

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΒΑΣΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

Ν. Μπαράκος, Στ. Πασιάς, Ν. Παπαγιαννάκος
Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 157 80 Ζωγράφος, Αθήνα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η έρευνα της αντίδρασης της καταλυτικής μετεστεροποίησης ραφινέ και όξινου βαμβακελαίου σε ένα στάδιο, με τη χρήση συγκεκριμένου ετερογενούς βασικού καταλύτη. Η καταλυτική αυτή διεργασία παρουσιάζει ενθαρρυντικά αποτελέσματα στην μετατροπή ενός οποιουδήποτε ραφινέ και όξινου φυτικού ελαίου σε βιοντίτζελ, επιτυγχάνοντας πλήρη μετατροπή των τριγλυκεριδίων, σε χρόνο μικρότερο των τριών (3) ωρών. Η δράση του βασικού καταλύτη δεν επηρεάζεται από την παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων και 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 αποκατάστασης χημικής ισορροπίας. Με στόχο την επίτευξη υψηλών αποδόσεων σε μεθυλεστέρες πραγματοποιήθηκε μετατόπιση της θέσης της χημικής ισορροπίας της αντίδρασης με διαδοχικές απομακρύνσεις της γλυκερινικής φάσης. Για την προσομοίωση των αντιδράσεων των ραφινέ και όξινων φυτικών ελαίων χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς ένα μοντέλο τεχνικής κινητικής.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι εστέρες των λιπαρών οξέων με αλκοόλες μικρού μοριακού βάρους, κοινώς γνωστοί ως βιοντίτζελ, παράγονται μέσω της αντίδρασης της μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων που περιέχονται σε φυτικά έλαια και ζωικά λίπη. Η αντίδραση 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 βιοντίτζελ βασίζονται στη χρήση βασικών ομογενών καταλυτών, όπως το NaOH, το KOH και το CH₃ONa [2]. Οι καταλύτες αυτοί διαλύονται στη μεθανόλη και σχηματίζουν με αυτή ομογενή μίγματα. Παρόλο που 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 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 βιοντίτζελ. 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 H₂SO₄ [4]. Οι όξινοι ομογενείς καταλύτες δεν επηρεάζονται από την παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων στην πρώτη ύλη και καταφέρνουν να ολοκληρώνουν την αντίδραση, αλλά με πολύ μικρότερους ρυθμούς αντίδρασης. Επίσης,

οι ομογενείς όξινοι καταλύτες αντιμετωπίζουν 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 πρώτες ύλες χαμηλής ποιότητας, όπως όξινα φυτικά έλαια και ζωικά λίπη, χρησιμοποιημένα έλαια τηγανίσματος καθώς και απόβλητα ζωικά λίπη και φυτικά έλαια.

Η χρήση ετερογενών καταλυτών μπορεί να μειώσει σημαντικά το κόστος 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 $170-210\pm 1^\circ\text{C}$. Ως αλκοόλη χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη αναλυτικής καθαρότητας (99,9%), σε μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου ίση με 6/1. Ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ένας συγκεκριμένος 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 ραφιναρισμένο βαμβακέλαιο 0,15% κ.β. και εργαστηριακά παραγόμενο όξινο βαμβακέλαιο υψηλής οξύτητας (9,5 % κ.β.). Η επίδραση των ελεύθερων λιπαρών οξέων και του νερού 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 ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης 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:

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

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

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

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 των οξέων. Η εστεροποίηση είναι ισχυρά αμφίδρομη αντίδραση, οπότε μία επιπρόσθετη εξίσωση (7) απαιτείται για την περιγραφή της αντίδρασης των ελεύθερων λιπαρών οξέων αλλά και για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης τους, C_{OX} , σε κάθε χρονική στιγμή της αντίδρασης.

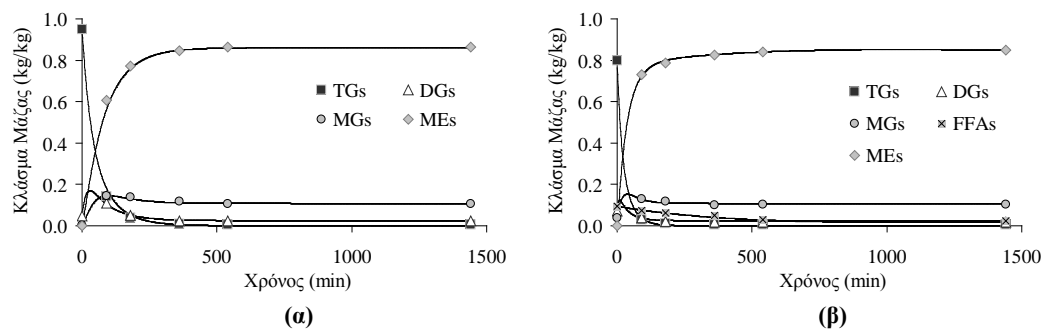
$$\frac{1}{m_{\text{Cat.}}} \cdot \frac{dC_{\text{OX}}}{dt} = -k_{4\text{ox}} \cdot C_{\text{OX}} \cdot C_{\text{MeOH}} + k_{-4\text{ox}} \cdot C_{\text{ME}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7),$$

όπου $k_{4\text{ox}}$ και $k_{-4\text{ox}}$ είναι οι σταθερές ρυθμού της αντίδρασης εστεροποίησης.

Για τον υπολογισμό των σταθερών ρυθμού χρησιμοποιήθηκαν οι 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 μία αυξημένη δραστηριότητα σε σχέση με το ραφινέ.



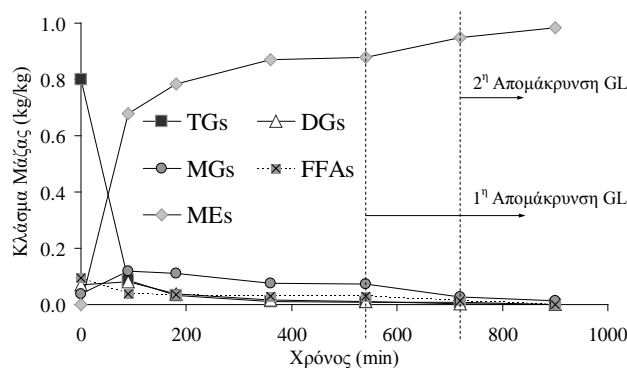
Σχήμα 1. Καταλυτική μετεστεροποίηση α) ραφινέ και β) όξινου βαμβακελαίου στους 200°C.

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 βασικού 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 μία 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 μία 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 της τάξης των 80 kJ/mol .

Μετά το τέλος της αντίδρασης (9 h) το τελικό προϊόν ήταν ένα μίγμα διγλυκεριδίων, μονογλυκεριδίων, μεθυλεστέρων και γλυκερίνης. Στους 200°C στο τελικό προϊόν - 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. βιοντίζελ. Για την αύξηση της περιεκτικότητας σε βιοντίζελ πραγματοποιήθηκαν δύο απομακρύνσεις της γλυκερινικής στοιβάδας (Σχήμα 2). Αποτέλεσμα των διαδοχικών αυτών 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 όξινο 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).