



# Παραγωγή βιοϋδρογόνου από βιομάζα

Καθ. Γεράσιμος Λυμπεράτος

Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας ΕΜΠ και  
Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος ΙΕΧΜΗ



# Βιομάζα

◆ Υλικά βιολογικής προέλευσης

- ενεργειακά φυτά, ζωικά
- βιομηχανικά και γεωργικά απόβλητα

◆ Αποτελείται κατά μέσο όρο από 25% λιγνίνη και 75% σάκχαρα (κυτταρίνη και ημικυτταρίνη), αφού αφαιρέσουμε ένα 5% συνολικά σε άλλες ενώσεις.

◆ Σήμερα καλύπτει των 14% των ενεργειακών απαιτήσεων

# Βιομάζα

έλαια



άμυλο



πατάτα



καλαμπόκι



ζαχαροκάλαμο



κυτταρίνη



απόβλητα





# Τεχνολογίες Μετατροπής Βιομάζας

---

- ❖ Θερμικές (Καύση, πυρόλυση, αεριοποίηση)
- ❖ Βιολογικές

# Βιοτεχνολογική αξιοποίηση βιομάζας

- Ήπιες διεργασίες χωρίς περιβαλλοντικές επιπτώσεις
- Παράγουν:
  - **Υλικά** όπως βιοπολυμερή, ηλεκτρικό οξύ, διαλύτες κλπ
  - **Καύσιμα** :
    - Βιοαιθανόλη (ώριμη τεχνολογία)
    - Βιοαέριο (αναερόβια χώνευση, ώριμη τεχ.)
    - Υδρογόνο (αναπτυσσόμενη τεχνολογία)
    - Μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου (στα σπάργανα)

# ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

Η διεργασία κατά την οποία οργανική ύλη μετατρέπεται σε  $CH_4$  και  $CO_2$  (βιοαέριο) με τη **συνδυασμένη δράση** μεικτού πληθυσμού μικροοργανισμών **απουσία οξυγόνου**.

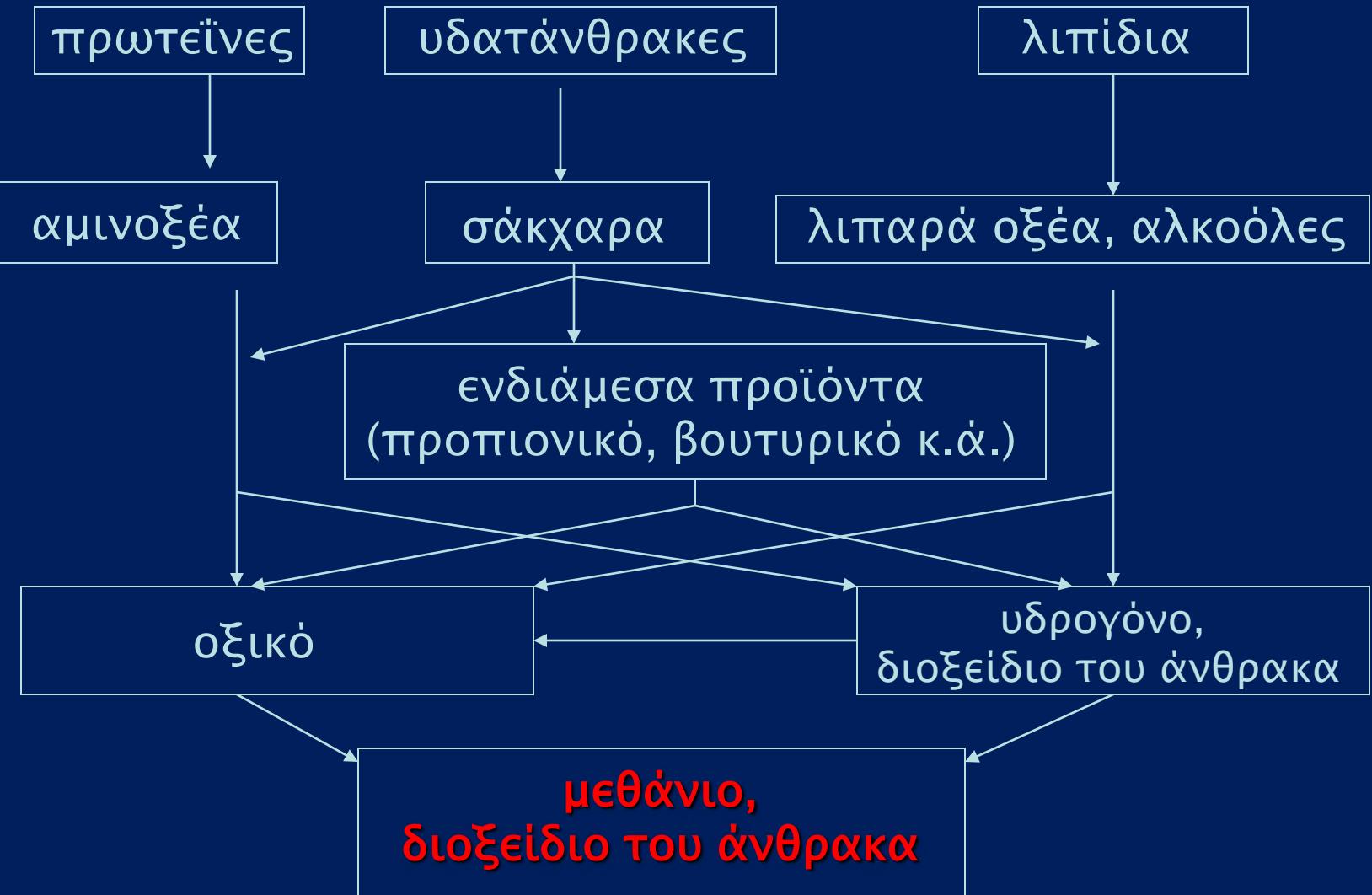
## ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ:



Βιοαέριο:  $CH_4$ : 30-70%,  $CO_2$ : 30-70%

- Έχει απόδοση Θερμότητας 18.700-26.000 kJ/m<sup>3</sup>  
(η αντίστοιχη καθαρού μεθανίου είναι 35.800 kJ/m<sup>3</sup>)

# Αναερόβια χώνευση





# Υδρογόνο

■ Τεχνολογία αυτοκινήτων: καύσιμο στις κυψελίδες καυσίμου

■ Μπορεί να παράγεται από ενέργεια όσιμες τηγές (π.χ. απόβλητα, νερό)



ώσιμες τηγές (π.χ. απόβλητα, νερό)



θερμού



# Μέθοδοι Παραγωγής Υδρογόνου

## Συμβατικά καύσιμα, νερό, βιομάζα

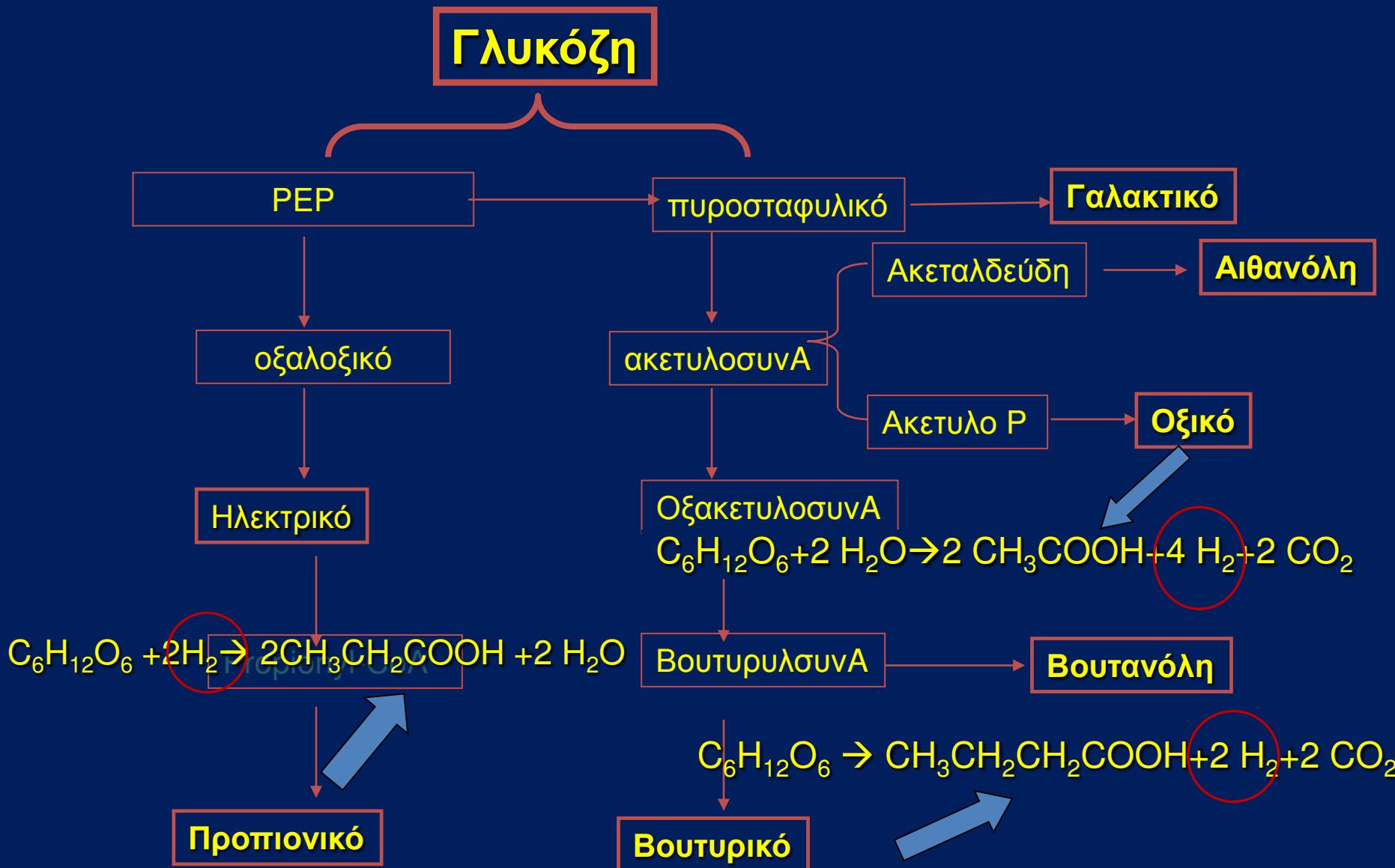
- ◆ Αναμόρφωση ατμού από φυσικό αέριο
- ◆ Θερμική διάσπαση φυσικού αερίου
- ◆ Ηλεκτρόλυση νερού
- ◆ Φωτόλυση νερού
- ◆ Θερμοχημικές Διεργασίες
- ◆ Πυρόλυση ή αεριοποίηση της βιομάζας (αέριο σύνθεσης)
- ◆ **Βιοτεχνολογική Παραγωγή**



# Βιοτεχνολογικές μέθοδοι παραγωγής Υδρογόνου

- ◆ Βιοφωτόλυση του νερού από φύκη και κυανοβακτήρια
- ◆ Φωτοδιάσπαση των οργανικών υλικών από φωτοσυνθετικά βακτήρια
- ◆ Ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από οργανικά υλικά (αποδόμηση υδατανθράκων → πτητικά λιπαρά οξέα, αλκοόλες,  $H_2$ )

# Ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου



# Ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου

## ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΟΞΙΚΟΥ



## ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΟΥΤΥΡΙΚΟΥ



## ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΠΙΟΝΙΚΟΥ



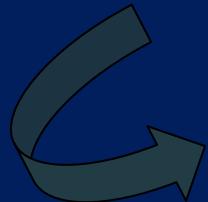
## ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ



## ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ



✓ Σημαντικό να απουσιάζουν υδρογονοχρήστες



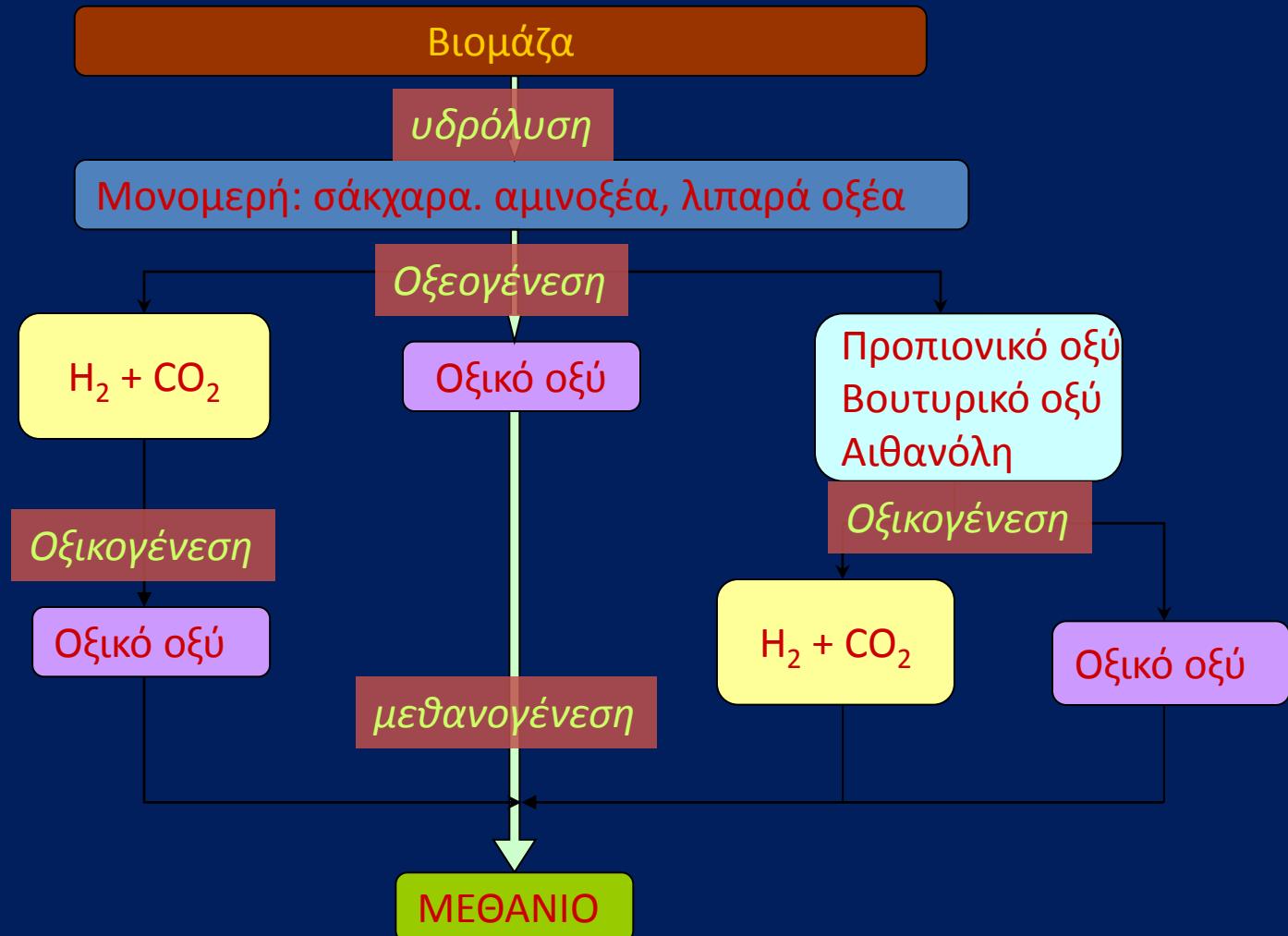
Θερμική προεπεξεργασία (100°C, 15min)

ΜΙΚΤΗ ΖΥΜΩΣΗ



ΕΝΔΙΑΜΕΣΕΣ  
ΑΠΟΔΟΣΕΙΣ H<sub>2</sub>

# Ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου





# Παράγοντες Επίδρασης στην Παραγωγή $H_2$

- pH
- Μερική πίεση του  $H_2$
- Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)
- Θερμοκρασία
- Συγκέντρωση θρεπτικών συστατικών
- Συνθήκες ανάδευσης
- Οργανική φόρτιση



---

# Βιοτεχνολογική παραγωγή Υδρογόνου και μεθανίου από γλυκό σόργο

# Γλυκό Σόργο

---



- ✓ μονοετές ενεργειακό φυτό υψηλής απόδοσης σε βιομάζα και σάκχαρα
- ✓ μεγάλη φωτοσυνθετική ικανότητα
- ✓ καλλιεργείται κυρίως σε ήπιο κλίμα

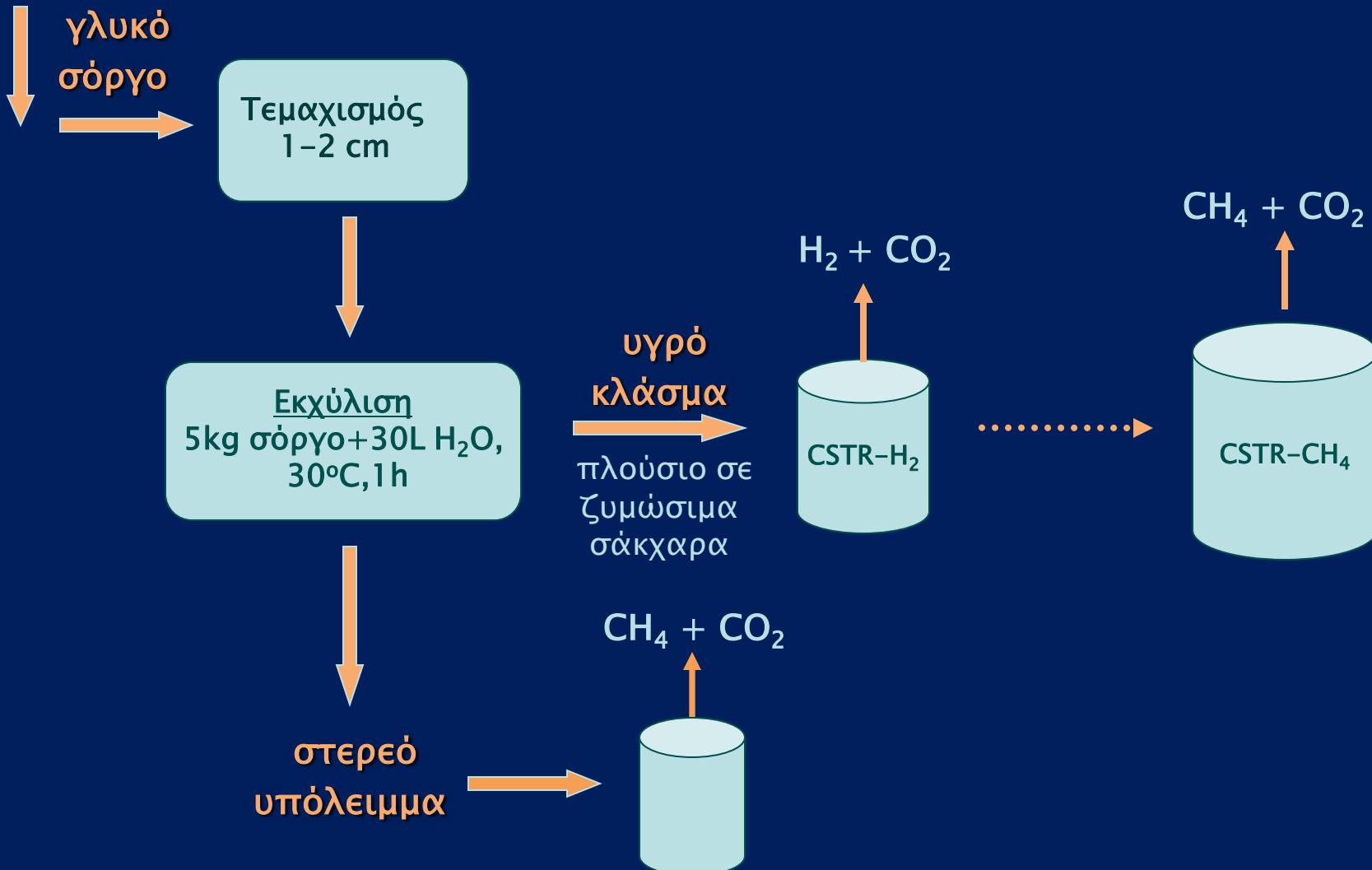
# Γλυκό Σόργο

- ◆ Έχει μελετηθεί για την παραγωγή **βιοαιθανόλης** και **μεθανίου**
- ◆ 1997 : “First International Sweet Sorghum Conference” στο Πεκίνο
- ◆ Στην Κίνα : 1 εκ. εκτάρια → 4 εκ. τόνους σόργο ετησίως
- ◆ Υπάρχουν διάφορες ποικιλίες ( Keller )



Είδος υδατάνθρακα	% ξηρού βάρους
Σακχαρόζη	55
γλυκόζη	3.2
κυτταρίνη	12.4
ημικυτταρίνη	10.2

# Βιοκαύστιμα από σόργο





# Χαρακτηρισμός εκχυλισμένου σόργου

pH	7.5	0.5
TSS, g/L	1.98	0.27
VSS, g/L	1.87	0.35
Ολικό COD, g/L	18.5	2.5
Διαλυτό COD g/L	17.5	2.0
υδατάνθρακες g/L	17.0	2.0
Ανόργανο Άζωτο, g/L	0.025	
Φώσφορος g/L	0.035	
Φαινόλες g/L	0.060	
Θειϊκά ανιόντα g/L	0.261	

# Υδρογονοπαραγωγός βιοαντιδραστήρας



◆ Τύπου CSTR

◆ Λειτουργικός όγκος 500ml

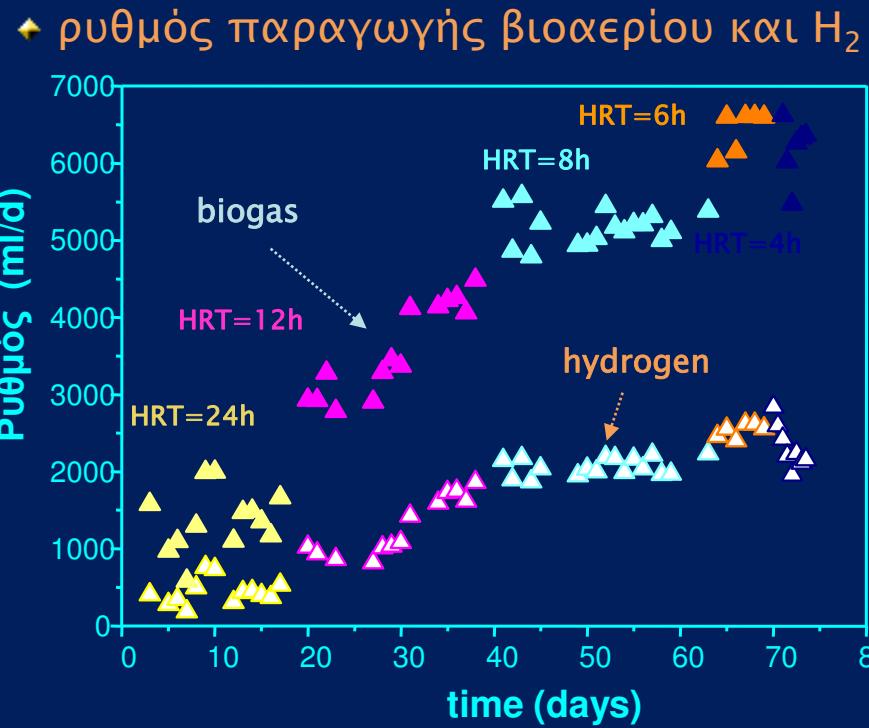
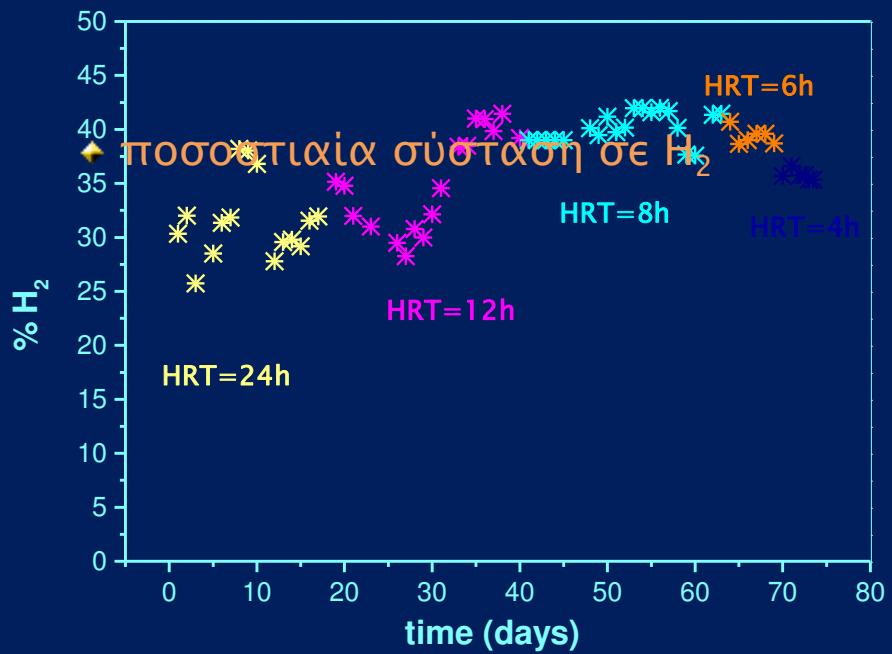
◆  $T=35.5^{\circ} C$

◆ HRT (h)	24	12	8	6	4
παροχή (ml/d)	500	1000	1500	2000	3000
Φόρτιση (gCOD/d)	8.5	17.0	25.5	34.0	51.0



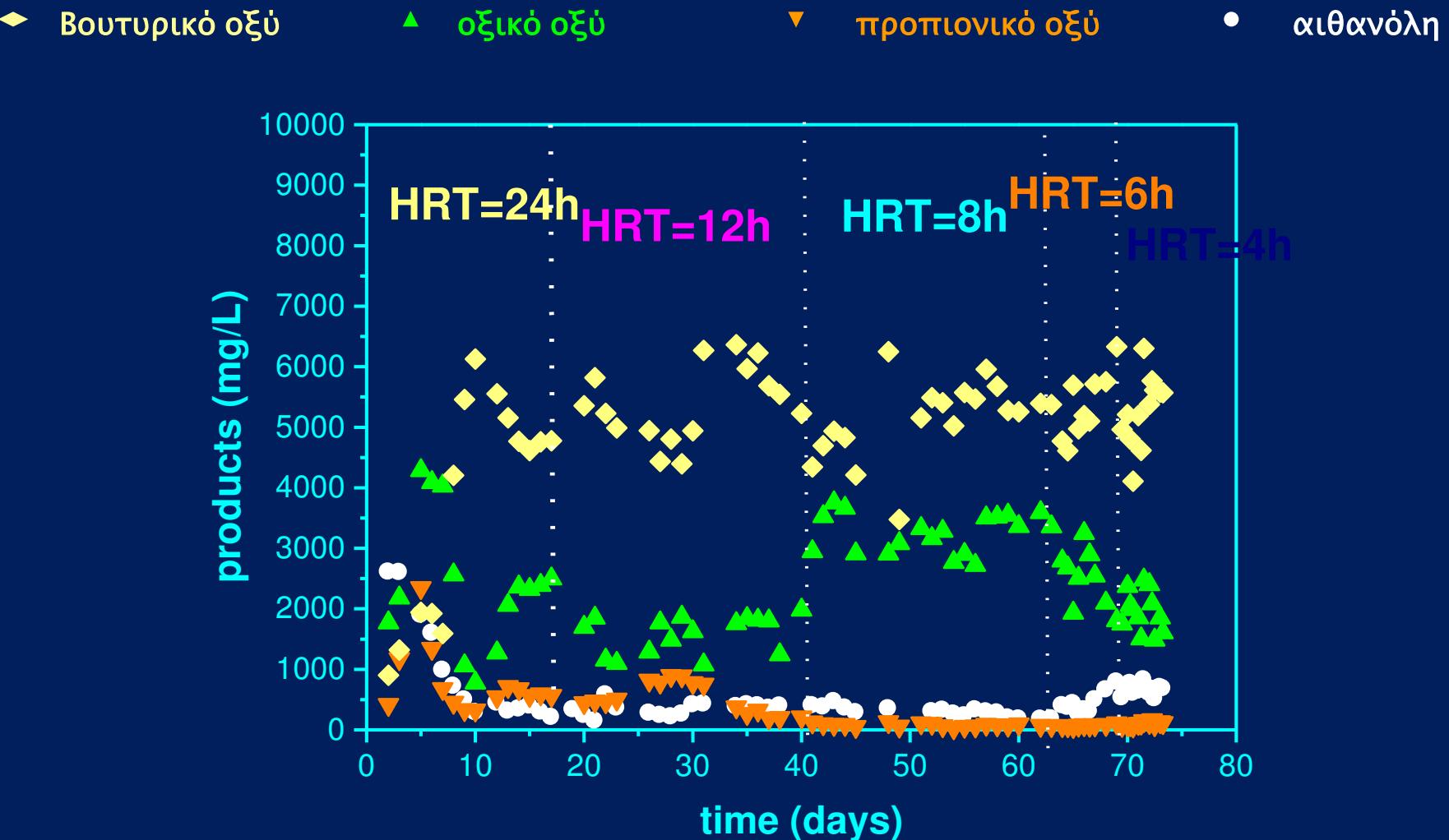
# Αποτελέσματα (CSTR-H<sub>2</sub>)

HRT=24, 12, 8, 6, 4 h





# Μεταβολικά προϊόντα (CSTR-H<sub>2</sub>)





# Αποτελέσματα (CSTR-H<sub>2</sub>)

## Μόνιμες καταστάσεις

HRT (h)	pH	$\frac{\text{mmolH}_2}{\text{d}}$	% H <sub>2</sub>	% απομάκρυνση υδατανθράκων
24	5.53 0.04	15.9	30.4 1.2	99.35
12	5.26 0.07	66.39	39.9 .1.2	97.4
8	4.75 0.04	84.35	40.5 1.9	95.3
6	4.86 0.05	103.6	39.2 0.45	97.6
4	4.80 0.05	89.77	35.0 1.5	97.9



# Αποτελέσματα (CSTR-H<sub>2</sub>)

## Μόνιμες καταστάσεις

HRT (h)

24

12

8

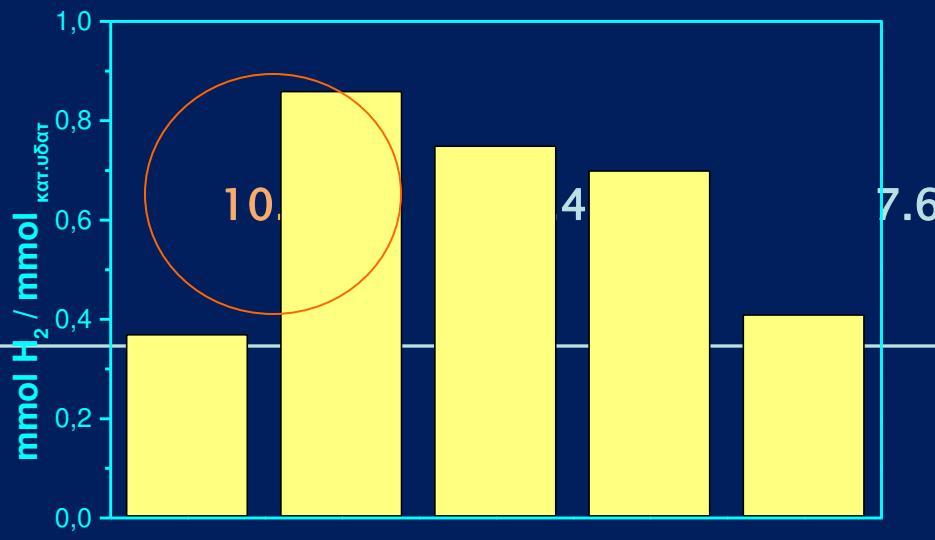
6

4



$\frac{\text{L H}_2}{\text{kg}_{\text{σόργου}}}$

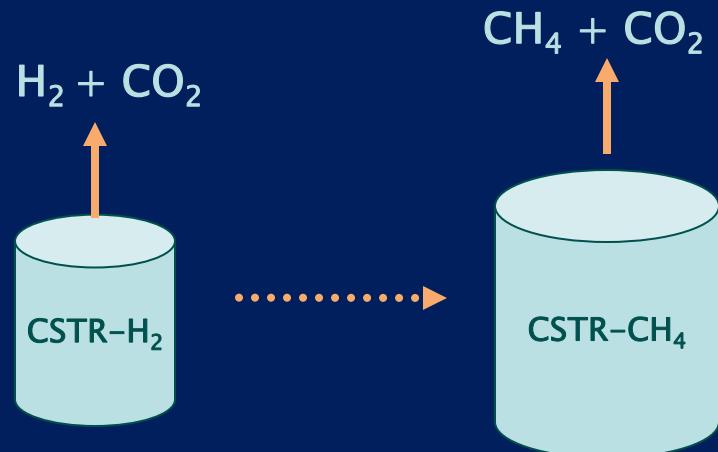
4.9



4.3



## Παραγωγή μεθανίου από το προεπεξεργασμένο εκχυλισμένο σόργο ( εκροή του CSTR- $\text{H}_2$ )





## Χαρακτηριστικά τροφοδοσίας

CSTR- CH<sub>4</sub>

pH                          4.5    0.5

TSS, g/L                          1.87    0.10

VSS, g/L                          1.51    0.10

διαλυτό COD, g COD /L                          15.9    1.5

υδατ/κες g COD / L                          0.85    0.32

VFAs g COD / L                          12.2    2.0

# Μεθανιοπαραγωγός βιοαντιδραστήρας



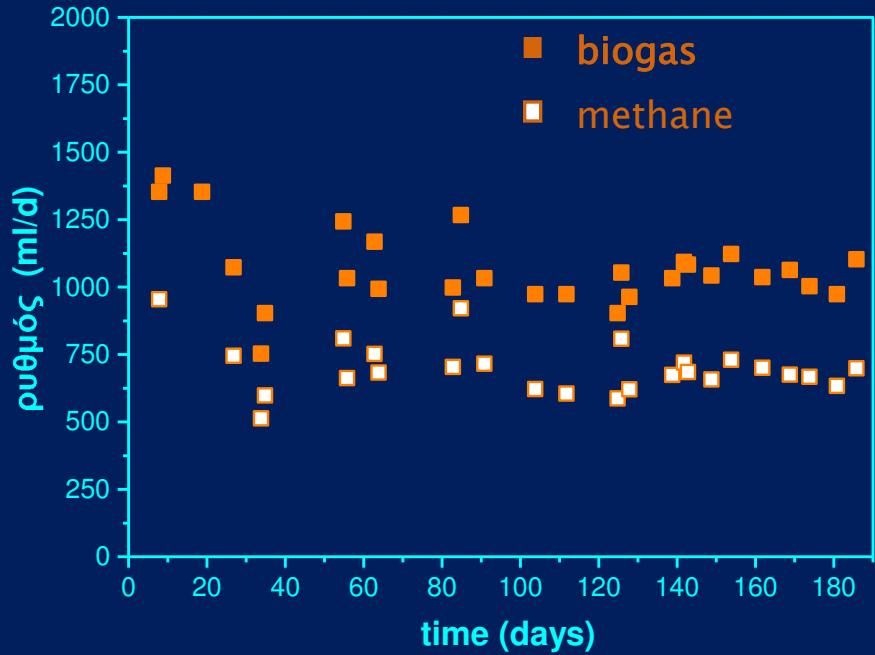
• Τύπου CSTR	
• Λειτουργικός όγκος 3L	
• $T=35.5^{\circ} C$	
• HRT (d)	20
παροχή (ml/d)	150
Φόρτιση (gCOD/d)	2.4



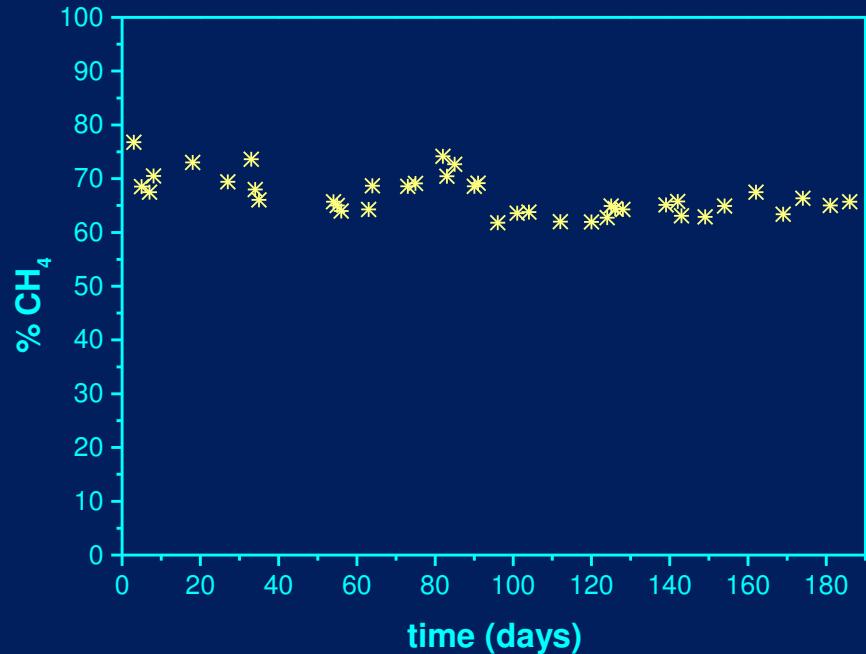
# Αποτελέσματα (CSTR-CH<sub>4</sub>)

- ✓ 1.14 0.12 L biogas/d
- ✓ 64 % CH<sub>4</sub>

◆ Ρυθμός παραγόμενου βιοαερίου και μεθανίου



◆ ποσοστιαία σύσταση σε CH<sub>4</sub>



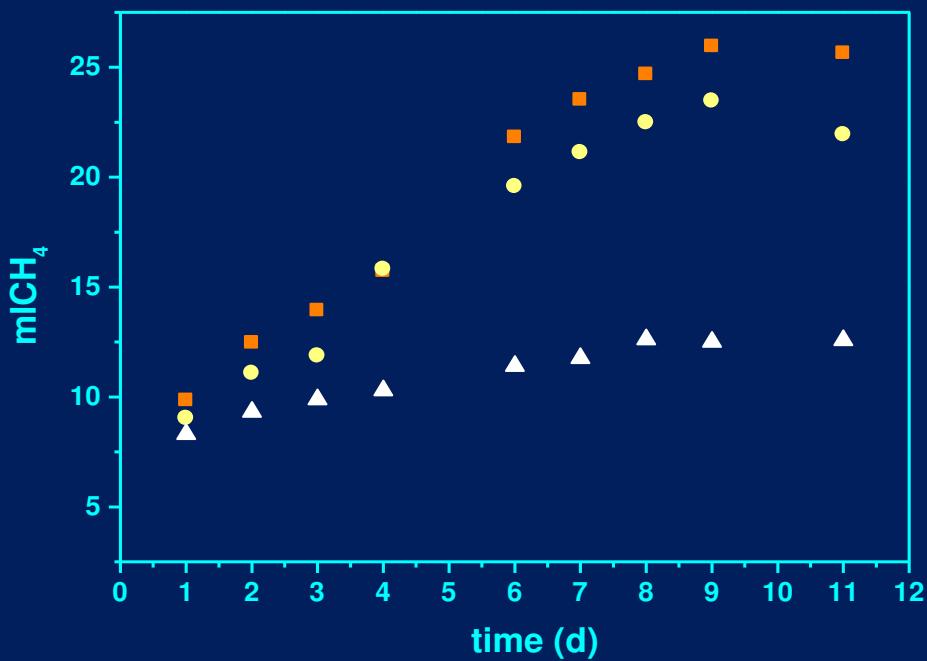
✓  $\frac{m^3 \text{ CH}_4}{\text{kgCOD}_{\tau\text{ροφ}}} = 0.28$

✓  $\frac{\text{L CH}_4}{\text{kg}_{\sigma\text{ργου}}} = 31$

# Μεθανογόνο δυναμικό του στερεού υπολείμματος της διεργασίας της εκχύλισης



- Στερ. Υπόλειμ1+μαγιά
- Στερ. Υπόλειμ2+μαγιά
- ▲ μαγιά



$$\frac{\text{L CH}_4}{\text{kg}_{\text{σόργου}}} = 39$$



# Συμπεράσματα

- Η παραγωγή του βιοαερίου και του υδρογόνου αυξάνει με τη μείωση του χρόνου παραμονής έως και  $HRT = 6h$  όπου σημειώθηκε η μέγιστη παραγωγή  $2.5 \text{ L H}_2 / \text{d}$
- Η μεγαλύτερη στοιχειομετρική απόδοση σε υδρογόνο σημειώθηκε σε  $HRT = 12h$  ( $0.9 \text{ mmol/mmol}$ )
- Τα κυριότερα μεταβολικά προϊόντα κατά τη βιολογική αποδόμηση των σακχάρων του εκχυλισμένου σόργου ήταν το βουτυρικό και το **οξικό οξύ**



# Συμπεράσματα

- Το γλυκό σόργο είναι αποδοτικό υπόστρωμα για την παραγωγή υδρογόνου (**10.4 L H<sub>2</sub> / kg σόργου**)
- Επιπλέον, είναι καλό υπόστρωμα για την παραγωγή CH<sub>4</sub>, δίνοντας συνολικά **70 L CH<sub>4</sub> / kg σόργου** ( 31 L CH<sub>4</sub> / kg σόργου προέρχονται από το προεπεξεργασμένο εκχύλισμα σόργου και 39 L CH<sub>4</sub> / kg σόργου από το στερεό υπόλειμμα της διαδικασίας της εκχύλισης )
- Η παραγωγή βιοϋδρογόνου, μπορεί να συνδυαστεί επιτυχώς με ένα ακόλουθο βήμα παραγωγής CH<sub>4</sub> επιτυγχάνοντας έτσι 96.5 % απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων

# **Βιοτεχνολογική παραγωγή υδρογόνου από ελαιοπολτό**

# ΣΤΟΧΟΣ

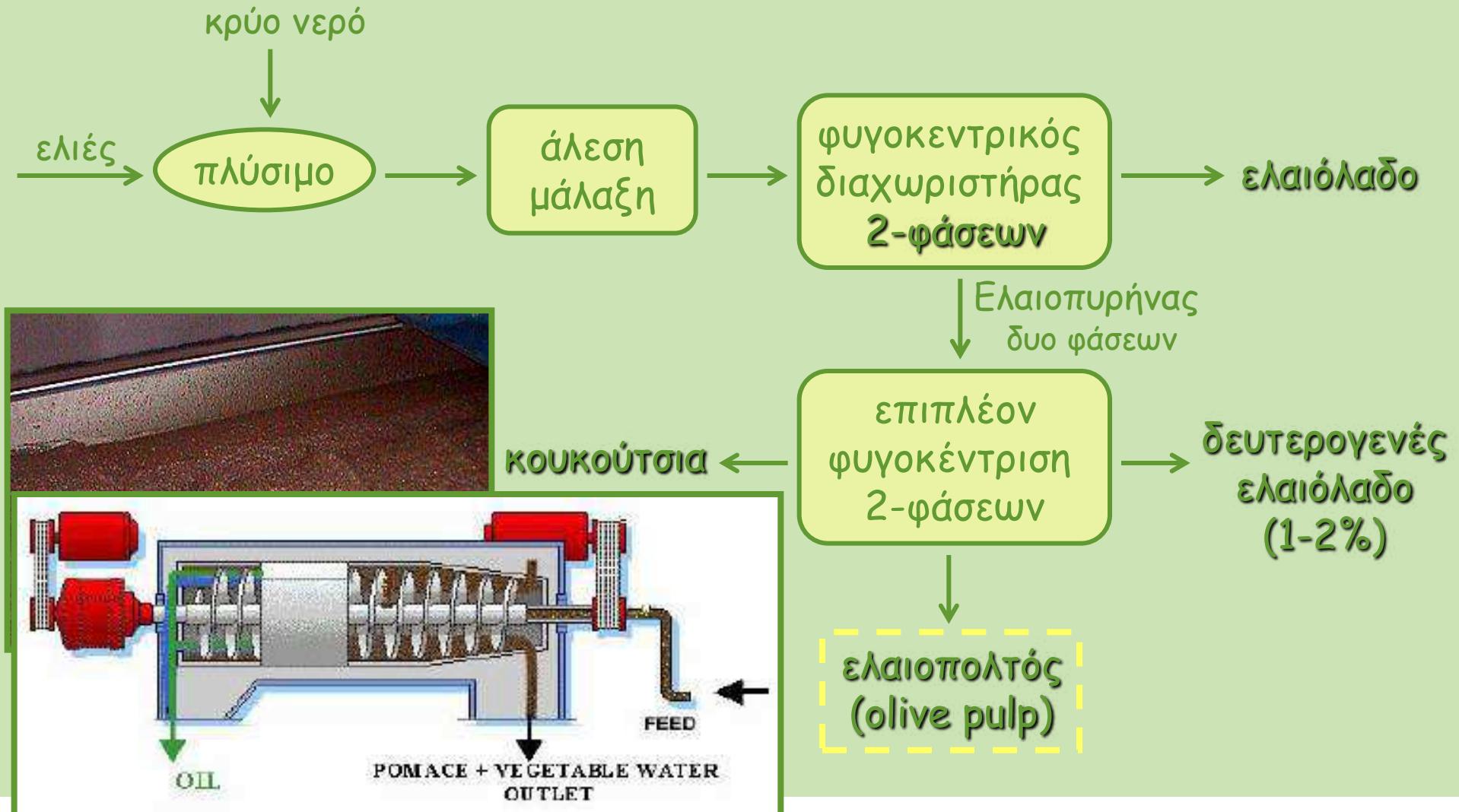


ελαιοτριβείο  
2-φάσεων → ελαιοπολός (olive pulp)

βιολογικά



# Πώς παράγεται ο ελαιοπολτός (olive pulp);



# Το πρόβλημα



1000 kg ελαιόκαρπου



800 kg olive pulp

Ετήσια παραγωγή στην Ισπανία ~  
 $4 \cdot 10^6$  tons

Τρόποι επεξεργασίας ?

Αναερόβια επεξεργασία  $\Rightarrow$   $H_2$  και  $CH_4$   $\Rightarrow$

σταθεροποιημένος  
ελαιοπυρήνας δύο φάσεων  
μπορεί να διατεθεί στο έδαφος  
ως εδαφοβελτιωτικό

# Χαρακτηριστικά του ελαιοπολού

Παράμετρος	Τιμή
πυκνότητα (g/ml)	1.092
κουκούτσια (g/100 g olive pulp)	8.9 ± 0.2
υγρασία %	70.5
g TS/100 g olive pulp	29.5 ± 1.2
g VS/100 g TS	94.84 ± 0.1
ολικοί υδατάνθρακες (g/100 g TS)	24.5 ± 5.6
N (g/100 g TS)	2.2
P (g/100 g TS)	0.075
COD (g/100 g TS)	158 ± 10.1
λιγνίνη (g/100 g TS)	38.4

Γιατί είναι κατάλληλο υπόστρωμα για την παραγωγή υδρογόνου;



πλούσιο σε υδατάνθρακες

λιγνοκυτταρινούχο υλικό

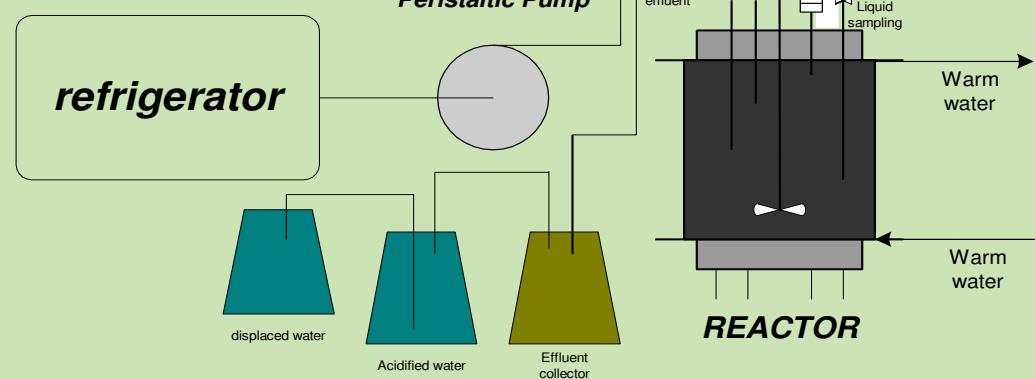
# Ο αντιδραστήρας



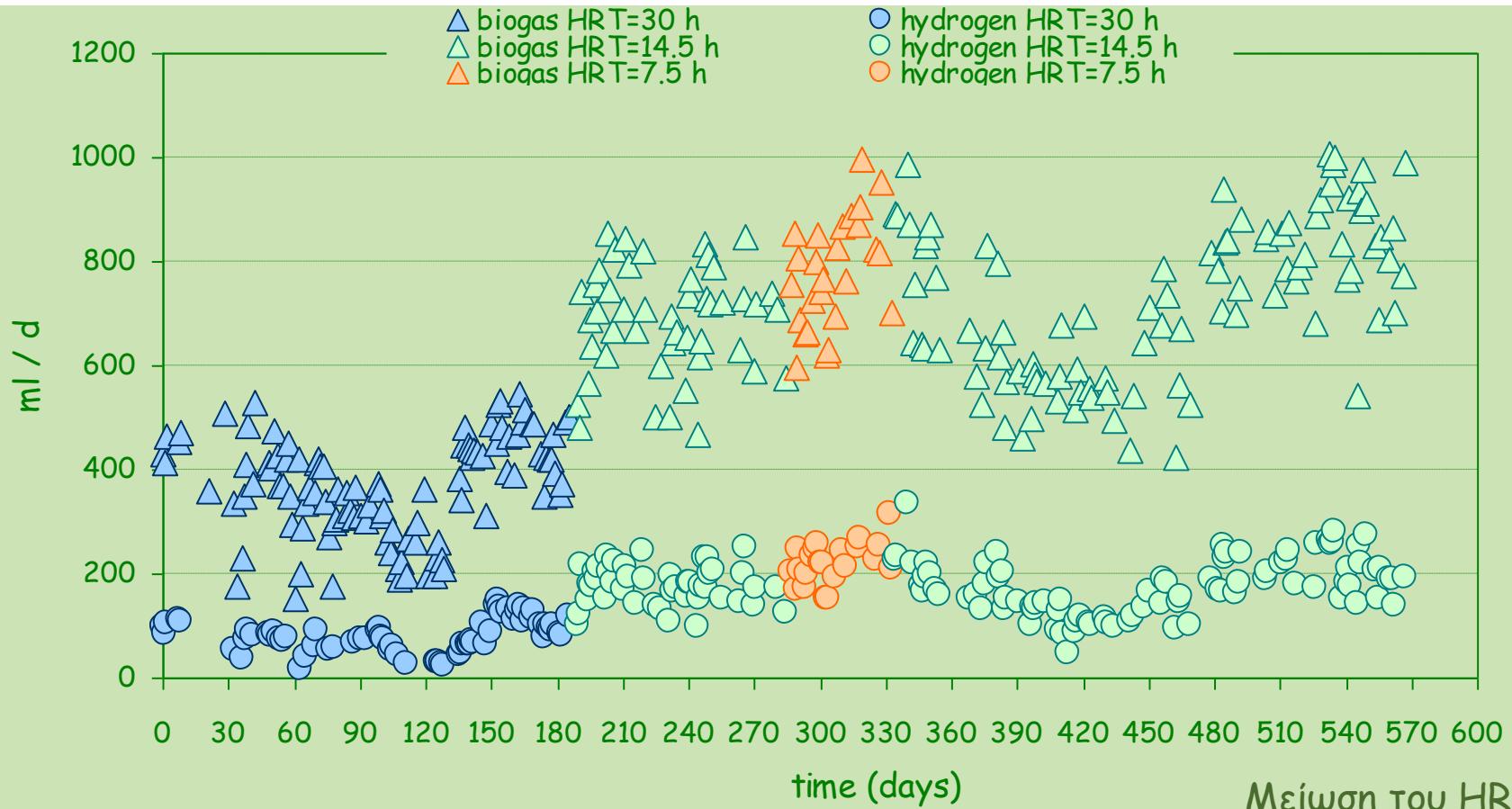
τύπου CSTR

- Ενεργός όγκος 500 ml
- "35 °C

HRT (h)	30	14.5	7.5
ml/d	383	827	1601
g TS/d	21.5	46.3	89.7



## Ρυθμός παραγωγής



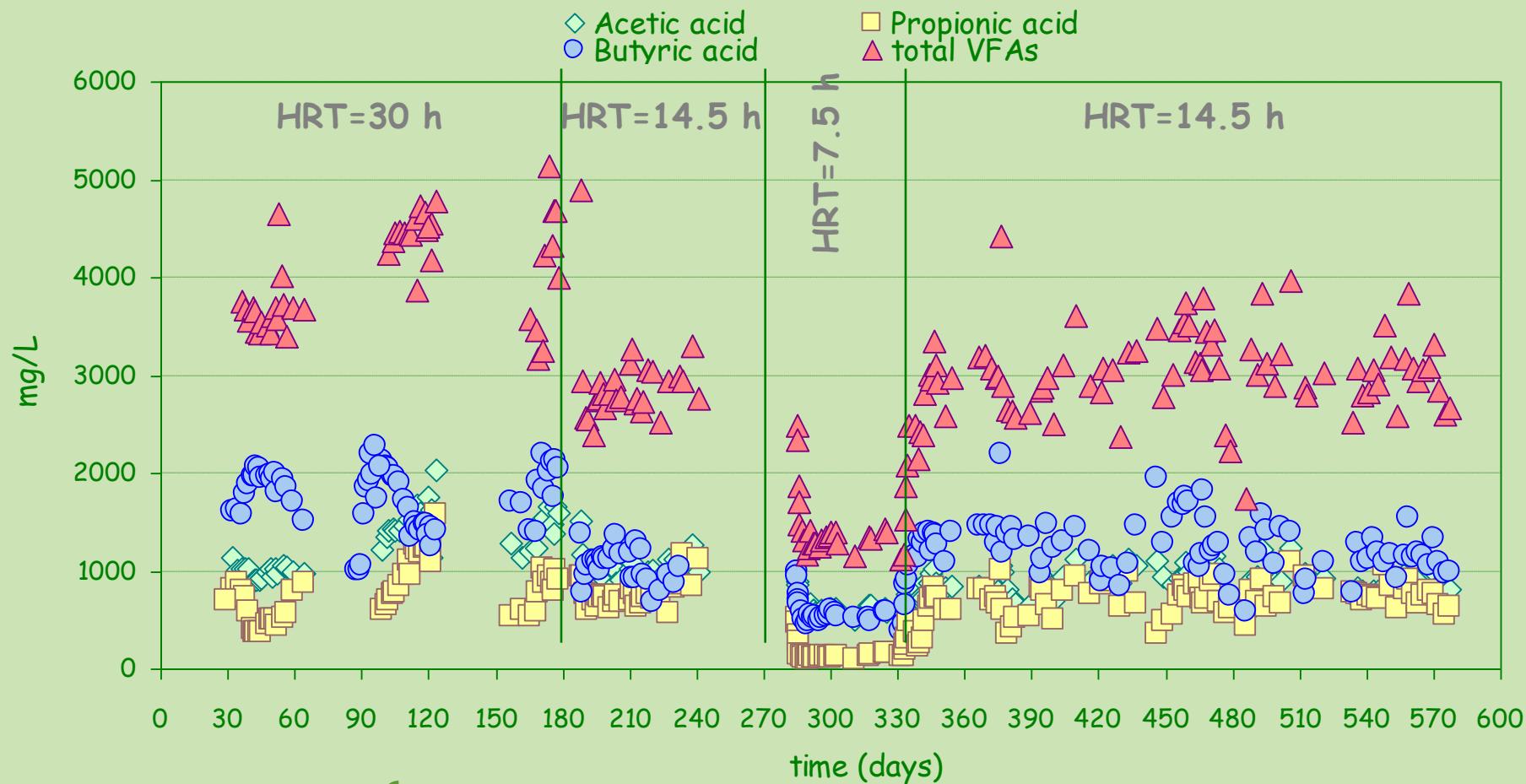
HRT (h)	30	14.5	7.5
ml H <sub>2</sub> /d	130 ± 11	196 ± 38	231 ± 22

Μείωση του HRT



Αύξηση του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου

# Πτητικά λιπαρά οξέα



Παράγονται κυρίως {  
 Οξικό οξύ  
 Προπιονικό οξύ  
 Βουτυρικό οξύ
 }

# Επίδραση χρόνου παραμονής

HRT (h)	30	14.5	7.5
pH	4.9 ± 0.1	4.8 ± 0.1	4.9 ± 0.1
% H <sub>2</sub>	26.4 ± 1.7	26.7 ± 1.4	29.1 ± 1.6
ml παραγόμενου αερίου/ ημέρα	490 ± 53	737 ± 82	791 ± 85
ml παραγόμενου H <sub>2</sub> / ημέρα	130 ± 4	196 ± 24	231 ± 22
mmol H <sub>2</sub> /g καταναλισκόμενων διαλυτών υδατανθράκων	4.5 ± 0.2	3.4 ± 0.6	2.8 ± 0.4
απομάκρυνσης διαλυτών υδατανθράκων (%)	93	69	40

## Μείωση του χρόνου παραμονής

- σταθερό pH
- αύξηση του ρυθμού παραγωγής H<sub>2</sub>
- μείωση της απόδοσης
- μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης των διαλυτών υδατανθράκων

## Μείωση του χρόνου παραμονής

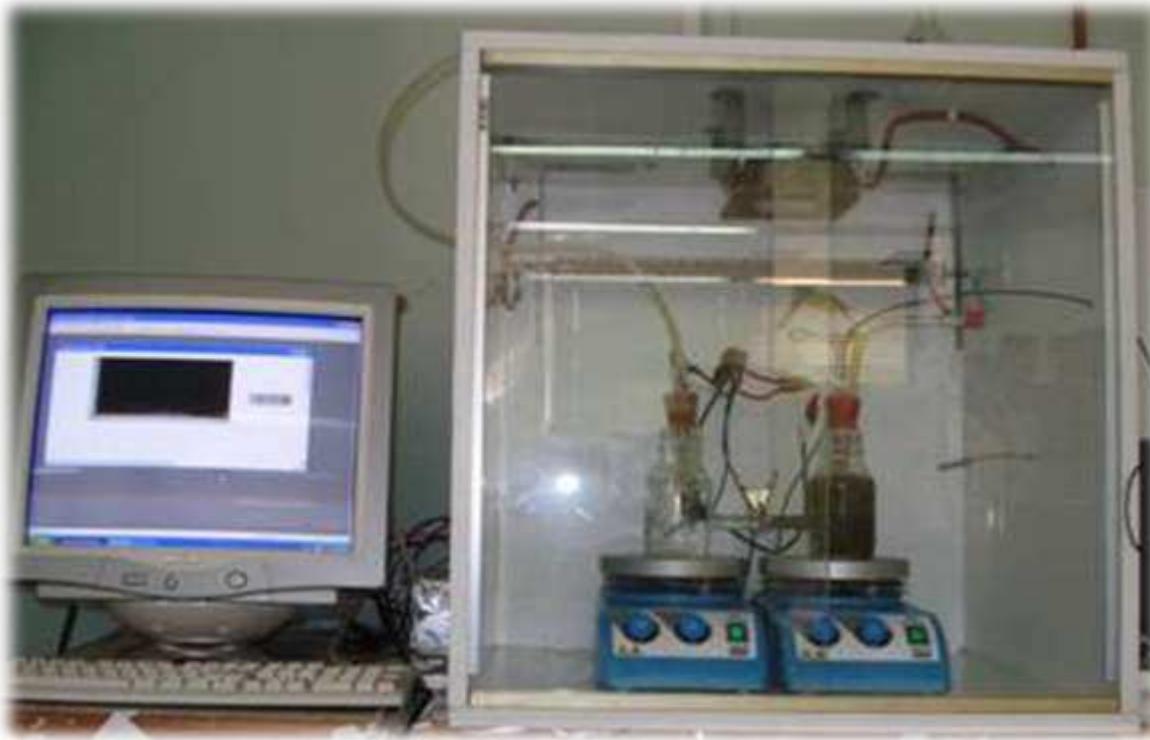
- μείωση στην παραγωγή οξικού οξέος, βουτυρικού οξέος και βουτανόλης



BT03

BT02

## ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΥ ΜΕ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ



*Καθαρά*

*υποστρώματα:*

✓ Γλυκόζη, λακτόζη

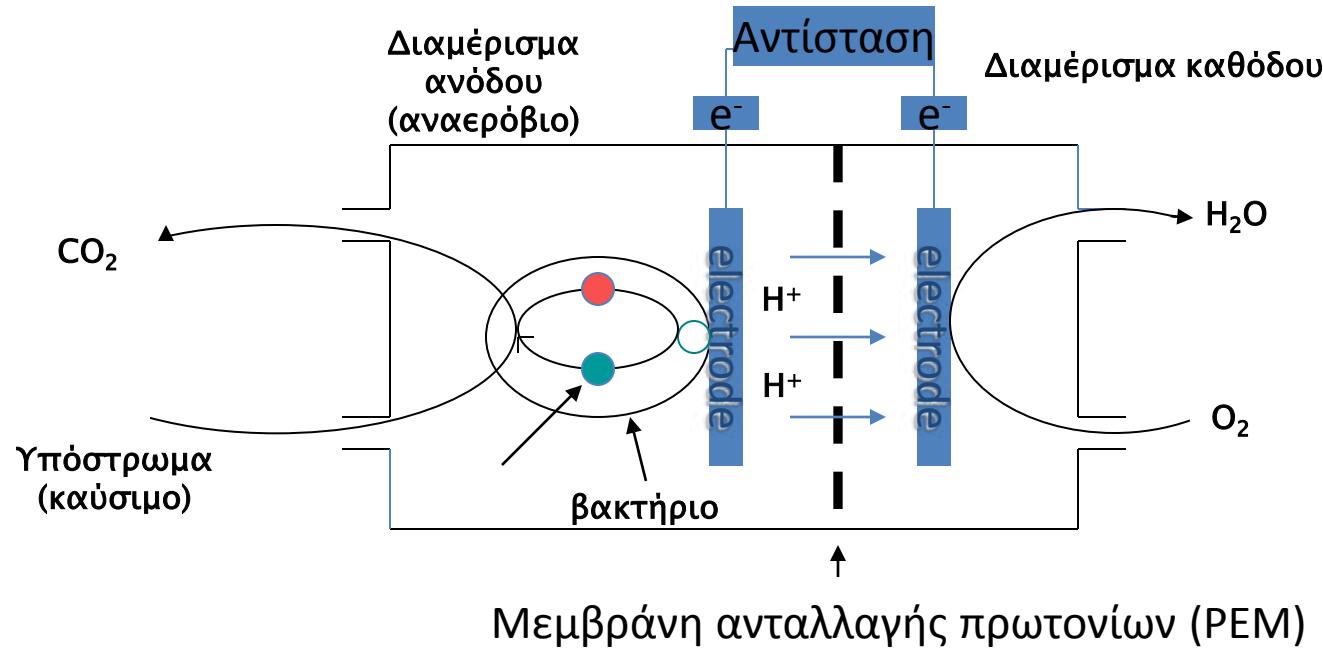
✓ Γλυκερόλη

*Απόβλητα:*

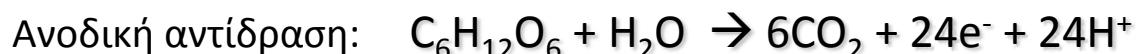
✓ τυρόγαλο

✓ αστικό λύμα

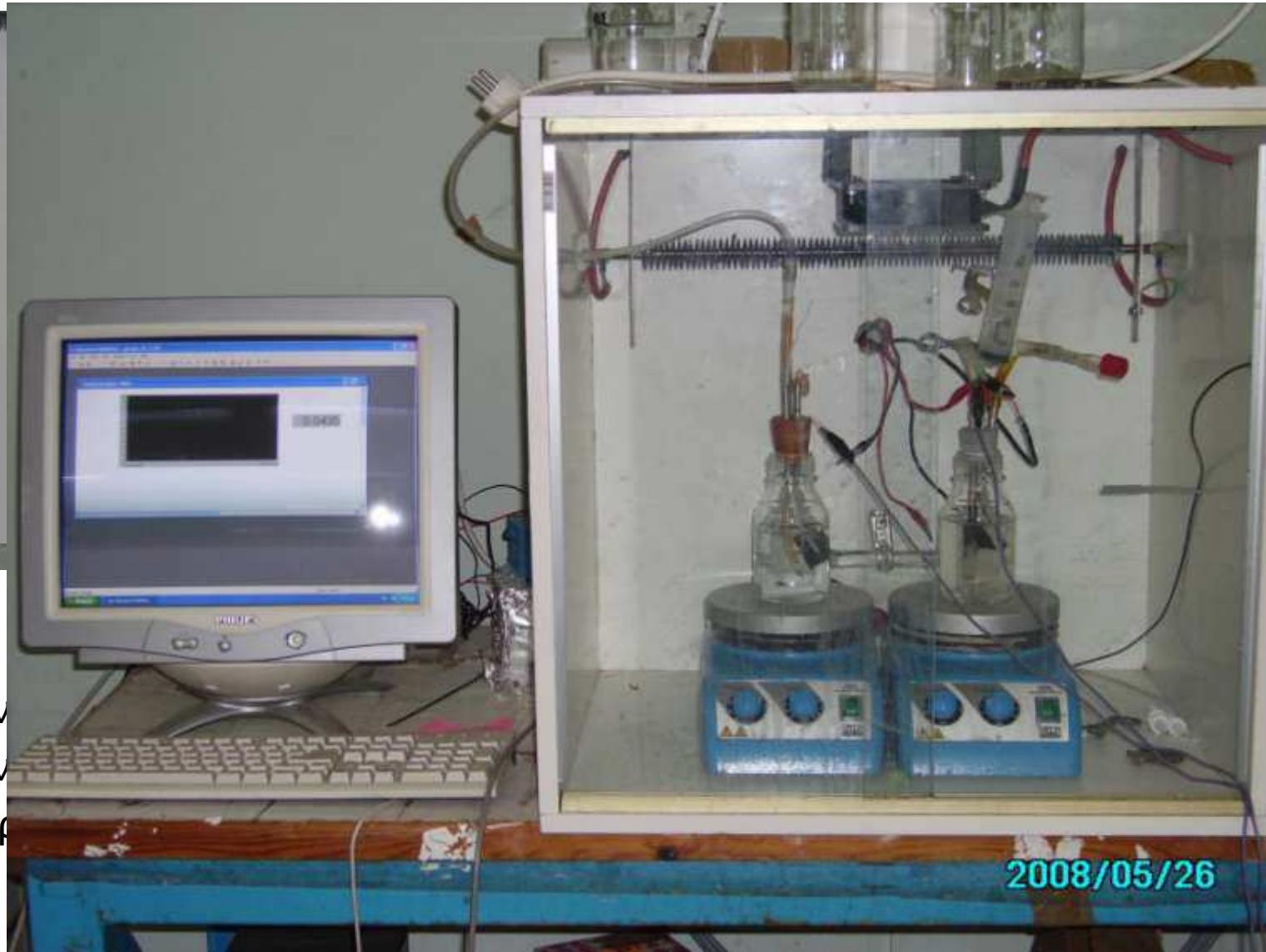
# Τεχνολογία ΜΚΚ



Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις με γλυκόζη:



# Κατασκευή ΜΚΚ



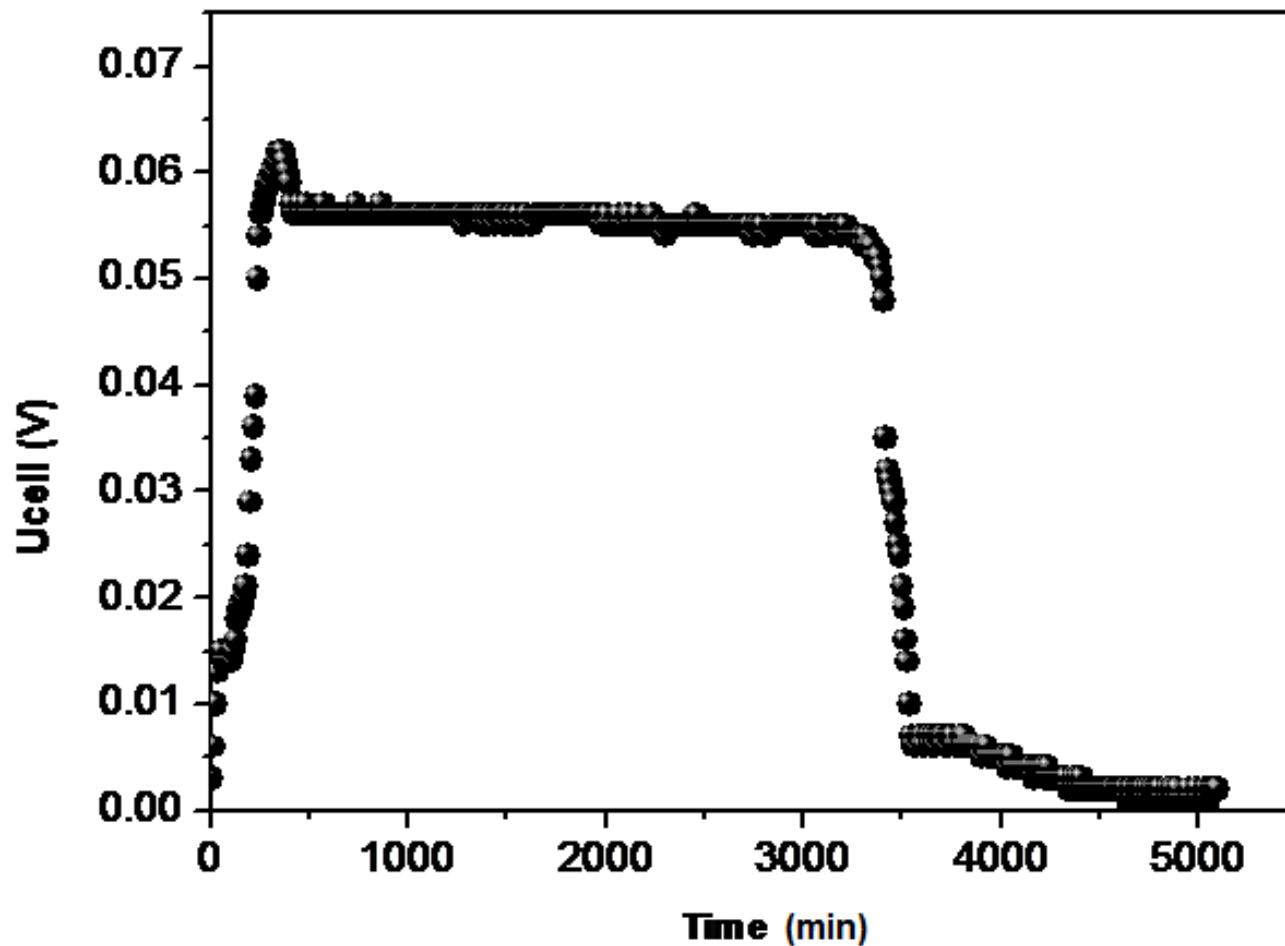
on fiber paper  
t proofing)

with Pt

- ✓ Συν
- ✓ Συν
- ✓ Σφρ

2008/05/26

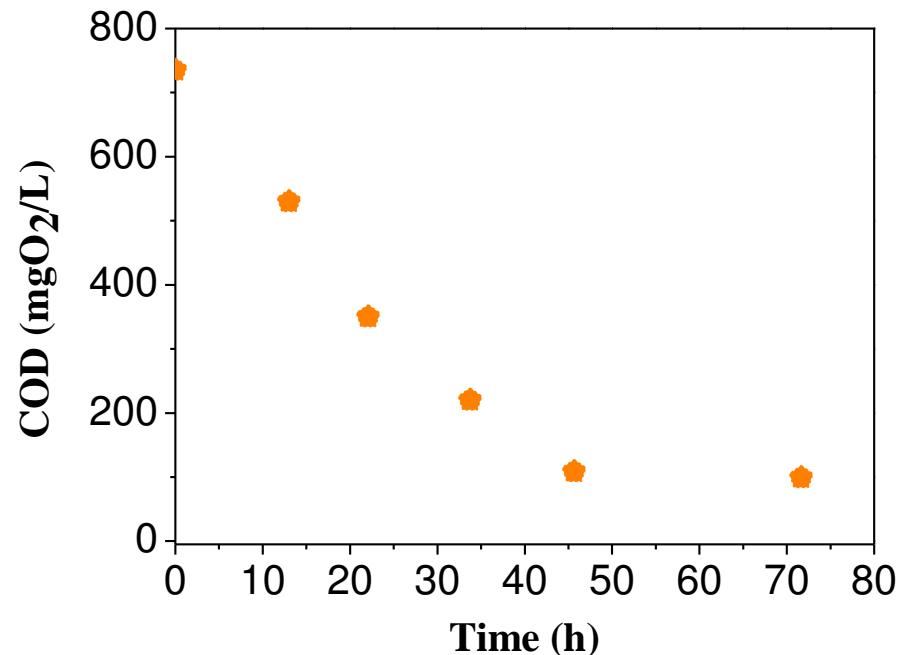
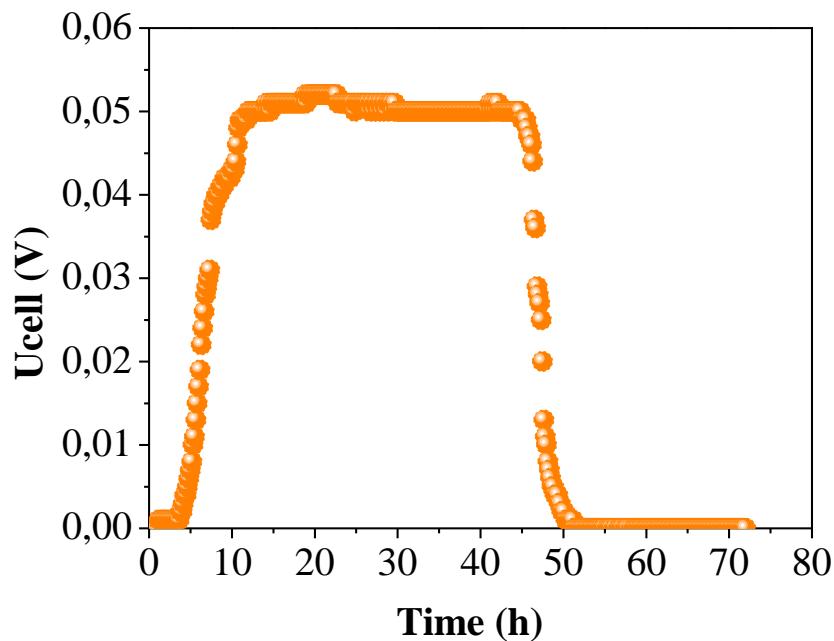
# ΜΚΚ τροφοδοτούμενη με γλυκόζη





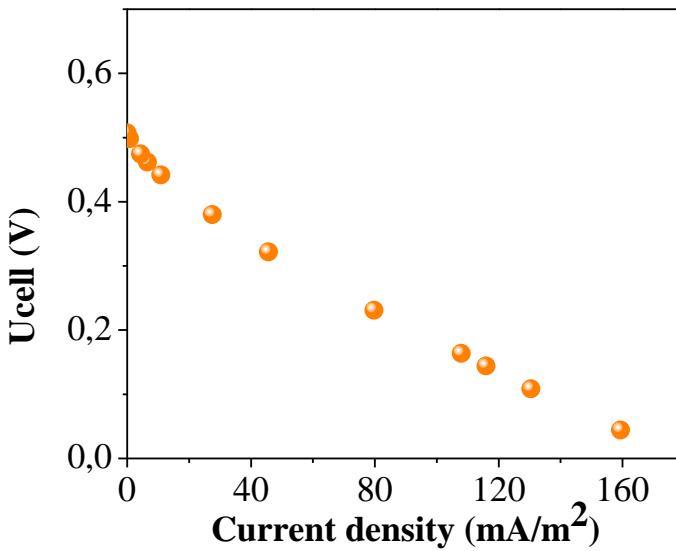
# ΜΚΚ τροφοδοτούμενη με τυρόγαλο

➤ Αραιωμένο τυρόγαλο 1:100 σε τελική συγκέντρωση 0.73 g COD/L





# ΜΚΚ τροφοδοτούμενη με τυρόγαλο



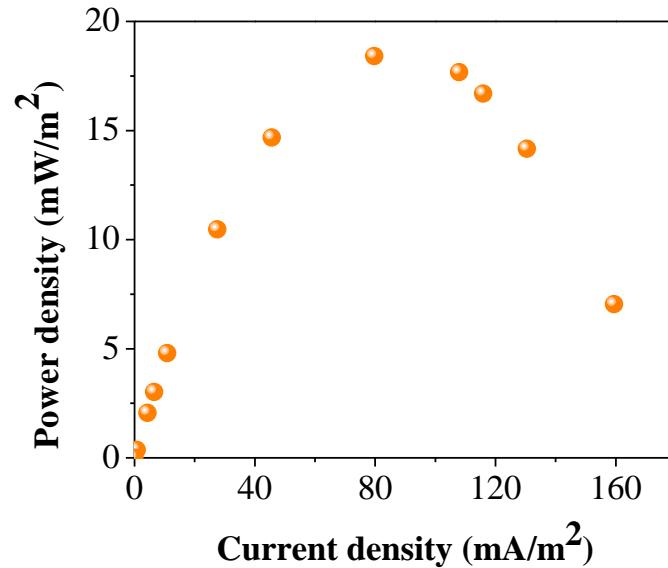
✓ Μεταβαλλόμενη εξωτερική αντίσταση από 0.1 to 1000 kΩ

Πυκνότητα ρεύματος: 80 mA/m<sup>2</sup>

Δυναμικό κυψελίδας καυσίμου: 0.23 V



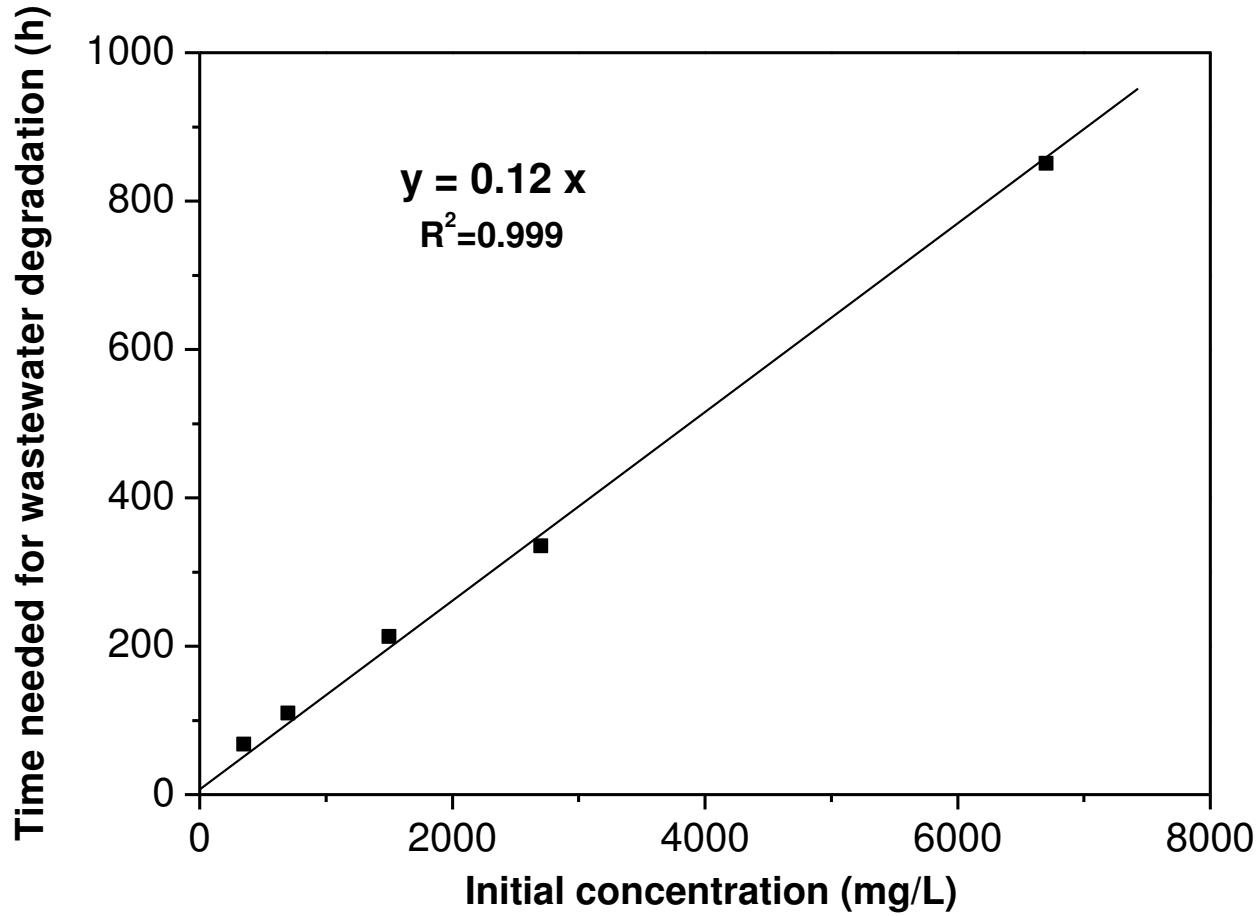
18.4 mW/m<sup>2</sup>



# ΜΚΚ τροφοδοτούμενη με τυρόγαλο

Αρχική συγκέντρωση (mg COD/L)	% COD απομάκρυνση	Διάρκεια κύκλου(h)	Μέγιστη Ισχύς (mW/m <sup>2</sup> )
350	95	68	40.5
700	96	110	39.9
1500	96	213	39.8
2700	96	335	38
6700	96	851	42

# Διάρκεια συναρτήσει αρχικής συγκέντρωσης



Ευχαριστώ για την  
προσοχή σας