

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΙ

Επ. Καθηγητής
Χαρισίου Νικόλαος
ncharisiou@uowm.gr



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

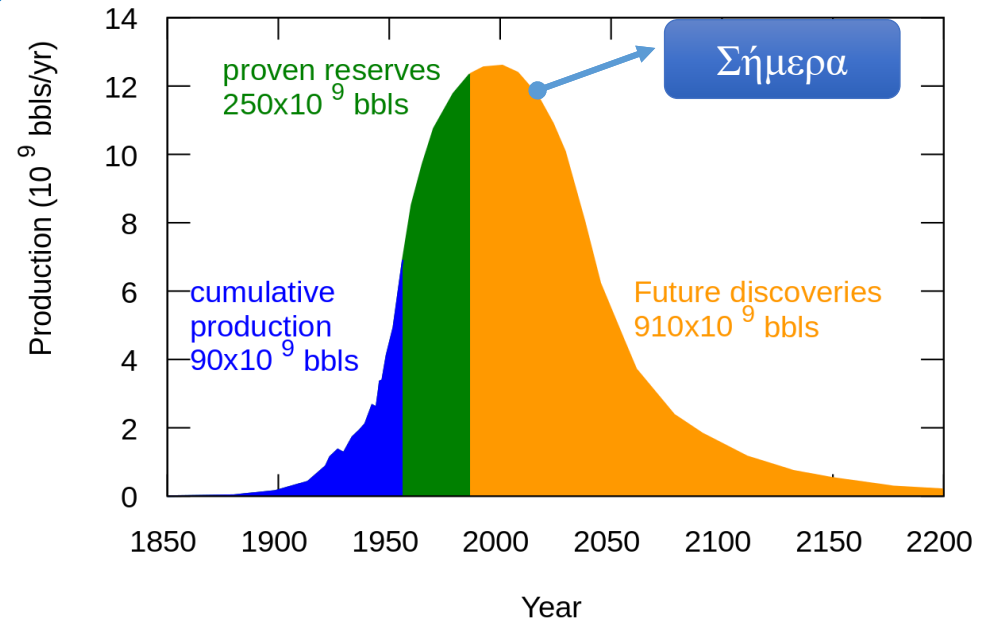


Εισαγωγή (1/6)

Η εξάντληση των ορυκτών καυσίμων

Τα ορυκτά καύσιμα-φυσικοί πόροι της Γης (πετρέλαιο, γαιάνθρακες, φυσικό αέριο) έγιναν οι κύριες μορφές ενέργειας για την ανθρώπινη κοινωνία και την οικονομία.

Η ανεξέλεγκτη χρήση τους, όμως, δημιούργησε το αποκαλούμενο «ενεργειακό πρόβλημα», ένα πρόβλημα πολύ σημαντικό για το μέλλον της ανθρώπινης διαβίωσης και του ίδιου του πλανήτη.



Σχήμα 1: Παραγωγή πετρελαίου.

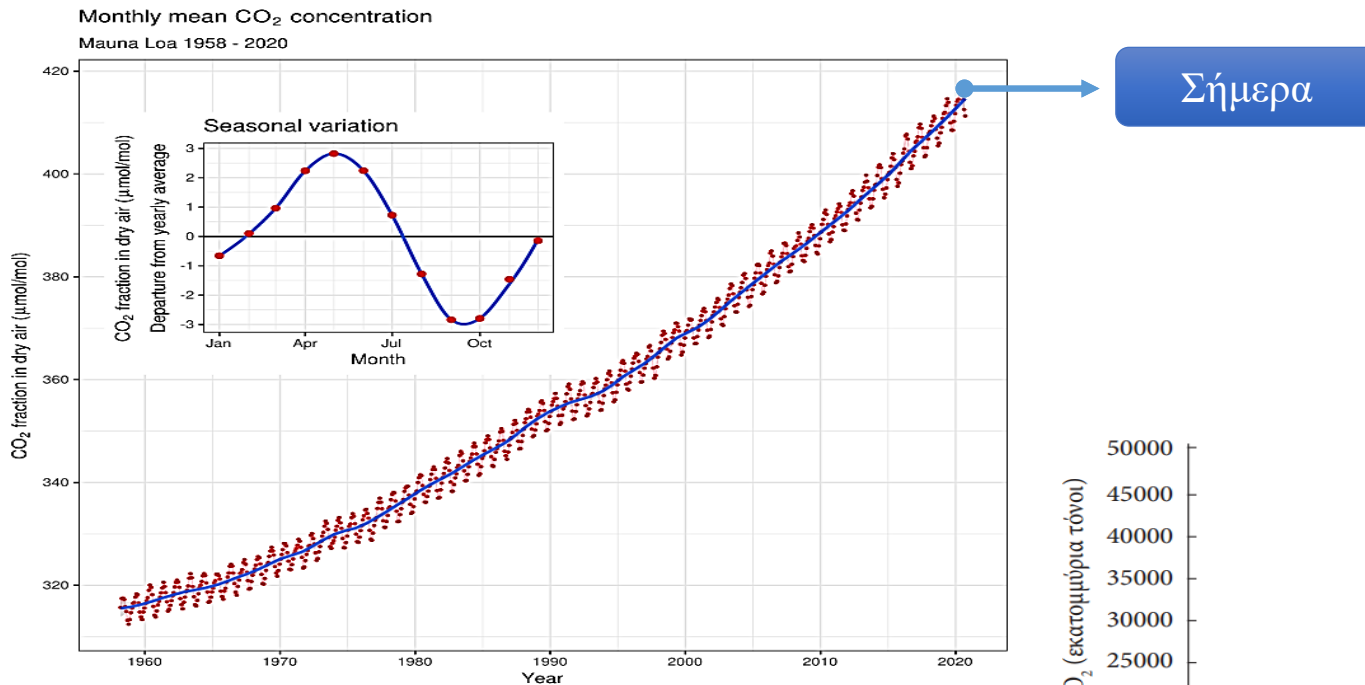
Το «ενεργειακό πρόβλημα» ορίζεται και ταυτόχρονα προκύπτει από τις εξής παραμέτρους:

- Την αύξηση του πληθυσμού της Γης, σε συνδυασμό με την τεχνολογική ανάπτυξη, όπου θα οδηγήσει σε μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας.
- Οι ενεργειακές απαιτήσεις καλύπτονται κατά 85% από την καύση των ορυκτών καυσίμων, που, όμως, έχουν αρχίσει να εξαντλούνται.
- Η χρήση των ορυκτών καυσίμων δημιουργεί πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα με δυσμενέστερες συνέπειες στα οικοσυστήματα, στην υγεία και γενικότερα στη διαβίωση του ανθρώπου.

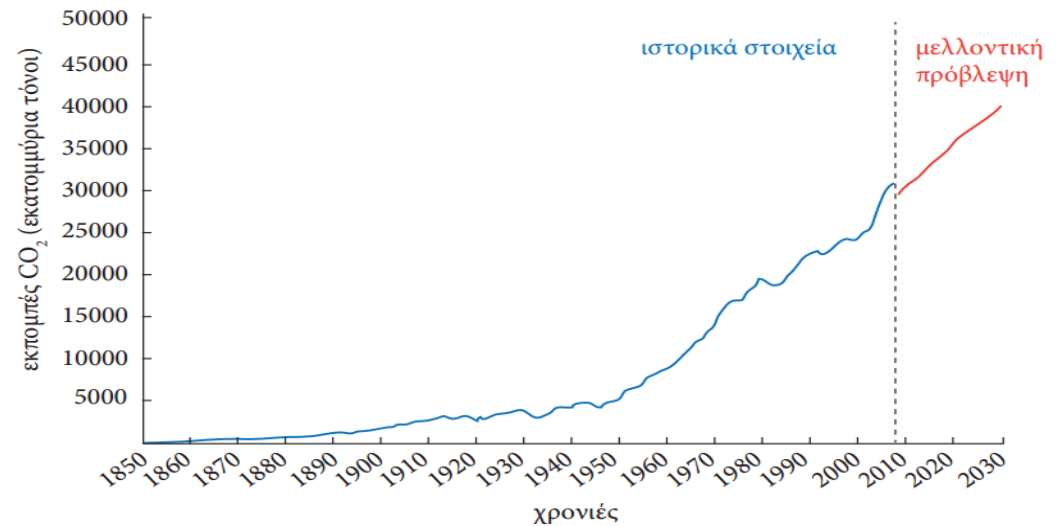


Εισαγωγή (2/6)

Η επικίνδυνη αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα



Σχήμα 2: Διακύμανση της συγκέντρωσης του CO₂ από το 1958 – 2020.



Σχήμα 3: Ετήσιες εκπομπές CO₂ από ανθρωπογενείς δραστηριότητες από τη βιομηχανική περίοδο έως σήμερα.



Εισαγωγή (3/6)

Από τα ορυκτά καύσιμα στις εναλλακτικές μορφές ενέργειας

Συνηθέστερες Α.Π.Ε.:

- Ηλιακή ενέργεια
- Υδροηλεκτρική ενέργεια
- Αιολική ενέργεια
- Ενέργεια από βιομάζα
- Γεωθερμική ενέργεια



Σχήμα 4: Συνηθέστερες Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας.



Εισαγωγή (4/6)

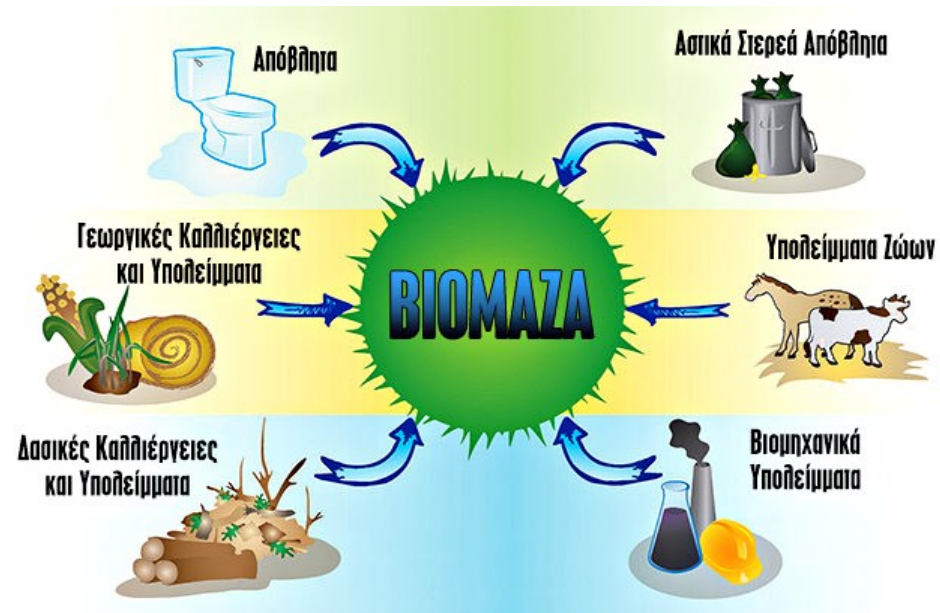
Είδη βιομάζας

➤ Ανάλογα με την προέλευση, τη λειτουργία και τα τελικά προϊόντα, η βιομάζα κατά κανόνα ταξινομείται με δύο τρόπους:

- Βάσει των τύπων της βιομάζας που υπάρχουν στην φύση και,
- Βάσει της χρήσης και εφαρμογής της βιομάζας ως πρώτης ύλης.

➤ Η βιομάζα μπορεί να χωριστεί σε διαφορετικές ομάδες, όπως:

- Ξύλο και ξυλώδη βιομάζα,
- Βιομάζα από ποώδη φυτά,
- Υδάτινη βιομάζα,
- Βιομάζα προερχόμενη από ζωικά και ανθρώπινα απόβλητα και
- Μείγματα βιομάζας

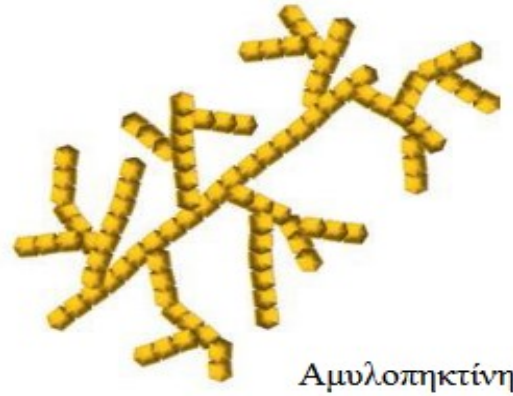
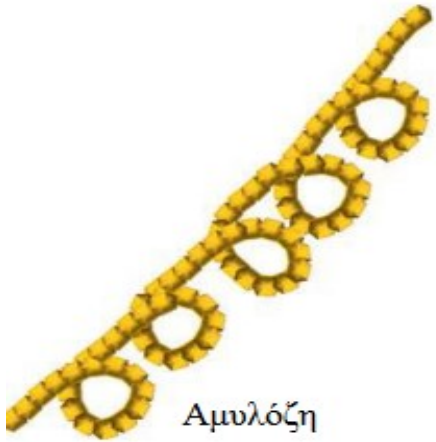


Σχήμα 5: Είδη βιομάζας.



Εισαγωγή (5/6)

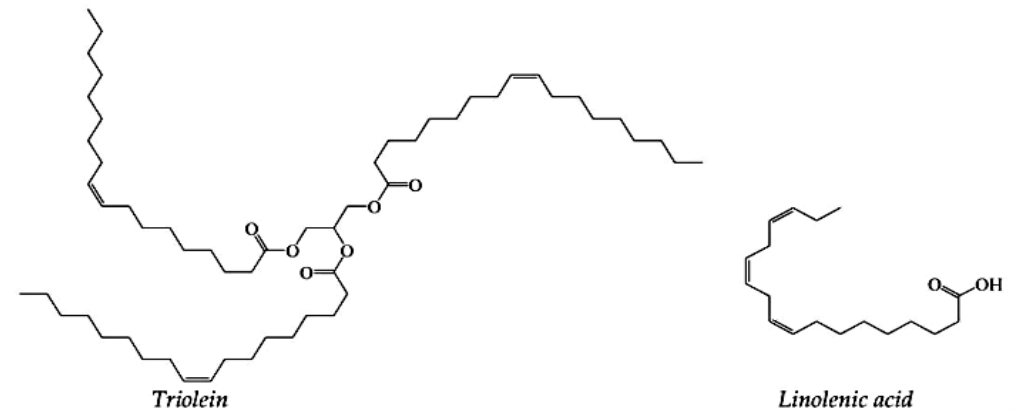
Είδη βιομάζας



Σακχαρούχα -Αμυλούχα Βιομάζα: Τα **σάκχαρα** (πηγή προέλευσης το ζαχαροκάλαμο και τα ζαχαρότευτλα) και το **άμυλο** (πηγή προέλευσης το καλαμπόκι, το σόργο και το σιτάρι) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή **υγρών βιοκαυσίμων**. Η σακχαρούχα-αμυλούχα βιομάζα χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή **βιοαιθανόλης**, αλλά πρόσφατα έχουν γίνει ερευνητικές προσπάθειες για την **καταλυτική αναβάθμιση των υδατανθράκων σε υψηλότερους υδρογονάνθρακες**.

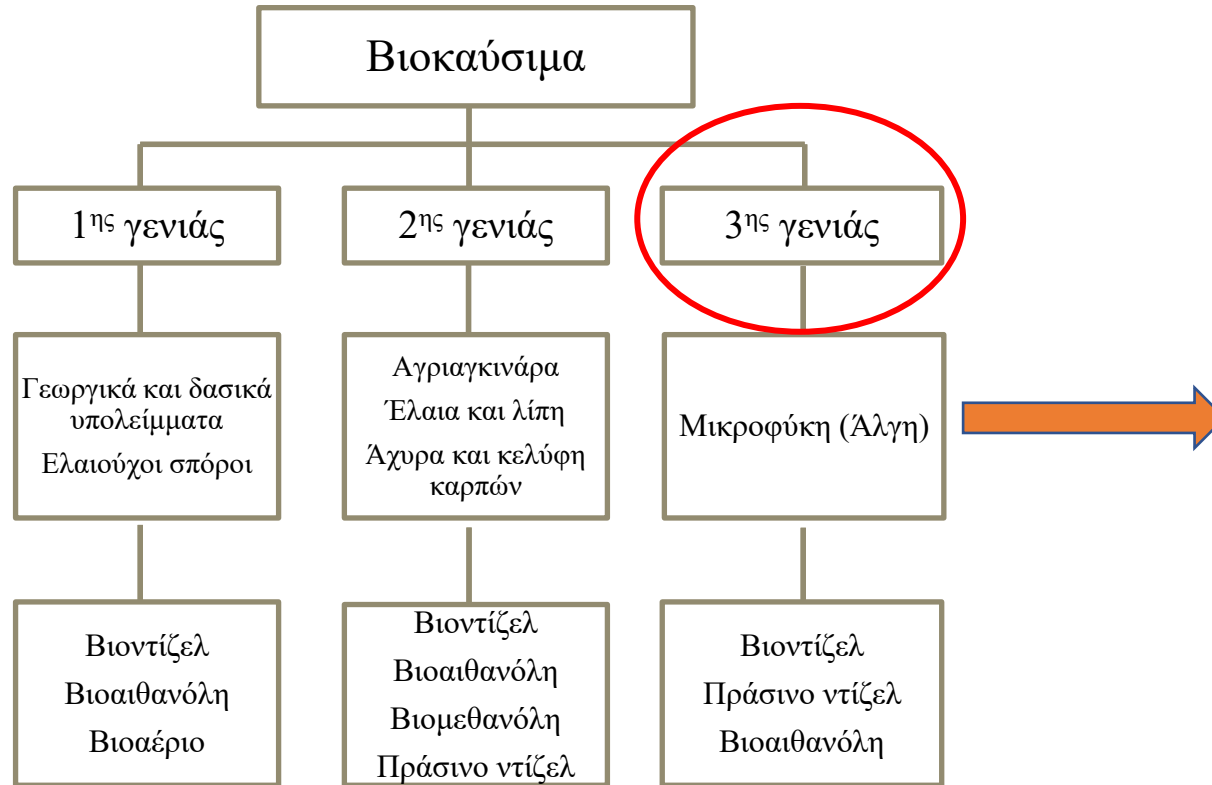
Λιγνοκυτταρινούχος Βιομάζα: Η λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα μπορεί να προέλθει από γεωργικά υπολείμματα, όπως για παράδειγμα **το άχυρο των σιτηρών, από υπολείμματα ξύλου καθώς και από αγροτικές καλλιέργειες** όπως είναι εκείνες της βουχλόςης.

Τριγλυκεριδική βιομάζα: Η τριγλυκεριδική βιομάζα προέρχεται από **φυτικά έλαια και ζωικά λίπη**. Αποτελούνται κυρίως από **μεγάλες αλυσίδες εστέρων λιπαρών οξέων**. Στο όξινο τμήμα των τριγλυκεριδίων, ο δεσμός του εστέρα (λιπαρά οξέα) συνήθως περιέχει έναν ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα σε μια γραμμική αλυσίδα **από 12 έως 24 άτομα** άνθρακα και μέχρι τρεις ακόρεστους δεσμούς.



Εισαγωγή (6/6)

Βιοκαύσιμα 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} γενιάς



Τα μικροφύκη έχουν σημαντικό ενδιαφέρον ως δυνητική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοκαυσίμων, επειδή μπορούν να παράγουν χρήσιμες ποσότητες πολυσακχαριτών και τριγλυκεριδίων, οι οποίες είναι οι πρώτες ύλες για την παραγωγή καυσίμων μεταφοράς, όπως βιοντίζελ, βιοαιθανόλη και πράσινο ντίζελ.

Βιοκαύσιμα 1^{ης} γενιάς: Παραγωγή βιοκαυσίμων από διαθέσιμες πρώτες ύλες.

- Η καλλιέργεια της πρώτης ύλης για παραγωγή του βιοκαυσίμου είναι ανταγωνιστική της καλλιέργειας για παραγωγή τροφίμων.

Βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς: Χρήση πρώτων υλών που δεν χρησιμοποιούνται για τροφές.

Βιοκαύσιμα 3^{ης} γενιάς: Αύξηση της απόδοσης παραγωγής των πρώτων υλών (μικροφύκη).

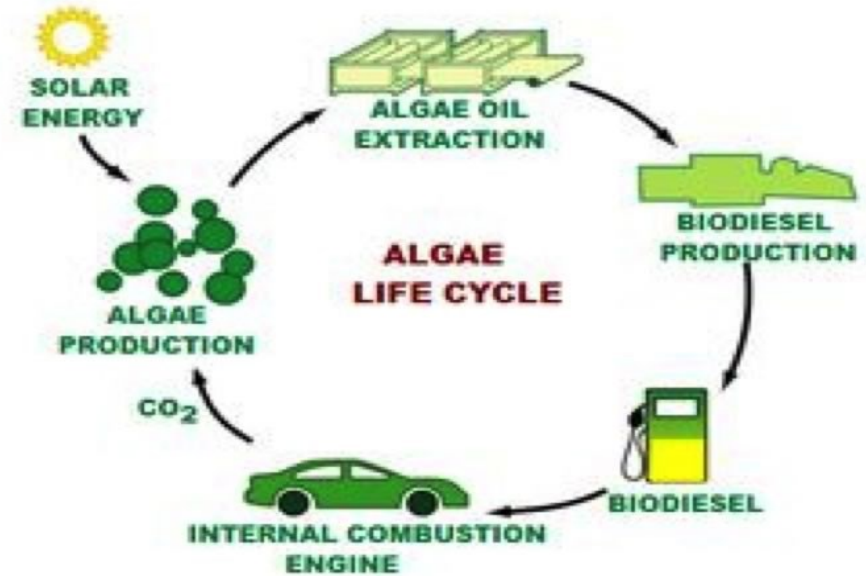
- 30 φορές περισσότερη ενέργεια ανά μονάδα καλλιεργούμενης έκτασης.
- Χρήση CO₂ ως θρεπτική ύλη των μικροοργανισμών.



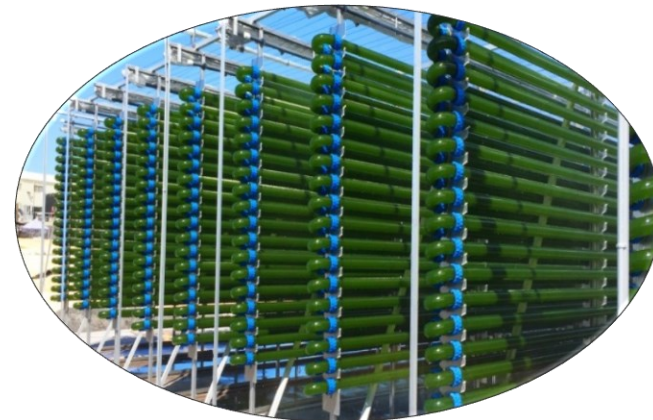
Παραγωγή 3^{ης} γενιάς βιοκαυσίμων με χρήση ελαίου από μικροφύκη (1/2)

Πλεονεκτήματα:

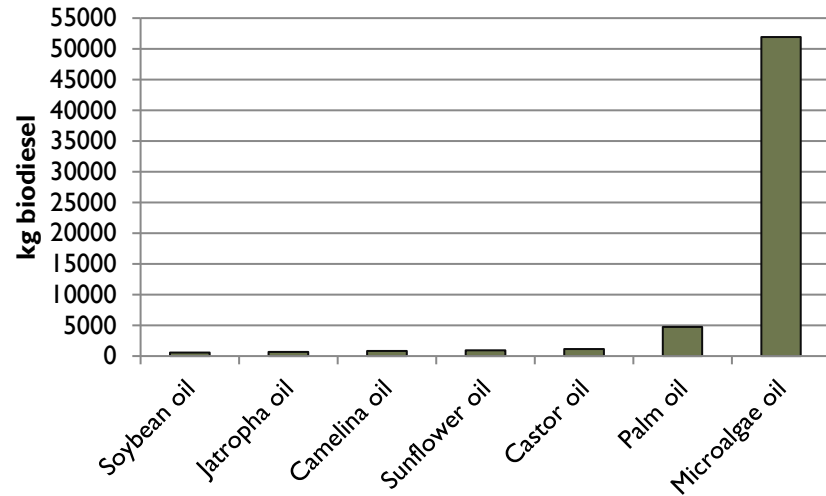
- Έχουν μειωμένο αντίκτυπο στο περιβάλλον
- Είναι αποδοτικά βιολογικά συστήματα για την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας, έχοντας μεγαλύτερο ρυθμό ανάπτυξης συγκριτικά με τα επίγεια φυτά
- Χρησιμοποιούν το CO₂ για την ανάπτυξή τους, το οποίο μετατρέπουν σε οργανική ύλη μέσω της φωτοσύνθεσης
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ολόκληρη η βιομάζα τους
- Η καλλιέργειά τους μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μη καλλιεργήσιμες εκτάσεις, όπως είναι οι **φωτοβιοαντιδραστήρες**



Σχήμα 6: Κύκλος παραγωγής μικροάλγης.



Παραγωγή 3^{ης} γενιάς βιοκαυσίμων με χρήση ελαίου από μικροφύκη (2/2)



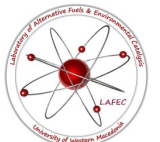
Σχήμα 7: Διάγραμμα ροής παραγωγής βιοντίζελ.

Η ζήτηση για παραγωγή ελαίου από άλγη, έχει ενισχυθεί λόγω της **καλύτερης αποδοτικότητάς της στην παραγωγή ανανεώσιμων καυσίμων σε σύγκριση με άλλα έλαια**, τα οποία διαθέτουν μεγάλη ποσότητα ακόρεστων λιπαρών οξέων

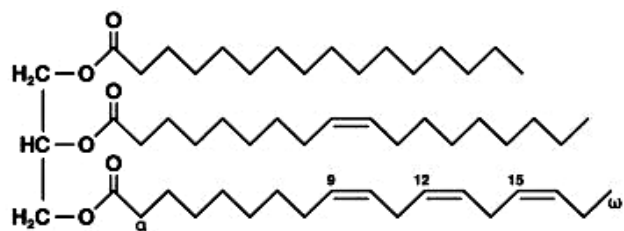
Τα μικροφύκη έχουν υψηλότερη απόδοση παραγωγής σε σύγκριση με τη σόγια, τον ηλιόσπορο και το κραμβέλαιο.

Πίνακας 1: Χημική σύσταση μικροάλγης.

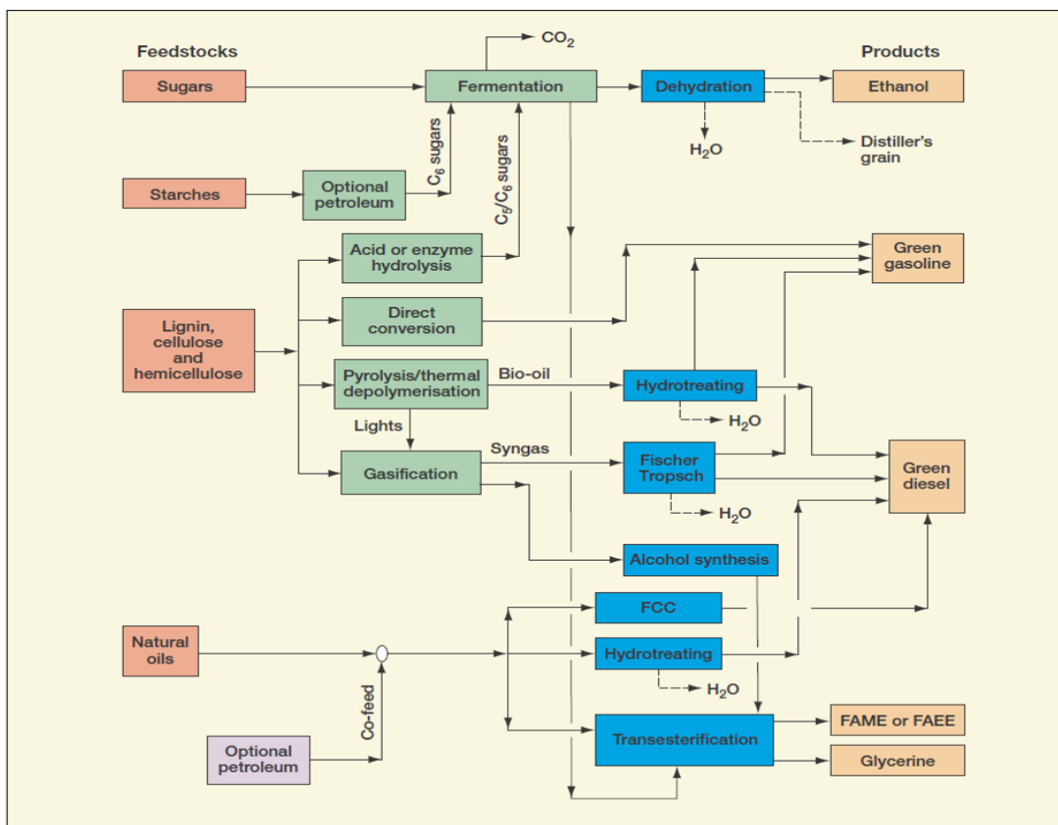
Λιπαρά οξέα	Δομή	% λιπαρά οξέα
Lauric acid	C12:0	0.20
Myristic acid	C14:0	8.95
Pentadecanoic acid	C15:0	2.19
Palmitic acid	C16:0	38.01
Heptadecanoic acid	C17:0	0.85
Stearic acid	C18:0	1.47
Linoleic acid	C18:3	0.23
Docosapentaenoic acid	C22:5n-6	6.74
Docosahexaenoic acid	C22:6n-3	37.63
Saturated fatty acid		52.91
Unsaturated fatty acid		46.96



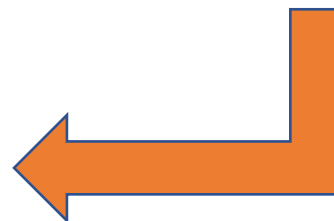
Τρόποι παραγωγής βιοκαυσίμων (1/3)



Τα φυτικά έλαια, ζωικά λίπη, τηγανέλαια και έλαια μικροφυκών είναι ορισμένοι τύποι βιομάζας που χρησιμοποιούνται για τη παραγωγή βιοκαυσίμων, καθώς αποτελούνται από τριγλυκερίδια, ή τρι-εστέρες της γλυκερίνης με λιπαρά οξέα που περιέχουν κυρίως 14-18 άτομα άνθρακα.

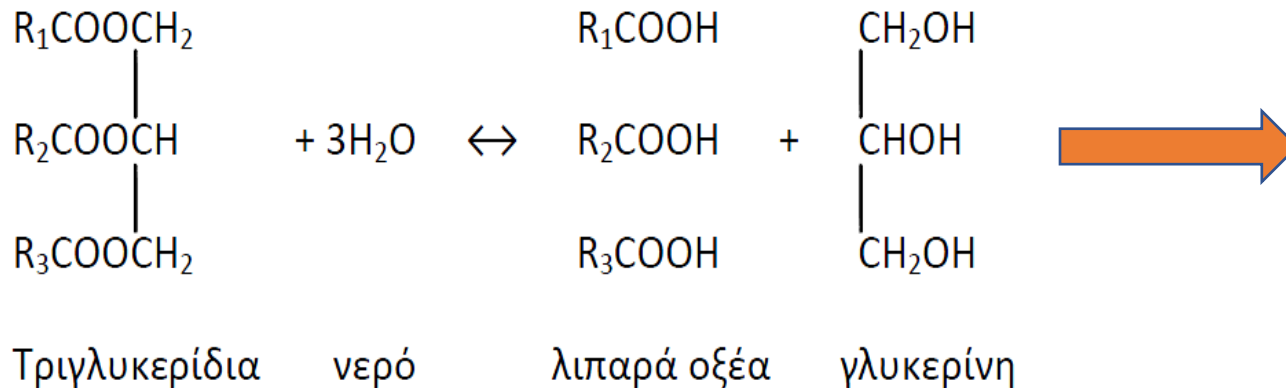


Τα φυσικά τριγλυκερίδια δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα ως καύσιμα μεταφοράς. Θα πρέπει να αναβαθμιστούν.



Τρόποι παραγωγής βιοκαυσίμων (2/3)

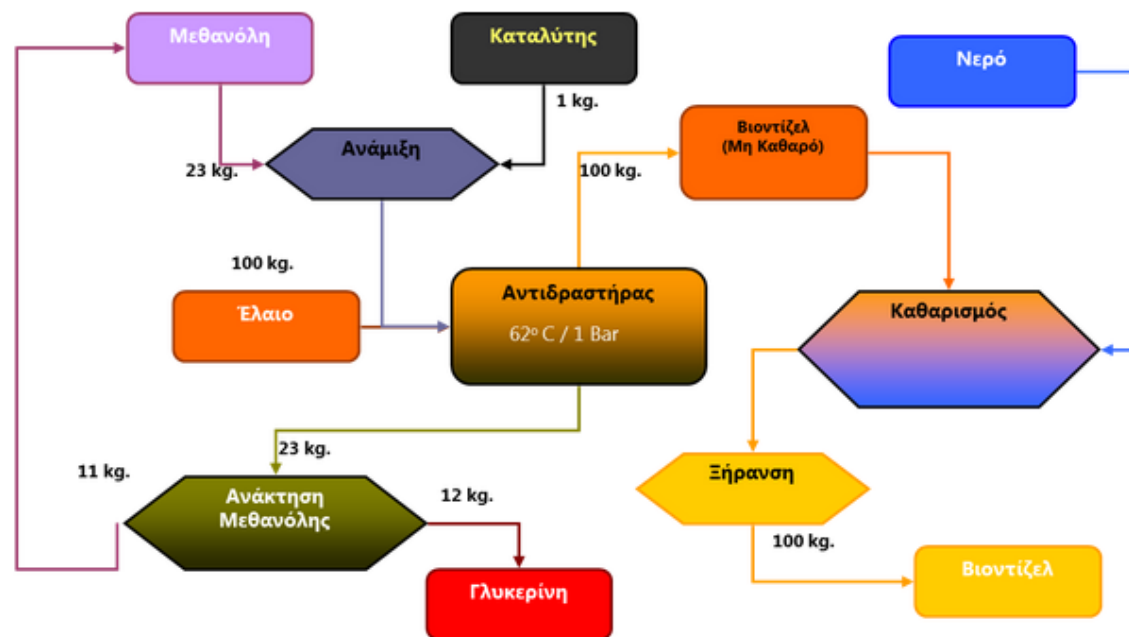
Μετεστεροποίηση φυτικών ελαίων και λιπαρών οξέων προς παραγωγή βιοντίζελ



Ο πιο συνηθισμένος τρόπος είναι η μετατροπή τους σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων μέσω της αντίδρασης της μετεστεροποίησης, χρησιμοποιώντας συνήθως ως αλκοόλη την μεθανόλη.

Μειονεκτήματα βιοντίζελ:

- Δεν είναι πλήρως συμβατό με το συμβατικό πετρέλαιο
- Μικρότερο αριθμό κετανίου
- Περιέχει αρωματικές ενώσεις και οξυγόνο
- Χρειάζονται μεγάλες ποσότητες μεθανόλης
- Παράγονται παραπροϊόντα (γλυκερόλη)



Σχήμα 8: Διάγραμμα ροής παραγωγής βιοντίζελ.



Τρόποι παραγωγής βιοκαυσίμων (3/3)

Πυρόλυση / υδρογονοπυρόλυση έναντι εκλεκτικής αποξυγόνωσης (SDO)

Λόγω των μειονεκτημάτων του βιοντίζελ μέσω της μετεστεροποίησης των φυτικών ελαίων, οι πιο ελπιδοφόρες νέες τεχνολογίες είναι η πυρόλυση / υδρογονοπυρόλυση και η εκλεκτική αποξυγόνωση (SDO) των φυσικών τριγλυκεριδίων.

Με την πυρόλυση / υδρογονοπυρόλυση παράγεται οργανικό υγρό προϊόν, δηλαδή ένα μίγμα υδρογονανθράκων στην περιοχή της βενζίνης, της κηροζίνης και του ντίζελ.

Μειονεκτήματα πυρόλυσης / υδρογονοπυρόλυσης:

- Απενεργοποίηση του καταλύτη, λόγω του σχηματισμού κωκ σε υψηλή θερμοκρασία αντίδρασης (400-550 °C) και
- Ανάγκη για περαιτέρω διαχωρισμό των υδρογονανθράκων του υγρού προϊόντος σε πράσινη βενζίνη, πράσινη κηροζίνη και πράσινο ντίζελ.



Κατά συνέπεια η εκλεκτική αποξυγόνωση των φυσικών τριγλυκεριδίων για την παραγωγή υδρογονανθράκων στην περιοχή του ντίζελ (πράσινο ντίζελ) είναι πιο ενδιαφέρουσα.



Ανανεώσιμο ντίζελ (πράσινο ντίζελ) (1/10)

Πλεονεκτήματα έναντι βιοντίζελ και συμβατικού ντίζελ

Το *πράσινο ντίζελ* είναι νέας γενιάς βιοκαύσιμο, γνωστό και ως *ανανεώσιμο ντίζελ* ή *δεύτερης γενιάς ντίζελ* ή *βιο-υδρογονωμένο ντίζελ*. Είναι **ένα μείγμα κορεσμένων υδρογονανθράκων ευθείας και διακλαδισμένης αλυσίδας, που τυπικά περιέχει από 15 έως 18 άτομα άνθρακα ανά μόριο (C_{15} έως C_{18})**. Η συγκεκριμένη σύσταση μοιάζει με εκείνη του συμβατικού πετρελαίου, γεγονός που επιτρέπει την άμεση χρήση του πράσινου ντίζελ στους υπάρχοντες κινητήρες, χωρίς να απαιτείται τροποποίηση, καθώς και την ανάμιξή του με το συμβατικό ντίζελ σε οποιαδήποτε επιθυμητή αναλογία ανάμιξης.



Πλεονεκτήματα ανανεώσιμου ντίζελ:

- Πλήρως συμβατό με το συμβατικό πετρέλαιο
- Υψηλό αριθμό κετανίου
- Μειωμένες εκπομπές καυσαερίων
- Πολύ χαμηλή πτητικότητα σε θείο (<2 ppm)
- Απουσία αρωματικών ενώσεων και απουσία οξυγόνου
- Δεν παράγονται παραπροϊόντα

Πίνακας 2: Σύγκριση συμβατικού ντίζελ, βιοντίζελ και πράσινου ντίζελ.

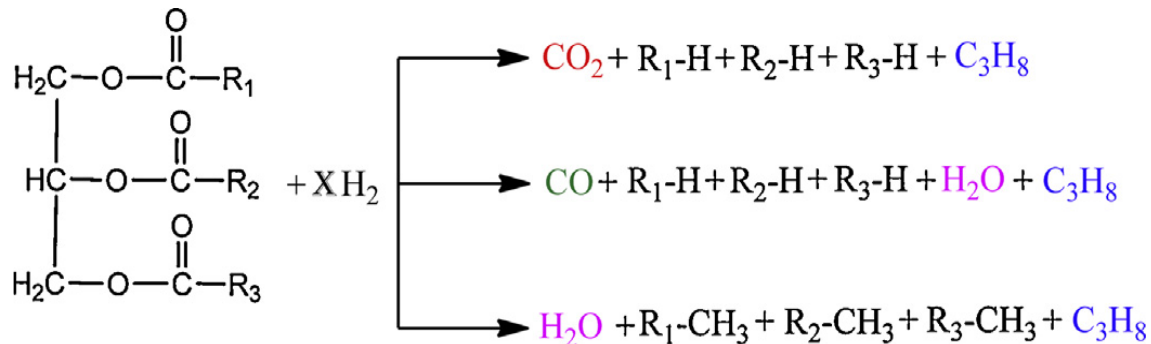
	Ντίζελ	Βιοντίζελ	Πράσινο ντίζελ
Οξυγόνο (%)	0	11	0
Κετάνιο	40-55	50-65	75-90
Τιμή θέρμανσης (Mj/kg)	43	38	44
Πυκνότητα (g/cm ³)	0.84	0.88	0.78
Θείο (ppm)	<10	<2	<2



Ανανεώσιμο ντίζελ (πράσινο ντίζελ) (2/10)

Αντίδραση εκλεκτικής αποξυγόνωσης (SDO) φυτικών ελαίων και λιπαρών οξέων

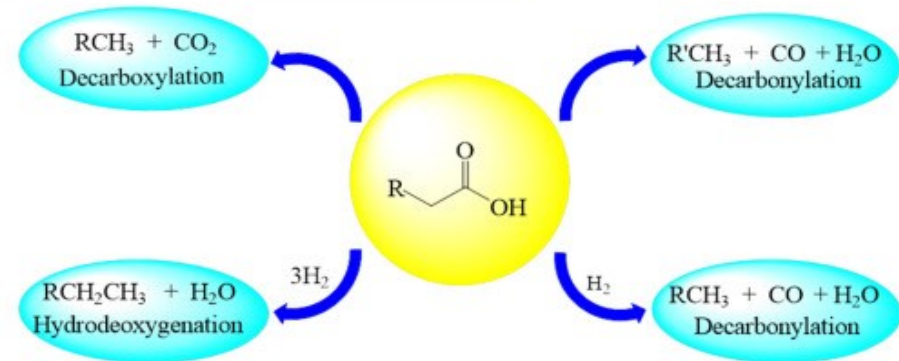
Σχήμα 9: Αντιδράσεις εκλεκτικής αποξυγόνωσης τριγλυκεριδίων.



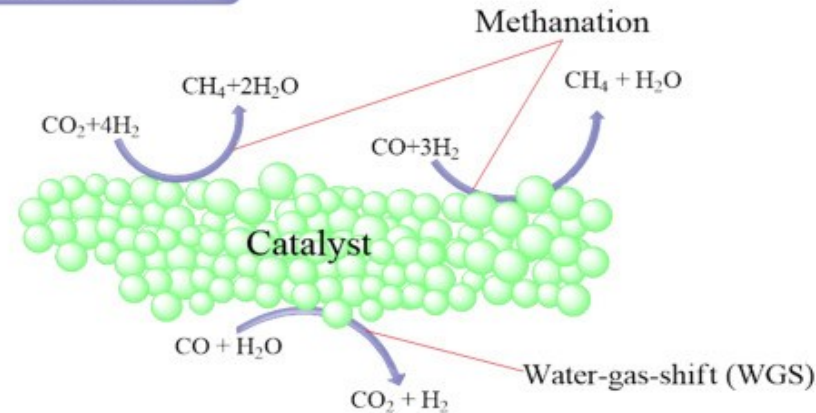
Η πρώτη αντίδραση ονομάζεται αντίδραση αποκαρβοξυλίωσης (deCO₂) όπου η απομάκρυνση του οξυγόνου του τριγλυκεριδίου επιτυγχάνεται υπό μορφή CO₂. Κατά τη δεύτερη αντίδραση της αποκαρβονυλίωσης (deCO) του τριγλυκεριδίου η απομάκρυνση του οξυγόνου επιτυγχάνεται υπό μορφή CO και νερού. Ενώ, η τρίτη οδός καλείται υδρογονο-αποξυγόνωση (HDO), όπου αυτή την φορά το οξυγόνο του τριγλυκεριδίου απομακρύνεται υπό μορφή νερού.

Η υδρογονο-αποξυγόνωση (HDO) και η εκλεκτική αποξυγόνωση (selective deoxygenation, SDO) αποτελούν δύο διεργασίες που έχουν αναπτυχθεί για την απομάκρυνση του οξυγόνου από λίπη και έλαια με την μορφή H₂O και CO₂/CO, αντίστοιχα.

Possible reaction paths of deoxygenation:



Other possible reactions:

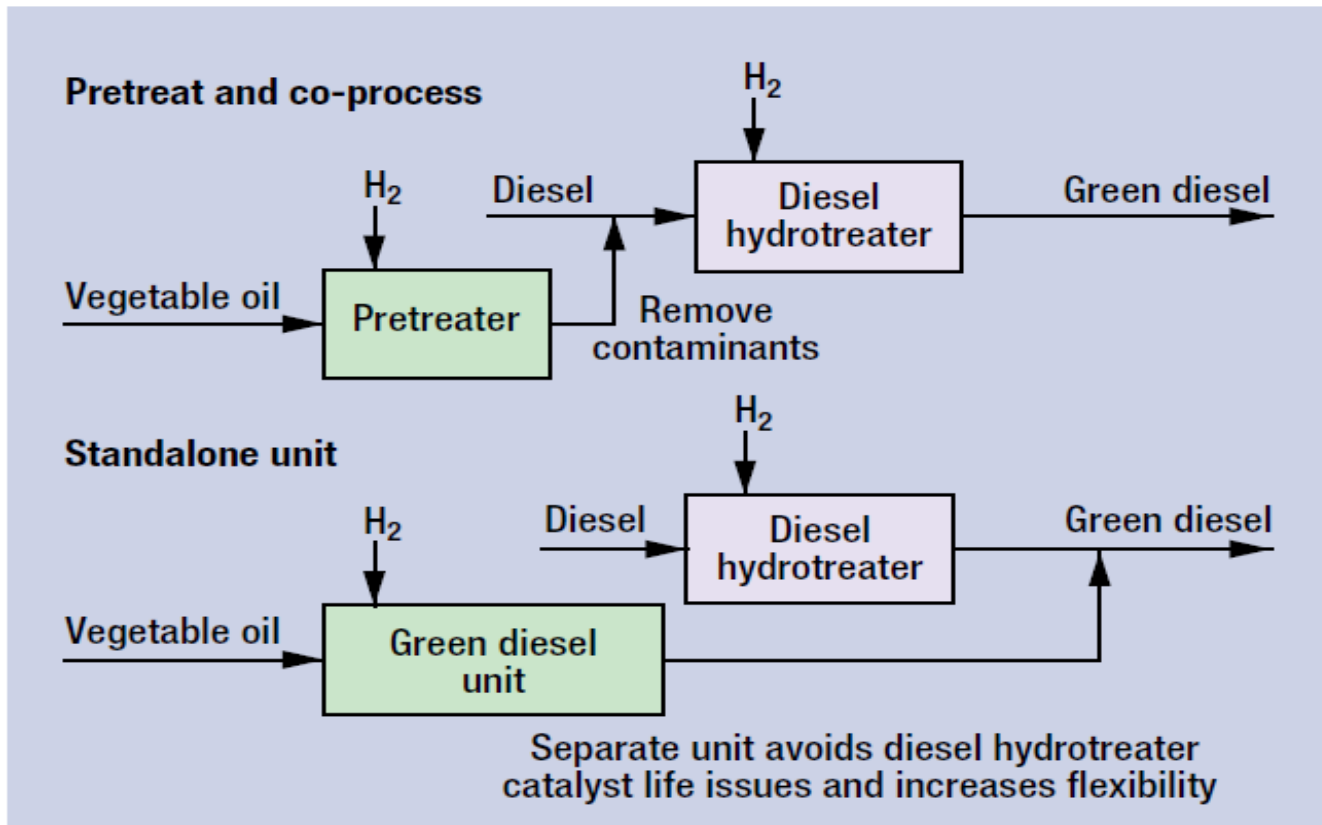


Σχήμα 10: Αντιδράσεις αποξυγόνωσης και άλλες πιθανές αντιδράσεις.



Ανανεώσιμο ντίζελ (πράσινο ντίζελ) (3/10)

Συν-επεξεργασία και ανεξάρτητη επεξεργασία για παραγωγή πράσινου ντίζελ



Σχήμα 11: Διάγραμμα ροής της υδρογονο-επεξεργασίας για παραγωγή πράσινου ντίζελ.

Η τεχνολογία της υδρογονο-επεξεργασίας για την παραγωγή πράσινου ντίζελ επιτυγχάνεται κυρίως με δύο διαφορετικές προσεγγίσεις:

- **Συν-επεξεργασία** σε υπάρχουσα μονάδα υδρογονο-επεξεργασίας πετρελαϊκών κλασμάτων.
- Δημιουργία αυτόνομης μονάδας για **ανεξάρτητη επεξεργασία**.



Ανανεώσιμο ντίζελ (πράσινο ντίζελ) (4/10)

Συν-επεξεργασία για παραγωγή πράσινου ντίζελ



Σχήμα 12: Στρατηγικές υδρογονοεπεξεργασίας για τη βιομηχανική παραγωγή πράσινου ντίζελ με εκλεκτική αποξυγόνωση των φυσικών τριγλυκεριδίων.

Μειονεκτήματα συν-επεξεργασίας:

- Παρουσία θείου στο τελικό προϊόν,
- Πρόβλημα διαχωρισμού των οξειδίων του άνθρακα από το αέριο ανακύκλωσης,
- Απενεργοποίηση των καταλυτών λόγω παρουσίας H₂O και
- Δυσκολία συμβιβασμού των πειραματικών συνθηκών για την ταυτόχρονη επίτευξη βέλτιστης δραστηριότητας για την εκλεκτική αποξυγόνωση και την υδρογονοαποθείωση.



Ανανεώσιμο ντίζελ (πράσινο ντίζελ) (5/10)

Καταλυτικά συστήματα

- Τα *καταλυτικά συστήματα* που χρησιμοποιούνται στην αντίδραση της εκλεκτικής αποξυγόνωσης *παίζουν* ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο καθώς *επηρεάζουν τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα* (reaction pathway).
- *Διάφορα είδη καταλυτών έχουν αναπτυχθεί για την αντίδραση της SDO, όπως* μεταλλικά σουλφίδια, υποστηριζόμενα ευγενή μέταλλα, υποστηριζόμενα μέταλλα μετάπτωσης, μεταλλικά φωσφίδια, μεταλλικά καρβίδια, μεταλλικά νιτρίδια, μεταλλικά βορίδια και μεταλλικά οξειδία.

I A	Non-noble metal										Doped nonmetal					0		
H	II A	Noble metal										III A	IV A	V A	VI A	VII A	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII				I B	II B	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn							



Ανανεώσιμο ντίζελ (πράσινο ντίζελ) (6/10)

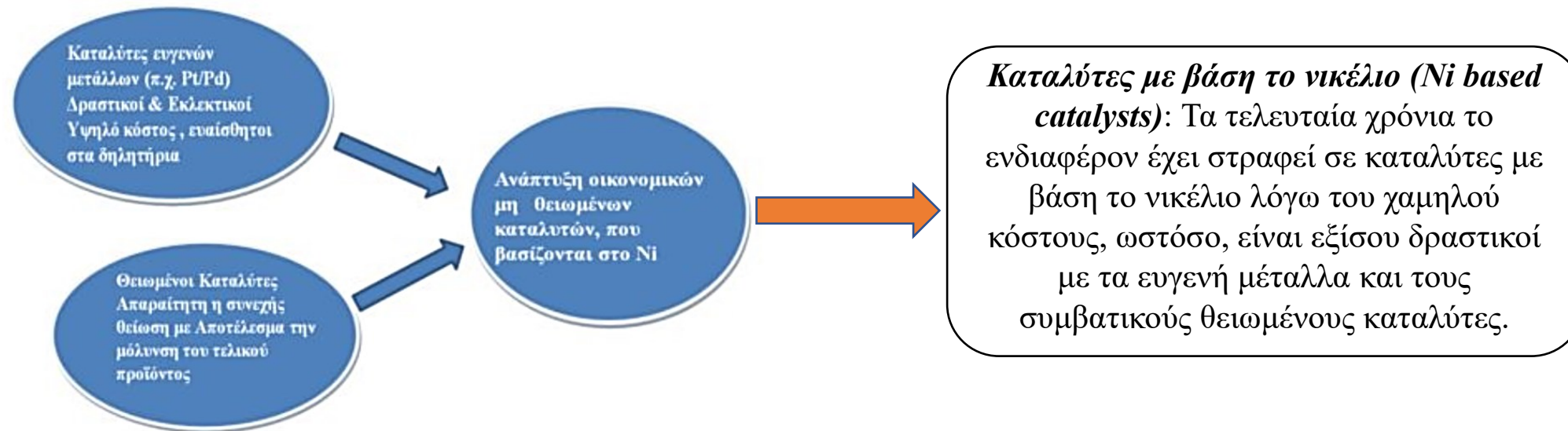
Καταλυτικά συστήματα

Θειωμένοι καταλύτες

- Οι θειωμένοι καταλύτες είναι ιδιαίτερα δραστικοί, ωστόσο απαιτούν την προσθήκη ενώσεων που περιέχουν θείο, όπως υδρόθειο, για να βρίσκονται στην ενεργή τους μορφή.
- Επειδή το φυτικό έλαιο δεν περιέχει θείο, η ποιότητα των βιοκαυσίμων ενδέχεται να επηρεαστεί από υπολείμματα θείου που περιέχονται στα προϊόντα της αντίδρασης SDO.
- Το τοξικό και διαβρωτικό υδρόθειο μπορεί να βλάψει σε μεγάλο βαθμό το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία.

Καταλύτες ευγενών μετάλλων

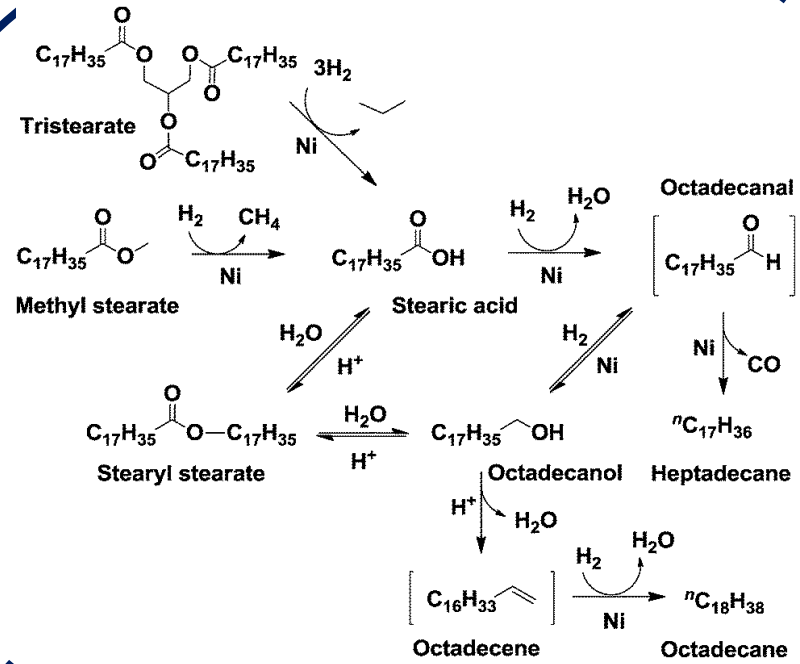
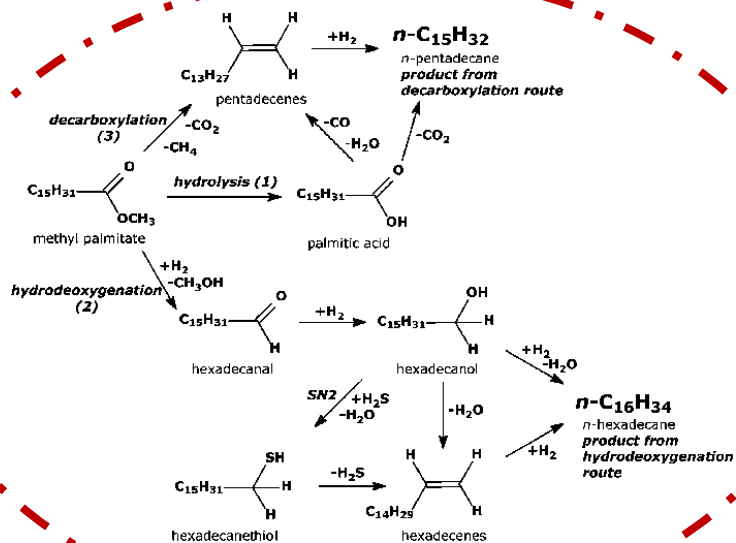
- Οι καταλύτες ευγενών μετάλλων έχουν υψηλή δραστικότητα, αλλά θα μπορούσαν να αυξήσουν σημαντικά το κόστος.



Ανανεώσιμο ντίζελ (πράσινο ντίζελ) (7/10)

Μηχανισμός αντίδρασης

Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού αντίδρασης της υδρογονοαποξυγόνωσης παλμιτικού μεθυλεστέρα σε θειωμένους καταλύτες (Ni, Co)Mo/g-Al₂O₃

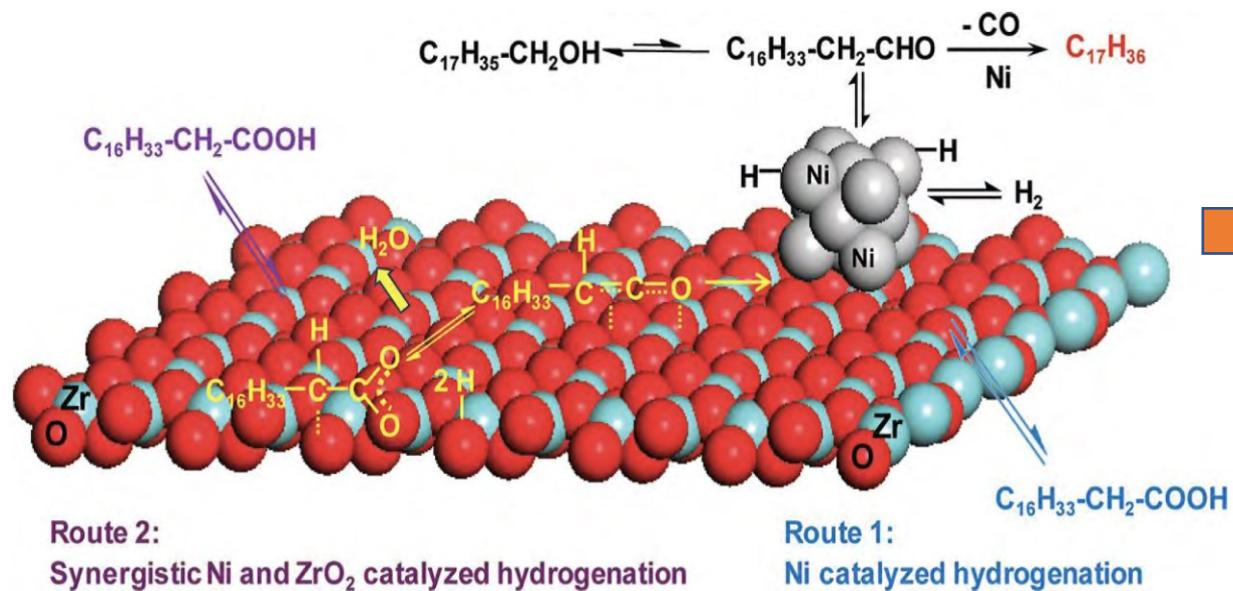


Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού αντίδρασης της υδρογονοαποξυγόνωσης σε καταλύτες νικελίου

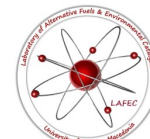
Ανανεώσιμο ντίζελ (πράσινο ντίζελ) (8/10)

Μηχανισμός μετατροπής στεατικού οξέος σε δεκαεπτάνιο

- Για την μελέτη του μηχανισμού της μετατροπής του στεατικού οξέος χρησιμοποιήθηκε στηριγμένος καταλύτης 10% Ni/Zr.
- Ο καταλύτης Ni/Zr έδειξε ότι ευνοεί σε μεγάλο βαθμό τις αντιδράσεις *deCOx*, καθώς το κύριο προϊόν της αντίδρασης ήταν το *δεκαεπτάνιο* (C_{17}).
- Κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων παρήχθησαν κάποια ενδιάμεσα προϊόντα όπως η *1-δεκαοκτανόλη*, *δεκαοκτανόλη*, *δεκαοκτανοϊκός δεκαοκτανεστέρας* και *στεαρόνη* σε μικρές συγκεντρώσεις.

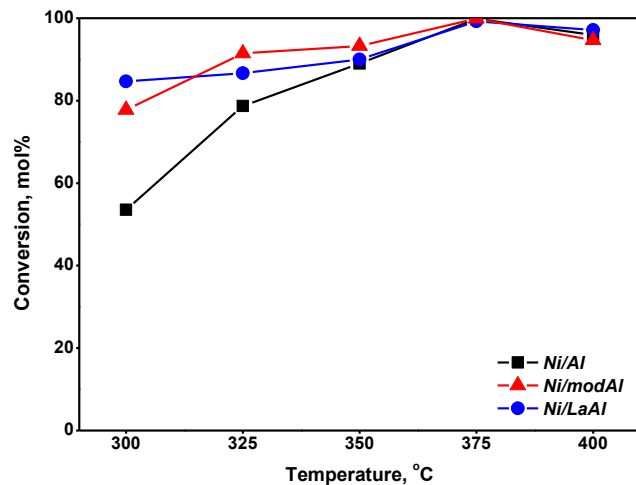


Μηχανισμός μετατροπής του στεατικού οξέος σε δεκαεπτάνιο μέσω δύο οδών υδρογονοεπεξεργασίας από στηριγμένο καταλύτη Ni/Zr

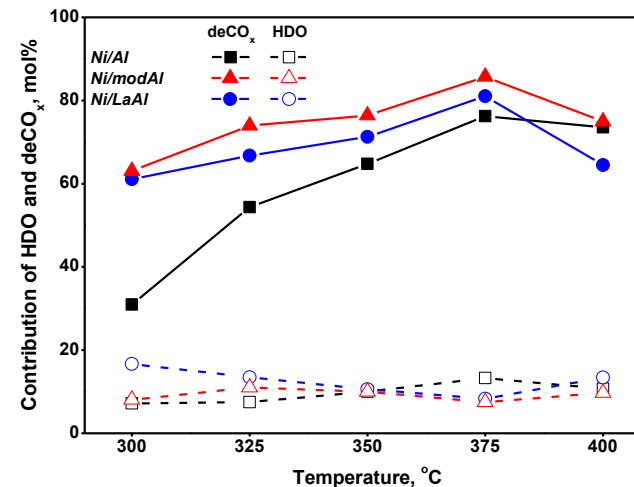


Ανανεώσιμο ντίζελ (πράσινο ντίζελ) (9/10)

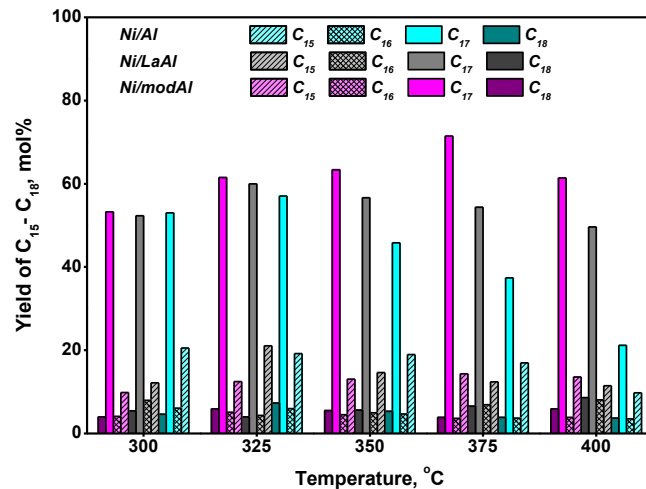
Αποτελέσματα καταλυτικών δοκιμών (Ni/Al, Ni/LaAl, Ni/modAl)



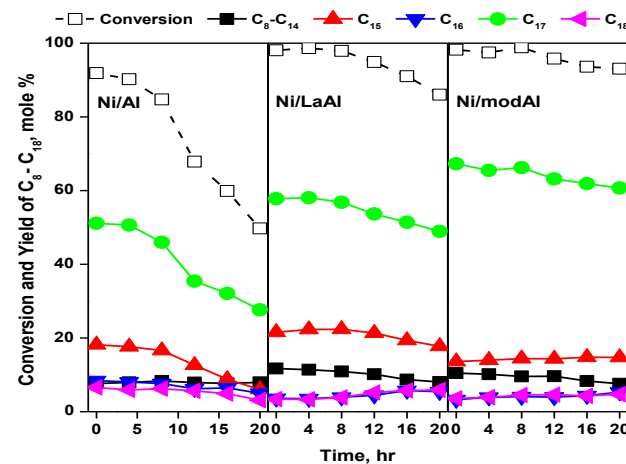
Σχήμα 13: Μετατροπή φοινικέλαιου.



Σχήμα 14: Συνεισφορά των αντιδράσεων HDO και deCO_x.



Σχήμα 15: Απόδοση σε υδρογονάνθρακες C₁₅-C₁₈.

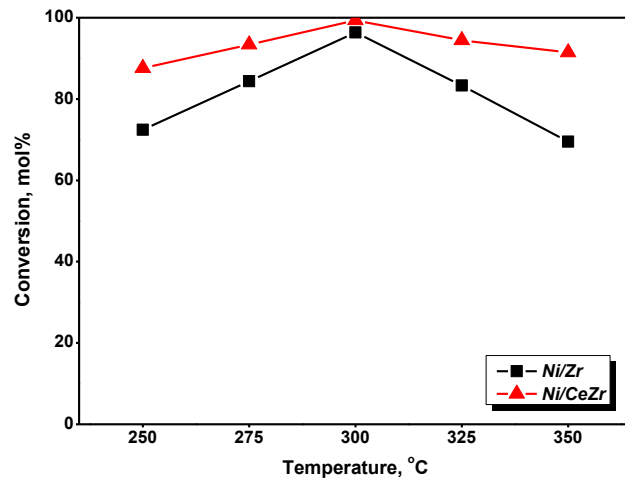


Σχήμα 16: 20 h πείραμα σταθερότητας.

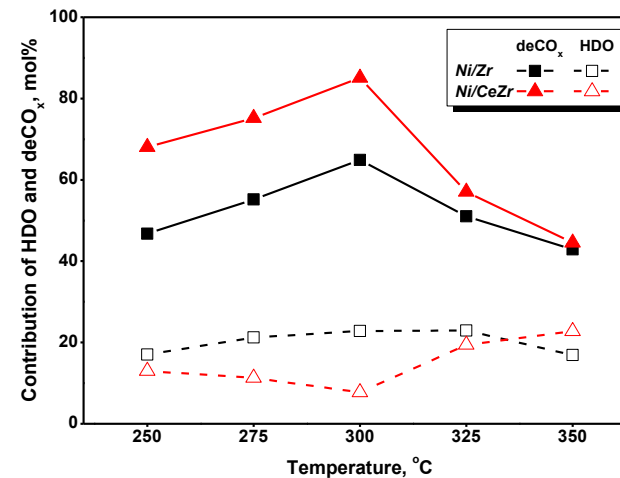


Ανανεώσιμο ντίζελ (πράσινο ντίζελ) (10/10)

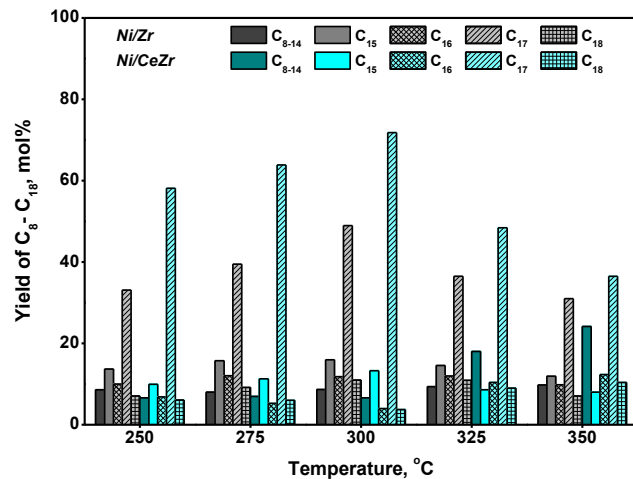
Αποτελέσματα καταλυτικών δοκιμών (Ni/Zr, Ni/CeZr)



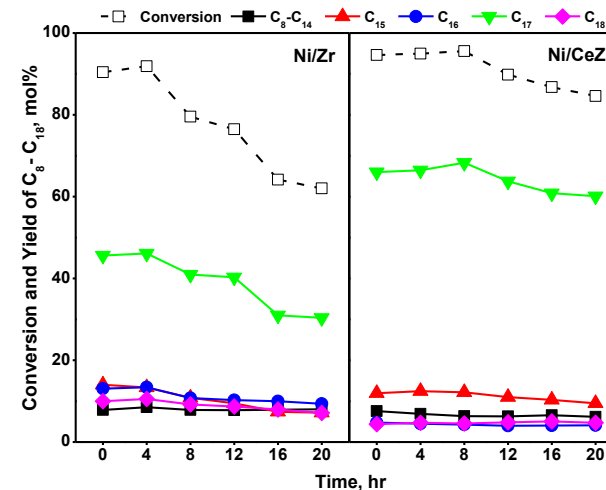
Σχήμα 17: Μετατροπή φοινικέλαιου.



Σχήμα 18: Συνεισφορά των αντιδράσεων HDO και deCO_x.



Σχήμα 19: Απόδοση σε υδρογονάνθρακες C₁₅-C₁₈.



Σχήμα 20: 20 h πείραμα σταθερότητας.



Τέλος Άσκησης

Καταλυτική εκλεκτική αποξυγόνωση φυτικών ελαίων



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

