



**Εθνικό Κέντρο Έρευνας &
Τεχνολογικής Ανάπτυξης**
**Ινστιτούτο Τεχνολογίας &
Εφαρμογών Στερεών Καυσίμων**
(ΕΚΕΤΑ / ΙΤΕΣΚ)

**Εθνικό Μετσόβιο
Πολυτεχνείο**

**Εργαστήριο Ατμοπαραγωγών
& Θερμικών Εγκαταστάσεων**
(ΕΜΠ / ΕΑ&ΘΕ)



Συνδυασμός Θερμοχημικής και Βιοχημικής Παραγωγής Βιοκαυσίμων από το Γλυκό Σόργο

**2ο Πανελλήνιο Συνέδριο Εναλλακτικών
Καυσίμων και Βιοκαυσίμων**
26 - 27 Απριλίου, 2007
Λίμνη Πλαστήρα

Σ. Σπυράκης, Λ. Φρυδά, Κ. Πανόπουλος, Ε. Κακαράς

Contact person: Κυριάκος Πανόπουλος
Τηλ: +30 210 7721213,
E-mail : kik@central.ntua.gr

- ✓ **Το Γλυκό Σόργο ως Ενεργειακή Καλλιέργεια**
- ✓ **Προτεινόμενη Διεργασία**
 - Εξεταζόμενα Σενάρια
 - Περιγραφή επιμέρους τμημάτων διεργασίας
- ✓ **Κατανομή προϊόντων Αντιδραστήρα Σύνθεσης Fischer - Tropsch**
- ✓ **Αποτελέσματα**
- ✓ **Συμπεράσματα**
- ✓ **Ερωτήσεις - Διευκρινήσεις**

Το Γλυκό Σόργο ως Ενεργειακή Καλλιέργεια



Γλυκό Σόργο			Προσεγγιστική Ανάλυση Υπολείμματος (% κβ επί ξηρού)		Στοιχειακή Ανάλυση Υπολείμματος (% κβ επί ξηρού)	
	Σύσταση (% φρέσκο)	Στρεμματική απόδοση (tn φρέσκου / ha)				
			Πτητικά	29,56	C	49,54
Μίσχος	82%	103	Σταθερός	67,16	H	6,16
Φύλλα	17%	21	Άνθρακας	96,72	N	0,90
Λοιπά	1%	1,6	Καύσιμη Ύλη	3,28	S	0,00
Σύνολο		125,6	Τέφρα	10,00	O*	40,12
Σάκχαρα	13%	16,3	Υγρασία			
			HHV επί ξηρού (kJ/kg)			18.900

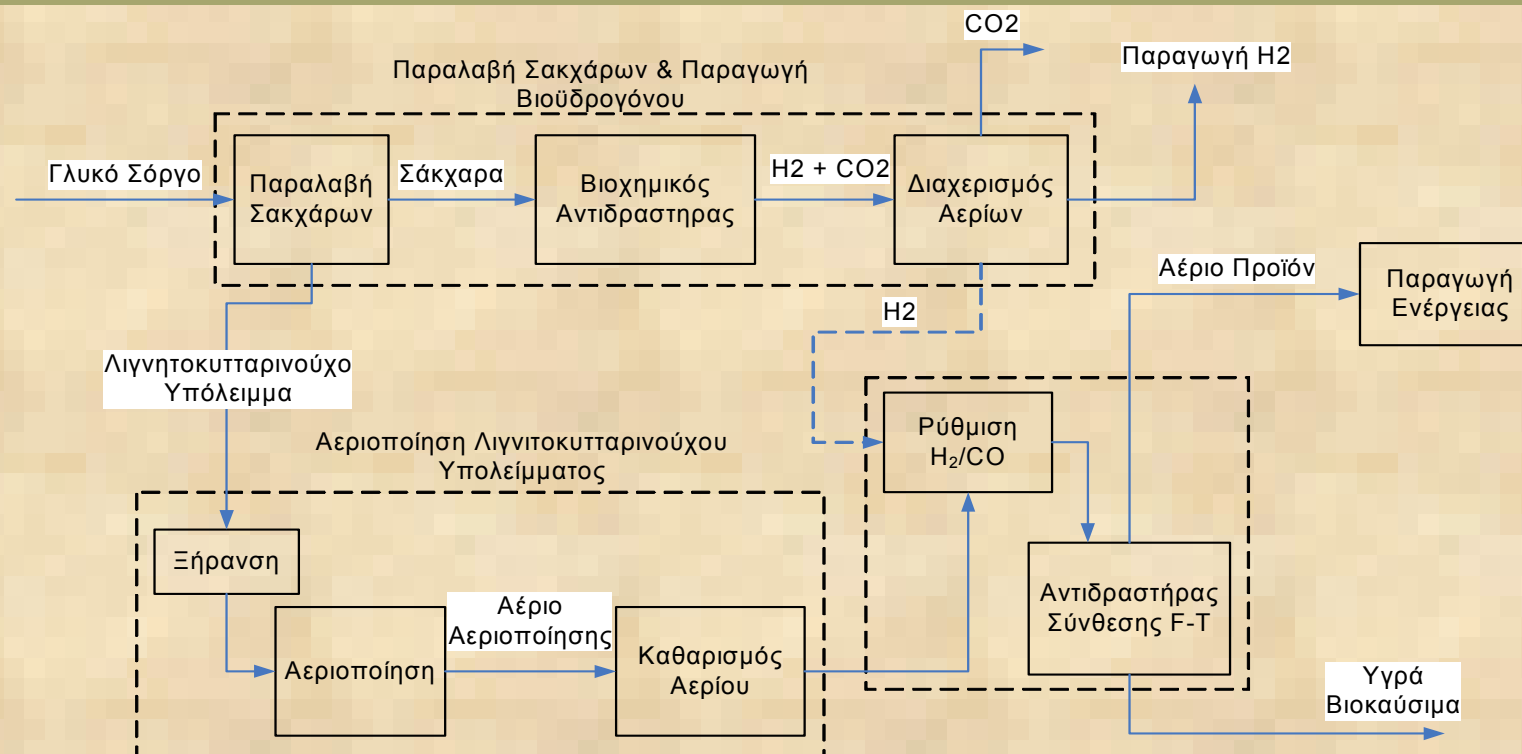
*με αφαίρεση

Χαρακτηριστικά καλλιέργειας γλυκού σόργου:

- ✓ Υψηλή στρεμματική απόδοση
- ✓ Υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα
- ✓ Σημαντικές ποσότητες λιγνιτοκυτταρινούχου υπολείμματος

➡ Το Γλυκό Σόργο αποτελεί μία από τις πλέον υποσχόμενες ενεργειακές καλλιέργειες για τη συνδυασμένη παραγωγή ενέργειας και βιοκαυσίμων

Προτεινόμενη Διεργασία



Η προτεινόμενη διεργασία αποτελείται από τα ακόλουθα 3 τμήματα:

1. Παραλαβή σακχάρων και παραγωγή βιοϋδρογόνου.
2. Αεριοποίηση λιγνοτοκυτταρινούχου υπολείμματος και καθαρισμός του αερίου.
3. Παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων.

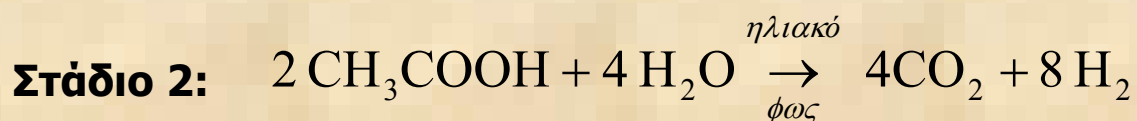
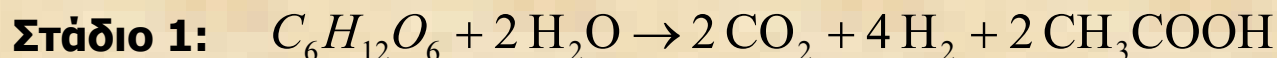
Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκαν τα ακόλουθα σενάρια:

- ✓ **Σενάριο 1α :** Συνδυασμένη χρήση βιοχημικής μεθόδου και αεριοποίησης με αέρα για την παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων
- ✓ **Σενάριο 1β :** Παράλληλη χρήση βιοχημικής μεθόδου για την παραγωγή H₂ και αεριοποίησης με αέρα για την παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων
- ✓ **Σενάριο 2α:** Συνδυασμένη χρήση βιοχημικής μεθόδου και αεριοποίησης με ατμό για την παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων
- ✓ **Σενάριο 2β:** Παράλληλη χρήση βιοχημικής μεθόδου για την παραγωγή H₂ και αεριοποίησης με ατμό για την παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων

Παραλαβή Σακχάρων & Παραγωγή Βιοϋδρογόνου



- ✓ Η παραλαβή των σακχάρων μπορεί να πραγματοποιηθεί με:
 1. Συμπίεση
 2. Άλεση & Συμπίεση
 3. Έκπλυση & Συμπίεση
- ✓ Μετά την παραλαβή των σακχάρων απαιτείται η συμπύκνωση του προϊόντος και η αποθήκευσή του.
- ✓ Για την παραγωγή βιοϋδρογόνου χρησιμοποιείται σύστημα βιοχημικών αντιδραστήρων ζύμωσης δύο σταδίων.



- ✓ Η απόδοση μετατροπής της γλυκόζης είναι σε άμεση εξάρτηση με το χρόνο παραμονής στον αντιδραστήρα.
- ✓ Στην παρούσα εργασία η απόδοση μετατροπής της γλυκόζης επιλέγεται ίση με 85% που αντιστοιχεί σε χρόνο παραμονής 72-84 ώρες
- ✓ Ο διαχωρισμός του παραγόμενου βιοϋδρογόνου πραγματοποιείται μέσω μεμβρανών

Αεριοποίηση & Καθαρισμός Παραγόμενου Αερίου (1/2)



- ✓ Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν οι ακόλουθες δυνατότητες αεριοποίησης:
1. Αεριοποίηση με αέρα σε ατμοσφαιρική πίεση, θερμοκρασία 800 °C και $\lambda=0,33$
 2. Αεριοποίηση με ατμό σε πίεση 26 bar και θερμοκρασία 800 °C και λόγο ατμού προς βιομάζα STBR=0,90

Συστατικά	Αεριοποίησης με Αέρα	Αεριοποίηση με Ατμό
H ₂ O	8,67%	22,73%
N ₂	43,98%	0,28%
H ₂	16,12%	33,07%
CO	18,46%	19,64%
CO ₂	10,52%	14,28%
CH ₄	2,24%	9,98%
H ₂ /CO	0,87	1,68
λ ή STBR	0,33	0,90

Σύσταση παραγόμενο αέριο κατά την αεριοποίηση

- ✓ Η αεριοποίηση με αέρα υπό πίεση αυξάνει την περιεκτικότητα του αερίου σε CH₄, το οποίο είναι αδρανές κατά την σύνθεση F-T.
- ✓ Η συμπίεση του αερίου πραγματοποιείται μετά τον καθαρισμό του με χρήση τριβάθμιου συμπιεστή με ενδιάμεση ψύξη.
- ✓ Κατά την αεριοποίηση με ατμό η τελική περιεκτικότητα του αερίου σε υδρατμό καθιστά ενεργειακά ασύμφορη την συμπίεση του μετά τον καθαρισμό του.
- ✓ Αεριοποίηση με O₂ δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα για μικρής κλίμακας μονάδες.

Αεριοποίηση & Καθαρισμός Παραγόμενου Αερίου (2/2)



Είδος Ρυπαντή	Απαιτήσεις καθαρισμού	Τεχνικές καθαρισμού αερίου	
		Ψυχρός καθαρισμός	Εν θερμό καθαρισμός
Στερεά Σωματίδια	0 ppm	Κυκλώνες, Φίλτρα, Έκπλυση	Κεραμικά Φίλτρα
Ενώσεις Θείου	1-10 ppm (συνολικά)	-	Χρήση πρόσθετων Ca εντός του αεριοποιητή
H ₂ S		Έκπλυση με ZnO	Χρήση προσροφητικών κλινών μετά τον αεριοποιητή
COS		Φίλτρα ενεργού άνθρακα	
Ενώσεις Αζώτου	10-20 ppm (συνολικά)	-	
NH ₃		Υδατική έκπλυση	Επιλεκτική Οξείδωση
HCN		Φίλτρα ενεργού άνθρακα	
Αλκάλια	10 ppm	Φίλτρα ενεργού άνθρακα	Χρήση πρόσθετων εντός του αεριοποιητή
HCl	10 ppm	Υδατική έκπλυση	Χρήση πρόσθετων εντός του αεριοποιητή
Πίσεις	Χαμηλότερη από το σημείο δρόσου στην πίεση λειτουργίας του F-T	Θερμική διάσπαση πισών, Έκπλυση με έλαιο	Θερμική και καταλυτική διάσπαση πισών
BTX	Χαμηλότερη από το σημείο δρόσου στην πίεση λειτουργίας του F-T	Θερμική διάσπαση πισών, Έκπλυση με έλαιο	Θερμική και καταλυτική διάσπαση πισών

Απαιτήσεις καθαρισμού αερίου για χρήση του σε αντιδραστήρες σύνθεσης F-T για παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων

Καθαρισμός παραγόμενου αερίου

1. Ψυχρός καθαρισμός
 - ✓ Εμπορικά διαθέσιμη τεχνική
 - ✓ Ενεργειακά επιφέρει απώλειες λόγω απαίτησης ψύξης του αερίου
2. Εν θερμό καθαρισμός
 - ✓ Ενεργειακά συμφέρουσα μόνο σε εφαρμογές υπό πίεση
 - ✓ Μη εμπορικά διαδεδομένη

Τεχνική Σύνθεσης Fischer – Tropsch (1/2)

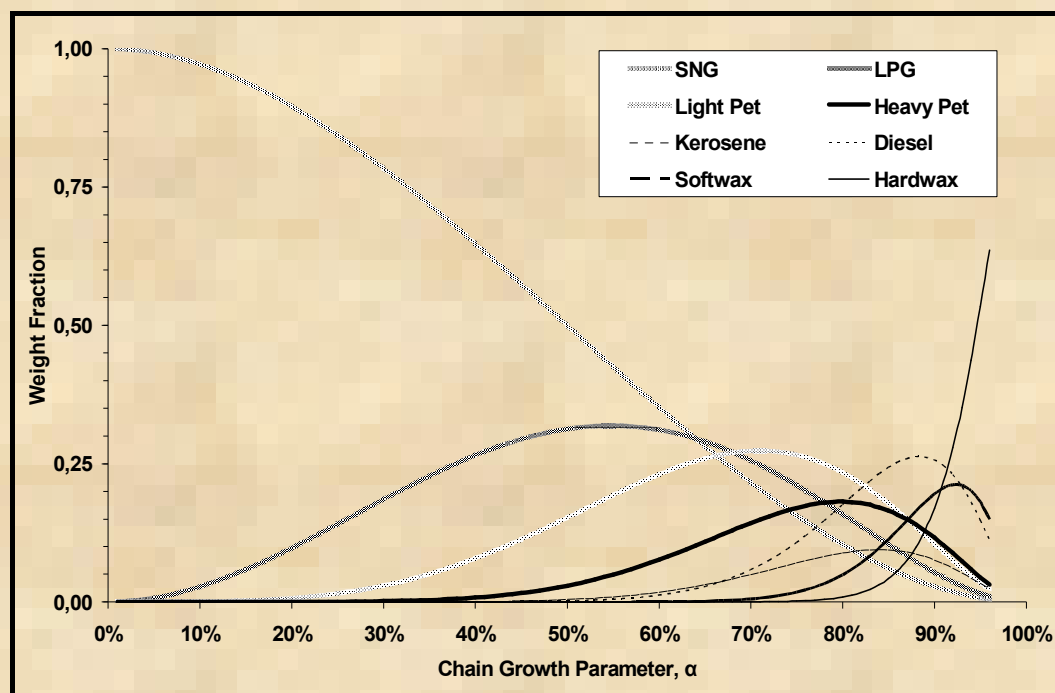
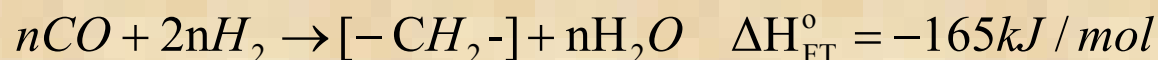


- ✓ Η τεχνική σύνθεσης F-T για την παραγωγή υγρών καυσίμων είναι γνωστή από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα.
- ✓ Κατά τη διάρκεια του Β' Π.Π. η Γερμανία παρήγαγε 600.000 tn ανά έτος μέσω συνδυασμένων μονάδων αεριοποίησης και αντιδραστήρων F-T.
- ✓ Η αύξηση των τιμών του πετρελαίου & οι απαιτήσεις για περιορισμό των εκπομπών CO₂ έστρεψαν το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη των βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών.
- ✓ Το τελικό προϊόν της τεχνικής σύνθεσης F-T, αν και είναι 40-50% ακριβότερο από αντίστοιχες τεχνικές παραγωγής βιοαιθανόλης και βιοϋδρογόνου έχει το πλεονέκτημα της αξιοποίησης υπάρχουσας υποδομής.
- ✓ Το κόστος παραγωγής σήμερα κυμαίνεται στα 16€/GJ.
- ✓ Η συστηματική έρευνα και ανάπτυξη της τεχνικής σύνθεσης F-T και η δημιουργία μεγάλων μονάδων αναμένεται να περιορίσει το κόστος παραγωγής κάτω από τα 9€/GJ.

Τεχνική Σύνθεσης Fischer – Tropsch (2/2)



- ✓ Η τεχνική σύνθεσης F-T βασίζεται στην αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας μέσω καταλυτικών αντιδράσεων



Κατανομή προϊόντων σύνθεσης Fischer–Tropsch κατά Anderson-Schulz-Flory

- ✓ Για τη μοντελοποίηση του αντιδραστήρα σύνθεσης F-T θεωρήθηκε η κατανομή προϊόντων κατά Anderson-Schulz-Flory
- ✓ Η κατανομή ASF περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\log \left(\frac{W_n}{n} \right) = n \log \alpha + \log \left[\frac{(1 - \alpha)^2}{\alpha} \right]$$

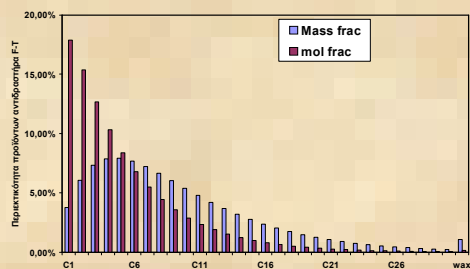
- ✓ Για τον υπολογισμό της πιθανότητας αύξησης της ανθρακικής αλυσίδας - α , χρησιμοποιείται η ακόλουθη σχέση:

$$\alpha = \frac{k_{HC1} \cdot P_{CO}}{k_{HC1} \cdot P_{CO} + k_{HC5} \cdot P_{H_2} + k_{HC6}}$$

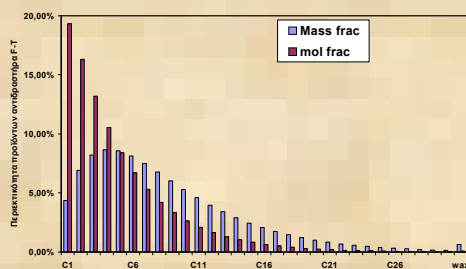
Κατανομή Προϊόντων Αντιδραστήρα Σύνθεσης F-T



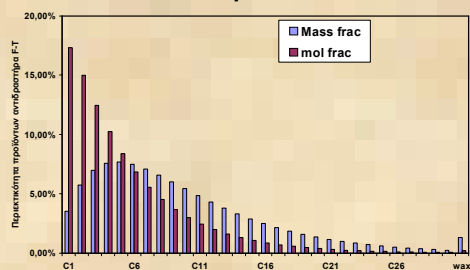
Συστατικά	Σενάριο 1α	Σενάριο 1β	Σενάριο 2α	Σενάριο 2β
H ₂ O	6,97%	4,74%	20,69%	19,61%
N ₂	35,39%	42,32%	0,26%	0,28%
H ₂	32,51%	22,89%	39,06%	36,19%
CO	14,85%	10,39%	17,88%	16,52%
CO ₂	8,47%	17,50%	13,00%	17,39%
CH ₄	1,80%	2,16%	9,09%	9,98%
H ₂ /CO	2,19	2,20	2,18	2,19
Πιθανότητα	80,61%	79,10%	81,22%	80,95%



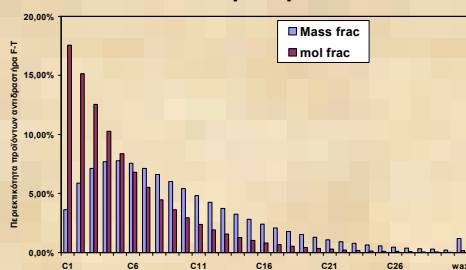
Σενάριο 1α



Σενάριο 1β



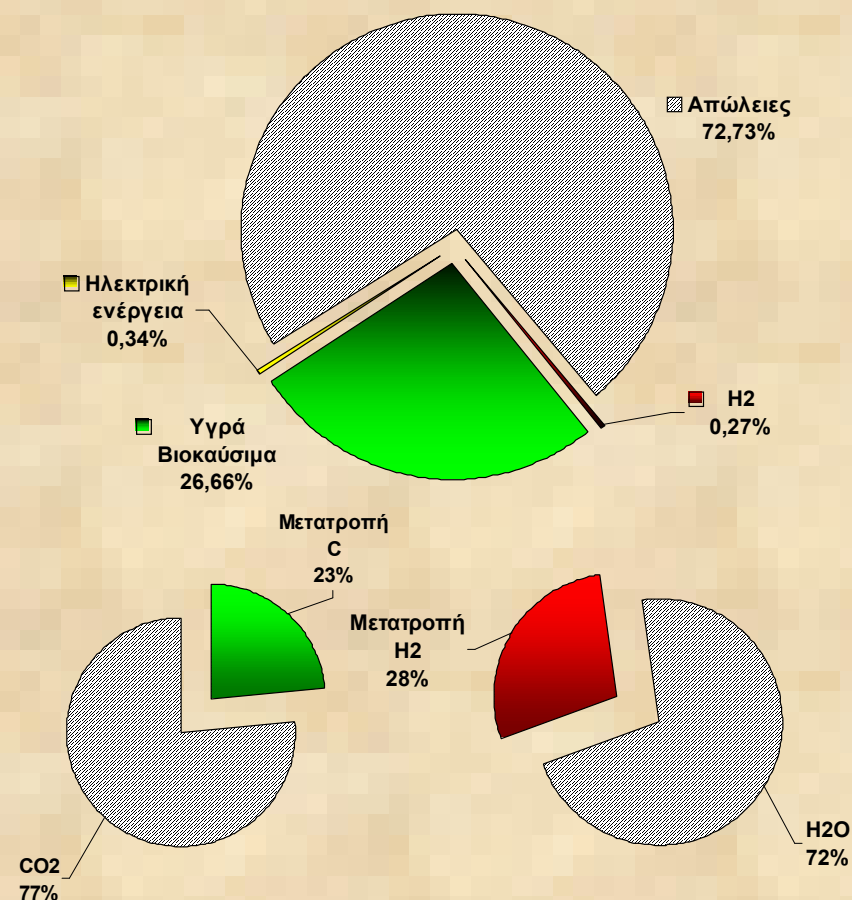
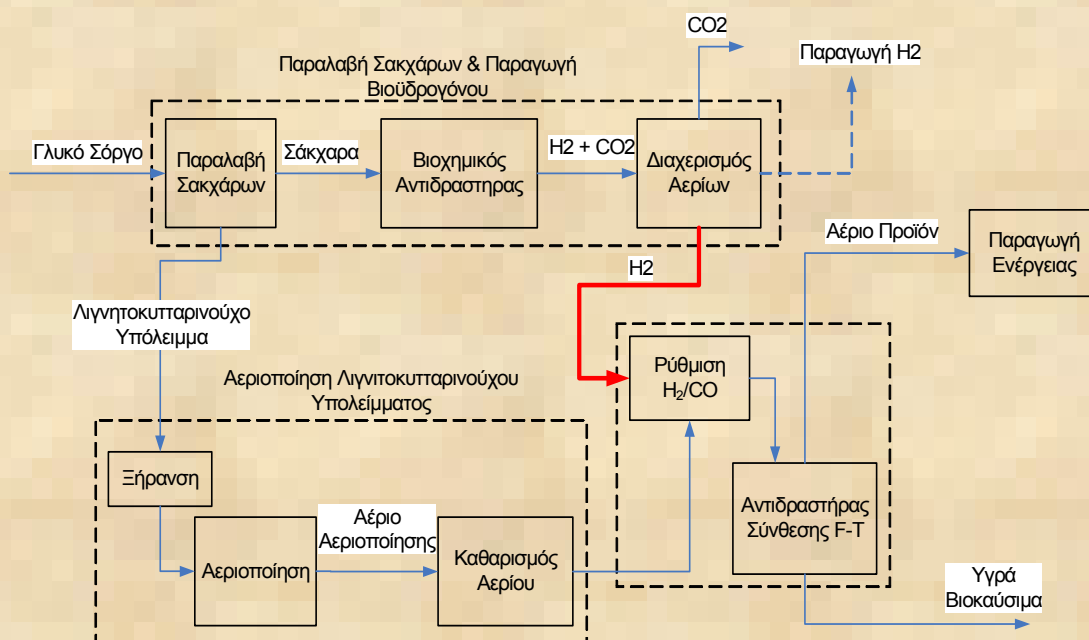
Σενάριο 2α



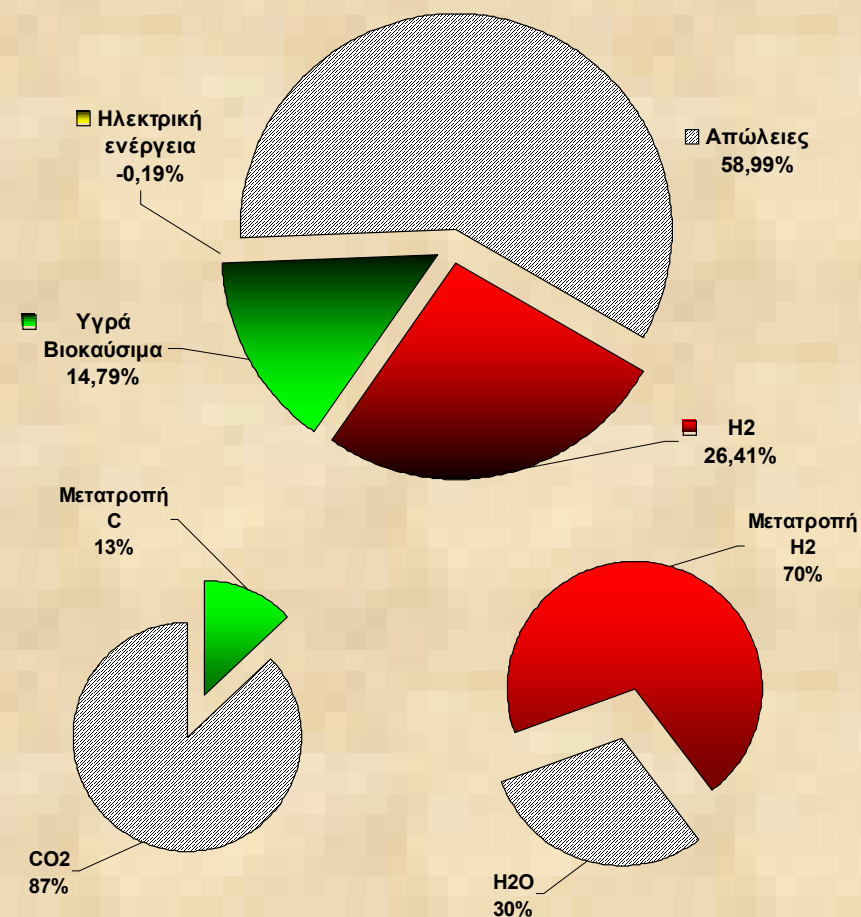
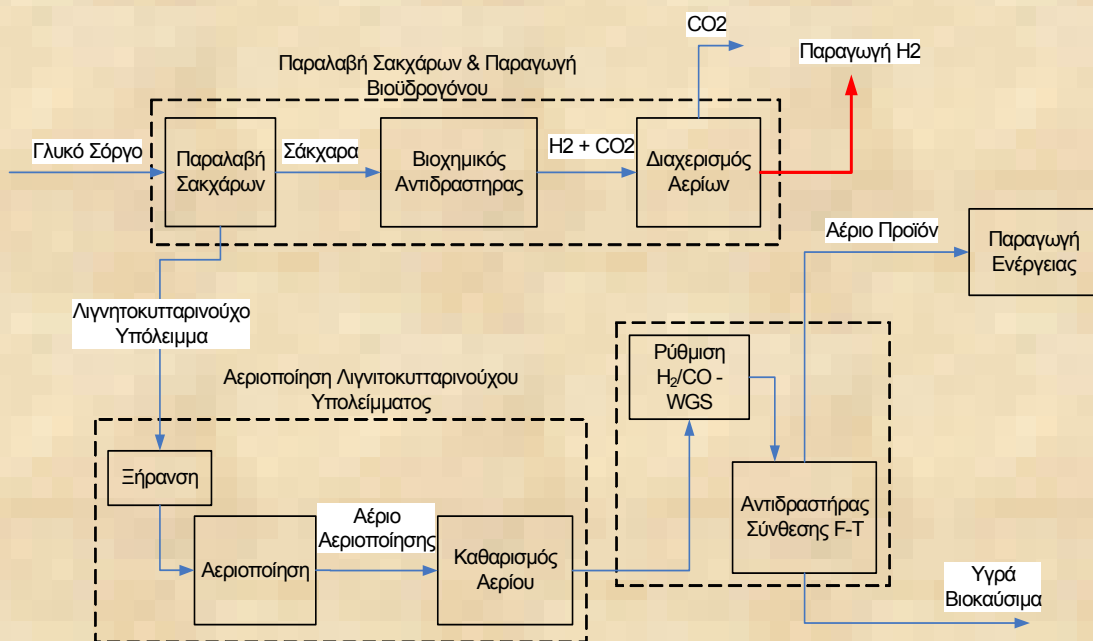
Σενάριο 2β

- ✓ Η διαφοροποίηση στη σύσταση του τροφοδοτούμενου αερίου συνεπάγεται διαφορετική πιθανότητα αύξησης της ανθρακικής αλυσίδας.
- ✓ Χρήση H₂ το οποίο έχει παραχθεί με τη βιοχημική μέθοδο ευνοεί το σχηματισμό βαρύτερων υδρογονανθράκων – Σενάρια 1α και 2α.
- ✓ Χρήση αντιδραστήρων μετατόπισης (WGS) περιορίζει τη μερική πίεση του CO, ευνοεί το σχηματισμό ελαφρύτερων υδρογονανθράκων - Σενάρια 1β και 2β.

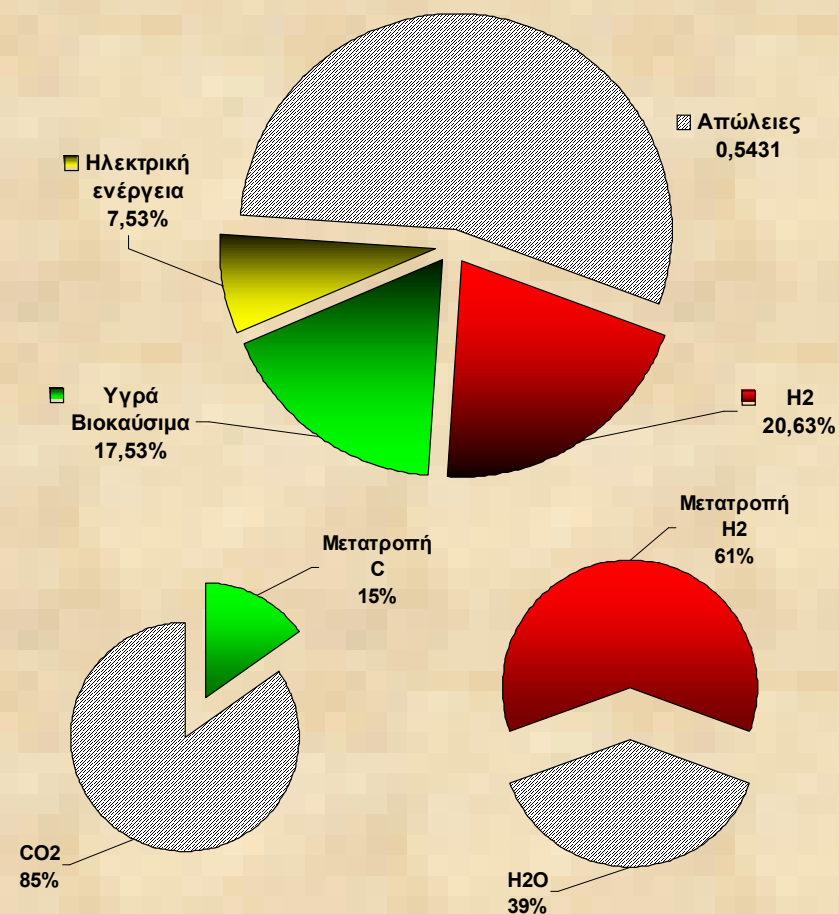
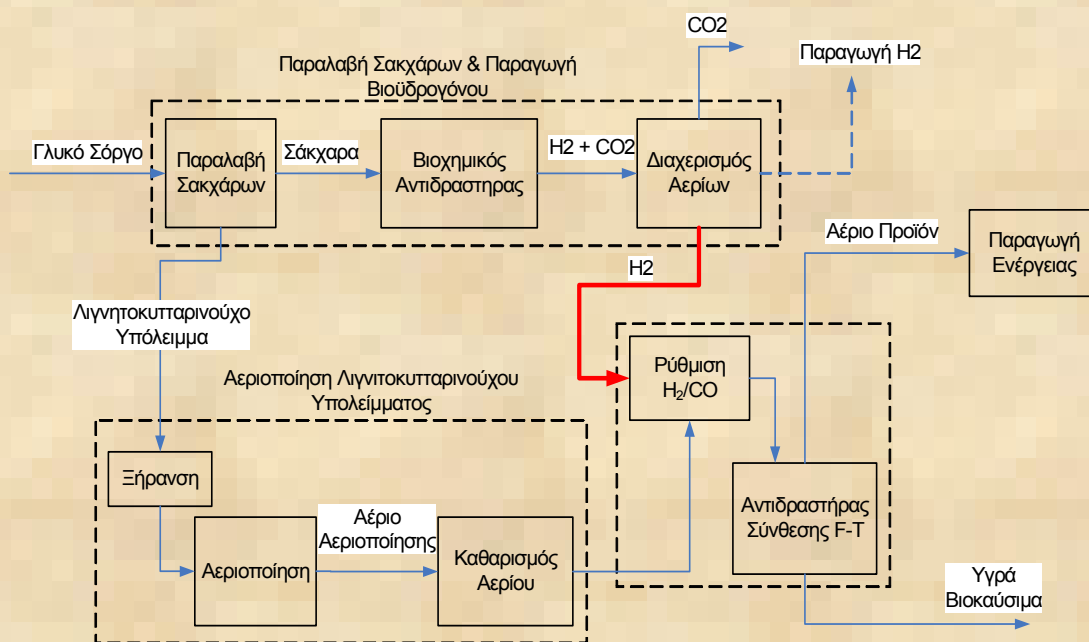
Συνδυασμένη χρήση βιοχημικής μεθόδου & αεριοποίησης με αέρα



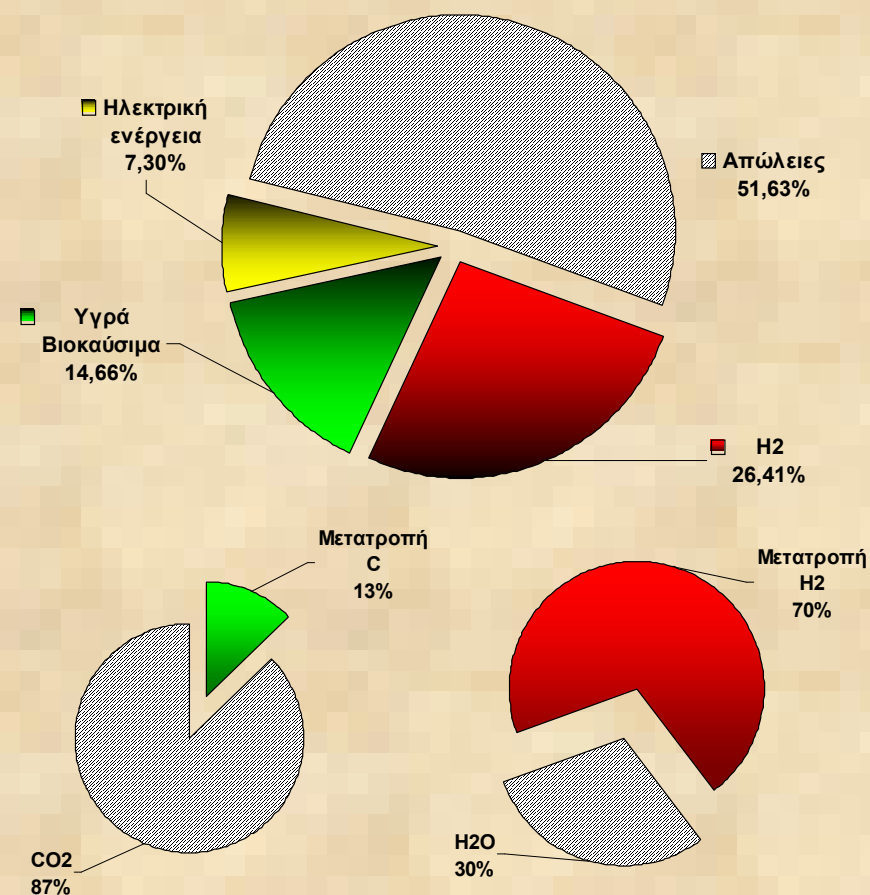
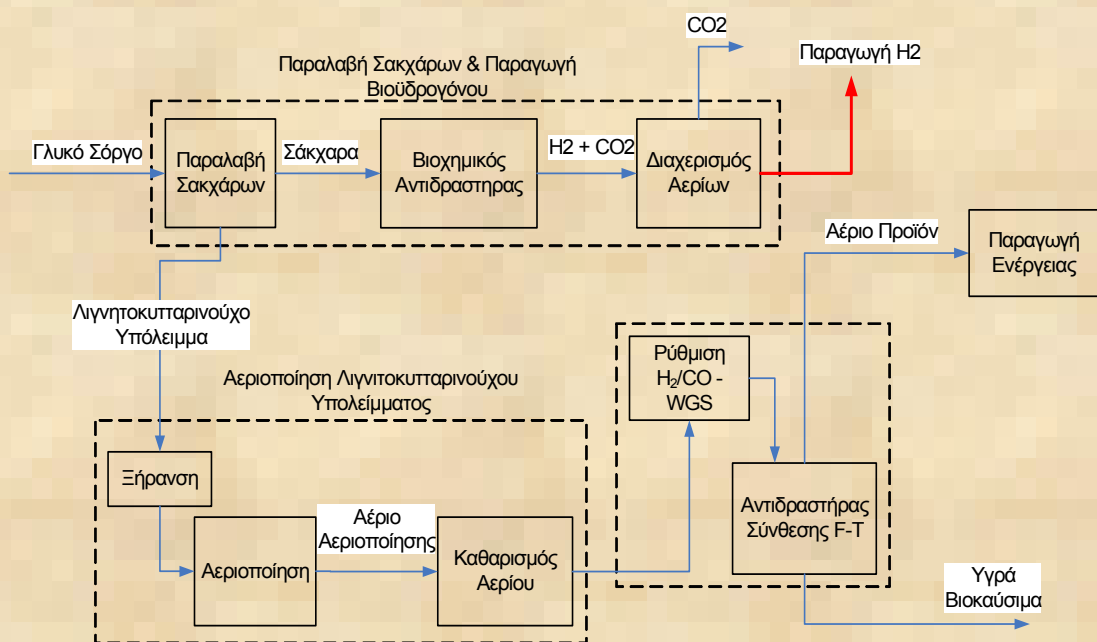
Παράλληλη χρήση βιοχημικής μεθόδου & αεριοποίησης με αέρα



Συνδυασμένη χρήση βιοχημικής μεθόδου & αεριοποίησης με ατμό



Παράλληλη χρήση βιοχημικής μεθόδου & αεριοποίησης με ατμό



Συμπεράσματα



Η επιλογή μεταξύ παράλληλης και συνδυασμένης χρήσης βιοχημικών και θερμοχημικών μεθόδων εξαρτάται από:

- ✓ Την δυνατότητα αξιοποίησης του παραγόμενου βιοϋδρογόνου με ενεργειακά αποδοτικό και αξιόπιστο τρόπο
- ✓ Το κόστος παραγωγής των υγρών βιοκαυσίμων μέσω της τεχνικής σύνθεσης Fischer-Tropsch
- ✓ Τα οικονομικά οφέλη από την πώληση της πώληση των βιοκαυσίμων
- ✓ Αστάθμητους παράγοντες



**Εθνικό Κέντρο Έρευνας &
Τεχνολογικής Ανάπτυξης**
**Ινστιτούτο Τεχνολογίας &
Εφαρμογών Στερεών Καυσίμων**
(ΕΚΕΤΑ / ΙΤΕΣΚ)

**Εθνικό Μετσόβιο
Πολυτεχνείο**

**Εργαστήριο Ατμοπαραγωγών
& Θερμικών Εγκαταστάσεων**
(ΕΜΠ / ΕΑ&ΘΕ)



Συνδυασμός Θερμοχημικής και Βιοχημικής Παραγωγής Βιοκαυσίμων από το Γλυκό Σόργο

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ - ΔΙΕΥΚΡΙΝΗΣΕΙΣ