

ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΟΞΙΝΩΝ ΕΛΑΙΩΝ ΣΕ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Σ. Πασιάς, Ν. Μπαράκος, Ν. Παπαγιαννάκος*

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας ΙΙ, Μονάδα Μηχανικής
Διεργασιών Υδρογονανθράκων και Βιοκαυσίμων, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 157 80
Ζωγράφος, Αθήνα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παραγωγή μεθυλεστέρων (βιοντίζελ) από ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFAs) τα οποία περιέχονται σε φυτικά έλαια με τη χρήση ετερογενούς όξινου καταλύτη μελετήθηκε στην παρούσα εργασία. Η πρώτη ύλη ήταν παραπροϊόν ραφινερίας φυτικού ελαίου. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου και σε αυλωτό αντιδραστήρα σταθερής καταλυτικής κλίνης, σε θερμοκρασιακό εύρος από 70 - 120 °C. Ο χρόνος αντίδρασης στον αντιδραστήρα πλήρους ανάδευσης ήταν τουλάχιστον 24 h. Η παροχή του αυλωτού αντιδραστήρα κυμάνθηκε στο εύρος 20 - 180 g/h. Λαμβάνοντας υπόψη την αμφίδρομη αντίδραση της εστεροποίησης αναπτύχθηκε ένα τεχνικό κινητικό μοντέλο. Από την προσαρμογή του στα πειραματικά δεδομένα προσδιορίστηκαν οι κινητικές σταθερές της αντίδρασης. Τέλος συγκρίθηκε η λειτουργία των δύο αντιδραστήρων καθώς και η αποδραστικοποίηση του καταλυτικού συστήματος. Η μετατροπή των λιπαρών οξέων έφθασε το 78%. Τα αποτελέσματα είναι πολύ ενθαρρυντικά για την περαιτέρω κλιμάκωση μεγέθους της διεργασίας.

ABSTRACT

The production of methyl esters (biodiesel) from free fatty acids (FFAs) contained in vegetable oils was studied using a heterogeneous acid catalyst. The feedstock was a by product of a vegetable oil refinery. The experiments were performed in a batch reactor and a fixed bed reactor, in the temperature range 70 - 120 °C. The reaction time for the batch reactor was at least 24 h. The mass flow through the fixed bed reactor was in the range 20 - 180 g/h. A technical kinetic model has been developed accounting for the reversible esterification reaction. Kinetic parameters were determined with fitting the predictions to experimental data. The deactivation of the catalytic system as well as the operation of the two reactors was compared. The conversion of free fatty acids has reached 78%. The results are encouraging for a further process scale up.

*Corresponding author: Phone: +30-210-7723239,
Fax: +30-210-7723240, E-mail: npap@central.ntua.gr

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το βιοντίζελ είναι ένα φυτικής βάσης καύσιμο που παράγεται μέσω της μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων (TGs) ή της εστεροποίησης των ελευθέρων λιπαρών οξέων (FFAs) με αλκοόλες μικρού μοριακού βάρους [1]. Το βιοντίζελ έχει παρόμοιες φυσικές ιδιότητες με το ντίζελ οπότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ποικίλα μίγματα με αυτό ή μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως υποκατάστατό του [2]. Σε αντίθεση με το πετρελαϊκό ντίζελ, το βιοντίζελ είναι βιοαποικοδομήσιμο, μη τοξικό, έχει υψηλότερο σημείο ανάφλεξης, σχεδόν μηδενική περιεκτικότητα σε θείο και επιπρόσθετα αυξάνει τη λιπαντική ικανότητα του ντίζελ. Το πετρελαϊκό ντίζελ εξαιτίας της βαθιάς υδρογονοαποθείωσης που υπόκειται με σκοπό την μείωση του περιεχομένου σε αυτό θείου χάνει την λιπαντικότητά του. Αυτή επαναφέρεται με προσθήκη βιοντίζελ ακόμη και σε μικρά ποσοστά (~ 1 % κ.β.) [3]. Το κύριο πλεονέκτημα του βιοντίζελ είναι η μείωση των εκπομπών κατά την καύση του λόγω του ότι είναι ένα οξυγονούχο καύσιμο (περιέχει περίπου 10 % κ.β. οξυγόνο). Οι εκπομπές ρύπων εμφανίζονται περίπου 40 - 50 % χαμηλότερες από αυτές του συμβατικού ντίζελ με μόνη εξαίρεση τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου [4].

Στις ημέρες μας η παραγωγή του βιοντίζελ βασίζεται παγκοσμίως σε ραφιναρισμένα φυτικά έλαια όπως το σογιέλαιο, το κραιβέλαιο, το ηλιέλαιο και το φοινικέλαιο. Η παραγωγή βιοντίζελ από ραφιναρισμένα έλαια επιτυγχάνεται με τη χρήση της ευρύτατα χρησιμοποιούμενης διεργασίας της βασικής κατάλυσης [1]. Όμως, η χρήση ραφιναρισμένων πρώτων υλών έχει ως αποτέλεσμα την επιβάρυνση της τελικής τιμής του παραγόμενου βιοντίζελ.

Ελκυστικές εναλλακτικές πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντίζελ είναι τα χρησιμοποιημένα λίπη και έλαια αλλά και τα όξινα ακατέργαστα σπορέλαια τα οποία έχουν χαμηλότερη τιμή από αυτή των ραφιναρισμένων ελαίων. Παρόλα αυτά η μετατροπή πρώτων υλών με υψηλό περιεχόμενο σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFAs) σε βιοντίζελ, απαιτεί μια περισσότερο πολύπλοκη διεργασία. Όταν βασικός ομογενής καταλύτης χρησιμοποιείται για τη μετεστεροποίηση τροφοδοσίας που περιέχει ελεύθερα λιπαρά οξέα παράγονται σαπούνια ως παραπροϊόντα μέσω την ανεπιθύμητης αντίδρασης σαπωνοποίησης, δυσκολεύοντας και περιπλέκοντας την όλη διεργασία αλλά και προκαλώντας την απώλεια τουλάχιστον μέρους αυτών στα χαμηλής αξίας παραπροϊόντα της διεργασίας. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με τη χρήση όξινου καταλύτη έναντι του βασικού.

Η εστεροποίηση των λιπαρών οξέων σε εστέρες πριν την αντίδραση της μετεστεροποίησης έχει το πλεονέκτημα της αξιοποίησης των ελευθέρων λιπαρών οξέων ως βιοντίζελ και την απλούστευση της διεργασίας της μετεστεροποίησης. Οι ομογενείς όξινοι καταλύτες όπως π.χ. το H_2SO_4 , παρόλο που είναι δραστικοί, αν και με πολύ μικρότερες μετατροπές, οδηγούν σε σοβαρά προβλήματα διάβρωσης του μηχανολογικού εξοπλισμού [5]. Για το λόγο αυτό οι όξινοι ομογενείς καταλύτες δεν χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη βιομηχανία αν και έχουν το πλεονέκτημα της μετατροπής των ελευθέρων λιπαρών οξέων σε βιοντίζελ.

Μια νέα και υποσχόμενη διεργασία για την μετατροπή των ελευθέρων λιπαρών οξέων σε εστέρες πριν την αντίδραση της μετεστεροποίησης είναι χρήση στερεών καταλυτών [6,7]. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα των στερεών καταλυτών είναι η πολύ πιο εύκολη απομάκρυνση του καταλύτη από το τελικό προϊόν καθώς και συνολική διαχείριση του καταλύτη.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται αποτελέσματα εστεροποίησης λιπαρών οξέων σε διάφορα έλαια διαφόρων ποιοτήτων με χρήση της εμπορικής υπέρ-όξινης ρητίνης Purolite CT-275 ως καταλύτη. Η αλκοόλη που χρησιμοποιήθηκε στην διεργασία και σε μοριακές αναλογίες μεθανόλης ελευθέρων λιπαρών οξέων από 6,6/1 έως 10/1 ήταν αναλυτικής καθαρότητας μεθανόλη.

ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Ως πρώτες ύλες για την αντίδραση εστεροποίησης χρησιμοποιήθηκαν τρία όξινα και υπερόξινα φυτικά έλαια. Το πρώτο ήταν υψηλής περιεκτικότητας σε λιπαρά οξέα, παραπροϊόν ραφινερίας με οξύτητα 38,1 % κ.β. και με περιεχόμενη υγρασία 1.250 mg/kg, το δεύτερο ήταν ακατέργαστο (μπρούτο) ηλιέλαιο οξύτητας 2,93 % κ.β. το οποίο περιείχε 520 mg/kg υγρασία και το τρίτο ήταν ακατέργαστο (μπρούτο) βαμβακέλαιο οξύτητας 3,03 % κ.β. το οποίο περιείχε 450 mg/kg υγρασία.

Ως αλκοόλη για την εστεροποίηση χρησιμοποιήθηκε αναλυτικής καθαρότητας (99,9%) μεθανόλη. Για την προώθηση της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης μια εμπορική υπέρ-όξινη ρητίνη η Purolite CT-275. Οι φυσικές ιδιότητες του καταλύτη παρατίθενται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1. Φυσικές ιδιότητες του καταλύτη

Εμπορικό όνομα και Προμηθευτής	PUROLITE by Purolite International Limited
Χημικό όνομα	Polystyrensulphonic acid
Ειδικό Βάρος	1,20 - 1,30 (στο νερό)
Διαλυτότητα	σε νερό: αδιάλυτο σε πετρέλαιο: αδιάλυτο
Οξύτητα (eqH ⁺ kg ⁻¹)	5,20
S _g (m ² kg ⁻¹) ^a	31·10 ⁻³
V _g (m ³ kg ⁻¹) ^b	0,29·10 ⁻³
T _{max} (°C)	145

^a Μέθοδος BET

^b Προσδιορίστηκε με προσρόφηση και εκρόφηση N₂ στους 77 K

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η μελέτη της καταλυτικής δράσης της όξινης ρητίνης πραγματοποιήθηκαν σε υψηλής πίεσης εργαστηριακό αντιδραστήρα διαλείποντος έργου και σε αυλωτό αντιδραστήρα εμβολικής ροής. Στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου η μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελευθέρων λιπαρών οξέων ρυθμίστηκε στο 6,6/1 mol·mol⁻¹ ενώ χρησιμοποιήθηκε καταλύτης ίσος με το 2 % κ.β. της ελαιώδους πρώτης ύλης. Στον αντιδραστήρα εμβολικής ροής σχηματίστηκε καταλυτική κλίνη με 20 γραμμάρια καταλύτη ενώ η μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελευθέρων λιπαρών οξέων στην είσοδο ρυθμίστηκε στο 10/1 mol·mol⁻¹. Ο χρόνος αντίδρασης στον αντιδραστήρα πλήρους ανάδευσης ήταν τουλάχιστον 24 h. Ο πολύ μεγάλος χρόνος αντίδρασης απαιτήθηκε για την επίτευξη χημικής ισορροπίας μεταξύ των αντιδρώντων και προϊόντων έτσι ώστε να μπορέσουμε να υπολογίσουμε τη σταθερά χημικής ισορροπίας K_e. Η παροχή του αυλωτού αντιδραστήρα κυμάνθηκε στο εύρος 20 - 180 g/h.

Κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας των φυτικών ελαίων υπάρχει το ενδεχόμενο να προκληθεί οξείδωση των προϊόντων και των αντιδρώντων με αποτέλεσμα να έχουμε σφάλμα στις μετρήσεις. Για την αποφυγή της οξείδωσης του αντιδρώντος μίγματος, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε ατμόσφαιρα αζώτου στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου ενώ στον αντιδραστήρα εμβολικής ροής ατμόσφαιρα υδρογόνου. Στον αντιδραστήρα πλήρους ανάδευσης η πίεση που αναπτύχθηκε οφειλόταν στην μεθανόλη ενώ στον αντιδραστήρα εμβολικής ροής η πίεση

ρυθμίστηκε στα 10 bara με την συμπίεση της μονάδας με υδρογόνο. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος 70 έως 120 °C.

Πριν την ανάλυση, τα δείγματα φυγοκεντρώνταν για την απομάκρυνση τυχών θραυσμάτων καταλύτη. Στη συνέχεια απομακρύνονταν από το δείγμα η περίσσεια της μεθανόλης και του νερού, που παράχθηκε κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Η απομάκρυνση έγινε με την εφαρμογή κενού στους 40 °C για χρονικό διάστημα 15 min.

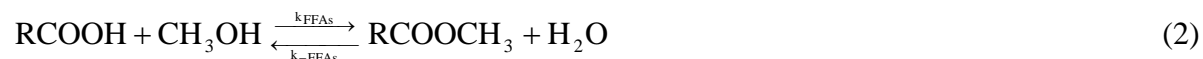
Μετά την προετοιμασία τους τα δείγματα αναλύθηκαν με την πρότυπη μέθοδο της τιτλοδότησης σύμφωνα με το EN-14104. Ένα προ-ζυγισμένο τμήμα του δείγματος διαλύεται σε ένα μίγμα αιθανόλης (99,9% καθαρότητας) - διεθυλ-αιθέρα (99,9% καθαρότητας). Για την εξακρίβωση της αλλαγής του pH του μίγματος, προσθέτονται μερικές σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης. Η τιτλοδότηση του μίγματος πραγματοποιείται με 1 kmolm⁻³ πρότυπου αιθανολικού διαλύματος KOH.

Η οξύτητα του λαδιού (AD) υπολογίστηκε με βάση την ακόλουθη εξίσωση (1):

$$AD = \frac{C_{\text{sol,KOH}} V_{\text{sol,KOH}} MB_{\text{OA}}}{m_{\text{oil}} 1000} 100 \text{ (wt.\%)} \quad (1)$$

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Η αντίδραση της εστεροποίησης είναι αμφίδρομη αντίδραση. Σύμφωνα με την ευθεία αντίδραση της εστεροποίησης τα ελεύθερα λιπαρά οξέα αντιδρούν με τη μεθανόλη και παράγουν μεθυλεστέρες και νερό. Το νερό όμως με τη σειρά του σύμφωνα με την αντίστροφη αντίδραση της υδρόλυσης αντιδρά με τους μεθυλεστέρες για την παραγωγή ελεύθερων λιπαρών οξέων. Οι αντιδράσεις της εστεροποίησης και υδρόλυσης παρουσιάζονται στην εξίσωση (2) που ακολουθεί.



Η αντίδραση της εστεροποίησης μπορεί να θεωρηθεί δεύτερης τάξης αμφίδρομη αντίδραση. Για αυτό η κατανάλωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων μπορεί να περιγραφεί από τις παρακάτω εξισώσεις (3) και (4) για τον αντιδραστήρα πλήρους ανάδευσης και εμβολικής ροής αντίστοιχα:

$$M_{\text{mix}} \frac{dC_{FFAs}}{dt} = -(k_{FFAs} C_{FFAs} C_{MeOH} - k_{-FFAs} C_{MEs} C_{H_2O}) m_{\text{cat}} \quad (3)$$

$$\frac{dm_{\text{cat}}}{dx} = - \frac{QC_{FFAs}}{k_{FFAs} C_{FFAs} C_{MeOH} - k_{-FFAs} C_{MEs} C_{H_2O}} \quad (4)$$

Στις διαφορικές εξισώσεις (3) και (4), οι δύο σταθερές της αντίδρασης k_{FFAs} και k_{-FFAs} , είναι άγνωστοι και πρέπει να υπολογιστούν. Οι δύο αυτές σταθερές συσχετίζονται μέσω της σταθεράς της ισορροπίας K_e ($K_e = k_{FFAs}/k_{-FFAs}$).

Η επίλυση των μη γραμμικών διαφορικών εξισώσεων (3) και (4) πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του αλγόριθμου Runge Kutta δεύτερης τάξης [8]. Η σταθερά της ισορροπίας

υπολογίστηκε από τις συγκεντρώσεις ισορροπίας των αντιδρώντων και προϊόντων στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου σύμφωνα με την εξίσωση (5).

$$\frac{dC_{\text{FFAs}}}{dt} = 0 \Rightarrow$$

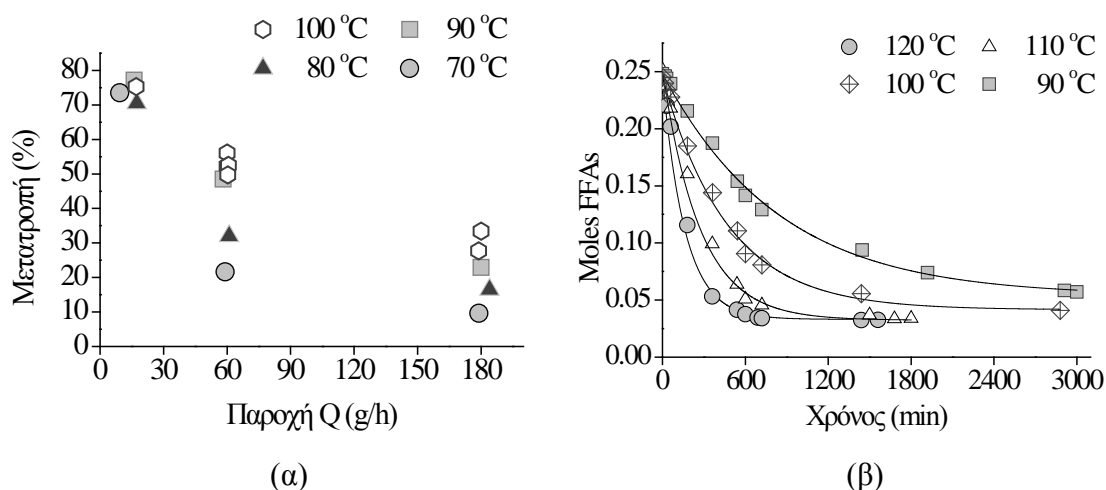
$$K_e = \frac{k_{\text{FFAs}}}{k_{-\text{FFAs}}} = \frac{C_{\text{ME}(e)} C_{\text{H}_2\text{O}(e)}}{C_{\text{FFAs}(e)} C_{\text{MeOH}(e)}} \quad (5)$$

Ο προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων έγινε με την ελαχιστοποίηση της τιμής της παρακάτω συνάρτησης αριστοποίησης χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Newton [9]:

$$F = \sum_{t=0}^{t_{\text{end}}} \left(1 - \frac{N_{\text{FFAs,calc},t}}{N_{\text{FFAs,exp},t}} \right)^2 \quad (6)$$

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος από 70 έως 120 °C παρατηρήθηκε μια αρκετά καλή δραστηριότητα του καταλύτη με την μετατροπή να κυμαίνεται από 45 - 75% και στα δύο είδη αντιδραστήρων. Η συμπεριφορά του αυλωτού αντιδραστήρα μελετήθηκε σε χρόνους χώρου αντιδραστήρα από 1 h⁻¹ έως 9 h⁻¹ ενώ στον πλήρους ανάδευσης τα πειράματα διήρκεσαν τουλάχιστον 24 h. Στο διάγραμμα 1 παρατίθενται τα αποτελέσματα λειτουργίας των δύο αντιδραστήρων στο εύρος θερμοκρασιών και παροχών που διεξήχθησαν.



Διάγραμμα 1. (α) Απόδοση στην εστεροποίηση όξινου μπουτύου βαμβακέλαιου σε αυλωτό αντιδραστήρα και θερμοκρασίες αντίδρασης 70 - 100 °C.

(β) Εστεροποίηση υψηλής περιεκτικότητας σε λιπαρά οξέα παραπροϊόντος ραφινερίας σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου και θερμοκρασίες αντίδρασης 90 - 120 °C

Όπως ήδη αναφέρθηκε στο πειραματικό μέρος τα πειράματα στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου αφέθηκαν να έρθουν σε χημική ισορροπία. Αυτό επιτεύχθηκε με παράταση της αντίδρασης και δειγματοληψία μετά από το χρονικό διάστημα των 50 h. Η

σταθερά της ισορροπίας (K_e) μπορεί να υπολογιστεί σε κάθε θερμοκρασία από την εξίσωση (5), γνωρίζοντας την τελική τιμή της οξύτητας του ελαίου. Τα αποτελέσματα από τους υπολογισμούς παρουσιάζονται στον πίνακα 2.

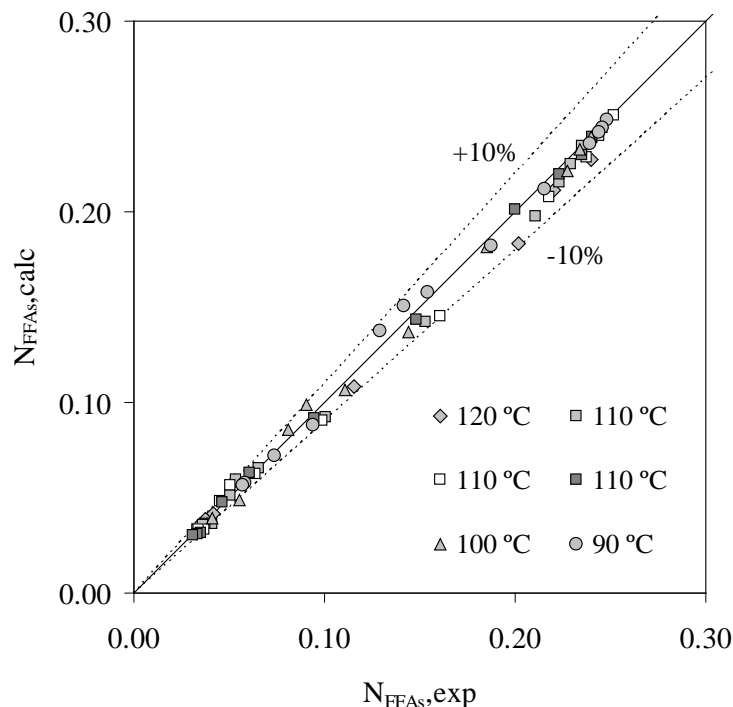
Πίνακας 2. Υπολογιζόμενες τιμές σταθεράς χημικής ισορροπίας

Θερμοκρασία T (°C)	Αρχική οξύτητα (%)	Τελική οξύτητα (%)	K_e
120	38,1	4,59	1,1994
110	38,1	4,78	1,1091
100	38,1	5,58	0,8638
90	38,1	7,44	0,5269

Από την μελέτη των τιμών του πίνακα 2 παρατηρούμε ότι η τιμές της σταθεράς ισορροπίας αυξάνουν με τη θερμοκρασία.

Από τη μελέτη των πειραματικών αποτελεσμάτων και με τη βοήθεια των σταθερών ισορροπίας του πίνακα 2 υπολογίστηκαν οι ρυθμοί της αντίδρασης της εστεροποίησης των ελεύθερων λιπαρών οξέων καθώς και η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. Ενδεικτικά στους 90 και 120 °C υπολογίστηκαν ειδικοί ρυθμοί εστεροποίησης ίσοι με $1,4 \cdot 10^{-4}$ και $8,37 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^2 \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Στο διάγραμμα 2 οι υπολογιζόμενες από το μοντέλο τιμές των ελεύθερων λιπαρών οξέων συγκρίνονται με τις πειραματικές τιμές για τον αριθμό των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 90 και 120 °C.



Διάγραμμα 2. Σύγκριση μεταξύ των υπολογιζόμενων από το μοντέλο και των πειραματικών τιμών της μάζας των λιπαρών οξέων στο θερμοκρασιακό εύρος 90 - 120 °C

Μια πολύ καλή συμφωνία παρατηρείται μεταξύ των πειραματικών και θεωρητικών τιμών για όλα τα πειραματικά σημεία. Αυτό υποδηλώνει ότι το προτεινόμενο τεχνικό

κινητικό μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή αξιόπιστων υπολογισμών για τον σχεδιασμό συναφών αντιδραστήρων.

Η εξάρτηση των σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης μιας χημικής αντίδρασης με την θερμοκρασία περιγράφεται από τον νόμο του Arrhenius, όπως δίνεται στην εξίσωση (7):

$$k = A_0 e^{-E_a/RT} \quad (7)$$

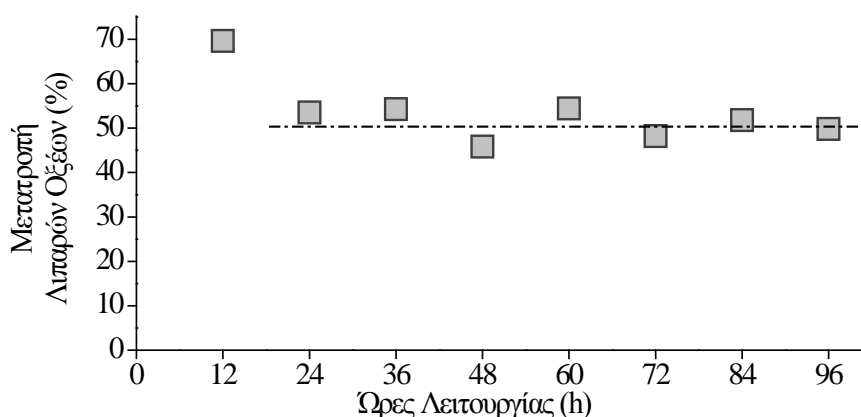
Η ενέργεια ενεργοποίησης E_a υπολογίστηκε από ένα Arrhenius - Van't Hoff διάγραμμα με τη χρήση των υπολογιζόμενων σταθερών του ρυθμού της αντίδρασης. Η ενέργεια ενεργοποίησης όπως επίσης και οι προ-εκθετικοί παράγοντες τόσο για την ευθεία (εστεροποίηση) όσο για την αντίστροφη (υδρόλυση) αντίδραση παρουσιάζονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3. Ενέργεια Ενεργοποίησης και προ-εκθετικός παράγοντας για τις αντιδράσεις της εστεροποίησης και της υδρόλυσης

Αντίδραση	E_a kJmol^{-1}	A $\text{kg}^2\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	R^2
Εστεροποίηση	70,34	$1,12 \cdot 10^{11}$	0,999
Υδρόλυση	37,93	$4,19 \cdot 10^{06}$	0,947

Συγκρίνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης της εστεροποίησης που υπολογίστηκε από τα πειραματικά μας σημεία, $E_a=70,34 \text{ kJmol}^{-1}$ και την τιμή που παρουσιάστηκε από τους Steinigeweg και Gmehling [6] ($68,71 \text{ kJmol}^{-1}$) για την εστεροποίηση του δεκανοϊκού οξέος με μεθανόλη, παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματά μας δεν διαφέρουν σημαντικά.

Ένας σημαντικός παράγοντας στις καταλυτικές εφαρμογές είναι η σταθερότητα και η αποδραστικοποίηση του καταλύτη με το χρόνο λειτουργίας. Η σταθερότητα του καταλύτη εξετάστηκε με μια σειρά πειραμάτων στους 110°C με το υψηλής οξύτητας (38,1 % κ.β.) έλαιο με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελευθέρων λιπαρών οξέων ίση με 6,6/1 και 2 % κ.β. καταλύτη. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 3.



Διάγραμμα 3. Απενεργοποίηση του καταλύτη στους 110°C στην εστεροποίηση του υψηλής οξύτητας (38,1 % κ.β.) ελαίου.

Μετά το τέλος κάθε πειράματος ο καταλύτης φιλτραριζόταν και διαχωριζόταν από το αντιδρών μίγμα για να επαναχρησιμοποιηθεί με φρέσκα αντιδρώντα. Ο χρόνος αντίδρασης κάθε πειράματος ήταν 12 h. Ο καταλύτης δεν καθαριζόταν πριν από κάθε πείραμα αλλά απλώς διαχωριζόταν από την υγρή φάση της αντίδρασης ολονυχτίς. Όπως παρατηρήθηκε, δεν εμφανίστηκε σημαντική απενεργοποίηση του καταλύτη μετά το πέρας του πρώτου πειράματος με αποτέλεσμα να έχουμε μια σταθερή συμπεριφορά του καταλύτη για 84 h λειτουργίας στα επόμενα πειράματα.

Όμοια συμπεράσματα εξάχθηκαν και από τη λειτουργία του καταλύτη στον αντιδραστήρα εμβολικής ροής σε χρόνους χώρου αντιδραστήρα 3 h^{-1} στους $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Η συνεχής λειτουργία του αντιδραστήρα για 200 h έδωσε μια σταθερή μετατροπή της τάξης του 50 με 55 %.

Τέλος, πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με όξινο ηλιέλαιο παρουσίασαν λίγο καλύτερες αποδόσεις από αυτές του όξινου βαμβακελαίου. Στον παρακάτω πίνακα γίνεται σύγκριση της απόδοσης του καταλύτη στις δύο αυτές πρώτες ύλες.

Πίνακας 4. Σύγκριση απόδοσης στην καταλυτική εστεροποίηση όξινου βαμβακελαίου και ηλιελαίου στους $100 \text{ }^\circ\text{C}$ σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής.

	1 h^{-1}	3 h^{-1}	9 h^{-1}
Όξινο βαμβακέλαιο	75.6 %	56.4 %	35.0 %
Όξινο ηλιέλαιο	76.2 %	65.2 %	43.0 %

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Για την εστεροποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων που περιέχονται σε έλαια διαφόρων ποιοτήτων χρησιμοποιήθηκε μια εμπορική υπερ-όξινη ρητίνη. Η καταλυτική ρητίνη εστεροποίησε με επιτυχία τα φυτικά έλαια με αυξημένο ποσοστό ελεύθερων λιπαρών οξέων αλλά και το παραπροϊόν ραφινερίας που αποτελεί ένα απόβλητο υψηλής οξύτητας. Το παραγόμενο προϊόν έχει μειωμένη περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα οπότε μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ με την μετεστεροποίηση των εναπομεινάντων τριγλυκεριδίων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] L.C. Meher, D. V. Sagar, S.N. Naik, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10 (2006) 248
- [2] N. Nabi, S. Akhter, M. Z. Shahadat, Bioresource Technology, 97 (2006) 372
- [3] J. W. Goodrum, D. P. Geller, Bioresource Technology, 96 (2005) 851
- [4] G. Knothe, C.A. Sharp, T.W. Ryan, Energy & Fuels, 20 (2006) 403
- [5] E. Lotero, Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, J. G. Goodwin, Ind. Eng. Chem. Res., 44 (2005) 5353
- [6] S. Steinigeweg, J. Gmehling, Ind. Eng. Chem. Res., 42 (2003) 3612
- [7] R. Tesser, M. D. Serio, M. Guida, M. Nastasi, E. Santacesaria, Ind. Eng. Chem. Res., 44 (2005) 7978
- [8] E. Hairer, C. Lubich, M. Roche, Lecture Notes in Mathematics, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, (1989)
- [9] C.F. Gerald, P.O. Wheatley, Applied Numerical Analysis, 7th ed., Pearson Education Publishers, USA, (2004)