



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

Χρήση του βιοντίζελ και της βιοαιθανόλης ως υποκατάστατων του πετρελαίου κίνησης & της βενζίνης

Δρ. Ευριπίδης Λόης, Καθηγητής
Δρ. Γιώργος Αναστόπουλος, Ερευνητής Ε.Μ.Π

BIONTHZEΛ

Πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ στην Ελλάδα

- Καπνέλαιο
- Βαμβακέλαιο
- Ηλιέλαιο
- Σογιέλαιο
- Χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια
- Αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus*)
- Παραπροϊόντα ελαιοτριβείων & Γεωργικά παραπροϊόντα

Πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ στην Ελλάδα

- Μέχρι σήμερα δεν υπάρχει παραγωγή καπνελαίου.
- Η ποσότητα σε καπνέλαιο υπολογίζεται σε 13,500 τ.
- Η ποσότητα βαμβακελαίου ανέρχεται σε 160,000 τ/έτος.
- Η ποσότητα ηλιελαίου προσδιορίζεται στους 20,000 τ/έτος.
- Εκτιμήσεις σχετικά με τις ποσότητες αγριαγκινάρας και γεωργικών παραπροϊόντων είναι δύσκολο να καταγραφούν.

Αποδόσεις των Παραγόμενων Φυτικών Ελαίων – Συγκριτικά Αποτελέσματα

| Είδος Φυτικής Πρώτης Ύλης | Απόδοση σε Έλαιο % |
|----------------------------------|--------------------|
| Καπνόςπορος | 38 – 40 |
| Βαμβακόσπορος | 14 – 20 |
| Ηλιόσπορος | 30 – 45 |
| Τοματόσπορος | 30 |
| Αγριαγκινάρα | 15 – 20 |
| Brassicca Carinata (spring rape) | 35 – 40 |
| Brassicca Napus L. (winter rape) | 36 – 40 |

Κοστολόγηση Καλλιεργειών για την Παραγωγή Βιοντήζελ στην Ελλάδα

| (€/στρ) | Ελαιοκράμβη Ποτιστική | Ελαιοκράμβη Ξηρική | Ηλιάνθος |
|---|-----------------------|--------------------|---------------|
| <i>Ενοίκιο εδάφους</i> | <i>28,50</i> | <i>12,00</i> | <i>12,00</i> |
| Όργωμα | 9,00 | 9,00 | 9,00 |
| Προετοιμασία Εδάφους | 10,00 | 10,00 | 5,00 |
| Βασική Λίπανση | 19,22 | 19,22 | 4,00 |
| Σπορά | 13,20 | 13,20 | 8,40 |
| Επιφανειακή Λίπανση | 10,10 | 10,10 | |
| Ζιζανιοκτονία | 9,20 | 9,20 | 4,60 |
| Σκαλίσματα | 6,20 | 6,20 | 6,20 |
| Άρδευση | 10,00 | | |
| Συγκομιδή | 9,00 | 9,00 | 9,00 |
| Λοιπές | | | |
| <i>Κόστος Καλλιεργητικών Επεμβάσεων</i> | <i>95,92</i> | <i>85,92</i> | <i>46,20</i> |
| Συνολικό Κόστος Παραγωγής (€/στρ) | 124,42 | 97,92 | 58,20 |
| Μέση Απόδοση (κιλά/στρ) | 300 | 180 | 170 |
| Μέση τιμή (€/τόνο) | 400,00 | 400,00 | 250,00 |
| Επιδότησεις (€/στρ) | 4,50 | 4,50 | 4,50 |
| <i>Ακαθάριστο εισόδημα (€/στρ)</i> | <i>124,50</i> | <i>76,50</i> | <i>47,00</i> |
| Κέρδος προ φόρων και τόκων (€/στρ) | 0,08 | -21,42 | -11,20 |

Επίδραση του Βιοντήζελ στις Εκπομπές

- Η προσθήκη βιοντήζελ μειώνει τις εκπομπές άκαυστων υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα.
- Σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις μειώνονται οι εκπομπές καπνού και σωματιδίων. Αύξηση παρατηρείται, κυρίως σε χαμηλά φορτία και στροφές του κινητήρα.
- Το θέμα των οξειδίων του αζώτου έχει απασχολήσει πολλούς ερευνητές. Οι περισσότεροι παρατηρούν αύξηση στις εκπομπές των NOx.
- Η μείωση ή η αύξηση των NOx εξαρτάται από τον κύκλο οδήγησης, τον κινητήρα, και την παρουσία ή όχι καταλύτη.
- Η χρήση του βιοντήζελ μειώνει τις εκπομπές PAHs, και αυξάνει τις εκπομπές ακρολεΐνης.
- Το πόσο θα αυξηθούν ή θα μειωθούν οι εκπομπές εξαρτάται από το ποσοστό συμμετοχής του βιοντήζελ στο καύσιμο, κυρίως όσον αφορά τις εκπομπές σωματιδίων, καπνού και NOx

Επίδραση του Βιοντήζελ σε άλλα Χαρακτηριστικά του Κινητήρα

- Η προσθήκη βιοντήζελ, σε συγκεντρώσεις 1-2% προκαλεί αύξηση της λιπαντικής ικανότητας του πετρελαίου κίνησης.
- Προβλήματα λίπανσης εμφανίζονται για συγκεντρώσεις μεθυλεστέρων άνω του 10 ή 20%.
- Σε μικρά ποσοστά το βιοντήζελ δεν επηρεάζει την απόδοση της μηχανής και την ισχύ της.
- Με την αύξηση της συγκέντρωσης των μεθυλεστέρων παρατηρείται μια μικρή μείωση στην απόδοση και ισχύ του κινητήρα.
- Το καθαρό βιοντήζελ σε χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να αποφράξει τα φίλτρα και το δίκτυο τροφοδοσίας.
- Όταν χρησιμοποιείται σε χαμηλά ποσοστά το πρόβλημα δεν εμφανίζεται.
- Με την πάροδο του χρόνου οι μεθυλεστέρες των φυτικών ελαίων επιδρούν διαβρωτικά σε ορισμένους τύπους ελαστομερών και φυσικού καουτσούκ.

Μετατροπή Ελαίου σε Βιοντήζελ

- Υπάρχουν τρεις μέθοδοι παραγωγής μεθυλεστέρων από έλαια και λίπη:
 - Καταλυτική μετεστεροποίηση του ελαίου με μεθανόλη σε βασικό περιβάλλον.
 - Απευθείας καταλυτική εστεροποίηση του ελαίου με μεθανόλη σε όξινο περιβάλλον.
 - Μετατροπή του ελαίου σε λιπαρά οξέα, και μετά σε μεθυλεστέρες με όξινη κατάλυση.

Χαρακτηριστικά Αλκαλικής Μετεστεροποίησης

- Χαμηλή θερμοκρασία (55 °C) και πίεση διεργασίας (20psi).
- Υψηλό ποσοστό μετατροπής (98%) με ελάχιστες παράλληλες αντιδράσεις και μικρό χρόνο αντίδρασης
- Άμεση μετατροπή σε μεθυλεστέρες χωρίς ενδιάμεσα στάδια.
- Κοινά υλικά και αντιδραστήρια για τη διεργασία.

Στάδια Παραγωγικής Διαδικασίας

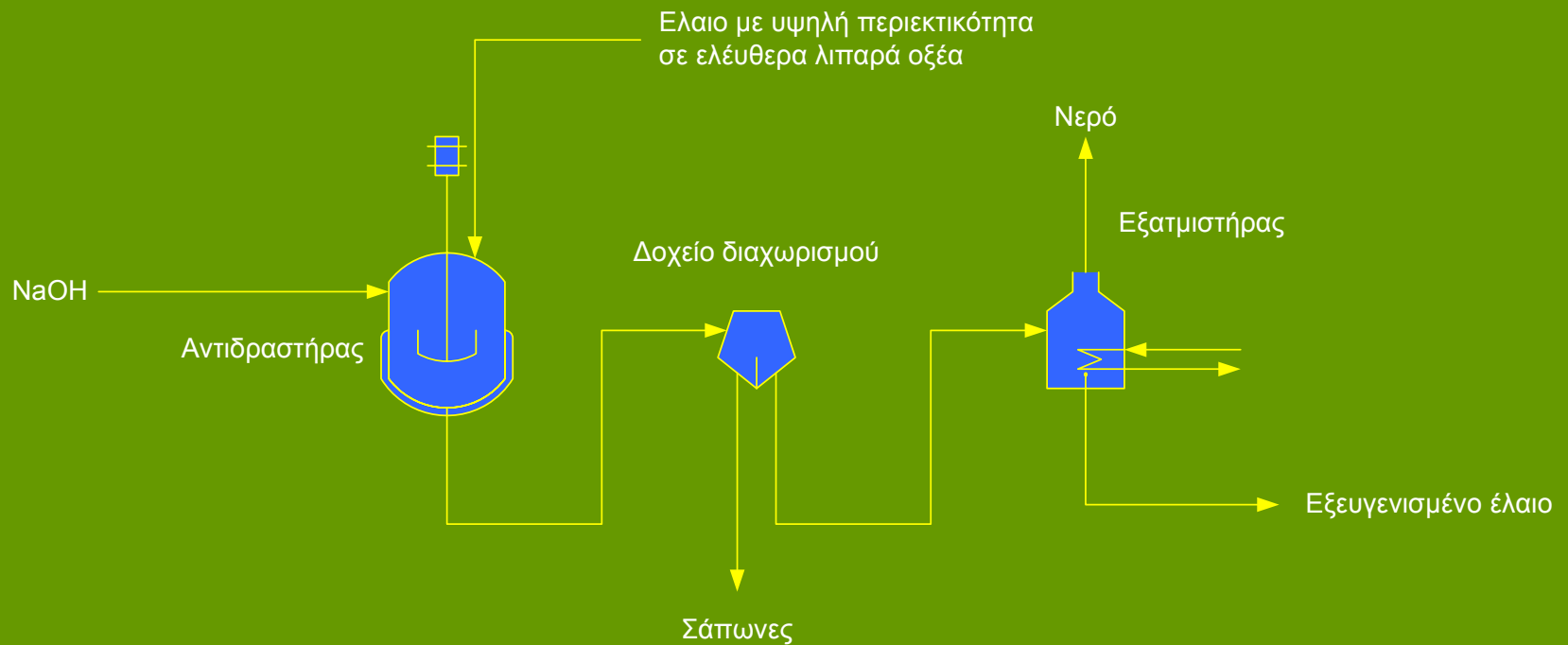
- Εξευγενισμός πρώτης ύλης
- Μετεστεροποίηση πρώτης ύλης
- Πλύσεις μεθυλεστέρων
- Ξήρανση μεθυλεστέρων
- Εξευγενισμός γλυκερίνης
- Ανάκτηση μεθανόλης

Εξευγενισμός Ελαίων με Υψηλή Περιεκτικότητα σε Ελεύθερα Λιπαρά Οξέα

- Το ποσοστό των ελεύθερων λιπαρών οξέων σε διάφορες τροφοδοσίες, έχει ως εξής:
 - Εξευγενισμένα φυτικά έλαια <math><0.05\%</math>
 - Ακατέργαστα φυτικά έλαια 0.3 – 0.7%
 - Χρησιμοποιημένα τηγανέλαια 2 - 7%
 - Ζωικά λίπη 5-30%
- Εάν το περιεχόμενο της τροφοδοσίας σε Ε.Λ.Ο. είναι <math>< 0.5\%</math>, η διαδικασία απομάκρυνσης τους παραβλέπεται.
- Εάν το επίπεδο των Ε.Λ.Ο. είναι πολύ υψηλό (> 0.5%), σχηματίζονται σάπωνες.



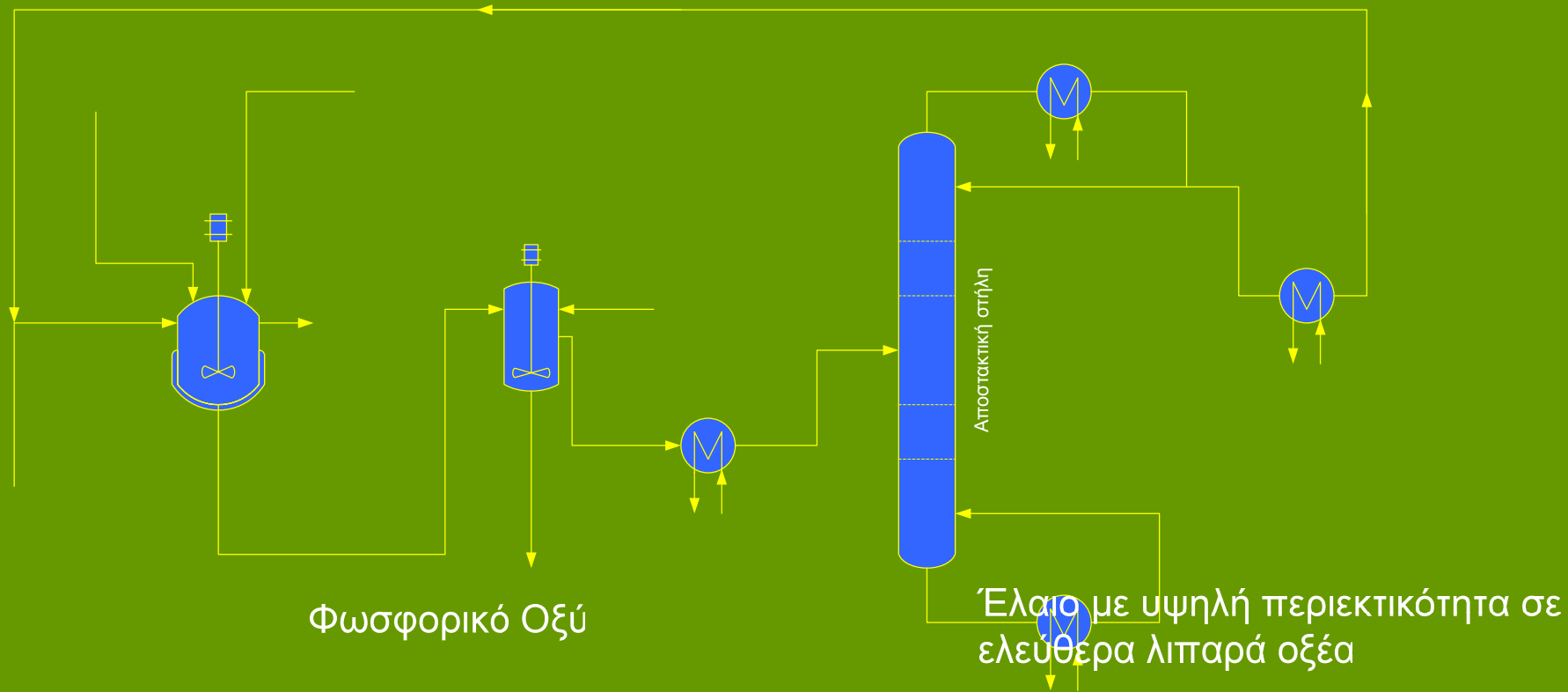
Διάγραμμα Ροής Αλκαλικής Εξουδετέρωσης



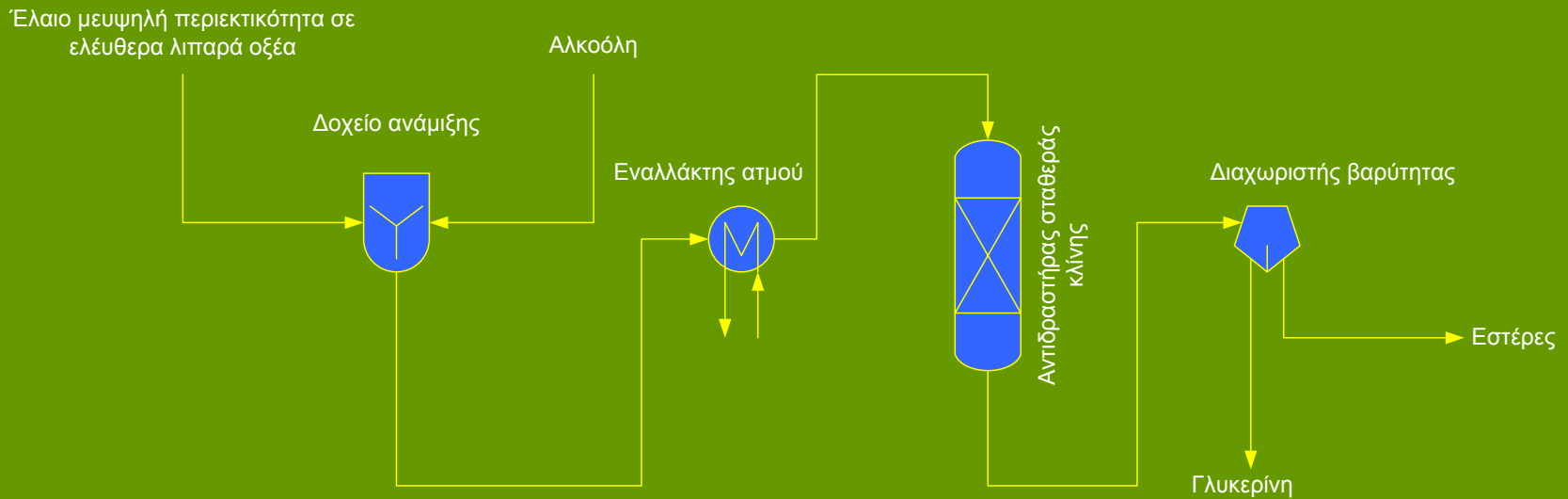
Μετεστεροποίηση Ελαίων με Υψηλή Περιεκτικότητα σε Ελεύθερα Λιπαρά Οξέα

- Η αλκαλική εξουδετέρωση δεν συνίσταται όταν το ποσοστό των ελεύθερων λιπαρών οξέων είναι πάνω από 4%.
- Στην περίπτωση αυτή, χρησιμοποιούνται οι μέθοδοι:
 - Ενζυμική μέθοδος.
 - Γλυκερόλυση:
 - Περιλαμβάνει προσθήκη γλυκερίνης στο έλαιο και θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες (200 °C), παρουσία καταλύτη ZnCl.
 - Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι οι υψηλες θερμοκρασίες και η σχετικά χαμηλή ταχύτητα αντίδρασης.
 - Βασικό πλεονέκτημα είναι ότι δεν απαιτείται η προσθήκης μεθανόλης.
 - Η τεχνική αυτή παράγει τροφοδοσίες με εξαιρετικά χαμηλό περιεχόμενο σε λιπαρά οξέα.
 - Όξινη εστεροποίηση ελεύθερων λιπαρών οξέων.

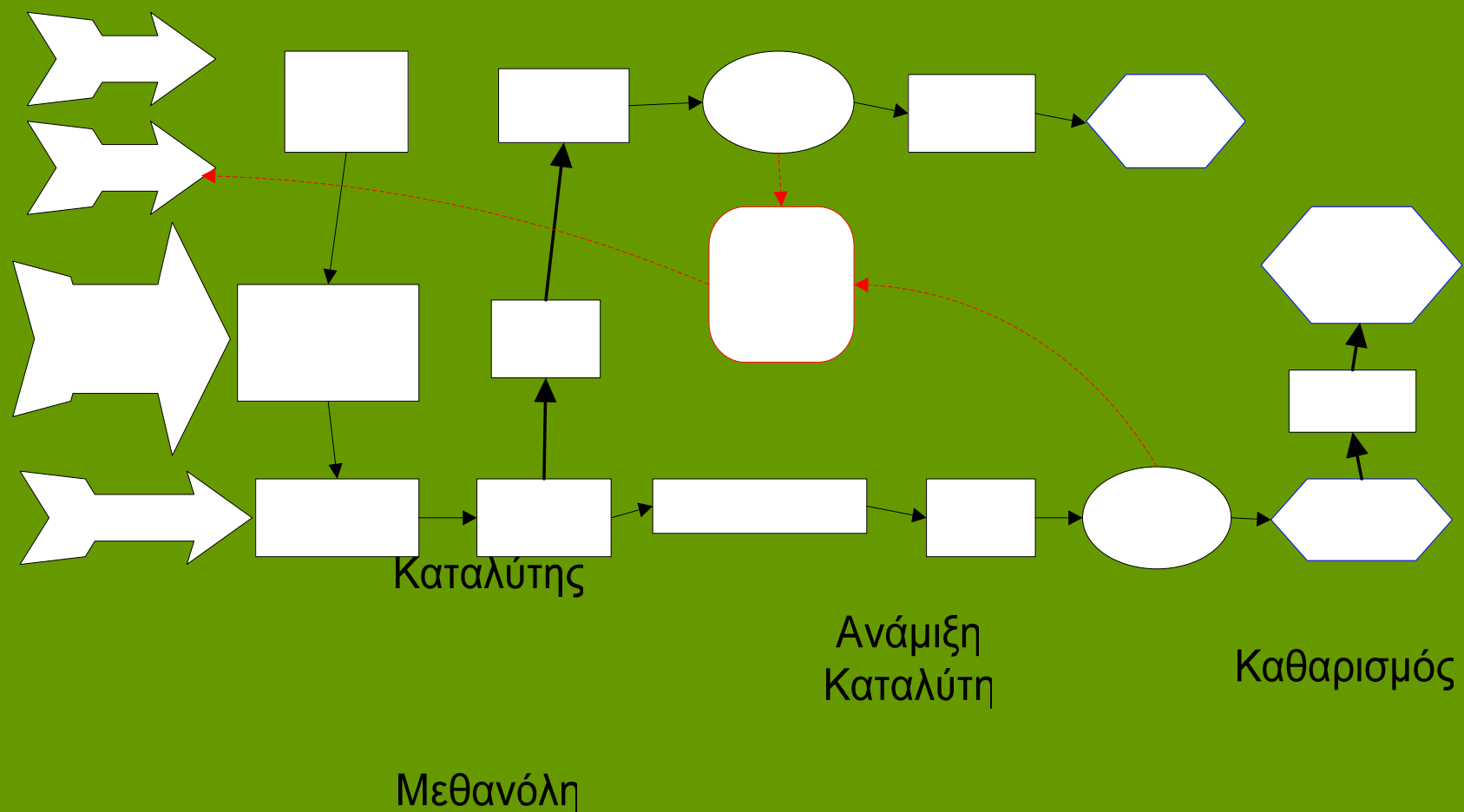
Όξινη Εστεροποίηση Ελεύθερων Λιπαρών Οξέων



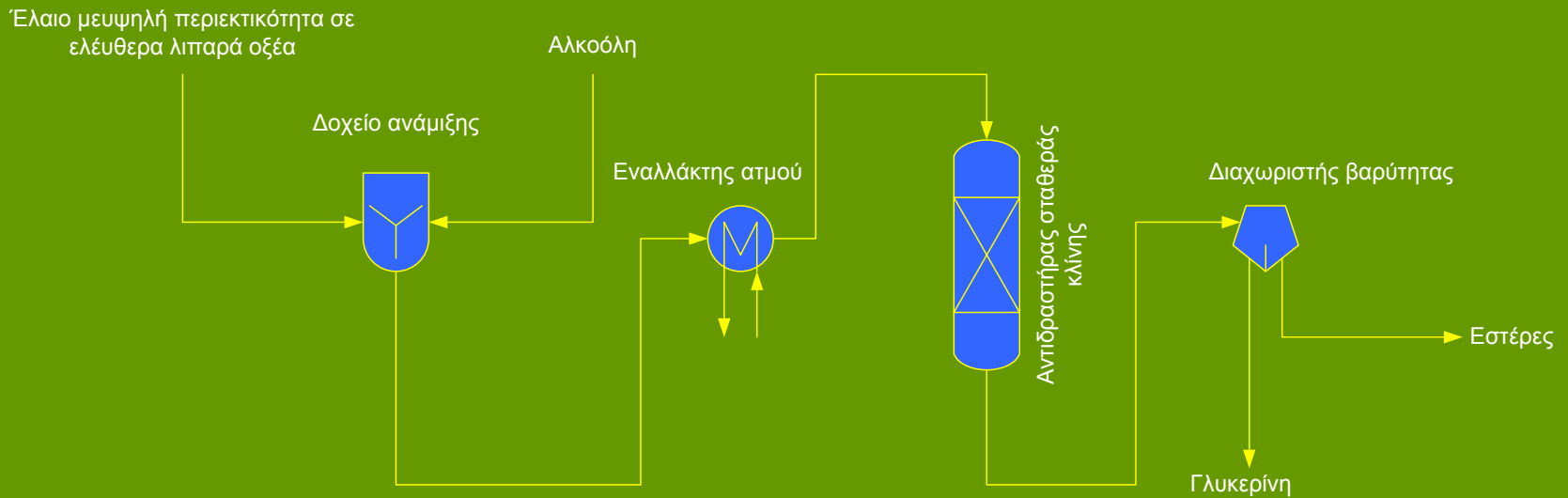
Αλκαλική Μετεστεροποίηση με Αδιάλυτες Βάσεις



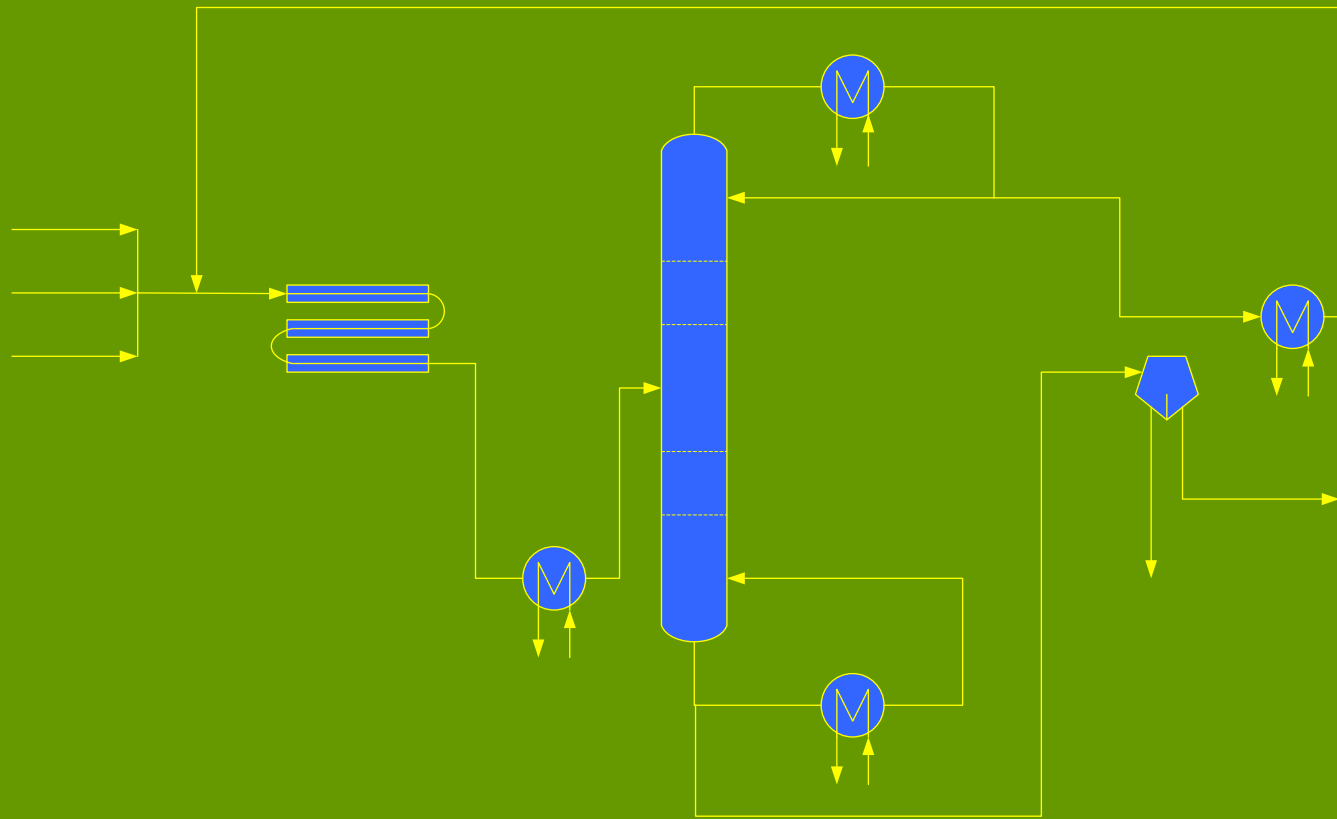
Διάγραμμα Ροής Παραγωγικής Διαδικασίας



Αλκαλική Μετεστεροποίηση με Αδιάλυτες Βάσεις



Μη-Καταλυτική Μετεστεροποίηση



Έλαιο

Διάθεση Τελικών Προϊόντων και Παραπροϊόντων

- **Οι Μεθυλεστέρες, χρησιμοποιούνται ως υποκατάστατα του πετρελαίου κίνησης, και ως ενδιάμεσα προϊόντα για την παρασκευή :**
 - Πλαστικοποιητές
 - Λιπαντικά,
 - Αγροτικά χημικά
 - Απορρυπαντικά,
 - Γαλακτωματοποιητές
 - αντιοξειδωτικά
 - καλλυντικά
 - φαρμακευτικά προϊόντα.
- **Η γλυκερίνη ως παραπροϊόν της παρασκευής μεθυλεστέρων έχει χιλιάδες χρήσεις, κυρίως:**
 - Τροφές και ποτά
 - Φάρμακα
 - Καλλυντικά
 - Καπνός
 - Χαρτί, υφάσματα

BIOAIΘΑΝΟΛΗ

Καλλιέργειες για την Παραγωγή Βιοαιθανόλης στην Ελλάδα

- Γλυκό Σόργο (*Sorghum bicolor* L. Moench)
- Σιτάρι (*Triticum aestivum* L.)
- Κριθάρι (*Hordeum sativum/Vulgare* L.)
- Ζαχαρότευτλα (*Beta vulgaris* L.)
- Αραβόσιτος (*Zea mays* L.)
- Δασικά και Αγροτικά Παραπροϊόντα

Απόδοση σε Βιοαιθανόλη από Φυτικές Πρώτες Ύλες στην Ελλάδα

| Βιοκαύσιμο | Πρώτη Ύλη | Απόδοση (κιλά/στρέμμα) | Απόδοση σε Βιοκαύσιμο (κιλά/στρέμμα) | Απόδοση σε Βιοκαύσιμο (λίτρα/στρέμμα) |
|-------------|--------------|---------------------------|--|---|
| Βιοαιθανόλη | Σιτάρι | 150-800 | 36-190 | 45-240 |
| | Αραβόσιτος | 900 | 213 | 270 |
| | Ζαχαρότευτλο | 6,000 | 475 | 600 |
| | Γλυκό Σόργο | 7,000-10,000 | 553-790 | 675-900 |

Κοστολόγηση Καλλιεργειών για την Παραγωγή Βιοαιθανόλης στην Ελλάδα

| (€/στρ) | Γλυκό Σόργο | Τεύτλα | Αραβόσιτος |
|---|---------------|---------------|---------------|
| <i>Ενοίκιο εδάφους</i> | 28,50 | 35,00 | 28,50 |
| Όργανο | 9,00 | 12,61 | 11,19 |
| Προετοιμασία Εδάφους | 10,00 | 9,03 | 7,53 |
| Βασική Λίπανση | 10,76 | 23,95 | 24,98 |
| Σπορά | 9,20 | 16,80 | 20,62 |
| Επιφανειακή Λίπανση | | 7,78 | 10,25 |
| Ζιζανιοκτονία | 8,10 | 31,96 | 12,81 |
| Σκαλίσματα | | 53,95 | 20,10 |
| Άρδευση | 30,00 | 33,47 | 31,18 |
| Συγκομιδή | 17,40 | 46,65 | 17,40 |
| Λοιπές | | | |
| Κόστος Καλλιεργητικών Επεμβάσεων | 94,46 | 236,20 | 156,06 |
| Συνολικό Κόστος Παραγωγής (€/στρ) | 122,96 | 271,20 | 184,56 |
| Μέση Απόδοση (κιλά/στρ) | 7.000 | 7.900 | 1.172 |
| Μέση τιμή (€/τόνο) | 20,00 | 36,12 | 132,00 |
| Επιδοτήσεις (€/στρ) | 4,50 | | 56,32 |
| <i>Ακαθάριστο εισόδημα (€/στρ)</i> | <i>144,50</i> | <i>285,35</i> | <i>211,02</i> |
| Κέρδος προ φόρων και τόκων (€/στρ) | 21,54 | 14,15 | 26,46 |

Η Αιθανόλη ως Υποκατάστατο της Βενζίνης

- Η βιοαιθανόλη εμφανίζει υψηλό αριθμό οκτανίου και υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο (~35% κατά βάρος).
- Με κατάλληλη ανάμιξή της με τη βενζίνη επιτυγχάνεται καθαρότερη και πληρέστερη καύση.
- Η συνεισφορά της στο σχηματισμό οξειδίων του αζώτου είναι ασήμαντη.
- Η προσθήκη αιθανόλης στη βενζίνη έχει ως αποτέλεσμα:
 - την αύξηση των πτητικών οργανικών ρυπαντών.
 - τον σχηματισμό μεγαλύτερων ποσοτήτων αλδευδών.
- Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται από τους τριοδικούς καταλύτες που διαθέτουν τα σύγχρονα οχήματα.
- Η αιθανόλη χρησιμοποιείται σε μίγμα (blend) με τη βενζίνη σε διάφορες αναλογίες, όπου η αιθανόλη βρίσκεται υπό μορφή:
 - αφυδατωμένου προϊόντος (100% v/v) - ΗΠΑ.
 - ενυδατωμένου προϊόντος (92,5% v/v) – Βραζιλία.

Βιομηχανικές Εφαρμογές Αιθανόλης

- Σε ΗΠΑ και Ευρώπη, μια μεγάλη ποσότητα της διακινούμενης στο εμπόριο αιθανόλης χρησιμοποιείται ως διαλυτικό για την παραγωγή:
 - Λάκας
 - Βερνικιών
 - Μελάνης
 - Υγρών για φρένα
 - Υγρών απορρυπαντικών
 - Σαπουνιών
 - Αποσμητικών
 - Αρωμάτων
 - Αντισηπτικών
 - Λοσιόν
- Σε Γαλλία και Ιταλία επιβάλλεται η αιθανόλη που χρησιμοποιείται στα καλλυντικά να είναι προϊόν ζύμωσης.

Στάδια Παραγωγής Αιθανόλης από Βιομάζα

- Η παραγωγή αιθανόλης από βιομάζα περιλαμβάνει τα εξής τρία στάδια:
 - επεξεργασία των πρώτων υλών για παρασκευή σακχαρούχου χυμού / σακχαροδιαλύματος, με συγκέντρωση σακχάρων περίπου 15-16%.
 - ζύμωση του σακχαρούχου διαλύματος προς διάλυμα αιθανόλης συγκεντρώσεως περίπου 7.5-8% v/v.
 - διαχωρισμό της αιθανόλης (95% v/v) και στη συνέχεια - αν είναι αναγκαίο- αφυδάτωση του προϊόντος (99.5% v/v).

Η σημασία της Πρώτης Ύλης για την Παρασκευή Σακχαροδιαλύματος

- Η επεξεργασία των πρώτων υλών για παρασκευή σακχαροδιαλύματος διαφέρει ανάλογα με την πρώτη ύλη.
- Η πρώτη ύλη, ανάλογα με το είδος των υδατανθράκων που περιέχει χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες:
 - τα σακχαρούχα υλικά (π.χ μελάσσα-παραπροϊόν της βιομηχανία σακχάρους, σακχαροκάλαμο, σακχαρότευτλα, γλυκύ σόργο κ.α), στα οποία οι υδατάνθρακες βρίσκονται σε μορφή μονό- είτε ολιγοσακχαριτών.
 - τα αμυλούχα υλικά (πατάτα, αραβόσιτος, δημητριακά κ.ά), στα οποία ο υδατάνθρακες βρίσκονται στη μορφή του αμύλου
 - τα κυτταρινούχα υλικά (ξύλο, άχυρο, στελέχη φυτών, αγροτικά παραπροϊόντα κ.ά), στα οποία οι υδατάνθρακες βρίσκονται στη μορφή τη κυτταρίνης,
 - τα απόβλητα διαφόρων βιομηχανιών (τροφίμων, ζύθου κλπ) και τα υγρά της χημικής πολτοποίησης του ξύλου, για παραγωγή χαρτιού, με τη μέθοδο του θειώδους οξέος (spent sulphite liquors)

Παραγωγή Βιοαιθανόλης από Σακχαρούχα Υλικά

- Η απλούστερη μέθοδος παραλαβής του σακχαροδιαλύματος είναι η μέθοδος από τα σακχαρούχα υλικά.
- Το διάλυμα προλαμβάνεται με απλές φυσικές διεργασίες.
- Τα κύρια στάδια παραγωγής αιθανόλης από σακχαρούχα υλικά είναι:
 - προετοιμασία, πλύσιμο, τεμαχισμός πρώτης ύλης
 - εκχύλιση ή συμπίεση πρώτων υλών, παραγωγή σακχαροδιαλύματος.
 - ζύμωση σακχαροδιαλύματος, παραγωγή αλκοολούχου διαλύματος.
 - απόσταξη, παραγωγή αιθανόλης.
 - αφυδάτωση, παραγωγή άνυδρης αιθανόλης.

Τεχνολογία της Υδρόλυσης

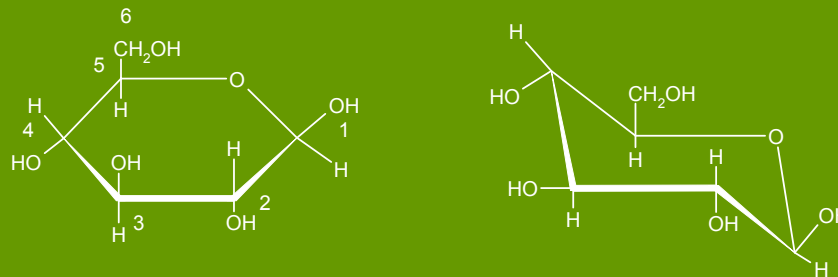
- Η παραγωγή σακχαρούχου χυμού από αμυλούχες πρώτες ύλες είναι περισσότερο σύνθετη.
- Το άμυλο μετατρέπεται (υδρολύεται) σε ζυμώσιμα (απλά) σάκχαρα (Ο-γλυκόζη, Ο-μαννόζη και μαλτόζη)
- Μετά από μηχανική και θερμική προκατεργασία, το άμυλο υδρολύεται (σακχαροποιείται) με οξέα ή ένζυμα.
- Η παραγωγή σακχαρούχου χυμού από κутταρινούχες πρώτες ύλες παρουσιάζει πρόσθετα προβλήματα.
- Σημαντικό ρόλο για το είδος των προκατεργασιών έχουν:
 - ο βαθμός κρυσταλλικότητας της κутταρίνης
 - το ποσοστό των ημικυτταρινών και της λιγνίνης

Όξινη Υδρόλυση

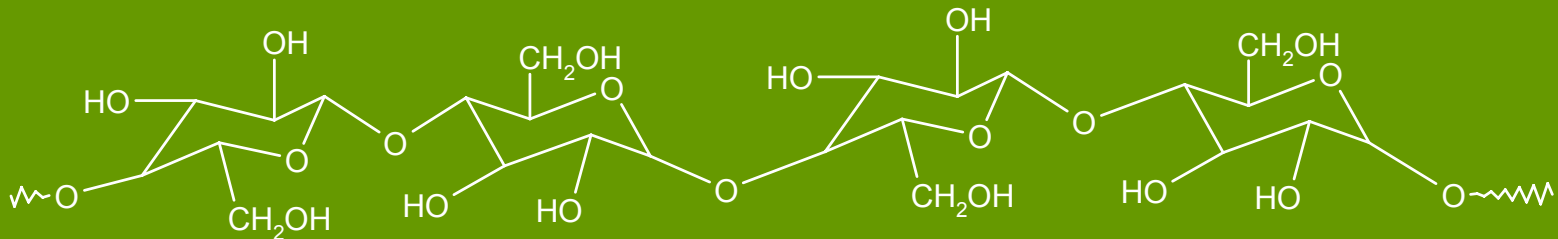
- Τα αμυλούχα υλικά υδρολύονται σε pH 1.8-2.0 υπό πίεση (ατμού) 2 atm για 20-30 min.
- Για να υδρολυθεί η κυτταρίνη, απαιτείται:
 - πενταπλάσια πίεση ατμού (10 atm).
 - συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου περίπου 10 φορές μεγαλύτερη από την απαιτούμενη για την υδρόλυση του αμύλου.
- Οι διαφορές στις συνθήκες υδρόλυσης μεταξύ αμύλου και κυτταρίνης οφείλονται στους β-γλυκοζιτικούς δεσμούς της κυτταρίνης.

Δομή Κυτταρινούχων Προϊόντων

- Η κυτταρίνη είναι πολυμερές της β-D-ανυδρογλυκοκυρανόζης

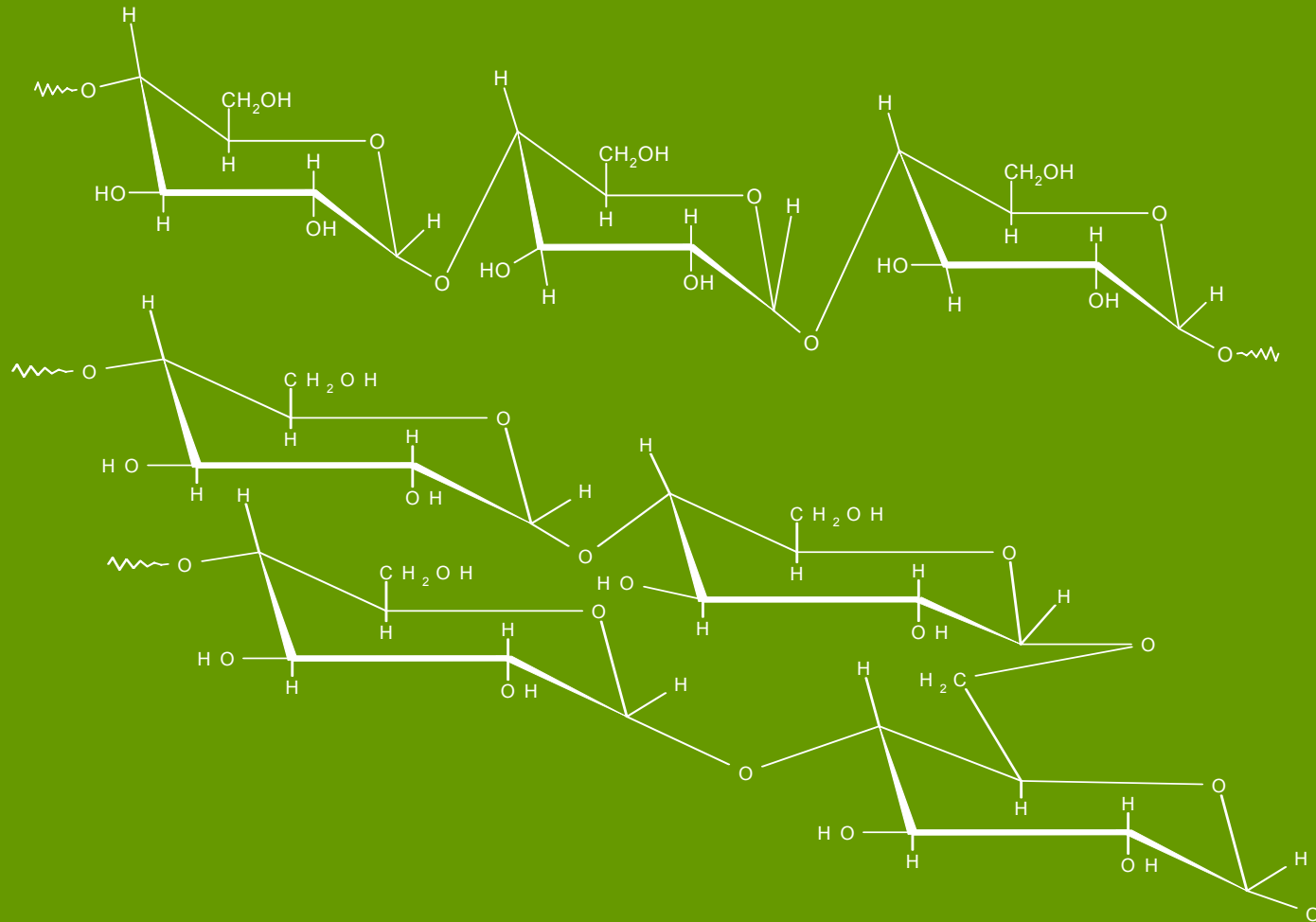


- Οι ανυδρογλυκοκυρανόζες, είναι ενωμένες μεταξύ τους με β-(1,4)-γλυκοζιτικούς δεσμούς
- Κυτταρίνες από διάφορες πηγές περιέχουν από 600 έως 5000 μονάδες D-γλυκόζης

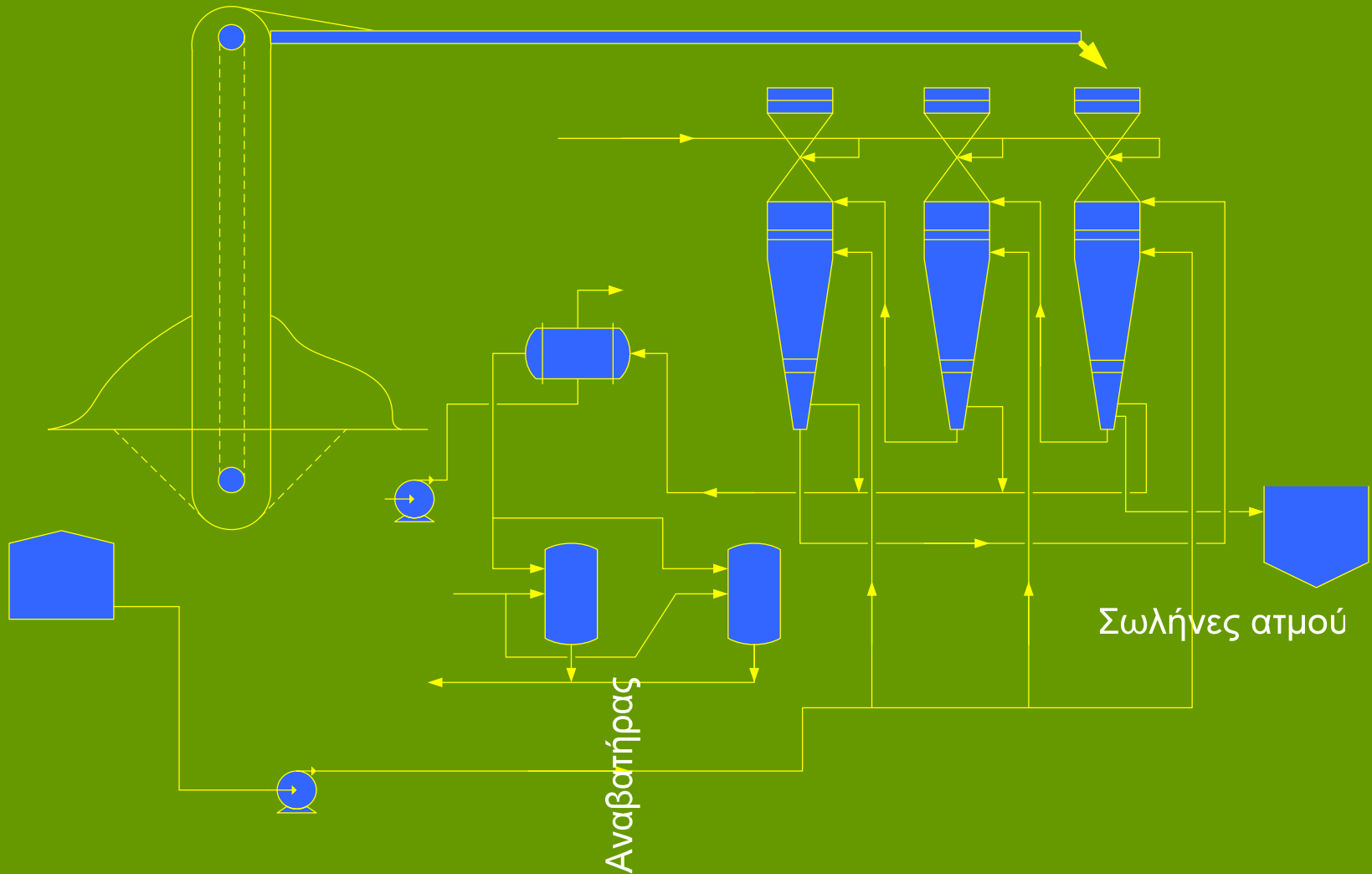


Δομή Αμυλούχων Προϊόντων

- Το άμυλο αποτελείται κατά 20% από αμυλόζη, και κατά 80% από αμυλοπηκτίνη.



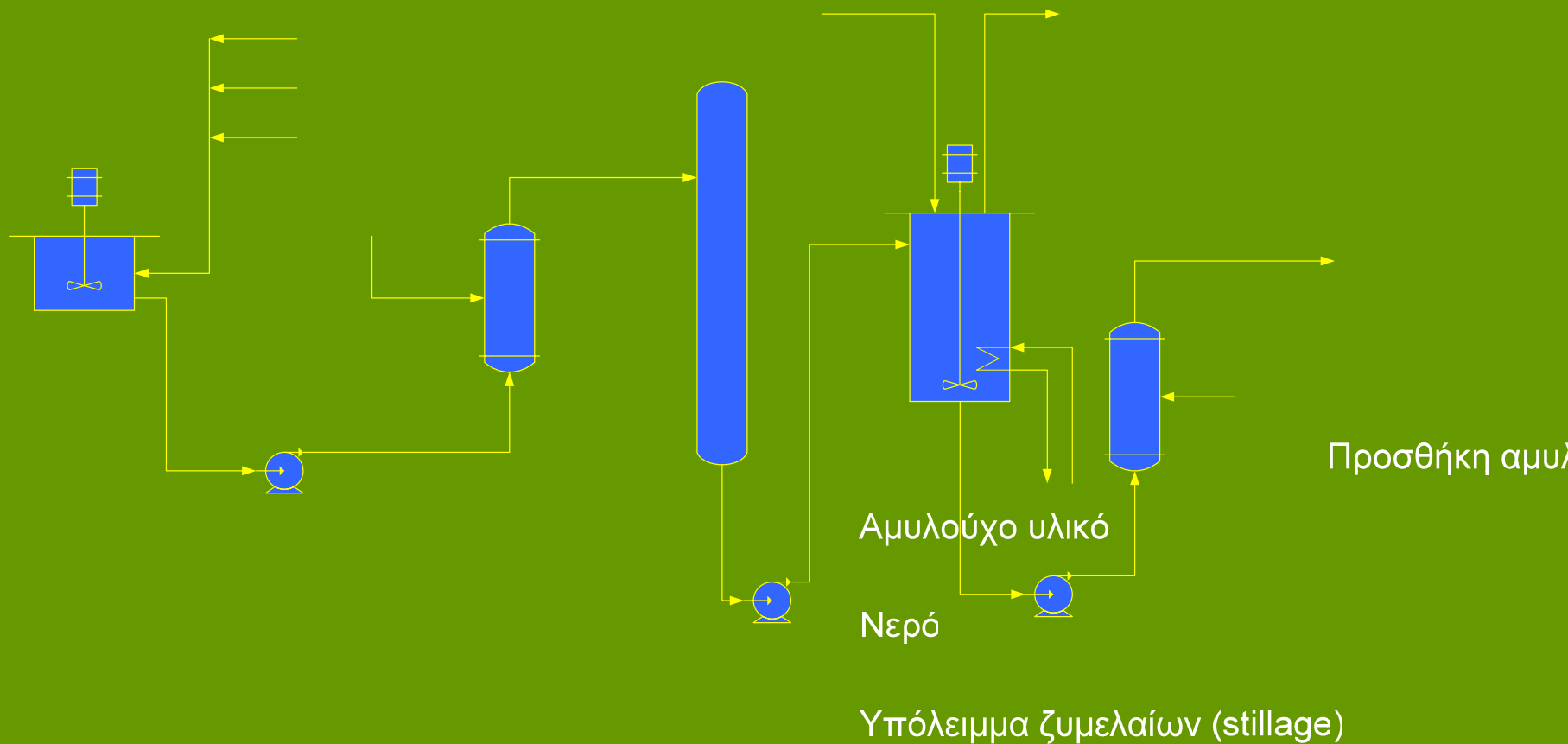
Διάγραμμα Ροής Ώξινης Υδρόλυσης Κυτταρινούχων Υλικών



Ενζυμική Υδρόλυση

- Ένζυμα που παράγονται από μύκητες, βακτήρια και διάφορα πρωτόζωα προκαλούν αποικοδόμηση και υδρόλυση της κυτταρίνης και του αμύλου.
- Τα ένζυμα διάσπασης της κυτταρίνης ονομάζονται κυτταρινάσες και ανάλογα με τον τρόπο δράσης τους διακρίνονται σε:
 - υδρολάσες
 - οξειδάσες
 - λυάσες
 - β-γλυκουδρολυάσες
 - ενδολυάσες
 - εξωλύασες
- Τα ένζυμα που αποικοδομούν το άμυλο ονομάζονται αμυλάσες

Διάγραμμα Ροής Ενζυμικής Υδρόλυσης Αμυλούχων υλικών



Διαχωρισμός & Ανάκτηση Αιθανόλης

- Η διεργασία απομόνωσης του προϊόντος ζύμωσης, από το αλκοολούχο διάλυμα, είναι πολύπλοκη και πολυδάπανη διεργασία.
- Ο διαχωρισμός της αλκοόλης (95% v/v) και στη συνέχεια η αφυδάτωση του προϊόντος (100% v/v) είναι από τα πλέον ενεργοβόρα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας.
- Αποτελεί κρίσιμο ανασταλτικό παράγοντα στην εμπορική ανάπτυξη της παραγωγής βιοαιθανόλης.
- Έχουν γίνει προσπάθειες, προκειμένου:
 - Να μειωθεί η ενεργειακή κατανάλωση κατά το διαχωρισμό αιθανόλης με αποστακτικές στήλες,
 - να αναπτυχθούν νέες μέθοδοι διαχωρισμού.

Μη-Συμβατικές Μέθοδοι Διαχωρισμού & Ανάκτησης Αιθανόλης

- Οι κυριότερες μη-συμβατικές μέθοδοι ανάκτησης της αιθανόλης από υδατικά διαλύματα, είναι οι εξής:
 - εκχύλιση υγρού-υγρού
 - Χρήση μεμβρανών / αντίστροφη όσμωση
 - ρευστή εκχύλιση σε υπερκρίσιμες συνθήκες
 - προσρόφηση σε στερεά υλικά