



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ)

Σχολή Χημικών Μηχανικών – Τομέας ΙΙ

Μονάδα Μηχανικής Διεργασιών

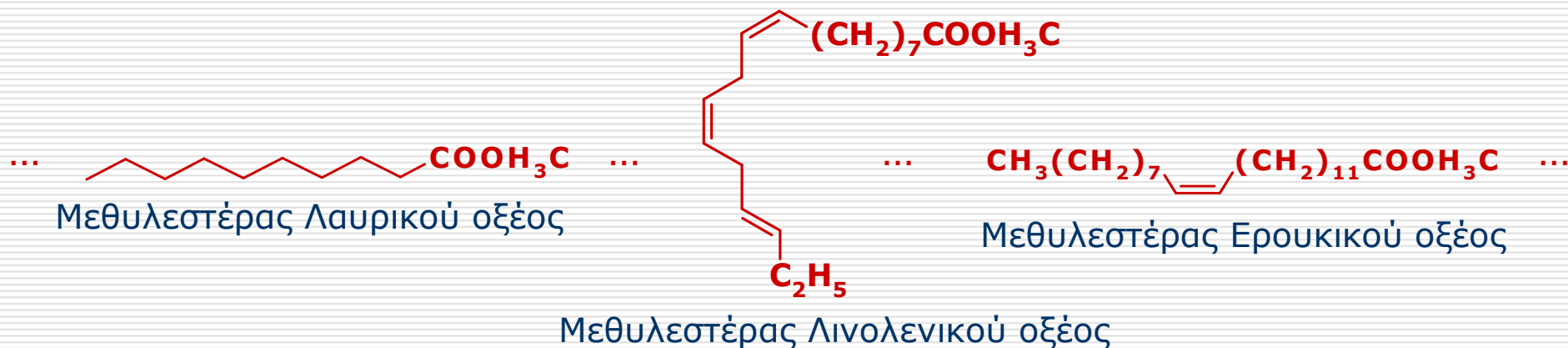
Υδρογονανθράκων και Βιοκαυσίμων

ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΟΞΙΝΩΝ ΕΛΑΙΩΝ ΣΕ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Σ. Πασιάς, Ν. Μπαράκος και Ν. Παπαγιαννάκος

2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Βιοκαυσίμων

ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΕΣ Ή “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 , CH_3ONa
- 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.

Μπρούτο ηλιέλαιο οξύτητας 2.93 % κ.β.

Όξινο βαμβάκέλαιο οξύτητας 3.03 % κ.β.

Αναλυτικής καθαρότητας (99.9 %) Μεθανόλη

□ ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ

Εμπορική υπέρ-όξινη ρητίνη Purolite CT-275

Acidity (eqH⁺kg⁻¹) : 5.20

Sg (m²kg⁻¹) : 31x10⁻³

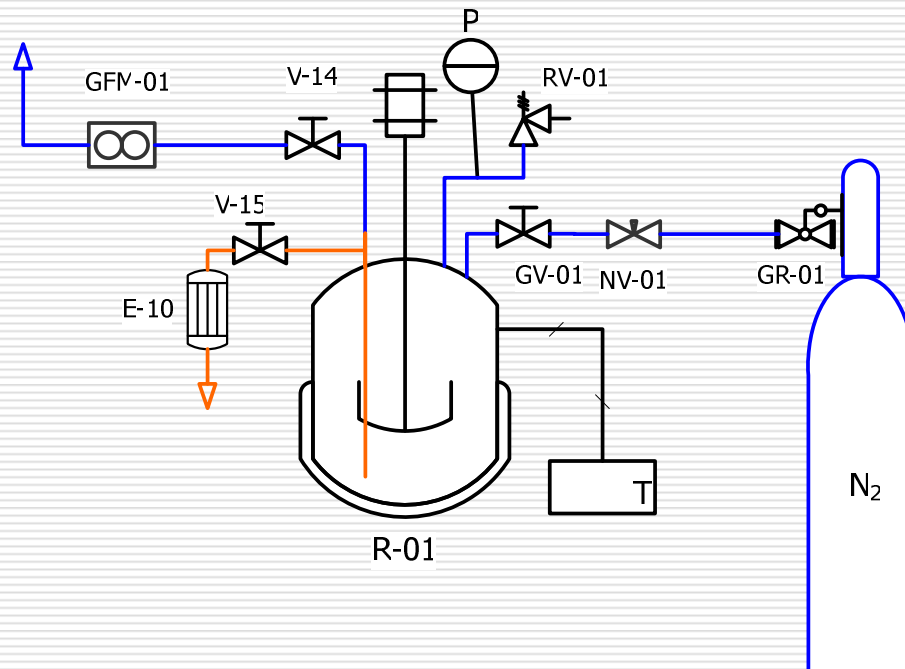
T_{max} (°C) : 145



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

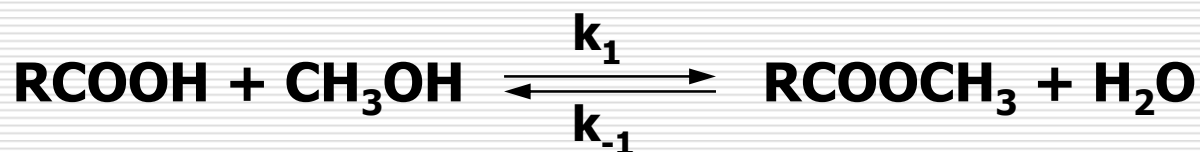
Αντιδραστήρας Πλήρους Ανάδευσης - Διαλείποντος Έργου

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



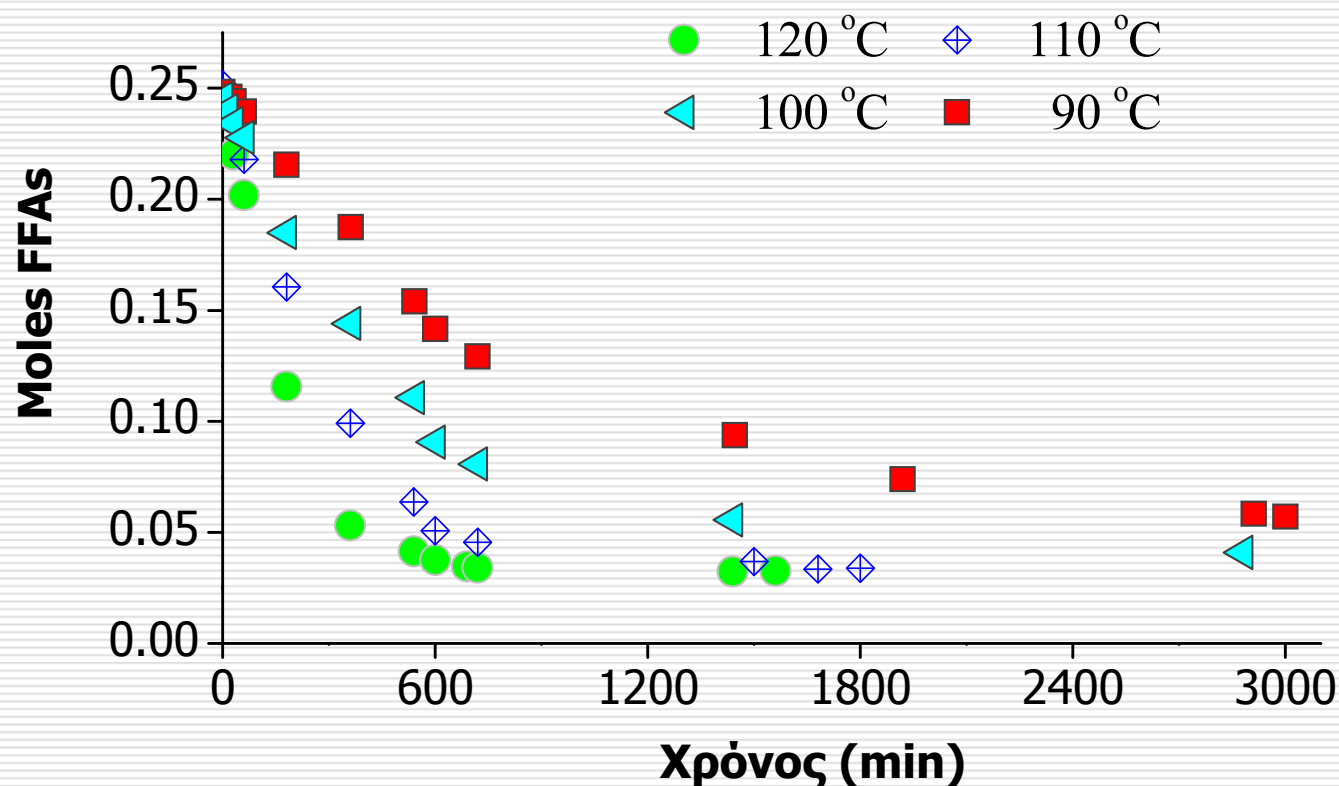
$$M_{\text{mix}} \frac{dC_{\text{FFAs}}}{dt} = - \left(k_{\text{FFAs}} C_{\text{FFAs}} C_{\text{MeOH}} - k_{-\text{FFAs}} C_{\text{MEs}} C_{\text{H}_2\text{O}} \right) m_{\text{cat}}$$



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 mol/mol⁻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

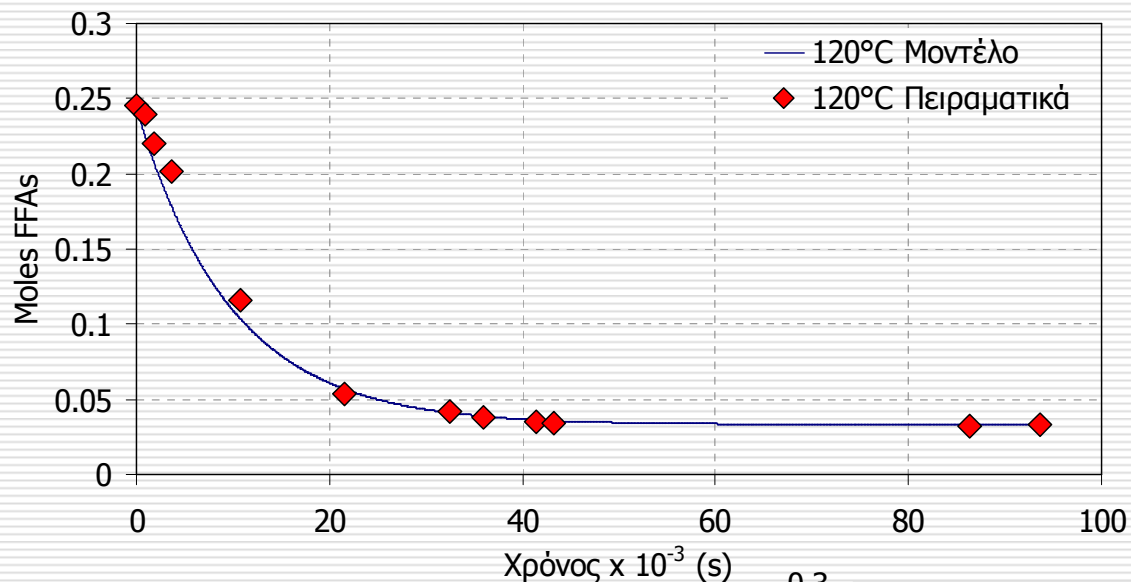
Θερμοκρασία T (°C)	Αρχική οξύτητα (%)	Τελική οξύτητα (%)	K _e
120	38.1	4.59	1.1994
110	38.1	4.78	1.1091
100	38.1	5.58	0.8638
90	38.1	7.44	0.5269

Χρήση σταθερών ισορροπίας για συσχέτιση σταθερών ρυθμού αντίδρασης

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



ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ



Θερμοκρασία 120 °C

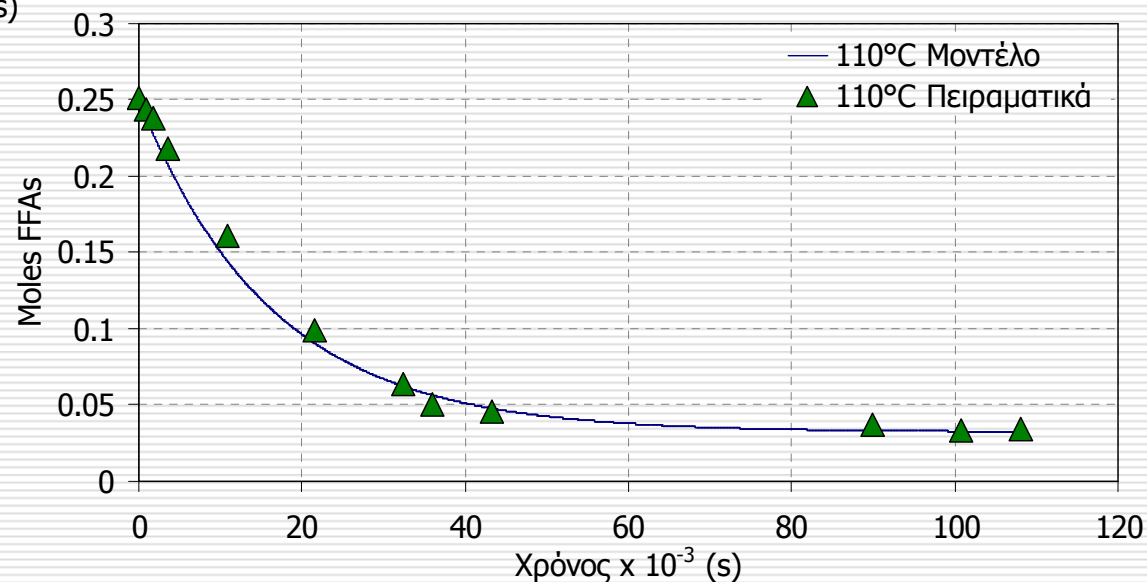
$$k_1 = 8.37 \cdot 10^{-4}$$

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

Θερμοκρασία 110 °C

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

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

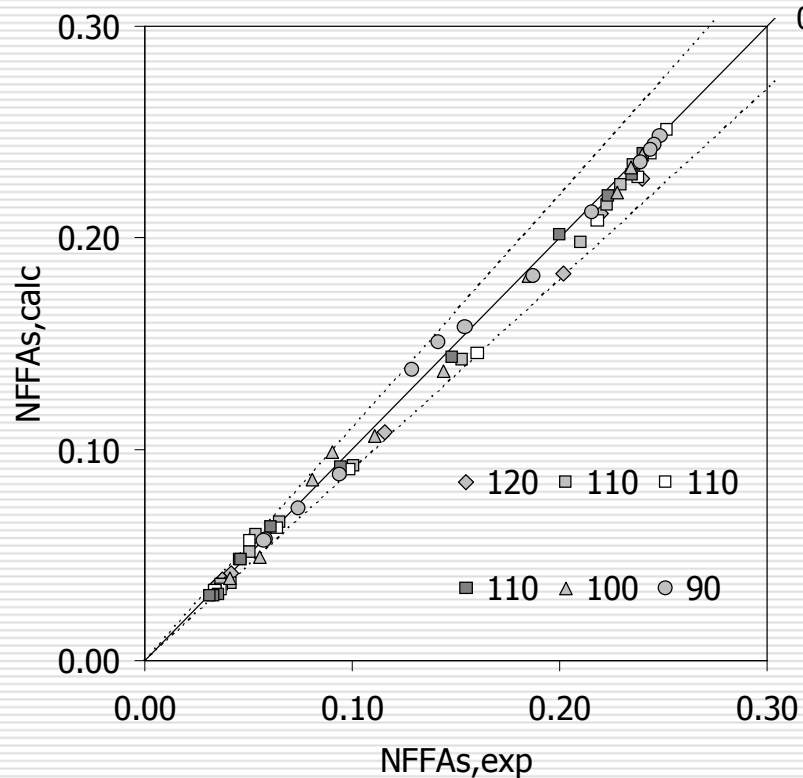
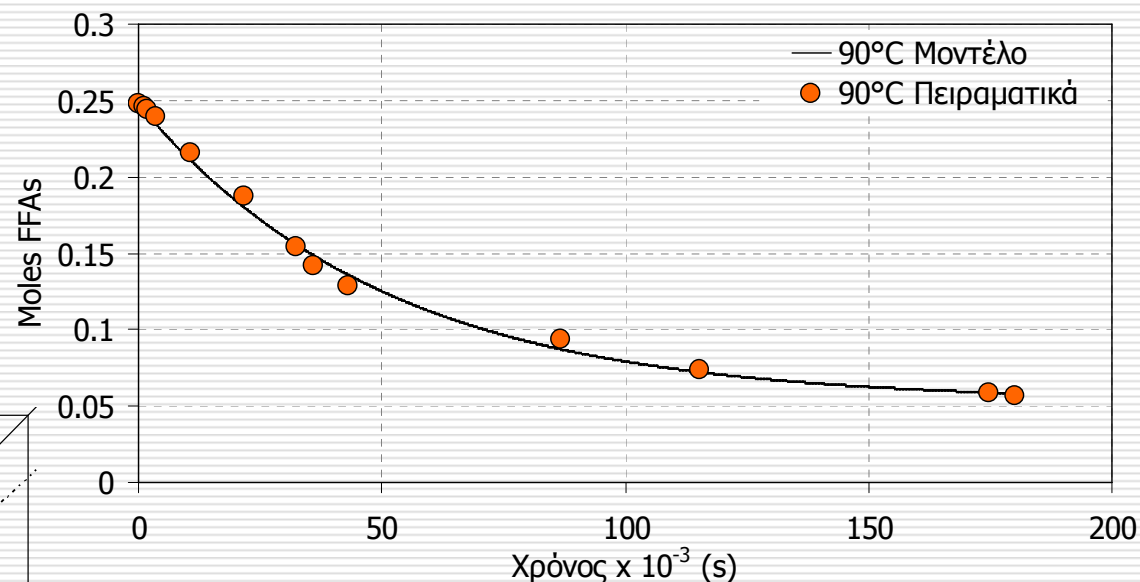


ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

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



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΜΟΝΑΔΑ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ

2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Βιοκαυσίμων

ΕΠΙΒΕΒΑΙΩΣΗ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

**Πρώτη ύλη με
58% Οξύτητα
T=120 °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

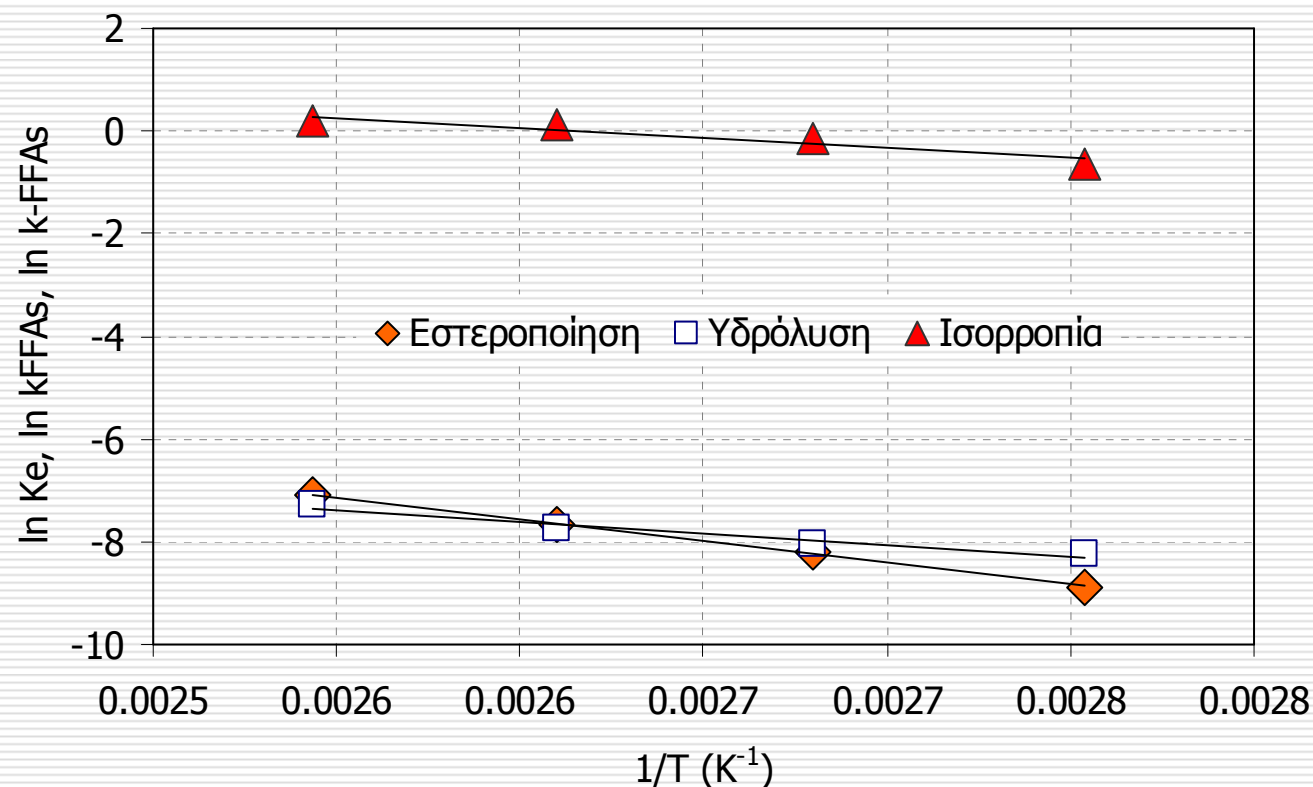
$K_e=1.1994$	Πειραματικά	Πρόβλεψη μοντέλου	
	Οξύτητα (% κ.β.)	Οξύτητα (% κ.β.)	Εστέρες (% κ.β.)
Αρχικά	100.00	100.00	0.00
1 ^ο Στάδιο Ισορ.	20.94	22.32	77.68
Τέλος	4.23	4.68	95.32

**Πρώτη ύλη με
100% Οξύτητα
T=120 °C**



ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ

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



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	$1.12\text{E}+11$	0.999
Υδρόλυση	37.93	$4.19\text{E}+06$	0.947

Steinigeweg & Gmehling

72.23 kJmol^{-1}



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

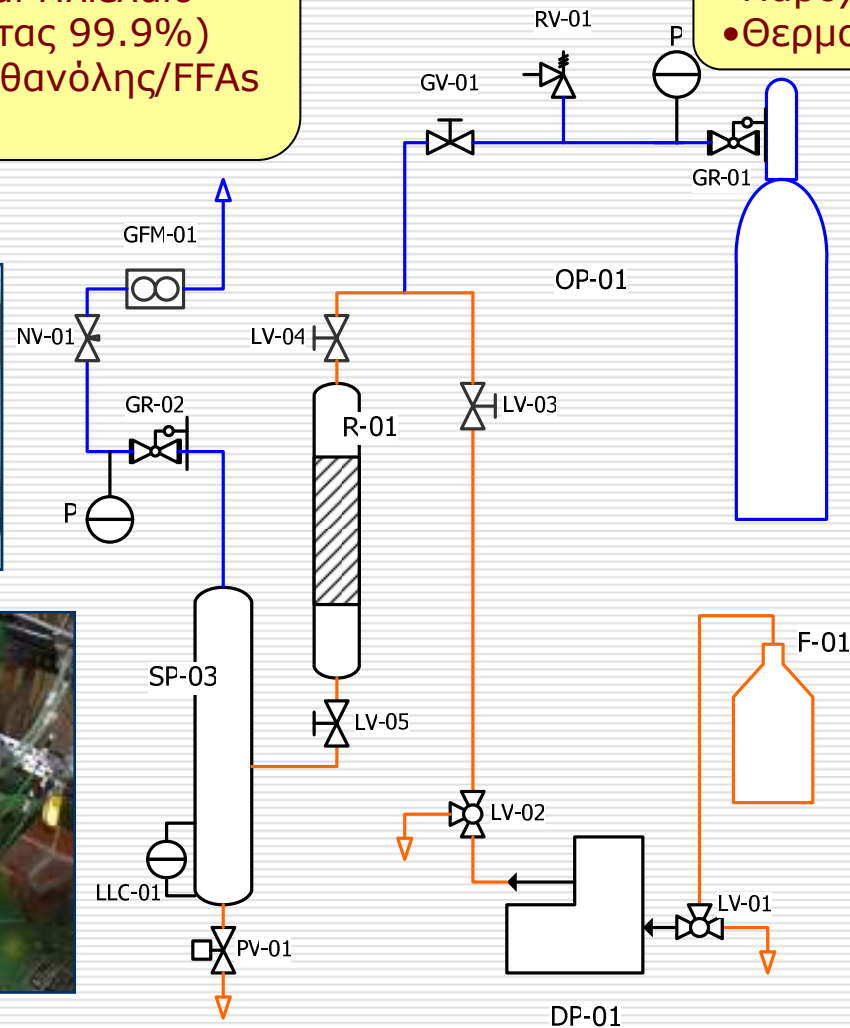
ΜΟΝΑΔΑ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ

2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Βιοκαυσίμων

ΑΥΛΩΤΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΚΛΙΝΗΣ

- 20 gr σταθερής καταλυτικής κλίνης
- Όξινο Βαμβακέλαιο 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

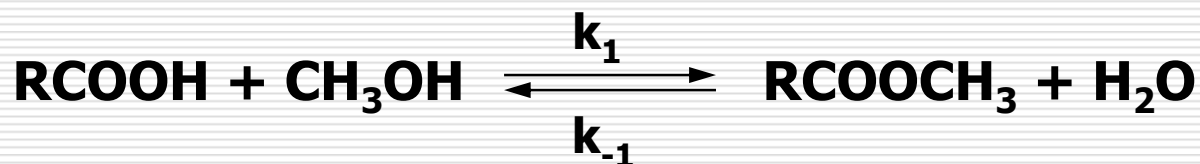
Αντιδραστήρας Εμβολικής Ροής

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

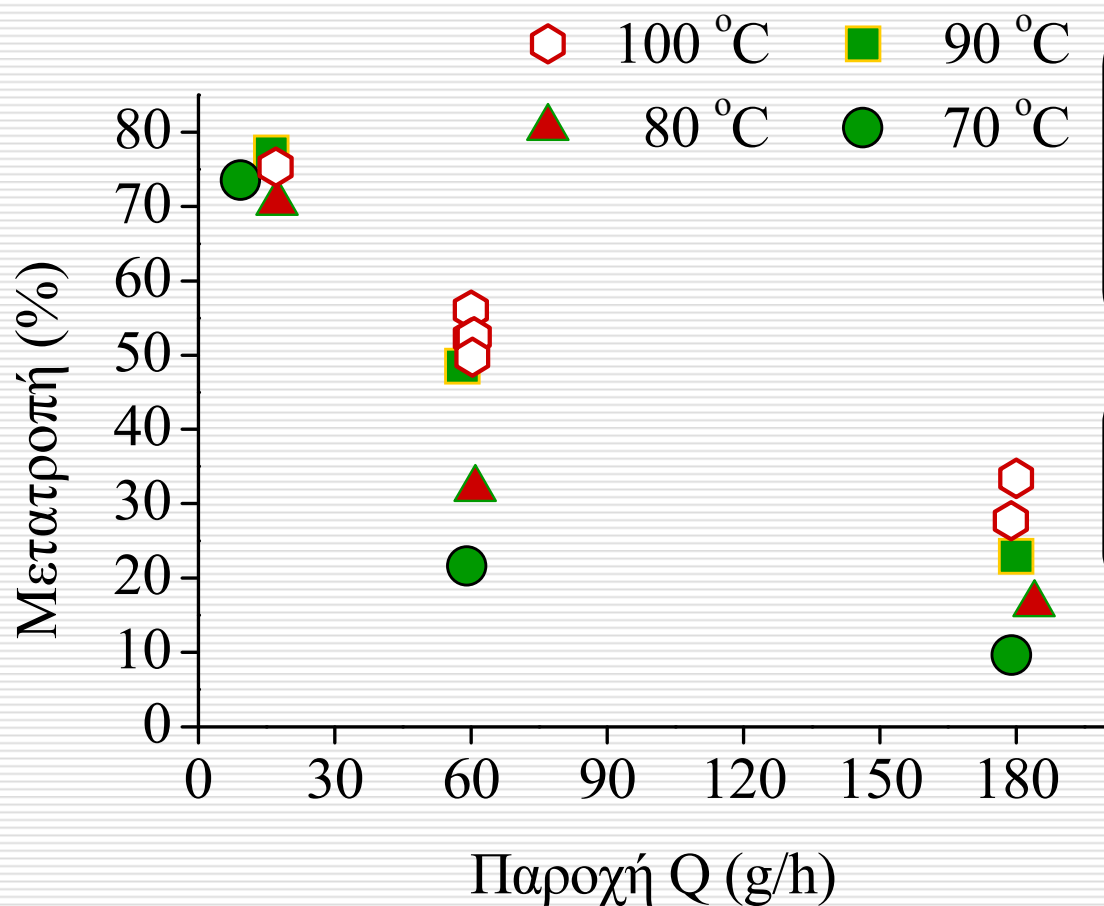


$$\frac{dm_{\text{cat}}}{dx} = - \frac{QC_{\text{FFAs}}}{k_{\text{FFAs}} C_{\text{FFAs}} C_{\text{MeOH}} - k_{-\text{FFAs}} C_{\text{MEs}} C_{\text{H}_2\text{O}}}$$



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Αντιδραστήρας εμβολικής ροής



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

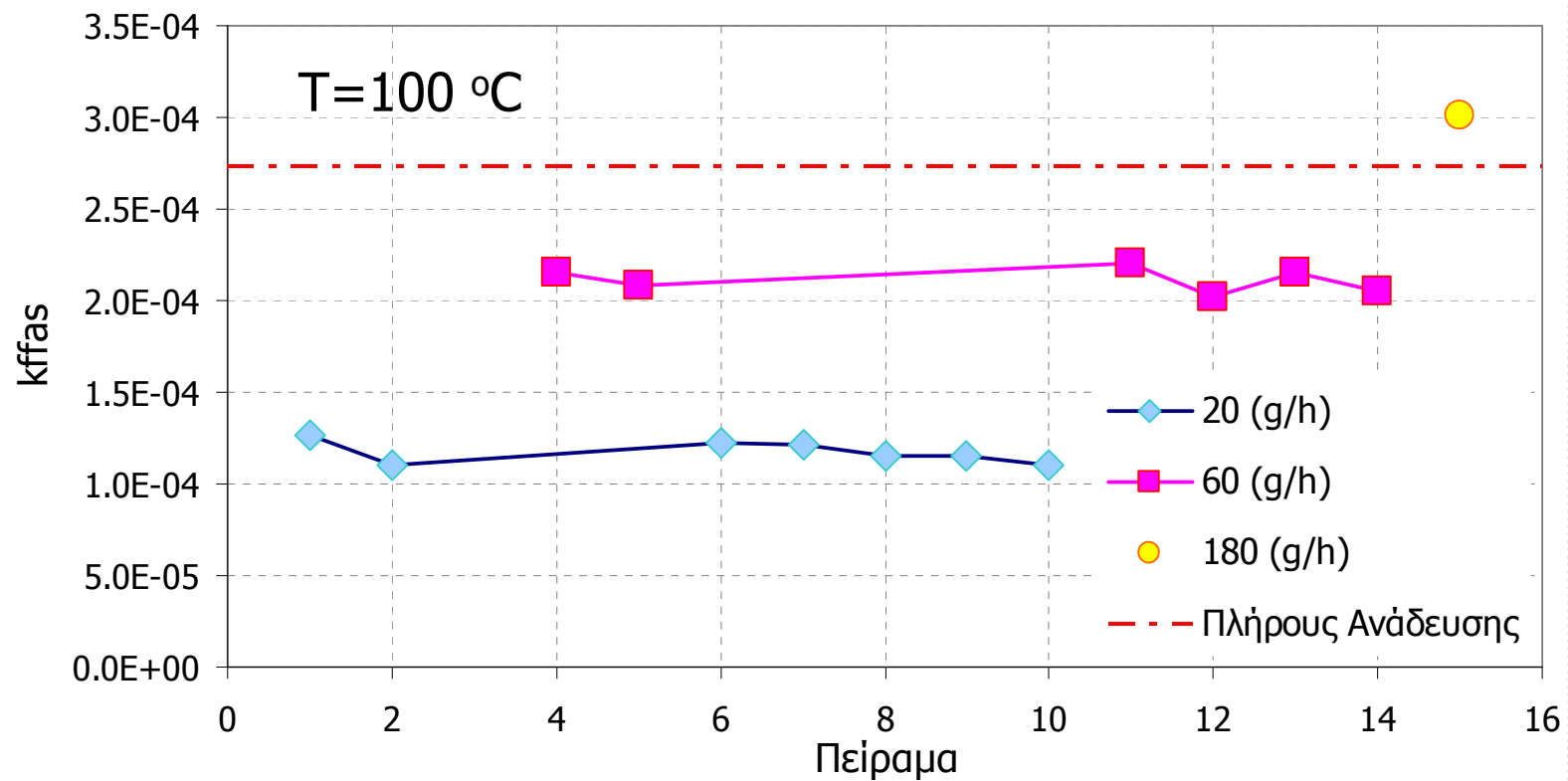
Χρήση σταθερών Χημικής Ισορροπίας από τα πειράματα σε αντιδραστήρα πλήρους ανάδευσης.



ΣΥΓΚΡΙΣΗ

ΠΛΗΡΟΥΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ - ΕΜΒΟΛΙΚΗΣ ΡΟΗΣ

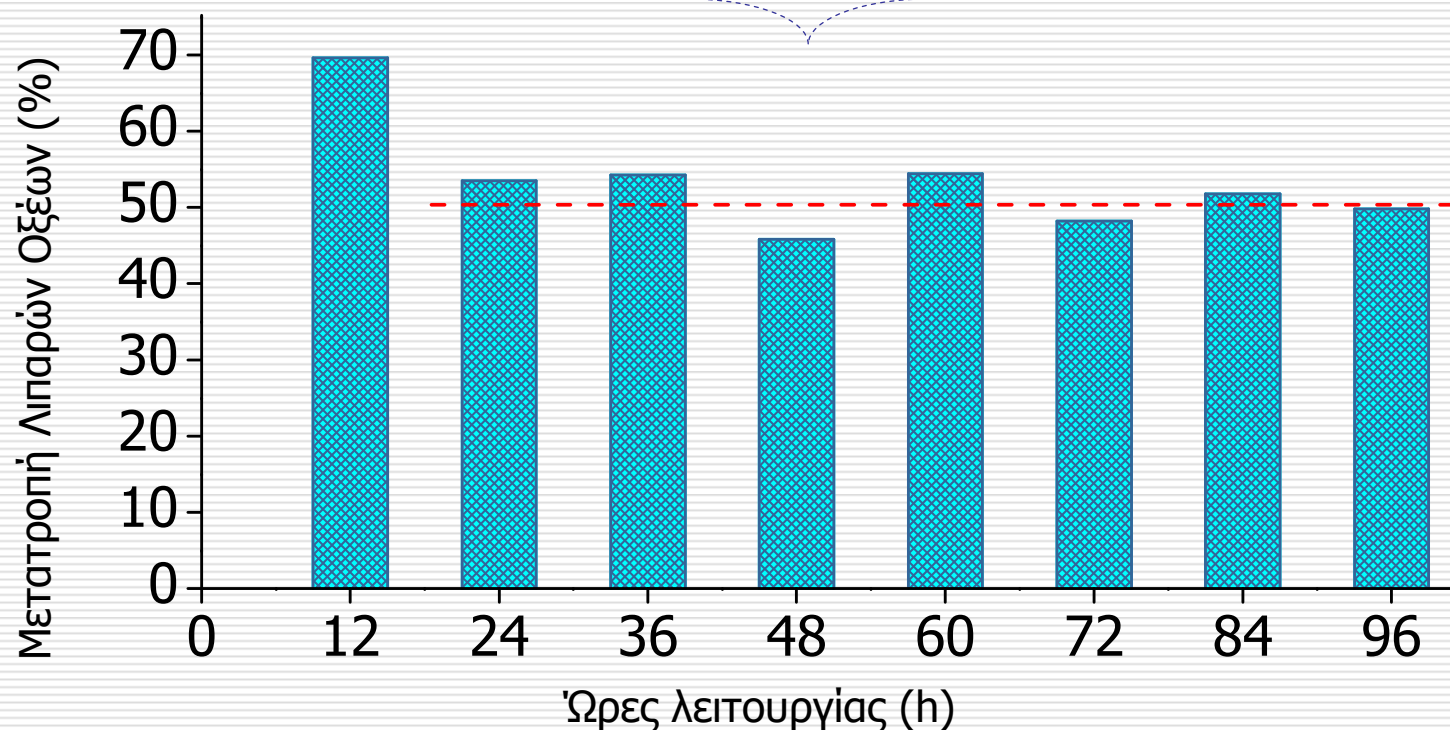
Προβλήματα από τη χρήση Ψευδο-ομογενούς μοντέλου σε μικρές παροχές



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



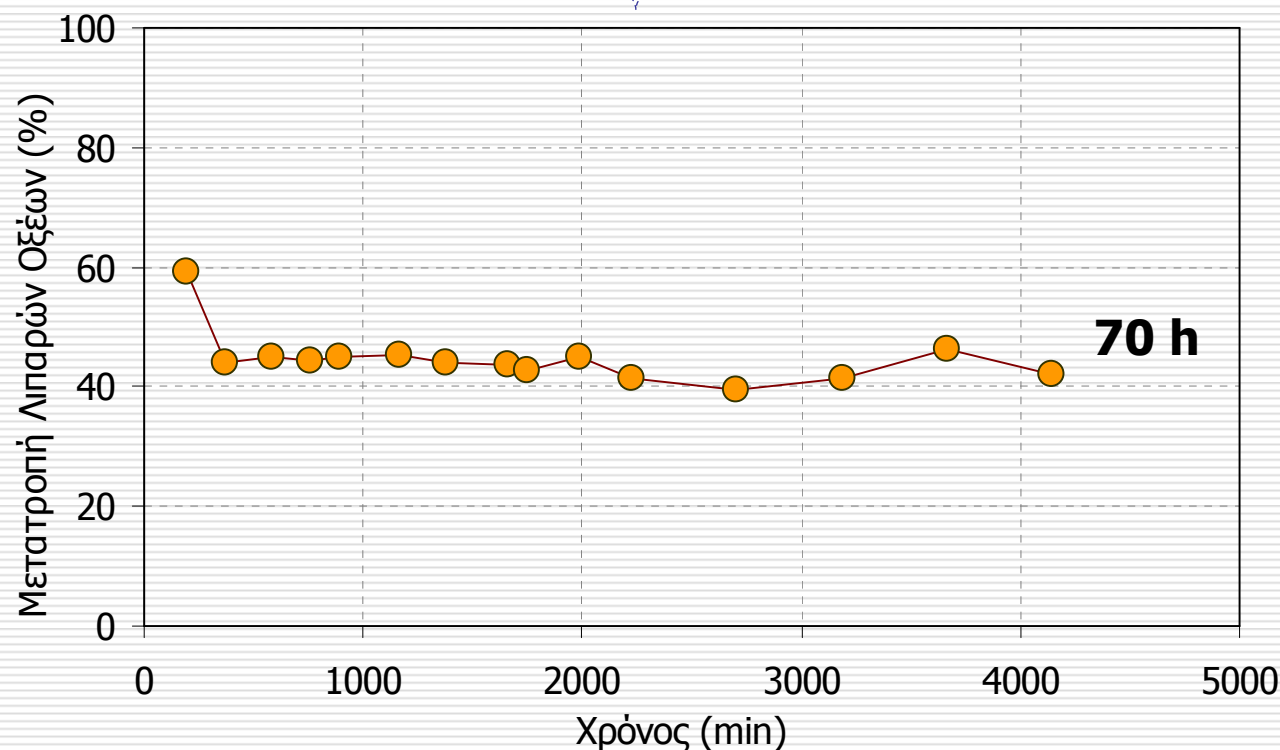
ΑΠΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ (2)

Μοριακή αναλογία MeOH / FFAs : 10 / 1

Συνθήκες πίεσης / θερμοκρασίας : 12 bara / 100 °C

Όξινο Βαμβάκαιο : 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 ΟΞΕΥΤΗΤΕΣ 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**

