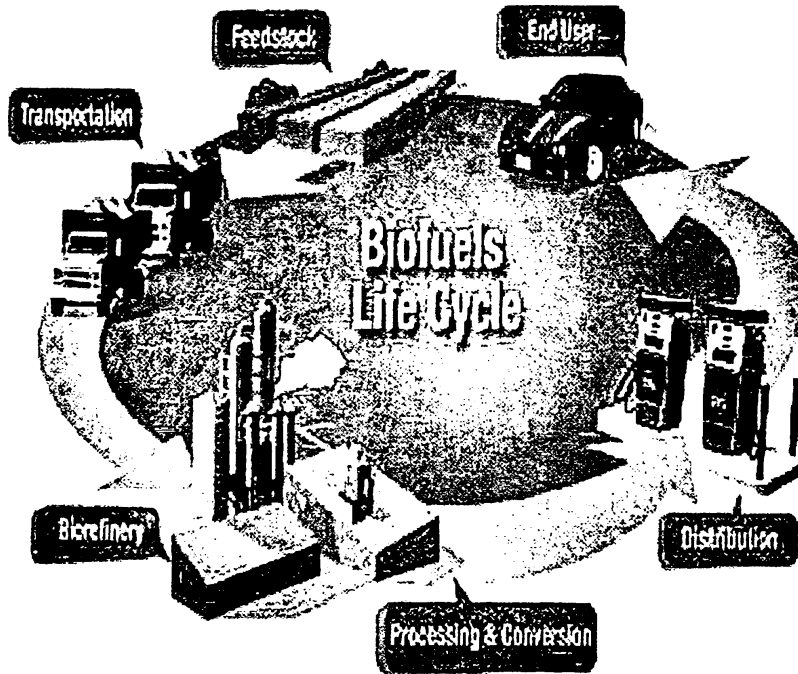




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

«ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΓΑΝΙΣΜΕΝΟΥ ΗΛΙΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ
ΚΡΑΜΒΕΛΑΙΟΥ ΜΕ ΟΜΟΓΕΝΗ ΚΑΙ ΕΤΕΡΟΓΕΝΗ
ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ
ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ»



ΘΕΟΧΑΡΗΣ ΠΑΠΑΚΩΣΤΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2014



Αρ. εισ: 12064 30/7/14

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

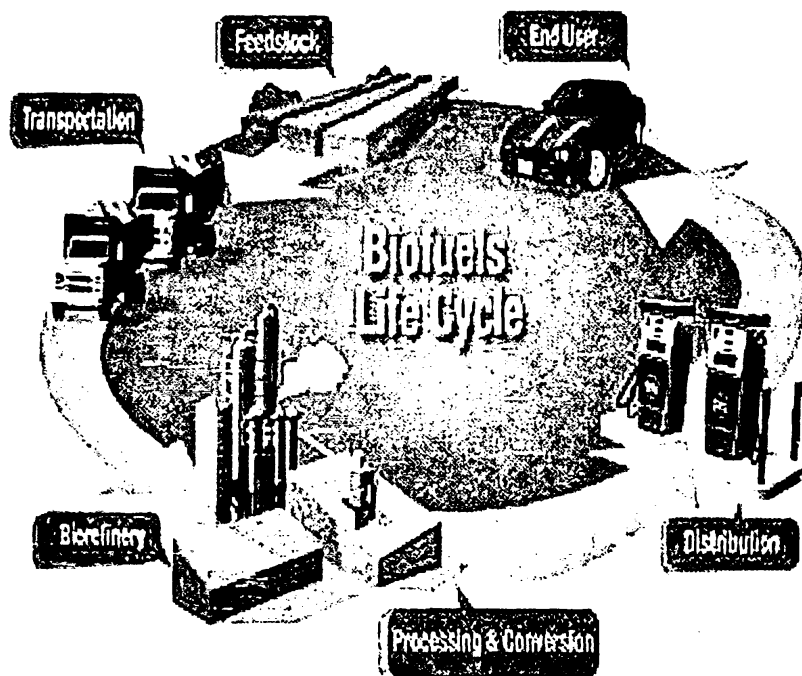
026000336351





ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

«ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΓΑΝΙΣΜΕΝΟΥ ΗΛΙΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ
ΚΡΑΜΒΕΛΑΙΟΥ ΜΕ ΟΜΟΓΕΝΗ ΚΑΙ ΕΤΕΡΟΓΕΝΗ
ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ
ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ»



ΘΕΟΧΑΡΗΣ ΠΑΠΑΚΩΣΤΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2014



Ημερομηνία αίτησης του κ. Παπακώστα Θεοχάρη: 10-02-2009

Επιβλέπον μέλος ΔΕΠ:

Κοντομηνάς Μιχάλης, Καθηγητής Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Θέμα: «ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΓΑΝΙΣΜΕΝΟΥ ΗΛΙΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΚΡΑΜΒΕΛΛΑΙΟΥ ΜΕ ΟΜΟΓΕΝΗ ΚΑΙ ΕΤΕΡΟΓΕΝΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 891^A/15-07-2014

- 1. Κοντομηνάς Μιχάλης, Καθηγητής Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων**
- 2. Πομώνης Φίλιππος, Καθηγητής Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων**
- 3. Μπαδέκα Αναστασία, Λέκτορας Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων**

Έγκριση Μεταπτυχιακής Διατριβής στις 18-07-2014

**Ο Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας
Τσίκαρης Βασίλειος, Καθηγητής**

**Η Γραμματέας του Τμήματος
Ελένη Αδαμαντίου**



Η έγκριση της Διατριβής Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει την αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα (Ν. 5543/1932, άρθρο 202).



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την απόκτηση Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης.

Συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση-Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης και το Υπουργείο Παιδείας και Θρησκευμάτων/ΕΥΔΕ-ΕΤΑΚ μέσω του προγράμματος ΕΣΠΑ 2007-2013 / ΕΠΑΝ ΙΙ / Δράση «ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ» (υποέργο NanoMgO / 09ΣΥΝ-42-791) το οποίο θα ήθελα και να ευχαριστήσω.

Στην εκπόνηση της εργασίας αυτής συνέβαλλαν σε πολύ σημαντικό βαθμό τα μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα Καθηγητή κ. Μιχάλη Κοντομηνά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση του θέματος και για την καθοδήγησή του κατά τη διεξαγωγή της έρευνας αλλά και σε όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών σπουδών μου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Φίλιππο Πομώνη για τις χρήσιμες συμβουλές και παρατηρήσεις του κατά την διάρκεια της μελέτης αυτής. Τελευταία αλλά όχι έσχατη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Λέκτορα κα. Μπαδέκα Αναστασία για την πολύτιμη βοήθεια της και τις συμβουλές της για την επίλυση διαφόρων προβλημάτων κατά την πειραματική διαδικασία.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω θερμά τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Α.Π.Θ. Κων/νο Τριανταφυλλίδη για την παραχώρηση καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία καθώς και τα αποτελέσματα από τον χαρακτηρισμό τους, όπως και την εταιρεία Ελληνικοί Λευκόλιθοι Α.Μ.Β.Ν.Ε.Ε. για την παραχώρηση των πρώτων υλών για την παρασκευή των συγκεκριμένων καταλυτών.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Τσαούση Ελένη για την παρασκευή και χαρακτηρισμό των καταλυτών, την μεταδιδακτορικό Καρακούλια Σταματία από το ΕΚΕΤΑ Θεσ/νίκης για τον ίδιο λόγο αλλά και την υποψήφια διδάκτορα Κουτσούκη Κατερίνα για την άριστη συνεργασία σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.



Τέλος, ευχαριστώ τους/ τις υποψήφιους/ιες διδάκτορες Καραμπάγια Ιωάννη, Κοσμά Ιωάννα, Βαταβάλη Κορνηλία, Ζαραβέλα Αλέκα, Μαργέλλου Αντιγόνη αλλά και τον υποψήφιο μεταπτυχιακό φοιτητή Γατζία Ηλία για την βοήθεια που μου προσέφεραν σε όλη τη διάρκεια της εργασίας.



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η μετεστεροποίηση τηγανισμένου ηλιέλαιου και κραμβέλαιου παρουσία αλκαλικών καταλυτών (ομογενών και ετερογενών). Στην ομογενώς αλκαλικά καταλύσιμη μετεστεροποίηση χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι ανάδευσης: η μηχανική και υπέρηχοι (24 kHz). Οι αντιδράσεις ολοκληρώθηκαν σε σύντομο χρονικό διάστημα (<60 min.) και για τις δύο περιπτώσεις, δίνοντας 98,39% απόδοση σε μεθυλεστέρες με την χρήση μηχανικής ανάδευσης και 98,77% με τη χρήση υπερήχων. Ως καταλύτες στην ετερογενώς αλκαλικά καταλύσιμη μετεστεροποίηση χρησιμοποιήθηκαν τρεις σειρές υλικών: MgO που προέρχονταν από ελληνικά πετρώματα μαγνησίτη (NM-x), φυλλόμορφα διπλά υδροξείδια (LDH) και MgO που παρήχθη με χρήση πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA) (NM-x/PVA). Ο χαρακτηρισμός των καταλυτών έγινε με την χρήση περίθλασης ακτίνων -X, BET ειδικής επιφάνειας, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και TPD-CO₂ εκρόφησης. Μόνο τα οξείδια του μαγνησίου τύπου NM-x/PVA ήταν δραστικά, με αποδόσεις σε μεθυλεστέρες που έφτασαν στο 94,97% σε 9 h σε χαμηλή θερμοκρασία αντίδρασης (70 °C). Συμπεραίνουμε ότι τα υλικά NM-x/PVA μπορούν να αποτελέσουν αποτελεσματικούς καταλύτες για την παραγωγή βιοντήζελ στο μέλλον.



ABSTRACT

In the present work, transesterification of sunflower frying oil and rapeseed oil with methanol in the presence of alkaline catalysts either homogeneous or heterogeneous was studied. Homogeneous alkaline catalyzed transesterification was carried out using either mechanical stirring or ultrasonication (24 kHz). The reactions were completed in a short period of time (<60 min.) for both mixing methods, providing 98,39% methylesters yield for mechanical stirring and 98,77% for ultrasonication method. In the heterogeneous transesterification, three series of materials were studied as catalysts: MgO derived from Greek magnesite rocks (NM-x), layered double hydroxides (LDH) and MgO synthesized via a method using polyvinyl alcohol (PVA) (NM-x/PVA). Characterization of catalysts was carried out using X-ray diffraction (XRD), BET surface area, scanning electron microscopy (SEM) and TPD-CO₂ absorption. Only NM-x/PVA magnesium oxides showed high activity, with ester conversion reaching 94,97% after 9h reaction time at a low temperature (70°C). It is concluded that NM-x/PVA materials may be used as effective heterogeneous catalysts for biodiesel production in the future.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	2
1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	2
1.2. ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	2
1.3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	3
1.4. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ- ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	6
1.5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	7
1.6. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	8
1.6.1. Γενικά στοιχεία.....	8
1.6.2. Κοινοτική νομοθεσία.....	10
1.6.3. Η κατάσταση στην Ελλάδα.....	11
1.7. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	12
1.7.1. Φυτικά έλαια.....	13
1.7.2. Ηλιέλαιο.....	15
1.7.3. Κραμβέλαιο.....	16
1.7.4. Τηγανισμένα έλαια.....	16
1.8. ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	17
1.8.1. Εισαγωγή.....	17
1.8.2. Αντίδραση μετεστεροποίησης βασικής κατάλυσης.....	18
1.8.3. Αντίδραση μετεστεροποίησης όξινης κατάλυσης.....	19
1.8.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση μετεστεροποίησης.....	20
1.8.4.1. Επίδραση ελεύθερων λιπαρών οξέων και υγρασίας.....	20
1.8.4.2. Επίδραση του τύπου της αλκοόλης και της μοριακής αναλογίας αλκοόλης/ελαίου.....	23
1.8.4.3. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη.....	24
1.8.4.4. Επίδραση του χρόνου αντίδρασης.....	25
1.8.4.5. Επίδραση της θερμοκρασίας.....	25
1.8.4.6. Επίδραση της ανάμειξης.....	25
1.8.5. Η χρήση υπερήχων στην αντίδραση μετεστεροποίησης.....	26
1.8.6. Η χρήση οργανικού συνδιαλύτη στην αντίδραση μετεστεροποίησης.....	26
1.9. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	27



1.10. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	29
1.10.1. Εισαγωγή.....	29
1.10.2 Μηχανισμός ετερογενούς βασικής κατάλυσης της αντίδρασης μετεστεροποίησης.....	31
1.10.3. Οξείδια μετάλλων.....	32
1.10.4. Υδροταλκίτες.....	33
1.10.5. Μεικτά οξείδια μετάλλων.....	34
1.10.6. Ζεόλιθοι.....	35
1.10.7 Υποστηριζόμενα αλκαλιμέταλλα/Ιόντα μετάλλων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες.....	35
1.10.8. Στερεοί οργανικοί καταλύτες.....	36
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	38
2.1. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....	38
2.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΕΛΑΙΩΝ.....	38
2.2.1. Οξύτητα.....	38
2.2.2. Υγρασία.....	38
2.3. ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	39
2.3.1. Αντίδραση βασικής μετεστεροποίησης ομογενούς κατάλυσης.....	39
2.4. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	40
2.4.1. Παρασκευή καταλυτών.....	40
2.4.1.1. Παρασκευή καταλυτών μαγνησίας από πετρώματα μαγνησίτη και συνθετικά υδροξείδια.....	40
2.4.1.2. Παρασκευή μικτών οξειδίων από φυλλόμορφα διπλά υδροξείδια (LDH).....	41
2.4.1.3. Παρασκευή καταλυτών μαγνησίας με χρήση πολυβινυλικής αλκοόλης (NM-x/PVA).....	41
2.4.2. Χαρακτηρισμός καταλυτών.....	42
2.4.2.1 Φασματοσκοπία ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF).....	42
2.4.2.2 Χημική ανάλυση με φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES).....	43
2.4.2.3. Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD).....	44
2.4.2.4. Προσρόφηση – εκρόφηση N ₂	45
2.4.2.5. Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση CO ₂ (TPD-CO ₂).....	48



2.4.2.6. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	49
2.4.3. Αντίδραση μετεστεροποίησης ετερογενούς κατάλυσης.....	50
2.5. ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΩΝ.....	50
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	52
3.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΛΑΙΩΝ (ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ).....	54
3.2. ΟΜΟΓΕΝΩΣ ΚΑΤΑΛΥΟΜΕΝΗ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ.....	54
3.2.1. Αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση τηγανισμένου ηλιέλαιου.....	54
3.2.2. Αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση κραμβέλαιου.....	56
3.3. ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΣ ΚΑΤΑΛΥΟΜΕΝΗ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ.....	57
3.3.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά καταλυτών.....	57
3.3.1.1. Χημική ανάλυση.....	57
3.3.1.2. Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD).....	59
3.3.1.3. Ποροσιμετρία N ₂ - Προσρόφηση- εκρόφηση N ₂ (BET).....	62
3.3.1.4. Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση διοξειδίου του άνθρακα (TPD-CO ₂).....	66
3.3.1.5. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	71
3.3.2. Αποτελέσματα ετερογενούς καταλυόμενης μετεστεροποίησης.....	76
3.3.2.1. Μετεστεροποίηση με χρήση καταλυτών MgO.....	76
3.3.2.2. Μετεστεροποίηση με χρήση καταλυτών τύπου (MgxN) _z Al _y O.....	78
3.3.2.3. Μετεστεροποίηση με χρήση καταλυτών NM- <i>x</i> /PVA.....	79
3.3.3. Επίδραση της ποσότητας του καταλύτη στην αντίδραση μετεστεροποίησης.....	83
3.3.4. Επίδραση συνδιαλύτη εξαίνιου στην αντίδραση μετεστεροποίησης.....	84
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	86
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	88



ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εξάντληση και κατά συνέπεια η αύξηση των τιμών των ορυκτών καυσίμων, σε συνδυασμό με την αυξανόμενη απαίτηση για λιγότερο επιβαρυντικές για το περιβάλλον πηγές ενέργειας, είχαν σαν συνέπεια την στροφή προς την παραγωγή βιοκαυσίμων. Τα κύρια βιοκαύσιμα είναι το βιοντήζελ και η βιοαιθανόλη. Το βιοντήζελ είναι μία γενική ονομασία για τους μεθυλεστέρες ή αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων από οργανική πρώτη ύλη. Μπορεί να παραχθεί από μεγάλο αριθμό φυτικών ελαίων όπως κραμβέλαιο, σογιέλαιο και ηλιέλαιο αλλά και από ζωικά λίπη. Τα τελευταία χρόνια, έχει γίνει στροφή προς πρώτες ύλες (π.χ. τηγανισμένα έλαια) που δεν είναι ανταγωνιστικά προς την βιομηχανία τροφίμων (βιοντήζελ 2^{ης} γενιάς). Τα έλαια, μέσω της αντίδρασης μετεστεροποίησης, μετατρέπονται σε αλκυλεστέρες οι οποίοι έχουν παρόμοιες προδιαγραφές καυσίμου με αυτές του πετρελαίου κίνησης.

Στην παρούσα διατριβή η παραγωγή βιοντήζελ πραγματοποιήθηκε από τηγανισμένο ηλιέλαιο και από ακατέργαστο κραμβέλαιο. Η μετεστεροποίηση πραγματοποιήθηκε τόσο με ομογενή όσο και με ετερογενή κατάλυση.



1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σήμερα, η κάλυψη της πλειονότητας των ενεργειακών αναγκών επιτυγχάνεται μέσω του πετρελαίου και των παραγώγων του, του λιγνίτη, των φυσικών αερίων, της υδροηλεκτρικής και πυρηνικής ενέργειας. Με εξαίρεση τις δύο τελευταίες, οι υπόλοιπες πηγές ενέργειας είναι πεπερασμένες και είναι υπαρκτός ο κίνδυνος εξάντλησης τους στο προσεχές μέλλον (Meher et al., 2006a). Επιπλέον, η απειλή της αστάθειας στην παραγωγή λόγω πολιτικοκοινωνικών συνθηκών καθώς και η εντεινόμενη ανησυχία για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις και τους κινδύνους για τη δημόσια υγεία από τη χρήση ορυκτών καυσίμων, ώθησε διάφορες κυβερνήσεις στη λήψη μέτρων σχετικά με την κατανάλωση αυτών. Οι παραπάνω λόγοι οδήγησαν στην αναζήτηση νέων, οικονομικών και φιλικών προς το περιβάλλον ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Tashtoush et al., 2004).

Τα προηγούμενα χρόνια, πολλές μελέτες έδειξαν ότι τα τριγλυκερίδια αποτελούν μία αξιόπιστη εναλλακτική πηγή καυσίμων σε πετρελαιοκινητήρες. Παρόλα αυτά, η απευθείας χρήση των φυτικών ή ζωικών ελαίων ή μιγμάτων τους θεωρείται μη ικανοποιητική για τους πετρελαιοκινητήρες. Το υψηλό ιξώδες, η υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, ο σχηματισμός κολλώδους υφής λόγω οξειδωσης και πολυμερισμού κατά την αποθήκευση και την καύση τους καθώς και οι αποθέσεις άνθρακα στους κινητήρες αποτελούν τα πιο σημαντικά προβλήματα (Fukuda et al., 2001). Για την αντιμετώπιση αυτών των περιορισμών έχουν εφαρμοσθεί διάφορες λύσεις όπως η ανάμιξη με πετρέλαιο, η πυρόλυση, η χρήση μικρογαλακτωμάτων και η μετεστεροποίηση των φυτικών λαδιών που είναι και η επικρατούσα σήμερα (Yusuf et al., 2011).

1.2. ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

Ως Βιοντήζελ (Biodiesel) ορίζεται το καύσιμο που αποτελείται από αλκυλεστέρες μακριας ανθρακικής αλυσίδας λιπαρών οξέων που προέρχονται από φυτικά λάδια ή ζωικά λίπη και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες ανάφλεξης με συμπίεση (compression ignition engines). Αποτελείται συνήθως από μεθυλεστέρες ή



αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων που προέρχονται από την μετεστεροποίηση τριγλυκεριδίων με μεθανόλη ή αιθανόλη αντίστοιχα. Το βιοντήζελ είναι συμβατό με το ορυκτό πετρέλαιο και μπορεί να αναμιχθεί μαζί του σε οποιαδήποτε αναλογία (Murugesan et al., 2009).

Το βιοντήζελ μπορεί να παραχθεί από μεγάλη ποικιλία πρώτων υλών. Σε αυτές περιλαμβάνονται τα πιο κοινά φυτικά έλαια (π.χ. σογιέλαιο, βαμβακέλαιο, κραμβέλαιο, φοινικέλαιο, ηλιέλαιο), ζωικά λίπη καθώς και άχρηστα λάδια (π.χ. χρησιμοποιημένα τηγανέλαια). Η επιλογή τους εξαρτάται κυρίως από γεωγραφικά κριτήρια. Το βιοντήζελ δεύτερης γενιάς παράγεται από φυτικά λάδια μη βρώσιμα για την αποφυγή ανταγωνισμού με την παγκόσμια παραγωγή τροφίμων. Η προέλευση και η ποιότητα της πρώτης ύλης επηρεάζει τη διαδικασία παραγωγής του καυσίμου (Knothe, et al., 2005).

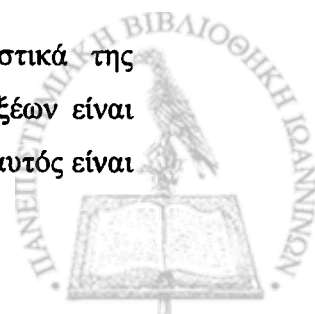
1.3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

Γενικά, το βιοντήζελ εμφανίζει παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες με το συμβατικό ντήζελ και σε ορισμένες περιπτώσεις υπερτερεί αυτού. Επειδή παράγεται από διάφορες πρώτες ύλες, οι ιδιότητες καύσης του διαφέρουν σε σημαντικό ποσοστό. Σε αυτές περιλαμβάνονται η λειτουργικότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες, η σταθερότητα στην οξείδωση και την αποθήκευση, το ιξώδες, οι εκπομπές αερίων, ο αριθμός κετανίου και το ενεργειακό περιεχόμενο. Οι ιδιότητες καθορίζονται άμεσα από την σύσταση των μεθυλεστέρων, την παρουσία επιμολυντών και τη συγκέντρωση διαφόρων συστατικών

Η λειτουργικότητα σε χαμηλή θερμοκρασία καθορίζεται από τρεις παραμέτρους: το σημείο θάλωσης, το σημείο ροής και το σημείο απόφραξης κρύου φίλτρου. Με τον υπολογισμό τους γίνεται δυνατή η εκτίμηση της συμπεριφοράς ενός καυσίμου σε χαμηλή θερμοκρασία (Moser, 2009).

Η σταθερότητα στην οξείδωση αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους όσο αφορά τη χρήση του βιοντήζελ. Καθορίζεται κυρίως από την περιεκτικότητά του σε εστέρες του λινελαϊκού και λινολενικού οξέος που είναι ευπαθείς σε οξείδωση (Knothe, 2006).

Το ιξώδες καθορίζει στο μεγαλύτερο ποσοστό τα χαρακτηριστικά της ανάφλεξης του καυσίμου. Το ιξώδες των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων είναι χαμηλότερο από τα έλαια από τα οποία προέρχεται το καύσιμο. Εξάλλου, αυτός είναι



ουσιαστικά και ο λόγος που τα ακατέργαστα φυτικά λάδια (τριγλυκερίδια) δεν χρησιμοποιούνται πια σαν εναλλακτικό καύσιμο του πετρελαίου (Knothe et al., 2005). Σύμφωνα με τον Mittelbach (1996), το ιξώδες σχετίζεται στενά με το περιεχόμενο του βιοκαυσίμου σε τριγλυκερίδια που δεν αντέδρασαν.

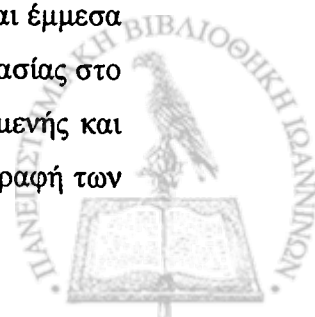
Ο αριθμός κετανίου (CN) αποτελεί σημαντικό δείκτη της ποιότητας ανάφλεξης. Το μικρό μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας και ο μεγάλος αριθμός διακλαδώσεων δίνουν μειωμένους αριθμούς κετανίου (Knothe, et al., 2005).

Στις εκπομπές ρύπων περιλαμβάνονται τα οξείδια του αζώτου (NO_x), τα σωματίδια, οι συνολικοί υδρογονάνθρακες και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Η καύση του βιοντήζελ (B100) σε μηχανές diesel προκαλεί αύξηση των εκπομπών του NO_x κατά 12% και μείωση των εκπομπών σωματιδίων, υδρογονανθράκων και CO κατά 48%, 77% και 48% αντίστοιχα σε σύγκριση με το πετρέλαιο (Graboski & McCormick 1998; Song et al. 2002; Hess et al., 2005, 2007). Σε μίγμα 20% μεθυλεστέρων σογιέλαιου και 80% πετρελαίου (B20), οι εκπομπές NO_x αυξήθηκαν 0-4 % σε σχέση με το καθαρό πετρέλαιο ενώ των σωματιδίων, υδρογονανθράκων και CO μειώθηκαν κατά 10%, 20% και 11% αντίστοιχα (Hess et al., 2007).

Ως ενεργειακό περιεχόμενο του καυσίμου ορίζεται η θερμική ενέργεια που παράγεται κατά την καύση του. Όσο αφορά το βιοντήζελ, το ενεργειακό περιεχόμενο επηρεάζεται από την συγκέντρωση σε οξυγόνο και την αναλογία άνθρακα προς υδρογόνο. Γενικά, όσο αυξάνει το περιεχόμενο οξυγόνο των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων, παρατηρείται μείωση της παραγόμενης ενέργειας κατά την καύση του. Εστέρες των λιπαρών οξέων με ίδιο μήκος ανθρακικής αλυσίδας αλλά με μικρότερη αναλογία άνθρακα προς υδρογόνο παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο.

Στους επιμολυντές του βιοντήζελ περιλαμβάνονται η μεθανόλη, η υγρασία, οι καταλύτες, η γλυκερόλη, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA), οι σάπωνες, τα μέταλλα, τα μονογλυκερίδια (MAG), διγλυκερίδια (DAG) και τριγλυκερίδια (TAG) (Moser, 2009).

Η παρουσία μεθανόλης στο βιοντήζελ μπορεί να προκαλέσει διάβρωση των μετάλλων (κυρίως του αλουμινίου) και μείωση του σημείου ανάφλεξης. Επίσης, ευθύνεται για την μείωση του αριθμού κετανίου και της λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου (Monteiro et al., 2008). Η παρουσία της στο καύσιμο υπολογίζεται έμμεσα με τον υπολογισμό του σημείου ανάφλεξης (Moser, 2009). Η παρουσία υγρασίας στο καύσιμο μπορεί να προκαλέσει μικροβιακή ανάπτυξη, διάβρωση της δεξαμενής και υδρόλυση των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων (Knothe, 2006). Η καταγραφή των



συγκεντρώσεων του Na, K, Ca και Mg είναι σημαντική γιατί σχηματίζουν ανεπιθύμητες ενώσεις μέσα στον κινητήρα. Το Na και το K προέρχονται από υπολείμματα NaOH και KOH που πιθανόν χρησιμοποιήθηκαν ως βασικοί καταλύτες στις αντιδράσεις μετεστεροποίησης. Η παρουσία Ca και Mg στο τελικό προϊόν σχετίζεται με το στάδιο εξευγενισμού του βιοντήζελ όπου πιθανόν έγιναν πλύσεις με νερό πλούσιο σε άλατα (Moser, 2009). Σύμφωνα με τους Knothe, et.al., (2005), οι υψηλές συγκεντρώσεις γλυκερόλης, μονογλυκεριδίων, διγλυκεριδίων και τριγλυκεριδίων προκαλεί αποθέσεις άνθρακα στα μπεκ ψεκασμού του και στα δακτυλίδια των πιστονιών της μηχανής. Στα μικροσυστατικά του βιοντήζελ περιλαμβάνονται οι τοκοφερόλες, τα φωσφολιπίδια, οι χλωροφύλλες και οι υδρογονάνθρακες (αλκάνια, καροτένια και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες). Η περιεκτικότητά τους εξαρτάται από το είδος της πρώτης ύλης, τη μέθοδο εξευγενισμού και το βαθμό προκατεργασίας του ελαίου (αποχρωματισμός, απόσπηση, αποκήρωση κτλ). Η επίδρασή τους στην απόδοση του βιοντήζελ μπορεί να είναι θετική ή αρνητική. Για παράδειγμα οι τοκοφερόλες φαίνεται ότι παρουσιάζουν ωφέλιμη αντιοξειδωτική δράση, ενώ σύμφωνα με τον Gunstone (2004) οι χλωροφύλλες επάγουν τη φωτοοξείδωση. Οι διαφορές σε σημαντικά φυσικά χαρακτηριστικά ανάμεσα στο βιοντήζελ και το πετρέλαιο παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1:

Πίνακας 1.1. Ιδιότητες βιοντήζελ και πετρελαίου No 2. (Bozbas, 2008)

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ	ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ No.2*
Πυκνότητα (kg/L)	0.87-0.89	0.84-0.86
Αριθμός κετανίου	46-70	47-55
Σημείο θάλασης (K)	262-289	256-265
Σημείο ροής (K)	258-286	237-243
Σημείο ανάφλεξης (K)	408-423	325-350
Θείο (wt%)	0-0.0024	0.04-0.01
Τέφρα (wt%)	0.002-0.01	0.06-0.01
Αριθμός ιωδίου (g I ₂ /100g)	60-135	-
Κινηματικό ιξώδες, 313 K (mm ² /s)	3.7-5.8	1.9-3.8
Ανώτερη θερμογόνος δύναμη (MJ/kg)	39.3-39.8	45.3-46.7

*πετρέλαιο κίνησης



Από τον παραπάνω πίνακα διαπιστώνεται ότι τα χαρακτηριστικά του βιοντήζελ είναι πολύ κοντά σε αυτά του πετρελαϊκού ντίζελ. Οι ιδιότητες στις οποίες παρατηρούνται σημαντικές διαφορές είναι τα σημεία θόλωσης, ροής και ανάφλεξης όπου οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερες τιμές. Το ιξώδες του βιοντήζελ είναι ελάχιστα μεγαλύτερο, ενώ το συμβατικό πετρέλαιο υπερτερεί σημαντικά σε ανώτερη θερμογόνο δύναμη.

1.4. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ- ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Ορισμένα από τα πλεονεκτήματα του βιοντήζελ είναι τα ακόλουθα:

- Διαθεσιμότητα. Είναι το μοναδικό εναλλακτικό καύσιμο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μίγματα με το κοινό ντίζελ σε συμβατικούς κινητήρες χωρίς αυτοί να υποστούν μετατροπή.
- Χαμηλές εκπομπές αερίων ρύπων.
- Αυξάνει τη διάρκεια ζωής του κινητήρα (καλές λιπαντικές ιδιότητες).
- Είναι βιοαποικοδομήσιμο. Το βιοντήζελ είναι μη τοξικό και αποικοδομείται περίπου τέσσερις φορές ταχύτερα από το πετρέλαιο.
- Δεν συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου αφού θεωρείται ανανεώσιμη πηγή ενέργειας (Yusuf et al., 2011).
- Δεν εκπέμπει διοξείδιο του θείου (SO₂).
- Για την παρασκευή του μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη φυτικά λάδια και ζωικά λίπη .

Στα μειονεκτήματα του βιοντήζελ 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.
- Η σχετικά χαμηλή λειτουργικότητά του σε χαμηλές θερμοκρασίες προκαλεί προβλήματα στη χρήση του σε ψυχρά κλίματα ή στην αεροπλοΐα.
- Το βιοντήζελ διαλύει τα ιξήματα του ορυκτού πετρελαίου στις δεξαμενές και σωληνώσεις, με αποτέλεσμα να μεταφέρονται στο κινητήρα και να επικάθονται



στις βαλβίδες του και στο σύστημα ανάφλεξης. Γι αυτό συνιστάται καθάρισμα των δεξαμενών πετρελαίου πριν από τη χρήση του βιοντήζελ (Romano & Sorichetti, 2011).

- Η χρήση του ως καυσίμου δημιούργησε αστάθεια στην παγκόσμια βιομηχανία και αγορά τροφίμων, επειδή το 95% της πρώτης ύλης προέρχεται από εδάδιμα λάδια.
- Η αυξημένη ζήτησή του οδήγησε σε αύξηση των καλλιεργούμενων εκτάσεων σε ελαιούχα φυτά με αποτέλεσμα την αποψίλωση δασών και την καταστροφή φυσικών οικοσυστημάτων (Yusuf et al., 2011).

1.5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

Για τον έλεγχο της ποιότητας του βιοντήζελ ως καυσίμου έχουν θεσπιστεί προδιαγραφές που περιλαμβάνονται σε διάφορα πρότυπα. Τα πιο γνωστά είναι το ASTM D6751 (Η.Π.Α.) και EN 14214 (Ευρωπαϊκή Ένωση). Πολλές χώρες έχουν υιοθετήσει ανάλογα δικά τους πρότυπα για την διασφάλιση της ποιότητας και των ιδιοτήτων του παραγόμενου βιοντήζελ που συνήθως ενσωματώνουν τις προδιαγραφές των δύο παραπάνω (Hoekman et al., 2012).

Στον Πίνακα 1.2 παρατίθενται οι ιδιότητες καθώς και τα όρια που επιβάλλουν το EN14214 για τη χρήση του βιοντήζελ ως καυσίμου κίνησης και το EN14213 για τη χρήση του στη θέρμανση.

Πίνακας 1.2. Προδιαγραφές προτύπων EN14214 και EN14213 (Knothe, 2006).

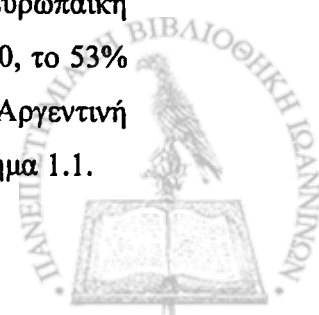
Παράμετρος	Μέθοδος προσδιορισμού	Όρια		Μονάδα Μέτρησης
		EN 14214	EN 14213	
Συνολικοί εστέρες	EN 14103	96.5 min	96.5 min	% (mol/mol)
Πυκνότητα, 15 °C	EN ISO 3675, EN ISO 12185	860-900	860-900	Kg /m ³
Ιξώδες, 40 °C	EN ISO 3104, ISO 3105	3.5-5.0	3.5-5.0	mm ² /s
Σημείο ανάφλεξης	EN ISO 3679	120 min	120 min	°C
Θείο	EN ISO 20846; EN ISO 20884	10.0 max	10.0 max	mg/kg
Υπολείμματα άνθρακα	EN ISO 10370	0.30 max	0.30 max	% (mol/mol)
Αριθμός κετανίου	EN ISO 5165	51 min.	-	
Τέφρα	ISO 3987	0.02 max	0.02 max	% (mol/mol)
Υγρασία	EN ISO 12937	500 max	500 max	mg/kg

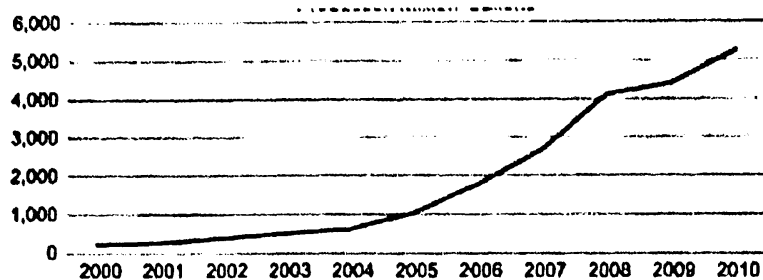
Παράμετρος	Μέθοδος προσδιορισμού	Όρια		Μονάδα Μέτρησης
		EN 14214	EN 14213	
Προσμίξεις	EN 12662	24 max	24 max	mg/kg
Διάβρωση λωρίδας χαλκού (3h, 50 °C)	EN ISO 2160	1	-	Ταξινόμηση (κλάσεις)
Σταθερότητα οξείδωσης, 110 °C	EN 14112	6.0 min	4.0 max	h
Αριθμός οξύτητας	EN 14104	0.50 max	0.50 max	mg KOH/g
Αριθμός ιωδίου	EN 14111	120 max	130 max	g I ₂ /100g
Λινολενικό οξύ	EN 14103	12.0 max	-	% (mol/mol)
Περιεχόμενο σε FAME με ≥ 4 δ.δ.		1 max	1 max	% (mol/mol)
Μεθανόλη	EN 14110	0.20 max	-	% (mol/mol)
Μονογλυκερίδια	EN 14105	0.80 max	0.80 max	% (mol/mol)
Διγλυκερίδια	EN 14105	0.20 max	0.20 max	% (mol/mol)
Τριγλυκερίδια	EN 14105	0.20 max	0.20 max	% (mol/mol)
Ελεύθερη γλυκερόλη	EN 14105, EN 14106	0.020 max	0.020 max	% (mol/mol)
Συνολική γλυκερόλη	EN 14105	0.25 max	-	% (mol/mol)
Na + K	EN 14108, EN 14109	5.0 max	-	mg/kg
Ca + Mg	prEN 14538	5.0 max	-	mg/kg
Φώσφορος	EN 1407	10 max		mg/kg
Σημείο απόφραξης κρύου φίλτρου	EN 116	-		°C
Σημείο ροής	ISO 3016	-	0 max	°C
Θερμογόνος δύναμη	DIN 51900-1 DIN 51900-2 DIN 51900-3		35 min	MJ/kg

1.6. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

1.6.1. Γενικά στοιχεία

Η παραγωγή βιοντήζελ παρουσίασε αλματώδη αύξηση τα τελευταία χρόνια. Η άνοδος δεν παρατηρείται μόνο στις αναπτυγμένες χώρες αλλά και στις αναπτυσσόμενες (π.χ. Βραζιλία, Αργεντινή, Ινδονησία, Μαλαισία). Η Ευρωπαϊκή Ένωση (E.E.) αποτελεί τον μεγαλύτερο παραγωγό καλύπτοντας για το 2010, το 53% της παγκόσμιας παραγωγής ακολουθούμενη από τις Η.Π.Α., Βραζιλία και Αργεντινή (Kocar & Civas, 2013). Η παγκόσμια παραγωγή βιοντήζελ φαίνεται στο Σχήμα 1.1.





Σχήμα 1.1. Διάγραμμα παγκόσμιας παραγωγής βιοντήζελ 2000-2010 (F.O. Licht, 2010).

Η Ε.Ε. κυριαρχεί στην παραγωγή βιοντήζελ, με μεγάλο μέρος της παραγωγής να βασίζεται στις αθρόες εισαγωγές πρώτης ύλης από τρίτες χώρες. Η Γερμανία και η Γαλλία αποτελούν τους μεγαλύτερους παραγωγούς στα πλαίσια της Ε.Ε. (Μήτσης & Σκαράκης, 2012) (Πίνακας 1.3).

Πίνακας 1.3. Παραγωγή βιοντήζελ στην Ε.Ε. (USDA, 2013)

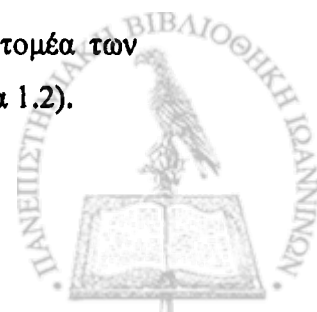
Παραγωγή βιοντήζελ στην Ε.Ε. (εκ. λίτρα)									
Έτος	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012*	2013**	2014**
Γερμανία	2730	3,280	3250	2600	2880	3400	3180	3180	3180
Γαλλία	650	1090	,000	2610	2,270	2060	2040	2040	2040
Μπενελούξ	50	290	430	840	910	950	1000	1050	1090
Πολωνία	100	60	310	420	430	410	670	720	740
Ιταλία	680	530	760	900	830	700	570	570	570
Ισπανία	140	170	280	700	1,370	740	510	400	400
Υπόλοιποι	1060	12502	2520	1790	2020	2660	1695	2320	2260
Σύνολο	5410	6670	9550	9860	10710	10920	9665	10280	10280

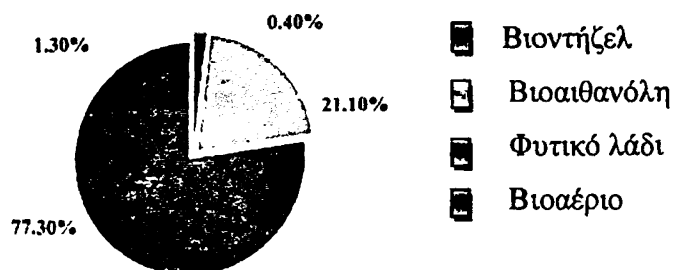
* Εκτιμώμενη παραγωγή

** Προβλεπόμενη παραγωγή

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, η μέγιστη παραγωγή επιτεύχθηκε το 2011. Παρόλα αυτά η αύξηση της φορολογίας σε κάποιες χώρες-μέλη και η σημαντική μείωση της παραγωγής στην Ισπανία είχαν αρνητικό αντίκτυπο στην παραγωγή και ζήτηση στην Ε.Ε.. (Kocar & Civas, 2013).

Το βιοντήζελ αποτελεί στην Ε.Ε. το κυρίαρχο βιοκαύσιμο στον τομέα των μεταφορών, καταλαμβάνοντας το 78% της συνολικής κατανάλωσης (Σχήμα 1.2).





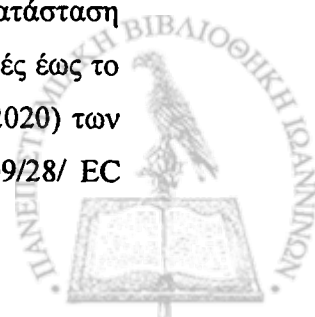
Σχήμα 1.2. Συνολική κατανάλωση βιοκαυσίμων στις μεταφορές των μεταφορών το 2010 (Kocag & Civas, 2013).

1.6.2. Κοινοτική νομοθεσία

Η κύρια νομοθεσία που αφορά τον τομέα των βιοκαυσίμων στην Ε.Ε. είναι οι οδηγίες 2003/30/EC και 2009/28/EC καθώς και το πακέτο για την ενέργεια και την κλιματική αλλαγή στην Ευρώπη (CCP) το οποίο υιοθετήθηκε από το Συμβούλιο της Ευρώπης το 2009 (Directive 2003/30/EC; Directive 2009/28/EC).

Ειδικότερα, η οδηγία 2003/30/EC του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου στόχευε στην προώθηση της χρήσης των ανανεώσιμων καυσίμων προς αντικατάσταση του πετρελαίου κίνησης ή της βενζίνης στις μεταφορές, ως μέτρο για τη συμμόρφωση προς το πρωτόκολλο του Κιότο. Παρόλα αυτά, η συγκεκριμένη οδηγία δεν ήταν δεσμευτική και κάθε κράτος – μέλος μπορούσε να εκπονήσει δικά του σχέδια δράσης (Sorda et al., 2010). 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. Ως αποτέλεσμα, το 2009 η αντίστοιχη βιομηχανία στην Ε.Ε. παρουσίασε ετήσιο κύκλο εργασιών της τάξης των 11,9 δις € και απασχόλησε περίπου 82.000 άτομα.

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 (Di Lucia et al., 2012). Η νέα οδηγία επιδιώκει την αντικατάσταση του 20% της ενέργειας που καταναλώνεται στην Ε.Ε. από ανανεώσιμες πηγές έως το 2020. Επίσης καθιστά υποχρεωτική την αντικατάσταση του 10% (έως το 2020) των καυσίμων στις μεταφορές με βιοκαύσιμα. Το σημαντικό σημείο της 2009/28/EC



είναι η επιβολή ελάχιστης μείωσης ως 35% στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα, η οποία θα φτάσει τουλάχιστον στο 50% έως το 2017. Παράλληλα ορίστηκαν κριτήρια βιωσιμότητας για τη χρήση γης όσο αφορά τη παραγωγή βιοκαυσίμων. Πιο συγκεκριμένα, οι πρώτες ύλες δεν θα πρέπει να προέρχονται από δασικές εκτάσεις, περιοχές με αναγνωρισμένη βιοποικιλότητα ή από περιβαλλοντικά υποβαθμισμένες εκτάσεις (Sorda et al., 2010).

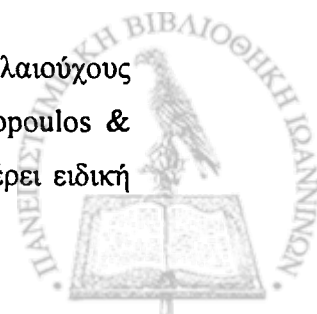
1.6.3. Η κατάσταση στην Ελλάδα

Το εθνικό πρόγραμμα για τα βιοκαύσιμα μεταφορών παρουσιάστηκε με το 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 (HRMD, 2004) Μεγάλη προτεραιότητα δόθηκε αρχικά στην παραγωγή βιοντήζελ αφού η μετατροπή δύο εργοστασίων της Ελληνικής Βιομηχανίας Ζάχαρης (EBZ) για παραγωγή βιοαιθανόλης αναμενόταν να καλύψει τις υποχρεώσεις της χώρας. Οι εγχώριες βιομηχανίες ήταν υποχρεωμένες να αγοράζουν καθορισμένες ποσότητες βιοντήζελ το χρόνο από παραγωγούς ή εισαγωγείς. Στα κριτήρια κατανομής περιλαμβάνονταν η δυναμικότητα του αιτούντα, οι όγκοι που παραδόθηκαν την προηγούμενη χρονιά και ο αριθμός συμβολαίων που είχαν υπογράψει με παραγωγούς. Η πώλησή του σε καθαρή μορφή (100%) δεν επιτρεπόταν και όλη η παραγωγή αναμειγνυόταν με το συμβατικό πετρέλαιο σε ποσοστό ως και 5% κατ'όγκο. Τα ποιοτικά κριτήρια του βιοντήζελ καθορίστηκαν με το νόμο 3340/2005 ως ΕΛΟΤ EN 14214 (Πιιουρούλος & Rozakis, 2010).

Ως και το 2007, η παραγωγή βιοντήζελ απαλλάσσονταν πλήρως από φόρους. Πλέον μετά τη λήψη της περιόδου αποφορολόγησης, φορολογείται με τον ίδιο ΕΦΚ που έχει και το συμβατικό ντήζελ (νόμος 3653/2008).

Στην Ελλάδα λειτουργούν 13 εταιρείες με εγχώρια μονάδα παραγωγής συνολικής δυναμότητας 700.000 τόνου/έτος (Skarlis et al., 2012). Με βάση τα παραπάνω, οι ποσότητες που κατανεμήθηκαν για παράδοση από τα διυλιστήρια ανήλθαν για τα έτη 2006, 2007, 2008 και 2009 σε 91.000, 114.000, 123.000, και 182.000 τόνους αντίστοιχα (Μήτσης & Σκαράκης, 2012).

Η παραγωγή βιοντήζελ στην Ελλάδα προέρχεται κυρίως από ελαιούχους σπόρους και συγκεκριμένα από ηλιάνθο, ελαιοκράμβη και βαμβάκι (Πιιουρούλος & Rozakis, 2010). Η καλλιέργεια ενεργειακών φυτών σε γεωργική γη επιφέρει ειδική



επιδότηση 45 €/εκτάριο. Το 2005, εντάχθηκαν στο μέτρο της ειδικής αυτής ενίσχυσης 0,5 εκατομμύρια εκτάρια με όριο για πλήρη απολαβή της ενίσχυσης τα 1,5 εκατομμύρια εκτάρια (Karagiannidis et al., 2007). Παρόλα αυτά, η συνολική παραγωγή ελαιούχων σπόρων αντιστοιχεί μόνο στο 12% της συνολικής ποσότητας που απαιτείται για την επίτευξη του εθνικού στόχου. Αποτέλεσμα ήταν η ταχεία αύξηση των εισαγωγών από 19.000 τόννους το 2000 σε 60.000 τόννους το 2005 (CRES, 2007). Με την εφαρμογή της νέας Κοινής Αγροτικής Πολιτικής (ΚΑΠ) που στοχεύει στην αποδέσμευση της γεωργικής παραγωγής από τις κοινοτικές ενισχύσεις, τα ενεργειακά φυτά καθίστανται σχετικά ανταγωνιστικά σε βασικές καλλιέργειες όπως το βαμβάκι και ο καπνός (Lychneras & Rozakis, 2006).

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. Αυτό αποτελεί ένα σχετικό ανταγωνιστικό πλεονέκτημα για την εγχώρια παραγωγή λόγω της μικρής απόστασης από το χωράφι στο εργοστάσιο (Μήτσης & Σκαράκης, 2012).

1.7. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

Για να καταστεί το βιοντήζελ ανταγωνιστικό στην αγορά καυσίμων, θα πρέπει η πρώτη ύλη από την οποία προέρχεται να εκπληρώνει δύο βασικές προϋποθέσεις: να έχει χαμηλό κόστος παραγωγής και να παράγεται σε αφθονία (Atabani et al, 2012). Σύμφωνα με αρκετές εργασίες, [Krawczyk (1996), Conneman & Fischer (1998), Lam et al., (2009)] το 70-95% του συνολικού κόστους παραγωγής βιοντήζελ αφορά το κόστος της πρώτης ύλης. Επομένως η επιλογή της φθηνότερης πρώτης ύλης αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην παραγωγή βιοκαυσίμου με χαμηλό κόστος.

Ως τώρα, τα περισσότερα εργοστάσια χρησιμοποιούσαν ως κύρια πρώτη ύλη τα φυτικά εδάδιμα έλαια (βιοντήζελ 1^{ης} γενιάς). Τα τελευταία όμως χρόνια το ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί στη χρήση άχρηστων τηγανισμένων φυτικών ελαίων, ζωικών λιπών, μη εδάδιμων ελαίων και μικροφυκών (βιοντήζελ 2^{ης} γενιάς.).

Οι παραπάνω πρώτες ύλες:



- Είναι περιβαλλοντικά πιο φιλικές σε σχέση με τις πρώτες ύλες των βιοκαυσίμων 1^{ης} γενιάς.
- Δεν είναι ανταγωνιστικές με τη βιομηχανία τροφίμων αφού δεν προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση.
- Δεν απαιτούν γεωργική γη είτε προέρχονται από καλλιέργειες που μπορούν να αξιοποιήσουν σχετικά άγονες εκτάσεις χωρίς την απαίτηση υψηλών γεωργικών εισροών.
- Παράγουν χρήσιμα παραπροϊόντα (π.χ. βιομάζα για παραγωγή θερμότητας) (Ahmad et al., 2011).

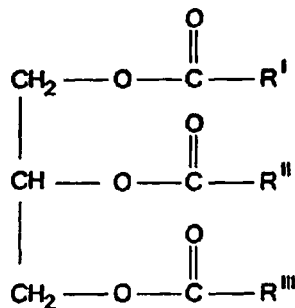
1.7.1. Φυτικά έλαια

Παγκοσμίως υπάρχουν πάνω από 350 φυτικά είδη που παράγουν ελαιούχους σπόρους και αποτελούν ικανή πρώτη ύλη για παραγωγή βιοντήζελ (Atabani et al, 2012). Ανάλογα με τις κλιματικές και εδαφολογικές συνθήκες, κάθε χώρα χρησιμοποιεί διαφορετικά φυτικά λάδια στη βιομηχανία καυσίμων της. Για παράδειγμα, στις Η.Π.Α χρησιμοποιείται κυρίως το σογιέλαιο, στην Ευρώπη το ηλιέλαιο και το κραμβέλαιο ενώ στην Νοτιοανατολική Ασία γίνεται κυρίως χρήση του φοινικέλαιου (Srivastava & Prasad, 2000).

Οι ελαιούχες καλλιέργειες όπως η σόγια, η ελαιοκράμβη, το φοινικόδεντρο και η αραχίδα χαρακτηρίζονται σαν πρώτης γενιάς ύλες για βιοκαύσιμα, επειδή ήταν οι πρώτες καλλιέργειες που χρησιμοποιήθηκαν για παραγωγή φυτικών καυσίμων. Πάνω από το 95% της παγκόσμιας παραγωγής προέρχεται από εδάδιμα λάδια, όπως το κραμβέλαιο (84%), ηλιέλαιο (13%), φοινικέλαιο (1%), σογιέλαιο και άλλα (2%) (Atabani et al, 2012). Η χρήση τους όμως στη βιομηχανία καυσίμων προκάλεσε πολλούς προβληματισμούς λόγω του ανταγωνισμού με την παραγωγή τροφίμων. Υπολογίζεται ότι το 2007 το 7% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής εδάδιμων ελαίων χρησιμοποιήθηκε στην παραγωγή βιοντήζελ. Η χρήση μη εδάδιμων ελαίων φαίνεται ότι αποτελεί μία πιθανή λύση για τη μείωση των ποσοτήτων βρώσιμων ελαίων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία καυσίμων. Φυτά που παράγουν μη εδάδιμα λάδια και η χρήση τους στη παραγωγή βιοντήζελ έχει μελετηθεί είναι η *Jathropha* (*Jathropha curcas*), η *karanja* (*Pongamia pinnata*), ο καπνός (*Nicotiana tabacum* L.), τα πίτυρα ρυζιού, το λινάρι, η αγριαγκινάρα κ.α.. (Balat, 2011).



Τα φυτικά λάδια αποτελούνται κατά 90-98 % από τριγλυκερίδια και μικρά ποσοστά μονο- και διγλυκεριδίων. Τα τριγλυκερίδια είναι τριεστέρες των λιπαρών οξέων με γλυκερίνη.



Σχήμα 1.3. Δομή χαρακτηριστικού μορίου τριγλυκεριδίου

Τα λιπαρά οξέα διαφέρουν στο μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και στον αριθμό των διπλών δεσμών. Τα πιο κοινά λιπαρά οξέα που απαντούν στα φυτικά έλαια είναι το παλμιτικό, στεατικό, ελαϊκό, λινελαϊκό και λινολενικό οξύ (Πίνακας 1.4). Τα φυτικά λάδια περιέχουν επίσης ελεύθερα λιπαρά οξέα (1-5%), φωσφολιπίδια, καροτένια, τοκοφερόλες, ενώσεις θείου και ίχνη νερού (Srivastava & Prasad, 2000).

Πίνακας 1.4. Χημική δομή συνηθισμένων λιπαρών οξέων (Canakci & Sanli, 2008)

ΛΙΠΑΡΟ ΟΞΥ	ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ
Μυριστικό οξύ (14:0)	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH
Παλμιτικό οξύ (16:0)	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
Στεατικό οξύ (18:0)	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
Ελαϊκό οξύ (18:1)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Λινελαϊκό οξύ (18:2)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Λινολενικό οξύ (18:3)	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Αραχιδικό οξύ (20:0)	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH
Βεχενικό οξύ (22:0)	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH
Ερουκικό οξύ (22:1)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₁₁ COOH

Η σύσταση των φυτικών ελαίων σε λιπαρά οξέα φαίνεται στον Πίνακα 1.5.



Πίνακας 1.5. Σύσταση λιπαρών οξέων φυτικών ελαίων (Srivastava & Prasad, 2000).

ΦΥΤΙΚΟ ΕΛΑΙΟ	ΣΥΣΤΑΣΗ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ wt%									
	14:0	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3
Καλαμποκέλαιο	0	12	2	Tr.*	0	0	25	0	6	Tr.
Βαμβακέλαιο	0	28	1	0	0	0	13	0	58	0
Κραμβέλαιο (Η.Ε.)**	0	2	1	2	1	1	19	59	9	7
Λινέλαιο	0	5	2	0	0	0	20	0	18	55
Αραχιδέλαιο	0	11	2	1	2	1	48	0	32	1
Κραμβέλαιο	0	3	1	0	0	0	64	0	22	8
Λάδι ατρακτυλίδας	0	9	2	0	0	0	12	0	78	0
Λάδι ατρακτυλίδας (Η.Ο.)***	Tr.	5	2	Tr.	0	0	79	0	13	0
Σησαμέλαιο	0	13	4	0	0	0	53	0	30	0
Σογιέλαιο	0	12	3	0	0	0	23	0	55	6
Ηλιέλαιο	0	6	3	0	0	0	17	0	74	0

* Tr: ίχνη

** Η.Ε.: Υψηλής περιεκτικότητας σε ερουκικό οξύ

*** Η.Ο.: Υψηλής περιεκτικότητας σε ελαϊκό οξύ

1.7.2. Ηλιέλαιο

Το ηλιέλαιο παράγεται από τους σπόρους του φυτού ηλιάνθου ή ηλιοτρόπιο, όπως αλλιώς είναι γνωστό. Ο καλλιεργούμενος ηλιάνθος ανήκει στο είδος *Helianthus annuus L.* της οικογένειας *Compositae*. Κατάγεται από την κεντρική Αμερική. 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% (Αυγουλάς, 2000).

Η τυπική σύσταση του συνηθισμένου ηλιέλαιου χαρακτηρίζεται από υψηλή συγκέντρωση λινελαϊκού οξέος, ακολουθούμενη από το ελαϊκό οξύ. Η συγκέντρωση των κορεσμένων λιπαρών (κυρίως παλμιτικού και στεατικού οξέος) δεν υπερβαίνει το 15%. Λόγω της παραπάνω σύστασης, η χρήση του ηλιέλαιου συμπεριλαμβάνεται παραδοσιακά στην υγιεινή διατροφή. Τα τελευταία χρόνια δημιουργήθηκαν νέα υβρίδια ηλιάνθου τα οποία παράγουν λάδι με υψηλή συγκέντρωση ελαϊκού οξέος (mid-, high-oleic sunflower oil) (Shahidi, 2005).

Τα τελευταία χρόνια στα πλαίσια εφαρμογής της Κοινοτικής Οδηγίας 2003/30/EC και του νόμου 3423/2005, ο ηλιάνθος το 2009 κάλυψε στην Ελλάδα μια



έκταση 280.000 στρεμμάτων περίπου. Η μέση εκτιμώμενη απόδοσή του σε βιοκαύσιμο στην Ελλάδα κυμαίνεται σε 70 kg/στρ. και 140 kg/στρ. για ξηρική και αρδευόμενη καλλιέργεια αντίστοιχα (Σκαράκης, 2006).

1.7.3. Κραμβέλαιο

Οι ποικιλίες της ελαιοκράμβης (*Brassica napus L.*) διακρίνονται ανάλογα με τη σύσταση του παραγόμενου λαδιού σε τρεις κατηγορίες:

- **Διπλά χαμηλές ποικιλίες (double low -00)**. Χαρακτηρίζονται από χαμηλή περιεκτικότητα του λαδιού τους σε ερουκικό οξύ (<0,1 %) και των σπόρων σε θειογλυκοζίτες (<25 μmol/g). Οι ποικιλίες αυτές είναι γνωστές με το όνομα Canola. Η χρήση τους στοχεύει στην παραγωγή λαδιού για ανθρώπινη κατανάλωση και υψηλής πρωτεϊνικής αξίας ζωοτροφές για την κτηνοτροφία. Εναλλακτικά, μπορούν να αξιοποιηθούν και από τη βιομηχανία λιπαντικών.

- **Ποικιλίες για βιομηχανική χρήση**. Χαρακτηρίζονται από περιεκτικότητα σε ερουκικό οξύ μεγαλύτερη από 40-45%.

- **Ποικιλίες ειδικής χρήσης**. Οι κυριότεροι τύποι είναι οι:

- **HEAR (High Erucic Acid Rapeseed)**, που παράγουν λάδι πολύ υψηλής περιεκτικότητας σε ερουκικό οξύ, το οποίο χρησιμοποιείται στην επεξεργασία πολυμερών και για παραγωγή λιπαντικών.

- **HOLLi (High Oleic Low Linolenic)**, που παράγουν λάδι υψηλής περιεκτικότητας σε ελαϊκό και χαμηλής περιεκτικότητας σε λινολενικό οξύ. Είναι πολύ υγιεινό για ανθρώπινη κατανάλωση και παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα κατά την βιομηχανική του επεξεργασία (Σκαράκης, 2012).

Η ελαιοκράμβη αποτελεί την κύρια ελαιούχο καλλιέργεια στην Ευρώπη (Baka and Roland-Holst 2009, Firissa et al, 2014) αντιπροσωπεύοντας πάνω από το μισό της συνολικής παραγωγής βιοκαυσίμων. Στην Ελλάδα, για την περίοδο 2011-2012 υπολογίζεται ότι καλλιεργήθηκαν 80.000 στρ. με εκτιμώμενη απόδοση σε λάδι 40-180 kg/στρ (Μήτσης & Σκαράκης, 2012).

1.7.4. Τηγανισμένα έλαια

Τα άχρηστα μαγειρεμένα έλαια αποτελούν μία ελπιδοφόρα εναλλακτική πρώτη ύλη για παραγωγή βιοντήζελ. Σύμφωνα με τους Zhang et al., (2003), το



κόστος τους είναι 2 με 3 φορές χαμηλότερο από αυτό των φυτικών ελαίων ενώ οι ποσότητες που παράγονται ανά χώρα είναι τεράστιες (Πίνακας 1.6).

Πίνακας 1.6. Ποσότητες παραγόμενου άχρηστου μαγειρεμένου ελαίου (Lam et al., 2010).

Χώρα	Ποσότητα (εκ. τόνοι/έτος)
Κίνα	4.5
Ευρωπαϊκή Ένωση	0.7-1.0
Η.Π.Α.	10.0
Ιαπωνία	0.45-0.57
Μαλαισία	0.5
Καναδάς	0.12
Ταϊβάν	0.07

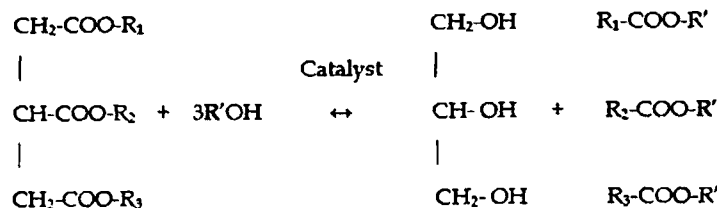
Παλιότερα τα άχρηστα λάδια χρησιμοποιούνταν σε μίγματα ως ζωοτροφές. Το 2002, η ΕΕ απαγόρευσε τη χρήση τους στην διατροφή των ζώων λόγω της παραγωγής κατά το τηγάνισμα επιβλαβών για την ανθρώπινη υγεία ουσιών, οι οποίες μπορούσαν να περάσουν στον οργανισμό μέσω της τροφικής αλυσίδας. Η παραπάνω απαγόρευση σε συνδυασμό με τον κίνδυνο μόλυνσης του υδροφόρου ορίζοντα από την προβληματική τους διάθεση, έδωσε ώθηση στην χρήση τους ως πρώτων υλών στη παραγωγή βιοντήζελ (Kulkarni & Dalai, 2006). Ιδιαίτερη σημασία στην αντίδραση μετεστεροποίησης και κατά συνέπεια στην παραγωγή βιοντήζελ έχει η περιεκτικότητα των άχρηστων μαγειρικών λαδιών σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, η οποία συνήθως είναι υψηλή και κυμαίνεται από 0,5 έως 15 % κ.β. (Knothe et al., 2005).

1.8. ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

1.8.1. Εισαγωγή

Ως μετεστεροποίηση ορίζεται η αντίδραση εστέρα με αλκοόλη με αμοιβαία ανταλλαγή των αλκυλίων των αντιδρώντων σωμάτων. Στην παραγωγή βιοντήζελ, τα τριγλυκερίδια των ελαίων αντιδρούν με αλκοόλη για το σχηματισμό μίγματος εστέρων και γλυκερόλης (Σχήμα 1.4).

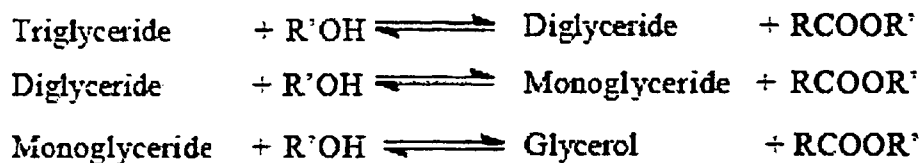




Σχήμα 1.4. Αντίδραση μετεστεροποίησης τριγλυκεριδίων

Η αντίδραση πραγματοποιείται συνήθως παρουσία καταλύτη για επιτάχυνση της ταχύτητας και αύξηση της απόδοσης. Η στοιχειομετρία της αντίδρασης απαιτεί 1 mol τριγλυκεριδίου και 3 mol αλκοόλης. Στην πράξη όμως χρησιμοποιείται περίσσεια αλκοόλης για αύξηση του ποσοστού μετατροπής εστέρων. Κατάλληλες αλκοόλες για τη συγκεκριμένη διαδικασία είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη, η προπανόλη, η βουτανόλη και η αμυλική αλκοόλη. (Ma & Hanna, 1999).

Η αντίδραση μετεστεροποίησης πραγματοποιείται σε τρία στάδια (Fukuda et al., 2001; Ma & Hanna, 1999). Το τριγλυκερίδιο μετατρέπεται σταδιακά σε διγλυκερίδιο, μονογλυκερίδιο και γλυκερόλη, ενώ παράλληλα σε κάθε στάδιο σχηματίζεται και ένα mol εστέρα (Σχήμα 1.5).



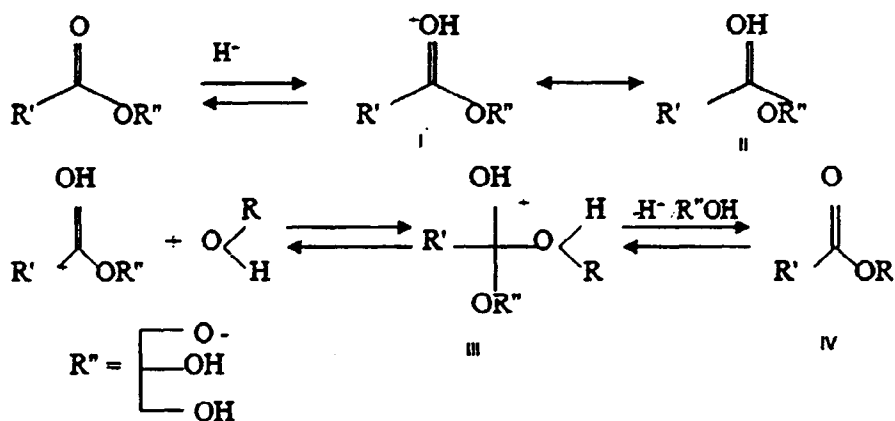
Σχήμα 1.5. Στάδια μετεστεροποίησης τριγλυκεριδίων

1.8.2. Αντίδραση μετεστεροποίησης βασικής κατάλυσης

Η αλκαλικά καταλυόμενη αντίδραση μετεστεροποίησης είναι ταχύτερη από την αντίστοιχη που καταλύεται από οξέα. Σύμφωνα με τους Fukuda et al., (2001), η χρήση βασικού καταλύτη επιταχύνει την αντίδραση κατά 4000 φορές σε σχέση με την αντίστοιχη ποσότητα όξινου καταλύτη. Για τον παραπάνω λόγο, σε συνδυασμό με την μικρότερη διαβρωτική δράση που παρουσιάζουν, οι βασικοί καταλύτες είναι οι πλέον χρησιμοποιημένοι στη βιομηχανία. Οι πιο κοινοί είναι το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) και το υδροξείδιο του καλίου (KOH). Οι συγκεκριμένοι καταλύτες 1) καταλύουν την αντίδραση σε χαμηλή θερμοκρασία και πίεση 2) επιτυγχάνουν υψηλές αποδόσεις σε μικρό χρονικό διάστημα 3) είναι οικονομικοί (Lam et al., 2010).

σημαντικό πλεονέκτημα σε σχέση με την βασική καταλύση: ο όξινος καταλύτης δεν αντιδρά με τα ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA) που πιθανόν υπάρχουν στην πρώτη ύλη και μπορεί να καταλύσει ταυτόχρονα αντιδράσεις εστεροποίησης και μετεστεροποίησης (Lotero et al., 2005; Kulkarni & Dalai, 2006;). Σύμφωνα με τους Freedman et al., (1984), η χρήση όξινου καταλύτη στα πειράματα μετεστεροποίησης ενδείκνυται όταν η συγκέντρωση σε FFA της πρώτης ύλης ξεπερνά το 1% (κ.β. λαδιού). Στην πράξη η όξινη μετεστεροποίηση είναι περιορισμένη λόγω του χαμηλού ρυθμού αντίδρασης, της χρήσης υψηλής θερμοκρασίας και αναλογίας αλκοόλης-ελαίου καθώς επίσης και λόγω των περιβαλλοντικών και προβλημάτων διάβρωσης που σχετίζονται με τη χρήση όξινων καταλυτών (Lam et al., 2010).

Ο μηχανισμός της όξινα καταλυόμενης μετεστεροποίησης για μονογλυκερίδιο παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.7, μπορεί όμως να επεκταθεί και σε δι- και τριγλυκερίδια.



Σχήμα 1.7. Μηχανισμός όξινα καταλυόμενης μετεστεροποίησης (R'': γλυκερόλη, R': ανθρακική αλυσίδα λιπαρού οξέος, R: αλκύλιο αλκοόλης) (Schuchardt et al., 1998).

Η πρωτονίωση των καρβοξυλομάδων του εστέρα οδηγεί στο καρβοκατιόν II, το οποίο μετά την πυρηνόφιλη προσθήκη της αλκοόλης παράγει το τετραεδρικό ενδιάμεσο III. Στη συνέχεια παρατηρείται απομάκρυνση της γλυκερόλης και σχηματισμός του εστέρα IV και αναγέννηση του καταλύτη H⁺ (Schuchardt et al., 1998).

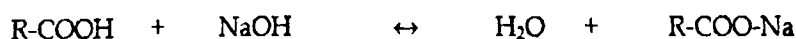
1.8.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση μετεστεροποίησης

1.8.4.1. Επίδραση ελεύθερων λιπαρών οξέων και υγρασίας

Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA) και η υγρασία αποτελούν καθοριστικές παραμέτρους για την εξέλιξη της πορείας μετεστεροποίησης. Τα φυτικά έλαια και τα



λίπη περιέχουν συνήθως μικρές ποσότητες ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA) και νερού. Στις αντιδράσεις βασικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης, ο καταλύτης μπορεί να αντιδράσει με τα ελεύθερα λιπαρά οξέα για το σχηματισμό σαπώνων και νερού (Σχήμα 1.8).



Σχήμα 1.8. Αντίδραση σαπωνοποίησης με NaOH

Η αντίδραση σαπωνοποίησης είναι ανεπιθύμητη διότι μειώνει την απόδοση σε εστέρες, παρεμποδίζει το διαχωρισμό του βιοντήζελ από τη γλυκερόλη και αυξάνει το ιξώδες του τελικού προϊόντος. Επιπλέον, δεσμεύει τον καταλύτη με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα. (Leung et al., 2010). Σύμφωνα με τους Freedman & Pryde (1982) και Liu (1994), για να είναι επιτυχής η αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση, η περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε FFA δεν θα πρέπει να ξεπερνάει το 1%, ενώ σύμφωνα με τους Meher et al., (2006b), σε συγκέντρωση μεγαλύτερη του 3% , η χρήση βασικού καταλύτη καθίσταται απαγορευτική. Οι Naik et al.,(2008), μελέτησαν την επίδραση της συγκέντρωσης FFA σε λάδι από karanja για παραγωγή βιοντήζελ με χρήση καταλύτη KOH. Παρατηρήθηκε ότι η απόδοση σε μεθυλεστέρες μειώθηκε από 97% σε 6% όταν το περιεχόμενο του ελαίου σε FFA αυξήθηκε με προσθήκη κατάλληλων ποσοτήτων ελαϊκού οξέος από 0,3% σε 5,3%.

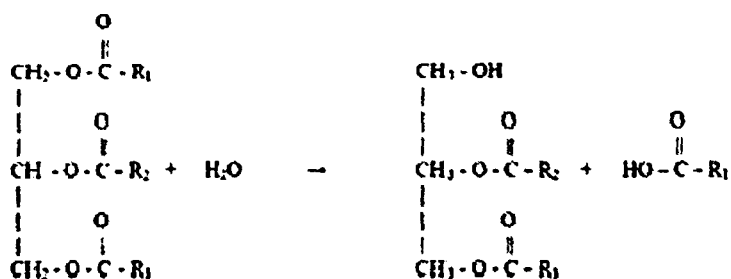
Παρόλη τη σταθερότητα της όξινα καταλυόμενης μετεστεροποίησης στη παρουσία FFA, η εφαρμογή της δεν είναι διαδεδομένη λόγω κυρίως της χαμηλής ταχύτητας αντίδρασης, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Οι Freedman et al., (1984), μελέτησαν την μετεστεροποίηση σογιέλαιου με μεθανόλη παρουσία 1% H₂SO₄ (κ.β. λαδιού). Για την επίτευξη απόδοσης σε μεθυλεστέρες 90% σε θερμοκρασία 65 °C και αναλογία μεθανόλης –λαδιού 30:1 απαιτήθηκαν 69 ώρες.

Ο συνδυασμός όξινης και βασικής κατάλυσης (μετεστεροποίηση σε δύο στάδια) αποτελεί μία αποτελεσματική μέθοδο για την σύνθεση βιοντήζελ από πρώτες ύλες με υψηλή περιεκτικότητα σε FFA. Αρχικά, γίνεται χρήση όξινου καταλύτη για την μετατροπή των FFA σε εστέρες μέσω της εστεροποίησης. Όταν το περιεχόμενο του ελαίου σε FFA μειωθεί στο 1%, η αντίδραση μετεστεροποίησης μπορεί να συνεχισθεί με τη χρήση βασικού καταλύτη (Lam et al., 2010; Canakci & Van Gerpen, 2001). Το μειονέκτημα της παραπάνω διαδικασίας είναι η ανάγκη λήψης επιπλέον



μέτρων για την απομάκρυνση του καταλύτη από τα δύο στάδια. Παρόλο που η απομάκρυνση του όξινου καταλύτη (1^ο στάδιο) μπορεί να επιτευχθεί μέσω της εξουδετέρωσης με τον βασικό καταλύτη του 2^{ου} σταδίου, η επιπλέον ποσότητα βασικού καταλύτη που πρέπει να χρησιμοποιηθεί αυξάνει το κόστος παραγωγής του βιοντίζελ (Kulkarni & Dalai, 2006).

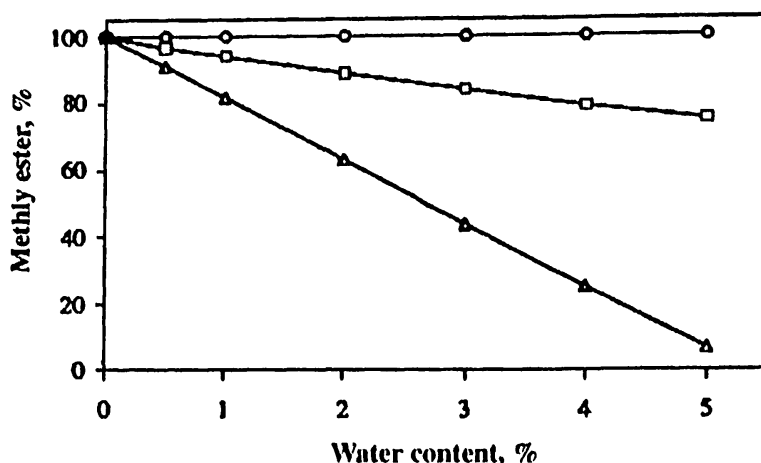
Σύμφωνα με τους Canakci & Van Gerpen (1999), η παρουσία νερού στην αντίδραση μετεστεροποίησης έστω και σε χαμηλή συγκέντρωση 0,1% (κ.β. ελαίου) επηρεάζει την παραγωγή εστέρων ενώ υψηλές συγκεντρώσεις (5% κ.β.) αναστέλλουν εντελώς την αντίδραση. Η υγρασία μπορεί να προέρχεται από τα αρχικά έλαια και λίπη ή παράγεται κατά την αντίδραση σαπωνοποίησης. Η παρουσία της καθυστερεί την μετεστεροποίηση λόγω υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων προς σχηματισμό διγλυκεριδίων και ελεύθερων λιπαρών οξέων (Leung et al., 2010) (Σχήμα 1.9).



Σχήμα 1.9. Υδρόλυση τριγλυκεριδίων

Οι Kusdiana & Saka (2004) μελέτησαν την επίδραση του νερού στη μετεστεροποίηση κραμβέλαιου παρουσία όξινου και βασικού καταλύτη. Παρατηρήθηκε ότι η επίδραση του νερού ήταν μεγαλύτερη στην όξινη κατάλυση. Με τη χρήση H₂SO₄, η απόδοση σε εστέρες μειώθηκε στο 6% όταν στο μίγμα αντιδρώντων προστέθηκε νερό 5%. Αντίθετα, στη βασικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση η απόδοση κυμάνθηκε στο 70% κατά την προσθήκη ίδιας ποσότητας νερού. Αντίθετα, στην ίδια εργασία η παρουσία νερού δεν επηρέασε την μετεστεροποίηση με χρήση υπερκρίσιμης μεθανόλης (Σχήμα 1.10).





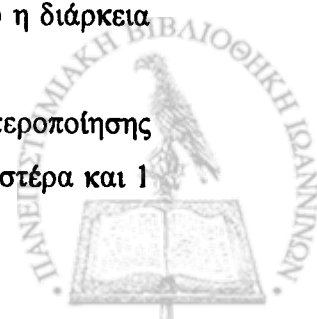
Σχήμα 1.10. % απόδοση σε μεθυλεστέρες σε σχέση με την % περιεχόμενη υγρασία κατά τη μετεστεροποίηση τριγλυκεριδίων κραμβέλαιου. (○): υπερκρίσιμη μεθανόλη, (□): αλκαλικά καταλυόμενη, (▲): όξινα καταλυόμενη μετεστεροποίηση (Kusdiana & Saka 2004).

1.8.4.2. Επίδραση του τύπου της αλκοόλης και της μοριακής αναλογίας αλκοόλης/ελαίου

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι αλκοόλες που χρησιμοποιούνται στην αντίδραση μετεστεροποίησης είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη, η προπανόλη και η βουτανόλη. Η μεθανόλη λόγω του χαμηλού της κόστους και των φυσικοχημικών πλεονεκτημάτων της (πολική, μικρή ανθρακική αλυσίδα) αποτελεί την πρώτη επιλογή στη παραγωγή βιοντήζελ (Ma & Hanna, 1999). Η αιθανόλη επειδή παράγεται από αγροτικά προϊόντα (ανανεώσιμες πηγές ενέργειας) θεωρείται φιλικότερη προς το περιβάλλον σε σχέση με την μεθανόλη (Demirbas, 2003).

Η χρήση αλκοολών υψηλού μοριακού βάρους στην αντίδραση μετεστεροποίησης παρουσιάζει ορισμένα σημαντικά πλεονεκτήματα. Για παράδειγμα, η βουτανόλη αναμειγνύεται πιο εύκολα (λόγω μειωμένης πολικότητας) με τα έλαια σε σχέση με τις μικρότερου μοριακού βάρους αλκοόλες, με αποτέλεσμα η αρχική ταχύτητα αντίδρασης να είναι σαφώς μεγαλύτερη (Moser, 2009). Επιπλέον, το υψηλό σημείο ζέσης της βουτανόλης επιτρέπει τη χρήση υψηλών θερμοκρασιών στις αντιδράσεις με ταυτόχρονη διατήρηση χαμηλών πιέσεων. Αποτέλεσμα είναι η επιτάχυνση της μετεστεροποίησης, ιδιαίτερα στην όξινη κατάλυση όπου η διάρκεια της αντίδρασης είναι σημαντικά μεγάλη (Lotero et al., 2005).

Παρόλο που η στοιχειομετρική αναλογία της αντίδρασης μετεστεροποίησης απαιτεί 3 mol αλκοόλης και 1 mol τριγλυκεριδίου για την λήψη 3 mol εστέρα και 1



ποι γλυκερόλης, στην πράξη χρησιμοποιείται μεγάλη περίσσεια αλκοόλης για την μετατόπιση της ισορροπίας της αντίδρασης προς τα δεξιά. Η χρήση της κατάλληλης ποσότητας αλκοόλης σχετίζεται κυρίως με τον τύπο του καταλύτη (Leung et al., 2010). Στην μετεστεροποίηση με χρήση βασικού καταλύτη, η συνήθης αναλογία αλκοόλης-ελαίου κυμαίνεται γύρω στο 6:1 (Freedman et al., 1984; Boocock et al., 1996; Meher et al., 2006b; Phan & Phan, 2008; Rashid & Anwar, 2008)). Αντίστοιχα στην όξινα καταλυόμενη μετεστεροποίηση η αναλογία μπορεί να ξεπεράσει το 30:1 (Freedman et al., 1984; Canakci & Van Gerpen, 1999; Zhang et al, 2003) και να φτάσει ως και 245:1 (Zheng et al., 2006). Αύξηση της αναλογίας πάνω από μία βέλτιστη τιμή δεν προκαλεί αύξηση των αποδόσεων αλλά αντίθετα προκαλεί δυσκολία στο διαχωρισμό των εστέρων από την γλυκερόλη και αυξάνει το κόστος παραγωγής του λόγω πιθανού σχηματισμού γαλακτωμάτων (Leung & Guo, 2006).

1.8.4.3. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη

Γενικά, αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη προκαλεί αύξηση της απόδοσης σε εστέρες. Όσον αφορά τη βασικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση (χρήση NaOH ή KOH), οι κατάλληλες συγκεντρώσεις καταλύτη για την επίτευξη υψηλών αποδόσεων κυμαίνονται συνήθως από 0,5% έως 1,5 % κ.β. λιπαρής ύλης (Leung et al., 2010, Sharma et al., 2008). Αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη πάνω από μία βέλτιστη τιμή, μπορεί να προκαλέσει μείωση της απόδοσης σε εστέρες λόγω σχηματισμού σαπώνων (Eevera et al., 2009).

Παρόμοια αύξηση των τελικών αποδόσεων παρατηρείται με αύξηση της συγκέντρωσης όξινων καταλυτών. Σύμφωνα με τους Lotero et al., (2005), η καταλληλότερη συγκέντρωση H₂SO₄ στις αντιδράσεις μετεστεροποίησης κυμαίνεται από 1 % έως 5% κ.β. λιπαρής ύλης. Οι Canakci & Van Gerpen, (1999) χρησιμοποίησαν διάφορες συγκεντρώσεις H₂SO₄ (1%, 3%, 5%) στην μετεστεροποίηση μαγειρικού λίπους με τη χρήση μεθανόλης. Παρατήρησαν ότι η τελική απόδοση σε εστέρες αυξήθηκε από 72,7% σε 95% με αύξηση της ποσότητας καταλύτη από 1% σε 5% αντίστοιχα. Παρόλα αυτά η χρήση υψηλών συγκεντρώσεων όξινων καταλυτών για παραγωγή βιοντιζέλ αυξάνει το κόστος εξουδετέρωσής τους στο τελικό προϊόν μετά τον διαχωρισμό τους από την γλυκερόλη (Lotero et al., 2005).



1.8.4.4. Επίδραση του χρόνου αντίδρασης

Οι Freedman et al., (1984), ανέφεραν ότι ο ρυθμός μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες αυξάνει με το χρόνο αντίδρασης. Αρχικά, η αντίδραση είναι αργή λόγω της ανάμιξης και διάχυσης της αλκοόλης στο έλαιο και στη συνέχεια επιταχύνεται σημαντικά. Συνήθως, η απόδοση της βασικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης γίνεται μέγιστη σε χρονικό διάστημα μικρότερο των 90 min (Leung et al, 2010). Σύμφωνα με τους Eevera et al., (2009), η υπερβολική διάρκεια της αντίδρασης μπορεί να προκαλέσει υδρόλυση των εστέρων με αποτέλεσμα την μειωσή τους και τον σχηματισμό σαπώνων.

1.8.4.5. Επίδραση της θερμοκρασίας

Η αντίδραση μετεστεροποίησης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάφορες θερμοκρασίες. Η υψηλή θερμοκρασία μειώνει τα ιξώδη των ελαίων με αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης και μείωση του χρόνου ολοκλήρωσης (Leung et al., 2010). Για παράδειγμα, οι Freedman et al., (1986) μελέτησαν την βουτανόλυση σογιέλαιου με χρήση 1% H_2SO_4 κ.β. ελαίου σε πέντε διαφορετικές θερμοκρασίες από 77 έως 117 °C. Η αύξηση της θερμοκρασίας είχε σημαντική επίδραση στην ταχύτητα της αντίδρασης. Η πλήρης μετατροπή των τριγλυκεριδίων πραγματοποιήθηκε στους 117 °C σε 3 h, ενώ στους 77 °C απαιτήθηκαν 20 h. Η θερμοκρασία της αντίδρασης πρέπει να είναι χαμηλότερη από το σημείο βρασμού της χρησιμοποιούμενης αλκοόλης ώστε να μην υπάρχει κίνδυνος εξάτμισης.

1.8.4.6. Επίδραση της ανάμιξης

Η ανάμιξη παίζει σημαντικό ρόλο στην αντίδραση μετεστεροποίησης επειδή τα λίπη και έλαια είναι αδιάλυτα στο μεθανολικό διάλυμα. Η ανάδευση παύει να είναι απαραίτητη μετά το χρονικό διάστημα στο οποίο έχει επιτευχθεί η ανάμιξη των δύο φάσεων. Οι Meher et al., (2006a), πραγματοποίησαν αντιδράσεις μετεστεροποίησης με χρήση μηχανικού αναδευτήρα και ταχύτητες ανάμιξης 180, 360 και 600 rpm και ανέφεραν χαμηλές αποδόσεις στα 180 rpm. Η απόδοση σε μεθυλεστέρες ήταν η ίδια (97% σε 3 h) στις άλλες δύο ταχύτητες ανάμιξης. Παρόμοια αποτελέσματα όσον αφορά τις θετικές επιπτώσεις των υψηλών ταχυτήτων ανάδευσης έχουν αναφερθεί και από τους Ma et al., (2008) σε ετερογενώς καταλυόμενη μετεστεροποίηση.

Τα τελευταία χρόνια, η τεχνολογία υπερήχων έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί εξαιρετική τεχνική ανάδευσης για την αντίδραση μετεστεροποίησης.



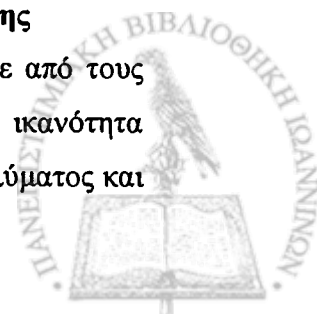
1.8.5. Η χρήση υπερήχων στην αντίδραση μετεστεροποίησης

Ως υπέρηχοι ορίζονται οι ήχοι με συχνότητα μεγαλύτερη από αυτή που μπορεί να γίνει αντιληπτή από τον άνθρωπο και διακρίνονται σε υψηλής (2-10 MHz) και χαμηλής συχνότητας (20-100 kHz). Οι τελευταίοι βρίσκουν εφαρμογή σχεδόν σε όλους τους τομείς της επιστήμης της Χημείας. Η θετική τους επίδραση σε διάφορες αντιδράσεις και συστήματα αποδίδεται στον σχηματισμό, ανάπτυξη και ταχύτατη κατάρρευση φυσαλίδων σε υγρά που δέχονται την επίδρασή τους. Κάτω από κατάλληλες συνθήκες η παραπάνω κατάρρευση προκαλεί παραγωγή θερμότητας και υψηλών πιέσεων σε πολύ περιορισμένο χώρο και για σύντομο χρονικό διάστημα. Παράλληλα σχηματίζονται μικροδίνες που επιταχύνουν τη μεταφορά μάζας και θερμότητας μέσα στο υγρό (Veljkovic et al., 2012).

Τελευταία, υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για τη χρήση υπερήχων στη παραγωγή βιοντήζελ. Οι υπέρηχοι παρέχουν τη μηχανική ενέργεια που απαιτείται για την ανάδευση και την απαραίτητη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης μετεστεροποίησης (Singh et al., 2007). Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά τα διάφορα ετερογενή συστήματα (υγρού-υγρού) και επομένως και την μετεστεροποίηση, οι υπέρηχοι ασκούν 1) χημική επίδραση λόγω της παραγωγής ιόντων όπως H^+ και OH^- κατά την κατάρρευση των φυσαλίδων που επιταχύνουν τις διάφορες αντιδράσεις στο μίγμα και 2) την φυσική επίδραση της γαλακτωματοποίησης, σύμφωνα με την οποία η μικροανατάραξη που προκαλείται από την ακτινωτή κίνηση των φυσαλίδων προκαλεί ανάμειξη (ομογενοποίηση) των μη αναμιγνυόμενων αντιδρώντων συστατικών (Kalva et al., 2008). Η θετική επίδραση της χρήσης υπερήχων στην αντίδραση μετεστεροποίησης και επομένως στην παραγωγή βιοντήζελ έχει διαπιστωθεί από πολλούς ερευνητές. Οι Fan et al., (2010) ανέφεραν υψηλές αποδόσεις σε μεθυλεστέρες (>96,1%) με τη χρήση υπερήχων σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα (5 min) σε θερμοκρασία δωματίου και αναλογία μεθανόλης/βαμβακέλαιου 6:1, ενώ σύμφωνα με τους Gude & Grant (2013) λόγω της εφαρμογής υπερήχων, η μετεστεροποίηση τηγανισμένου ελαίου ολοκληρώθηκε σε λιγότερο από 1min. με αναλογία μεθανόλης/ελαίου 9:1.

1.8.6. Η χρήση οργανικού συνδιαλύτη στην αντίδραση μετεστεροποίησης

Η χρήση συνδιαλύτη στη παραγωγή βιοντήζελ αρχικά μελετήθηκε από τους Boocock et al., το 1996. Η προσθήκη οργανικού διαλύτη αυξάνει την ικανότητα ανάμειξης των αντιδρώντων με αποτέλεσμα το σχηματισμό ομογενούς διαλύματος και



αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης μετεστεροποίησης (Boocock et al., 1996). Παρόλα αυτά η χρήση του, αυξάνει το κόστος παραγωγής λόγω των επιπλέον ενεργειών που πρέπει να ληφθούν για την απομάκρυνση του από το τελικό μίγμα της αντίδρασης (Todorovic et al., 2013).

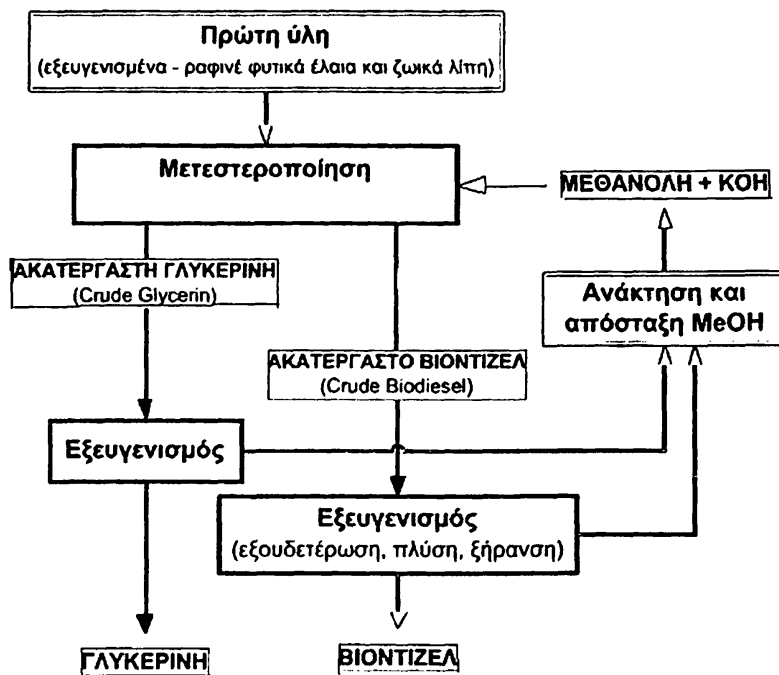
Ο πιο κοινός συνδιαλύτης που χρησιμοποιείται στις αντιδράσεις μετεστεροποίησης είναι το τετραϋδροφουράνιο (THF), (Boocock et al., 1996; Maeda et al., 2011; Encinar et al., 2010, Karmee & Chadha, 2005) εξαιτίας της χαμηλής τιμής και του εύκολου διαχωρισμού του από το τελικό προϊόν αφού η μεθανόλη και το THF έχουν παρόμοια σημεία βρασμού (65 και 67 °C αντίστοιχα). Οι Encinar et al., (2010) μελέτησαν τη χρήση διαφόρων συνδιαλυτών (διαιθυλαιθέρας, τερτ-βουτυλο-μεθυλαιθέρας, διβουτυλαιθέρας, δισοπροπυλαιθέρας, τετραϋδροφουράνιο και ακετόνη) στην μετεστεροποίηση κραμβέλαιου. Καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν με τη χρήση διαιθυλαιθέρα και τερτ-βουτυλο-μεθυλαιθέρα. Οι Pena et al., (2009) μελέτησαν την αντίδραση καστορέλαιου παρουσία τριών καταλυτών (CH_3ONa , NaOH , KOH) και εξανίου και διαπίστωσαν ότι η χρήση του συγκεκριμένου συνδιαλύτη αύξησε σημαντικά τα ποσοστά ανάκτησης σε μεθυλεστέρες.

Παρόλο που η χρήση συνδιαλυτών φαίνεται ότι παρουσιάζει θετική επίδραση στην ομογενώς καταλυόμενη μετεστεροποίηση, η χρήση τους στην ετερογενώς καταλυόμενη μετεστεροποίηση είναι αμφιλεγόμενη (Todorovic et al., 2013). Θετική επίδραση του THF στην ετερογενή κατάλυση έχει αναφερθεί από τους Gryglewicz (1999) και Yang & Xie (2007), ενώ σύμφωνα με τους Kim et al., (2004) η χρήση του μείωσε αισθητά τις αποδόσεις. Σύμφωνα με τον ίδιο, η μεθανόλυση σογιέλαιου ευνοήθηκε παρουσία εξανίου. Οι Todorovic et al., (2013), μελέτησαν την μετεστεροποίηση ηλιέλαιου παρουσία καταλύτη CaO και συνδιαλυτών (μέθυλο αίθυλο κετόνη, THF, οξικός αιθυλεστέρας, τριαιθανολαμίνη, διοξάνιο, εξάνιο). Από το σύνολο των παραπάνω διαλυτών, μόνο το THF (πολικός διαλύτης) και το εξάνιο (μη πολικός διαλύτης) αύξησαν ελαφρά την απόδοση σε μεθυλεστέρες παρόλο που διαφέρουν σημαντικά στην πολικότητα και υδροφοβικότητα.

1.9. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

Στο Σχήμα 1.11 παρατίθεται ένα απλοποιημένο διάγραμμα παραγωγής βιοντήζελ με τη χρήση βασικού καταλύτη (KOH).

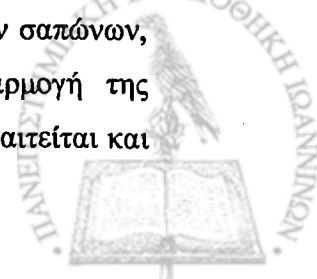




Σχήμα 1.11. Διάγραμμα παραγωγής βιοντίζελ από εξευγενισμένα έλαια με τη χρήση βασικού καταλύτη

Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης μετεστεροποίησης λαμβάνονται δύο κλάσματα: το ακατέργαστο βιοντίζελ και η ακατέργαστη γλυκερίνη. Η φάση της γλυκερόλης είναι βαρύτερη από την φάση των εστέρων και επικάθεται στον πυθμένα του δοχείου αντίδρασης. Ο διαχωρισμός των φάσεων μπορεί να επιτευχθεί μέσα σε 10 min και η απομάκρυνση των δύο φάσεων μπορεί να γίνει βαρυντικά σε διαχωριστική χοάνη ή με φυγοκέντρηση (Leung et al., 2010).

Μετά τον διαχωρισμό του από τη φάση της γλυκερόλης, το ακατέργαστο βιοντίζελ περιέχει σημαντικές ποσότητες μη αντιδράσαντος καταλύτη, αλκοόλης, γλυκερόλης και πιθανόν σαπώνων που σχηματίστηκαν κατά την αντίδραση μετεστεροποίησης, καθιστώντας απαραίτητο τον εξευγενισμό του πριν την εμπορική του χρήση. Ο εξευγενισμός περιλαμβάνει διαδοχικά εξουδετέρωση, απομάκρυνση της μεθανόλης με κατεργασία υπό κενό και πλύσεις με νερό. Η προσθήκη οξέων έχει σκοπό την εξουδετέρωση της περίσσειας καταλύτη και την διάσπαση των σαπώνων οι οποίοι αντιδρούν με το οξύ και σχηματίζουν διαλυτά στο νερό άλατα ελεύθερων λιπαρών οξέων. Οι πλύσεις με νερό συμβάλλουν στην απομάκρυνση των σαπώνων, αλάτων, αλκοόλης και γλυκερόλης από το τελικό προϊόν. Η εφαρμογή της εξουδετέρωσης πριν από τις πλύσεις μειώνει την ποσότητα νερού που απαιτείται και



ελαχιστοποιεί την πιθανότητα σχηματισμού γαλακτωμάτων κατά την προσθήκη νερού στο βιοντήζελ. Μετά το τέλος των πλύσεων, η απομάκρυνση του νερού μπορεί να γίνει με κατεργασία υπό κενό ή με ξήρανση με Na_2SO_4 , μόνο που στη δεύτερη περίπτωση αυξάνεται το κόστος του τελικού βιοντήζελ (Van Gerpen, 2005).

Η γλυκερόλη αποτελεί ένα πολύτιμο παραπροϊόν της διαδικασίας παραγωγής βιοντήζελ που ως γνωστό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πλήθος εφαρμογών. Πιο συγκεκριμένα, οι κύριες χρήσεις της είναι στη βιομηχανία τροφίμων και καπνού και στην παραγωγή προϊόντων προσωπικής υγιεινής (Quispe et al., 2013). Σύμφωνα με τους Haas et al., (2006), τα έσοδα για μία βιομηχανία παραγωγής βιοντήζελ, από την πώληση του συγκεκριμένου παραπροϊόντος, μπορούν να συμβάλουν στη μείωση του κόστους παραγωγής κατά 6 %, καθιστώντας τον εξευγενισμό της γλυκερόλης και την μετέπειτα πώληση της σημαντική παράμετρο για την κερδοφόρο λειτουργία της βιομηχανίας.

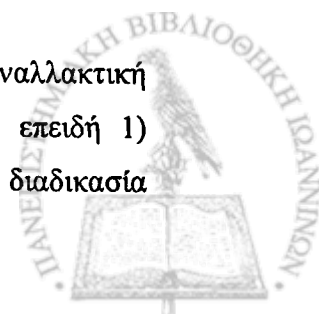
Παρόμοια με τη φάση των μεθυλεστέρων, η ακατέργαστη γλυκερόλη περιέχει την μεγαλύτερη ποσότητα αλκοόλης, σαπώνων και καταλύτη. Το πρώτο βήμα για τον εξευγενισμό της είναι η προσθήκη οξέος για την διάσπαση των σαπώνων σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και άλατα. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι αδιάλυτα στη γλυκερόλη και επικάθονται στην επιφάνειά της από όπου απομακρύνονται, ενώ τα άλατα παραμένουν. Στην περίπτωση που στην αντίδραση μετεστεροποίησης είχε χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης το KOH , οι βιομηχανίες χρησιμοποιούν για το στάδιο της εξουδετέρωσης το H_3PO_4 με αποτέλεσμα τον σχηματισμό φωσφορικού καλίου που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα (Van Gerpen, 2005). Στη συνέχεια ακολουθεί η απομάκρυνση της μεθανόλης. Το τελικό προϊόν είναι καθαρότητας 80-88% και μπορεί να πωληθεί ως ακατέργαστη γλυκερόλη για περαιτέρω επεξεργασία και διάθεση (Leung et al., 2010).

Από την διαδικασία εξευγενισμού ανακτάται η μεθανόλη που στη συνέχεια αποστάζεται και επιστρέφει στην παραγωγική διαδικασία.

1.10. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

1.10.1. Εισαγωγή

Η χρήση ετερογενών (στερεών) καταλυτών αποτελεί μία καλή εναλλακτική μέθοδο στην παραγωγή βιοντήζελ. Θεωρείται «Πράσινη τεχνολογία» επειδή 1) υπάρχει η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη 2) κατά τη διαδικασία



χρησιμοποιείται ελάχιστο έως καθόλου νερό 3) η απομάκρυνση του καταλύτη από τα προϊόντα της αντίδρασης (μεθυλεστέρες ή αιθυλεστέρες και γλυκερόλη) είναι εύκολη. Στην ομογενώς καταλυόμενη μετεστεροποίηση, η γλυκερόλη είναι χαμηλής ποιότητας και απαιτεί περαιτέρω επεξεργασία με αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους παραγωγής (Chouhan & Sarma, 2011).

Εξαιτίας των παραπάνω πλεονεκτημάτων, πλήθος στερεών καταλυτών έχει χρησιμοποιηθεί τα τελευταία χρόνια σε πειράματα μετεστεροποίησης. Παρόλα αυτά, η χρήση τους παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα. Πιο συγκεκριμένα, η ετερογενώς καταλυόμενη μετεστεροποίηση απαιτεί πιο έντονες συνθήκες λειτουργίας (υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις) και η απόδοση της είναι συνήθως χαμηλότερη από την ομογενή κατάλυση (Refaat, 2010). Ένα επιπλέον πρόβλημα αποτελεί η απενεργοποίηση των στερεών καταλυτών με την πάροδο του χρόνου λόγω φαινομένων έκπλυσης, συσσωμάτωσης και δηλητηρίασης (Sivasamy et al., 2009). Ειδικότερα η έκπλυση οδηγεί σε αύξηση του λειτουργικού κόστους λόγω αναγκαστικής αντικατάστασης του καταλύτη και μόλυνσης των προϊόντων της αντίδρασης. Παρόλα τα μειονεκτήματά τους, η χρήση των ετερογενών καταλυτών συνεχίζει να προκαλεί ενδιαφέρον και το 2006 δημιουργήθηκε στη Γαλλία το πρώτο εργοστάσιο παραγωγής βιοντήζελ 70.000 τόννοι/έτος με χρήση του καταλύτη σπινέλιου αργιλίου ψευδαργύρου (Santacesaria et al., 2012).

Σύμφωνα με τους Di Serio et al., (2008), οι ιδανικοί καταλύτες θα πρέπει να παρουσιάζουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά όπως:

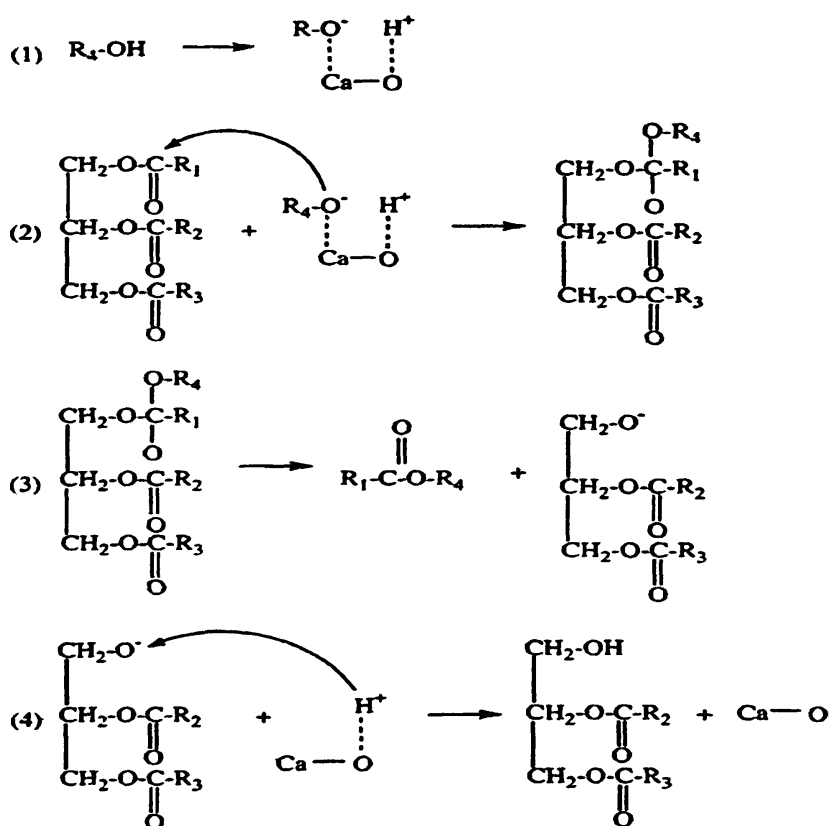
- να καταλύουν την μετεστεροποίηση και εστεροποίηση
- να μην αδρανοποιούνται από την παρουσία υγρασίας
- να είναι ενεργοί σε χαμηλές θερμοκρασίες
- και να παρουσιάζουν υψηλή εκλεκτικότητα.

Οι ετερογενείς καταλύτες διακρίνονται 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) (Hattori, 2001).



1.10.2 Μηχανισμός ετερογενούς βασικής κατάλυσης της αντίδρασης μετεστεροποίησης

Ο μηχανισμός της μετεστεροποίησης με τη χρήση στερεών καταλυτών είναι παρόμοιος με αυτόν της ομογενούς κατάλυσης. Στο Σχήμα 1.12 απεικονίζεται ο μηχανισμός της αντίδρασης μετεστεροποίησης με τη χρήση του ετερογενούς βασικού καταλύτη CaO.

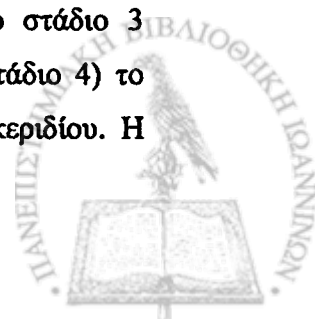


R1, R2, R3: Ανθρακική αλυσίδα λιπαρών οξέων

R4: Αλκύλιο αλκοόλης

Σχήμα 1.12. Μηχανισμός μετεστεροποίησης τριγλυκεριδίων με χρήση καταλύτη CaO (Lam et al., 2010).

Στο 1^ο στάδιο τα βασικά κέντρα του καταλύτη αποσπούν ένα πρωτόνιο από την μεθανόλη για τον σχηματισμό κατιόντος μεθοξειδίου. Στη συνέχεια (Στάδιο 2) το ανιόν προσβάλλει το καρβονύλιο στο μόριο του τριγλυκεριδίου. Στο στάδιο 3 σχηματίζονται μεθυλεστέρες και το ανιόν του διγλυκεριδίου. Τέλος, (στάδιο 4) το κατιόν του μεθοξειδίου έλκει το ανιόν για τον σχηματισμό του διγλυκεριδίου. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για το R2 και R3 (Lam et al., 2010).



Σύμφωνα με τους Lee et al., (2009), οι βασικοί καταλύτες διακρίνονται σε έξι κύριες κατηγορίες: οξείδια μετάλλων, υδροταλκίτες, μικτά οξείδια μετάλλων, ζεόλιθοι, υποστηριζόμενα αλκαλιμέταλλα/ίοντα μετάλλων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες και στερεοί οργανικοί καταλύτες.

1.10.3. Οξείδια μετάλλων

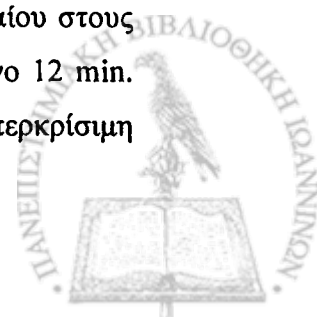
Οξείδιο του μαγνησίου (MgO)

Η κύρια εφαρμογή της μαγνησίας (MgO) είναι ως κύριο συστατικό στην βιομηχανία παραγωγής πυρίμαχων υλικών. Χρησιμοποιείται επίσης ως συμπλήρωμα διατροφής, λίπασμα, καταλύτης καθώς και στην βιομηχανία ελαστικών, πλαστικών και χαρτιού.

Το 70% της παγκόσμιας παραγωγής μαγνησίας προέρχεται από ορυκτά υψηλής περιεκτικότητας σε μαγνήσιο. Το πιο σημαντικό από αυτά είναι ο μαγνησίτης ή λευκόλιθος ($MgCO_3$). Άλλα ορυκτά που περιέχουν μαγνήσιο είναι οι δολομίτες, βρουκίτες και σερπεντίνες.

Η εμπορική μαγνησία διατίθεται σε τρεις βασικούς τύπους: την καυστική, την δίπυρη και την τετηγμένη. Η καυστική μαγνησία παράγεται με θέρμανση του μαγνησίτη σε θερμοκρασία χαμηλότερη των $900\text{ }^\circ\text{C}$ και παρουσιάζει συνολική επιφάνεια $>25\text{ m}^2/\text{g}$. Η δίπυρος μαγνησία παράγεται σε θερμοκρασία υψηλότερη των $1200\text{ }^\circ\text{C}$ και είναι λιγότερο ενεργή από την καυστική. Χρησιμοποιείται κυρίως για την κατασκευή πυρίμαχων υλικών. Η τετηγμένη παράγεται με πύρωση σε θερμοκρασία υψηλότερη των $2800\text{ }^\circ\text{C}$ και αποτελεί πυρίμαχο υλικό υψηλής ποιότητας (Canterford, 1985).

Πρόσφατα διαπιστώθηκε ότι το MgO είναι καταλυτικά ενεργό στην αντίδραση μετεστεροποίησης διαφόρων πρώτων υλών για παραγωγή βιοντήζελ. Οι Di Serio et al., (2006) πέτυχαν 92% ποσοστό ανάκτησης σε μεθυλεστέρες με χρήση καταλύτη MgO σε θερμοκρασία $180\text{ }^\circ\text{C}$. Οι Wang & Yang (2007) ανέφεραν ότι η χρήση του συγκεκριμένου οξειδίου σε υπερκρίσιμες θερμοκρασίες κατά την μετεστεροποίηση σογιέλαιου παρουσίασε υψηλή καταλυτική δράση. Μάλιστα η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης στους $250\text{ }^\circ\text{C}$ και της αναλογίας μεθανόλης/ελαίου στους 36:1 είχε ως αποτέλεσμα την επίτευξη πολύ υψηλών αποδόσεων σε χρόνο 12 min. Παρόμοια αποτελέσματα από τη χρήση του οξειδίου του μαγνησίου σε υπερκρίσιμη μεθανόλη αναφέρονται και από τον Demirbas (2008).



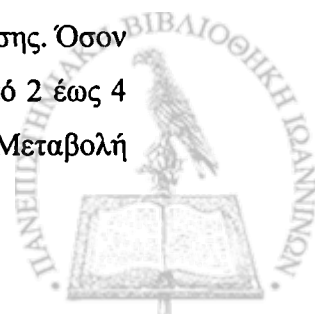
Οξείδιο του ασβεστίου (CaO)

Το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) αποτελεί τον πιο συχνά χρησιμοποιούμενο καταλύτη της συγκεκριμένης κατηγορίας για την παραγωγή βιοντήζελ λόγω της χαμηλής του τιμής, της υψηλής διαθεσιμότητας και της μη τοξικότητας του (Lee et al., 2009). Η αποτελεσματικότητά του στις αντιδράσεις μετεστεροποίησης βελτιώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης και της αναλογίας μεθανόλης/ελαίου (Demirbas, 2007). Σύμφωνα με τους Granados et al., (2007), τα ενεργά κέντρα της επιφάνειας του CaO μπορεί να μολυνθούν από την υγρασία και το CO₂ της ατμόσφαιρας. Επομένως για την βελτίωση της δραστηρότητάς του είναι απαραίτητη η έψηση του σε υψηλή θερμοκρασία (≥ 700 °C) πριν από την αντίδραση για την απομάκρυνση των μολυντών από την επιφάνεια.

1.10.4. Υδροταλκίτες

Ο γενικός τύπος των υδροταλκίτων ή φυλλόμορφων διπλών υδροξειδίων (LDH) είναι: $[M_x^{2+}M'_y^{3+}(\text{OH})_{2(x+y)}]^{b+} [(A^{n-})_{b/n}]_x m\text{H}_2\text{O}$, όπου M είναι μονοσθενές ή δισθενές ιόν (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ή Ca^{2+}), M' τρισθενές μεταλλικό ιόν όπως Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} ή La^{3+} και A^{n-} ανιόν (συνήθως CO_3^{2-}). Χρησιμοποιούνται κυρίως ως ιονικά ιοντοανταλλακτικά υλικά (π.χ. απομάκρυνση τοξικών ανιόντων NO_3^-) και ως καταλύτες σε αντιδράσεις όπως η οξείδωση της μερκαπτάνης, η αλδολική συμπύκνωση και αλκυλίωση (Di Cosimo et al., 1998). Τα τελευταία χρόνια, η μελέτη και χρήση των υδροταλκίτων έχει αποκτήσει μεγάλο ενδιαφέρον επειδή η βασικότητα και η επιφάνειά τους μπορούν να ρυθμιστούν ανάλογα με τη χημική τους σύσταση (Lee et al., 2009). Ο πυρωμένος Mg-Al αποτελεί τον πιο χρησιμοποιημένο τύπο καταλύτη αυτής της κατηγορίας στις αντιδράσεις μετεστεροποίησης (Zeng et al., 2008; Deng et al., 2011).

Σύμφωνα με τους Di Serio et al., (2006), στην επιφάνεια των πυρωμένων υδροταλκίτων απαντούν τρία είδη βασικών κέντρων. Πιο συγκεκριμένα, απαντούν ασθενείς βασικές περιοχές που σχετίζονται με την παρουσία OH^- , ενδιάμεσες βασικές περιοχές που σχετίζονται με τα O^- του Mg-O και ισχυρές βασικές περιοχές που αναφέρονται σε O^{2-} ανιόντα. Οι κύριες παράμετροι που επηρεάζουν τις βασικές καταλυτικές ιδιότητες τους είναι η αναλογία Mg/Al και η θερμοκρασία έψησης. Όσον αφορά την αντίδραση μετεστεροποίησης η αναλογία Mg/Al κυμαίνεται από 2 έως 4 με επικρατούσα αναλογία την 3/1 (Zeng et al., 2008; Deng et al., 2011). Μεταβολή



της αναλογίας προκαλεί μεταβολή της βασικότητας του καταλύτη λόγω αναδιανομής των όξινων-βασικών κέντρων και αλλαγής του περιβάλλοντος των κατιόντων (Mg^{2+} ή Al^{3+}) (Di Cosimo et al., 1998).

Η πύρωση των υδροταλκίτων σε υψηλή θερμοκρασία απομακρύνει την υγρασία και προκαλεί αποϋδροξιλίωση του ενδιάμεσου ανθρακικού άλατος σε CO_2 , με αποτέλεσμα τον σχηματισμό πορώδους δομής και ειδικής επιφάνειας που κυμαίνεται από 200 έως 300 m^2/g (McKenzie et al., 1992).

Η προσθήκη διαφόρων άλλων ενεργών μετάλλων μπορεί να αυξήσει την δραστηριότητα του καταλύτη στην αντίδραση μετεστεροποίησης. Παρουσία καταλύτη KF/Mg-Al υδροταλκίτη (3% wt), η απόδοση σε μεθυλεστέρες φοινικέλαιου έφτασε το 88,7% σε αναλογία μεθανόλης/ελαίου 12:1, θερμοκρασία 65 °C και χρόνο αντίδρασης 5h, ενώ στις ίδιες συνθήκες ο μη εμπλουτισμένος υδροταλκίτης παρουσίασε χαμηλές αποδόσεις (44,7%) (Gao et al., 2008). Ομοίως, αύξηση των αποδόσεων παρατηρήθηκε και με την προσθήκη τρισθενούς σιδήρου σε Mg/Al υδροταλκίτη όπου προκλήθηκε αντικατάσταση ορισμένων ιόντων Al^{3+} από Fe^{3+} (Macala et al., 2008).

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα των συγκεκριμένων καταλυτών είναι ότι παρουσιάζουν υψηλές αποδόσεις στις αντιδράσεις μετεστεροποίησης παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων υγρασίας και ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA) (Santacesaria et al., 2012). Οι Di Serio et al., 2006 μελέτησαν την μετεστεροποίηση σογιέλαιου με χρήση καταλύτη οξειδίου Mg-Al υδροταλκίτη παρουσία νερού (1%) και διαπίστωσαν ότι οι τελικές αποδόσεις δεν επηρεάστηκαν από την παρουσία του.

1.10.5. Μεικτά οξειδία μετάλλων

Το κύριο λόγο παρασκευής μεικτών οξειδίων για καταλυτικές διεργασίες αποτελεί η αυξημένη βασικότητά τους σε σχέση με τα απλά οξειδία. Επιπλέον παρουσιάζουν αυξημένη ανθεκτικότητα στην έκπλυση λόγω ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των οξειδίων καθώς και αντοχή στην παρουσία υγρασίας και ελεύθερων λιπαρών οξέων (Santacesaria et al., 2012).

Όσον αφορά την αντίδραση μετεστεροποίησης, θετικά αποτελέσματα έχουν ληφθεί με τη χρήση καταλυτών όπως $Al_2O_3-SnO_2$, Al_2O_3-ZnO (Macedo et al., 2006), και $MgO-La_2O_3$ (Babu et al., 2008). Άλλοι καταλύτες που έχουν προταθεί περιλαμβάνουν μίγματα οξειδίων αλκαλικών γαιών (κυρίως CaO), σπάνιων γαιών (La) και μεταλλικών οξειδίων μετάπτωσης (Ti, Mn, Fe, Zr, Ce) (Kawashima et al.,



2008). Σε άλλες περιπτώσεις το CaO απλά δεσμεύτηκε σε SiO₂, Al₂O₃, MgO και ZnO για αύξηση της μηχανικής αντοχής του καταλύτη και της αντοχής στην έκπλυση (Yan et al., 2008; Alba Rubio et al., 2010).

1.10.6. Ζεόλιθοι

Είναι μικροπορώδη αργιλοπυριτικά πετρώματα. Χρησιμοποιούνται ως προσροφητές υγρασίας, για το φιλτράρισμα διαφόρων αποβλήτων και ως καταλύτες στην πετροχημική βιομηχανία (Sharma et al., 2011). Οι καταλυτικές ιδιότητες των ζεολίθων καθορίζονται από την χημική τους σύσταση, το μέγεθος και την κατανομή των πόρων 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. Για την παρασκευή βασικών ζεολίθων εφαρμόστηκαν κυρίως δύο τεχνικές. Σύμφωνα με την 1^η, πραγματοποιήθηκε ιοντοανταλλαγή με αλκαλικά μεταλλικά ιόντα (Cs⁺, Rb⁺, K⁺, Na⁺, Li⁺), ενώ στην 2^η έγινε 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 συγκεκριμένη κατηγορία, οι καταλύτες που έχουν μελετηθεί περισσότερο για την παραγωγή βιοντήζελ είναι οι ζεόλιθοι X, οι ETS-4 και ETS-10 με γενικό τύπο $(1+x/2)(1.0\pm 0.25M_{2/n}O):TiO_2:xAl_2O_3:ySiO_2:zH_2O$ και οι μεσοπορώδεις ζεόλιθοι (SBA-15, MCM-41) (Lee et al., 2009).

1.10.7. Υποστηριζόμενα αλκαλιμέταλλα/Ιόντα μετάλλων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες

Τα αλκάλια αποτελούν την πιο κοινή πηγή βασικότητας και συχνά επιλέγονται σαν τα ενεργά μέρη καταλυτών για αντιδράσεις μετεστεροποίησης. Έτσι τα οξειδία του αλουμινίου (Al₂O₃) παρότι όξινα από τη φύση τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βασικοί καταλύτες ύστερα από προσθήκη σε αυτά βασικών στοιχείων. Τα Na, K, Li, Ba και Mg χρησιμοποιούνται στην μεταλλική τους μορφή ή σε διάφορες ιοντικές μορφές αλογόνων, ανθρακικών αλάτων, υδρογόνου και νιτρικών αλάτων.

Η δραστηριότητα της συγκεκριμένης κατηγορίας βασικών καταλυτών εξαρτάται κυρίως από την βασικότητα της επιφάνειας παρά από την ειδική επιφάνεια



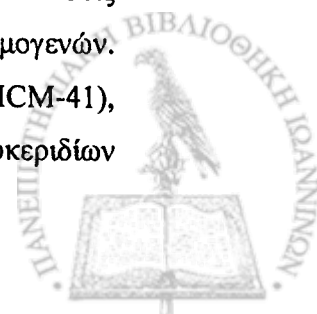
και το μέγεθος των πόρων. Οι καταλύτες που περιλαμβάνουν αλογόνα παρουσιάζουν την υψηλότερη βασικότητα και καταλυτική δραστηριότητα στις αντιδράσεις μετεστεροποίησης (Lee et al., 2009). Για παράδειγμα, οι καταλύτες KF/Al_2O_3 και KI/Al_2O_3 έδωσαν μεγαλύτερα ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων σε σογιέλαιο σε σχέση με τους K_2CO_3/Al_2O_3 , KOH/Al_2O_3 και KNO_3/Al_2O_3 (Xie & Li, 2006). Πολύ θετικά αποτελέσματα υπήρξαν με τον καταλύτη $Na/NaOH/\gamma-Al_2O_3$ σε συνδυασμό με τη χρήση συνδιαλύτη εξανίου. Οι υψηλές αποδόσεις σε μεθυλεστέρες (94%) που ελήφθησαν κατά την μετεστεροποίηση σογιέλαιου ήταν παρόμοιες με εκείνες της ομογενούς κατάλυσης (χρήση $NaOH$) στις ίδιες συνθήκες (θερμοκρασία 60 °C, ταχύτητα ανάδευσης 300 rpm, χρόνος 2h και αναλογία μεθανόλης λαδιού 9/1) (Kim et al., 2004).

Το σημαντικότερο μειονέκτημα των παραπάνω καταλυτών είναι η έκπλυση του εμποτισμένου μετάλλου στο μίγμα της αντίδρασης (Sharma et al., 2011; Santacesaria et al., 2012).

1.10.8. Στερεοί οργανικοί καταλύτες

Η γουανιδίνη [$C(NH)(NH_2)_2$] είναι κρυσταλλικό υλικό υψηλής βασικότητας με τιμή pK_a παρόμοια της πυριδίνης. Το αλκυλιωμένο μόριο της (αλκυγουανιδίνη) είναι ισχυρή μη ιοντική βάση με βασικότητα κοντά στο $NaOH$ και ικανότητα κατάλυσης της αντίδρασης μετεστεροποίησης (Lee et al., 2009). Οι οργανικές βάσεις πλεονεκτούν έναντι άλλων καταλυτών (πχ $NaOH$) στο ότι μπορεί να είναι αποτελεσματικές στην μετεστεροποίηση όξινων μη ραφινρισμένων λαδιών και ότι ο διαχωρισμός βιοντήζελ-γλυκερόλης είναι εύκολος λόγω απουσίας σαπώνων και γαλακτωμάτων (Schuchardt et al., 1995).

Οι ίδιοι συγγραφείς προσπάθησαν να χρησιμοποιήσουν την αλκυγουανιδίνη στην ετερογενή κατάλυση. Οι μέθοδοι παρασκευής ετερογενών καταλυτών περιελάμβαναν δέσμευση της γουανιδίνης TBD (1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene) σε πολυστυρένιο (Schuchardt et al., 1996), ενθυλάκωση του TCG (1,2,3-tricyclohexylguanidine) σε ζεόλιθο Y (Sercheli et al., 1999) και παγίδευση της TBD και TCG σε sol-gel στρώματα SiO_2 και MCM-41 (Sercheli et al., 1999). Οι αποδόσεις των ετερογενών καταλυτών ήταν παρόμοιες με εκείνες των αντίστοιχων ομογενών. Όμως, προβλήματα έκπλυσης της γουανιδίνης (πολυστυρένιο, MCM-41), κατάρρευσης του υποστρώματος (SiO_2) και αντίστασης στην διάχυση τριγλυκεριδίων



στους πόρους (ζεόλιθος Υ) καθιστούν τους συγκεκριμένους καταλύτες μη αποδεκτούς σε εμπορική κλίμακα (Schuchardt et al., 1996; Sercheli et al., 1999).

Η χρήση αμμωνιακών πολυμερών ρητινών (PA360s) έχει επίσης παρουσιάσει ικανοποιητικές καταλυτικές αποδόσεις. Το μειονέκτημά τους είναι ότι τα υδροξύλια της ρητίνης μπορεί να αντιδράσουν με τα ελεύθερα λιπαρά οξέα της πρώτης ύλης με αποτέλεσμα να απαιτείται πλύσιμο του καταλύτη με NaOH μετά την αντίδραση για την αναγέννηση των -OH στην επιφάνειά του (Lee et al., 2009).



2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Το τηγανισμένο ηλιέλαιο ήταν προσφορά του φοιτητικού εστιατορίου του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Το κραμβέλαιο προέκυψε από μηχανική έκθλιψη σπόρων ελαιοκράμβης που συγκομίστηκαν από πειραματική καλλιέργεια στον αγρό του ΤΕΙ Άρτας το έτος 2013.

Όλα τα υλικά μαγνησίας (MgO) προήλθαν από φυσικά είδη λευκόλιθου MgCO₃ (μαγνησίτη) υψηλής και χαμηλής καθαρότητας τα οποία ελήφθησαν από την εταιρεία Ελληνικοί Λευκόλιθοι Α.Μ.Β.Ν.Ε.Ε., στη Γερακινή Χαλκιδικής.

Χρησιμοποιήθηκαν μεθανόλη (pro analysis), NaOH, κιτρικό οξύ, εξάνιο (analysis), συνθετικό Mg(OH)₂, Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, Na₂CO₃ και νιτρικά άλατα (Ni, Co, Zn) από την Merck, πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) (μέσο μοριακό βάρος 30000-70000) από την Sigma Aldrich και Na₂SO₄ από την Carlo Erba.

2.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΕΛΑΙΩΝ

2.2.1. Οξύτητα

10±0,01 g δείγματος ελαίου αναμιχτήκαν με 50 ml ισομοριακού μίγματος αιθανόλης-διαιθυλαιθέρα σε κωνική φιάλη. Ακολούθησε ογκομέτρηση με διάλυμα NaOH 0.1N και δείκτη φαινολοφθαλεΐνη. Όλες οι μετρήσεις έγιναν εις διπλούν.

Η οξύτητα εκφράστηκε σε ποσοστό % του ελαϊκού οξέος σύμφωνα με την παρακάτω αντιστοιχία:

$$A\% = V \text{ ml NaOH } 0.1N \times 2.82 / m(\text{g}) \text{ ελαίου}$$

2.2.2. Υγρασία

Η % υγρασία των ελαίων προσδιορίστηκε σταθμικά, σύμφωνα με την μέθοδο που περιγράφεται από τον Raquot (1979). Πιο συγκεκριμένα, 20 g ελαίου θερμάνθηκαν υπό ανάδευση σε αμμόλουτρο μέχρι τους 103 °C. Ακολούθησε ψύξη σε ξηραντήρα για 1 h και νέα ζύγιση. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε μέχρι η διαφορά δύο διαδοχικών ζυγίσεων να μην ξεπερνούσε τα 0,002 g. Η % υγρασία προσδιορίστηκε από τον τύπο:



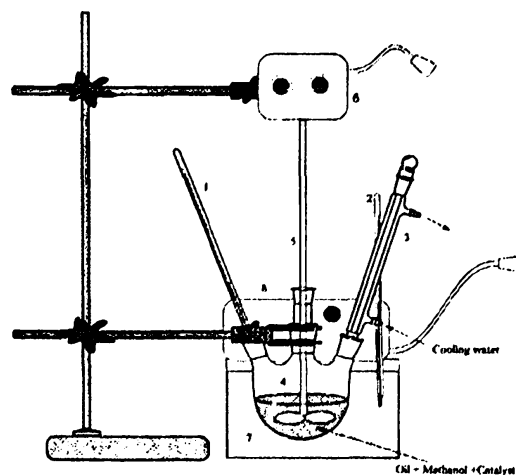
$$100 (m-m_1)/m$$

Όπου m : αρχικό βάρος ελαίου και m_1 : βάρος ελαίου μετά από θέρμανση στους 103 °C.

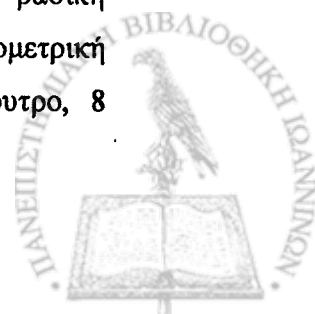
2.3. ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

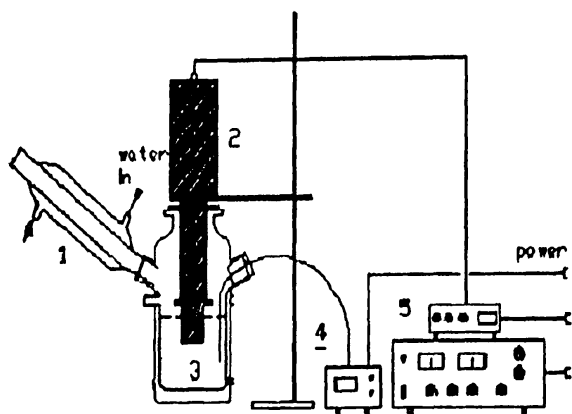
2.3.1. Αντίδραση βασικής μετεστεροποίησης ομογενούς κατάλυσης

Σε τρίλαιμη ογκομετρική φιάλη (250 ml), όπου είχε προσαρμοσθεί ψυκτήρας, αναμίχθηκαν 80 g ελαίου (τηγανισμένο ηλιέλαιο ή κραμβέλαιο), 30 ml μεθανόλης (αναλογία σε ποιε μεθανόλης/λαδιού 7:1) και NaOH σε διάφορες συγκεντρώσεις (0,5%, 1,0%, 1,5% κ.β. ελαίου). Η φιάλη τοποθετήθηκε σε θερμό υδατόλουτρο με ροοστάτη θερμοκρασίας. Η ανάδευση πραγματοποιήθηκε είτε με τη χρήση μηχανικού αναδευτήρα (IKA RW20, 600 rpm, 60±2 °C) (Σχήμα 2.1), είτε με τη χρήση συσκευής υπερήχων (Hielscher, UP400S) (Σχήμα 2.2). Η μέγιστη ισχύς της συσκευής ήταν 400W και η συχνότητα 24 kHz. Το κέρας της συσκευής (διάμετρος 7 mm) τοποθετήθηκε στη μέση του βάθους της μεθανολικής φάσης. Δείγματα των 5 ml λαμβάνονταν ανά 10 min για τον έλεγχο της πορείας μετεστεροποίησης. Με το τέλος της αντίδρασης, το μίγμα τοποθετήθηκε σε διαχωριστική χοάνη. Ακολούθησε η απομάκρυνση της γλυκερόλης (κατώτερη φάση), προσθήκη 4% μεθανολικού διαλύματος κιτρικού οξέος και έκπλυση με θερμό απεσταγμένο νερό (περίπου 70 °C) μέχρι το υδατικό διάλυμα να γίνει ουδέτερο. Τέλος, η υγρασία απομακρύνθηκε με τη χρήση άνυδρου Na₂SO₄.



Σχήμα 2.1. Σχηματική διάταξη χρήσης μηχανικού αναδευτήρα στη βασική μετεστεροποίηση (1.,2. Θερμόμετρα, 3. Ψυκτήρας νερού, 4. Τρίλαιμη ογκομετρική φιάλη, 5. Ράβδος ανάδευσης, 6. Μηχανικός αναδευτήρας, 7. Υδατόλουτρο, 8 Ροοστάτης θερμοκρασίας.





Σχήμα 2.2. Σχηματική διάταξη χρήσης συσκευής υπερήχων στη βασική μετεστεροποίηση [1. Ψυκτήρας νερού 2. Κέρας υπερήχων (sonotrode) 3. Δοχείο αντίδρασης 4. Θερμόμετρο 5. Συσκευή υπερήχων]

2.4. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

2.4.1. Παρασκευή καταλυτών

2.4.1.1. Παρασκευή καταλυτών μαγνησίας από πετρώματα μαγνησίτη και συνθετικά υδροξειδία

Τα βιομηχανικά δείγματα καταλυτών της εταιρείας Ελληνικοί Λευκόλιθοι Α.Μ.Β.Ν.Ε.Ε (ΕΛ.Λ.) (NM-3,4) παρήχθησαν έπειτα από επεξεργασία σε περιστροφικό κλίβανο του μεταλλείου της εταιρείας σε διαφορετικές θερμοκρασίες, ανάλογα με τον επιθυμητό βαθμό πυροσυσσώματωσης και τη ζητούμενη ενεργότητα/ειδική επιφάνεια της τελικής μαγνησίας. Η αρχική πρώτη ύλη των NM-3 και NM-4 ήταν λευκόλιθος ($MgCO_3$) υψηλής και χαμηλής καθαρότητας αντίστοιχα. Από κάθε παραγόμενο προϊόν συλλέχθηκε αντιπροσωπευτικό δείγμα το οποίο σπάστηκε σε κοκκομετρία -5 mm σε σιαγωνωτό σπαστήρα (Braun Chirmunk VP 67, 3HP) και αλέστηκε σε δισκόμυλο (Braun Pulverizer P000, 2HP) μέχρι κοκκομετρίας -180 μm. Το NM-7 (δίτυρος μαγνησία) παρασκευάστηκε από πύρωση $MgCO_3$ σε υψηλή θερμοκρασία ($>1300^\circ C$). Τα αντίστοιχα εργαστηριακά δείγματα καυστικής μαγνησίας (NM-11 και NM-13) παρήχθησαν μέσω έψησης των αρχικών λευκόλιθων υψηλής και χαμηλής καθαρότητας αντίστοιχα (σε κοκκομετρία -5 mm) σε διαφορετικές συνθήκες προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας και στην ειδική επιφάνεια και την ορυκτολογική σύσταση. Το NM-11 ψήθηκε στους

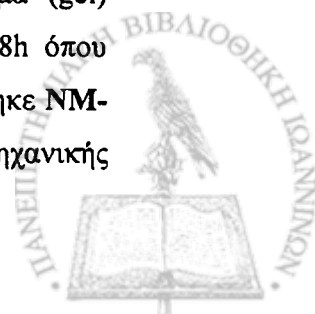
700°C για 1h και το NM-13 στους 800°C για 4 h. Τα συνθετικά δείγματα μαγνησίας (NM-20, NM-23) παρήχθησαν έπειτα από έψηση συνθετικού $Mg(OH)_2$ σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (600°C). Το NM-20 προήλθε από έψηση υδροξειδίου που καταβυθίστηκε βιομηχανικά με χρήση δολομίας, ενώ το NM-23 από εργαστηριακή έψηση πολύ καθαρού υδροξειδίου που καταβυθίστηκε με χρήση καυστικής σόδας. Επιπλέον, μελετήθηκε και ένα δείγμα μαγνησίας (NM-16) προερχόμενο από φυσικό ορυκτό ολιβίνη $(Mg,Fe)_2SiO_4$ καθαρότητας 82%. Η παρασκευή των καταλυτών πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις της εταιρείας Ελληνικοί Λευκόλιθοι Α.Μ.Β.Ν.Ε.Ε.

2.4.1.2. Παρασκευή μεικτών οξειδίων από φυλλόμορφα διπλά υδροξείδια (LDH)

Υδατικό διάλυμα 0,15 mol (για το Mg_3Al) ή 0,0675 mol (για τα τριμεταλλικά δείγματα) $Mg(NO_3)_2$ αναμίχθηκε με υδατικό διάλυμα 0,05 mol $Al(NO_3)_3$ (για το Mg_3Al) ή 0,03 mol $Al(NO_3)_3$ και 0,0225 mol του τρίτου νιτρικού άλατος (Ni, Co, Zn). Το τελικό διάλυμα νιτρικών προστέθηκε στάγδην σε υδατικό διάλυμα 0,075 mol Na_2CO_3 με παράλληλη ρύθμιση του pH στο 10 με προσθήκη 50% κ.β. υδατικού NaOH. Το τελικό αιώρημα αναδεύτηκε στους 65°C για 18 ώρες. Ακολούθησε διήθηση και έκπλυση (παρασκευή LDH). Το τελικό μίκτο οξείδιο προέκυψε από έψηση του LDH στους 450 - 500°C για 5 ώρες. Η παρασκευή των συγκεκριμένων καταλυτών πραγματοποιήθηκε στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ) στη Θεσσαλονίκη.

2.4.1.3. Παρασκευή καταλυτών μαγνησίας με χρήση πολυβινυλικής αλκοόλης (NM-x/PVA)

Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν σύμφωνα με την μέθοδο που αναφέρεται από τους Guo et al., (2004) για παρασκευή σπινέλιων $MgAl_2O_4$. 2g MgO βιομηχανικής προέλευσης διαλύθηκαν σε 4 ml HNO_3 (65% v/v) και αραιώθηκαν έως τα 50 ml με H_2O . Στη συνέχεια προστέθηκαν 17,685g πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA) (MB: 30000-70000 g/mol) σε αναλογία $Mg/PVA=1/5$ και το μείγμα αναδεύτηκε 24h. Έπειτα προστέθηκε NH_3 (25% v/v) μέχρι το pH να ρυθμιστεί στο 10, ακολούθησε ανάδευση για 3h και ωρίμανση 24h σε ηρεμία. Εν συνεχεία, το μείγμα (gel) ξηράνθηκε για 10h στους 90°C και τέλος θερμάνθηκε στους 600°C για 8h όπου ελήφθη το τελικό προϊόν. Η σειρά δειγμάτων MgO που προέκυψε ονομάστηκε NM-x/PVA με x=3β, 4β, 7, 11β, 15β, που αντιπροσωπεύει το όνομα της βιομηχανικής



καυστικής, εργαστηριακής, ή δίτυρης μαγνησίας που χρησιμοποιήθηκε ως αρχική πηγή του μαγνησίου. Για την προσπάθεια σύνθεσης μικτού οξειδίου Mg και Si με τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκε το δείγμα NM-16 ως αρχική πηγή (NM-16/PVA). Οι συγκεκριμένοι καταλύτες παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

2.4.2. Χαρακτηρισμός καταλυτών

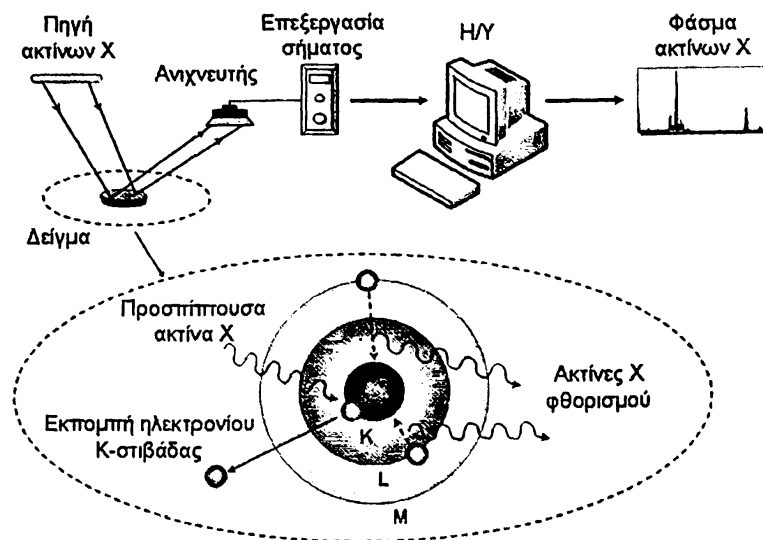
2.4.2.1 Φασματοσκοπία ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF)

Η φασματοσκοπία XRF (X-Ray Fluorescence) χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση περιβαλλοντικών, γεωλογικών, βιολογικών, βιομηχανικών και άλλων δειγμάτων. Συγκρινόμενη με ανταγωνιστικές τεχνικές [π.χ. φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, (AAS) και φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, (ICP-AES)], η μέθοδος XRF πλεονεκτεί κατά το ότι είναι μη καταστρεπτική, ταχεία και εφαρμόσιμη σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων. Επιπλέον, δεν απαιτεί πολύπλοκη προετοιμασία των προς ανάλυση δειγμάτων ενώ η ανάλυση των φασμάτων είναι κατά κανόνα απλή.

Η μέθοδος στηρίζεται στη διέγερση των ατόμων του δείγματος από ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και στην ανίχνευση των ακτίνων X που εκπέμπονται από το δείγμα κατά τη μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στη βασική τους κατάσταση. Στο φάσμα ακτίνων X εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών. Η θέση των κορυφών οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημι-ποσοτική ή ποσοτική ανάλυση) (Σχήμα 2.3).

Η ανάλυση XRF στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε με τη χρήση οργάνου Spectro X-Lab 2000 στο εργαστήριο της εταιρείας ΕΛ.Λ. στη Θεσ/νίκη και χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων μαγνησίας.





Σχήμα 2.3. Τυπική διάταξη και αρχή λειτουργίας XRF

2.4.2.2 Φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES)

Η τεχνική ICP-AES είναι μία φασματοφωτομετρική τεχνική που εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι τα διεγερμένα ηλεκτρόνια εκπέμπουν ενέργεια, σε συγκεκριμένο μήκος κύματος όταν επιστρέφουν στην βασική κατάσταση. Αν και κάθε στοιχείο εκπέμπει ενέργεια σε διάφορα μήκη κύματος, στην τεχνική αυτή είναι σύνηθες να επιλέγεται ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος για κάθε στοιχείο. Η ένταση της ενέργειας που εκπέμπεται είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου αυτού στο υπό ανάλυση δείγμα. Έτσι, προσδιορίζοντας ποια μήκη κύματος εκπέμπονται από ένα δείγμα και τις αντίστοιχες εντάσεις είναι δυνατή η εύρεση της στοιχειακής σύστασης ενός δείγματος. Η διέγερση των ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται με Επαγωγικά Συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma, ICP) που παράγεται σε αέριο Ar σε ατμοσφαιρική πίεση και διατηρείται με παροχή ενέργειας επαγωγικής σύζευξης από πεδίο υψηλής συχνότητας που δημιουργείται από επαγωγικό πηνίο εναλλασσόμενου ρεύματος 30MHz και ισχύος 1000-2000W. Η θερμοκρασία του πλάσματος είναι τέτοια (6000-10000 K) ώστε να είναι κατάλληλη για την ατμοποίηση, διέγερση και ιονισμό των στοιχείων του δείγματος. Η ευρεία χρήση της τεχνικής αυτής για την στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων βασίζεται στην μείωση των χημικών παρεμποδίσεων από άλλα στοιχεία στο δείγμα λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επιτυγχάνονται, στον προσδιορισμό ακόμα και πολύ χαμηλών

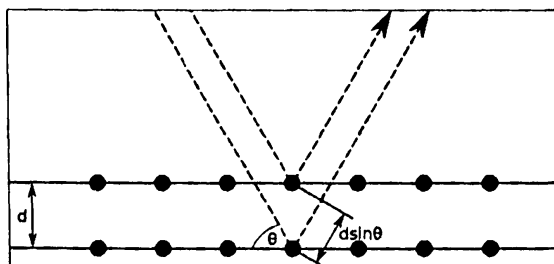


συγκεντρώσεων στοιχείων, στον προσδιορισμό ευρείας κλίμακας συγκεντρώσεων και στην υψηλή ευαισθησία και ακρίβεια της.

Η τεχνική ICP-AES χρησιμοποιήθηκε για την χημική ανάλυση των μεικτών οξειδίων από φυλλόμορφα διπλά υδροξείδια. Η διαλυτοποίηση πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της όξινης χώνευσης, κατά την οποία το δείγμα διαλυτοποιείται στα οξέα H_2SO_4 , HF και HNO_3 , στη συνέχεια ψύχεται και αραιώνεται με νερό και ακολουθεί προσδιορισμός της σύστασης των διαλυμάτων με την τεχνική ICP-AES. Η συγκέντρωση των μετάλλων στα διαλυτοποιημένα δείγματα μετρήθηκε σε φασματοφωτόμετρο Plasma 40 Perkin Elmer εφοδιασμένο με εκνεφωτή υπερήχων τύπου Cetac6000AT+ το οποίο βρίσκεται στο Εργαστήριο Ανάλυσης και Χαρακτηρισμού Στερεών (ΕΑΧΣ) του Ινστιτούτου Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ) στη Θεσσαλονίκη.

2.4.2.3. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων -X (X-Ray Diffraction, XRD) εφαρμόζεται σήμερα ευρέως για την ταυτοποίηση και τον χαρακτηρισμό κρυσταλλικών υλικών. Οι ακτίνες-X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda=10^{-11} - 10^{-9}$ m και έχουν επαρκή ενέργεια ώστε να διεισδύουν σε στερεά και να μας παρέχουν πληροφορίες για την εσωτερική τους δομή. Η μέθοδος βασίζεται στην ελαστική κρούση και ανάκλαση μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων-X από τα επίπεδα που σχηματίζουν τα άτομα του στερεού (Σχήμα 2.4.). Η γωνία πρόσπτωσης θ της ακτινοβολίας στην οποία παρατηρείται ανάκλαση εξαρτάται από την απόσταση d των παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων σύμφωνα με το νόμο περίθλασης του Bragg: $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$, όπου $n=1,2,3,\dots$ ακέραιος, ο οποίος καλείται τάξη της ανάκλασης και λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας X (Jaffe, 1988).



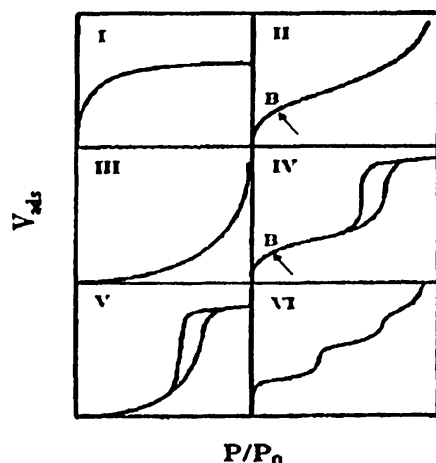
Σχήμα 2.4. Ανάκλαση ακτίνων-X από παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα

Η μελέτη της δομής των υλικών μαγνησίας και των καταλυτών τύπου $(Mg_xN)_zAl_yO$ για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων Χ σκόνης ελεγχόμενο από ηλεκτρονικό υπολογιστή (Siemens D-500) του ΙΔΕΠ/ ΕΚΕΤΑ, στη Θεσσαλονίκη. Τα δεδομένα καταγράφηκαν στην περιοχή γωνιών $5^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$ με βήμα $0,017^\circ/\text{sec}$. Οι καταλύτες τύπου NM-x/PVA αναλύθηκαν σε μονάδα ακτίνων- Χ σκόνης τύπου XRD Brükker P8 Advance στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

2.4.2.4. Προσρόφηση – εκρόφηση N_2

Ο χαρακτηρισμός των μικροπορώδων και μεσοπορώδων υλικών πραγματοποιείται με ποροσιμετρία N_2 . Μέσω των ισόθερων προσρόφησης-εκρόφησης υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια ενός υλικού και ο ειδικός όγκος των πόρων αυτού.

Οι ισόθερες προσρόφησης ταξινομούνται σε έξι κατηγορίες σύμφωνα με την IUPAC οι οποίες φαίνονται στο Σχήμα 2.5 (Sing et al., 1985).



Σχήμα 2.5. Τυπικές μορφές ισόθερων προσρόφησης σύμφωνα με την κατάταξη IUPAC (P - μερική πίεση, P_0 - πίεση κορεσμού υπό δεδομένη θερμοκρασία, V_{ads} - όγκος προσροφημένου N_2)

Η ισόθερος της *μορφής I* είναι γνωστή και ως ισόθερος Langmuir και απαντάται όταν η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε λίγα μόνο στρώματα. Αυτή η μορφή ισόθερου εντοπίζεται κυρίως στα μικροπορώδη υλικά (π.χ. ζεόλιθοι) καθώς



το μέγεθος των πόρων δεν υπερβαίνει κατά πολύ τη διάμετρο των προσροφούμενων μορίων.

Η ισόθερμος της *μορφής II* παρουσιάζει αύξηση του προσροφούμενου αερίου πέρα από το σημείο που παρατηρείται ο σχηματισμός μονοστρώματος, δηλαδή στο σημείο που αντιστοιχεί σε πίεση $P/P_0 = 0.1-0.3$. Αυτή η αύξηση οφείλεται στην συμπύκνωση του προσροφούμενου στους πόρους του προσροφητικού.

Η ισόθερμος της *μορφής III* είναι μια πιο σπάνια περίπτωση και παρατηρείται όταν οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων του προσροφημένου αερίου είναι ισχυρότερες από τις δυνάμεις συνάφειας προσροφούμενου – προσροφητικού για το σχηματισμό μονοστρώματος.

Η ισόθερμος της *μορφής IV* εμφανίζεται κυρίως σε μεσοπορώδη υλικά. Αρχικά έχουμε το σχηματισμό του μονοστρώματος αλλά εν συνεχεία με την αύξηση της πίεσης τα μόρια του προσροφούμενου συμπυκνώνονται στους πόρους σχηματίζοντας ένα ή περισσότερα στρώματα.

Η ισόθερμος της *μορφής V* είναι παρόμοια με την ισόθερμο III, με τη μόνη διαφορά ότι αυτή τείνει σε κορεσμό σε υψηλές πιέσεις.

Τέλος η ισόθερμος της *μορφής VI* χαρακτηρίζει βαθμιαία πολυστρωματική προσρόφηση σε διαδοχικά βήματα (1^ο στρώμα, 2^ο στρώμα κ.λ.π) το δε σχήμα αυτής εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το σύστημα που εξετάζεται.

Η ειδική επιφάνεια για πορώδη, αλλά και μη πορώδη υλικά, προσδιορίζεται συνήθως με χρήση της ισοθέρμου προσρόφησης BET που αναπτύχθηκε από τους Stephen Braunnauer et al., το 1938. Ο προσδιορισμός του μονομοριακού στρώματος αζώτου γίνεται χρησιμοποιώντας την εξίσωση BET

$$\frac{P/P_0}{V(1-(P/P_0))} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0}$$

όπου P η πίεση του N_2 , P_0 η τάση ατμών του υγρού N_2 στους 77K, V_m ο απαιτούμενος όγκος N_2 για τον σχηματισμό μονοστρώματος και C η σταθερά της εξίσωσης BET.

Η ειδική επιφάνεια του στερεού υπολογίζεται συνήθως συναρτήσει του όγκου V_m του ροφημένου αερίου που αντιστοιχεί σε μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας του στερεού, σύμφωνα με τη σχέση:

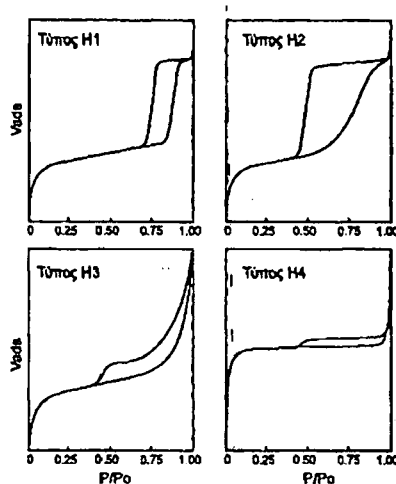
$$S_g = \frac{V_m \cdot N_{AV}}{V_n} \alpha$$



όπου N_{AV} είναι ο αριθμός του Avogadro = $6,023 \times 10^{23}$ μόρια/mol, V_n είναι ο γραμμομοριακός όγκος αερίου (STP) = $22414 \text{ cm}^3/\text{g}$ και a είναι η προβολική επιφάνεια του μορίου του αερίου, για το N_2 : $a = 16,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$.

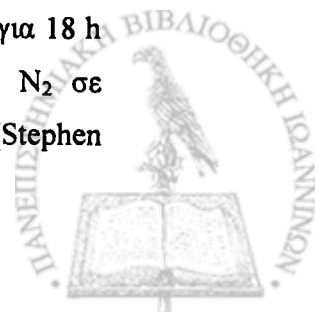
Στα πορώδη υλικά οι ισόθερμοι εκρόφησης παρουσιάζουν συχνά υστέρηση σε σχέση με τις ισόθερμους προσρόφησης. Η δε μορφή του βρόγχου υστέρησης είναι ενδεικτική για το σχήμα των πόρων. Σύμφωνα με την IUPAC οι βρόγχοι υστέρησης ταξινομούνται στους εξής τέσσερις τύπους (Σχήμα 2.6):

- Ο τύπος H1 αναφέρεται σε ομοιόμορφους πόρους
- Ο τύπος H2 αναφέρεται σε υλικά με ευρεία κατανομή μεσοπόρων
- Οι τύποι H3 και H4 αναφέρονται σε υλικά φυλλόμορφα ή με σχισμοειδείς πόρους.



Σχήμα 2.6. Κατάταξη βρόγχων υστέρησης κατά IUPAC κατά την φυσική προσρόφηση σε πορώδη υλικά.

Τα πορώδη χαρακτηριστικά των δειγμάτων μελετήθηκαν με πειράματα φυσικής προσρόφησης/ εκρόφησης αζώτου τα οποία έγιναν με τη χρήση αυτόματων αναλυτών προσρόφησης αερίων Autosorb-1 της Quantachrome που υπήρχαν στο ΕΑΧΣ, στο ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ και στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια: α) απαέρωση της επιφάνειας των δειγμάτων σε θερμοκρασία 250°C για 18 h υπό κενό $1,33 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ και β) μέτρηση του προσροφούμενου όγκου N_2 σε θερμοκρασία 77 K . Η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε με τη μέθοδο BET (Stephen



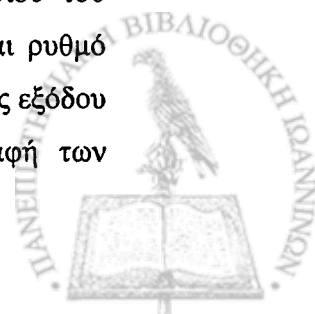
Brunauer, Paul Emmett και Edward Teller), ενώ ο συνολικός όγκος των πόρων από τον όγκο του υγρού αζώτου σε $P/P_0=0.99$.

2.4.2.5. Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση CO₂ (TPD-CO₂)

Η θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση (TPD) αερίων αποτελεί μία μέθοδο θερμικής ανάλυσης κατά την οποία καταγράφεται η εκροφούμενη ποσότητα του αερίου, το οποίο έχει προηγουμένως προσροφηθεί στο υλικό, υπό την ροή ενός αδρανούς αερίου και με ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού. Το εμβαδόν κάτω από το καταγράφημα είναι ανάλογο της συγκέντρωσης του αερίου. Η ποσότητα του αερίου (CO₂) που εκροφάται και η αντίστοιχη θερμοκρασία παρέχουν ποσοτικές πληροφορίες για τη συγκέντρωση και την ισχύ των βασικών στο υλικό. Γενικά, με την αύξηση της θερμοκρασίας εκροφούνται αρχικά τα προσροφημένα μόρια από τις ασθενέστερες θέσεις και εν συνεχεία από τις ισχυρότερες. Συνεπώς η ποσότητα του οξέος που εκροφάται σε διάφορες θερμοκρασίες είναι ένα μέτρο της κατανομής των βασικών θέσεων ανάλογα με τη σχετική ισχύ τους. Κρίσιμα σημεία κατά την διεξαγωγή πειραμάτων TPD είναι:

- α) Η θερμοκρασία προσρόφησης του μορίου βάσης και η απομάκρυνση της περίσσειας της αέριας-βάσης από το υλικό, με ροή καθαρού αδρανούς φέροντος αερίου πριν το ξεκίνημα της εκρόφησης.
- β) Ο ρυθμός ροής του φέροντος αερίου και ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας.
- γ) Η χρησιμοποίηση κατάλληλου οργάνου-ρυθμιστή της παροχής ενέργειας στο φούρνο, ώστε να διατηρείται σταθερός ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας στο δείγμα ανεξάρτητα από τις επιμέρους ενδόθερμες ή εξόθερμες διεργασίες που μπορεί να συμβαίνουν κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Οι βασικές ιδιότητες των καταλυτών μελετήθηκαν στο ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ. Πιο συγκεκριμένα, η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε προκατεργασία του δείγματος σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (580°C) για 60 min υπό ροή He και στη συνέχεια ψύξη στους 70°C. Η προσρόφηση του CO₂ πραγματοποιήθηκε στους 70°C υπό ροή 40% CO₂ σε He για 60 min. Αμέσως μετά πραγματοποιήθηκε έκπλυση του συστήματος υπό ροή He για 4 ώρες για την απομάκρυνση του φυσικά προσροφημένου CO₂. Η θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα πραγματοποιήθηκε με θέρμανση από τους 70°C στους 650°C και ρυθμό ανόδου 10°C/min υπό ροή He. Τέλος, γινόταν συνεχής ανάλυση του ρεύματος εξόδου με τετραπολικό φασματογράφο μάζας (Omnistar Balzers) και καταγραφή των

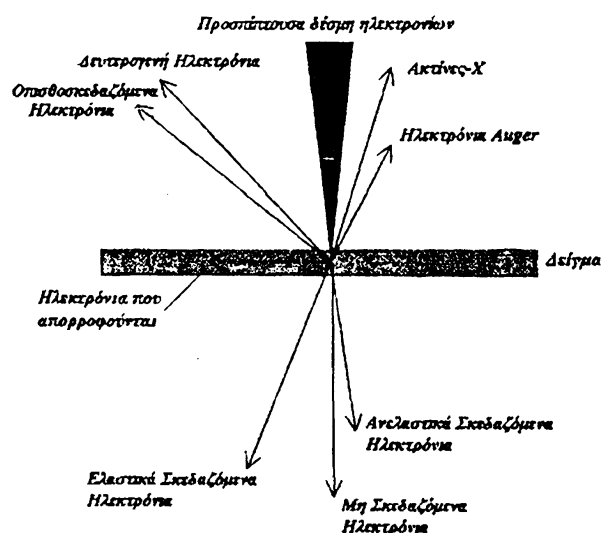


ακόλουθων λόγων μάζας/φορτίου (m/e): $CO_2=44$, $H_2O=18$, $O_2=32$, Η ποσοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με βάση το λόγο (m/e)=44 του CO_2 μετά από βαθμονόμηση του φασματογράφου με παλμική ροή ρεύματος CO_2 γνωστής συγκέντρωσης.

2.4.2.6. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM (Scanning Electron Microscopy) είναι τεχνική που εφαρμόζονται 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.

Στην τεχνική SEM μία δέσμη ηλεκτρονίων επιταχύνεται από μία διαφορά δυναμικού 5-40 kV και προσπίπτει στην επιφάνεια του υλικού. Από τις ελαστικές κρούσεις παράγονται τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered electrons) που διατηρούν το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειάς τους, ενώ από τις ανελαστικές κρούσεις παράγονται τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons) που έχουν σημαντικά μειωμένη ενέργεια (Σχήμα.2.7). Από την ανίχνευση των δευτερογενών ηλεκτρονίων δημιουργούνται οι εικόνες της επιφάνειας του δείγματος που είναι μεγενθυμένες μέχρι και 150000 φορές. Από τις ανελαστικές κρούσεις παράγονται επίσης ακτίνες $-X$ που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της επιφανειακής σύστασης των δειγμάτων με την τεχνική Energy Dispersive Spectra X-ray Analysis (EDS X-ray) (Flegler et al., 1993).



Σχήμα 2.7. Αλληλεπίδραση προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων-δείγματος στην Ηλεκτρονική μικροσκοπία



Η μελέτη της μορφολογίας και του μεγέθους των σωματιδίων των καταλυτών μαγνησίας και των μικτών οξειδίων από LDH πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) JEOL 6300, με ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς ακτίνων X Oxford Link ISIS-2000 που υπάρχει στο ΕΑΧΣ του ΙΔΕΠ/ ΕΚΕΤΑ στη Θεσσαλονίκη, ενώ οι μετρήσεις στους καταλύτες NM-x/PVA έγιναν με τη χρήση μικροσκοπίου SEM του οίκου JEOL τύπου JSM 5600 στα 20 kV του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

2.4.3. Αντίδραση μετεστεροποίησης ετερογενούς κατάλυσης

Σε τρίλαιμη ογκομετρική φιάλη (100 ml), όπου είχε προσαρμοσθεί ψυκτήρας, αναμίχθηκαν 10 g ελαίου (τηγανισμένο ηλιέλαιο ή κραμβέλαιο), 10 ml μεθανόλης (αναλογία σε mole μεθανόλης/ελαίου 20:1), 10 ml εξανίου (συν-διαλύτης) και 0,5 g καταλύτη (5% κ.β. ελαίου). Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε μαγνητικό αναδευτήρα (Velp Scientifica, Italy) υπό θέρμανση. Στην ετερογενή κατάλυση έγινε χρήση του μαγνητικού αναδευτήρα (έναντι μηχανικού αναδευτήρα και συσκευής υπερήχων) επειδή η χρονική διάρκεια των πειραμάτων ήταν κατά πολύ μεγαλύτερη και σε υψηλότερη θερμοκρασία με αποτέλεσμα να υπάρχουν απώλειες σε μεθανόλη και εξάνιο λόγω εξάτμισης στο περιβάλλον. Η θερμοκρασία της αντίδρασης κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παρέμενε σταθερή ($70 \pm 2^\circ\text{C}$) και η ταχύτητα ανάδευσης ήταν 1300 rpm. Δείγματα των 2 ml λαμβάνονταν ανά καθορισμένα χρονικά διαστήματα (1,3,6 h) για τον έλεγχο της πορείας μετεστεροποίησης. Με το τέλος της αντίδρασης ακολούθησε η απομάκρυνση του καταλύτη με τη χρήση φυγόκεντρου (Heraeus, 8000 rpm, 15 min., 4°C) και των διαλυτών με τη χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα (rotavapor). Ο διαχωρισμός των φάσεων πραγματοποιήθηκε σε διαχωριστική χοάνη, όπου απομακρύνθηκε η γλυκερόλη (κατώτερη φάση). Ακολούθησε πλύση της στοιβάδας των μεθυλεστέρων με θερμό νερό και ξήρανση με άνυδρο Na_2SO_4 .

2.5. ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΩΝ

Η ανάλυση μεθυλεστέρων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αέριου χρωματογράφου Agilent 6820 με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID) και χειροκίνητη εισαγωγή δείγματος. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η 122-3232



DB-FFAP με χαρακτηριστικά: μήκος (m) = 30, I.D. (μm) = 250 και πάχος στατικής φάσης (μm) = 0,25 της J and W Scientific Agilent Technologies (Η.Π.Α.).

Η ανάλυση των παραγόμενων μεθυλεστέρων στα πειράματα μετεστεροποίησης του τηγανισμένου ελαίου και του κραμβέλαιου πραγματοποιήθηκε συγκρίνοντας τους χρόνους κατακράτησης και τις κορυφές τους με τις αντίστοιχες του πρότυπου διαλύματος μεθυλεστέρων. Ως πρότυπο διάλυμα μεθυλεστέρων χρησιμοποιήθηκε το FAME MIX GLC-10 (SUPELCO, Cat.NO 1891). Το διάλυμα FAME παρασκευάστηκε διαλύοντας 100 mg προτύπου σε 10 ml εξάνιου.

Ως εσωτερικό πρότυπο χρησιμοποιήθηκε ο μεθυλεστέρας του δεκαεπτανικού οξέος (Sigma- Aldrich, 51633-5G) διαλυμένος σε εξάνιο (10 mg/ml). Για τον υπολογισμό του % περιεχομένου σε μεθυλεστέρες του τελικού προϊόντος, 1 ml διαλύματος εσωτερικού προτύπου προστέθηκε σε 100 mg δείγματος και ο όγκος συμπληρώθηκε με εξάνιο ως 10 ml. Τέλος, πραγματοποιήθηκε έγχυση 1μl στον αέριο χρωματογράφο.

Για τον υπολογισμό του % περιεχομένου μεθυλεστέρων χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω τύπος:

$$C = \frac{(\Sigma A) - AEI}{AEI} \times \frac{CEI \times VEI}{m} \times 100\%$$

Όπου ΣΑ: το συνολικό εμβαδό των κορυφών των μεθυλεστέρων C16 – C18:3

AEI: το εμβαδό της κορυφής του δεκαεπτανικού οξέος

CEI: η συγκέντρωση σε mg/ml του διαλύματος δεκαεπτανικού οξέος

VEI: ο όγκος σε ml του διαλύματος δεκαεπτανικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε

m: η μάζα του δείγματος (mg).

Αεριοχρωματογραφικές συνθήκες:

Θερμοκρασία έγχυσης: 250°C

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα: 180°C (5 min) άνοδος της θερμοκρασίας 3°C/min μέχρι τους 240°C και παραμονή για 10 min.

Φέρον αέριο: Ήλιο (He) με ταχύτητα ροής 1 ml/min

Παροχή υδρογόνου: 30 ml/min

Παροχή αέρα: 400 ml/min

Παροχή αζώτου (βοηθητικό αέριο): 30 ml/min

Μέθοδος split με λόγο 1:20



3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΛΑΙΩΝ (ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ)

Η σύσταση σε λιπαρά οξέα του τηγανισμένου ηλιέλαιου και κραμβέλαιου με βάση την ανάλυση χρωματογραφίας παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1. Σύσταση σε λιπαρά οξέα τηγανισμένου ηλιέλαιου και κραμβέλαιου

Λιπαρό οξύ	Μοριακό βάρος	Περιεκτικότητα (%) στο τηγανισμένο ηλιέλαιο	Περιεκτικότητα (%) στο κραμβέλαιο
Παλμιτικό (16:0)	256	6,88	4,81
Στεατικό (18:0)	284	3,33	2,19
Ελαϊκό (18:1)	282	24,40	63,47
Λινελαϊκό (18:2)	280	65,33	23,75
Λινολενικό (18:3)	292	0,06	5,76

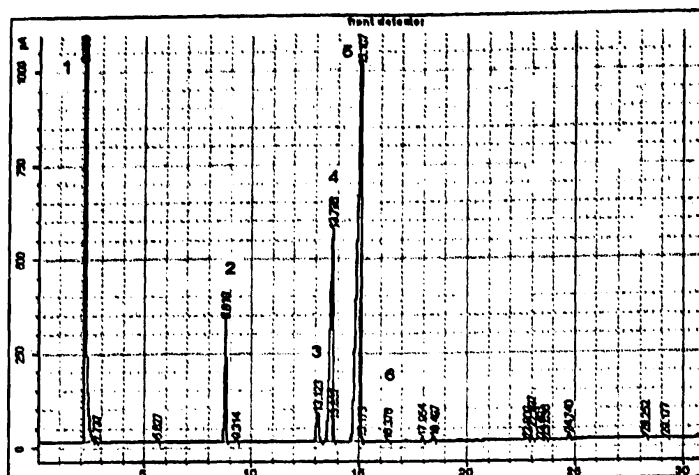
Όπως ήταν αναμενόμενο, το ηλιέλαιο που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα χαρακτηρίστηκε από υψηλή συγκέντρωση λινελαϊκού οξέος, ακολουθούμενη από το ελαϊκό οξύ. Η περιεκτικότητά του σε κορεσμένα λιπαρά (παλμιτικό και στεατικό οξύ) κυμάνθηκε γύρω στο 10%. Αντίστοιχα στο κραμβέλαιο, το ελαϊκό ήταν το κυρίαρχο οξύ, ενώ η περιεκτικότητά του σε κορεσμένα ήταν ακόμη χαμηλότερη (7%).

Η οξύτητα του τηγανισμένου ηλιέλαιου ήταν 0,33% σε ελαϊκό οξύ ενώ του κραμβέλαιου 0,8 %. Η υγρασία του ηλιέλαιου ήταν 0,42% έναντι 0,38% του κραμβέλαιου. Η χαμηλή οξύτητα του τηγανισμένου ηλιέλαιου οφείλεται στο γεγονός ότι ήταν ραφινρισμένο και είχε υποστεί ελάχιστη θερμική αλλοίωση (είχε χρησιμοποιηθεί μόνο για δύο τηγανίσματα). Οι τιμές της οξύτητας και της υγρασίας του κραμβέλαιου είναι μέσα στα συνήθη όρια του ελαίου πριν από τον εξευγενισμό του (Shahidi, 2005).

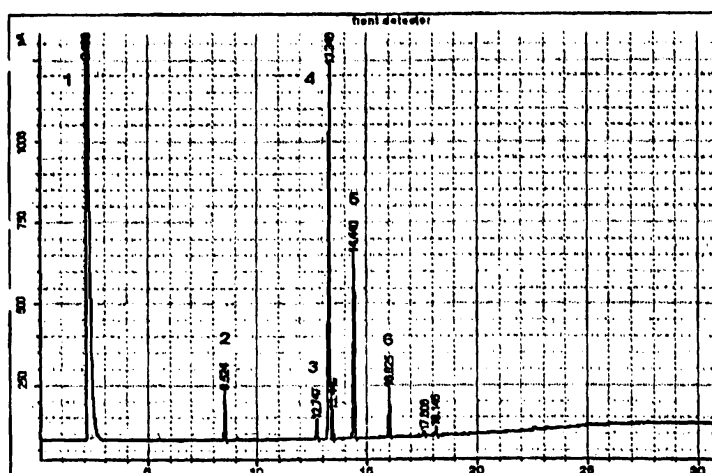
Λόγω των χαμηλών τιμών της υγρασίας και της περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, προτιμήθηκε στα πειράματα μετεστεροποίησης, η χρήση αλκαλικού καταλύτη έναντι της όξινης κατάλυσης

Στα Σχήματα 3.1 και 3.2 παρουσιάζονται τα προφίλ (χρωματογραφήματα) των λιπαρών οξέων των δύο πρώτων υλών.





Σχήμα 3.1. Προφίλ λιπαρών οξέων (GC-FID) τηγανισμένου ηλιέλαιου. [1: Διαλύτης (εξάνιο), 2: μεθυλεστέρας του παλμιτικού οξέος, 3: μεθυλεστέρας του στεατικού οξέος, 4: μεθυλεστέρας του ελαϊκού οξέος, 5: μεθυλεστέρας του λινελαϊκού οξέος, 6: μεθυλεστέρας του λινολενικού οξέος]



Σχήμα 3.2. Προφίλ λιπαρών οξέων (GC-FID) κραμβέλαιου. [1: Διαλύτης (εξάνιο), 2: μεθυλεστέρας του παλμιτικού οξέος, 3: μεθυλεστέρας του στεατικού οξέος, 4: μεθυλεστέρας του ελαϊκού οξέος, 5: μεθυλεστέρας του λινελαϊκού οξέος, 6: μεθυλεστέρας του λινολενικού οξέος]

3.2. ΟΜΟΓΕΝΩΣ ΚΑΤΑΛΥΟΜΕΝΗ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

3.2.1. Αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση τηγανισμένου ηλιέλαιου

Τα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων τηγανισμένου ηλιέλαιου σε μεθυλεστέρες με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης του NaOH παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2. Απόδοση σε μεθυλεστέρες (%) τηγανισμένου ηλιέλαιου με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις NaOH

Χρόνος (min.)	0,5%NaOH κ.β. ελαίου	1,0%NaOH κ.β. ελαίου	1,5%NaOH κ.β. ελαίου
	% Περιεχόμενο Μεθυλεστέρων	% Περιεχόμενο Μεθυλεστέρων	% Περιεχόμενο Μεθυλεστέρων
10	75,11	86,16	87,04
20	88,43	98,18	96,01
30	94,61	98,14	98,33
40	95,04	98,21	97,86
50	96,53	98,04	98,08
60	96,41	98,13	97,98

Σύμφωνα με το πρότυπο EN 14214, για να χρησιμοποιηθεί ένα προϊόν μετεστεροποίησης ως εμπορικό καύσιμο θα πρέπει το ελάχιστο περιεχόμενό του σε μεθυλεστέρες (FAME ή Biodiesel content) να είναι 96,5%. Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.2, γίνεται φανερό ότι η αντίδραση μετεστεροποίησης ολοκληρώθηκε (απόδοση σε μεθυλεστέρες $\geq 96,5\%$) σε μικρότερο χρονικό διάστημα από 1h και για τις τρεις συγκεντρώσεις καταλύτη. Υψηλότερες αποδόσεις σε μεθυλεστέρες ελήφθησαν με τη χρήση 1,0 και 1,5% NaOH κ.β ελαίου. Η μετεστεροποίηση με καταλύτη 0,5 % NaOH ολοκληρώθηκε σε 50 min ενώ με τη χρήση υψηλότερων συγκεντρώσεων (1,0 ή 1,5 % NaOH κ.β. ελαίου) το % περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες του τελικού προϊόντος ξεπέρασε το 96,5% σε 20 και 30 min αντίστοιχα. Αύξηση των συγκεντρώσεων του καταλύτη πάνω από μία τιμή δεν αυξάνει το % περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες του προϊόντος αλλά οδηγεί στον σχηματισμό σαπώνων και αυξάνει το κόστος παραγωγής (Srivastava & Prasad, 2000).

Όσο αφορά τα πειράματα παραγωγής βιοντίζελ με υπερήχους (Πίνακας 3.3), τα αποτελέσματα ήταν παρόμοια με τα προηγούμενα. Συγκεκριμένα, με τη χρήση



υπερήχων η αντίδραση μετεστεροποίησης ολοκληρώθηκε σε 20 min (1,0 και 1,5% NaOH) και σε 40 min (0,5% NaOH). Καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν με χρήση μεγαλύτερων συγκεντρώσεων καταλύτη (1,0% NaOH κ.β. ελαίου), ενώ η υψηλότερη συγκέντρωση (1,5% NaOH) δεν βελτίωσε τις αποδόσεις. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και από τους Tomasevic & Siler-Marinkovic (2003), στην μετεστεροποίηση τηγανισμένου ηλιέλαιου με ίδιες συγκεντρώσεις καταλύτη και αναλογία μεθανόλης-ελαίου.

Πίνακας 3.3. Απόδοση σε μεθυλεστέρες (%) τηγανισμένου ηλιέλαιου με τη χρήση υπερήχων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις NaOH.

Χρόνος (min.)	0,5%NaOH κ.β. ελαίου	1,0%NaOH κ.β. ελαίου	1,5%NaOH κ.β. ελαίου
	% Περιεχόμενο Μεθυλεστέρων	% Περιεχόμενο Μεθυλεστέρων	% Περιεχόμενο Μεθυλεστέρων
10	79,26	90,36	88,00
20	88,00	97,41	98,16
30	94,12	98,12	98,41
40	96,74	98,65	98,13
50	95,12	98,33	98,50
60	96,14	98,07	98,51

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των Πινάκων 3.2. και 3,3, παρατηρούμε ότι οι τελικές αποδόσεις για τις δύο μεθόδους ανάδευσης ήταν ουσιαστικά παρόμοιες. Παρόλα αυτά, οι υπέρηχοι επιτάχυναν ελαφρώς την αντίδραση μετεστεροποίησης με αποτέλεσμα να ολοκληρωθεί (απόδοση σε μεθυλεστέρες $\geq 96,5\%$) 10 min νωρίτερα σε δύο περιπτώσεις (χρήση 0,5 και 1,5 % NaOH), συγκρινόμενη με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης. Αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης με τη χρήση υπερήχων σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές ανάδευσης έχει επίσης αναφερθεί από πολλούς ερευνητές [Georgogianni et al., (2008), Ji et al., (2006), Hingu et al (2010) και Stavarache et al., (2005)]. Σύμφωνα με τους Hingu et al (2010), η ανατάραξη που δημιουργείται από τον ταχύ σχηματισμό και κατάρρευση των φυσαλίδων κατά την εφαρμογή υπερήχων αυξάνει την επιφάνεια επαφής των δύο φάσεων (λιπαρή φάση-υδατική φάση) με αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης. Η ένταση της ανάδευσης είναι εξαιρετικά σημαντική στην αντίδραση μετεστεροποίησης, μιας και η



μεταφορά τριγλυκεριδίων από την λιπαρή φάση στην ενδιάμεση επιφάνεια επαφής μεθανόλης –ελαίου αποτελεί περιοριστικό παράγοντα στην συγκεκριμένη αντίδραση (Hingu et al., 2010).

3.2.2. Αλκαλικά καταλύμενη μετεστεροποίηση κραμβέλαιου

Τα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων κραμβέλαιου σε μεθυλεστέρες με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης συναρτήσε του χρόνου και της συγκέντρωσης του NaOH παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4. Απόδοση σε μεθυλεστέρες (%) κραμβέλαιου με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις NaOH

Χρόνος (min.)	0,5%NaOH κ.β. ελαίου	1,0%NaOH κ.β. ελαίου	1,5%NaOH κ.β. ελαίου
	% Περιεχόμενο Μεθυλεστέρων	% Περιεχόμενο Μεθυλεστέρων	% Περιεχόμενο Μεθυλεστέρων
10	72,21	84,59	85,36
20	87,81	95,38	96,07
30	94,30	97,40	97,62
40	94,17	98,02	96,91
50	96,52	98,03	97,06
60	97,07	98,39	97,32

Από τον Πίνακα 3.4, γίνεται φανερό ότι ελαφρώς υψηλότερα ποσοστά μετατροπής τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες αποκτήθηκαν σε υψηλές συγκεντρώσεις αλκαλικού καταλύτη. Συγκεκριμένα, με την χρήση μηχανικής ανάδευσης και συγκέντρωσης 1,0 και 1,5 % NaOH η αντίδραση μετεστεροποίησης ολοκληρώθηκε σε 30 min (97,40 και 97,62% περιεχόμενα σε μεθυλεστέρες αντίστοιχα).

Τα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων κραμβέλαιου σε μεθυλεστέρες με τη χρήση υπερήχων συναρτήσε του χρόνου και της συγκέντρωσης του NaOH παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5.



Πίνακας 3.5. Απόδοση σε μεθυλεστέρες (%) κραμβέλαιου με τη χρήση υπερήχων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις NaOH.

Χρόνος (min.)	0,5%NaOH κ.β. ελαίου	1,0%NaOH κ.β. ελαίου	1,5%NaOH κ.β. ελαίου
	% Περιεχόμενο Μεθυλεστέρων	% Περιεχόμενο Μεθυλεστέρων	% Περιεχόμενο Μεθυλεστέρων
10	79,69	85,28	88,74
20	88,12	91,83	97,19
30	95,02	98,51	98,46
40	98,39	98,44	98,77
50	97,86	98,53	98,06
60	97,86	98,65	98,52

Η χρήση υπερήχων (Πίνακας 3.5), επιτάχυνε ελαφρώς την αντίδραση μετεστεροποίησης σε σχέση με την μηχανική ανάδευση όπως και στο τηγανισμένο ηλιέλαιο, με εξαίρεση την περίπτωση της χρήσης καταλύτη συγκέντρωσης 1,0 % NaOH κ.β. ελαίου. Οι παραπάνω αποδόσεις είναι σχετικά υψηλότερες από αυτές που αναφέρονται από τους Georgogianni et al., (2009a) κατά την μετεστεροποίηση ελαιοκράμβης με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης και υπερήχων σε παρεμφερείς πειραματικές συνθήκες (αναλογία μεθανόλης/ελαίου 7:1, θερμοκρασία 60°C, 1,0/1,5/2,0 % NaOH wt/wt).

3.3. ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΣ ΚΑΤΑΛΥΟΜΕΝΗ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

3.3.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά καταλυτών

3.3.1.1. Χημική ανάλυση

Η χημική ανάλυση των διαφόρων τύπων μαγνησίας που χρησιμοποιήθηκαν είτε αυτούσιοι ως καταλύτες, είτε ως πρώτες ύλες για την παραγωγή καταλυτών τύπου NM-x/PVA πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της φασματοσκοπίας ακτίνων X –φθορισμού (XRF) και παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.6.



Πίνακας 3.6. Χημική ανάλυση υλικών μαγνησίας (XRF)

Δείγμα	Περιγραφή	Κοκκομετρία (μm)	Χημική Σύσταση (% κ.β.) (XRF)					
			MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃
NM-3/NM-3β	Βιομ. καυστική	-180/45	92,62	1,21	1,06	0,02	0,09	0,16
NM-4/NM-4β	Βιομ. καυστική	-180/45	86,65	5,93	2,44	0,13	0,1	0,22
NM-7	Δίπυρος καυστική	-180	89,56	5,78	1,63	0,62	0,11	0
NM-11/NM-11β	Εργ. Καυστική	90-200/-45	87,77	5,14	2,20	0,18	0,08	0,02
NM-13	Εργ. Καυστική	90-200	61,89	31,38	3,71	0,78	0,52	0,12
NM-15β	Εργ. Καυστική	-45	91,48	2,76	1,80	0,16	0,07	0,02
NM-16	Ολιβίνης	45-200	46,56	42,93	0,56	8,50	-	-
NM-20	Συνθ. καυστική	Κοκκώδες	89,41	0,28	0,8	0,14	0,12	1,03
NM-23	Συνθ. καυστική	-125	93,80	0,01	0,11	0,02	-	0,12

Στο Πίνακα 3.6, το % ποσοστό του MgO προέκυψε από την αφαίρεση του αθροίσματος των προσμίξεων (που υπολογίζονται ως οξείδια με τη μέθοδο της φθοροσπιμετρίας ακτίνων Χ) και της απώλειας πύρωσης (που αντιπροσωπεύει στην ουσία την υγρασία, τα υδροξείδια και τα ανθρακικά ιόντα) από το 100. Παρατηρούμε ότι οι καταλύτες διαφοροποιούνταν ως προς την καθαρότητά τους (46,56-93,80 % MgO) ανάλογα με την προέλευση και καθαρότητα της πρώτης ύλης καθώς και τις συνθήκες πύρωσης. Τα δείγματα NM-3 και NM-3β προήλθαν ουσιαστικά από την άλεση του ίδιου δείγματος σε διαφορετικές κοκκομετρίες. Το ίδιο συνέβη και για τα NM-4 και NM-4β αντίστοιχα

Ο κοινός ολιβίνης ((Mg,Fe)₂SiO₄) είναι ισόμορφη μείξη κυρίως μεταξύ του φορστερίτη (Mg₂SiO₄) (Fo) και του φαυαλίτη (Fe₂SiO₄) (Fa) και κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Για τους Ε.Λ.Α., το συγκεκριμένο ορυκτό αποτελεί ανεκμετάλλευτο στερεό απόβλητο και ως εκ τούτου, πιθανή χρήση του σε



οποιαδήποτε εφαρμογή θα είχε οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη για την εταιρεία.

Η χημική σύσταση των μικτών οξειδίων προερχόμενων από δομές τύπου LDH [(MgxN)zAlO] μελετήθηκε με την τεχνική της ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES) (Πίνακας 3.7).

Πίνακας 3.7. Χημική ανάλυση μικτών οξειδίων LDH (ICP-AES).

Καταλύτης	Χημική Σύσταση (% κ.β.) (ICP)			I*
	Mg	Al	N ²⁺	
Mg ₃ AlO	23,30	8,40	-	3,1
(Mg ₃ Ni)Al ₃ O	16,87	8,20	14,9	3,1 (2,8)
(Mg ₃ Co)Al ₃ O	15,30	7,50	15,80	3,2 (2,3)
(Mg ₃ Zn)Al ₃ O	11,80	5,80	13,80	3,3 (2,3)

* ο μοριακός λόγος M²⁺/M³⁺. Στην παρένθεση βρίσκεται ο μοριακός λόγος Mg²⁺/N²⁺ για τα τριμεταλλικά οξείδια

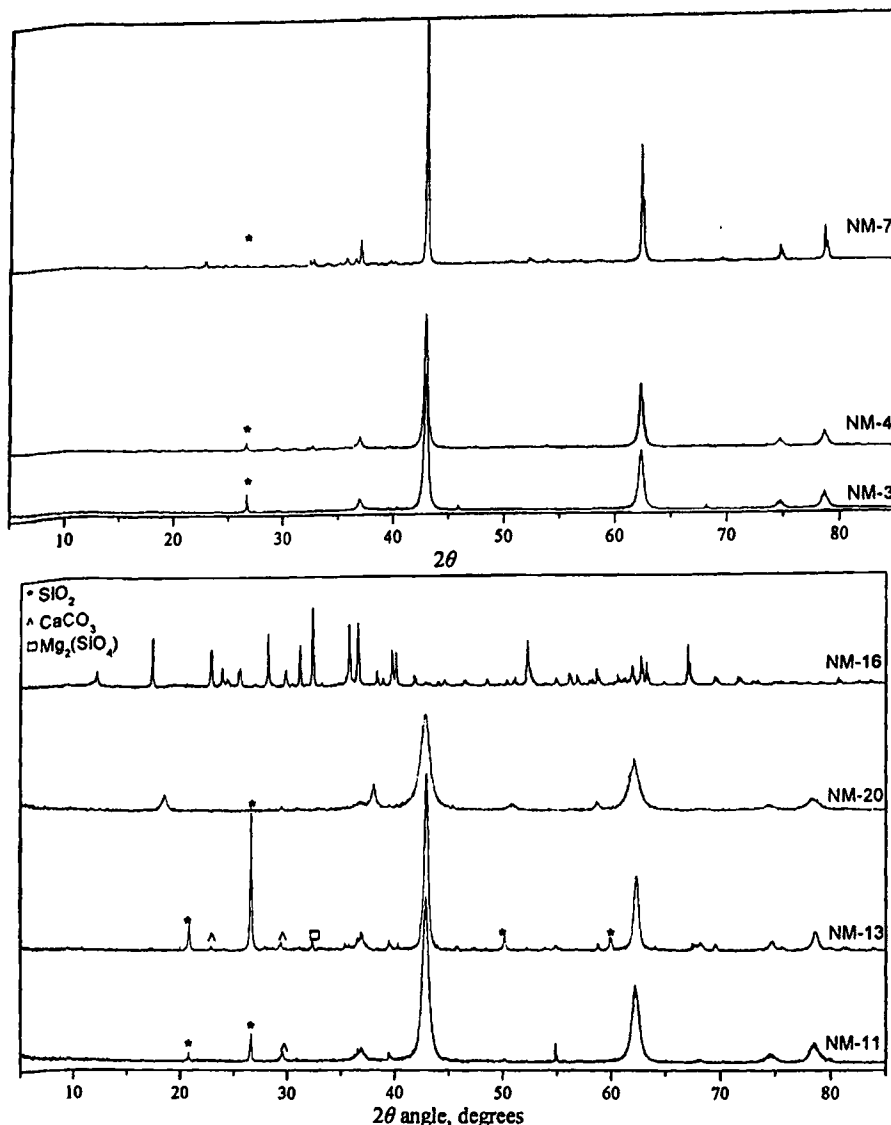
Παρατηρούμε ότι στις περισσότερες περιπτώσεις ο πειραματικός μοριακός λόγος των τελικών οξειδίων συνέκλινε με τον θεωρητικό, με εξαίρεση ίσως την περίπτωση των (Mg₃Co)Al₃O και (Mg₃Zn)Al₃O.

3.3.1.2. Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Οι καταλύτες που μελετήθηκαν στις αντιδράσεις μετεστεροποίησης χαρακτηρίστηκαν με την τεχνική της περίθλασης των ακτίνων-X (XRD) για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων και τον έλεγχο της κρυσταλλικότητας τους.

Στο Σχήμα 3.3, παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των δειγμάτων MgO που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες στα πειράματα ετερογενούς κατάλυσης για παραγωγή βιοντήζελ.



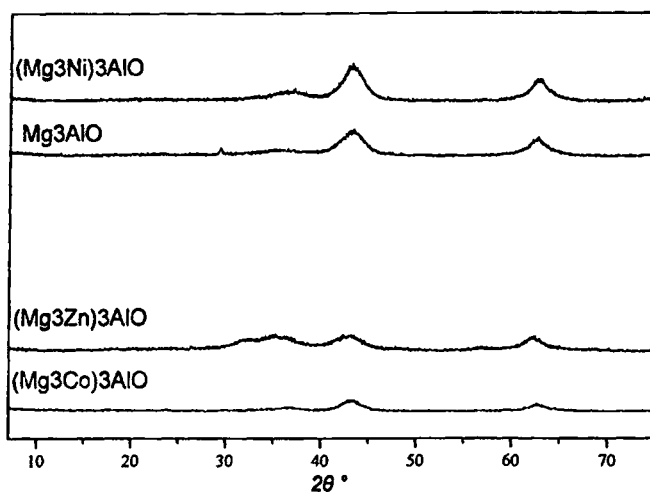


Σχήμα 3.3. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων -X επιλεγμένων δειγμάτων MgO

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε ότι όλα τα υλικά, με εξαίρεση το NM-16, εμφάνισαν πέντε κορυφές σε $2\theta = 37^\circ$, $2\theta = 43^\circ$, $2\theta = 63^\circ$, $2\theta = 74,8^\circ$ και $2\theta = 78,7^\circ$ που αντιστοιχούν σε μαγνησία (Menezes et al., 2010). Στα βιομηχανικά και εργαστηριακά υλικά παρατηρήθηκαν επίσης κορυφές χαλαζία (SiO_2) σε μικρότερο βαθμό, ενώ μόνο στα εργαστηριακά δείγματα εντοπίστηκαν και χαρακτηριστικές κορυφές καλσίτη (CaCO_3). Στο NM-13, που προήλθε έπειτα από έψηση λευκόλιθου χαμηλής καθαρότητας, οι κορυφές του χαλαζία ήταν πολύ πιο έντονες σε σχέση με αυτές του NM-11 ενώ εντοπίστηκαν επιπλέον και προσμίξεις ολιβίνη. Στο NM-20 (συνθετική μαγνησία), οι κορυφές του MgO παρουσίασαν μεγαλύτερη διαπλάτυνση σε σχέση με τα βιομηχανικά και εργαστηριακά δείγματα γεγονός που υποδηλώνει το μικρότερο μέγεθος των κρυστάλλων του.



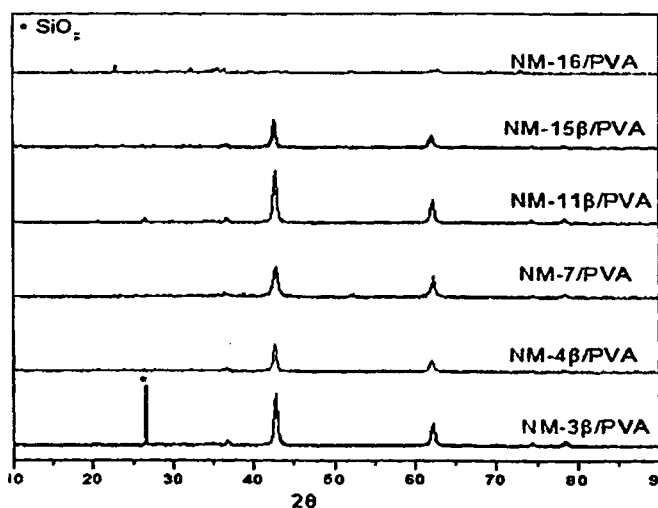
Αντίστοιχα, στο Σχήμα 3.4, παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των μεικτών οξειδίων που προέρχονται από δομές φυλλόμορφων διπλών υδροξειδίων (LDH).



Σχήμα 3.4. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων -x μικτών οξειδίων από δομές LDH.

Σε όλα τα μεικτά οξείδια εντοπίστηκαν οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις της κρυσταλλικής φάσης του MgO (37°, 43° και 63°) (Σχήμα 3.4). Η απουσία άλλων χαρακτηριστικών φάσεων εκτός του MgO υποδηλώνει την πλήρη διάλυση των άλλων κατιόντων στη δομή του MgO (Xie et al., 2006).

Όσον αφορά τους καταλύτες της σειράς NM-x/PVA, τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.5.



Σχήμα 3.5. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων -X καταλυτών τύπου NM-x/PVA.

Από τα διαγράμματα XRD (Σχήμα 3.5) παρατηρούμε ότι για όλα τα υλικά εμφανίστηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές του MgO (37°, 43°, 63°, 74,8° και 78,7°). Επιπλέον, στο υλικό NM-3β/PVA εμφανίστηκε και χαρακτηριστική κορυφή χαλαζία. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζονται και οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του ολιβίνη.

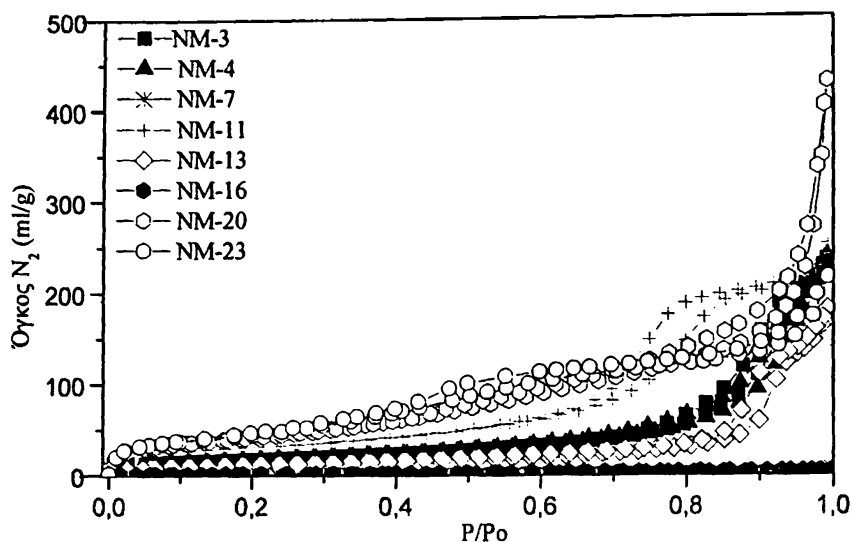
3.3.1.3. Ποροσιμετρία N₂- Προσρόφηση- εκρόφηση N₂ (BET)

Οι τιμές της συνολικής ειδικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου πόρων των δειγμάτων MgO που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες στα πειράματα μετεστεροποίησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8. Οι ισόθερμοι προσρόφησης-εκρόφησης που προέκυψαν από τα πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης του N₂ στους 77K παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.6.

Πίνακας 3.8. Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας (BET) και συνολικού όγκου πόρων καταλυτών MgO.

Καταλύτης	Συνολική ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Συνολικός όγκος πόρων (ml/g)
NM-3	62,3	0,374
NM-4	46,9	0,299
NM-7	0,61	0,009
NM-11	95,80	0,181
NM-13	33,20	0,278
NM-16	3,2	-
NM-20	153,42	0,663
NM-23	216,40	0,331





Σχήμα 3.6. Ισόθερμοι προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου καταλυτών MgO.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.8. παρατηρούμε ότι υπάρχει μεγάλη διακύμανση στις τιμές των ειδικών επιφανειών και των όγκων των πόρων των μαγνησιών οι οποίες κυμάνθηκαν από 0,61 έως 216,4 m²/g και 0,009 έως 0,663 (ml/g) αντίστοιχα. Πέρα από τις συνθήκες πύρωσης του μαγνησίτη, σημαντική επίδραση στα πορώδη χαρακτηριστικά, είχε και η ποιότητα του αρχικού δείγματος. Από τους βιομηχανικούς καταλύτες (NM-3 και NM-4), τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και το μεγαλύτερο όγκο πόρων εμφάνισε ο NM-3 που προήλθε από τον μαγνησίτη υψηλής καθαρότητας, ενώ οι καμπύλες προσρόφησης- εκρόφησης των δύο καταλυτών ήταν τύπου II και τύπου υστέρησης H3 κατά IUPAC υποδηλώνοντας την απουσία πορώδους ή την ύπαρξη του λόγω διασωματιδιακών πόρων (Σχήμα 3.6). Η δίτυρος μαγνησία (NM-7) όπως ήταν αναμενόμενο στερούνταν πορώδους λόγω έψησης της σε πολύ υψηλή θερμοκρασία (>1600°C).

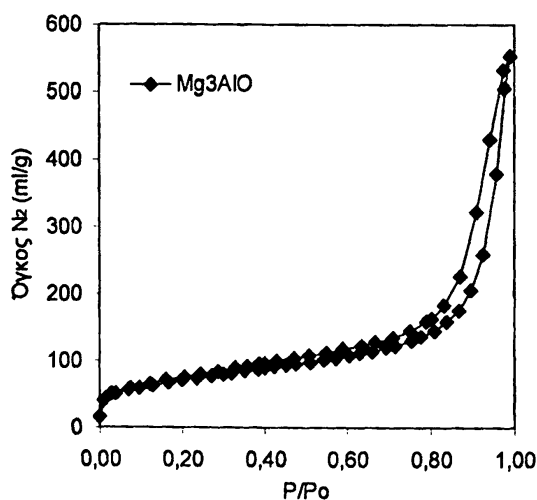
Παρόμοια ήταν τα αποτελέσματα όσον αφορά τα εργαστηριακά δείγματα (Πίνακας 3.8.). Το NM-11 παρουσίασε σημαντικά υψηλότερη επιφάνεια σε σχέση με το NM-13 λόγω του ότι προερχόταν από υψηλής καθαρότητας μαγνησίτη που εψήθη σε χαμηλότερη θερμοκρασία [700°C (1 h) έναντι 800°C (4 h)]. Θα πρέπει να σημειωθεί πως παρόλη τη μεγάλη σχετικά ειδική επιφάνεια του NM-11, ο συνολικός όγκος των πόρων ήταν ο χαμηλότερος σε σχέση με τους άλλους καταλύτες καυστικής μαγνησίας, λόγω πιθανόν δημιουργίας πόρων πολύ μικρότερου μεγέθους σε σχέση με το μέγεθος των πόρων άλλων καταλυτών. Επίσης, η μορφή των ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου του συγκεκριμένου καταλύτη διέφερε σε σχέση με τους υπόλοιπους (Σχήμα 3.6.).

Οι συνθετικές μαγνησίες (NM-20 και NM-23) πυρωμένες σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (600°C) παρουσίασαν σημαντικά υψηλότερες ειδικές επιφάνειες από τους βιομηχανικούς και εργαστηριακούς καταλύτες (Πίνακας 3.8). Αυτό οφείλεται στο ότι θερμοκρασία διάσπασης του υδροξειδίου είναι σαφώς χαμηλότερη από αυτή του λευκολίθου με αποτέλεσμα το χαμηλότερο βαθμό πυροσυσσώματωσης του υλικού και την επίτευξη υψηλότερου πορώδους. Οι ισόθερμοι καμπύλες προσρόφησης/ εκρόφησης N₂ των συνθετικών μαγνησιών (Σχήμα 3.6) ήταν τύπου II με τύπο υστέρησης H3 κατά IUPAC. Τέλος, ο ολιβίνης παρουσίασε σχεδόν μηδενικό πορώδες εξαιτίας της πολύ χαμηλής του καθαρότητας.

Στον Πίνακα 3.9 παρουσιάζονται οι τιμές της συνολικής ειδικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου πόρων των μικτών οξειδίων που προέρχονται από δομές φυλλόμορφων διπλών υδροξειδίων (LDH) (MgxN)zAl_yO, ενώ στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζεται η ισόθερμος προσρόφησης-εκρόφησης N₂ για τον καταλύτη Mg₃AlO της συγκεκριμένης κατηγορίας.

Πίνακας 3.9. Μετρήσεις ειδική επιφάνειας (BET) και συνολικού όγκων πόρων καταλυτών MgO.

Καταλύτης	Συνολική ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Συνολικός όγκος πόρων (ml/g)
Mg ₃ AlO	255,14	0,857
(Mg ₃ Ni) ₃ AlO	211,21	0,706
(Mg ₃ Co) ₃ AlO	198,04	0,697
(Mg ₃ Zn) ₃ AlO	222,00	0,699



Σχήμα 3.7. Ισόθερμοι προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου καταλύτη Mg₃AlO.



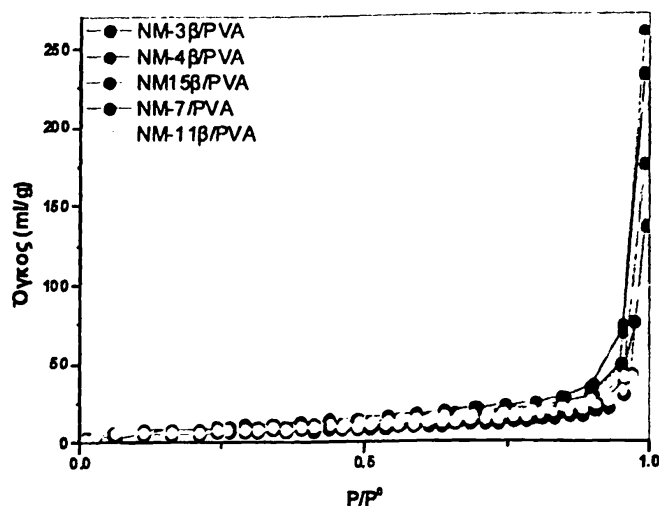
Με βάση τον Πίνακα 3.9, οι καταλύτες τύπου $(MgxN)zAl_2O_3$ εμφάνισαν ικανοποιητικά πορώδη χαρακτηριστικά καθώς οι τιμές των ειδικών επιφανειών κυμάνθηκαν σε υψηλά επίπεδα (198-255 m^2/g). Σύμφωνα με το Σχήμα 3.7, οι ισόθερμοι καμπύλες προσρόφησης/ εκρόφησης των συγκεκριμένων καταλυτών ήταν τύπου II. Το πορώδες στα πυρωμένα φυλλόμορφα διπλά υδροξείδια διακρίνεται σε ενδοσωματιδιακό και σε διασωματιδιακό που σχηματίζεται από το ακανόνιστο στοίβαγμα των φυλλόμορφων σωματιδίων. Το μέγεθος των διασωματιδιακών πόρων εξαρτάται από το μέγεθος των κρυστάλλων και καθορίζει κατά το μεγαλύτερο ποσοστό τον συνολικό όγκο των πόρων του καταλύτη (Valente et al., 2010).

Οι τιμές της συνολικής ειδικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου πόρων των καταλυτών NM-x/PVA παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.10, ενώ στο Σχήμα 3.8 απεικονίζονται οι αντίστοιχες ισόθερμοι προσρόφησης-εκρόφησης N_2 για επιλεγμένους καταλύτες της κατηγορίας.

Πίνακας 3.10. Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας (BET) και του συνολικού όγκου πόρων καταλυτών τύπου NM-x/PVA.

Καταλύτης	Συνολική ειδική επιφάνεια (m^2/g)	Συνολικός όγκος πόρων (ml/g)
NM-3β/PVA	32,08	0,359
NM-4β/PVA	27,11	0,271
NM-7/PVA	20,09	0,211
NM-11β/PVA	26,00	0,326
NM-15β/PVA	32,12	0,401
NM-16/PVA	12,00	-





Σχήμα 3.8. Επιλεγμένες ισόθερμοι προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου καταλυτών τύπου NM-x/PVA.

Οι συγκεκριμένοι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν από μειωμένη επιφάνεια και συνολικό όγκο πόρων (Πίνακας 3.10.) σε σχέση με τα δείγματα μαγνησίας από τα οποία προήλθαν (Πίνακας 3.8). Εξαιρέση αποτέλεσε η δίτυρος μαγνησία (NM-7/PVA) και ο ολιβίνης (NM-16/PVA) που εμφάνισε σημαντική αύξηση συνολικής επιφάνειας. Φαίνεται ότι η διαλυτοποίηση σε HNO_3 , η προσθήκη PVA και εν συνεχεία η επανακαταβύθισή τους με NH_3 είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής ειδικής επιφάνειας τους. Η δίτυρος μαγνησία προήλθε από MgCO_3 που είχε πυρωθεί σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 1600°C . Συνεπώς, η αυξημένη επιφάνεια, που προέκυψε μετά την επαναδιαλυτοποίηση και επανακαταβύθιση της δίτυρου μαγνησίας, πιθανόν να οφείλεται στην χαμηλότερη θερμοκρασία όπου πυρώθηκε το τελικό δείγμα (600°C) κατά την παρασκευή του καταλύτη. Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης των υλικών NM-x/PVA ήταν και σε αυτή την περίπτωση τύπου II. Η μείωση της επιφάνειας με τη χρήση PVA έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των Meshkani & Rezaei (2010) σύμφωνα με τα οποία η χρήση PVA για την παρασκευή νανοκρυσταλλικών (MgO) υλικών έδωσε αυξημένες ειδικές επιφάνειες.

3.3.1.4. Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση διοξειδίου του άνθρακα (TPD- CO_2)

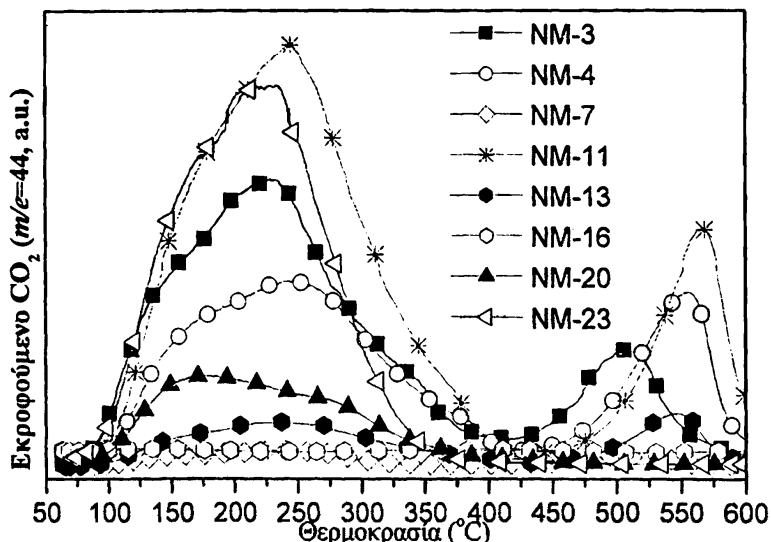
Για τον χαρακτηρισμό των βασικών ιδιοτήτων των καταλυτών εφαρμόστηκε η μέθοδος της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης διοξειδίου του άνθρακα (TPD- CO_2). Η μέθοδος παρέχει πληροφορίες σχετικά με τον συνολικό αριθμό των βασικών

θέσεων και την κατανομή τους ανάλογα με τη βασική ισχύ. Στον Πίνακα 3.11. παρουσιάζονται ο συνολικός αριθμός των βασικών θέσεων των καταλυτών (συνολική βασικότητα), ο αριθμός των ασθενών/ μεσαίων θέσεων, ο αριθμός των ισχυρών θέσεων, ο λόγος I μεταξύ τους, όπως υπολογίστηκαν από την ολοκλήρωση των κορυφών που εμφανίζονται στο Σχήμα 3.9.

Πίνακας 3.11. Βασικές ιδιότητες καταλυτών MgO.

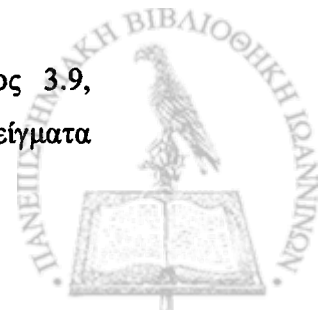
Καταλύτης	Βασικότητα (μmol/g)	Ασθενείς/ μεσαίες θέσεις (μmol/g) ¹	Ισχυρές θέσεις (μmol/g) ²	Ia/t ³
NM-3	178,8	156,91	21,89	7,16
NM-4	132,9	85,6	47,3	1,80
NM-7	9,4	6,2	3,2	1,91
NM-11	230,3	158,5	71,8	2,21
NM-13	94,5	56,8	37,7	1,51
NM-16	2,0	1,1	0,9	1,22
NM-20	49,4	49,4	0	-
NM-23	148,0	148,0	0	-

⁽¹⁾για T=50-450°C, ⁽²⁾ για T>450°C, ⁽³⁾ Λόγος αριθμού ασθενών/ μεσαίων βασικών θέσεων προς αριθμό ισχυρών βασικών θέσεων



Σχήμα 3.9. Καμπύλες TPD-CO₂ καταλυτών MgO.

Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.11 και του Σχήματος 3.9, παρατηρούμε ότι όλα τα βιομηχανικά (NM-3 & NM-4) και εργαστηριακά δείγματα



(NM-11 & NM-13) μαγνησίας εμφάνισαν διπλή καμπύλη TPD. Η πρώτη καμπύλη εμφανίστηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή των 100-400°C και η δεύτερη στη θερμοκρασιακή περιοχή των 400-600°C και αντιπροσωπεύουν την παρουσία ασθενών/μεσαίων και ισχυρών βασικών θέσεων αντίστοιχα. Σύμφωνα με τους Verziu et al., (2008), η ισχύς των βασικών θέσεων του οξειδίου του μαγνησίου καθορίζεται από τη φύση τους: απομονωμένα ανιόντα οξυγόνου χαμηλού συντονισμού >οξυγόνο του ζεύγους $Mg^{2+}-O^{2-}$ > ομάδες υδροξυλίων. Επομένως, κορυφές εκρόφησης σε χαμηλές θερμοκρασίες (<160°C) αποδίδονται στην αλληλεπίδραση του CO_2 με τις ομάδες OH^- στην επιφάνεια του καταλύτη, ενώ σε θερμοκρασίες 160-400°C πιθανόν να οφείλονται σε οξυγόνα του ζεύγους $Mg^{2+}-O^{2-}$. Τέλος, η εμφάνιση κορυφών σε υψηλές θερμοκρασίες (>450 °C) αποδίδεται στην παρουσία ανιόντων O^{2-} σε συγκεκριμένες θέσεις της επιφάνειας και αντιστοιχεί σε ισχυρές βασικές θέσεις..

Από τους βιομηχανικούς καταλύτες, τη μεγαλύτερη βασικότητα εμφάνισε το δείγμα υψηλής καθαρότητας NM-3 με την πλειοψηφία αυτών των θέσεων να είναι ασθενείς/ μεσαίας ισχύος. Στο NM-4, η βασικότητά του ήταν χαμηλότερη λόγω του μικρότερου ποσοστού MgO και της μειωμένης επιφάνειας. Παρόλα αυτά, υψηλό ποσοστό των βασικών του θέσεων ήταν ισχυρές ($I_a/I_t = 1,80$). Η δίπυρος μαγνησία (NM-7) εμφάνισε ελάχιστη βασικότητα παρά το υψηλό ποσοστό μαγνησίου λόγω της πολύ μικρής ειδικής επιφάνειας της.

Σχετικά με τους εργαστηριακούς καταλύτες, ο καταλύτης που εμφάνισε τη μεγαλύτερη βασικότητα ήταν ο NM-11 που παρουσίασε και την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και το υψηλότερο ποσοστό μαγνησίου. Οι συνθετικές μαγνησίες (NM-20 & NM-23) εμφάνισαν μία καμπύλη TPD (Σχήμα 3.9) στη θερμοκρασιακή περιοχή των 100-400°C ενώ είναι χαρακτηριστική η απουσία δεύτερης καμπύλης στη θερμοκρασιακή περιοχή των 400-600°C υποδηλώνοντας την απουσία ισχυρών βασικών θέσεων στην περίπτωση τους. Όπως αναμενόταν ο ολιβίνης, λόγω του σχεδόν μηδενικού πορώδους του, εμφάνισε αμελητέα βασικότητα.

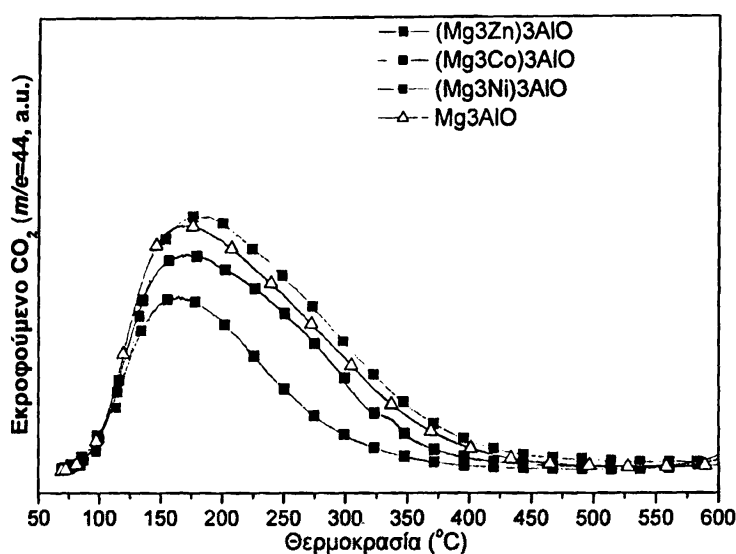
Αντίστοιχα, στον Πίνακα 3.12 και Σχήμα 3.10 παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες και οι καμπύλες TPD- CO_2 των καταλυτών τύπου $(Mg_xN)_zAl_yO$. αντίστοιχα.



Πίνακας 3.12. Βασικές ιδιότητες καταλυτών τύπου $(Mg_xN)_zAl_yO$.

Καταλύτης	Βασικότητα ($\mu\text{mol/g}$)	Ασθενείς/ μεσαίες θέσεις ($\mu\text{mol/g}$) ¹	Ισχυρές θέσεις ($\mu\text{mol/g}$) ²	Ia/t ³
Mg ₃ AlO	89,1	89,1	-	-
(Mg ₃ Ni) ₃ AlO	90,3	90,3	-	-
(Mg ₃ Co) ₃ AlO	51,6	51,6	-	-
(Mg ₃ Zn) ₃ AlO	75,0	75,0	-	-

⁽¹⁾ για T=50-450°C, ⁽²⁾ για T>450°C, ⁽³⁾ Λόγος αριθμού ασθενών/ μεσαίων βασικών θέσεων προς αριθμό ισχυρών βασικών θέσεων



Σχήμα 3.10. Καμπύλες TPD-CO₂ καταλυτών τύπου $(Mg_xN)_zAl_yO$.

Η συνολική βασικότητα των συγκεκριμένων καταλυτών ήταν σχετικά χαμηλή και δεν ξεπέρασε τα 90 ($\mu\text{mol/g}$) (Πίνακας 3.12). Μία βασική διαφορά μεταξύ των βιομηχανικών (NM-3 & NM-4) και εργαστηριακών καυστικών μαγνησίων (NM-11 & NM-13) σε σχέση με τα μεικτά οξειδία ήταν η απουσία της δεύτερης κορυφής σε θερμοκρασία άνω των 400°C (Σχήματα 3.9 & 3.10.), που υποδηλώνει την απουσία ισχυρών βασικών θέσεων στη δεύτερη περίπτωση. Η εισαγωγή τρίτου μετάλλου στη δομή προκάλεσε μικρή μείωση των βασικών θέσεων, λόγω της μερικής αντικατάστασης του Mg από τα άλλα μέταλλα με εξαίρεση την περίπτωση προσθήκης Ni. Αντίθετα, η κατανομή των βασικών θέσεων δεν επηρεάστηκε από την

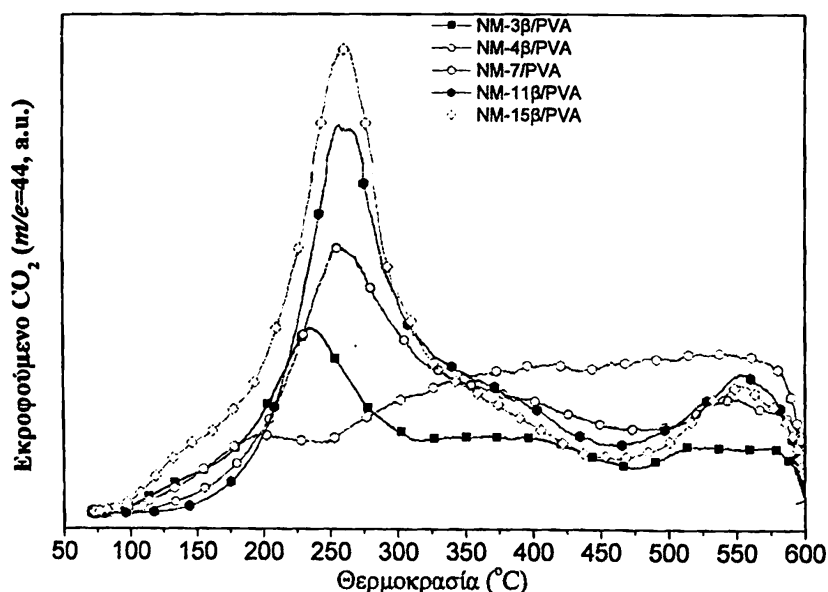
προσθήκη (Σχήμα 3.9). Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και από τους Pavel et al., (2012).

Στον Πίνακα 3.13. και Σχήμα 3.11. παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες και οι καμπύλες TPD- CO₂ των καταλυτών τύπου NM- α /PVA αντίστοιχα.

Πίνακας 3.13. Βασικές ιδιότητες καταλυτών τύπου NM- α /PVA.

Καταλύτης	Βασικότητα (μmol/g)	Ασθενείς/ μεσαίες θέσεις (μmol/g) ¹	Ισχυρές θέσεις (μmol/g) ²	I _α /I ³
NM-3β/PVA	105,1	78,5	26,1	2,96
NM-4β/PVA	137,0	80,8	56,2	1,44
NM-7/PVA	162,4	75,1	87,3	0,86
NM-11β/PVA	167,7	62,5	105,2	0,59
NM-15β/PVA	184,2	116,3	67,9	1,71
NM-16/PVA	0,3	0,3	0	0

⁽¹⁾ για T=50-450°C, ⁽²⁾ για T>450°C, ⁽³⁾ Λόγος αριθμού ασθενών/ μεσαίων βασικών θέσεων προς αριθμό ισχυρών βασικών θέσεων



Σχήμα 3.11. Καμπύλες TPD-CO₂ καταλυτών τύπου NM- α /PVA.

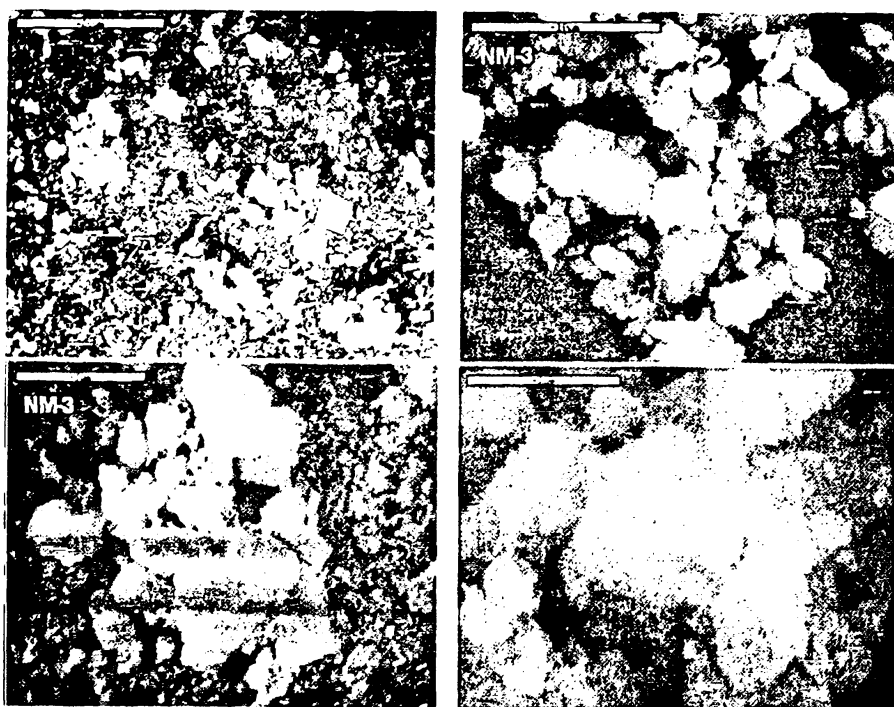
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.13, οι καταλύτες που προέκυψαν με επαναδιαλυτοποίηση χρησιμοποιώντας την PVA εμφάνισαν υψηλή συνολική



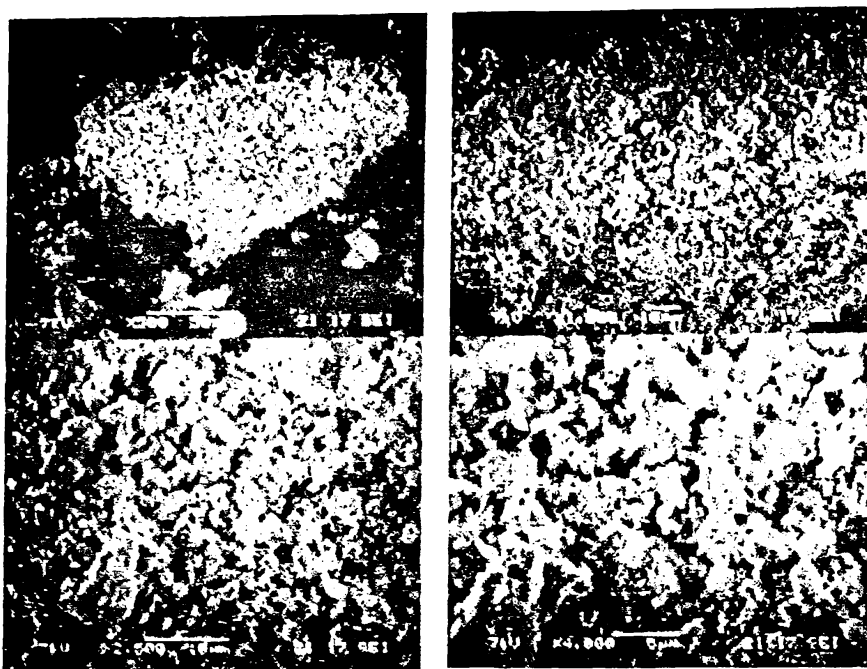
βασικότητα αν λάβουμε υπόψη τις χαμηλές τιμές της ειδικής τους επιφάνειας (Πίνακας 3.10.). Επίσης, παρουσίασαν σχετική διαφοροποίηση ως προς τις βασικές τους ιδιότητες σε σχέση με τα αρχικά δείγματα MgO από τα οποία προέκυψαν (Σχήμα 3.9). Πιο συγκεκριμένα, συγκρίνοντας τους Πίνακες 3.11 και 3.13, διαπιστώνουμε ότι οι καταλύτες NM-x/PVA εμφάνισαν υψηλότερες αναλογίες ισχυρών βασικών θέσεων σε σχέση με τα βιομηχανικά και εργαστηριακά δείγματα μαγνησίας (NM-3, NM-4 και NM-11). Φαίνεται ότι η συγκεκριμένη μέθοδος παρασκευής καταλυτών ευνοεί την παρουσία ισχυρών βασικών θέσεων στην επιφάνεια του καταλύτη. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση της δίπυρης μαγνησίας (NM-7/PVA) που ενώ είχε ουσιαστικά μηδενική βασικότητα (Πίνακας 3.11), παρουσίασε μετά την διαλυτοποίηση της και εν συνεχεία την επανακαταβύθισή της με NH₃ αυξημένη βασικότητα λόγω πιθανόν της αύξησης της επιφάνειας της. Τέλος, ο καταλύτης NM-16/PVA παρουσίασε μηδενική βασικότητα.

3.3.1.5. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Ο χαρακτηρισμός του σχήματος και της μορφολογίας των σωματιδίων των καταλυτών μαγνησίας πραγματοποιήθηκε με πειράματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) (Σχήματα 3.12 έως 3.17).

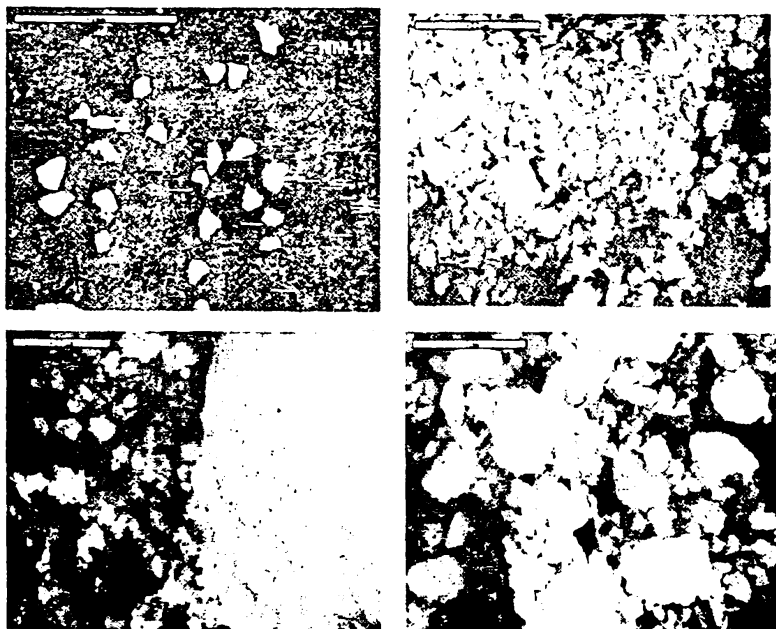


Σχήμα 3.12. Εικόνες SEM σε διαδοχικές μεγεθύνσεις του υλικού NM-3.

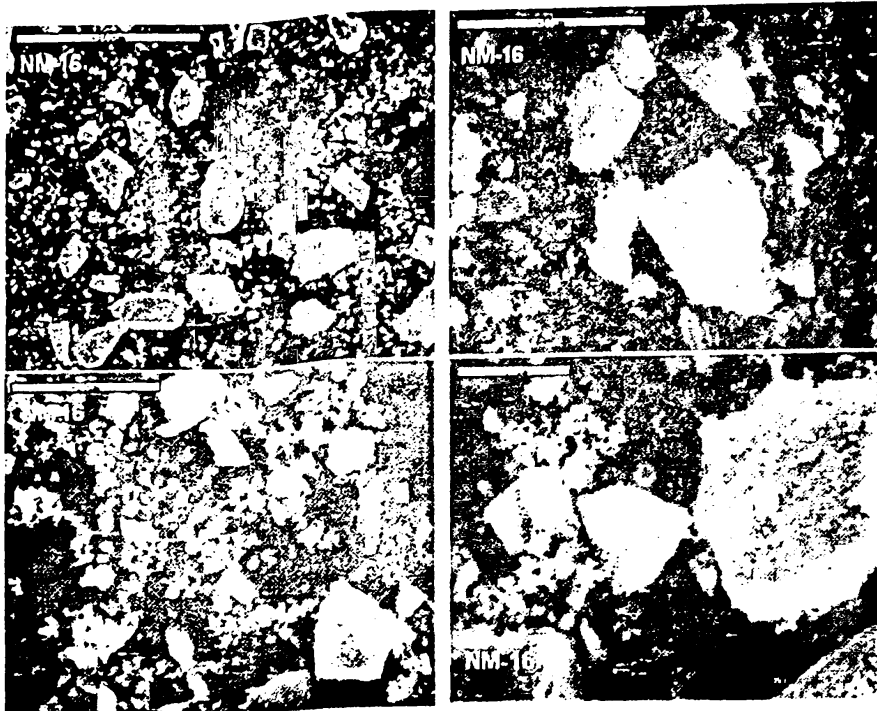


Σχήμα 3.13. Εικόνες SEM σε διαδοχικές μεγεθύνσεις του υλικού NM-4

Στο Σχήμα 3.12 παρουσιάζονται επιλεγμένες εικόνες SEM διαστάσεων του δείγματος NM-3. Πρόκειται για σωματίδια/συσσωματίζουσες μορφές ποικίλων διαστάσεων (από 1μm έως και 200 μm), πλειονότητα των σωματιδίων είναι 2-15 μm τα οποία προσκολλούν σε μεγαλύτερων διαστάσεων (30-50 μm). Παρόμοια είναι και η μορφολογία βιομηχανικού δείγματος NM-4 (Σχήμα 3.13).



Σχήμα 3.14. Εικόνες SEM σε διαδοχικές μεγεθύνσεις του υλικού NM-11

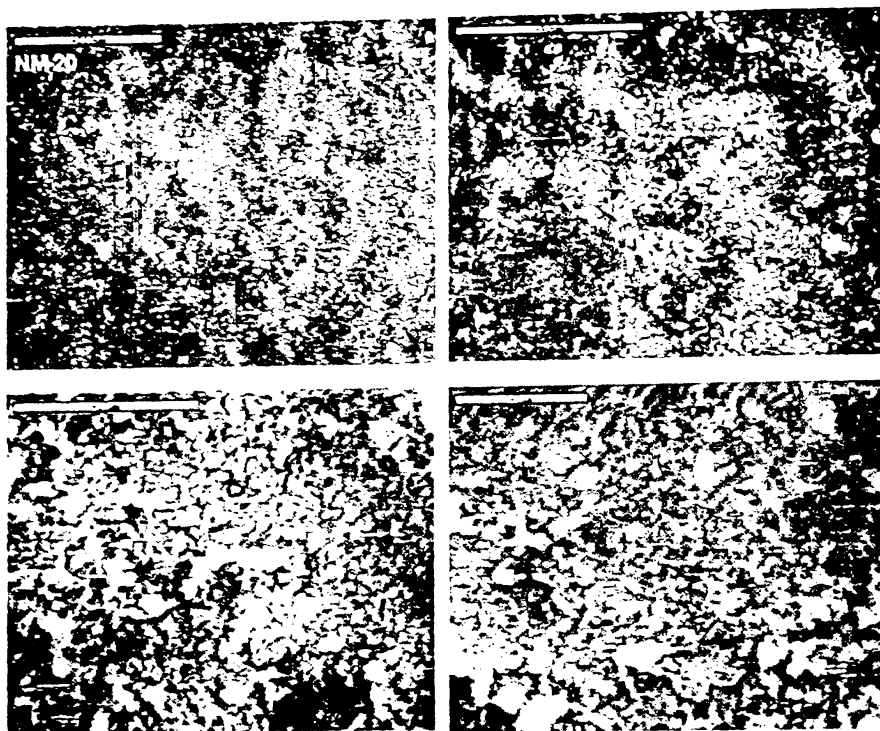


Σχήμα 3.15. Εικόνες SEM σε διαδοχικές μεγεθύνσεις του υλικού NM-16.

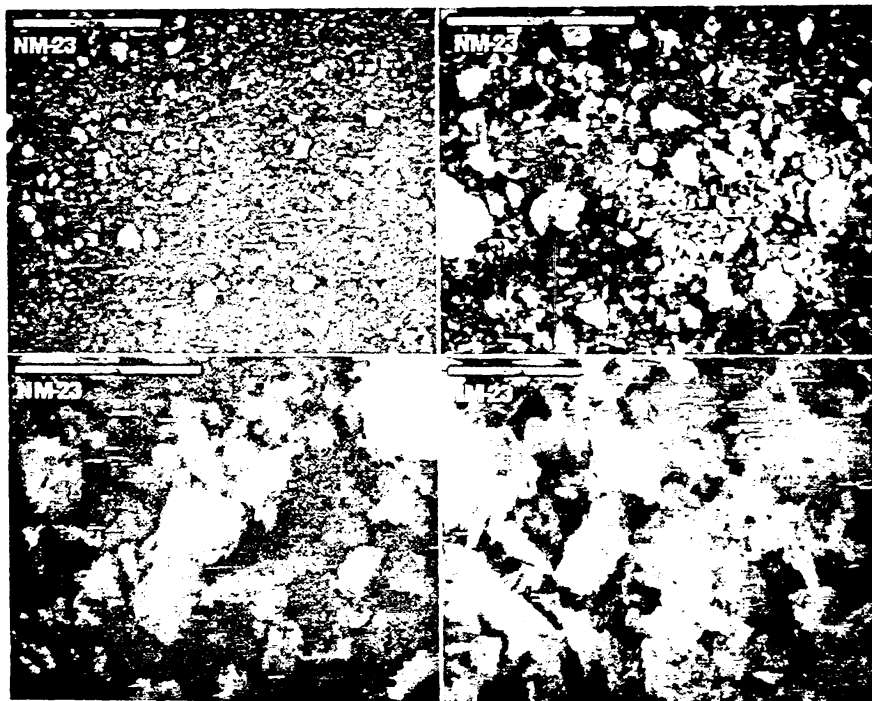
Στην περίπτωση του εργαστηριακού δείγματος NM-11 (Σχήμα 3.14) τα συσσωματώματα ήταν σε πιο σφαιροειδή μορφή και η πλειονότητά αυτών ήταν πολύ μικρότερων διαστάσεων (1-5 μm) ενώ εμφανίζονταν και άλλα μεγαλύτερα συσσωματώματα (50-100 μm) πολύ λιγότερα σε αριθμό σε σχέση με το δείγμα NM-3.

Όσον αφορά τη μορφολογία του ολιβίνη (NM-16) (Σχήμα 3.15), παρατηρούμε πως το σχήμα των σωματιδίων ήταν παρόμοιο με αυτό των καυστικών μαγνησιών μόνο που το μέγεθος των σωματιδίων κυμαίνονταν σε μεγαλύτερη κλίμακα.

Η μορφολογία των συνθετικών μαγνησιών (NM-20 & NM-23) (Σχήματα 3.16, 3.17) ήταν όμοια με αυτή του βιομηχανικού δείγματος NM-3. Η κύρια διαφορά μεταξύ των δειγμάτων ήταν οι διαστάσεις αυτών των σωματιδίων/ συσσωματωμάτων. Ενώ τα σωματίδια του NM-23 ήταν συγκρίσιμου μεγέθους με αυτά του δείγματος NM-20, τα συσσωματώματά τους ήταν στην πλειονότητα τους μεγαλύτερα και περισσότερα φτάνοντας σε μεγέθη μεγαλύτερα των 5-6 μm πλησιάζοντας έτσι περισσότερο τη μορφολογία του βιομηχανικού δείγματος NM-3.

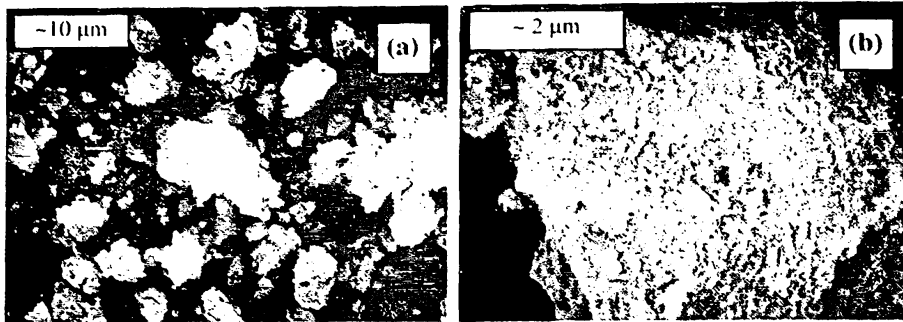


Σχήμα 3.16. Εικόνες SEM σε διαδοχικές μεγεθύνσεις του υλικού NM-20



Σχήμα 3.17. Εικόνες SEM σε διαδοχικές μεγεθύνσεις του υλικού NM-23

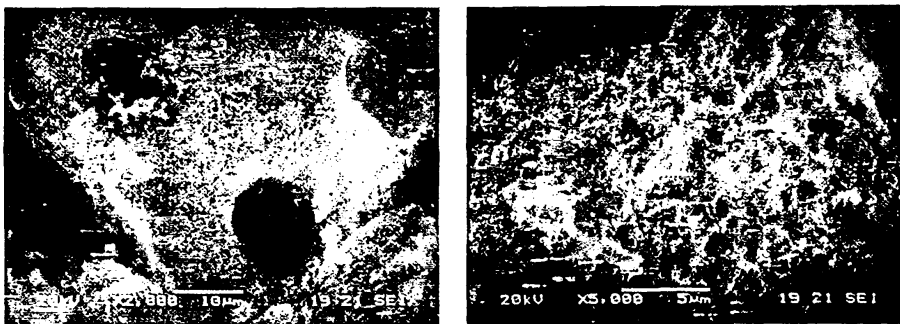
Στο Σχήμα 3.18 παρουσιάζονται επιλεγμένες εικόνες SEM διαφόρων διαστάσεων των μικτών οξειδίων που προέρχονται από δομές φυλλόμορφων διπλών υδροξειδίων



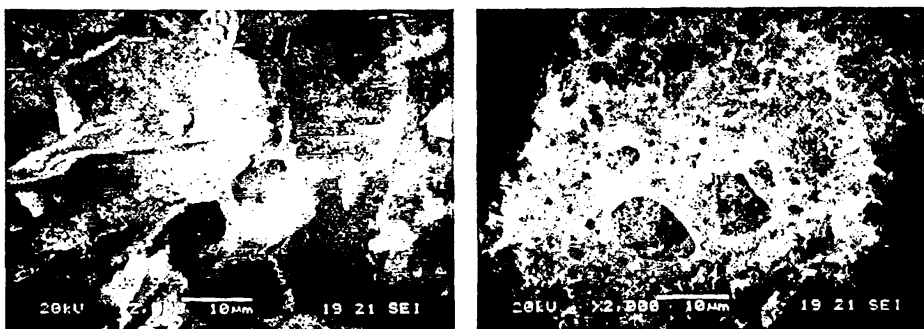
Σχήμα 3.18. Αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM του καταλύτη Mg_3AlO .

Όπως προκύπτει από τις φωτογραφίες SEM, οι κόκκοι του υλικού, είχαν ακανόνιστο σχήμα και φαίνεται πως αποτελούσαν συσσωματώματα μικρότερων πρωτογενών φυλλόμορφων σωματιδίων.

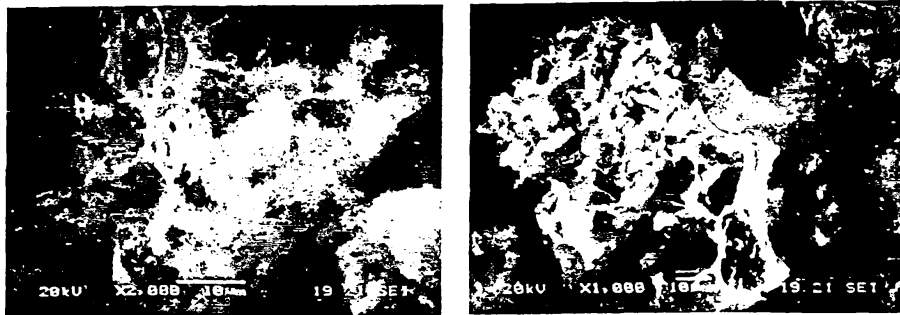
Στα Σχήματα 3.19 έως 3.22 παρουσιάζονται εικόνες SEM των καταλυτών τύπου NM-x/PVA.



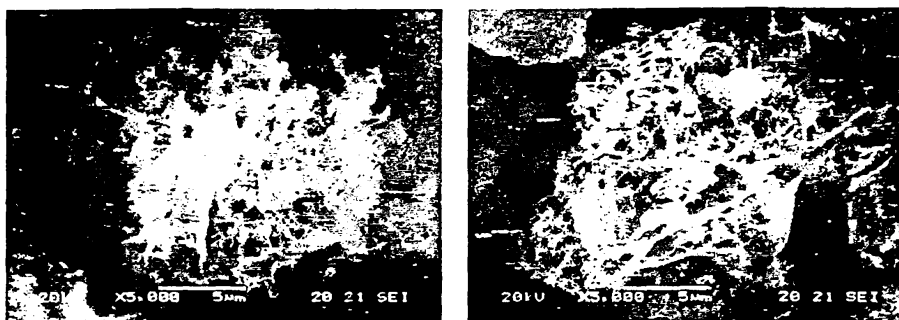
Σχήμα 3.19. Αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM του καταλύτη NM-3β/PVA.



Σχήμα 3.20. Αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM του καταλύτη NM-4β/PVA.



Σχήμα 3.21. Αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM του καταλύτη NM-11β/PVA.



Σχήμα 3.22. Αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM του καταλύτη NM-15β/PVA.

Οι συγκεκριμένοι καταλύτες εμφάνισαν εντελώς διαφορετική μορφολογία σε σχέση με τα υλικά από τα οποία προήλθαν (Σχήματα 3.19-3.22). Ενώ τα αρχικά υλικά χαρακτηρίζονταν από σωματίδια ποικίλων διαστάσεων πλακοειδούς μορφής (Σχήματα 3.12-3.15), οι καταλύτες NM-x/PVA παρουσίασαν μορφολογία «αφρού». Φαίνεται ότι η διαλυτοποίηση και επανακαταβύθιση παρουσία του PVA επέδρασε σημαντικά στην μορφολογία των καταλυτών. Το πώς ακριβώς επέδρασε το PVA χρήζει περαιτέρω μελέτης. Οι εικόνες SEM των παραπάνω καταλυτών παρουσίασαν μεγάλη ομοιότητα με την μορφολογία υλικών MgO που παρασκευάστηκαν με παρόμοια μέθοδο (sol-gel) παρουσία PVA από τους Bueno et al., (2014).

3.3.2. Αποτελέσματα ετερογενούς καταλυόμενης μετεστεροποίησης

3.3.2.1. Μετεστεροποίηση με χρήση καταλυτών MgO

Οι % αποδόσεις σε μεθυλεστέρες του τηγανισμένου ηλιέλαιου και κραμβέλαιου με τη χρήση καταλυτών μαγνησίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.14.

Πίνακας 3.14. Μετεστεροποίηση ελαίων με χρήση καταλυτών MgO.

Καταλύτης	Χρόνος αντίδρασης (h)	% Περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες στο τηγανισμένο ηλιέλαιο	% Περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες στο κραμβέλαιο
NM-3	9	8	8
NM-4	9	17	19
NM-7	9	<5	<5
NM-11	9	18	12
NM-13	9	13	15
NM-16	9	<5	<5
NM-20	9	9	7
NM-23	9	13	9

Οι καταλύτες MgO σε όλα τα πειράματα μετεστεροποίησης παρουσίασαν χαμηλή δραστηριότητα και οι τελικές αποδόσεις δεν ξεπέρασαν το 25% στις 9h (Πίνακας 3.14). Την καλύτερη σχετική απόδοση είχε ο βιομηχανικός καταλύτης NM-4, παρόλο που η συνολική ειδική επιφάνειά του (46,9 m²/g) ήταν σχετικά χαμηλή. Η ελαφρά καλύτερη απόδοση της αντίδρασης με τη χρήση του NM-4 πιθανόν να οφείλεται στο σχετικά υψηλό ποσοστό ισχυρών βασικών θέσεων (Πίνακας 3.11. & Σχήμα 3.9) στην επιφάνειά του αν και η συνολική του βασικότητα ήταν χαμηλότερη από άλλους καταλύτες. Οι συνθετικοί καταλύτες NM-20 και NM-23, παρόλο που είχαν μεγάλες ειδικές επιφάνειες και όγκους πόρων δεν παρουσίασαν υψηλή δραστηριότητα λόγω της απουσίας ισχυρών βασικών θέσεων στην επιφάνειά τους. Οι Montero et al., (2008) ανέφεραν την ύπαρξη γραμμικής συσχέτισης μεταξύ της βασικότητας στην επιφάνεια καταλύτη MgO και της απόδοσής του κατά την μετεστεροποίηση του τριγλυκεριδίου του βουτυρικού οξέος (glyceride tributyrate). Στην περίπτωση όμως των καταλυτών που προήλθαν από τους Ελ.Λ. δεν παρατηρήθηκε κάποια συστηματική συσχέτιση. Οι καταλύτες NM-7 και NM-16 ήταν ουσιαστικά ανενεργοί λόγω μικρής επιφάνειας και βασικότητας.

Οι χαμηλές περιεκτικότητες σε μεθυλεστέρες των τελικών προϊόντων μετεστεροποίησης οφείλονται πιθανόν στην χαμηλή θερμοκρασία αντίδρασης (70±2 °C). Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τους Cantrell et al., (2005) που



αναφέρουν χαμηλές αποδόσεις (11% σε 3h) σε πειράματα μετεστεροποίησης του τριγλυκεριδίου του βουτυρικού οξέος (glyceride tributyrate) με MgO στους 60°C. Σύμφωνα με τους Antunes et al., (2008) η ετερογενώς καταλυόμενη μετεστεροποίηση απαιτεί συνήθως συνθήκες αντίδρασης αυξημένης θερμοκρασίας και πίεσης (170-250°C; 30-70 atm) για την λήψη ικανοποιητικών αποδόσεων. Οι Di Serio et al., (2006), ανέφεραν ότι κατά την μετεστεροποίηση σογιέλαιου στους 200°C με τη χρήση καταλυτών MgO διαφορετικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων επέτυχαν αποδόσεις σε μεθυλεστέρες έως και 98% σε 1h με αναλογία 12:1 μεθανόλης/ελαίου (mol/mol) και 5% (κ.β.) καταλύτη.

3.3.2.2. Μετεστεροποίηση με χρήση καταλυτών τύπου (MgxN)zAl₃O

Οι καταλύτες μεικτών οξειδίων από LDH, παρόλο που χαρακτηρίστηκαν από υψηλές ειδικές επιφάνειες σε σχέση με τα δείγματα MgO ήταν ουσιαστικά ανενεργό, με εξαίρεση το Mg₃AlO (Πίνακας 3.15.).

Πίνακας 3.15. Μετεστεροποίηση ελαίων με χρήση καταλυτών τύπου (MgxN)zAl₃O

Καταλύτης	Χρόνος αντίδρασης (h)	% Περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες στο τηγανισμένο ηλιέλαιο	% Περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες στο κραμβέλαιο
Mg ₃ AlO	9	16	11
(Mg ₃ Ni) ₃ AlO	9	<5	<5
(Mg ₃ Co) ₃ AlO	9	<5	<5
(Mg ₃ Zn) ₃ AlO	9	<5	<5

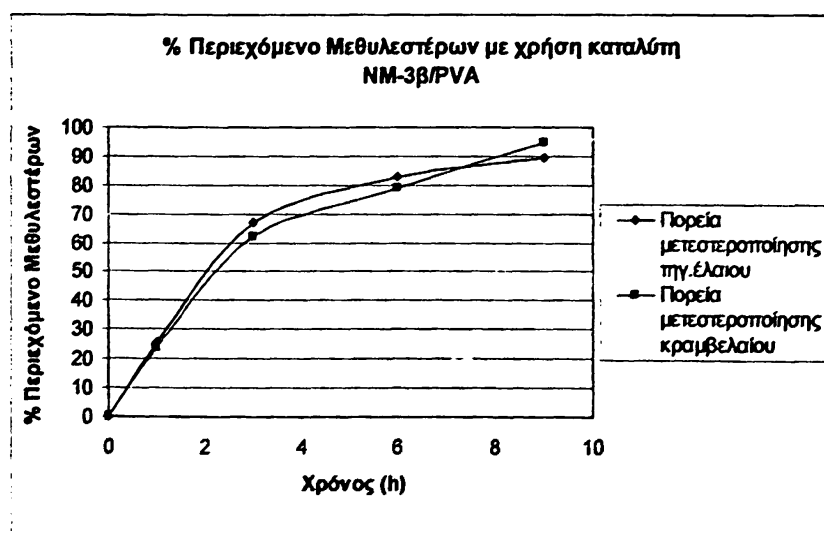
Η μειωμένη απόδοση που παρουσίασαν στα συγκεκριμένα πειράματα οφείλεται και εδώ πιθανόν στη χαμηλή θερμοκρασία κατά την διάρκεια της αντίδρασης μετεστεροποίησης. Οι Antunes et al., (2008), χρησιμοποίησαν ως καταλύτες, για την μετεστεροποίηση σογιέλαιου (μοριακή αναλογία μεθανόλης/ελαίου: 55/1, διάρκεια: 7 h), μεικτά οξείδια από υδροταλκίτες (Mg/Al και Mg/Al/Zn). Οι τελικές αποδόσεις σε μεθυλεστέρες σε T 70, 100 και 130 °C ήταν για το Mg/Al 14, 63 και 70% αντίστοιχα. Ομοίως, με τη χρήση του Mg/Al/Zn οι αποδόσεις ήταν 7, 28 και 64% αντίστοιχα. Όπως είναι φανερό, η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης, αύξησε τις τελικές αποδόσεις. Η μειωμένη απόδοση του



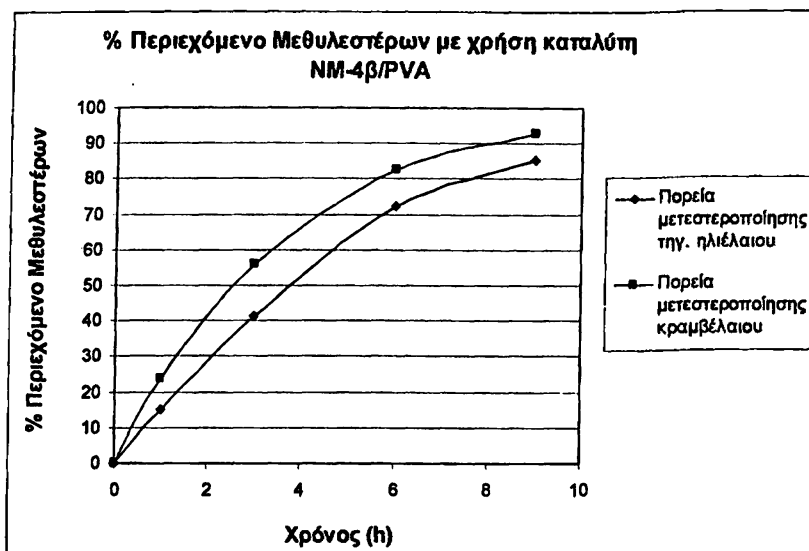
οξειδίου Mg/Al/Zn έναντι του Mg/Al στην ίδια θερμοκρασία σχετίστηκε με την μειωμένη βασικότητα και ειδική επιφάνειά του. Σε θερμοκρασία αντίδρασης 60°C, η περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες του τελικού προϊόντος που προήλθε από λίπος κοτόπουλου δεν ξεπέρασε το 20% σε 8h, ενώ αντίθετα στη διπλάσια θερμοκρασία (120 °C), η απόδοση έφτασε το 93% στον ίδιο χρόνο (Liu et al., 2007). Παρόμοιες χαμηλές αποδόσεις έχουν αναφερθεί για την μετεστεροποίηση σογιέλαιου με χρήση πυρωμένου υδροταλκίτη και από τους Xie et al., (2006) σε χαμηλή θερμοκρασία αντίδρασης (65 °C). Αντίθετα, οι Georgogianni et al.,(2009b), πέτυχαν πολύ υψηλές αποδόσεις μεθυλεστέρων με πρώτη ύλη τηγανισμένο σογιέλαιο (96%, 5 h) σε θερμοκρασία αντίδρασης 60°C με εφαρμογή υπερήχων και χρήση καταλύτη MgAl υδροταλκίτη. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η χρήση υπερήχων φαίνεται ότι επιταχύνει σημαντικά την αντίδραση μετεστεροποίησης.

3.3.2.3. Μετεστεροποίηση με χρήση καταλυτών NM-x/PVA

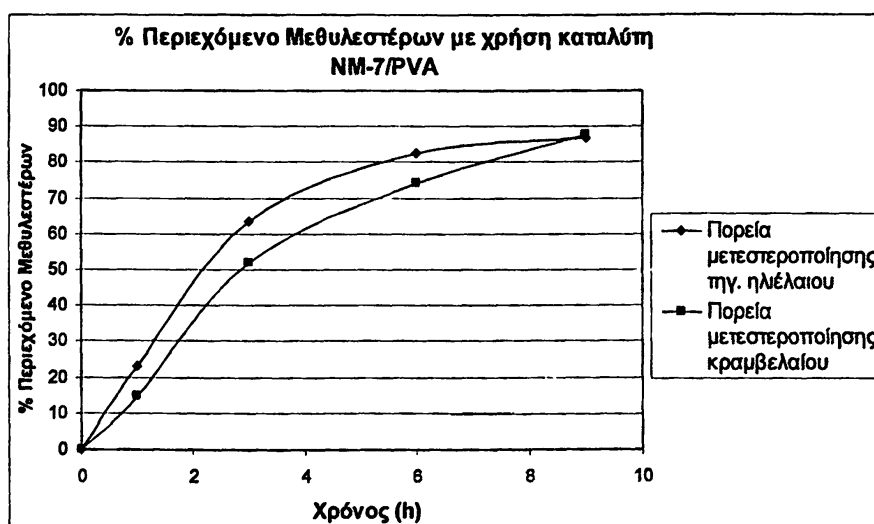
Στα Σχήματα 3.23.-3.27., παρουσιάζονται οι πορείες μετεστεροποίησης και οι αντίστοιχες αποδόσεις σε μεθυλεστέρες με τη χρήση των καταλυτών τύπου NM-x/PVA.



Σχήμα 3.23. Πορεία μετεστεροποίησης τηγανισμένου ηλιέλαιου και κραμβέλαιου με τη χρήση καταλύτη NM-3β/PVA.

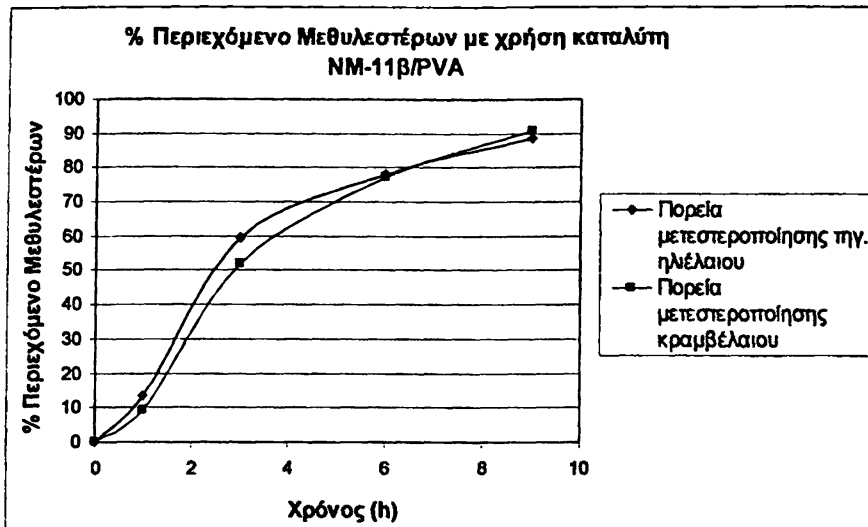


Σχήμα 3.24. Πορεία μετεστεροποίησης τηγανισμένου ηλιέλαιου και κραμβέλαιου με τη χρήση καταλύτη NM-4β/PVA.

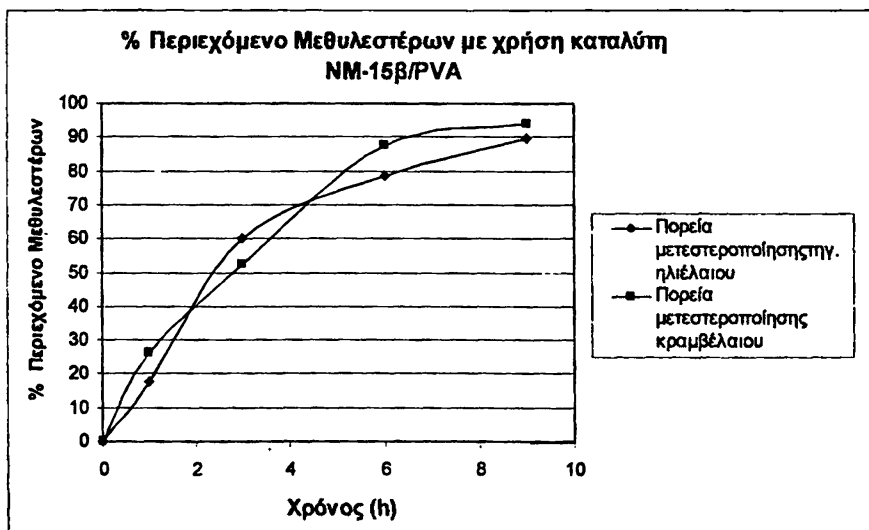


Σχήμα 3.25. Πορεία μετεστεροποίησης τηγανισμένου ηλιέλαιου και κραμβέλαιου με τη χρήση καταλύτη NM-7/PVA.





Σχήμα 3.26. Πορεία μετεστεροποίησης τηγανισμένου ηλιέλαιου και κραμβέλαιου με τη χρήση καταλύτη NM-11β/PVA.



Σχήμα 3.27. Πορεία μετεστεροποίησης τηγανισμένου ηλιέλαιου και κραμβέλαιου με τη χρήση καταλύτη NM-15β/PVA.

Οι % αποδόσεις σε μεθυλεστέρες του τηγανισμένου ηλιέλαιου και κραμβέλαιου με τη χρήση καταλύτη NM-16/PVA παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.16.



Πίνακας 3.16. Απόδοση σε μεθυλεστέρες τηγανισμένου ηλιέλαιου και κραμβέλαιου με τη χρήση καταλύτη NM-16/PVA

Χρόνος (h)	% Περιεχόμενο σε Μεθυλεστέρες στο τηγανισμένο ηλιέλαιο	% Περιεχόμενο σε Μεθυλεστέρες στο κραμβέλαιο
9	<5	<5

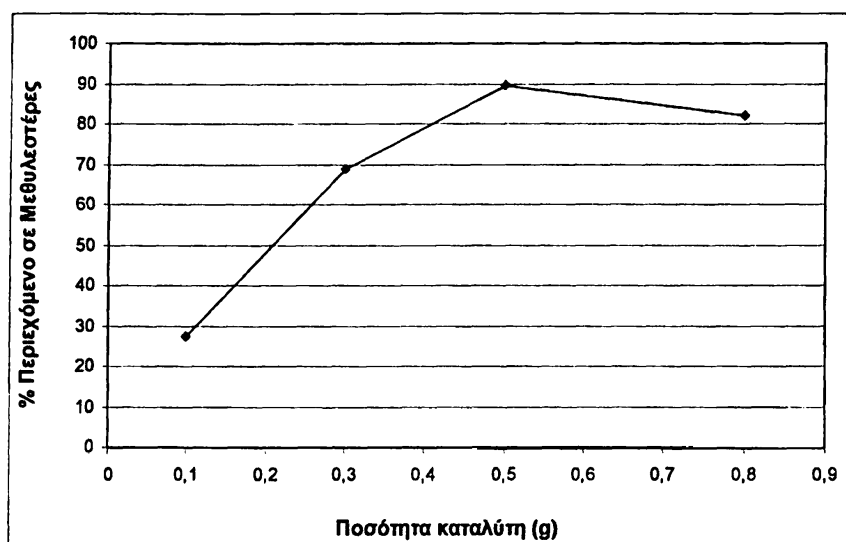
Οι καταλύτες, NM-x/PVA, σε αντίθεση με τις προηγούμενες κατηγορίες καταλυτών, έδωσαν πολύ υψηλές αποδόσεις στα πειράματα μετεστεροποίησης (Σχήματα 3.23-3.27), με εξαίρεση βεβαίως τον NM-16/PVA (ολιβίνης) που ήταν ανενεργός (Πίνακας 3.16). Πιο συγκεκριμένα, οι τελικές αποδόσεις ξεπέρασαν το 85% (9 h) και σε ορισμένες περιπτώσεις, [NM-3β/PVA, (Πίνακας 3.23) και NM-15β/PVA (Σχήμα 3.27)], πλησίασαν το κατώτατο όριο του προτύπου EN 14214 (96,5% FAME ή Biodiesel content) που αφορά την χρησιμοποίηση ενός προϊόντος μετεστεροποίησης ως εμπορικού καύσιμου. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η αιτία των υψηλών αποδόσεων των καταλυτών NM-x/PVA δεν είναι εμφανής και πιθανόν πρέπει να αναζητηθεί στην διαφορετική βασικότητα και μορφολογία τους (Σχήμα 3.11. και Σχήματα 3.19-3.22. αντίστοιχα). Πιο συγκεκριμένα, οι καταλύτες εμφάνισαν μεγαλύτερο αριθμό ισχυρών βασικών θέσεων (Πίνακας 3.13., Σχήμα 3.11.) σε σχέση με τις αντίστοιχες μαγνησίες από τις οποίες προήλθαν (Πίνακας 3.11., Σχήμα 3.9), παρόλο που οι ειδικές τους επιφάνειες ήταν χαμηλότερες από τις αρχικές μαγνησίες.

Σύμφωνα με τους Di Serio et al., (2006), η παρουσία στην επιφάνεια ενός καταλύτη, ισχυρών βασικών θέσεων (κορυφή εκρόφησης $\text{CO}_2 > 450^\circ\text{C}$) προάγει την μετεστεροποίηση σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες ($\sim 100^\circ\text{C}$) σε σχέση με την παρουσία ασθενών και μετρίως ισχυρών βασικών θέσεων που απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες.



3.3.3. Επίδραση της ποσότητας του καταλύτη στην αντίδραση μετεστεροποίησης

Στο Σχήμα 3.28 απεικονίζεται η επίδραση της ποσότητας του καταλύτη NM-3β/PVA στην αντίδραση μετεστεροποίησης του τηγανισμένου ηλιέλαιου.



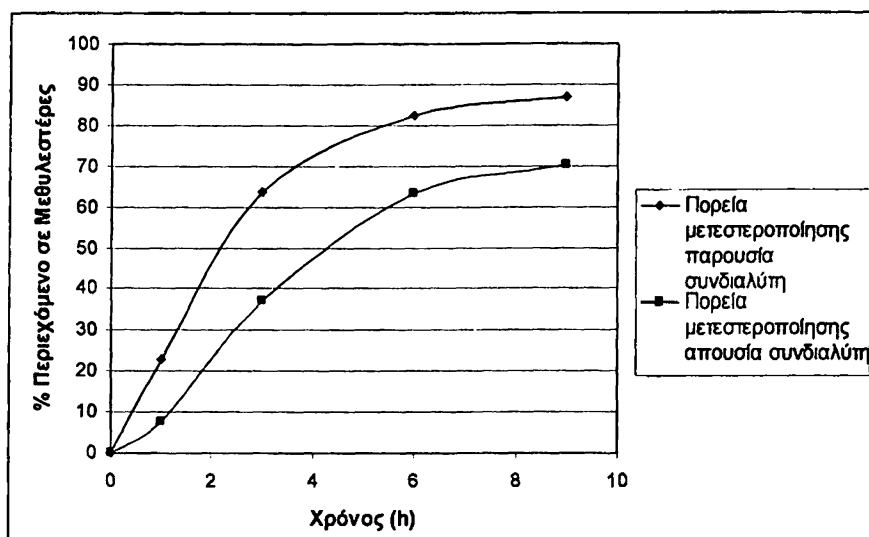
Σχήμα 3.28. Επίδραση της ποσότητας του NM-3β/PVA στην % απόδοση σε μεθυλεστέρες τηγανισμένου ηλιέλαιου. Παράμετροι αντίδρασης: αναλογία μεθανόλης/ελαίου (mol) 20:1, εξάνιο 10 ml, διάρκεια αντίδρασης 9 h, θερμοκρασία 70 ± 2 °C.

Με την αύξηση της ποσότητας του καταλύτη από 0,1g (1% κ.β. ελαίου) σε 0,5g (5% κ.β), το % περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες του τελικού προϊόντος αυξήθηκε από 27,36% σε 89,58% (Σχήμα 3.28), λόγω αύξησης της επιφάνειας επαφής μεταξύ του καταλύτη και των αντιδρώντων. Όταν όμως, η ποσότητα του καταλύτη ξεπέρασε τα 0,5 g (5% κ.β), η απόδοση σε μεθυλεστέρες μειώθηκε στο 82,11%. Η πιθανότερη αιτία είναι ότι η υψηλή ποσότητα του καταλύτη (8% κ.β. ελαίου) δυσκόλεψε την ανάμειξη του με τα αντιδρώντα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Οι Liu et al, (2010), μελέτησαν την μετεστεροποίηση κραμβέλαιου παρουσία $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (αναλογία μεθανόλης/ελαίου 15:1) και ανέφεραν υψηλές αποδόσεις σε συγκέντρωση καταλύτη 6,5 % κ.β. ελαίου. Ομοίως, περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης οδήγησε σε μείωση των αποδόσεων. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και από τους Deng et al, (2011) στην μετεστεροποίηση ελαίου *Jatropha* από πυρωμένο υδροταλκίτη.



3.3.4. Επίδραση συνδιαλύτη εξανίου στην αντίδραση μετεστεροποίησης

Η επίδραση της χρήσης συνδιαλύτη (εξάνιο) στα πειράματα μελετήθηκε για την αντίδραση του τηγανισμένου ηλιέλαιου με τον καταλύτη NM-7/PVA (Σχήμα 3.29). Η επιλογή του NM-7/PVA για το συγκεκριμένο πείραμα έγινε για πρακτικούς λόγους, λόγω της επαρκούς ποσότητας του που ήταν διαθέσιμη.



Σχήμα 3.29. Επίδραση της παρουσίας συνδιαλύτη εξανίου (10 ml) στην % απόδοση σε μεθυλεστέρες τηγανισμένου ηλιέλαιου με τη χρήση του καταλύτη NM-7/PVA. Παράμετροι αντίδρασης: αναλογία μεθανόλης/ελαίου (mol) 20:1, ποσότητα καταλύτη 0,5g, διάρκεια αντίδρασης 9 h, θερμοκρασία 70 ± 2 °C.

Όπως είναι φανερό, η παρουσία του εξανίου επιτάχυνε την αντίδραση αυξάνοντας τις τελικές αποδόσεις (86,92% ποσοστό ανάκτησης σε μεθυλεστέρες έναντι 70,13% σε 9 h.) (Σχήμα 3.29)

Σύμφωνα με τους Liu., (2007), η προσθήκη εξανίου διαλυτοποιεί τα τριγλυκερίδια και ευνοεί την αλληλεπίδραση της πολικής μεθανόλης με την επιφάνεια του ανιονικού καταλύτη. Επιπλέον, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, με την προσθήκη εξανίου, η διαμόρφωση των τριγλυκεριδίων στο τρισδιάστατο χώρο μεταβάλλεται από άκαμπτη σε ευέλικτη με αποτέλεσμα να ευνοείται η αντίδραση μετεστεροποίησης. Με την πάροδο του χρόνου, η σχηματιζόμενη γλυκερόλη εξαιτίας της υψηλής πολικότητας και της χαμηλής διαλυτότητάς της σε μη πολικά μέσα, αντικαθιστά την μεθανόλη από τις ενεργές θέσεις του καταλύτη με αποτέλεσμα την

επιβράδυνση της αντίδρασης και την μείωση των αποδόσεων, φαινόμενο που δεν παρατηρήθηκε στην μετεστεροποίηση με τον καταλύτη NM-7/PVA. Η βελτίωση της αποτελεσματικότητας στερεών καταλυτών με τη χρήση εξανίου ως συνδιαλύτη έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές [Liu et al., (2010); Yin et al., (2008)].



4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η πειραματική παραγωγή βιοντήζελ από τηγανισμένο ηλιέλαιο (βιοντήζελ 2^{ης} γενιάς) και κραμβέλαιο. Η παραγωγή πραγματοποιήθηκε με ομογενή και ετερογενή κατάλυση. Στην ομογενώς καταλύομενη μετεστεροποίηση χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης το NaOH και πραγματοποιήθηκαν δύο μέθοδοι ανάδευσης: η μηχανική και οι υπέρηχοι. Στην ετερογενώς καταλύομενη μετεστεροποίηση, η οποία πραγματοποιήθηκε με τη χρήση μαγνητικού αναδευτήρα, χρησιμοποιήθηκαν τρεις κατηγορίες υλικών ως καταλύτες: οι καταλύτες MgO που προήλθαν από ελληνικά πετρώματα μαγνησίτη, τα μεικτά οξείδια που προήλθαν από δομές φυλλόμορφων διπλών υδροξειδίων (LDH) και οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με την διαλυτοποίηση φυσικής μαγνησίας παρουσία PVA.

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν ήταν τα ακόλουθα:

- Οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης με καταλύτη NaOH ολοκληρώθηκαν σε σύντομο χρονικό διάστημα (< 60 min), σε θερμοκρασία 60 °C και για τις δύο πρώτες ύλες.
- Η αντίδραση μετεστεροποίησης ολοκληρώθηκε σχετικά πιο γρήγορα με την εφαρμογή των υπερήχων και συγκέντρωση NaOH 1,00 % κ.β ελαίου. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη δεν αύξησε τις αποδόσεις.
- Τα υλικά μαγνησίας παρουσίασαν σημαντικές διαφορές στη συνολική τους επιφάνεια και τον όγκο πόρων ανάλογα με την καθαρότητα του μαγνησίτη από τον οποίον προήλθαν και τις θερμοκρασίες πύρωσης τους.
- Τα μεικτά οξείδια από LDH χαρακτηρίστηκαν από υψηλή ειδική επιφάνεια αλλά μειωμένη βασικότητα σε σχέση με τα περισσότερα δείγματα MgO.
- Οι αποδόσεις των παραπάνω υλικών (MgO και οξείδια από δομές LDH) στα πειράματα μετεστεροποίησης ήταν πολύ χαμηλές, εξαιτίας πιθανόν της χαμηλής θερμοκρασίας αντίδρασης.
- Οι καταλύτες NM-χ/PVA που παρασκευάστηκαν με διαλυτοποίηση βιομηχανικής MgO και χρήση PVA παρουσίασαν μειωμένη ειδική επιφάνεια και διαφορετική μορφολογία σε σχέση με τα αντίστοιχα υλικά MgO από τα οποία προήλθαν.



- Οι αποδόσεις σε μεθυλεστέρες με τη χρήση των καταλυτών τύπου NM-x/PVA ξεπέρασε σε όλες τις περιπτώσεις το 85% σε 9 h. Οι αιτίες της αποτελεσματικότητας των καταλυτών στην μετεστεροποίηση ελαίων δεν ήταν εμφανείς, αλλά πιθανόν σχετίζονται με την κατανομή των ισχυρών βασικών κέντρων στην επιφάνειά τους και την μορφολογία τους («δομή αφρού»).
- Η χρήση συνδιαλύτη (εξάνιο) επιτάχυνε την αντίδραση μετεστεροποίησης και αύξησε τις τελικές αποδόσεις.
- Η περαιτέρω μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των καταλυτών NM-x/PVA καθίσταται απαραίτητη για την πλήρη ερμηνεία των αποτελεσμάτων, ενώ η μελλοντική χρησιμοποίησή τους σε πειράματα μετεστεροποίησης σε συνδυασμό με υπερήχους ή με συνθήκες αυξημένης θερμοκρασίας και πίεσης μπορεί να δώσει σημαντικά θετικά αποτελέσματα.



5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη βιβλιογραφία

- Ahmad A. L., Mat Yasin N. H., Derek C. J. C., Lim J. K. (2011). Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (1): 584-593.
- Alba-Rubio A. C., Santamaria-Gonzalez J., Merida-Robles J. M., Moreno-Tost R., Martin-Alonso D., Jimenez-Lopez A., Maireles-Torres P. (2010). Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts. *Catalysis Today* 149: 281-287.
- Antunes W. M., Veloso C. O., Henriques C. A. (2008). Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. *Catalysis Today* 133-135: 548-554.
- Atabani A. E., Silitonga A. S., Badruddin I. A., Mahlia T. M. I., Masjuki H. H., Mekhilef S. (2012). A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16: 2070-2093.
- Babu N. S., Sree R., Prasad P. S. S., Lingaiah N. (2008). Room temperature transesterification of edible and nonedible oils using a heterogeneous strong basic Mg/La catalyst. *Energy Fuels* 22: 1965-1971.
- Baka J., Roland-Holst D., (2009). Food or fuel? What European farmers can contribute to Europe's transport energy requirements and the Doha round. *Energy Policy* 37 (7): 2505-2513.
- Balat M. (2011). Potential alternatives to edible oils for biodiesel production. - A review of current work. *Energy Conversion and Management* 52: 1479-1492.
- Boocock D. G. B., Konar S. K. Mao V., Sidi H. (1996). Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methylesters. *Biomass and Bioenergy* 11 (1): 43-50.
- Bozbas K. (2008). Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12: 542-552.



- Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. (1938). *J. Amer. Chem. Soc.* 60:309
- Bueno A. R., Oman R. F. M., Jardim P. M., Rey N. A., de Avillez R. R. (2014). Kinetics of nanocrystalline MgO growth by the sol-gel combustion method. *Microporous and Mesoporous Materials* 185: 86-91.
- Canakci M., Van Gerpen J. (1999). Biodiesel production via acid catalysis. *Transactions of the ASAE* 42 (5): 1203-1210.
- Canakci M., Van Gerpen J. (2001). Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Transactions of the ASAE* 44 (6): 1429-1436.
- Canakci M., Sanli H. (2008). Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *J Ind Microbiol Biotechnol* 35, 431–441.
- Canterford J. H. (1985). Magnesia- An important industrial mineral: A review of processing options and uses. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 2: 57-104.
- Cantrell D. G., Gillie L. J., Lee A. F., Wilson K. (2005). Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. *Applied Catalysis A: General* 287: 183-190.
- Chouhan A. P. S., Sarma A. K. (2011). Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15: 4378-4399.
- Connerman J., Fischer J. (1998). Biodiesel in Europe 1998: biodiesel processing technologies. *International Liquid Biofuels Congress, Curitiba-Parana, Brazil*, 1-16.
- CRES (2007). National report on biodiesel use in Greece. *Centre for Renewable Energy Sources*. Athens, Greece (http://www.cres.gr/biodiesel/downloads/reports/Greece_National_Report.pdf).
- Demirbas A. (2003). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management* 44: 2093-2109.



- Demirbas A. (2007). Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide. *Energy Conversion and Management* 48: 937-941.
- Demirbas A. (2008). Biodiesel from vegetable oils with MgO catalytic transesterification in supercritical methanol. *Energy Source Part A* 30:1645-1651.
- Deng X., Fang Z., Liu Y-h. (2010). Ultrasonic transesterification of *Jatropha curcas* L. oil to biodiesel by a two-step process. *Energy Conversion and Management* 51: 2802-2807.
- Deng X., Feng Z., Liu Y-h., Yu C-L. (2011). Production of biodiesel from *Jatropha* oil catalyzed by nanosized solid basic catalyst. *Energy* 36: 777-784.
- Di Cosimo J. I., Diez V. K., Xu M., Iglesia I., Apesteguia C. R. (1998). Structure and surface and catalytic properties of Mg₂Al basic oxides. *Journal of Catalysis* 178: 499-510.
- Di Lucia L., Ahlgren S., Ericsson K. (2012). The dilemma of indirect land-use changes in EU biofuel policy- An empirical study of policy-making in the context of scientific uncertainty. *Environmental Science & Policy* 16, 9-19.
- Directive 2003/30/EC (2003). Directive 2003/30/EC of the European parliament and of the council on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport, 8.5.2003.
- Directive 2009/28/EC (2009). Directive 2009/28/EC of the European parliament and of the council on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC, 23.4.2009.
- Di Serio M., Ledda M., Cozzolino M., Minutillo G., Tesser R., Santacesaria E. (2006). Transesterification of Soybean oil to biodiesel using heterogeneous basic catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45: 3009-3014.
- Di Serio M., Tesser R., Pengmei L., Santacesaria E. (2008). Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy & Fuels* 22:207-217.



- Eevera T., Rajendran K., Saradha S. (2009). Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. *Renewable Energy* 34: 762–765.
- Encinar J. M., Gonzalez J. F., Pardal A., Martinez G. (2010). Transesterification of rapeseed oil with methanol in the presence of various co-solvents. *Proceedings of Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste*. Venice, Italy.
- Fan X., Wang X., Chen F., (2010). Ultrasonically assisted production of biodiesel from crude cottonseed oil. *International Journal of Green Energy* 7 (2): 117-127.
- Firrisa M. T., Van Duren I., Voinov A. (2014). Energy efficiency for rapeseed biodiesel production in different farming systems. *Energy Efficiency* 7:79–95.
- Flegler S.L., Heckman J.W., Klomparens K.L. (1993). Scanning and transition electron microscopy. An introduction. *Oxford University Press*, New York.
- F.O. Licht, (2010). World ethanol and biofuels report. Vol. 8(13), 15 March 2010, 265-267.
- Freedman B, Pryde E. H. (1982). Fatty esters from vegetable oils for use as a diesel fuel. In *Vegetable Oil Fuels: Proc. Of the Intl. Conf. On plant and vegetable oils as fuels*, 117-122. St Joseph, Mich ASAE.
- Freedman B, Pryde E. H., Mounts T. L. (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *JAOCs* 61 (10): 1638-1643.
- Freedman B., Butterfield R. O., Pryde E. H. (1986). Transesterification kinetics of soybean oil. *JAOCs* 63 (10): 1375-1380.
- Fukuda H., Kondo A., Noda H. (2001). Biodiesel fuel production by transesterification. Review. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 92, (5): 405-416.
- Gao L., Xu B., Xiao G., Lv J. (2008). Transesterification of Palm Oil with Methanol to Biodiesel over a KF/Hydrotalcite Solid Catalyst. *Energy Fuels* 22 (5): 3531-3535.



- Georgogianni K. G., Kontominas M.G., Pomonis P. J., Avloniths D., Gergis V. (2008). Conventional and in situ transesterification of sunflower deed oil for the production of biodiesel. *Fuel Processing Technology* 89: 503-509.
- Georgogianni K. G., Katsoulidis A. K., Pomonis P. J., Manos G., Kontominas M.G.,(2009a). Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis. *Fuel Processing Technology* 90: 1016-1022.
- Georgogianni K. G., Katsoulidis A. K., Pomonis P. J., Manos G., Kontominas M.G.,(2009b). Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. *Fuel Processing Technology* 90: 671-676.
- Graboski M. S.; McCormick R. L. (1998). Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Prog. Energ. Combust.* 24: 125–164.
- Granados M. L., Poves M. D. Z., Alonso D. M., Mariscal R., Galisteo F. C., Moreno-Tost R., Santamaria J., Fierro J. L. G. (2007). Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 73: 317-236.
- Gryglewicz S. (1999). Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology* 70: 249-253.
- Gunstone F.D. (2004). The chemistry of oils and fats. Sources, composition, properties and uses. *CRC*, Boca Raton: 23-33.
- Gude V. G., Grant G. E. (2013). Biodiesel from waste cooking oils via direct sonication. *Applied Energy* 109: 135-144.
- Guo J., Lou H., Zhao H., Wang X., Zheng X. (2004). Novel synthesis of high surface area MgAl₂O₄ spinel as catalyst support. *Materials Letters* 58: 1920-1923.
- Haas M. J., McAloon A. J., Yee W. C. Foglia T. A. (2006). A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresource Technology* 97: 671-678.
- Hattorri H (1995).Heterogeneous Basic Catalysis. *Chem. Rev.* 95: 537-558.



- Hattori H. (2001). Solid base catalysts: generation of basic sites and application to organic synthesis. *Applied Catalysis A: General* 222: 247-259.
- Hellenic Republic Ministry of Development (HRMD) (2004). First national report regarding the use of biofuels or other renewable fuels for transport in Greece for the period 2005 to 2010. Athens, Greece.
- Hess M. A.; Haas M. J.; Foglia T. A.; Marmer W. M. (2005). The effect of antioxidant addition on NOx emissions from biodiesel. *Energ. Fuel* 19: 1749–1754.
- Hess M. A.; Haas M. J.; Foglia T. A. (2007). Attempts to reduce NOx exhaust emissions by using reformulated biodiesel. *Fuel Process Technol.* 88: 693–699.
- Hingu S. M., Gogate P. R., Rathod V. K. (2010). Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors. *Ultrasonics Sonochemistry* 17: 827-832.
- Hoekman S.K., Broch A., Robbins C., Cenicerros E., Natarajan M. (2012). Review of biodiesel composition, properties and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16: 143-169.
- Iliopoulos C, Rozakis S. (2010). Environmental cost-effectiveness of biodiesel production in Greece: Current policies and alternatives scenarios. *Energy Policy* 38: 1067-1078.
- Jaffe H. W. (1988). Introduction to crystal chemistry. Student edition: 1-156, *Cambridge University Press*, USA.
- Ji. J, Wang J., Li Y., Yu Y., Xu Z. (2006). Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics* 44: e411–e414.
- Kalva A., Sivasankar T., Moholkar V. S. (2009). Physical mechanism of ultrasound-assisted synthesis of biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (1): 534-544.
- Karagiannidis A., Theodoseli M., Babassi Chr., Samaras Z. (2007). Biofuels market in Greece and the potential role of captive fleets. *Proceedings of the International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics*. Skiathos, Greece, 1973-1978.



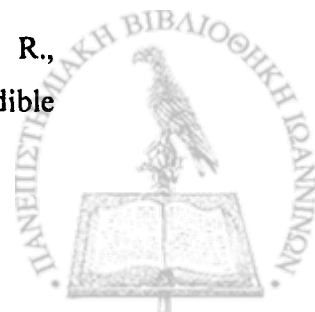
- Karmee, S. K., Chadha A. (2005). Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. *Bioresource Technology* 96: 1425-1429.
- Kawashima A., Matsubara K., Honda K. (2008). Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. *Bioresource Technology* 99: 3439-3443.
- Kim H. J., Kang B. S., Kim M. J., Park Y. M., Kim D. K., Lee J. S., Lee K. Y. (2004). Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous basic catalyst. *Catalysis Today* 93-95: 315-320.
- Knothe G., Van Gerpen, J Krahl (2005). *The Biodiesel Handbook*. AOCS Press, Champaign Illinois USA, 9-90.
- Knothe G. (2006). Analyzing biodiesel: standards and other methods. Review. *JAOCS* 83 (10): 823-833.
- Kocar G., Civas N. (2013). An overview of biofuels from energy crops: Current status and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 28: 900-916.
- Krawczyk T. (1996). Biodiesel – alternative fuel makes inroads but hurdles remain. *INFORM* 7: 801–829.
- Kulkarni M. G., Dalai A. K. (2006). Waste Cooking Oils. An Economical Source for Biodiesel: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45: 2901-2913.
- Kusdiana D., Saka S. (2004). Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology* 91:289-295.
- Lam M. K., Tan K. T., Lee K. T., Mohamed A. R. (2009). Malaysian palm oil: Surviving the food versus fuel dispute for a sustainable future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13: 1456-1464.
- Lam M. K., Lee K. T., Mohamed A. R. (2010). Homogeneous, heterogeneous, and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. *Biotechnology Advances* 28: 500-518.
- Lee D. W., Park Y. M., Lee K. Y. (2009). Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis. *Catal. Surv. Asia* 13: 63-77.



- Leung D. Y. C., Guo Y. (2006). Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology* 87: 883-890.
- Leung D. Y. C., Wu X., Leung M. K. H. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy* 87: 1083-1095.
- Liu K. (1994). Preparation of fatty acid methyl esters for gas-chromatographic analysis of lipids in biological materials. *JAOCs* 71 (11): 1179-1187.
- Liu Y., Lotero E., Goodwin Jr J. G., Mo X. (2007). Transesterification of poultry fat with methanol using Mg-Al hydrotalcite derived catalysts. *Applied Catalysis A: General* 331: 138-148.
- Liu X., Xiong X., Liu C., Liu D., Wu A., Hu Q., Liu C. (2010). Preparation of biodiesel by transesterification of rapeseed oil with methanol using solid base catalyst calcined $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 87: 817-823.
- Lotero E., Liu Y., Lopez D. E., Suwannakarn K., Bruce D.A. Goodwin J.G. Jr. (2005). Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44: 5353-5363.
- Lychnaras V., Rozakis S. (2006). Economic analysis of perennial energy crop production in Greece under the light of the new C.A.P. *New MEDIT* 3: 29-37.
- Ma F., Hanna M.A. (1999). Biodiesel production: a review¹. *Bioresource Technology* 70:1-15.
- Ma H., Li S., Wang B., Wang R., Tian S. (2008). Transesterification of Rapeseed Oil for Synthesizing Biodiesel by K/KOH/ $\gamma-Al_2O_3$ as Heterogeneous Base Catalyst. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 85: 263-270.
- Macala G. S., Robertson A. W., Johnson C. L., Day Z. B., Lewis R. S., White M. G., Iretskii A. V., Ford P. C. (2008). Transesterification catalysts from iron doped hydrotalcite-like precursors: solid bases for biodiesel production. *Catal. Lett.* 122: 205-209.
- Macedo C. C. S., Abreu F. R., Tavares A. P., Alves M. B., Zara L. F., Rubim J. C., Suarez A. Z. (2006). New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil trans-esterification. *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (7): 1291-1296.



- Maeda Y., Thanh L. T., Imamura K., Izutani K., Okitsu K., Van Boi L., Lan P. N., Tuan N. C., Yoo Y. E., Takenaka N. (2011). New technology for the production of biodiesel fuel. *Green Chemistry* 13: 1124-1128.
- McKenzie L. A., Fishel C. T., Davis R. J. (1992). Investigation of the surface structure and basic properties of calcined hydrotalcites. *Journal of Catalysis* 138:547-561.
- Meher L. C., Dharmagadda V. S. S., Naik S. N. (2006a). Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel. *Bioresource Technology* 97: 1392-1397.
- Meher L.C., Vidya Sagar D., Naik S.N. (2006b). Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10, 248-268.
- Menezes A.O., Silva P. S., Hernandez E. P., Borges L. E. P., Fraga M. A. (2010). Tuning surface basic properties of nanocrystalline nano MgO by controlling the preparation conditions. *Lanmuir* 26 (5): 3382-3387.
- Meshkani F., Rezai M. (2010) Effect of process parameters on the synthesis of nanocrystalline magnesium oxide with high surface area and plate-like shape by surfactant assisted precipitation method. *Powder Technology* 199: 144-148.
- Mittelbach M. (1996). Diesel fuels derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. *Bioresource Technology* 56, 7-11.
- Monteiro M.R., Ambrozin A. R. P., Liao L. M., Ferreira A. G. (2008). Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. Review. *Talanta* 77, 593-605.
- Montero J. M., Gai P., Wilson K., Lee A. F. (2009). Structure-sensitive biodiesel synthesis over MgO nanocrystals. *Green Chemistry* 11: 265-268.
- Moser B.R. (2009). Biodiesel production, properties and feedstocks. Review. *In Vitro Cell. Dev. Biol.-Plant*. 45: 229-266.
- Murugesan A., Umarani C., Chinnusamy T.R., Krishnan M., Subramanian R., Neduzchezhain N. (2009). Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13: 825-834.



- Naik M., Meher L. C, Naik S. N., Das L. M. (2008). Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (*Pongamia pinnata*) oil. *Biomass and Bioenergy* 32: 354 – 357.
- Paquot C. (1979). Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. Sixth Edition, Part I (Section I & II): 152-153, *Pergamon Press*, Exeter Great Britain.
- Pavel O. D., Tichit D., Marcu I-C. (2012). Acido-basic and catalytic properties of transition-metal containing Mg–Al hydrotalcites and their corresponding mixed oxides. *Applied Clay Science* 61: 52–58.
- Pena R., Romero R., Martinez S. L., Ramos M. J., Martinez A., Natividad R. (2009). Transesterification of castor oil: effect of catalyst and co-solvent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48: 1186-1189.
- Phan A. N., Phan T. M. (2008). Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel* 87: 3490-3496.
- Quispe C. A. G., Coronado C. J. R. Carvalho J. A. Jr (2013). Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27: 475-493.
- Rashid U., Anwar F. (2008). Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel* 87: 265-273.
- Refaat A. A. (2010). Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 7 (1): 183-213.
- Romano S.D., Sorichetti P. A. (2011). Dielectric spectroscopy in biodiesel. Production and characterization. *Green Energy and Technology*, Springer, Verlag, London.
- Santacesaria E., Vicente G. M., Di Serio M., Tesser R. (2012). Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. *Catalysis Today* 195: 2-13.
- Schuchardt U., Vargas M. R., Gelbard G. (1995). Alkylguanidines as catalysts for the transesterification of rapeseed oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 99: 65-70.



- Schuchardt U., Vargas M. R., Gelbard G. (1996). Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 109: 37-44.
- Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R. M. (1998). Transesterification of vegetable oils: a review. *J. Braz. Chem. Soc.* 9 (1): 199-210.
- Sercheli R., Vargas M. R., Schuchardt U. (1999). Alkylguanidine-catalyzed heterogeneous transesterification of soybean oil. *JAOCS* 76 (10): 1207-1210.
- Shahidi F. (2005). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Sixth Edition, Volume 2. John Wiley & Sons, Inc., Publication: 61-730.*
- Sharma Y. C., Singh B., Upadhyay S. N. (2008). Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. *Fuel* 87: 2355-2373.
- Sharma Y. C., Singh B., Korstad J. (2011). Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. *Fuel* 90: 1309-1324.
- Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniewska T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems. With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* 57: 603-619.
- Singh A. K., Fernando S. D., Hernandez R. (2007). Base-catalyzed fast transesterification of soybean oil using ultrasonication. *Energy Fuels* 21: 1161-1164.
- Sivasamy Cheah A. K., Fornasiero P., Kemausuor F., Zinoviev S., Miertus S. (2009). Catalytic Applications in the Production of Biodiesel from Vegetable Oils. Review. *ChemSuSChem* 2:278-300.
- Skarlis Str., Kondili E., Kaldellis J.K. (2012). Small-scale biodiesel production economics: a case study focus on Crete Island. *Journal of Cleaner Production* 20: 20-26.



- Song J., Cheenkachorn K., Want J., Perez J., Boehman A. L., Young P. J., Walker F. J. (2002). Effect of oxygenated fuel on combustion and emissions in a light-duty turbo diesel engine. *Energ. Fuel* 16: 294–301.
- Sorda G., M. Banse, C. Kemfert (2010). An overview of biofuel policies across the world. *Energy Policy* 38: 6977-6988.
- Srivastava A., Prasad R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4: 111-133.
- Stavarache C., Vinatoru M., Nishimura R., Maeda Y. (2005). Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy. *Ultrasonics Sonochemistry* 12: 367-372.
- Tashtoush G.M., Al-Widyan M.I., Al-Shyoukh A.O. (2004). Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel. *Energy Conversion and Management* 45: 2679-26711.
- Todorovic Z. B., Stamenkovic O. S., Stamenkovic I. S., Avramovic J. M., Velickovic A. V., Bankovic-Ilic I. B., Veljkovic V. B. (2013). The effects of cosolvents on homogeneously and heterogeneously base-catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Fuel* 107: 493-502.
- Tomasevic A. V., Siler-Marinkovic S. S. (2003). Methanolysis of used frying oil. *Fuel Processing Technology* 81: 1-6.
- USDA Foreign Agricultural Service (USDA-FAS) (2013). EU-27 biofuels annual. Available at http://gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/Biofuels%20Annual_The%20Hague_EU-27_8-13-2013.pdf.
- Valente J. S., Hernandez-Cortez J., Cantu M. S., Ferrat G., Lopez-Salinas E. (2010). Calcined layered double hydroxides Mg-Me-Al (Me: Cu, Fe, Ni, Zn) as bifunctional catalysts. *Catalysis Today* 150: 340-345.
- Van Gerpen J. (2005). Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology* 86: 1097-1107.



- Veljkovic V. B., Avramovic J. M., Stamenkovic O. S. (2012). Biodiesel production by ultrasound- assisted transesterification: State of the art and the perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16: 1193-1209.
- Verziu M., Cojocaru B., Hu J., Richards R., Ciuculescu C., Filip P., Parvulescu V. I. (2008). Sunflower and rapeseed oil transesterification to biodiesel over different nanocrystalline MgO catalysts. *Green Chemistry* 10: 373-381.
- Wang L., Yang J. (2007). Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. *Fuel* 86: 328-333.
- Xie W., Li h., (2006). Alumina supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production for soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Issues* 1-2: 1-9.
- Xie W., Peng H., Chen L. (2006). Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 246: 24-32.
- Yan S., Lu H., Liang B. (2008). Supported CaO catalyst used in the transesterification of rapeseed oil for the purpose of biodiesel production. *Energy Fuels* 22: 646-651.
- Yang Z., Xie W. (2007). Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. *Fuel Processing Technology* 88: 631-638.
- Yin J-Z., Xiao M., Song J-B (2008). Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. *Energy Conversion and Management* 49: 908-912.
- Yusuf, N.N.A.N., Kamarudin S.K., Yaakub Z. (2011). Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Conversion and Management* 52: 2741-2751.
- Zhang Y., Dube M. A., McLean D. D., Kates M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology* 90: 223-240.
- Zeng H-y., Feng Z., Deng X., Li Y-q. (2008). Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape-oil. *Fuel* 87: 3071-3076.



Zheng S., Kates M., Dube' M. A., McLean D. D. (2006). Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass and Bioenergy* 30: 267-272.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Αυγουλάς Χ. (2000). Σημειώσεις για τα ελαιούχα και κλωστικά φυτά. Γ.Π.Α. Τμήμα Επιστήμης Φυτικής Παραγωγής, Εκδόσεις Γ.Π.Α., Αθήνα.

Μήτσης Τ., Σκαράκης Κ. Γ. (2012). Το βιοντήζελ σε Ελλάδα και Ευρωπαϊκή Ένωση. Η δυνατότητα παραγωγής βιοντήζελ από καλλιέργεια ελαιοκράμβης. *Γεωργία & Κτηνοτροφία* 6: 118-120, Αγρότυπος, Αθήνα.

Σκαράκης Γ. (2006). Ενεργειακές καλλιέργειες. Αβέβαιο το παρόν, προβληματισμός για το μέλλον. *Γεωργία & Κτηνοτροφία* 9: 12-16, Αγρότυπος, Αθήνα.

