



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**  
**Μ.Π.Σ. ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

---

**Παραμετρική μελέτη για την αύξηση της απόδοσης σε  
αέριο σύνθεσης από αεριοποίηση στερεών καυσίμων, μέσω  
ανακύκλωσης των παραπροϊόντων και καταλυτών.  
Θερμική ανάλυση και μοντελοποίηση**

---

**ΑΓΑΠΗ ΤΕΦΤΙΚΗ**

Μηχανικός Ορυκτών Πόρων

Εξεταστική επιτροπή

Καθ. Βάμβουκα Δέσποινα (επιβλέπουσα)

Καθ. Γαλετάκης Μιχαήλ

Δρ. Σφακιωτάκης Στυλιανός (ΕΔΙΠ)

Χανιά, Ιούλιος 2021

# Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια και επιβλέπουσα της παρούσας εργασίας, κα Δέσποινα Βάμβουκα, για την ανάθεση του θέματος, καθώς και για τη βοήθεια, τις συμβουλές και τις καίριες παρατηρήσεις της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησής της, αλλά και για τη στήριξή της καθ' όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Δρ. Σφακιωτάκη Στυλιανό για τη σημαντική βοήθεια που μου προσέφερε, καθώς και για τις εύστοχες παρατηρήσεις του στο κομμάτι της κινητικής ανάλυσης.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Γαλετάκη Μιχαήλ για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, ένα τεράστιο «ευχαριστώ» στους γονείς μου, Κωνσταντίνο και Παρασκευή, για την τεράστια στήριξη που μου προσφέρουν όλα αυτά τα χρόνια σε ό,τι και αν κάνω. Η παρούσα εργασία αφιερώνεται σε αυτούς.

# Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής, μελετήθηκε η αεριοποίηση βιοεξανθρακωμάτων αγροτικών (υπολείμματα βάμβακος, στέμφυλα, ηλίανθος), δασικών (πευκοβελόνες) και βιομηχανικών (πριονίδι, RDF) αποβλήτων και των μιγμάτων τους, με διοξείδιο του άνθρακα. Στόχος ήταν να εξετασθεί η θερμική τους συμπεριφορά, η αντιδραστικότητά τους, ο βαθμός μετατροπής τους σε αέριο καύσιμο, καθώς και ο καθορισμός των κινητικών παραμέτρων της διεργασίας. Η επίδραση της δομής των πόρων, των χημικών ομάδων και των ανόργανων συστατικών, καθώς και η προσθήκη καταλυτών και βιοελαίου, μελετήθηκαν κατά την αεριοποίηση. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε σύστημα διαφορικής θερμικής ανάλυσης (TG/DTG). Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaO}$  σε ποσοστά 10-30% κ.β.. Για την κινητική ανάλυση της αεριοποίησης, αναπτύχθηκε ένα μαθηματικό μοντέλο ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων.

Διαπιστώθηκε ότι η αντιδραστικότητα των εξανθρακωμάτων ήταν η ακόλουθη: υπολείμματα βάμβακος>πριονίδι>ηλίανθος>στέμφυλα>RDF>πευκοβελόνες. Τα υπολείμματα βάμβακος παρουσίασαν τον υψηλότερο ρυθμό αντίδρασης, ενώ το πριονίδι είχε την υψηλότερη απόδοση σε CO. Η ανάμιξη των βιομηχανικών αποβλήτων με τα αγροτικά και δασικά απόβλητα αύξησε την απόδοση σε CO. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση Boudouard απαιτήθηκε υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία κυμάνθηκε από 120 kJ/mole έως 298 kJ/mole. Παρουσία καταλυτών, η απόδοση σε CO αυξήθηκε κατά 1-76%, ενώ η μέγιστη θερμοκρασία της αεριοποίησης, ο ρυθμός της αντίδρασης και η ενέργεια ενεργοποίησης παρουσίασαν μείωση. Η σειρά ενεργότητας των καταλυτών ήταν η εξής:  $\text{CaO}$ >  $\text{K}_2\text{CO}_3$ >  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Ακόμα, η μίξη των δειγμάτων με βιοέλαιο αύξησε σημαντικά την απόδοση σε CO. Παράλληλα, η αεριοποίηση των μιγμάτων παρουσία του  $\text{CaO}$  (10% κ.β.) ως καταλύτη, αύξησε την απόδοση περαιτέρω κατά 3-26%. Το μοντέλο έκανε πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων.

# Abstract

The gasification of agricultural, forestry and industrial waste biochars with CO<sub>2</sub> was examined, in order to evaluate the thermal behavior, the reactivity, the conversion to fuel gas and the kinetic parameters of the process. The influence of pore structure, chemical functional groups, inherent mineral matter, external catalysts and bio-oil blending was examined. The gasification experiments were conducted in TG/DTG thermogravimetric analyzer. The catalysts used were Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaO at 10-30% wt. For the kinetic analysis an independent parallel reactions model was developed.

The reactivity of the biochras was ranked as follows: cotton residues > sawdust > sunflower > grape husks > RDF > pine needles. Cotton residues presented the highest reaction rate, while sawdust the highest yield of CO. The yield of CO was increased by mixing the agricultural and forestry wastes with industrial wastes. High activation energy was required in order for the Boudouard reaction to take place, which ranged from 120 kJ/mole to 298 kJ/mole. In presence of catalysts, the yield of CO was increased up to 76% and the maximum gasification temperature, the reaction rate and the activation energy were decreased. The catalytic activity followed the order: CaO> K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>> Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Furthermore, blending of biochars with bio-oil increased the yield of CO significantly. The gasification of mixtures, by addition of CaO (10% wt) as catalyst, increased the yield of CO by 3-26%. The kinetic model fitted the experimental results with great accuracy.

# Περιεχόμενα

Ευχαριστίες .....	i
Περίληψη .....	ii
Abstract .....	iii
Κεφάλαιο 1 .....	1
Εισαγωγή .....	1
Κεφάλαιο 2 .....	3
Θεωρητικό μέρος .....	3
2.1 Υπολειμματική βιομάζα .....	3
2.1.1 Είδη και ενεργειακό δυναμικό .....	3
2.1.2 Τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης .....	5
2.2 Αεριοποίηση Βιομάζας .....	8
2.2.1 Βασικές αρχές .....	8
2.2.2 Διεργασίες και συστήματα αεριοποίησης .....	11
2.2.3 Κατάλυση κατά την αεριοποίηση .....	15
2.3 Αεριοποίηση Βιομάζας με Διοξείδιο του Άνθρακα .....	19
2.3.1 Βασικές αρχές .....	19
2.3.2 Ιδιότητες πυρολυμένων βιοεξανθρακωμάτων .....	21
2.3.3 Απόδοση και ενεργειακή αξιοποίηση προϊόντων .....	22
2.3.4 Κινητική ανάλυση .....	24
Κεφάλαιο 3 .....	29
Πειραματικό μέρος .....	29
3.1 Δείγματα Βιομάζας και Προεπεξεργασία .....	29
3.1.1 Συλλογή, άλεση, κοκκομετρική ανάλυση, μίγματα .....	29
3.1.2 Αναλύσεις καυσίμου .....	30
3.1.3 Καταλύτες .....	33
3.2 Παραγωγή Βιο-εξανθρακωμάτων μέσω Πυρόλυσης .....	34
3.2.1 Σύστημα αντιδραστήρα σταθερής κλίνης .....	34
3.2.2 Πειραματική διαδικασία .....	35
3.2.3 Φυσικοχημικές και χημικές αναλύσεις .....	35
3.3 Αεριοποίηση Βιο-εξανθρακωμάτων με CO <sub>2</sub> .....	37

3.3.1 Σύστημα θερμικής ανάλυσης.....	37
3.3.2 Πειραματική διαδικασία .....	39
3.3.3 Επεξεργασία θερμογραφημάτων .....	39
3.4 Κινητικό Μοντέλο Αεριοποίησης .....	40
Κεφάλαιο 4 .....	44
Αποτελέσματα.....	44
4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων.....	44
4.2 Χαρακτηρισμός Πυρολυμένων Δειγμάτων .....	45
4.2.1 Απόδοση σε προϊόντα πυρόλυσης .....	45
4.2.2 Φυσικοχημικές και χημικές αναλύσεις εξανθρακωμάτων .....	46
4.3 Αεριοποίηση Αρχικών Δειγμάτων και Μιγμάτων .....	53
4.3.1 Χαρακτηριστικές παράμετροι .....	53
4.3.2 Κινητικές παράμετροι.....	60
4.4 Αεριοποίηση Αρχικών Δειγμάτων παρουσία Καταλυτών .....	62
4.4.1 Χαρακτηριστικές παράμετροι.....	62
4.4.2 Κινητικές παράμετροι.....	67
4.5 Αεριοποίηση Μιγμάτων παρουσία Καταλυτών .....	70
4.5.1 Χαρακτηριστικές παράμετροι.....	70
4.5.2 Κινητικές παράμετροι.....	73
Κεφάλαιο 5 .....	76
Συμπεράσματα .....	76
Βιβλιογραφία .....	78
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	85



# Κεφάλαιο 1

## Εισαγωγή

Η συνεχής αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, καθώς και η οικονομική ανάπτυξη, έχουν σαν αποτέλεσμα την ολοένα και μεγαλύτερη παραγωγή αποβλήτων όλων των ειδών. Η διαχείριση των αποβλήτων αυτών είναι ζωτικής σημασίας για τις σύγχρονες κοινωνίες, λόγω των σοβαρών επιπτώσεών τους στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Οι κυριότερες μέθοδοι διαχείρισης είναι η απόθεσή τους σε χωματερές, η υγειονομική ταφή τους (XYTA), καθώς και η αποτέφρωση. Τέτοιες πρακτικές, παρόλο που αποτελούν φθηνές και γρήγορες λύσεις, εντείνουν ακόμα περισσότερο τα ήδη υπάρχοντα περιβαλλοντικά προβλήματα.

Παράλληλα, οι ολοένα αυξανόμενες ενεργειακές απαιτήσεις των ανεπτυγμένων και αναπτυσσόμενων χωρών, η εξάντληση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων και η συσχέτιση αυτών με τα περιβαλλοντικά προβλήματα και την κλιματική αλλαγή, έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη και χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως η ηλιακή, αιολική και υδροηλεκτρική ενέργεια, η ενέργεια παραγόμενη από βιομάζα και η γεωθερμία. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας παράγουν ενέργεια με ελάχιστες ή μηδενικές εκπομπές ρυπαντών και αερίων του θερμοκηπίου, ενώ καλύπτουν το 13.7% της παγκόσμιας πρωτογενούς ενέργειας.

Η βιομάζα, η οποία περιλαμβάνει τα αγροτικά, δασικά και στερεά δημοτικά απόβλητα, τις ενεργειακές καλλιέργειες και το βιοαέριο, έχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά στην προμήθεια ανανεώσιμων πηγών παγκοσμίως, σε σύγκριση με τις υπόλοιπες ΑΠΕ, με ποσοστό 15%. Αποτελεί πολύ ελκυστικό καύσιμο, λόγω της αφθονίας της, του χαμηλού κόστους, αλλά και της συνεισφοράς της στη μείωση των εκπομπών αερίου του θερμοκηπίου.

Μία εναλλακτική λύση για τη διαχείριση των αποβλήτων αποτελεί η θερμική τους επεξεργασία, όπως η καύση και η αεριοποίηση. Σε αντίθεση με την καύση, η αεριοποίηση αποτελεί μία «πράσινη» τεχνολογία, μετατρέποντας τα απόβλητα σε αέριο σύνθεσης (syngas), το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας, βιοκαυσίμων και χημικών, ενώ σαν μέσο αεριοποίησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί πληθώρα αερίων όπως αέρας, ατμός και διοξείδιο του



άνθρακα. Στα πλεονεκτήματα της αεριοποίησης έναντι της καύσης προστίθενται οι υψηλότεροι ρυθμοί έκλυσης θερμότητας, οι υψηλότερες αποδοτικότητες, τα μειωμένα προβλήματα σχετικά με την ύπαρξη τέφρας, η άμεση καύση του αερίου σε μηχανές εσωτερικής καύσης, η εφαρμογή σε συνδυασμένους κύκλους, καθώς και η εύκολη διανομή του παραγόμενου αερίου σε μικρές αποστάσεις.

Το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί το κύριο συστατικό των καυσαερίων προερχόμενων από διάφορες βιομηχανίες, ενώ αποτελεί και το κύριο αέριο του θερμοκηπίου. Συνεπώς, η χρήση του σαν μέσο αεριοποίησης με στόχο την παραγωγή εμπορικών καυσίμων από απόβλητα είναι πολύ σημαντική. Ειδικότερα, ο συνδυασμός της διαδικασίας της αεριοποίησης με μία μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, μπορεί να προσφέρει τη θερμότητα που απαιτείται για την αύξηση της θερμοκρασίας της διεργασίας.

Η αντιδραστικότητα του εξανθρακώματος παίζει πολύ σημαντικό ρόλο κατά την αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα, καθώς όσο πιο αντιδραστικό είναι, τόσο πιο υψηλό ποσοστό μετατροπής επιτυγχάνεται. Οι συνθήκες της πυρόλυσης, τα δομικά χαρακτηριστικά του εξανθρακώματος και η σύσταση της τέφρας αποτελούν παράγοντες που καθορίζουν την αντιδραστικότητα.

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, στοχεύει στη μελέτη της αεριοποίησης βιοεξανθρακωμάτων αγροτικών (υπολείμματα βάμβακος, στέμφυλα, ηλίανθος), δασικών (πευκοβελόνες) και βιομηχανικών (πριονίδι, RDF) αποβλήτων και των μιγμάτων τους, με διοξείδιο του άνθρακα, προκειμένου να εξετασθεί η θερμική τους συμπεριφορά, η αντιδραστικότητά τους, ο βαθμός μετατροπής τους σε αέριο, καθώς και οι κινητικές παράμετροι της αεριοποίησης. Ακόμα, μελετήθηκε η επίδραση των χαρακτηριστικών, όπως η δομή των πόρων, οι χημικές ομάδες και τα ανόργανα συστατικά, καθώς και η παρουσία καταλυτών και του βιοελαίου του κάθε δείγματος στην απόδοση της διεργασίας. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε σύστημα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης TG/DTG. Τέλος, αναπτύχθηκε ένα μοντέλο ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων, με σκοπό τον καθορισμό των κινητικών παραμέτρων της αεριοποίησης των δειγμάτων προς μελέτη.

## Κεφάλαιο 2

### Θεωρητικό μέρος

#### 2.1 Υπολειμματική βιομάζα

##### 2.1.1 Είδη και ενεργειακό δυναμικό

Ως υπολειμματικές μορφές βιομάζας ορίζονται τα απορριπτόμενα υλικά, τα οποία περιέχουν ενέργεια και προέρχονται κυρίως από παρθένα βιομάζα. Η υπολειμματική βιομάζα παράγεται από ανθρώπινες δραστηριότητες και από ορισμένα φυσικά γεγονότα. Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται τα αγροτικά υπολείμματα, τα δασικά υπολείμματα, τα βιομηχανικά απόβλητα καθώς και τα δημοτικά απόβλητα [1].

##### ➤ Αγροτικά υπολείμματα

Τα αγροτικά απόβλητα περιλαμβάνουν: α) υπολείμματα τα οποία παραμένουν στον αγρό μετά την ετήσια συγκομιδή της σοδειάς (π.χ. φύλλα, στελέχη, καρποί κλπ) και β) υπολείμματα από πολυετή φυτά μετά το κλάδεμα δέντρων και αμπελιών (π.χ. κλαδοδέματα ελιάς, πορτοκαλιάς, αμυγδαλιάς, ροδακινιάς, αμπέλου κλπ). Στα αγροτικά υπολείμματα κατατάσσεται και η βιομάζα, η οποία προέρχεται κυρίως από απόβλητα εντατικής κτηνοτροφίας (πηνοτροφεία, χοιροστάσια, βουστάσια και σφαγεία) [1].

Στην Ελλάδα, το ετήσιο διαθέσιμο δυναμικό βιομάζας από γεωργικά υπολείμματα ανέρχεται σε 3.5εκ. τόνους ξηρής ύλης, το οποίο αντιστοιχεί σε ένα ενεργειακό δυναμικό ίσο με 99PJ/yr, ενώ το διαθέσιμο δυναμικό από ζωικά απόβλητα υπολογίζεται σε 17εκ. τόνους το χρόνο, δηλαδή σε 315MW [2]. Σύμφωνα με εκτιμήσεις των Panoutsou et.al. [3], το ενεργειακό δυναμικό των αγροτικών υπολειμμάτων συνολικά, για την ΕΕ-27 ανέρχεται στα 32.7Mtoe.

➤ **Δασικά υπολείμματα**

Η βιομάζα δασικής προέλευσης συνίσταται στα καυσόξυλα, στα υπολείμματα καλλιέργειας των δασών (υλοτομία, αραιώσεις) και στα προϊόντα καθαρισμού αυτών για την προστασία τους από τις πυρκαγιές [1].

Το 2050 εκτιμάται πως το ενεργειακό δυναμικό της βιομάζας δασικής προέλευσης σε παγκόσμιο επίπεδο θα κυμαίνεται μεταξύ 10 και 16EJ ετησίως [4]. Για την Ελλάδα, το ενεργειακό δυναμικό από δασικά υπολείμματα υπολογίζεται στα 0.52Mtoe, ενώ στην ΕΕ-27 το διαθέσιμο δυναμικό υπολογίζεται στα 50.8Mtoe [3].

➤ **Βιομηχανικά απόβλητα**

Οι γεωργικές βιομηχανίες (αλευροβιομηχανίες, βιομηχανίες ρυζιού, βιομηχανίες καλαμποκιού, εκκοκκιστήρια βάμβακος, οινοποιεία, σπορελαιουργεία, ελαιουργεία, πυρηνελαιουργεία) αποτελούν σημαντικές πηγές αγροτοβιομηχανικών υπολειμμάτων κυρίως υπό μορφή κελυφών, φλοιών, πυρήνων κλπ. Στα βιομηχανικά απόβλητα κατατάσσονται επίσης τα υπολείμματα από τη βιομηχανία προϊόντων ξύλου, το απόβλητο ξύλο από αστικές κατασκευαστικές εργασίες και από κατεδαφίσεις και από συσκευασίες ξύλου [1].

Στις μέρες μας, τη μεγαλύτερη πηγή βιομάζας αποτελούν τα υπολείμματα από βιομηχανικές μονάδες επεξεργασίας ξύλου, υπό την μορφή φλοιών, και ροκανιδιών πριονιστηρίων. Στην Ελλάδα, το θεωρητικό δυναμικό προερχόμενο από αγροτοβιομηχανίες ανέρχεται σε 0.6εκ. τόνους ξηρής ουσίας το χρόνο και το αντίστοιχο ενεργειακό δυναμικό σε 5PJ/yr [2].

➤ **Δημοτικά απόβλητα**

Οι δύο βασικοί τύποι δημοτικών απορριμμάτων είναι [1]: α) τα δημοτικά στερεά απόβλητα, εκ των οποίων μεγαλύτερο ενδιαφέρον για παραγωγή ενέργειας παρουσιάζουν το χαρτί και το χαρτόνι, τα πλαστικά, τα σκουπίδια από τις αυλές, το ξύλο και τα υπολείμματα τροφών και β) τα βιο-στερεά (λύματα, λάσπη), τα οποία εντοπίζονται κυρίως

σε απόβλητα ύδατα από οικιακές πηγές, στη βιομηχανία, στη διήθηση των επιγείων υδάτων και την απορροή των υδάτων των καταιγίδων.

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, το συνολικό ενεργειακό δυναμικό των αποβλήτων υπολογίζεται στα 850PJ/yr. Στην Ελλάδα, η συνολική ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας, που παράγεται ετησίως από μονάδες βιοαερίου, που προκύπτει από δημοτικά απόβλητα είναι 253GWh, ενώ η ενέργεια για θέρμανση ανέρχεται σε 200GWh περίπου.

### 2.1.2 Τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης

Οι τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως συνίστανται στην καύση, την αεριοποίηση, την πυρόλυση και την παραγωγή βιοαερίου. Παρακάτω αναλύεται κάθε τεχνολογία ξεχωριστά [5]:

#### ➤ Καύση- Μικτή καύση

Η καύση της βιομάζας συνίσταται στην ταχεία χημική αντίδραση μεταξύ της βιομάζας και του οξυγόνου, στην απελευθέρωση ενέργειας και τον ταυτόχρονο σχηματισμό των τελικών προϊόντων της οξείδωσης της οργανικής ύλης ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) [1]. Κατά την καύση παράγονται πολύ θερμά αέρια, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πληθώρα διεργασιών. Μερικές από αυτές είναι η παραγωγή ατμού, θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας και η συμπαραγωγή θερμότητας-ηλεκτρισμού. Οι κυριότερες τεχνολογίες καύσης που εφαρμόζονται είναι οι εξής:

- Αμιγής καύση, η οποία πραγματοποιείται σε εστίες με εσχάρες, σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης και σε καυστήρες κονιοποιημένου καυσίμου υπό αιώρηση
- Μικτή καύση, η οποία περιλαμβάνει καύση της βιομάζας με γαιάνθρακα σε μονάδες καύσης συμβατικών καυσίμων

Η καύση της βιομάζας σε εστίες με εσχάρες, εφαρμόζεται κυρίως σε βιομηχανικούς ατμοπαραγωγούς και χρησιμοποιείται για καύσιμα μεγάλης κοκκομετρίας (έως και 10cm), ενώ δεν απαιτείται ιδιαίτερη προετοιμασία αυτών πριν την καύση τους. Οι τεχνολογίες εστιών με εσχάρες διακρίνονται με βάση την τροφοδοσία του καυσίμου και τη διακίνησή του εντός της εστίας. Η καύση βιομάζας σε ρευστοποιημένη κλίνη αποτελεί την πλέον κατάλληλη μέθοδο για καύσιμα χαμηλής τάξης, λόγω της υψηλότερης απόδοσής της, ενώ παράλληλα επιτυγχάνεται μειωμένη εκπομπή σωματιδίων και ρυπαντών. Οι καυστήρες κονιοποιημένου καυσίμου υπό αιώρηση δεν χρησιμοποιούνται συχνά, διότι θεωρείται μη οικονομική τεχνολογία. Η χρήση τους έγκειται κυρίως σε εγκαταστάσεις μετάκαυσης, καθώς και σε περιπτώσεις όπου η επεξεργασία του στερεού βιοκαυσίμου δεν είναι πολύ δαπανηρή.

Τέλος, η συν-καύση βιομάζας με γαιάνθρακες, αποτελεί μία διεργασία η οποία παράγει το μέγιστο όφελος από τη χρήση και των δύο ειδών καυσίμων, καθώς αυξάνει την αποδοτικότητα και μειώνει το κόστος και τις εκπομπές  $SO_x$ ,  $NO_x$  και  $CO_2$ . Επιπλέον, μπορεί να επιφέρει μείωση των πτητικών οργανικών ενώσεων και των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων που εκλύονται. Η συν-χρησιμοποίηση μπορεί να γίνει με τρεις τρόπους: α) άμεση συν-καύση, β) έμμεση συν-καύση και γ) παράλληλη συν-καύση [1].

### ➤ Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση είναι η διαδικασία κατά την οποία η στερεή βιομάζα μετατρέπεται μέσω θερμικής αποσύνθεσης σε αέριο, με χρήση ενός οξειδωτικού μέσου, όπως ο αέρας, το οξυγόνο, ο ατμός ή το διοξείδιο του άνθρακα [1]. Οι θερμοκρασίες στις οποίες λαμβάνει χώρα η διεργασία είναι 800-1100°C. Αποτελεί μία από τις σημαντικότερες τεχνολογίες, καθώς εξαλείφει ή ελαττώνει την επεξεργασία και το κόστος απόθεσης των αποβλήτων, είναι περιβαλλοντικά πιο φιλική, ενώ το αέριο που παράγεται έχει ευρεία χρήση (σε ασβεστοκάμινους, λέβητες, ατμοπαραγωγούς, συστήματα αεριοστροβίλων, μηχανές καύσης αερίου και σε συνδυασμένους κύκλους IGCC).

## ➤ Πυρόλυση

Πυρόλυση ορίζεται η άμεση θερμική αποσύνθεση της οργανικής μήτρας χωρίς την παρουσία οξυγόνου, σε θερμοκρασία 400-800°C. Τα προϊόντα της πυρόλυσης είναι τα εξής: α) αέρια προϊόντα β) υγρά προϊόντα (βιοέλαιο) και γ) στερεά προϊόντα (βιοεξανθράκωμα) [1].

Το αέριο που παράγεται περιέχει κυρίως CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> και υδρατμούς και χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ενέργειας για την ίδια τη διεργασία. Η χρήση του σαν αέριο σύνθεσης δεν καθίσταται εφικτή για οικονομικούς λόγους, καθώς και για το λόγο ότι απαιτείται εκτεταμένη αναμόρφωση και μετάπτωση προκειμένου να έχουμε το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Το βιοέλαιο αποτελεί ένα μίγμα νερού και οργανικών χημικών. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να περιλαμβάνει ενώσεις όπως αλειφατικούς, αρωματικούς και οξυγονούχους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, οξυγονούχες αρωματικές ενώσεις και ενώσεις του αζώτου (αλειφατικές ή αρωματικές) [1]. Χρησιμοποιείται ευρέως σαν υγρό καύσιμο στην κίνηση οχημάτων.

Το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί [6]: α) ως βελτιωτικό εδάφους, β) ως μέσο αποθήκευσης άνθρακα στο έδαφος, γ) ως προσροφητικό υλικό ρύπων και δ) για την εκμετάλλευση του ενεργειακού του περιεχομένου, (σε διεργασίες πυρόλυσης βιομάζας, χρήση ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας).

## ➤ Παραγωγή βιοαερίου

Το βιοαέριο αποτελεί ένα αέριο με υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο, το οποίο παράγεται μέσω αναερόβιας αποσύνθεσης της βιομάζας. Αποτελείται κυρίως από CH<sub>4</sub> (40-60%) και CO<sub>2</sub>, με μικρές ποσότητες υδρόθειου (H<sub>2</sub>S), υγρασίας και άλλων αερίων.

Το καύσιμο αυτό χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι εγκαταστάσεις αξιοποίησης βιοαερίου που λειτουργούν στην Ελλάδα διαθέτουν συνολική ισχύ 41MW [7].

## **2.2 Αεριοποίηση Βιομάζας**

### **2.2.1 Βασικές αρχές**

Αεριοποίηση της βιομάζας καλείται η ολική μετατροπή του οργανικού τμήματος του στερεού πρωτογενούς υλικού σε αέριο με θέρμανση και με την παρουσία ενός οξειδωτικού μέσου (αέρα, οξυγόνο, ατμός, CO, CO<sub>2</sub>) και λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες [1]. Η αεριοποίηση είναι μία καθαρή τεχνολογία, η οποία προσφέρει τη δυνατότητα μετατροπής καυσίμων που περιέχουν άνθρακα, σε αέριο σύνθεσης και άλλα ενεργειακά πολύτιμα προϊόντα, με τρόπο φιλικό προς το περιβάλλον και υψηλή απόδοση [8].

Η διεργασία της αεριοποίησης αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη λύση του ενεργειακού προβλήματος, λόγω της υψηλής θερμικής της απόδοσης, ενώ σε αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί μεγάλη ποικιλία καυσίμων ως τροφοδοσία, όπως γαιάνθρακες, βιομάζα και απόβλητα [9]. Ακόμα, η αεριοποίηση της βιομάζας συμβάλλει στην άμβλυνση του φαινομένου του θερμοκηπίου και γενικότερα στη μείωση των περιβαλλοντικών προβλημάτων [10] και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοκαυσίμων, όπως βιοαιθανόλη και βιοντίζελ. Τα προϊόντα της αεριοποίησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν πρώτη ύλη σε διεργασίες καύσης, καθώς και στη χημική βιομηχανία [11]. Η αεριοποίηση μπορεί να χαρακτηριστεί ως “carbon-neutral”, όταν οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται αναπληρώνονται σε κατάλληλους ρυθμούς χρησιμοποιώντας διεργασίες φωτοσύνθεσης, κατά τις οποίες πραγματοποιείται κατανάλωση CO<sub>2</sub> [12,13].

Η διεργασία αεριοποίησης της βιομάζας βασίζεται σε τρία διαδοχικά στάδια [14-16]: α) ξήρανση, προκειμένου η βιομάζα να απολέσει την υγρασία της, β) πυρόλυση, η οποία περιλαμβάνει αποπτητικοποίηση της βιομάζας σε υψηλές θερμοκρασίες και σχηματισμό ενός στερεού υπολείμματος (εξανθράκωμα) και πτητικών, τα οποία περιέχουν διάφορες ενώσεις (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO) και γ) αεριοποίηση του εξανθρακώματος, όπου το εξανθράκωμα αντιδρά με το μέσο αεριοποίησης (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>) παράγοντας αέριο σύνθεσης πλούσιο σε CO και H<sub>2</sub>. Από

θερμοδυναμική άποψη, η αεριοποίηση είναι παρόμοια με την καύση, ενώ η πυρόλυση, προηγείται τόσο της αεριοποίησης, όσο και της καύσης [1]. Ωστόσο, οι διεργασίες της πυρόλυσης και της αεριοποίησης πρέπει να εξετάζονται από κοινού, προκειμένου να γίνουν κατανοητοί οι μηχανισμοί αεριοποίησης [17]. Η αρχική αποπτητικοποίηση ολοκληρώνεται σε μερικά δευτερόλεπτα, ενώ η αεριοποίηση του εξανθρακώματος απαιτεί λεπτά ή και ώρες για να πραγματοποιηθεί. Συνεπώς, η αεριοποίηση του εξανθρακώματος αποτελεί το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης [18] και η μελέτη των κινητικών παραμέτρων του σταδίου αυτού είναι σημαντική για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών [19], καθώς και για το σχεδιασμό του αεριοποιητή και τη βελτιστοποίηση της διεργασίας [20].

Η ενεργειακή αξία του παραγόμενου αερίου διαφέρει ανάλογα με το μέσο αεριοποίησης [1]. Ειδικότερα, η αεριοποίηση με αέρα παράγει ένα αέριο με χαμηλή θερμογόνο δύναμη που κυμαίνεται μεταξύ 4 και 11MJ/m<sup>3</sup>, η αεριοποίηση με οξυγόνο παράγει ένα αέριο με μέση θερμογόνο δύναμη (11.8-27.5MJ/m<sup>3</sup>), ενώ η αεριοποίηση, η οποία έχει σαν προϊόντα μεθάνιο και άλλους ελαφρούς υδρογονάνθρακες, παράγει ένα αέριο με υψηλή θερμογόνο δύναμη, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν υποκατάστατο του φυσικού αερίου.

Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αεριοποίηση είναι οι εξής [1]:

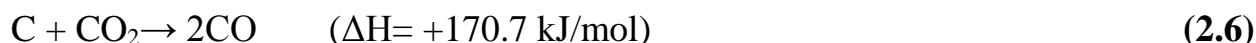
#### Πυρόλυση



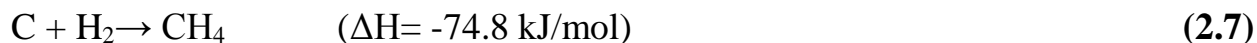
#### Καύση (Οξείδωση) Εξανθρακώματος



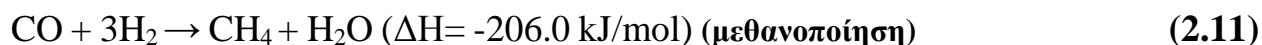
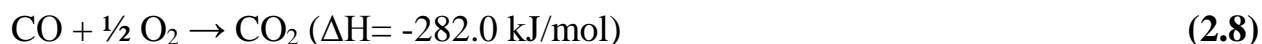
#### Αεριοποίηση Εξανθρακώματος







#### Αντιδράσεις Αέριας Φάσης



Όσον αφορά τις παραπάνω αντιδράσεις ισχύουν τα εξής [1]: Υπό κανονικές συνθήκες αεριοποίησης, οι αντιδράσεις κατανάλωσης οξυγόνου (2.3), (2.4), (2.8) και (2.9) προχωρούν γρήγορα προς την ολοκλήρωσή τους, ενώ οι αντιδράσεις (2.5) και (2.6) δε φθάνουν σε ισορροπία. Στις αντιδράσεις αυτές όταν αυξάνεται η θερμοκρασία ευνοείται ο σχηματισμός των τελικών προϊόντων, ενώ όταν αυξάνεται η πίεση η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αντιδρώντα. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία στις αντιδράσεις (2.10), (2.7) και (2.11), η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αντιδρώντα. Στις αντιδράσεις μεθανοποίησης, οι μεταβολές στην πίεση επηρεάζουν την ισορροπία. Ειδικότερα, η αύξηση της πίεσης ευνοεί το σχηματισμό των τελικών προϊόντων. Αντίθετα, η αντίδραση μετάπτωσης ύδατος-αερίου είναι σχεδόν ανεξάρτητη της πίεσης.

Όπως προαναφέρθηκε, ως μέσο αεριοποίησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα αερίων, με πιο διαδεδομένα τον αέρα, το οξυγόνο, τον ατμό και το διοξείδιο του άνθρακα:

### Αεριοποίηση με αέρα/οξυγόνο

Κατά την αεριοποίηση βιομάζας με αέρα, σχηματίζονται αέρια χαμηλής περιεκτικότητας σε ενέργεια και χαμηλής θερμογόνου δύναμης, τα οποία περιέχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις  $H_2$ , CO και  $CO_2$ , ενώ όταν χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο ή αέρας εμπλουτισμένος με οξυγόνο, μπορούν να παραχθούν αέρια υψηλότερης ενεργειακής αξίας [1].

### Αεριοποίηση με ατμό

Η αεριοποίηση βιομάζας με ατμό μπορεί να αυξήσει σημαντικά την απόδοση του αερίου σε υδρογόνο, ενώ καθιστά δυνατή τη χρήση τροφοδοσίας βιομάζας χωρίς ξήρανση (πράσινη βιομάζα). Σε ορισμένες περιπτώσεις, προκειμένου να βελτιωθεί η διεργασία μέσω των ενδοθερμικών αντιδράσεων ατμού με άνθρακα, πραγματοποιείται ανάμειξη του ατμού με αέρα ώστε να παραχθεί  $H_2$  και CO [1].

### Αεριοποίηση με $CO_2$

Στην αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα, η βιομάζα αντιδρά με το διοξείδιο παράγοντας μονοξείδιο του άνθρακα, το οποίο έχει ποικίλες χρήσεις. Αυτού του είδους η διεργασία παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη μείωση των εκπομπών  $CO_2$  και συνεπώς στη μείωση περιβαλλοντικών προβλημάτων σχετιζόμενων με αυτές.

## **2.2.2 Διεργασίες και συστήματα αεριοποίησης**

Με βάση το σχεδιασμό του αντιδραστήρα, οι αεριοποιητές διακρίνονται στις εξής κατηγορίες [1]:

- Αεριοποιητές σταθερής κλίνης, οι οποίοι περιλαμβάνουν τέσσερις υποκατηγορίες: ανοδικής, καθοδικής, διασταυρούμενης ροής και ανοικτού πυρήνα
- Αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης, οι οποίοι διακρίνονται σε αεριοποιητές που λειτουργούν υπό ατμοσφαιρική πίεση και αεριοποιητές που λειτουργούν υπό αυξημένη πίεση
- Αεριοποιητές παρασυρόμενης κλίνης

Άλλοι σχεδιασμοί αεριοποιητών βιομάζας αποτελούν οι αντιδραστήρες περιστρεφόμενης καμίνου, αντιδραστήρες τύπου κυκλώνα και αντιδραστήρες τύπου δίνης [1].

Επί του παρόντος, είναι λίγες οι μονάδες αεριοποίησης βιομηχανικής κλίμακας, οι οποίες βρίσκονται σε λειτουργία. Οι περισσότερες μονάδες τέτοιου τύπου βρίσκονται σε φάση επίδειξης, με σκοπό να χρησιμοποιηθούν μελλοντικά. Στην ενότητα αυτή θα γίνει αναφορά σε ορισμένες μονάδες αεριοποίησης που βρίσκονται στην Ευρώπη.

Στην πόλη Svenljunga της Σουηδίας λειτουργεί από το 2008 μονάδα αεριοποίησης βιομάζας ρευστοποιημένης κλίνης, δυναμικότητας 14 MW, η οποία τροφοδοτεί βιομηχανίες με ατμό (process steam), ο οποίος με τη σειρά του χρησιμοποιείται με διάφορους τρόπους κατά την παραγωγική διαδικασία (θέρμανση, ψύξη, έλεγχος πίεσης), καθώς και σε σπίτια, για τηλεθέρμανση. Σαν καύσιμο χρησιμοποιούνται απόβλητα ξύλου και άλλα είδη ανακυκλωμένου ξύλου, προκειμένου να παραχθεί αέριο σύνθεσης, το οποίο καίγεται επιτόπου [21]. Ένας παρόμοιος αεριοποιητής, για τον οποίο χρησιμοποιούνται ίδιου είδους καύσιμα, εγκαταστάθηκε στη μονάδα ανασυνδυασμένου κύκλου (CHP plant) της σουηδικής εταιρείας Munkfors Energy, με σκοπό η μονάδα να παράγει 2 MW ηλεκτρικής ενέργειας και 8 MW για τηλεθέρμανση [21].

Η μεγαλύτερη μονάδα αεριοποίησης βιομάζας στον κόσμο βρίσκεται στην πόλη Vaasa της Φινλανδίας (Εικόνα 2.1) και εγκαταστάθηκε εκεί από την εταιρεία Valmet το 2012 [22]. Πρόκειται για έναν αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία, ισχύος 140 MW, ο οποίος εγκαταστάθηκε με στόχο την αντικατάσταση της προηγούμενης μονάδας καύσης γαιανθράκων ώστε να μειωθεί η περιβαλλοντική ρύπανση. Τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται είναι ξύλο, τύρφη και άχυρο και η μονάδα παράγει θέρμανση και ηλεκτρισμό. Πιο συγκεκριμένα, η μονάδα παράγει 230 MW ηλεκτρισμού και 170 MW τηλεθέρμανσης. Πρέπει να σημειωθεί πως ισχύς 140 MW αρκεί για τη θέρμανση 10.000 σπιτιών ακόμα και κατά τις πιο κρύες ημέρες, ενώ η αεριοποίηση αντικατέστησε πάνω από το 40% των χρησιμοποιούμενων γαιανθράκων.



**Εικόνα 2.1:** Μονάδα αεριοποίησης βιομάζας στην πόλη Vaasa, Φινλανδία [22]

Στην πόλη Lahti της Φινλανδίας, βρίσκεται ο πρώτος σταθμός ηλεκτροπαραγωγής στον κόσμο, με καύσιμο οικολογικό αέριο (Εικόνα 2.2) [22]. Η μονάδα εγκαινιάστηκε τον Μάιο του 2012, έχει ισχύ 160 MW και το καύσιμο που χρησιμοποιείται είναι το λεγόμενο SRF, το οποίο περιλαμβάνει διάφορα είδη βιομηχανικών και εμπορικών αποβλήτων, καθώς και αποβλήτων εργοταξίων. Το SRF αεριοποιείται σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία και το αέριο που παράγεται αφού πρώτα ψυχθεί και καθαριστεί, καίγεται στις εγκαταστάσεις παράγοντας 50 MW ηλεκτρισμού και 90 MW τηλεθέρμανσης. Στην περίπτωση του Lahti η ηλεκτρική απόδοση είναι πάνω από 30%, ενώ η καύση των αποβλήτων αντικαθιστά 170.000 μετρικούς τόνους γαιανθράκων, οι οποίοι θα καίγονταν προκειμένου να καλύψουν τις ανάγκες σε ηλεκτρισμό και θέρμανση.



**Εικόνα 2.2:** Μονάδα αεριοποίησης βιομάζας στην πόλη Lahti, Φινλανδία [22]

Στο Gothenburg της Σουηδίας εγκαινιάστηκε, τον Μάρτιο του 2014, μονάδα αεριοποίησης ρευστοποιημένης κλίνης, ισχύος 20 MW, η οποία χρησιμοποιεί σαν καύσιμο, δασικά απόβλητα και πέλλετ ξύλου (Εικόνα 2.3) [22]. Η βιομάζα αεριοποιείται με μία διαδικασία που ονομάζεται “έμμεση αεριοποίηση”, κατά την οποία η αεριοποίηση λαμβάνει χώρα σε ξεχωριστό αντιδραστήρα και η θερμότητα μεταφέρεται από ένα θάλαμο καύσης, μέσω ανακυκλοφορίας ενός θερμού υλικού. Η βιομάζα τροφοδοτείται στον αεριοποιητή, όπου σε επαφή με το θερμό υλικό, υφίσταται θερμοχημική αποσύνθεση. Μετά τον καθαρισμό και τη μεθανοποίηση, το αέριο τροφοδοτείται στο υπάρχον δίκτυο διανομής, όπου αναμιγνύεται με το φυσικό αέριο. Ο συνδυασμός μιας μονάδας αεριοποίησης με χρήση βιομάζας ως καυσίμου και μιας μονάδας μεθανοποίησης αποτελεί παγκόσμια καινοτομία.



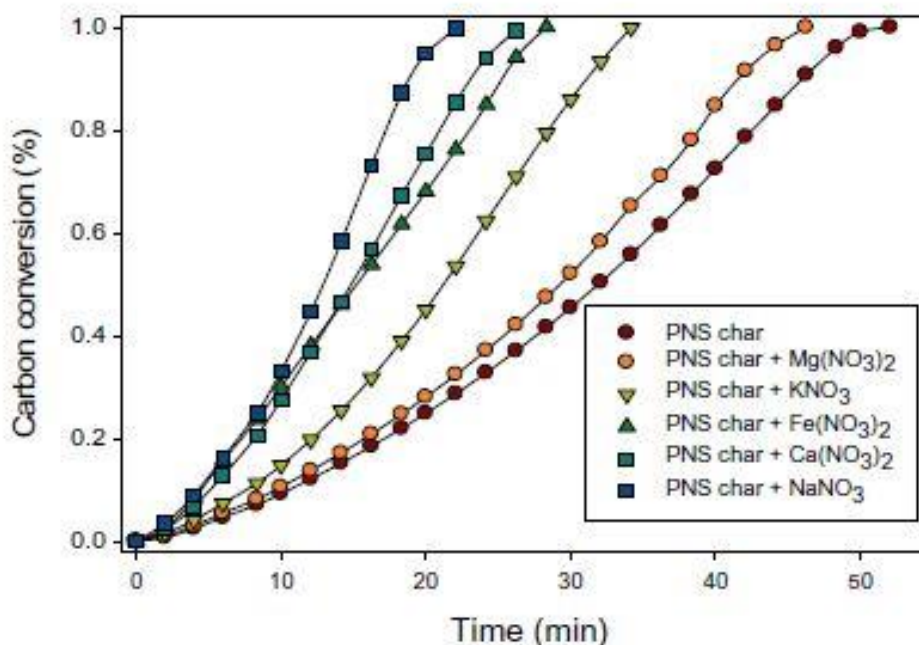
**Εικόνα 2.3:** Μονάδα αεριοποίησης βιομάζας στο Gothenburg, Σουηδία [22]

### **2.2.3 Κατάλυση κατά την αεριοποίηση**

Η επίδραση των καταλυτών κατά την αεριοποίηση έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης, λόγω του ενδιαφέροντος για τη βελτίωση της απόδοσης σε αέριο σύνθεσης, της μείωσης της ενέργειας ενεργοποίησης και της θερμοκρασίας της αντίδρασης και της βελτίωσης του ρυθμού της αντίδρασης. Η βιβλιογραφική ανασκόπηση που ακολουθεί εστιάζει στην κατάλυση της αεριοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα, καθώς αποτελεί το αντικείμενο της παρούσας διατριβής.

Οι Lahijani et al. [23] μελέτησαν την επίδραση ανθρακικών αλάτων του Na, Ca, Fe, K και Mg κατά την αεριοποίηση κελύφων φιστικιού, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο υγρού εμποτισμού προκειμένου να εισαχθούν οι καταλύτες στα δείγματα. Το θερμοκρασιακό εύρος των πειραμάτων ήταν 800-1000°C και το ποσοστό των καταλυτών σε κάθε δείγμα ήταν 3-7%wt. Η σειρά αντιδραστικότητας του εξανθρακώματος παρουσία των καταλυτών ήταν  $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Mg}$  Χωρίς Καταλύτη (Εικόνα 2.4). Επιπλέον, παρατηρήθηκε μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης του δείγματος εμποτισμένου με καταλύτη Na, κατά 53 kJ/mol, σε σύγκριση με τα δείγματα που δεν περιείχαν καταλύτη.





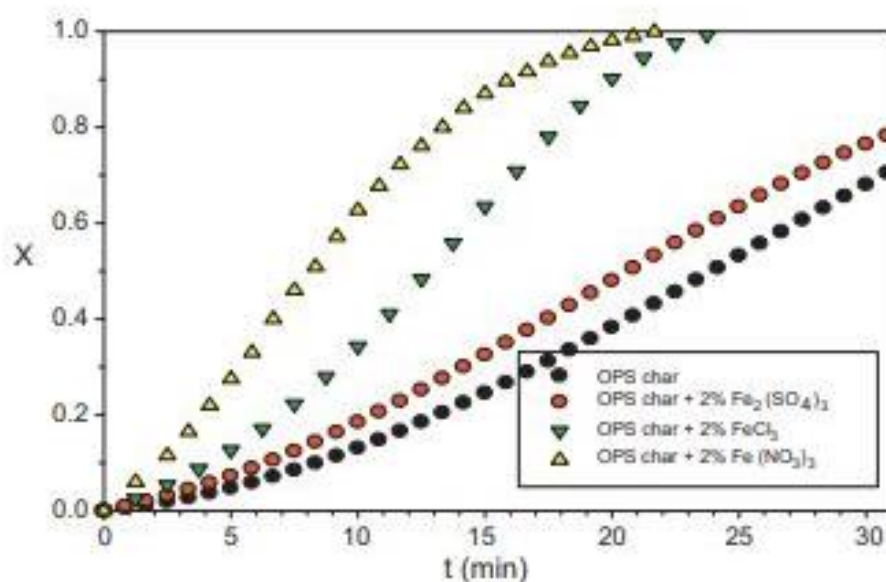
**Εικόνα 2.4:** Ποσοστό μετατροπής εξανθρακωμάτων από κελύφη φιστικιού εμποτισμένα με καταλύτες (3%wt) σε συνάρτηση με το χρόνο (875 °C) [23]

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασαν και τα αποτελέσματα των Sadhwani et al. [24], οι οποίοι πρόσθεσαν καταλύτες ανθρακικού Na, Mg, K και Ca σε εξανθρακώματα πεύκου. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως όλοι οι καταλύτες μείωσαν την ενέργεια ενεργοποίησης της αεριοποίησης, με το K να επιτυγχάνει τη μεγαλύτερη (κατά 114kJ/mol) και ακολουθούν το Ca, το Na και τέλος το Mg.

Οι Xie et al. [25] προσέθεσαν τήγματα αλάτων (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) σε βιοεξανθράκωμα προερχόμενο από βαμβάκι, προκειμένου να μελετήσουν την αντιδραστικότητα και την αλλαγή της δομής κατά την αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα. Η αεριοποίηση έλαβε χώρα σε θερμοκρασίες μεταξύ 750 °C και 850°C. Η αντιδραστικότητα του βιοεξανθρακώματος βελτιώθηκε σημαντικά, ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης μειώθηκε από 145 kJ/mol σε 46 kJ/mol. Παρόμοια μελέτη, με προσθήκη K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> σε βιοεξανθρακώματα προερχόμενα από απορρίμματα κήπων πραγματοποίησαν και οι Gupta et al. [26] και παρατηρήθηκε βελτίωση του ρυθμού της

αεριοποίησης όταν ο καταλύτης βρισκόταν σε ποσοστό έως 20%. Αύξηση του ποσοστού του καταλύτη πάνω από 20% δε βελτίωσε σημαντικά τα αποτελέσματα.

Τα άλατα του σιδήρου έχουν επιδείξει την υψηλότερη αύξηση στους ρυθμούς αεριοποίησης, στα αρχικά στάδια της διεργασίας. Οι καταλύτες αυτού του είδους παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω του χαμηλού κόστους και της ευρείας διαθεσιμότητάς τους, ενώ ο σίδηρος μπορεί να ανακυκλωθεί συμβάλλοντας έτσι στη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος [27,28]. Οι Lahijani et al. [28] μελέτησαν τα αποτελέσματα της προσθήκης τριών αλάτων σιδήρου ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) σαν καταλύτες, κατά την αεριοποίηση κελύφων από καρπούς φοίνικα. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασίες μεταξύ 800-1000°C και η περιεκτικότητα των καταλυτών στα δείγματα ήταν 1-7% wt. Υψηλότερη αντιδραστικότητα παρουσίασε το  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  και ακολούθησαν το  $\text{FeCl}_3$  και το  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.5.



**Εικόνα 2.5:** Ποσοστό μετατροπής εξανθρακωμάτων από κελύφη καρπών φοίνικα εμποτισμένα με καταλύτες αλάτων σιδήρου (2%wt) συναρτήσει του χρόνου (900 °C) [28]

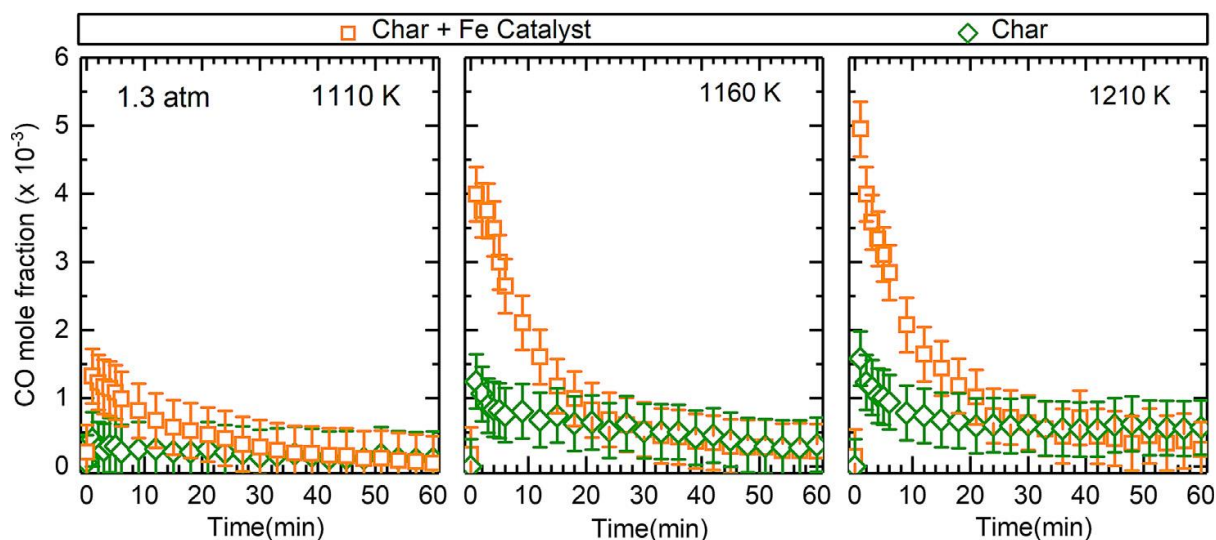
Ο Kumar [29] προσέθεσε  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  σε βιομάζα προερχόμενη από καλαμπόκι, σε ποσοστό 10-12% wt. Η διεργασία πραγματοποιήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος 950K-1110K και σε πιέσεις 1.3 atm και 10 atm. Οι ρυθμοί αεριοποίησης παρουσίασαν αισθητή βελτίωση μετά την προσθήκη των καταλυτών, σε σύγκριση με τα δείγματα χωρίς καταλύτη. Τα



$\text{K}_2\text{CO}_3$  και  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  παρουσίασαν την καλύτερη απόδοση. Το  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  παρουσίασε τους υψηλότερους ρυθμούς αεριοποίησης κατά τα πρώτα λεπτά του πειράματος, αλλά αργότερα η αποδοτικότητά του μειώθηκε δραματικά, λόγω της οξείδωσης του καταλύτη.

Μία άλλη μελέτη των Hurley et al. [30], που αφορούσε τον υγρό εμποτισμό μετάλλων Fe, Co, Ni και Ru σε ξυλώδη βιομάζα, απέδειξε πως η προσθήκη των καταλυτών αυτών μείωσε την ποσότητα της περιεχόμενης πίσσας και αύξησε σημαντικά την απόδοση σε αέριο σύνθεσης.

Οι Roncancio et al. [18] μελέτησαν επίσης την αεριοποίηση βιομάζας από καλαμπόκι, με χρήση νιτρικού σιδήρου ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) σαν καταλύτη, αποδεικνύοντας πως η προσθήκη του βελτίωσε την παραγωγή CO σε όλες τις θερμοκρασίες διεξαγωγής του πειράματος. Η μέγιστη συγκέντρωση μονοξειδίου του άνθρακα αυξανόταν με τη θερμοκρασία, ενώ η ποσότητα των δειγμάτων με και χωρίς καταλύτη μειωνόταν, εξαιτίας της κατανάλωσης του εξανθρακώματος. Η αντιδραστικότητα των δειγμάτων με καταλύτη ήταν πολύ υψηλή στην αρχή της αεριοποίησης, ενώ στη συνέχεια έφθινε, λόγω της οξείδωσης του σιδήρου από το διοξείδιο του άνθρακα. Η προσθήκη καταλύτη σιδήρου, λοιπόν, οδήγησε σε υψηλότερη απόδοση CO και συνεπώς σε υψηλότερη αποδοτικότητα της αεριοποίησης. Στην Εικόνα 2.6 φαίνεται η απόδοση σε μονοξείδιο του άνθρακα, που προέκυψε κατά την αεριοποίηση των δειγμάτων με και χωρίς καταλύτη, σε διαφορετικές θερμοκρασίες και σταθερή πίεση 1.3 atm, σε συνάρτηση με το χρόνο.



**Εικόνα 2.6:** Απόδοση σε CO κατά την αεριοποίηση δειγμάτων καλαμποκιού με και χωρίς καταλύτη  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , συναρτήσει του χρόνου [18]

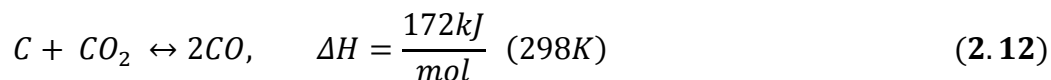
Οι Vamvuka et al. [31], απέδειξαν πως η προσθήκη αλκαλικών αλάτων κατά την αεριοποίηση απορριμμάτων (ΑΣΑ, λυματολάσπη, απορρίμματα χαρτιού) αυξάνει την αντιδραστικότητα και μειώνει τη θερμοκρασία της αντίδρασης. Ειδικότερα, η προσθήκη των καταλυτών αυτών στα ΑΣΑ, αύξησε την ικανότητα μετατροπής των βιοεξανθρακωμάτων και παράλληλα μείωσε την ταχύτητα της αντίδρασης. Το  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  είχε τη μεγαλύτερη επίδραση, με τα υπόλοιπα άλατα να ακολουθούν, ως εξής:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Li}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Rb}_2\text{CO}_3 > \text{CaCO}_3 > \text{Cs}_2\text{CO}_3 > \text{CaSO}_4$ . Όσον αφορά στην προσθήκη αλκαλικών αλάτων στη λυματολάσπη, η ταχύτητα της αντίδρασης, καθώς και η μετατροπή του βιοεξανθρακώματος, δε βελτιώθηκαν αισθητά, με εξαίρεση την προσθήκη  $\text{CaCO}_3$ , η οποία οδήγησε στην αύξηση της απόδοσης σε CO και στο διπλασιασμό της ταχύτητας της αεριοποίησης. Το  $\text{CaCO}_3$  ήταν αυτό με τη μεγαλύτερη καταλυτική επίδραση και το  $\text{K}_2\text{CO}_3$  αυτό με τη μικρότερη. Τέλος, κατά την αεριοποίηση των απορριμμάτων χαρτιού, τα αλκαλικά άλατα επέδρασαν με την εξής σειρά:  $\text{Li}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{CaCO}_3 > \text{Rb}_2\text{CO}_3 > \text{CaSO}_4 > \text{Cs}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3$ . Αύξηση της περιεκτικότητας σε  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  από 5 σε 10%wt, οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης σε μονοξείδιο του άνθρακα κατά 55%, την ταχύτητα της αντίδρασης κατά 12%, ενώ η αντίδραση Boudouard έλαβε χώρα σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

## 2.3 Αεριοποίηση Βιομάζας με Διοξείδιο του Άνθρακα

### 2.3.1 Βασικές αρχές

#### Αντίδραση Boudouard

Η αεριοποίηση με  $\text{CO}_2$  περιγράφεται από την «αντίδραση Boudouard», κατά την οποία το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) αντιδρά με άνθρακα (C), παράγοντας μονοξείδιο του άνθρακα (CO) [32]:



Η αντίδραση αυτή είναι ενδόθερμη και η ισορροπία μετατοπισμένη προς τα αριστερά. Ωστόσο, σε θερμοκρασίες άνω των  $700^\circ\text{C}$  η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά, ευνοώντας την παραγωγή CO [33,34].

## Μηχανισμοί Αντίδρασης

Η κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης Boudouard είναι πολύ σημαντική, τόσο για την περιγραφή του φαινομένου, όσο και για τη μοντελοποίηση της διεργασίας. Ωστόσο, είναι δύσκολο να εφαρμοστούν μέθοδοι (π.χ. φασματοσκοπία) που θα επέτρεπαν την παρατήρηση του φαινομένου τη στιγμή που λαμβάνει χώρα, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που απαιτούνται για την πραγματοποίησή του. Αποτέλεσμα αυτού είναι να έχουν διατυπωθεί διάφορες θεωρίες σχετικά με το μηχανισμό της αντίδρασης.

Μία ευρέως χρησιμοποιούμενη και αποδεκτή θεωρία είναι ο μηχανισμός ανταλλαγής οξυγόνου, ο οποίος προτάθηκε από τον Ergun [35,36]:



όπου  $C_f$  είναι ένα ελεύθερο ενεργό κέντρο άνθρακα και το  $C(O)$  συμβολίζει ένα σύμπλεγμα άνθρακα-οξυγόνου. Η αντίδραση (2.13) περιγράφει το φαινόμενο ανταλλαγής οξυγόνου, ενώ η αντίδραση (2.14) εκφράζει τη μετατροπή του άνθρακα από στερεό σε αέριο [35].

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, αρχικά, το διοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε ένα ελεύθερο ανθρακικό ενεργό κέντρο. Αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενός συμπλέγματος άνθρακα-οξυγόνου και ενός μορίου CO. Στη συνέχεια, το σύμπλεγμα αυτό παράγει ένα νέο ελεύθερο ενεργό κέντρο και ένα μόριο CO [35,37].

Ο μηχανισμός της αντίδρασης κατά την αεριοποίηση της βιομάζας με διοξείδιο του άνθρακα, παρουσία ανθρακικών ενώσεων ως καταλυτών, μπορεί να περιγραφεί από τις παρακάτω αντιδράσεις [57,58]:



όπου M είναι ένα αλκαλικό μέταλλο.

### 2.3.2 Ιδιότητες πυρολυμένων βιοεξανθρακωμάτων

Οι ιδιότητες των βιοεξανθρακωμάτων παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη διεργασία της αεριοποίησης, κυρίως λόγω της επίδρασής τους στο ρυθμό και την αντιδραστικότητα. Οι ιδιότητες αυτές είναι [38]:

➤ Μορφολογικές Ιδιότητες

Οι μορφολογικές ιδιότητες σχετίζονται με το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων του βιοεξανθρακώματος

➤ Δομικές Ιδιότητες

Οι δομικές ιδιότητες αφορούν τους δεσμούς του άνθρακα, καθώς και τη στερεοδιάταξή τους. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι δυνατό να προσδιοριστούν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Ανάλυσης Φάσματος Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR).

➤ Ειδική Επιφάνεια BET

Η ειδική επιφάνεια ενός κοκκώδους υλικού είναι ο λόγος της συνολικής εξωτερικής του επιφάνειας προς το συνολικό βάρος του και μπορεί να μετρηθεί από την απορρόφηση κάποιου αδρανούς αερίου (π.χ άζωτο). Ο όγκος του αερίου που απαιτείται προκειμένου να σχηματιστεί ένα στρώμα μορίων πάνω στην επιφάνεια του στερεού συμβολίζεται με  $V_m$ .

Η εξίσωση που συνδέει την πίεση και τον όγκο του αερίου που απορροφάται, δόθηκε από τους Brunauer, Emmett και Teller (BET) και είναι η παρακάτω:

$$\frac{P}{V \cdot (P - P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2.18)$$

όπου  $V$  είναι ο όγκος του αερίου που απορροφάται σε πίεση  $P$ ,  $P_0$  η τάση ατμών του υγρού αερίου και  $C$  είναι μία σταθερά. Τα  $V_m$  και  $C$  υπολογίζονται από το διάγραμμα  $P/[V \cdot (P - P_0)]$  συναρτήσει του  $P/P_0$ , όπου η εξίσωση 2.18 είναι μία ευθεία γραμμή, με κλίση  $(C-1)/(V_m \cdot C)$  και τέμνει τον άξονα των  $y$  στο  $1/(V_m \cdot C)$ . Η ειδική επιφάνεια  $ss_w$  υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$SS_w = \frac{N \cdot \sigma \cdot V_m}{M_v \cdot W} \quad (2.19)$$

όπου  $N$  είναι ο αριθμός Avogadro ( $6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $\sigma$  το εμβαδόν επιφανείας που καταλαμβάνει ένα μόριο απορροφούμενου αερίου ( $\sigma = 16.2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  για το άζωτο),  $V_m$  ο όγκος μονού στρώματος (mL),  $M_v$  ο γραμμομοριακός όγκος (22.41 mL) και  $W$  το βάρος του δείγματος (g). Στην περίπτωση όπου το απορροφούμενο αέριο είναι άζωτο η εξίσωση 2.19, γίνεται:

$$SS_w = 4.35 \cdot \frac{V_m}{W} \quad (2.20)$$

Η επιφάνεια BET έχει ιδιαίτερη σημασία στις διεργασίες προσρόφησης, κατάλυσης και στις διάφορες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος. Έχει παρατηρηθεί πως όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια BET, τόσο πιο γρήγορα γίνεται η αεριοποίηση των βιοεξανθρακωμάτων, σε σχέση με αυτά με μικρότερη επιφάνεια

#### ➤ Σύσταση

Το βιοεξανθράκωμα είναι πλούσιο σε αλκάλια (K, Na) και αλκαλικές γαίες (Ca, Mg). Επίσης μπορεί να περιέχει σημαντικές ποσότητες Si, P και Al. Σύμφωνα με έρευνες [39], τα Na, K, Ca και Mg προωθούν την αεριοποίηση, έχοντας καταλυτικό ρόλο, ενώ το Si, ο P και το Al αποτελούν πιθανό ανασταλτικό παράγοντα της διεργασίας

### 2.3.3 Απόδοση και ενεργειακή αξιοποίηση προϊόντων

Το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί το κυριότερο αέριο θερμοκηπίου και συμβάλλει στο φαινόμενο της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Εξαιτίας της κλιματικής αλλαγής, έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές με στόχο τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, τη δέσμευση και αποθήκευσή του, καθώς και τη χρήση για την παραγωγή διάφορων προϊόντων. Μία από αυτές τις τεχνικές είναι η χρήση του διοξειδίου ως μέσο αεριοποίησης στην αντίδραση Boudouard [40], συμβάλλοντας έτσι στη μείωση της ποσότητας του διοξειδίου που καταλήγει στην ατμόσφαιρα. Ουσιαστικά, μέσω της αντίδρασης Boudouard το επικίνδυνο  $\text{CO}_2$  δεσμεύεται και μετατρέπεται

στο λιγότερο επικίνδυνο για την ατμόσφαιρα CO. Η διεργασία αυτή μπορεί να ενσωματωθεί σε βιομηχανικές διαδικασίες μέσω των οποίων παράγονται μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα, όπως οι σταθμοί παραγωγής ενέργειας με γαιάνθρακες ή η βιομηχανία τσιμέντου και να αποτελέσει «πράσινη λύση» στη μείωση του διοξειδίου του άνθρακα. Επιπλέον, η αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα βιοεξανθρακωμάτων από ξυλώδη βιομάζα αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για εφαρμογές βιοενέργειας και μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης [40].

Το μονοξείδιο του άνθρακα που παράγεται κατά την αντίδραση Boudouard μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ποικίλους τρόπους. Πιο συγκεκριμένα [33,41-43]: α) παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas), το οποίο με τη σειρά του μπορεί να χρησιμοποιηθεί για καύση σε συμβατικούς καυστήρες, στη λειτουργία τουρμπινών, για την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ τα κύρια συστατικά του (CO, H<sub>2</sub>) αποτελούν τη βάση για τη δημιουργία χρήσιμων προϊόντων, β) παραγωγή υδρογόνου (H<sub>2</sub>) μέσω της αντίδρασης μετάπτωσης ύδατος-αερίου, γ) παραγωγή υδρογονανθράκων με τη μέθοδο Fischer-Tropsch, δ) παραγωγή μεθανόλης, ε) παραγωγή χημικών.

Μελέτες έδειξαν [44] πως η παραγωγή αερίου σύνθεσης υψηλής ποιότητας είναι δυνατή μέσω αεριοποίησης βιοεξανθρακωμάτων, τα οποία έχουν παραχθεί μέσω ταχείας πυρόλυσης της βιομάζας, σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, το μέγεθος των σωματιδίων του εξανθρακώματος, καθώς και η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση, έχει σημαντική επίδραση στο παραγόμενο αέριο. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων, τόσο πιο ομοιόμορφη είναι η συγκέντρωση του αερίου, αλλά και η θερμοκρασία του και συνεπώς υψηλότερη η απόδοση και η ποιότητά του.

Οι συμβατικές τεχνολογίες αεριοποίησης, στις οποίες χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο σαν μέσο αεριοποίησης, δεν αποτελούν βιώσιμη επιλογή για την αεριοποίηση της βιομάζας σε μεγάλη κλίμακα, λόγω της μεγάλης κατανάλωσης ενέργειας, καθώς και των υψηλών λειτουργικών δαπανών που σχετίζονται με την παραγωγή καθαρού οξυγόνου, σε αντίθεση με την αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα, η οποία αποτελεί ελκυστική λύση και από άποψη κόστους αλλά και προστασίας του περιβάλλοντος [45]. Σύμφωνα με έρευνες, η προσθήκη διοξειδίου του άνθρακα στη διεργασία της αεριοποίησης δίνει τη δυνατότητα 'ρύθμισης' της αναλογίας H<sub>2</sub>/CO στο αέριο σύνθεσης που παράγεται, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί σε διαφορετικές εφαρμογές, αλλά και για να επιτευχθεί μεγαλύτερη απόδοση αυτού [46,47]. Συνεπώς, η χρήση του διοξειδίου σαν μέσο

αεριοποίησης αποτελεί βιώσιμη εναλλακτική για τη μείωση των εκπομπών αυτού στην ατμόσφαιρα, ενώ προσφέρει τη δυνατότητα δημιουργίας καθαρών χημικών και καυσίμων [45].

### 2.3.4 Κινητική ανάλυση

Η μοντελοποίηση της αεριοποίησης αποτελεί περίπλοκη διαδικασία, εξαιτίας του μεγάλου αριθμού αντιδράσεων και της ετερογένειας αυτών, την ύπαρξη δευτερογενών αντιδράσεων, καθώς και τη σύσταση και τη δομή των δειγμάτων. Για το σκοπό αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα, με τα οποία γίνεται προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων της εκάστοτε πειραματικής διαδικασίας. Ορισμένα από αυτά, καθώς και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή τους σε συγκεκριμένες περιπτώσεις παρουσιάζονται παρακάτω:

Σύμφωνα με τους Vamvuka et al., [48], η αεριοποίηση του εξανθρακώματος με διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{da}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) P_{CO_2}^v f(1 - \alpha)^n \quad (2.21)$$

όπου:

$\alpha$ : το αντιδρών κλάσμα

$A$ : ο προεκθετικός παράγοντας (1/minMPa)

$E$ : η ενέργεια ενεργοποίησης (kJ/mole)

$R$ : η παγκόσμια σταθερά των αερίων (J/mol·K)

$T$ : η θερμοκρασία (°K)

$P_{CO_2}$ : η μερική πίεση του CO<sub>2</sub> (MPa)

$n$ : η τάξη της αντίδρασης που αφορά την μετατροπή του εξανθρακώματος

$v$ : η τάξη της αντίδρασης που αφορά την μερική πίεση του CO<sub>2</sub>

Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση των κινητικών παραμέτρων κατά την αεριοποίηση ΑΣΑ, λυματολάσπης και απορριμμάτων χαρτιού. Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν στο μοντέλο με απόλυτη ακρίβεια, ενώ το εύρος των τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης και της τάξης της αντίδρασης κυμάνθηκε από 180 kJ/mol έως 370 kJ/mol και από 0.4 έως 0.6, αντίστοιχα.

Προκειμένου να συμπεριληφθεί στο μοντέλο και η ετερογένεια του εξανθρακώματος, λαμβάνεται υπόψη το γεγονός ότι το εξανθράκωμα αποτελεί μίγμα διαφορετικών συστατικών με διαφορετικές αντιδραστικότητες:

$$-\frac{dm}{dt} = \sum_i c_i \frac{da_i}{dt} \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (2.22)$$

όπου:

$dm/dt$ : ο ρυθμός απώλειας μάζας

$i$ : το εκάστοτε συστατικό

$c_i = m_{o,i} - m_{char,i}$ , η συνεισφορά της κάθε αντίδρασης στη συνολική απώλεια μάζας (mg)

$a_i = \frac{m_{o,i} - m_i}{m_{o,i} - m_{char}}$  η μετατροπή του συστατικού  $i$ , όπου:

$m_{o,i}$  = η αρχική μάζα του συστατικού  $i$  (mg)

$m_i$  = η μάζα του συστατικού  $i$  σε χρόνο  $t$  και θερμοκρασία  $T$  (mg)

$m_{char,i}$  = η τελική μάζα του εξανθρακώματος του συστατικού  $i$  (mg)

Το παραπάνω κινητικό μοντέλο αναλύεται εκτενέστερα στην Ενότητα 3.4.

Ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο μοντέλο είναι το “Random Pore Model” (RPM) [45]. Η μετατροπή του εξανθρακώματος ( $X$ ) ορίζεται ως :

$$X = \frac{m_o - m}{m_o} \quad (2.23)$$

όπου  $m_o$  και  $m$  είναι η αρχική και η στιγμιαία μάζα του δείγματος, αντίστοιχα.

Ο ρυθμός της αντίδρασης εκφράζεται ως εξής:



$$r = \frac{dX}{dt} = k(1 - X)\sqrt{[1 - \psi \ln(1 - X)]} \quad (2.24)$$

όπου  $X$  η μετατροπή του εξανθρακώματος,  $k$  η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης και  $\psi$  μία σταθερά που σχετίζεται με τη δομή των πόρων του εξανθρακώματος.

Προκειμένου να γίνουν οι υπολογισμοί, η Εξίσωση 2.24 γραμμικοποιείται και γίνεται:

$$(2/\psi)[\sqrt{(1 - \psi \ln(1 - X))} - 1] = kt \quad (2.25)$$

Από την Εξίσωση 2.25 το  $k$  μπορεί να υπολογιστεί για κάθε θερμοκρασία. Στη συνέχεια, με βάση την Εξίσωση 2.26 μπορούν να υπολογιστούν οι κινητικές παράμετροι:

$$k = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.26)$$

όπου  $E_a$  η ενέργεια ενεργοποίησης,  $A$  ο προεκθετικός παράγοντας,  $T$  η θερμοκρασία της αεριοποίησης και  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Το μοντέλο αυτό παρουσιάζει πολύ καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα, σε αντίθεση με άλλα μοντέλα, ενώ χρησιμοποιείται για την περιγραφή των ρυθμών αντίδρασης της αεριοποίησης με εξαιρετικά αποτελέσματα [46,49,50].

Το μοντέλο αυτό έχει χρησιμοποιηθεί για την εύρεση κινητικών παραμέτρων της αεριοποίησης διαφόρων βιομαζικών υλικών. Πιο συγκεκριμένα, μέσω αυτού του μοντέλου, η ενέργεια ενεργοποίησης για εξανθράκωμα άλγης, το οποίο είχε πυρολυθεί με τη βοήθεια μικροκυμάτων, βρέθηκε ίση με 128 kJ/mol και αυτή του συμβατικού εξανθρακώματος ίση με 174 kJ/mol [45]. Η κινητική ανάλυση της αεριοποίησης βιομάζας από διάφορα αγροτικά απόβλητα έδειξε πως η ενέργεια ενεργοποίησης κυμαίνεται μεταξύ 183-263 kJ/mol, ενώ διαπιστώθηκε η ύπαρξη γραμμικής σχέσης μεταξύ των ενεργειών ενεργοποίησης και των προεκθετικών παραγόντων [39]. Με βάση το μοντέλο αυτό υπολογίστηκαν επίσης οι ενέργειες ενεργοποίησης δειγμάτων από πεύκο και δρυ, καθώς και συνδυασμοί αυτών με γαιάνθρακα. Οι τιμές για τα μεμονωμένα δείγματα ήταν 91 kJ/mol (πέυκο) και 128 kJ/mol (δρυς), ενώ για τα δείγματα πεύκο-γαιάνθρακας

και δρυς-γαιάνθρακας ήταν 80.2 kJ/mol και 102.8 kJ/mol, αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε καλή προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα, ενώ οι τιμές που υπολογίστηκαν συμφωνούν με τα όρια που προτείνει η βιβλιογραφία [51]. Τέλος, καλά αποτελέσματα και μέσα στα όρια της βιβλιογραφίας έδωσε το μοντέλο αυτό για την αεριοποίηση εξανθρακώματος άχυρου, με την ενέργεια ενεργοποίησης να είναι ίση με 225kJ/mol.

Ένα ακόμα μοντέλο που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των κινητικών παραμέτρων της αεριοποίησης είναι το λεγόμενο “Volumetric Reaction Model” (VRM). Το μοντέλο αυτό δε λαμβάνει υπόψη τις δομικές αλλαγές του εξανθρακώματος κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης, υποθέτοντας ότι το μέσο αεριοποίησης αντιδρά με το εξανθράκωμα σε όλες τις ενεργές περιοχές, οι οποίες είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες εξωτερικά και εσωτερικά [52].

Ο ρυθμός δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\frac{dX}{dt} = k_{VRM}(1 - X) \quad (2.27)$$

$$\ln(1 - X) = k_{VRM} \pm ct \quad (2.28)$$

όπου,  $k_{VRM}$  η σταθερά του ρυθμού και  $X$  η μετατροπή του εξανθρακώματος.

Η μετατροπή του άνθρακα περιγράφεται από την εξίσωση του Arrhenius:

$$k_{VRM} = k_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.29)$$

Η Εξίσωση 2.29 γίνεται:

$$\ln(k_{VRM}) = \ln(k_o) - \frac{E_a}{RT} \quad (2.30)$$

όπου,  $k_o$ ,  $E_a$ ,  $R$  και  $T$  η σταθερά του ρυθμού, η ενέργεια ενεργοποίησης,  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων και  $T$  η θερμοκρασία του πειράματος, αντίστοιχα.

Το μοντέλο αυτό έχει χρησιμοποιηθεί για την κινητική ανάλυση της αεριοποίησης εξανθρακωμάτων από φθαρμένα λάστιχα αυτοκινήτου [53]. Η προσαρμογή των πειραματικών

δεδομένων στο μοντέλο ήταν πολύ καλή, πράγμα που υποδηλώνει πως η δομή των πόρων δεν επηρέασε την αντίδραση της αεριοποίησης και η αντίδραση C-CO<sub>2</sub> πραγματοποιήθηκε ομοιόμορφα σε όλα τα σημεία του εξανθρακώματος. Η ενέργεια ενεργοποίησης, ο προεκθετικός παράγοντας και η τάξη της αντίδρασης, σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, βρέθηκαν 112 kJ/mol,  $6.24 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  και 0.7, αντιστοίχως.

## Κεφάλαιο 3

### Πειραματικό μέρος

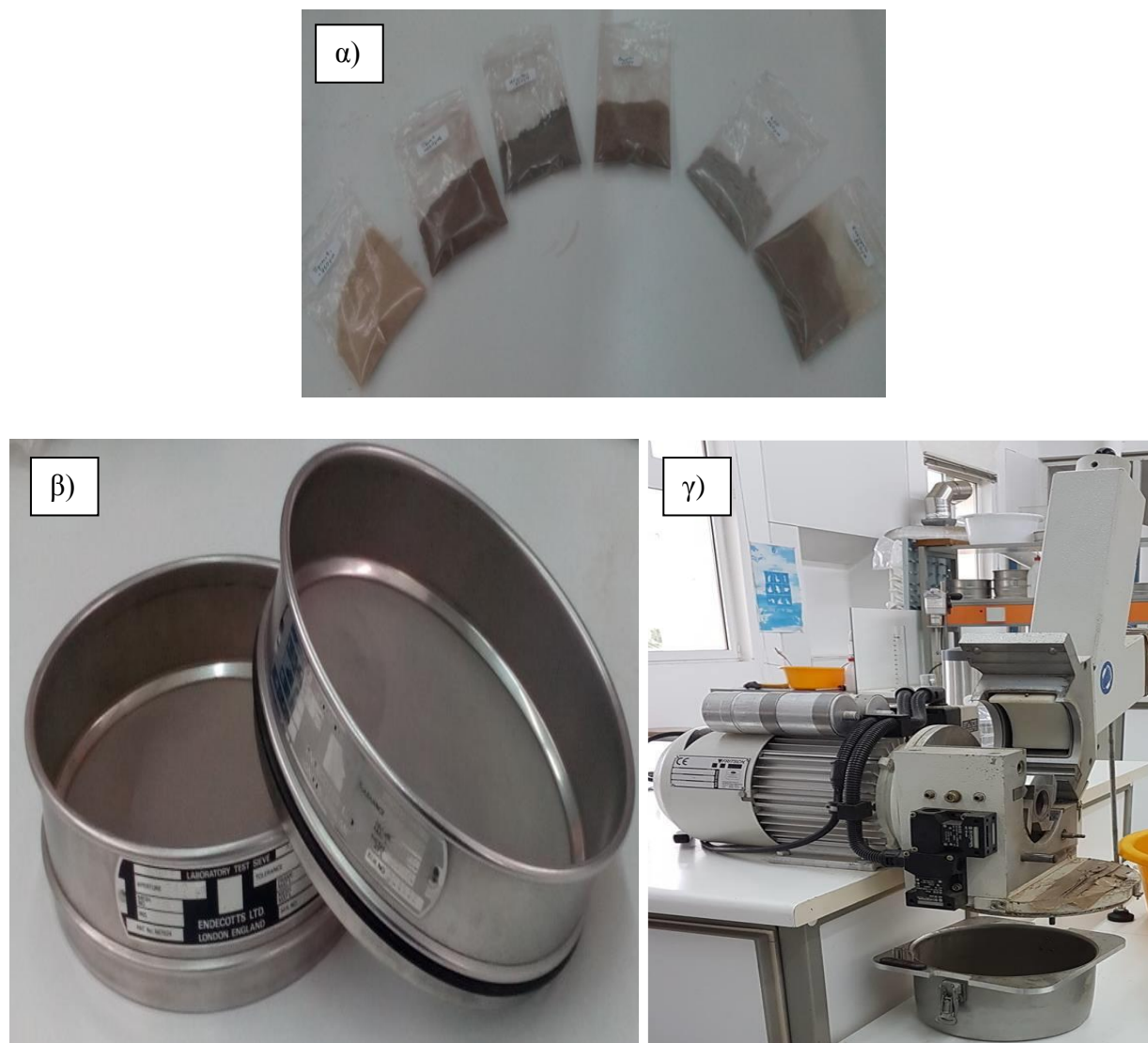
#### 3.1 Δείγματα Βιομάζας και Προεπεξεργασία

##### 3.1.1 Συλλογή, άλεση, κοκκομετρική ανάλυση, μίγματα

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αγροτικά απόβλητα (υπολείμματα βάμβακος, στέμφυλα, ηλίανθος), δασικά υπολείμματα (πευκοβερόνες), καθώς και βιομηχανικά απόβλητα (πριονίδι, αποβλητογενή καύσιμα (RDF)).

Τα υπολείμματα εκκοκκισμού βάμβακος παραχωρήθηκαν από το ΚΑΠΕ (Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας), τα στέμφυλα από μία μονάδα παραγωγής κρασιού και τσικουδιάς, στο Καλαμίτσι Αποκορώνου Χανίων και τα υπολείμματα ηλίανθου από την εταιρεία Πέττας ΑΕ στην Πάτρα. Οι πευκοβερόνες συλλέχθηκαν από πευκοδάσος στην περιοχή των Χανίων, ενώ τα δείγματα πριονιδίου παραχωρήθηκαν από την εταιρεία VARXIL ABEE που βρίσκεται στην Κίσσαμο Χανίων. Τέλος, τα αποβλητογενή καύσιμα (RDF) συλλέχθηκαν από τη ΔΕΔΙΣΑ (Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων), και αποτελούν ένα μίγμα βιοαποδομήσιμων οργανικών υλικών από κήπους και τρόφιμα, έντυπο χαρτί (εφημερίδες, περιοδικά) και χαρτί από συσκευασίες, (τετραπάκ, χαρτοκιβώτια, χαρτοσακούλες), καθώς και πλαστικό (PET).

Όλα τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν αλέστηκαν σε μαχαιρόμυλο τύπου Pulverisette 15, της εταιρείας Fritsch και στη συνέχεια ακολούθησε η κοσκίνηση. Η κοκκομετρία των δειγμάτων επιλέχθηκε να είναι στα -250μm. Εκτός από τα μεμονωμένα δείγματα (ηλίανθος, πεύκο, βαμβάκι, στέμφυλα, πριονίδι, RDF), χρησιμοποιήθηκαν και μίγματα για κάθε είδος βιομάζας, με πριονίδι και RDF, τα οποία βρίσκονταν στο μίγμα σε ποσοστό 30% κατά βάρος.



**Εικόνα 3.1:** α) Δείγματα, β) Κόσκινα -250μm, γ) Μαχαιρόμυλος τύπου Pulverisette 15

### 3.1.2 Αναλύσεις καυσίμου

#### *Προσεγγιστική ανάλυση*

Η προσεγγιστική ανάλυση περιλαμβάνει τον προσδιορισμό της υγρασίας, της τέφρας, των πτητικών συστατικών και του μόνιμου άνθρακα, σε ξηρή βάση. Παρακάτω περιγράφεται η διαδικασία υπολογισμού τους:

➤ Προσδιορισμός υγρασίας

Σύμφωνα με τα πρότυπα CEN/TC 335, δείγμα 2g ζυγίστηκε και στη συνέχεια θερμάνθηκε στους 110°C για 2 ώρες. Κατόπιν, παρέμεινε σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας για 30 λεπτά και ζυγίστηκε ξανά. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε για όλα τα δείγματα και η υγρασία υπολογίστηκε από την παρακάτω σχέση:

$$\text{Υγρασία (\%)} = \frac{W_o - W_{110}}{W_o} \cdot 100 \quad (3.1)$$

όπου:  $W_o$  το αρχικό βάρος του δείγματος (σε g)

$W_{110}$  το βάρος του δείγματος στους 110°C (σε g)

➤ Προσδιορισμός τέφρας

Με βάση τα πρότυπα EN 14775, πραγματοποιήθηκε καύση των δειγμάτων σε θερμοκρασία 550°C και στη συνέχεια μεταφορά τους σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, προκειμένου να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατόπιν, ζυγίστηκαν εκ νέου. Το ποσοστό της τέφρας υπολογίστηκε ως εξής:

$$\text{Τέφρα (\% επί ξηρού)} = \frac{W_{550}}{W_{110}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

όπου:  $W_{110}$  το αρχικό βάρος του δείγματος (σε g)

$W_{550}$  το βάρος του δείγματος στους 550°C (σε g)

➤ Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών, χρησιμοποιήθηκε ο θερμοζυγός TGA-6 της εταιρείας Perkin Elmer. Αρχικά, το δείγμα τοποθετήθηκε στον υποδοχέα του θερμοζυγού, και στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 110°C, όπου και παρέμεινε για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα με σκοπό να απολέσει την υγρασία του. Ακολούθως,

η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 950°C όπου και παρέμεινε για καθορισμένο χρονικό διάστημα. Η σχέση με βάση την οποία υπολογίστηκαν τα πτητικά είναι η παρακάτω:

$$\text{Πτητικά (\% επί ξηρού)} = \frac{W_{110} - W_{950}}{W_{110}} \cdot 100 \quad (3.3)$$

όπου:  $W_{110}$  το βάρος του δείγματος στους 110°C (σε g)

$W_{950}$  το βάρος του δείγματος στους 950°C (σε g)

➤ Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα

Ο μόνιμος άνθρακας υπολογίστηκε με βάση την παρακάτω σχέση:

Μόνιμος άνθρακας (% επί ξηρού) = 100 - Πτητικά (% επί ξηρού) - Τέφρα (% επί ξηρού)

### ***Στοιχειακή ανάλυση***

Η στοιχειακή ανάλυση συνίσταται στον προσδιορισμό του περιεχόμενου άνθρακα (C), υδρογόνου (H), αζώτου (N), θείου (S) και οξυγόνου (O). Ο ποσοτικός προσδιορισμός των τεσσάρων πρώτων στοιχείων πραγματοποιήθηκε με τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή τύπου Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific, στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων (Εικόνα 3.2), κατά τα πρότυπα EN 15104 και EN 15289. Το ποσοστό του οξυγόνου υπολογίστηκε από την παρακάτω σχέση:

$$O (\% \text{ επί ξηρού}) = 100 - C\% - H\% - N\% - S\% - \text{τέφρα}\% \quad (3.4)$$



**Εικόνα 3.2:** Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific [54]

### ***Προσδιορισμός Θερμογόνου Δύναμης***

Η Θερμογόνος Δύναμη υπολογίστηκε από την παρακάτω σχέση:

$$\text{HHV} = [(33.5(\text{C}) + 142.3(\text{H}) - 15.4(\text{O}) - 14.5(\text{N}))] \cdot 10^{-2} \text{ (MJ/kg)} \quad [55] \quad (3.5)$$

Οι ποσότητες του άνθρακα, του υδρογόνου, του οξυγόνου και του αζώτου είναι υπολογισμένες επί ξηρού άνευ τέφρας (dry ash free).

### **3.1.3 Καταλύτες**

Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραμάτων ήταν:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Sigma-Aldrich, 99.997%),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Fluka  $\geq 99.0\%$ ) και  $\text{CaO}$  (Fluka  $\geq 99.5\%$ ). Η μέθοδος προετοιμασίας και εισαγωγής του καταλύτη στο δείγμα που επιλέχθηκε ήταν η στερεή ανάμειξη (dry mixing). Τα ποσοστά των καταλυτών στο μίγμα με το εκάστοτε δείγμα κυμαίνονταν από 10-30% κατά βάρος.

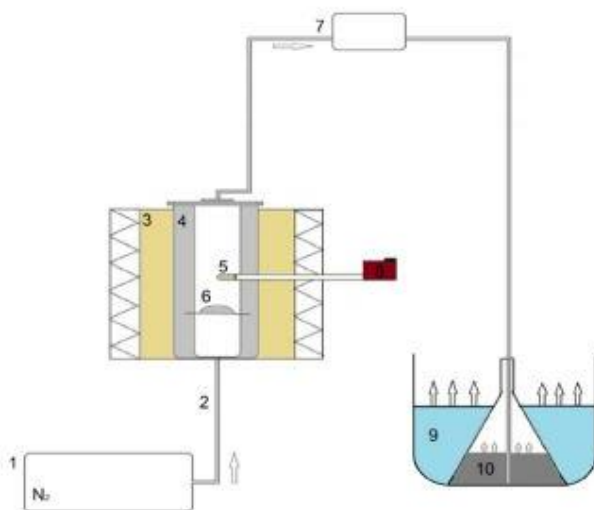


## 3.2 Παραγωγή Βιο-εξανθρακωμάτων μέσω Πυρόλυσης

### 3.2.1 Σύστημα αντιδραστήρα σταθερής κλίνης

Για την παραγωγή των βιοεξανθρακωμάτων χρησιμοποιήθηκε μία διάταξη τύπου σταθερής κλίνης του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων του Πολυτεχνείου Κρήτης (Εικόνα 3.3). Η διάταξη αυτή αποτελείται από έναν κυλινδρικό αντιδραστήρα κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα, εσωτερικής διαμέτρου 7cm και ύψους 13cm.

Το σύστημα πυρόλυσης συνδέεται με τη φιάλη του αζώτου μέσω ενός σωλήνα, ενώ συνδέεται και με ένα θερμοστοιχείο με το οποίο ελέγχεται η θερμοκρασία μέσα στην κλίνη. Το καπάκι του αντιδραστήρα συνδέεται με έναν μεταλλικό σωλήνα, ο οποίος χρησιμεύει στην απομάκρυνση των πτητικών συστατικών που εκλύονται κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης.



1. Βάνα φέροντος αερίου  $N_2$ .
2. Σωλήνας εισόδου του αδρανούς αερίου  $N_2$ .
3. Φούρνος.
4. Αντιδραστήρας πυρόλυσης ή αυτόκλειστο κελί.
5. Θερμοστοιχείο.
6. Δείγμα που υπόκειται σε πυρόλυση.
7. Σωλήνας εξόδου των παραγόμενων καπναερίων.
8. Ρυθμιστής θερμοστοιχείου.
9. Παγόλουτρο.
10. Διάλυμα ισοπροπανόλης, όπου διαλύονται τα βαρέα ή συμπυκνώσιμα πτητικά συστατικά.

**Εικόνα 3.3:** Διάταξη τύπου σταθερής κλίνης

### 3.2.2 Πειραματική διαδικασία

Αρχικά, τοποθετήθηκαν περίπου 15mg δείγματος μέσα στον αντιδραστήρα. Αφού ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε, τοποθετήθηκε μέσα στο φούρνο και κατόπιν ξεκίνησε η διοχέτευση του αερίου της πυρόλυσης ( $N_2$ ) με ρυθμό ροής 200mL/min για 30 λεπτά. Μετά το πέρας των 30 λεπτών η θερμοκρασία του φούρνου αυξήθηκε στους 600°C, με ρυθμό 10°C/min, όπου και παρέμεινε και πάλι για 30 λεπτά. Τα πτητικά συστατικά διοχετεύθηκαν μέσω του σωλήνα εξόδου σε διάλυμα ισοπροπανόλης, το οποίο βρισκόταν μέσα σε παγόλουτρο, προκειμένου να συμπυκνωθούν, σχηματίζοντας βιοέλαιο. Μετά το τέλος της πυρόλυσης τα βιοεξανθρακώματα ζυγίστηκαν και αποθηκεύτηκαν σε αεροστεγή πλαστικά δοχεία για περαιτέρω χρήση.

### 3.2.3 Φυσικοχημικές και χημικές αναλύσεις

Οι αναλύσεις που έγιναν στα βιοεξανθρακώματα είναι οι παρακάτω:

➤ Στοιχειακή Ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση έγινε σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφηκε στην Ενότητα 3.1.2.

➤ Μέτρηση Ειδικής Επιφάνειας και Πορώδους

Η έννοια της ειδικής επιφάνειας έχει αναλυθεί στην Ενότητα 2.3.2. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: Το δείγμα μάζας 0.5g περίπου, τοποθετήθηκε σε κατάλληλο φιαλίδιο και η ειδική επιφάνεια προσδιορίστηκε μέσω της προσρόφησης του  $N_2$  σε θερμοκρασία 77K. Η μέτρηση έγινε με μία αυτόματη ογκομετρική συσκευή, τύπου Nova 2200 της εταιρείας Quantachrome (Εικόνα 3.4). Πριν από κάθε μέτρηση, κάθε δείγμα υπέστη απαέρωση για διάστημα 8-10 ωρών σε θερμοκρασία 150°C, σε συνθήκες κενού και πίεση  $10^{-6}$  torr. Οι όγκοι των μικροπόρων και το μέγεθος των μεσοπόρων υπολογίστηκαν μέσω της t-μεθόδου και της BJH θεωρίας, αντίστοιχα.



**Εικόνα 3.4:** Συσκευή Nova 2200

➤ Ανάλυση Φάσματος Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η μέθοδος FTIR χρησιμοποιείται προκειμένου να προσδιοριστεί η δομή των χημικών δεσμών του βιοεξανθρακώματος, καθώς και η στερεοδιάταξή τους. Η βασική της αρχή είναι η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από το δείγμα. Για τις ανάγκες της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο FTIR Spectrum 1000 (USA) της Perkin Elmer με συμβολόμετρο, που βρίσκεται στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και στο οποίο η υπέρυθρη ακτινοβολία που εκπέμπεται από την πηγή πηγαίνει στον διαχωριστή, με αποτέλεσμα να προκύπτουν δύο δέσμες. Η μία εκ των δύο προσπίπτει στο σταθερό κάτοπτρο και η άλλη στο κινητό και εφόσον ανακλαστούν, επιστρέφουν στο διαχωριστή δημιουργώντας το φαινόμενο της συμβολής. Μετά τη συμβολή ένα μέρος της ακτινοβολίας κατευθύνεται στο θάλαμο του δείγματος και το υπόλοιπο πηγαίνει πίσω στην πηγή της ακτινοβολίας [56].

➤ Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF)

Η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε για τις τέφρες των δειγμάτων χρησιμοποιώντας το φασματόμετρο S2 Ranger της Bruker AXS που βρίσκεται στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης και πραγματοποιήθηκε στα αρχικά στερεά δείγματα, χρησιμοποιώντας λυχνία Παλλαδίου (Pd). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη μέτρηση της δευτερογενούς ακτινοβολίας φθορισμού ακτίνων-X που εκπέμπεται από τα διεγερμένα άτομα των στοιχείων. Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης έγινε με το σύστημα διαχωρισμού της ενέργειας (EDS).

### **3.3 Αεριοποίηση Βιο-εξανθρακωμάτων με CO<sub>2</sub>**

#### **3.3.1 Σύστημα θερμικής ανάλυσης**

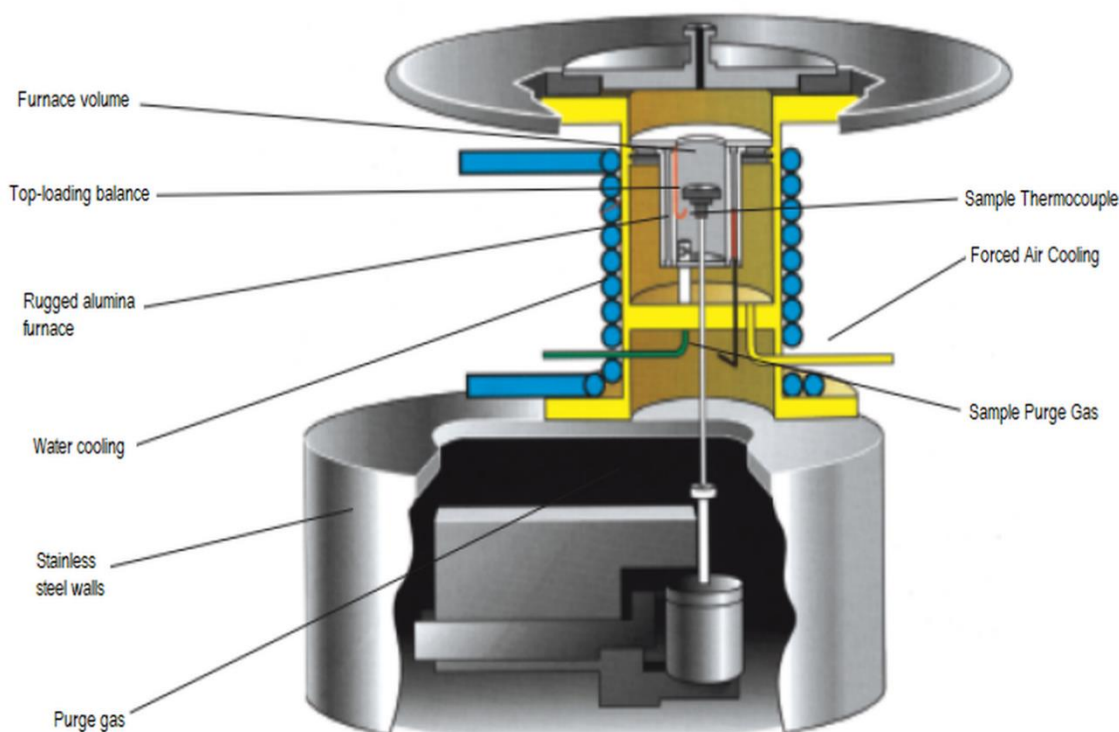
Ο θερμοβαρυτομετρικός ζυγός που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων είναι ο TGA-6 της Perkin Elmer, στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων και κατατάσσεται στις διατάξεις κάθετης στήριξης (top loading), δηλαδή ο δειγματοφορέας βρίσκεται πάνω από τον ζυγό και η ροή των αερίων προστασίας ζυγού και ατμόσφαιρας αντίδρασης είναι ομοπαράλληλη από κάτω προς τα πάνω.

Τα κύρια μέρη του θερμοζυγού (Εικόνα 3.5) είναι το σύστημα θέρμανσης, το σύστημα ψύξης, το σύστημα παροχής ισχύος και το σύστημα μέτρησης σήματος. Η θερμοκρασιακή κλίμακα λειτουργίας του είναι από 0-1000°C, ενώ ο ρυθμός θέρμανσης μπορεί να τεθεί από 0-100°C. Ο θερμοζυγός επικοινωνεί με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του λογισμικού PYRIS, προκειμένου να επιτευχθεί θερμοκρασιακός προγραμματισμός των πειραμάτων και καταγραφή των αποτελεσμάτων της θερμικής διεργασίας σε μορφή διαγραμμάτων. Στα διαγράμματα αυτά απεικονίζεται η μεταβολή της μάζας του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή/και του χρόνου.

Για την εκτέλεση του πειράματος, το δείγμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα και έπειτα στον υποδοχέα μέσα στο φούρνο. Ο υποδοχέας συνδέεται με το ζυγό μέσω ενός βραχίονα με δύο μέρη, ο οποίος αντισταθμίζεται από ένα απόβαρο. Ο βραχίονας στηρίζεται σε ηλεκτρικό πηνίο που

βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο. Η θέση του υπολογίζεται από ένα οπτικό αισθητήρα και οποιαδήποτε εκτροπή προκαλεί παροχή ρεύματος στο πηνίο (ρευματοδότηση του πηνίου). Η σχετική αλλαγή θέσης του βραχίονα, σε σχέση με τη θέση αναφοράς, προσδιορίζει τη μέτρηση της μάζας του δείγματος.

Η θέρμανση του δείγματος πραγματοποιείται με συνδυασμό ακτινοβολίας και βεβιασμένης κυκλοφορίας του φέροντος αερίου που εισέρχεται στο θερμοζυγό. Ως φέρον αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάποιο αδρανές αέριο όπως άζωτο, και ευγενή αέρια (ήλιο, αργό), ενώ ως αέριο αντίδρασης, αέρας, διοξείδιο του άνθρακα αλλά και μίγματα αερίων ανάλογα με το είδος της πειραματικής διαδικασίας και το επιθυμητό αποτέλεσμα.



**Εικόνα 3.5:** Τα κύρια μέρη της συσκευής του θερμοζυγού

### 3.3.2 Πειραματική διαδικασία

Η ποσότητα του εκάστοτε δείγματος που εισήχθη στον δειγματοφορέα του θερμοζυγού ήταν 15mg, για τα μεμονωμένα δείγματα καθώς και για τα μίγματα αυτών με το πριονίδι και το RDF, ενώ η αναλογία πυρολυμένης βιομάζας και βιοελαίου στα αντίστοιχα μίγματα, ήταν 1:1.

Μετά την εισαγωγή του, το κάθε δείγμα παρέμεινε σε θερμοκρασία 30°C για 1 λεπτό και στη συνέχεια η θερμοκρασία ανυψώθηκε στους 110°C, όπου και παρέμεινε για 15 λεπτά στην περίπτωση των μεμονωμένων δειγμάτων και των μιγμάτων τους και 30 λεπτά για τα μίγματα με το βιοέλαιο, προκειμένου να απολεσθεί η υγρασία. Κατόπιν η θερμοκρασία αυξήθηκε έως τους 600°C. Σε αυτές τις συνθήκες χρησιμοποιήθηκε άζωτο ως φέρον αέριο, με ρυθμό ροής 35mL/min. Ακολούθησε αεριοποίηση, με αντιδρών αέριο το διοξείδιο του άνθρακα, κατά την οποία η θερμοκρασία από 600°C αυξήθηκε έως τους 1000°C όπου και διατηρήθηκε για 15 λεπτά. Να σημειωθεί πως η αύξηση της θερμοκρασίας από το ένα στάδιο της διεργασίας στο επόμενο έγινε με σταθερό ρυθμό 10°C/min.

Μετά την ολοκλήρωση του κάθε πειράματος πραγματοποιήθηκε ψύξη του εκάστοτε δείγματος και επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, διακόπτοντας τη ροή του διοξειδίου του άνθρακα και επαναφέροντας τη ροή του αζώτου.

### 3.3.3 Επεξεργασία θερμογραφημάτων

Η επεξεργασία των θερμογραφημάτων περιλαμβάνει την εξαγωγή δεδομένων, τα οποία στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν στον υπολογισμό των σχετικών παραμέτρων της αεριοποίησης. Τα δεδομένα αυτά περιλαμβάνουν:

1. την θερμοκρασία στην οποία ξεκινά η αεριοποίηση ( $T_i$ )
2. την τελική θερμοκρασία ( $T_f$ )
3. την μέγιστη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης, στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση του δείγματος ( $T_{max}$ )
4. τον μέγιστο ρυθμό της αντίδρασης ( $R_{max}$ ), ανηγμένο σε ξηρό δείγμα ( $\text{min}^{-1}$ ), ο οποίος αντιστοιχεί στην θερμοκρασία  $T_{max}$
5. την μάζα του δείγματος στους 600°C ( $m_{600^\circ\text{C}}$ )
6. την μάζα του δείγματος στους 950°C ( $m_{950^\circ\text{C}}$ )

Έχοντας τα παραπάνω δεδομένα υπολογίσθηκαν τα εξής:

- η αντιδραστικότητα  $R_f$ :

$$R_f = \frac{R_{max} (min^{-1})}{T_{max}(^{\circ}C)} \quad (3.6)$$

- η έκλυση μονοξειδίου του άνθρακα:

$$\text{Έκλυση } CO = \frac{m_{600} - m_{950}}{m_{600}} \cdot 100 (\%) \quad (3.7)$$

### 3.4 Κινητικό Μοντέλο Αεριοποίησης

Η κινητική ανάλυση της αεριοποίησης αποτελεί σημαντικό εργαλείο στη μελέτη της διεργασίας, καθώς μέσω αυτής δύναται να υπολογιστούν χρήσιμες παράμετροι, όπως η ενέργεια ενεργοποίησης ( $E_a$ ) και η τάξη της αντίδρασης ( $n$ ). Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι αυτό που αναπτύχθηκε από τους Vamvuka et al. [48], σύμφωνα με το οποίο:

Για  $N$  αριθμό αντιδράσεων, η συνολική μετατροπή της μάζας είναι:

$$m = 1 - \sum_i c_i a_i \quad (3.8)$$

ενώ ο συνολικός ρυθμός μετατροπής της μάζας περιγράφεται ως εξής:

$$-\frac{dm}{dt} = \sum_i c_i \frac{da_i}{dt} \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (3.9)$$

όπου:

$dm/dt$ : ο ρυθμός απώλειας μάζας

i: το εκάστοτε συστατικό

$c_i = m_{o,i} - m_{char,i}$ , η συνεισφορά της κάθε αντίδρασης στη συνολική απώλεια μάζας (mg)

$a_i = \frac{m_{o,i} - m_i}{m_{o,i} - m_{char}}$  η μετατροπή του συστατικού i , όπου:

$m_{o,i}$  = η αρχική μάζα του συστατικού i (mg)

$m_i$  = η μάζα του συστατικού i σε χρόνο t και θερμοκρασία T (mg)

$m_{char,i}$  = η τελική μάζα του εξανθρακώματος του συστατικού i (mg)

Υποθέτοντας ότι οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι n-οστής τάξης, η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$\frac{dm_i}{dt} = k_i(m_i - m_{char,i})^n \quad (3.10)$$

όπου:  $k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$

Και θεωρώντας ότι η αποσύνθεση κάθε συστατικού πραγματοποιείται ξεχωριστά, έχουμε την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{da_i}{dt} = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) (1 - a_i)^{n_i} \quad i = 1, \dots, n - 1 \quad (3.11)$$

Θεωρώντας την αντίδραση Boudouard ως την κύρια αντίδραση, η αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση:

$$\frac{da}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) P_{CO_2}^v (1 - a_i)^{n_i} \quad (3.12)$$



όπου:

A: ο προεκθετικός παράγοντας (1/minMPa)

$E_a$ : η ενέργεια ενεργοποίησης (kJ/mole)

R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων (J/mol·K)

T: η θερμοκρασία (°K)

$P_{CO_2}$ : η μερική πίεση του  $CO_2$  (MPa)

$n_i$ : η τάξη της αντίδρασης που αφορά την μετατροπή του εξανθρακώματος

$v$ : η τάξη της αντίδρασης που αφορά την μερική πίεση του  $CO_2$

Ο υπολογισμός των κινητικών παραμέτρων έγινε σε περιβάλλον Microsoft Office Excel χρησιμοποιώντας τον κώδικα ελαχιστοποίησης Solver. Η μοντελοποίηση αποσκοπούσε στην εύρεση των βέλτιστων τιμών για τις παραμέτρους A,  $E_a$ , c, n και στην ελαχιστοποίηση του σφάλματος μεταξύ των πειραματικών και των υπολογιστικών τιμών, η μαθηματική έκφραση της οποίας είναι η εξής:

$$Objective Function (O.F.) = \sum \left[ \left( \frac{dm}{dt} \right)^{calc} - \left( \frac{dm}{dt} \right)^{exp} \right]^2 \rightarrow \min$$

όπου  $(dm/dt)^{calc}$  και  $(dm/dt)^{exp}$  οι πειραματικές και υπολογισμένες καμπύλες, αντίστοιχα.

Για τη μοντελοποίηση απαιτείται μια ομάδα αρχικών τιμών  $E_0$ , A, c και n για κάθε μια από τις μερικές αντιδράσεις, οι οποίες αναλύθηκαν παραπάνω. Η καλή εκτίμηση των αρχικών τιμών παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη σύγκλιση του αλγορίθμου, καθώς πρόκειται για ένα πολυπαραμετρικό πρόβλημα βελτιστοποίησης, με μία αντικειμενική συνάρτηση (objective function), με πολλά ελάχιστα.

Εξετάζοντας το προφίλ της αντίδρασης αεριοποίησης DTG, αναζητούνται περιοχές (θερμοκρασιακά εύρη) όπου εμφανίζονται όμοι ή κυρτώσεις. Στις περιοχές αυτές γίνεται η υπόθεση ότι λαμβάνει χώρα μερική αντίδραση η οποία είναι και η μόνη που πραγματοποιείται. Στο θερμοκρασιακό εύρος που κυριαρχεί κάθε αντίδραση, υπολογίζουμε με παλινδρόμηση τις τιμές  $E_i$  και  $A_i$  από την κλίση και την αποτέμνουσα της βέλτιστης ευθείας στην οποία προσαρμόζονται τα πειραματικά δεδομένα ανηγμένα στους άξονες. Η διαδικασία αυτή

εφαρμόζεται ομοίως για όλες τις περιοχές που παρατηρούνται ώμοι ή κορυφές. Στη συνέχεια, οι μερικές αντιδράσεις προστίθενται ώστε το σύνολό τους να συνθέσει το συνολικό θερμογράφημα DTG. Κατόπιν, συγκρίνεται το θερμογράφημα που προκύπτει με το αντίστοιχο πειραματικό.

Η τυπική απόκλιση μεταξύ των πειραματικών και των υπολογισμένων από το μοντέλο, καμπυλών, υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{Τυπική Απόκλιση (\%)} = 100 \frac{\sqrt{O.F. \cdot (z - N)}}{\max(-\frac{dm}{dt})^{exp}}$$

όπου  $z$  είναι ο αριθμός των σημείων και  $N$  ο αριθμός των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο.

## Κεφάλαιο 4

### Αποτελέσματα

#### 4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων

Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων συνίσταται στην προσεγγιστική ανάλυση και την στοιχειακή ανάλυση.

Η προσεγγιστική ανάλυση παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1:

**Πίνακας 4.1:** Προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων

Δείγμα	Υγρασία (%)	Πτητικά (% επί ξηρού)	Μόνιμος Άνθρακας (% επί ξηρού)	Τέφρα (% επί ξηρού)
Ηλίανθος (ΗΛ)	7.4	73.0	20.0	7.0
Πευκοβελόνες (ΠΕ)	4.2	76.7	17.4	5.9
Υπόλειμμα Βάμβακος (ΒΑ)	9.7	75.4	15.7	8.9
Στέμφυλα (ΣΤΕ)	7.0	72.1	13.2	14.7
Πριονίδι (ΠΡΙ)	7.5	84.8	14.7	0.5
Αποβλητογενή καύσιμα (RDF)	2.5	85.0	0.05	15.0

Τα ποσοστά των πτητικών συστατικών κυμαίνονται σε υψηλά επίπεδα (72.1-85%), με το μεγαλύτερο ποσοστό να αποδίδεται στο RDF. Ωστόσο το RDF παρουσιάζει το χαμηλότερο ποσοστό μόνιμου άνθρακα. Τέλος, το χαμηλότερο ποσοστό τέφρας αντιστοιχεί στο πριονίδι (0.5%), ενώ το μεγαλύτερο στα αποβλητογενή καύσιμα (15%), με τα στέμφυλα να παρουσιάζουν παραπλήσιο ποσοστό τέφρας με τα τελευταία.

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζεται η στοιχειακή ανάλυση:

**Πίνακας 4.2:** Στοιχειακή ανάλυση και θερμογόνος δύναμη των δειγμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	C	H	N	S	O	Τέφρα	HHV (MJ/kg)
ΗΛ	43.4	6.3	2.6	0.18	40.6	7.0	18.5
ΠΕ	47.7	6.8	0.2	0.07	39.3	5.9	21.1
ΒΑ	41.5	6.0	1.1	0.24	42.3	8.9	17.8
ΣΤΕ	49.4	6.5	2.6	0.45	26.4	14.7	25.7
ΠΡΙ	46.2	6.4	----	----	46.9	0.5	17.4
RDF	52.9	8.3	0.3	----	23.7	15.0	30.9

Το ποσοστό του άνθρακα στα δείγματα κυμαίνεται στα ίδια περίπου επίπεδα, το ίδιο και το ποσοστό του υδρογόνου, με τα αποβλητογενή καύσιμα να έχουν το μεγαλύτερο ποσοστό και στις δύο περιπτώσεις. Το ποσοστό του θείου για όλα τα δείγματα ήταν πολύ χαμηλό, υποδηλώνοντας αμελητέες εκπομπές θειούχων αερίων κατά την αεριοποίηση. Ωστόσο, τα ποσοστά του αζώτου του ηλίανθου και των στέμφυλων ήταν αρκετά υψηλά. Η μέγιστη θερμογόνος δύναμη αντιστοιχεί στα αποβλητογενή καύσιμα εξαιτίας της υψηλότερης περιεκτικότητάς τους σε άνθρακα, και υδρογόνο και της χαμηλότερης περιεκτικότητας σε οξυγόνο.

## 4.2 Χαρακτηρισμός Πυρολυμένων Δειγμάτων

### 4.2.1 Απόδοση σε προϊόντα πυρόλυσης

Στον Πίνακα 4.3 φαίνεται η απόδοση σε εξανθράκωμα, έλαιο και αέριο στους 600°C, όπως προέκυψαν από την πυρόλυση των μεμονωμένων δειγμάτων και των μιγμάτων.

**Πίνακας 4.3:** Απόδοση σε προϊόντα πυρόλυσης αρχικών δειγμάτων και μιγμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	Εξανθράκωμα	Έλαιο	Αέριο
ΗΛ	35.1	45.1	19.8
ΗΛ/ΠΡΙ 70:30	31.3	48.4	20.2
ΗΛ/RDF 70:30	31.9	48.9	19.2
ΠΕ	28.3	56.3	15.4
ΠΕ/ΠΡΙ 70:30	27.4	48.4	24.2
ΠΕ/RDF 70:30	26.6	54.8	18.6
ΒΑ	27.9	48.6	23.4
ΒΑ/ΠΡΙ 70:30	26.1	51.1	22.8
ΒΑ/RDF 70:30	25.9	49.5	24.6
ΣΤΕ	36.0	45.3	18.7
ΣΤΕ/ΠΡΙ 70:30	32.0	49.0	19.0
ΣΤΕ/RDF 70:30	31.8	47.2	21.0
ΠΡΙ	22.7	57.7	19.6
RDF	21.9	51.9	26.2

Παρατηρείται πως υψηλότερη απόδοση σε εξανθράκωμα έδωσε το δείγμα των στέμφυλων (36%) και χαμηλότερη τα αποβλητογενή καύσιμα (21.9%), τα οποία ωστόσο είχαν την υψηλότερη απόδοση σε αέριο (26.2%) σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Όσον αφορά την απόδοση σε έλαιο, το πριονίδι και ο ηλιάνθος παρουσίασαν τη χαμηλότερη και υψηλότερη τιμή, αντίστοιχα. Τέλος, τη χαμηλότερη απόδοση σε αέριο παρουσίασε το δείγμα του πεύκου, με ποσοστό 15.4%.

#### 4.2.2 Φυσικοχημικές και χημικές αναλύσεις εξανθρακωμάτων

Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται η στοιχειακή ανάλυση, καθώς και η θερμογόνο δύναμη των εξανθρακωμάτων.

**Πίνακας 4.4:** Στοιχειακή ανάλυση και θερμογόνος δύναμη εξανθρακωμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	Οργανική Υλη	Τέφρα	C	H	N	S	O	HHV* (MJ/kg)
ΗΛ	80.1	19.9	45.2	1.52	1.37	----	32.0	16.4
ΗΛ/ΠΡΙ	83.9	16.1	48.5	1.66	0.95	----	32.8	16.3
ΗΛ/RDF	66.9	33.1	41.8	1.31	1.01	----	22.8	21.9
ΠΕ	79.2	20.8	63.2	1.78	0.97	----	13.2	27.7
ΠΕ/ΠΡΙ	84.3	15.7	61.1	1.85	0.95	----	20.4	24.2
ΠΕ/RDF	66.2	33.8	54.4	1.49	0.73	----	9.6	29.8
ΒΑ	69.0	27.0	65.6	1.84	0.61	----	5.0	32.8
ΒΑ/ΠΡΙ	77.6	22.4	62.8	1.89	0.43	----	12.5	29.5
ΒΑ/RDF	59.1	40.9	56.1	1.53	0.48	----	1.0	35.0
ΣΤΕ	60.0	30.0	54.6	1.57	2.20	----	11.6	27.1
ΣΤΕ/ΠΡΙ	67.0	33.0	57.0	1.78	1.68	----	6.5	28.3
ΣΤΕ/RDF	52.8	47.2	50.3	1.42	1.73	----	----	33.9
ΠΡΙ	97.8	2.2	56.3	2.01	----	----	39.5	16.1
RDF	35.9	54.1	33.9	0.82	0.18	----	10.0	25.7

**\*επί ξηρού άνευ τέφρας**

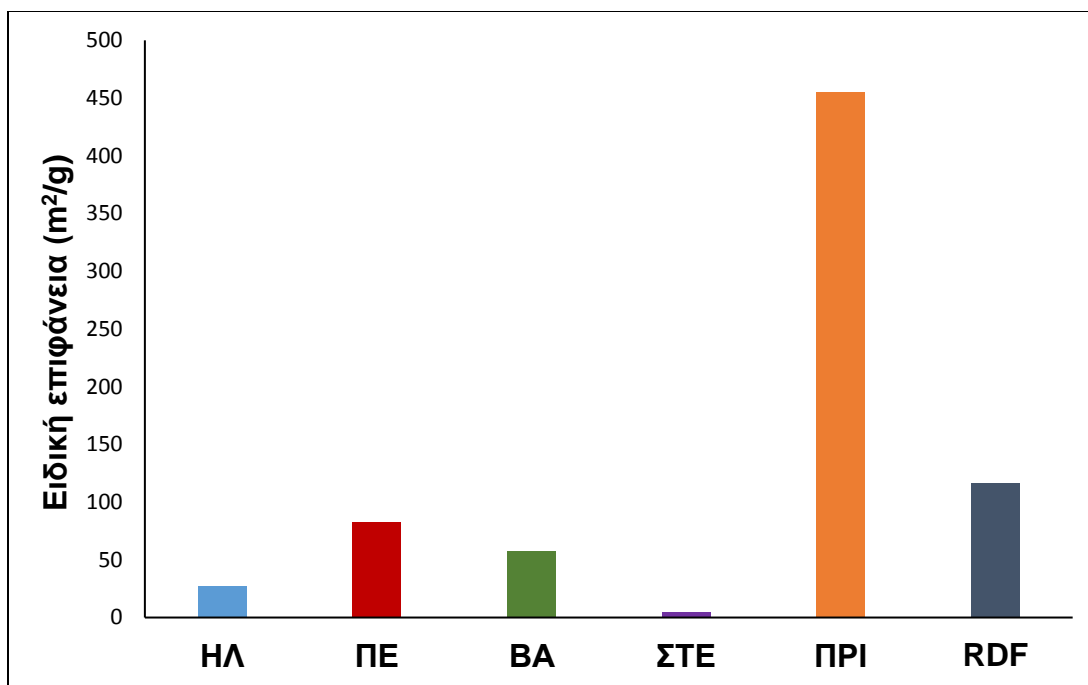
Από τον Πίνακα 4.4, παρατηρείται πως αφού τα δείγματα πυρολύθηκαν, το περιεχόμενό τους σε άνθρακα αυξήθηκε, ενώ το αντίστοιχο σε υδρογόνο και οξυγόνο μειώθηκε σημαντικά, λόγω διάσπασης των ασθενέστερων δεσμών κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας, γεγονός που σχετίζεται με αντιδράσεις αφυδάτωσης, αφυδροξυλίωσης ή/και αποκαρβοξυλίωσης. Τέλος, οι διακυμάνσεις της ανώτερης θερμογόνου δύναμης των εξανθρακωμάτων, σε σχέση με τα αρχικά δείγματα, οφείλονται στο περιεχόμενό τους σε τέφρα και οξυγόνο. Παρόμοιες διακυμάνσεις έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία [39,63,67,68].

Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται οι μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των εξανθρακωμάτων, οι οποίες περιλαμβάνουν την ειδική επιφάνεια, τον όγκο των μικροπόρων και το μέσο μέγεθος των πόρων. Στο Σχήμα 4.1 και στο Σχήμα 4.2, απεικονίζεται η ειδική επιφάνεια και τα διαγράμματα FTIR των εξανθρακωμάτων, αντίστοιχα.

**Πίνακας 4.5:** Φυσικοχημικές ιδιότητες των εξανθρακωμάτων

Δείγμα	Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	Όγκος μικροπόρων x10 <sup>2</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	Μέσο μέγεθος πόρων (Å)
ΗΛ	27.7	2.44	35.2
ΗΛ/ΠΡΙ 70:30	156.0	13.92	28.8
ΗΛ/RDF 70:30	54.2	6.46	35.7
ΠΕ	83.1	7.00	33.7
ΠΕ/ΠΡΙ 70:30	194.8	16.20	28.0
ΠΕ/RDF 70:30	93.0	8.74	35.0
ΒΑ	57.4	4.87	35.6
ΒΑ/ΠΡΙ 70:30	174.9	15.13	29.0
ΒΑ/RDF 70:30	73.1	7.67	36.0
ΣΤΕ	4.8	1.18	98.0
ΣΤΕ/ΠΡΙ 70:30	140.0	13.29	60.2
ΣΤΕ/RDF 70:30	38.2	5.83	67.1
ΠΡΙ	455.4	25.39	22.3
RDF	116.1	10.47	36.1

Η χαμηλή τιμή της ειδικής επιφάνειας στην περίπτωση των στέμφυλων, οφείλεται στο υψηλό ποσοστό τέφρας (30%) που περιέχεται σε αυτά και η οποία πιθανόν να δρα ανασταλτικά στην αύξηση του μεγέθους των πόρων, πιθανόν λόγω πλήρωσής τους από ανόργανα συστατικά ή πίσσα. Την υψηλότερη ειδική επιφάνεια μεταξύ των δειγμάτων την εμφάνισε το πριονίδι (455.4 m<sup>2</sup>/g). Τα αποτελέσματα της ειδικής επιφάνειας είναι σύμφωνα με δεδομένα της βιβλιογραφίας, που αφορούν βιοεξανθρακώματα προερχόμενα από λιγνοκυτταρινικά βιομαζικά υλικά και τα οποία έχουν παραχθεί στο θερμοκρασιακό εύρος 600-800°C [17,39,59,61,63]. Το μέσο μέγεθος των πόρων παρουσιάζει παραπλήσιες τιμές για όλα τα δείγματα, εκτός των στέμφυλων και των μιγμάτων τους, τα οποία παρουσιάζουν τιμές πολύ υψηλότερες των υπόλοιπων δειγμάτων. Τέλος, το πριονίδι διαθέτει τον μεγαλύτερο όγκο μικροπόρων, συγκρινόμενο με τα υπόλοιπα μεμονωμένα δείγματα και τα μίγματα, ενώ τα τελευταία, παρουσίασαν τιμές όγκου μικροπόρων ενδιάμεσες των δειγμάτων από τα οποία αποτελούνταν.



**Σχήμα 4.1:** Ειδική επιφάνεια εξανθρακωμάτων

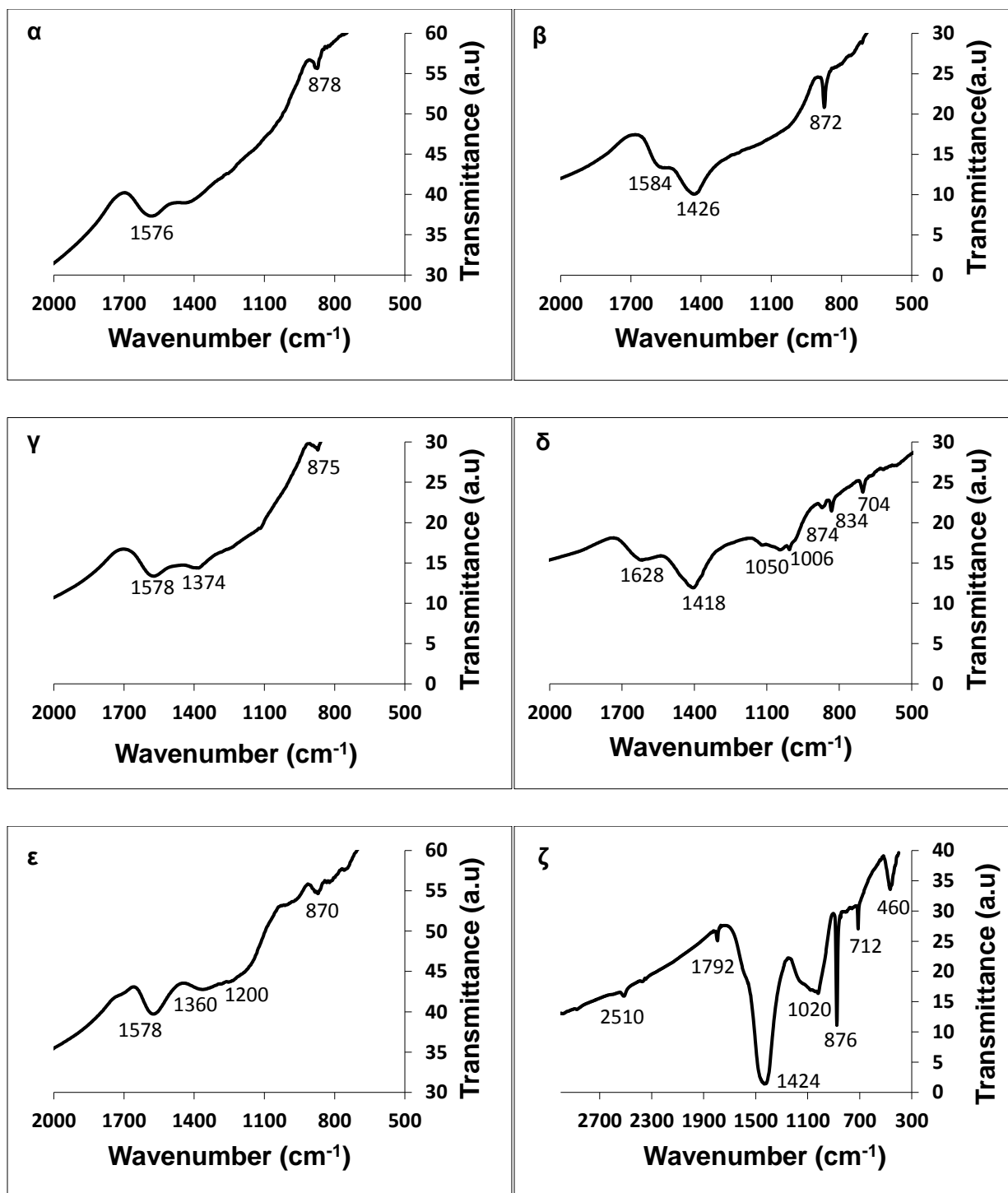
Το φάσμα FTIR των βιοεξανθρακωμάτων ανιχνεύθηκε εντός του εύρους τιμών αριθμού κύματος,  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . Τα αποτελέσματα έδειξαν απουσία εύρους συχνοτήτων πάνω από  $1630\text{ cm}^{-1}$  για όλα τα δείγματα, εκτός του RDF, για το οποίο, φάσμα ανιχνεύθηκε στο εύρος μηκών κύματος  $1785\text{-}1815\text{ cm}^{-1}$  και  $2500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ . Ωστόσο, η απουσία συχνοτήτων  $1750\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$  και  $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , που αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές ομάδες C=O, στις αλειφατικές ομάδες C-H και τις υδροξυλ-OH ομάδες, για την πλειοψηφία των δειγμάτων, επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης, τα οποία αναλύθηκαν στην Ενότητα 4.2, ότι δηλαδή κατά τη θερμική επεξεργασία των δειγμάτων στους  $600^\circ\text{C}$ , τα αρωματικά συστατικά τους αυξήθηκαν, λόγω αντιδράσεων αφυδάτωσης, αφυδροξυλίωσης και αποκαρβοξυλίωσης. Οι χαμηλές τιμές απορρόφησης της ακτίνας IR (transmittance) για τα στέμφυλα και το βαμβάκι οφείλονται στην υψηλή περιεκτικότητάς τους σε τέφρα.

Στην περιοχή μήκους κύματος  $700\text{-}880\text{ cm}^{-1}$ , C-H αρωματικοί δακτύλιοι προερχόμενοι από παράγωγα βενζολίου, ανιχνεύθηκαν για όλα τα δείγματα. Οι μικρές κορυφές που φαίνονται στο FTIR διάγραμμα των στέμφυλων στα  $1006\text{ cm}^{-1}$  και στα  $1050\text{ cm}^{-1}$ , αντιστοιχούν στην ύπαρξη C=C αλκενίων, C-N αμινών και C-O αλκοολών/αιθέρων. Ακόμα, η κορυφή στα  $1418\text{ cm}^{-1}$ , η



οποία υποδηλώνει την παρουσία αλκοολών ή καρβοξυλικών οξέων, οφείλεται στη χαμηλή ανθρακοποίηση των στέμφυλων σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα.

Οι κορυφές του βαμβακιού και του πριονιδιού στα  $1374\text{ cm}^{-1}$  και στα  $1360\text{ cm}^{-1}$ , αντίστοιχα, είναι αντιπροσωπευτικές της ύπαρξης  $\text{-OH}$  φαινολών. Από το σύνολο των δειγμάτων, μόνο το RDF παρουσίασε κορυφή στο εύρος  $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ , υποδηλώνοντας την ύπαρξη αλογόνων. Τέλος, κορυφές στο εύρος  $1566\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  εμφάνισαν όλα τα δείγματα, λόγω της εμφάνισης αρωματικών ενώσεων, όπως κυκλοαλκένια. Οι χαρακτηριστικές ομάδες που εντοπίστηκαν στα δείγματα αυτά, έχουνε επίσης αναφερθεί και από άλλους ερευνητές για δείγματα όπως πριονίδι από πεύκο [69], πριονίδι από λεύκες [63], καθώς και βιομαζικά υλικά από φοίνικες [65].



**Σχήμα 4.2:** Διαγράμματα FTIR εξανθρακωμάτων (α) ηλιανθος, (β) πευκοβελόνες, (γ) υπόλειμμα βάμβακος, (δ) στέμφυλα, (ε) πριονίδι, (ζ) RDF

**Πίνακας 4.6:** Χημικοί δεσμοί από ανάλυση FTIR πυρολυμένων δειγμάτων

Αριθμός κύματος ανά δείγμα (cm <sup>-1</sup> )						
Χημικοί δεσμοί	ΗΛ	ΠΕ	ΒΑ	ΣΤΕ	ΠΡΙ	RDF
<b>400-600</b> C-X αλογόνα						460
<b>700-880</b> C-H παράγωγα βενζολίου	878	872	875	704 834 874	870	712 876
<b>1000-1020</b> C=C αλκένια C-N αμίνες				1006		1020
<b>1050-1200</b> C-O αλκοόλες, αιθέρες C-N αμίνες S=O σουλφοξείδια				1050	1200	
<b>1330-1390</b> O-H φαινόλες S=O σουλφαμίδια			1374		1360	
<b>1400-1440</b> O-H αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα		1426		1418		1424
<b>1566-1650</b> C=C, κυκλοαλκένια N-H αμίνες	1576	1584	1578	1628	1578	
<b>1785-1815</b> C=O αρωματικές ενώσεις, οξυαλογονίδια						1792
<b>2500-3300</b> O-H καρβοξυλικά οξέα						2510

**Πίνακας 4.7:** Χημική ανάλυση εξανθρακωμάτων σε κύρια στοιχεία (% εξανθράκωμα)

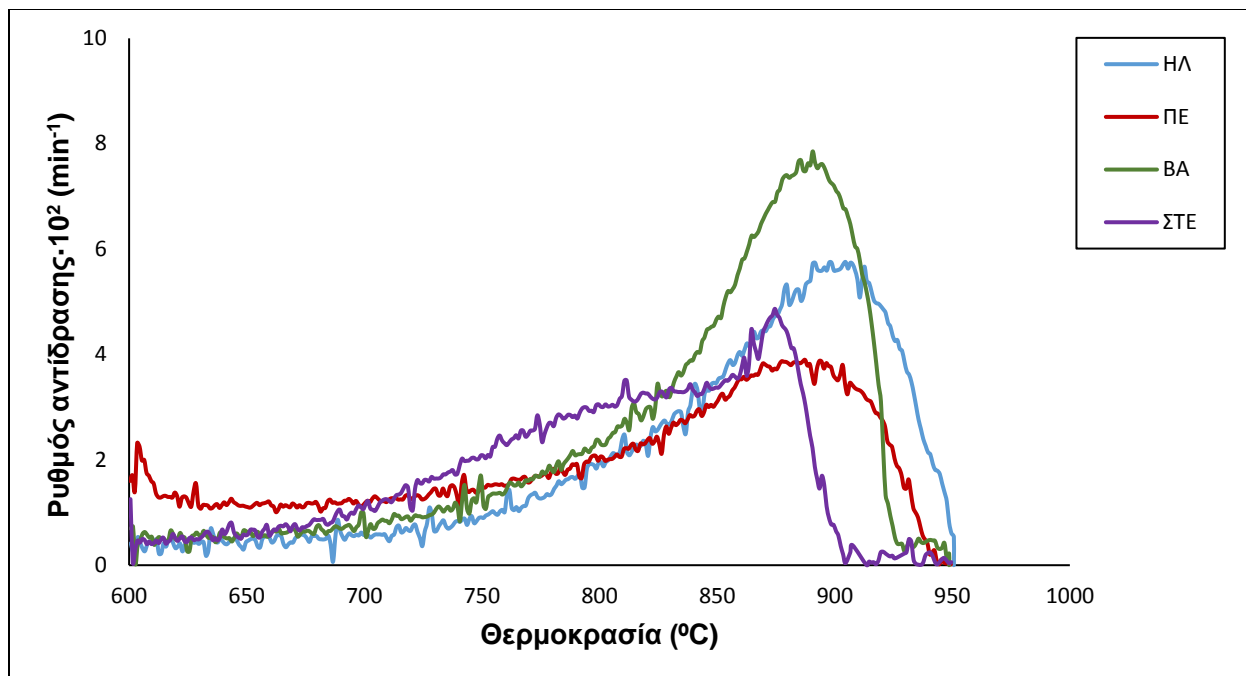
Δείγμα	K	Na	Mg	Al	Ca	Fe	P	Si
ΗΛ	0.741	0.655	1.567	0.013	2.393	0.041	1.282	0.456
ΠΕ	0.141	0.176	0.494	0.247	3.180	0.212	0.353	2.826
ΒΑ	10.072	0.967	2.401	0.645	1.397	0.022	2.760	3.011
ΣΤΕ	11.528	0.111	0.777	0.694	4.944	0.222	1.722	3.861
ΠΡΙ	0.031	0.005	0.044	0.969	0.308	0.021	0.013	0.044
RDF	0.548	0.228	0.502	4.474	21.920	0.274	0.027	6.027

Το περιεχόμενο των βιοεξανθρακωμάτων σε ανόργανα στοιχεία αποτελεί πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό τους. Έχει αποδειχθεί πως τα αλκάλια K, Na, Ca, Mg, Fe προωθούν την αεριοποίηση, ενώ τα Si και Al επιδρούν αρνητικά στην αντιδραστικότητα των εξανθρακωμάτων [26,38,39,48,59,60,]. Από τον Πίνακα 4.7, φαίνεται πως το K κυριαρχεί στο δείγμα του βαμβακιού και των στέμφυλων, ενώ το ποσοστό του Ca ήταν υψηλό σε όλα τα δείγματα, πλην του πριονιδιού. Ειδικότερα, το ποσοστό του Ca στο RDF ήταν περίπου 22%. Τα Na, Mg και P περιέχονταν σε σημαντικές ποσότητες στα δείγματα του ηλίανθου και του βαμβακιού. Ωστόσο, τα ποσοστά των Al, Si και Fe ήταν αρκετά χαμηλά σε όλα τα δείγματα, με εξαίρεση το RDF, το οποίο παρουσίασε πολύ υψηλές τιμές Al και Si, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα.

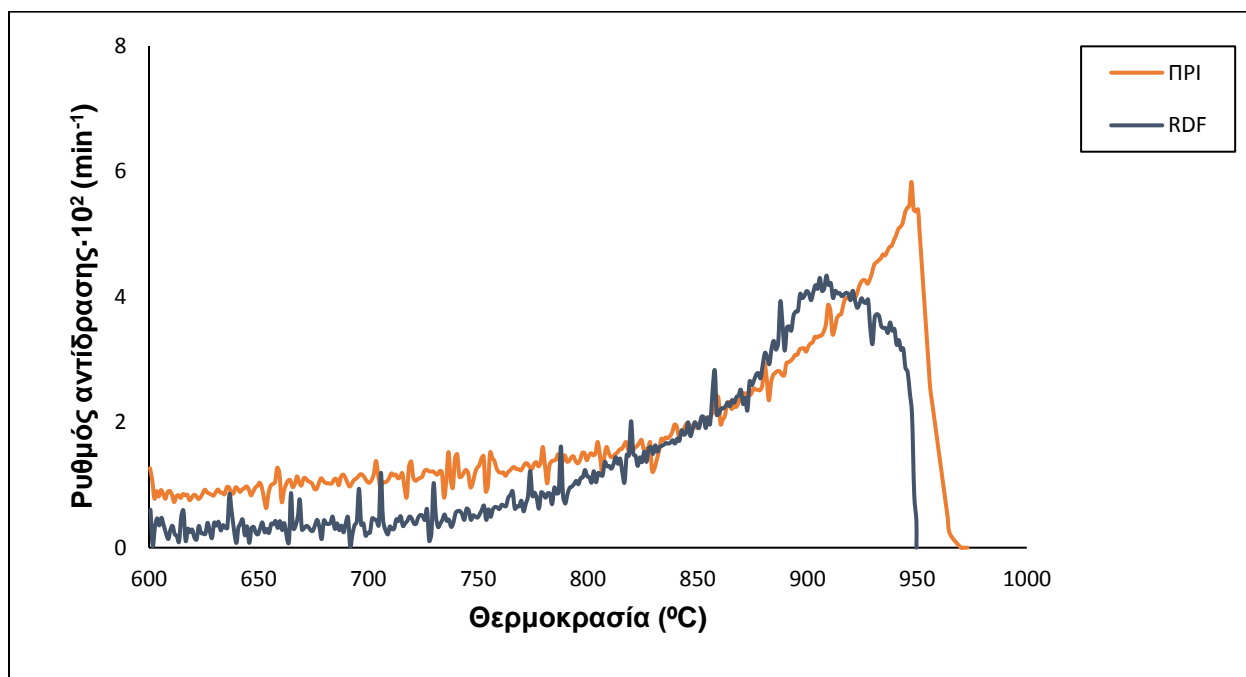
## 4.3 Αεριοποίηση Αρχικών Δειγμάτων και Μιγμάτων

### 4.3.1 Χαρακτηριστικές παράμετροι

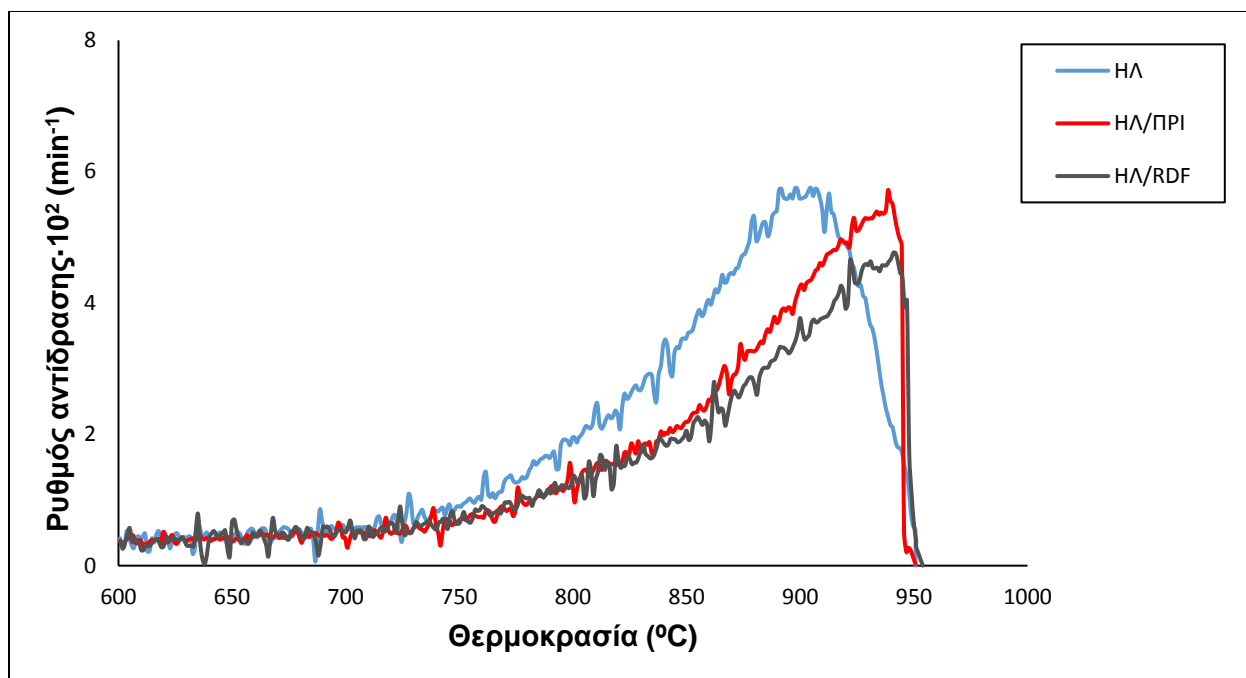
Στα Σχήματα 4.3-4.8 παρουσιάζονται τα διαγράμματα DTG της αεριοποίησης για τα αρχικά δείγματα και τα μίγματα που μελετήθηκαν, στα οποία φαίνεται ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης για καθένα από αυτά, ενώ στον Πίνακα 4.8 φαίνονται τα χαρακτηριστικά αεριοποίησης αυτών.



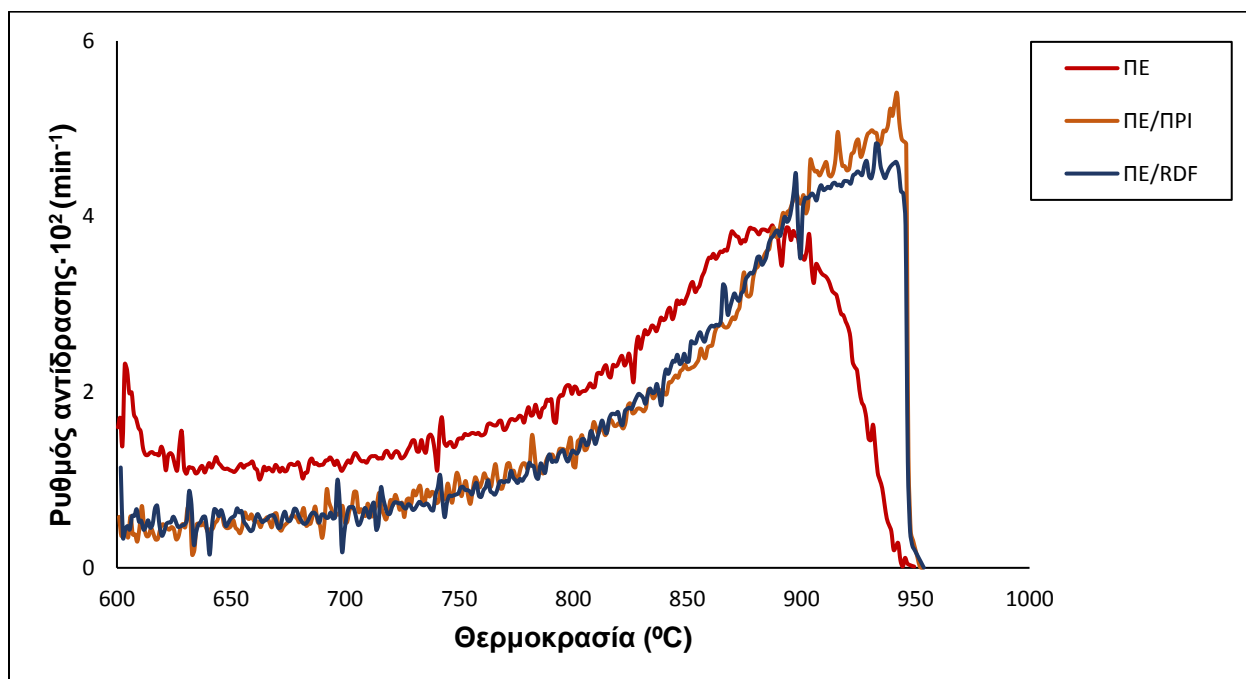
**Σχήμα 4.3:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των δειγμάτων ηλίανθος, υπόλειμμα βάμβακος, πευκοβελόνες και στέμφυλα



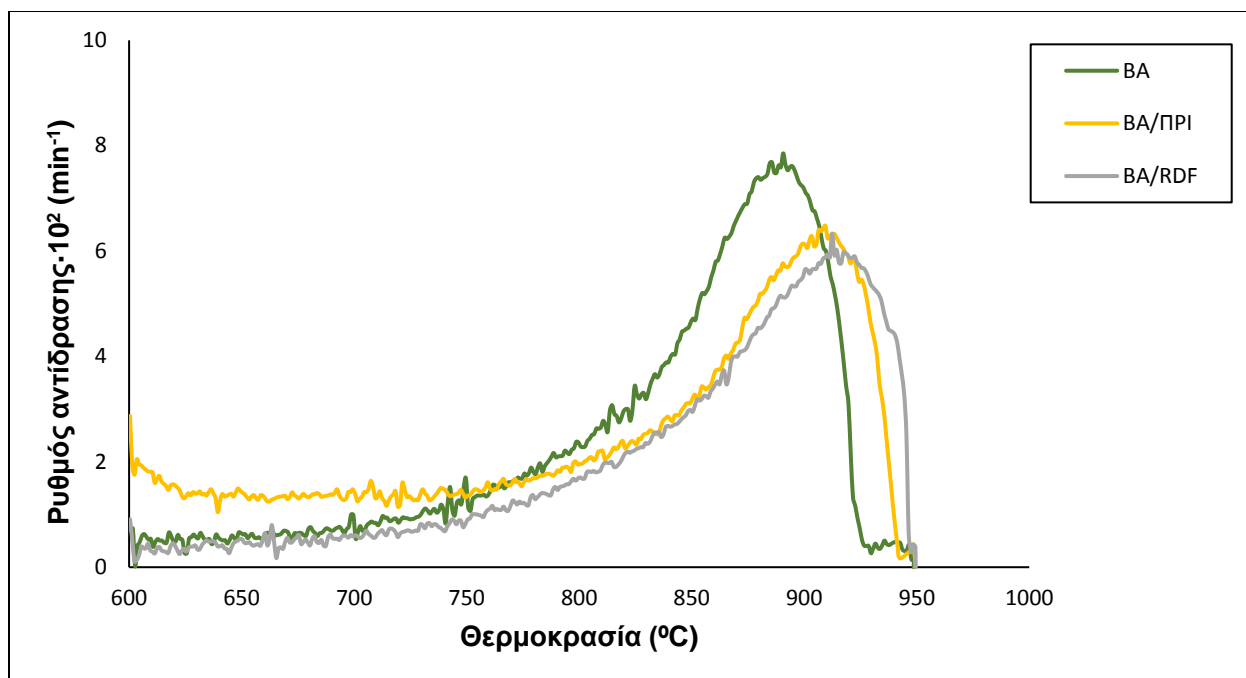
**Σχήμα 4.4:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των δειγμάτων πριονίδι και RDF



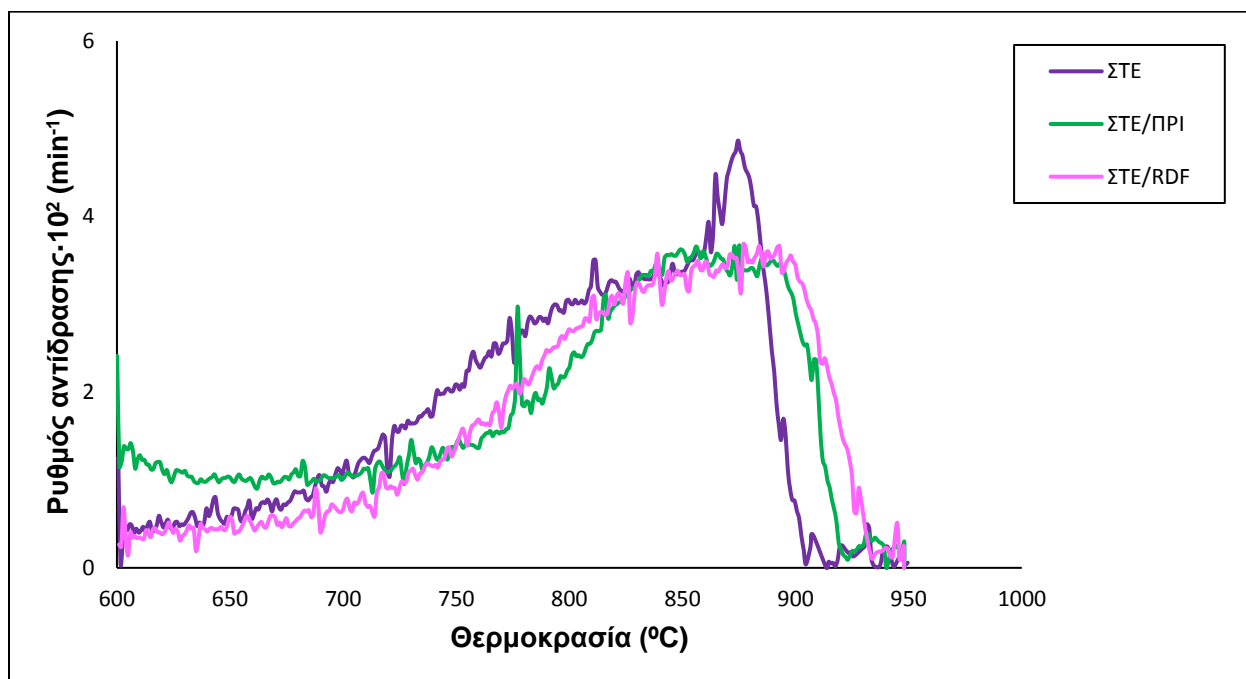
**Σχήμα 4.5:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων του ηλίανθου σε σύγκριση με το μεμονωμένο δείγμα



**Σχήμα 4.6:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων των πευκοβελόνων σε σύγκριση με το μεμονωμένο δείγμα



**Σχήμα 4.7:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων του υπολείμματος βαμβακιού σε σύγκριση με το μεμονωμένο δείγμα



**Σχήμα 4.8:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων των στέμφυλων σε σύγκριση με το μεμονωμένο δείγμα

**Πίνακας 4.8:** Χαρακτηριστικά αεριοποίησης αρχικών δειγμάτων και μιγμάτων

Δείγμα	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	R <sub>max</sub> ×10 <sup>2</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sub>f</sub> ×10 <sup>4</sup> (min <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> )	Απόδοση (%)
ΗΛ	675	905	5.65	0.62	80.2
ΗΛ/ΠΡΙ	715	939	5.71	0.61	84.1
ΗΛ/RDF	700	940	4.76	0.51	74.5
ΠΕ	674	888	3.89	0.44	85.3
ΠΕ/ΠΡΙ	678	941	5.40	0.57	100.0
ΠΕ/RDF	705	932	4.82	0.52	79.6
ΒΑ	657	891	7.85	0.88	94.1
ΒΑ/ΠΡΙ	750	909	6.47	0.71	100.0
ΒΑ/RDF	696	912	6.33	0.69	86.4
ΣΤΕ	635	875	4.86	0.55	72.5
ΣΤΕ/ΠΡΙ	700	875	3.67	0.42	88.3
ΣΤΕ/RDF	670	876	3.68	0.42	68.6
ΠΡΙ	750	949	5.93	0.63	100.0
RDF	705	907	4.15	0.45	55.1

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.8, η αντίδραση Boudouard έλαβε χώρα μετά τους 600°C, ενώ ο μέγιστος ρυθμός ήταν εντός του θερμοκρασιακού εύρους 870°C- 950°C. Το δείγμα των στέμφυλων έχοντας μεγαλύτερη ετερογένεια σε σχέση με τα λιγνοκυτταρινικά δείγματα, υπέστη αποσύνθεση σε χαμηλότερη θερμοκρασία (635°C). Στην περίπτωση του πριονιδιού, απαιτήθηκε η υψηλότερη θερμοκρασία προκειμένου αυτό να αντιδράσει με το διοξείδιο του άνθρακα, ενώ η απόδοσή του σε μονοξείδιο του άνθρακα ήταν ίση με 100%, γεγονός που σημαίνει πως το πριονίδι αεριοποιήθηκε πλήρως. Το δείγμα του βαμβακιού αεριοποιήθηκε σχεδόν πλήρως, με απόδοση σε CO ίση με 94.1%. Παραπλήσιες μεταξύ τους τιμές απόδοσης παρουσίασαν ο ηλίανθος και οι πευκοβελόνες, με ποσοστά 80.2% και 85.3%, αντίστοιχα, ενώ τα στέμφυλα παρουσίασαν λίγο χαμηλότερο ποσοστό απόδοσης, ίσο με 72.5%. Το χαμηλότερο ποσοστό απόδοσης είχε το RDF, με τιμή 55.1%. Η σειρά αντιδραστικότητας ήταν η εξής: ΒΑ>ΠΡΙ>ΗΛ>ΣΤΕ>RDF>ΠΕ.

Όσον αφορά τα μίγματα, παρατηρείται πως τα μίγματα των στέμφυλων είχαν την ίδια τιμή μέγιστης θερμοκρασίας με το μεμονωμένο δείγμα των στέμφυλων, γεγονός που υποδηλώνει πως όταν οι αντιδράσεις των επιμέρους δειγμάτων λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικές θερμοκρασιακές συνθήκες, οι αμοιβαίες αλληλεπιδράσεις ευνοούνται λιγότερο. Αντίθετα, τα υπόλοιπα μίγματα

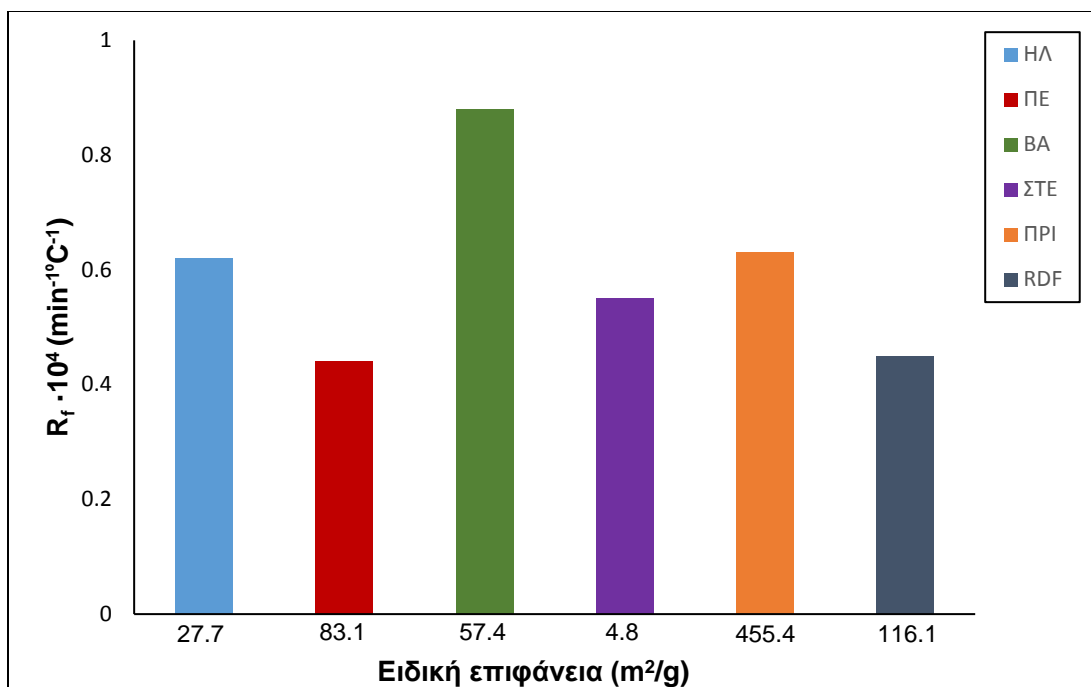


παρουσίασαν τιμές ανάμεσα σε αυτές των επιμέρους δειγμάτων, υποδηλώνοντας την παρόμοια θερμική τους συμπεριφορά. Η δημιουργία μιγμάτων με το πριονίδι αύξησε την απόδοση των μεμονωμένων δειγμάτων, ενώ και η ανάμειξη του RDF με αυτά βελτίωσε σημαντικά την απόδοση των αποβλητογενών καυσίμων.

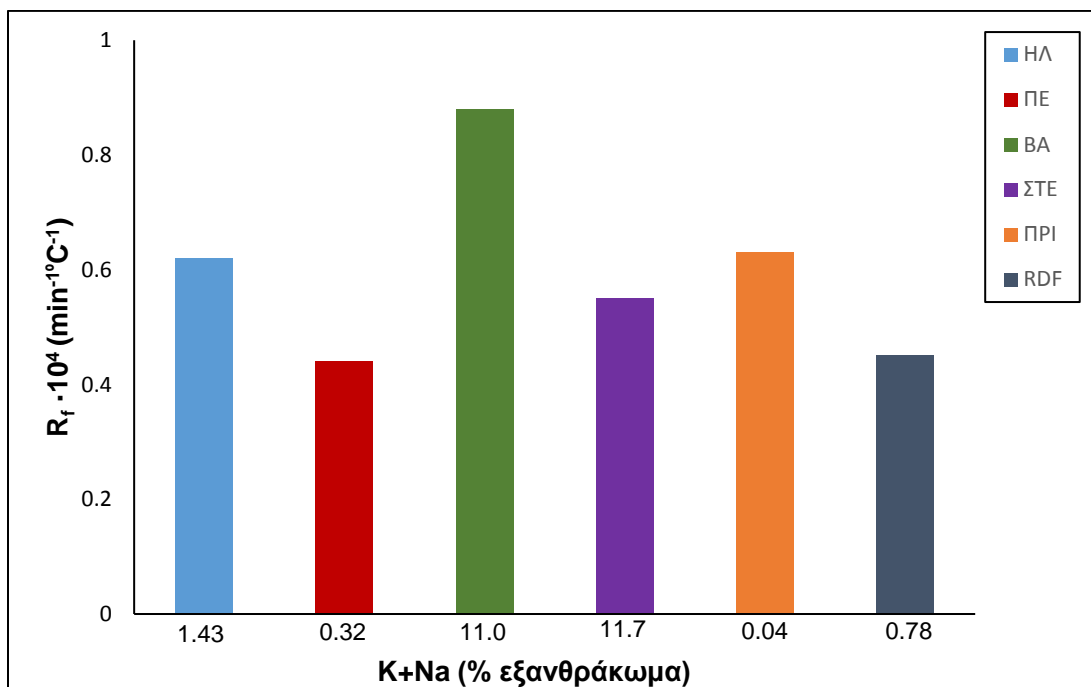
Από το Σχήμα 4.9, παρατηρείται πως η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων ακολουθεί την εξής σειρά: ΠΡΙ>RDF>ΠΕ>ΒΑ>ΗΛ>ΣΤΕ. Ωστόσο, από διάφορες μελέτες [26,38,59,66] έχει αναφερθεί πως η αντιδραστικότητα και η ειδική επιφάνεια έχουν σχέση ανάλογη, κάτι που όμως δε συμβαίνει, καθώς όπως προαναφέρθηκε η σειρά αντιδραστικότητας ήταν: ΒΑ>ΠΡΙ>ΗΛ>ΣΤΕ>RDF>ΠΕ. Το φαινόμενο αυτό πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη ανόργανων συστατικών, τα οποία επηρεάζουν τη θερμική συμπεριφορά των δειγμάτων.

Όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 4.2.2, ορισμένα αλκάλια όπως το Κ και το Να, δρουν καταλυτικά κατά την αεριοποίηση, αυξάνοντας το ρυθμό της διεργασίας. Το περιεχόμενο των δειγμάτων σε Κ και Να ακολουθεί την εξής σειρά: ΣΤΕ>ΒΑ>ΗΛ>RDF>ΠΕ>ΠΡΙ. Παρατηρείται δηλαδή, πως και σε αυτή την περίπτωση δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ αντιδραστικότητας και περιεχομένου Κ και Να. Η γρήγορη αύξηση του ρυθμού των στέμφυλων σε χαμηλές θερμοκρασίες, η οποία φαίνεται και στο Σχήμα 4.8, πιθανόν να οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητά του σε Κ και Να (Σχήμα 4.10). Ωστόσο, σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται μείωση του ρυθμού, ενώ και η αντιδραστικότητα ήταν χαμηλότερη σε σχέση με τα άλλα δείγματα, τα οποία περιείχαν μικρότερη ποσότητα Κ και Να, γεγονός που οφείλεται στο υψηλό ποσοστό τέφρας αυτού του δείγματος. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και από την ανάλυση FTIR, όπου παρατηρήθηκε χαμηλότερη ανθρακοποίηση των στέμφυλων σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Η μειωμένη αντιδραστικότητα μπορεί να αποδοθεί στην πτητικότητα του Κ [26,64] της τέφρας των στέμφυλων, το οποίο βρίσκονταν στη δομή των ορυκτών συλβίτης και αρκανίτης. Οι φάσεις αυτές είναι πτητικές σε θερμοκρασίες 800-850°C, δικαιολογώντας έτσι τη μείωση του ρυθμού σε υψηλές θερμοκρασίες [70].

Στο Σχήμα 4.10 παρουσιάζεται η αντιδραστικότητα των εξανθρακωμάτων, συναρτήσει του αθροιστικού περιεχομένου αυτών σε κάλιο και νάτριο (Κ+Να), όπου δεν παρατηρείται κάποια συσχέτιση, με εξαίρεση το δείγμα των στέμφυλων.



**Σχήμα 4.9:** Αντιδραστικότητα εξανθρακωμάτων συναρτήσει της ειδικής επιφάνειας



**Σχήμα 4.10:** Αντιδραστικότητα εξανθρακωμάτων συναρτήσει περιεχομένου καλίου και νατρίου

### 4.3.2 Κινητικές παράμετροι

Στον Πίνακα 4.9, φαίνονται οι κινητικές παράμετροι της αεριοποίησης των αρχικών δειγμάτων, καθώς και των μιγμάτων τους.

**Πίνακας 4.9:** Κινητικές παράμετροι αεριοποίησης αρχικών δειγμάτων και μιγμάτων

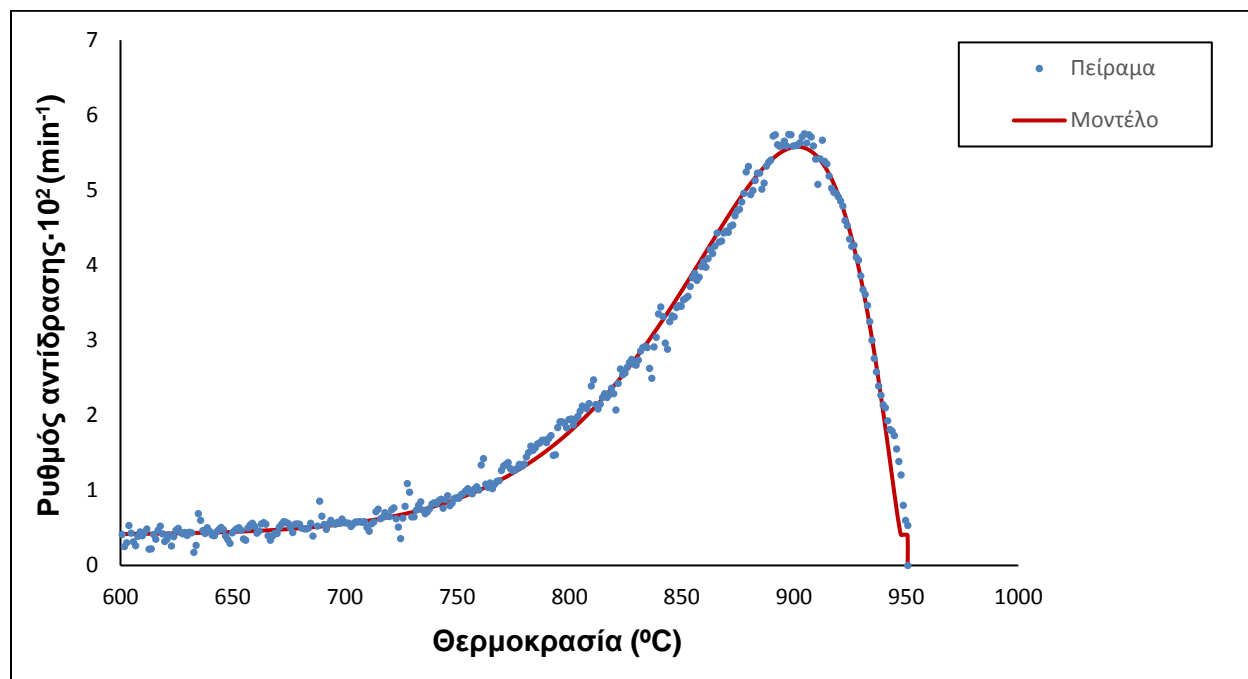
Δείγμα	Αντίδραση	A (min <sup>-1</sup> )	E (kJ/mole)	c (%)	n	dev (%)
ΗΛ	1	$1.50 \cdot 10^8$	201	100	0.55	2.30
	2	----	----	----	----	----
ΗΛ/ΠΡΙ	1	$1.57 \cdot 10^8$	205	100	0.30	4.20
	2	----	----	----	----	----
ΗΛ/RDF	1	$1.48 \cdot 10^9$	227	100	1.58	4.27
	2	----	----	----	----	----
ΠΕ	1	$4.45 \cdot 10^{10}$	252	100	0.70	3.48
	2	----	----	----	----	----
ΠΕ/ΠΡΙ	1	$6.01 \cdot 10^{11}$	284	100	1.13	3.29
	2	----	----	----	----	----
ΠΕ/RDF	1	$3.25 \cdot 10^{10}$	250	100	1.90	4.93
	2	----	----	----	----	----
ΒΑ	1	$5.48 \cdot 10^5$	148	100	0.28	5.40
	2	----	----	----	----	----
ΒΑ/ΠΡΙ	1	$1.07 \cdot 10^{10}$	242	100	0.48	2.66
	2	----	----	----	----	----
ΒΑ/RDF	1	$1.42 \cdot 10^6$	159	100	0.37	3.10
	2	----	----	----	----	----
ΣΤΕ	1	$7.10 \cdot 10^{11}$	273	55	0.50	3.01
	2	$1.30 \cdot 10^5$	120	45	0.59	
ΣΤΕ/ΠΡΙ	1	$4.48 \cdot 10^{11}$	270	50	0.50	5.42
	2	$5.80 \cdot 10^{11}$	175	50	0.50	2.78
ΣΤΕ/RDF	1	$7.69 \cdot 10^{11}$	268	50	0.74	
	2	$1.37 \cdot 10^9$	157	50	0.59	
ΠΡΙ	1	$1.90 \cdot 10^{12}$	298	100	0.50	2.40
	2	----	----	----	----	----
RDF	1	$4.58 \cdot 10^9$	236	100	0.50	4.40
	2	----	----	----	----	----

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.9, η αεριοποίηση των δειγμάτων έλαβε χώρα μέσω μίας αντίδρασης, με εξαίρεση τα στέμφυλα και τα μίγματα αυτών, των οποίων η αεριοποίηση περιλαμβάνει δύο αντιδράσεις, λόγω της ετερογενούς φύσης τους.

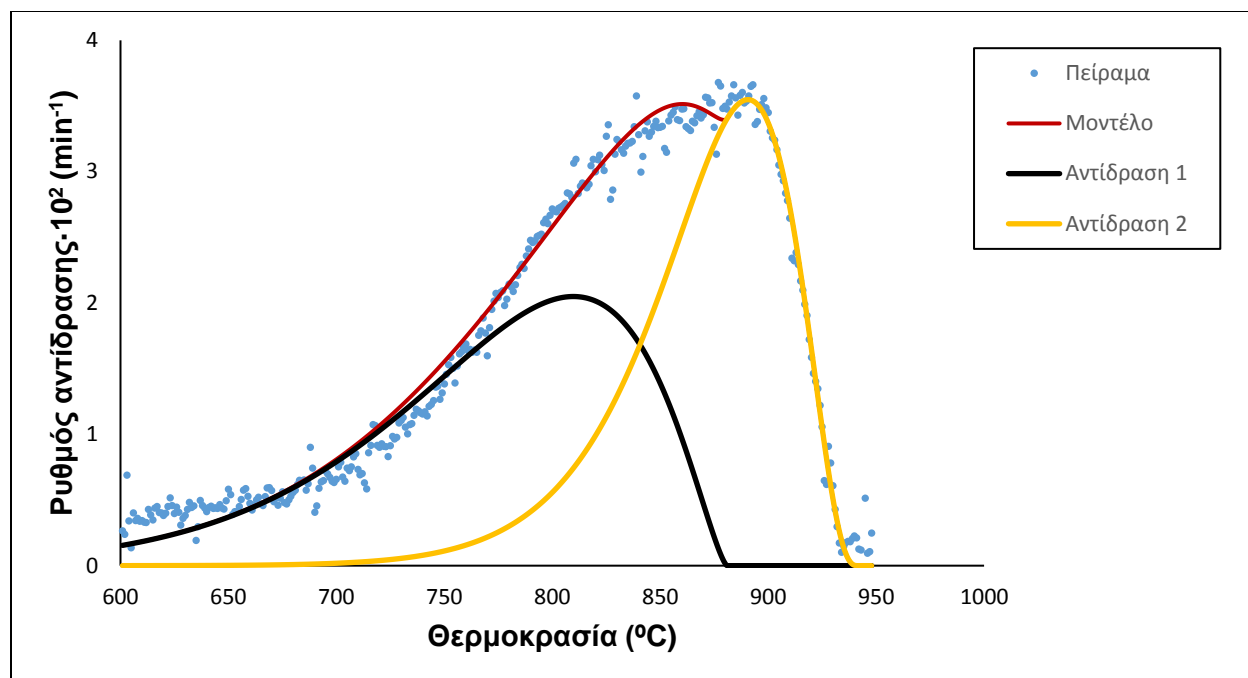
Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης Boudouard απαιτήθηκε υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία κυμάνθηκε μεταξύ 120 kJ/mole και 298 kJ/mole, με την υψηλότερη τιμή να αντιστοιχεί στο πριονίδι. Οι τιμές αυτές υποδηλώνουν μία χημικά ελεγχόμενη διεργασία αεριοποίησης και είναι σύμφωνες με τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και αφορούν την αεριοποίηση αγροτικών αποβλήτων, όπως καλαμπόκι, ρύζι, μανιτάρια, σόργο, μπαμπού και σόγια [17,26,39,62,71]. Ακόμα, η τάξη της αντίδρασης κυμάνθηκε μεταξύ 0.28 και 0.70, τιμές επίσης σύμφωνες με τη βιβλιογραφία. Όσο για τα μίγματα, οι τιμές αυτές βρίσκονταν ανάμεσα σε αυτές των επιμέρους δειγμάτων.

Το γεγονός ότι οι τιμές της τυπικής απόκλισης ήταν μεταξύ 2.30% και 5.40%, αποδεικνύει πως το μοντέλο έκανε καλή προσαρμογή των δεδομένων.

Στα Σχήματα 4.11 και 4.12 που ακολουθούν, παρουσιάζονται ενδεικτικά, τα κινητικά διαγράμματα για ένα μεμονωμένο δείγμα και ένα μίγμα, αντίστοιχα. Τα κινητικά διαγράμματα των υπόλοιπων δειγμάτων παρουσιάζονται στο Παράρτημα 4.3 (Σχ. Π1-Π12).



Σχήμα 4.11: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του ηλιάνθου



**Σχήμα 4.12:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος ΣΤΕ/RDF 70:30

## 4.4 Αεριοποίηση Αρχικών Δειγμάτων παρουσία Καταλυτών

### 4.4.1 Χαρακτηριστικές παράμετροι

Στον Πίνακα 4.10, φαίνονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι της αεριοποίησης των δειγμάτων παρουσία καταλυτών.

**Πίνακας 4.10:** Χαρακτηριστικά αεριοποίησης αρχικών δειγμάτων παρουσία καταλυτών

Δείγμα	Καταλύτης	Ποσοστό Καταλύτη (%)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	R <sub>max</sub> ·10 <sup>2</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sub>f</sub> ·10 <sup>4</sup> (min <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> )	Απόδοση (%)
ΗΛ	CaO	10	675	877	4.50	0.51	88.8
		20	675	877	4.20	0.48	99.9
		30	665	876	4.17	0.48	100.0
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	650	848	4.14	0.49	87.7
		20	650	813	3.10	0.38	91.3
		30	640	807	3.10	0.38	95.0
		20	655	873	3.00	0.34	91.6

	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30	655	851	2.61	0.31	100.0
	Έλαιο	50	700	941	1.82	0.19	91.7
ΠΕ	CaO	10	675	890	4.12	0.46	92.4
		20	675	895	3.10	0.35	100.0
		30	----	----	----	----	----
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	600	857	4.32	0.50	88.0
		20	600	819	3.26	0.40	89.1
		30	600	785	2.59	0.33	94.8
		20	615	825	3.25	0.39	92.4
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30	600	815	3.06	0.38	99.0
	Έλαιο	50	600	940	2.07	0.22	90.9
ΒΑ	CaO	10	690	909	3.97	0.44	100.0
		20	----	----	----	----	----
		30	----	----	----	----	----
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	600	899	3.45	0.38	93.4
		20	600	848	2.98	0.35	95.3
		30	600	815	2.60	0.32	100.0
		20	600	841	3.33	0.40	99.3
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30	----	----	----	----	----
	Έλαιο	50	700	941	1.71	0.18	87.8
ΣΤΕ	CaO	10	640	886	3.76	0.42	82.8
		20	637	894	2.52	0.28	93.0
		30	635	903	2.71	0.30	95.2
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	640	844	3.86	0.46	83.8
		20	630	830	3.30	0.40	94.1
		30	630	844	3.04	0.36	96.6
		20	600	872	3.35	0.36	73.8
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30	600	870	2.03	0.22	80.3
	Έλαιο	50	665	870	2.44	0.28	90.7
RDF	CaO	10	690	853	3.60	0.42	69.0
		20	690	862	3.40	0.39	77.6
		30	690	875	3.39	0.39	96.8
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	600	848	3.50	0.41	57.8
		20	600	796	3.30	0.41	58.0
		30	600	791	2.49	0.31	58.3
		20	700	800	2.04	0.26	69.2
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30	700	749	1.64	0.22	73.2
	Έλαιο	50	685	891	1.33	0.15	84.8

Με την προσθήκη καταλυτών, η απόδοση σε CO αυξήθηκε αισθητά για όλα τα δείγματα, κατά 1%-76%, σε σχέση με τα αρχικά δείγματα. Ειδικότερα, με την προσθήκη τους σε ποσοστό 20% επιτεύχθηκε σχεδόν πλήρης μετατροπή. Σε γενικές γραμμές, το K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και το CaO συνέβαλαν περισσότερο στη βελτιστοποίηση της διεργασίας, σε σχέση με το Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, του οποίου η

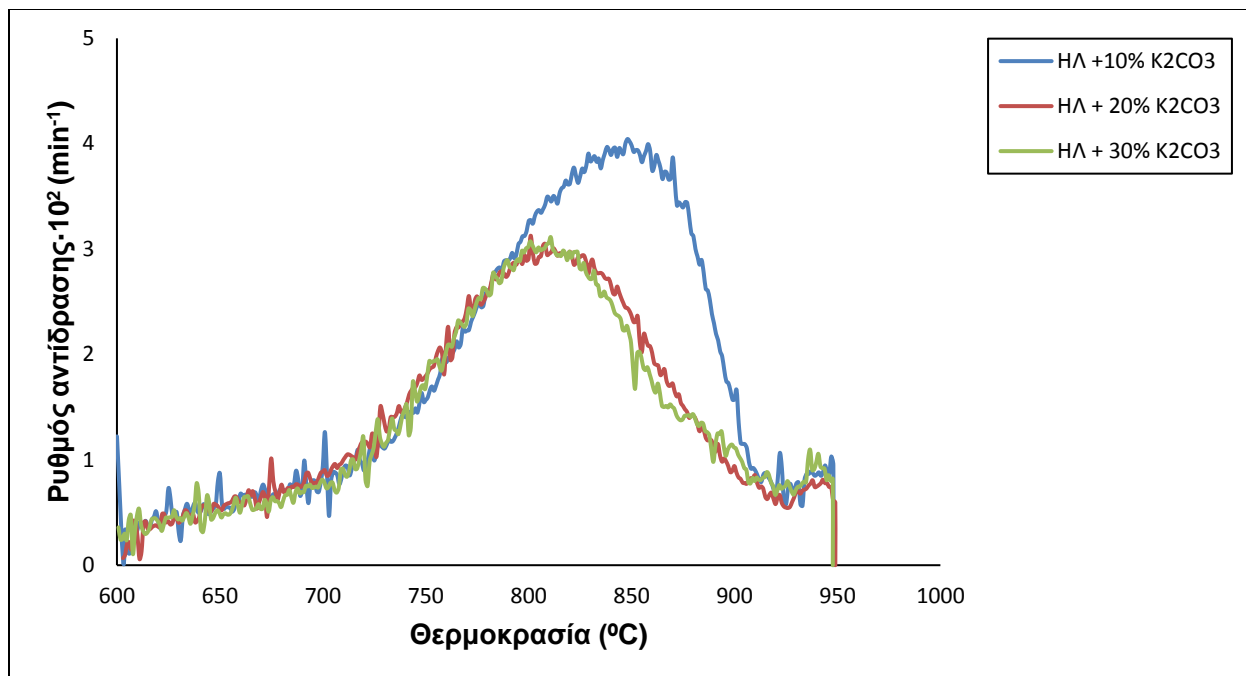
καταλυτική δράση ήταν κατώτερη, ενώ απαιτήθηκε προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητάς του, προκειμένου να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Σύμφωνα με μελέτες, κατά την αεριοποίηση παρουσία ανθρακικών αλάτων ως καταλυτών, αυξάνεται ο αριθμός των ενεργών κέντρων με αποτέλεσμα την ταχύτερη μετατροπή του  $\text{CO}_2$  σε  $\text{CO}$  [24,46]. Σχετικά με τη χρήση του  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ως καταλύτη, έχει αναφερθεί πως σε πειραματικές συνθήκες ίδιες με αυτές της παρούσας διατριβής, το  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  υπέστη αποσύνθεση στους  $770^\circ\text{C}$ , δίνοντας οξείδιο ή υδροξείδιο του λιθίου [31].

Παρατηρείται επίσης πως με την προσθήκη αλκαλικών αλάτων η μέγιστη θερμοκρασία της αεριοποίησης μειώθηκε σημαντικά για όλα τα δείγματα, με ελάχιστες μόνο εξαιρέσεις ( $16^\circ\text{C}$ - $158^\circ\text{C}$ ). Η μεγαλύτερη μείωση της  $T_{\max}$  (πάνω από  $100^\circ\text{C}$ ) παρατηρήθηκε στα δείγματα Πευκοβελόνες/  $\text{K}_2\text{CO}_3$  30%, RDF/ $\text{K}_2\text{CO}_3$  20%, 30% και RDF/ $\text{Li}_2\text{CO}_3$  20%,30%. Αυτή η μείωση της θερμοκρασίας είναι πολύ σημαντική, καθώς συμβάλλει στη μείωση του κόστους της αεριοποίησης και της δημιουργίας επικαθίσεων/επισκωριάσεων μέσα στον αεριοποιητή [31,38]. Ωστόσο, ο μέγιστος ρυθμός της αεριοποίησης των δειγμάτων παρουσίασε μείωση, γεγονός που οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα των βιοεξανθρακωμάτων σε ανόργανα υλικά.

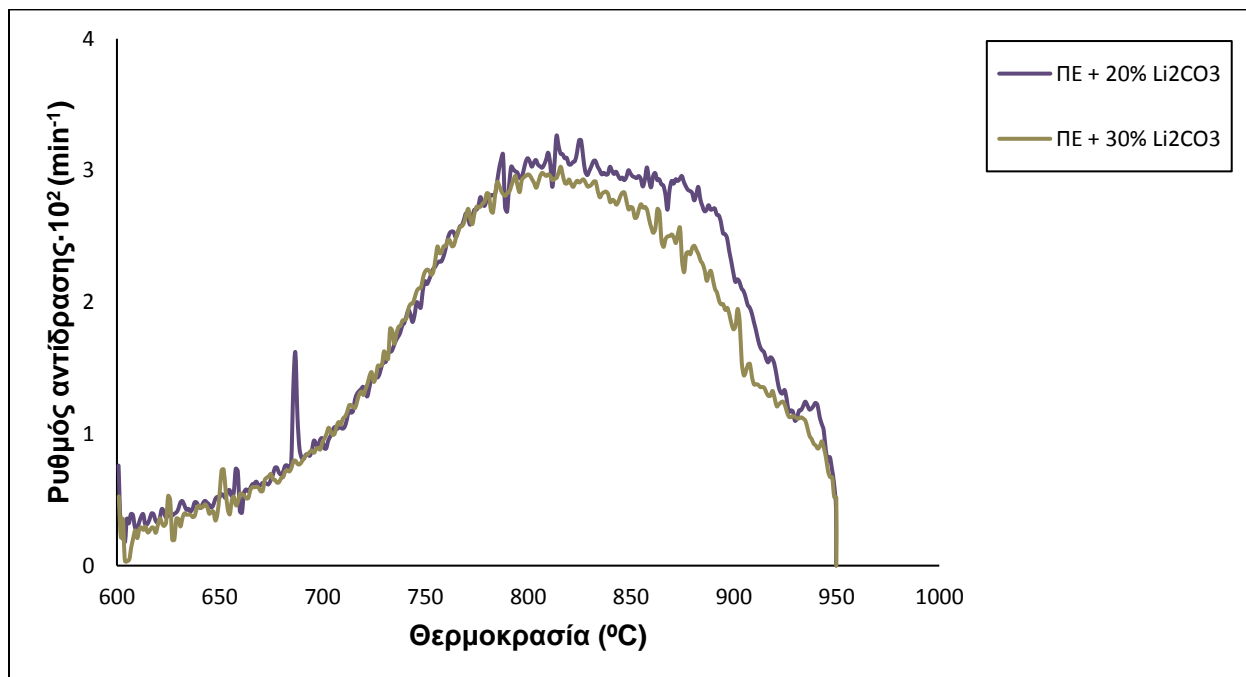
Η υψηλή καταλυτική επίδραση του  $\text{K}_2\text{CO}_3$  και του  $\text{CaO}$  στην αεριοποίηση βιοεξανθρακωμάτων (δασικά υπολείμματα, απόβλητα από κήπους, καλάμια), έχει μελετηθεί από διάφορους ερευνητές [24,26,31]. Ωστόσο, πλεονεκτήματα του  $\text{CaO}$  έναντι του  $\text{K}_2\text{CO}_3$  αποτελούν η χαμηλή τάση για συσσωμάτωση και πτητικοποίηση κατά την αεριοποίηση, σε συνδυασμό με το υψηλό σημείο τήξης του ( $>1300^\circ\text{C}$ ) [46].

Τέλος, αναμιγνύοντας τα εξανθρακώματα με το βιοέλαιο, παρατηρήθηκε μείωση του ρυθμού της αντίδρασης στις υψηλές θερμοκρασίες, αλλά η απόδοση αυξήθηκε σε σχέση με την αρχική, με τον ηλίανθο να έχει το υψηλότερο ποσοστό, περίπου 92%. Από τα παραπάνω είναι εμφανές πως η καταλυτική επίδραση του βιοελαίου είναι αρκετά αποδοτική, συνεπώς η συν-αεριοποίησή του με βιοεξανθρακώματα θα μπορούσε να αποτελέσει πολύ ελκυστική και οικονομική λύση για την αξιοποίησή του.

Στα Σχήματα 4.13-4.17, φαίνονται τα διαγράμματα DTG της αεριοποίησης για ορισμένα από τα αρχικά δείγματα, παρουσία καταλυτών. Τα DTG διαγράμματα των υπόλοιπων δειγμάτων φαίνονται στο Παράρτημα 4.4 (Σχ. Π13-Π27).

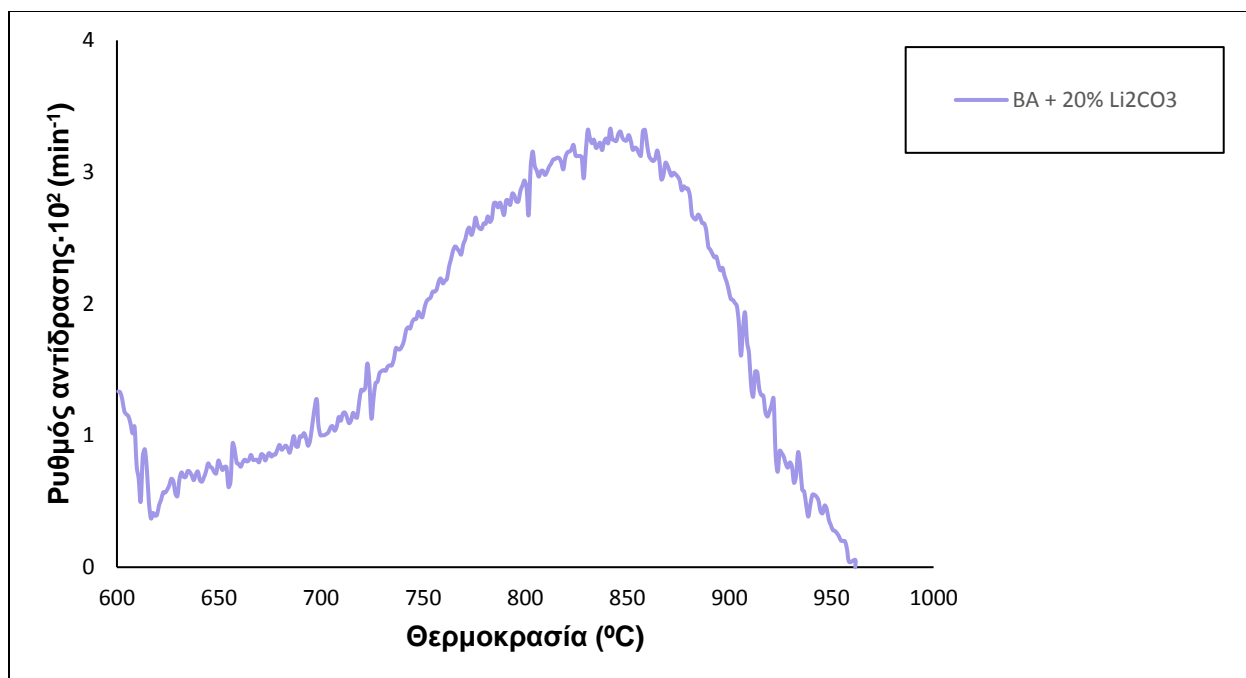


**Σχήμα 4.13:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του ηλιάνθου παρουσία καταλύτη  $K_2CO_3$

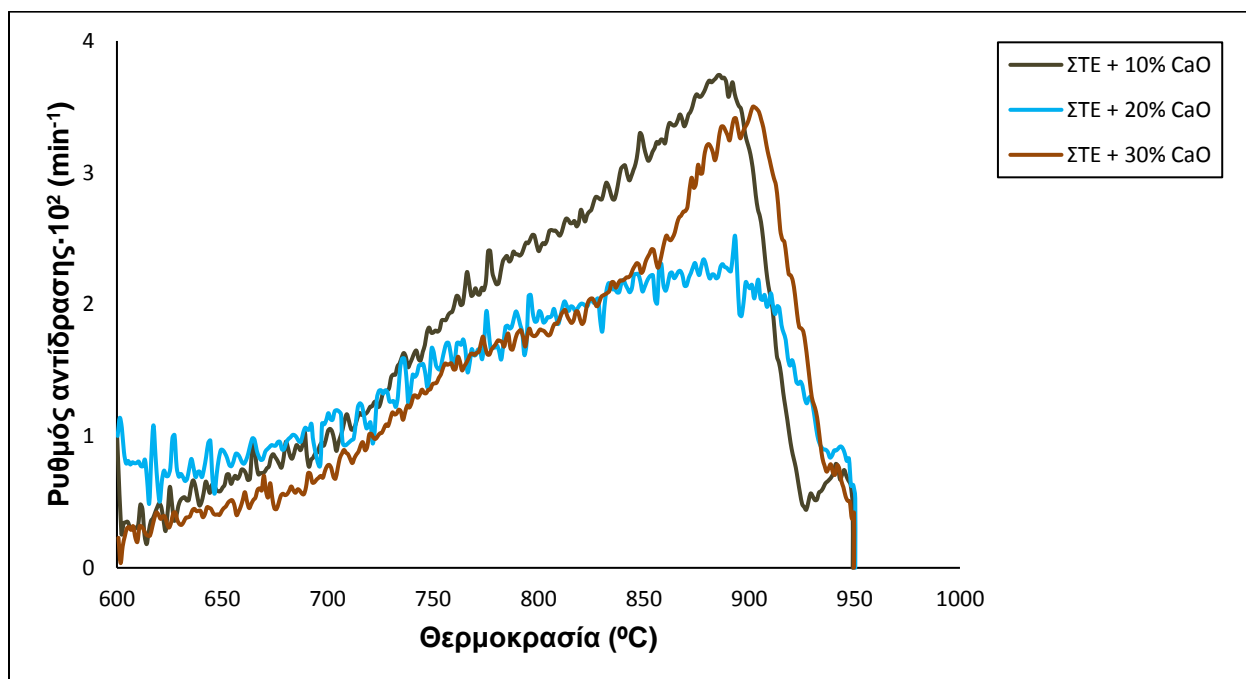


**Σχήμα 4.14:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των πευκοβελόνων παρουσία καταλύτη  $Li_2CO_3$

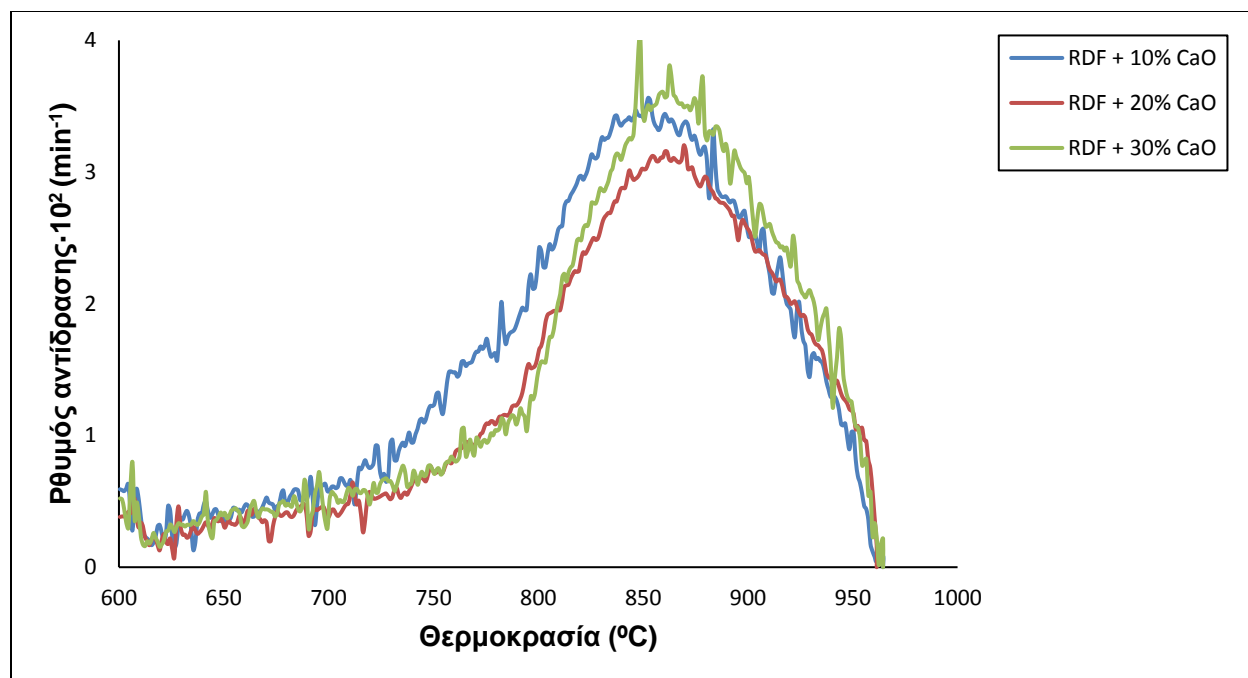




**Σχήμα 4.15:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του υπολείμματος βαμβακιού παρουσία καταλύτη Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



**Σχήμα 4.16:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των στέμφυλων παρουσία καταλύτη CaO



**Σχήμα 4.17:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του RDF παρουσία καταλύτη CaO

#### 4.4.2 Κινητικές παράμετροι

Στον Πίνακα 4.11, παρουσιάζονται οι κινητικές παράμετροι της αεριοποίησης των μεμονωμένων δειγμάτων παρουσία των καταλυτών CaO και K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, σε ποσοστό 10%.

**Πίνακας 4.11:** Κινητικές παράμετροι αεριοποίησης αρχικών δειγμάτων παρουσία καταλυτών CaO 10% και K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10%

Δείγμα	Αντίδραση	A (min <sup>-1</sup> )	E (kJ/mole)	c (%)	n	dev (%)
ΗΛ	1	1.50·10 <sup>8</sup>	201	100	0.55	2.30
ΗΛ+CaO	1	3.08·10 <sup>6</sup>	149	100	0.80	4.93
ΗΛ+ K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	3.96·10 <sup>6</sup>	158	100	0.91	3.90
ΠΕ	1	4.45·10 <sup>10</sup>	252	100	0.70	3.48

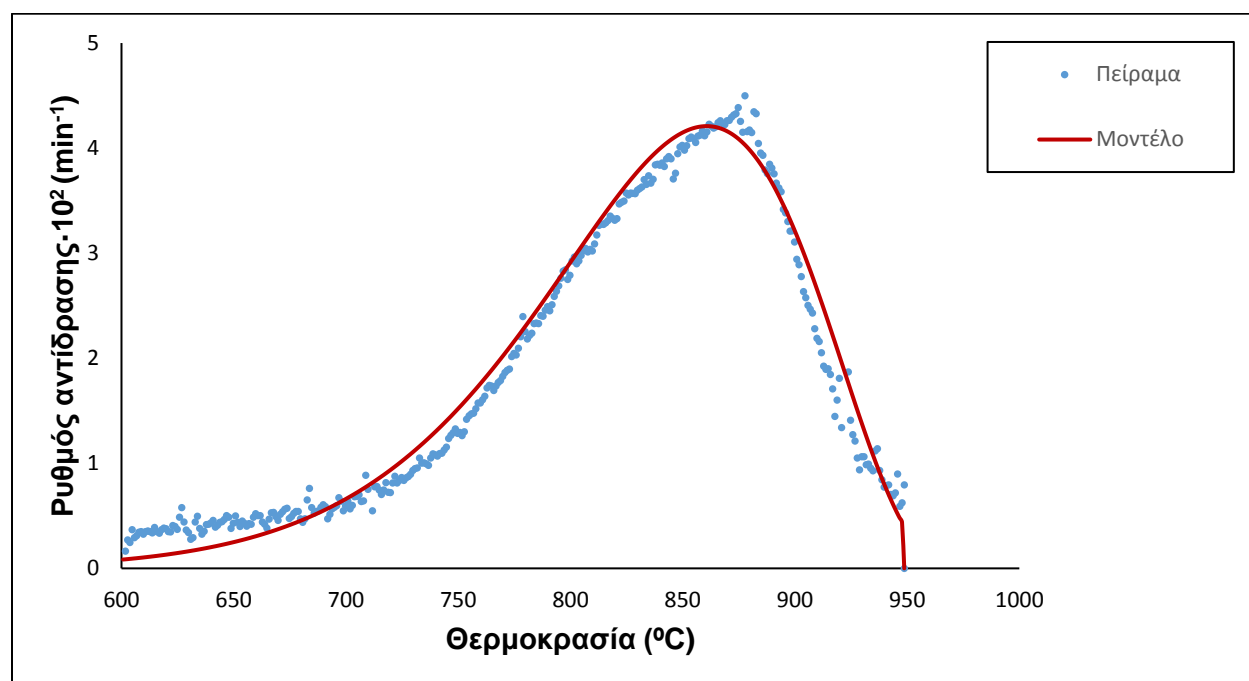
ΠΕ+CaO	1	$1.65 \cdot 10^{10}$	201	100	1.02	3.98
ΠΕ+ K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	$3.78 \cdot 10^{10}$	242	100	0.58	4.27
BA	1	$5.48 \cdot 10^5$	148	100	0.28	5.40
BA+CaO	1	$1.51 \cdot 10^5$	138	100	0.57	4.96
BA+ K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	$6.70 \cdot 10^4$	130	100	0.50	4.61
ΣΤΕ	1	$7.10 \cdot 10^{11}$	273	55	0.50	3.01
	2	$1.30 \cdot 10^5$	120	45	0.59	
ΣΤΕ+CaO	1	$5.02 \cdot 10^{11}$	266	50	0.72	4.02
	2	$1.20 \cdot 10^5$	114	50	0.85	
ΣΤΕ+ K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	$6.50 \cdot 10^{11}$	257	53	0.58	2.95
	2	$1.13 \cdot 10^5$	116	47	0.91	
RDF	1	$4.58 \cdot 10^9$	236	100	0.50	4.40
RDF+CaO	1	$4.30 \cdot 10^9$	147	100	0.91	3.71
RDF+ K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	$4.00 \cdot 10^9$	144	100	0.78	2.84

Από τον Πίνακα 4.11, είναι εμφανές πως η προσθήκη καταλυτών στα δείγματα, μείωσε την ενέργεια ενεργοποίησης σε σημαντικό βαθμό. Χαρακτηριστικά παραδείγματα δειγμάτων με σημαντική μείωση της ενέργειας ενεργοποίησής τους ήταν ο ηλίανθος, οι πευκοβελόνες και το RDF. Συγκεκριμένα, η ενέργεια ενεργοποίησης του ηλίανθου με την προσθήκη CaO 10% και K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10% μειώθηκε κατά 52 kJ/mole και 43 kJ/mole, αντίστοιχα. Όσον αφορά τις πευκοβελόνες, η προσθήκη CaO 10% μείωσε την ενέργεια ενεργοποίησης κατά 51 kJ/mole, ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης του RDF παρουσίασε τη μεγαλύτερη μείωση κατά 89 kJ/mole και 92 kJ/mole, παρουσία CaO 10% και K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10%, αντίστοιχα.

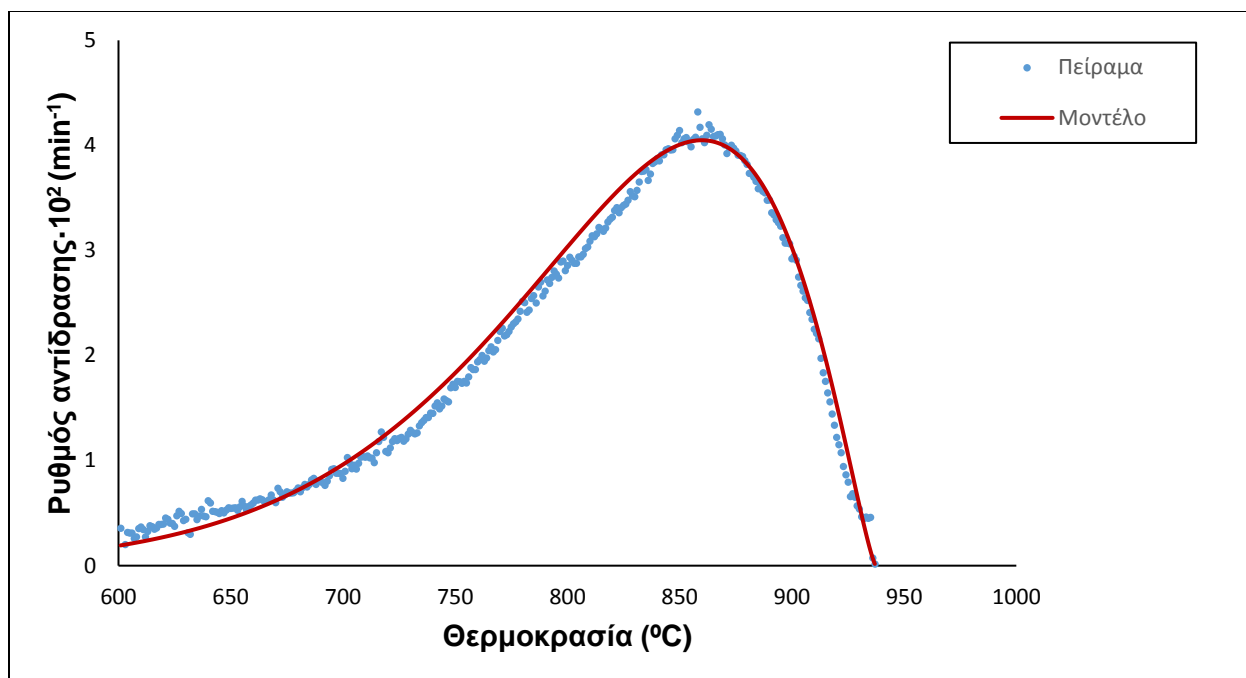
Οι τιμές των προεκθετικών παραγόντων παρουσίασαν επίσης μείωση, κάτι που επαληθεύεται και από τη μείωση του ρυθμού. Μεγαλύτερη μείωση στις κινητικές παραμέτρους επέφερε το CaO. Το γεγονός ότι η ενέργεια ενεργοποίησης και ο προεκθετικός παράγοντας έχουν την ίδια τάση, έχει αναφερθεί σε πληθώρα μελετών που αφορούσαν την καταλυτική αεριοποίηση εξανθρακωμάτων

και πιθανόν οφείλεται στην ύπαρξη πολλαπλών ενεργών κέντρων [59]. Η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα ήταν πολύ ικανοποιητική, με τιμές τυπικής απόκλισης 2.84-4.96%. Οι τιμές των κινητικών παραμέτρων υποδηλώνουν μία χημικά ελεγχόμενη διεργασία και βρίσκονται εντός των ορίων που προτείνει η βιβλιογραφία [24,72,73].

Στα Σχήματα 4.18 και 4.19 που ακολουθούν, παρουσιάζονται ενδεικτικά, τα κινητικά διαγράμματα για δύο από τα δείγματα που μελετήθηκαν, παρουσία καταλυτών. Τα κινητικά διαγράμματα των υπόλοιπων δειγμάτων φαίνονται στο Παράρτημα 4.4 (Σχ. Π28-Π35).



**Σχήμα 4.18:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του ηλίανθου παρουσία CaO 10%



**Σχήμα 4.19:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης των πευκοβελόνων παρουσία  $K_2CO_3$  10%

## 4.5 Αεριοποίηση Μιγμάτων παρουσία Καταλυτών

### 4.5.1 Χαρακτηριστικές παράμετροι

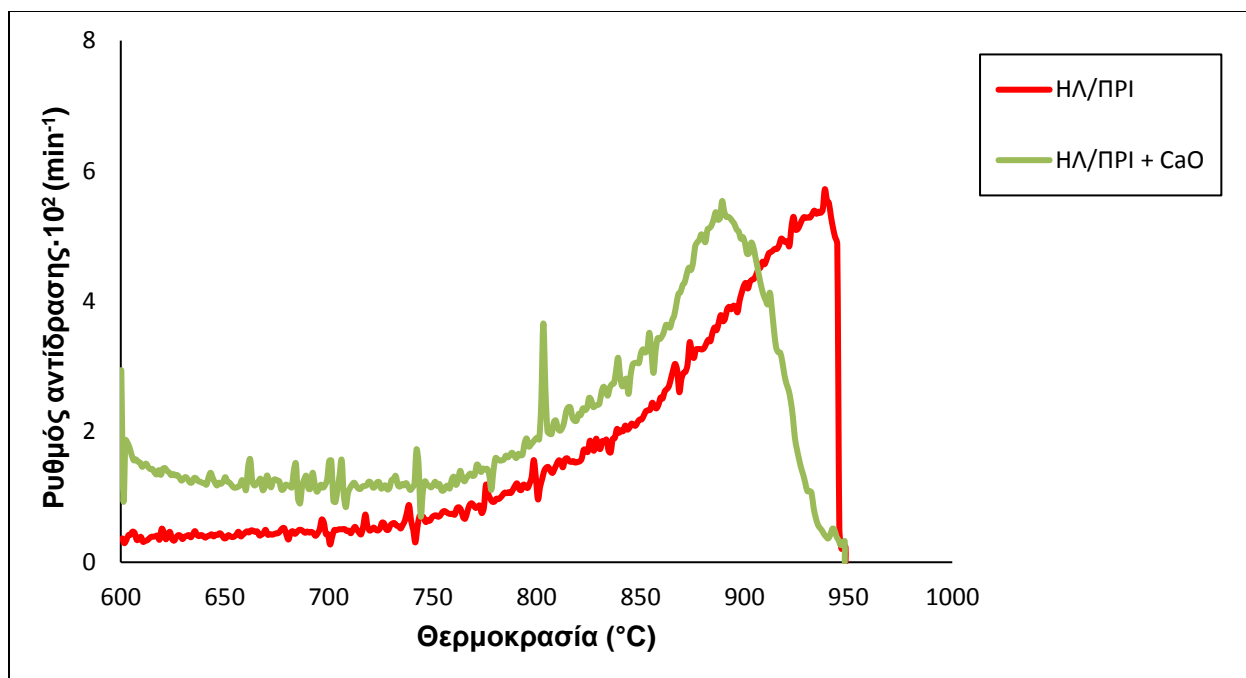
Στον Πίνακα 4.12 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι αεριοποίησης των μιγμάτων που μελετήθηκαν, παρουσία του καταλύτη  $CaO$ , ο οποίος εμπεριέχονταν σε ποσοστό 10%. Τα μίγματα Πευκοβελόνες/Πριονίδι και Βαμβάκι/Πριονίδι δε συμπεριλαμβάνονται, καθώς όπως φαίνεται η απόδοσή τους άνευ καταλύτη ήταν 100%, συνεπώς δεν πραγματοποιήθηκαν πειραματικές δοκιμές παρουσία αυτού.

**Πίνακας 4.12:** Χαρακτηριστικά αεριοποίησης μιγμάτων παρουσία καταλύτη CaO 10%

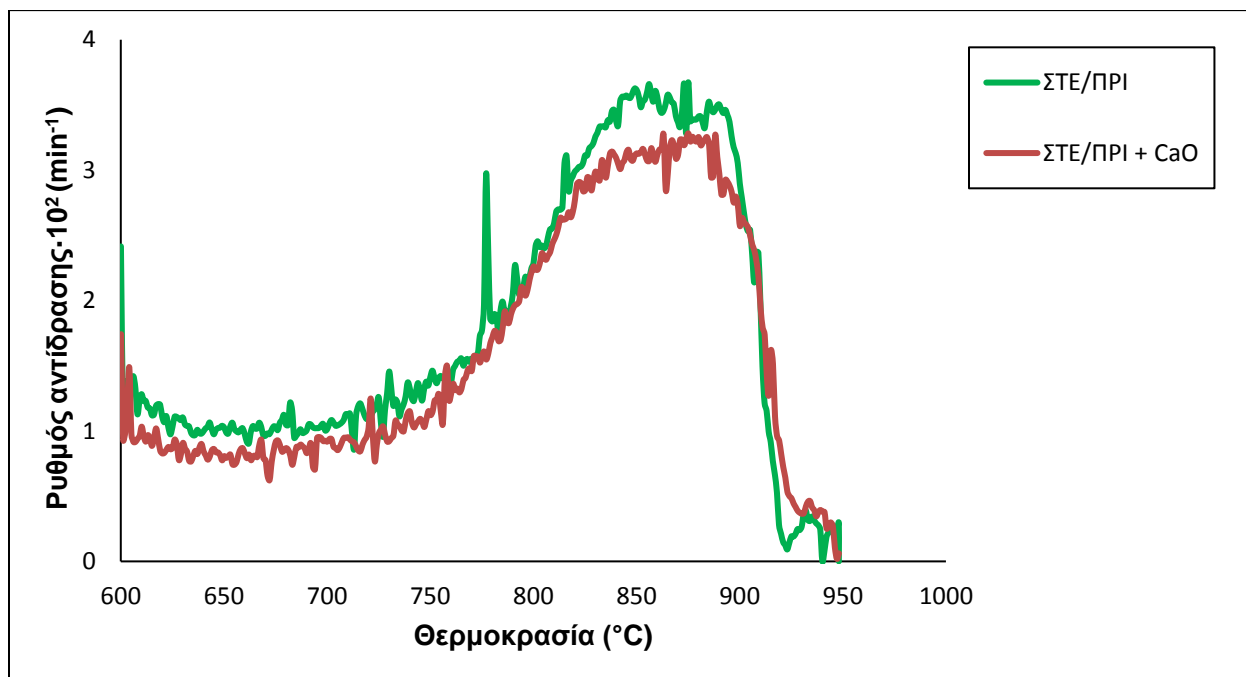
Δείγμα	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	R <sub>max</sub> ×10 <sup>2</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sub>f</sub> ×10 <sup>4</sup> (min <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> )	Απόδοση (%)
ΗΛ/ΠΡΙ	715	939	5.71	0.61	84.1
ΗΛ/ΠΡΙ+CaO	710	889	5.54	0.62	100.0
ΗΛ/RDF	700	940	4.76	0.51	74.5
ΗΛ/RDF+CaO	700	877	3.62	0.41	84.6
ΠΕ/ΠΡΙ	678	941	5.40	0.57	100.0
ΠΕ/ΠΡΙ+CaO	-----	-----	-----	-----	-----
ΠΕ/RDF	705	932	4.82	0.52	79.6
ΠΕ/RDF+CaO	685	912	5.23	0.57	89.9
ΒΑ/ΠΡΙ	750	909	6.47	0.71	100.0
ΒΑ/ΠΡΙ+CaO	-----	-----	-----	-----	-----
ΒΑ/RDF	696	912	6.33	0.69	86.4
ΒΑ/RDF+CaO	672	867	5.75	0.66	89.3
ΣΤΕ/ΠΡΙ	700	875	3.67	0.42	88.3
ΣΤΕ/ΠΡΙ+CaO	700	876	3.28	0.37	95.8
ΣΤΕ/RDF	670	876	3.68	0.42	68.6
ΣΤΕ/RDF+CaO	655	875	3.64	0.42	86.5

Από τον Πίνακα 4.12, παρατηρείται πως η προσθήκη CaO στα μίγματα αύξησε σημαντικά την απόδοση σε CO, φτάνοντας σε ποσοστό 100% στην περίπτωση του μίγματος Ηλίανθος/Πριονίδι. Όταν το RDF αναμίχθηκε με ξυλώδη δείγματα παρουσία καταλύτη CaO (10%), η απόδοση σε CO αυξήθηκε από 3-18% περίπου. Επίσης, η μέγιστη θερμοκρασία της αεριοποίησης παρουσίασε γενικά μείωση για όλα τα μίγματα. Τέλος, ο ρυθμός της αντίδρασης παρουσίασε μείωση στην πλειοψηφία των δειγμάτων, πιθανόν, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των μιγμάτων σε ανόργανη ύλη.

Στα Σχήματα 4.20 και 4.21 παρουσιάζονται τα διαγράμματα DTG της αεριοποίησης για τα μίγματα με το πριονίδι, παρουσία και μη του καταλύτη CaO, στα οποία φαίνεται ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης για καθένα από αυτά. Τα διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των υπόλοιπων δειγμάτων φαίνονται στο Παράρτημα 4.5 (Σχ. Π36-Π39).



**Σχήμα 4.20:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του μίγματος ΗΛ/ΠΡΙ, παρουσία και άνευ καταλύτη CaO



**Σχήμα 4.21:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του μίγματος ΣΤΕ/ΠΡΙ, παρουσία και άνευ καταλύτη CaO

#### 4.5.2 Κινητικές παράμετροι

Στον Πίνακα 4.13, φαίνονται οι κινητικές παράμετροι της αεριοποίησης των μιγμάτων, παρουσία του καταλύτη CaO, σε ποσοστό 10%. Τα μίγματα Πευκοβελόνες/Πριονίδι και Βαμβάκι/Πριονίδι δε συμπεριλαμβάνονται, καθώς όπως φαίνεται η απόδοσή τους άνευ καταλύτη ήταν 100% , συνεπώς δεν πραγματοποιήθηκαν πειραματικές δοκιμές παρουσία αυτού.

**Πίνακας 4.13:** Κινητικές παράμετροι αεριοποίησης μιγμάτων παρουσία καταλύτη CaO 10%

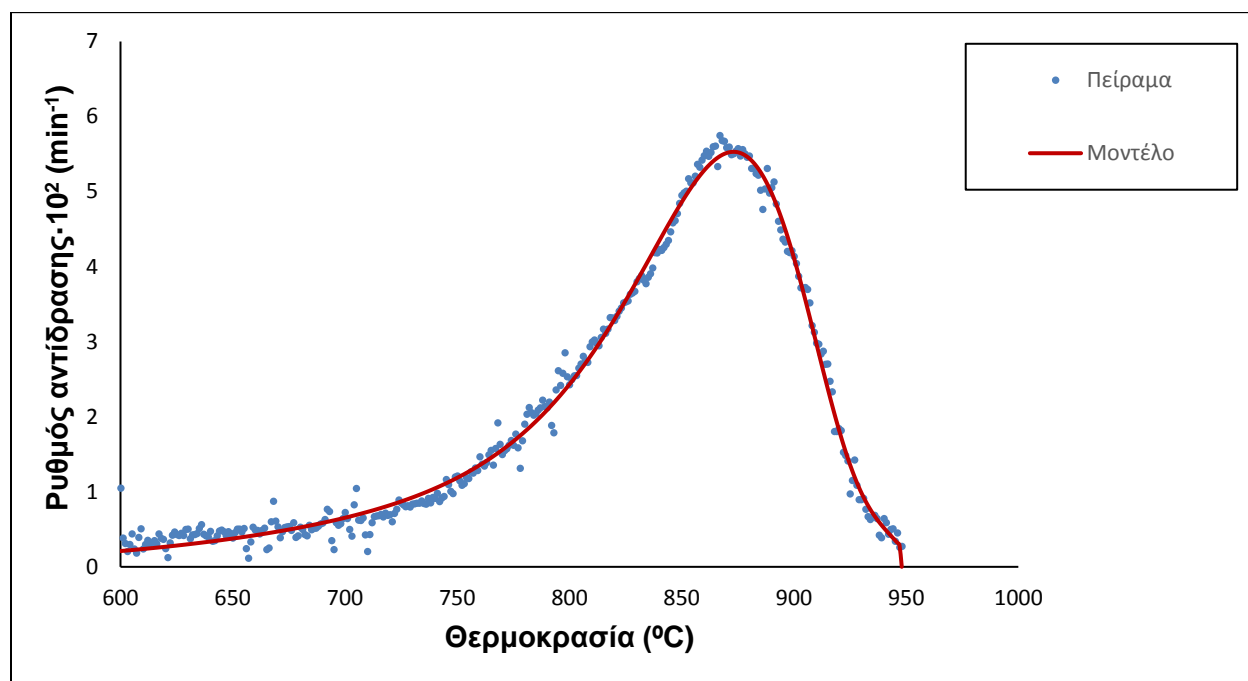
Δείγμα	Αντίδραση	A (min <sup>-1</sup> )	E (kJ/mole)	c (%)	n	dev (%)
ΗΛ/ΠΡΙ	1	1.57·10 <sup>8</sup>	205	100	0.30	4.20
ΗΛ/ΠΡΙ+CaO	1	1.20·10 <sup>8</sup>	175	100	0.41	3.43
ΗΛ/RDF	1	1.48·10 <sup>9</sup>	227	100	1.58	4.27
ΗΛ/RDF+CaO	1	1.40·10 <sup>9</sup>	216	100	0.39	2.74
ΠΕ/ΠΡΙ	1	6.01·10 <sup>11</sup>	284	100	1.13	3.29
ΠΕ/ΠΡΙ+CaO	----	----	----	----	----	----
ΠΕ/RDF	1	3.25·10 <sup>10</sup>	250	100	1.90	4.93
ΠΕ/RDF+CaO	1	2.98·10 <sup>10</sup>	155	100	0.56	2.53
ΒΑ/ΠΡΙ	1	1.07·10 <sup>10</sup>	242	100	0.48	2.66
ΒΑ/ΠΡΙ+CaO	----	----	----	----	----	----
ΒΑ/RDF	1	1.42·10 <sup>6</sup>	159	100	0.37	3.10
ΒΑ/RDF+CaO	1	1.38·10 <sup>6</sup>	154	100	0.57	2.58
ΣΤΕ/ΠΡΙ	1	4.48·10 <sup>11</sup>	270	50	0.50	5.42
	2	5.80·10 <sup>11</sup>	175	50	0.50	
	1	4.10·10 <sup>11</sup>	265	50	0.52	4.00
ΣΤΕ/ΠΡΙ+CaO	2	5.20·10 <sup>11</sup>	171	50	0.60	
	1	7.69·10 <sup>11</sup>	268	50	0.74	2.78
ΣΤΕ/RDF	2	1.37·10 <sup>9</sup>	157	50	0.59	
	1	2.70·10 <sup>11</sup>	203	50	0.65	2.53
ΣΤΕ/RDF+CaO	2	1.76·10 <sup>8</sup>	109	50	1.15	

Από τις τιμές των κινητικών παραμέτρων του Πίνακα 4.13, παρατηρείται ότι η παρουσία του CaO οδήγησε σε μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης όλων των μιγμάτων, κατά 5-95 kJ/mole, με το μίγμα Πευκοβελόνες/RDF να έχει τη μεγαλύτερη μείωση. Μείωση παρουσίασαν επίσης και οι τιμές των προεκθετικών παραγόντων. Η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα ήταν πολύ ικανοποιητική και στην περίπτωση των μιγμάτων, με τιμές τυπικής απόκλισης μεταξύ

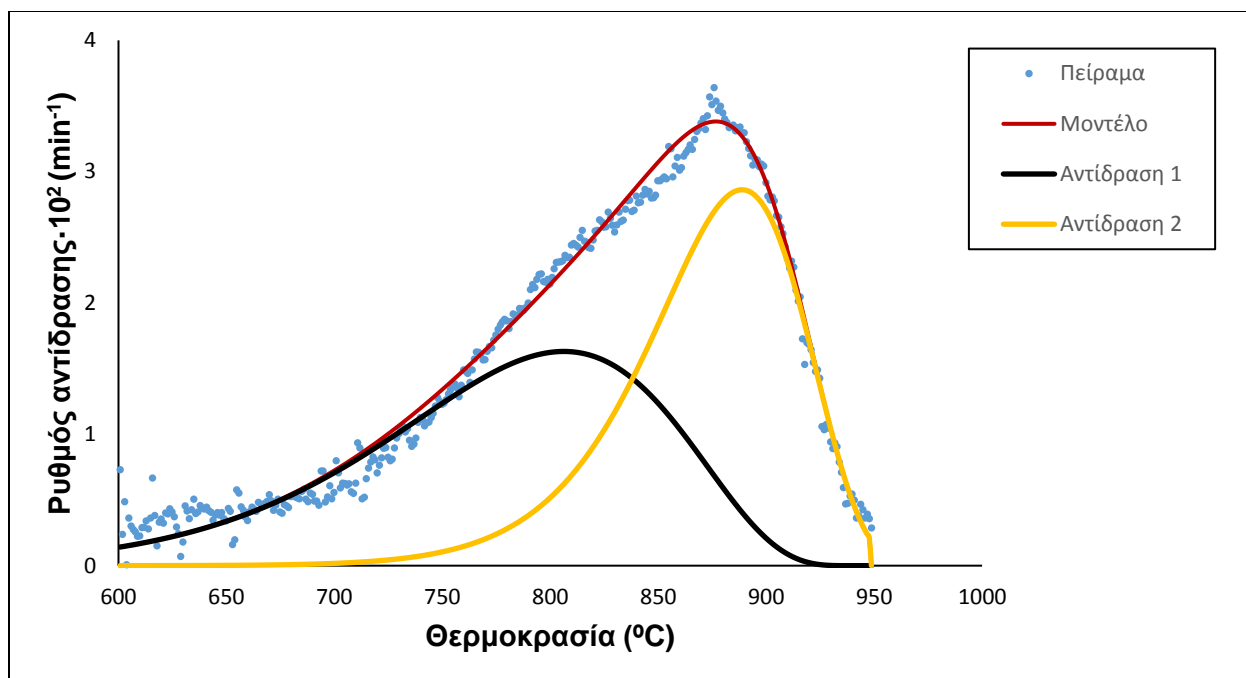


2.53% και 4%. Οι τιμές των κινητικών παραμέτρων βρίσκονται εντός των ορίων της βιβλιογραφίας [24,72,73] και υποδηλώνουν μία χημικά ελεγχόμενη διεργασία.

Στα Σχήματα 4.22 και 4.23 που ακολουθούν, παρουσιάζονται ενδεικτικά, τα κινητικά διαγράμματα για δύο από τα μίγματα που μελετήθηκαν, παρουσία CaO. Τα κινητικά διαγράμματα των υπόλοιπων δειγμάτων παρουσιάζονται στο Παράρτημα 4.5 (Σχ. Π40-Π43).



**Σχήμα 4.22:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος BA/RDF παρουσία CaO



**Σχήμα 4.23:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος ΣΤΕ/RDF παρουσία CaO

## Κεφάλαιο 5

### Συμπεράσματα

Όλα τα αρχικά δείγματα παρουσίασαν υψηλά ποσοστά πτητικών συστατικών (72-85%), ενώ τα δείγματα των στέμφυλων και του RDF παρουσίασαν και υψηλά ποσοστά τέφρας. Τα ποσοστά του θείου ήταν χαμηλά για όλα τα δείγματα, ενώ το άζωτο ήταν σχετικά υψηλό στον ηλιάνθο και τα στέμφυλα. Η μέγιστη θερμογόνο δύναμη κυμάνθηκε από 17.4 MJ/kg έως 30.9 MJ/kg, με το RDF να παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή. Το RDF παρουσίασε επίσης την υψηλότερη απόδοση σε αέριο πυρόλυσης, ενώ τα στέμφυλα και το πριονίδι, σε εξανθράκωμα και έλαιο, αντίστοιχα.

Όσον αφορά τα εξανθρακώματα, το περιεχόμενό τους σε άνθρακα αυξήθηκε, ενώ το υδρογόνο και το οξυγόνο μειώθηκαν, λόγω αντιδράσεων αφυδάτωσης, αφυδροξυλίωσης ή/και αποκαρβοξυλίωσης κατά το στάδιο της πυρόλυσης. Η θερμογόνο δύναμη παρουσίασε διακυμάνσεις. Το δείγμα των στέμφυλων χαρακτηρίστηκε από τη χαμηλότερη τιμή ειδικής επιφάνειας και το πριονίδι από την υψηλότερη. Η ανάλυση FTIR έδειξε αύξηση των αρωματικών συστατικών των εξανθρακωμάτων και ύπαρξη παραγώγων βενζολίου και κυκλοαλκενίων για όλα τα δείγματα. Το περιεχόμενο των υπολειμμάτων βάμβακος και των στέμφυλων σε K ήταν υψηλό, ενώ το Ca ήταν υψηλό για την πλειοψηφία των δειγμάτων. Τα ποσοστά των Al, Si και Fe ήταν αρκετά χαμηλά για τα περισσότερα δείγματα.

Από τη μελέτη των χαρακτηριστικών θερμικής ανάλυσης των εξανθρακωμάτων των αγροτικών και δασικών αποβλήτων και των μιγμάτων τους με τα βιομηχανικά απόβλητα, συμπεραίνονται τα εξής:

- Ο μέγιστος ρυθμός αεριοποίησης ήταν εντός του θερμοκρασιακού εύρους 870°C-950°C
- Η σειρά αντιδραστικότητας ήταν: BA>ΠΠΙ>ΗΛ>ΣΤΕ>RDF>ΠΕ
- Τα υπολείμματα βάμβακος παρουσίασε τον υψηλότερο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης και το πριονίδι την υψηλότερη απόδοση σε CO
- Η ανάμιξη των βιομηχανικών αποβλήτων με τα αγροτικά και δασικά απόβλητα αύξησε την απόδοση σε CO

- Δεν παρατηρήθηκε συσχέτιση μεταξύ αντιδραστικότητας και ειδικής επιφάνειας και αντιδραστικότητας και περιεχομένου K και Na των εξανθρακωμάτων
- Απαιτήθηκε υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης, προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση Boudouard, η οποία κυμάνθηκε από 120 kJ/mole έως 298 kJ/mole, με την υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης να αντιστοιχεί στο πριονίδι. Οι τιμές αυτές υποδηλώνουν μία χημικά ελεγχόμενη διεργασία
- Η τάξη της αντίδρασης κυμάνθηκε μεταξύ 0.28 και 0.70
- Από τις χαμηλές τιμές της τυπικής απόκλισης αποδεικνύεται ότι το μοντέλο έκανε καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων

Από τη μελέτη των χαρακτηριστικών θερμικής ανάλυσης των εξανθρακωμάτων των αρχικών δειγμάτων, παρουσία καταλυτών, συμπεραίνονται τα εξής:

- Η προσθήκη καταλυτών αύξησε την απόδοση σε CO κατά 1-76%, σε σχέση με τα αρχικά δείγματα
- Η προσθήκη καταλυτών μείωσε τη μέγιστη θερμοκρασία της αεριοποίησης και τον ρυθμό, λόγω εμπλουτισμού των δειγμάτων σε ανόργανα συστατικά
- Το  $K_2CO_3$  και το  $CaO$  συνέβαλαν περισσότερο στη βελτιστοποίηση της διεργασίας, σε σχέση με το  $Li_2CO_3$
- Η μίξη των δειγμάτων με βιοέλαιο μείωσε το ρυθμό της αντίδρασης στις υψηλές θερμοκρασίες και αύξησε την απόδοση σε CO
- Η προσθήκη καταλυτών και ειδικά του  $CaO$ , μείωσε την ενέργεια ενεργοποίησης έως και 89 kJ/mole
- Αναμιγνύοντας τα αγροτικά ή δασικά απόβλητα με τα βιομηχανικά απόβλητα, παρουσία  $CaO$  ως καταλύτη, η απόδοση αυξήθηκε περαιτέρω κατά 3-26%

# Βιβλιογραφία

- [1] Βάμβουκα Δ., Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιόλα (2009)
- [2] <https://www.iene.gr/energyb2b/articlefiles/biomaza/christou.pdf>
- [3] Panoutsou P., Eleftheriadis J., Nikolaou A., Biomass supply in EU27 from 2010 to 2030, Energy Policy, 37, 5675–5686, (2009)
- [4] Hoogwijk M., Faaij A., Van den Broek R., Berndes G., Gielen D., Turkenburg W., Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy, Biomass and Bioenergy, vol. 25, p. 119 – 133, (2003)
- [5] Π. Γραμμέλης, Διδακτορική Διατριβή με τίτλο: ‘Ενεργειακή Αξιοποίηση Βιομάζας σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης’, ΕΜΠ (2003)
- [6] Κ. Έσσερ, Διπλωματική Εργασία με τίτλο: ‘Εκτίμηση της ποιότητας βιοεξανθρακωμάτων ως βελτιωτικά εδάφους’ Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης (2019)
- [7] ΚΑΠΕ, Ετήσια έκθεση 2009
- [8] Wang G., Zhang J., Hou X., Shao J., Geng W., Study on CO<sub>2</sub> gasification properties and kinetics of biomass chars and anthracite char, Bioresour. Technol. 177 (2015) 66-73
- [9] Ahmed I.I., Gupta A.K., Kinetics of woodchips char gasification with steam and carbon dioxide, Appl. Energy 88 (2011) 1613-1619
- [10] Li S.D., Chen X.L., Wang L., Liu A.B., Yu G.S., Co-pyrolysis behaviors of saw dust and Shenfu coal in drop tube furnace and fixed bed reactor, Bioresour. Technol. 148 (2013) 24-29
- [11] McKendry P., Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, Bioresour. Technol. 83 (2002) 47-54
- [12] Higman C., van der Burgt M., Gasification, El Sevier 403 (2003)

- [13] Srirangan K., Akawi L., Moo-Young M., Chou C., Towards sustainable production of clean energy carriers from biomass resources, *Appl. Energy* 100 (2012) 86-172
- [14] McKendry P., Energy production from biomass (Part 3): gasification technologies, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 55-63
- [15] Lopez-Gonzalez D., Fernandez-Lopez M., Valverde JL, Sanchez-Silva L., Gasification of lignocellulosic biomass char obtained from pyrolysis: kinetic and evolved gas analyses, *Energy* (2014) 71:456-67
- [16] Nocquet T., Dupont C., Commandre JM, Grateau M., Thiery S., Salvador S., Volatile species release during torrefaction of wood and its macromolecular constituents: part 1- experimental study, *Energy* (2014) 72:180-7
- [17] Xiao R., Yang W., Kinetics characteristics of straw semi-char gasification with carbon dioxide, *Bioresour. Technol.* 207 (2016) 180-187
- [18] Roncancio R., Ulcay M.S., Arango J.E., Gore J.P., Experimental study of CO<sub>2</sub> corn stover char gasification using iron nitrate as a catalyst under a high-pressure environment, *Fuel* 267 (2020) 117-237
- [19] Johnson JL, *Kinetics of coal gasification: a compilation of research*. New York: Wiley (1979)
- [20] Wang H., Chen Z., Zhang X., Li Z., Fang N., Liu X., Thermal decomposition mechanisms of coal and coal chars under CO<sub>2</sub> atmosphere using a distributed activation energy model, *Thermochimica Acta* 662 (2018) 41-46
- [21] <https://en.wikipedia.org/wiki/Gasification>
- [22] <https://www.valmet.com/energyproduction/gasification/>
- [23] Lahijani P., Zainal Z.A., Mohamed A.R., Mohammadi M., CO<sub>2</sub> gasification reactivity of biomass char: catalytic influence of alkali, alkaline earth and transition metal salts, *Bioresour. Technol.* (2013) 144:288-95

- [24] Sadhwani N., Adhikari S., Eden M.R., Wang Z., Baker R., Southern pines char gasification with CO<sub>2</sub>- Kinetics and effect of alkali and alkaline earth metals, *Fuel Processing Technology* 150 (2016) 64-70
- [25] Xie Y., Yang H., Zeng K., Zhu Y., Hu J., Mao Q., Liu Q., Chen H., Study on CO<sub>2</sub> gasification of biochar in molten salts: reactivity and structure evolution, *Fuel* 254 (2019)
- [26] Gupta A., Thengane S.K., Mahajani S., CO<sub>2</sub> gasification of char from lignocellulosic garden waste: Experimental and kinetic study, *Bioresour. Technol.* 263 (2018) 180-191
- [27] Zhang F., Xu D., Wang Y., Argyle M.D., Fan M., CO<sub>2</sub> gasification of Powder River Basin coal catalyzed by a cost-effective and environmentally friendly iron catalyst, *Appl. Energy* (2015) 145:295-305
- [28] Lahijani P., Zainal Z.A., Mohamed A.R., Catalytic effect of iron species on CO<sub>2</sub> gasification reactivity of oil palm shell char, *Thermochim. Acta* 546 (2012) 24-31
- [29] Kumar N., Role of catalysts in biomass gasification with carbon dioxide, master's thesis, Purdue University (2015)
- [30] Hurley S., Li H., Xu C., Effects of impregnated metal ions on air/CO<sub>2</sub>-gasification of woody biomass, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 9301-9307
- [31] Vamvuka D., Karouki E., Sfakiotakis S., Salatino P., Gasification of Waste Biomass Chars by Carbon Dioxide via Thermogravimetry-Effect of Catalysts, *Combustion Science and Technology* (2011)
- [32] Pooya L., Zainal A. Z., Maedeh M., Abdul R. M., Conversion of the greenhouse gas CO<sub>2</sub> to the fuel gas CO via the Boudouard Reaction, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2014)
- [33] Hunt J., Ferrari A., Lita A., Crosswhite M., Ashley B., Stiegman AE, Microwave-specific enhancement of the carbon-carbon dioxide (Boudouard) reaction. *J Phys Chem C* 2013; 117;26871-80

- [34] Conway E. Modern aspects of electrochemistry no. 38. New York; (2005)
- [35] Ergun S., Kinetics of the reaction of carbon with carbon dioxide, J Phys. Chem. (1956)
- [36] Fermoso J., Stevanov C., Moghtaderi B., Arias B., Pevida C., Plaza MG. et al., High-pressure gasification reactivity of biomass chars produced at different temperatures, J Anal Appl. Pyrolysis (2009)
- [37] Gonzalez JD, Mondragon F., Espinal JF, Effect of calcium on gasification of carbonaceous materials with CO<sub>2</sub>: a DFT study, Fuel (2012)
- [38] Bouraoui Z., Jeguirim M., Guizani C., Limousy L., Dupont C., Gadiou R., Thermogravimetric study on the influence of structural, textural and chemical properties of biomass chars on CO<sub>2</sub> gasification reactivity, Energy 88 (2015) 703-710
- [39] Li R., Zhang J., Wang G., Ning X., Wang H., Wang P., Study on CO<sub>2</sub> gasification reactivity of biomass char derived from high-temperature rapid pyrolysis, Appl. Therm. Engineering 121 (2017) 1022-1031
- [40] Bui H.H., Wang L., Tran K.Q., Skreiberg O., CO<sub>2</sub> gasification of charcoals produced at various pressures, Fuel Processing Technology 152 (2016) 207-214
- [41] Arena U., Process and technological aspects of municipal solid waste gasification, Waste Manage (2012) 32:625-39
- [42] He M., Xiao B., Hu Z., Liu S., Guo X., Luo S., Syngas production from catalytic gasification of waste polyethylene: influence of temperature on gas yield and composition, Int. J. Hydrogen Energy (2009) 34:1342-8
- [43] Weissmehl K., Arpe H-J, Industrial organic chemistry, Darmstadt; Wiley (2008)
- [44] Sun S., Tian H., Zhao Y., Experimental and numerical study of biomass flash pyrolysis in an entrained flow reactor, Bioresource Technol. 101 (10) (2010)



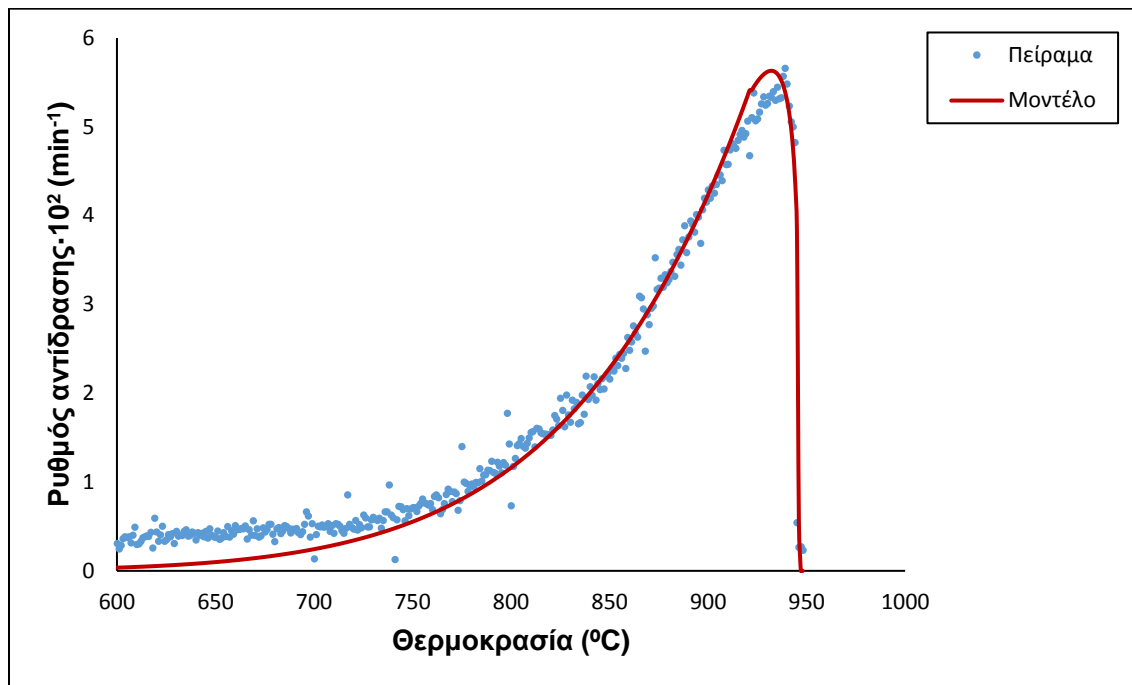
- [45] Parvez A.M., Wu T., Hong Y., Chen W., Lester E.H., Mareta S., Afzal M., Gasification reactivity and synergistic effect of conventional and microwave pyrolysis derived algae chars in CO<sub>2</sub> atmosphere, *Journal of the Energy Institute* 92 (2019) 730-740
- [46] Lahijani P., et al., Conversion of the greenhouse gas CO<sub>2</sub> to the fuel gas CO via the Boudouard reaction: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 41 (2015) 615-632
- [47] Yi Q., et al., Carbon cycle in advanced coal chemical engineering, *Chem. Soc. Rev.* 44 (15) (2015) 5409-5445
- [48] Vamvuka D., Karouki E., Sfakiotakis S., Gasification of waste biomass chars by carbon dioxide via thermogravimetry. Part I: Effect of mineral matter, *Fuel* 90 (2011) 1120-1127
- [49] Zhang Y., et al., Modeling of catalytic gasification kinetics of coal char and carbon, *Fuel* 89 (1) (2010) 152-157
- [50] Yuan S., et al., CO<sub>2</sub> gasification kinetics of biomass char derived from high temperature rapid pyrolysis, *Energy Fuels* 25 (5) (2011) 2314-2321
- [51] Beagle E., Wang Y., Bell D., Belmont E., Co-gasification of pine and oak biochar with sub-bituminous coal in carbon dioxide, *Bioresour. Technol.* 251 (2018) 31-39
- [52] Zhang Y., Ashizawa M., Kajitani S., Miura K., Proposal of semi-empirical kinetic model to reconcile with gasification reactivity profiles of biomass chars, *Fuel* 87 (2008) 475-481
- [53] Preciado-Hernandez J, Zhang J, Zhu M, Zhang Z. An experimental study of CO<sub>2</sub> gasification kinetics during activation of a spent tyre pyrolysis char. *Chemical Engineering Research and Design* 149 (2019);129-137
- [54] [www.pragolab.cz](http://www.pragolab.cz)
- [55] Demirbas MF. Microalgae as a feedstock for biodiesel. *Energy Educ. Sci Technol Part A* (2010);25:31-43.
- [56] [www.repository.kallipos.gr](http://www.repository.kallipos.gr)

- [57] Kpteijn F., Moulijj J. Kinetics of the potassium carbonate-catralyzed CO<sub>2</sub> gasification of activated carbon. *Fuel* (1983);62:221
- [58] McKee DW, Chatterji D. The catalytic behavior of alkali metal carbonates and oxides in graphite oxidation reactions. *Carbon* (1975);13:381
- [59] Vamvuka D., Sfakiotakis S., Gasification Reactivity and Mass Spectrometric Analysis of Gases of Energy Crop Chars under CO<sub>2</sub> Atmosphere, *Energy Fuels* 29 (2015) 3215-3223
- [60] Ramos A., Monteiro E., Silva V., Rouboa A., Co-gasification and recent developments on waste-to-energy conversion: A review, *Renew. Sustsain. Energ. Rev.* 81 (2018) 380-396
- [61] Duman G., Uddin M., Yanik J., The effect of char properties on gasification reactivity, *Fuel Process. Technol.* 118 (2014) 75-81
- [62] Mafu L., Neomagus H., Everson R., Okolo G., Strydom C., Bunt J., The carbon dioxide gasification characteristics of biomass char samples and their effect on coal gasification reactivity during co-gasification, *Bioresour. Technol.* 258 (2018) 70-78
- [63] Eshun J., Wang L., Ansah E., Shahbazi A., Schimmel K., Kabadi V., Aravamudhan S., Characterization of the physicochemical and structural evolution of biomass particles during combined pyrolysis and CO<sub>2</sub> gasification, *J. Energ. Inst.* 92 (2019) 82-93
- [64] Masnadi M., Grace J., Bi X., Lim C., Ellis N., From fossil fuels towards renewable: Inhibitory and catalytic effects on carbon thermochemical conversion during co-gasification of biomass with fossil fuels, *Appl. Energ.* 140 (2015) 196-209
- [65] Chew J., Soh M., Sunarso J., Yong S., Doshi V., Bhattacharya S., Isothermal kinetic study of CO<sub>2</sub> gasification of torrefied oil palm biomass, *Biomass Bioenergy* 134 (2020) 105487
- [66] Lahijani P., Mohammadi M., Mohamed A., Investigation of synergism and kinetic analysis during CO<sub>2</sub> co-gasification of scrap tire char and agro-wastes, *Renew. Energy* 142 (2019) 147-157
- [67] Pahla G, Ntuli F., Muzenda E., Torrefaction of landfill food waste for possible application in biomass co-firing, *Waste Manag.* 71 (2018) 512-520

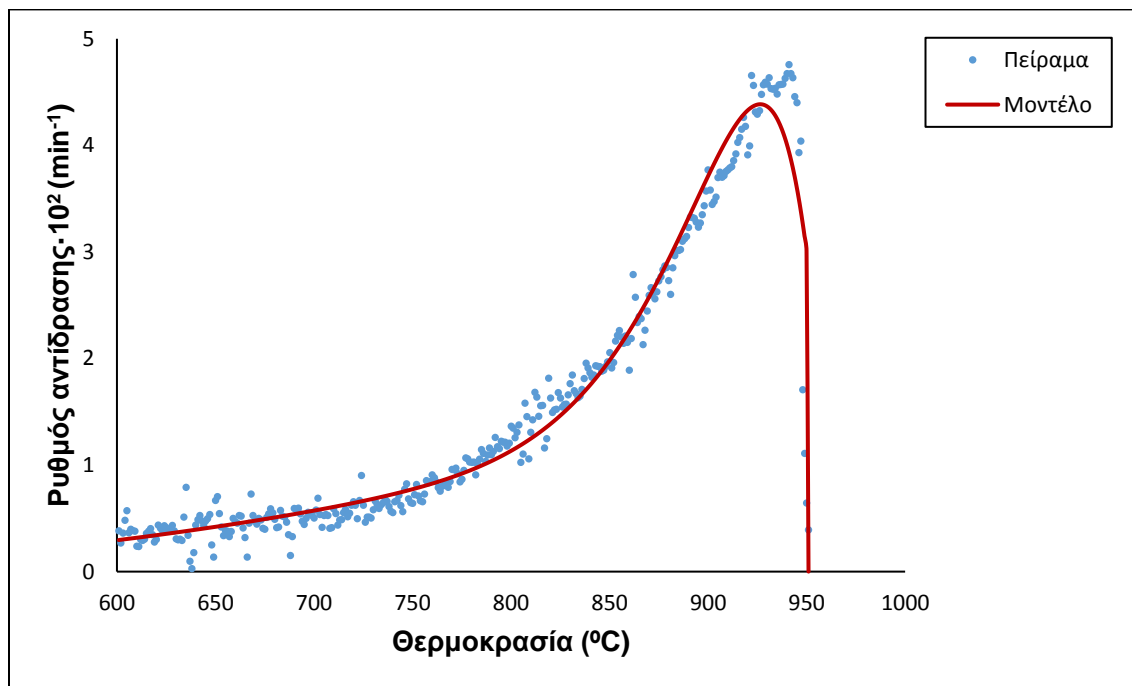
- [68] Albuquerque J., Sanchez M., Mora M., Barron M., Slow pyrolysis of relevant biomasses in the Mediterranean basin. Part 2. Char characterization for carbon sequestration and agricultural uses, *J. Clean. Prod.* 120 (2014) 191-197
- [69] Liu Z., Zhang F., Liu H., Ba F., Yan S., Hu J., Pyrolysis/gasification of pine sawdust biomass briquettes under carbon dioxide atmosphere: Study on carbon dioxide reduction (utilization) and biochar briquettes physicochemical properties, *Bioresour. Technol.* 249 (2018) 983-991
- [70] Vamvuka D., Esser K., Komnitsas K., Investigating the suitability of grape husks biochar, municipal solid wastes compost and mixtures of them for agricultural applications to Mediterranean soils, *Resources* 9 (2020) 1-14
- [71] Huang J., Zhang J., Liu J., Xie W., Kuo J., Chang K., Buyukada M., Evrendilek F., Sun S., Thermal conversion behaviors and products of spent mushroom substrate in CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> atmospheres: Kinetic, thermodynamic, TG and Py-GC/MS analyses, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 139 (2019) 177-186
- [72] Iwaki H., Ye S., Katagiri H., Kitagawa K., Wastepaper gasification with CO<sub>2</sub> or steam using catalysts of molten carbonates, *Appl. Catal. A* 270 (2004) 237-243
- [73] Jin G., Iwaki H., Arai N., Kitagawa K., Study on the gasification of wastepaper/carbon dioxide catalyzed by molten carbonate salts, *Energy* 30 (2005) 1192-1203

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

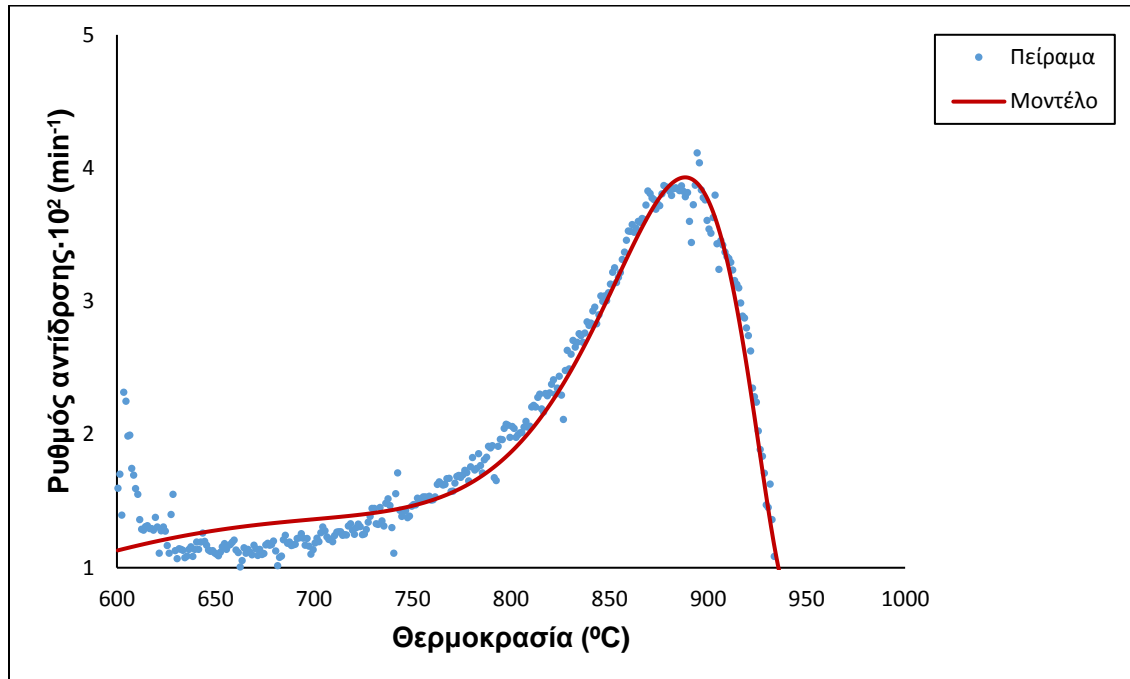
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4.3



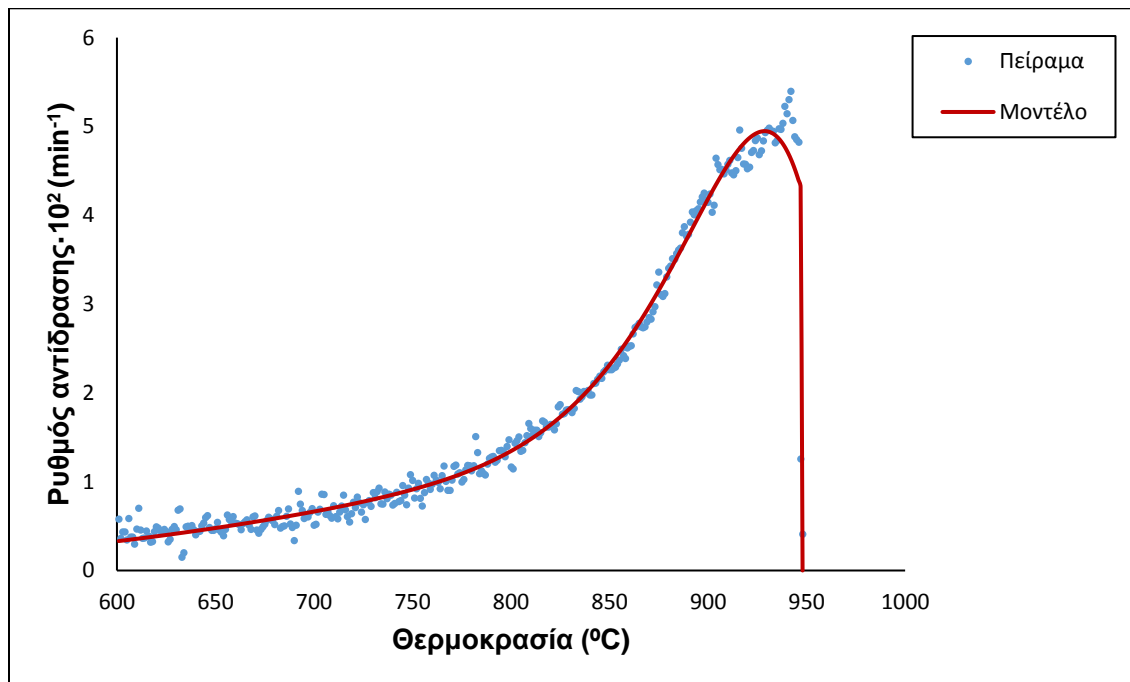
Σχήμα Π1: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος ΗΛ/ΠΡΙ 70:30



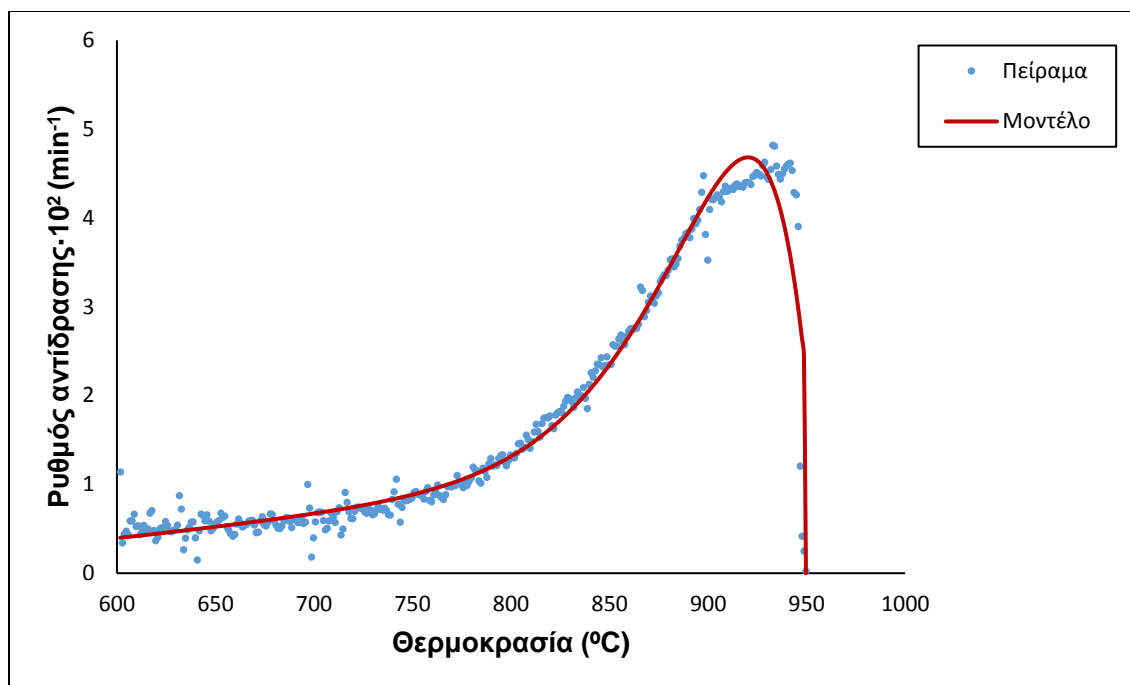
**Σχήμα Π2:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος ΗΛ/RDF 70:30



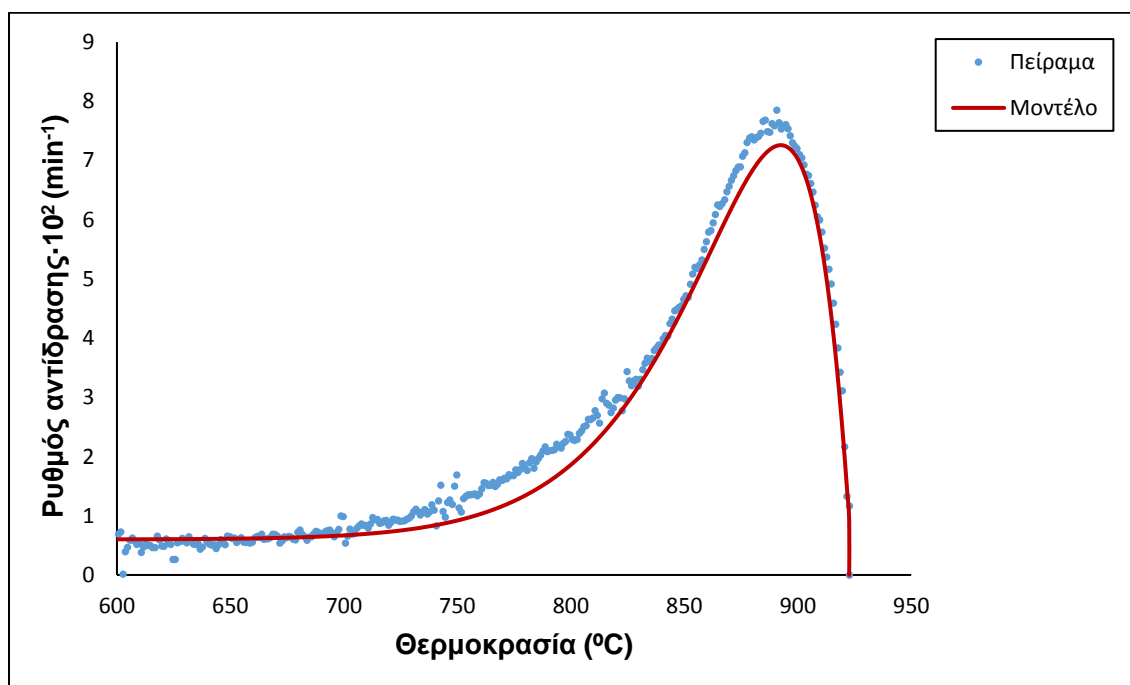
**Σχήμα Π3:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης των πευκοβελόνων



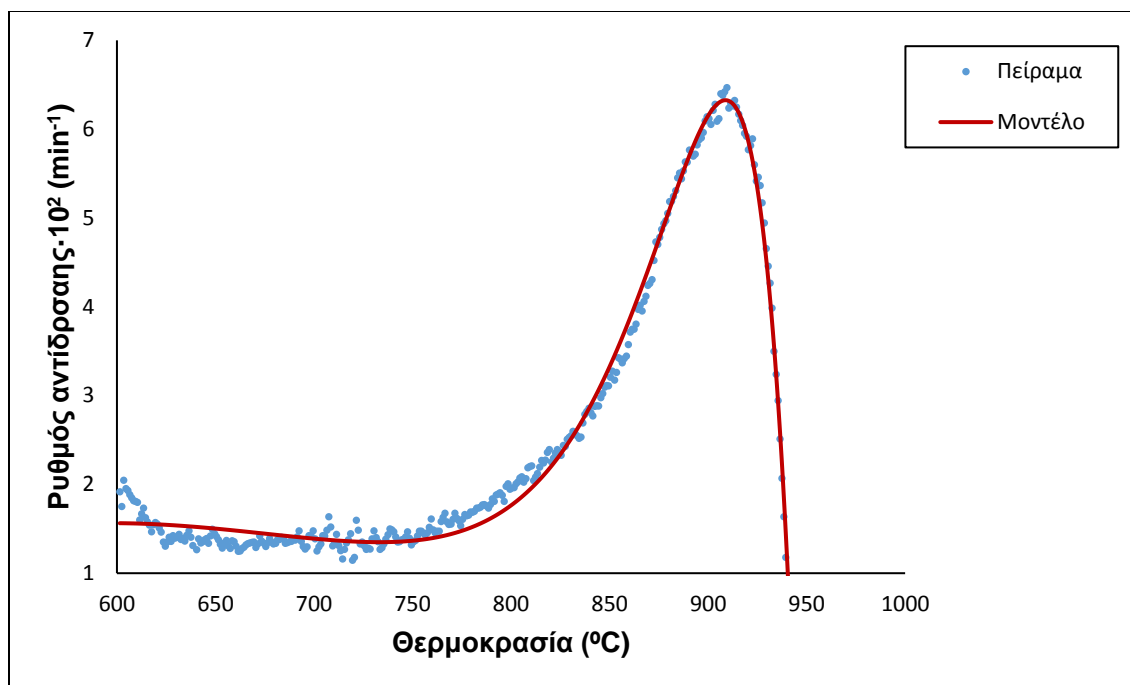
**Σχήμα Π4:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος ΠΕ/ΠΡΙ 70:30



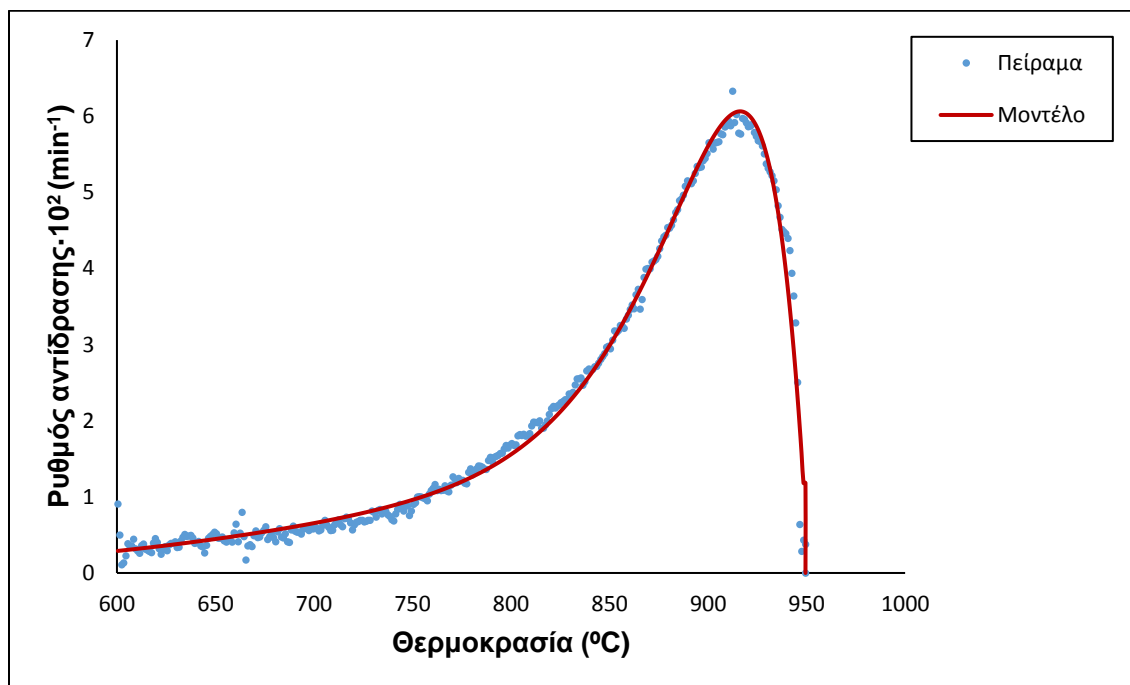
**Σχήμα Π5:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος ΠΕ/RDF 70:30



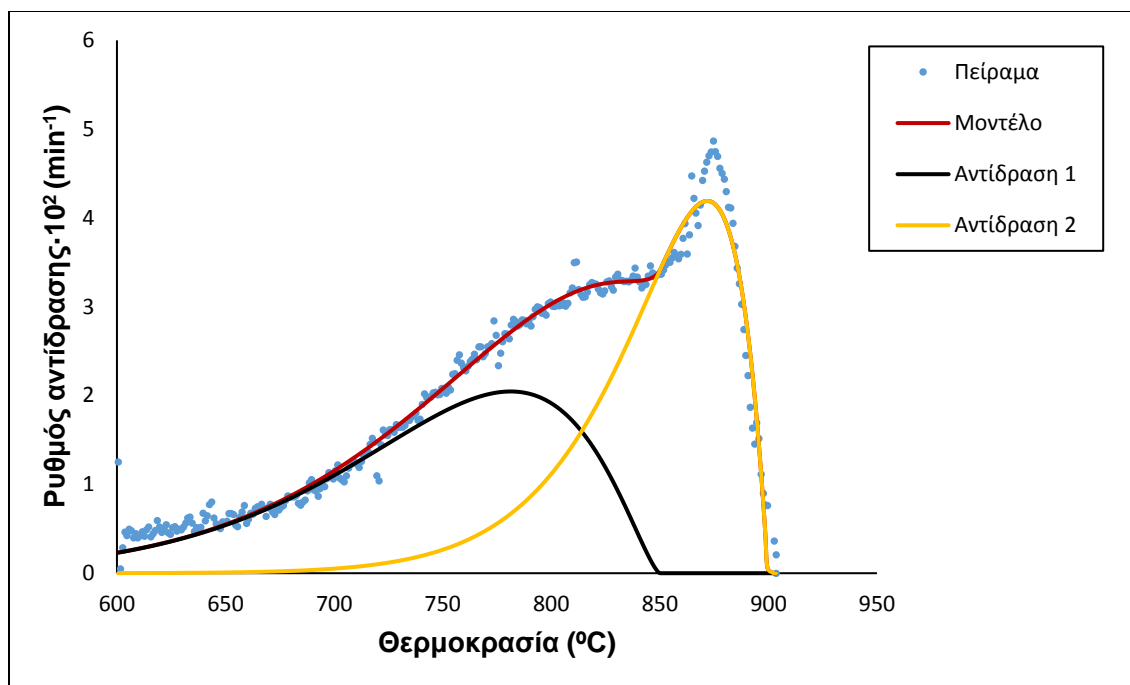
**Σχήμα Π6:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του υπολείμματος βαμβακιού



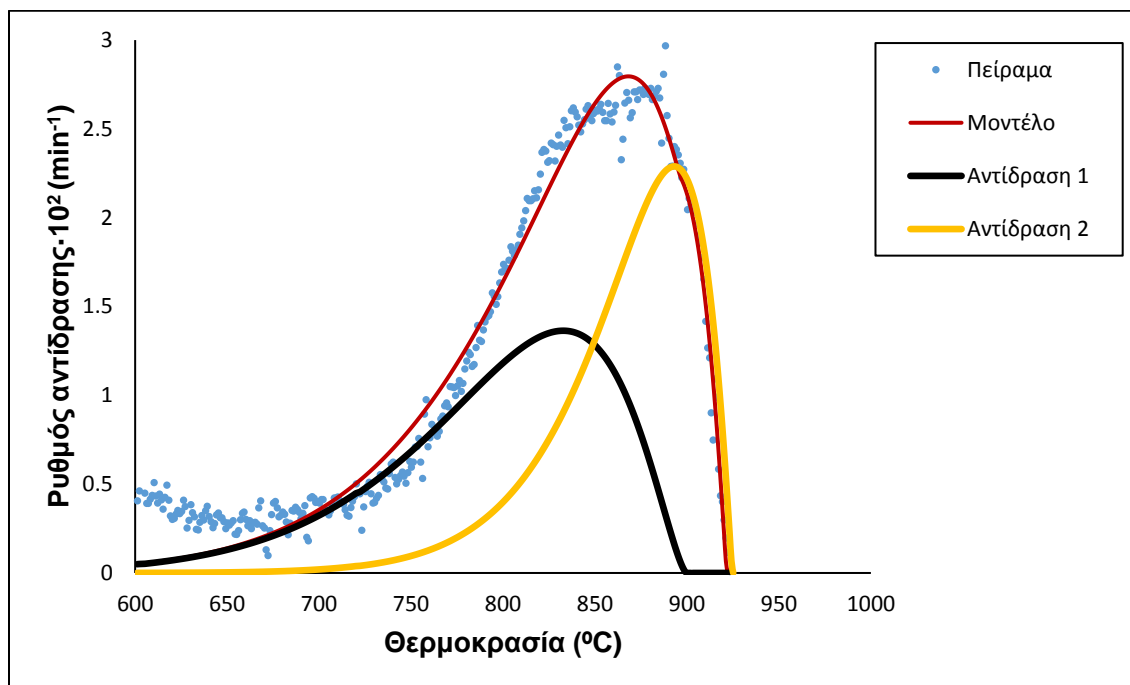
**Σχήμα Π7:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος ΒΑ/ΠΙ 70:30



**Σχήμα Π8:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος ΒΑ/RDF 70:30

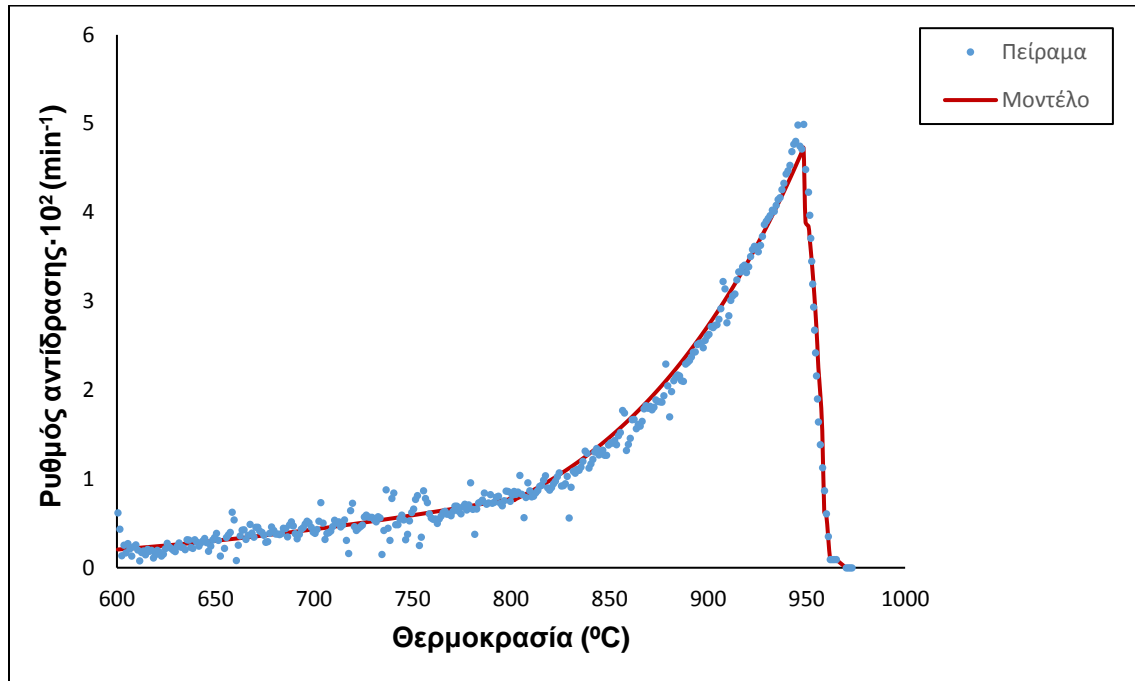


Σχήμα Π9: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης των στέμφυλων

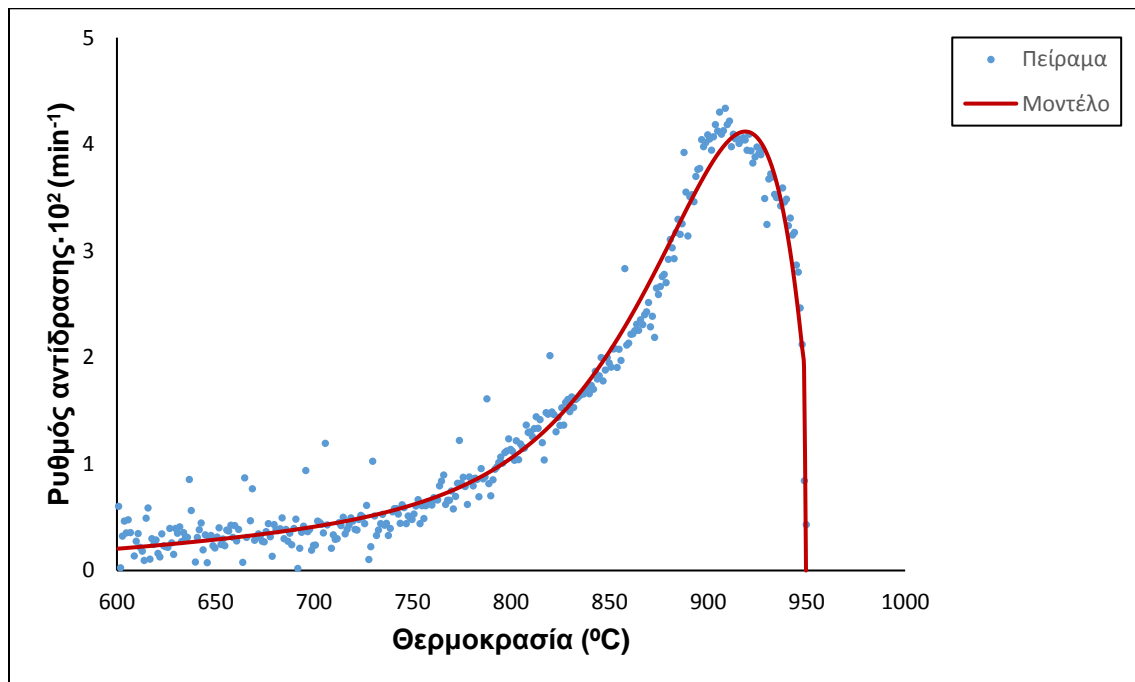


Σχήμα Π10: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος ΣΤΕ/ΠΙΙ 70:30



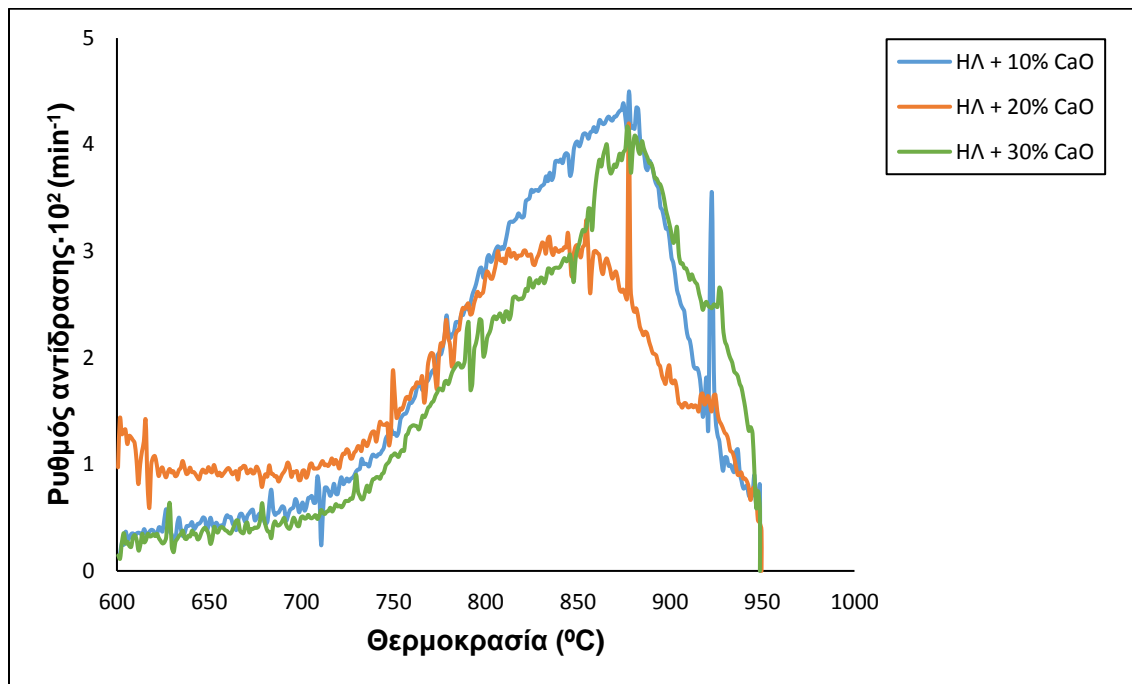


Σχήμα Π11: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του πριονιδιού

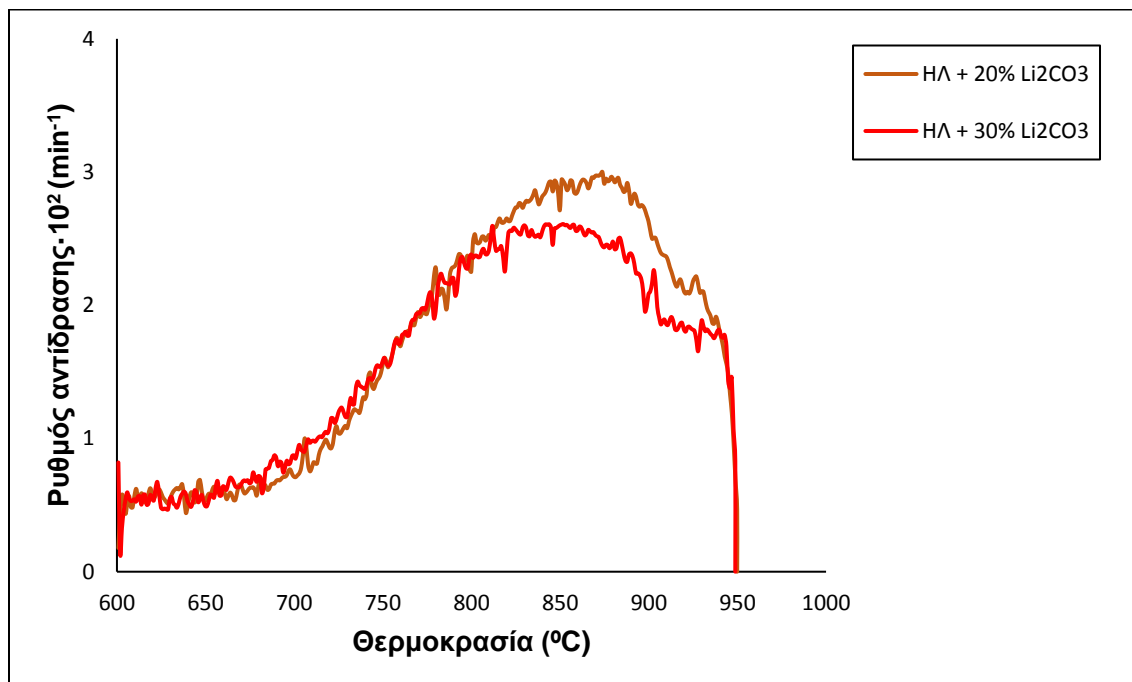


Σχήμα Π12: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του RDF

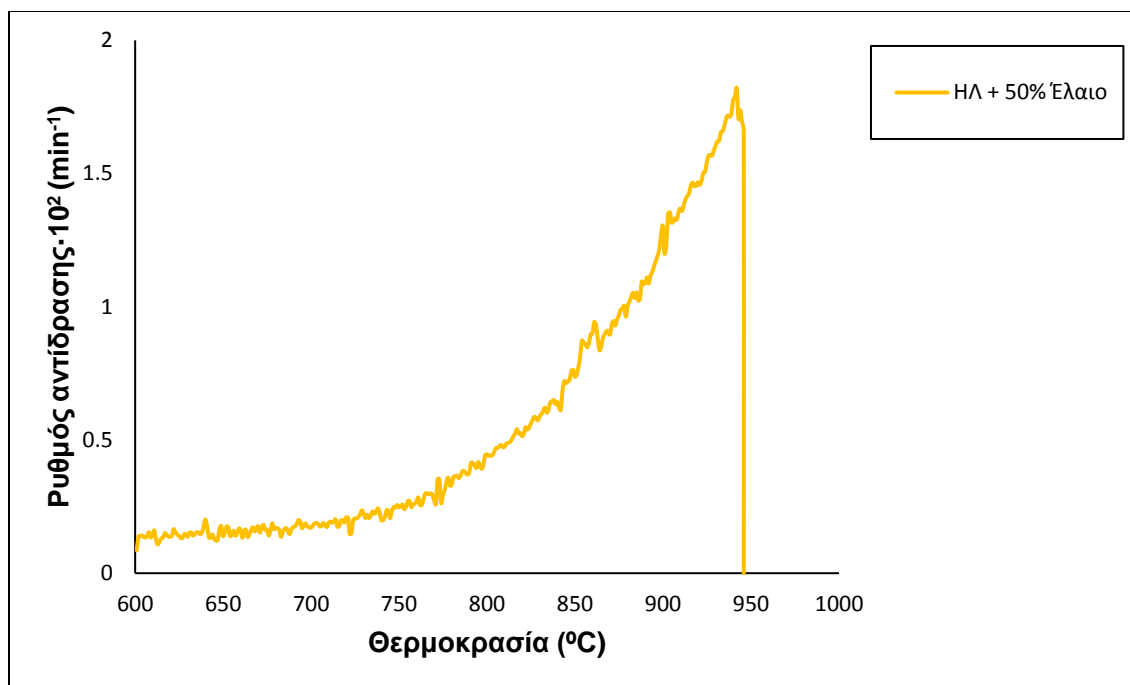
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4.4



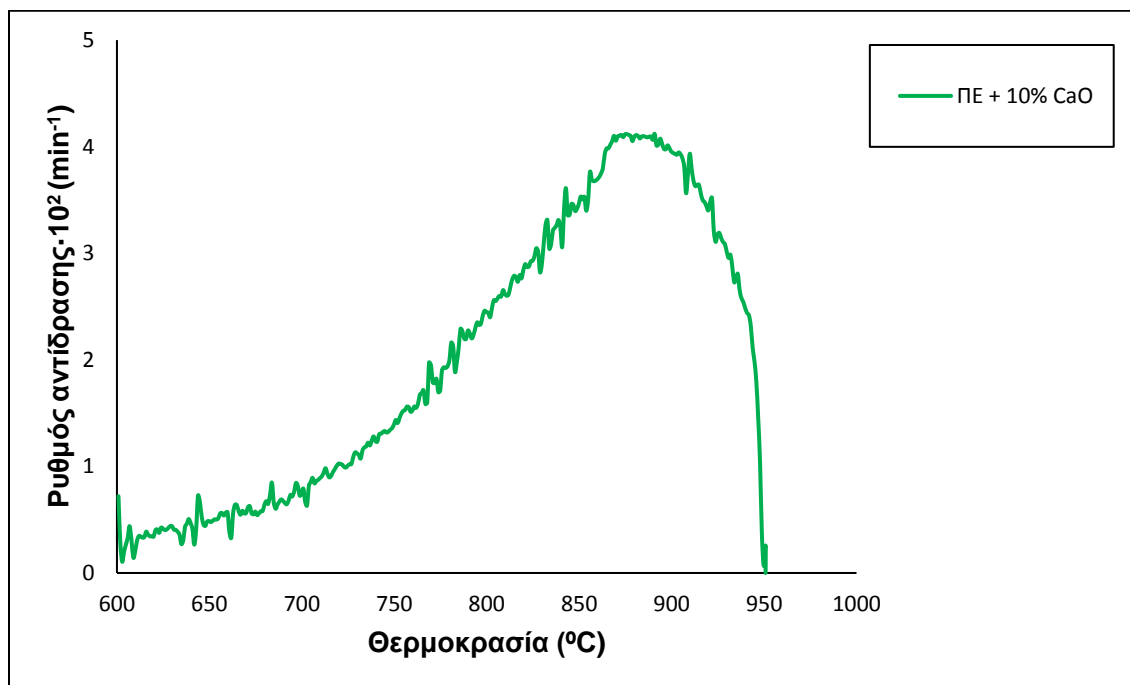
Σχήμα Π13: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του ηλίανθου παρουσία καταλύτη CaO



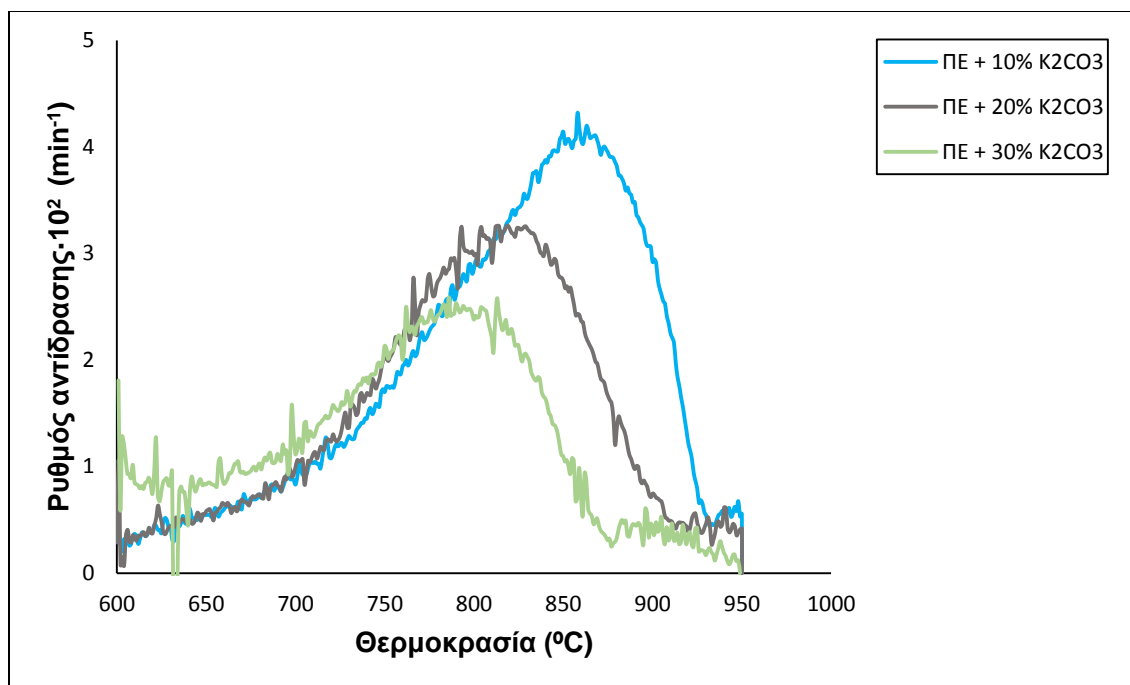
Σχήμα Π14: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του ηλίανθου παρουσία καταλύτη Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



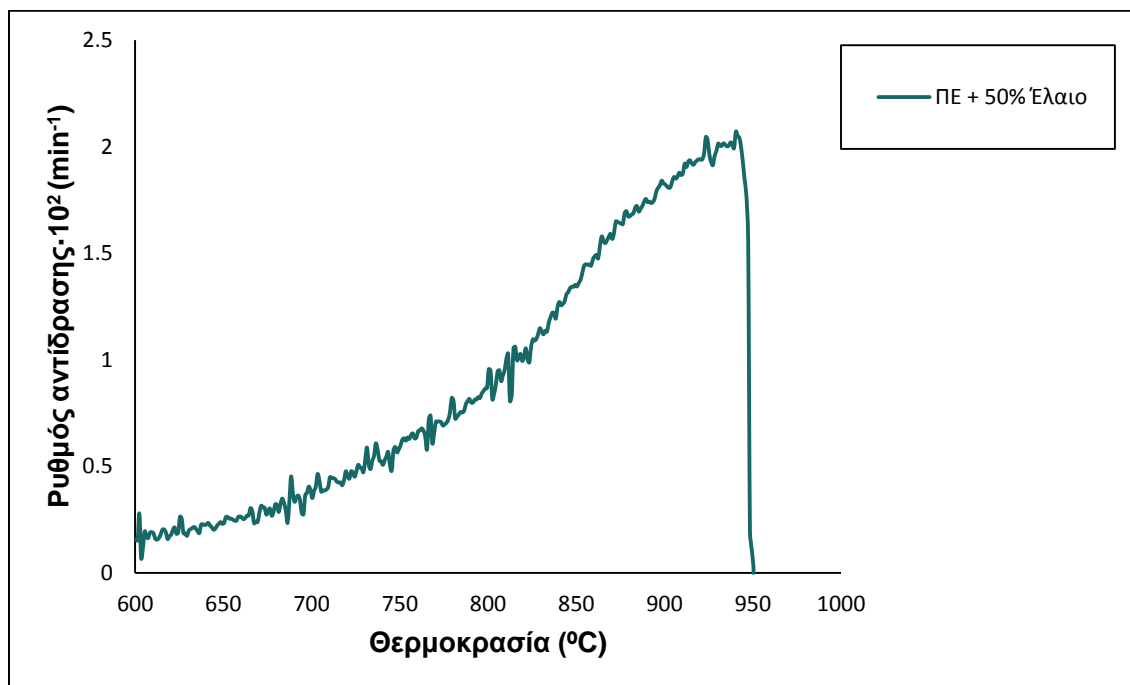
**Σχήμα Π15:** Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του ηλίανθου παρουσία ελαίου



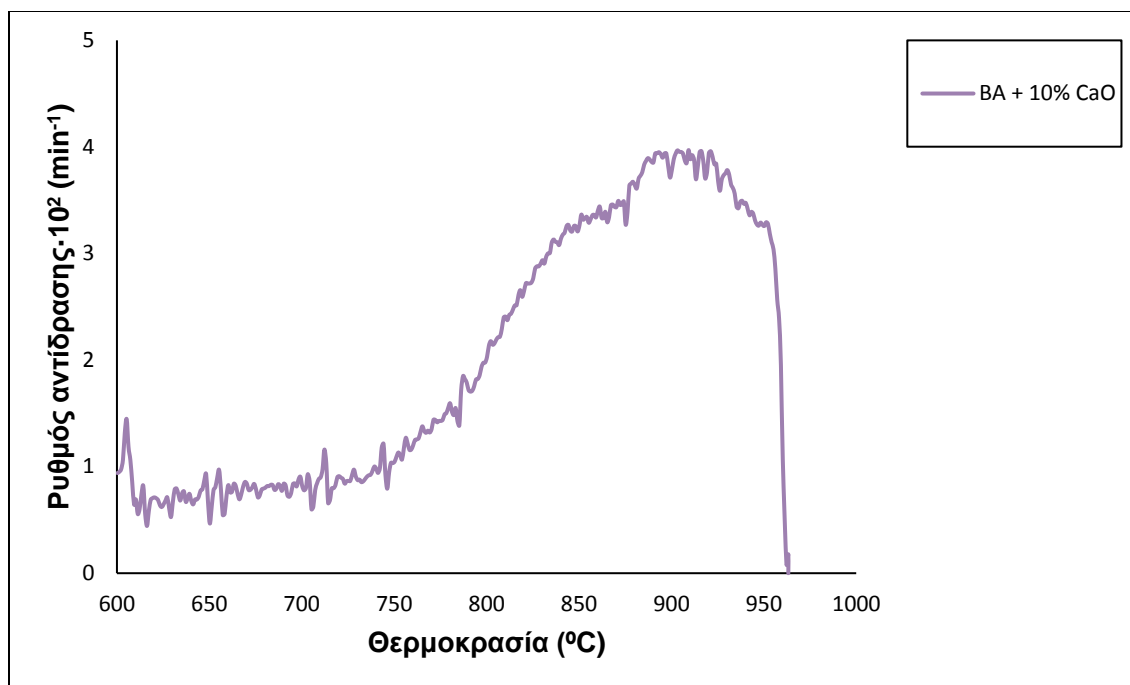
**Σχήμα Π16:** Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης των πευκοβελόνων παρουσία καταλύτη CaO



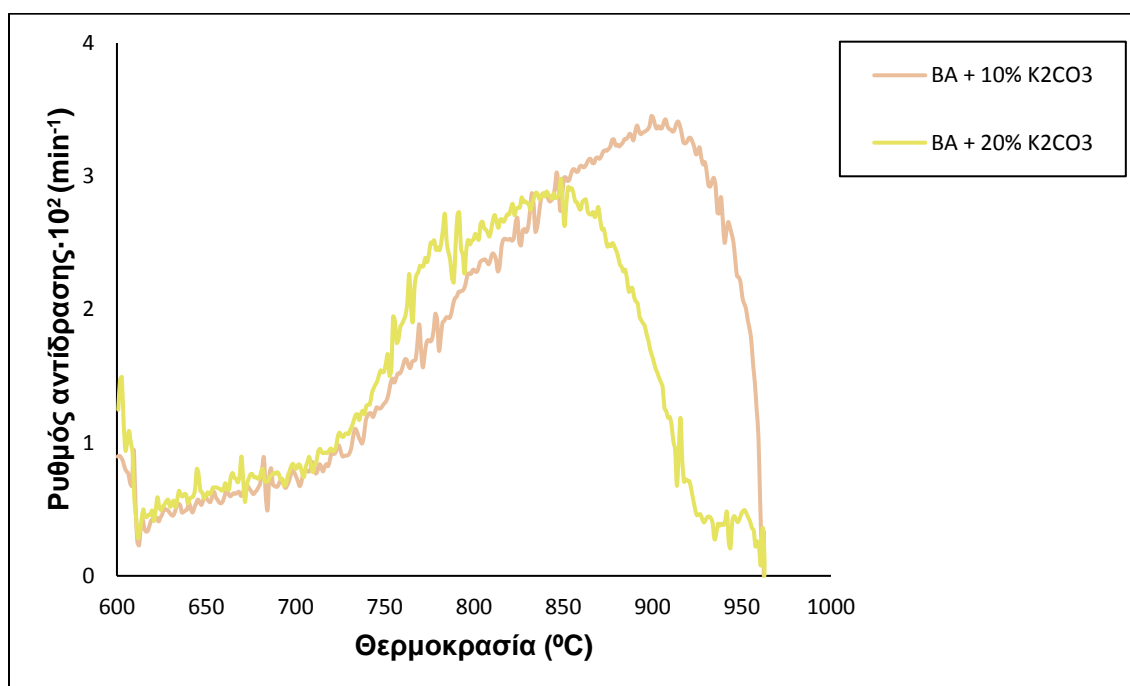
**Σχήμα Π17:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των πευκοβελόνων παρουσία καταλύτη  $K_2CO_3$



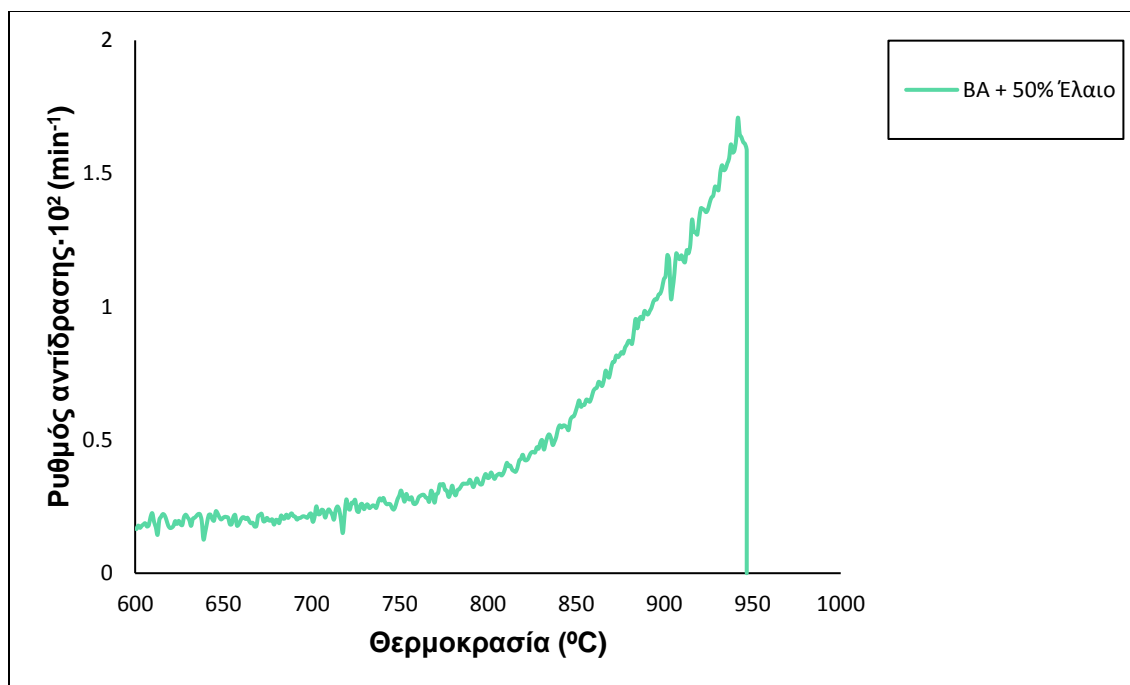
**Σχήμα Π18:** Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης των πευκοβελόνων παρουσία ελαίου



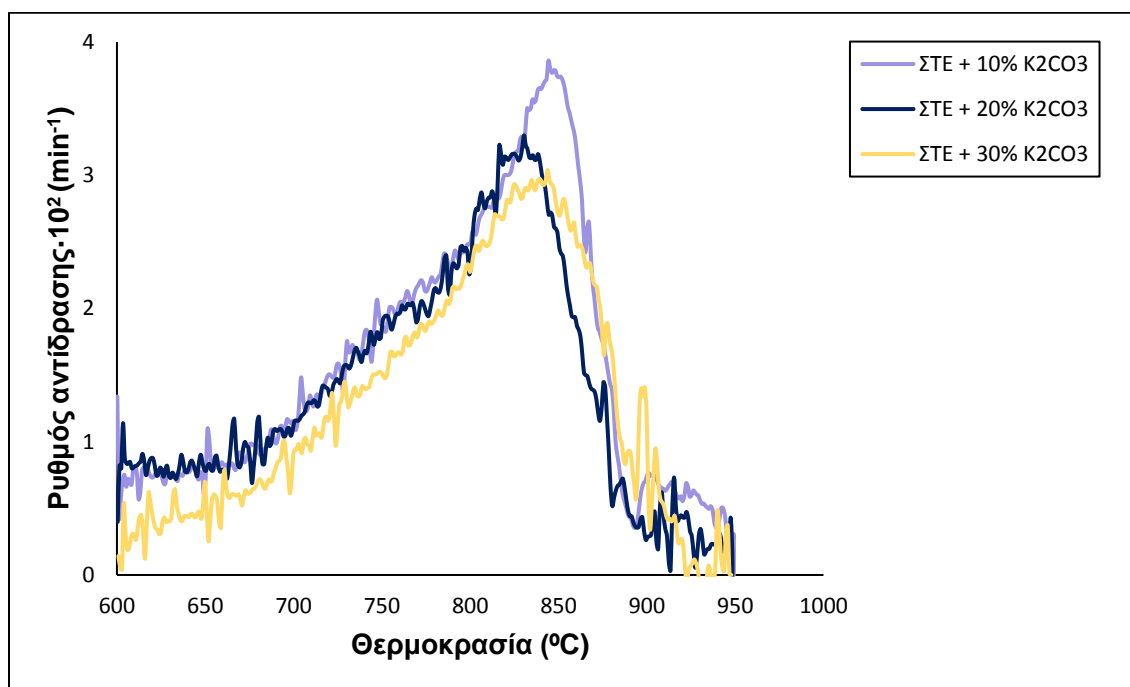
**Σχήμα Π19:** Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του υπολείμματος βαμβακιού παρουσία καταλύτη CaO



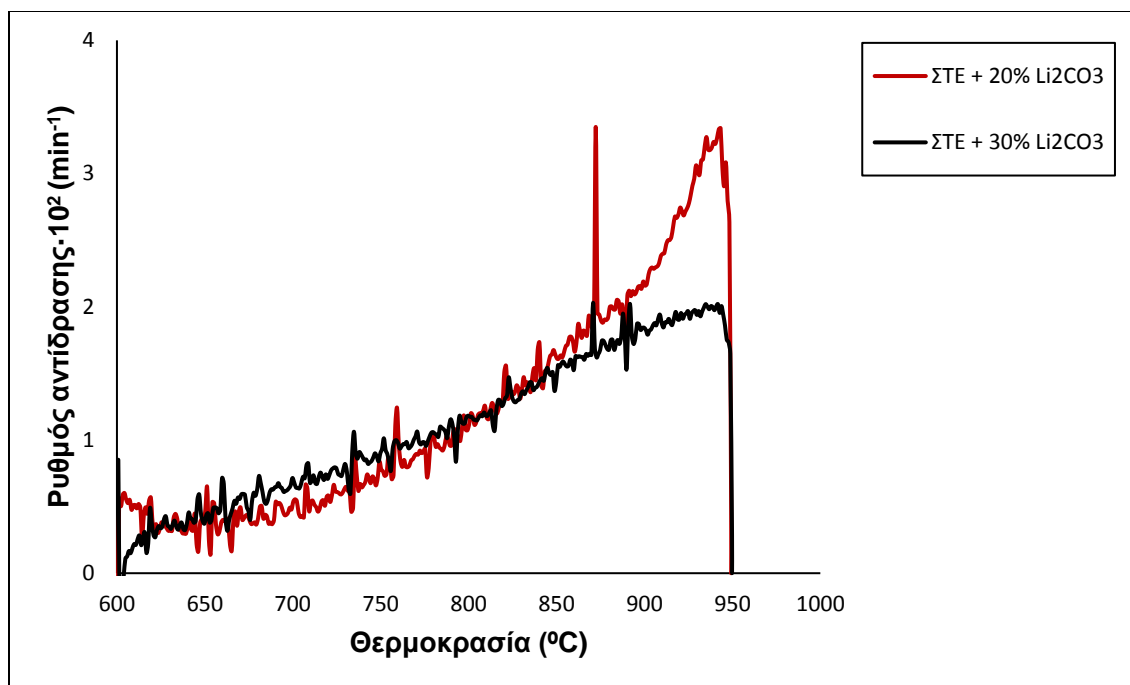
**Σχήμα Π20:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του υπολείμματος βαμβακιού παρουσία καταλύτη K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



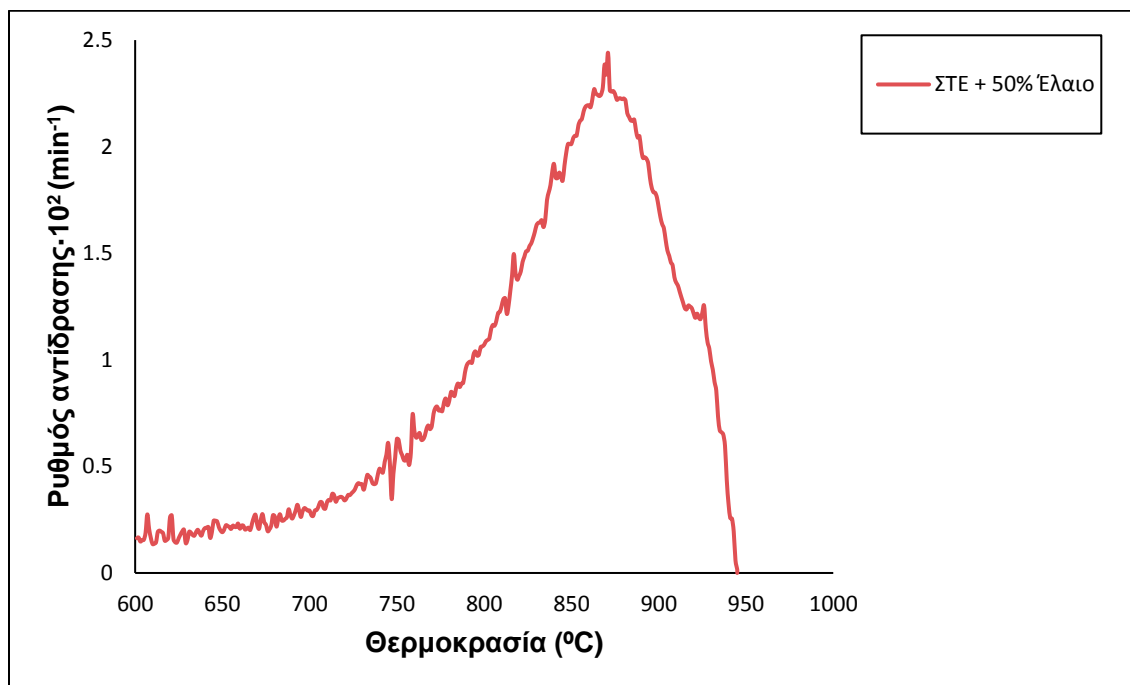
**Σχήμα Π21:** Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του υπολείμματος βαμβακιού παρουσία ελαίου



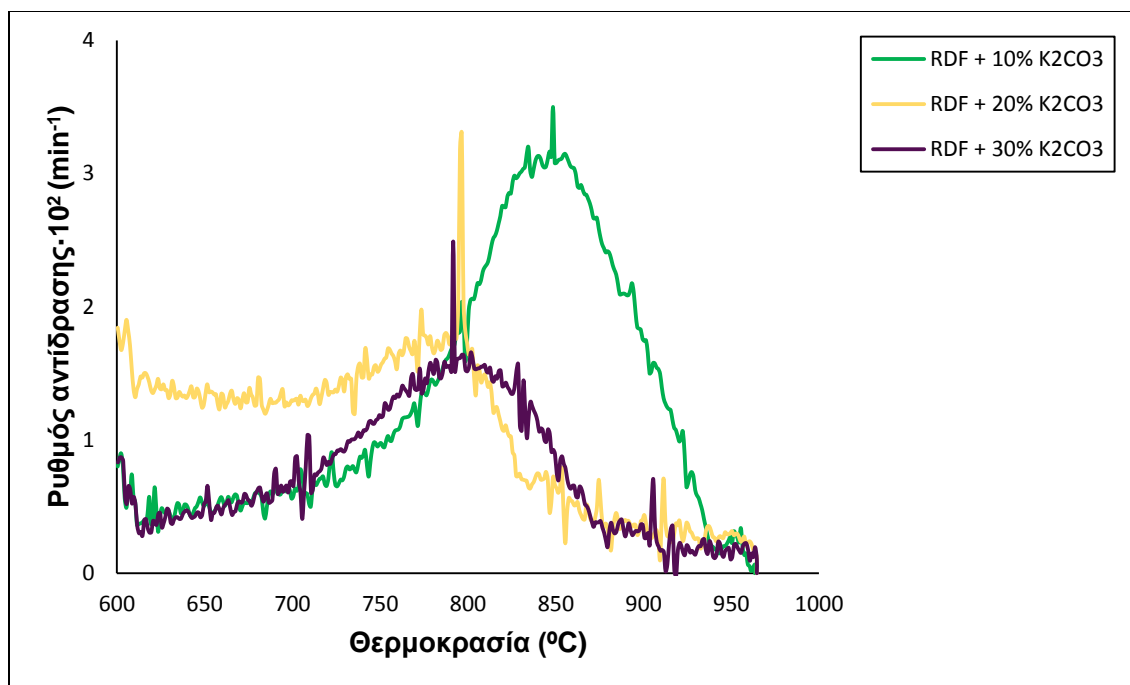
**Σχήμα Π22:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των στέμφυλων παρουσία καταλύτη  $K_2CO_3$



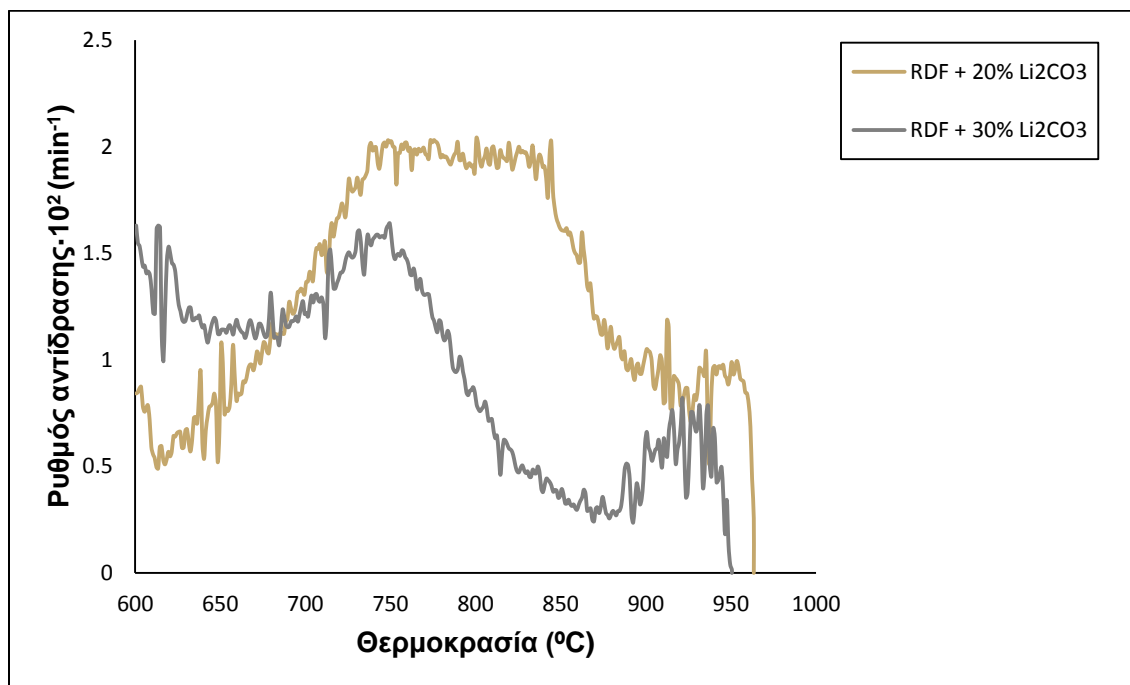
**Σχήμα Π23:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των στέμφυλων παρουσία καταλύτη  $\text{Li}_2\text{CO}_3$



**Σχήμα Π24:** Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης των στέμφυλων παρουσία ελαίου

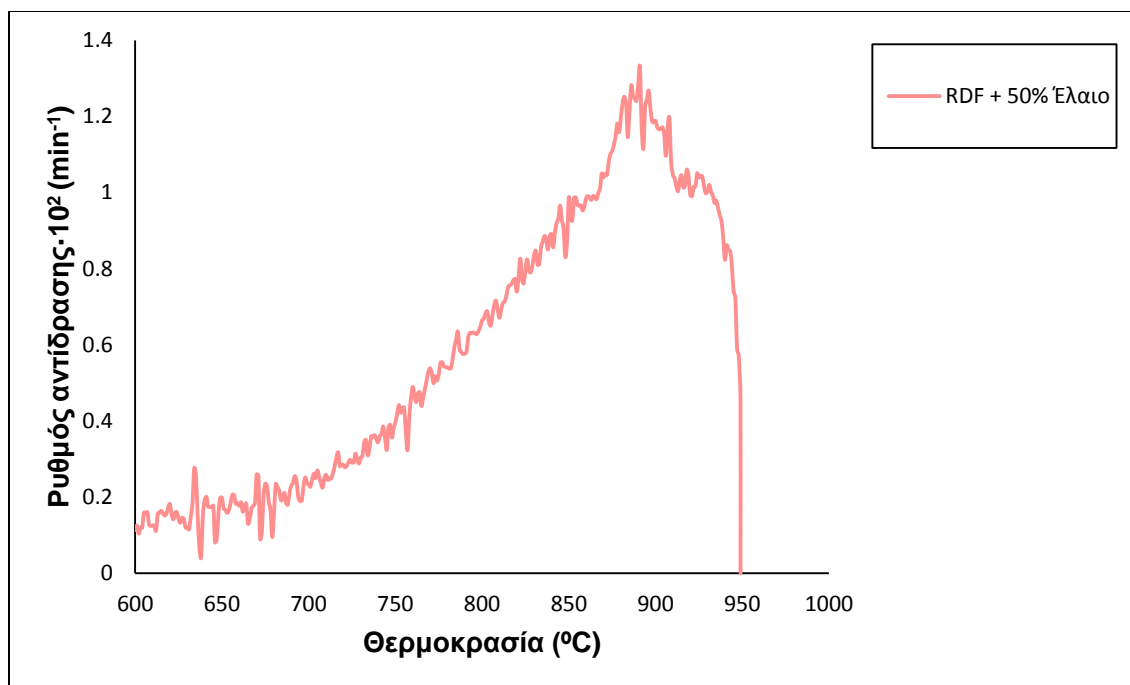


**Σχήμα Π25:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του RDF παρουσία καταλύτη  $K_2CO_3$

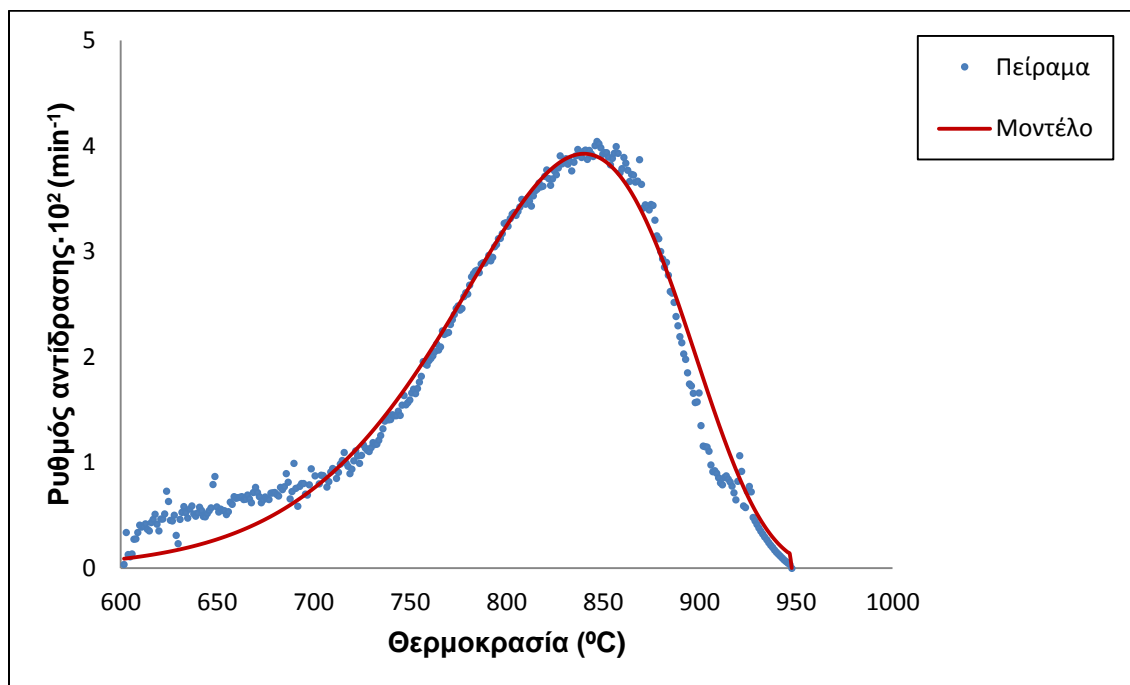


**Σχήμα Π26:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του RDF παρουσία καταλύτη  $Li_2CO_3$

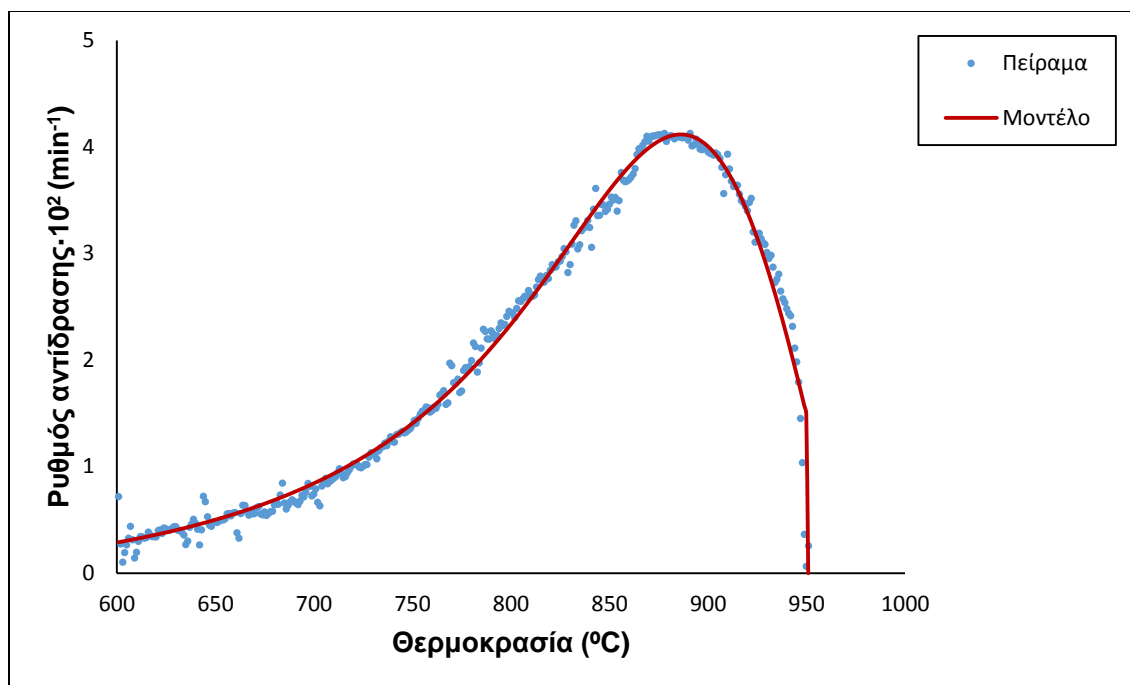




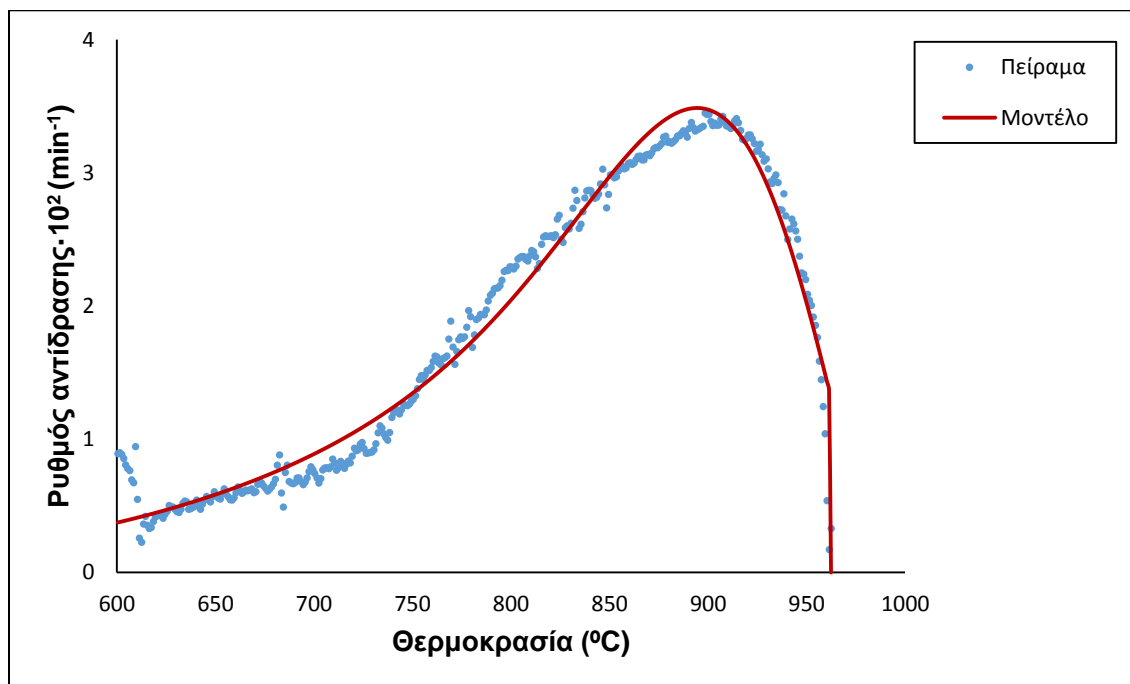
**Σχήμα Π27:** Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του RDF παρουσία ελαίου



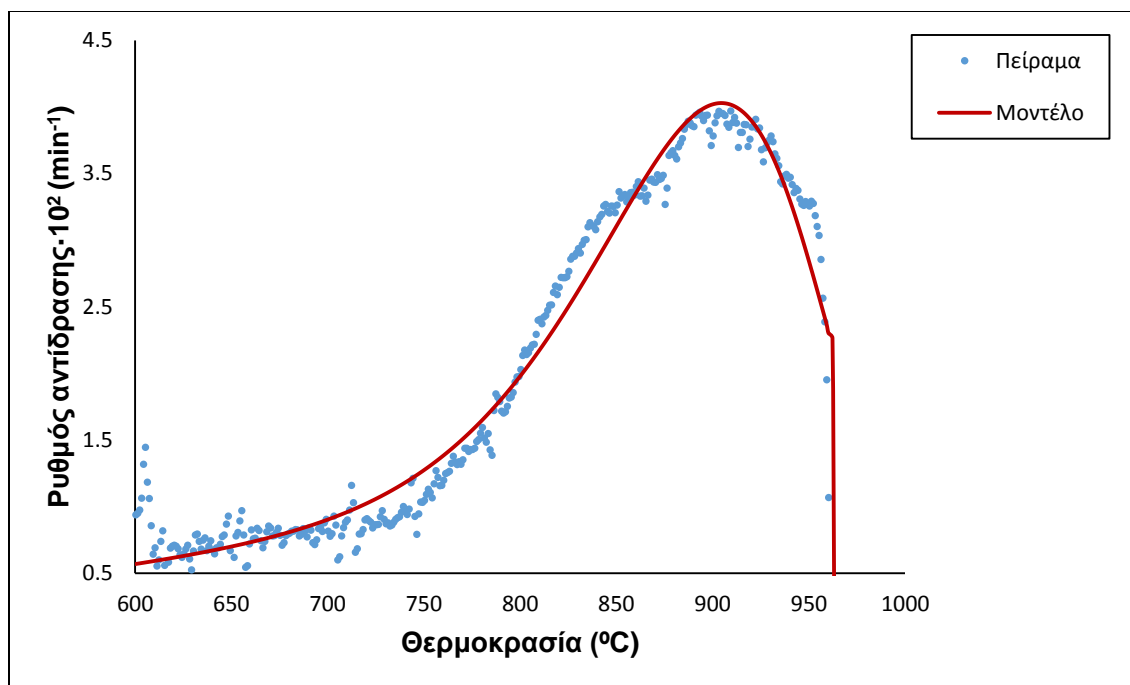
**Σχήμα Π28:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του ηλίανθου παρουσία K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10%



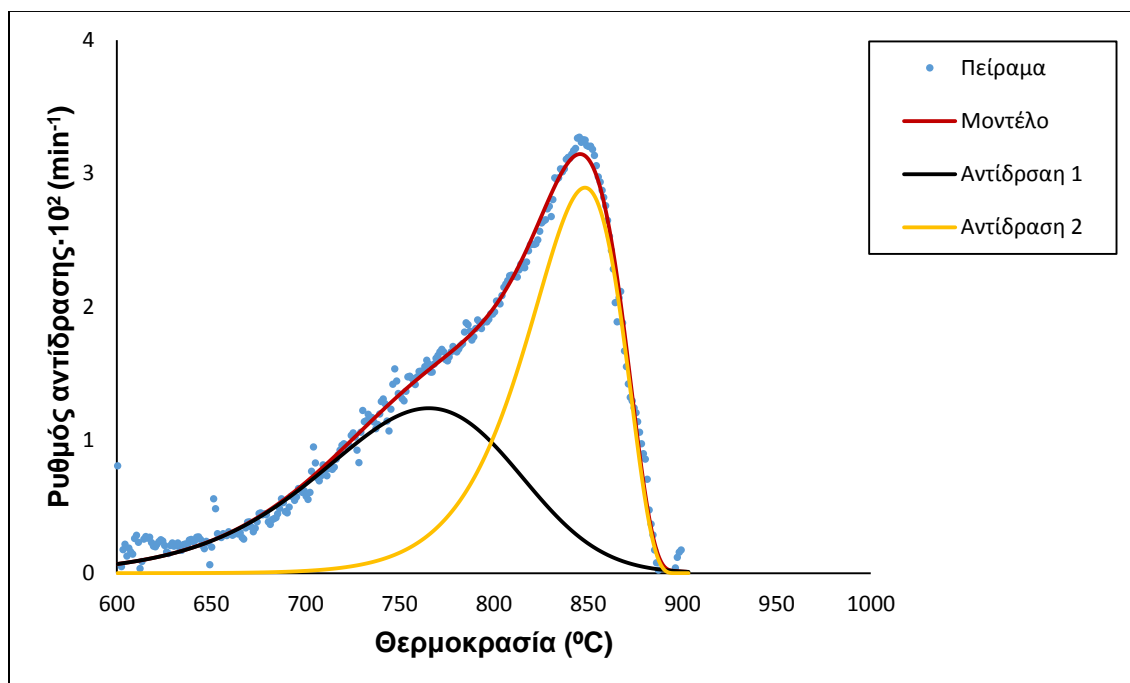
**Σχήμα Π29:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης των πευκοβελόνων παρουσία CaO 10%



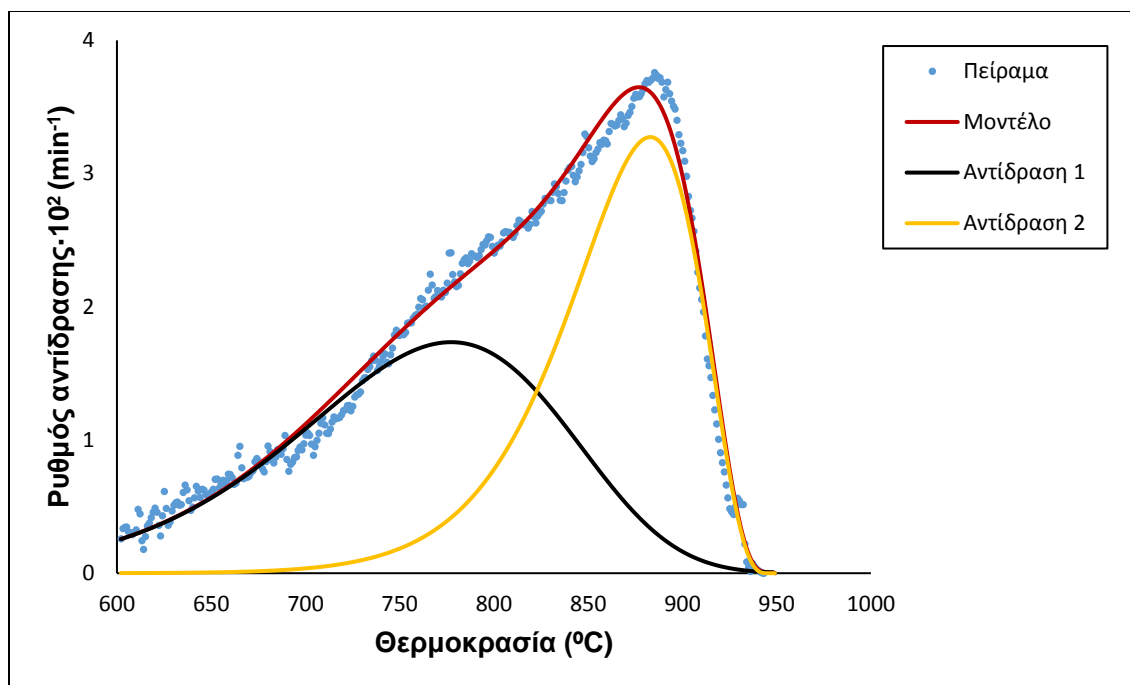
**Σχήμα Π30:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του υπολείμματος βαμβακιού παρουσία  $K_2CO_3$  10%



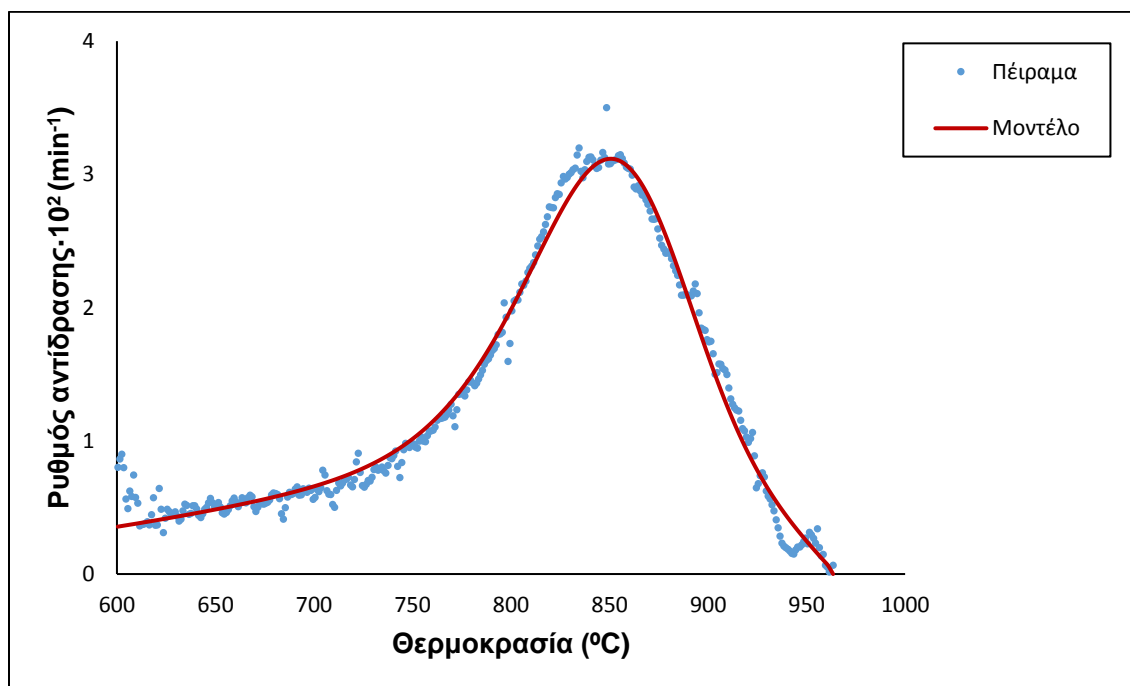
**Σχήμα Π31:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του υπολείμματος βαμβακιού παρουσία CaO 10%



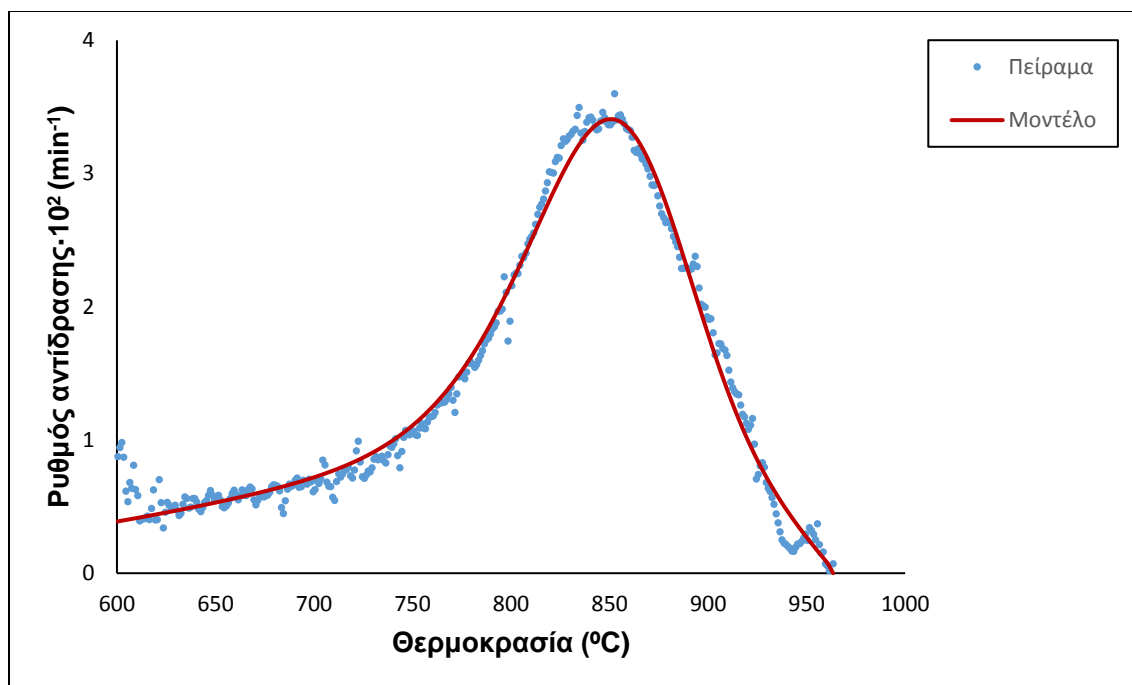
**Σχήμα Π32:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης των στέμφυλων παρουσία K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10%



**Σχήμα Π33:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης των στέμφυλων παρουσία CaO 10%

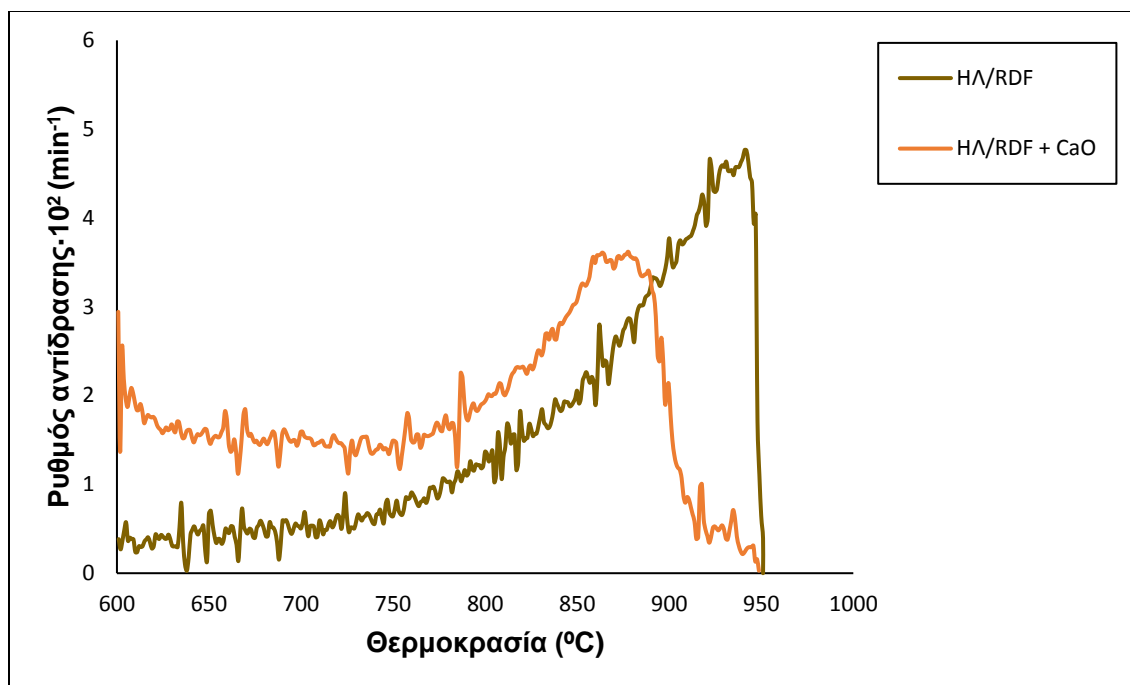


**Σχήμα Π34:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του RDF παρουσία K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10%

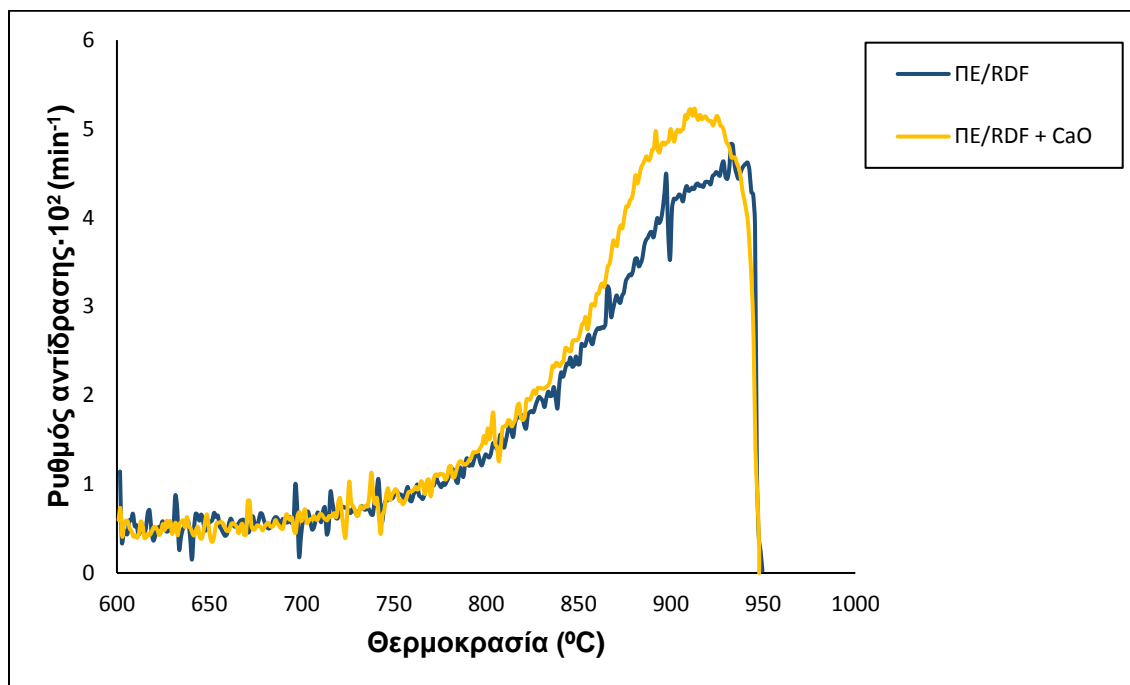


**Σχήμα Π35:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του RDF παρουσία CaO 10%

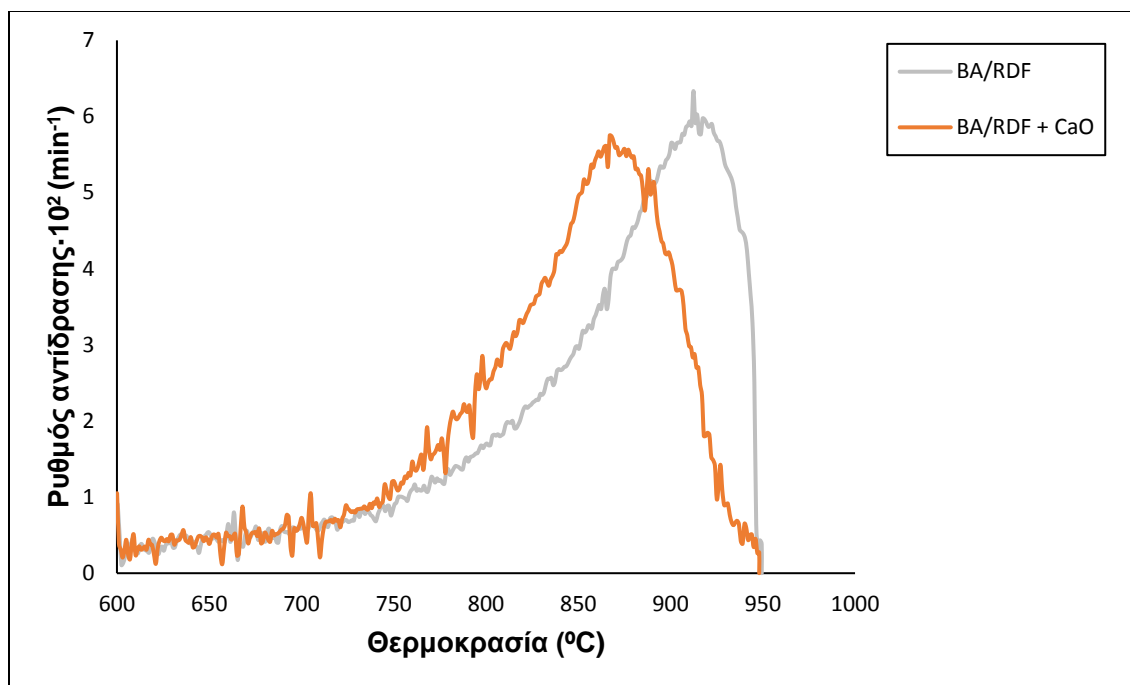
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4.5



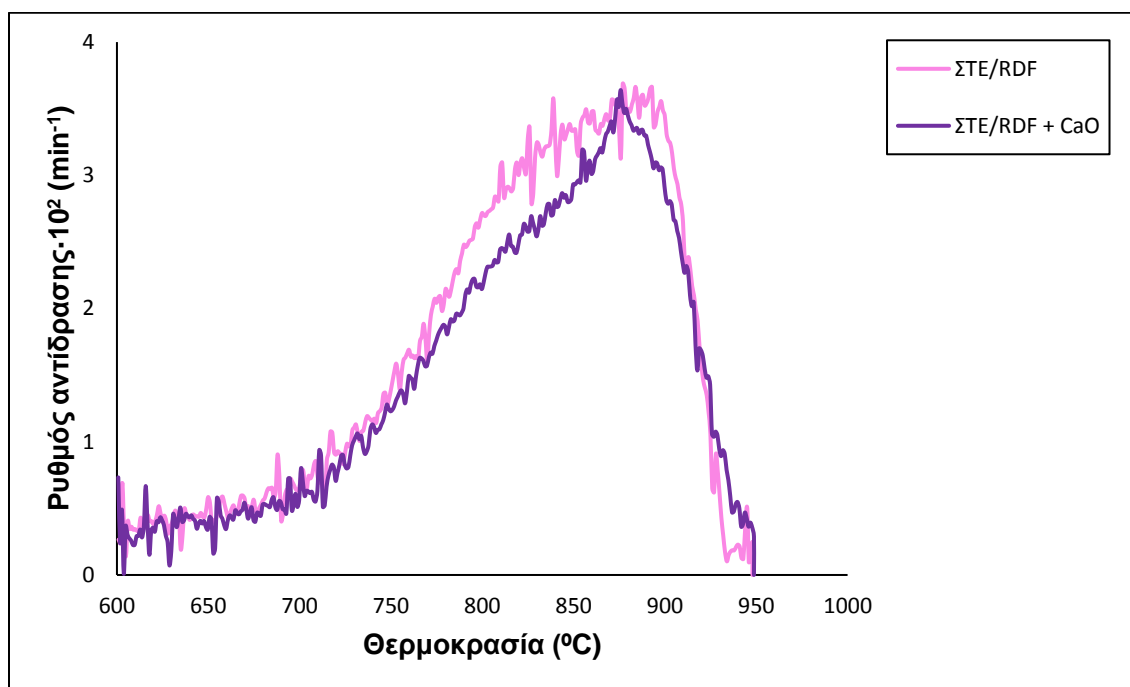
**Σχήμα Π36:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του μίγματος HΛ/RDF, παρουσία και άνευ CaO



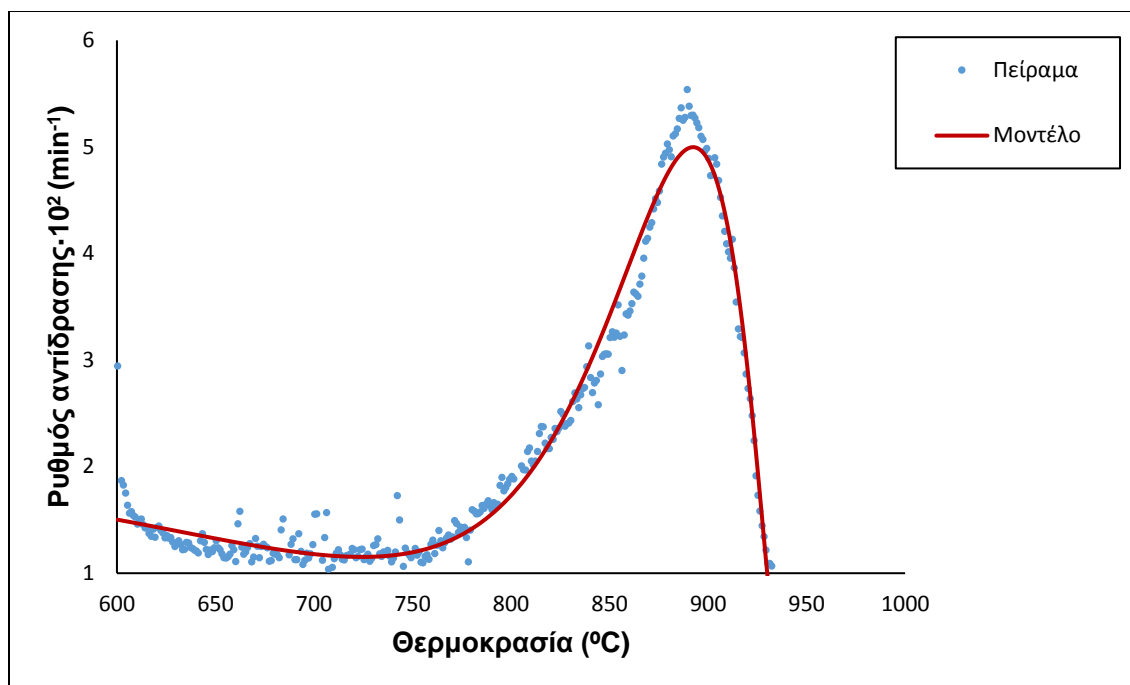
**Σχήμα Π37:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του μίγματος ΠΕ/RDF, παρουσία και άνευ CaO



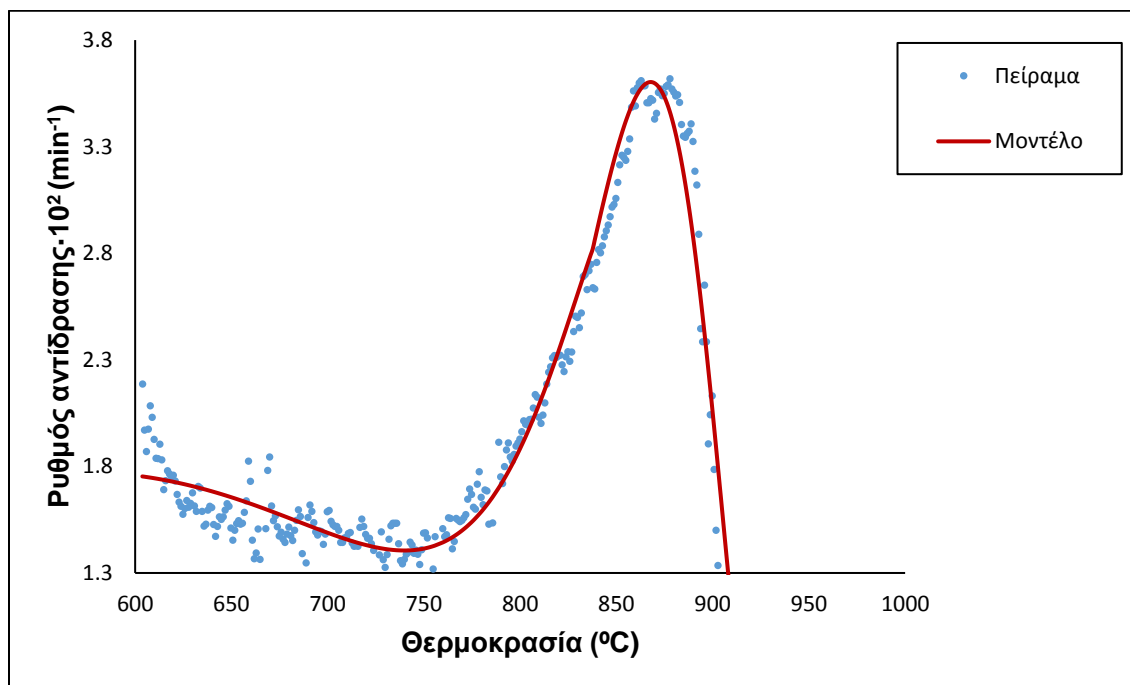
**Σχήμα Π38:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του μίγματος BA/RDF, παρουσία και άνευ CaO



**Σχήμα Π39:** Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του μίγματος STE/RDF, παρουσία και άνευ CaO

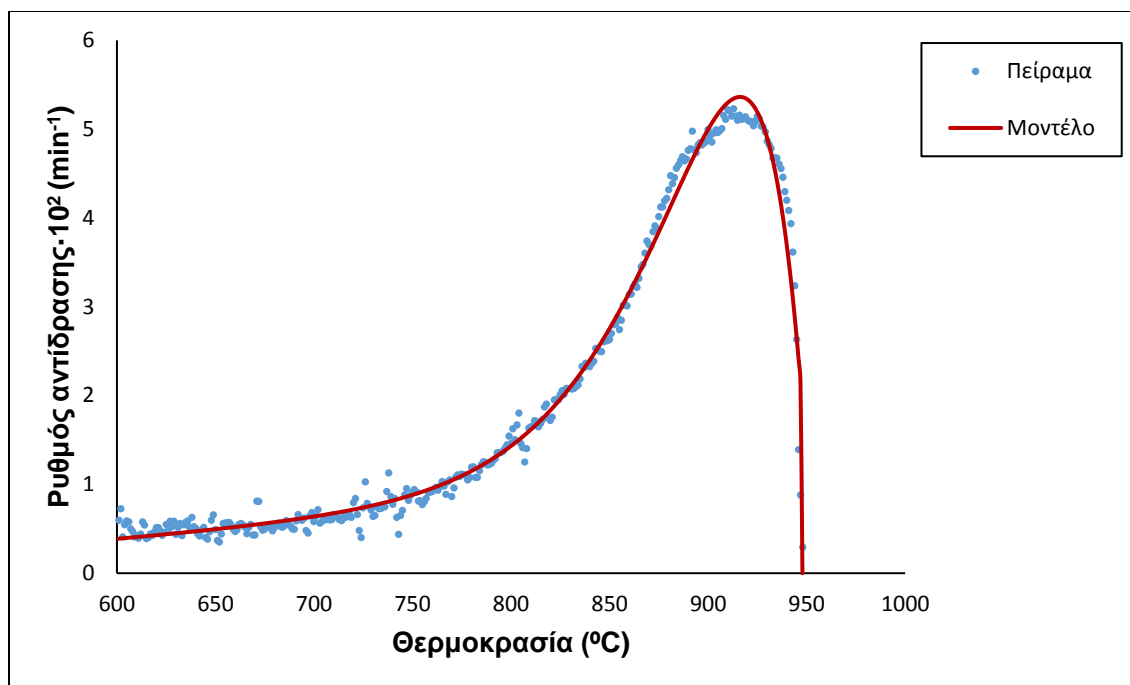


**Σχήμα Π40:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος ΗΛ/ΠΡΙ παρουσία CaO 10%

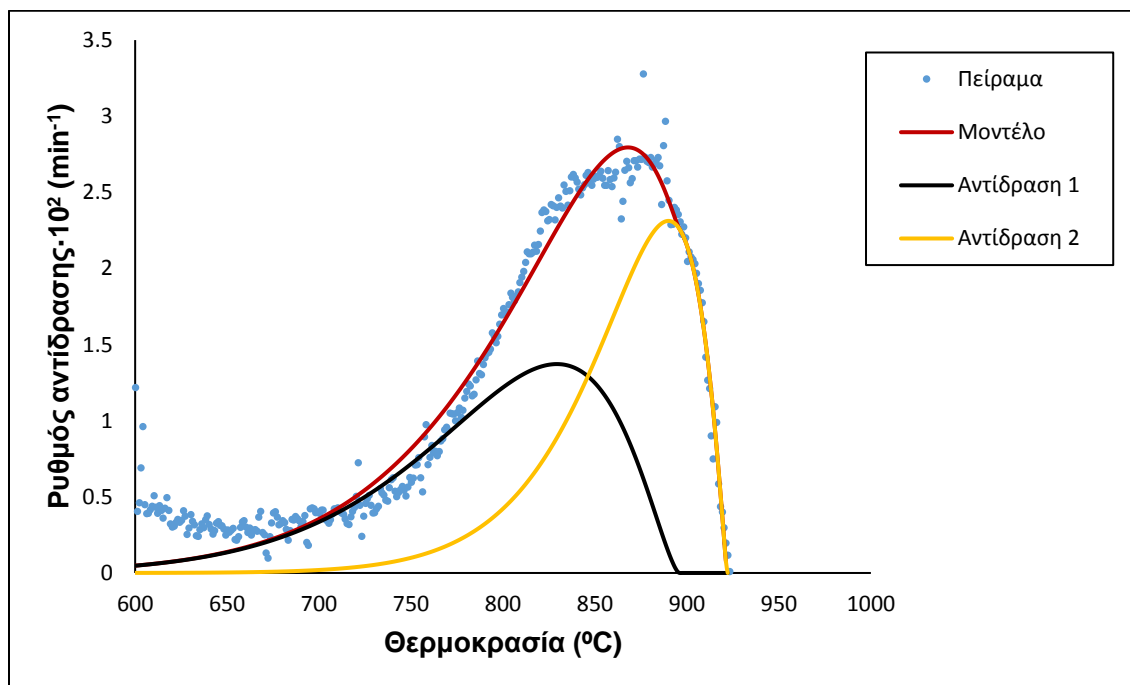


**Σχήμα Π41:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος ΗΛ/RDF παρουσία CaO 10%





**Σχήμα Π42:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος ΠΕ/RDF παρουσία CaO 10%



**Σχήμα Π43:** Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος ΣΤΕ/ΠΡΙ παρουσία CaO 10%

