

6^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής (Μάιος 2007)

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΑΠΟ ΟΞΙΝΟ ΒΑΜΒΑΚΕΛΑΙΟ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΒΑΣΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

Ν. Μπαράκος, Σ. Πασιάς, Ν. Παπαγιαννάκος

Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 157 80 Ζωγράφος, Αθήνα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσης εργασίας είναι η έρευνα της αντίδρασης της καταλυτικής μετεστεροποίησης ραφινέ και όξινου βαμβακελαίου με τη χρήση ετερογενούς βασικού καταλύτη. Η καταλυτική αυτή διεργασία παρουσιάζει ενθαρρυντικά αποτελέσματα στην μετατροπή του ραφινέ και του όξινου βαμβακελαίου σε βιοντίζελ επιτυγχάνοντας πλήρη μετατροπή των τριγλυκεριδίων, σε χρόνο μικρότερο των τριών (3) ωρών. Η δράση του καταλύτη δεν επηρεάζεται από την παρουσία νερού στην πρώτη ύλη, ακόμα και σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Η αντίδραση δεν είναι ποσοτική και 10% κ.β. περίπου του τελικού μίγματος είναι μονογλυκερίδια λόγω της χημικής ισορροπίας. Με στόχο την επίτευξη υψηλών αποδόσεων σε μεθυλεστέρες πραγματοποιήθηκε μετατόπιση της χημικής ισορροπίας της αντίδρασης με διαδοχικές απομακρύνσεις της γλυκερινικής φάσης. Για την προσομοίωση των αντιδράσεων των ραφινέ και των όξινων ελαίων χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς ένα μοντέλο τεχνικής κινητικής.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι εστέρες των λιπαρών οξέων με μικρού μοριακού βάρους αλκοόλες, κοινώς γνωστοί και ως βιοντίζελ, παράγονται μέσω της μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων που περιέχονται σε φυτικά έλαια και ζωικά λίπη. Η αντίδραση της μετεστεροποίησης καταλύεται από βάσεις, οξέα και ένζυμα [1] και πραγματοποιείται σε χαμηλές ή υψηλές θερμοκρασίες. Ως αλκοόλη χρησιμοποιείται συνήθως η μεθανόλη λόγω του χαμηλού κόστους και των φυσικών και χημικών πλεονεκτημάτων που διαθέτει.

Οι συμβατικές μέθοδοι παραγωγής βιοντίζελ βασίζονται στη χρήση βασικών ομογενών καταλυτών όπως το NaOH, το KOH και το CH₃ONa [2]. Οι τελευταίοι καταλύτες διαλύονται στη μεθανόλη και σχηματίζουν με αυτή ομογενή μίγματα. Αν και η αντίδραση της μετεστεροποίησης με τη χρήση βασικού ομογενούς καταλύτη ολοκληρώνεται σε σύντομο χρονικό διάστημα (~1h) και σε χαμηλές θερμοκρασίες (65±5°C) και πιέσεις (~1bar), υπάρχουν προβλήματα στην εφαρμογή της που σχετίζονται με την ποιότητα και την καθαρότητα των πρώτων υλών. Η βασική ομογενής κατάλυση απαιτεί φυτικά έλαια και ζωικά λίπη απαλλαγμένα από υγρασία (<0,05% κ.β.) και από ελεύθερα λιπαρά οξέα (<0,5% κ.β.). Η χρήση πρώτων υλών με υψηλότερες συγκεντρώσεις υγρασίας και οξύτητας έχει ως συνέπεια την εμφάνιση προβλημάτων που σχετίζονται με το σχηματισμό σαπώνων μέσω της ανεπιθύμητης αντίδρασης της σαπωνοποίησης των ελεύθερων λιπαρών οξέων από τον βασικό καταλύτη [3]. Η αντιμετώπιση των προβλημάτων αυτών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους παραγωγής του βιοντίζελ. Επίσης, η διεργασία καθαρισμού της γλυκερίνης που

προκύπτει μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης για την παραγωγή γλυκερίνης υψηλής αξίας είναι δαπανηρή σε σχέση με την συνεχώς μειούμενη τιμή της γλυκερίνης.

Η αντίδραση της μετεστεροποίησης καταλύεται επίσης και από οξέα όπως για παράδειγμα το H_2SO_4 [4]. Οι όξινοι ομογενείς καταλύτες δεν επηρεάζονται από την παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων στην πρώτη ύλη και καταφέρνουν να ολοκληρώνουν την αντίδραση αν και με πολύ μικρότερους ρυθμούς αντίδρασης. Οι ομογενείς όξινοι καταλύτες αντιμετωπίζουν όμως προβλήματα που σχετίζονται με τη διάβρωση που προκαλούν στον μηχανολογικό εξοπλισμό [5]. Το προϊόν πρέπει να καθαριστεί από τα υπολείμματα του καταλύτη τα οποία είναι εξαιρετικά διαβρωτικά για τον κινητήρα και ρυπογόνα για το περιβάλλον εάν καούν μαζί με το καύσιμο. Για τους παραπάνω λόγους η όξινη ομογενής κατάλυση δεν προτείνεται πλέον για βιομηχανικές εφαρμογές.

Για την εξάλειψη των παραπάνω προβλημάτων πραγματοποιούνται προσπάθειες ανάπτυξης στερεών ετερογενών καταλυτών με σκοπό την ανάπτυξη νέων, οικονομικά αποδοτικών και ευέλικτων διεργασιών παραγωγής βιοντίζελ. Στόχος είναι η παραγωγή βιοντίζελ από χαμηλής ποιότητας πρώτες ύλες, όπως όξινα φυτικά έλαια και ζωικά λίπη, χρησιμοποιημένα έλαια τηγανίσματος καθώς και απόβλητα λίπη και έλαια.

Η χρήση ετερογενών καταλυτών μπορεί να μειώσει σημαντικά το κόστος του καθαρισμού του τελικού προϊόντος από τον καταλύτη και να απαλείψει τα προβλήματα που σχετίζονται με το σχηματισμό σαπώνων όταν χρησιμοποιούνται λίπη και έλαια με υψηλές συγκεντρώσεις σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και υγρασία.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα πειράματα της μετεστεροποίησης πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα πλήρους ανάδευσης διαλείποντος έργου στο θερμοκρασιακό εύρος των $170-210 \pm 1$ °C. Ως αλκοόλη χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη αναλυτικής καθαρότητας (99,9%), σε μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου ίση με 6/1. Ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ένας τυπικός βασικός ετερογενής καταλύτης στον οποίο δόθηκε η ονομασία HAS. Ο καταλύτης χρησιμοποιήθηκε σε μορφή πούδρας και η συγκέντρωσή του διατηρήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις στο 1% κ.β. της αρχικής ποσότητας του ελαίου. Ως πρώτες ύλες για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν ραφινάρισμένο βαμβακέλαιο 0,15% κ.β., εργαστηριακά παραγόμενο όξινο βαμβακέλαιο υψηλής οξύτητας (9,5 % κ.β.). Η επίδραση του νερού και των ελεύθερων λιπαρών οξέων στη λειτουργία του καταλύτη ελέγχθηκε με εργαστηριακά παραγόμενο όξινο βαμβακέλαιο πολύ υψηλής οξύτητας (43% κ.β.) και περιεκτικότητας σε H_2O (3,5% κ.β.).

Η ποσοτική και ποιοτική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αέριου χρωματογράφου [6], ενώ ο υπολογισμός των ελεύθερων λιπαρών οξέων με ογκομέτρηση. Όλες οι αναλύσεις έγιναν σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα ποιότητας βιοντίζελ EN 14214.

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Η αντίδραση της μετεστεροποίησης πραγματοποιείται σε τρία στάδια. Αρχικά, τα τριγλυκερίδια (TG) αντιδρούν με τη μεθανόλη και παράγονται μεθυλεστέρες (ME) και διγλυκερίδια (DG) (1), τα οποία στη συνέχεια αντιδρούν περαιτέρω με τη μεθανόλη για την παραγωγή μεθυλεστέρων και μονογλυκεριδίων (MG) (2). Τέλος, τα μονογλυκερίδια αντιδρούν με τη μεθανόλη και δίνουν μεθυλεστέρες και γλυκερίνη (GL) (3). Η κατανάλωση των τριγλυκεριδίων θεωρήθηκε μονόδρομη αντίδραση, ενώ οι καταναλώσεις των διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων αμφίδρομες. Και οι τρεις αντιδράσεις θεωρήθηκαν πρώτης τάξης ως προς κάθε αντιδρών.





Οι διαφορικές εξισώσεις που περιγράφουν τις μετατροπές των τριγλυκεριδίων, διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων είναι οι παρακάτω:

$$\frac{1}{m_{Cat.}} \cdot \frac{dC_{TG}}{dt} = -k_1 \cdot C_{TG} \cdot C_{MeOH} \quad (4)$$

$$\frac{1}{m_{Cat.}} \cdot \frac{dC_{DG}}{dt} = k_1 \cdot C_{TG} \cdot C_{MeOH} + k_{-2} \cdot C_{MG} \cdot C_{ME} - k_2 \cdot C_{DG} \cdot C_{MeOH} \quad (5)$$

$$\frac{1}{m_{Cat.}} \cdot \frac{dC_{MG}}{dt} = k_2 \cdot C_{DG} \cdot C_{MeOH} + k_{-3} \cdot C_{GL} \cdot C_{ME} - k_{-2} \cdot C_{MG} \cdot C_{ME} - k_3 \cdot C_{MG} \cdot C_{MeOH} \quad (6)$$

Όπου k_1 , k_2 , k_3 και k_{-2} , k_{-3} είναι οι σταθερές ρυθμού των αντιδράσεων.

Το παραπάνω μοντέλο αφορά στην καταλυτική μετεστεροποίηση των ραφινέ φυτικών ελαίων. Όταν το έλαιο περιέχει ένα σημαντικό ποσοστό ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFAs) παράλληλα με την μετεστεροποίηση λαμβάνει χώρα και η εστεροποίηση. Η εστεροποίηση είναι ισχυρά αμφίδρομη αντίδραση, οπότε μια επιπρόσθετη εξίσωση (7) απαιτείται για την περιγραφή της αντίδρασης των ελευθέρων λιπαρών οξέων αλλά και για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης τους C_{ox} κάθε χρονική στιγμή της αντίδρασης.

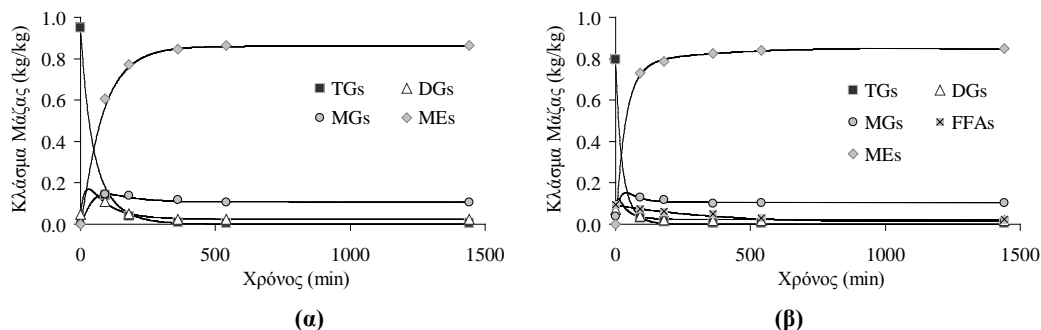
$$\frac{1}{m_{Cat.}} \cdot \frac{dC_{OX}}{dt} = -k_{4ox} \cdot C_{OX} \cdot C_{MeOH} + k_{-4ox} \cdot C_{ME} \cdot C_{H_2O} \quad (7)$$

Όπου k_{4ox} και k_{-4ox} είναι οι σταθερές ρυθμού της εστεροποίησης.

Για τον υπολογισμό των σταθερών ρυθμού, χρησιμοποιήθηκαν σταθερές ισορροπίας για τις αντιδράσεις των διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων.

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στο Σχήμα 1 φαίνεται η σημαντική επίδραση του καταλύτη (HAS) στις αντιδράσεις μετεστεροποίησης τόσο στο ραφινέ όσο και στο όξινο βαμβακέλαιο. Στην περίπτωση του όξινου βαμβακελαίου παρατηρείται μια αυξημένη δραστηριότητα σε σχέση με το ραφινέ.

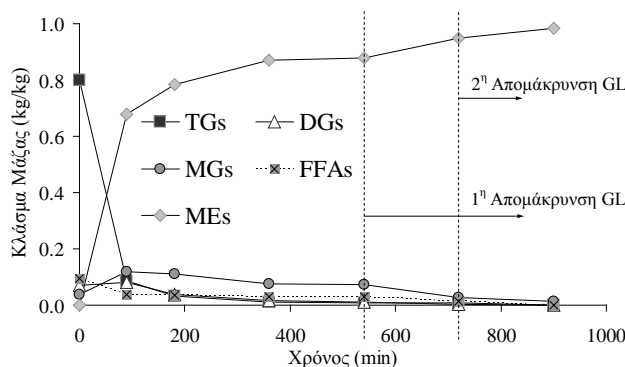


Σχήμα 1. Καταλυτική μετεστεροποίηση α) ραφινέ και β) όξινου βαμβακελαίου στους 200°C.

Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο όξινο περιβάλλον των ελεύθερων λιπαρών οξέων το οποίο συνεργεί στην καταλυτική συμπεριφορά του HAS. Αυτό σημαίνει ότι η δράση του καταλύτη όχι μόνο δεν αναστέλλεται από την παρουσία των ελεύθερων λιπαρών οξέων, όπως συμβαίνει με όλους τους άλλους βασικούς καταλύτες που αναφέρει η βιβλιογραφία ιδιαίτερα όταν η οξύτητα είναι πολύ υψηλή, αλλά αντίθετα ενισχύεται από αυτή.

Όλες οι σταθερές παρουσίασαν μια μείωση με τη θερμοκρασία. Ενδεικτικά η σταθερά ρυθμού των τριγλυκεριδίων στο όξινο βαμβακέλαιο είχε τιμές $1,62 \times 10^{-03} \text{ kg}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ στους 200°C και $3,62 \times 10^{-04} \text{ kg}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ στους 170°C . Από τις τιμές των σταθερών ρυθμού υπολογίστηκε μια ενέργεια ενεργοποίησης της τάξης των 78 kJ/mol για τα τριγλυκερίδια 82 kJ/mol για τα διγλυκερίδια και 107 kJ/mol για τα μονογλυκερίδια. Για την αντίδραση της εστεροποίησης των ελεύθερων λιπαρών οξέων υπολογίστηκε ενέργεια ενεργοποίησης 80 kJ/mol .

Μετά το τέλος της αντίδρασης (9 h) στους 180°C το τελικό προϊόν ήταν ένα μίγμα διγλυκεριδίων, μονογλυκεριδίων, μεθυλεστέρων και γλυκερίνης. Στο τελικό μίγμα μετρήθηκαν αξιοσημείωτες ποσότητες διγλυκεριδίων (1,21 % κ.β.), μονογλυκεριδίων (7,26 % κ.β.) και ελεύθερων λιπαρών οξέων (2,96 % κ.β.) με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν να περιέχει περίπου 87,8 % κ.β. βιοντίτζελ. Για την αύξηση της περιεκτικότητας σε βιοντίτζελ πραγματοποιήθηκαν δύο απομακρύνσεις της γλυκερινικής στοιβάδας (Σχήμα 2). Αποτέλεσμα των διαδοχικών απομακρύνσεων ήταν ένα προϊόν με 0,11 % κ.β. διγλυκερίδια, 1,39 % κ.β. μονογλυκερίδια, 0,08 % κ.β. ελεύθερα λιπαρά οξέα και 98,31 % κ.β. μεθυλεστέρες.



Σχήμα 2. Καταλυτική μετεστεροποίηση όξινου βαμβακελαίου στους 200°C με δύο απομακρύνσεις γλυκερινικής στοιβάδας.

Η επίδραση του νερού στη συμπεριφορά του καταλύτη ελέγχθηκε με όξινο βαμβακέλαιο πολύ υψηλής οξύτητας (43% κ.β.) και υγρασίας (3,5% κ.β.). Και στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε πλήρης μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε διάστημα μικρότερο των τριών (3) ωρών, ενώ η οξύτητα του ελαίου μειώθηκε σημαντικά και έφτασε στο 1 % κ.β.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda, Journal of Bioscience and Bioenergy, **95**:405 (2001).
- [2] Ma, F., Hanna, M.A., Bioresource Technology, **70**:1 (1999).
- [3] R. G. Bartolo, M. L. Lynch, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, New York (2001).
- [4] Al-Widyan, M.I., Al-Shyoukh, A.O., Bioresource Technology, **85**:253 (2002).
- [5] E. Lotero et al., Ind. Eng. Chem. Res., **44**:5353 (2005).
- [6] C. Plank, E. Lorbeer, Journal of Chromatography A, **697**:461 (1995).