



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ)

Σχολή Χημικών Μηχανικών – Τομέας ΙΙ

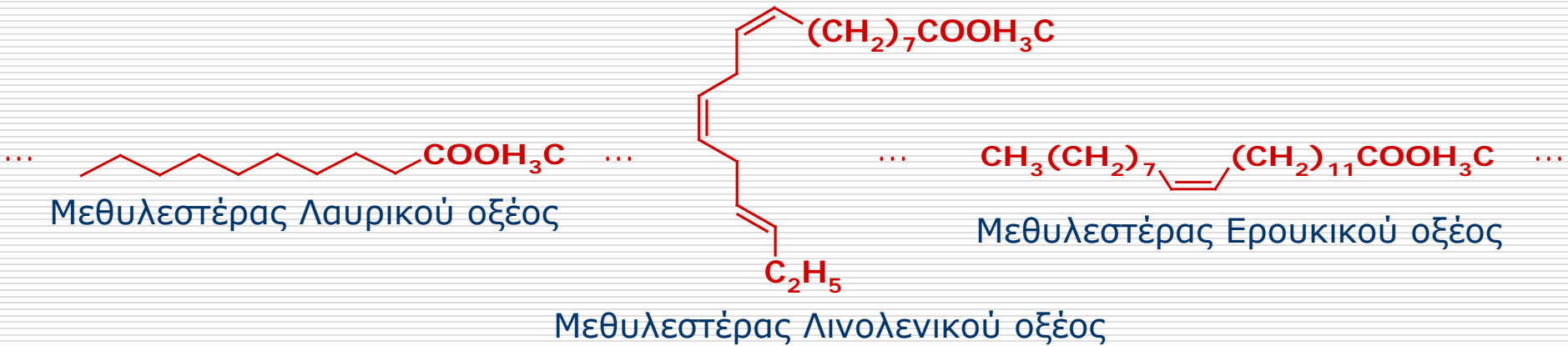
Μονάδα Μηχανικής Διεργασιών

Υδρογονανθράκων και Βιοκαυσίμων

ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΟΞΙΝΩΝ ΕΛΑΙΩΝ ΣΕ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Σ. Πασιάς, Ν. Μπαράκος και Ν. Παπαγιαννάκος

ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΕΣ 'Η "ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ"



ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Εστέρες λιπαρών οξέων με αλκοόλες μικρού μοριακού βάρους

ΕΣΤΕΡΕΣ

$C_{10} - C_{24}$

Κορεσμένοι ή ακόρεστοι

ΑΛΚΟΟΛΕΣ

Μεθανόλη - Αιθανόλη

Βουτανόλη - Προπανόλη



ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

□ ΒΑΣΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

- 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
- Απομάκρυνση καταλύτη από το τελικό προϊόν

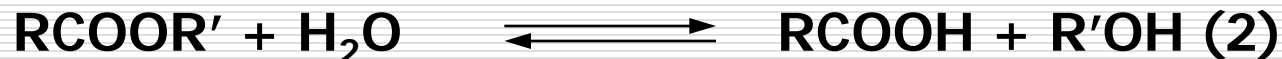
□ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΟΞΙΝΩΝ ΕΛΑΙΩΝ

- Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα (RCOOH) αντιδρούν με τον καταλύτη (π.χ. NaOH)



και σχηματίζουν σαπούνια και νερό

- Το παραγόμενο νερό υδρολύει με τη σειρά του τους εστέρες για τη



δημιουργία περισσότερων οξέων



ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

□ ΣΤΟΧΟΣ

Η προ-επεξεργασία των ελεύθερων λιπαρών οξέων των όξινων ελαίων



με τη μετατροπή τους σε εστέρες

□ ΟΞΙΝΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

- Χρήση Ομογενών Όξινων Καταλυτών όπως π.χ. H_2SO_4
- Χαμηλό κόστος πρώτης ύλης
- Δύσκολη απομάκρυνση καταλύτη από το τελικό προϊόν
- Δυσκολία στο χειρισμό και διάβρωση μηχανολογικού εξοπλισμού

□ ΟΞΙΝΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

- Εύκολη απομάκρυνση του καταλύτη από το τελικό προϊόν
- Ευκολία στο χειρισμό



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

□ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

Θερμοκρασιακό εύρος 70-120°C

Αντιδραστήρες πλήρους ανάδευσης και εμβολικής ροής

Πίεση λειτουργίας από 3-12 bar.

□ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Λιπαρά οξέα παραπροϊόντα ραφινερίας οξύτητας 38.1, 58 και 100 % κ.β.

Μπρόυτο ηλιέλαιο οξύτητας 2.93 % κ.β.

Όξινο βαμβακέλαιο οξύτητας 3.03 % κ.β.

Αναλυτικής καθαρότητας (99.9 %) Μεθανόλη

□ ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ

Εμπορική υπέρ-όξινη ρητίνη

Acidity (eqH⁺kg⁻¹) : 5.20

Sg (m²kg⁻¹) : 31x10⁻³

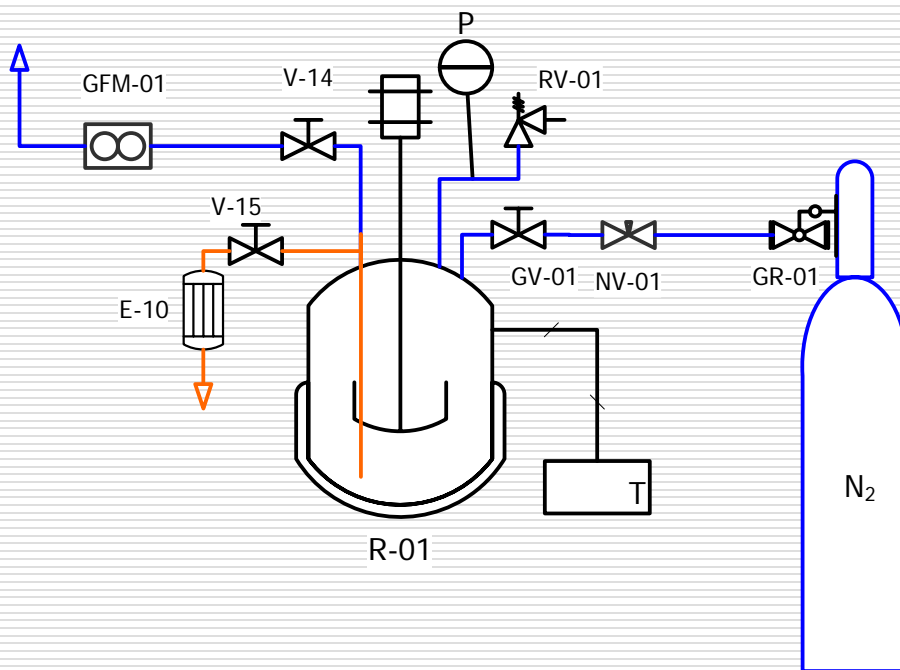
Tmax (°C) : 145



ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ

- Καταλύτης ίσος με το 2 % της ελαιώδους πρώτης ύλης
- Μίγμα FFAs (38.1, 58 και 100 % οξύτητας)
- Μεθανόλη (καθαρότητας 99.9%)
- Μοριακή αναλογία Μεθανόλης / FFAs : 6.6/1 molmol⁻¹

- Διάρκεια αντίδρασης 12-50 h
- Ατμόσφαιρα Αζώτου
- Θερμοκρασιακό εύρος (90-120°C)
- $V_R = 500$ ml



ΨΕΥΔΟ-ΟΜΟΓΕΝΕΣ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ

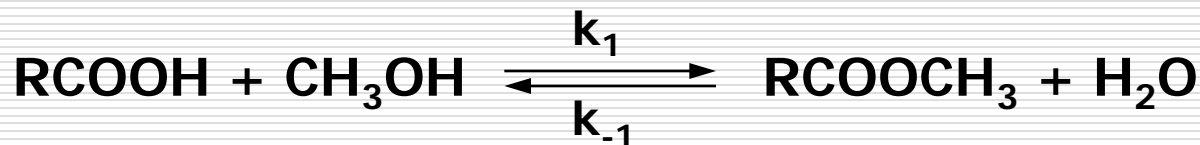
Αντιδραστήρας Πλήρους Ανάδευσης - Διαλείποντος Έργου

1. Αντιδραστήρας

- Ισοθερμοκρασιακός αντιδραστήρας πλήρους ανάδευσης
- Σταθερή συνολική μάζα αντιδρώντος μίγματος
- Σταθερή ποσότητα μεθανόλης στην υγρή φάση
- Πλήρη διαβροχή καταλύτη

2. Αντίδραση

- Αμφίδρομη αντίδραση των λιπαρών οξέων
- Χρήση σταθερών Χημικής Ισορροπίας
- Αντιδράσεις πρώτης τάξης ως προς κάθε αντιδρών



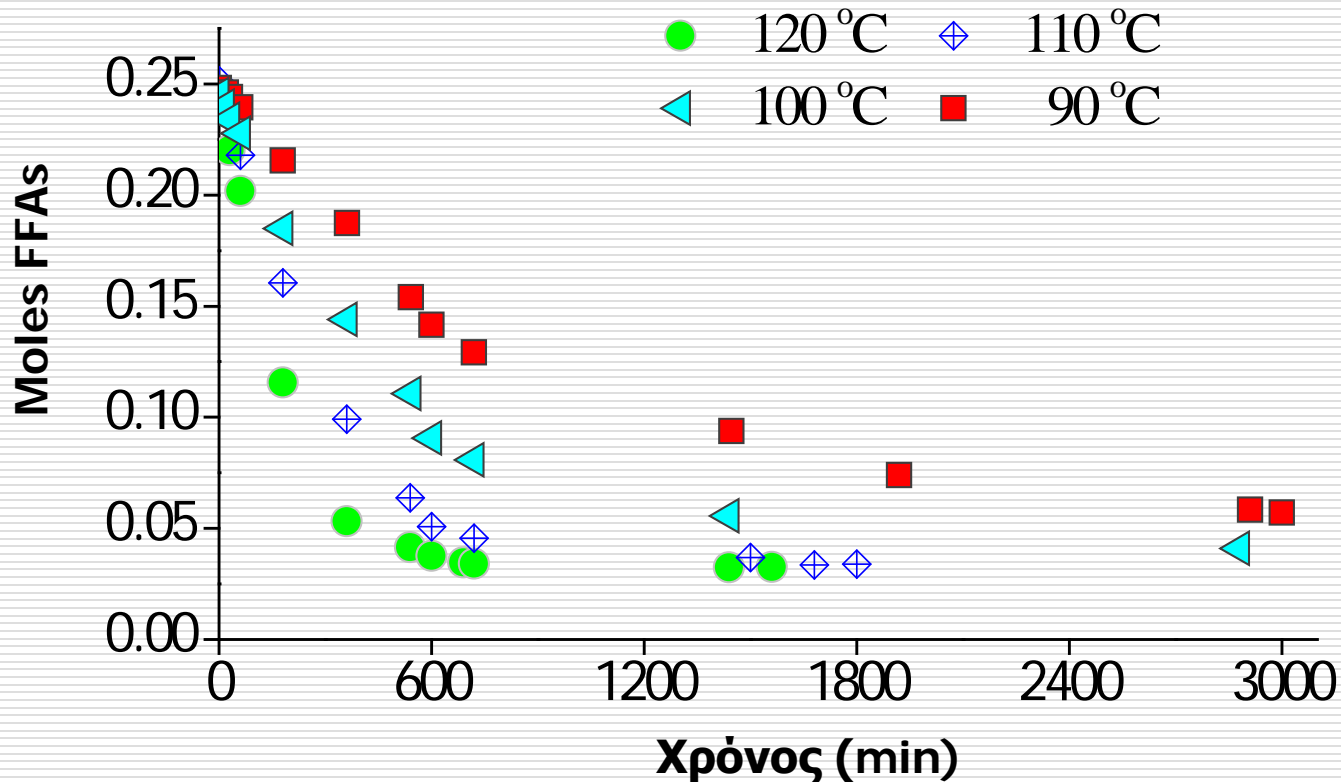
$$M_{\text{mix}} \frac{dC_{\text{FFAs}}}{dt} = - \left(k_{\text{FFAs}} C_{\text{FFAs}} C_{\text{MeOH}} - k_{-\text{FFAs}} C_{\text{MEs}} C_{\text{H}_2\text{O}} \right) m_{\text{cat}}$$



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Αντιδραστήρας πλήρους ανάδευσης

- Θερμοκρασιακό εύρος 90 - 120 °C
- Μίγμα λιπαρών οξέων οξύτητας 38.1 % κ.β.
- Μοριακή αναλογία Μεθανόλης / FFAs : 6.6/1 molmol⁻¹



ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

- Θερμοκρασιακό εύρος 90 - 120 °C
- Μίγμα λιπαρών οξέων οξύτητας 38.1 % κ.β.
- Μοριακή αναλογία Μεθανόλης / FFAs : 6.6/1 molmol⁻¹
- Χρόνος αντίδρασης 50 h

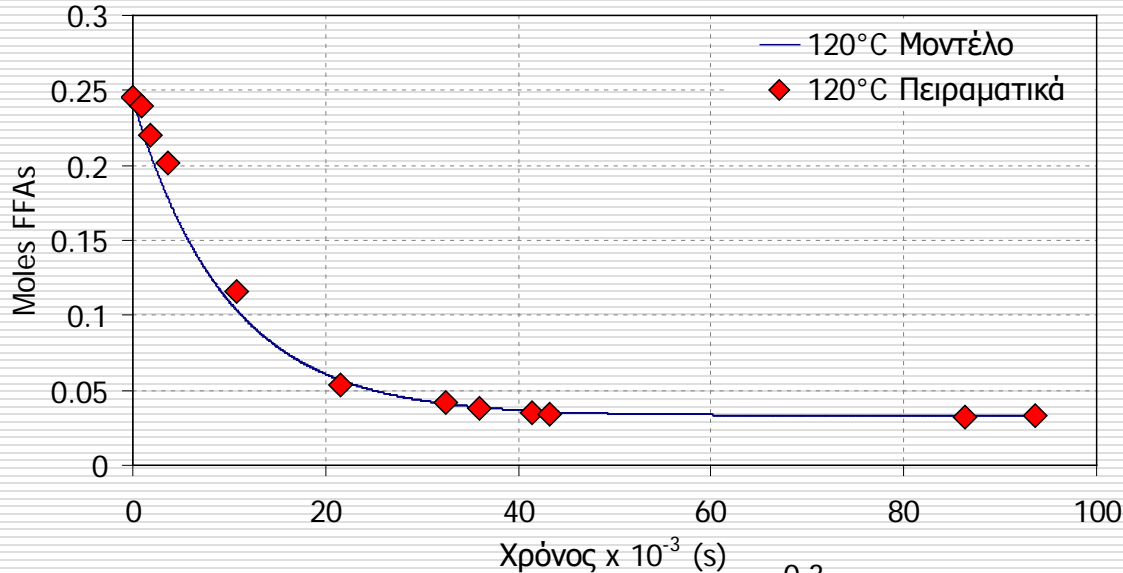
Θερμοκρασία T (°C)	Αρχική οξύτητα (%)	Τελική οξύτητα (%)	K_e
120	38.1	4.59	1.1994
110	38.1	4.78	1.1091
100	38.1	5.58	0.8638
90	38.1	7.44	0.5269

Χρήση σταθερών ισορροπίας για συσχέτιση σταθερών ρυθμού αντίδρασης

$$K_e = k_1 / k_{-1}$$



ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ



Θερμοκρασία 120 °C

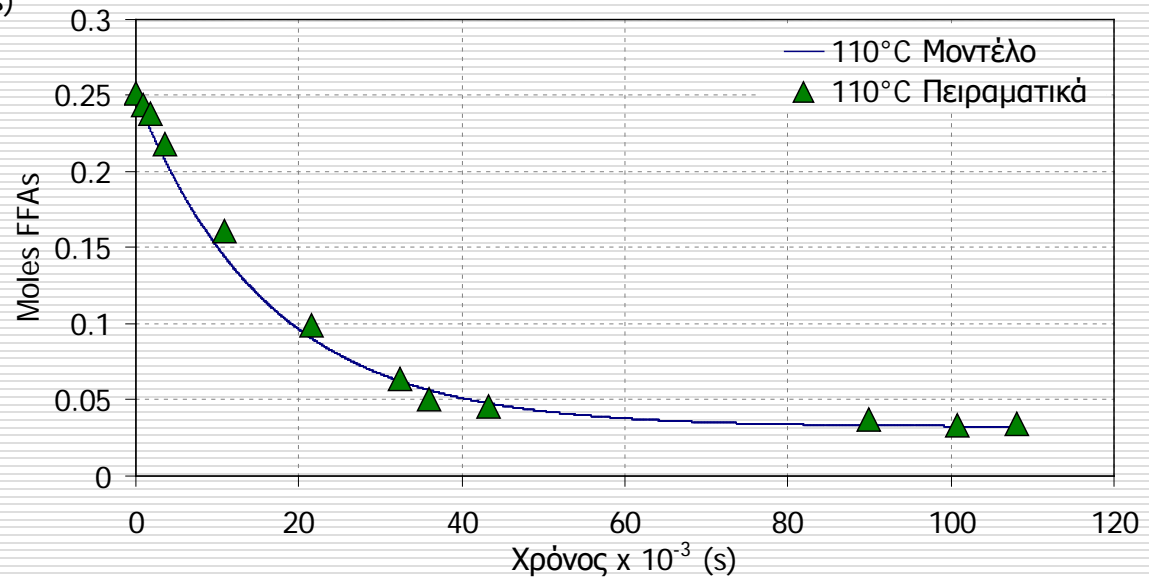
$$k_1 = 8.37 \cdot 10^{-4}$$

$$k_{-1} = 6.98 \cdot 10^{-4}$$

Θερμοκρασία 110 °C

$$k_1 = 4.76 \cdot 10^{-4}$$

$$k_{-1} = 4.32 \cdot 10^{-4}$$

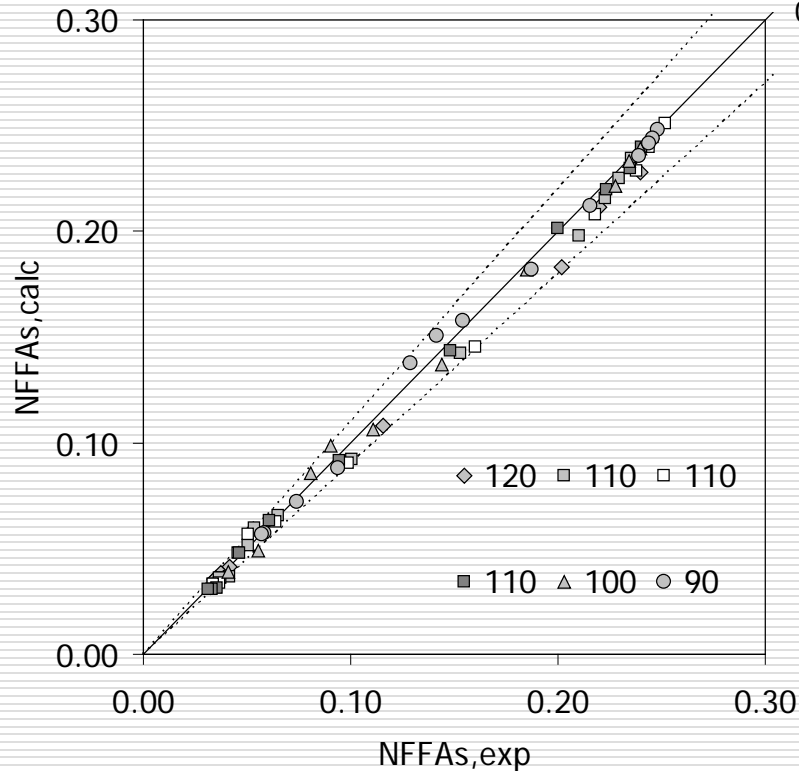
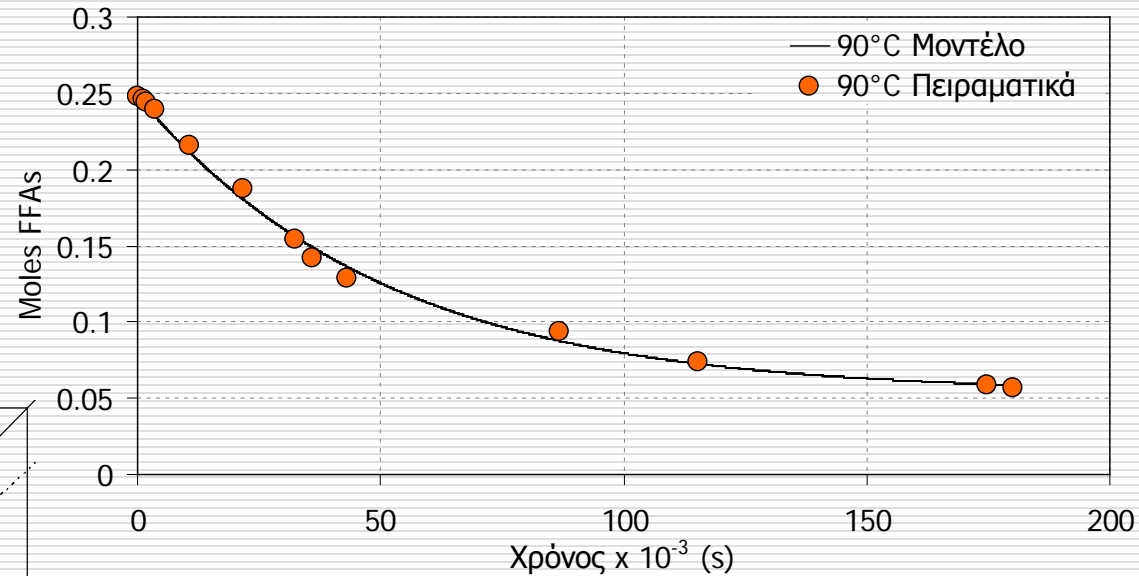


ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Θερμοκρασία 90 °C

$$k_1 = 1.40 \cdot 10^{-4}$$

$$k_{-1} = 2.65 \cdot 10^{-4}$$



Σύγκριση Θεωρητικών - Πειραματικών Συγκεντρώσεων

Πολύ καλή προσαρμογή του μοντέλου σε όλα τα πειραματικά σημεία με τη χρήση σταθερών ισορροπίας



ΕΠΙΒΕΒΑΙΩΣΗ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

Πρώτη ύλη με
58% Οξύτητα

$T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$

$K_e=1.1994$	Πειραματικά	Πρόβλεψη μοντέλου	
	Οξύτητα (% κ.β.)	Οξύτητα (% κ.β.)	Εστέρες (% κ.β.)
Αρχικά	58.00	58.00	0.00
1 ^ο Στάδιο Ισορ.	6.13	7.62	51.40
2 ^ο Στάδιο Ισορ.	2.23	2.13	57.00
Τέλος	1.02	0.80	58.36

$K_e=1.1994$	Πειραματικά	Πρόβλεψη μοντέλου	
	Οξύτητα (% κ.β.)	Οξύτητα (% κ.β.)	Εστέρες (% κ.β.)
Αρχικά	100.00	100.00	0.00
1 ^ο Στάδιο Ισορ.	20.94	22.32	77.68
Τέλος	4.23	4.68	95.32

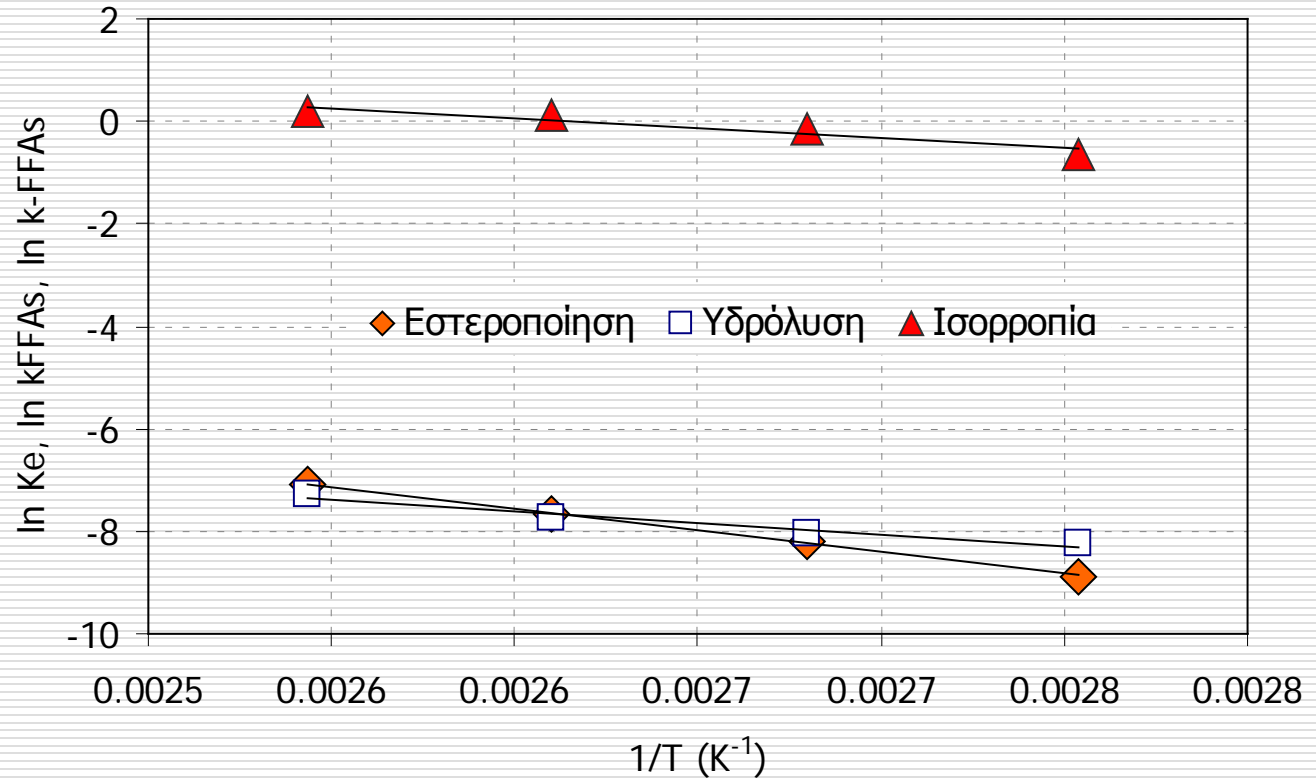
Πρώτη ύλη με
100% Οξύτητα

$T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$



ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ

$$k = A_0 e^{-E_a/RT}$$



Αντίδραση	E_a kJmol ⁻¹	A kg ² kg _{cat} ⁻¹ mol ⁻¹ s ⁻¹	R ²
Εστεροποίηση	70.34	1.12E+11	0.999
Υδρόλυση	37.93	4.19E+06	0.947

Steinigeweg & Gmehling

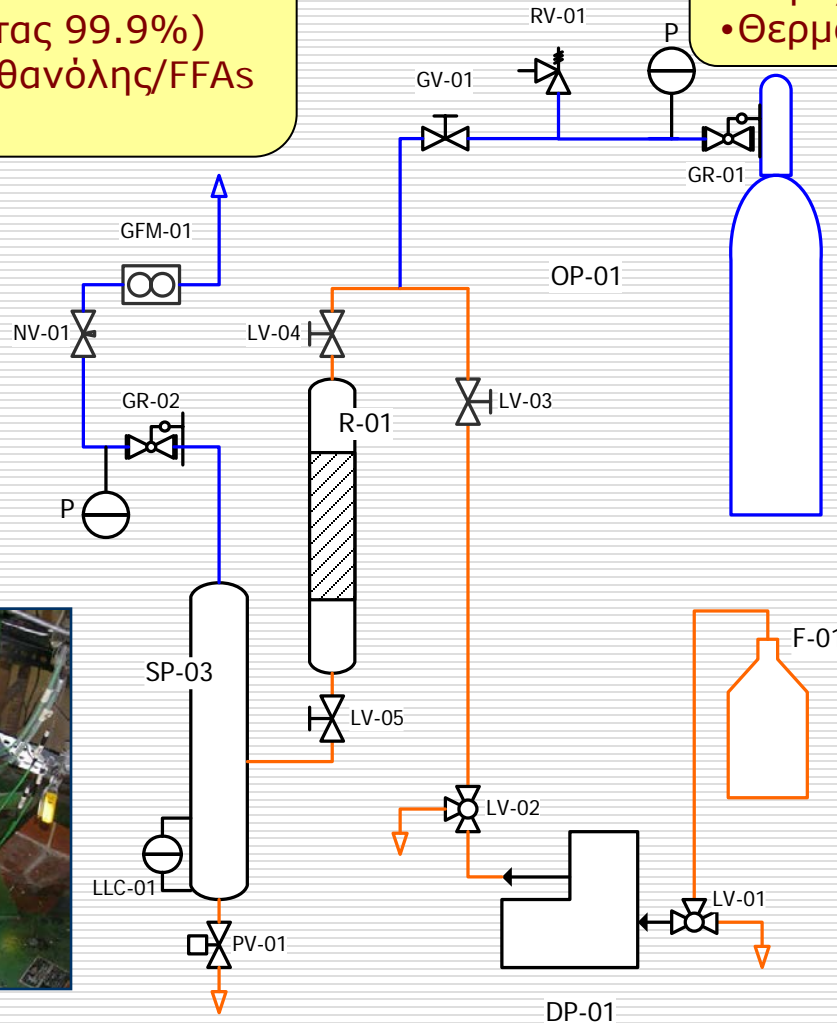
72.23 kJmol⁻¹



ΑΥΛΩΤΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΚΛΙΝΗΣ

- 20 gr σταθερής καταλυτικής κλίνης
- Όξινο Βαμβάκελαιο και Ηλιέλαιο
- Μεθανόλη (καθαρότητας 99.9%)
- Μοριακή αναλογία Μεθανόλης/FFAs : 10/1 molmol⁻¹

- Πλήρης αυτοματοποίηση μέσω PC
- Παροχή λειτουργίας (20-180 g/h)
- Θερμοκρασιακό εύρος (70-100°C)



ΨΕΥΔΟ-ΟΜΟΓΕΝΕΣ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ

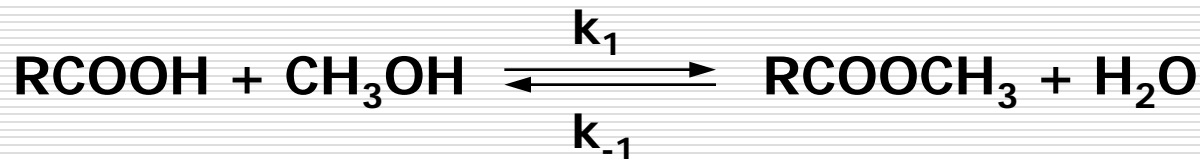
Αντιδραστήρας Εμβολικής Ροής

1. Αντιδραστήρας

- Ισοθερμοκρασιακός αντιδραστήρας εμβολικής ροής
- Μηδενική εξάτμιση υγρής φάσης
- Η μεθανόλη στην υγρή φάση
- Πλήρη διαβροχή καταλύτη

2. Αντίδραση

- Αμφίδρομη αντίδραση των λιπαρών οξέων
- Χρήση σταθερών Χημικής Ισορροπίας
- Αντιδράσεις πρώτης τάξης ως προς κάθε αντιδρών

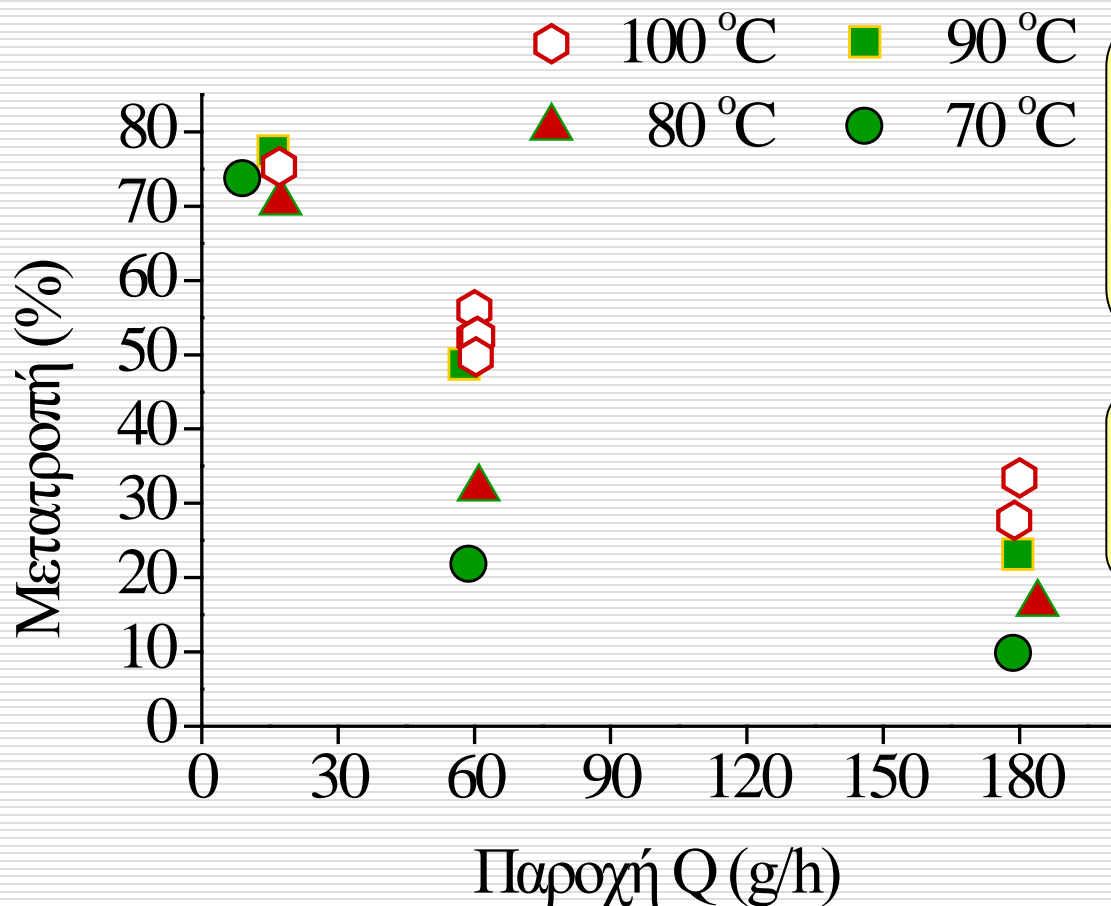


$$\frac{dm_{\text{cat}}}{dx} = - \frac{QC_{\text{FFAs}}}{k_{\text{FFAs}} C_{\text{FFAs}} C_{\text{MeOH}} - k_{-\text{FFAs}} C_{\text{MEs}} C_{\text{H}_2\text{O}}}$$



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Αντιδραστήρας εμβολικής ροής



- Θερμοκρασιακό εύρος 70-100 °C
- Μπρούτο ηλιέλαιο
- Όξινο βαμβακέλαιο
- Μοριακή αναλογία Μεθανόλης / FFAs : 10/1 molmol⁻¹

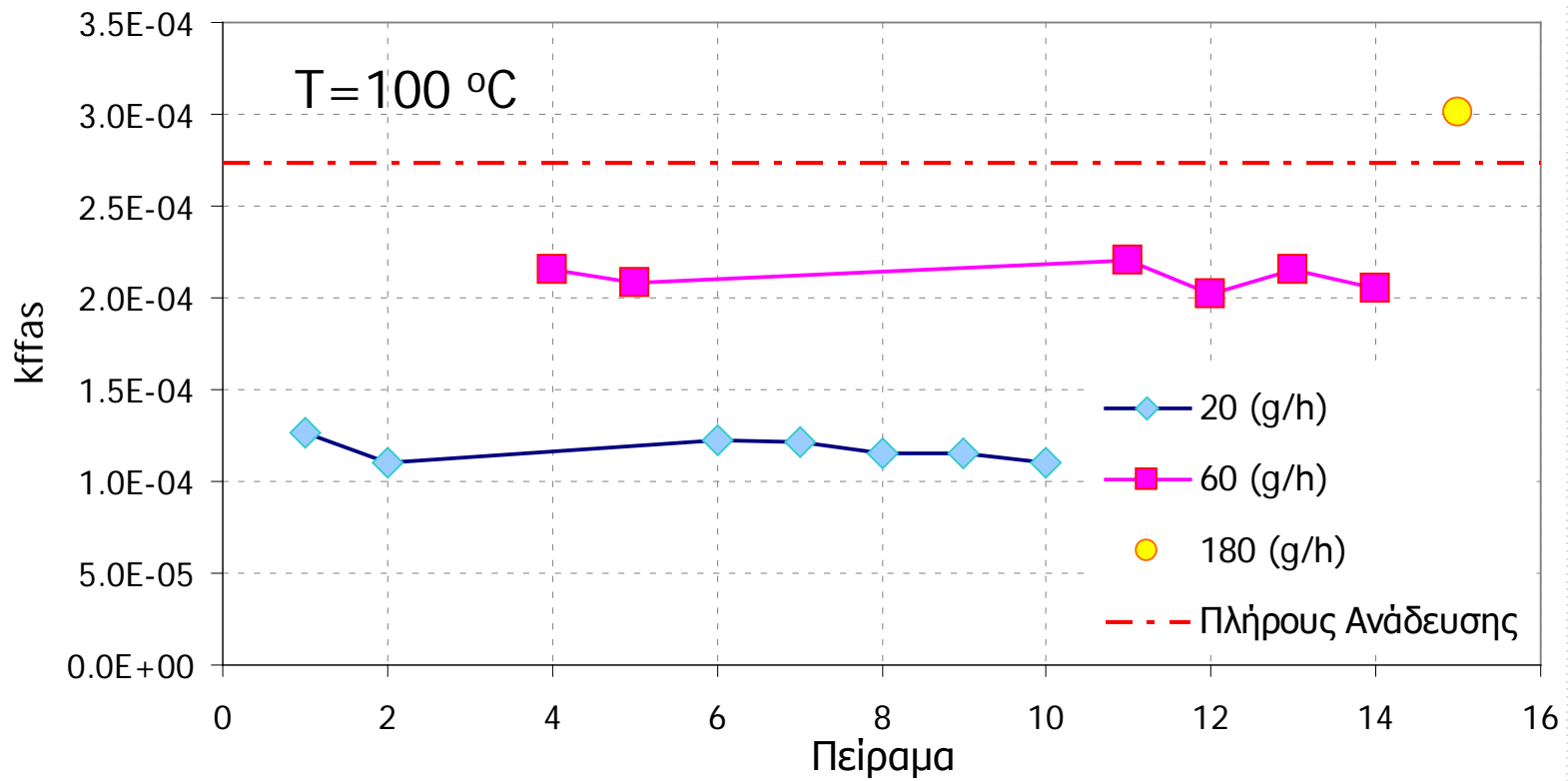
Χρήση σταθερών Χημικής Ισορροπίας από τα πειράματα σε αντιδραστήρα πλήρους ανάδευσης.



ΣΥΓΚΡΙΣΗ

ΠΛΗΡΟΥΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ - ΕΜΒΟΛΙΚΗΣ ΡΟΗΣ

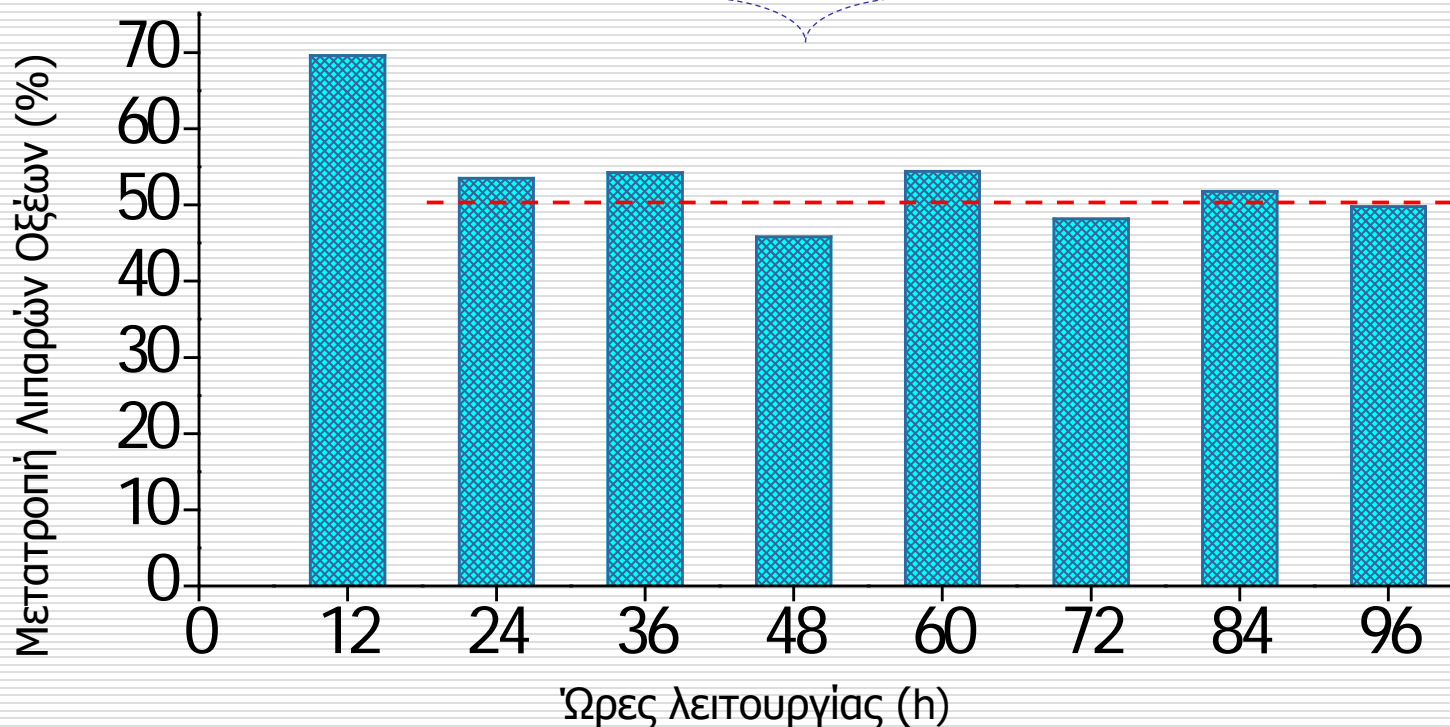
Προβλήματα από τη χρήση Ψευδο-ομογενούς μοντέλου σε μικρές παροχές



ΑΠΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ (1)

- Περιεκτικότητα καταλύτη** : 2 % κ.β.
Μοριακή αναλογία MeOH / FFAs : 6.6 / 1
Συνθήκες πίεσης / θερμοκρασίας : 5 bara / 110 °C
Λιπαρά οξέα : 38.1 % οξύτητας

Αντιδραστήρας Διαλείποντος Έργου



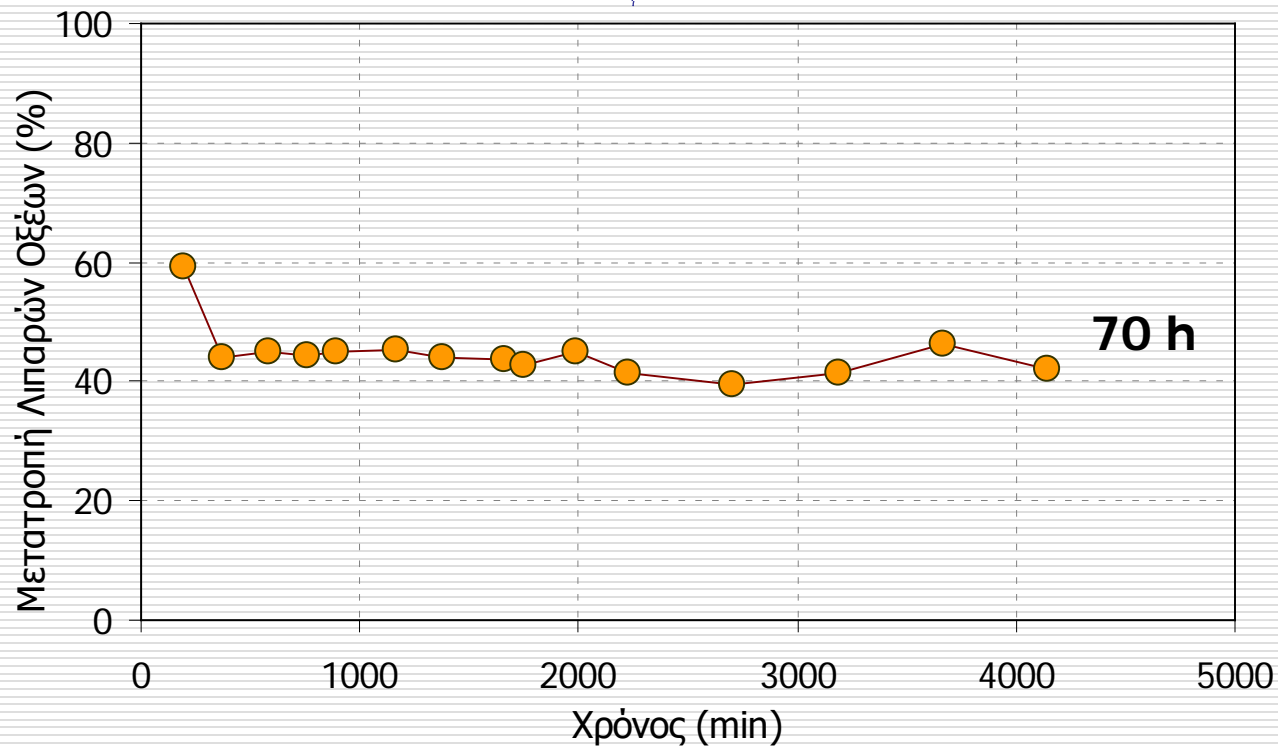
ΑΠΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ (2)

Μοριακή αναλογία MeOH / FFAs : 10 / 1

Συνθήκες πίεσης / θερμοκρασίας : 12 bara / 100 °C

Όξινο Βαμβακέλαιο : 3.03 % οξύτητας

Αντιδραστήρας Εμβολικής Ροής : $Q = 60 \text{ g/h}$



ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- ❑ Η ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ ΚΑΤΑΛΥΕΙ ΜΕ ΙΚΑΝΟΠΟΙΗΤΙΚΕΣ ΑΠΟΔΟΣΕΙΣ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ
- ❑ ΤΟΣΟ ΛΑΔΙΑ ΜΕ ΥΨΗΛΕΣ ΟΣΟ ΜΕ ΧΑΜΗΛΕΣ ΟΞΥΤΗΤΕΣ ΜΠΟΡΟΥΝ ΝΑ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΘΟΥΝ ΜΕ ΕΠΙΤΥΧΙΑ
- ❑ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΡΟ-ΕΠΕΞΕΡΓΑΖΕΤΑΙ Η ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ ΜΕ ΣΤΟΧΟ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΣΤΙΣ ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΜΟΝΑΔΕΣ
- ❑ ΙΚΑΝΟΠΟΙΗΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ
- ❑ Η ΧΡΗΣΗ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΒΕΛΤΙΩΣΕ ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΤΟ ΨΕΥΔΟ-ΟΜΟΓΕΝΕΣ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

