



Παραγωγή Ανανεώσιμου Υδρογόνου από Βιοκαύσιμα

Ξενοφών Ε. Βερύκιος

Τμήμα Χημικών Μηχανικών
Πανεπιστήμιο Πατρών

2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Εναλλακτικών Καυσίμων & Βιοκαυσίμων
Λίμνη Πλαστήρα, 26-27 Απριλίου 2007

Αναγκαιότητα της εισαγωγής του υδρογόνου στο ενεργειακό ισοζύγιο του πλανήτη

➤ Περιβάλλον («Φαινόμενο του θερμοκηπίου»)

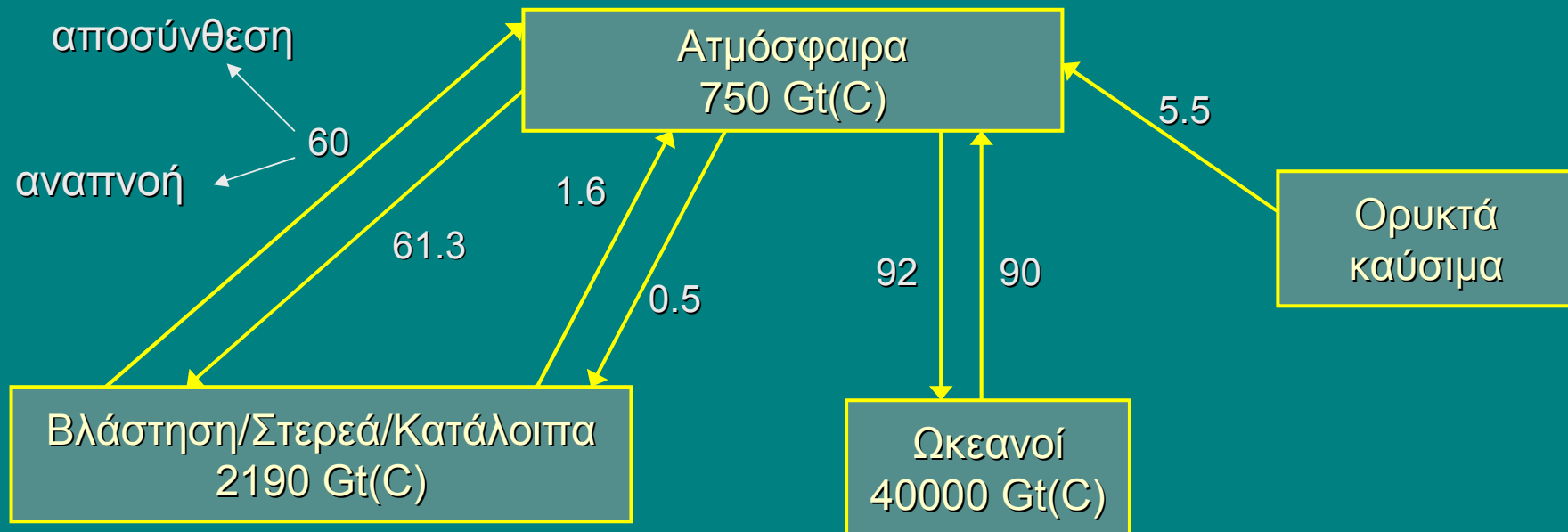
- ✓ $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{θερμότητα}$
- ✓ Κυψελίδες καυσίμου

➤ Μείωση αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων



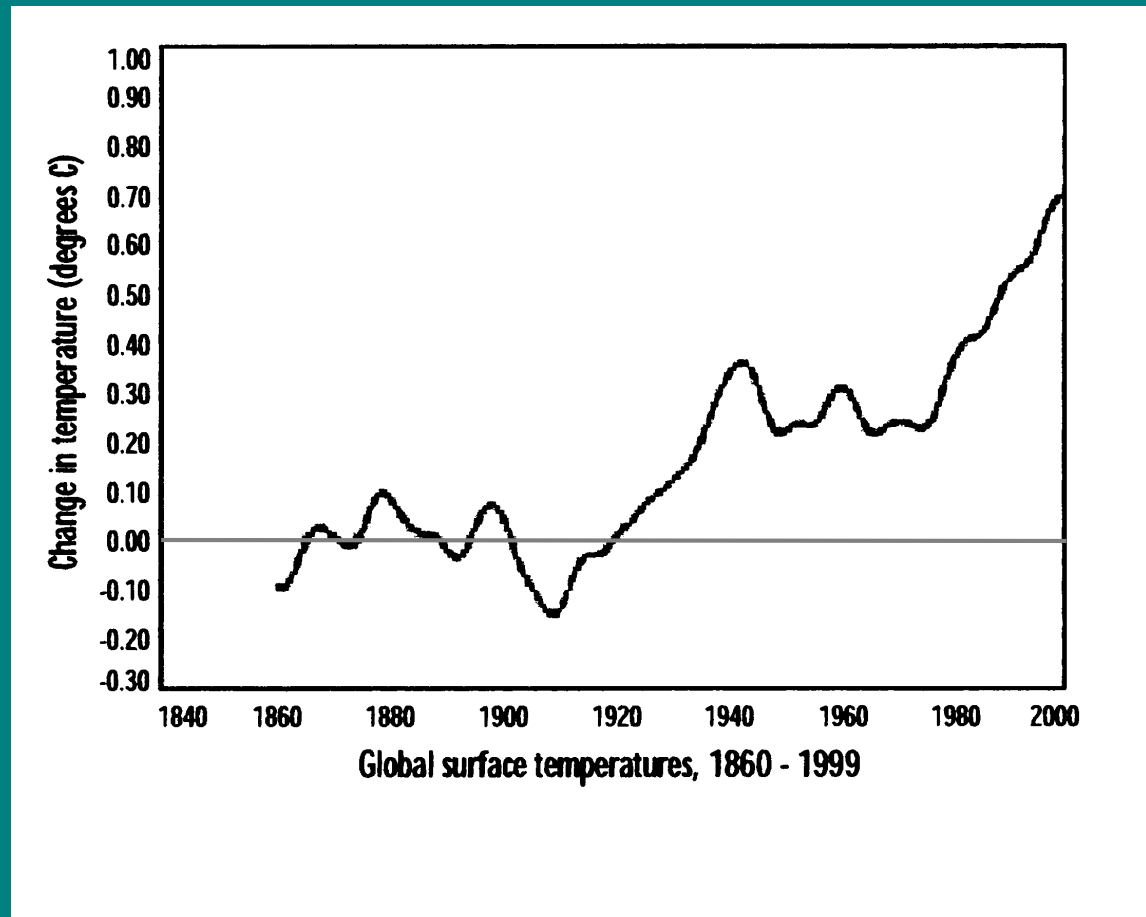
Ο κύκλος του Άνθρακα

Ο κύκλος του άνθρακα με ροές σε Gt(C)/annum (όλοι οι αριθμοί είναι ο μέσος όρος τιμών για την περίοδο 1980-1989).



Αναγκαιότητα:

➔ Αλλαγές στη μέση θερμοκρασία του πλανήτη κατά τα τελευταία 150 χρόνια.



Πηγή: Hadley Centre for Climate Prediction & Research.

Παραγωγή Υδρογόνου

- Μέσω **ορυκτών καυσίμων** (φυσικό αέριο)

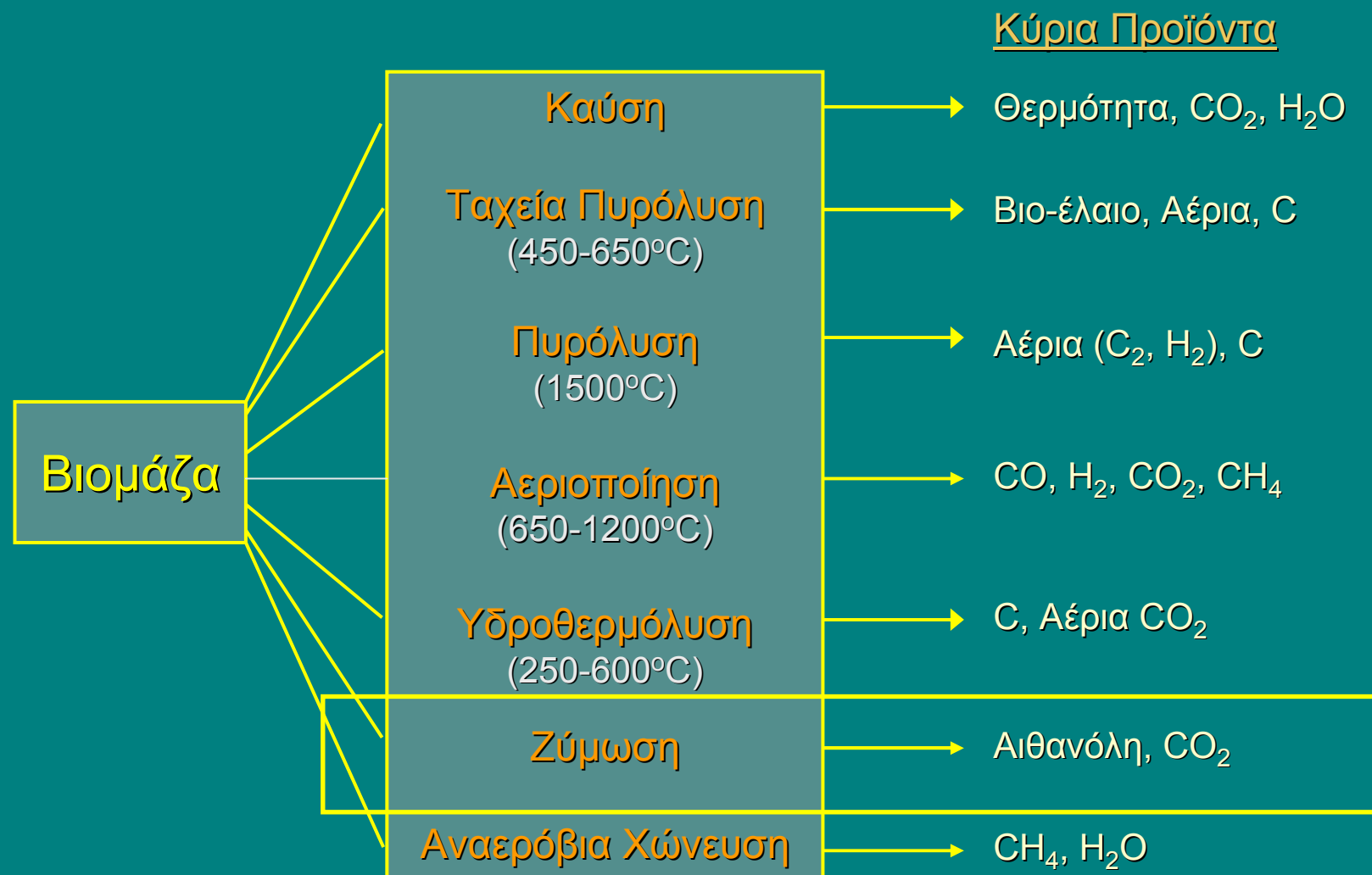
-CO₂ sequestration

- Μέσω **ανανεώσιμων πηγών**

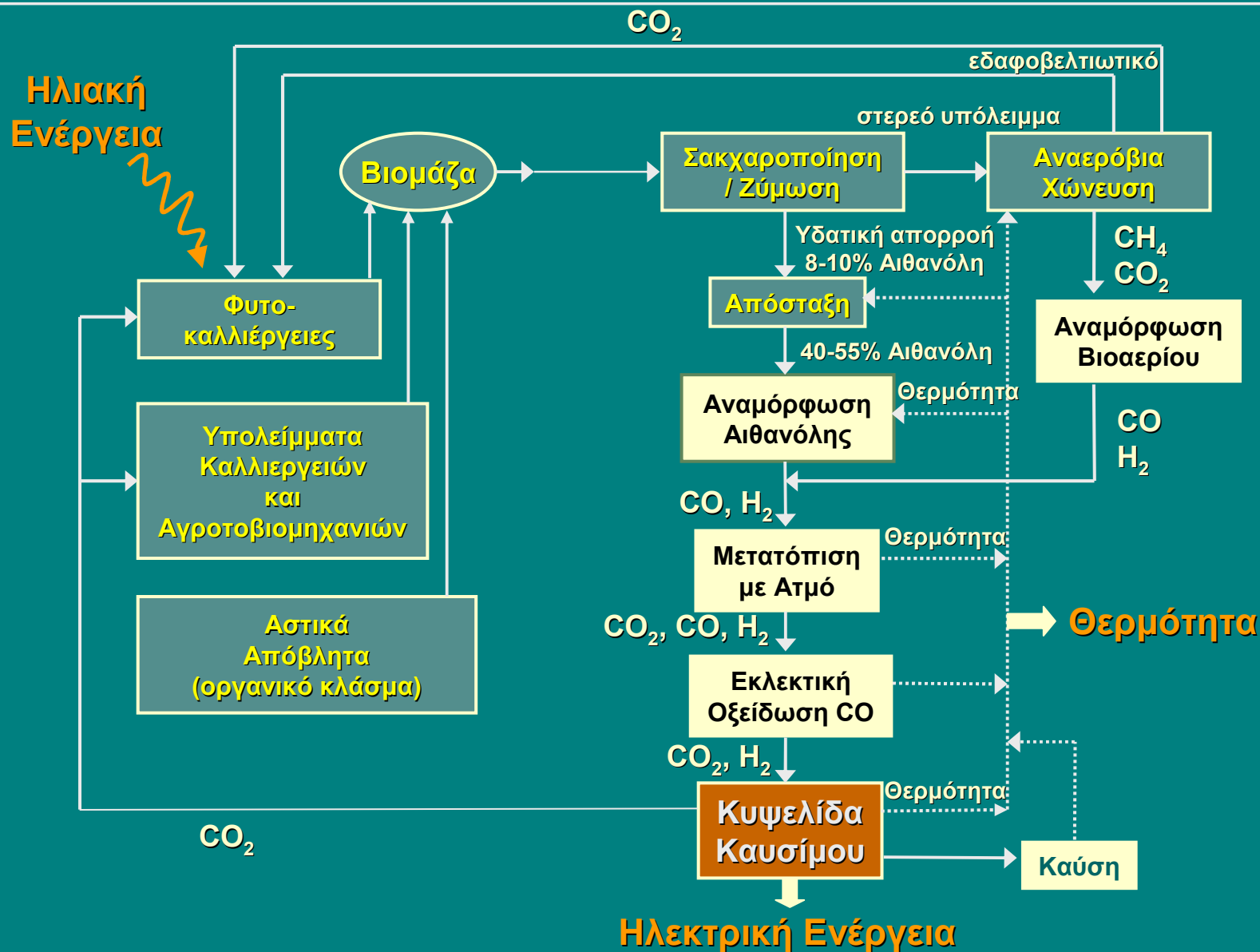
- ανανεώσιμες ενέργειες (αιολική, ηλιακή)
- Βιομάζα



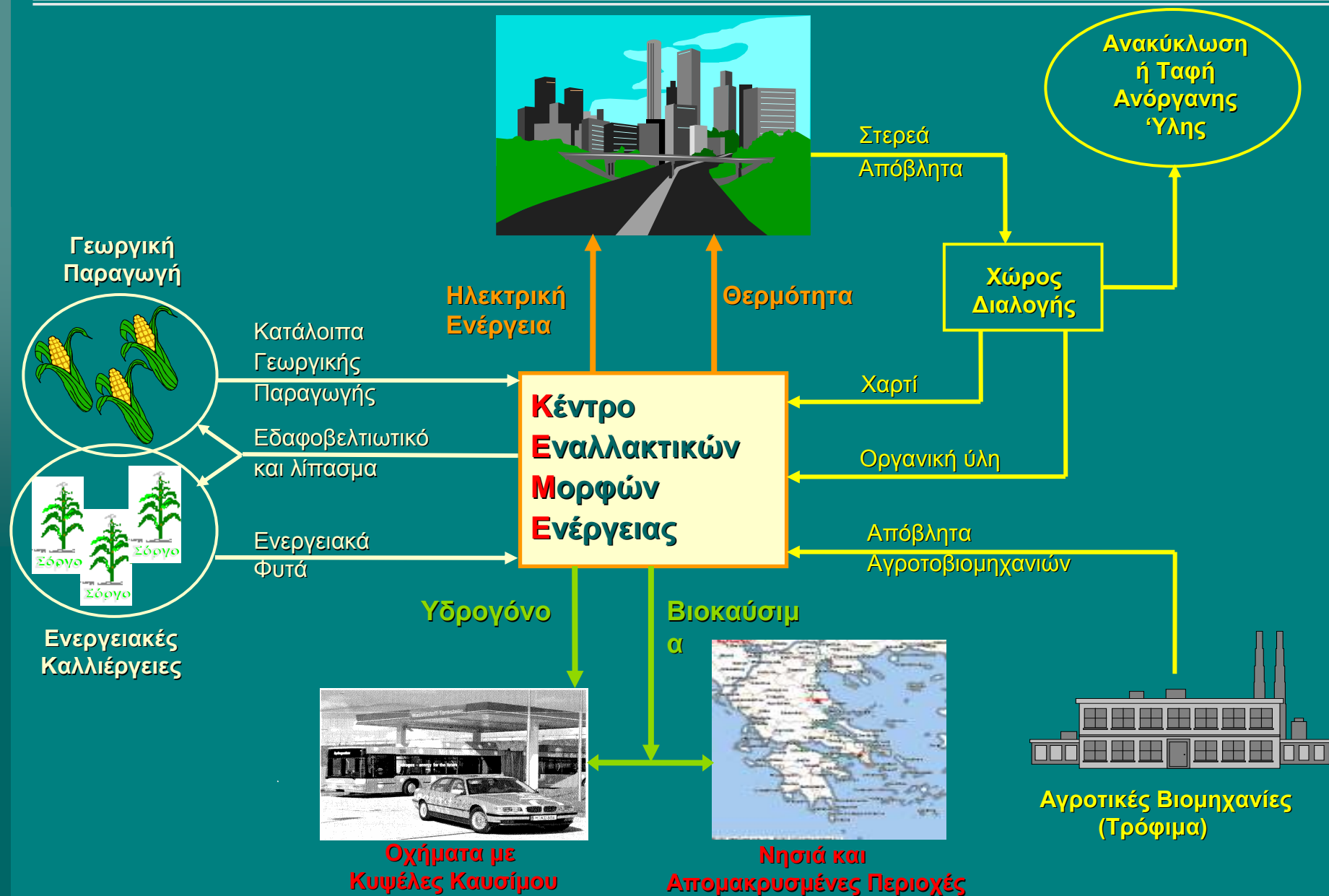
Διεργασίες Μετατροπής Βιομάζας



Διεργασία Παραγωγής Ηλεκτρικής Ενέργειας από Βιομάζα με Κυψελίδες Καυσίμου



Πράσινη Ενέργεια από Βιομάζα

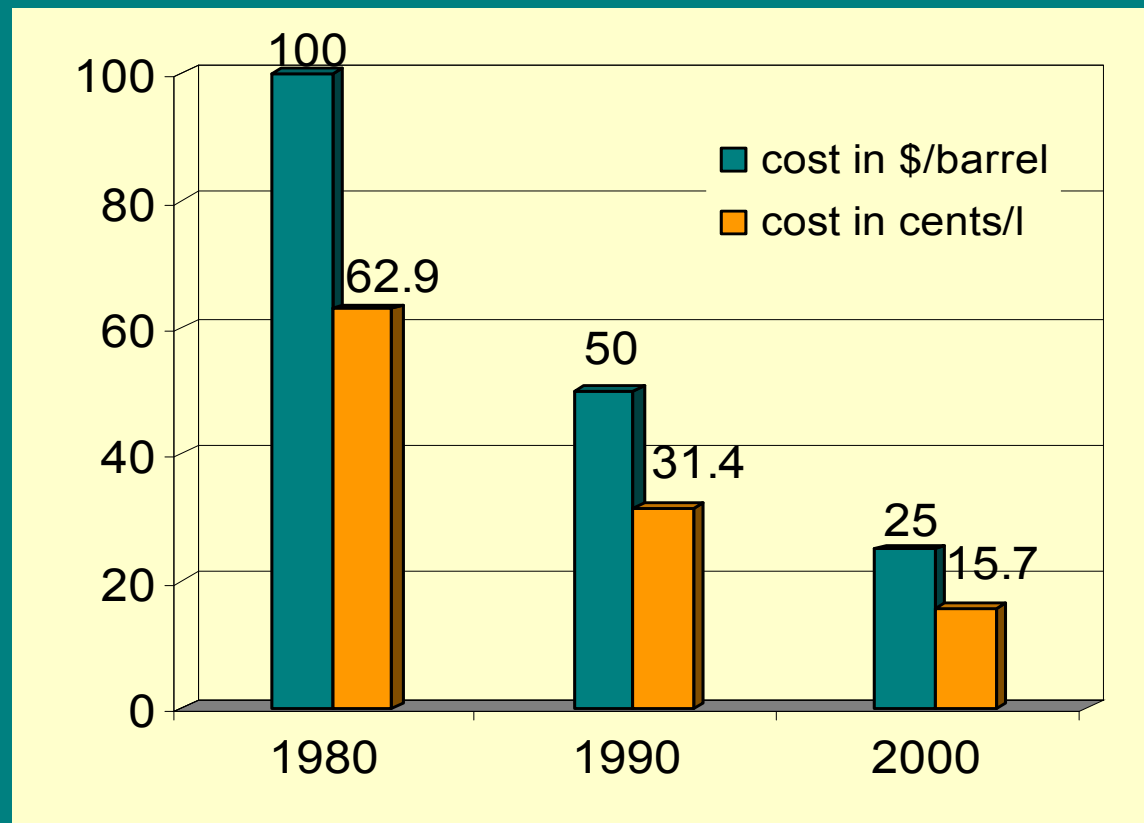


Πλεονεκτήματα Βιοαιθανόλης

- ◆ 100% ανανεώσιμη πηγή ενέργειας
- ◆ Πολύ υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο
- ◆ Μεγάλη διαθεσιμότητα, τοπική παραγωγή
- ◆ Μη τοξική, ασφαλής, δεν μολύνει το περιβάλλον
- ◆ Υγρό καύσιμο, διακινείται και αποθηκεύεται πολύ εύκολα
- ◆ Ελκυστικά οικονομικά στοιχεία με διαρκώς μειούμενο κόστος παραγωγής

Μείωση κόστους παραγωγής αιθανόλης

Το παράδειγμα της Βραζιλίας



Πηγή: Jose Goldberg in “Tagungsband zur Veranstaltung Biotreibstoffe”, 22 Juni 1999, Rüschlikon, Switzerland.

Εκτιμώμενο κόστος παραγωγής Βιοαιθανόλης

Estimated cost of bio-ethanol produced from different crops

Crop	Sugar yield (tons/ha)	Price of bio-ethanol (\$/m ³)	Energy ratio (out/input)
Sugar beet	6-8	300-400	1.76
Sugar cane	8-12	260	2.42
Sweet sorghum	7-12	200-300	2.23
Potatoes	2-5	990	1.7
Corn	5-8	300-420	1.3
Wheat	2.5-4.5	770	
Cassava		790	1.73
Synthetic ethanol		540	0.75

Παραγωγή υδρογόνου από αιθανόλη:

Καταλυτική Αναμόρφωση με Ατμό ή Αυτοθερμική Αναμόρφωση

➡ Αναμόρφωση με Ατμό:



$$\Delta H = +47 \text{ kcal/mol}$$

➡ Αυτοθερμική Αναμόρφωση:



$$\Delta H = 0$$

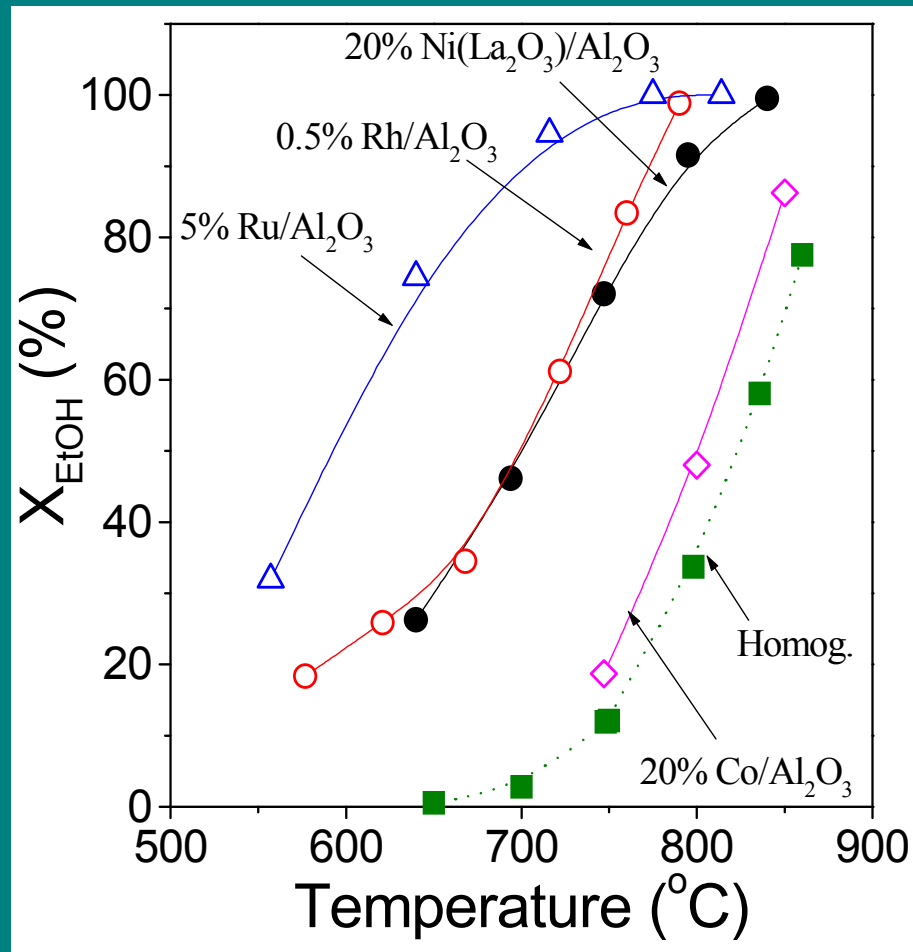
Πλεονεκτήματα της Αναμόρφωσης με Ατμό

- υψηλότερη απόδοση υδρογόνου
- υψηλότερη συγκέντρωση υδρογόνου
⇒ υψηλότερη απόδοση F.C.
- μικρότεροι όγκοι
- λιγότερο επικίνδυνη

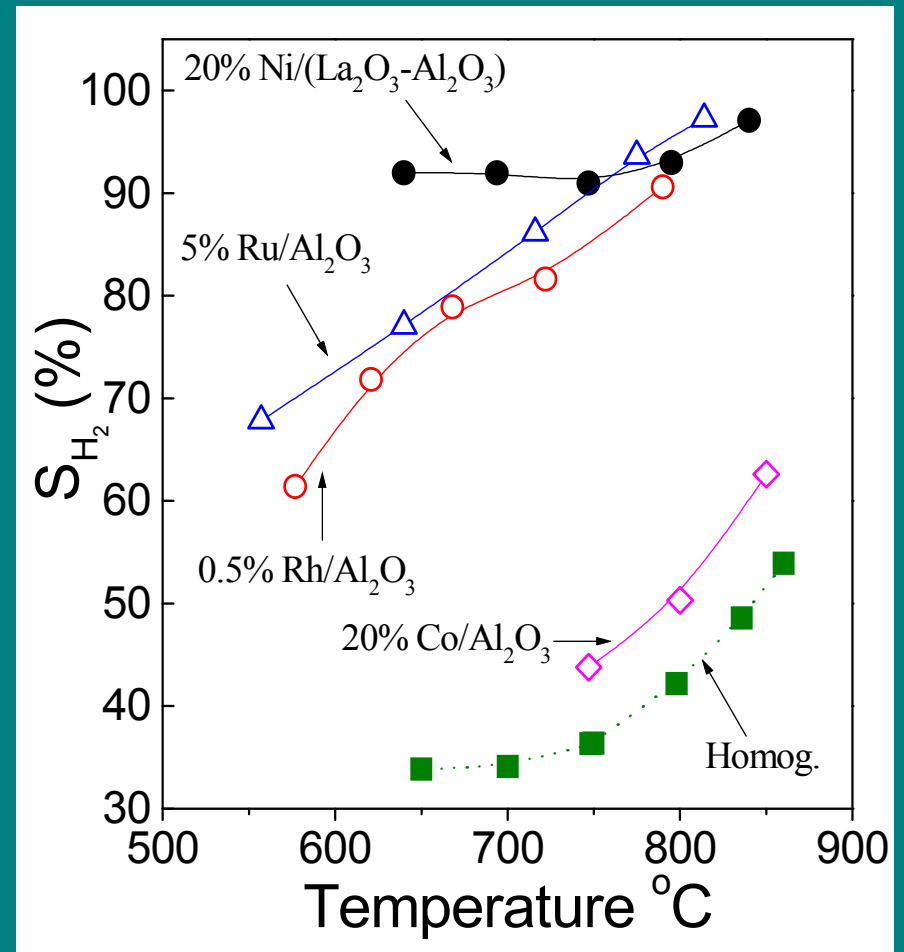
Μειονεκτήματα της Αναμόρφωσης με Ατμό

- ανάγκη μεγάλων επιφανειών
εναλλαγής θερμότητας
⇒ πολύπλοκοι αναμορφωτές
- πιο αργή εκκίνηση
- προβλήματα εναπόθεσης άνθρακα

Συγκριτικά αποτελέσματα διάφορων καταλυτών



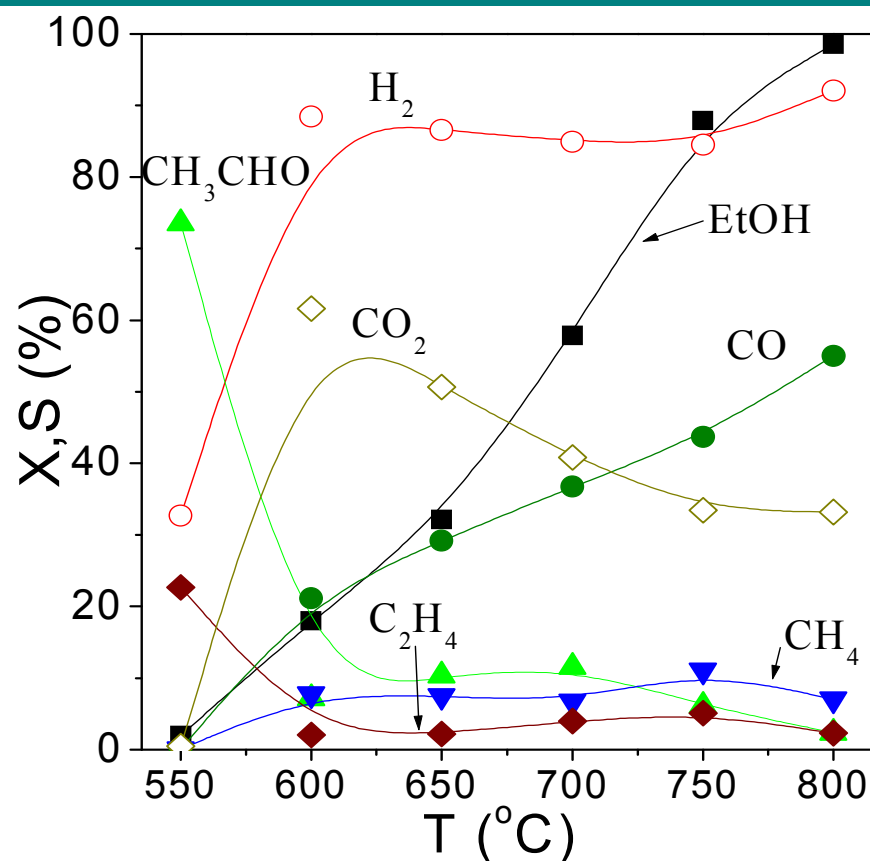
$m=100 \text{ mg}$, $F= 350 \text{ cc/min}$



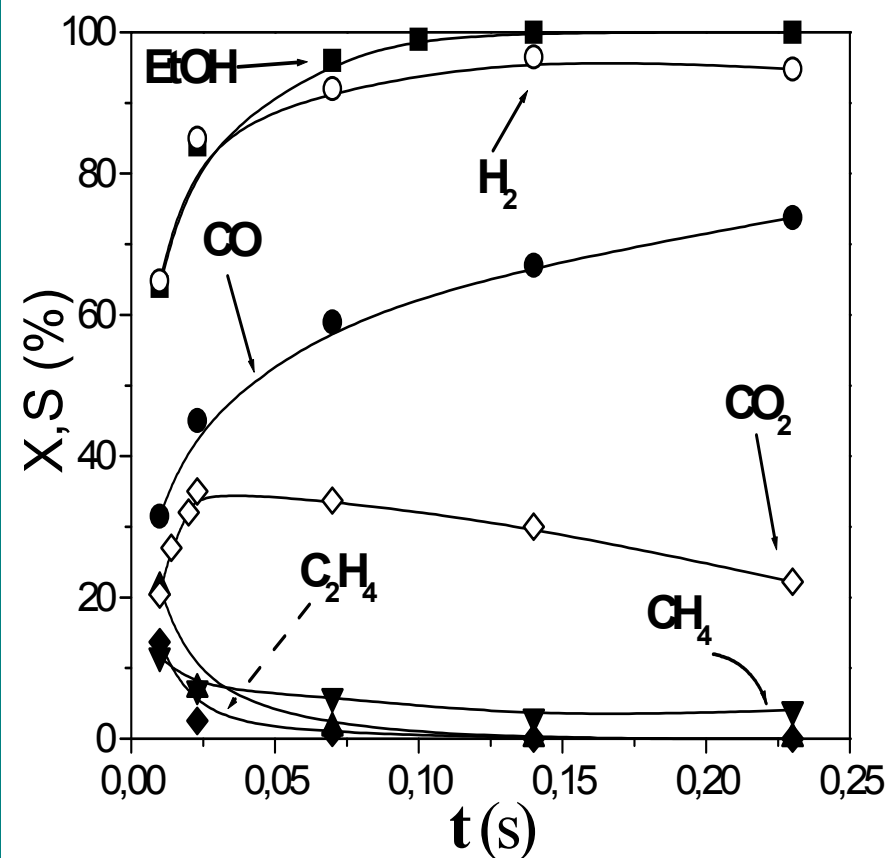
$\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}= 3:1$,

Επίδραση θερμοκρασίας και χρόνου παραμονής

Ni/La₂O₃/Al₂O₃ catalyst



*EtOH:H₂O = 1: 3,
m=100 mg, F= 350 cc/min*

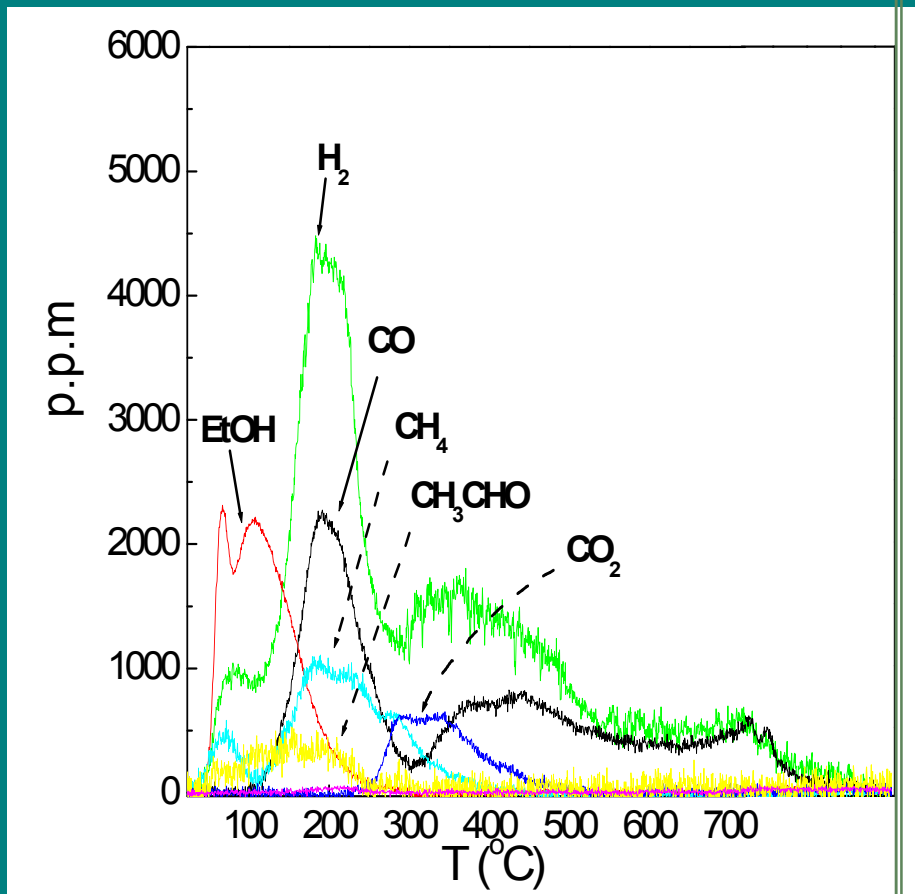


$T = 750^{\circ}\text{C}$

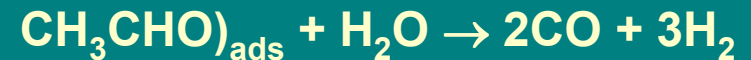
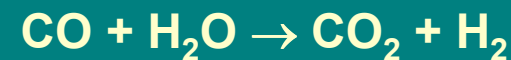
Αλληλεπίδραση EtOH με καταλυτικές επιφάνειες

TPD following adsorption of 1%EtOH/He

1%EtOH, $T_0 = 25^\circ\text{C}$, 20 min $\rightarrow$ He $\rightarrow$ TPD:He, $T_f = 750^\circ\text{C}$, $\beta = 15^\circ\text{C/min}$



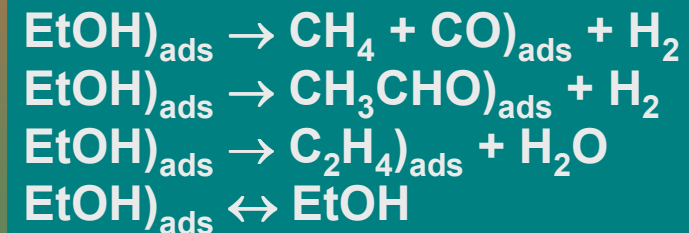
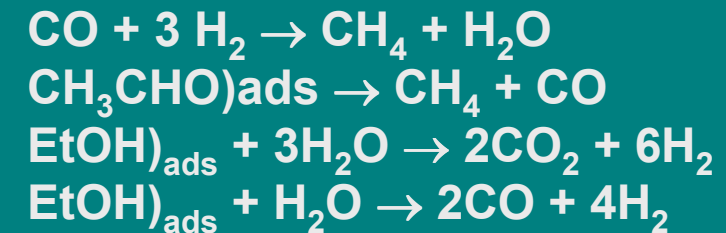
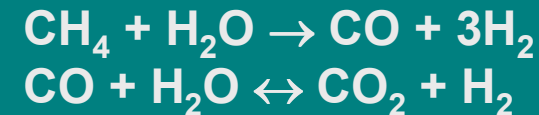
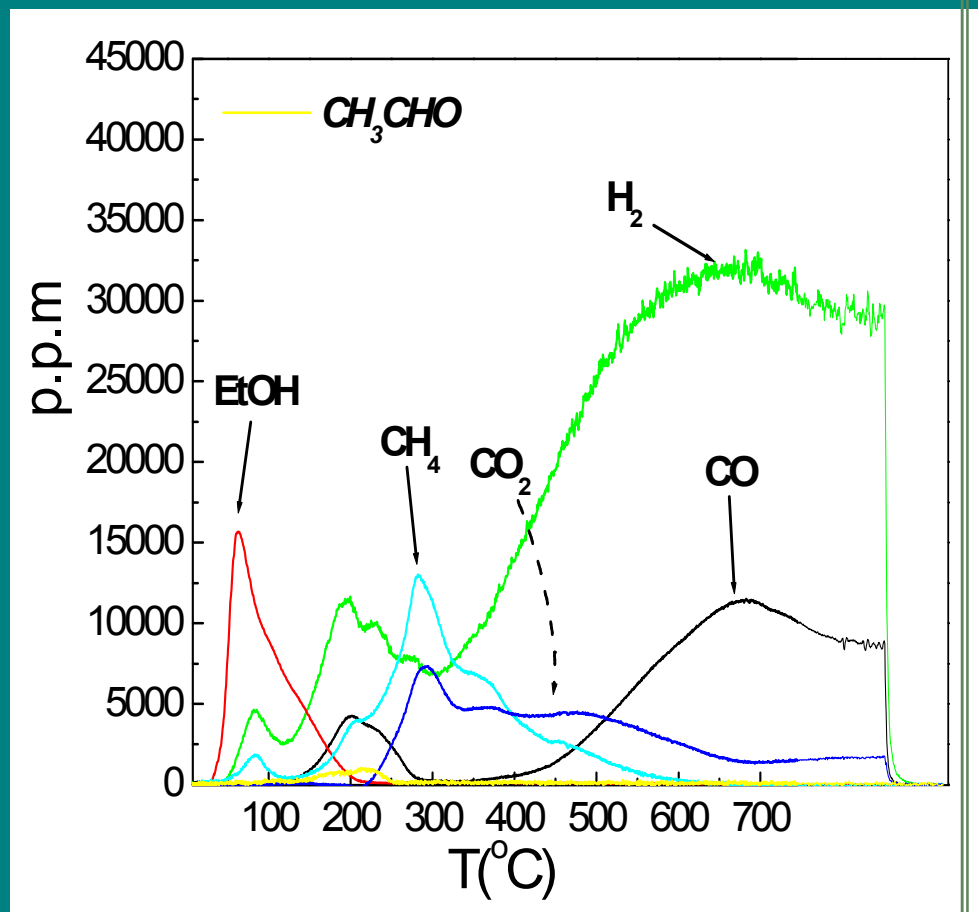
Ni/Al₂O₃



Δίκτυο αντιδράσεων υπό συνθήκες EtOH S.R

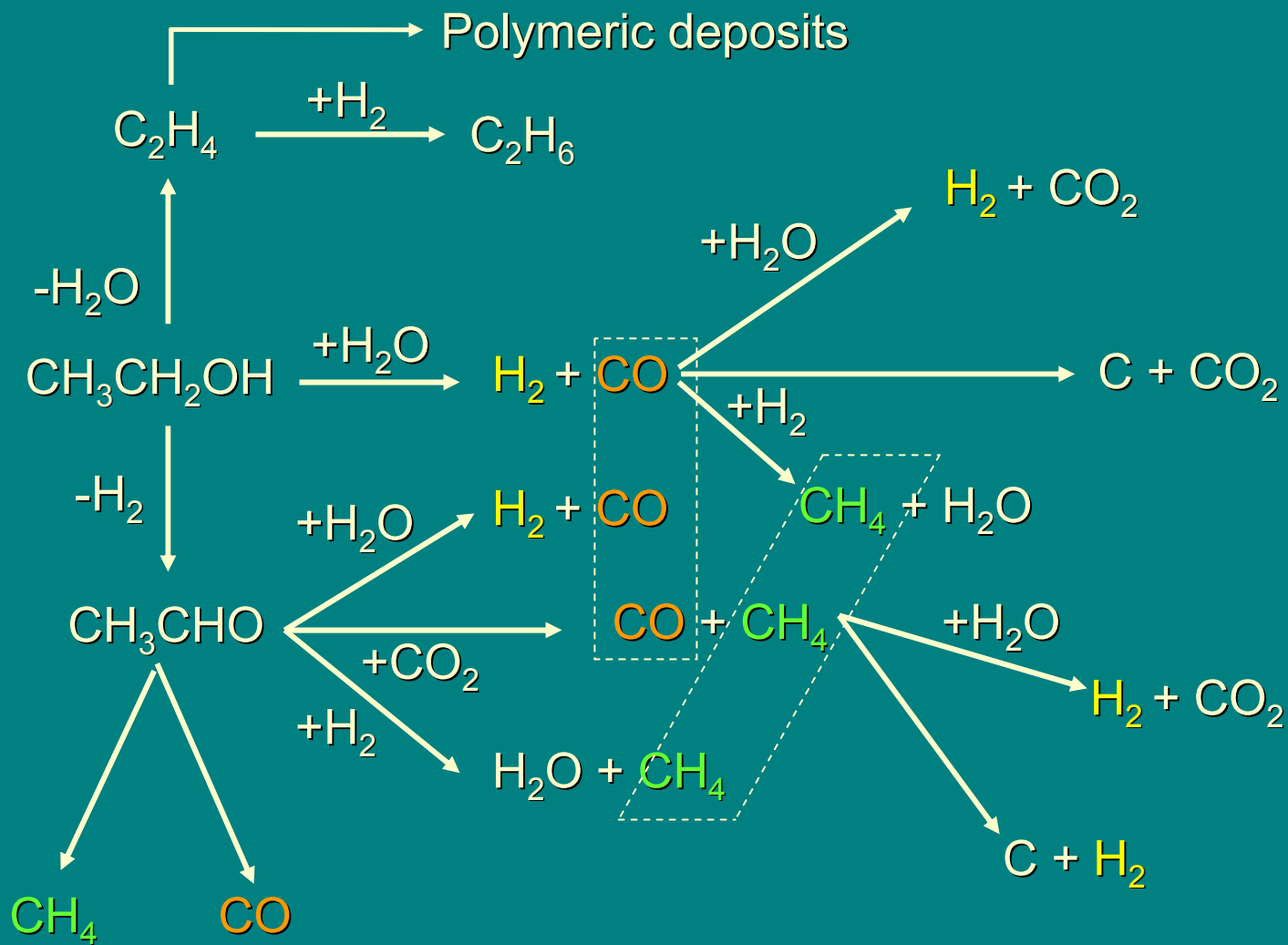
T.P. Reaction (1%EtOH-2%H₂O)

T.P. Reaction: 1%EtOH-2%H₂O/He, T₀=25°C - T_f= 750°C, β=15°C/min



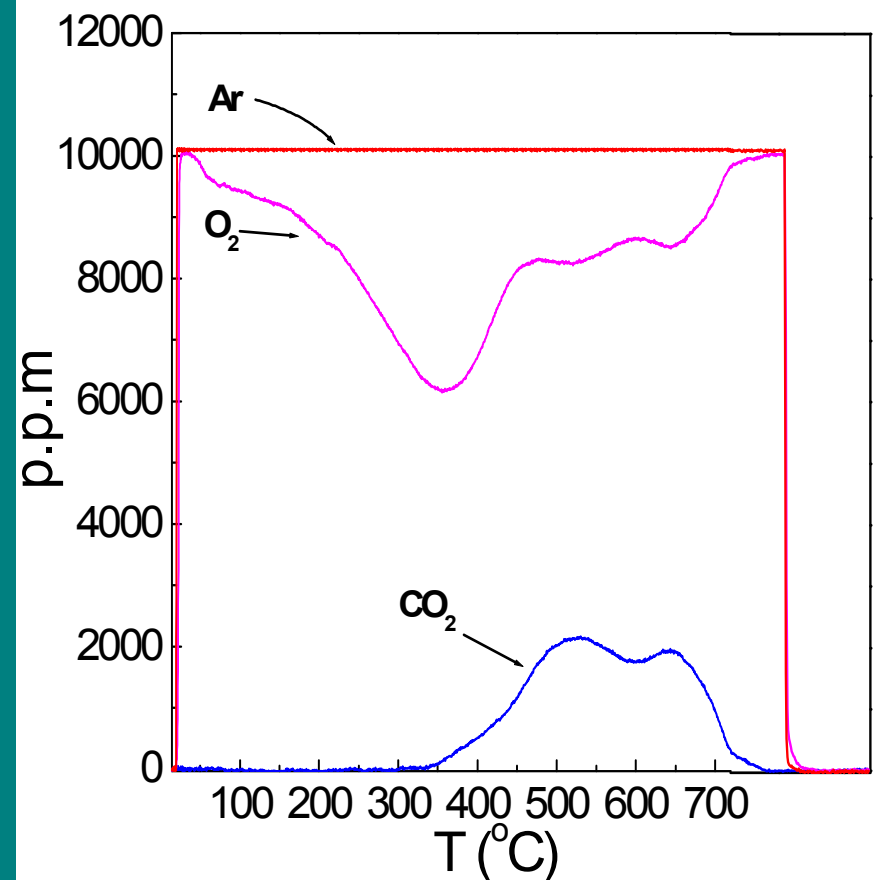
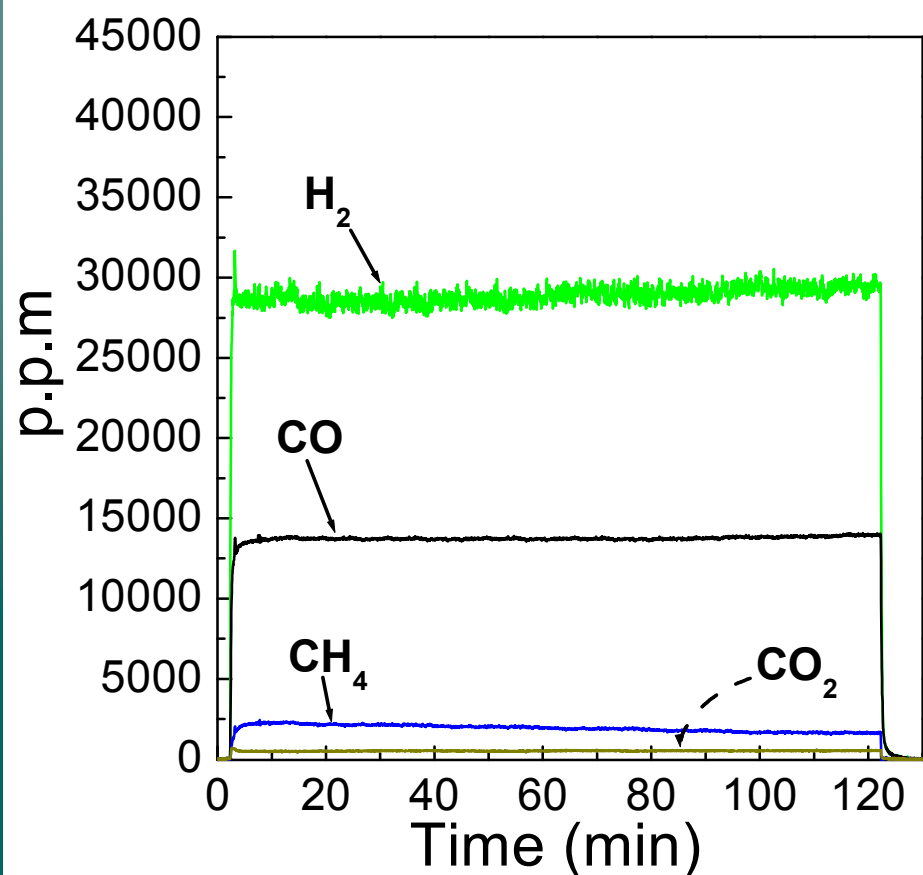
Ni / (La₂O₃-Al₂O₃)

Δίκτυο αντιδράσεων



Υπολογισμός εναποτιθέμενου άνθρακα

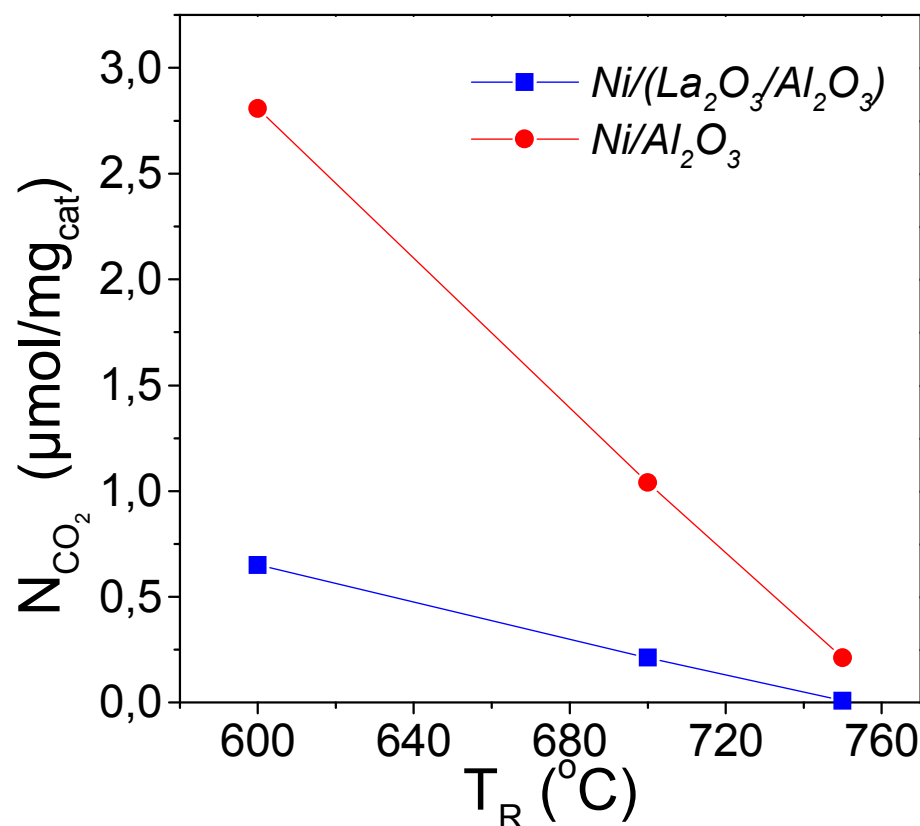
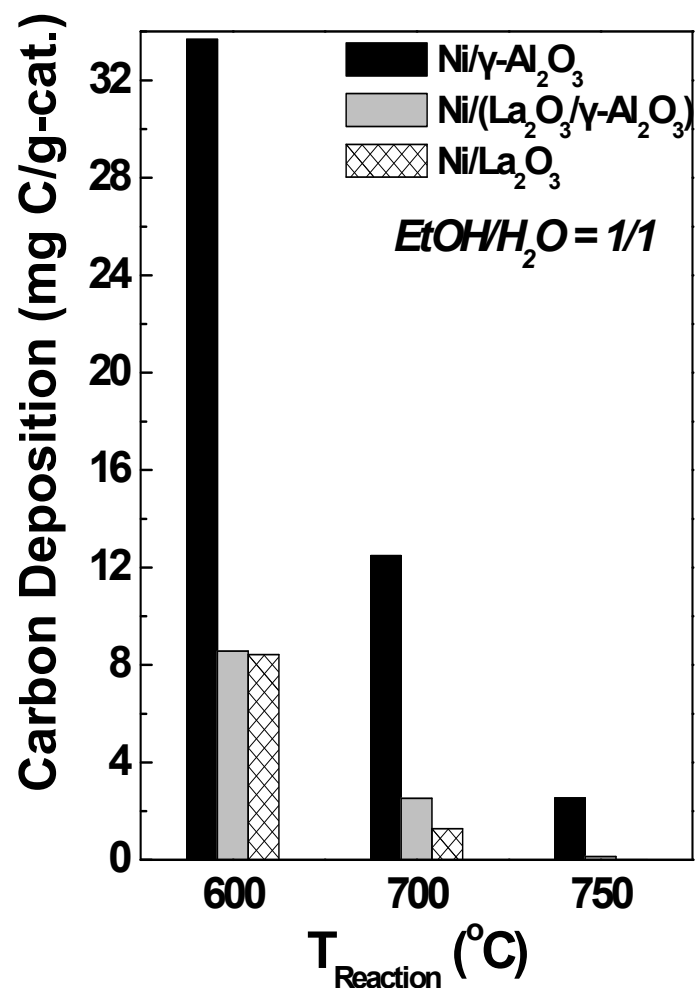
20% Ni/(La₂O₃-Al₂O₃)



EtOH/H₂O (1/1) (600°C, 2h) → He,
T_{room} → TPO (β = 15°C/min) (1% O₂/He)

Υπολογισμός εναποτιθέμενου άνθρακα

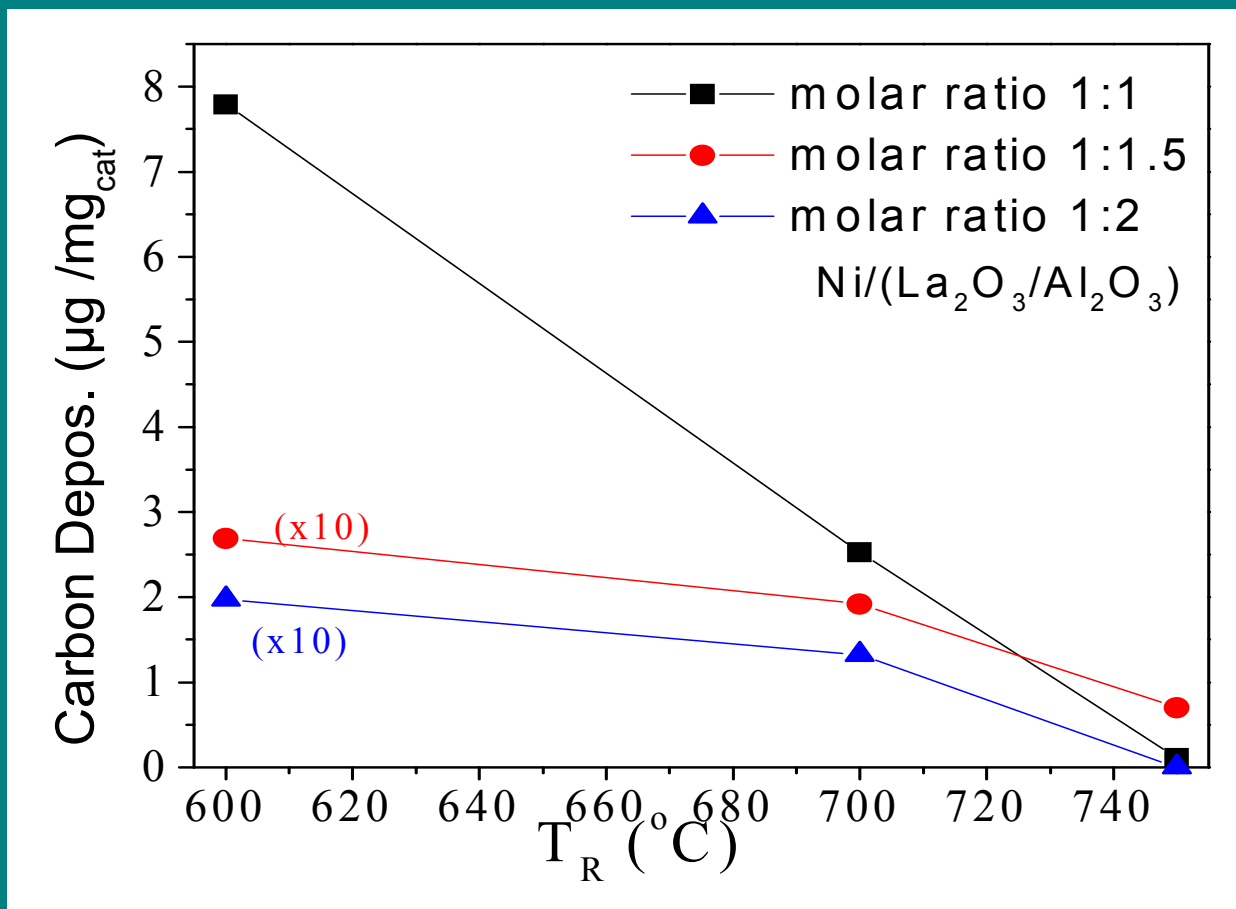
Επίδραση σύστασης καταλύτη και θερμοκρασίας



$\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O} (1:1) (T_R, 2\text{h}) \rightarrow \text{He}, T_{\text{room}} \rightarrow$
 $\text{TPO} (\beta = 15^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}) (1\% \text{O}_2/\text{He})$

Υπολογισμός εναποτιθέμενου άνθρακα

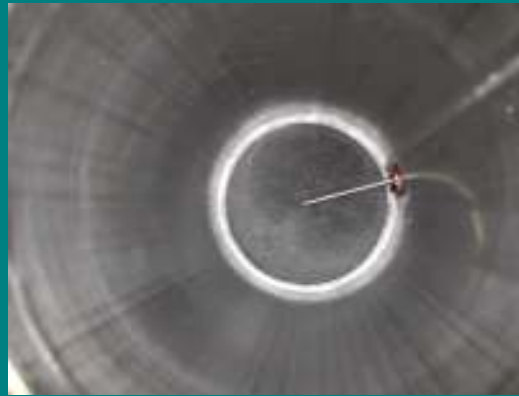
Επίδραση του λόγου EtOH/H₂O



EtOH/H₂O (molar ratio)(T_R , 2h) $\rightarrow$ He, $T_{\text{room}} \rightarrow$ TPO ($\beta = 15^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) (1% O₂/He)

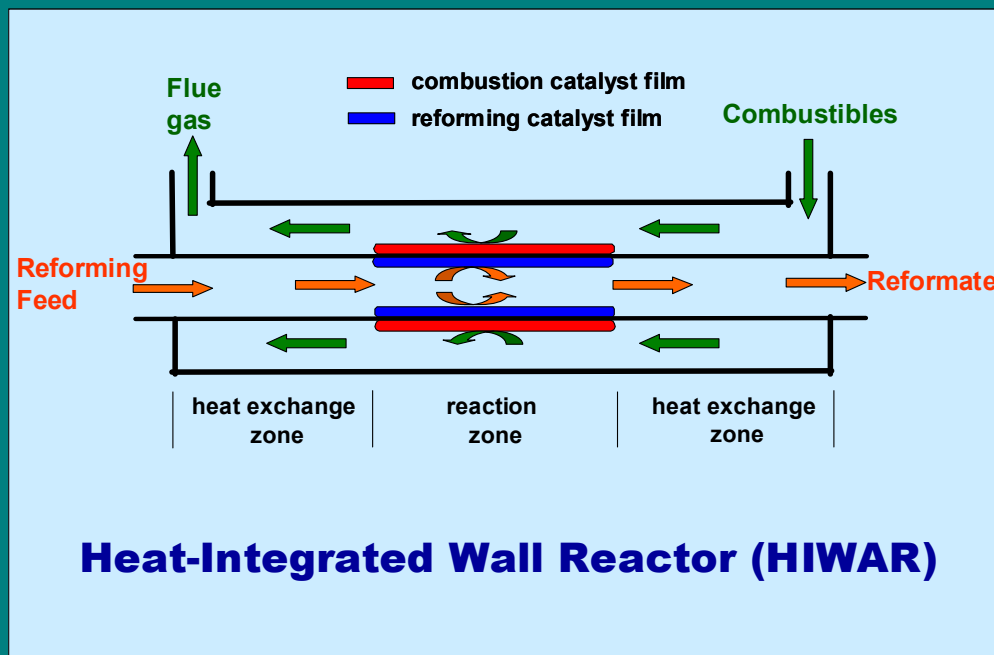
Αντιδραστήρες

Αντιδραστήρες αυτόθερμης αναμόρφωσης ισχύος 5kW.



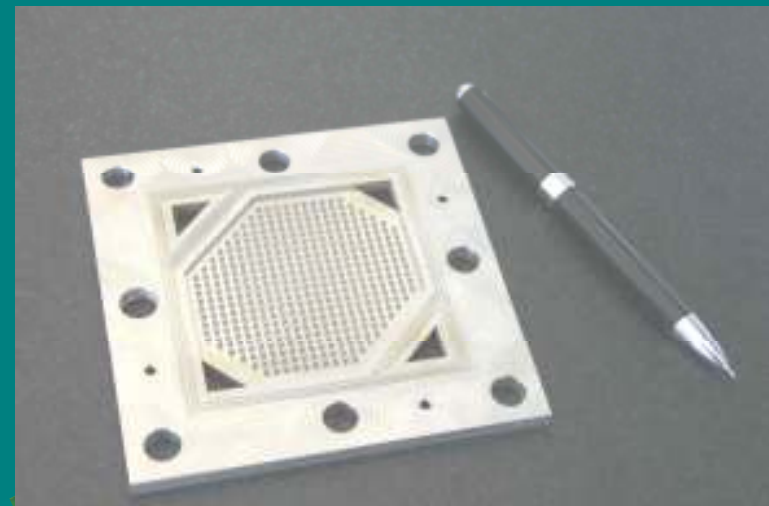
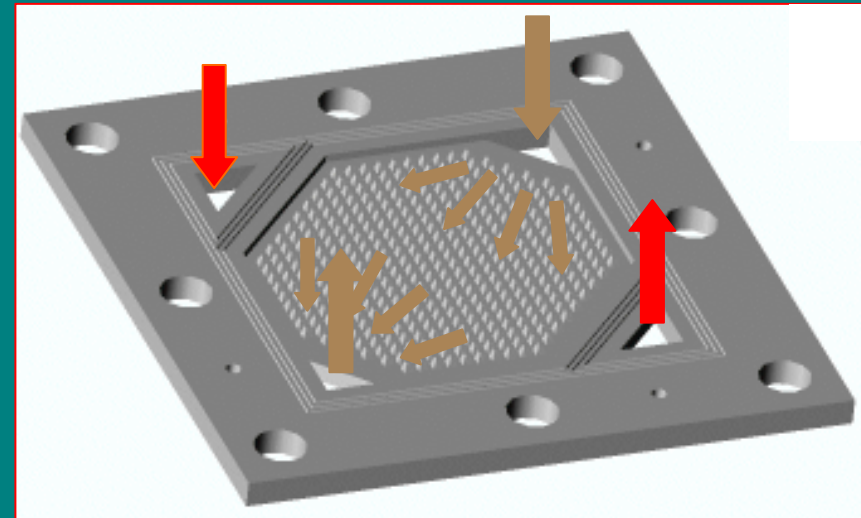
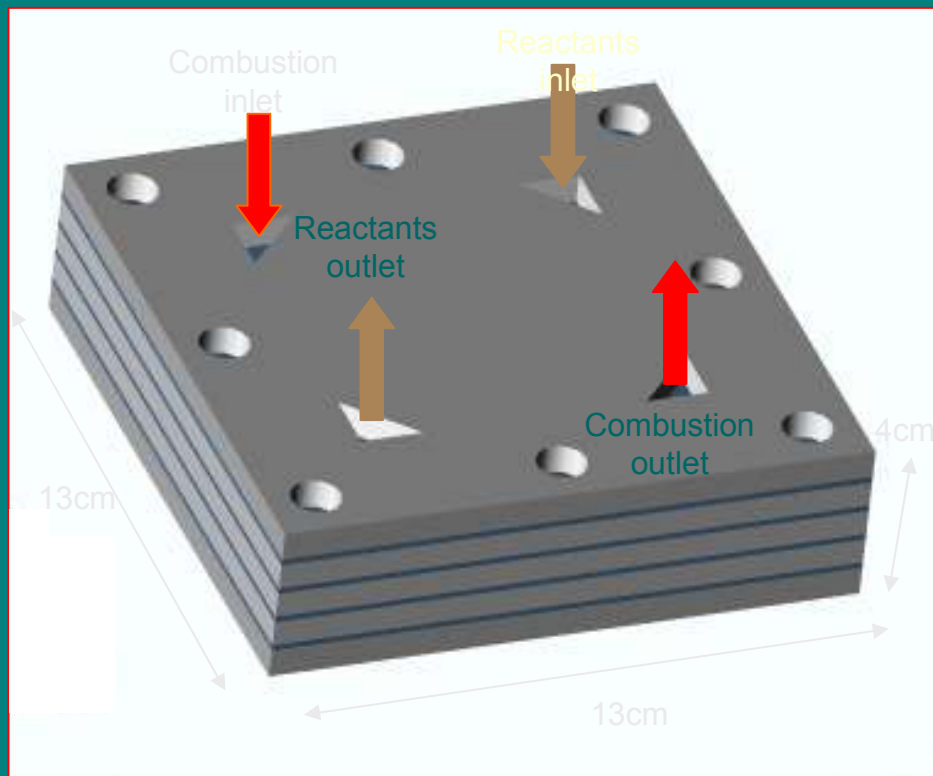
Προηγμένοι Αντιδραστήρες

- Καινοτόμοι αντιδραστήρες θερμικά ολοκληρωμένου τοιχώματος (HIWAR).
- Καινοτόμες διεργασίες εναπόθεσης καταλυτών σε μεταλλικούς σωλήνες και μεταλλικές επιφάνειες.
- Κατασκευάστηκε και λειτουργεί ο πρώτος μεγάλης κλίμακας αντιδραστήρας θερμικά ολοκληρωμένου τοιχώματος για αναμόρφωση αιθανόλης.

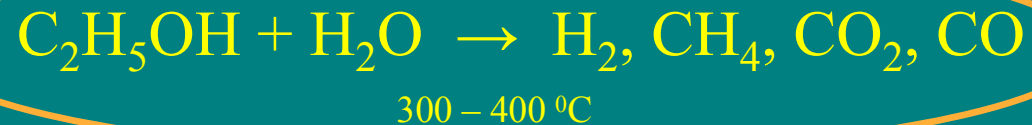


Προηγμένοι Αντιδραστήρες

Plate reformer 450W



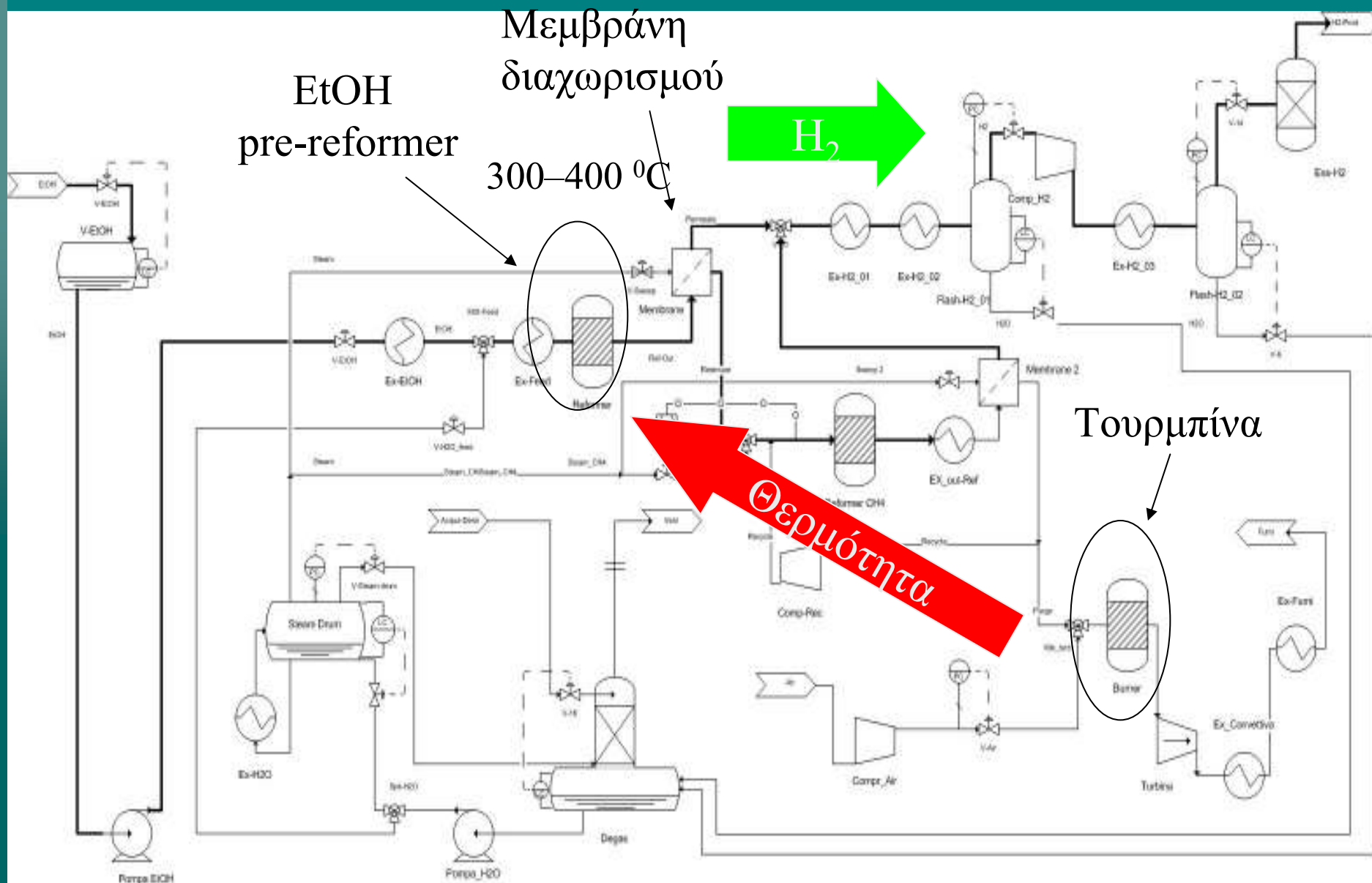
Αναμόρφωση EtOH σε χαμηλές θερμοκρασίες



Πλεονεκτήματα διεργασίας

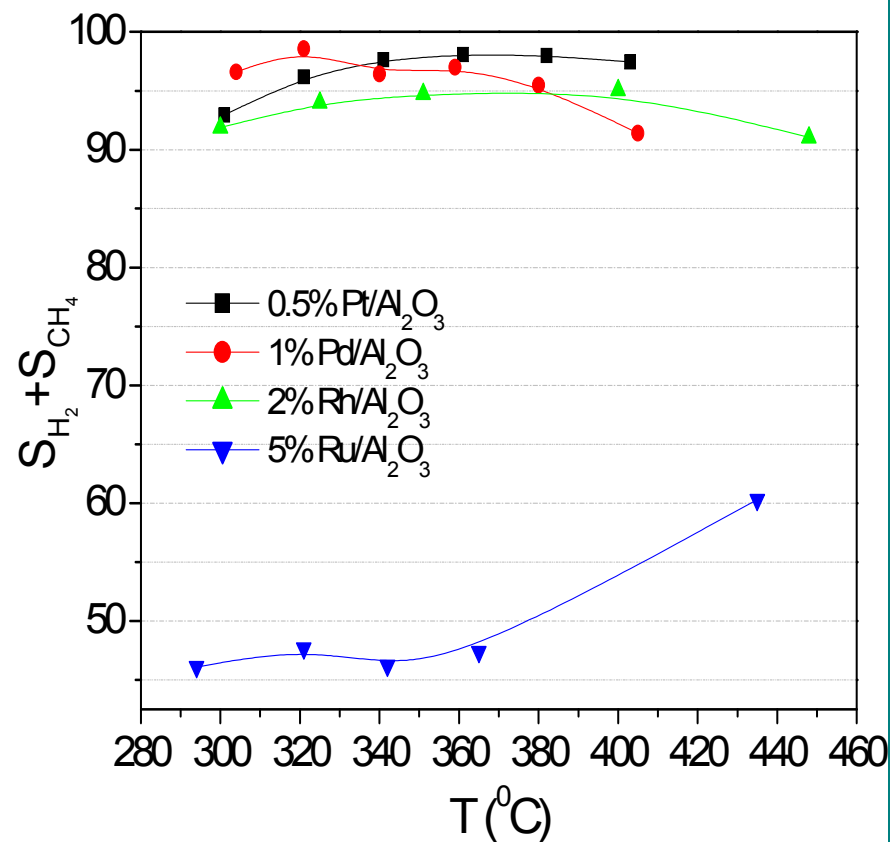
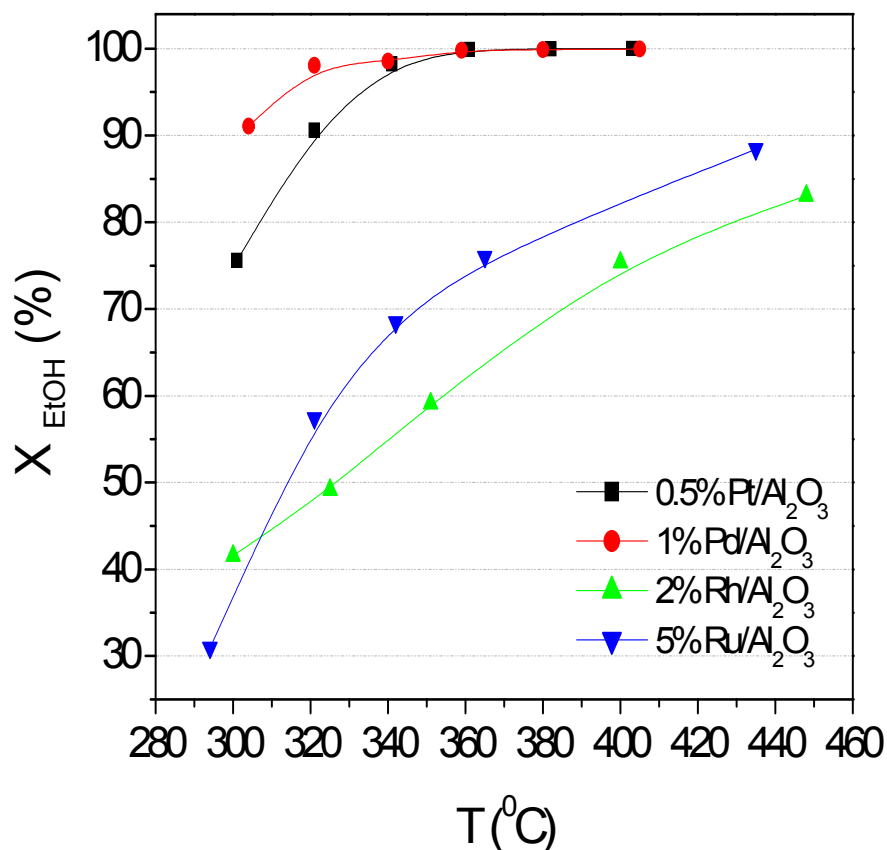
- Χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης → Ανάγκη θερμότητας χαμηλότερης ποιότητας
- Παραγωγή μεθανίου (γνωστές οι διεργασίες κατεργασίας του)
- Εκμετάλλευση του παραγόμενου υδρογόνου σε διάφορες χρήσεις (π.χ αυτοκίνητα)

Ολοκληρωμένη διεργασία παραγωγής ενέργειας και H₂ (σε συνεργασία με την εταιρία ΚΤΙ)



Πειράματα καταλυτικής συμπεριφοράς

Επίδραση μετάλλου – Καταλύτες x% M/Al₂O₃



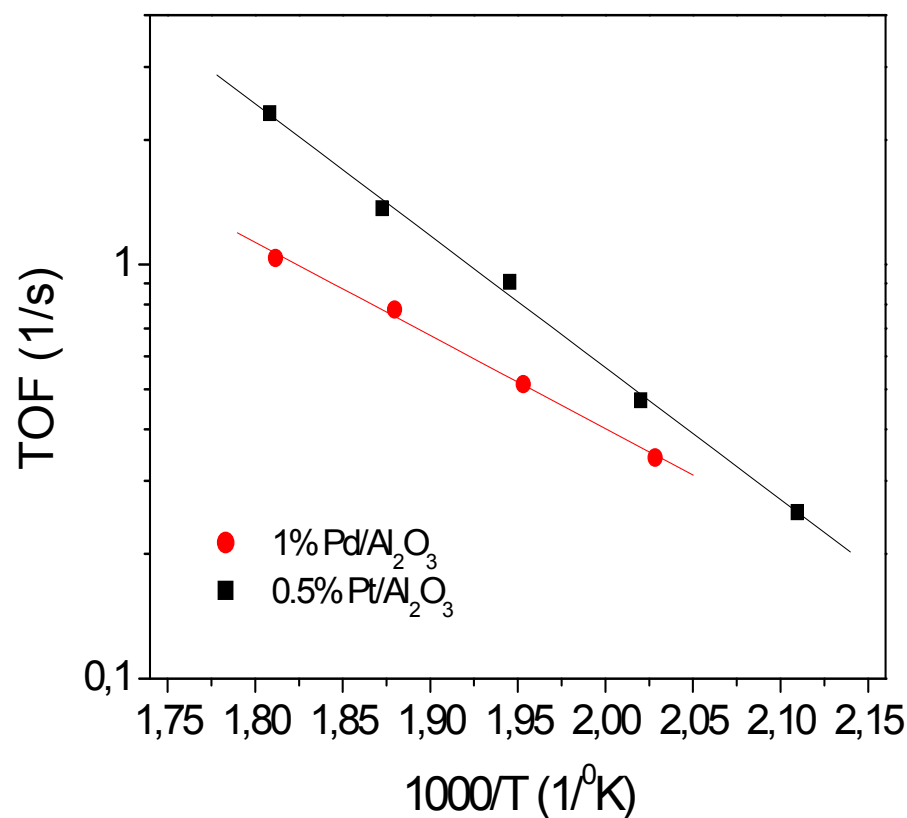
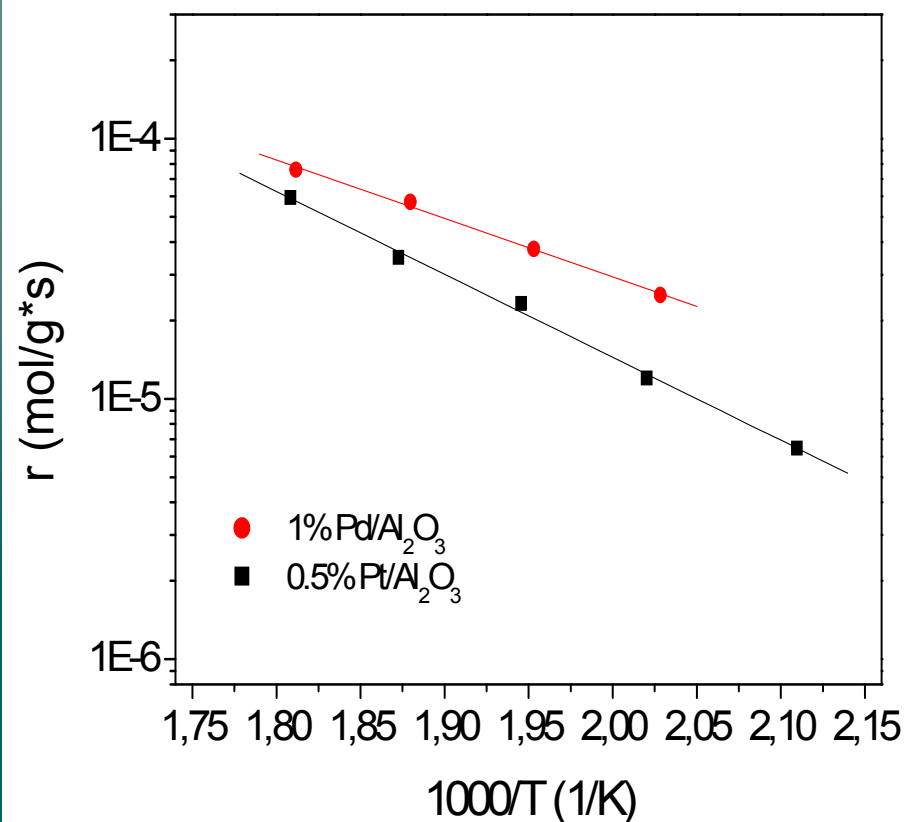
$F_t = 120 \text{ cc/min}$,

$W/F = 0.33 \text{ g} \cdot \text{s/cc}$,

12.5% EtOH
37.5% H₂O

Κινητικά πειράματα

Σύγκριση ενεργότητας των καταλυτών 1% Pd/Al₂O₃ και 0.5% Pt/Al₂O₃



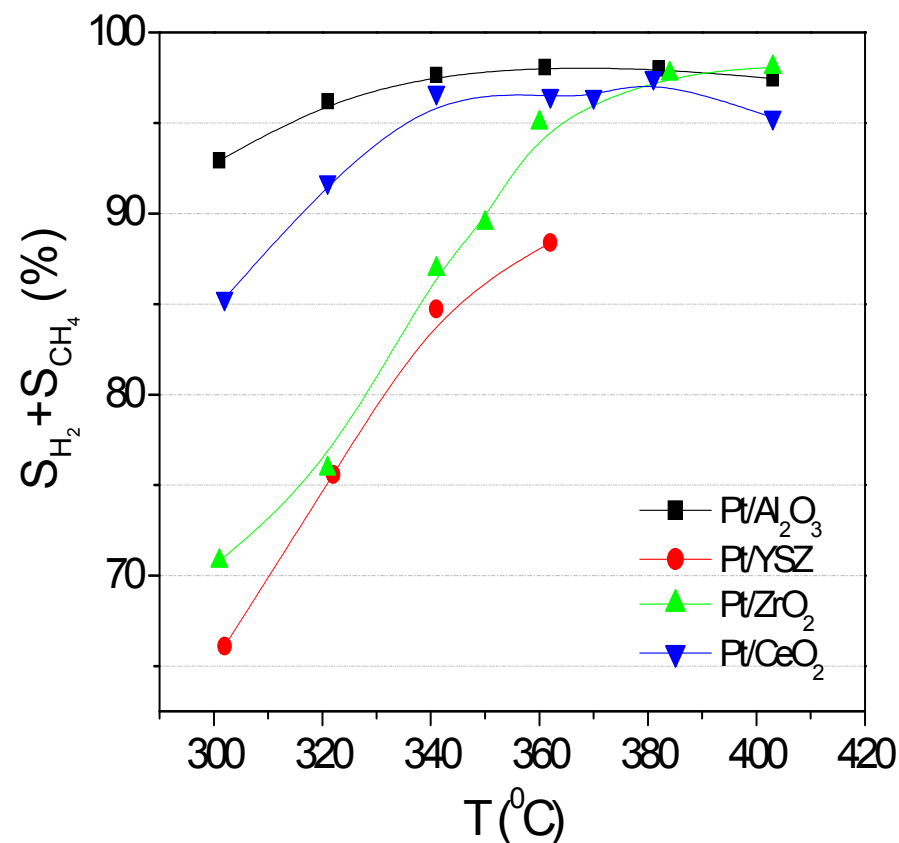
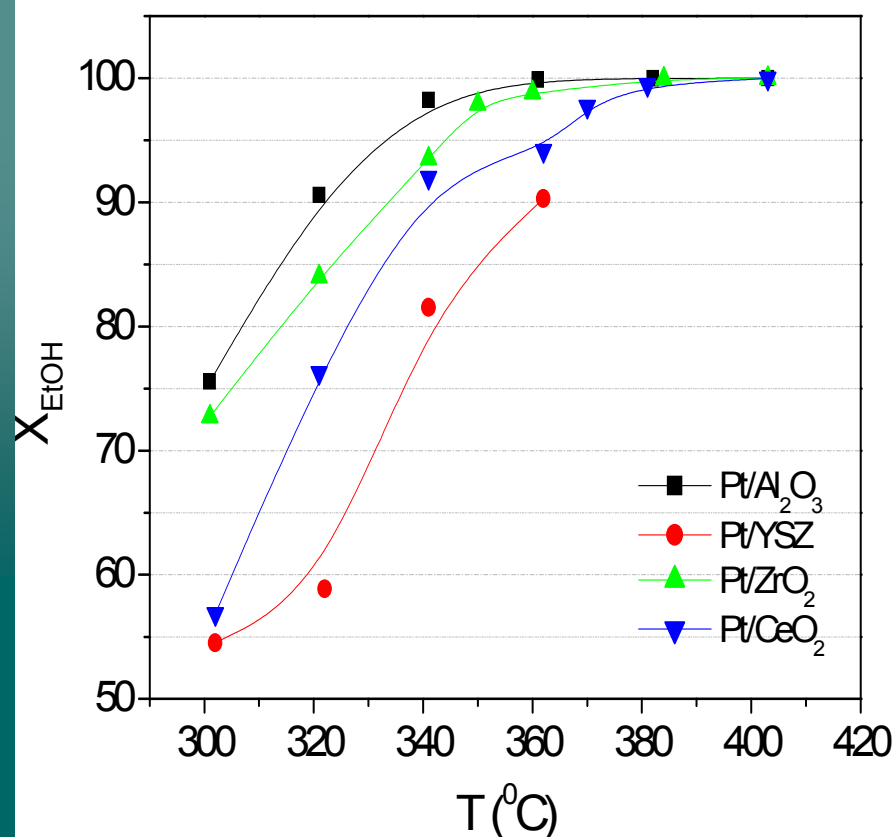
$F_t = 540$ cc/min,

$X_{\text{EtOH}} < 10\%$,

25% EtOH
75% H₂O

Πειράματα καταλυτικής συμπεριφοράς

Επίδραση φορέα – Καταλύτες 0.5% Pt/ M_xO_y



$F_t = 120cc/min,$

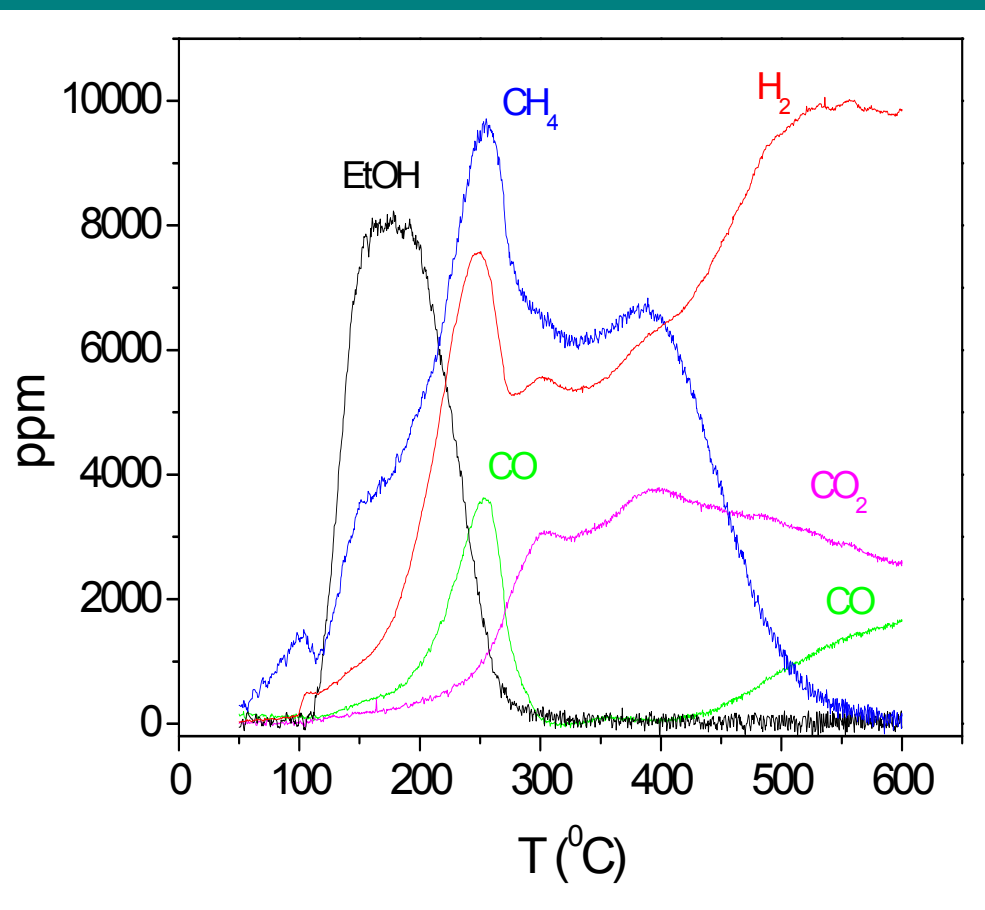
$W/F = 0.33g*s/cc,$

12.5% EtOH
37.5% H_2O

Δίκτυο αντιδράσεων υπό συνθήκες αναμόρφωσης

T.P.Reaction

0.5% Pt/Al₂O₃



$T > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$



$200 < T < 400$



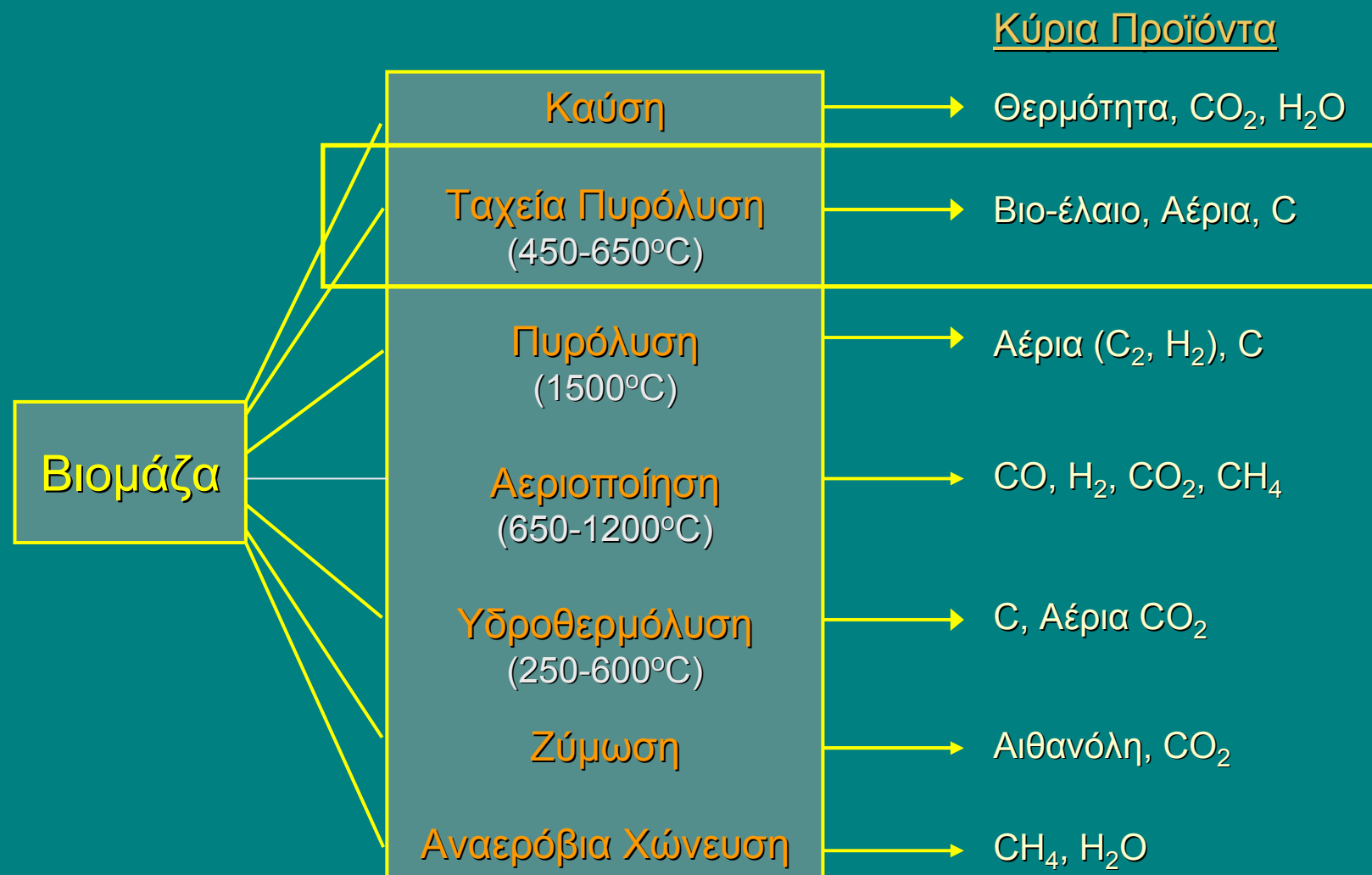
$T < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$



T_R

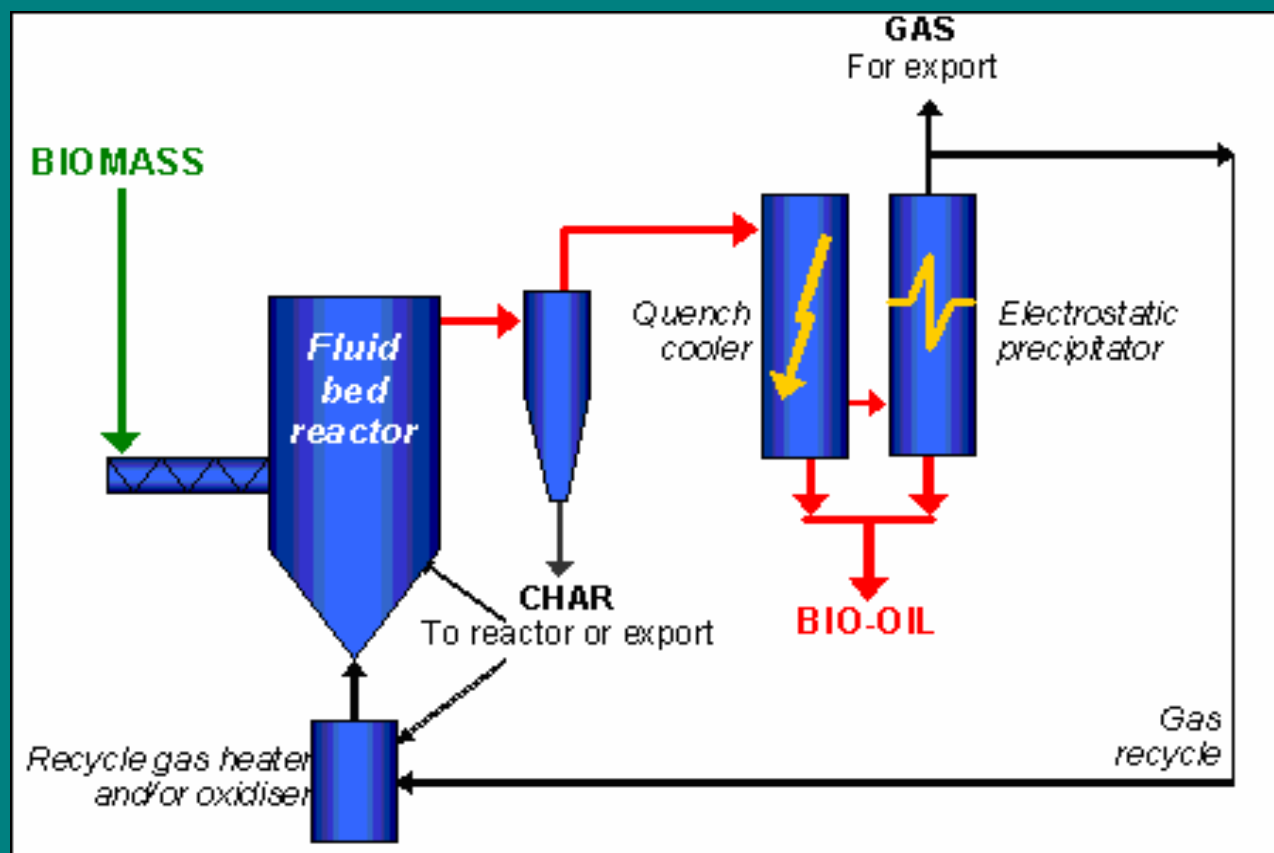
0.5% EtOH, 1.5% H₂O, RT→600°C, $\beta=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Διεργασίες Μετατροπής Βιομάζας



Διεργασία Ταχείας Πυρόλυσης

- ❖ Αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης
- ❖ Θερμοκρασίες 450-650°C
- ❖ Μικροί χρόνοι παραμονής
- ❖ Απότομη ψύξη



Βιο-έλαιο

- Μίγμα 400 και πλέον οξυγονούχων οργανικών ενώσεων
- Μεγάλη πυκνότητα: 1.2 kg/l
- Υψηλό ιξώδες: 20-100 cP

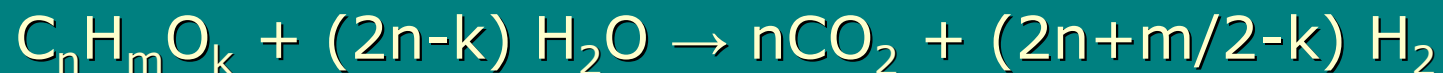
Τυπική Σύσταση

▪ Οργανικά οξέα	5-15 %	κ.β.
▪ Αλκοόλες και Σάκχαρα	2-10 %	
▪ Αλδεύδες και Κετόνες	10-15 %	
▪ Αιθέρες	1-5 %	
▪ Φαινόλες	15-30 %	
▪ Νερό	25-35 %	



Παραγωγή H₂ από Βιο-έλαιο

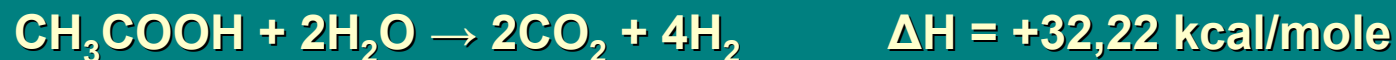
➡ Αναμόρφωση Βιοελαίου με Ατμό:



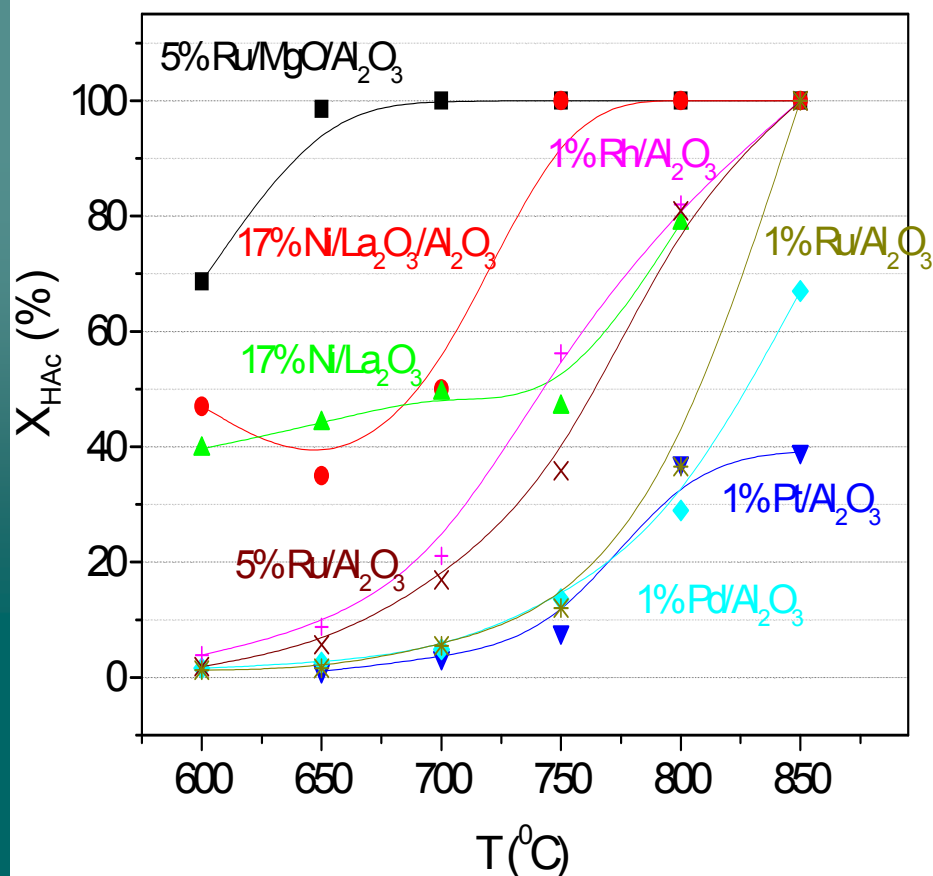
➤ *Επιλογή οξικού οξέος ως πρότυπη ένωση*

- Αντιπροσωπευτική ένωση των οργανικών οξέων
- Βρίσκεται σε μεγάλο ποσοστό στο Βιο-έλαιο (μέχρι και 10%)

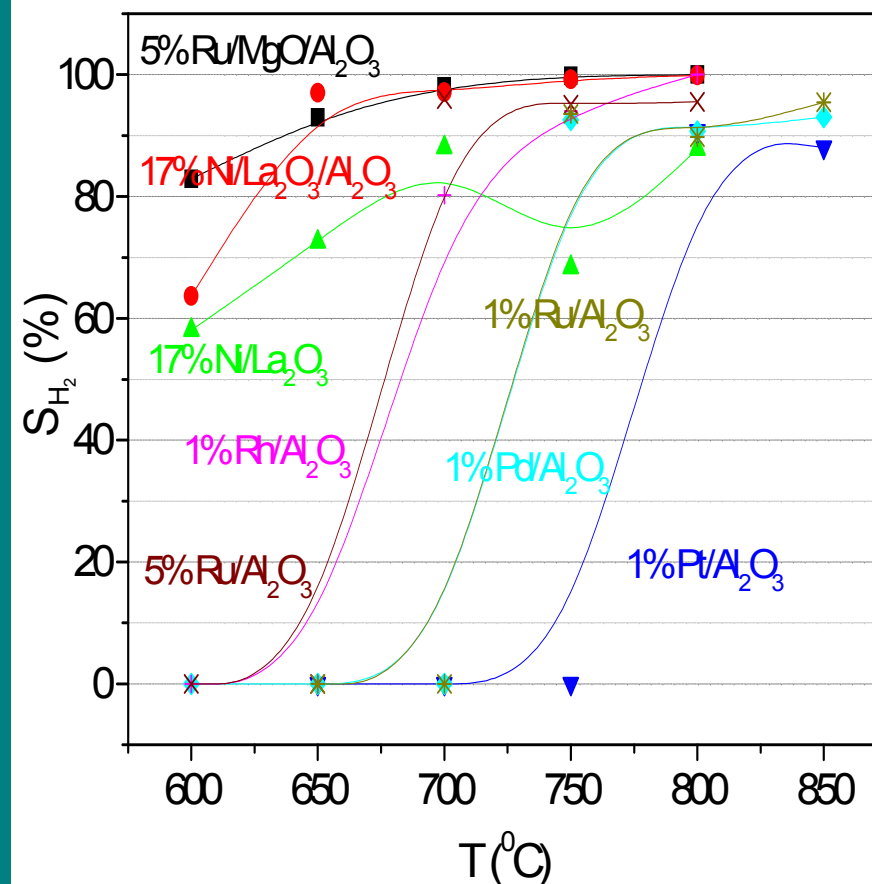
➡ Αναμόρφωση CH₃COOH με ατμό:



Συγκριτικά αποτελέσματα διάφορων καταλυτών



$m=100$ mg, $F= 300$ cc/min

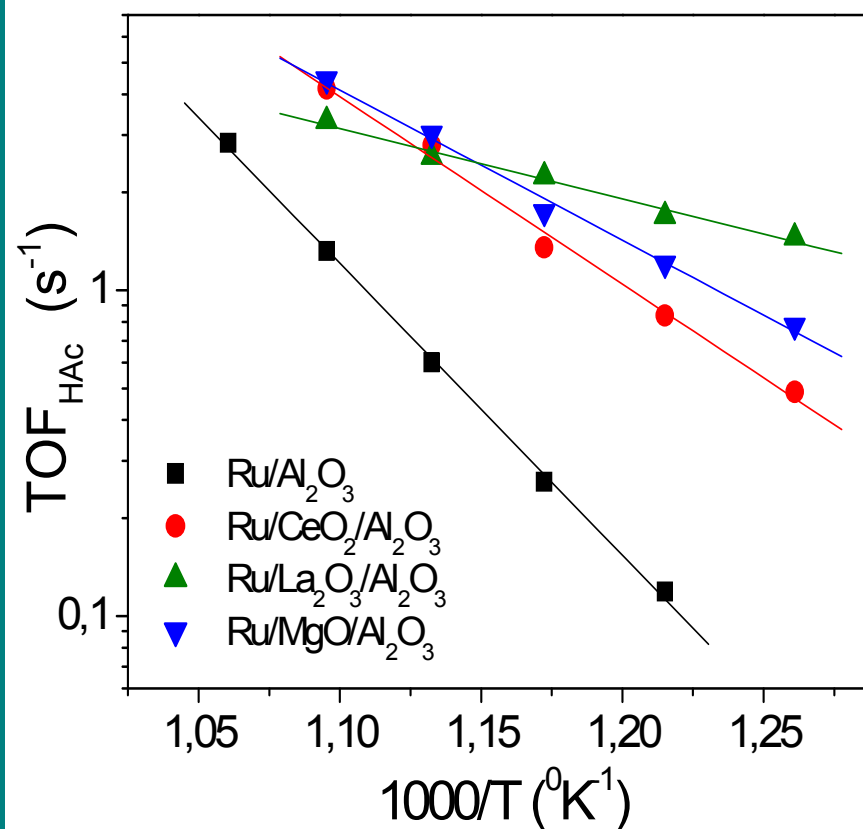
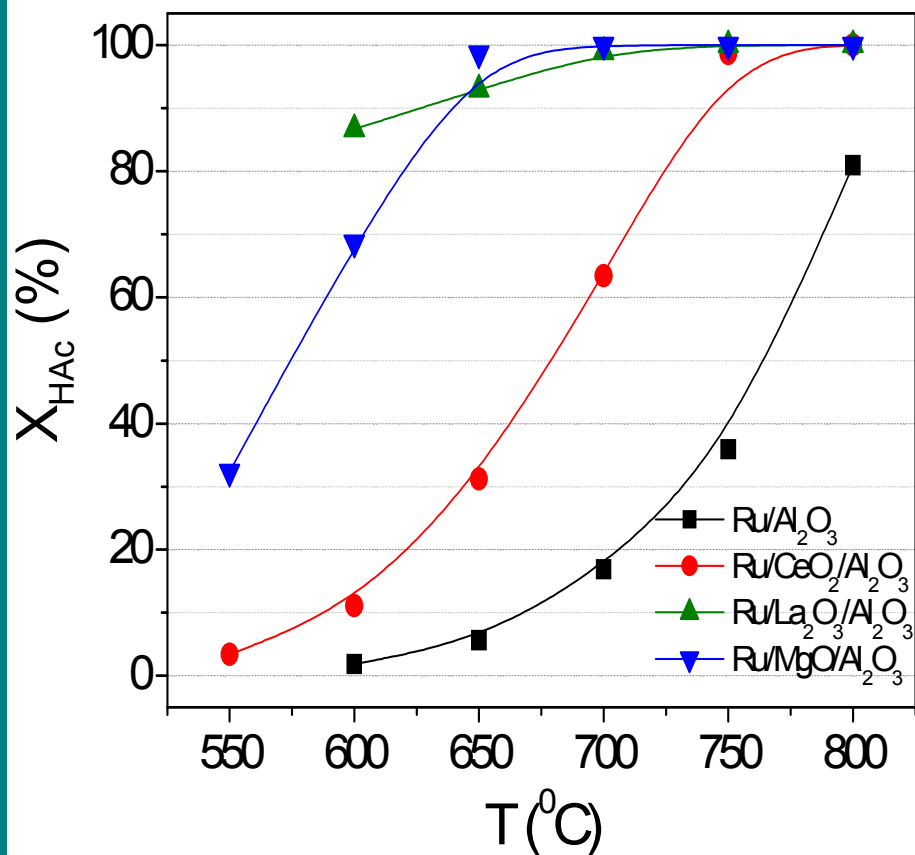


$HAc:H_2O= 1:3,$

Καταλύτες Ρουθενίου (Ru)

Ενεργότητα καταλυτών Ru:

$\text{Ru/MgO/Al}_2\text{O}_3 \sim \text{Ru/La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru/Al}_2\text{O}_3$

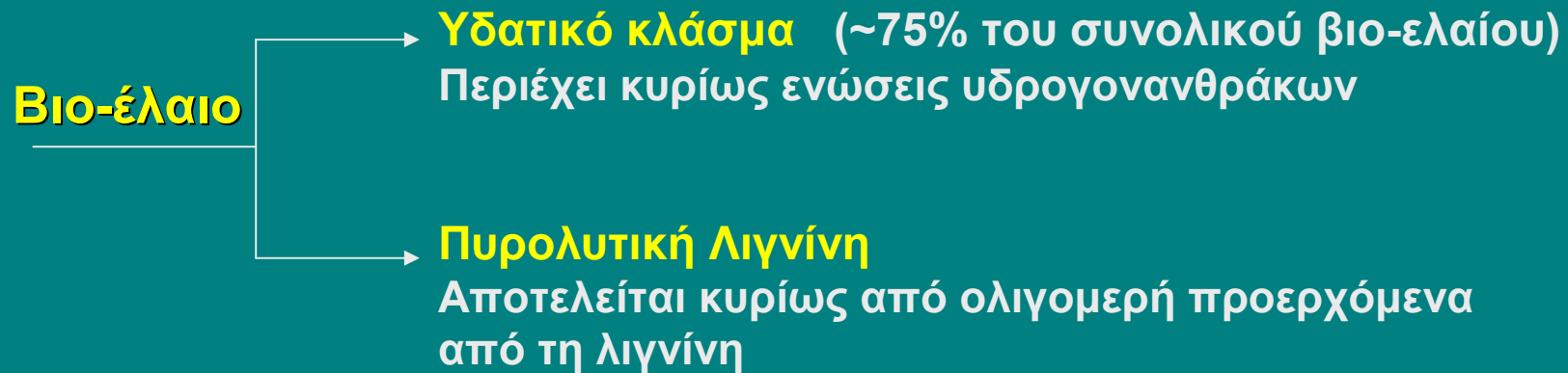


$F_t = 290 \text{ cc/min}$
 $m_{\text{cat}} = 100 \text{ mg}$

7.5% HAc
22.5% H₂O

Αναμόρφωση του υδατικού κλάσματος του Βιοελαίου

- Το βιο-έλαιο μπορεί να διαχωριστεί σε δυο κλάσματα με προσθήκη νερού



Βιο-έλαιο



Υδατικό κλάσμα



Μετά από φιλτράρισμα

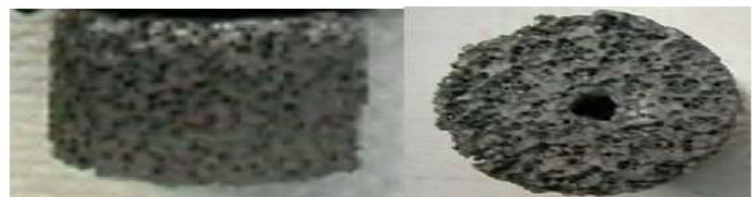
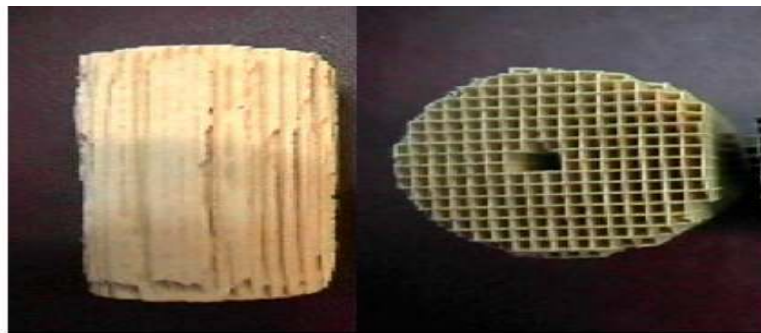


Δομημένοι καταλύτες

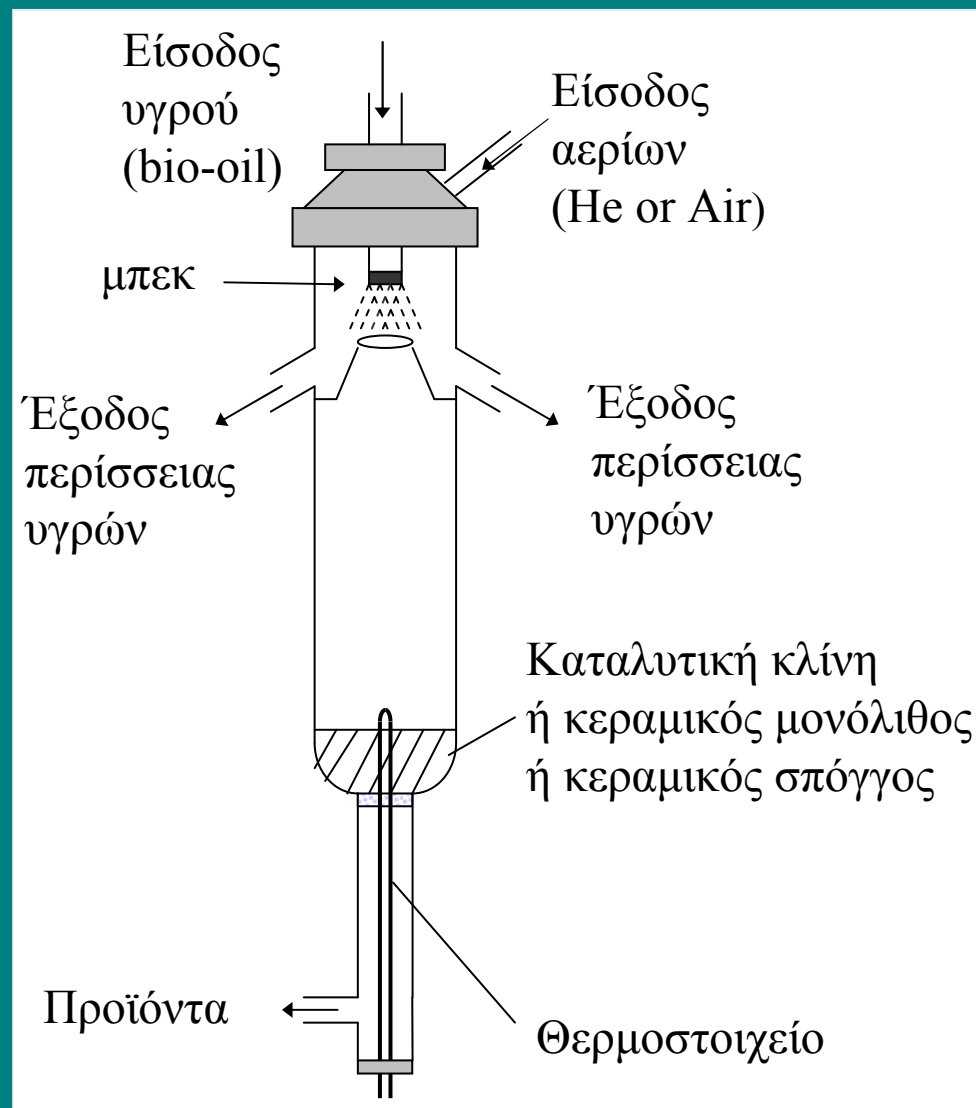
Πελλέτες ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)



Κεραμικοί μονόλιθοι ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$)

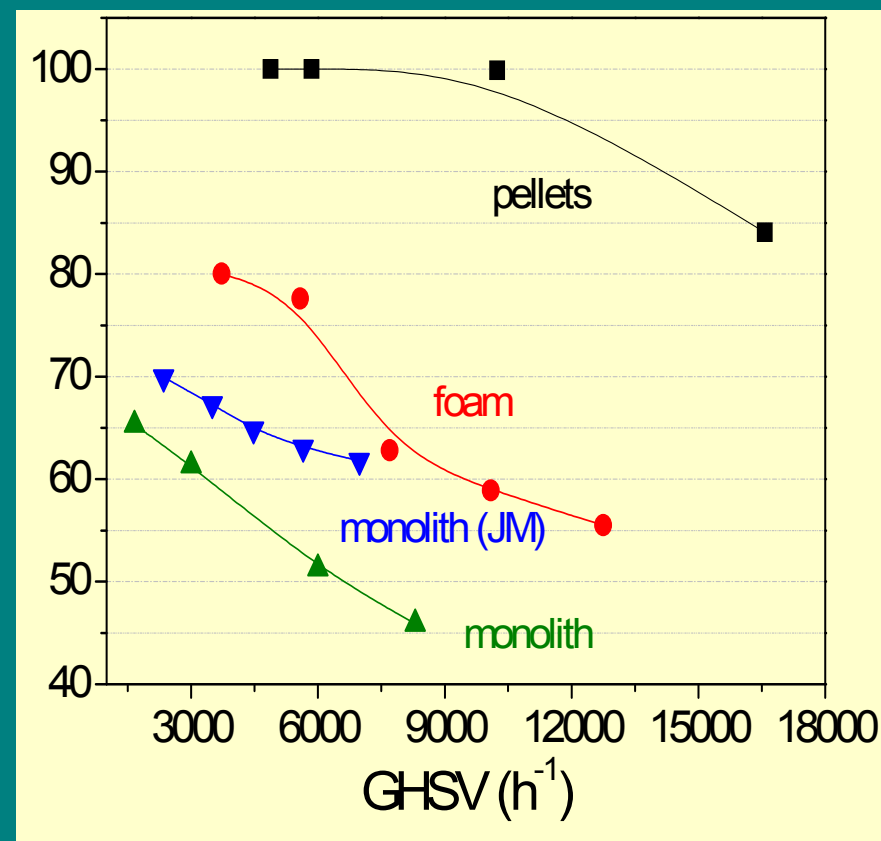
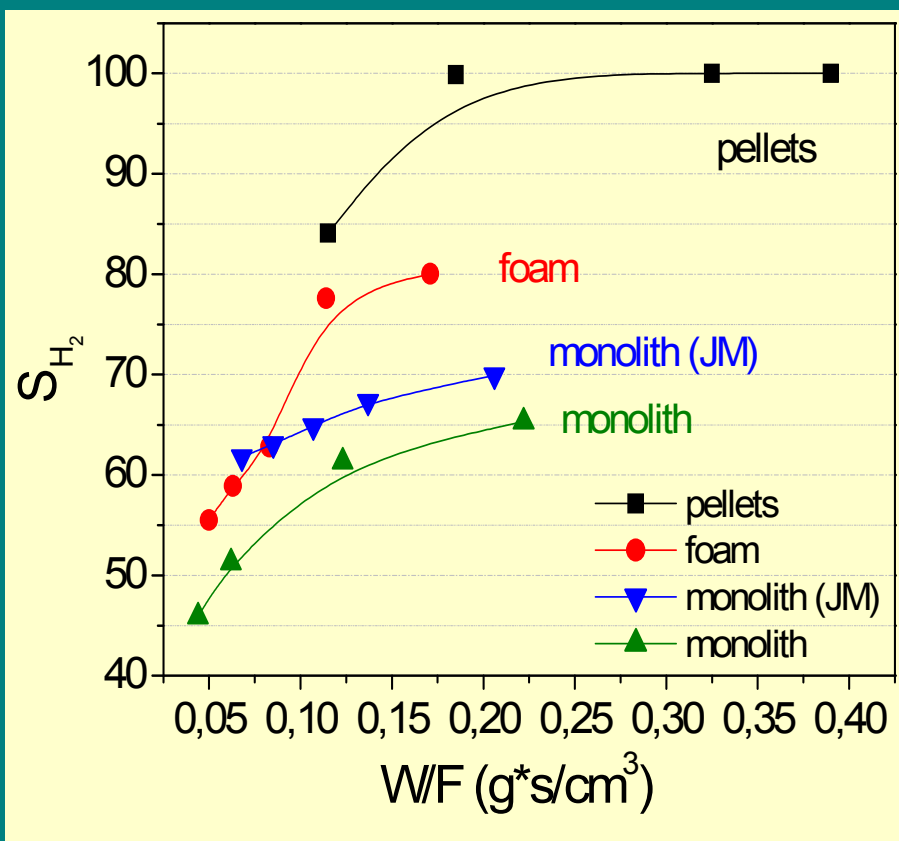


Κεραμικοί σπόγγοι ($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)



Συμπεριφορά των δομημένων υποστρωμάτων

5% Ru/MgO/Al₂O₃ - Εκλεκτικότητα προς παραγωγή H₂

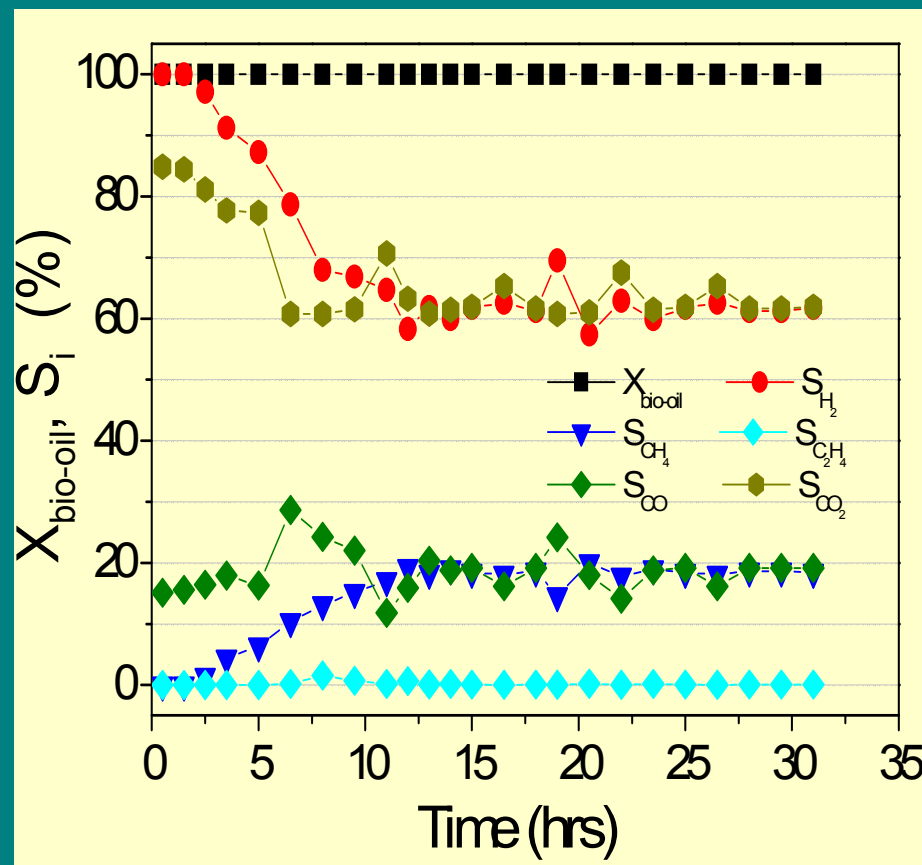


$T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/C = 7.2$, $P = 1\text{ atm}$

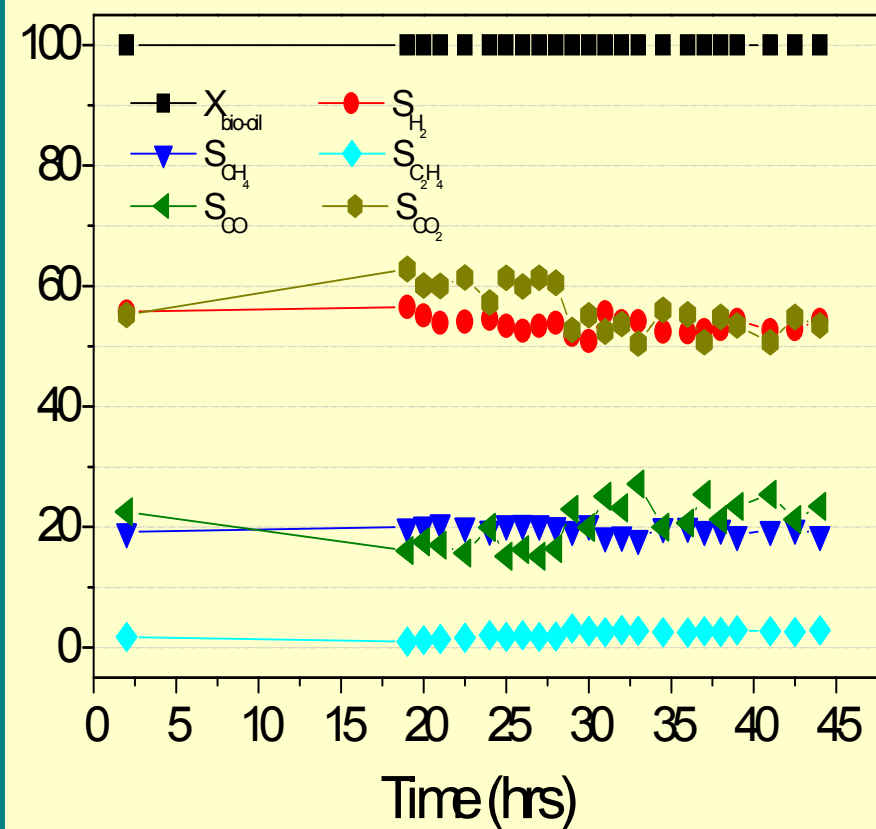
Πειράματα μακροχρόνιας σταθερότητας

5% Ru/MgO/Al₂O₃

Pellets



Foam



$T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $GHSV = 4200\text{-}4350\text{h}^{-1}$, $S/C = 7.2$, $P = 1\text{atm}$

Αναμόρφωση του Βιοελαίου με ατμό

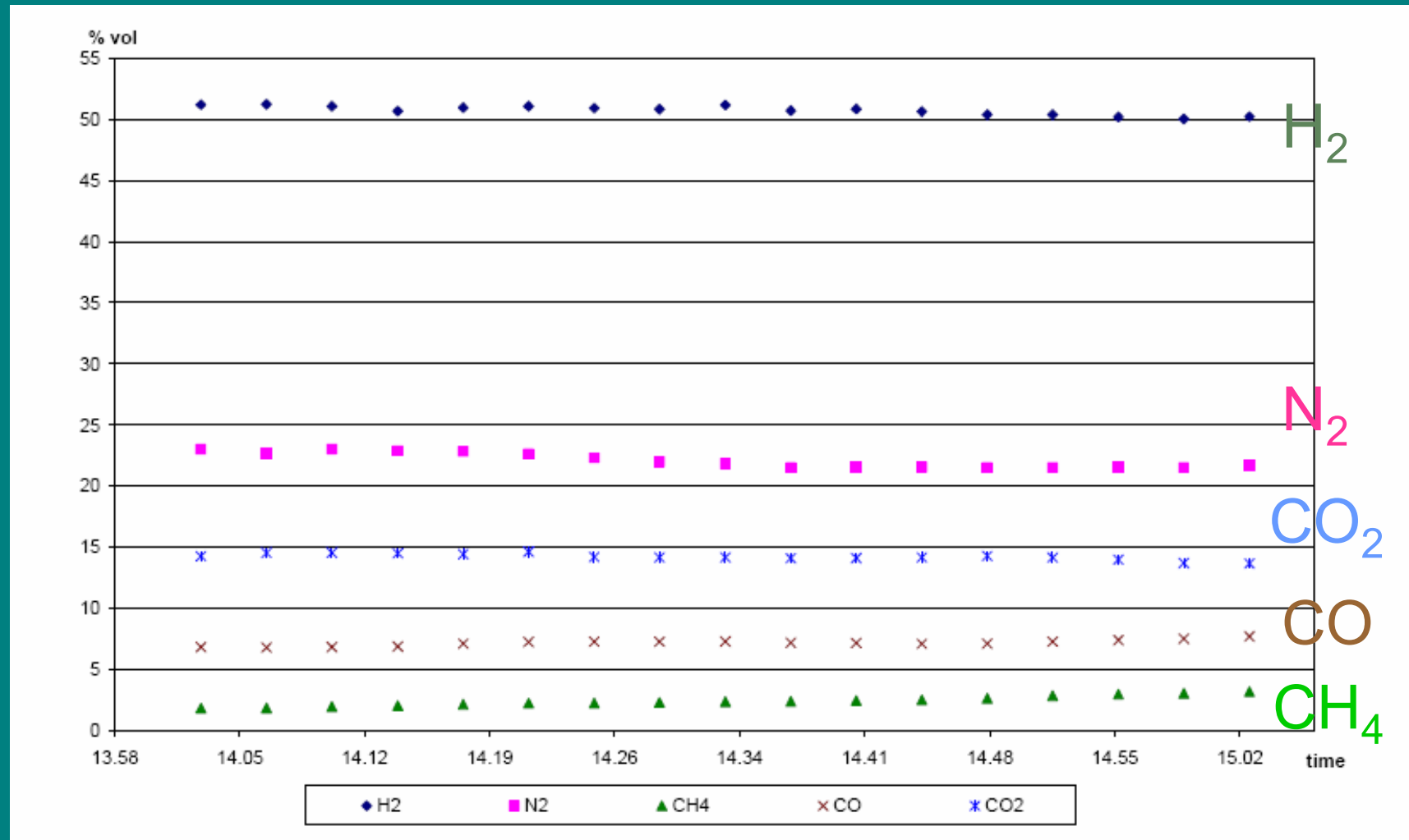


ANSALDO (Ιταλία)

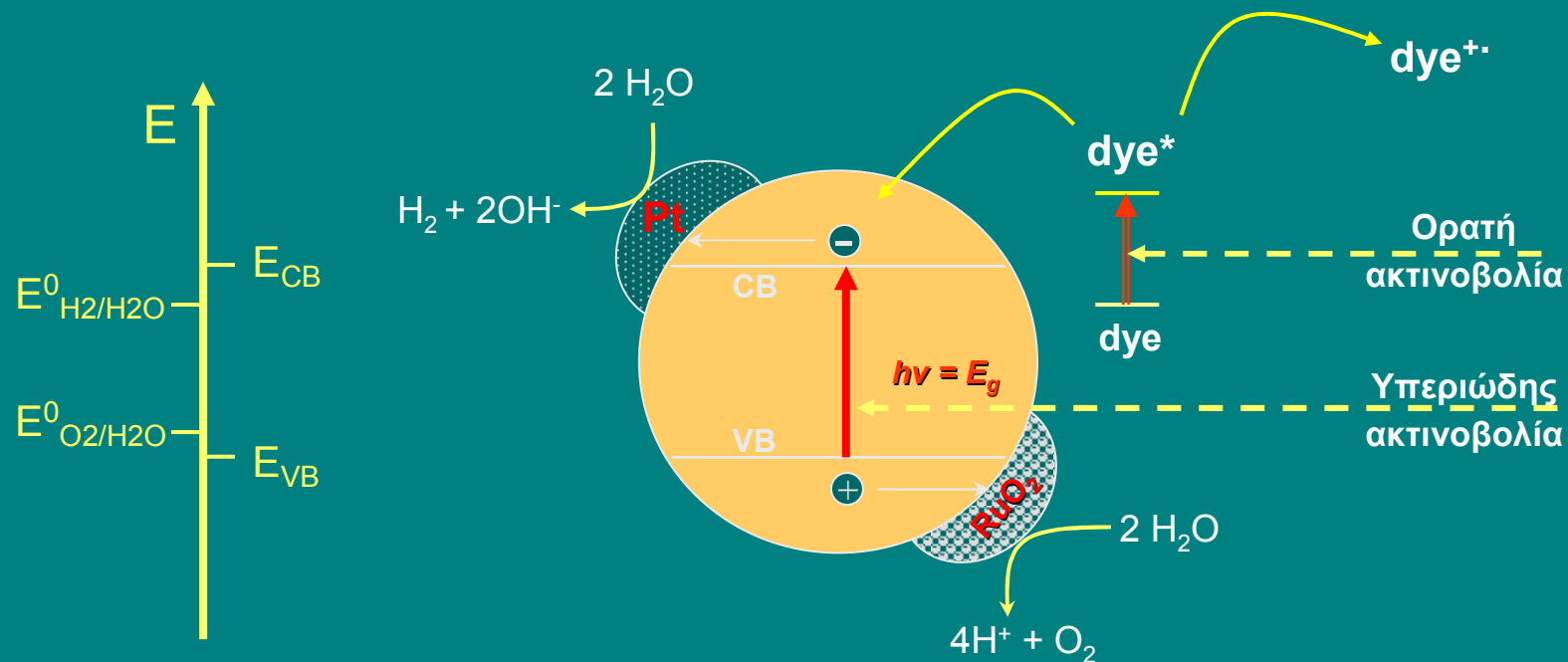
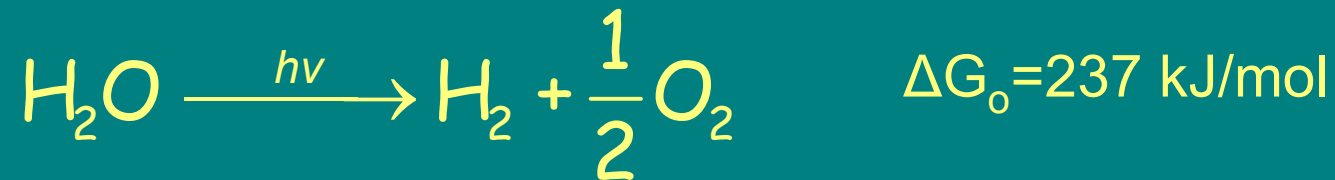
- Δυνατότητα παραγωγής: 5KWe
- Απαιτούμενες Παροχές:
2.5 kg/h βιοελαίου
6.25 kg/h H_2O
1 kg/h N_2
- Είσοδος βιοελαίου με ψεκασμό

Αναμόρφωση του Βιοελαίου με ατμό

5% Ru/MgO/Al₂O₃ (pellets)

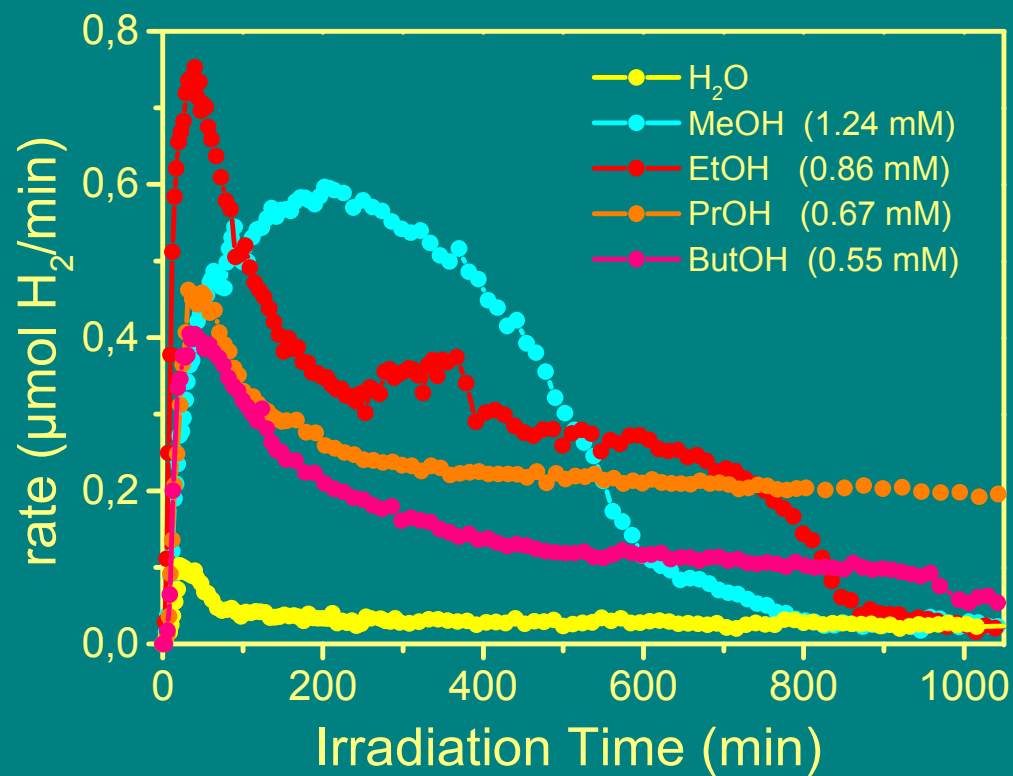


Φωτοκαταλυτική αναμόρφωση βιομάζας σε θερμοκρασία δωματίου



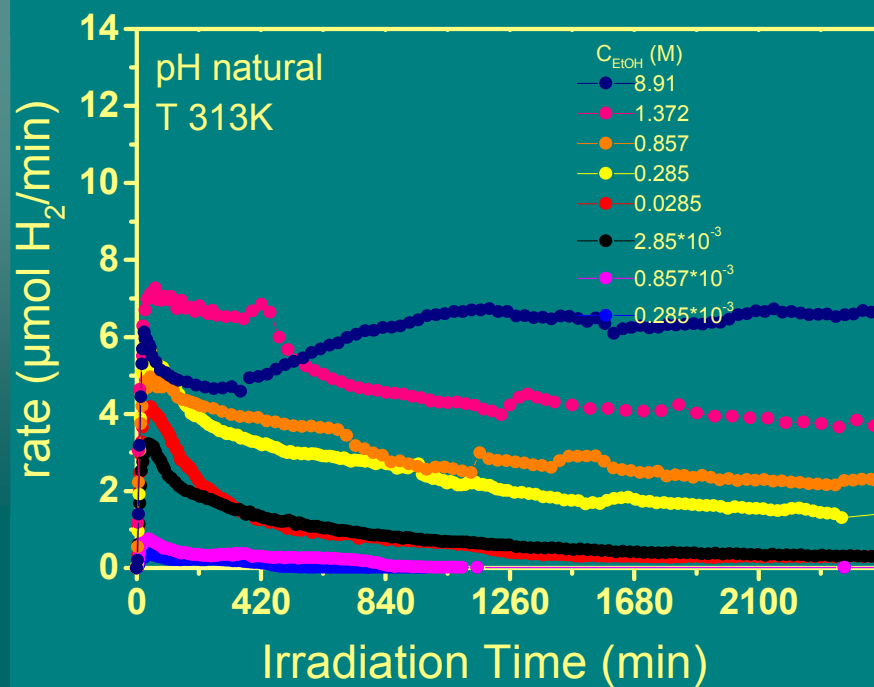
Φωτοκαταλυτική Αναμόρφωση αλκοολών

Ορατή ακτινοβολία

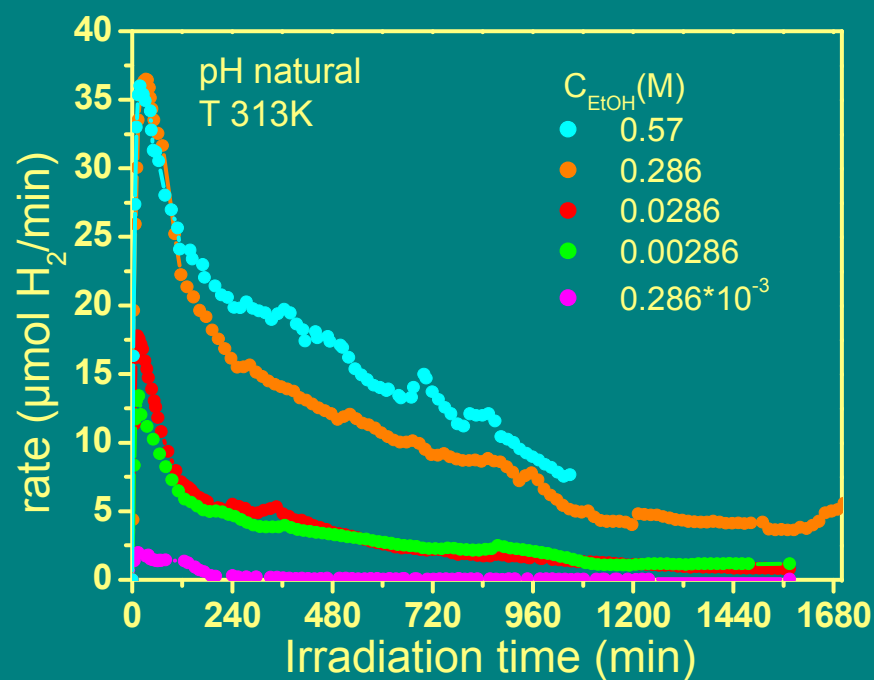


Επίδραση της συγκέντρωσης της αλκοόλης

Ορατή ακτινοβολία



Υπεριώδη ακτινοβολία



Μηχανιστικά Συμπεράσματα

Ορατή ακτινοβολία

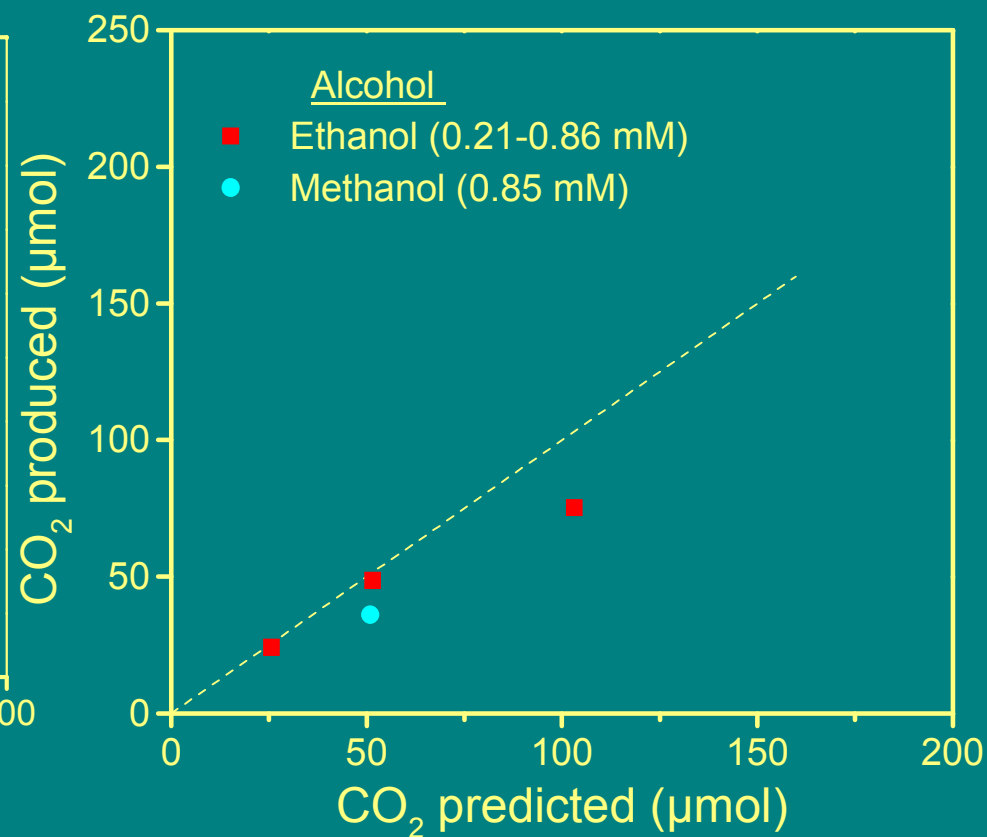
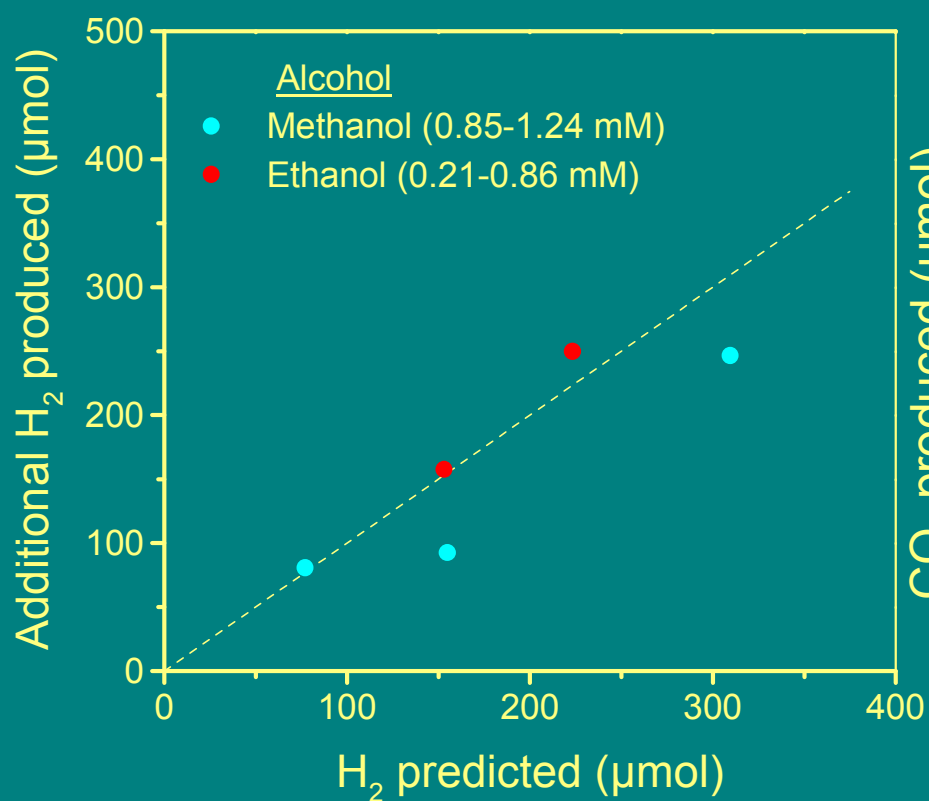
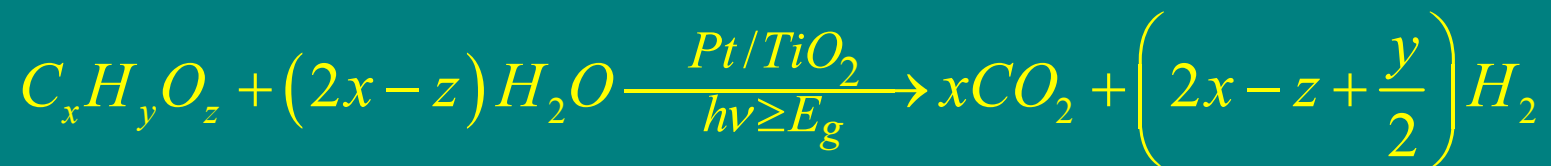
Οξειδωτική διαδικασία



Αναγωγική διαδικασία

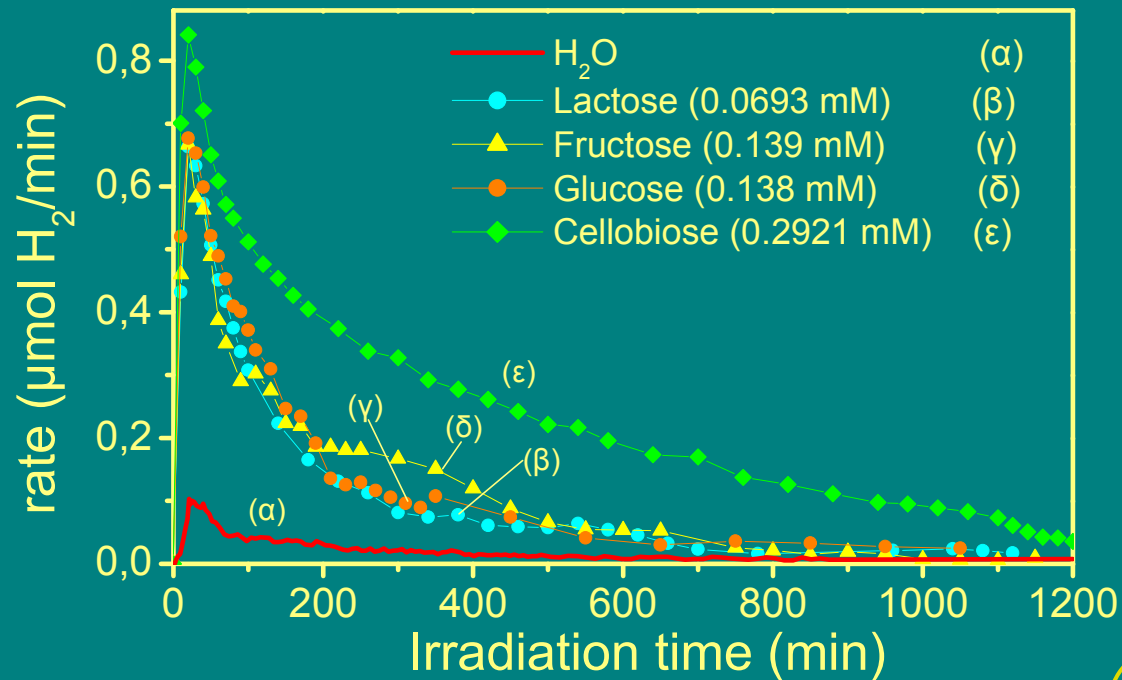


Στοιχειομετρία αναμόρφωσης



Φωτοκαταλυτική Αναμόρφωση σακχάρων

Ορατή ακτινοβολία



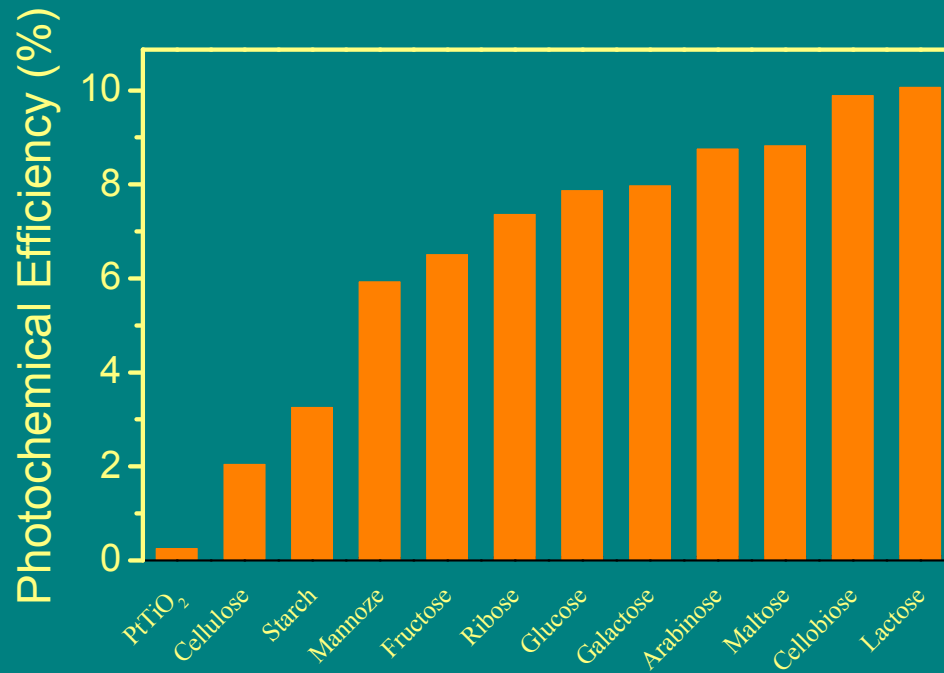
Για μικρές συγκεντρώσεις σακχάρων ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής H_2 είναι ανεξάρτητος από το είδος του σακχάρου

Απόδοση αναμόρφωσης σακχάρων

Ορατή ακτινοβολία

$$C_{\text{sugars}} = 1\% \text{ w/v}$$

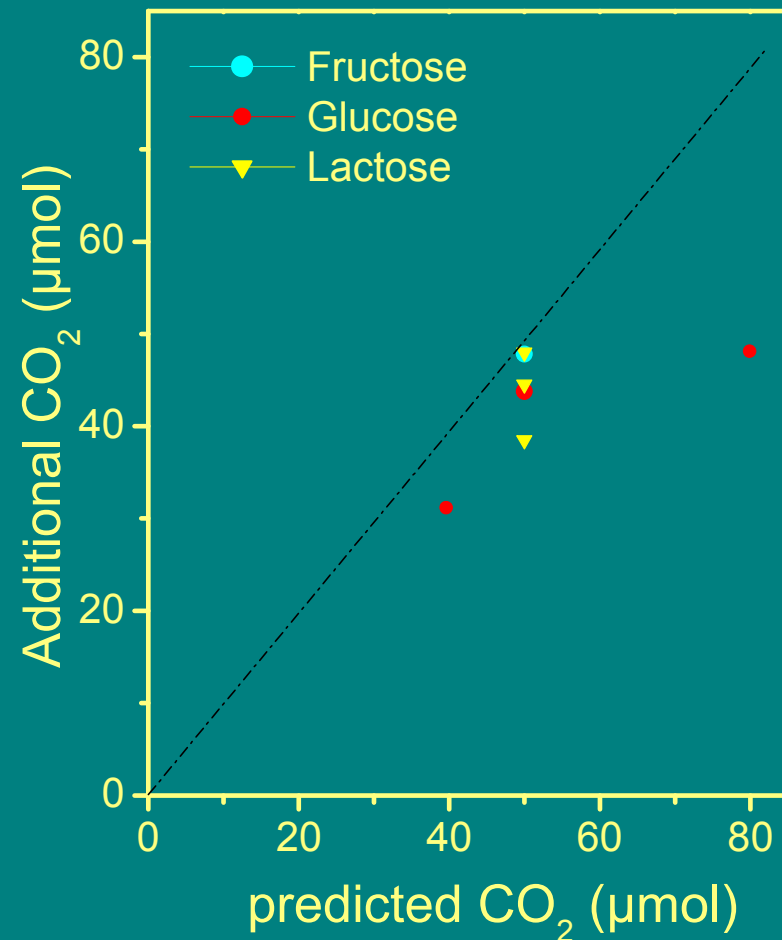
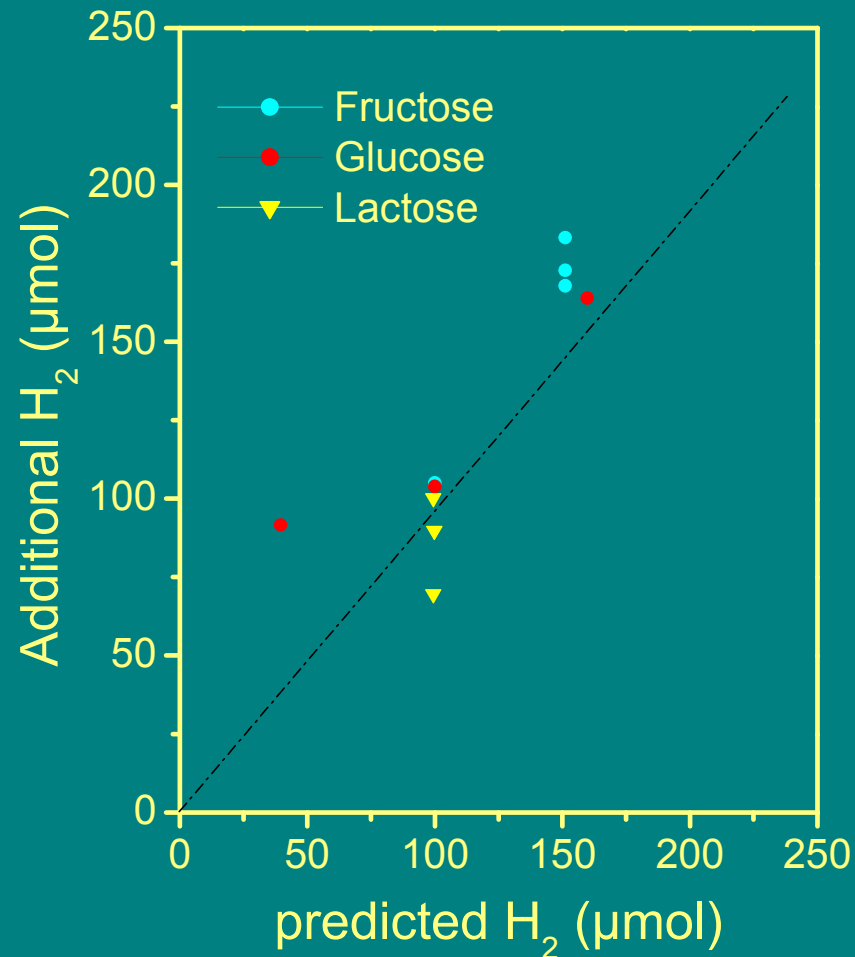
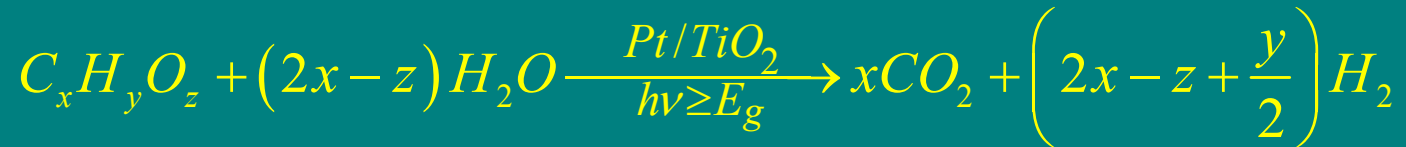
$$\% \text{ Φωτοχημική Απόδοση} = \% \frac{\text{αριθμός ατόμων H που παράγονται}}{\text{αριθμός φωτονίων}}$$



Φωτοχημική Απόδοση:

Δισακχαρίτες > Μονοσακχαρίτες
> Πολυσακχαρίτες

Στοιχειομετρία αναμόρφωσης σακχάρων



Συμπεράσματα

- Η ενεργειακή οικονομία του πλανήτη βρίσκεται σε φάση σταδιακής μετεξέλιξης για δύο κυρίως λόγους:
 - μείωση αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων,
 - πλανητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις της καύσης ο.κ.
- Είναι πολύ πιθανόν το υδρογόνο, σε συνδυασμό με κυψελίδες καυσίμου, να αποτελέσει την διάδοχη ενεργειακή κατάσταση. Κυρίως υδρογόνο παραγόμενο από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μπορεί να συμβάλει στην επίλυση σοβαρών περιβαλλοντικών προβλημάτων.
- Η βιο-αιθανόλη και το βιο-έλαιο μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φορέας υδρογόνου για την τροφοδοσία κυψελίδων καυσίμου, προσφέροντας σημαντικά περιβαλλοντικά και λειτουργικά πλεονεκτήματα
- Η φωτοκαταλυτική διεργασία αναμόρφωσης παραγώγων της βιομάζας σε συνθήκες δωματίου είναι άκρως ελκυστική από ενεργειακή άποψη.