sengo et al., 2010, Martinez et al., 2014, Alexandre et al., 2012) και 58-55 (ελαιοκράμβη) (Martinez et al., 2014, Canacki και Sanli, 2008, Karmakar et al., 2010, Ramos et al., 2009, Rashid και Anwar, 2008). Ο αριθμός κετανίου για το βιοντίζελ εξαρτάται από την σύσταση των λιπαρών οξέων του ελαίου από το οποίο παράχθηκε. Όσο μεγαλύτερη είναι η ανθρακική αλυσίδα των λιπαρών οξέων και όσο πιο κορεσμένο το μόριο, τόσο

μεγαλύτερος είναι ο αριθμός κετανίου (Γεωργογιάννη, 2009). Γενικότερα το βιοντίζελ έχει υψηλότερο αριθμό κετανίου από το συμβατικό πετρέλαιο (Canakci και Sanli, 2008). Η μέση τιμή του αριθμού κετανίου για το συμβατικό πετρέλαιο είναι 46 (Rashid και Anwar, 2008).

6.5.4. Περιεχόμενο σε Θείο

Σύμφωνα με τον Πίνακα 6.24 οι τιμές περιεκτικότητας σε θείο για το βιοντίζελ είναι αρκετά χαμηλές (μόλις 0.7 ppm) σε σύγκριση με την αντίστοιχη τιμή του συμβατικού πετρελαίου που κυμαίνεται από 10 έως και 40 ppm. Ο περιορισμός της περιεκτικότητας σε θείο στα καύσιμα είναι πολύ σημαντικός καθώς έτσι περιορίζεται ο σχηματισμός οξειδίων του θείου και παραγώγων του κατά την καύση (Martinez et al., 2014). Άλλες έρευνες αναφέρουν τιμές από 0.01-2.1 ppm (Martinez et al., 2014, Fernandez et al., 2006, Sengo et al., 2010) για το βιοντίζελ από αγριαγκινάρα.

6.5.5. Σημείο ροής και σημείο θόλωσης

Άλλοι σημαντικοί δείκτες της εμπορικότητας του βιοντίζελ είναι η ικανότητα ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες (σημείο ροής και θόλωσης). Σημείο θόλωσης είναι η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο αρχίζει και γίνεται «θολό» λόγω της παρουσίας πηκτής (κρυστάλλων κεριού). Σημείο ροής είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο μπορεί και ρέει. Αντίθετα με το συμβατικό πετρέλαιο, το βιοντίζελ είναι λιγότερο κατάλληλο για χρήση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτό έχει ως συνέπεια η επίδοση του βιοντίζελ να είναι κατώτερη από αυτήν του πετρελαίου σε χαμηλές θερμοκρασίες. Στην παρούσα μελέτη οι τιμή του σημείου ροής ήταν -6 και του σημείου θόλωσης ήταν -2 °C για το βιοντίζελ και από τις τρεις πρώτες ύλες. Στο ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214 δεν περιλαμβάνονται προδιαγραφές για αυτές τις ιδιότητες· παρόλα αυτά οι τιμές αυτές πρέπει να είναι χαμηλές καθώς σε χαμηλές θερμοκρασίες το καύσιμο θα παγώσει και ο κινητήρας δεν θα μπορεί να ξεκινήσει . Οι τιμές που βρέθηκαν στην παρούσα εργασία δεν είναι ικανοποιητικές. Το φαινόμενο αυτό πιθανόν να οφείλεται στην υψηλή υγρασία που περιέχουν τα δείγματα (εξαιτίας της ανεπαρκούς ξήρανσης κατά την παραγωγική διαδικασία). Η

προσθήκη πρόσθετων μείωσης σημείου ροής και θόλωσης θα ήταν μια λύση σε αυτό το πρόβλημα (Rashid και Anwar, 2008). Οι τιμές για το σημείο θόλωσης που αναφέρονται για το βιοντίζελ αγριαγκινάρας στην βιβλιογραφία είναι -1 και -4 °C (Encinar et al., 1999, Fernandez et al., 2006). Επίσης αναφέρεται ότι αυξάνοντας την συγκέντρωση του καταλύτη και της μεθανόλης το σημείο θόλωσης μειώνεται ενώ το σημείο ροής παραμένει σταθερό.

6.5.6. Σημείο Ανάφλεξης

Το σημείο ανάφλεξης μετρά την τάση του καυσίμου να σχηματίσει εύφλεκτα μίγματα με τον αέρα, κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες. Ουσιαστικά ορίζει την ασφάλεια του καυσίμου κατά την διάρκεια της αποθήκευσης και του χειρισμού του. Το σημείο ανάφλεξης για το βιοντίζελ και από τις τρεις πρώτες ύλες (αγριαγκινάρα, ελαιοκράμβη και ηλιέλαιο) βρέθηκε ίσο με 120°C και τηρεί τα όρια των προδιαγραφών του EN 14214 (120 °C min). Στην βιβλιογραφία για το βιοντίζελ αγριαγκινάρας τιμές από 175- 182 °C (Encinar et al., 1999, Fernandez, 2006, Sengo et al., 2010, Martinez et al., 2014). Το σημείο ανάφλεξης για το βιοντίζελ από ελαιοκράμβη σύμφωνα με την βιβλιογραφία είναι μεταξύ 155-177°C (Martinez et al., 2014, Canakci και Sanli, 2008, Ramos et al., 2009, Rashid και Anwar, 2008).

6.5.7. Υγρασία

Η τιμή της περιεχομένης υγρασίας βρέθηκε υψηλή για το βιοντίζελ της αγριαγκινάρας και του ηλιέλαιου (850 και 780 mg/kg) ενώ για αυτό της ελαιοκράμβης ήταν μέσα στα επιτρεπόμενα όρια (400mg/kg). Προφανώς κατά την διεργασία της απομόνωσης του προϊόντος δεν έγινε καλή απομάκρυνση της υγρασίας. Αυτό που προτείνεται είναι ανανέωση του αφυγραντικού που χρησιμοποιήθηκε (Na₂SO₄) για την απομάκρυνση της υγρασίας όταν αυτό χρησιμοποιήστε παραπάνω από μία φορά. Θέρμανση του προϊόντος σε θερμοκρασία >100 °C αντενδείκνυται καθώς παρατηρήθηκε ότι αυτό υποβαθμίζεται ως προς την ποιότητα του (χαμηλότερο περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες). Η παρουσία υγρασίας στο καύσιμο μπορεί να προκαλέσει προβλήματα όπως διάβρωση στα εξαρτήματα του κινητήρα (για

παράδειγμα σκουριά) και δεύτερον βοηθά στην μικροβιακή ανάπτυξη η οποία προκαλεί εμφραξη στο φίλτρο (Atabani et al., 2012).

Συμπεράσματα

Το αντικείμενο της παρούσας διατριβής ήταν η παραγωγή βιοντίζελ από ελληνικές αγροτικές πρώτες ύλες και συγκεκριμένα από αγριαγκινάρα, ελαιοκράμβη και ηλιόσπορο. Η παραγωγή του βιοντίζελ έγινε με την αντίδραση της μετεστεροποίησης χρησιμοποιώντας ομογενή και ετερογενή κατάλυση. Ιδιαίτερη μελέτη έγινε πάνω στην μέθοδο της *in situ* μετεστεροποίησης κατά την οποία η διεργασία της μετεστεροποίησης γίνεται απευθείας στον ελαιούχο σπόρο. Στη συμβατική και στην *in situ* μετεστεροποίηση μελετήθηκαν δύο μέθοδοι ανάδευσης: η μηχανική και οι υπέρηχοι.

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα διατριβή είναι τα ακόλουθα:

Η συμβατική μετεστεροποίηση με ομογενή κατάλυση σε έλαιο αγριαγκινάρας (1% w/w NaOH και 7:1 μοριακή αναλογία μεθανόλης λαδιού) με την χρήση υπερήχων ολοκληρώθηκε σε 20 λεπτά (97.0%), ενώ με την χρήση μηχανικής ανάδευσης χρειάστηκαν παραπάνω από 60 λεπτά έτσι ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση (95.8%). Αντίστοιχα για το κραμβέλαιο με την χρήση υπερήχων η αντίδραση ολοκληρώθηκε σε 20 λεπτά (97.0%), ενώ με την χρήση μηχανικής ανάδευσης χρειάστηκαν 60 λεπτά για να ολοκληρωθεί (96.8%). Το κινητικό μοντέλο που εφαρμόστηκε στην αντίδραση της μεθανόλυσης περιλαμβάνει την απλή χημική αντίδραση δεύτερης τάξης στα αρχικά λεπτά της διεργασίας ακολουθούμενη από την απλή χημική αντίδραση δεύτερης τάξης και την αντίστροφη της λίγο πριν την ισορροπία. Οι σταθερές ταχύτητας για τις δύο μεθόδους ανάδευσης βρέθηκαν ίσες και συνεπώς η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης δεν επηρεάζεται από την μέθοδο ανάδευσης.

Η χρήση υπερήχων στην *in situ* μετεστεροποίηση αυξάνει σε μεγάλο βαθμό την εκχύλιση μεθυλεστέρων χρησιμοποιώντας λιγότερη μεθανόλη και σε μικρότερο χρόνο αντίδρασης. Επίσης οι απαιτούμενες ποσότητες μεθανόλης και καταλύτη είναι μεγαλύτερες σε σχέση με την συμβατική μέθοδο λόγω της φύσης της αντίδρασης και του μηχανισμού. Αυξάνοντας τον όγκο του μέσου εκχύλισης (μεθανόλης) αυξάνεται

και απόδοση της εκχύλισης. Επίσης αυτό που καθορίζει την απόδοση της εκχύλισης είναι η ποσότητα του καταλύτη ανά μονάδα βάρους λαδιού και όχι η συγκέντρωση του στο διάλυμα της αλκοόλης. Χαμηλή αναλογία μεθανόλης ή καταλύτη επαρκεί για να αυξηθεί το περιεχόμενο σε FAME αλλά δεν επαρκεί για να αυξηθεί η απόδοση της εκχύλισης. Η προσθήκη συνδιαλύτη δεν αύξησε την απόδοση αντιθέτως χρησιμοποιώντας μόνο μεθανόλη το περιεχόμενο FAME και η απόδοση σε βάρος ήταν υψηλότερα. Τέλος η χρήση ανακτημένης μεθανόλης μείωσε την απόδοση κατά 45% και το περιεχόμενο FAME κατά 66%.

Μέσω του μαθηματικού μοντέλου των επιφανειών απόκρισης (Response surface methodology), μελετήθηκε η επίδραση τεσσάρων παραμέτρων (μοριακή αναλογία μεθανόλης ελαίου, συγκέντρωσης καταλύτη, χρόνου και του μεγέθους των σωματιδίων του σπόρου) κατά την *in situ* μετεστεροποίηση με υπερήχηση σε τρεις διαφορετικές πρώτες ύλες: αγριαγκινάρα, ελαιοκράμβη και ηλιόσπορο. Μέσω του θεωρητικού μοντέλου η μέγιστη απόδοση εκχύλισης μεθυλεστέρων για την αγριαγκινάρα ήταν 74.54 ± 1.10 % με βέλτιστες συνθήκες: 650 μοριακή αναλογία μεθανόλης λαδιού, 9.5 % NaOH (w/w), 74 min και μέγεθος σωματιδίων σπόρων 0-355 μm . Αντίστοιχα για την ελαιοκράμβη η μέγιστη απόδοση ήταν $69.32 \pm 1.11\%$ με συνθήκες 400 μοριακή αναλογία μεθανόλης λαδιού, 7.4% NaOH, 87 min και μέγεθος σωματιδίων. Τέλος για τον ηλιόσπορο η μέγιστη απόδοση σε εκχύλισμα ήταν 73.76 ± 1.15 % με βέλτιστες συνθήκες 300 μοριακή αναλογία μεθανόλης: λαδιού, 4.8% NaOH, 120 min και μέγεθος σωματιδίων σπόρων 0-355 μm .

Στην μετεστεροποίηση με ετερογενή κατάλυση οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κυρίως οξείδιο του ασβεστίου, οξείδια του μαγνησίου παρουσία πολυβινυλικής αλκοόλης καθώς και μεικτά οξείδια Mg/Ca. Βρέθηκε ότι η παρουσία της πολυβινυλικής αλκοόλης κατά την παρασκευή του MgO αυξάνει δραματικά την απόδοση της αντίδρασης της μετεστεροποίησης. Πιο δραστικοί καταλύτες βρέθηκαν τα οξείδια MgO-PVA-400 και MgO-PVA-600 ενώ τα οξείδια MgO-PVA-900 και MgO-600 παρουσίασαν σχεδόν μηδενική δραστηριότητα (απόδοση σε μεθυλεστέρες <5%). Η αυξημένη δραστηριότητα του οξειδίου MgO-PVA-600 έναντι του οξειδίου MgO-600 δεν σχετίζεται με τον μέγεθος των κρυσταλλιτών ούτε με την ειδική επιφάνεια των υλικών. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα από την φασματοσκοπία FTIR, η αυξημένη δραστηριότητα των οξειδίων MgO-PVA-400 και MgO-PVA-600 θα πρέπει να σχετίζεται με την

παρουσία άνθρακα που παρουσιάζονται στα οξείδια αυτά δίνοντας την κορυφή στα 1500cm^{-1} η οποία δεν εμφανίζονται ή εξαφανίζονται στα μη δραστικά οξείδια (MgO-600 και MgO-PVA-900 αντίστοιχα).

Βιβλιογραφία

Abo El-Enin, S. A., N. K. Attia, N. N. El-Ibiari, G. I. El-Diwani, and K. M. El-Khatib. "In situ transesterification of rapessed and cost indicators for biodiesel production." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013: 471-477.

AGROENERGY. *AGROENERGY*. May 2015. <http://www.agroenergy.gr/> (accessed 2015).

Albuquerque, M.C.G., et al. "Transesterification of ethyl butyrate with methanol using MgO/CaO catalysts." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009: 19-24.

Alexandre, A.M.R.C., A.M.A. Dias, I.J. Seabra, A.A.T.G. Portugal, H.C. de Sousa, και M.E.M. Braga. «Biodiesel obtained from supercritical carbon dioxide oil of *Cynara cardunculus* L.» *The Journal of Supercritical Fluids*, 2012: 52– 63.

Arzamendi, G., E. Arguinarena, I. Campo, S. Zabala, and L.M. Gandia. "Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil." *Catalysis Today*, 2008: 305–313.

Atabani, A.E., A.S. Silitonga, I.A. Badruddi, T.M.I. Mahlia, H.H. Masjuki, and S. Mekhilef. "A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy recourse and its characteristics." *Renew. Sustainable Energy Rev.*, 2012: 2070-2093.

Atadashi, I.M., M.K. Aroua, and A.A. Aziz. "High quality biodiesel and its diesel engine application: A review ." *Renew. Sustainable Energy Rev.*, 2010: 1999-2008.

Avramovic, J.M., O.S. Stamenkovic, Z.B. Todorovic, M.L. Lazic, and V.B. Veljkovic. "The optimization of the ultrasound-assisted base-catalyzed sunflower oil methanolysis by a full factorial design." *Fuel Processing Technology*, 2010: 1551–1557.

Bancquart, S., C. Vanhove, Y. Pouilloux, and J. Barrault. "Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts. I. Relationship between activity and basicity." *Applied catalysis A: General*, 2001: 1-11.

Berchmansa, H.J., and S. Hirata. "Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids." *Bioresource Technology*, 2008: 1716–1721.

Borges, M.E., and L. Diaz. "Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012: 2839–2849.

BP. *BP Statistical Review of World Energy*. June 2014.

Bueno, A.R., R.F.M. Oman, P.M. Jardim, N.A. Rey, and R.R. Avillez. "Kinetics of nanocrystalline MgO growth by the sol–gel combustion method." *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014: 86–91.

Canakci, M., and H. Sanli. "Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties." *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 2008: 431-441.

Chanda, P., et al. "Ultrasonic assisted in situ transesterification of *Jatropha* seed to biodiesel." *Journal of Scientific & Industrial Research*, 2012: 290-294.

Chouhan, A.P.S., and A.K. Sarma. "Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: a comprehensive review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011: 4378-4399.

Colucci, J. A., E. E. Borrero, και F. Alape. «Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing.» *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2005: 525-530.

Demirbas, A. "Bioethanol from cellulosic materials: a renewable motor fuel from biomass." *Energy Sources*, 2005: 327–333.

Demirbas, A. "Progress and recent trends in biodiesel fuels." *Energy Conversion and Management*, 2009: 14-34.

Dorado, M.P., F. Cruz, J.M. Palomar, και F.J. Lopez. «An approach to the economics of two vegetable oil-based biofuels in Spain.» *Renewable Energy*, 2006: 1231-1237.

EBTP. *European Biofuels Technology Platform*. May 2015.
<http://www.biofuelstp.eu/index.html>.

Encinar, J. M., J. F. Gonzalez, A. Pardal, and G. Martinez. "Transesterification of rapeseed oil with methanol in the presence of various co-solvents." Venice, Italy, 2010.

Encinar, J. M., J. F. Gonzalez, E. Sabio, and M. J. Ramiro. "Preparation and Properties of Biodiesel from *Cynara cardunculus* L. Oil." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999: 2927-2931.

Encinar, J.M., F. J. Gonzalez, E. Sabio, and M. J. Ram. "Preparation and Properties of Biodiesel from *Cynara cardunculus* L. Oil ." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999: 2927-2931.

Enciner, J.M., J.F. Gonzalez, J.J. Rodriguez, and A. Tajedor. "Biodisel fuel from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol." *Energy & Fuels*, 2002: 443-450.

Fernandez, J., M. D. Curt, and P. L. Aguado. "Industrial applications of *Cynara cardunculus* L. for energy and other uses." *Industrial Crops and Products* , 2006: 222-229.

Gandh, S., et al. "Synthesis and characterizations of nano sized MgO and its nano composite with poly(vinyl alcohol)." *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011: 181–185.

Georgogianni, K. G., M. G. Kontominas, P. J. Pomonis, D. Avlonitis, and V. Gergis. "Alkaline Convetional and in Situ Transesterification of Cottonseed Oil for the Production of Biodiesel." *Energy & Fuels*, 2008: 2110-2115.

Georgogianni, K. G., M. G. Kontominas, P. J. Pomonis, D. Avlonitis, and V. Gergis. "Convetional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel." *Fuel Processing Technology*, 2008: 503-509.

Georgogianni, K.G., M. G. Kontominas, E. Tegou, D. Avlonitis, και V. Gergis. «Biodiesel Production: Reaction and Process Parameters of Alkali-Catalyzed Transesterification of Waste Frying Oils.» *Energy and Fuels*, 2007: 3023-3027.

Georgogianni, K.G., M.G. Kontominas, P.J. Pomonis, D. Avlonitis, and V. Gergis. "Alkaline Conventional and in Situ Transesterification of Cottonseed Oil for the Production of Biodiesel." *Energy & Fuels*, 2008a: 2110-2115.

Georgogianni, K., A.P. Katsoulidis, P.J. Pomonis, and M.G. Kontominas. "Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts." *Fuel Processing Technology*, 2009: 671–676.

Gerpen, Jon Van. "Biodiesel processing and production." *Fuel Processing Technology*, 2005: 1097-1107.

Giannelos, P.N., F. Zannikos, E.S.S. Lois, and G. Anastopoulos. "Tobacco seed oil as an alternative diesel fuel: physical and chemical properties." *Industrial Crops and Products*, 2002: 1-9.

Gole, V.L., and P.R. Gogate. "A review on intensification of synthesis of biodiesel from sustainable feed stock using sonochemical reactors." *Chemical Engineering and Processing: Process intensification*, 2012: 1-9.

Grammelis, P., A. Malliopoulou, P. Basinas, and N.G. Danalatos. "Cultivation and Characterization of *Cynara Cardunculus* for Solid Biofuels Production in the Mediterranean Region." *Int. J. Mol. Sci.*, 2008: 1241-1258.

Gude, V.G., and G.E. Grant. "Biodiesel from waste cooking oils via direct sonication." *Applied Energy*, 2013: 135-144.

Guo, J., H. Lou, H. Zhao, X. Wang, and X. Zheng. "Novel synthesis of high surface area MgAl₂O₄ spinel as catalyst support." *Materials Letters*, 2004: 1920–1923.

Haas, M. J., and A. M. Scott. "Moisture Removal Substantially Improves the Efficiency of in Situ Biodiesel Production from Soybeans." *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2007: 197-204.

Haas, M. J., K. M. Scott, W. N. Marmer, and T. A. Foglia. "In situ alkaline transesterification: An effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils." *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2004.

Haas, M.J., A.J. McAloon, W.C. Yee, and T.A. Foglia. "A process model to estimate biodiesel production costs." *Bioresource technology*, 2006: 671-678.

Haas, M.J., K.M. Scott, T.A. Foglia, and W.N. Marmer. "The General Applicability of in situ Transesterification for the Production of Fatty Acid Esters from a Variety of Feedstocks." *Journal of Amnical Ois Chemsts's Society*, 2007: 963-970.

Hai-xin, BAI, SHEN Xiao-zhe, LIU Xiao-hua, and LIU Sheng-yong. "Synthesis of porous CaO microsphere and its application in catalyzing transesterification reaction for biodiesel." *Transactions of Nonferrous Metals society of China*, 2009: 674-677.

Harrington, K. J., and C. D'Arcy-Evans. "Transesterification in situ of sunflower seed oil." *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1985: 314-318.

Hattori, H. "Heterogeneous Basic Catalysis." *Chemical Reviews*, 1995: 537–558.

Hincapie, G., F. Mondragon, and D. Lopez. "Convventional and in situ transesterification of castor seed oil for biodiesel production." *Fuel*, 2011: 1618-1623.

Hingu, S.M., P.R. Gogate, and V.K. Rathod. "Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors." *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010: 827–832.

Ho, H.S., L.M. Ngoc, L.S. Hyun, H.S. Mi, and K. Yoon-Mo. "Lipase-catalysed biodiesel production from soybean oil in ionic liquids." *Enzyme and Microbial Technology*, 2007: 480-483.

Hoekman, S.K., A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerros, and M. Natarajan. "Review of biodiesel composition, properties, and specifications." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012: 143– 169.

Hsiao, M.C., C.C. Lin, Y.H. Chang, and L.C. Chen. "Ultrasonic mixing and closed microwave irradiation-assisted transesterification of soybean oil." *Fuel*, 2010: 3618-3622.

Ilgen, O., and A.N. Akin. "Transesterification of Canola Oil to Biodiesel Using MgO Loaded with KOH as a Heterogeneous Catalyst." *Energy and Fuels*, 2009: 1786–1789.

Iliopoulos, C., and S. Rozakis. "Environmental cost-effectiveness of bio diesel production in Greece: Current policies and alternative scenarios." *Energy Policy*, 2010: 1067–1078.

- Jaliliannosrati, H., N.A.S. Amin, A. Talebian- Kiakalaieh, and I. Noshadi. "Microwave assisted biodiesel production from jatropha curcas L. seed by two-step in situ process: Optimization using response surface methodology." *Bioresource Technology*, 2013: 565-573.
- Karmakar, A., S. Karmakar, and S. Mukherjeem. "Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production." *Bioresourse Technology*, 2010: 7201–7210.
- Kartika, A. I., M. Yani, D. Ariono, P. Evon, and L. Rigal. "Biodiesel production from jatropha seeds: Solvent extraction and in situ transesterification in a single step." *Fuel*, 2013: 111-117.
- Kasim, F. H., A. P. Harvey, and R. Zakaria. "Biodiesel production by in situ transesterification." *Biofuels*, 2010: 1-11.
- Kasim, F. H., and A. P. Harvey. "Influence of various parameters on reactive extraction of Jatropha curcas L. for biodiesel production." *Chemical Engineering Journal*, 2011: 1373-1378.
- Kaul, S., J. Porwal, and M.O. Garg. "Parametric study of seeds for biodiesel production by reactive extraction." *Journal of American Chemists's Society*, 2010: 903-908.
- Kawashima, A., K. Matsubara, and K. Honda. "Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production." *Bioresource Technology*, 2008: 3439–3443.
- Kildiran, G., S. Yusel, and S. Turkay. "In-situ alcoholysis of Soybean Oil." *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1996: 225-226.
- Knothe, Gerhard. «Analyzing biodiesel: Standards and other methods.» *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2006: 823.
- Kocar, G., and N. Civas. "An overview of biofuels from energy crops: Current status and future prospects." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013: 900–916.
- Koutsouki, A.A., E. Tegou, S. Kontakos, M.G. Kontominas, P.J. Pomonis, and G. Manos. "In situ transesterification of Cynara cardunculus L. seed oil via direct ultrasonication for the production of biodiesel." *Fuel Processing Technology*, 2015.

- Koutsouki, Aikaterini. "Dakin-West reaction." *Research Project*. York: University of York, 2010.
- Kulkarni, M.G, and S.B. Sawant. "Some Physical Properties of Castor Oil Esters and Hydrogenated Castor Oil Esters." *Eur. J.Lipid Sci. Technol.*, 2003: 214–218.
- Kumar, D., G. Kumar, and Singh CP. Poonam. "Fast, easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication." *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010: 555–559.
- Kumar, G., D. Kumar, and R. Johari. "Time reducing process for biodiesel production from non edible oil assisted by ultrasonication." *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014: 1618-1623.
- Leadbeater, N.E., and L.M. Stencel. "Fast,easy preparation of biodiesel using microwave heating." *Energy & Fuels*, 2006: 2281-2283.
- Lee, D.W., Y.M. Park, and K.Y. Lee. "Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in Biodiesel synthesis." *Catalysis Surveys from Asia*, 2009: 63-77.
- Lee, H.V., J.C. Juan, N.F.B. Abdullah, and Y.H. Taufiq-Yap. "Heterogeneous base catalysts for edible palm and non-edible Jatropha-based biodiesel production." *Chemistry Central Journal*, 2014: 30.
- Leung, D.Y.C., X. Wu, and M.K.H. Leung. "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification." *Applied Energy*, 2010: 1083–1095.
- Li, E., and V. Rudolph. "Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel over MgO-Functionalized Mesoporous Catalysts." *Energy and Fuels*, 2008: 145–149.
- Lim, S., and K.T. Lee. "Optimization of supercritical methanol reactive extraction by Response Surface Methodology and product characterization from Jatropha curcas L. seeds." *Bioresource Technology*, 2013: 121-130.
- Lim, S., S.H. Shuit, K..T. Lee, and B. Subhash. "Supercritical fluid reactive extraction of Jatropha curcas L. seeds with methanol:A novel biodiesel production method." *Bioresourse Technology*, 2010: 7169-7172.

Luque, Rafael, and Juan Antonio Melero. *Advances in biodiesel production: Processes and Technologies*. Woodhead Publishing Limited, 2012.

Ma, F., and M.A. Hanna. "Biodiesel production: a review." *Bioresource Technology*, 1999: 1-15.

Macedo, C.C.S., et al. "New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil trans-esterification." *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2006: 1291-1296.

Maeda, Y., et al. "New technology for the production of biodiesel fuel." *Green Chemistry*, 2011: 1124-1128.

Mamoru, I., C. Baoxue, E. Masashi, K. Takashi, and S. Surekha. "production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase." *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2001: 53-58.

Manríquez-Ramírez, M., R. Gómez, J.G. Hernández-Cortez, A. Zúñiga-Moreno, C.M. Reza-San Germán, and C.O. Flores-Valle. "Advances in the transesterification of triglycerides to biodiesel using MgO–NaOH, MgO–KOH and MgO–CeO₂ as solid basic catalysts." *Catalysis Today*, 2013: 23-30.

Marjanović, A.V., O. S. Stamecović, Z. B Todorović, M. L. Lazić, and V. B. Veljković. "Kinetics of base-catalyzed sunflower oil ethanolysis." *Fuel*, 2010: 665-671.

Martinez, G., N. Sanchez, J. M. Encinar, and J. F. Gonzalez. " Fuel properties of biodiesel from vegetable oils and oil mixtures. Influence of methyl esters distribution." *Biomass and Bioenergy*, 2014: 22-32.

Mason, T.J. *Sonochemistry*. New York: Oxford University Press, 1999.

McKendry, Peter. "Energy production from biomass (part 2): conversion technologies." *Bioresource Technology*, 2002: 47-54.

Meher, L.C., D.V. Sagar, and S.N. Naik. "Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review." *Renewable & sustainable energy reviews*, 2006: 248-268.

Milić, P.S., K.M. Rajković, O.C. Stamenković, and V.B. Veljković. "Kinetic modeling and optimization of maceration and ultrasound-extraction of resinoid from the aerial parts of white lady's bedstraw (*Galium mollugo* L.)." *Ultrasonic Sonochemistry*, 2013: 525-534.

Modi, M.K., J.R.C. Reddy, B.V.S.K. Rao, and R.B.N. Prasad. "Lipase-mediated transformation of vegetable oils into biodiesel using propan-2-ol as acyl acceptor." *Biotechnology Letters*, 2006: 637-640.

Monteiroa, M.R., A.R.P. Ambrozín, L.M. Lião, και A.G. Ferreira. «Critical review on analytical methods for biodiesel characterization.» *Talanta*, 2008: 593–605.

Montgomery, D. *Design and analysis of experiments*. 8th. Wiley, 2012.

Moreira, A.B., V.H. Perez, G.M. Zanin, and H.F. de Castro. "Biodiesel synthesis by enzymatic transesterification of palm oil with ethanol using lipases from several sources immobilized on Silica-PVA composite." *Energy & Fuels*, 2007: 3689-3694.

Moser, Bryan R. "Biodiesel Production, Properties, and Feedstocks." In *Biofuels*, 285-347. Springer New York, 2011.

Mutreja, V., S. Singh, and A. Ali. "Biodiesel from mutton fat using KOH impregnated MgO as heterogeneous catalysts." *Renewable Energy*, 2011: 2253–2258.

Nezihe, A., and D. Aysegul. "Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation." *Fuel*, 2007: 2639-44.

Nezihe, A., and D. Aysegul. "Microwave assisted transesterification of rapeseed oil." *Fuel*, 2008: 1781-1788.

Noureddini, H., and D. Zhu. "Kinetics of transesterification of Soybean Oil." *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1997: 1457-1463.

Ozgul, S., and S. Turkey. "In situ esterification of rice bran oil with methanol and ethanol." *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1993: 145-147.

Ozgul-Yusel, S., and S. Turkey. "Fatty acid monoalkylesters from rice bran oil." *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2003: 81-84.

- Panoutsou, C. "Bioenergy in Greece: Policies, diffusion framework and stakeholder." *Energy Policy*, 2008: 3674– 3685.
- Panoutsou, C., I. Namatov, V. Lychnaras, and A. Nikolaou. "Biodiesel options in Greece." *Biomass and Bioenergy*, 2008: 473-481.
- Perin, G., et al. "Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation." *Fuel*, 2008: 2838-2841.
- Pinto, A.C., et al. "Biodiesel: an overview." *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2005: 1313.
- Plank, C., and E. Lorbeer. "Simultaneous determination of glycerol, and mono-, di- and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography." *Journal of chromatography A*, 1995: 461.
- Poirot, R., L. Prat, C. Gourdon, C. Diard, and M. J. Autret. "Fast batch to continuous solid-liquid extraction from plants in continuous industrial extractor." *Chemical Engineering and Technology*, 2007: 46-51.
- Pradhan, S., C.S. Madankar, P. Mohanty, and S.N. Naik. "Optimization of reactive extraction of castor seed to produce biodiesel using response surface methodology." *Fuel*, 2012: 848–855.
- Qian, J., et al. "Cogeneration of biodiesel and nontoxic rapeseed meal from rapeseed through in-situ alkaline transesterification." *Biosource Technology*, 2013: 8-13.
- Qian, J., F. Wang, S. Liu, and Z. Yun. "In situ alkaline transesterification of cottonseed oil for production of biodiesel and nontoxic cottonseed meal." *Biosource Technology*, 2008: 9009-9012.
- Qian, J., H. Shi, and Z. Yun. "Preparation of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil produced by two-phasesolvent extraction." *Bioresource Technology*, 2010: 7025-7031.
- Ramos, M.J., C.M. Fernández, A. Casas, L. Rodríguez, and A. Perez. "Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties." *Bioresource Technology*, 2009: 261–268.

- Rashid, U., and F. Anwar. "Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil." *Fuel*, 2008: 265–273.
- Ren, Y., A. Harvey, and R. Zakaria. "Biorefining Based on Biodiesel production: Chemical and Physical Characterization of Reactively Extracted Rapeseed." *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2010: 79-86.
- Saka, S., and D. Kusdiana. "Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol." *Fuel*, 2001: 225-231.
- Santacesaria, E., M.G. Vicente, M. Di Serio, and R. Tesser. "Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges." *Catalysis Today*, 2012: 2-13.
- Santos, F.F.P., S. Rodrigues, and F.A.N. Fernandes. "Optimization of the production of biodiesel from soybean oil by ultrasound assisted methanolysis." *Fuel Processing Technology*, 2009: 312-316.
- Sarkar, N., S.K. Ghosh, S. Bannerjee, and K. Aikat. "Bioethanol production from agricultural wastes: An overview." *Renewable Energy*, 2012: 19–27.
- Sarmidi, Amin. "Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae." *Energy Conversion and Management*, 2009: 1834–1840.
- Sayyar, S., Z.Z. Abidin, R. Yunus, and A. Muhammad. "Extraction of oil from Jatropha seeds-Optimization and kinetics." *Americal Journal of Applied Sciences*, 2009: 1390-1395.
- Sengo, I., et al. "Response surface modeling and optimization of Biodiesel production from Cynara cardunculus L. oil." *European Journal of Lipid Science Technology*, 2010: 310-320.
- Shahid, E.M., and Y. Jamal. "Production of biodiesel: A technical review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011: 4732-4745.
- Shahidi, Fereidoon. *Bailey's industrial oil and fat products*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

Shiu, P., S. Gunawan, W. Hsieh, N. S. Kasim, and Y. Ju. "Biodiesel production from rice bran by a two-step in-situ process." *Biosource technology*, 2010: 984-989.

Shweta, S., S. Shweta, and M.N. Gupta. "Biodiesel preparation by lipase-catalyzed transesterification of jatropha oil." *Energy Fuels*, 2004: 154-159.

Siatis, N. G., A. C. Kimparis, C. S. Pappas, P. A. Tarantilis, and M. G. Polissiou. "Improvement of Biodiesel Production Based on the Application of Ultrasound: Monitoring of the Procedure by FTIR Spectroscopy." *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2006: 53-57.

Singh, S.P., and D. Singh. "Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010: 200–216.

Sivasamy, A., K.Y. Cheah, P. Fornasiero, F. Kemausuor, S. Zinoviev, and S. Miertus. "Catalytic Applications in the Production of Biodiesel from Vegetable Oils." *ChemSusChem*, 2009: 278–300.

Sorda, G., M. Banse, and C. Kemfert. "An overview of biofuel policies across the world." *Energy Policy* 38, 2010: 6977-6988.

Soumanoua, M.M., and U.T. Bornscheuer. "Lipase-catalyzed alcoholysis of vegetable oils." *European Journal of Lipids Science Technology*, 2003: 656-660.

Srivastava, A., and R. Prasad. "Triglycerides-based diesel fuels." *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2000: 111-133.

Stamecović, O. S., Z. B. Todorović, M. L. Lazić, V. B. Veljković, and D.U. Skala. "Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures." *Bioresource Technology*, 2008: 1131-1140.

Stauffer, E., and D. Byron. «Alternative fuels in fire debris analysis: Biodiesel basics.» *Journal of forensic sciences*, 2007: 371.

Steven, L., S.S. Hoong, L.K. Teong, and S. Bhatia. "Supercritical fluid reactive extraction of *Jatropha curcas* L. seeds with methanol: A novel biodiesel production method." *Bioresource Technology*, 2010: 7169-7172.

Takase, M., et al. "Silybum marianum oil as a new potential non-edible feedstock for biodiesel: A comparison of its production using conventional and ultrasonic assisted method." *Fuel Processing Technology*, 2014: 19-26.

Tantirungrotechai, J., S. Thepwatee, and B. Yoosuk. "Biodiesel synthesis over Sr/MgO solid base catalyst." *Fuel*, 2013: 279–284.

Thahn, L. T., K. Okitsu, Y. Sadanaga, N. Takenaka, Y. Maeda, and H. Bandow. "A new co-solvent method for the green production of biodiesel fuel-Optimization and practical application." *Fuel*, 2013: 742-748.

Veljkovic, V.B., J.M. Avramovic, and O.S. Stamenkovic. "Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012: 1193– 1209.

Veljkovic, V.D., O.S. Stamenkovic, Z.B. Todorovic, M.L. Lazic, and D.U. Skala. "Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide." *Fuel*, 2009: 1554–1562.

Vouitsis, I., S. Geivanidis, and Z. Samaras. "Liquid biofuels in Greece—Current status in production and research." *Journal of renewable and sustainable energy*, 2014.

Vyas, A.P., J.L. Verna, and N. Subrahmanyam. "A review on FAME production processes." *Fuel*, 2010: 1-9.

Wen, Z., X. Yu, S.T. Tu, J. Yan, and E. Dahlquist. "Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalysts." *Applied Energy*, 2010: 743–748.

Wen, Z., X. Yu, S.T. Tu, J. Yan, and E. Dahlquist. "Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by TiO₂–MgO mixed oxides." *Bioresource Technology*, 2010: 9570–9576.

Yustianingsih, L., S. Zullaikah, and Y.H. Ju. "Ultrasound assisted in situ production of biodiesel from rice bran." *Journal of Energy Institute*, 2009: 133-137.

Yusuf, N.N.A.N., S.K. Kamarudin, and Z. Yaakub. "Overview on the current trends in biodiesel production." *Energy Conversion and Management*, 2011: 2741–2751.

Zakaria, R., and A. P. Harvey. "Direct production of biodiesel from rapeseed by reactive extraction/in situ transesterification." *Fuel Processing Technology*, 2012: 53-60.

Zeng, J., X. Wang, B. Zhao, J. Sun, and Y. Wang. "Rapid In Situ Transesterification of Sunflower Oil." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009: 850-856.

Zhang, Y., M. A. Dube, D.D. Mclean, and M. Kates. "Biodiesel production from waste cooking oils: 2. Economic assessment and sensitivity analysis." *Bioresource Technology*, 2003: 229-240.

Zhou, W., and D.B.G. Boocock. "Phase behavior of the base-catalyzed transesterification of soybean oil." *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2006.

Γεωργογιάννη, Κ., *Καινοτόμες μέθοδοι παραγωγής βιοντίζελ από ελληνικά γεωργικά παραπροϊόντα, Διδακτορική Διατριβή*. Ιωάννινα: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2007.

ΥΠΕΚΑ. *Υπουργεία παραγωγικής ανασυγκρότησης περιβάλλοντος και ενέργειας*. <http://www.ypeka.gr/> (accessed 05 11, 2015).