



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ)

Σχολή Χημικών Μηχανικών - Τομέας ΙΙ

Μονάδα Μηχανικής Διεργασιών Υδρογονανθράκων και Βιοκαυσίμων



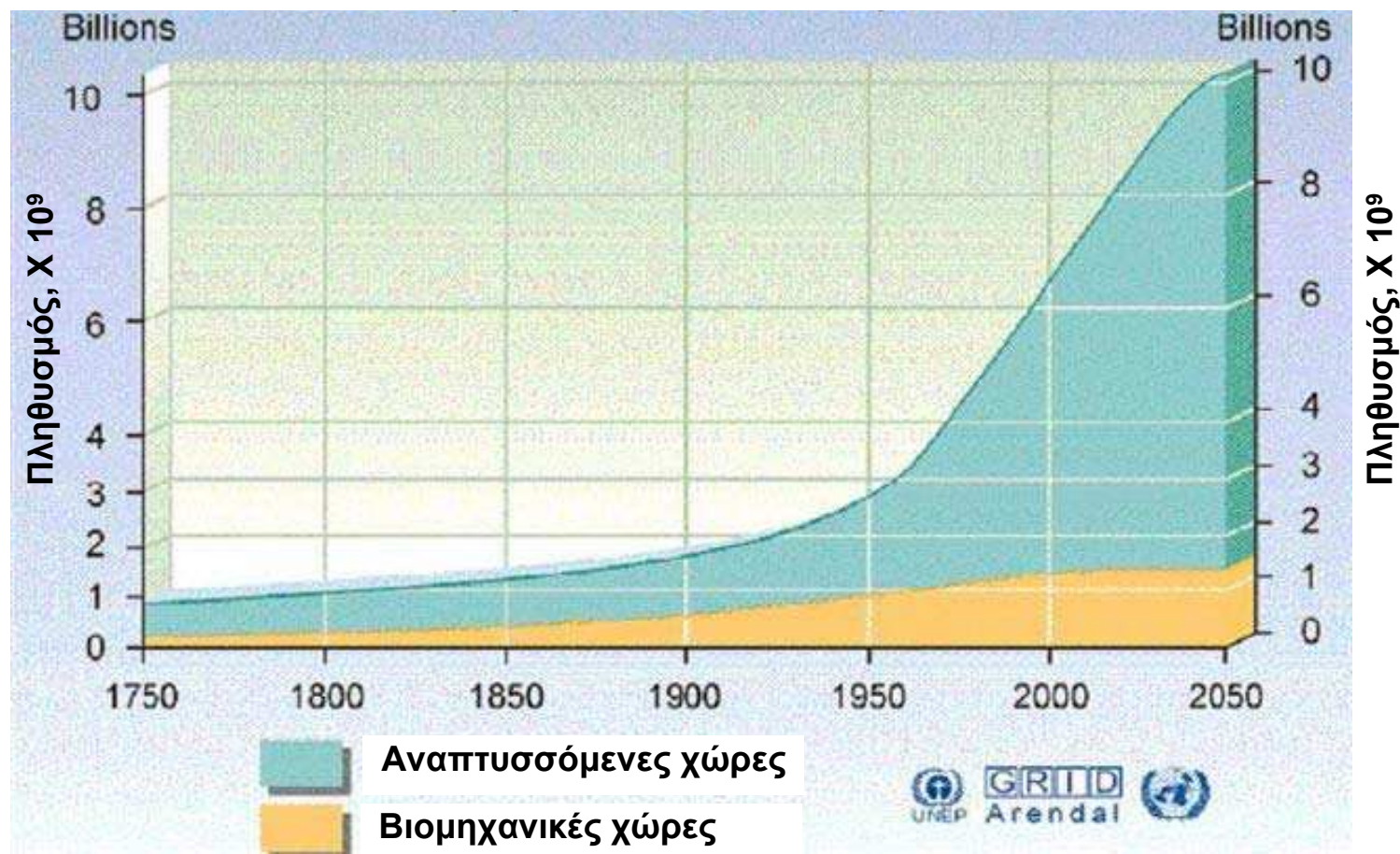
Βιοντίζελ και Πράσινο Ντίζελ ως Υποκατάστατα του Πετρελαϊκού Ντίζελ



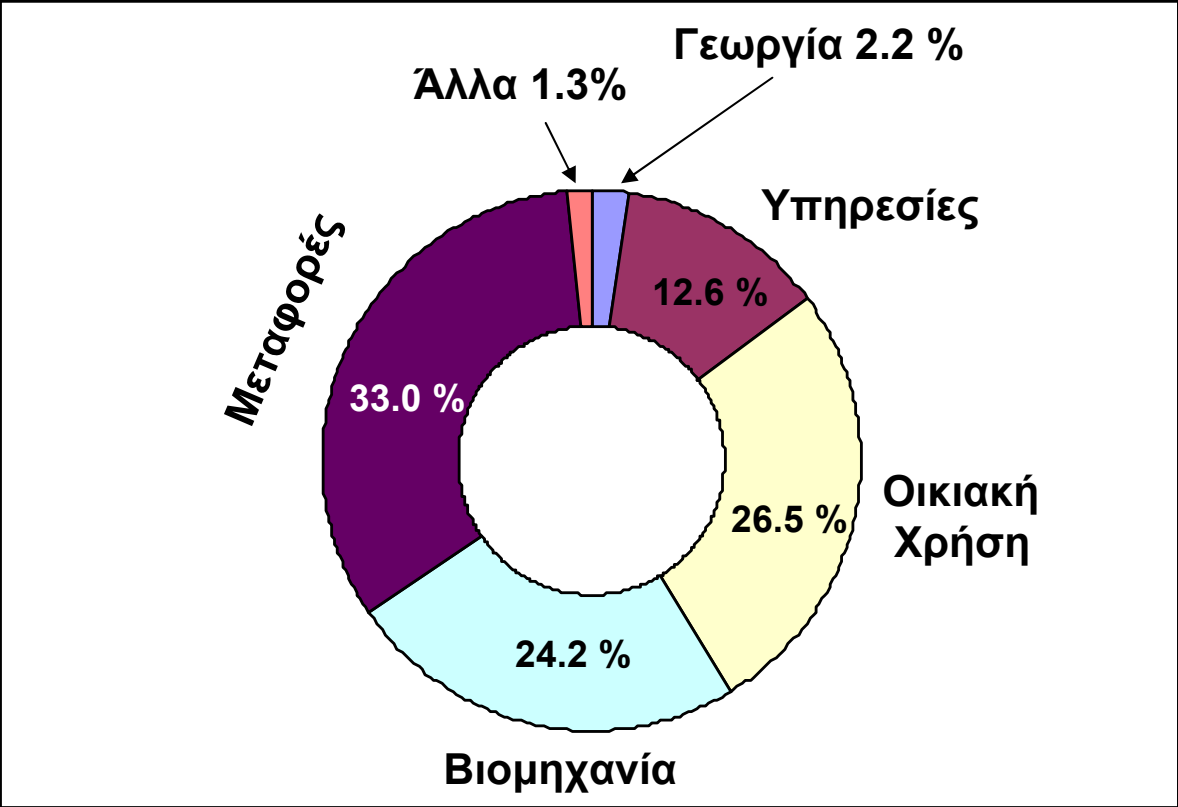
Ν. Παπαγιαννάκος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.



Εξέλιξη παγκόσμιου Πληθυσμού

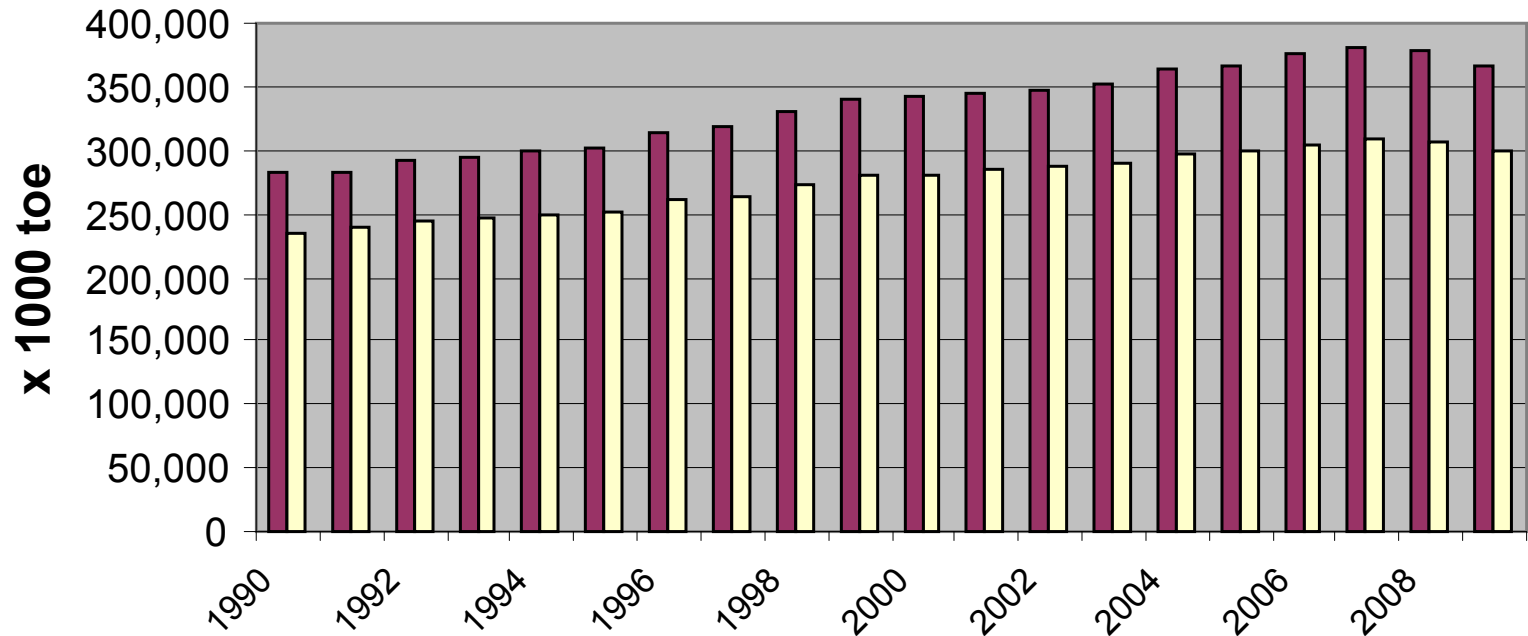


Κατανομή Κατανάλωσης Ενέργειας 2009 EU-27

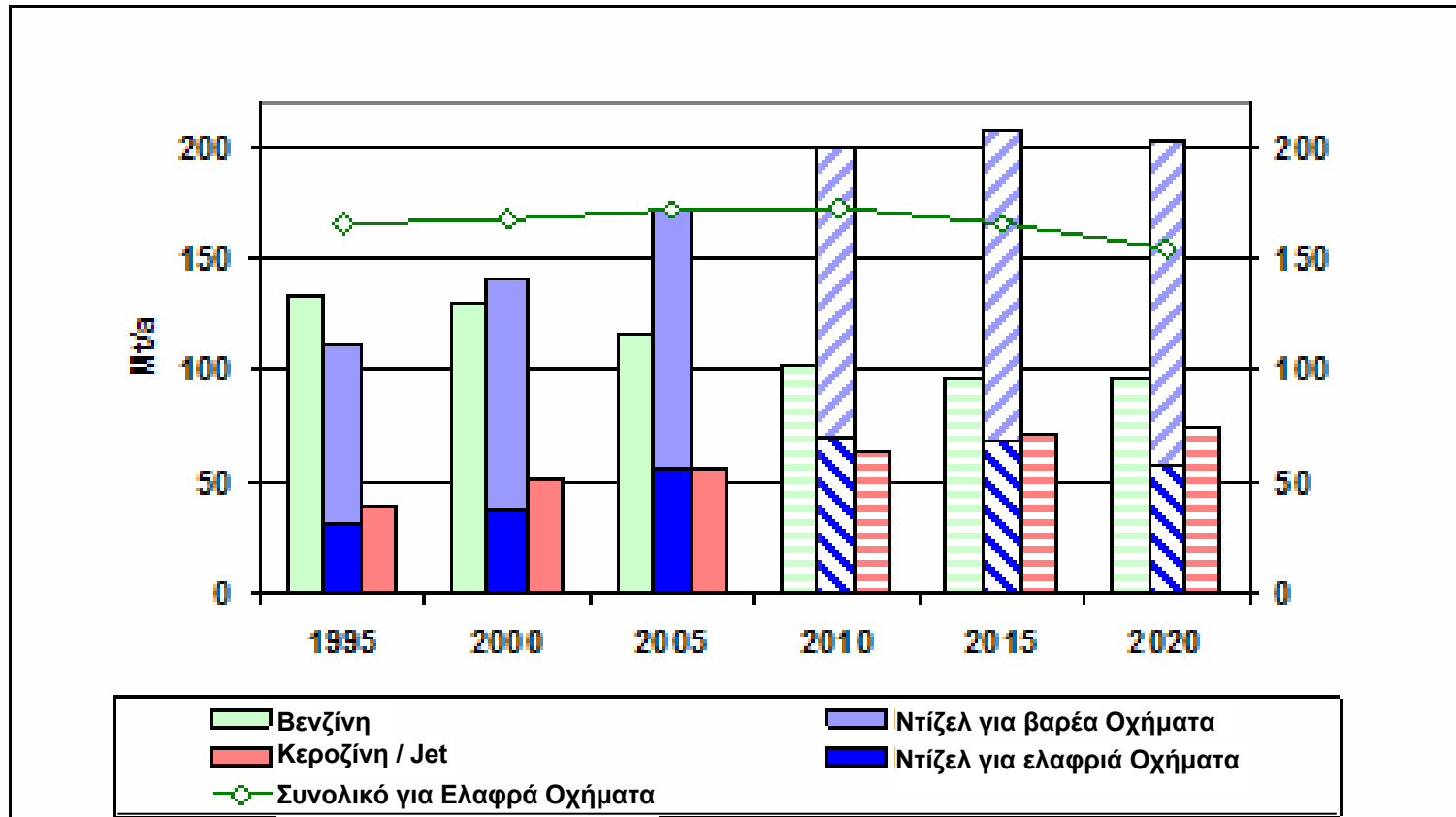


Κατανάλωση Ενέργειας σε ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ στην Ευρώπη των 27

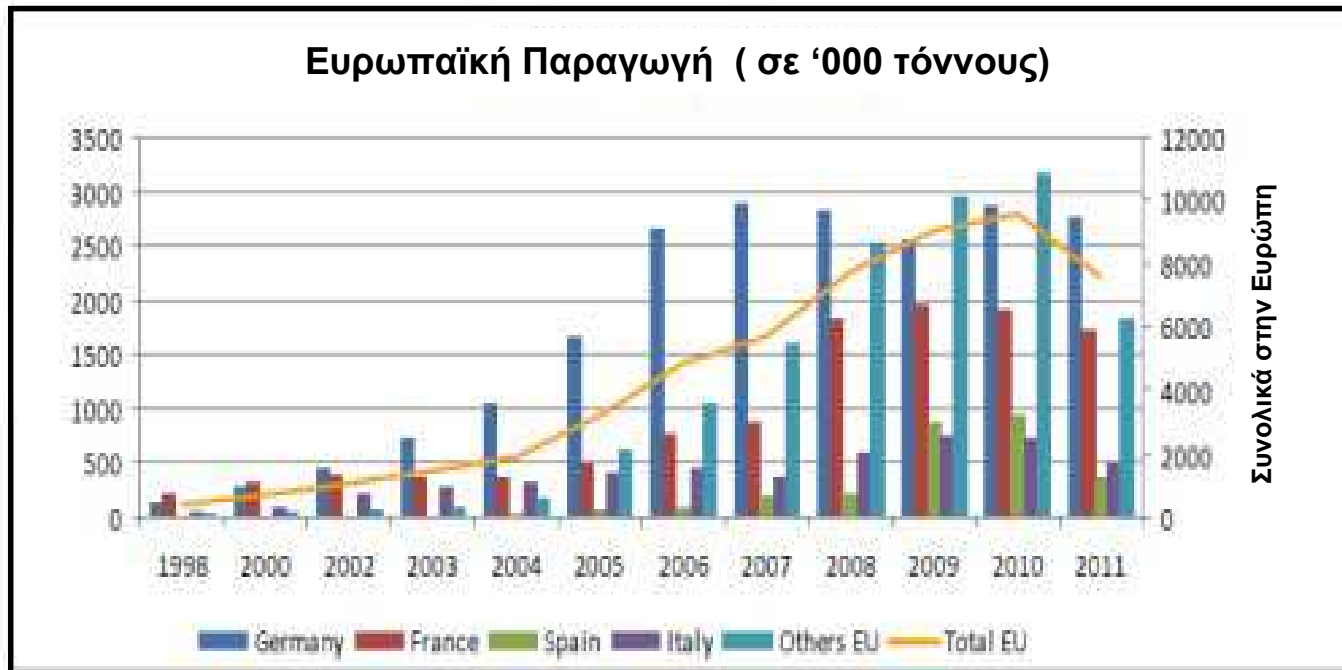
■ Συνολική Κατανάλωση □ Οδικές Μεταφορές



Εξέλιξη της Κατανάλωσης Ντίζελ, Βενζίνης και Κεροζίνης/Καυσίμου Jet



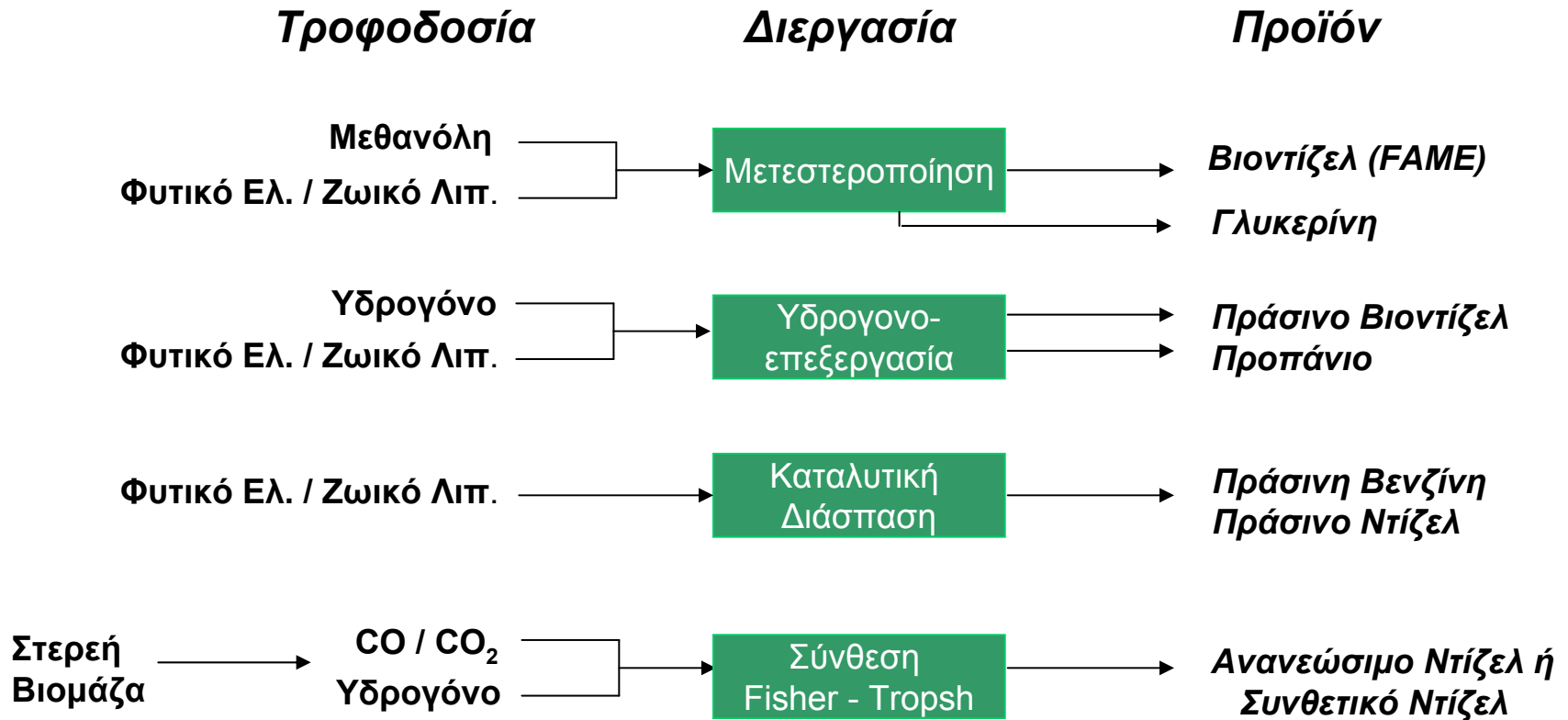
Εξέλιξη της Παραγωγής Βιοντίζελ Στην Ευρώπη



Πηγή : EBB 2011

Σημείωση : Οι αριθμοί για το 2011 είναι εκτιμήσεις

Διεργασίες Παραγωγής Ανανεώσιμων Κλασμάτων Ντίζελ



Βιοντίζελ ή Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων

ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Εστέρες λιπαρών οξέων με αλκοόλες μικρού μοριακού βάρους

ΑΛΚΟΟΛΕΣ

Μεθανόλη – Αιθανόλη

Βουτανόλη - Προπανόλη

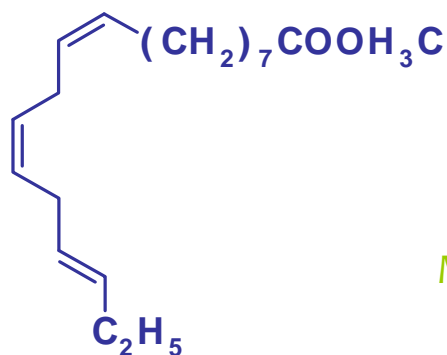
ΕΣΤΕΡΕΣ

$C_{10} - C_{24}$

Κορεσμένοι ή ακόρεστοι



Μεθυλεστέρας Λαυρικού οξέος



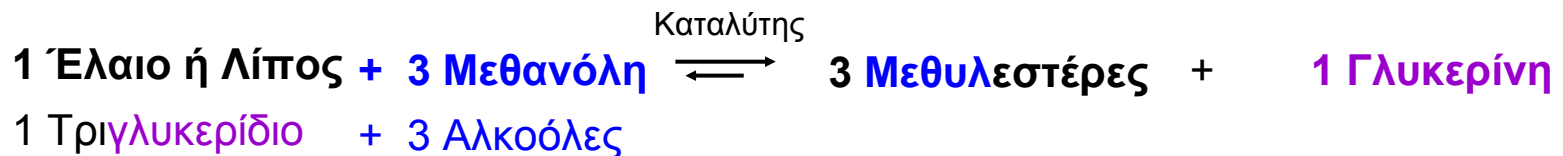
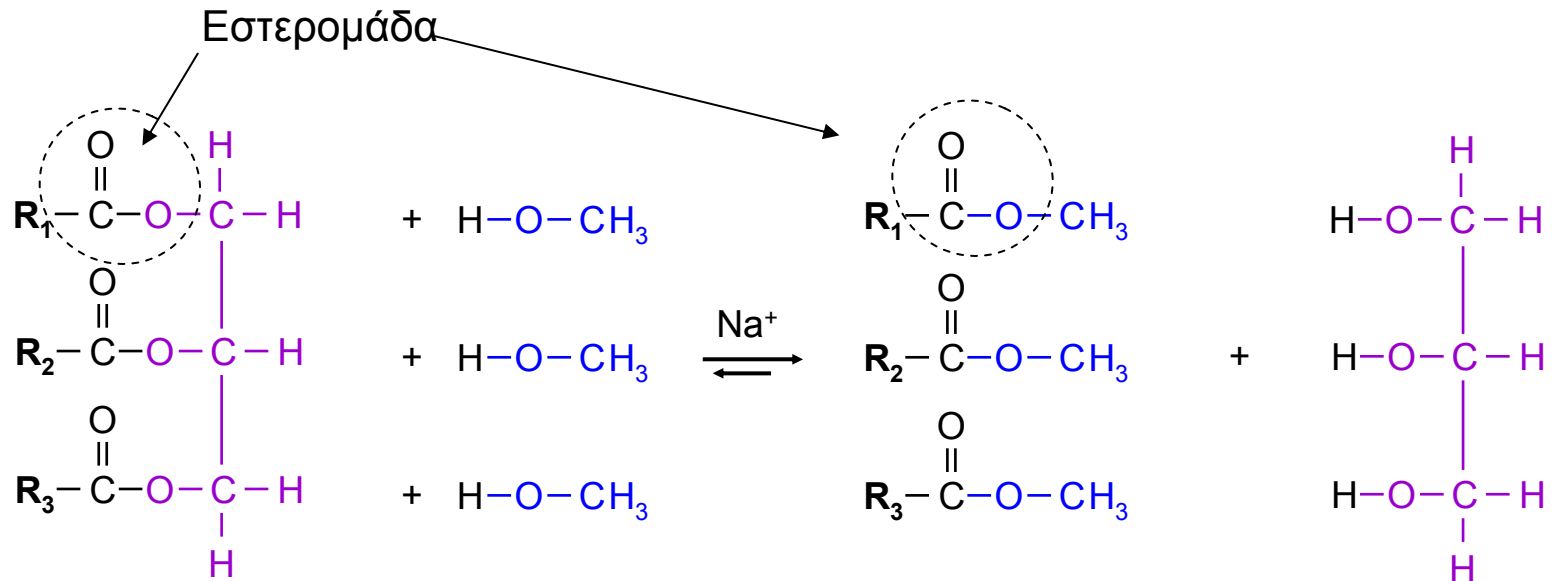
Μεθυλεστέρας Λινολενικού οξέος



Μεθυλεστέρας Ερουκικού οξέος

Αντίδραση Μετεστεροποίησης

Μετεστεροποίηση



Σύγχρονες Τεχνολογίες Παραγωγής Βιοντίζελ

- Όξινη Κατάλυση
- ***Βασική Κατάλυση***
- Ετερογενής Κατάλυση
- Θερμική Μετατροπή
- Ενζυμική Κατάλυση

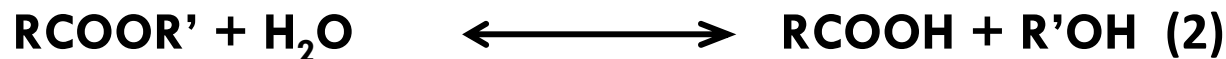
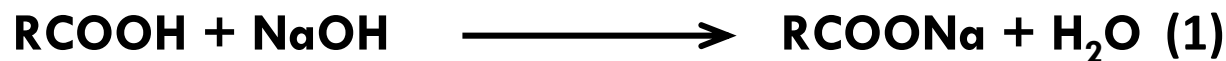
Συμβατική Μέθοδος Παραγωγής Βιοντίζελ

Βασική Κατάλυση

- Χρήση Ομογενών Βασικών Καταλυτών όπως π.χ. NaOH, KOH, CH₃ONa
- Φυτικό έλαιο απαλλαγμένο από υγρασία (<0.05%) και οξύτητα (<0.5%)
- Υψηλό κόστος πρώτης ύλης
- Συνήθης μοριακή αναλογία Αλκοόλης / Ελαίου = 6/1, T = 62 °C

Προβλήματα Όξινων Ελαίων

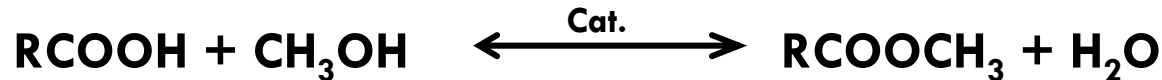
- Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα (RCOOH) αντιδρούν με τον καταλύτη (π.χ. NaOH) και σχηματίζουν σαπούνια και νερό (αντίδ. 1).
- Το παραγόμενο νερό υδρολύει με τη σειρά του τους εστέρες για τη δημιουργία περισσότερων οξέων (αντίδ. 2).



Αντίδραση Εστεροποίησης

Στόχος :

Η προ-επεξεργασία των ελεύθερων λιπαρών οξέων των όξινων ελαίων με τη μετατροπή τους σε εστέρες

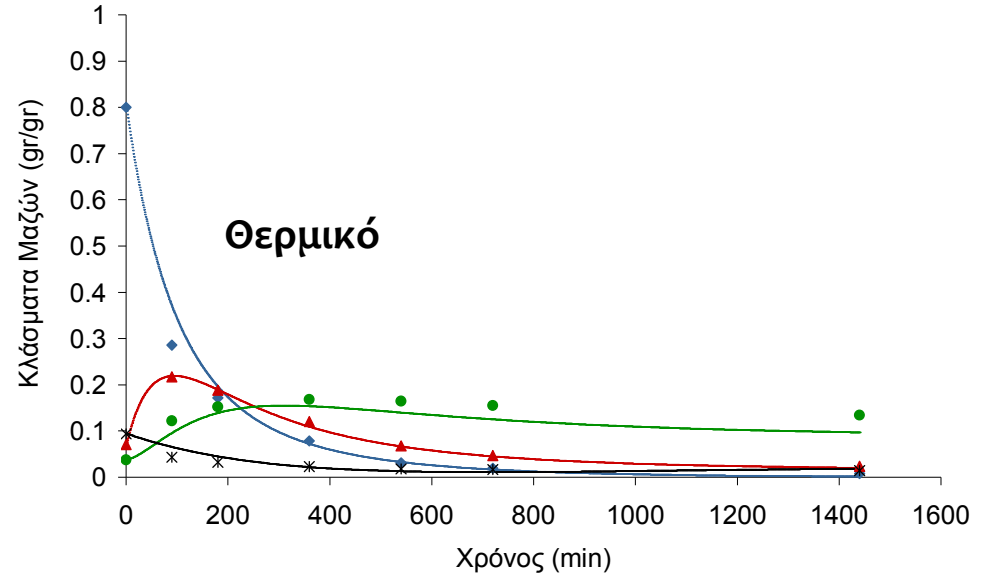
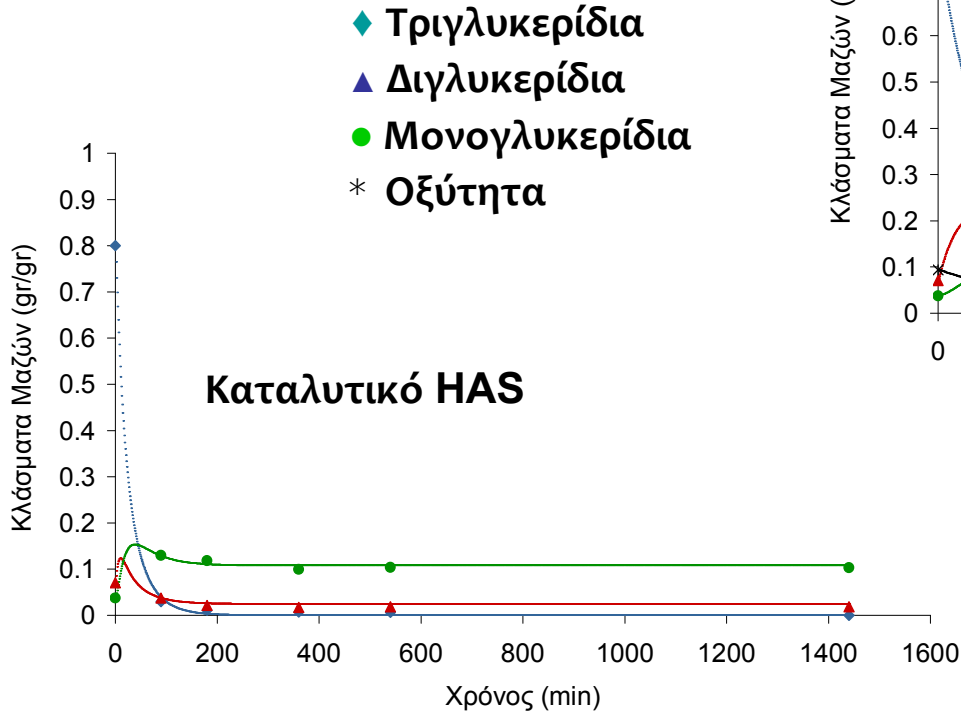


- **Αντίδραση με χρήση ομογενών όξινων καταλυτών**
 - Δύσκολη απομάκρυνση καταλύτη από το τελικό προϊόν (π.χ. H_2SO_4)
 - Δυσκολία στο χειρισμό και διάβρωση μηχανολογικού εξοπλισμού
- **Αντίδραση με χρήση ετερογενών καταλυτών**
 - Εύκολη απομάκρυνση του καταλύτη από το τελικό προϊόν
 - Ευκολία στο χειρισμό
- **Αντίδραση απουσία καταλύτη (Θερμικά)**

Σύγκριση Καταλυτικής – Θερμικής Διεργασίας

T=200°C, Moral ratio=6/1

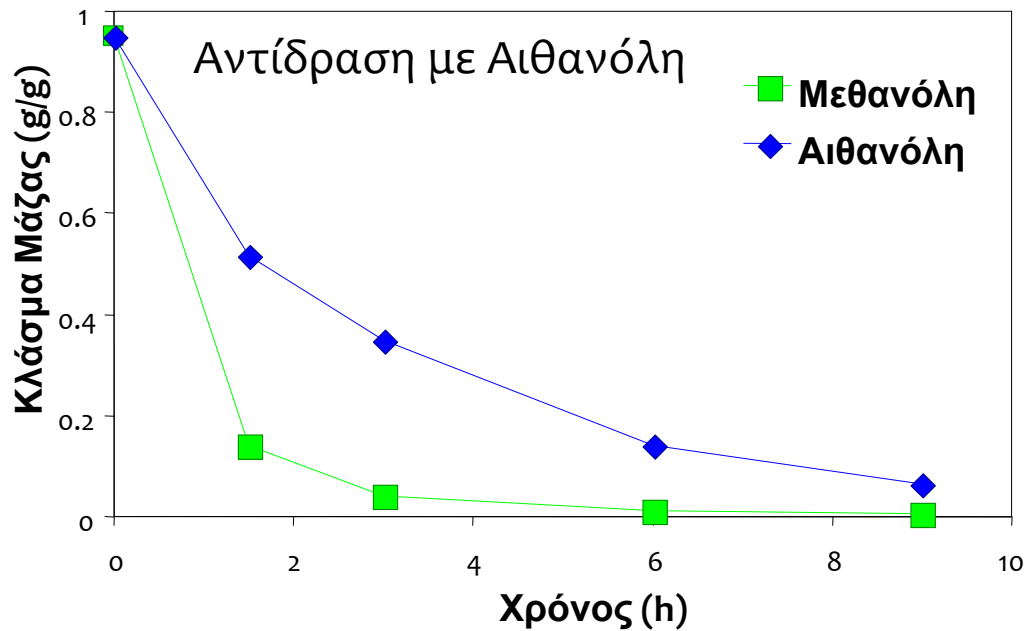
Όξινο Βαμβακέλαιο



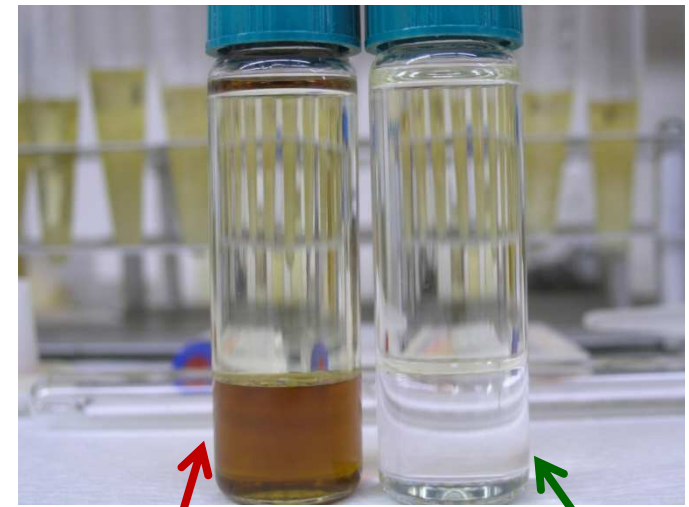
Αρχική Οξύτητα : 9.5%κ.β.

Τελική οξύτητα : 2.9%κ.β.

Λοιπά χαρακτηριστικά πλεονεκτήματα Στερεού Καταλύτη HAS



Καθαρή Γλυκερίνη



Κλασική Μέθοδος

Νέα Διεργασία

Λοιπές Πρώτες Ύλες

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



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

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

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

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Ε.Μ.Π.

Σχολή
Χημικών
Μηχανικών

*Ημιβιομηχανικό
Εργαστήριο*



Συμπεράσματα

- **ΟΞΙΝΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ**

- Η υπερόξινη ρητίνη καταλύει με ικανοποιητικές αποδόσεις την αντίδραση της εστεροποίησης, σε λάδια τόσο με υψηλές όσο και με χαμηλές οξύτητες.
- Με τη χρήση της μεθόδου προ-επεξεργάζεται η πρώτη ύλη γίνεται κατάλληλη για την παραγωγή βιοντίζελ στις συμβατικές μονάδες.
- Ικανοποιητική σταθερότητα του καταλύτη

- **ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ / ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ**

- Συνεργική δράση οξύτητας – καταλύτη
- Ανθεκτικότητα του καταλύτη στο H_2O
- Ικανοποιητικοί χρόνοι αντίδρασης
- Υψηλής ποιότητας/διαυγής Γλυκερίνη

- **ΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ / ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ**

- Μεγάλοι χρόνοι αντίδρασης
- Απουσία καταλύτη από το τελικό προϊόν – εύκολος καθαρισμός

Πράσινο Ντίζελ

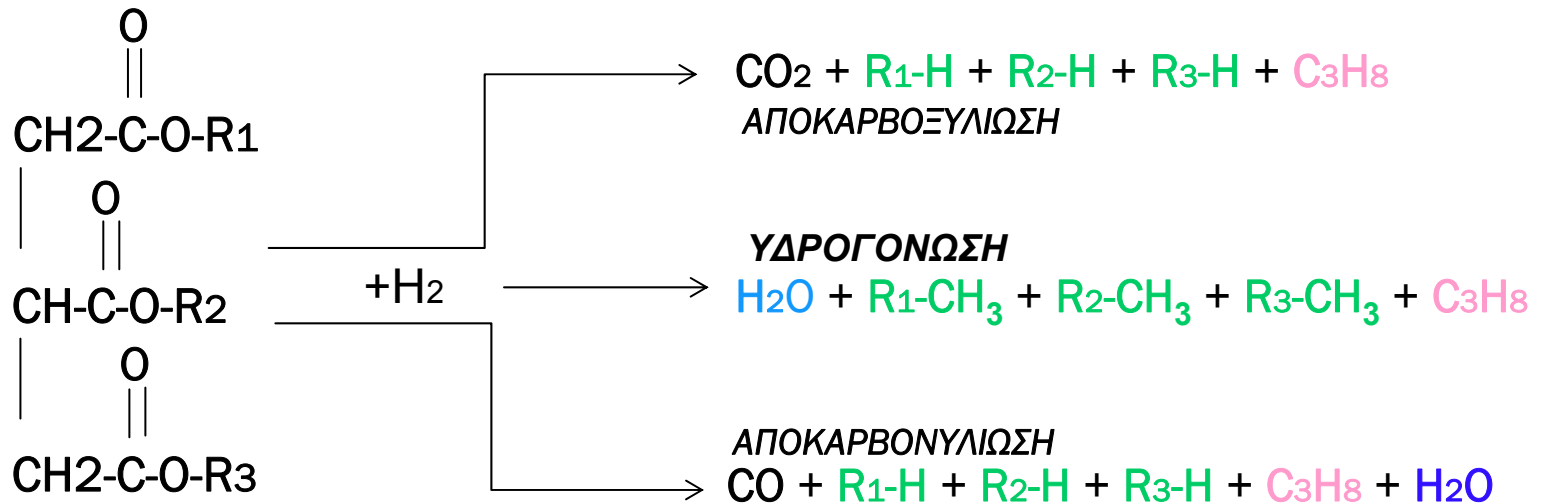
Γιατί Πράσινο Ντίζελ;

1. Υδρογονάνθρακες πλήρως συμβατών με το πετρελαϊκό Ντίζελ
2. Χρήση φθηνών Φυτικών Ελαίων και Αποβλήτων Φυτικών Ελαίων και Ζωϊκών Λιπών
3. Χρήση εμπορικών καταλυτών HDS – Ταυτόχρονη HDT
4. Εύκολη παραγωγή σε υπάρχουσες διυλιστηριακές εγκαταστάσεις δίχως νέες επενδύσεις
5. Παραγωγή Προπανίου αντί Γλυκερίνης
6. Υψηλός Αριθμός Κετανίου
7. Παραγωγή μικρών ποσοτήτων Μεθανίου από τις αντιδράσεις της αέριας φάσης

Βασικές Αντιδράσεις Διεργασίας

☐ Υγρή Φάση

➤ Υδρογονοαποξυγονωση (HDO) φυτικών ελαίων:

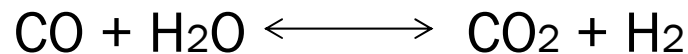


R₁, R₂ and R₃ κορεσμένες ή ακόρεστες ανθρακικές αλυσίδες με 10 to 18 άτομα C

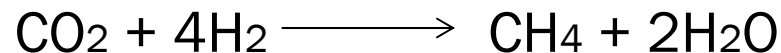
Βασικές Παράπλευρες Αντιδράσεις

☐ Αέρια Φάση

➤ Αντίδραση Water Gas Shift (WGS):

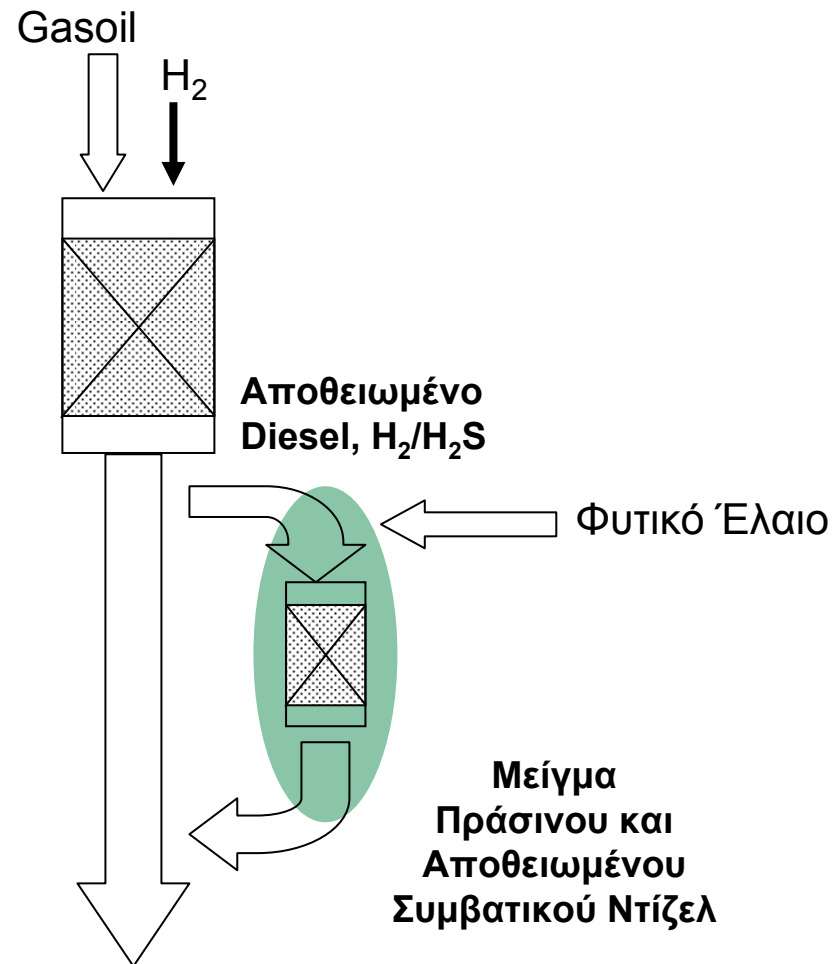
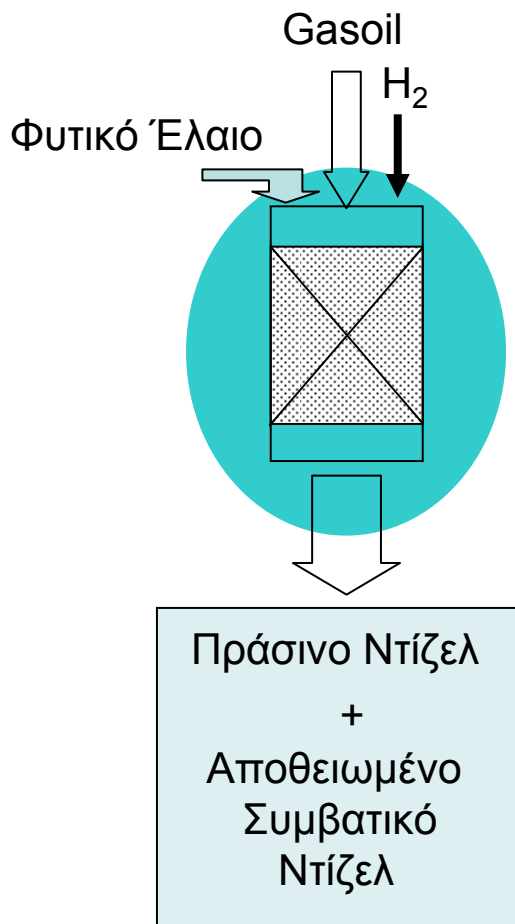


➤ Μεθανίωση (Methanation):



Η αντίδραση Μεθανίωσης θεωρείται ως η μόνη αντίδραση παραγωγής μεθανίου το οποίο υπάρχει στην αέρια φάση.

Διεργασίες Παραγωγής Πράσινου Ντίζελ



ΠΡΑΣΙΝΟ Ή ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ ΝΤΙΖΕΛ

Τυπικά προϊόντα και απαίτηση Υδρογόνου

Τροφοδοσίες, %κ.β.	
Φυτικό Λάδι	100
Υδρογόνο	1.5 – 3.8
Προϊόντα, %κ.ό,	
Προπάνιο	8-9
Νάφθα - Κεροζίνη	1-10
Πράσινο Diesel	88-99

Η βάση υπολογισμού των προϊόντων είναι 100 lt Φυτικών Ελαίων

Σύγκριση Ιδιοτήτων Ντίζελ

	Βιοντίζελ (FAME)	Πράσινο Ντίζελ
% O	11	0
Πυκνότητα, g/ml	0.88	0.78
Περιεκτικότητα S, ppm	< 10	< 10
Θερμογόνος (Κατωτέρα) MJ/kg	38	44
% Μεταβολή εκπομπών NO _x	+10	0 – (-10)
Σημείο Θόλωσης °C	-5	-5 – (-30)
Απόσταξη 10 – 90 %	340 - 355	265 - 320
Αριθμός Κετανίου	50	80 - 90

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ I

- Το Βιοντίζελ εμφανίζεται ως ένα βιοκαύσιμο με μεγάλη σημασία για την βελτίωση της ποιότητας του περιβάλλοντος αλλά και της ελληνικής και της ευρωπαϊκής οικονομίας
- Υπάρχουν περιθώρια βελτίωσης της παραγωγικής διαδικασίας με ανάπτυξη νέων τεχνολογιών μετατροπής και χρήσης μη βρώσιμων ελαίων (όπως απόβλητα έλαια, έλαια από μικροφύκη κλπ.)

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ II

- Το πράσινο ντίζελ εμφανίζεται ως σημαντικό εναλλακτικό προϊόν των φυτικών ελαίων και λιπών ως καύσιμο μεταφορών
- Το Βιοντίζελ εμφανίζεται κατάλληλο για τοπικές παραγωγές ενώ το Πράσινο Ντίζελ κατάλληλο για διυλιστηριακές παραγωγές μεγάλης κλίμακας