



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ)

Σχολή Χημικών Μηχανικών – Τομέας ΙΙ

Μονάδα Μηχανικής Διεργασιών

Υδρογονανθράκων και Βιοκαυσίμων

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΑΠΟ ΟΞΙΝΟ ΒΑΜΒΑΚΕΛΑΙΟ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΒΑΣΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

Ν. Μπαράκος, Σ. Πασιάς, Ν. Πατταγιαννάκος



ΕΛΑΙΟΥΧΟΙ ΣΠΟΡΟΙ

(Βαμβάκι, Ηλίανθος, Σόγια, Ελαιοκράμβη κ. ά.)



ΡΟΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

ΦΥΤΙΚΑ ΕΛΑΙΑ

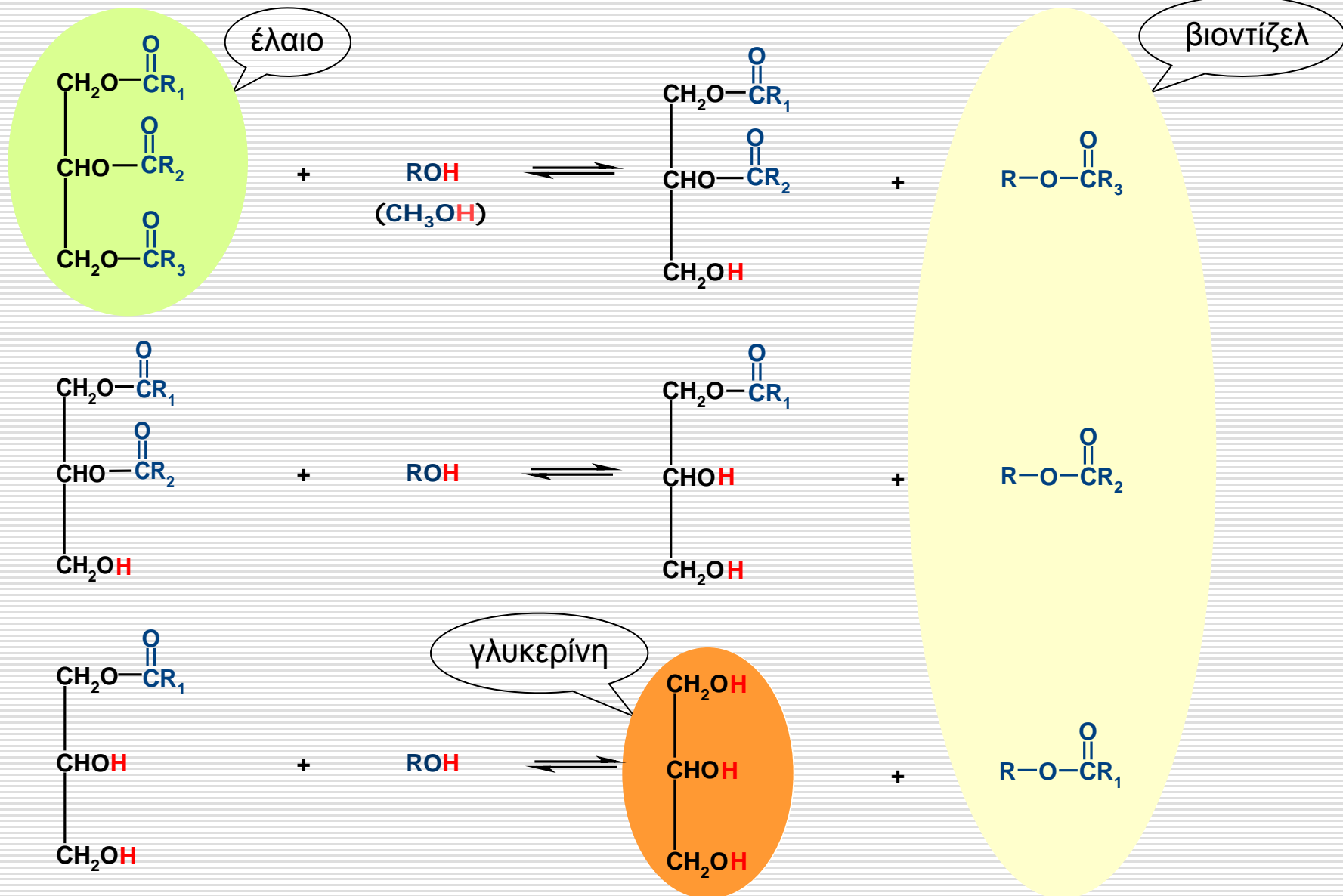
ΖΩΙΚΑ ΛΙΠΗ

BIONTIZEL

Τα φυτικά έλαια περιέχουν τριγλυκερίδια (TG)
σε ποσοστό μεγαλύτερο από 98%



ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ



ΕΛΑΙΟΥΧΟΙ ΣΠΟΡΟΙ

(Βαμβάκι, Ηλίανθος, Σόγια, Ελαιοκράμβη κ. ά.)



Τα φυτικά έλαια περιέχουν τριγλυκερίδια (TG)
σε ποσοστό μεγαλύτερο από 98%

ΡΟΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

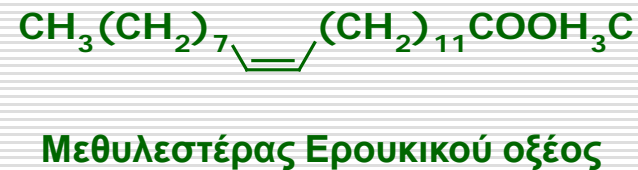
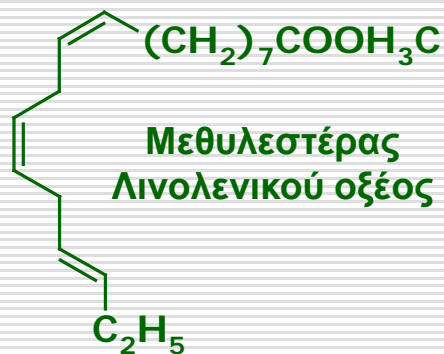
ΦΥΤΙΚΑ ΕΛΑΙΑ

ΖΩΙΚΑ ΛΙΠΗ

BIONTIZEL

*Εστέρες λιπαρών οξέων
με αλκοόλες
μικρού μοριακού βάρους*
Ως αλκοόλη χρησιμοποιείται
συνήθως η μεθανόλη (CH₃OH)

Μεθυλεστέρες ή Βιοντίζελ



ΚΛΑΣΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

ΧΡΗΣΗ ΟΜΟΓΕΝΩΝ ΒΑΣΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

NaOH , KOH , CH₃ONa, CH₃OK κ.ά.

Συνήθης μοριακή αναλογία Αλκοόλης (CH₃OH) / Ελαίου = 6 / 1, T = 62°C

ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ

Φυτικό έλαιο απαλλαγμένο από υγρασία (<0,05%) και οξύτητα (<0,05%), δηλ. πρώτη ύλη υψηλού κόστους.

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΟΜΟΓΕΝΩΝ ΒΑΣΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

✓ Όξινα λάδια



ΚΛΑΣΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

ΧΡΗΣΗ ΟΜΟΓΕΝΩΝ ΒΑΣΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

NaOH , KOH , CH₃ONa, CH₃OK κ.ά.

Συνήθης μοριακή αναλογία Αλκοόλης (CH₃OH) / Ελαίου = 6 / 1, T = 62°C

ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ

Φυτικό έλαιο απαλλαγμένο από υγρασία (<0,05%) και οξύτητα (<0,05%), δηλ. πρώτη ύλη υψηλού κόστους.

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΟΜΟΓΕΝΩΝ ΒΑΣΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα αντιδρούν με τον καταλύτη (π.χ. NaOH) και σχηματίζουν σαπούνια και νερό.



Το νερό (της πρώτης ύλης και το παραγόμενο) υδρολύει τους εστέρες προς σχηματισμό οξέων.



ΚΛΑΣΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

ΧΡΗΣΗ ΟΜΟΓΕΝΩΝ ΒΑΣΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

NaOH , KOH , CH₃ONa, CH₃OK κ.ά.

Συνήθης μοριακή αναλογία Αλκοόλης (CH₃OH) / Ελαίου = 6 / 1, T = 62°C

ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ

Φυτικό έλαιο απαλλαγμένο από υγρασία (<0,05%) και οξύτητα (<0,05%), δηλ. πρώτη ύλη υψηλού κόστους.

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΟΜΟΓΕΝΩΝ ΒΑΣΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

- ✓ Όξινα λάδια
- ✓ Δύσκολη απομάκρυνση του καταλύτη από το τελικό προϊόν
- ✓ Ακάθαρτη γλυκερίνη



ΑΛΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

ΧΡΗΣΗ ΟΜΟΓΕΝΩΝ ΟΞΙΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

H_2SO_4 κ.ά.

Συνήθης μοριακή αναλογία Αλκοόλης (CH_3OH) / Ελαίου = 30 / 1, $T = 62^\circ\text{C}$

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΟΜΟΓΕΝΩΝ ΒΑΣΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

- ✓ Δύσκολη απομάκρυνση του καταλύτη από το τελικό προϊόν
- ✓ Διάβρωση
- ✓ Μεγάλοι χρόνοι αντίδρασης – Μεγάλη περίσσεια μεθανόλης



ΑΛΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

ΧΡΗΣΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΒΑΣΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

CaO, MgO, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ κ.ά.

ΧΡΗΣΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΟΞΙΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

NaX, ETS-10 κ.ά.

ΜΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ - ΘΕΡΜΙΚΕΣ

Σε υψηλές θερμοκρασίες έως και 350°C

ΕΝΖΥΜΙΚΕΣ

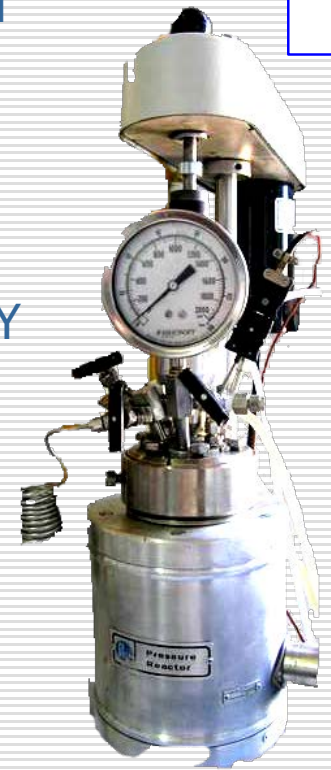
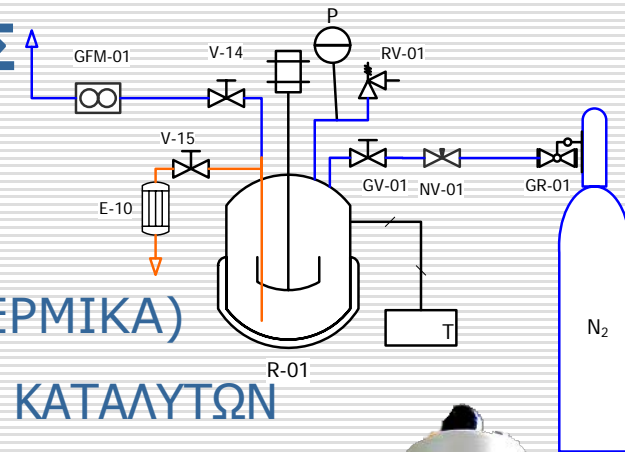
Χρήση Λιπασών (π.χ. από τον *Candida Antarctica*), T = 35°C

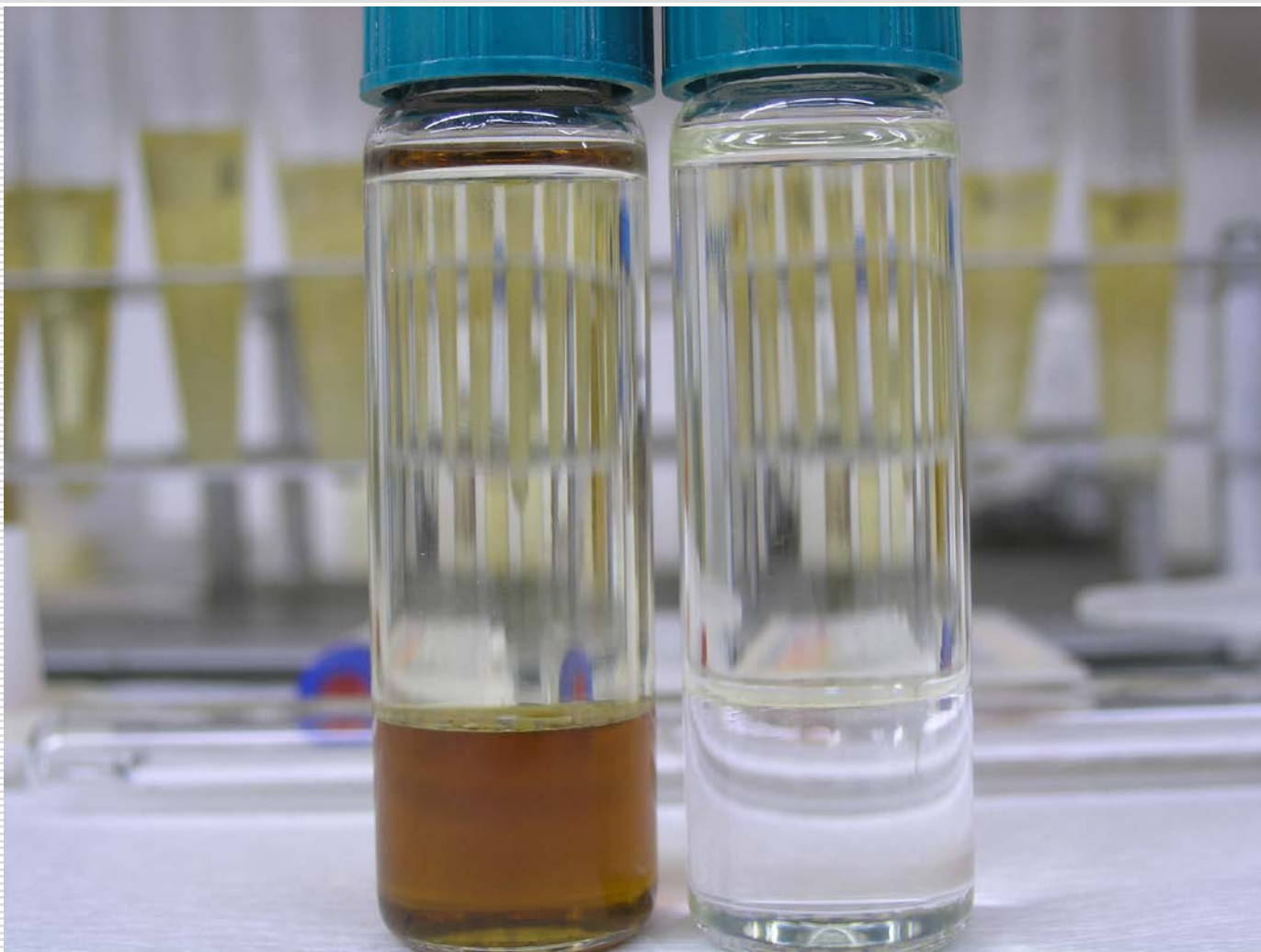


ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΑΠΟ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΕΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

- ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΧΩΡΙΣ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ (ΘΕΡΜΙΚΑ)
- ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ (HAS – ένας τυπικός βασικός καταλύτης)
- ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΟ ΕΥΡΟΣ $170 - 210 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$
- ΜΟΡΙΑΚΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ / ΕΛΑΙΟΥ = 6 / 1
- ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ 1wt.% ΤΗΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΥ
- ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ
- ΡΑΦΙΝΕ ΚΑΙ ΟΞΙΝΟ (οξύτητας 9,5wt.%) ΒΑΜΒΑΚΕΛΑΙΟ
- ΔΙΑΦΟΡΑ ΦΥΤΙΚΑ ΕΛΑΙΑ, ΡΑΦΙΝΑΡΙΣΜΕΝΑ Ή ΜΗ
- ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΛΑΔΙΑ ΚΑΚΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ (ΕΣΤΙΑΤΟΡΙΟΥ)
- ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΑ ΚΑΙ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΖΩΙΚΑ ΛΙΠΗ





ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΨΕΥΔΟ-ΟΜΟΓΕΝΟΥΣ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

1. Ισοθερμοκρασιακός αντιδραστήρας πλήρους ανάδευσης

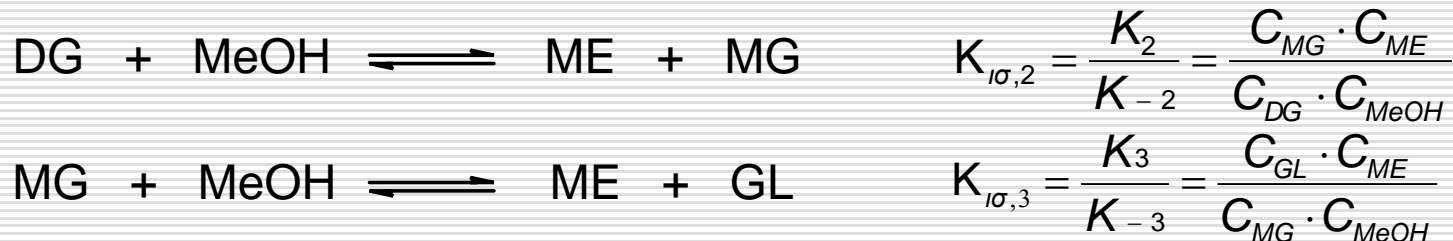
- ◇ Ομογενές μίγμα
- ◇ Σταθερή πυκνότητα μίγματος
- ◇ Σταθερή ποσότητα μεθανόλης στην υγρή φάση
- ◇ Πλήρης διαβροχή καταλύτη

2. Τρεις διαδοχικές αντιδράσεις πρώτης τάξης ως προς κάθε αντιδρών

- ◇ Μονόδρομη αντίδραση τριγλυκεριδίων



- ◇ Αμφίδρομες αντιδράσεις διγλυκεριδίων, μονογλυκεριδίων



ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

1. Τριγλυκεριδίων

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -K_{1cat} \cdot C_{TG} \cdot C_{MeOH} \cdot m_{cat}$$

2. Διγλυκεριδίων

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = K_{1cat} \cdot C_{TG} \cdot C_{MeOH} \cdot m_{cat} - K_{2cat} \cdot C_{DG} \cdot C_{MeOH} \cdot m_{cat} + K_{-2cat} \cdot C_{MG} \cdot C_{ME} \cdot m_{cat}$$

3. Μονογλυκεριδίων

$$\begin{aligned} \frac{dC_{MG}}{dt} = & K_{2cat} \cdot C_{DG} \cdot C_{MeOH} \cdot m_{cat} - K_{-2cat} \cdot C_{MG} \cdot C_{ME} \cdot m_{cat} - \\ & - K_{3cat} \cdot C_{MG} \cdot C_{MeOH} \cdot m_{cat} + K_{-3cat} \cdot C_{GL} \cdot C_{ME} \cdot m_{cat} \end{aligned}$$

ΕΠΙΛΥΣΗ

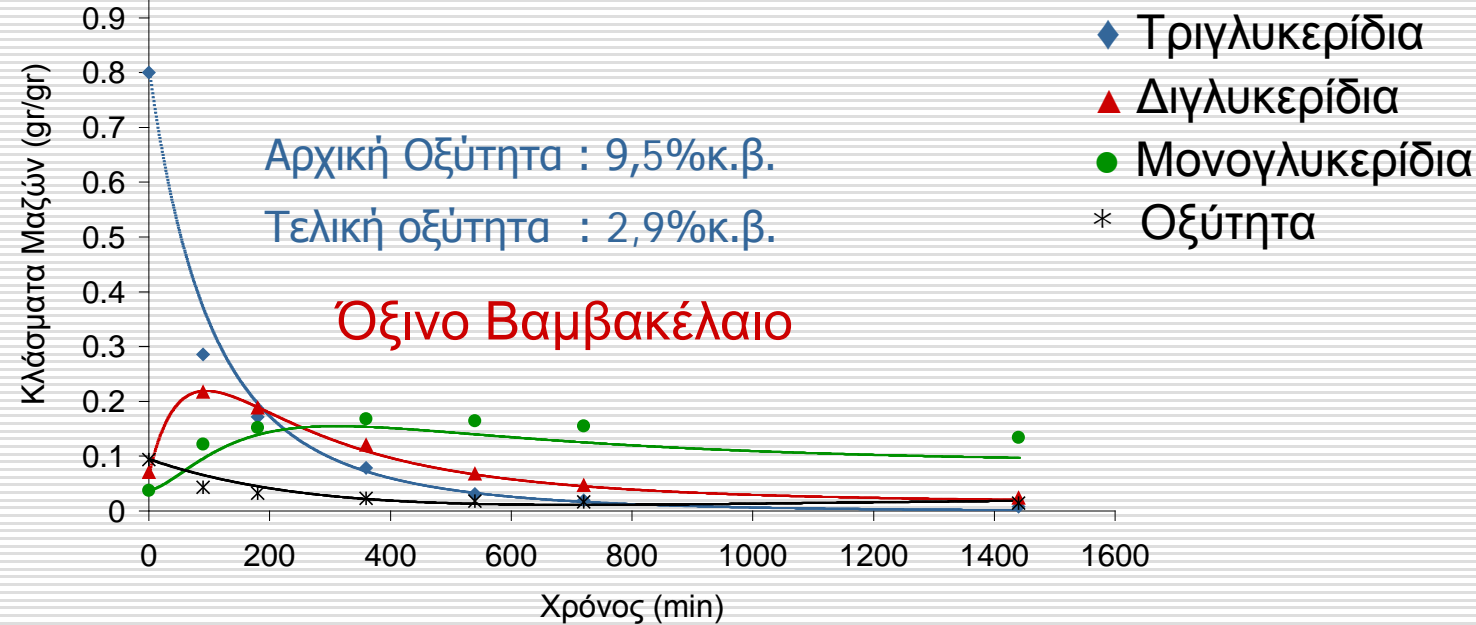
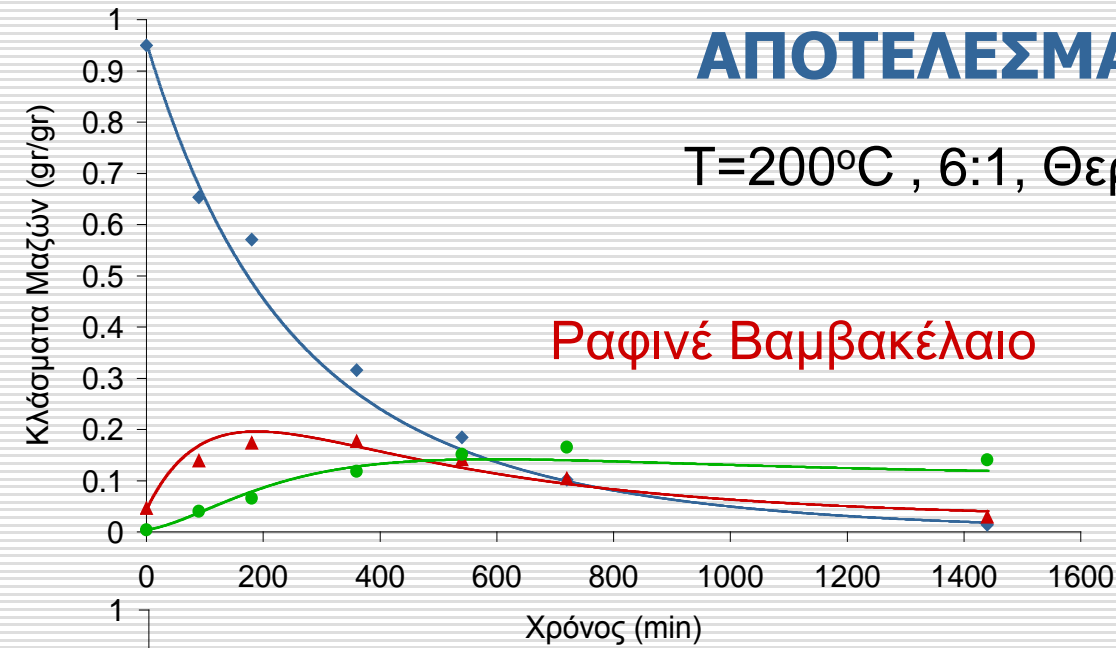
Runge – Kutta 4^{ης} τάξης



ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

T=200°C , 6:1, Θερμικό

Ραφινέ Βαμβακέλαιο

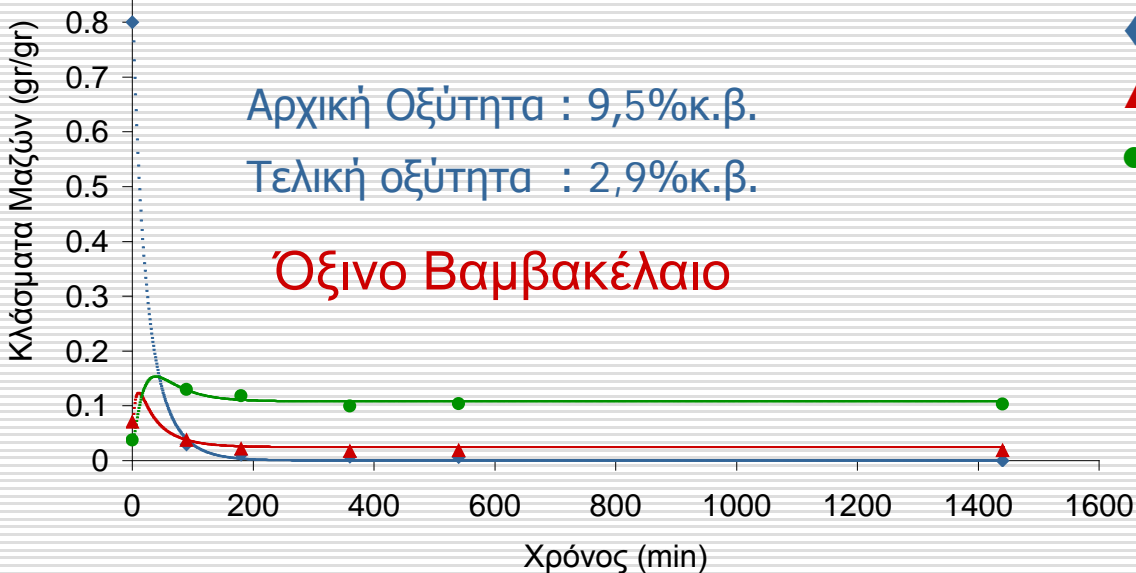
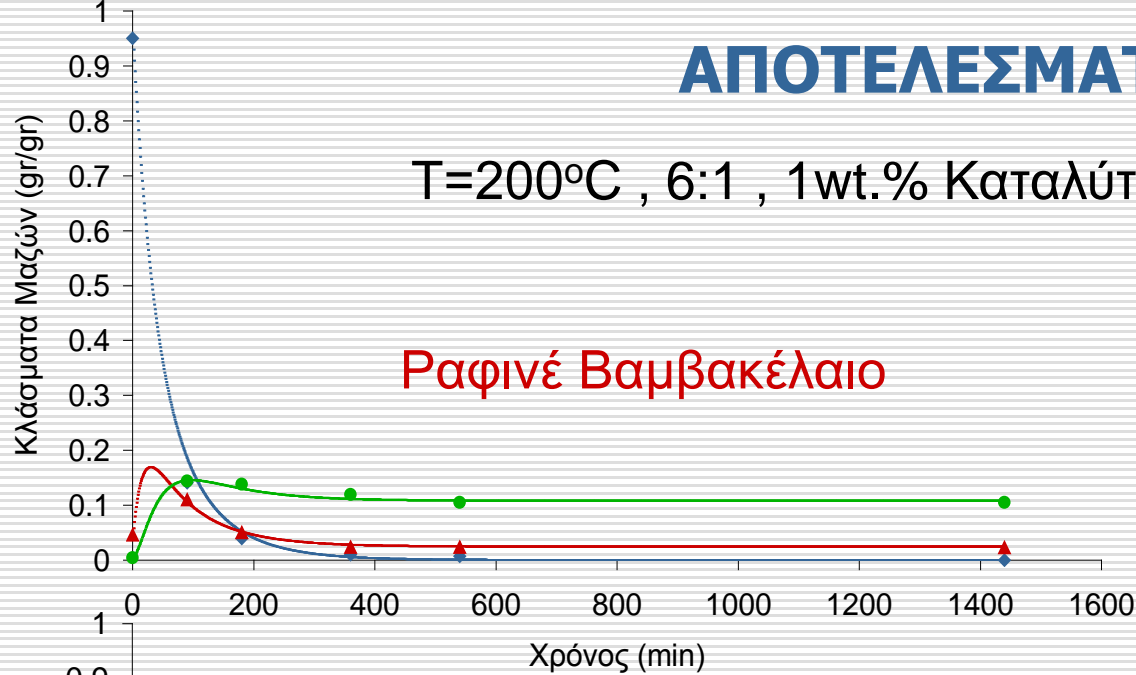


- ◆ Τριγλυκερίδια
- ▲ Διγλυκερίδια
- Μονογλυκερίδια
- * Οξύτητα



ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

T=200°C , 6:1 , 1wt.% Καταλύτης (HAS)



- ◆ Τριγλυκερίδια
- ▲ Διγλυκερίδια
- Μονογλυκερίδια



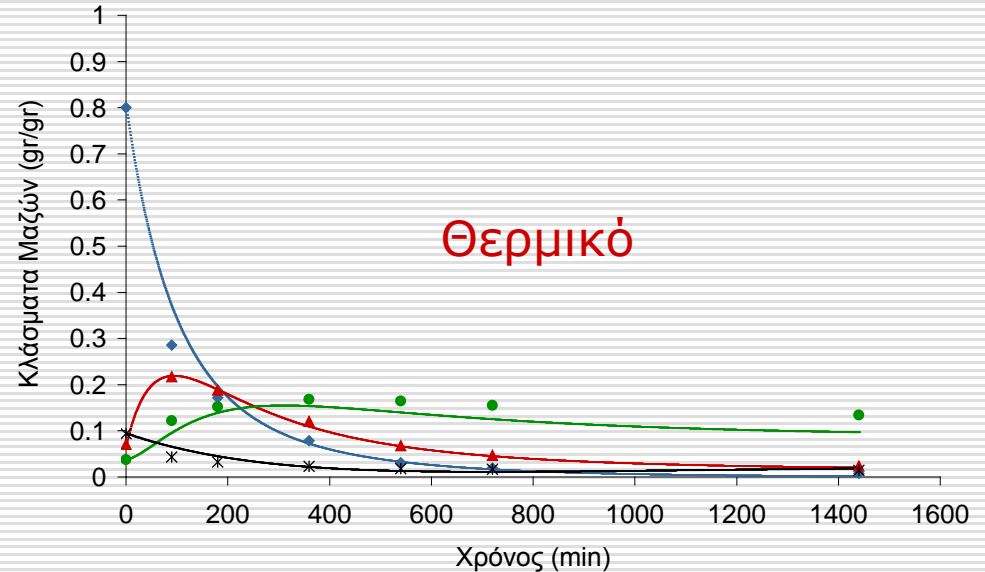
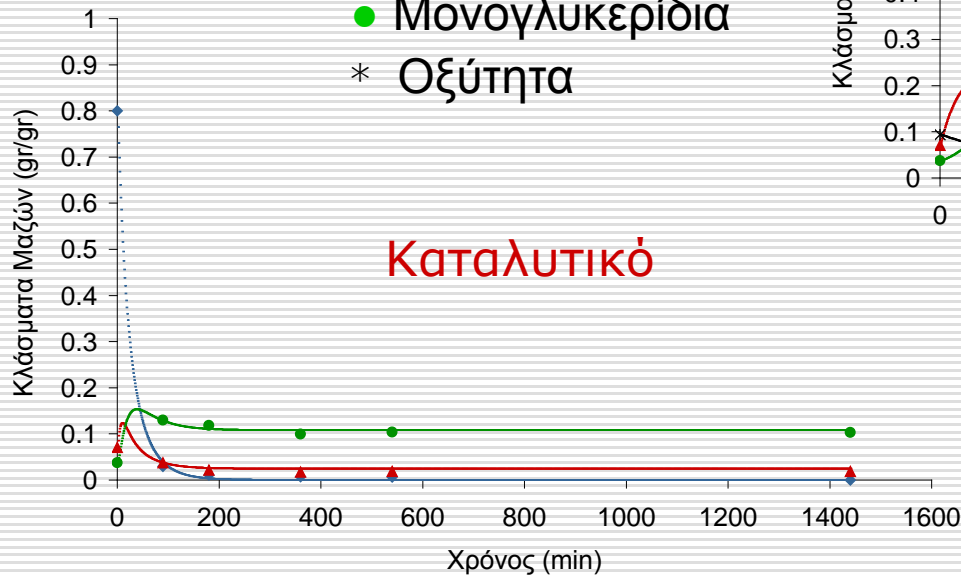
Καταλυτικό - Θερμικό

Θερμοκρασία = 200°C

Μοριακή αναλογία μεθανόλης/ελαίου = 6/1

Όξινο Βαμβακέλαιο

- ◆ Τριγλυκερίδια
- ▲ Διγλυκερίδια
- Μονογλυκερίδια
- * Οξύτητα

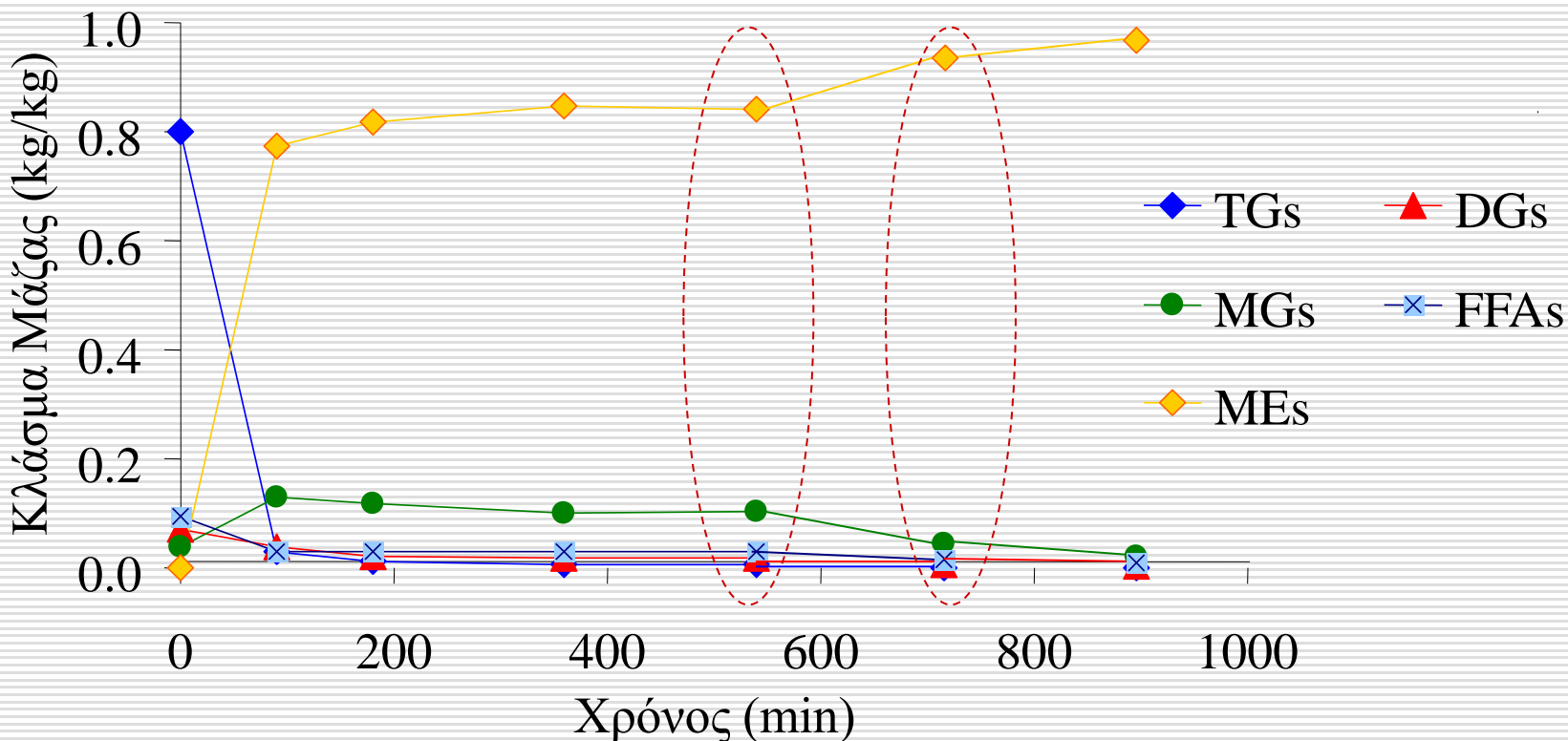


Αρχική Οξύτητα : 9,5%κ.β.

Τελική οξύτητα : 2,9%κ.β.



ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΓΛΥΚΕΡΙΝΙΚΗΣ ΣΤΟΙΒΑΔΑΣ ΣΤΟΥΣ 200°C

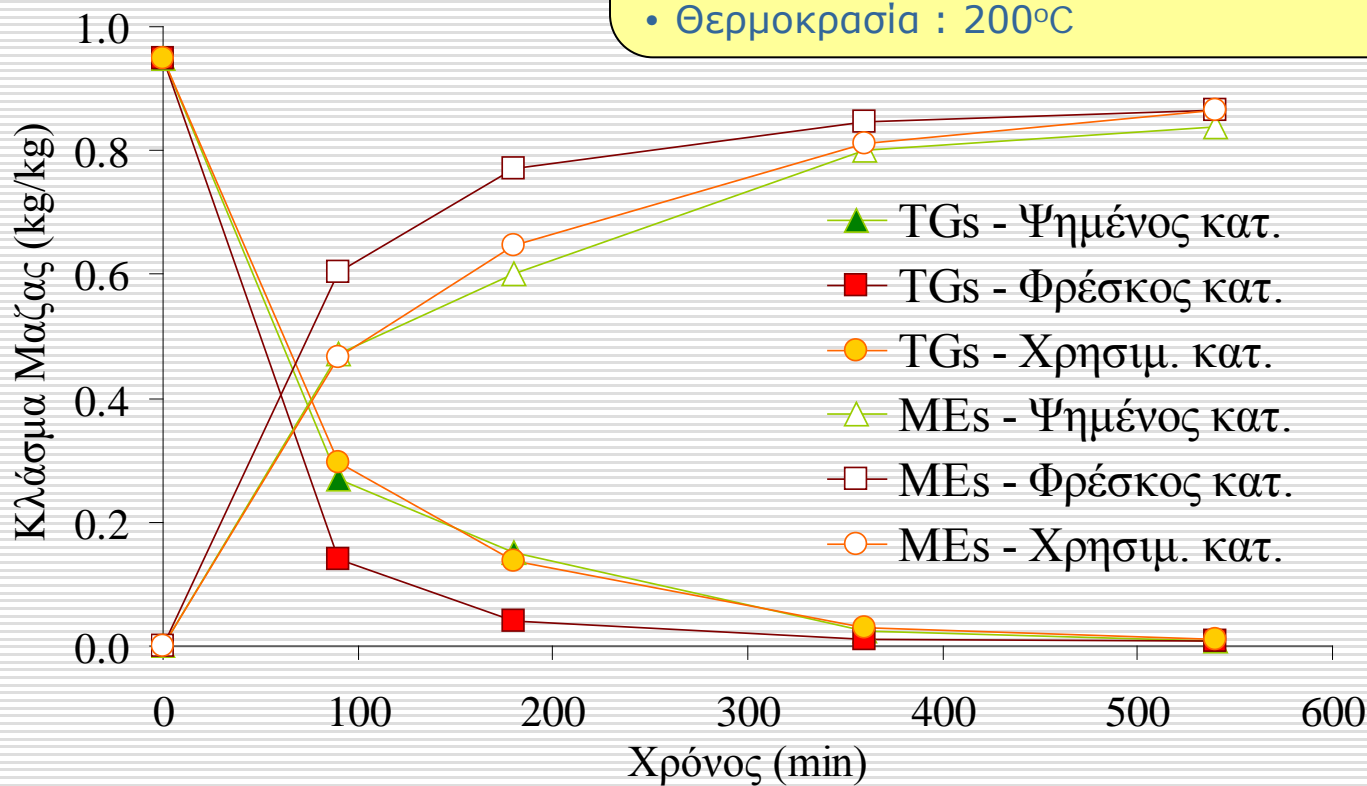


	84,1 % MEs		93,6 % MEs		96,8 % MEs
Πρώτη	0,7 % TGs	1^η Απομ.	0,0 % TGs	2^η Απομ.	0,0 % TGs
ισορροπία	1,9 % DGs	→	0,5 % DGs	→	0,2 % DGs
	10,4 % MGs		4,5 % MGs		2,0 % MGs
	3,0 % FFAs		1,4 % FFAs		1,0 % FFAs



ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΦΡΕΣΚΟΥ - ΨΗΜΕΝΟΥ - ΧΡΗΣΙΜ/ΝΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

- Καταλύτης : 1% κ.β. της ελαιώδους πρώτης ύλης
- Ραφινέ βαμβακέλαιο
- Μεθανόλη (καθαρότητας 99.9%)
- Μοριακή αναλογία Μεθανόλης / Ελαίου : 6/1 mol/mol⁻¹
- Θερμοκρασία : 200°C

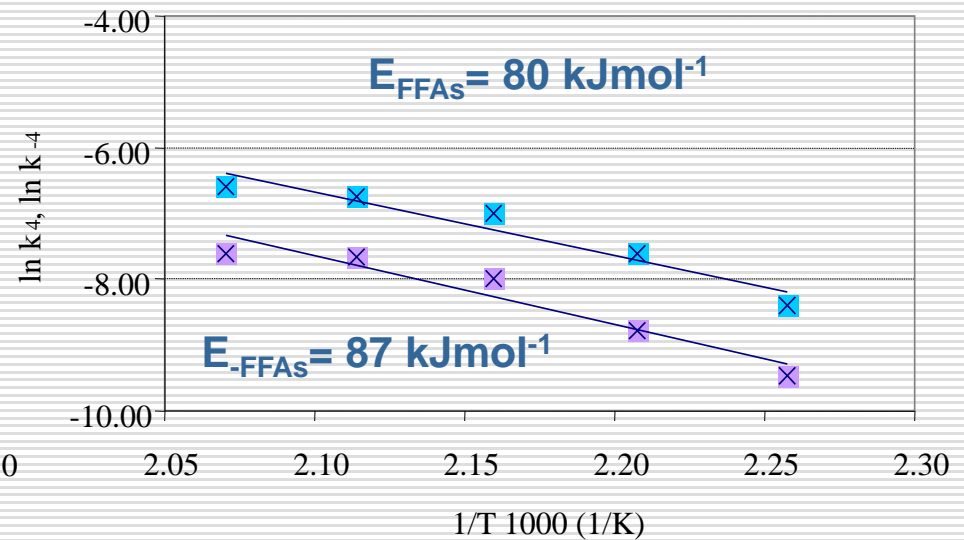
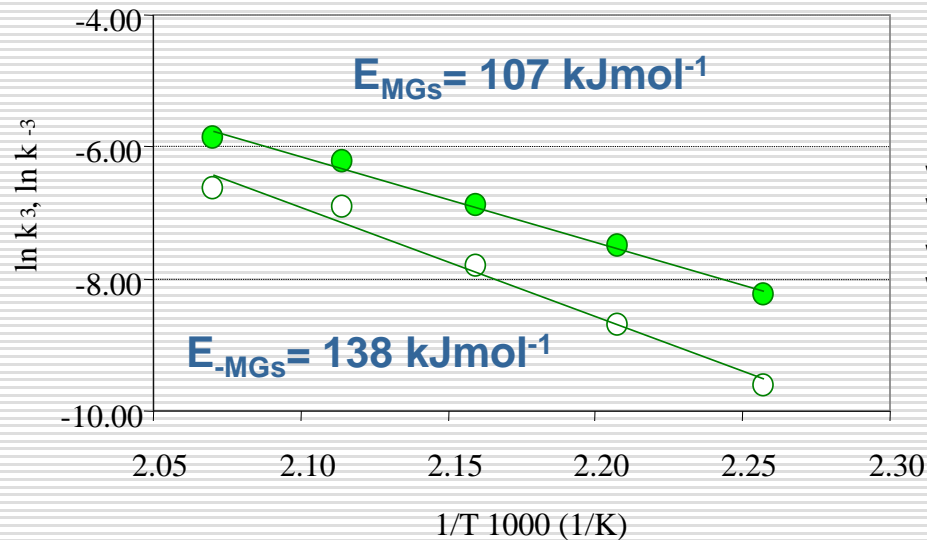
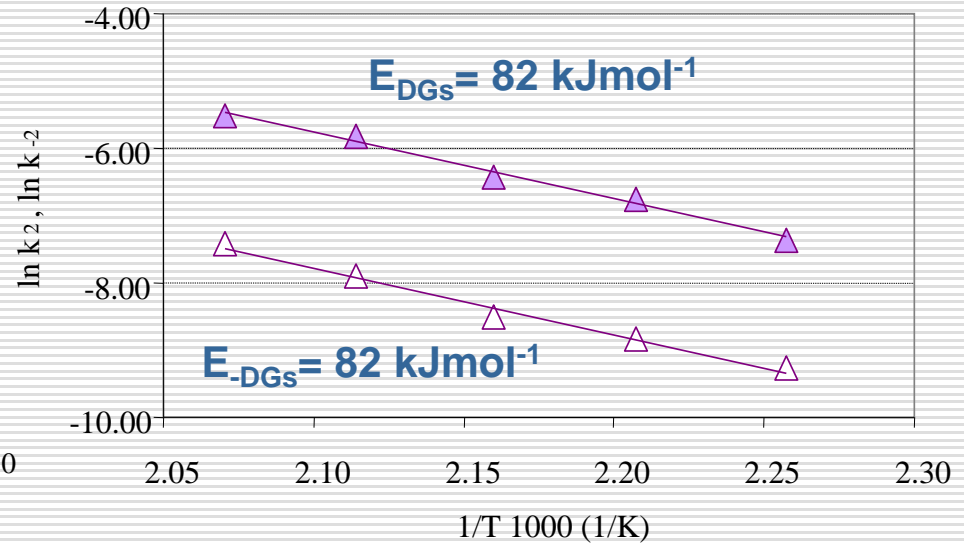
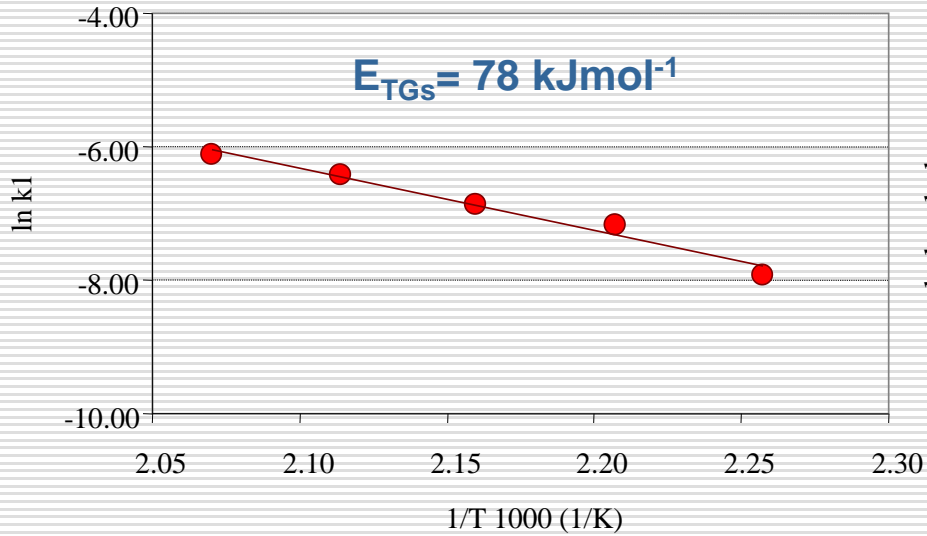


Ελαφρώς μικρότεροι αρχικοί ρυθμοί αντίδρασης για χρησιμοποιημένο και ψημένο καταλύτη στα πρώτα 350 min της αντίδρασης.

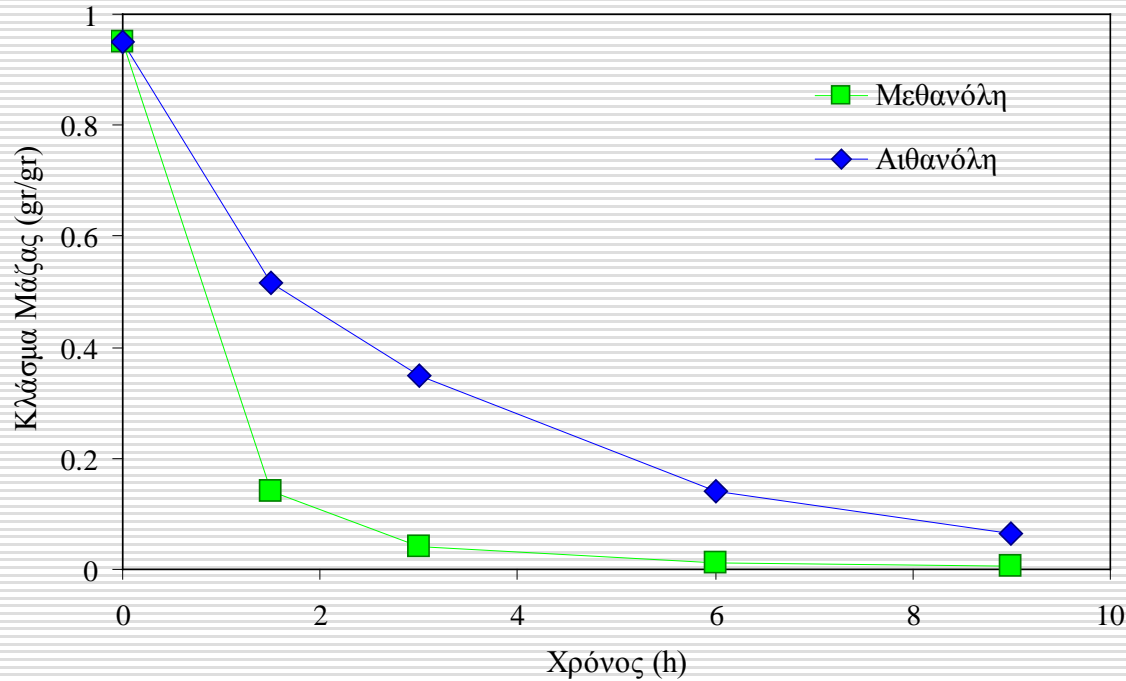
Ίδια μετατροπή Τριγλυκεριδίων (100%) και απόδοση σε Εστέρες (~86%) για φρέσκο, χρησιμοποιημένο και ψημένο καταλύτη (350°C).



ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ



ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ - ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ



- ◇ 200 °C
- ◇ ΡΑΦΙΝΕ ΒΑΜΒΑΚΕΛΑΙΟ
- ◇ ΜΟΡΙΑΚΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑ 6:1
- ◇ 1wt.% ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ (HAS)

ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΑΛΛΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

- ◇ Υπερόξινο βαμβακέλαιο
- ◇ Ραφινέ – όξινο Palm oil
- ◇ Απόβλητο ζωικό λίπος



$$C_{TG} = 0.0\text{wt.}\%$$

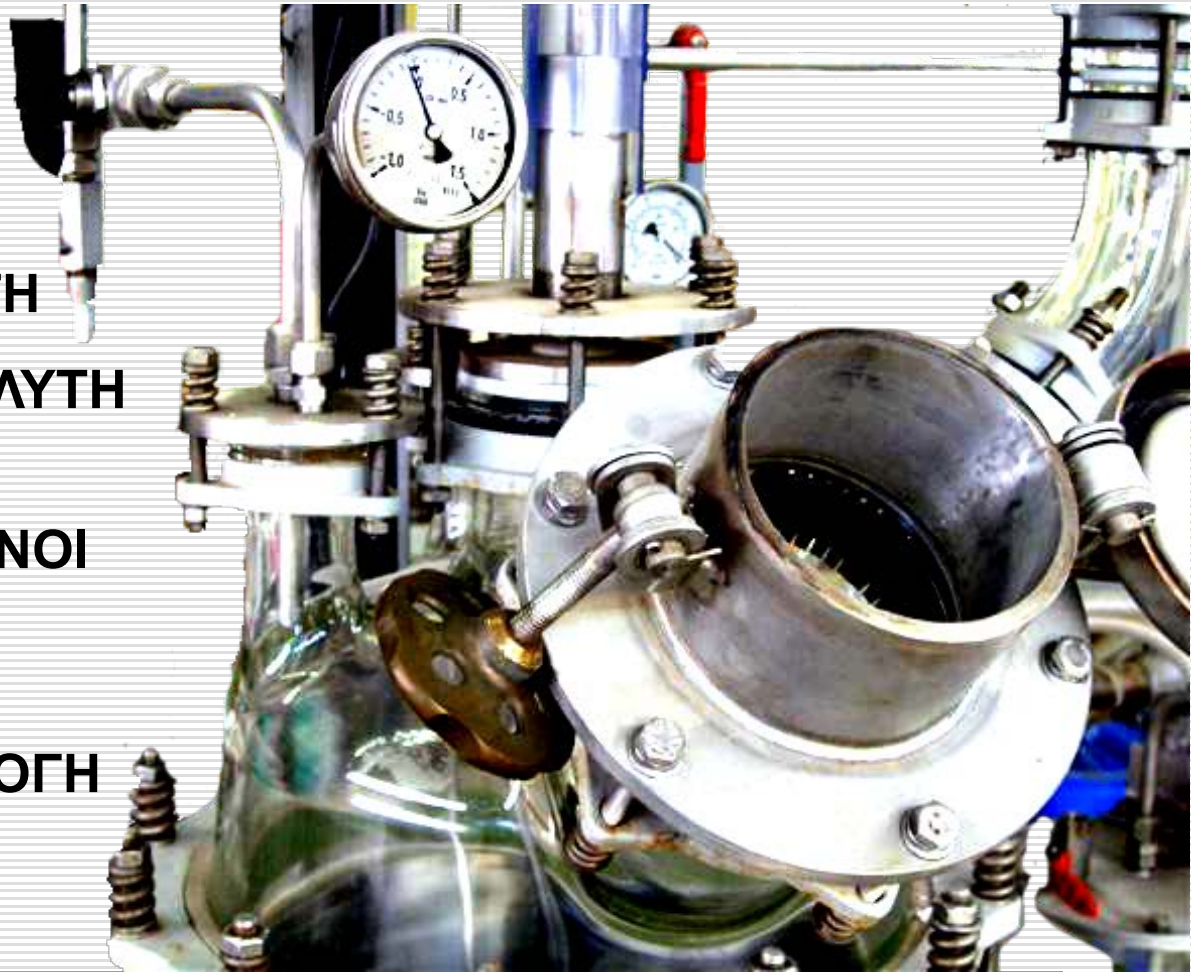
$$C_{DG} = 2.0 - 2.5\text{wt.}\%$$

$$C_{MG} = 10.0 - 11.0\text{wt.}\%$$



ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- ◇ ΣΥΝΕΡΓΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΟΞΥΤΗΤΑΣ – ΚΑΤΑΛΥΤΗ
- ◇ ΑΝΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΣΤΟ H_2O
- ◇ ΙΚΑΝΟΠΟΙΗΤΙΚΟΙ ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ
- ◇ ΧΡΗΣΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ – ΚΑΛΥΤΕΡΗ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ



ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΟΧΗ ΣΑΣ

Νίκος Μπαράκος

