

Παραγωγή Βιο-καυσίμων & Χρήσιμων Χημικών Προϊόντων μέσω Καταλυτικής Πυρόλυσης Βιομάζας με Ζεολιθικά και Μεσοπορώδη Αργιλιοπυριτικά Υλικά

Ε.Φ. Ηλιοπούλου^{1,2}, Κ.Σ. Τριανταφυλλίδης¹, Ε.Β. Αντωνάκου²,
Ι.Α. Βασάλος², Α.Α. Λάμπας²

¹Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124 Θεσσαλονίκη

²Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών, ΕΚΕΤΑ, Θέρμη, Θεσσαλονίκη

Τεχνολογικές προκλήσεις στους τομείς της ενέργειας, των καυσίμων και της χημικής βιομηχανίας:

Χρήση βιομάζας για την παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων και χρήσιμων χημικών προϊόντων

Η ΕΕ προωθεί την έρευνα/χρήση των βιοκαυσίμων:

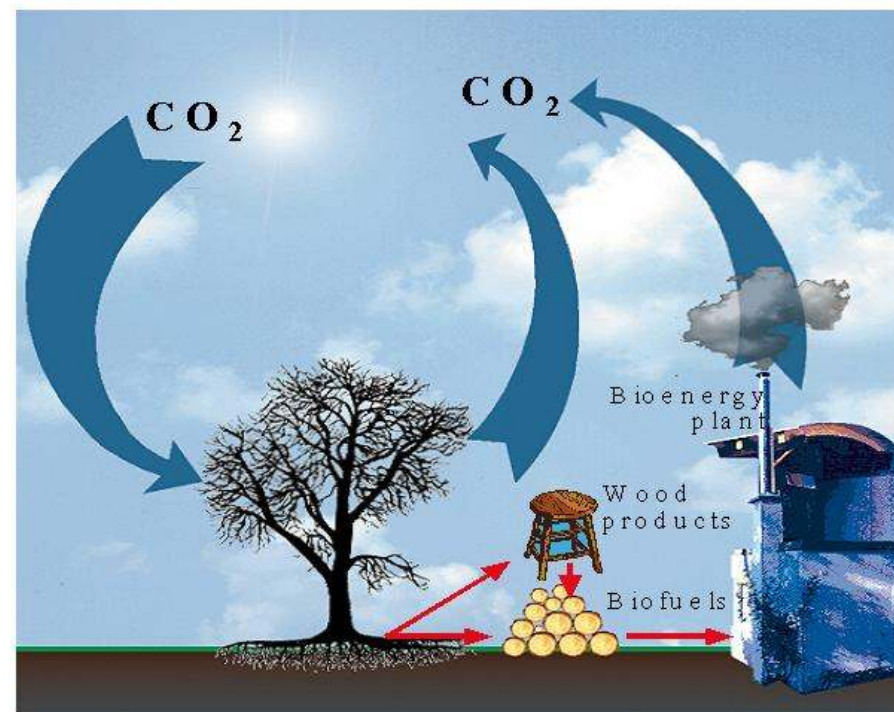
- FP7-5 Θεματική ενότητα "Ενέργεια": προκηρύξεις υποβολής προτάσεων σχετικών με την έρευνα στην παραγωγή βιο-καυσίμων 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς
- "Κατευθυντήρια οδηγία" χρήσης 5.75 % βιο-καυσίμων στη συνολική αγορά ντίζελ & βενζίνης έως το 2010

Κοινωνικο-οικονομικά οφέλη:

- Περιορισμός Ευρωπαϊκής ενεργειακής εξάρτησης από το εισαγόμενο αργό πετρέλαιο
- Βελτίωση αγροτικής οικονομίας και δημιουργία νέων θέσεων εργασίας μέσω προώθησης ενεργειακών καλλιεργειών

Περιβαλλοντικές επιπτώσεις:

- Μείωση εκπομπών CO₂ (στόχος *Kyoto* πρωτοκόλλου για μείωση των εκπομπών Αερίων Θερμοκηπίου κατά 8% από το 1990 έως το 2010)



Χρήση βιομάζας και κύκλος διοξειδίου του άνθρακα

Η Βιομάζα ως ανανεώσιμη πηγή

➤ Δυνατότητα χρήσης διαφόρων τύπων βιομάζας:

παράγωγα ξύλου, ενεργειακές καλλιέργειες, ανακυκλωμένα φυτικά έλαια, αγροτικά και βιολογικά αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, κτλ.

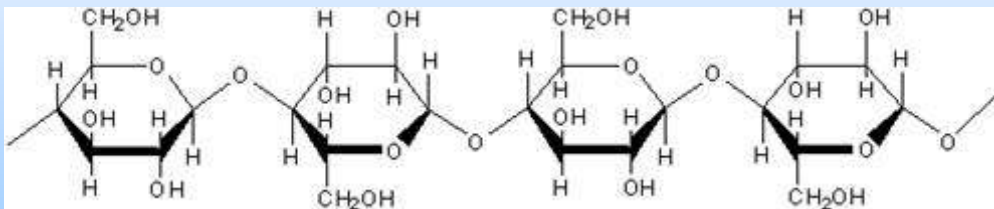
➤ Η χημική δομή και σύσταση της βιομάζας

ύψιστης σημασίας για την παραγωγή καυσίμων (βιο-ελαίου) και χημικών προϊόντων

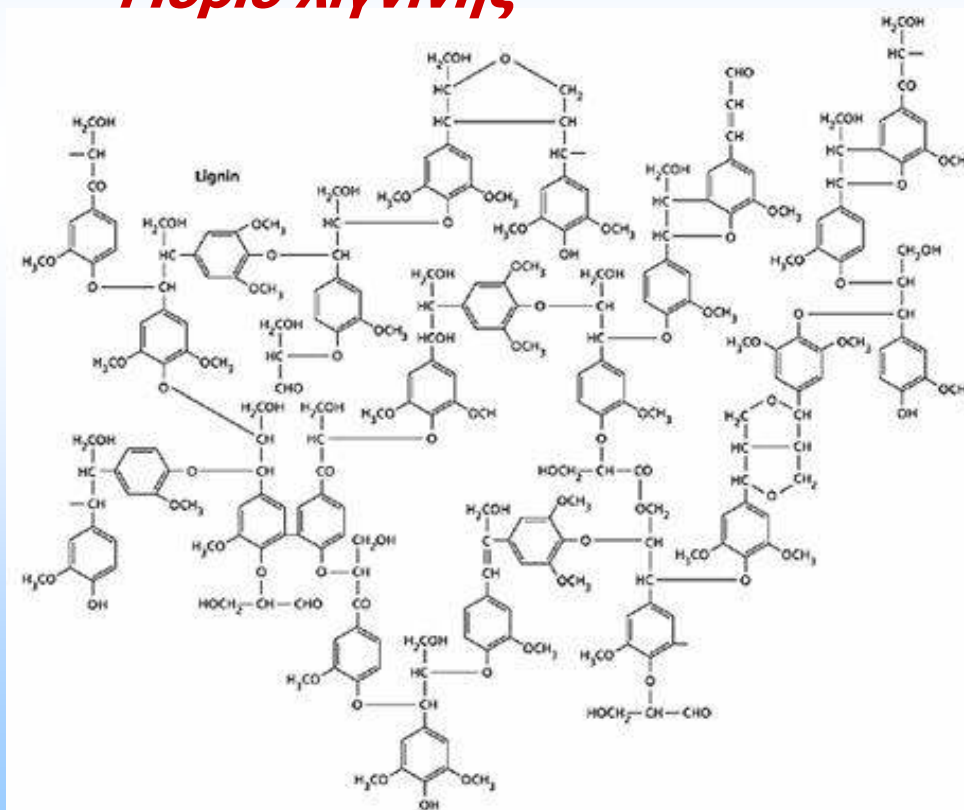
Κύρια οργανικά συστατικά βιομάζας:

- Κυτταρίνη: γενικός τύπος $(C_6H_{10}O_5)_n$, MB: 300.000-500.000
- Ημικυτταρίνη: γενικός τύπος $(C_5H_8O_4)_n$
- Λιγνίνη

Τμήμα μορίου κυτταρίνης



Μόριο Λιγνίνης



Ενεργειακές χρήσεις βιομάζας

Η βιομάζα αποτελεί τη μοναδική ανανεώσιμη πηγή που οδηγεί στην παραγωγή υγρών, αερίων και στερεών καυσίμων
μέσω

- βιολογικών διεργασιών (αναερόβια χώνευση και ζύμωση)
- θερμοχημικών διεργασιών (καύση, αεριοποίηση και πυρόλυση)

Τεχνολογίες (Θερμο)χημικής αξιοποίησης βιομάζας

Τεχνολογία	Κύριο προϊόν	Εφαρμογή (παράδειγμα)
Πυρόλυση • Ταχεία πυρόλυση • Καταλυτική ταχεία πυρόλυση • Αργή πυρόλυση	Αέρια	Αέριο καύσιμο
	Υγρά	Βιο-έλαιο: Υποκατάστατο συμβατικών καυσίμων Εξαγωγή χημικών προϊόντων
	Στερεό υπόλειμμα (charcoal)	Στερεό καύσιμο
Υγροποίηση	Υγρά	Υγρό καύσιμο
Αεριοποίηση	Αέρια (CO, CO ₂ , H ₂)	Αέριο καύσιμο: Αέριο σύνθεσης, H₂
Καύση	Θερμότητα	Παραγωγή ατμού/ ηλεκτρικής ενέργειας

Ταχεία πυρόλυση βιομάζας

Κύρια χαρακτηριστικά διεργασίας:

- υψηλοί ρυθμοί θέρμανσης και μεταφοράς θερμότητας απαιτούν λεπτόκοκκη τροφοδοσία βιομάζας
- *χρήση αδρανών στερεών φορέων θερμότητας στη συμβατική πυρόλυση βιομάζας*
- προσεκτικός έλεγχος θερμοκρασίας (~500°C)
- άμεση ψύξη ατμών πυρόλυσης ενισχύει την παραγωγή βιο-ελαίου

Προϊόντα:

- βιο-έλαιο (-80% κ.β. επί ξηρής τροφοδοσίας)
- charcoal και αέριο, ως "παραπροϊόντα"



Σχεδιαστικός τύπος αντιδραστήρα:
Ρευστοστερεά κλίνη (συνηθέστερα)

Εφαρμογές βιο-ελαίου:

- σε πολλές στατικές εφαρμογές (π.χ. καυστήρες, φούρνοι, μηχανές και στροβιλοκινητήρες)
- στην παραγωγή/εξαγωγή χημικών προϊόντων (π.χ. αρωματικές ουσίες τροφίμων, εξειδικευμένες ουσίες, ρητίνες, αγρο-χημικά, λιπάσματα, κτλ.)
- *Εξετάζεται η δυνατότητα αναβάθμισης βιο-ελαίου προς καύσιμα μεταφορών*

Καταλυτική Πυρόλυση Βιομάζας

Χρήση στερεού καταλύτη ως *ενεργού φορέα θερμότητας* στην πυρόλυση βιομάζας στοχεύει στην παραγωγή βιο-ελαίου με βελτιωμένες ιδιότητες:

- *αυξημένη σταθερότητα και χαμηλή διαβρωσιμότητα,*
- *αυξημένη συγκέντρωση χημικών ενώσεων υψηλής προστιθέμενης αξίας*
- *εμπλουτισμός οργανικής φάσης με υδρογονάνθρακες και PAHs και ελαχιστοποίηση οξυγονούχων ενώσεων (τροφοδοσία σε διεργασίες συμβατικών διυλιστηρίων)*

Σκοπός Μελέτης

➤ Αξιολόγηση:

- **μικροπορώδων ζεολιθών (USY και ZSM-5)**
- **υψηλής τάξης μεσοπορώδων αργιλιοπυριτικών ενώσεων (Al-MCM-41)**

ως καταλύτες για την πυρόλυση λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας από παράγωγα ξύλου

➤ **Διερεύνηση της επίδρασης χαρακτηριστικών οξύτητας και πορώδους των καταλυτών στην απόδοση και την εκλεκτικότητα της διεργασίας**

Εργαστηριακή Μονάδα και Πειραματικές Συνθήκες

Τύπος πειράματος:

*In-situ αναβάθμιση
προϊόντων/ατμών από
την πυρόλυση βιομάζας*

Πειραματικές Συνθήκες:

Αντιδραστήρας: Σταθερής κλίνης

Καταλύτης: 0.7 g

Βιομάζα: 1.5 g

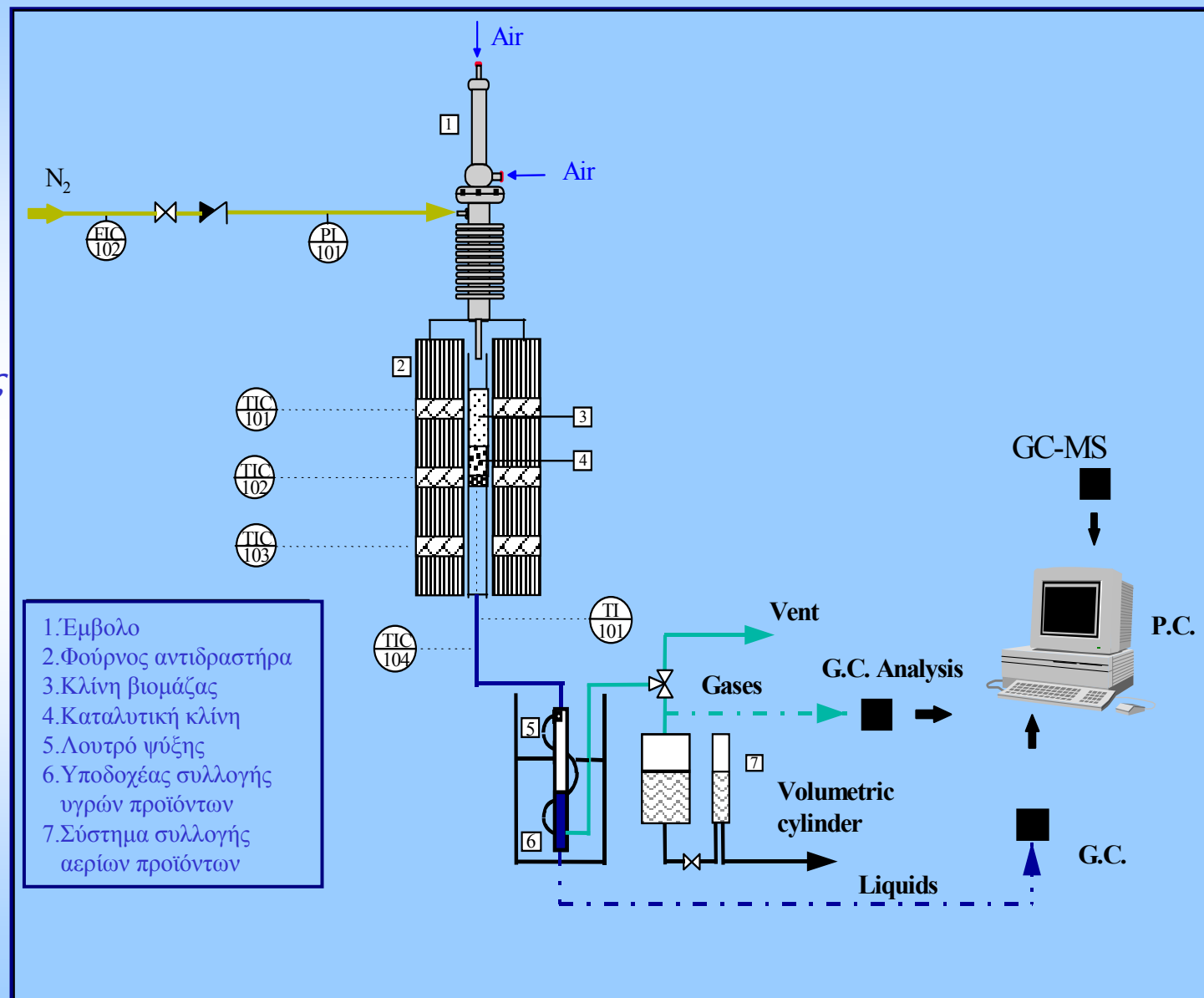
Θερμοκρασία: 500°C

Run time: 15 min

Χρόνος Επαφής: 4.5 sec

Φέρον αέριο: N₂ (100cc/min)

Mode: Ex-bed



Ανάλυση Προϊόντων

❖ **Ανάλυση Αερίων**

- HP 6890 GC, εφοδιασμένος με τέσσερις στήλες για την ανάλυση των αερίων πυρόλυσης (Προ-στήλη:OV-101; Στήλες: Porapak N, Molecular Sieve 5A και Rt-Qplot(30m x 0.53mm ID)

❖ **Ανάλυση Ολικών Υγρών Προϊόντων (*Total Liquid Product: TLP*)**

- Διαχωρισμός οργανικής από υδατική φάση με χρήση διχλωρομεθανίου
- ASTM τεχνικές χαρακτηρισμού (ASTM 4052 (πυκνότητα), ASTM D1744 (H₂O), ASTM D445 (ιξώδες στους 50°C), ASTM D4530 (MCRT), ASTM D97 (σημείο ροής), ASTM D93 (σημείο ανάφλεξης), ASTM D4809 (θερμογόνο δύναμη))

❖ **Ανάλυση Οργανικής Φάσης**

- HP 5989 GC/MS για λεπτομερή ποιοτική ανάλυση (εφοδιασμένος με στήλη HP-5MS(30m x 0.25mmID x 0.25 μm)
- HP 5890 GC για ποσοτική ανάλυση φαινολών (εφοδιασμένος με στήλη HP-5(10m x 0.53mmID x 2.65m) και FID ανιχνευτή)

❖ **Ανάλυση υδατικής φάσης**

- HP 5890 GC για ποσοτική ανάλυση υδατοδιαλυτών ενώσεων (οξικό οξύ, μεθανόλη κτλ)

Καταλύτες:

"Νανοδομημένα" μικρο- ή μεσοπορώδη υλικά:

- κρυσταλλικοί ζεόλιθοι,
- μερικώς κρυσταλλικά ζεολιθικά υλικά,
- τύπου MCM-41 μεσοπορώδη υλικά, SBA-15, MSU, HMS, κτλ.

Μέθοδοι σύνθεσης/παρασκευής:

αυτο-οργάνωση με χρήση επιφανειοδραστικών μορίων, υδροθερμική σύνθεση

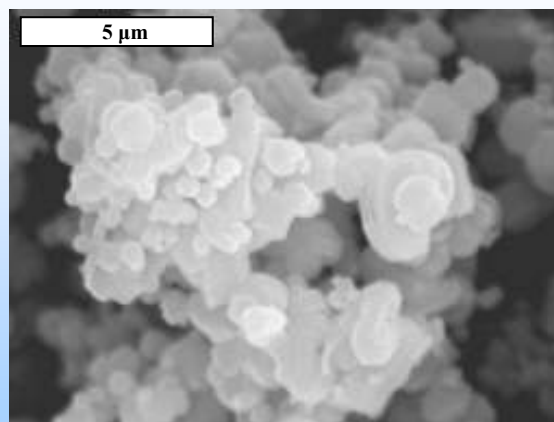
Εικόνες μικρο-μεσοπορώδων υλικών σε:

Μάκρο- (mm) κλίμακα



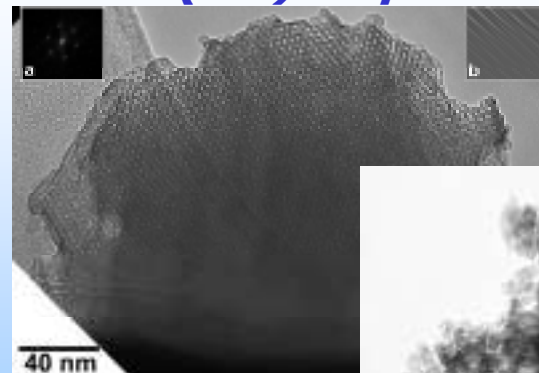
Φωτογραφία

Μίκρο- (μm) κλίμακα

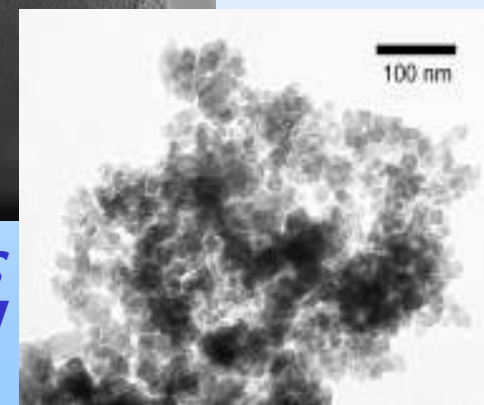


Εικόνα SEM

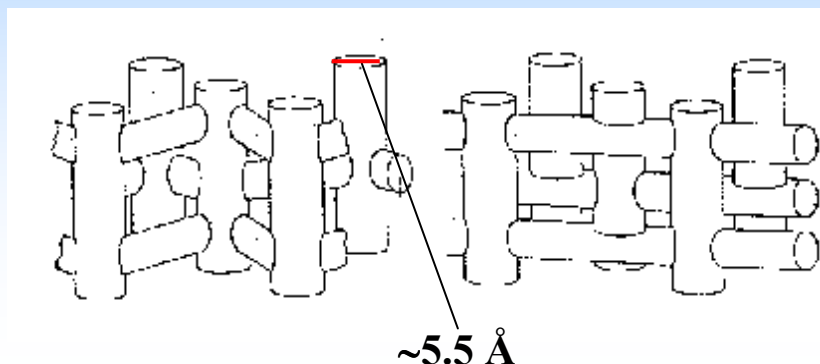
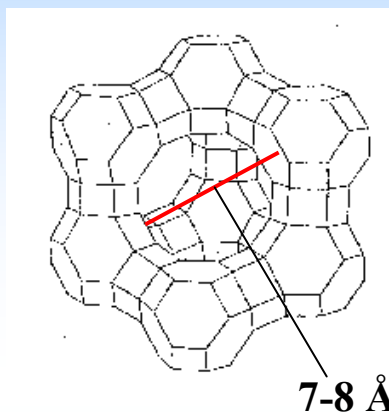
Νάνο- (nm) κλίμακα



**Εικόνες
TEM**



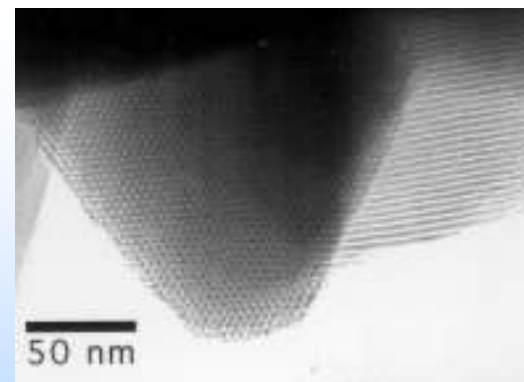
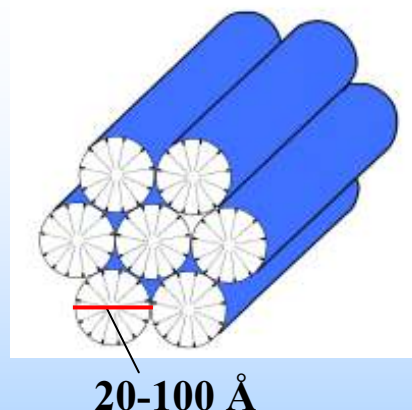
Αντιπροσωπευτικά Μικροπορώδη (ζεολιθικά) και Μεσοπορώδη Καταλυτικά Υλικά



**Κλασσικοί
Μικροπορώδεις
Ζεόλιθοι**

(α) Ζεόλιθος Υ,
(β) Ζεόλιθος ZSM-5

MCM-41
Μεσοπορώδη
(Αργίλιο)Πυριτικά Υλικά
με εξαγωνική δομή πόρων

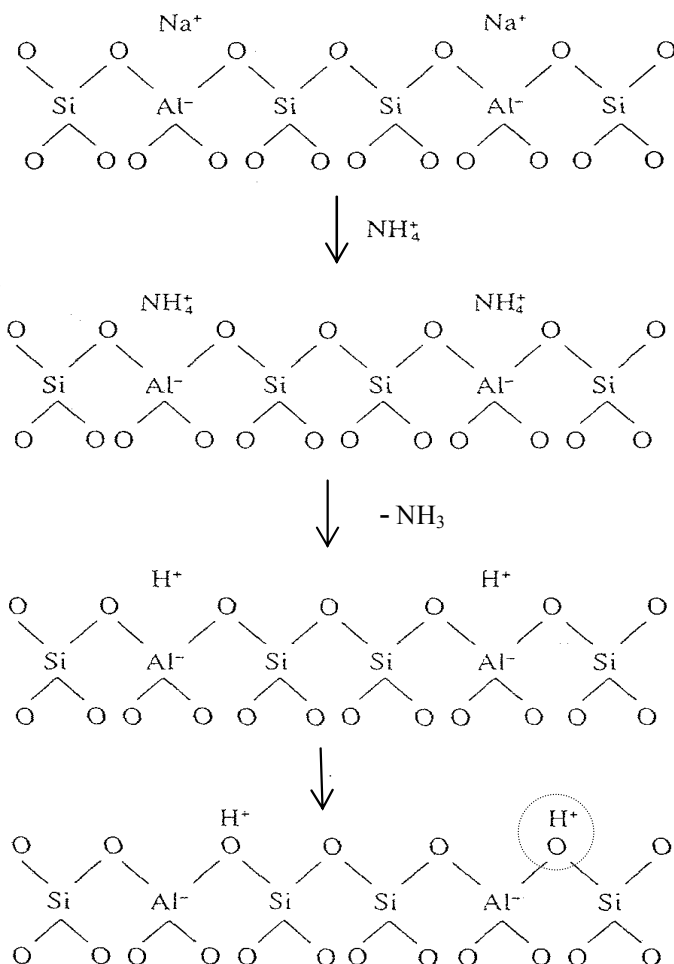


TEM εικόνες MCM-41 υλικού

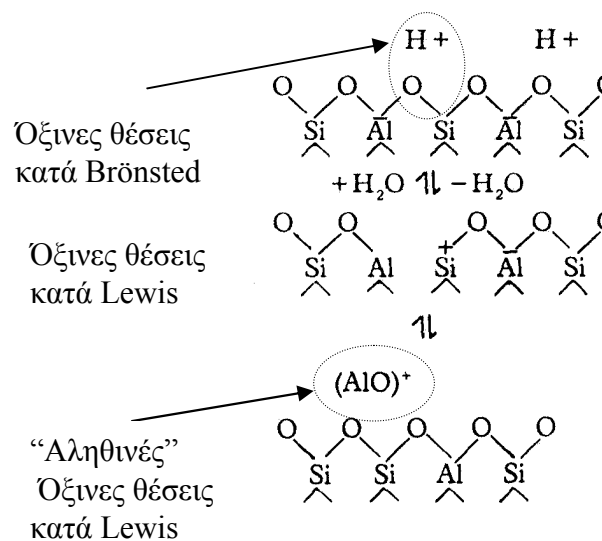
(Mobil Corp.: Kresge C.T., et al. *Nature* 359, 710-712 (1992))

Τύποι όξινων θέσεων στα ζεολιθικά και τα μεσοπορώδη αργιλιοπυριτικά υλικά

ΟΞΥΤΗΤΑ ΔΙΚΤΥΟΥ ΚΑΤΑ BRÖNSTED



ΟΞΥΤΗΤΑ ΚΑΤΑ LEWIS

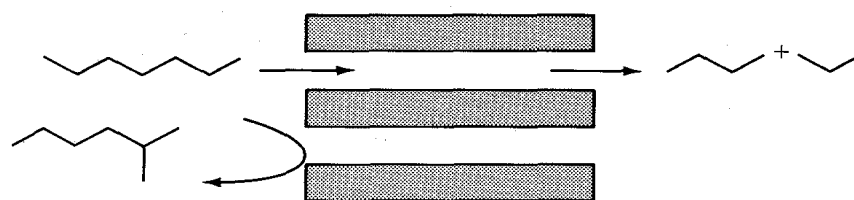


Οι όξινες θέσεις καταλύουν αντιδράσεις πυρόλυσης, αφυδάτωσης, ισομερείωσης, κυκλοποίησης-αρωματοποίησης, κτλ

Εκλεκτικότητα Σχήματος στα μικρο-/ μεσοπορώδη καταλυτικά υλικά

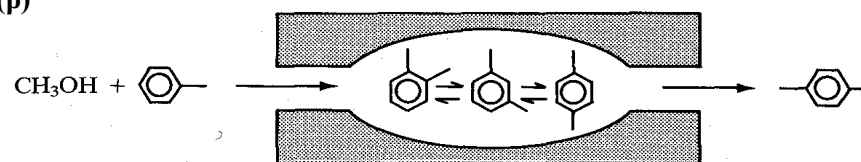
(α)

Εκλεκτικότητα αντιδρώντος



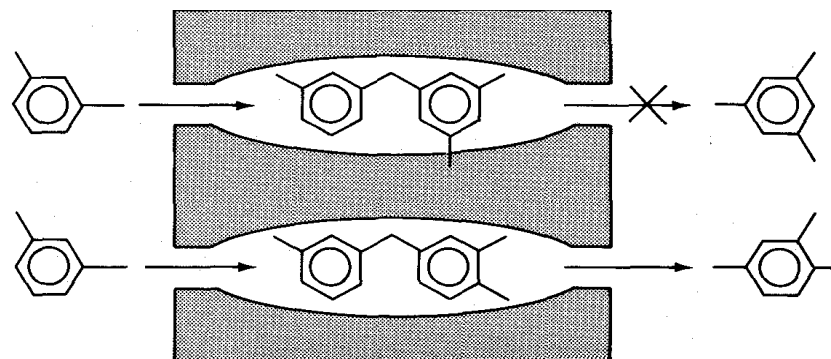
(β)

Εκλεκτικότητα προϊόντος



(γ)

Εκλεκτικότητα ενδιάμεσου προϊόντος





Φυσικοχημικές ιδιότητες ζεολιθικών και μεσοπορωδών καταλυτικών υλικών

Δείγμα	Χημική σύνσταση		Χαρακτηριστικά πορώδους			Χαρακτηριστικά οξύτητας	
	Al	Na	Ειδική επιφάνεια ¹	Μέγεθος πόρων ²	Όγκος πόρων ⁴	Ολικές όξινες θέσεις ⁵	Ισχύς όξινων θέσεων
	(% κ.β.)		(m ² /g)	(nm)	(cm ³ /g)	(mmoles NH ₃ /g)	
ASA (εμπορική πυριτία-αλουμίνα)	27.5	0.09	208	8.9	0.50	0.19	Ασθενής
Al-MCM-41(50)	0.74	0.03	827	2.70	0.93	0.20	Ασθενής/ μέτρια
Al-MCM-41(30)	1.27	0.04	869	2.75	0.96	0.28	Ασθενής/ μέτρια
USY ζεόλιθος	12.4	0.21	668	~ 7.3 , ~15nm ³	0.48	0.24	Ισχυρή
H-ZSM-5 ζεόλιθος	1.40	0.02	416	~ 0.55	0.23	0.54	Ισχυρή

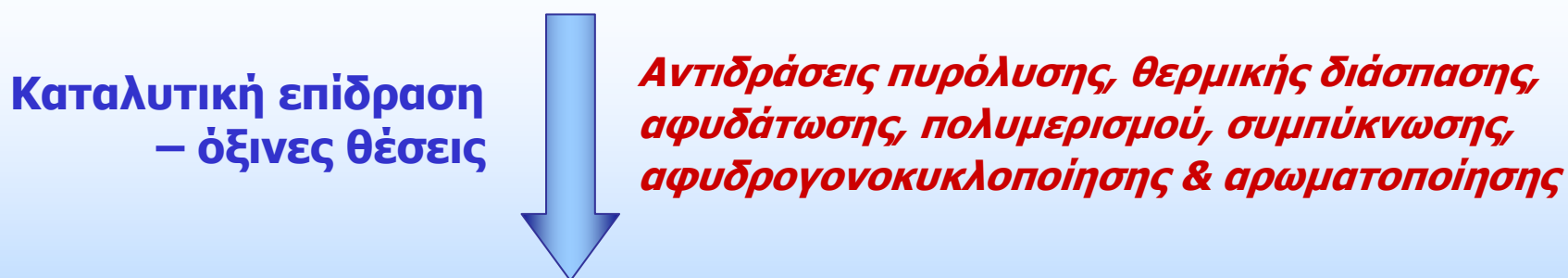
¹ Πολυ-σημειακή (multi-point) BET ειδική επιφάνεια. ² Προσδιοριζόμενο με τη μέθοδο BJH από δεδομένα ρόφησης αζώτου, εκτός των μικροπόρων στους ζεόλιθους. ³ Σχηματισμός δευτερευόντων μεσοπόρων λόγω απαργιλίωσης κατά την ατμοαπενεργοποίηση. ⁴ Σε P/P₀ = 0.99 ⁵ Προσδιοριζόμενες με TPD-NH₃

Καταλυτική Πυρόλυση Βιομάζας: Απλοποιημένος Μηχανισμός

Μακρομόρια λιγνοκυτταρινούχας τροφοδοσίας



**Διασπώμενα κομμάτια (fragments)
(ατμοί μη-καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας)**



Υγρά, Αέρια και Στερεά προϊόντα

Καταλυτική Πυρόλυση Βιομάζας: Προϊόντα

Υγρά, Αέρια και Στερεά προϊόντα



Τα υγρά προϊόντα αποτελούνται από δύο φάσεις:

Υδατική φάση: περιέχει κυρίως οργανικά οξέα και πολικές ενώσεις χαμηλού MB

Μη-υδατική φάση: περιέχει κυρίως οργανικά μόρια μεγαλύτερου MB:

*Υδρογονάνθρακες
κυρίως αρωματικές
ενώσεις μονού
δακτυλίου: βενζόλιο
& αλκυλιωμένα
παράγωγα*

*Φαινόλες
Συνήθως μονού
αρωματικού
δακτυλίου, σπάνια 2 ή
περισσότερων
δακτυλίων*

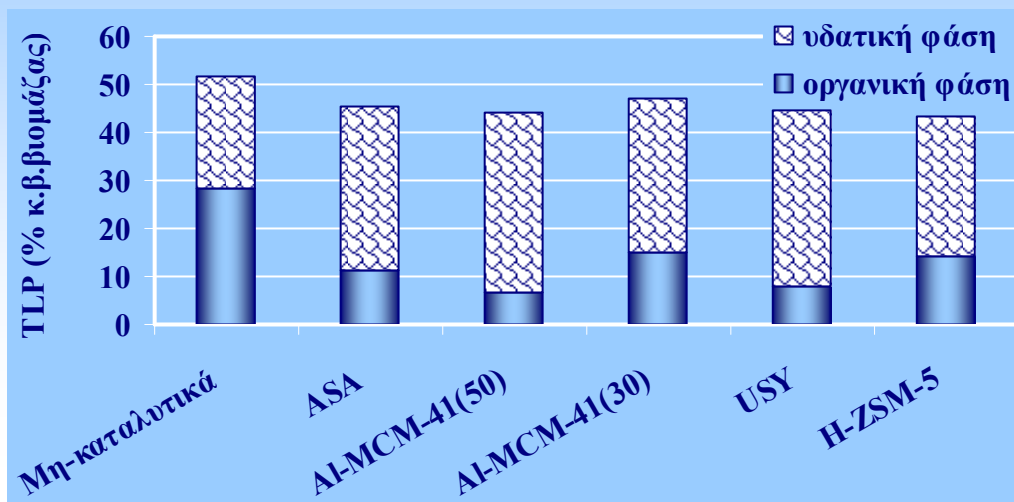
*Φουράνια,
Καρβονυλικές
Ενώσεις, Οξέα,
Αλκοόλες,
ανεπιθύμητες ενώσεις*

*Βαριά κλάσματα
 $MB \geq$ βανιλίνης
PAHs
με ≥ 2 αρωματικούς
δακτυλίους και τα
αλκυλιωμένα τους
παράγωγα*

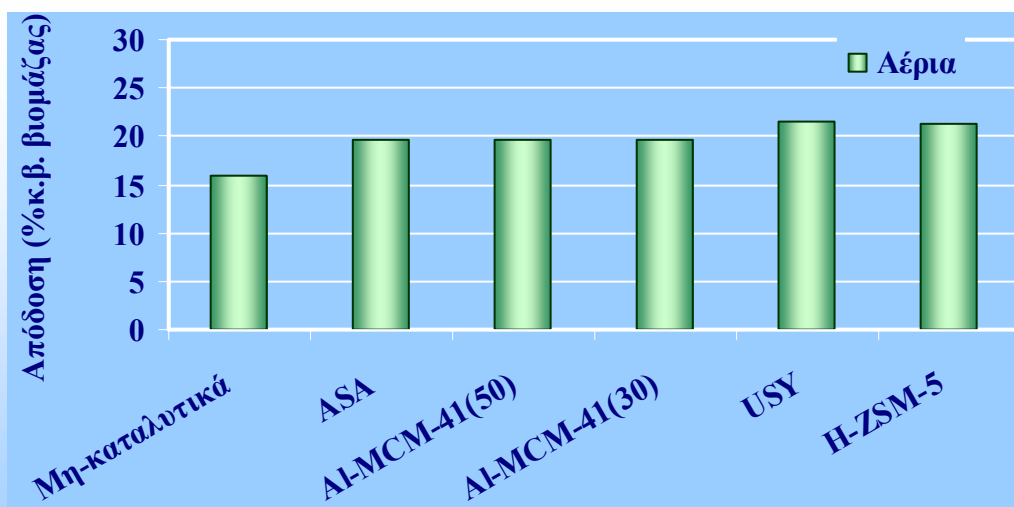
Αέρια: CO, CO₂, H₂, ελαφροί υδρογονάνθρακες

Char: περιλαμβάνει reaction-coke εναποτιθέμενο στον καταλύτη
και μη αντιδρούσα βιομάζα

Απόδοση Προϊόντων (υγρά & αέρια)

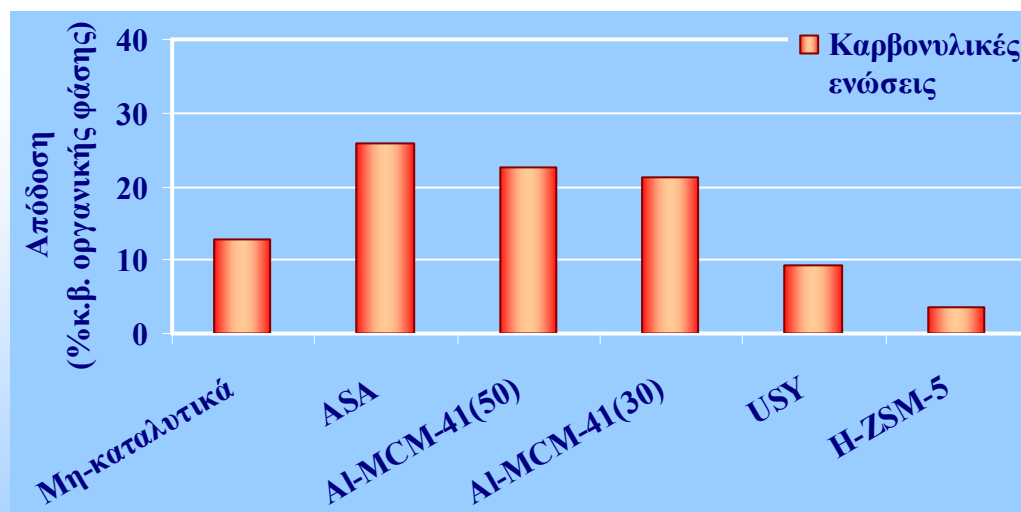
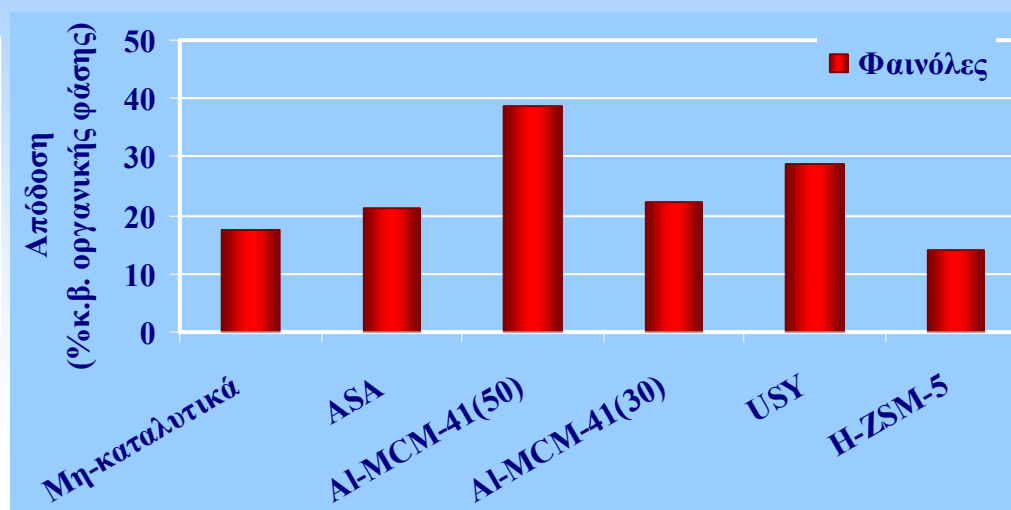
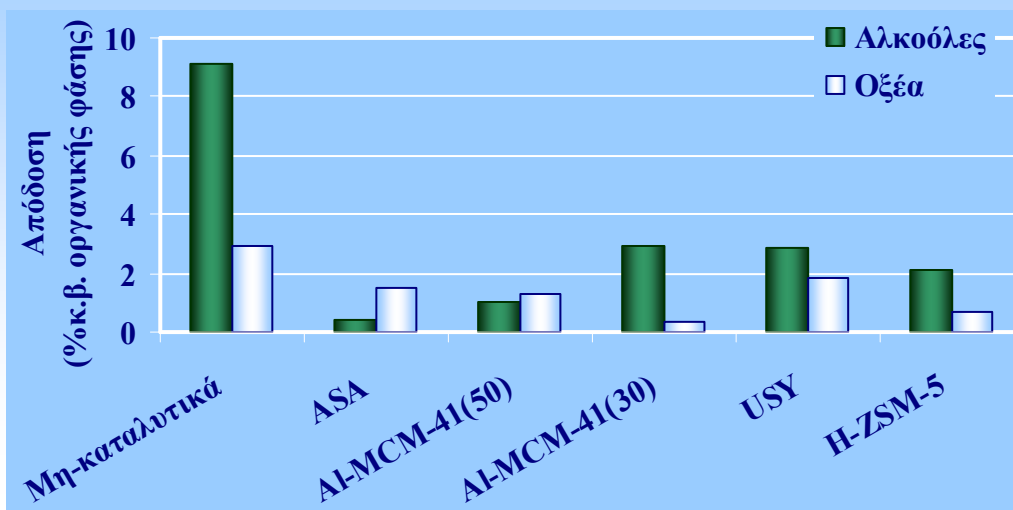


❖ Ζεολιθικά και μεσοπορώδη αργιλιοπυριτικά υλικά μειώνουν ελαφρά τα ολικά υγρά προϊόντα (total liquid products:TLP), συγκριτικά με τα μη-καταλυτικά πειράματα



❖ Η οργανική φάση μειώνεται, και συνεπώς αυξάνεται η απόδοση σε αέρια

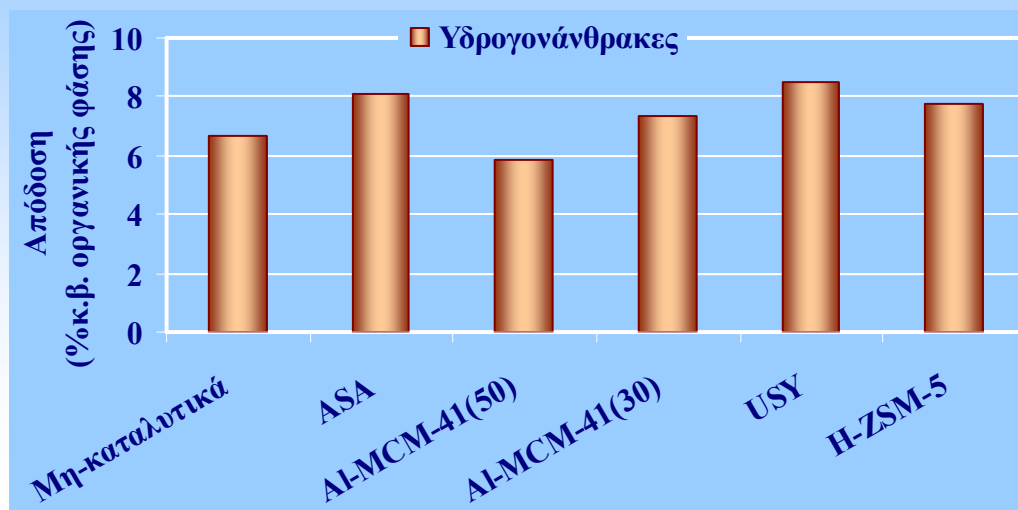
Σύσταση οργανικής φάσης βιο-ελαίου



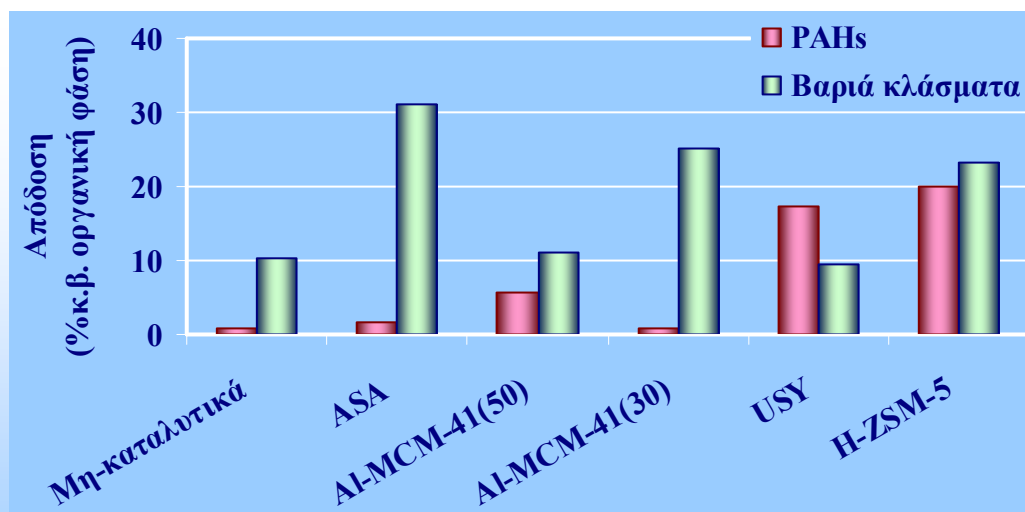
❖ Αύξηση φαινολών και μείωση μη αρωματικών αλκοολών και οξέων

❖ Η απόδοση σε καρβονυλικές ενώσεις εξαρτάται από τον τύπο του χρησιμοποιούμενου καταλύτη

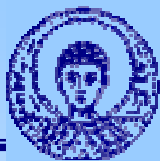
Σύσταση οργανικής φάσης βιο-ελαίου



❖ Η παραγωγή υδρογονανθράκων επηρεάζεται οριακά

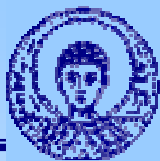


❖ Παρατηρείται αύξηση των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) και των βαρύτερων προϊόντων, με κάποιους καταλύτες να παρουσιάζουν εξαιρετική εκλεκτικότητα



Συμπεράσματα

- ❖ Η χρήση *μικροπορωδών (ζεολιθικών) και μεσοπορωδών όξινων αργιλιοπυριτικών υλικών* ως καταλύτες για την *in situ αναβάθμιση των ατμών πυρόλυσης βιομάζας* έχει σημαντική επίδραση κυρίως στη σύσταση του παραγόμενου βιο-ελαίου
 - Τα ολικά υγρά προϊόντα (TLPs) και η οργανική φάση του βιο-ελαίου μειώνονται με συνακόλουθη αύξηση των αερίων προϊόντων και της υδατικής φάσης του βιο-ελαίου λόγω της οξύτητας των χρησιμοποιούμενων καταλυτών
 - Οι αποδόσεις των *ανεπιθύμητων* οξυγονούχων ενώσεων (οξέα, αλκοόλες, καρβονυλικές ενώσεις) μειώνονται παρουσία των περισσότερων καταλυτών, ενώ σημειώνεται αύξηση των *υψηλής αξίας φαινολών*
 - Τα PAHs και τα βαρύτερα προϊόντα αυξάνονται σημαντικά (δυνατότητα χρήσης ως τροφοδοσία σε συμβατικά διυλιστήρια για την παραγωγή «πράσινης» βενζίνης και ντίζελ)
- ❖ Τα χαρακτηριστικά *δομή/μέγεθος πόρων και ισχύς/πλήθος όξινων θέσεων* είναι κρίσιμα: Βασικές καταλυτικές μελέτες με πρότυπα αντιδρώντα μόρια απαιτούνται για την κατανόηση του πολύπλοκου δικτύου αντιδράσεων κατά την καταλυτική πυρόλυση βιομάζας



Ευχαριστίες

**Χρηματοδότηση από το ΥΠΕΠΘ μέσω των
προγραμμάτων ΕΠΕΑΕΚ-II (Δράση ΠΥΘΑΓΟΡΑΣ-II, Έργο Νο.: 76)
& ΕΠΑΝ (Μέτρο 4.2, Δράση 4.2.2,
Ανάπτυξη Δημόσιων Ερευνητικών Φορέων, 05 ΑΚΜΩΝ 110).**

Ινστιτούτο Τεχνικής ΧΗμικών Διεργασιών, ΕΚΕΤΑ
Εργαστήριο Ανάλυσης & Χαρακτηρισμού Στερεών
Αναλυτικό Εργαστήριο/Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Καυσίμων
& Υδρογονανθράκων

Μηχανισμοί Πυρόλυσης Βιομάζας

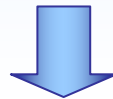
Υγρό προϊόν

- Τα μακρομόρια της τροφοδοσίας διασπώνται σε ελαφρύτερα κομμάτια :

*Αλυσίδες γλυκόζης στην cellulose διαχωρίζονται
Σχηματισμός glucosan με απόσπαση ενός μορίου νερού*

- Αντιδράσεις αρχικής αποσύνθεσης:

αποπολυμερισμός, υδρόλυση, οξείδωση, αφυδάτωση & αποκαρβοξυλίωση



- Μετατροπή τμημάτων διάσπασης σε λιπαρές ενώσεις μέσω ομογενών αντιδράσεων στην αέρια φάση:

*Αρωματικά & Φαινόλες σχηματίζονται
από αντιδράσεις επανασυνδυασμού και κυκλοποίησης,
μέσω Aldol συμπύκνωσης των προϊόντων αρχικής αποσύνθεσης (C₂-C₄ τμήματα)*

*Περαιτέρω αντιδράσεις οδηγούν σε σχηματισμό
φουρανίων, αλδεϋδών & κετονών*

Το υγρό κλάσμα από την πυρόλυση βιομάζας αποτελείται από δύο φάσεις:

**Υδατική φάση περιέχουσα ποικιλία οξυγονούχων οργανικών ενώσεων χαμηλού MB
Μη-υδατική φάση περιέχουσα αδιάλυτες οργανικές ενώσεις (κυρίως αρωματικά) υψηλότερου MB**

Σύσταση οργανικής φάσης

Υγρό προϊόν (μη-υδατική φάση)

- Προσεγγίζει τη βιομάζα σε στοιχειακή σύσταση
- Εξαιρετικά πολύπλοκο μίγμα οξυγονούχων οργανικών ενώσεων
- 100άδες οργανικών ενώσεων που ταξινομούνται σε κύριες λειτουργικές ομάδες:

- **Υδρογονάνθρακες** (κυρίως αρωματικά με έναν δακτύλιο και τα αλκυλιωμένα τους παράγωγα)

} Επιθυμητές ενώσεις
υψηλής εμπορικής αξίας

- **Φαινόλες** (συνήθως ενός αρωματικού δακτυλίου, πολύ σπάνια

δύο ή περισσότερων δακτυλίων που σχηματίζονται από τη λιγνίνη μέσω πυρόλυσης των μονάδων *phenyl-propane* του μακρομοριακού πλέγματος)

- **Φουράνια** (σχηματίζονται μέσω θερμικής διάσπασης της *hemicellulose*)

- **Οξέα** (διαβρωτικά για τις μηχανές καύσης ➔ ανεπιθύμητες ενώσεις)

- **Αλκοόλες** (μειώνουν θερμογόνο δύναμη του βιο-ελαίου, σχηματίζονται μέσω αφυδάτωσης)

- **Καρβονυλικές ενώσεις** (υπεύθυνες για αντιδράσεις κατά τη γήρανση ➔

μειώνουν σταθερότητα βιο-ελαίου)

- **PAHs** (περιβαλλοντικά βλαβερά, μεταλλακτικής ικανότητας, καρκινογενή, με έως 5 αρωματικούς δακτυλίους και τα αλκυλιωμένα τους παράγωγα, σχηματίζονται από υδρογονάνθρακες μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης, αφυδρογονοκυκλοποίησης και αρωματοποίησης πάνω σε σχετικά ισχυρά όξινα κέντρα)

- **Βαριά κλάσματα** (οργανικές ενώσεις με MB από αυτό της βανιλίνης και μεγαλύτερο εκτός των PAHs υπολειματικό προϊόν πυρόλυσης βιομάζας ή αποτέλεσμα αντιδράσεων πολυμερισμού & συμπύκνωσης)