



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Παραγωγή αερίου σύνθεσης εμπλουτισμένου σε υδρογόνο, από
καταλυτική αεριοποίηση στερεών αποβλήτων με ατμό, με
ελαχιστοποίηση εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα**

ΕΛΜΑΖΑΪ ΓΙΟΥΛΙΑΝ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθ. ΒΑΜΒΟΥΚΑ ΔΕΣΠΟΙΝΑ (επιβλέπουσα)

Επικ. Καθ. ΒΑΡΟΥΧΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ

Δρ. ΣΦΑΚΙΩΤΑΚΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ (ΕΔΙΠ)

ΧΑΝΙΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2023

Ευχαριστίες

Θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω θερμά την καθηγήτρια και επιβλέπουσά μου κα Βάμβουκα Δέσποινα που με παρότρυνε να ασχοληθώ με το θέμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, καθώς και για τις χρήσιμες συμβουλές και παρατηρήσεις της καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Σφακιωτάκη Στυλιανό και τον καθηγητή Βαρουχάκη Εμμανουήλ για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, θα ήθελα να πω ένα τεράστιο ευχαριστήσω στην οικογένειά μου και να τους αφιερώσω την παρούσα διπλωματική εργασία, διότι με στηρίζουν σε κάθε μου επιλογή.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η αεριοποίηση με ατμό αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων, συγκεκριμένα στέμφυλων ως αποβλήτων οινοποιείων, χρησιμοποιώντας παιπάλη από απόβλητα λατομείου επεξεργασίας λεπτομερών αδρανών ως απορροφητικό υλικό για την συγκράτηση του διοξειδίου του άνθρακα από τα αέρια προϊόντα και ανθρακικά αλκάλια των K, Li, Na ως καταλύτες. Ο σκοπός της εργασίας ήταν να μεγιστοποιηθεί η απόδοση σε καύσιμο H_2 , με παράλληλη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Διερευνήθηκαν η επίδραση του λόγου Ca/C του απορροφητικού υλικού, η ποσότητα εμποτισμού των καταλυτών και η θερμοκρασία αεριοποίησης στην απόδοση σε αέριο, την σύσταση του αερίου, την απόδοση σε υδρογόνο και την ανώτερη θερμογόνο δύναμη. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε σύστημα αντιδραστήρα σταθερής κλίνης και σε σύστημα θερμοζυγού-φασματογράφου μάζας (TG-MS). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι για λόγο $Ca/C=1$ και θερμοκρασία αεριοποίησης $750^{\circ}C$, παράχθηκε το μέγιστο ποσοστό σε υδρογόνο 74.8% mol, ενώ η απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα από τα αέρια προϊόντα έφτασε το 82.6%. Όσον αφορά τους καταλύτες, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η σειρά καταλυτικής ενεργότητας για ποσοστό 20% κ.β. ήταν $Na_2CO_3 > K_2CO_3 > Li_2CO_3$, ενώ για ποσοστό 30% κ.β. αντιστράφηκε $Li_2CO_3 > K_2CO_3 > Na_2CO_3$. Ως καλύτερος καταλύτης αποδείχθηκε το Na_2CO_3 , καθώς είχε σαν αποτέλεσμα το υψηλότερο ποσοστό σε υδρογόνο 95.9% mol στο αέριο μείγμα με απόδοση $4.7 \text{ m}^3/\text{kg}$, την υψηλότερη ανώτερη θερμογόνο δύναμη αερίου προϊόντος 13.1 MJ/m^3 και ποσοστό απορρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα περίπου 95%.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες	ii
Περίληψη	iii
Κεφάλαιο 1	1
Εισαγωγή.....	1
Κεφάλαιο 2	3
Θεωρητικό μέρος	3
2.1 Βιομάζα από αγροτικά απόβλητα	3
2.1.1 Διαθεσιμότητα και ενεργειακό δυναμικό	3
2.1.2 Τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης.....	5
2.2 Αεριοποίηση αγροτικών αποβλήτων.....	8
2.2.1 Διεργασία και προϊόντα	8
2.2.2 Συστήματα αεριοποίησης.....	11
2.3 Αεριοποίηση με ατμό.....	16
2.3.1 Βασικές αρχές διεργασίας.....	16
2.3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση	17
2.3.3 Κατάλυση κατά την αεριοποίηση.....	21
Κεφάλαιο 3	25
Πειραματικό μέρος	25
3.1 Αρχικά υλικά και χαρακτηρισμός.....	25
3.1.1 Δείγματα βιομάζας και προεπεξεργασία	25
3.1.2 Προσροφητικά υλικά – Καταλύτες	26
3.1.3 Αναλύσεις καυσίμου.....	29
3.2 Περιγραφή εξοπλισμού και πειραματική διαδικασία	30
3.2.1 Σύστημα αντιδραστήρα σταθερής κλίνης	30
3.2.2 Πειράματα πυρόλυσης βιομάζας.....	32
3.2.3 Προεπεξεργασία πειραμάτων αεριοποίησης με χρήση προσροφητών – καταλυτών.....	33
3.2.4 Πειράματα αεριοποίησης βιοεξανθρακωμάτων με ατμό.....	34
3.3 Ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις προϊόντων	35
3.3.1 Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακωμάτων.....	35
3.3.2 Χαρακτηρισμός υγρών και αέριων προϊόντων πυρόλυσης	35
3.3.3 Χαρακτηρισμός αέριων προϊόντων αεριοποίησης	38
3.3.4 Επεξεργασία δεδομένων.....	39
Κεφάλαιο 4	42
Αποτελέσματα και σχόλια	42

4.1 Χαρακτηρισμός αρχικών υλικών	42
4.2 Απόδοση και χαρακτηρισμός προϊόντων πυρόλυσης	42
4.3 Απόδοση και προϊόντα αεριοποίησης με ατμό με και χωρίς δέσμευση CO_2	45
4.3.1 Αεριοποίηση χωρίς δέσμευση CO_2	45
4.3.2 Αεριοποίηση με δέσμευση CO_2	47
4.4 Απόδοση και προϊόντα αεριοποίησης με ατμό με δέσμευση CO_2 και χρήση καταλυτών	50
4.4.1 Καταλύτης K_2CO_3	50
4.4.2 Καταλύτης Li_2CO_3	52
4.4.3 Καταλύτης Na_2CO_3	54
4.4.4 Σύγκριση καταλυτών	56
Κεφάλαιο 5	59
Συμπεράσματα.....	59
Βιβλιογραφία	61
Παράρτημα	65

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Στην σημερινή εποχή, όπου ο παγκόσμιος πληθυσμός αυξάνεται συνεχώς και λόγω της οικονομικής ανάπτυξης, υπάρχει μια τάση για ολοένα και περισσότερες ανάγκες, οπότε απαιτείται αυξανόμενη κατανάλωση ενέργειας. Για την κάλυψη αυτών των αναγκών, έχει παρατηρηθεί ότι τα ορυκτά καύσιμα δεν είναι μια βιώσιμη λύση, για πολλούς και διάφορους λόγους.

Αρχικά, προκύπτουν πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα από την χρησιμοποίησή τους, όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η κλιματική αλλαγή. Επίσης, τα αποθέματα είναι λίγα, δύσκολα προσβάσιμα και εξαντλούνται με πολύ γρήγορους ρυθμούς. Ακόμα, η χρήση ορυκτών καυσίμων δεσμεύει πολύ τα κράτη τα οποία πρέπει να εισάγουν καύσιμα από άλλες χώρες, με αποτέλεσμα κάθε φορά που υπάρχει κάποια πολιτικοοικονομική διαταραχή στην ευρύτερη περιοχή, να υπάρχει έλλειψη καυσίμων.

Έτσι, όλες οι χώρες στρέφονται προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ), όπως η αιολική, η υδροηλεκτρική, η γεωθερμία και η ενέργεια παραγόμενη από την χρήση της βιομάζας. Μάλιστα, η ενέργεια παραγόμενη από την χρήση της βιομάζας αντιπροσωπεύει το 15% της παγκόσμιας προμήθειας ανανεώσιμων πηγών (με στόχο μέχρι το 2050 να φτάσει στο 32%) και προτιμάται σε σχέση με τις άλλες ΑΠΕ, λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που έχει.

Η βιομάζα είναι μια σημαντική, ανεξάντλητη και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας. Για να μπορέσει να αξιοποιηθεί η βιομάζα, πρέπει να γίνει θερμική επεξεργασία, όπως καύση, πυρόλυση ή αεριοποίηση. Σε αντίθεση με την καύση και την πυρόλυση, η αεριοποίηση είναι μια πιο καθαρή τεχνολογία, διότι παράγεται αέριο σύνθεσης syngas (H_2 , CO), το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για θέρμανση, παραγωγή ενέργειας, παραγωγή συνθετικών χημικών, όπως μεθανόλη και αμμωνία, καθώς και βιοκαύσιμα, με περαιτέρω επεξεργασία του CO για παραγωγή H_2 . Για να διεξαχθεί η αεριοποίηση μπορούν να χρησιμοποιηθούν αέρας, CO_2 ή ατμός, ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα. Αν πχ χρησιμοποιηθεί ατμός, υπάρχει μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη και λιγότερη πίσσα στα αέρια προϊόντα που παράγονται.

Η παρούσα διπλωματική εργασία, στοχεύει στην μελέτη της αεριοποίησης με ατμό αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων και συγκεκριμένα αποβλήτων οινοποιείων (στέμφυλων), χρησιμοποιώντας παιπάλη από απόβλητα λατομείου επεξεργασίας λεπτομερών αδρανών, ως απορροφητικό υλικό για την συγκράτηση του διοξειδίου του άνθρακα από τα αέρια προϊόντα, καθώς και ανθρακικά αλκάλια των K , Li , Na ως καταλύτες. Ο σκοπός ήταν να εξετασθεί η επίδραση της παιπάλης (για διαφορετικούς λόγους Ca/C κυμαινόμενους από 0.5 μέχρι 2), των καταλυτών (για διαφορετικά ποσοστά εμποτισμού καταλύτη που κυμάνθηκαν από 10% έως 30% κ.β του βιοεξανθρακώματος) και της θερμοκρασίας αεριοποίησης (που κυμάνθηκε από 600°C μέχρι 750°C), στην απόδοση σε αέριο, την σύσταση του αερίου, την απόδοση σε υδρογόνο και την ανώτερη θερμογόνο δύναμη αυτού. Για την διεξαγωγή των

πειραμάτων, αρχικά χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα σταθερής κλίνης για την πυρόλυση των στέμφυλων, ώστε να διαχωριστούν τα συμπυκνώσιμα πτητικά συστατικά από το εξανθράκωμα, το οποίο μετέπειτα μαζί με παιπάλη και καταλύτες, χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αεριοποίησης, με τελικό σκοπό την απόκτηση ενός αερίου σύνθεσης υψηλής καθαρότητας.

Κεφάλαιο 2

Θεωρητικό μέρος

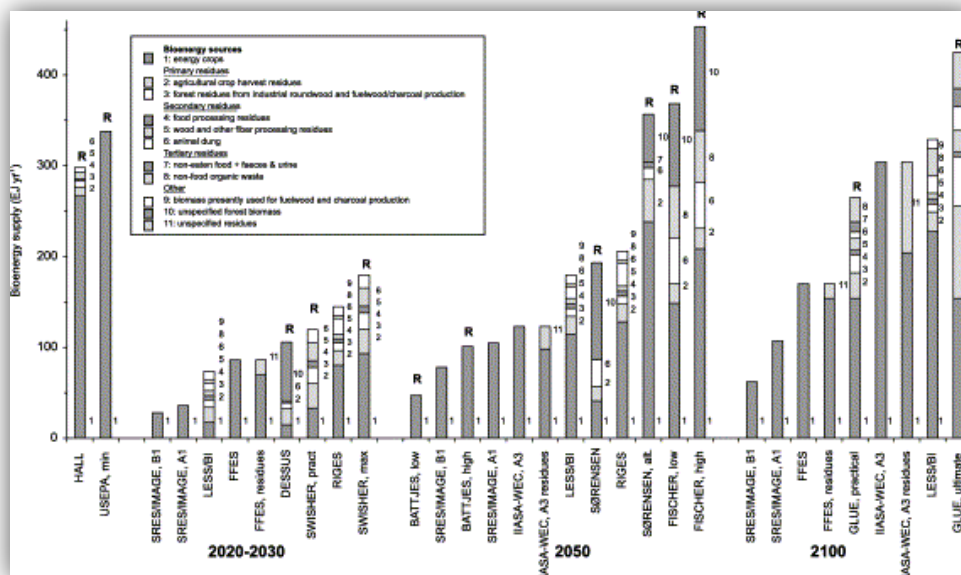
2.1 Βιομάζα από αγροτικά απόβλητα

2.1.1 Διαθεσιμότητα και ενεργειακό δυναμικό

Αγροτικά απόβλητα είναι όλα τα υπολείμματα των γεωργικών καλλιεργειών τα οποία παραμένουν στον αγρό μετά την ετήσια συγκομιδή της σοδειάς (πχ κλαδιά, φύλλα, στελέχη, άχυρο, κλαδοδέματα), καθώς και τα υπολείμματα τα οποία δημιουργούνται στις μονάδες συσκευασίας ή απορρίπτονται κατά την επεξεργασία (πχ πυρηνόξυλο, υπολείμματα εκκοκκισμού βαμβακιού, καρποί φρούτων). Στα αγροτικά απόβλητα κατατάσσεται και η βιομάζα η οποία προέρχεται από τα ζώα (απόβλητα βοοειδών, χοίρων, πουλερικών, απόβλητα από πρόβατα και κατσίκες) [1].

Το παγκόσμιο δυναμικό των αγροτικών αποβλήτων έχει εκτιμηθεί σε 3 με 4 δις. τόνους ετησίως, το οποίο αντιστοιχεί σε ενεργειακό δυναμικό μεταξύ 5 και 25 EJ ανά έτος. [2]

Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζεται το παγκόσμιο ενεργειακό δυναμικό υπολειμμάτων βιομάζας με βάση διάφορους μελετητές. Οι αριθμοί που βρίσκονται στα δεξιά κάθε στήλης, αντιστοιχούν στα διαφορετικά είδη υπολειμμάτων βιομάζας, ενώ το σύμβολο R αντιστοιχεί στις έρευνες οι οποίες έχουν χρηματοδοτηθεί. Τα αγροτικά απόβλητα συμβολίζονται με τον αριθμό 2 και υπολογίζεται ότι μέχρι το 2050, το ενεργειακό δυναμικό θα φτάσει μεταξύ 25 και 50 EJ ανά έτος [2].

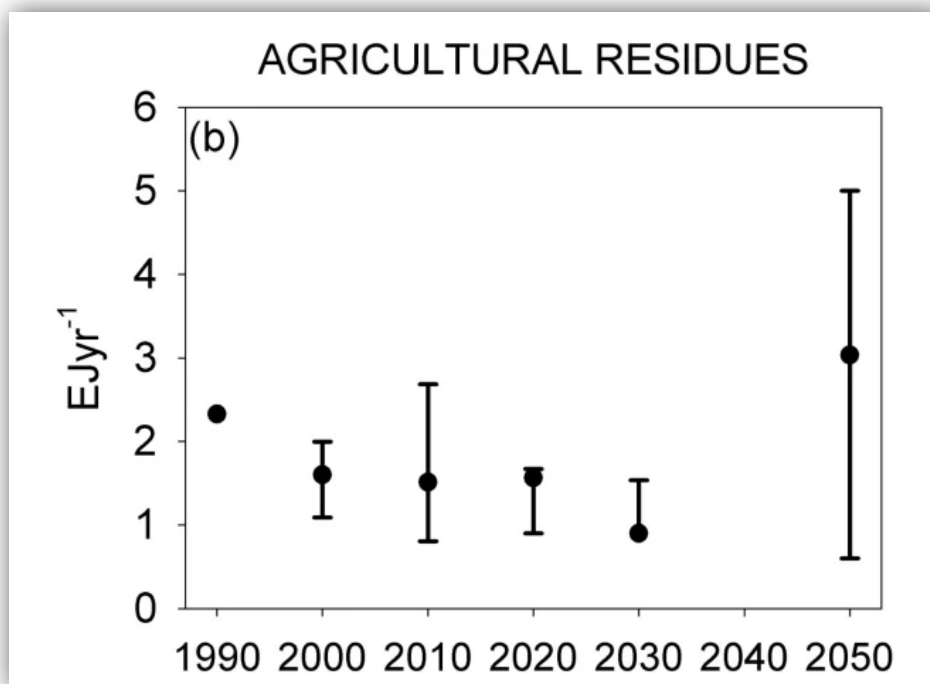


Σχήμα 2.1: Παγκόσμιο ενεργειακό δυναμικό υπολειμμάτων βιομάζας με βάση διάφορους μελετητές [2]

Στην Ευρώπη, η γεωπονία χαρακτηρίζεται από υψηλό ποσοστό παραγωγής δημητριακών. Το 2007 το 56% της καλλιεργήσιμης γης είχε φυτευτεί με δημητριακά, έτσι τα αγροτικά

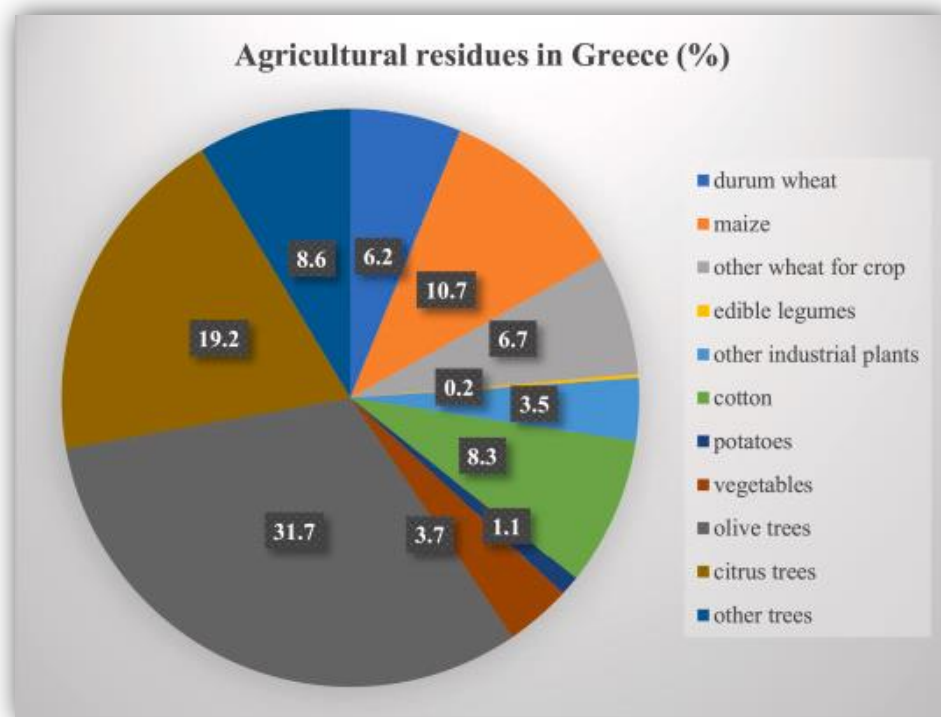
απόβλητα, αποτελούνταν κυρίως από άχυρο, φύλλα, στελέχη διάφορων φυτών, σιτάρι, αραβόσιτο, κριθάρι και σίκαλη. Το 2020 το ενεργειακό δυναμικό των αγροτικών αποβλήτων είχε εκτιμηθεί μεταξύ 0.8 και 1.6 EJ ανά έτος και υπολογίζεται ότι μέχρι το 2050 θα φτάσει μεταξύ 0.6 και 5 EJ [3].

Στο Σχήμα 2.2 φαίνεται μια εκτίμηση του Ευρωπαϊκού ενεργειακού δυναμικού των αγροτικών αποβλήτων για τα έτη 1990-2050.



Σχήμα 2.2: Ευρωπαϊκό ενεργειακό δυναμικό για αγροτικά απόβλητα. [3]

Η Ελλάδα έχει πολύ μεγάλη δυνατότητα ανάπτυξης της βιομάζας για παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας, διότι το 70% της συνολικής της έκτασης χρησιμοποιείται για αγροτικές δραστηριότητες [4]. Το 2019 η συνολική καλλιεργήσιμη γη ήταν περίπου 32.2 εκ. στρέμματα, από τα οποία 17 εκ. στρέμματα αροτραίες, 10 εκ. στρέμματα δενδρώδεις, 3.7 εκ. στρέμματα αγρανάπαυση, 870 χιλ. στρέμματα αμπέλια και σταφιδάμπελα και 600 χιλ. στρέμματα κηπευτική [5]. Παρ' όλα αυτά, μόνο ένα μικρό ποσοστό χρησιμοποιείται για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών, περίπου 5%, και σχεδόν όλα τα αγροτικά απόβλητα, τα ποσοστά των οποίων παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.3, είναι περίπου 10 εκ. τόνοι ξηρής ύλης ανά έτος με βάση τις μετρήσεις από το 2011 μέχρι το 2018 και διατίθενται στο περιβάλλον ή καίγονται στα χωράφια από τους αγρότες, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα. Το ετήσιο ενεργειακό δυναμικό είναι περίπου 300 PJ [6]. Το διαθέσιμο δυναμικό από ζωικά απόβλητα για το έτος 2020 εκτιμήθηκε σε 17.4 εκ. τόνους ανά έτος, το οποίο αντιστοιχεί σε 350 MW [10].



Σχήμα 2.3: Ποσοστά αγροτικών αποβλήτων στην Ελλάδα (2011-2018) [4]

2.1.2 Τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης

Οι τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας που εφαρμόζονται διεθνώς, χωρίζονται σε δυο κατηγορίες, τις θερμοχημικές στις οποίες ανήκουν η καύση, η πυρόλυση και η αεριοποίηση και στις βιοχημικές, στις οποίες η πιο γνωστή είναι η παραγωγή βιοαερίου [11,12].

Επειδή κατά την αξιοποίηση της βιομάζας μπορεί να προκύψουν διάφορα προβλήματα, λόγω της μεγάλης διασποράς, του μεγάλου όγκου, δυσκολίας στην συλλογή, μεταποίηση, μεταφορά και αποθήκευση, συνιστάται η αξιοποίησή της να γίνεται όσο το δυνατόν, πιο κοντά στον τόπο παραγωγής της. Έτσι η βιομάζα θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές, παρουσιάζοντας πολλά και διάφορα οφέλη, είτε αυτά είναι περιβαλλοντικά, είτε οικονομικά κ.α. [8].

Καύση

Καύση της βιομάζας ορίζεται η ταχεία χημική αντίδραση μεταξύ της βιομάζας και του οξυγόνου, που έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση ενέργειας και τον ταυτόχρονο σχηματισμό των τελικών προϊόντων της οξείδωσης της οργανικής ύλης, δηλαδή του διοξειδίου του άνθρακα και του νερού [1]. Κατά την καύση παράγονται πολύ θερμά αέρια, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ατμού, θερμότητας, ηλεκτρικής ενέργειας και για συμπαραγωγή. Οι κυριότερες τεχνολογίες καύσης που εφαρμόζονται είναι οι εξής [7] :

1) Αμιγής καύση

- Σε εστίες με εσχάρες, οι οποίες είναι κατάλληλες για καύσιμα με μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία, μεγάλο εύρος μεγεθών σωματιδίων και υψηλή περιεκτικότητα σε ανόργανη ύλη. Εφαρμόζεται ευρέως σε βιομηχανικούς ατμοπαραγωγούς και ανάλογα με την τροφοδοσία του καυσίμου και την διακίνησή του εντός της εστίας, υπάρχουν διάφορες τεχνολογίες εστιών με εσχάρα, όπως οριζόντιες σταθερές εσχάρες, εσχάρες ώσης, κλιμακωτές σταθερές εσχάρες και κινητές κλιμακωτές εσχάρες [7].
- Σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης, οι οποίες διακρίνονται σε ρευστοποιημένη κλίνη φυσαλίδων και ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία. Λόγω της καλής ανάμιξης που επιτυγχάνεται, έχουν ευελιξία ως προς της χρήση διαφόρων μειγμάτων καυσίμων και πρόσθετων υλικών όπως ο ασβεστόλιθος, αλλά περιορισμούς ως προς το μέγεθος των σωματιδίων του καυσίμου και την παρουσία προσμίξεων σε αυτά. Επίσης, οι χαμηλές ποσότητες περίσσειας αέρα οι οποίες είναι αναγκαίες, αυξάνουν την αποδοτικότητα της καύσης και μειώνουν τον όγκο ροής απαερίου, με αποτέλεσμα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Παρ' όλα αυτά, έχουν και κάποια μειονεκτήματα όπως τα μεγάλα φορτία σκόνης που συμπαρασύρονται με τα απαέρια, το υψηλό κόστος επένδυσης και λειτουργίας, η απώλεια υλικού κλίνης με την τέφρα, καθώς και το υψηλό κόστος συντήρησης. Είναι όμως η καταλληλότερη μέθοδος για την καύση της βιομάζας, διότι έχει πολύ υψηλή αποδοτικότητα, πάνω από 95% [1].
- Σε καυστήρες κονιοποιημένου καυσίμου υπό αιώρηση, που είναι η λιγότερη διαδεδομένη τεχνολογία για την καύση βιομάζας. Καθώς απαιτείται η κονιοποίηση του καυσίμου σε εξαιρετικά χαμηλή κοκκομετρία, της τάξης του 20-80 μm , υπάρχει υψηλή φθορά της πυρίμαχης μόνωσης όταν χρησιμοποιούνται κυκλωνικοί καυστήρες ή καυστήρες δίνης και απαιτείται επιπλέον καυστήρας εκκίνησης. Έτσι, η χρήση της βιομάζας είναι δαπανηρή και ασύμφορη. Η συγκεκριμένη τεχνολογία χρησιμοποιείται σε εγκαταστάσεις με θάλαμο μετάκαυσης και όταν η επεξεργασία του στερεού βιοκαυσίμου δεν είναι εξαιρετικά δαπανηρή, όπως για υπολείμματα βιομηχανίας ξυλείας. Καθώς, λόγω του πολύ καλού έλεγχου φορτίου, της γρήγορης εναλλαγής φορτίου, της σταδιακής καύσης και καλής ανάμειξης, υπάρχει μεγάλη μείωση NO_x [1,7].

2) Μικτή καύση βιομάζας με γαιάνθρακα σε μονάδες καύσης συμβατικών καυσίμων, η οποία αποτελεί μια από της φθηνότερες προοπτικές για την θερμική χρησιμοποίηση μεγάλων ποσοτήτων βιοκαυσίμων και είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένη στις σκανδιναβικές χώρες, όπως Ολλανδία, Δανία, Νορβηγία κ.α. Η διεργασία της συν-καύσης βιομάζας με γαιάνθρακα σε παραδοσιακούς λέβητες καύσης γαιάνθρακα αντιπροσωπεύει ένα συνδυασμό χρήσης ανανεώσιμων και ορυκτών πηγών ενέργειας, παράγοντας το μέγιστο όφελος από την χρήση και των δυο τύπων καυσίμων. Επιφέρει θετικά αποτελέσματα, όσον αφορά στο κόστος, στην αποδοτικότητα και στο ύψος των εκπομπών SO_x , NO_x και CO_2 και μπορεί να γίνει με 3 τρόπους: α) άμεση συν-καύση, β) έμμεση συν-καύση, γ) παράλληλη καύση [1,7].

Πυρόλυση

Πυρόλυση της βιομάζας ορίζεται η άμεση θερμική αποσύνθεση της οργανικής μήτρας σε θερμοκρασίες μεταξύ 400°C και 800°C, χωρίς την παρουσία οξυγόνου. Τα προϊόντα της πυρόλυσης είναι τα εξής: α) στερεά προϊόντα (βιοεξανθράκωμα), β) υγρά προϊόντα (βιοέλαιο), γ) αέρια προϊόντα. Η απόδοση σε κάθε είδος προϊόντος εξαρτάται από την σύνθεση της τροφοδοσίας, τις διαστάσεις των σωματιδίων της τροφοδοσίας, το ρυθμό παροχής θερμότητας, τη θερμοκρασία και την διάρκεια της αντίδρασης [1,7,9].

Το βιοεξανθράκωμα, ανάλογα με την θερμοκρασία, περιέχει ανόργανα υλικά τα οποία έχουν μετατραπεί σε διάφορους βαθμούς σε τέφρα, οργανικά στερεά τα οποία δεν έχουν μετατραπεί και ανθρακούχα υπολείμματα ή μόνιμο άνθρακα, που παράγεται από την θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών [1]. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος είναι πρωτίστης σημασίας, διότι είναι αυτά που καθορίζουν την επικείμενη χρήση του. Έτσι, κάποια βιοεξανθρακώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λιπάσματα για την ανάπτυξη των καλλιεργειών, άλλα είναι πιο κατάλληλα για απομάκρυνση ρύπων του εδάφους και άλλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας [9].

Το βιοέλαιο είναι ένα σύνθετο μίγμα νερού και οργανικών χημικών. Η περιεκτικότητα του μείγματος σε νερό είναι μεταξύ 15 και 35% κ.β, ενώ τα οργανικά χημικά αποτελούνται από διάφορα οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες, εστέρες και οξυγονωμένες αλειφατικές και αρωματικές ενώσεις. Το βιοέλαιο, με περαιτέρω επεξεργασία, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο στην κίνηση οχημάτων [1].

Τα αέρια προϊόντα που παράγονται περιέχουν μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, υδρογόνο, αιθάνιο, αιθυλένιο, μικρές ποσότητες οργανικών αερίων μεγαλύτερου μοριακού βάρους και υδρατμούς. Στα περισσότερα συστήματα πυρόλυσης, η χρήση των παραγόμενων αερίων γίνεται για την παραγωγή ενέργειας για την ίδια την διεργασία, διότι αν χρησιμοποιηθούν σαν αέρια σύνθεσης θέλουν πολύ επεξεργασία, θα δώσουν χαμηλές αποδόσεις, αλλά το σημαντικότερο απ' όλα είναι ότι δεν συμφέρει οικονομικά [1].

Αεριοποίηση

Αεριοποίηση της βιομάζας ορίζεται η ολική μετατροπή του οργανικού τμήματος του στερεού πρωτογενούς υλικού σε αέριο με θέρμανση σε θερμοκρασίες μεταξύ 800-1100°C και με την παρουσία ατμού και ενός οξειδωτικού μέσου, όπως ο αέρας, το οξυγόνο [1]. Είναι μια από τις σημαντικότερες τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας, καθώς είναι φιλική προς το περιβάλλον και όχι μόνο μετατρέπει τα άχρηστα απόβλητα σε χρήσιμα προϊόντα, αλλά και εξαφανίζει ή ελαττώνει σημαντικά την επεξεργασία και το κόστος απόθεσής τους [7]. Επίσης, αποτελεί το θέμα της διπλωματικής γι' αυτό και θα γίνει περαιτέρω ανάλυση σε επόμενες ενότητες.

Η αεριοποίηση, σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες, πχ καύση και πυρόλυση, έχει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως υψηλότερους ρυθμούς έκλυσης θερμότητας, υψηλότερη αποδοτικότητα, μειωμένα προβλήματα όσον αφορά την τέφρα και εύκολη διανομή παραγόμενου αερίου σε μικρές αποστάσεις. Το μείγμα των αέριων προϊόντων περιέχει μονοξείδιο του άνθρακα (CO), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), υδρογόνο (H₂), νερό σε μορφή ατμού (H₂O), άζωτο (όταν υπάρχει αέρας στο σύστημα) και μικρές ποσότητες κωκ, τέφρας και πίσσας [7,11]. Το παραγόμενο αέριο ονομάζεται αέριο σύνθεσης (syngas) και χρησιμοποιείται σε ασβεστοκάμινους, λέβητες, ατμοπαραγωγούς, συστήματα αεριοστρόβιλων, μηχανές καύσης αερίου και σε συνδυασμένους κύκλους (IGCC) για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [7].

Παραγωγή βιοαερίου

Το βιοαέριο παράγεται από την αναερόβια χώνευση απόβλητης και υπολειμματικής βιομάζας. Αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (CH₄) και διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) σε ποσοστά 55-70% και 30-45% αντίστοιχα, αλλά περιέχει και ελάχιστες ποσότητες άλλων αερίων, όπως άζωτο (N₂), υδρογόνο (H₂), αμμωνία (NH₃), υδρατμούς (H₂O), υδρόθειο (H₂S) κ.α. Η θερμογόνος δύναμή του κυμαίνεται μεταξύ 20 και 25 MJ/m³ ή 5.5 έως 7 kWh/m³ και μπορεί να τροφοδοτήσει μηχανές εσωτερικής καύσης, καυστήρες αερίου ή και αεριοστρόβιλους με τελικό σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο μεταφορών, αφού πρώτα γίνει περαιτέρω καθαρισμός και αναβάθμισή του. Η συνολική παραγωγή βιοαερίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση το 2020 εκτιμήθηκε σε 770 PJ/έτος [10].

2.2 Αεριοποίηση αγροτικών αποβλήτων

2.2.1 Διεργασία και προϊόντα

Η αεριοποίηση της βιομάζας γίνεται για τρεις βασικούς λόγους: 1) για να αυξηθεί η θερμαντική αξία του καύσιμου προϊόντος, 2) για να απομακρυνθεί το θείο από το καύσιμο, ώστε να μην απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα και προκαλέσει περιβαλλοντικά προβλήματα και 3) για να ελαττωθεί ο λόγος άνθρακα προς υδρογόνο, στο καύσιμο προϊόν [17].

Η αεριοποίηση, όπως έχει προαναφερθεί είναι μια από τις σημαντικότερες τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης, είναι μια θερμοχημική διεργασία που γίνεται σε θερμοκρασίες πάνω από 750° C και με την παρουσία ατμού ή διοξειδίου του άνθρακα, σε οξειδωτικό περιβάλλον, δηλαδή αέρα ή οξυγόνο ή συνδυασμό αυτών, μετατρέποντας την βιομάζα σε αέριο σύνθεσης το οποίο ονομάζεται "syngas". Αυτό αποτελείται από ένα μείγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα και χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και για θέρμανση [13]. Ανάλογα με το μέσο οξείδωσης το οποίο θα χρησιμοποιηθεί, το αέριο σύνθεσης που προκύπτει έχει διαφορετική ενεργειακή αξία. Δηλαδή αν χρησιμοποιηθεί αέρας, το αέριο που παράγεται έχει μικρή θερμογόνος δύναμη, περίπου 4-11.8 MJ/m³ και είναι κατάλληλο για χρήση σε λέβητα, μηχανή ή στρόβιλο, αλλά

όχι για μεταφορά μέσω δικτύου. Αν χρησιμοποιηθεί οξυγόνο, η γίνει έμμεση αεριοποίηση με αέρα με μεταφορά θερμότητας μέσω ενός αδρανούς στερεού μέσου, παράγεται αέριο με μέση θερμογόνο δύναμη, περίπου $11.8-27.5 \text{ MJ/m}^3$, κατάλληλο για περιορισμένη χρήση για μεταφορά μέσω δικτύου και σαν αέριο σύνθεσης για μετατροπή πχ σε μεθάνιο και βενζίνη. Αν γίνει αεριοποίηση η οποία προωθεί την δημιουργία μεθανίου και άλλων ελαφρών υδρογονανθράκων, παράγεται αέριο με υψηλή θερμογόνο δύναμη μεταξύ $27.5-39.3 \text{ MJ/m}^3$, κατάλληλο σαν υποκατάστατο του φυσικού αερίου [1]. Γενικά, το αέριο σύνθεσης, με περαιτέρω επεξεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για αυτοκίνητα, παρόλα αυτά γίνεται μόνο σε ειδικές περιπτώσεις και για ερευνητικούς σκοπούς, διότι με την τωρινή τεχνολογία, το αέριο που προκύπτει από την αεριοποίηση είναι χαμηλής ποιότητας και η διαδικασία του καθαρισμού και της αναβάθμισης είναι πολύ κοστοβόρα, αφού αποτελεί το 12-15% του κόστους παραγωγής και 11-18% του κόστους κεφαλαίου [13].

Η αεριοποίηση της βιομάζας σε συστήματα σταθερής κλίνης, βασίζεται σε τρία διαδοχικά στάδια: 1) ξήρανση, 2) πυρόλυση, 3) τελική αεριοποίηση- μερική οξείδωση [1,11,12].

1) Ξήρανση

Η ξήρανση είναι η πρώτη ζώνη στην οποία το υλικό έρχεται σε επαφή με τον αεριοποιητή βιομάζας. Είναι μια διαδικασία στην οποία μέσω θέρμανσης σε μια θερμοκρασία από $100-250^\circ\text{C}$ γίνεται απομάκρυνση της υγρασίας και προθέρμανση του υλικού [11,12].

2) Πυρόλυση

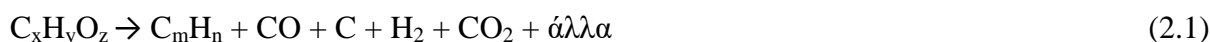
Η πυρόλυση, η οποία είναι η δεύτερη ζώνη σε έναν αεριοποιητή βιομάζας, είναι μια διαδικασία στην οποία αποσυντίθενται θερμικά σε θερμοκρασίες μεταξύ 200°C και 240°C τα πτητικά συστατικά με τους πιο αδύναμους μοριακούς δεσμούς, για την δημιουργία αέριων προϊόντων, βιοεξανθρακώματος και διαφόρων υγρών προϊόντων, όπως πίσσας. Στην συνέχεια, γίνονται διάφορες αντιδράσεις, οι οποίες μπορούν να ελαττώσουν το βιοεξανθράκωμα κατά 30%, παράγοντας έτσι επιπλέον αέρια ως προϊόντα των αντιδράσεων πυρόλυσης [12].

3) Τελική αεριοποίηση-μερική οξείδωση

Στην αρχή, για την απόκτηση της απαραίτητης θερμικής ενέργειας για τις ενδοθερμικές αντιδράσεις που θα γίνουν, λαμβάνουν μέρος διάφορες οξειδώσεις. Δηλαδή αρχικά γίνεται μερική οξείδωση και έπειτα πλήρης οξείδωση. Στην συνέχεια, γίνεται αντίδραση άνθρακα-ατμού, η οποία παράγει μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Έπειτα, γίνεται η αντίδραση “Boudouar” η οποία παράγει επιπλέον μονοξείδιο του άνθρακα. Τα αέρια προϊόντα (υδρογόνο, ατμός και μονοξείδιο του άνθρακα), υποβάλλονται σε περαιτέρω αντιδράσεις μετάπτωσης αερίου-νερού και μεθανοποίησης. Οι αντιδράσεις μετάπτωσης αερίου-νερού και μεθανοποίησης είναι εξώθερμες, αναστρέψιμες και έχουν ένα σημείο ισορροπίας για διαφορετική συγκέντρωση αερίου. Η ισορροπία καθορίζεται από τις παραμέτρους της αντίδρασης, δηλαδή την πίεση, την θερμοκρασία και την συγκέντρωση του αερίου [12].

Οι κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αεριοποίηση είναι οι εξής [1,12,15] :

Πυρόλυση



Ατελής καύση



Πλήρης καύση



Αεριοποίηση εξανθρακώματος

Άνθρακα-Ατμού



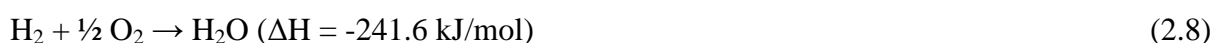
Boudouard



Μεθανοποίηση



Αέριας Φάσης



Μετάπτωση αερίου- νερού



Αναμόρφωση μεθανίου



Για τις παραπάνω αντιδράσεις ισχύουν τα εξής: Οι αντιδράσεις κατανάλωσης οξυγόνου (2.2), (2.3), (2.7) και (2.8) προχωρούν γρήγορα προς την ολοκλήρωσή τους, ενώ οι αντιδράσεις του άνθρακα με ατμό (2.4) και "Boudouard" (2.5), δε φθάνουν σε ισορροπία. Μια αύξηση της θερμοκρασίας για τις αντιδράσεις αυτές, ευνοεί τον σχηματισμό των τελικών προϊόντων, ενώ μια αύξηση της πίεσης μετατοπίζει την ισορροπία προς τα αρχικά υλικά. Για την αντίδραση μετάπτωσης αερίου-νερού (2.9) και τις αντιδράσεις μεθανοποίησης (2.6) και αναμόρφωσης μεθανίου (2.10), η αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζει την σύνθεση ισορροπίας προς τα αρχικά υλικά. Για τις αντιδράσεις μεθανοποίησης και

αναμόρφωσης μεθανίου, η αύξηση της πίεσης ευνοεί τον σχηματισμό των τελικών προϊόντων, ενώ η αντίδραση μετάπτωσης αερίου-νερού είναι σχεδόν ανεξάρτητη της πίεσης. Είναι ξεκάθαρο, λοιπόν ότι ο σχηματισμός μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου, θα προκύψει σε σημαντικό βαθμό, μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες και κανονικές πιέσεις. Αντίθετα, ο σχηματισμός μεθανίου ευνοείται από υψηλή πίεση υδρογόνου και σχετικά χαμηλή θερμοκρασία αντίδρασης [1].

2.2.2 Συστήματα αεριοποίησης

Οι αεριοποιητές βιομάζας κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τον σχεδιασμό του αντιδραστήρα σε τρεις ομάδες: α) αεριοποιητές σταθερής κλίνης, β) αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης και γ) αεριοποιητές παρασυρόμενης κλίνης [1,14]. Οι αεριοποιητές σταθερής κλίνης κατηγοριοποιούνται επίσης σε τέσσερις τύπους: i) ανοδικής ροής, ii) καθοδικής ροής, iii) διασταυρούμενης ροής και iv) ανοικτού πυρήνα. Ενώ οι αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης κατηγοριοποιούνται σε αεριοποιητές που λειτουργούν υπό ατμοσφαιρική πίεση και αεριοποιητές που λειτουργούν υπό αυξημένη πίεση [1]. Εδώ υπάρχουν δυο τύποι αντιδραστήρων: i) αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδων και ii) αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία [14].

α) Αεριοποιητές σταθερής κλίνης

Οι αεριοποιητές σταθερής κλίνης είναι απλοί στον σχεδιασμό τους, αλλά έχουν αρκετά μειονεκτήματα. Αρχικά, το παραγόμενο αέριο έχει χαμηλή θερμογόνο δύναμη (περίπου 4-6 MJ/m³) και αποτελείται, συνήθως, από 40-50% N₂, 15-20% H₂, 10-15% CO₂, 10-15% CO και 3-5% CH₄. Επίσης, το προϊόν της αεριοποίησης έχει υψηλή περιεκτικότητα σε πίσσες και εάν χρησιμοποιηθεί αέρας σαν οξειδωτικό μέσο, το υψηλό περιεχόμενο σε άζωτο διπλασιάζει τον όγκο του και επομένως απαιτείται εξοπλισμός μεγαλύτερου μεγέθους για τον καθαρισμό του αερίου [1].

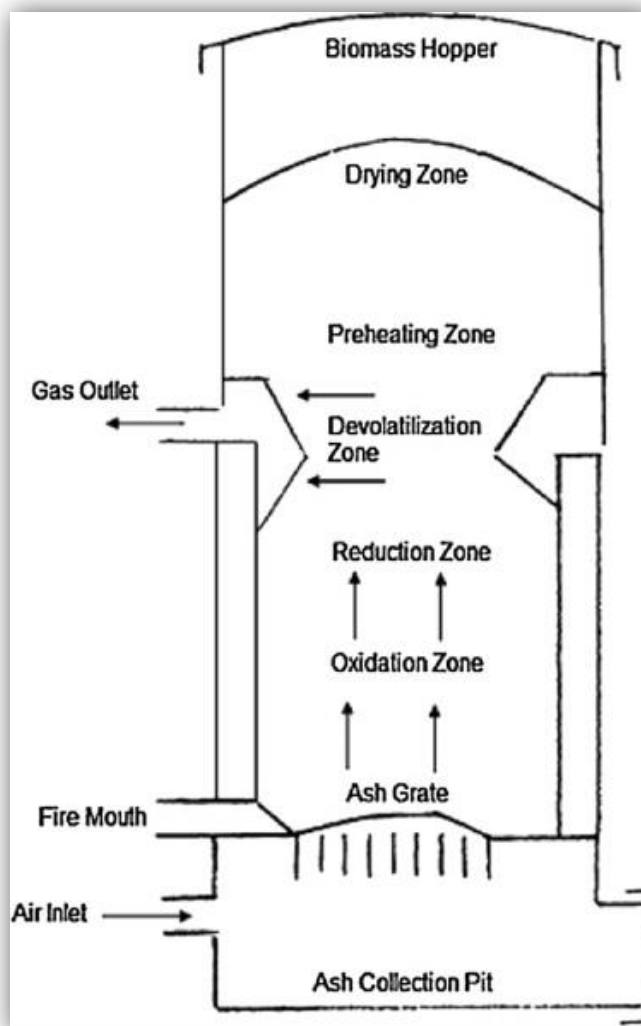
Ανοδικής ροής

Στον αεριοποιητή ανοδικής ροής (Σχήμα 2.4), το υλικό εισάγεται από την κορυφή του αντιδραστήρα, ενώ ο αέρας από την βάση του αντιδραστήρα, μέσω μιας σχάρας και έτσι το υλικό και ο αέρας κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις. Στο κάτω μέρος του αεριοποιητή είναι η ζώνη καύσης, όπου καίγεται η βιομάζα και δημιουργείται το εξανθράκωμα. Κατά την διαδικασία της καύσης, η θερμοκρασία φτάνει μέχρι τους 750°C περίπου. Τα θερμά αέρια πυρολύουν την βιομάζα και γίνεται περαιτέρω ξήρανσή της, στο επάνω μέρος του αεριοποιητή. Η πυρόλυση της βιομάζας, έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση πτητικών και την δημιουργία σημαντικής ποσότητας πίσσας, μέρος της οποίας μπορεί να απομακρυνθεί με τα απαέρια. Αξίζει να σημειωθεί ότι η υγρασία του αέρα που χρησιμοποιείται στον αεριοποιητή παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της θερμοκρασίας [14].

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα αυτού του τύπου αντιδραστήρα είναι η απλότητά του, καθώς και το υψηλό επίπεδο καύσης του ξυλάνθρακα και εσωτερικής εναλλαγής θερμότητας, που οδηγεί σε χαμηλές θερμοκρασίες εξόδου των αερίων και σε υψηλή αποδοτικότητα

αεριοποίησης. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν καύσιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία(μέχρι 60%) και σχετικά μικρά σωματίδια.

Τα κυριότερα μειονεκτήματα είναι οι μεγάλες ποσότητες πίσσας και προϊόντων πυρόλυσης τα οποία σχηματίζονται , αφού το αέριο της πυρόλυσης δεν περνά από τη βάση της εστίας και έτσι δεν καίγεται. Επίσης, η μέγιστη παραγωγή ενέργειας περιορίζεται σε 10 GJ/hm², εξαιτίας φαινομένων όπως η διάβρωση του δικτύου, οι επισκωρίσεις από τέφρα και η υπερθέρμανση [1].



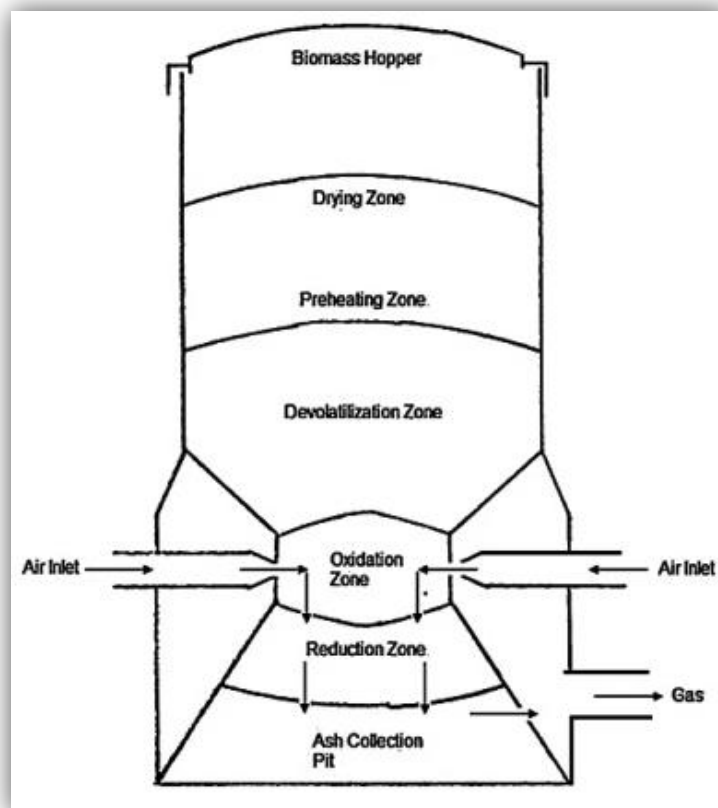
Σχήμα 2.4: Αεριοποιητής ανοδικής ροής σταθερής κλίνης [14]

Καθοδικής ροής

Στον αεριοποιητή καθοδικής ροής (Σχήμα 2.5), το υλικό και ο αέρας εισάγονται από την κορυφή του αντιδραστήρα και κινούνται προς την βάση του αντιδραστήρα. Επειδή η έξοδος των παραγόμενων αερίων είναι κοντά στην ζώνη καύσης, ένα μέρος της πίσσας που δημιουργείται κατά την πυρόλυση της βιομάζας διασπάται θερμικά και έτσι το ποσοστό πίσσας που υπάρχει στα παραγόμενα αέρια από τον αεριοποιητή καθοδικής ροής είναι λιγότερο από αυτό στα παραγόμενα αέρια από τον αεριοποιητή ανοδικής ροής [14]. Ένα

πλεονέκτημα το οποίο είναι πολύ σημαντικό, είναι ότι το παραγόμενο αέριο με χαμηλή περιεκτικότητα σε πίσσα είναι κατάλληλο για μηχανές και για την παραγωγή ισχύος η οποία κυμαίνεται μεταξύ 80 kWe και 1 MWe [1].

Τα κυριότερα μειονεκτήματα ενός αεριοποιητή καθοδικής ροής είναι [1]: 1) Τα υψηλά επίπεδα τέφρας και σωματιδίων σκόνης που μένουν στο αέριο, 2) οι αυστηρές απαιτήσεις σε καύσιμα, αφού το καύσιμο πρέπει να έχει μέγεθος 4-10 cm ώστε να μην φράζει το λαιμό του αντιδραστήρα και να επιτρέπει στα μεν αέρια της πυρόλυσης να ρέουν προς τα κάτω, στη δε θερμότητα από την βάση της εστίας να ρέει προς τα πάνω, (έτσι απαιτείται συχνά η κατασκευή συσσωματωμάτων ή μπριγκέτων βιομάζας), 3) η περιεκτικότητα της βιομάζας σε υγρασία πρέπει να μην υπερβαίνει το 25%, 4) η σχετική υψηλή θερμοκρασία των απαερίων στην έξοδο έχει σαν αποτέλεσμα χαμηλότερη αποδοτικότητα αεριοποίησης.



Σχήμα 2.5: Αεριοποιητής καθοδικής ροής σταθερής κλίνης [14]

Διασταυρούμενης ροής

Οι αεριοποιητές διασταυρούμενης ροής χρησιμοποιούν σαν πρώτη ύλη το ξυλάνθρακα και λόγω της απλής διεργασίας καθαρισμού του παραγόμενου αερίου, μπορούν να λειτουργήσουν σε μικρή κλίμακα. Μάλιστα, στις αναπτυσσόμενες χώρες χρησιμοποιούνται σε μονάδες ισχύος μικρότερης από 10 kWe. Παρόλο αυτά, έχουν και μερικά μειονεκτήματα,

όπως οι εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες που δημιουργούνται στην βάση της εστίας, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε τοπικά προβλήματα καταπόνησης υλικού, καθώς και η αδυναμία τους να μετατρέψουν την πίσσα, πράγμα το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα την ανάγκη για τροφοδοσία υψηλής ποιότητας ξυλάνθρακα [1].

Ανοικτού πυρήνα

Οι αεριοποιητές ανοικτού πυρήνα είναι ειδικά συστήματα αεριοποίησης λεπτόκοκκων υλικών χαμηλής πυκνότητας. Το κάτω μέρος τους βρίσκεται μέσα σε μια λεκάνη με νερό, η οποία βοηθάει στην απομάκρυνση της τέφρας, ενώ δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί λαιμός στο σύστημα με αποτέλεσμα να αποφεύγεται το γεφύρωμα του καυσίμου, το οποίο μπορεί να εμποδίσει ή ακόμα και να σταματήσει τη ροή του καυσίμου. Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ειδικές συσκευές όπως περιστρεφόμενες εσχάρες, για την ανάμιξη του καυσίμου και την απομάκρυνση της τέφρας [1].

β) Αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης

Οι αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης είναι πολύ διαδεδομένοι τα τελευταία χρόνια, διότι έχουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι των αεριοποιητών σταθερής κλίνης. Αρχικά, υπάρχει μια ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας μέσα στον αντιδραστήρα και η μετατροπή του άνθρακα είναι υψηλή. Επίσης, υπάρχει ελάχιστη παραγωγή πίσσας και μπορεί να προσαρμοστεί εύκολα το είδος του καυσίμου, ο ρυθμός τροφοδοσίας και το μέγεθος των σωματιδίων [14]. Ακόμα, οι επικαθίσεις και επισκωριώσεις είναι μειωμένες επειδή οι θερμοκρασίες αντίδρασης είναι σχετικά χαμηλές [1]. Παρόλα αυτά, έχουν και μερικά μειονεκτήματα, όπως η υψηλή περιεκτικότητα του παραγόμενου αερίου σε σκόνη και οι υψηλές θερμοκρασίες του παραγόμενου αερίου, οι οποίες αφήνουν αλκαλικά μέταλλα σε κατάσταση ατμού [1].

Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδων

Σε αυτό το είδος αεριοποιητή, το υλικό της κλίνης τροφοδοτείται πάνω σε μια πλάκα διανομής και ως μέσο ρευστοποίησης χρησιμοποιείται ο αέρας, ο οποίος περνάει μέσα από την πλάκα με μια ταχύτητα περίπου πέντε φορές πιο γρήγορα από την ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης. Η θερμοκρασία μέσα στην κλίνη είναι μεταξύ 700°C και 900°C και η βιομάζα πυρολύεται, παράγοντας βιοεξανθράκωμα και διάφορα αέρια. Τα σωματίδια του εξανθρακώματος ανυψώνονται μαζί με τον αέρα και ταυτόχρονα, στο επάνω μέρος της κλίνης, γίνονται διάφορες αντιδράσεις αεριοποίησης. Λόγω της επαφής με την υψηλή θερμοκρασία της κλίνης, τα βαριά συστατικά της πίσσας διασπώνται και έτσι η ποσότητα των παραγόμενων αερίων σε πίσσα ελαττώνεται σε λιγότερο από 1 με 3 g/Nm³ [14]. Αυτοί οι αντιδραστήρες έχουν αποδειχθεί αξιόπιστοι με ποικίλων ειδών τροφοδοσίας βιομάζας, σε πιλοτική κλίμακα και για εμπορικές εφαρμογές μέχρι περίπου 25 MW [1].

Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία

Ο αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία είναι μια οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία για την αεριοποίηση της βιομάζας. Σε αυτού του είδους συστήματος, η ταχύτητα του αέρα ρευστοποίησης είναι πολύ μεγαλύτερη από την τελική ταχύτητα καθίζησης του υλικού της κλίνης [14]. Ο βαθμός μετατροπής του άνθρακα είναι αισθητά βελτιωμένος σε σύγκριση με αυτόν που επιτυγχάνεται σε αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδων. Επίσης, γίνεται τέλεια ανάμιξη και ανακυκλοφορία, οδηγώντας έτσι σε πολύ υψηλά επίπεδα αποδοτικότητας και επιτρέποντας τη χρήση διαφόρων τύπων βιομάζας. Γενικά, οι αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία είναι πολύ αξιόπιστοι για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές, της τάξης των 100 MW και άνω [1].

Αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης υπό πίεση

Οι αεριοποιητές αυτοί διατηρούν όλα τα πλεονεκτήματα λειτουργίας των ρευστοποιημένων κλινών υπό ατμοσφαιρική πίεση και προσφέρουν μείωση του μεγέθους του κλιβάνου για μια δεδομένη θερμική δυναμικότητα, επειδή ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται με την πίεση λειτουργίας και η αποδοτικότητα αεριοποίησης είναι τέτοια, ώστε να εξαλείφεται η ανάγκη ανακύκλωσης των στερεών. Μάλιστα, όταν το παραγόμενο αέριο χρησιμοποιείται σε αεριοστροβίλο σε υψηλές πιέσεις, έχουμε χαμηλό επίπεδο εσωτερικής κατανάλωσης ενέργειας, συμπαγή σχεδιασμό με χαμηλό κεφαλαιουχικό κόστος και μείωση της τήξης της τέφρας. Παρόλο αυτά, έχουν και μερικά μειονεκτήματα όπως η σύνθετη διεργασία τροφοδοσίας καυσίμου στον αεριοποιητή, η απαίτηση για συσκευές καθαρισμού του παραγόμενου αερίου υψηλής θερμοκρασίας, τεχνολογία η οποία είναι ακόμα στο στάδιο της ανάπτυξης και κοστοβόρα, καθώς και το ότι η εγκατάσταση είναι σύνθετη και απαιτεί σημαντική επένδυση για χαμηλά επίπεδα παραγωγής [1].

γ) Αεριοποιητές παρασυρόμενης κλίνης

Στους αεριοποιητές παρασυρόμενης κλίνης, το υλικό το οποίο έχει κονιοποιηθεί σε στερεή μορφή, σαν πούδρα, εισάγεται στον αεριοποιητή με πνευματική τροφοδοσία και μετακινείται με την βοήθεια ενός αδρανούς αερίου στον καυστήρα που βρίσκεται μέσα στον αεριοποιητή. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό είναι ότι τα σωματίδια του καυσίμου παρασύρονται μαζί με το μέσο αεριοποίησης που είναι αέρας ή ατμός και για να γίνει αυτό, πρέπει ο χρόνος παραμονής να είναι λίγα δευτερόλεπτα, τα σωματίδια του καυσίμου μικρά, οι ταχύτητες υψηλές και η θερμοκρασία υψηλή. Επίσης, ο αντιδραστήρας λειτουργεί συνήθως υπό πίεση μεταξύ 20-50 bar και με οξυγόνο. Στον καυστήρα του αντιδραστήρα, γίνεται καλή ανάμειξη του στερεού καυσίμου με το οξυγόνο και η θερμοκρασία μπορεί να φτάσει μέχρι και τους 1700°C [14]. Στα πλεονεκτηματά του συμπεριλαμβάνεται η απλότητα του σχεδιασμού και η παραγωγή ενός αερίου προϊόντος το οποίο δεν περιέχει πίσσα, έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε μεθάνιο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σύνθεση αμμωνίας ή μεθανόλης. Γενικά, οι αεριοποιητές παρασυρόμενης κλίνης είναι κατάλληλοι για μονάδες μεγάλης κλίμακας, παρόλα αυτά έχουν και μερικά μειονεκτήματα, όπως η μείωση του ρυθμού της αντίδρασης

στην έξοδο του αντιδραστήρα, που έχει ως αποτέλεσμα την ανάγκη για εκτεταμένες επιφάνειες εναλλαγής θερμότητας, καθώς και η υψηλή κατανάλωση οξυγόνου [1].

2.3 Αεριοποίηση με ατμό

2.3.1 Βασικές αρχές διεργασίας

Η αεριοποίηση με ατμό ανήκει στις θερμοχημικές μεθόδους και θεωρείται πολύ αποτελεσματική για την παραγωγή ανανεώσιμου υδρογόνου, χωρίς να αφήσει κάποιο αποτύπωμα άνθρακα στο περιβάλλον [17]. Είναι ένας βιώσιμος, τόσο για μεγάλη, όσο και για μικρή κλίμακα, τρόπος παραγωγής αερίου σύνθεσης με λιγότερη περιεκτικότητα σε πίσσα, σε σύγκριση με τη χρήση άλλου μέσου οξείδωσης, όπως ο αέρας [18]. Επίσης, η χρήση του ατμού αυξάνει την απόδοση παραγωγής υδρογόνου, μέχρι και τρεις φορές περισσότερο [17] και το αέριο σύνθεσης που προκύπτει έχει μέση θερμοαντική αξία 10-16 MJ/Nm³ και δεν περιέχει άζωτο [15]. Αυτή η τεχνολογία είναι η πιο κατάλληλη για την επεξεργασία της βιομάζας, γιατί σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, πχ γρήγορη πυρόλυση, έχει πολύ καλύτερη απόδοση παραγωγής υδρογόνου. Πολλά είδη βιομάζας έχουν περίπου 35% υγρασία [17] και όταν χρησιμοποιείται οξυγόνο ή αέρας, γίνεται μερική οξείδωση, οπότε πρέπει να γίνει ξήρανση της βιομάζας. Όταν όμως χρησιμοποιείται ατμός, μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατευθείαν πράσινη βιομάζα [12].

Η αεριοποίηση με ατμό συμπεριλαμβάνει την μετατροπή των πρώτων υλών βιομάζας σε αέριο σύνθεσης, (H₂, CO), CO₂, CH₄, πίσσα και ελαφρούς υδρογονάνθρακες σε υψηλή θερμοκρασία, μεταξύ 700°C και 1200°C [16,17]. Η σύσταση του αερίου είναι περίπου H₂ 40%, CO 25%, CO₂ 25%, CH₄ 8% και το άλλο 2% μπορεί να είναι άζωτο, ενώ ο λόγος H₂ : CO είναι 1.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το κόστος μιας τέτοιας διεργασίας, δηλαδή η χρήση του ατμού, είναι μέτριο σε σχέση με το αν χρησιμοποιηθεί οξυγόνο, όπου το κόστος είναι υψηλό ή αέρας, όπου το κόστος είναι χαμηλό [17]. Για να αυξηθεί περαιτέρω η περιεκτικότητα του αερίου σύνθεσης σε υδρογόνο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφοροι καταλύτες και ροφητικές ουσίες.

Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος κατά την αεριοποίηση με ατμό, είναι τέσσερις: 1) άνθρακα- ατμού (εξίσωση 2.4), 2) μετάπτωσης αερίου-νερού (εξίσωση 2.9), 3) αναμόρφωσης μεθανίου (εξίσωση 2.10) και 4) αναμόρφωσης υδρογονανθράκων (εξίσωση 2.11) [16].

Αναμόρφωση υδρογονανθράκων



2.3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση

Οι κυριότεροι παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση παραγωγής υδρογόνου κατά την αεριοποίηση με ατμό, είναι οι εξής: 1) τύπος βιομάζας, 2) μέγεθος σωματιδίων βιομάζας τροφοδοσίας, 3) ποσοστό υγρασίας βιομάζας, 4) θερμοκρασία λειτουργίας αεριοποίησης, 5) λόγος ατμού-βιομάζας, 6) προσθήκη καταλυτών, 7) λόγος προσροφητικών-βιομάζας [11,17].

Τύπος βιομάζας

Η πλειοψηφία των βιομαζικών υλικών αποτελείται από 3 βασικά συστατικά: 1) κυτταρίνη, 2) ημικυτταρίνη 3) λιγνίνη και η σύνθεσή τους διαφέρει από βιομάζα σε βιομάζα. Αυτά τα συστατικά παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην αποσύνθεση της βιομάζας, καθώς μεγαλύτερη αποσύνθεση της κυτταρίνης και λιγνίνης παράγει περισσότερα αέρια προϊόντα, με αποτέλεσμα να προκύπτει αυξημένη απόδοση υδρογόνου από την βιομάζα [17].

Μέγεθος σωματιδίων βιομάζας τροφοδοσίας

Συνήθως, το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων δίνει μεγαλύτερη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, το οποίο αυξάνει την μεταφορά μάζας και θερμότητας μεταξύ των σωματιδίων και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού αεριοποίησης. Με την αύξηση του ρυθμού αεριοποίησης αυξάνεται η παραγωγή αέριων προϊόντων με υψηλότερη περιεκτικότητα σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα, αλλά χαμηλότερη περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα και πίσσα. Επίσης, υπάρχει υψηλότερη κατανάλωση ενέργειας, ειδικά για σωματίδια μικρότερα από 1mm [16, 17].

Οι P.M. Lv et al [19], έχουν αναφέρει ότι τα μεγαλύτερα σωματίδια έχουν υψηλότερη αντίσταση μεταφοράς θερμότητας, που οδηγεί σε μερική πυρόλυση, με αποτέλεσμα να παράγεται περισσότερο υπολειπόμενο βιοεξανθράκωμα. Ο Reed [20], έχει αναφέρει ότι τα μικρότερα σωματίδια διευκολύνουν την πραγματοποίηση των αντιδράσεων άνθρακα-ατμού, αεριοποίησης εξανθρακώματος και αντίδρασης “Boudouard”, οι οποίες αυξάνουν την περιεκτικότητα σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα στο τελικό προϊόν. Οι S. Luo et al [21], έχουν αναφέρει ότι η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων αυξάνει την απόδοση μετατροπής του άνθρακα και την παραγωγή υδρογόνου. Οι N. Jande et al, S. Rapagna et al και J. Hernandez et al [22-24], παρατήρησαν ότι η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων βελτιώνει σημαντικά τις ιδιότητες αεριοποίησης, αυξάνοντας σημαντικά την απόδοση του παραγόμενου αερίου και μειώνοντας την περιεκτικότητα σε πίσσα.

Ποσοστό υγρασίας βιομάζας

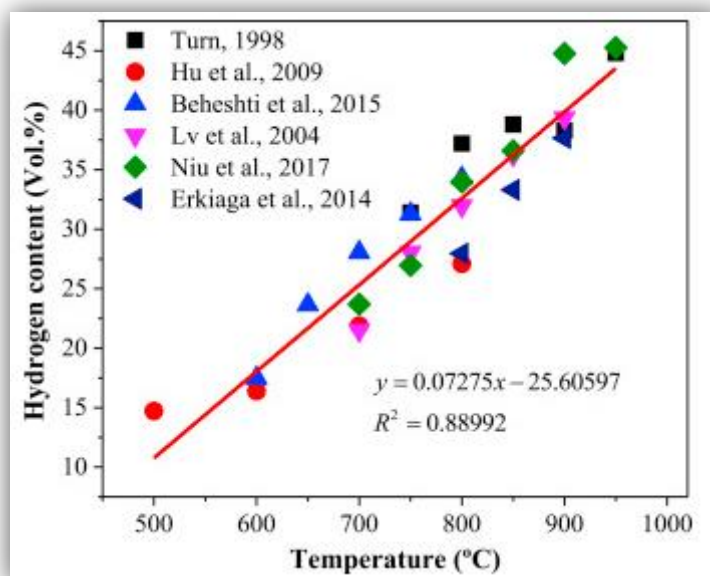
Γενικά, το επιθυμητό ποσοστό υγρασίας είναι μεταξύ 10 και 15 wt%. Παρόλο αυτά, η βιομάζα με ποσοστό μικρότερο από 35 wt% μπορεί να επεξεργαστεί σε έναν αεριοποιητή. Ενώ αν η περιεκτικότητα σε υγρασία είναι υπερβολικά υψηλή, δηλαδή πάνω από 45 wt%, υπάρχει μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας, χαμηλότερη απόδοση αεριοποίησης και υψηλότερη κατανάλωση ενέργειας [16].

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι M. Hu et al [25], στην έρευνα που έκαναν για αεριοποίηση της βιομάζας με διαφορετικά ποσοστά υγρασίας, παρατήρησαν ότι για 40 wt% σε υγρασία είχαν

τις καλύτερες συνθήκες, όπου η απόδοση σε υδρογόνο έφτανε την μέγιστη τιμή.

Θερμοκρασία λειτουργίας αεριοποίησης

Η θερμοκρασία είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας στην διαδικασία της αεριοποίησης με ατμό και έχει εξετασθεί από πολλούς ερευνητές, (Σχήμα 2.6), διότι συμβάλει στην παραγωγή μεγαλύτερου ποσοστού υδρογόνου και υψηλότερη απόδοση αερίου σύνθεσης [26].



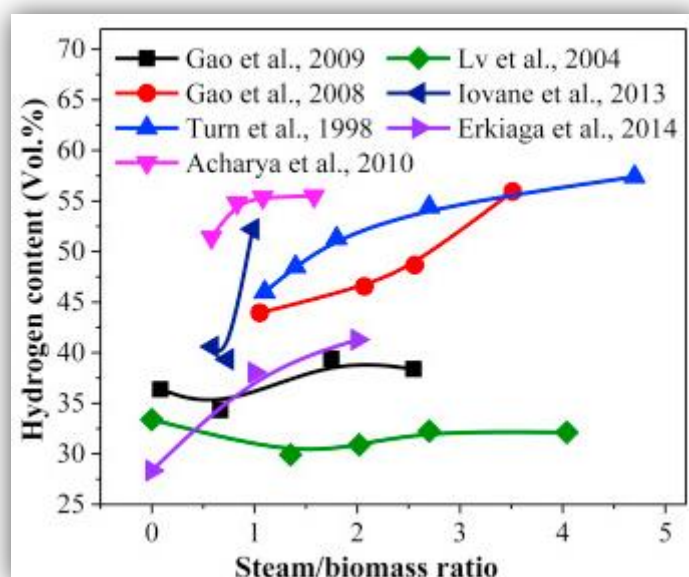
Σχήμα 2.6: Επίδραση θερμοκρασίας στην απόδοση παραγωγής υδρογόνου για διάφορους ερευνητές [15]

Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τον ρυθμό θέρμανσης μεταξύ των σωματιδίων, το οποίο οδηγεί σε μια αποτελεσματική αποικοδόμηση των σωματιδίων, έχει ως αποτέλεσμα ολοκληρωμένες αντιδράσεις αεριοποίησης (καύσης, ‘Boudouar’, άνθρακα-ατμού, μεθανοποίησης, μετάπτωσης αέρα-νερού) και μόνο ένα μικρό ποσοστό άνθρακα δεν αντιδρά. Επίσης, η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας αποσυνθέτει θερμικά τα μόρια της πίσσας, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται έτσι και άλλα αέρια προϊόντα [17]. Παρόλο αυτά, πρέπει να γίνει προσεκτικά η επιλογή της θερμοκρασίας, διότι η πολύ χαμηλή θερμοκρασία ελαττώνει τον ρυθμό των αντιδράσεων αεριοποίησης, οπότε ελαττώνεται η παραγωγή υδρογόνου. Αντίθετα, η πολύ υψηλή θερμοκρασία αεριοποίησης, ελαττώνει την παραγωγή υδρογόνου και αυξάνει το κεφαλαιουχικό κόστος, αφού χρειάζεται πιο εξειδικευμένος εξοπλισμός, καθώς και το κόστος λειτουργίας, επειδή η κατανάλωση ενέργειας είναι υψηλή [16].

Λόγος ατμού-βιομάζας

Όπως η θερμοκρασία, έτσι και ο λόγος ατμού-βιομάζας παίζει έναν πολύ σημαντικό ρόλο, τόσο στην παραγωγή αερίων προϊόντων, όσο και στην κατανάλωση ενέργειας [17]. Έχει εξετασθεί από πολλούς ερευνητές, (Σχήμα 2.7), και έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση του

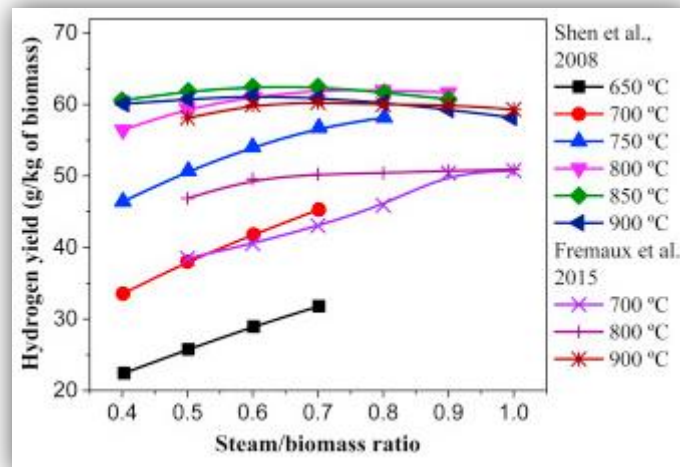
λόγου, δηλαδή η αύξηση του ατμού, αυξάνει την παραγωγή υδρογόνου, αλλά και του διοξειδίου του άνθρακα το οποίο δεν προσφέρει στην θερμαντική αξία, αλλά αντιθέτως ελαττώνει την ποιότητα του παραγόμενου αερίου και πρέπει να είναι σε χαμηλά επίπεδα. Επίσης, η αύξηση του ατμού έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση κατανάλωσης ενέργειας και έτσι καθιστά την διεργασία μη οικονομικά εφαρμόσιμη, αφού ο όγκος του κλάσματος του υδρογόνου στο αέριο σύνθεσης δεν αυξάνεται πάντα αναλογικά με την αύξηση του όγκου του ατμού. Έτσι, πρέπει να επιλεγεί με πολύ προσοχή ο λόγος ατμού-βιομάζας, ώστε να επιτυγχάνεται η καλύτερη δυνατή παραγωγή σε υδρογόνο, με τις ελάχιστες δυνατές εκπομπές άνθρακα [16].



Σχήμα 2.7: Επίδραση λόγου ατμού-βιομάζας στην παραγωγή υδρογόνου για διάφορους ερευνητές [15]

Γενικά, σε χαμηλές τιμές λόγου ατμού-βιομάζας σχηματίζεται στερεός άνθρακας και μεθάνιο. Όσο αυξάνεται η εισαγωγή ατμού, ο άνθρακας και το μεθάνιο μετασχηματίζονται σε μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Στη συνέχεια, όταν η ποσότητα του ατμού ξεπερνάει αυτή της βιομάζας, ο στερεός άνθρακας και το μεθάνιο ελαττώνονται περαιτέρω, με αποτέλεσμα να αυξάνονται μονοτονικά η απόδοση σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Επιπλέον, το μονοξείδιο του άνθρακα ελαττώνεται μονοτονικά, αφού ο ατμός προωθεί την πραγματοποίηση διαφόρων αντιδράσεων άνθρακα-ατμού και αναμόρφωσης υδρογονανθράκων. Έτσι, η αύξηση του ατμού προωθεί την παραγωγή υδρογόνου στην αεριοποίηση βιομάζας, αλλά η υπερβολική αύξηση ατμού έχει αρνητική επίδραση, επειδή ελαττώνει την θερμοκρασία και ευνοεί την δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων πίσσας [17].

Στο Σχήμα 2.8 παρουσιάζεται η επίδραση που έχει ο λόγος ατμού-βιομάζας, καθώς και η θερμοκρασία, στην παραγωγή υδρογόνου με βάση διάφορους ερευνητές.



Σχήμα 2.8: Επίδραση θερμοκρασίας και λόγου ατμού-βιομάζας στην παραγωγή υδρογόνου [15]

Προσθήκη καταλυτών

Έχουν γίνει πολλά πειράματα από διάφορους ερευνητές για την επίδραση που έχουν οι καταλύτες στην αεριοποίηση με ατμό της βιομάζας. Μερικοί από τους καταλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι: δολομίτης, καταλύτες με βάση το νικέλιο, αλκαλικά μέταλλα, αλούμινα, πυριτική αλούμινα, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $ZnCl_2$ κ.α. Γενικά, η προσθήκη καταλυτών έχει θετική επίδραση στην απόδοση παραγωγής υδρογόνου, αφού διευκολύνει την μεταφορά μάζας και θερμότητας μεταξύ των σωματιδίων της βιομάζας και έτσι επιταχύνεται και βελτιώνεται η αποτελεσματικότητα των αντιδράσεων αεριοποίησης. Επίσης, ελαττώνεται η πίσσα [17]. Περαιτέρω ανάλυση θα γίνει σε επόμενη ενότητα.

Λόγος μέσου ρόφησης-βιομάζας

Η βιομάζα θεωρείται ένα ουδέτερο καύσιμο εκπομπής άνθρακα. Θα μπορούσε να θεωρηθεί ένα αρνητικό μέσο εκπομπής άνθρακα, αν το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται εγκλωβιστεί, ώστε να μην απελευθερωθεί στο περιβάλλον. Έτσι, πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει την επίδραση που έχει το μέσο ρόφησης στην απόδοση παραγωγής υδρογόνου και έχουν παρατηρήσει ότι με την προσθήκη μέσου ρόφησης, ελαττώνεται η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα και το αέριο σύνθεσης που παράγεται είναι πλούσιο σε υδρογόνο. Μερικά από τα μέσα ρόφησης που έχουν χρησιμοποιηθεί στην αεριοποίηση είναι: ρόδιο, οξείδιο του αλουμινίου, δολομίτης, μέσο ρόφησης με βάση το νικέλιο και μέσο ρόφησης με βάση διάφορα μέταλλα κ.α.

Οι Acharya et al [27] και Alvarez et al [28] στην έρευνα τους αναφέρουν ότι τα στερεά μέσα ρόφησης έχουν καλύτερη αποδοτικότητα από τα υγρά μέσα ρόφησης. Οι Feng et al [29], Gupta and Fan [30] και Rao and Rubin [31] έχουν προτείνει το οξείδιο του ασβεστίου ως ένα πολύ καλό και αποτελεσματικό μέσο ρόφησης για την μείωση του διοξειδίου του άνθρακα και την περαιτέρω αύξηση του παραγόμενου αερίου σύνθεσης σε υδρογόνο [17].

2.3.3 Κατάλυση κατά την αεριοποίηση

Κατά την αεριοποίηση, παράγονται μερικά ανεπιθύμητα προϊόντα, όπως βαριοί υδρογονάνθρακες (πίσσα), που όχι μόνο μειώνουν την απόδοση του αερίου σύνθεσης, αλλά προκαλούν διάφορα λειτουργικά προβλήματα και προβλήματα συντήρησης. Έτσι, για να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα χρησιμοποιούνται καταλύτες, οι οποίοι πρέπει να τηρούν μερικές προϋποθέσεις όπως: α) ο καταλύτης πρέπει να είναι φθηνός, β) να αυξάνει την απόδοση του επιθυμητού προϊόντος, γ) να μειώνει τα επίπεδα πίσσας, δ) να μην απενεργοποιείται, ε) να είναι ικανός να παρεμποδίζει τις συσσωματώσεις και ζ) να μπορεί να αναγεννηθεί [18]. Γενικά, η καταλυτική αεριοποίηση της βιομάζας με ατμό έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με την αεριοποίηση με ατμό-οξυγόνο. Μερικά από αυτά είναι η εξάλειψη της ανάγκης επιπρόσθετης μονάδας παραγωγής οξυγόνου και μετατροπής μέσω μετάπτωσης, υψηλότερες αποδόσεις σε μεθανόλη, μειωμένη δημιουργία διοξειδίου του άνθρακα [1], αύξηση του λόγου αερίου σύνθεσης και αύξηση της απόδοσης σε υδρογόνο. Συγκεκριμένα, η απόδοση σε υδρογόνο με την χρήση καταλύτη αυξάνεται από 33.3 σε 52.5 mol%, ενώ ο λόγος του αερίου σύνθεσης (H_2/CO) από 1.15/2.15 σε 1.87/4.45 [18].

Οι καταλύτες χρησιμοποιούνται με δυο τρόπους. Ο ένας τρόπος είναι να χρησιμοποιηθεί ο καταλύτης ως πρωταρχικός καταλύτης και έτσι να ελαττώνεται ο ρυθμός παραγωγής πίσσας και να αυξάνεται η μετατροπή της πίσσας στα επιθυμητά αέρια προϊόντα. Ο δεύτερος τρόπος είναι να χρησιμοποιηθεί ο καταλύτης ως καταλύτης καθοδικής ροής και έτσι να επιταχύνονται οι αντιδράσεις μετάπτωσης αέρα-νερού, αεριοποίησης εξανθρακώματος και μεθανιοποίησης, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η απόδοση των παραγόμενων αερίων. Γενικά, οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην αεριοποίηση με ατμό χωρίζονται σε δυο κυρίως κατηγορίες: 1) καταλύτες με βάση διάφορα ορυκτά, που περιλαμβάνουν τους καταλύτες αλκαλικών γαιών, οξειδίων μετάλλων, δολομίτη και ολιβίνη και 2) τους συνθετικούς καταλύτες, που περιλαμβάνουν καταλύτες με βάση διάφορα μέταλλα μετάπτωσης. Εκτός από αυτές τις δυο κατηγορίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η τέφρα άνθρακα πυθμένα σαν καταλύτης, διότι περιλαμβάνει διάφορα οξείδια Fe, Ca, Mg, Al [15,18].

Αλκαλικοί καταλύτες

Οι αλκαλικοί καταλύτες, όπως KOH, NaOH, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $KHCO_3$ και $Ca(OH)_2$ είναι αυτοί που χρησιμοποιούνται πιο συχνά στην αεριοποίηση της βιομάζας, διότι όχι μόνο μειώνουν την αστάθεια της αέριας φάσης, αλλά ενισχύουν τις αντιδράσεις αναμόρφωσης ατμού [16]. Με βάση διάφορες έρευνες, τα αλκαλικά μέταλλα, όπως το Na, K, Li, Rb, Cs και άλλοι καταλύτες με βάση διάφορα μονοσθενή στοιχεία, θεωρούνται πολύ καλοί για την ελάττωση της πίσσας και την βελτίωση της ποιότητας του παραγόμενου αερίου. Συνήθως χρησιμοποιούνται κατευθείαν με την βιομάζα, αλλά μερικές φορές μπορούν να εμποτιστούν σε αυτήν. Αυτοί οι καταλύτες, έχουν καλή αντοχή στην εναπόθεση άνθρακα. Τα ανθρακικά αλκάλια χρησιμοποιούνται κατευθείαν ως καταλύτες για την αεριοποίηση με ατμό της βιομάζας. Οι L. Mudge et al [32], ερεύνησαν την καταλυτική δράση και αποτελεσματικότητά τους στην αεριοποίηση με ατμό ξύλου σε διαφορετικές θερμοκρασίες, για διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη, τόσο για ξηρή ανάμιξη, όσο και για υγρό εμποτισμό. Το αποτέλεσμα έδειξε ότι ο υγρός εμποτισμός καταλύτη έχει μεγαλύτερη αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα από την ξηρή μίξη. Ακόμα παρατήρησαν την καταλυτική δράση

διαφόρων ανθρακικών αλκαλίων και βρήκαν ότι το ανθρακικό κάλιο είναι πολύ ενεργός καταλύτης, ενώ το διφθοριούχο νάτριο είναι το ελάχιστο ενεργό. Γενικά, η παρουσία των αλκαλικών μετάλλων αυξάνει την μετατροπή του άνθρακα κατά την αεριοποίηση, ειδικά για χαμηλές θερμοκρασίες, περίπου 692 K. Οι R. Hallen et al [33], στην έρευνά τους χρησιμοποίησαν τρία διαφορετικά ανθρακικά αλκάλια και παρατήρησαν ότι η παρουσία τους αύξησε την μετατροπή άνθρακα και έτσι το παραγόμενο προϊόν είχε καλύτερη απόδοση.

Οι Qiu et al [34], στην έρευνά τους αναφέρουν ότι η αεριοποίηση με ατμό του εξανθρακώματος, παραγόμενο από άνθρακα χαμηλής τάξης, χρησιμοποιώντας ως καταλύτες το Na και το Ca αυξάνει την παραγωγή υδρογόνου. Παρόλο αυτά, το νάτριο και το κάλιο έχουν διαφορετικούς μηχανισμούς αντίδρασης. Κατά την αεριοποίηση του εξανθρακώματος με νάτριο, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία το νάτριο αποβάλλεται ως πτητικό και η παραγωγή υδρογόνου μειώνεται. Ενώ κατά την αεριοποίηση του εξανθρακώματος με ασβέστιο, λόγω της αυξημένης ενεργότητας και αντιδραστικότητας του ασβεστίου, προωθείται η παραγωγή υδρογόνου.

Οι Zang et al [35], στην έρευνά τους χρησιμοποίησαν μια τεχνική ρόφησης στην αεριοποίηση με ατμό και διάφορους καταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου και παρατήρησαν ότι αυξάνοντας την ποσότητα του καταλύτη K_2CO_3 αυξάνεται η απόδοση σε υδρογόνο, ενώ το KCl εμφάνισε το αντίθετο αποτέλεσμα.

Γενικά, οι αλκαλικοί καταλύτες είναι πολύ καλοί για την αύξηση της απόδοσης του παραγόμενου προϊόντος και την μείωση της πίσσης, αλλά έχουν και αρκετά μειονεκτήματα. Αρχικά μπορεί να είναι πολύ ακριβοί, σε υψηλές θερμοκρασίες δημιουργούν πολύ εύκολα συσσωματώματα και φράζουν τις σωληνώσεις, επηρεάζοντας έτσι την οικονομική βιωσιμότητα όλης της διαδικασίας αεριοποίησης. Επίσης, κάποιοι καταλύτες δεν μπορούν να ανακτηθούν και δημιουργούν υψηλά επίπεδα τέφρας, δημιουργώντας έτσι προβλήματα στην απόθεσή της [18].

Τέφρα άνθρακα πυθμένα

Η τέφρα άνθρακα πυθμένα είναι ένα απόβλητο των βιομηχανιών και χρησιμοποιείται κυρίως στην βιομηχανία κατασκευών. Η διάθεσή της πάντα προκαλεί πρόβλημα. Βάση της σύνθεσής, της δηλαδή την παρουσία Ca, Mg και άλλων αλκαλίων, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης αλκαλικών μετάλλων και παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα. Αρχικά, είναι πολύ φθηνή και λόγω της περιεκτικότητάς της σε οξείδια αλκαλικών μετάλλων και οξείδιο του ασβεστίου, ελαττώνει τα επίπεδα πίσσης. Επίσης, το οξείδιο του ασβεστίου που υπάρχει στην τέφρα άνθρακα πυθμένα, ελαττώνει τα επίπεδα διοξειδίου του άνθρακα, ενώ η παρουσία Al_2O_3 , Fe_2O_3 αποτρέπει την εναπόθεση άνθρακα και την πυροσυσσωμάτωση του καταλύτη νικελίου στην ‘in-situ’ διαδικασία. Ακόμα, η τέφρα άνθρακα πυθμένα βοηθάει στις αντιδράσεις οξειδωσης, ελαττώνοντας τις χημικές ενώσεις στο παραγόμενο αέριο. Επιπλέον, η ανακυκλοφορία της ιπτάμενης τέφρας διατηρεί την ποσότητα του καταλύτη μέσα στον αντιδραστήρα και έτσι η απόδοση του παραγόμενου προϊόντος αυξάνεται. Τέλος, υπάρχει μεγάλο ποσοστό οξειδίου του πυριτίου στην τέφρα άνθρακα πυθμένα, με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί, αντί για δολομίτη, σαν υλικό αντιδραστήρα και

λόγω της αδρανούς συμπεριφοράς της άμμου, δεν χρειάζεται να αλλάζει το υλικό του αντιδραστήρα [18].

Δεν έχουν γίνει πολλές έρευνες για την χρήση της τέφρας άνθρακα πυθμένα στην αεριοποίηση της βιομάζας. Παρόλο αυτά, ο W.F. De Groot [36] στην έρευνα που έκανε, χρησιμοποίησε τέφρα από ξύλο με 30% βιομάζα από ξύλο, σε θερμοκρασία 923 K και πίεση από 2 μέχρι 7 bar και παρατήρησε ότι η απόδοση σε υδρογόνο αυξήθηκε από 52.2 σε 61.1%. Οι M. Shahbaz et al [37], στην έρευνά τους χρησιμοποίησαν την τέφρα άνθρακα πυθμένα στην αεριοποίηση με ατμό του κελύφους πυρήνα φοίνικα και παρατήρησαν την επίδρασή της στην μετατροπή της βιομάζας και στον ρυθμό αεριοποίησης. Έτσι, αυξάνοντας το ποσοστό της τέφρας άνθρακα από 0.02% σε 0.07%, η μετατροπή της βιομάζας αυξήθηκε από 69% σε 91%, ενώ ο ρυθμός αεριοποίησης αυξήθηκε από 0.28 min⁻¹ σε 0.82 min⁻¹.

Καταλύτης Νικελίου

Ο καταλύτης νικελίου που χρησιμοποιείται τόσο σε ερευνητική, όσο και σε εμπορική κλίμακα, είναι πολύ σημαντικός για την αεριοποίηση. Χρησιμοποιείται κατά κόρον στην βιομηχανία ως καταλύτης αναμόρφωσης του μεθανίου και είναι ο καλύτερος καταλύτης για αντιδράσεις ξήρανσης και αναμόρφωσης με ατμό. Χρησιμοποιείται κυρίως ως καταλύτης καθοδικής ροής για τον καθαρισμό του παραγόμενου αερίου σύνθεσης, απομακρύνοντας την πίσσα και αυξάνοντας έτσι την περιεκτικότητα σε υδρογόνο. Σε υψηλές θερμοκρασίες, πάνω από 1013 K, ευνοείται ο εμπλουτισμός του παραγόμενου αερίου σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα, ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες υπάρχει σχηματισμός μεθανίου. Η “in-situ” διαδικασία τον κάνει οικονομικά βιώσιμο, λόγω του χαμηλού κόστους κεφαλαίου. Παρόλο αυτά, έχει και αρκετά μειονεκτήματα. Αρχικά, ο καταλύτης νικελίου έχει μερικά ενεργά μέρη στα οποία γίνεται εναπόθεση των σωματιδίων του άνθρακα και έτσι υπάρχει πυροσυσσωμάτωση του καταλύτη. Επίσης, έχει μικρή ενεργή χρονική διάρκεια ζωής και είναι δύσκολο να ανακτηθεί. Ως αποτέλεσμα, το κόστος του καταλύτη είναι υψηλό και έτσι επηρεάζεται όλη η διαδικασία της αεριοποίησης [18].

Οι S. Rapagna et al [38], στην έρευνά τους χρησιμοποίησαν κέλυφος από αμύγδαλο για αεριοποίηση με ατμό σε θερμοκρασίες από 973 μέχρι 1093 K και καταλύτη νικελίου και το τελικό προϊόν που πήραν περιείχε μόνο 6-7 g/Nm³ πίσσα. Οι D. Yao et al [40], χρησιμοποίησαν συνθετικό καταλύτη νικελίου-ενεργού άνθρακα Ni/AC για την αεριοποίηση με ατμό βιομάζας και αναφέρουν ότι αυτός ο καταλύτης είναι ο πιο κατάλληλος, σε θερμοκρασία αεριοποίησης T=800°C, λόγω μέσου ρόφησης-βιομάζας S/B=4 και ποσοστό νικελίου Ni=15 wt%, για την απομάκρυνση πίσσας και τον σχηματισμό υδρογόνου υψηλότερης απόδοσης. Οι M. Said et al [39] εμπότισαν νικέλιο σε ποσοστό 0.1 wt% σε βιομάζα από ξύλο, το πυρόλυσαν και πήραν βιοεξανθράκωμα. Στην συνέχεια, έκαναν αεριοποίηση του βιοεξανθρακώματος και παρατήρησαν ότι σε θερμοκρασία μεταξύ 450 και 600°C το νικέλιο βελτιώνει τον ρυθμό αεριοποίησης του βιοεξανθρακώματος, αυξάνει την απόδοση του αερίου σύνθεσης και ελαττώνει την θερμοκρασία αεριοποίησης του βιοεξανθρακώματος κατά 100 °C.

Όπως έχει προαναφερθεί, ο καταλύτης νικελίου χάνει την ενεργότητά του λόγω των συσσωματωμάτων, γι' αυτό αν τροφοδοτηθεί μαζί με άλλα υποστηρικτικά υλικά, όχι μόνο δεν χάνει την ενεργότητα, αλλά αυξάνεται και η απόδοση του παραγόμενου προϊόντος. Οι P. Gholkar et al [41], ερεύνησαν την χρήση του Ni-Rh/ γ - Al_2O_3 καταλύτη για την αεριοποίηση με ατμό στα μικροφύκη και παρατήρησαν ότι σε θερμοκρασία 650 °C και λόγο ατμού-άνθρακα 0.12, παράχθηκε πλούσιο αέριο σύνθεσης με 65% v/v υδρογόνο. Η αποδοτικότητα της αεριοποίησης ήταν 83%, δεν υπήρχε παραγωγή πίσσας και ο μοριακός λόγος υδρογόνου-μονοξειδίου του άνθρακα στο αέριο σύνθεσης ήταν 10.9. Επίσης, η υποστήριξη του καταλύτη νικελίου με σίδηρο, ελαττώνει τον ρυθμό εναπόθεσης του άνθρακα και το μέγεθος των σωματιδίων κατά την διαδικασία της αεριοποίησης. Οι Y.F. Shet et al [42], χρησιμοποίησαν καταλύτη νικελίου-σιδήρου για την αεριοποίηση εξανθρακώματος φλοιού ρυζιού και παρατήρησαν ότι ο ρυθμός μετατροπής της πίσσας έφτασε 92.3%.

Οι J. Nishikawa et al [43], χρησιμοποίησαν τα ευγενή μέταλλα μαζί με μέταλλα μετάπτωσης όπως Pt, Pd και Rh στο Ni/CeO- Al_2O_3 . Αυτοί οι καταλύτες, συνδυάστηκαν με διάφορες μεθόδους καθίζησης και εμποτισμού και υποβλήθηκαν σε αεριοποίηση με ατμό ξύλινης βιομάζας σε εργαστηριακή κλίμακα. Η έρευνα έδειξε ότι οι καταλύτες Pt και Fe παράγουν αέριο υψηλής απόδοσης, ενώ ο καταλύτης Co παρουσιάζει χαμηλή σύνθεση αέρα περίπου 49.53%. Οι P. Chairprasert et al [44], στην έρευνά τους προετοίμασαν συνθετικό καταλύτη χρησιμοποιώντας μεθόδους καθίζησης και εμποτισμού, των Pt, Fe, Co. Χρησιμοποίησαν τον καταλύτη για αεριοποίηση με ατμό κελύφους καρύδας στους 1073 K και παρατήρησαν ότι το παραγόμενο αέριο ήταν εμπλουτισμένο με υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του άνθρακα. Συγκεκριμένα, η τροφοδοσία του καταλύτη με Fe αύξησε το υδρογόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα, βελτιώνοντας την αντίδραση μετάπτωσης αέρα-νερού, ενώ η παρουσία Co ενίσχυε την αντίδραση παραγωγής μεθανίου, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η απόδοση σε μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Και στις δυο περιπτώσεις υπήρχε εναπόθεση άνθρακα.

Οι M.A Naihl et al [45], προετοίμασαν έναν διμεταλλικό καταλύτη χρησιμοποιώντας μέθοδο καθίζησης και αύξησης του pH, στο οποίο ανάμιξαν μεταλλικούς καταλύτες όπως το Ni, Mg, Al με διάφορα ποσοστά CaO και τον υπέβαλλαν σε "in-situ" αεριοποίηση με ατμό της βιομάζας, ώστε να προσδιορίσουν την βέλτιστη % τιμή του CaO που ενισχύει την παραγωγή υδρογόνου, απορροφώντας το διοξείδιο του άνθρακα.

Κεφάλαιο 3

Πειραματικό μέρος

3.1 Αρχικά υλικά και χαρακτηρισμός

3.1.1 Δείγματα βιομάζας και προεπεξεργασία

Τα δείγματα βιομάζας που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αγροτικά απόβλητα και ποιο συγκεκριμένα στέμφυλα, τα οποία παραχωρήθηκαν από μια μονάδα παραγωγής κρασιού και τσικουδιάς στο Καλαμίτσι Αποκορώνου Χανίων.

Τα στέμφυλα, πριν την χρήση τους στα πειράματα πυρόλυσης και έπειτα αεριοποίησης, υπέστησαν μια προεπεξεργασία. Αρχικά, στραγγίστηκαν και αεροξηράνθηκαν για περίπου 3 μέρες. Στην συνέχεια, πέρασαν από τον διαχωριστή Jones για την λήψη αντιπροσωπευτικής ποσότητας δείγματος. Έπειτα, αλέστηκαν σε μαχαιρόμυλο τύπου Pulverisette 15 της εταιρεία Fritsch και τέλος έγινε κοσκίνηση, ώστε η κοκκομετρία του δείγματος να είναι μικρότερη από 1 mm (Εικόνα 3.1).

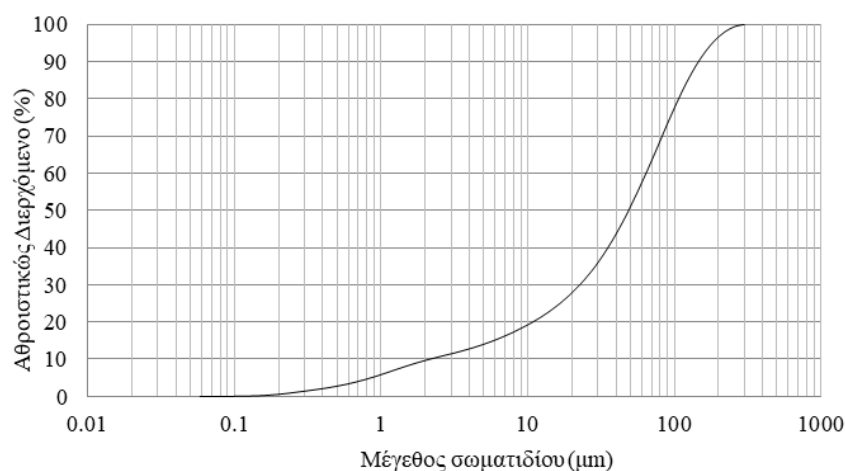


Εικόνα 3.1: α) Αρχικό δείγμα, β) Διαχωριστής Jones, γ) Μαχαιρόμυλος Pulverisette 15, δ) Κόσκινο -1 mm, ε) Τελικό δείγμα

3.1.2 Προσροφητικά υλικά – Καταλύτες

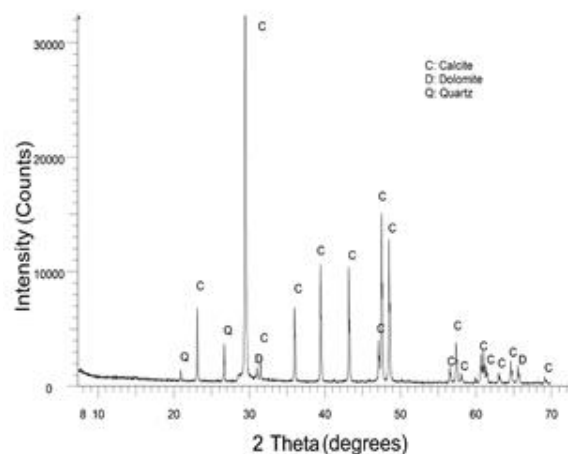
Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων αεριοποίησης, χρησιμοποιήθηκε παιπάλη που παραχωρήθηκε από το εργοστάσιο παραγωγής έτοιμων κονιαμάτων της εταιρίας ΦΙΝΟΜΠΙΕΤΟΝ ΑΕ που βρίσκεται στο Χορδάκι Χανίων. Η παιπάλη, προέρχεται από το σύστημα ξήρανσης και αποκονίωσης των λεπτομερών αδρανών (μαρμαρόσκονης), που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή έτοιμων κονιαμάτων. Πιο συγκεκριμένα, αφού έγινε λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος από το σιλό αποθήκευσης της παιπάλης, προσδιορίστηκε η κοκκομετρία, η ορυκτολογική και χημική σύσταση, καθώς και η ειδική επιφάνεια κατά Blaine της παιπάλης.

Ο προσδιορισμός της κοκκομετρίας, έγινε με την μέθοδο περίθλασης ακτίνων laser, χρησιμοποιώντας τον αναλυτή Mastersize S της Malvern, που αποτελείται από την οπτική μονάδα μέτρησης και την μονάδα αιώρησης του δείγματος, σε συνδυασμό με υδροκυκλώνα. Ο αναλυτής αυτός, βασίζεται στην εκτροπή των ακτίνων laser όταν αυτές προσπίπτουν σε κόκκους. Μάλιστα, ανάλογα με το μέγεθος του κόκκου, αλλάζει και η γωνία εκτροπής. Ποιο συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερο το μέγεθος του κόκκου, τόσο μικρότερη η γωνία εκτροπής και αντίστροφα. Από αυτή την μέθοδο, προέκυψε ότι ένα μεγάλο ποσοστό της παιπάλης (30%) είναι εξαιρετικά λεπτόκοκκο $<25\mu\text{m}$.



Σχήμα 3.1: Κοκκομετρική σύνθεση παιπάλης

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης, πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X και προέκυψε ότι το βασικό ορυκτολογικό συστατικό της παιπάλης είναι ο ασβεστίτης σε ποσοστό 94.5%, ενώ σε μικρότερα ποσοστά εμφανίζονται επίσης δολομίτης και χαλαζίας.



Σχήμα 3.2: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X παιπάλης

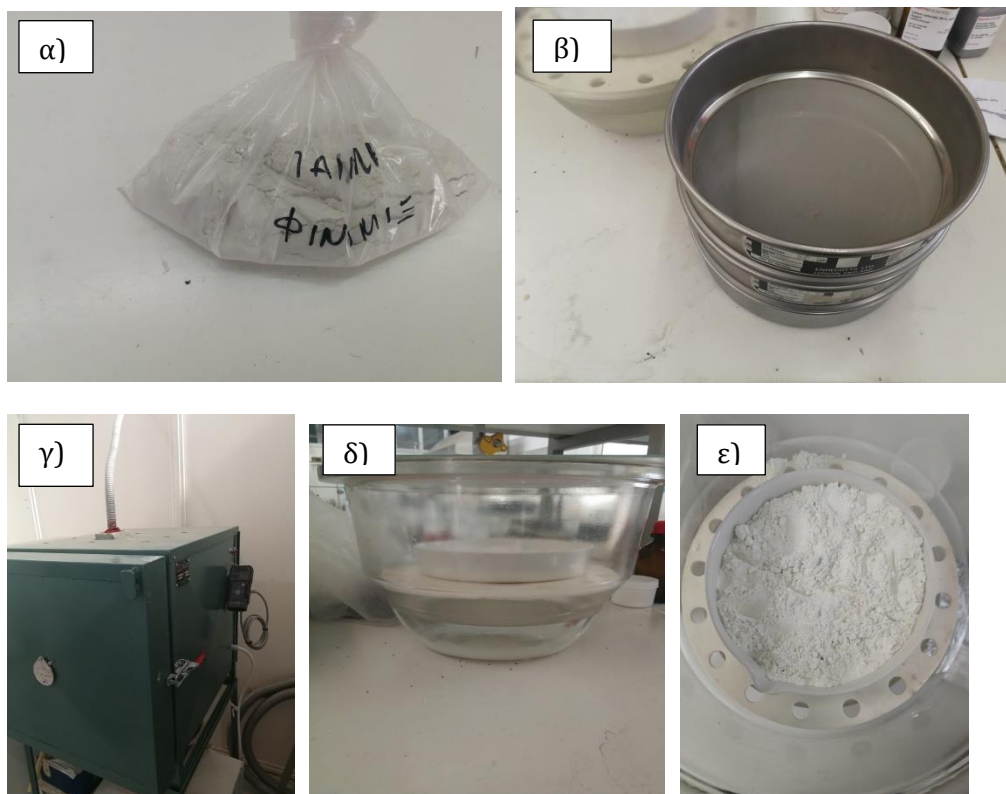
Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης, πραγματοποιήθηκε με την χρήση του φασματομέτρου ακτίνων-X διασκορπιζόμενης ενέργειας και παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.1

Πίνακας 3.1: Χημική σύσταση (%) παιπάλης

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
94.5	1.7	1.6	<0.2	1.7	0.2	<0.2

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας κατά Blaine της αρχικής παιπάλης, του λεπτομερούς και του αδρομερούς κλάσματος από την αεροταξινόμηση, υπολογίστηκε σε 3276 cm²/g, 5172 cm²/g και 2671 cm²/g, αντίστοιχα.

Η παιπάλη, για να χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό υλικό στα πειράματα αεριοποίησης, αρχικά κοσκινίστηκε ώστε η κοκκομετρία να είναι μικρότερη από 90 μm. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκε στον φούρνο για 2 ώρες στους 950 °C ώστε να μετατραπεί σε οξείδιο του ασβεστίου CaO. Έπειτα, τοποθετήθηκε σε γυάλινο πυριαντήριο που έχει νερό στην βάση του για τουλάχιστον μια εβδομάδα, ώστε να μετατραπεί το CaO σε υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)₂, το οποίο τελικά χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητικό υλικό (Εικόνα 3.2).



Εικόνα 3.2: α) Παιπάλη ₃, β) Κόσκινο -90 μm, γ) Φούρνος, δ) Υάλινο πυριαντήριο με νερό, ε) Προσροφητικό υλικό

Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραμάτων αεριοποίησης ήταν οι εξής: ανθρακικό κάλιο K_2CO_3 (Assay > 99%), ανθρακικό λίθιο Li_2CO_3 (99+%, ACS reagent) και ανθρακικό νάτριο Na_2CO_3 (Assay 99.5- 100.5 %) (Εικόνα 3.3).

Η ποσότητα των καταλυτών K_2CO_3 , Li_2CO_3 και Na_2CO_3 που χρησιμοποιήθηκε, ήταν 0.5 g Mt/gC, το οποίο αντιστοιχεί σε ποσοστά 10% κ.β, 20% κ.β και 30% κ.β, με στερεή ανάμειξη (dry mixing) με το εξανθράκωμα.



Εικόνα 3.3: Καταλύτες

3.1.3 Αναλύσεις καυσίμου

Όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 3.1.1, τα στέμφυλα πέρασαν από τον διαχωριστή Jones για την λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος, το οποίο στην συνέχεια αναλύθηκε. Οι αναλύσεις του καυσίμου, περιλαμβάνουν την προσεγγιστική ανάλυση, την στοιχειακή ανάλυση και τον προσδιορισμό θερμογόνου δύναμης Q.

Προσεγγιστική ανάλυση

Στην προσεγγιστική ανάλυση προσδιορίζεται η υγρασία (%) με βάση τα πρότυπα CEN/TC 335, η τέφρα (%) με βάση τα πρότυπα EN 14775, τα πτητικά συστατικά (%) με βάση τα πρότυπα EN 15148 χρησιμοποιώντας θερμοζυγό TGA-6 της εταιρείας Perkin Elmer (Εικόνα 3.4) και ο μόνιμος άνθρακας (%) (προκύπτει έμμεσα από την αφαίρεση των πτητικών(%) και της τέφρα (%) από το 100) του αρχικού δείγματος σε ξηρή βάση. Παρακάτω παρουσιάζονται οι εξισώσεις υπολογισμού τους.

$$\text{Υγρασία (\%)} = \frac{W_0 - W_{110}}{W_0} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Όπου:

W_0 : αρχικό βάρος δείγματος (g), W_{110} : βάρος δείγματος στους 110 °C (g)

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

Όπου:

W_{110} : αρχικό βάρος δείγματος (g) , W_{550} : βάρος δείγματος στους 550 °C (g)

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

Όπου:

W_{110} : βάρος δείγματος στους 110 °C (g), W_{950} : βάρος δείγματος στους 950 °C (g)

$$\text{Μόνιμος άνθρακας (\%)} = 100 - \text{Πτητικά συστατικά (\%)} - \text{Τέφρα (\%)} \quad (3.4)$$

Στοιχειακή ανάλυση

Στην στοιχειακή ανάλυση υπολογίζεται η % σύσταση σε άνθρακα (C), υδρογόνο (H), άζωτο (N), θείο (S) και οξυγόνο (O) του αρχικού δείγματος. Όσον αφορά τα τέσσερα πρώτα στοιχεία, ο προσδιορισμός της % σύστασης γίνεται με βάση τα πρότυπα EN 15104 και EN 15289 χρησιμοποιώντας αυτόματο στοιχειακό αναλυτή τύπου Flash 2000 series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific, που βρίσκεται στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η % σύσταση σε οξυγόνο (O) προκύπτει έμμεσα από την αφαίρεση των περιεκτικοτήτων σε άνθρακα (C), υδρογόνο (H), άζωτο (N), θείο (S) και τέφρα από το 100 (Εξίσωση 3.5).

$$O (\% \text{ επί ξηρού}) = 100 - C (\%) - H (\%) - N (\%) - S (\%) - \text{τέφρα} (\%) \quad (3.5)$$

Θερμογόνος δύναμη Q

Ο προσδιορισμός της θερμογόνου δύναμης γίνεται με βάση την Σχέση 3.6 [46].

$$Q = [33.5 \cdot C (\%) + 142.3 \cdot H (\%) - 15.4 \cdot O (\%) - 14.5 N (\%)] / 100 \left(\frac{MJ}{Kg} \right) \quad (3.6)$$

3.2 Περιγραφή εξοπλισμού και πειραματική διαδικασία

3.2.1 Σύστημα αντιδραστήρα σταθερής κλίνης

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων πυρόλυσης και αεριοποίησης της βιομάζας, χρησιμοποιήθηκε η διάταξη σταθερής κλίνης του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η διάταξη αποτελείται από τον ακόλουθο επιμέρους εξοπλισμό (Εικόνα 3.4):

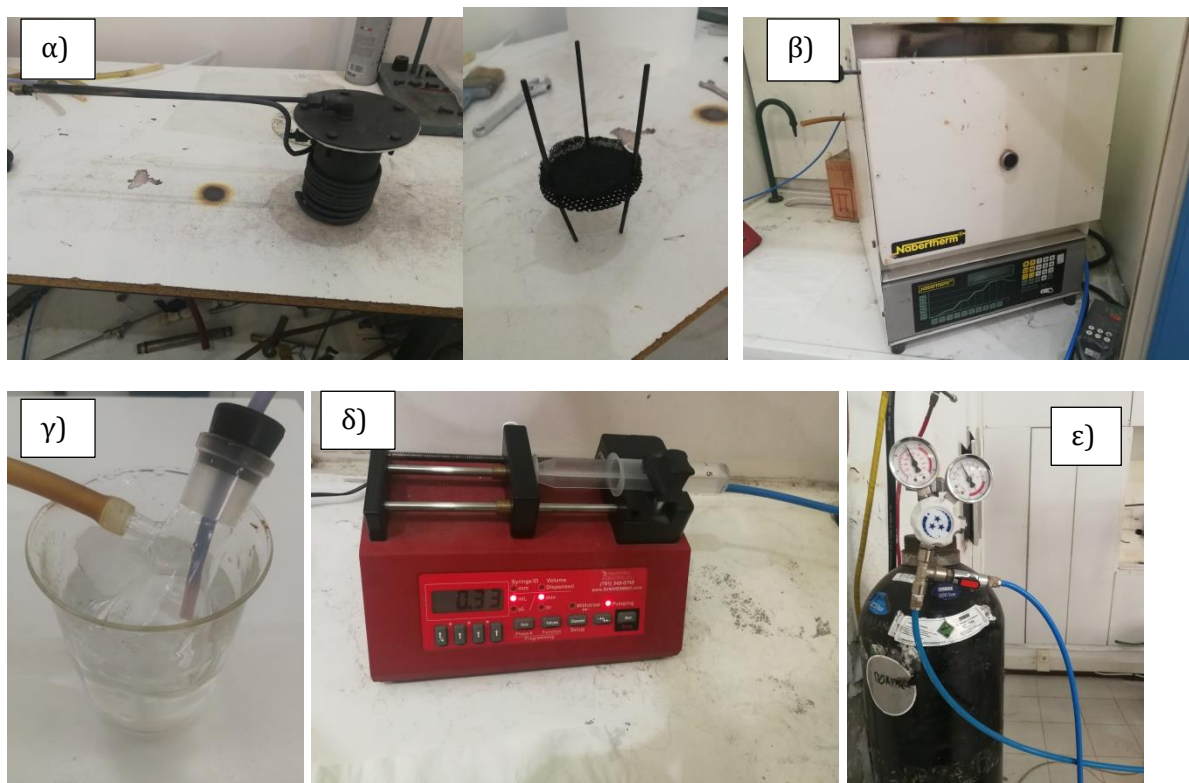
α) Κυλινδρικός αντιδραστήρας ανοξείδωτου χάλυβα εσωτερικής διαμέτρου 7 cm και ύψους 13 cm, μέσα στον οποίον τοποθετείται το δείγμα, που είναι είτε πρώτη ύλη είτε εξανθράκωμα, πάνω σε μια μεταλλική βάση που φέρει πυρίμαχη σίτα διαπερατή από το αέριο εισαγωγής. Ο κυλινδρικός αντιδραστήρας έχει δυο οπές. Η μια οπή συνδέεται με μεταλλικό σωλήνα από όπου γίνεται η εισαγωγή αζώτου, ενώ στην δεύτερη οπή τοποθετείται στέλεχος του θερμοστοιχείου, ώστε να γίνεται έλεγχος της εσωτερικής θερμοκρασίας της κλίνης. Ο αντιδραστήρας, περιβάλλεται από έναν μεταλλικό σωλήνα 2 m που εξασφαλίζει την σταθερή ροή ατμού και σφραγίζεται από πάνω με πυρίμαχη φλάντζα και καπάκι, το οποίο έχει μια οπή συνδεδεμένη με μεταλλικό σωλήνα, από όπου γίνεται η απομάκρυνση των πτητικών συστατικών.

β) Θερμοπρογραμματισόμενος φούρνος “Nabertherm” τύπου L9/5

γ) Παγόλουτρο και κωνική φιάλη

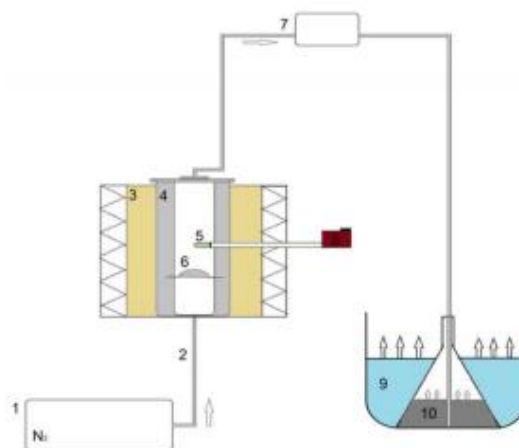
δ) Αντλία παροχής νερού

ε) Φιάλη αζώτου



Εικόνα 3.4: α) Αντιδραστήρας με την σίτα του, β) Φούρνος ‘Nabertherm’, γ) Παγόλουτρο και κωνική φιάλη, δ) Αντλία παροχής νερού, ε) Φιάλη αζώτου

Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζονται τα τμήματα της διάταξης σταθερής κλίνης για πυρόλυση.



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.

Σχήμα 3.3: Διάταξη σταθερής κλίνης για πυρόλυση

3.2.2 Πειράματα πυρόλυσης βιομάζας

Αρχικά, ζυγίστηκαν 20g δείγματος με ζυγαριά ακρίβειας mg (Εικόνα 3.5) και τοποθετήθηκαν στην πυρίμαχη σίτα εντός του χαλύβδινου αντιδραστήρα. Στην συνέχεια, ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε με πυρίμαχη φλάντζα και καπάκι και τοποθετήθηκε μέσα στον φούρνο “Nabertherm”. Έπειτα, συνδέθηκε μέσω ενός σωλήνα με την βιομηχανική φιάλη αζώτου και χρησιμοποιώντας μανοεκτονωτή και βαλβίδα στραγγαλισμού έγινε η εισαγωγή του αερίου πυρόλυσης (άζωτο) με σταθερή ροή 150 ml/min για περίπου 20 min, ώστε να απομακρυνθεί το οξυγόνο και να υπάρχει μια πυρολυτική ατμόσφαιρα. Αφού πέρασαν 20 λεπτά, έγινε εκκίνηση του φούρνου και προγραμματίστηκε ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας σε 10 °C/min έως τους 600 °C, όπου παρέμεινε για 30 min. Κατά την διάρκεια της πυρόλυσης, τα παραγόμενα αέρια περνούσαν μέσα από την κωνική φιάλη που βρισκόταν μέσα σε παγόλουτρο, ώστε να συλλεχθούν τα συμπυκνώσιμα πτητικά συστατικά.

Μετά την ολοκλήρωση της πυρόλυσης και αφού ο αντιδραστήρας κρύωσε υπό την παρουσία αζώτου, το βιοεξανθράκωμα αφαιρέθηκε, ζυγίστηκε και αποθηκεύτηκε στον ξηραντήρα για περαιτέρω χρήση στα πειράματα αεριοποίησης, ενώ ο εξοπλισμός (αντιδραστήρας, παγόλουτρο) καθαρίστηκε με ακετόνη και πεπιεσμένο αέρα.

Το βιοέλαιο, το οποίο είναι τα συμπυκνώσιμα πτητικά συστατικά που συλλέχθηκαν στην κωνική φιάλη, ζυγίστηκε και υπολογίστηκε το ποσοστό του με την βοήθεια της Εξίσωσης 3.7

$$\text{Βιοέλαιο (\%)} = \frac{W_v}{W_i} \cdot 100 \quad (3.7)$$

Όπου:

W_v : βάρος πτητικών συστατικών (g), W_i : βάρος επί ξηρού αρχικού δείγματος (g)



Εικόνα 3.5: Ζύγισμα δείγματος με ζυγαριά ακριβείας mg

Τα αέρια προϊόντα που παράγονται κατά την πυρόλυση, είναι ελαφριά πτητικά συστατικά και το ποσοστό τους προκύπτει έμμεσα από την αφαίρεση των ποσοστών εξανθρακώματος και βιοέλαιου από το 100 (Εξίσωση 3.8).

$$\text{Αέριο(\%)} = 100 - \text{εξανθράκωμα (\%)} - \text{βιοέλαιο (\%)} \quad (3.8)$$

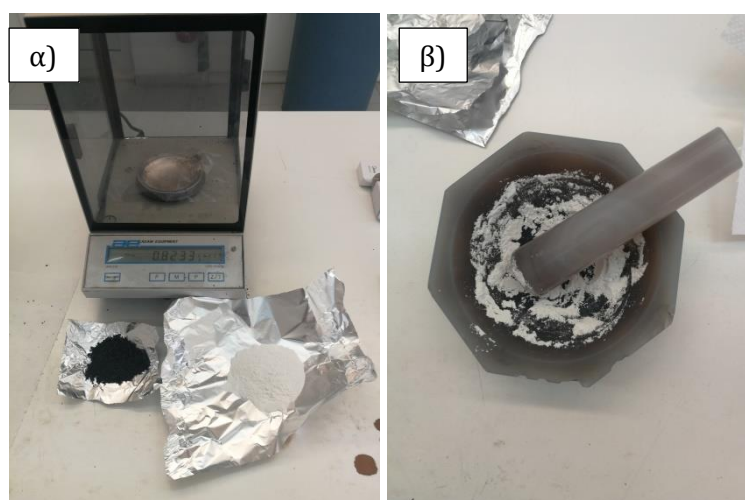
Η ανάλυση των αερίων της πυρόλυσης έγινε χρησιμοποιώντας την διάταξη θερμοζυγού (TG)-φασματογράφου μάζας (MS) και θα περιγραφεί αναλυτικά σε επόμενη ενότητα.

3.2.3 Προεπεξεργασία πειραμάτων αεριοποίησης με χρήση προσροφητών – καταλυτών

Τα πειράματα αεριοποίησης με ατμό χωρίστηκαν σε δυο κατηγορίες. Στην μια κατηγορία έγινε αεριοποίηση του εξανθρακώματος που προέκυψε από την πυρόλυση μαζί με προσροφητικό υλικό το υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)_2 , ενώ στην άλλη κατηγορία έγινε αεριοποίηση του εξανθρακώματος που προέκυψε από την πυρόλυση παρουσία του προσροφητικού υλικού και των καταλυτών ανθρακικό κάλιο K_2CO_3 , ανθρακικό λίθιο Li_2CO_3 και ανθρακικό νάτριο Na_2CO_3 .

Στην πρώτη κατηγορία πειραμάτων το προσροφητικό υλικό, όπως προαναφέρθηκε στην Ενότητα 3.1.2, μετά την απανθράκωση ήταν σε μορφή οξειδίου του ασβεστίου CaO , οπότε τοποθετήθηκε σε γυάλινο πυριαντήριο με νερό στην βάση του (Εικόνα 3.2δ) για τουλάχιστον μια εβδομάδα, ώστε πριν την χρήση του να είναι σε μορφή υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)_2 . Στην συνέχεια, ζυγίστηκε ποσότητα από το εξανθράκωμα της πυρόλυσης με ζυγαριά ακριβείας 0.0001 g (Εικόνα 3.6α) και αναμίχθηκε καλά με το προσροφητικό υλικό Ca(OH)_2 , έτσι ώστε να επιτευχθεί λόγος ασβεστίου-άνθρακα Ca/C κυμαινόμενος από 0.5 μέχρι 2.

Στην δεύτερη κατηγορία πειραμάτων, διατηρώντας σταθερό τον λόγο ασβεστίου-άνθρακα $\text{Ca/C}=1$, με την χρήση ενός γουδιού (Εικόνα 3.6β), ο καταλύτης έγινε σε μορφή πούδρας και στην συνέχεια ζυγίστηκε και αναμίχθηκε καλά σε ξηρή βάση με το εξανθράκωμα και το προσροφητικό υλικό, ώστε να επιτευχθούν ποσοστά που κυμαίνονται από 10-30% κ.β.



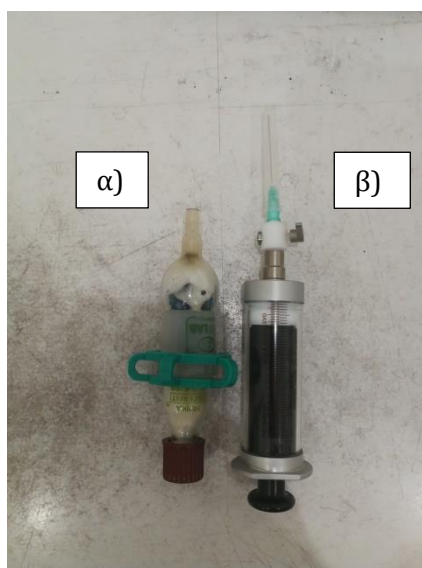
Εικόνα 3.6: α) Ζύγισμα εξανθρακώματος, καταλύτη με ζυγαριά ακριβείας 0.0001g, β) Γουδί με καταλύτη σε μορφή πούδρας

3.2.4 Πειράματα αεριοποίησης βιοεξανθρακωμάτων με ατμό

Αρχικά ζυγίστηκε, με ζυγαριά ακριβείας 0.0001 g (Εικόνα 3.6α), ορισμένη ποσότητα βιοεξανθρακώματος που παράχθηκε κατά την διαδικασία της πυρόλυσης και τοποθετήθηκε στην πυρίμαχη σίτα εντός του χαλύβδινου αντιδραστήρα, ο οποίος σφραγίστηκε με πυρίμαχη φλάντζα και καπάκι (Εικόνα 3.4α) και τοποθετήθηκε μέσα στον φούρνο “Nabertherm” (Εικόνα 3.4β). Η έξοδος του αντιδραστήρα συνδέθηκε με την κωνική φιάλη που ήταν μέσα στο παγόλουτρο (Εικόνα 3.4γ) και όπως στα πειράματα πυρόλυσης έγινε η εισαγωγή αζώτου, μέσω σωλήνα, με σταθερή ροή 150 ml/min για περίπου 20 min, ώστε να απομακρυνθεί το οξυγόνο και να υπάρχει μια πυρολυτική ατμόσφαιρα. Αφού πέρασαν 20 λεπτά, έγινε εκκίνηση του φούρνου και προγραμματίστηκε ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας σε 10 °C/min έως τους 600 °C. Μόλις έφτασε την επιθυμητή θερμοκρασία, έγινε αλλαγή του αζώτου σε ατμό εισάγοντας απιονισμένο νερό με ρυθμό 0.33 ml/min, που αντιστοιχεί σε λόγο ατμού-βιομάζας S/B=3, με την βοήθεια μιας σύριγγας και χρησιμοποιώντας την αντλία παροχής νερού (Εικόνα 3.4δ) έως τους 750 °C, όπου παρέμεινε για 1 ώρα.

Το παραγόμενο αέριο, περνώντας μέσα από την κωνική φιάλη που ήταν στο παγόλουτρο υπέστη ψύξη. Στην συνέχεια, ξήρανση μέσω ενός φίλτρου χαλαζία που ήταν γεμάτο με silica gel (Εικόνα 3.7α). Έτσι, κατά την διάρκεια της αεριοποίησης έγινε δειγματοληψία ποσότητας αερίου, χρησιμοποιώντας μια ειδική γυάλινη σύριγγα για αέρια (PTFE Luer Lock) της εταιρίας Hamilton (Εικόνα 3.7β), σε διάφορες θερμοκρασίες (650 °C, 700 °C και 750 °C) καθώς και κατά την παραμονή για 1 ώρα στους 750 °C, ώστε να αναλυθεί.

Μετά την ολοκλήρωση της αεριοποίησης και αφού ο αντιδραστήρας κρύωσε υπό την παρουσία αζώτου, αποσυνδέθηκαν όλα τα εξαρτήματα, αφαιρέθηκε και ζυγίστηκε το βιοεξανθράκωμα και τέλος καθαρίστηκε με ακετόνη και πεπιεσμένο αέρα ο εξοπλισμός (αντιδραστήρας, παγόλουτρο, κωνική φιάλη).



Εικόνα 3.7: α) Φίλτρο, β) Γυάλινη σύριγγα για αέρια

3.3 Ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις προϊόντων

3.3.1 Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακωμάτων

Οι αναλύσεις που έγιναν στο βιοεξανθράκωμα είναι η προσεγγιστική ανάλυση, η στοιχειακή ανάλυση, ο προσδιορισμός της θερμογόνου δύναμης και ο υπολογισμός της απόδοσης μετατροπής της βιομάζας σε εξανθράκωμα. Τα τρία πρώτα, πραγματοποιούνται σύμφωνα με την μεθοδολογία που περιγράφηκε στην Ενότητα 3.1.3, ενώ η απόδοση μετατροπής της βιομάζας σε εξανθράκωμα υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση.

$$\alpha(\%) = \frac{M_f}{M_i} \cdot 100 \quad (3.9)$$

όπου:

M_i : αρχική μάζα ξηρού δείγματος, M_f : μάζα εξανθρακώματος μετά την πυρόλυση

Αξίζει να σημειωθεί ότι, η γνώση της στοιχειακής ανάλυσης του εξανθρακώματος είναι πολύ σημαντική για την πραγματοποίηση των πειραμάτων αεριοποίησης, διότι έτσι μπορούν να γίνουν οι απαραίτητοι υπολογισμοί στην ποσότητα του δείγματος, του προσροφητικού υλικού, αλλά και του καταλύτη που πρέπει να προστεθεί.

3.3.2 Χαρακτηρισμός υγρών και αέριων προϊόντων πυρόλυσης

Όπως προαναφέρθηκε στην Ενότητα 3.2.2, κατά την διαδικασία της πυρόλυσης παράγονται υγρά και αέρια προϊόντα.

Τα υγρά προϊόντα (Βιοέλαιο) που είναι συμπυκνώσιμα πτητικά συστατικά, μετά την πυρόλυση, υπέστησαν φυγοκέντρωση για 20 λεπτά στις 6000 rpm, ώστε να συλλεχθεί το βιοέλαιο από το επιφανειακό στρώμα. Στην συνέχεια, έγινε η στοιχειακή ανάλυση του βιοελαίου χρησιμοποιώντας τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή που αναφέρθηκε στην Ενότητα 3.1. Έπειτα, υπολογίστηκε η θερμογόνος δύναμη χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 3.10 [48].

$$Q_{\text{Biooil}} = 0.3383 \cdot C + 1.422 \cdot \left(H - \frac{O}{8}\right) \quad (3.10)$$

Η ανάλυση των αερίων της πυρόλυσης, έγινε χρησιμοποιώντας την διάταξη θερμοζυγού (TG)-φασματογράφου μάζας (MS) του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η διάταξη αποτελείται από τον παρακάτω εξοπλισμό (Εικόνα 3.8)[47]:

α) Ηλεκτρονικός υπολογιστής, ο οποίος απεικονίζει τα αποτελέσματα της ανάλυσης.

β) Θερμοζυγός τύπου TGA-6 της εταιρείας Perkin Elmer, ο οποίος μετά την τοποθέτηση του στερεού δείγματος, κλείνει με ειδικό καπάκι που αποτελείται από διάφορες φλάντζες και ειδικές βίδες, ώστε να εξασφαλίζεται η στεγανοποίηση του συστήματος. Ενώ στο πίσω μέρος

του υπάρχει είσοδος για την εισαγωγή του αέριου δείγματος μέσω ειδικών βαλβίδων που εξασφαλίζουν επίσης την στεγανοποίηση του συστήματος.

γ) Σύστημα διασύνδεσης θερμοζυγού-φασματογράφου μάζας, το οποίο χρησιμεύει για την μεταφορά των αέριων προϊόντων από τον θερμοζυγό προς τον φασματογράφο μάζας για ανάλυση. Το σύστημα, αποτελείται από μια θερμαινόμενη πλάκα που προσαρμόζεται κατάλληλα, ώστε να εξασφαλιστεί η στεγανοποίηση, πάνω στο καπάκι του θερμοζυγού και από μια θερμαινόμενη τριχοειδή στήλη, γραμμή μεταφοράς, με εσωτερική διάμετρο 0.32 mm που είναι περιτυλιγμένη με ειδικό ύφασμα, ώστε να μην υπάρχει απώλεια θερμότητας.

δ) Όργανο θέρμανσης, το οποίο είναι υπεύθυνο για την θέρμανση και την ρύθμιση της θερμοκρασίας, δίνοντας ηλεκτρονικές εντολές στην θερμαινόμενη πλάκα και στην θερμαινόμενη τριχοειδή στήλη (γραμμής μεταφοράς), καθώς η θέρμανση είναι πολύ σημαντική για την δειγματοληψία των ελαφρύτερων συμπυκνωμάτων.

ε) Σύστημα εισόδου στον φασματογράφο, το οποίο αποτελείται από μια μεταλλική βάση πάνω στην οποία στηρίζεται η γραμμή μεταφοράς, η έξοδος της οποίας είναι κατάλληλα διαμορφωμένη ώστε να συνδέεται μέσω βαλβίδων, εξασφαλίζοντας την στεγανοποίηση, με τον φασματογράφο. Πριν την είσοδο στον χώρο ιονισμού του φασματογράφου, υπάρχει διαχωριστήρας αντλίας λαδιού και ειδική βελονοειδής βάνα για την ρύθμιση της ροής και κατ' επέκταση της πίεσης (κενού) στον χώρο του φασματογράφου μάζας. Έτσι, προστατεύεται η λειτουργία του φασματογράφου από τυχόν υπέρβαση της πίεσης (κενού) στον χώρο ιονισμού, που θα μπορούσε να προκαλέσει προβλήματα στα διάφορα μέρη της διάταξης.

στ) Φασματογράφος μάζας τύπου Quadstar QMS 422 της εταιρείας Balzers, που διαθέτει σύστημα ιονισμού κρούσης ηλεκτρονίων και τετραπολικό αναλυτή μαζών, ώστε να γίνεται η καταγραφή σημάτων στο φασματογράφο.

ζ) Φιάλη αργού

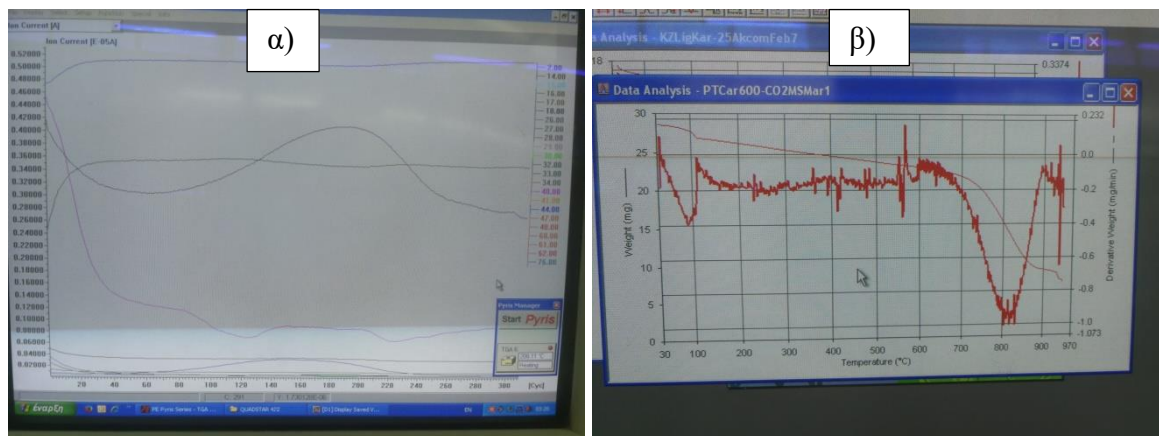


Εικόνα 3.8: Διάταξη θερμοζυγού (TG) – φασματογράφου μάζας (MS)

Τα πειράματα πυρόλυσης έγιναν στις ίδιες πειραματικές συνθήκες με αυτές στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, όμως το αέριο πυρόλυσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το αργό, διότι με βάση διάφορα πειράματα βαθμονόμησης που έχουν γίνει, μπορεί να διακριθεί εύκολα η καμπύλη του, που δίνει συμβολή στο $m/z=40$, χωρίς να επηρεάζει τις καμπύλες με τα m/z των άλλων υπό εξέταση θραυσμάτων αερίων ενώσεων. Σε αντίθεση, η επιλογή του αζώτου δίνει συμβολή στο $m/z=28$, με αποτέλεσμα να επισκιάζεται η ανάλυση διάφορων αερίων ενώσεων, όπως το CO [47].

Τα προγράμματα που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση των πειραμάτων πυρόλυσης ήταν το Pyris v3.5 και το Quadstar 422 για τον θερμοζυγό και τον φασματογράφο, αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά εισήχθηκε αργό με παροχή 35 ml/min στον θερμοζυγό. Στην συνέχεια, τοποθετήθηκε ο δειγματοφορέας (κεραμική κάψα) και χρησιμοποιώντας το Pyris v3.5 μηδενίστηκε ο ηλεκτρονικός θερμοζυγός, ώστε να ληφθεί το απόβαρο. Μετά, τοποθετήθηκε δείγμα 15 mg βιοεξανθρακώματος στην κεραμική κάψα και η τιμή αυτή αποθηκεύτηκε από το όργανο ως αρχικό βάρος. Έπειτα χρησιμοποιώντας το Quadstar 422 ρυθμίστηκε η ροή και κατ' επέκταση η πίεση (κενό) στον χώρο του φασματογράφου μάζας στην τιμή $3 \cdot 10^{-6}$ και ελέγχτηκε ώστε να μην υπάρχει υγρασία στο σύστημα. Επιπλέον, με την βοήθεια του οργάνου θέρμανσης, ρυθμίστηκε η θερμοκρασία της θερμαινόμενης πλάκας και της θερμαινόμενης τριχοειδούς στήλης στους 200°C. Τέλος, αφού επιλέχτηκε το πρόγραμμα ρυθμού αύξησης θερμοκρασίας (10°C/min) και χρόνου παραμονής σε διάφορες θερμοκρασίες, (περιλαμβάνει οπωσδήποτε ένα στάδιο παραμονής στους 110°C για 15 min και ένα στάδιο παραμονής στη τελική θερμοκρασία για 5-10 min) ξεκίνησε η διαδικασία της πυρόλυσης.

Μετά το πέρας της πυρόλυσης, από το Quadstar 422 προέκυψε το τελικό φασματογράφημα έντασης-χρόνου για τα αέρια της πυρόλυσης (Σχήμα 3.4α), το οποίο στην συνέχεια επεξεργάστηκε off-line, ώστε να υπολογιστούν τα ποσοστά (mole%) των αερίων καθώς και η θερμογόνο δύναμη. Ενώ από το Pyris v3.5 προέκυψε το θερμογράφημα ρυθμού μεταβολής μάζας-θερμοκρασίας (Σχήμα 3.4β). Το όργανο άρχισε να ψύχεται υπό την παρουσία αργού για 1 ώρα, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα ή συμπυκνώματα εντός της τριχοειδούς στήλης και η διάταξη να είναι έτοιμη για επόμενα πειράματα.



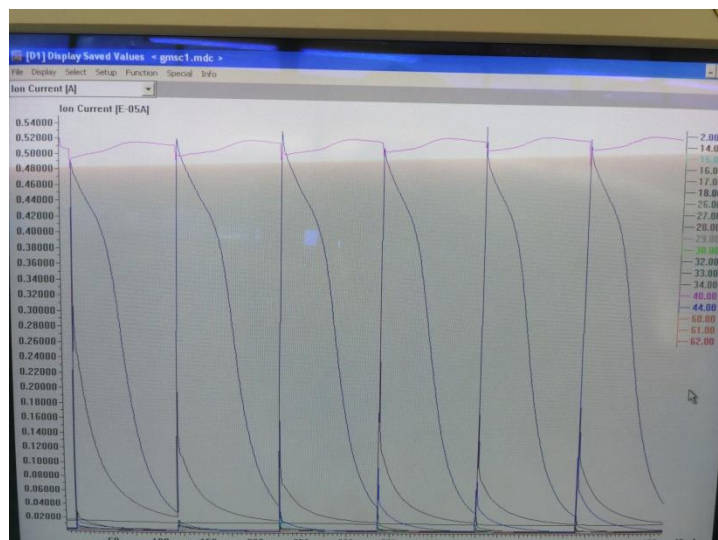
Σχήμα 3.4: α) Φασματογράφημα ένταση-χρόνου αερίων προϊόντων πυρόλυσης, β) Θερμογράφημα ρυθμού μεταβολής μάζας-θερμοκρασίας

3.3.3 Χαρακτηρισμός αέριων προϊόντων αεριοποίησης

Για την ανάλυση των αερίων της αεριοποίησης χρησιμοποιήθηκε η διάταξη θερμοζυγού (TG)-φασματογράφου μάζας (MS) που αναφέρθηκε στην Ενότητα 3.3.2.

Πριν γίνει η ανάλυση των αέριων προϊόντων της αεριοποίησης, έγινε βαθμονόμηση στην διάταξη θερμοζυγού (TG)-φασματογράφου μάζας (MS). Πιο συγκεκριμένα, αρχικά χρησιμοποιώντας μανοεκτονωτή και βαλβίδα στραγγαλισμού έγινε εισαγωγή του αργού με συγκεκριμένη ροή στο σύστημα. Στην συνέχεια, χρησιμοποιώντας τον ηλεκτρονικό υπολογιστή, (πρόγραμμα Quadstar 422) και με την βοήθεια της ειδικής βελονοειδούς βάνας, ρυθμίστηκε η ροή και κατ'επέκταση η πίεση (κενό) στον χώρο του φασματογράφου μάζας στην τιμή $3 \cdot 10^{-6}$. Έπειτα, με την βοήθεια του οργάνου θέρμανσης, ρυθμίστηκε η θερμοκρασία της θερμαινόμενης πλάκας και της θερμαινόμενης τριχοειδής στήλης στους 200°C . Μετά, μέσω του προγράμματος Quadstar 422 στον ηλεκτρονικό υπολογιστή, ελέγχτηκε ώστε να μην υπάρχει αέρας και υγρασία στο σύστημα και αφού πέρασαν 30' με 45' και σταθεροποιήθηκε η ένταση των θραυσμάτων των αέριων ενώσεων (Πίνακας Π1), δηλαδή κατέβηκε αρκετά χαμηλά, ώστε να υπάρχει μια καλή αντιπροσωπευτική τιμή σαν επίπεδο αναφοράς, ξεκίνησε η καταγραφή των τιμών.

Αφού έγινε η βαθμονόμηση και ξεκίνησε η καταγραφή των τιμών, έγινε η εισαγωγή του αέριου δείγματος που συλλέχθηκε κατά την διάρκεια της αεριοποίησης σε διάφορες θερμοκρασίες με ειδική σύριγγα, όπως προαναφέρθηκε στην Ενότητα 3.2.4, μέσω του θερμοζυγού στον φασματογράφο μάζας. Έτσι, προέκυψε το τελικό φασματογράφημα έντασης-χρόνου στο οποίο απεικονίζονται διάφορες καμπύλες, των οποίων οι κορυφές υποδηλώνουν τα m/z κάθε στοιχείου ή ένωσης που εκλύεται κατά την αεριοποίηση (Σχήμα 3.5). Αφού τελείωσε το πείραμα, έκλεισε το όργανο θέρμανσης, ενώ το αργό έμεινε ανοιχτό για 30' με 45' ακόμα, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα ή συμπυκνώματα εντός της τριχοειδούς στήλης και η διάταξη να είναι έτοιμη για επόμενες αναλύσεις. Στην συνέχεια, το φασματογράφημα επεξεργάστηκε, ώστε να υπολογιστούν τα ποσοστά των αερίων (mole %) που εκλύονται κατά την αεριοποίηση σε διάφορες θερμοκρασίες (H_2 , CH_4 , CO_2 , CO , C_xH_y), καθώς και η θερμογόνο δύναμη. Σε όλα τα πειράματα έγινε η ίδια βαθμονόμηση (ίδια ροή αργού, ίδια πίεση κενού, ίδια θερμοκρασία στην θερμαινόμενη πλάκα και στην θερμαινόμενη τριχοειδή στήλη) [47].



Σχήμα 3.5: Φασματογράφημα έντασης-χρόνου αέριων προϊόντων αεριοποίησης

3.3.4 Επεξεργασία δεδομένων

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, από τα πειράματα με την διάταξη θερμοζυγού (TG)-φασματογράφου μάζας (MS) προκύπτει το φασματογράφημα έντασης-χρόνου (Σχήμα 3.5), στο οποίο απεικονίζονται καμπύλες με τον χρόνο και την ένταση των θραυσμάτων των αερίων του πίνακα Π1. Οι κορυφές των καμπυλών αντιστοιχούν στο m/z κάθε στοιχείου ή ένωσης και στην τιμή με την μέγιστη ένταση αποδίδεται η τιμή 100, ενώ οι άλλες τιμές προκύπτουν σχετικά από το μέγιστο έντασης. Επειδή όμως δεν μπορεί να γίνει σύγκριση μεταξύ εντάσεων διαφορετικών ενώσεων, ορίζεται ένας συντελεστής ο οποίος ονομάζεται συντελεστής βαθμονόμησης CF. Ο συντελεστής βαθμονόμησης, σχετίζει την ένταση του ρεύματος για συγκεκριμένο m/z με τη συχνότητα εισροής των αντίστοιχων θραυσμάτων στο χώρο ιονισμού του φασματογράφου ή εναλλακτικά με τον ρυθμό μεταβολής των mole της ένωσης (Εξίσωση 3.11). Ο συντελεστής αυτός, είναι διαφορετικός για κάθε ένωση και κάθε m/z , αφού εξαρτάται από τη διαδικασία ιονισμού της ένωσης, αλλά και την ιδιαίτερη καταγραφή από τους ανιχνευτές του σήματος έντασης στο φασματογράφο [47].

Ο συντελεστής βαθμονόμησης για τις ενώσεις H_2O , CO_2 και CO έχει υπολογιστεί από διάφορα πειράματα που έχουν γίνει με ένδρο οξαλικό ασβέστιο, η διάσπαση του οποίου, στο θερμοζυγό, παράγει μεμονωμένα και σε διακριτά θερμοκρασιακά εύρη αυτές τις ενώσεις. Επίσης από αυτά τα πειράματα προκύπτουν διαγράμματα μάζας συναρτήσει εμβαδού έντασης-χρόνου [47].

$$\frac{dn}{dt} = CF \cdot I \quad (3.11)$$

Όπου:

$\frac{dn}{dt}$ ρυθμός μεταβολής mole ένωσης, I ένταση ρεύματος, CF συντελεστής βαθμονόμησης

Αν η Εξίσωση 3.11 ολοκληρωθεί για χρονικό διάστημα που αντιστοιχεί στο εύρος της θερμοκρασιακής διάσπασης-έκλυσης μιας ένωσης, στοιχείου προκύπτει ότι:

$$n_{ολ} = CF \cdot \int_{t_1}^{t_2} I \cdot dt \text{ ή } CF = \frac{m_{ολ}}{MB \cdot \text{Εμβαδόν}(I,t)} \quad (3.12)$$

Έτσι, από την Εξίσωση 3.12 και την κλίση της καμπύλης m-εμβαδόν(I-t), στα πειράματα ένυδρου οξαλικού ασβεστίου, υπολογίστηκε ο συντελεστής βαθμονόμησης CF για τις ενώσεις H₂O, CO₂ και CO (πίνακας 3.2)

Πίνακας 3.2: Συντελεστής βαθμονόμησης των αερίων H₂O, CO₂ και CO στο m/z 18, 44 και 28 αντίστοιχα

	H₂O (m/z=18)	CO₂ (m/z=44)	CO (m/z=28)
CF (mg/(A•sec))	1389	1042	704

Ο υπολογισμός του συντελεστή βαθμονόμησης των υπόλοιπων αερίων που εκλύονται κατά την αεριοποίηση (H₂, CH₄ και C_xH_y) προκύπτει χρησιμοποιώντας πρότυπα αέρια γνωστής συγκέντρωσης, στις ίδιες συνθήκες με τα πειράματα βαθμονόμησης (ίδια ροή αργού, ίδια πίεση κενού, ίδια θερμοκρασία στην θερμαινόμενη πλάκα και στην θερμαινόμενη τριχοειδή στήλη) καθώς και την Εξίσωση 3.13 (Πίνακας 3.3) [47].

$$\frac{CF_x \cdot I_x}{CF_{CO_2} \cdot I_{CO_2}} = \frac{C_x}{C_{CO_2}} \quad (3.13)$$

Όπου

I_x: η ένταση ρεύματος στο φασματογράφημα του υπό βαθμονόμηση αερίου (A)

I_{CO₂}: η ένταση ρεύματος στο φασματογράφημα του CO₂ (A)

C_x: η συγκέντρωση του αερίου βαθμονόμησης σε πρότυπο μίγμα με το αργό (%v/v)

C_{CO₂}: η συγκέντρωση του CO₂ σε πρότυπο μίγμα με αργό (%v/v)

CF_x: ο συντελεστής βαθμονόμησης του αερίου (mg/(A•sec))

CF_{CO₂}: ο συντελεστής βαθμονόμησης του CO₂ (mg/(A•sec))

Πίνακας 3.3: Συντελεστής βαθμονόμησης των αερίων H₂, CH₄ και C_xH_y στο m/z 2, 15 και 27 αντίστοιχα

	H₂ (m/z=2)	CH₄ (m/z=15)	C_xH_y (m/z=27)
CF (mg/(A•sec))	149	719	2000

Έτσι, γνωρίζοντας τους συντελεστές βαθμονόμησης των αερίων H₂O, CO₂, CO, H₂, CH₄ και C_xH_y, αφού μετατράπηκε το φασματογράφημα έντασης-χρόνου σε μορφή ASCII και έπειτα

XML, χρησιμοποιήθηκε το excel ώστε να υπολογιστούν τα ποσοστά μαζών, mole και η θερμογόνος δύναμη αυτών των αερίων σε διάφορες θερμοκρασίες

Η επεξεργασία των δεδομένων στο excel έχει ως εξής: Αρχικά, επιλέχθηκε στις καμπύλες έντασης-χρόνου των αερίων H_2 , CO_2 και CO , το εύρος χρόνου στο οποίο η ένταση ξεκινάει λίγο μετά το μέγιστο και φτάνει μέχρι το σημείο που συνυπάρχουν τα τρία αέρια. Στην συνέχεια, υπολογίστηκε η μάζα για κάθε αέριο ξεχωριστά, καθώς και η συνολική μάζα του μίγματος των αερίων (H_2O , CO_2 , CO , H_2 , CH_4 και C_xH_y) την κάθε χρονική στιγμή, στο εύρος που επιλέχθηκε, με βάση την Εξίσωση 3.12, στην οποία έγινε επίλυση ως προς την μάζα. Έπειτα υπολογίστηκε το ποσοστό των μαζών για κάθε αέριο την κάθε χρονική στιγμή στο εύρος που επιλέχθηκε και βγήκε μια μέση τιμή της μάζας για κάθε αέριο. Επιπλέον, υπολογίστηκαν τα mole για κάθε αέριο ξεχωριστά, καθώς και τα συνολικά mole του μίγματος των αερίων (H_2O , CO_2 , CO , H_2 , CH_4 και C_xH_y) την κάθε χρονική στιγμή, στο εύρος που επιλέχθηκε. Μετά, υπολογίστηκε το ποσοστό των mole για κάθε αέριο την κάθε χρονική στιγμή στο εύρος που επιλέχθηκε και βγήκε μια μέση τιμή των mole για κάθε αέριο. Τέλος, υπολογίστηκε η θερμογόνος δύναμη (Εξίσωση 3.14).

$$HHV \left(\frac{MJ}{m^3} \right) = n_{H_2} \cdot HHV_{H_2} + n_{CO} \cdot HHV_{CO} + n_{CH_4} \cdot HHV_{CH_4} + n_{C_xH_y} \cdot HHV_{C_xH_y} \quad (3.14)$$

Όπου:

HHV: Θερμογόνος δύναμη, n_x : mole κάθε αερίου, HHV_x : Συντελεστής θερμογόνου δύναμης κάθε αερίου

Κεφάλαιο 4

Αποτελέσματα και σχόλια

4.1 Χαρακτηρισμός αρχικών υλικών

Στον Πίνακα 4.1, παρουσιάζεται η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση του αρχικού δείγματος.

Πίνακας 4.1: Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση αρχικού δείγματος (% ξηρού).

Πτητική ύλη	Μόνιμος άνθρακας	Τέφρα	C	H	N	O	S	ΑΘΔ (MJ/kg)
71.9	15.4	12.7	49.8	6.6	2.5	27.9	0.5	21.9

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται, ότι τα στέμφυλα έχουν υψηλό ποσοστό πτητικών συστατικών (71.9%) και μεσαία ποσοστά μόνιμου άνθρακα και τέφρας. Το ποσοστό του θείου είναι σε χαμηλά επίπεδα, που σημαίνει αμελητέες εκπομπές θειούχων αερίων κατά την αεριοποίηση, ενώ το ποσοστό του αζώτου είναι μετρίως υψηλό, οπότε κατά την αεριοποίηση είναι πιθανό να υπάρξουν κάποιες εκπομπές και ανάγκη διαχείρισής τους. Τέλος, η ανώτερη θερμογόνος δύναμη είναι αρκετά υψηλή (21.9 MJ/kg).

Στον Πίνακα 4.2, παρουσιάζεται η σύσταση (%) της τέφρας των στέμφυλων και της παιπάλης.

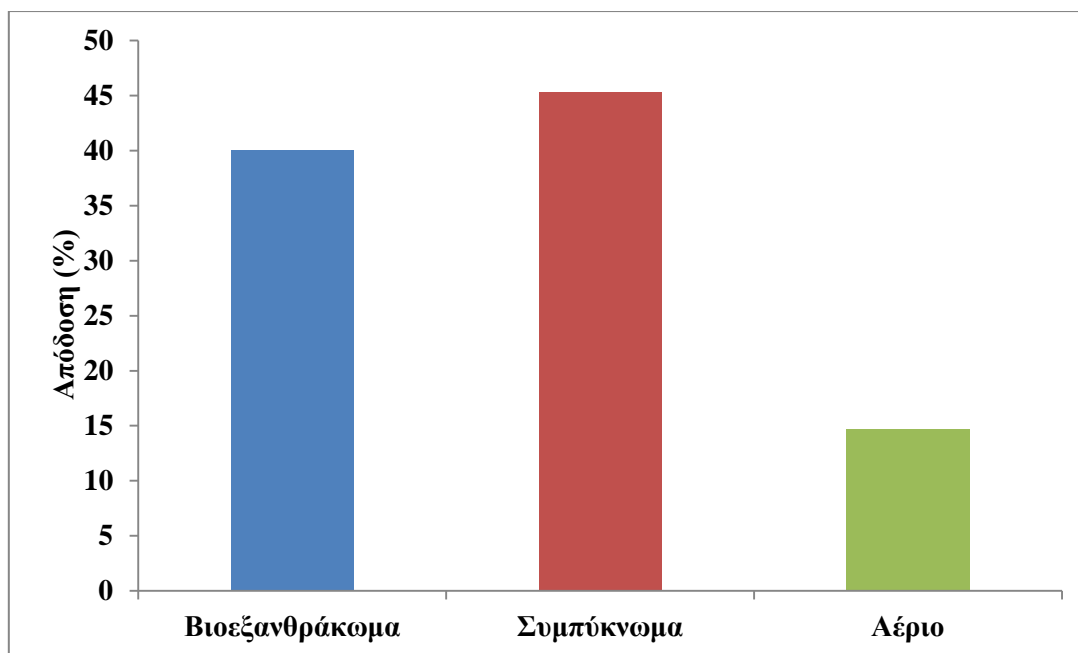
Πίνακας 4.2: Σύσταση τέφρας στέμφυλων (GHC) και παιπάλης (QD) (%).

Δείγματα	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO
GHC	4.2	17	9.7	3.3	34	0.4	0.8	3.3
QD	1.6	94.5	-	1.7	<0.2	0.2	<0.2	1.7

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται, ότι η τέφρα των στέμφυλων περιέχει υψηλό ποσοστό σε κάλιο (34% K₂O) και σημαντικά ποσοστά σε ασβέστιο (17% CaO) και φώσφορο (9.7% P₂O₅), ενώ η παιπάλη περιέχει υψηλό ποσοστό σε ασβέστιο (94.5% CaO).

4.2 Απόδοση και χαρακτηρισμός προϊόντων πυρόλυσης

Στο Σχήμα 4.1, φαίνεται η απόδοση (%) σε βιοεξανθράκωμα, συμπύκνωμα και αέριο, που προέκυψε μετά την πυρόλυση των στέμφυλων στους 600°C.



Σχήμα 4.1: Απόδοση προϊόντων πυρόλυσης από 600°C

Από το παραπάνω σχήμα παρατηρείται ότι τα στέμφυλα έδωσαν την υψηλότερη απόδοση σε συμπύκνωμα (45.3%), έπειτα σε βιοεξανθράκωμα (40%) και τέλος σε αέριο (14.7%).

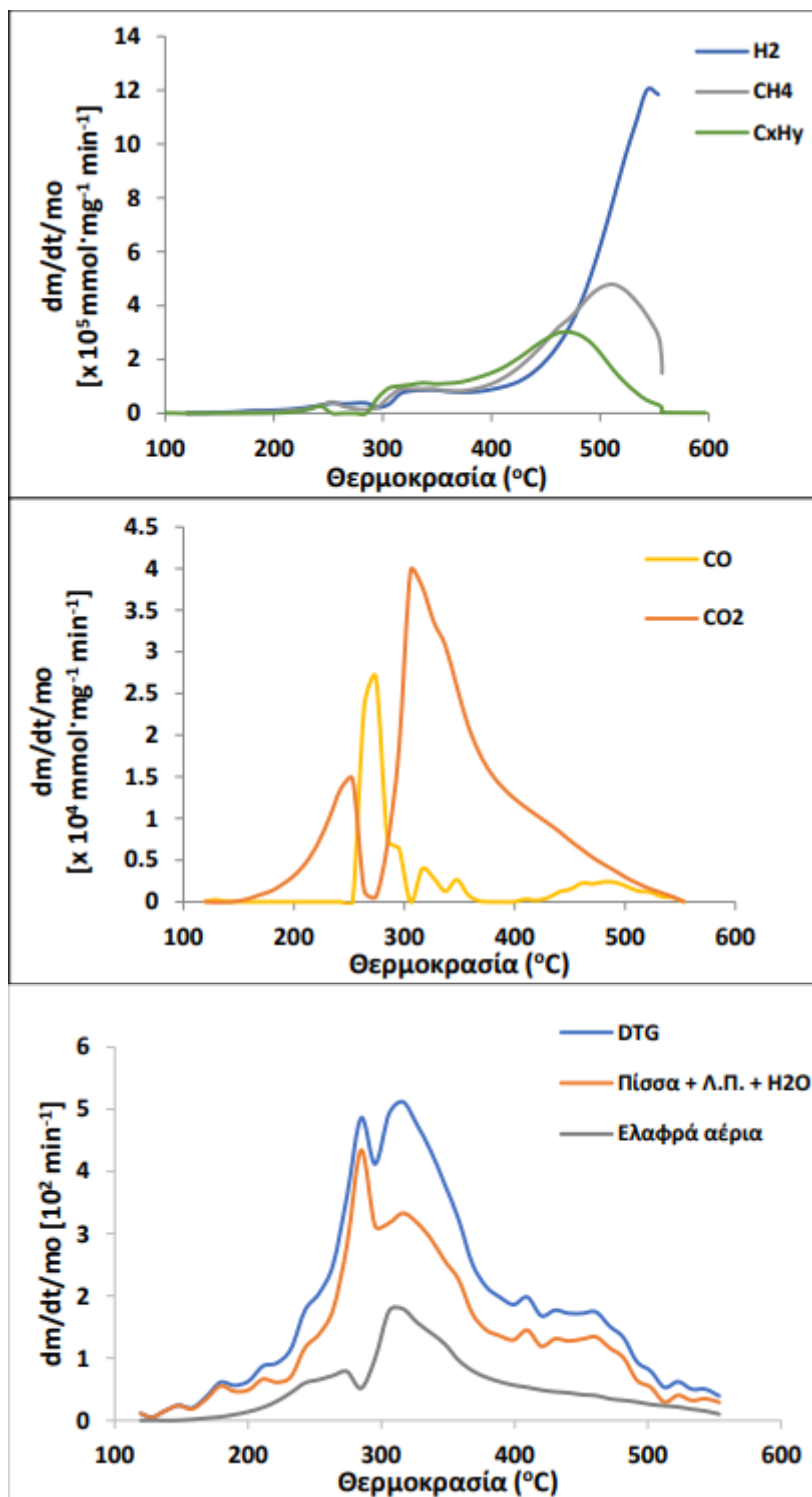
Στον Πίνακα 4.3, παρουσιάζεται η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση του βιοεξανθρακώματος και του βιοέλαιου.

Πίνακας 4.3: Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση στερεών και υγρών προϊόντων πυρόλυσης (% ξηρού)

Προϊόντα	Μόνιμος άνθρακας	Τέφρα	C	H	N	O	S	ΑΘΔ (MJ/kg)
Βιοεξανθράκωμα	70	30	55	1.6	2.2	11.2	-	19
Βιοέλαιο	-	-	59.1	10	4	26.7	0.2	29.5

Από τον Πίνακα 4.3, παρατηρείται ότι μετά την πυρόλυση, όσον αφορά το βιοεξανθράκωμα, τα ποσοστά μόνιμου άνθρακα και τέφρας αυξήθηκαν σημαντικά σε σχέση με το αρχικό υλικό, δεν υπάρχει καθόλου θείο, το ποσοστό σε άνθρακα αυξήθηκε, ενώ το ποσοστό σε υδρογόνο και οξυγόνο μειώθηκε σημαντικά, λόγω των διάφορων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την θερμική επεξεργασία (αντιδράσεις αφυδάτωσης, αφυδροξυλίωσης, αποκαρβοξυλίωσης) [49]. Επίσης, η ανώτερη θερμογόνος δύναμη μειώθηκε λίγο, αφού αυξήθηκε το ποσοστό σε τέφρα. Όσον αφορά το βιοέλαιο, τα ποσοστά σε άνθρακα, υδρογόνο είναι υψηλότερα, οπότε και η ανώτερη θερμογόνος δύναμη είναι υψηλή, αφού σχετίζεται άμεσα με αυτά τα στοιχεία. Η υψηλή θερμαντική ικανότητα του βιοέλαιου, έχει ως αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ενέργειας [48].

Στο Σχήμα 4.2, παρουσιάζονται τα διαγράμματα TG-MS στέμφυλων

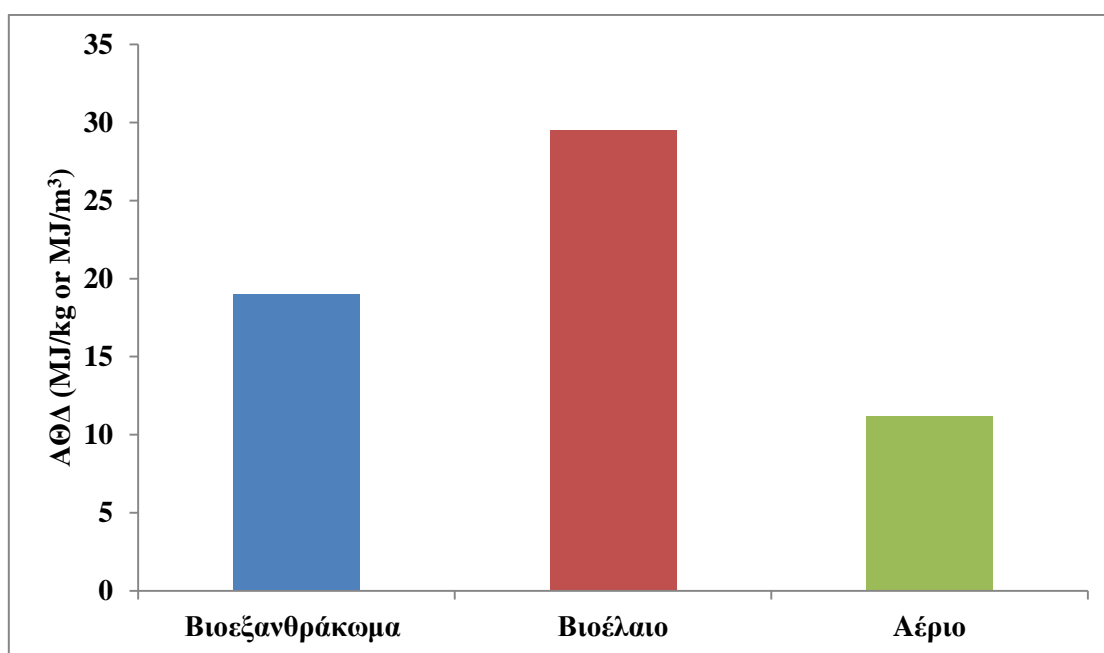


Σχήμα 4.2: Διαγράμματα TG-MS στέμφυλων κατά την πυρόλυση

Από το Σχήμα 4.2, παρατηρείται ότι τα αέρια που σχηματίζονται κατά την πυρόλυση έως τους 600°C, είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) (μετά τους 150°C, μάλιστα εμφανίζει δυο μέγιστα στους 240°C και στους 320°C), πίσσα και νερό (μετά τους 200°C), το μονοξείδιο του

άνθρακα (CO) (μετά τους 250°C), το υδρογόνο (H₂), το μεθάνιο (CH₄) και οι ελαφροί υδρογονάνθρακες (C_xH_y) (σε θερμοκρασίες μετά τους 400°C). Τα κύρια παραγόμενα ελαφρά αέρια ήταν το διοξείδιο του άνθρακα και το μονοξείδιο του άνθρακα.

Στο Σχήμα 4.3, παρουσιάζεται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη των προϊόντων της πυρόλυσης στους 600°C



Σχήμα 4.3: Ανώτερη θερμογόνος δύναμη προϊόντων πυρόλυσης στους 600°C

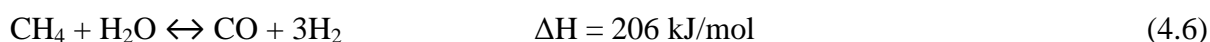
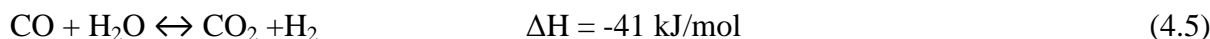
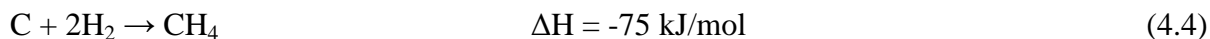
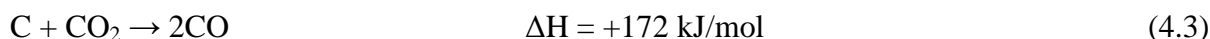
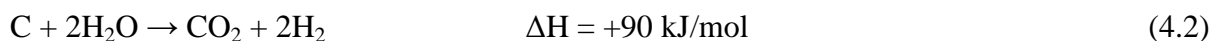
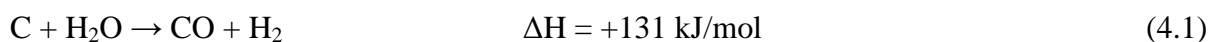
Από το Σχήμα 4.3, παρατηρείται ότι μετά την πυρόλυση στους 600°C, το βιοέλαιο έδωσε την υψηλότερη ανώτερη θερμογόνος δύναμη (29.5 MJ/kg), έπειτα το βιοεξανθράκωμα (19 MJ/kg) και τέλος το αέριο (11.2 MJ/m³).

4.3 Απόδοση και προϊόντα αεριοποίησης με ατμό με και χωρίς δέσμευση CO₂

4.3.1 Αεριοποίηση χωρίς δέσμευση CO₂

Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αεριοποίηση με ατμό του εξανθρακώματος στέμφυλων είναι οι εξής:

Αντιδράσεις άνθρακα ατμού (4.1) και (4.2), η αντίδραση Boudouard (4.3), η αντίδραση μεθανοποίησης (4.4), η αντίδραση μετάπτωσης αερίου-νερού (4.5) και η αντίδραση αναμόρφωσης μεθανίου (4.6). Η αντίδραση μετάπτωσης αερίου-νερού (4.5) επικρατεί σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ οι αντιδράσεις (4.4) και (4.6) ευνοούνται σε υψηλές πιέσεις.

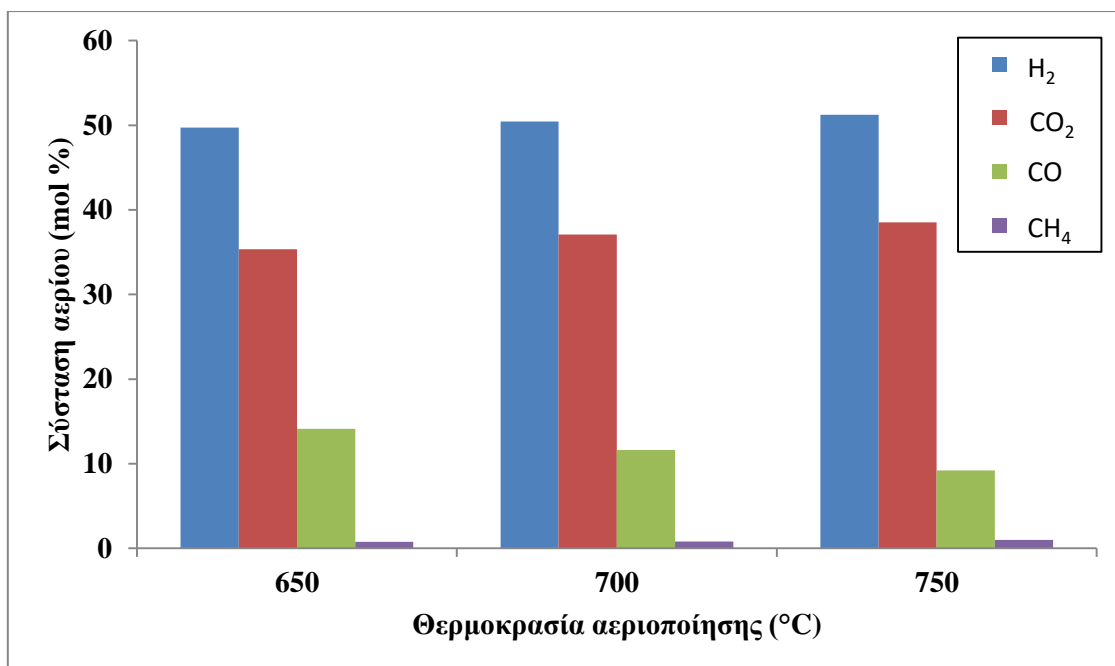


Στον Πίνακα 4.4 και στα Σχήματα 4.4 και 4.5 παρουσιάζονται η απόδοση σε αέριο (%), η απόδοση σε υδρογόνο (m^3/kg), η ανώτερη θερμογόνος δύναμη (MJ/m^3) καθώς και η σύσταση του αερίου (%), για θερμοκρασία αεριοποίησης μέχρι τους 750°C .

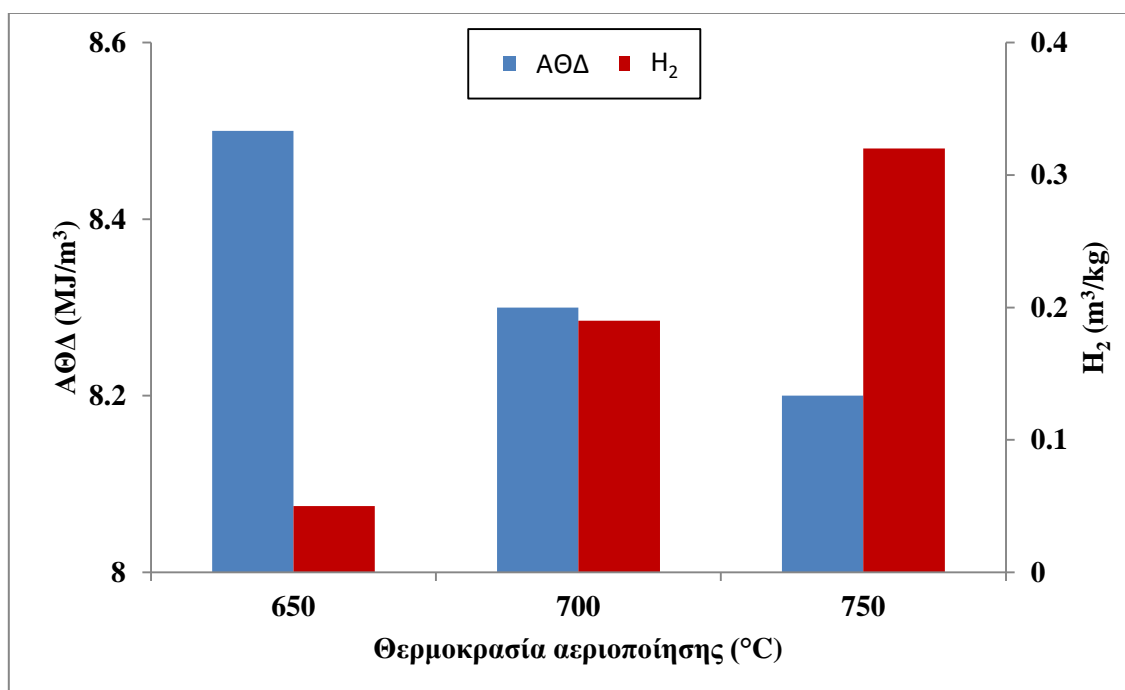
Πίνακας 4.4: Απόδοση και προϊόντα συναρτήσεως της θερμοκρασίας αεριοποίησης

Θερμοκρασία ($^\circ\text{C}$)	Απόδοση σε αέριο (%)	Σύσταση αερίου (mol %)					ΑΘΔ αερίου (MJ/m^3)
		H_2	CO_2	CO	CH_4	C_xH_y	
650	10	49.7	35.4	14.1	0.76	0.03	8.5
700	33.8	50.5	37.1	11.6	0.82	0.03	8.3
750	57.5	51.2	38.5	9.2	1	0.03	8.2

Από τον Πίνακα 4.4 και τα Σχήματα 4.4 και 4.5, παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης, αυξήθηκε σημαντικά η απόδοση σε αέριο (από 10% στους 650°C σε 57.5% στους 750°C), ενώ η ανώτερη θερμογόνος δύναμη μειώθηκε ελάχιστα. Στην αύξηση της απόδοσης (εκτός από την θερμοκρασία) μπορεί να επηρέασε και το υψηλό ποσοστό σε κάλιο που εντοπίστηκε στην τέφρα των στέμφυλων, το οποίο πιθανόν να λειτούργησε ως καταλύτης. Επίσης, όσον αφορά την σύσταση του αερίου, με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξήθηκε λίγο το ποσοστό σε υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο, υποδηλώνοντας ότι ευνοήθηκαν οι ενδόθερμες αντιδράσεις άνθρακα-ατμού (4.1) και (4.2) και σε ένα βαθμό η αντίδραση μεθανοποίησης (4.4). Αντίθετα, το ποσοστό σε μονοξείδιο του άνθρακα μειώθηκε, λόγω του ότι ευνοήθηκε η αντίδραση μετάπτωσης αερίου-νερού (4.5), ενώ το ποσοστό σε ελαφρούς υδρογονάνθρακες παρέμεινε σταθερό σε χαμηλά επίπεδα. Τέλος, με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 650°C μέχρι τους 750°C αυξήθηκε σημαντικά η απόδοση σε υδρογόνο από $0.05 \text{ m}^3/\text{kg}$ σε $0.32 \text{ m}^3/\text{kg}$ (δηλαδή περίπου 6.5 φορές).



Σχήμα 4.4: Σύσταση αερίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αεριοποίησης



Σχήμα 4.5: Θερμαντική ικανότητα αερίου και απόδοση σε H₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας αεριοποίησης

4.3.2 Αεριοποίηση με δέσμευση CO₂

Στον Πίνακα 4.5, παρουσιάζεται η σύσταση του αερίου και η ανώτερη θερμογόνος δύναμη για λόγους Ca/C που κυμαίνονται από 0.5 μέχρι 2 και για θερμοκρασίες από 650°C μέχρι 750°C.

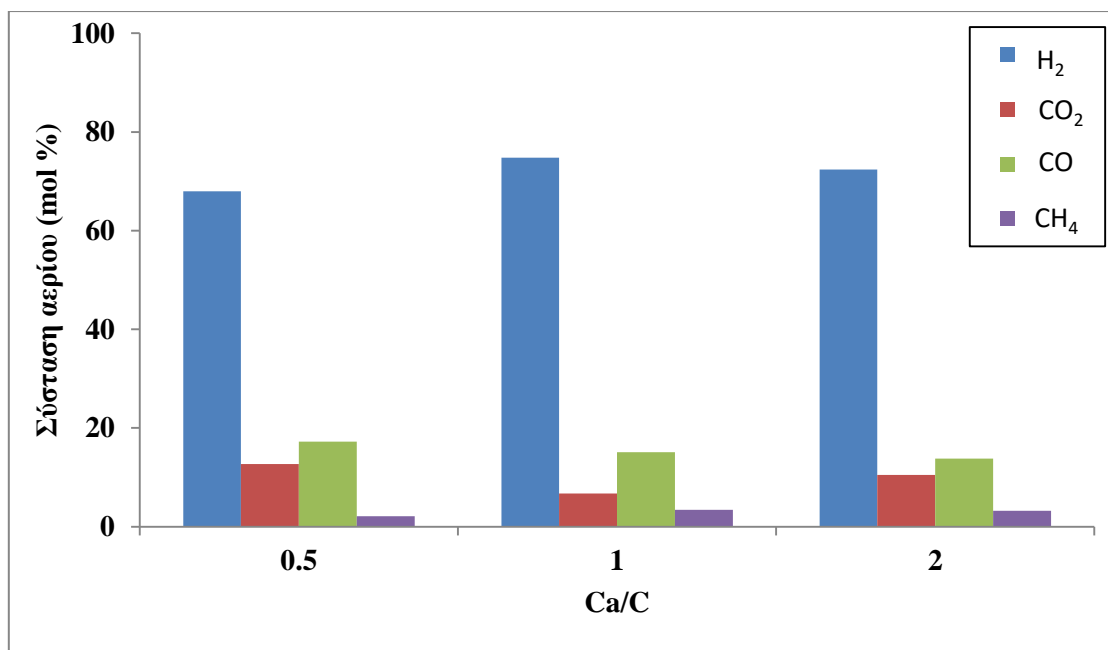
Πίνακας 4.5: Απόδοση και προϊόντα συναρτήσει της θερμοκρασίας αεριοποίησης και του λόγου Ca/C παρουσία παιπάλης

Ca/C	Θερμοκρασία (°C)	Σύσταση αερίου (mol%)					ΑΘΔ αερίου (MJ/m ³)
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C _x H _y	
0.5	650	44.2	1.1	54.2	0.5	0.06	12.8
	700	68.4	4.5	23.9	3.1	0.05	13.1
	750	68.0	12.7	17.2	2.1	0.03	11.7
1	650	45.3	1.7	52.5	0.5	0.06	12.7
	700	67.9	3.0	26.6	2.6	0.05	13.1
	750	74.8	6.7	15.1	3.4	0.04	12.9
2	650	38.0	1.0	60.2	0.6	0.11	12.8
	700	65.2	4.6	29.1	1.0	0.02	12.5
	750	72.4	10.5	13.8	3.2	0.00	12.3

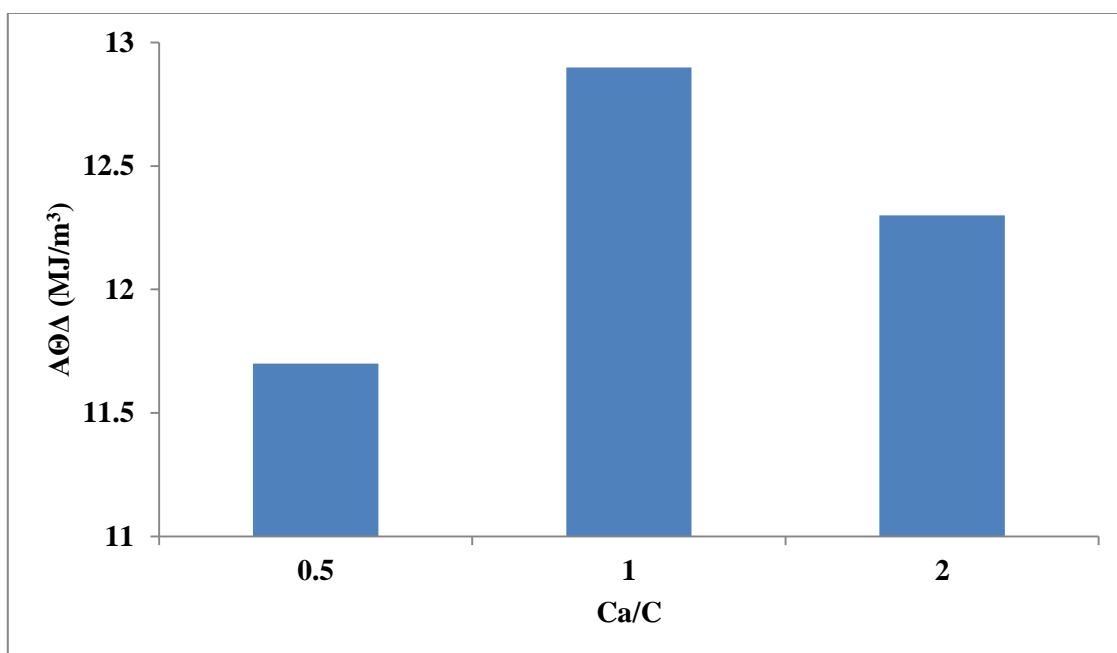
Από τον Πίνακα 4.5, παρατηρείται ότι μετά την προσθήκη παιπάλης, για διαφορετικούς λόγους Ca/C και σε θερμοκρασίες από 650°C μέχρι 750°C, μειώθηκε σημαντικά το ποσοστό του αερίου σε διοξείδιο του άνθρακα (από 38.5% χωρίς παιπάλη και για θερμοκρασία 750°C, σε 6.7% με παιπάλη, για λόγο Ca/C=1 και θερμοκρασία 750°C). Μέσω της αντίδρασης (4.7), το διοξείδιο του άνθρακα αντέδρασε με το υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)₂) και δημιουργήθηκε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃) και υδρατμοί. Σαν αποτέλεσμα, αυξήθηκαν σημαντικά τα ποσοστά σε υδρογόνο (με εξαίρεση για θερμοκρασία 650°C), μονοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο, με αποτέλεσμα την αύξηση της ανώτερης θερμογόνου δύναμης (από 8.2MJ/m³ χωρίς παιπάλη και για θερμοκρασία 750°C, σε 12.9 MJ/m³ με παιπάλη, για λόγο Ca/C=1 και θερμοκρασία 750°C). Ακόμα, για τον ίδιο λόγο Ca/C, με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξήθηκαν τα ποσοστά σε υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο, ενώ το μονοξείδιο του άνθρακα μειώθηκε, υποδηλώνοντας ότι ευνοήθηκαν οι αντιδράσεις άνθρακα-ατμού (4.2) και μετάπτωσης αερίου-νερού (4.5) (η χημική ισορροπία της οποίας μετατοπίστηκε προς τα δεξιά) και λιγότερο οι αντιδράσεις μεθανοποίησης (4.4) και αναμόρφωσης μεθανίου (4.6). Επιπλέον, για θερμοκρασία μετά τους 700°C, παρατηρήθηκε ότι επιβραδύνεται η απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα, το οποίο οφείλεται στην αποσύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃). Επίσης, για λόγο Ca/C=1 και θερμοκρασία 750°C, το αέριο είχε το μέγιστο ποσοστό σε υδρογόνο (74.8%), ενώ για λόγο Ca/C=2 παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό του H₂ δεν αυξήθηκε περαιτέρω. Τελικά, ο λόγος Ca/C=1 διαπιστώθηκε ότι δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα, για αυτό και χρησιμοποιήθηκε στα μετέπειτα πειράματα.



Στα Σχήματα 4.6 και 4.7, παρουσιάζονται η σύσταση του αερίου και η ανώτατη θερμογόνος δύναμη, αντίστοιχα, στους 750°C και για διαφορετικούς λόγους Ca/C.



Σχήμα 4.6: Σύσταση αερίου συναρτήσει του λόγου Ca/C στους 750°C



Σχήμα 4.7: Θερμαντική ικανότητα αερίου συναρτήσει του λόγου Ca/C στους 750°C

Στα Σχήματα 4.6 και 4.7, παρατηρείται ότι για την ίδια θερμοκρασία αεριοποίησης 750°C και για λόγο Ca/C=1, παράχθηκε το ελάχιστο ποσοστό σε διοξείδιο του άνθρακα, το μέγιστο ποσοστό σε υδρογόνο και μεθάνιο, καθώς και η μέγιστη θερμαντική ικανότητα.

4.4 Απόδοση και προϊόντα αεριοποίησης με ατμό με δέσμευση CO₂ και χρήση καταλυτών

4.4.1 Καταλύτης K₂CO₃

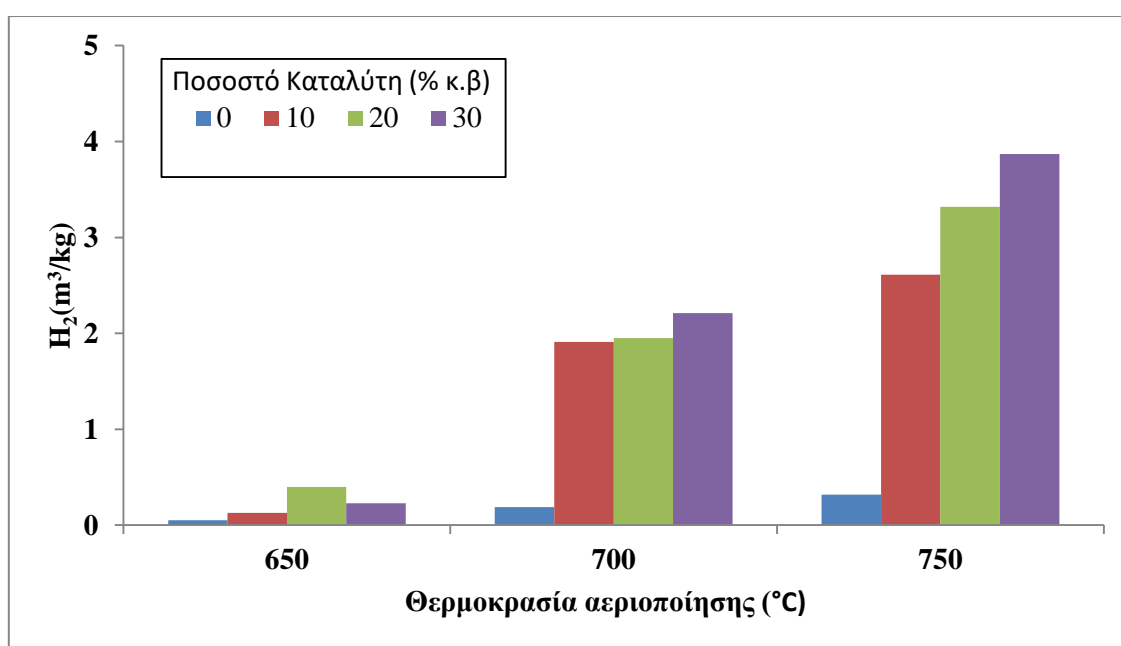
Στον Πίνακα 4.6 και στα Σχήματα 4.8 και 4.9, παρουσιάζονται η απόδοση σε αέριο, η σύσταση του αερίου, η απόδοση σε υδρογόνο (m³/kg) και η ανώτερη θερμογόνος δύναμη, για διαφορετικές ποσότητες καταλύτη, που κυμαίνονται από 0% μέχρι 30% κ.β εξανθρακώματος, παρουσία παιπάλης με λόγο Ca/C=1 και σε διαφορετικές θερμοκρασίες, που κυμαίνονται από 650°C μέχρι 750°C.

Πίνακας 4.6: Απόδοση και προϊόντα συναρτήσει της θερμοκρασίας αεριοποίησης και της ποσότητας του καταλύτη K₂CO₃ , παρουσία παιπάλης με λόγο Ca/C=1

Ποσοστό καταλύτη (% wt)	Θερμοκρασία (°C)	Απόδοση (%)	Σύσταση αερίου (mol%)					ΑΘΔ αερίου (MJ/m ³)
			H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C _x H _y	
0	650	10	45.3	1.7	52.5	0.5	0.06	12.7
	700	33.8	67.9	3.0	26.6	2.6	0.05	13.1
	750	57.5	74.8	6.7	15.1	3.4	0.04	12.9
10	650	11.6	58.3	0.3	41.0	0.4	0.05	12.9
	700	39	92.0	2.5	4.2	1.3	0.01	12.8
	750	66.5	90.8	6.4	1.0	1.9	0.01	12.5
20	650	13	84.0	1.7	13.9	0.4	0.02	12.7
	700	43.8	91.2	3.4	4.3	1.1	0.01	12.7
	750	74.6	92.2	5.6	0.2	2.0	0.00	12.6
30	650	13.3	70.6	0.1	28.8	0.4	0.02	12.9
	700	45	91.8	2.1	4.9	1.2	0.00	12.9
	750	76.5	93.5	4.6	0.0	1.9	0.00	12.7

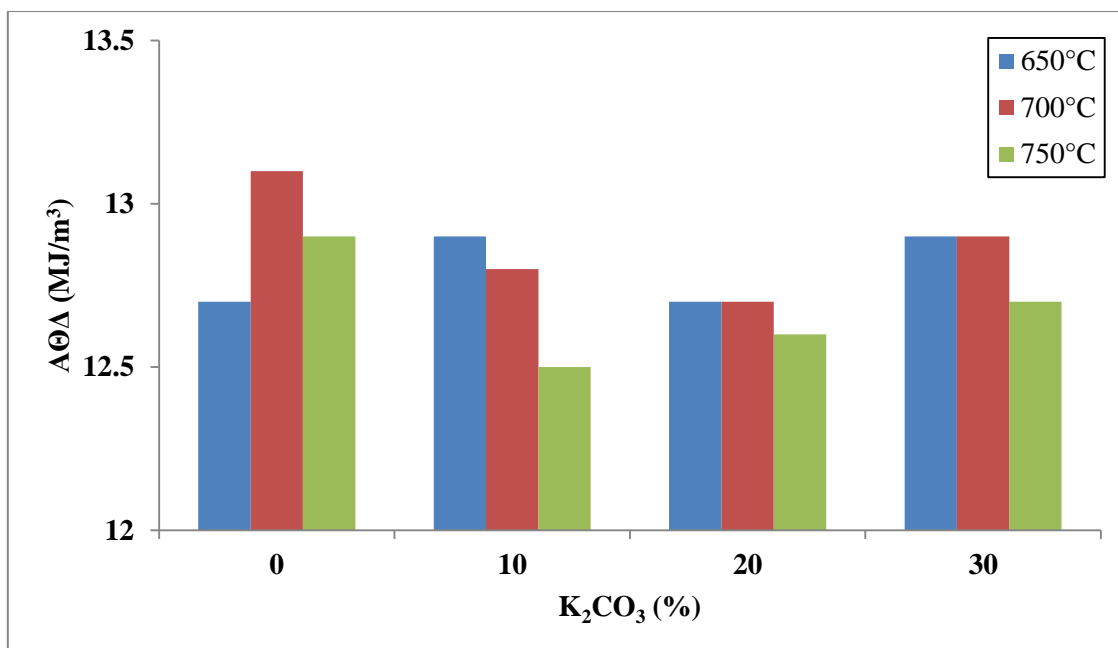
Από τον Πίνακα 4.6, παρατηρείται ότι μετά την προσθήκη καταλύτη K₂CO₃ (για ποσότητες που κυμαίνονται από 10% μέχρι 30% και σε θερμοκρασία από 650°C μέχρι 750°C), αυξήθηκε η απόδοση σε αέριο (από 57.5% χωρίς καταλύτη, σε 76.5% με 30% κ.β εξανθρακώματος καταλύτη), αφού είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι τα ανθρακικά αλκάλια των K, Li και Na αυξάνουν τον αριθμό των ενεργών κέντρων στο εξανθράκωμα, αυξάνοντας έτσι την αντιδραστικότητα και οδηγώντας σε πιο γρήγορη μετατροπή του εξανθρακώματος [50]. Η αύξηση της απόδοσης οδήγησε σε σημαντική αύξηση του ποσοστού του υδρογόνου, εις βάρος του μονοξειδίου του άνθρακα που μειώθηκε σημαντικά, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο και οι ελαφροί υδρογονάνθρακες μειώθηκαν. Οπότε, η ανώτερη θερμογόνος δύναμη παρέμεινε στα ίδια περίπου επίπεδα. Έτσι οι αντιδράσεις που επικράτησαν ήταν οι αντιδράσεις άνθρακα-ατμού (4.2) και μετάπτωσης αερίου-νερού (4.5) (η χημική ισορροπία της οποίας μετατοπίστηκε προς τα δεξιά). Επίσης, για την ίδια ποσότητα καταλύτη, με την αύξηση της θερμοκρασίας, η απόδοση σε αέριο και το ποσοστό σε υδρογόνο αυξήθηκαν, αφού σχεδόν όλες οι αντιδράσεις παραγωγής

υδρογόνου είναι ενδόθερμες. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη παρέμεινε στα ίδια περίπου επίπεδα, τα ποσοστά σε διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο αυξήθηκαν, λόγω των αντιδράσεων (4.2) και (4.4), ενώ τα ποσοστά σε μονοξείδιο του άνθρακα και ελαφρούς υδρογονάνθρακες μειώθηκαν, λόγω των αντιδράσεων (4.5) και (4.6). Ακόμα, για ποσοστό καταλύτη 30% κ.β και θερμοκρασία 750°C, παράχθηκε το μέγιστο ποσοστό σε υδρογόνο (93.5%) και το ελάχιστο ποσοστό σε μονοξείδιο του άνθρακα (0%), ενώ για ποσοστό καταλύτη 30% κ.β και θερμοκρασία 650°C, παράχθηκε το ελάχιστο ποσοστό σε διοξείδιο του άνθρακα (0.1%).



Σχήμα 4.8: Απόδοση σε H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ποσότητας του καταλύτη K_2CO_3 , παρουσία παιπάλης με λόγο $Ca/C=1$

Από το Σχήμα 4.8, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αεριοποίησης και το ποσοστό του καταλύτη K_2CO_3 , αυξάνεται η απόδοση σε υδρογόνο (με εξαίρεση το ποσοστό 30% κ.β στους 650°C, στο οποίο η απόδοση σε υδρογόνο είναι μικρότερη από το ποσοστό 20% στην ίδια θερμοκρασία). Ακόμα, για ποσοστό καταλύτη 30% κ.β και θερμοκρασία 750°C, υπάρχει η μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο (3.87 m³/kg).



Σχήμα 4.9: Θερμαντική ικανότητα αερίου συναρτήσει της ποσότητας του καταλύτη K₂CO₃ και της θερμοκρασίας, παρουσία παιπάλης με λόγο Ca/C=1

Από το Σχήμα 4.9, παρατηρείται ότι η προσθήκη του καταλύτη K₂CO₃ για θερμοκρασίες πάνω από 700°C, δεν αύξησε την θερμαντική ικανότητα του αερίου, αντιθέτως την ελάττωσε ελάχιστα.

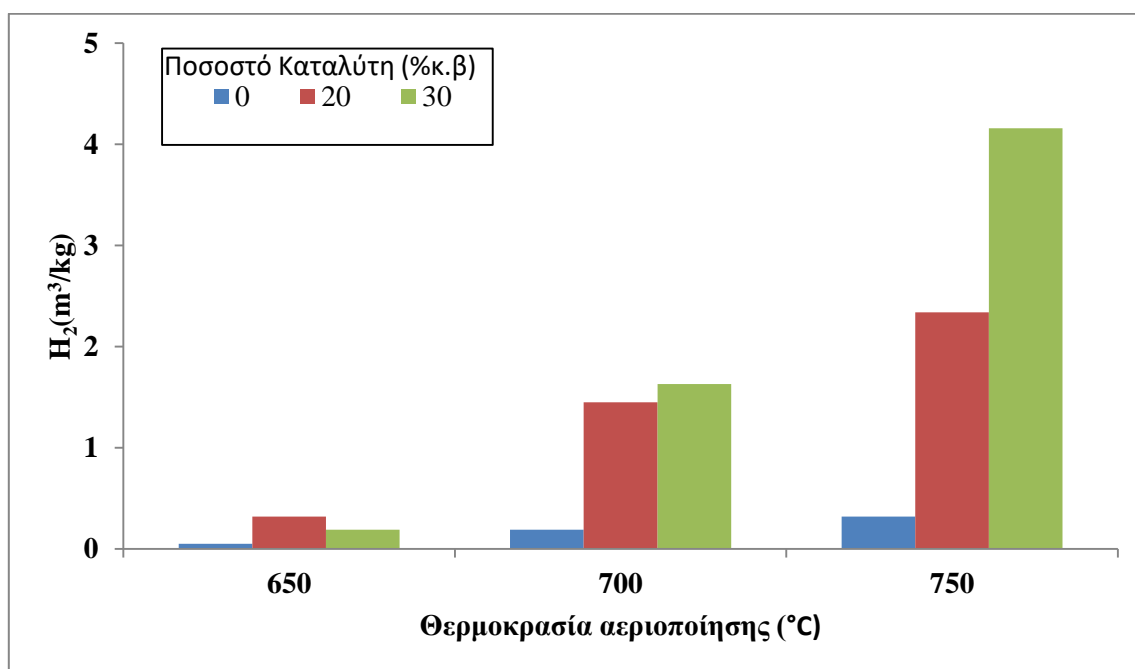
4.4.2 Καταλύτης Li₂CO₃

Στον Πίνακα 4.7 και στα Σχήματα 4.10 και 4.11, παρουσιάζονται η απόδοση σε αέριο, η σύσταση του αερίου, η απόδοση σε υδρογόνο (m³/kg) και η ανώτερη θερμογόνος δύναμη, για διαφορετικές ποσότητες καταλύτη, που κυμαίνονται από 0% μέχρι 30% κ.β εξανθρακώματος, παρουσία παιπάλης με λόγο Ca/C=1 και σε διαφορετικές θερμοκρασίες, που κυμαίνονται από 650°C μέχρι 750°C.

Πίνακας 4.7: Απόδοση και προϊόντα συναρτήσει της θερμοκρασίας αεριοποίησης και της ποσότητας του καταλύτη Li₂CO₃, παρουσία παιπάλης με λόγο Ca/C=1

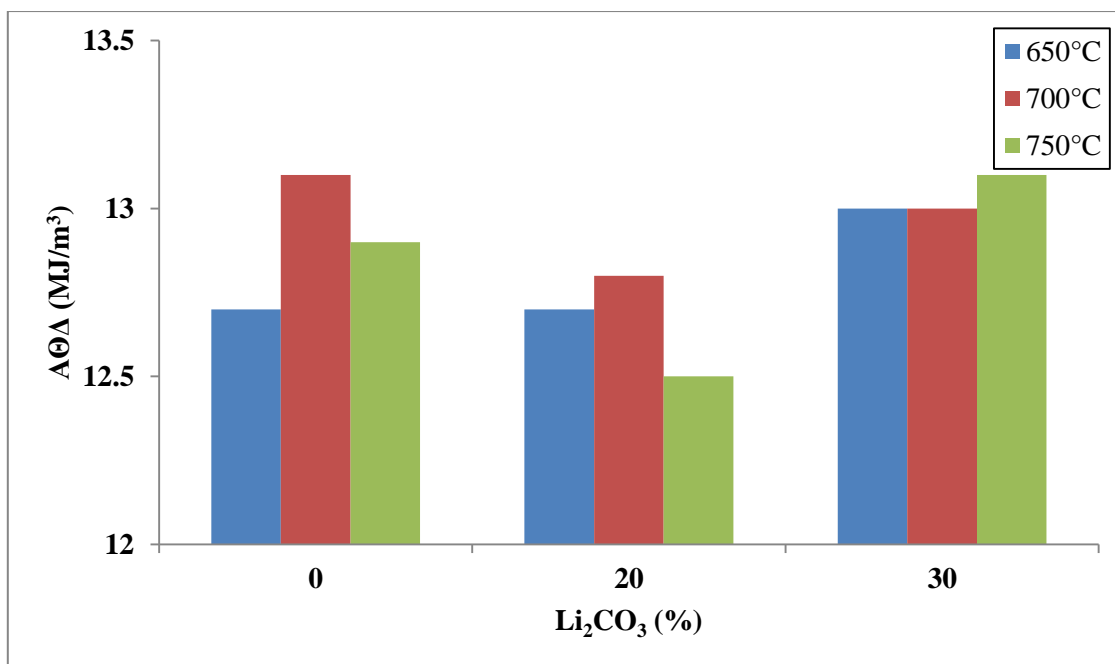
Ποσοστό καταλύτη (% wt)	Θερμοκρασία (°C)	Απόδοση (%)	Σύσταση αερίου (mol%)					ΑΘΔ αερίου (MJ/m ³)
			H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C _x H _y	
0	650	10	45.3	1.7	52.5	0.5	0.06	12.7
	700	33.8	67.9	3.0	26.6	2.6	0.05	13.1
	750	57.5	74.8	6.7	15.1	3.4	0.04	12.9
20	650	10.2	85.2	2.2	11.8	0.7	0.07	12.7
	700	34.4	90.2	3.4	5.0	1.4	0.01	12.8
	750	58.5	91.3	6.8	0.0	1.9	0.00	12.5
30	650	11.1	70.0	0.5	28.6	0.8	0.06	13.0
	700	37.4	89.6	1.1	8.4	1.0	0.02	13.0
	750	68.6	94.1	1.5	2.7	1.6	0.01	13.1

Από τον Πίνακα 4.7, παρατηρείται ότι μετά την προσθήκη καταλύτη Li_2CO_3 (για ποσότητες που κυμαίνονται από 20% μέχρι 30% κ.β εξανθρακώματος και σε θερμοκρασία από 650°C μέχρι 750°C), αυξήθηκε η απόδοση σε αέριο, με αποτέλεσμα να αυξηθούν σημαντικά τα ποσοστά σε υδρογόνο (αφού σχεδόν όλες οι αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου είναι ενδόθερμες), εις βάρος του μονοξειδίου του άνθρακα που μειώθηκε σημαντικά. Για ποσοστό καταλύτη 20% κ.β, τα επίπεδα διοξειδίου του άνθρακα αυξήθηκαν λίγο, ενώ για ποσοστό καταλύτη 30% κ.β τα επίπεδα διοξειδίου του άνθρακα μειώθηκαν σημαντικά. Επίσης, μειώθηκαν τα ποσοστά σε μεθάνιο και ελαφρούς υδρογονάνθρακες (με εξαίρεση την θερμοκρασία 650°C), άρα ευνοήθηκε η αντίδραση (4.6), ενώ η ανώτερη θερμογόνος δύναμη παρέμεινε σε ίδια περίπου επίπεδα. Ακόμα, για την ίδια ποσότητα καταλύτη, με την αύξηση της θερμοκρασίας, η απόδοση σε αέριο και το ποσοστό σε υδρογόνο αυξήθηκαν, η ανώτερη θερμογόνος δύναμη παρέμεινε σε ίδια περίπου επίπεδα, τα ποσοστά σε διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο αυξήθηκαν, λόγω των αντιδράσεων (4.2) και (4.4), ενώ τα ποσοστά σε μονοξείδιο του άνθρακα και ελαφρούς υδρογονάνθρακες μειώθηκαν, οπότε ευνοήθηκαν οι αντιδράσεις (4.5) και η αντίστροφη (4.6). Επιπλέον, για ποσοστό καταλύτη 30% κ.β και θερμοκρασία 750°C, παράχθηκε το μέγιστο ποσοστό σε υδρογόνο (94.1%), ενώ για ποσοστό καταλύτη 30% κ.β και θερμοκρασία 650°C, παράχθηκε το ελάχιστο ποσοστό σε διοξείδιο του άνθρακα (0.5%).



Σχήμα 4.10: Απόδοση σε H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ποσότητας του καταλύτη Li_2CO_3 , παρουσία παιπάλης με λόγο $\text{Ca/C}=1$

Από το Σχήμα 4.10, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αεριοποίησης και το ποσοστό του καταλύτη Li_2CO_3 , αυξάνεται η απόδοση σε υδρογόνο (με εξαίρεση το ποσοστό 30% κ.β στους 650°C, στο οποίο η απόδοση σε υδρογόνο είναι μικρότερο από το ποσοστό 20% κ.β στην ίδια θερμοκρασία). Ακόμα, για ποσοστό καταλύτη 30% κ.β και θερμοκρασία 750°C, υπάρχει η μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο (4.16 m^3/kg).



Σχήμα 4.11: Θερμαντική ικανότητα αερίου συναρτήσει της ποσότητας του καταλύτη Li_2CO_3 και της θερμοκρασίας, παρουσία παιπάλης με λόγο $\text{Ca/C}=1$

Από το Σχήμα 4.11, παρατηρείται ότι η προσθήκη του καταλύτη Li_2CO_3 σε ποσοστό 20-30% κ.β, ενώ για θερμοκρασία 650°C αύξησε την θερμαντική ικανότητα του αερίου, για θερμοκρασία πάνω από 700°C την μείωσε ελάχιστα (με εξαίρεση για ποσοστό καταλύτη 30% κ.β στους 750°C).

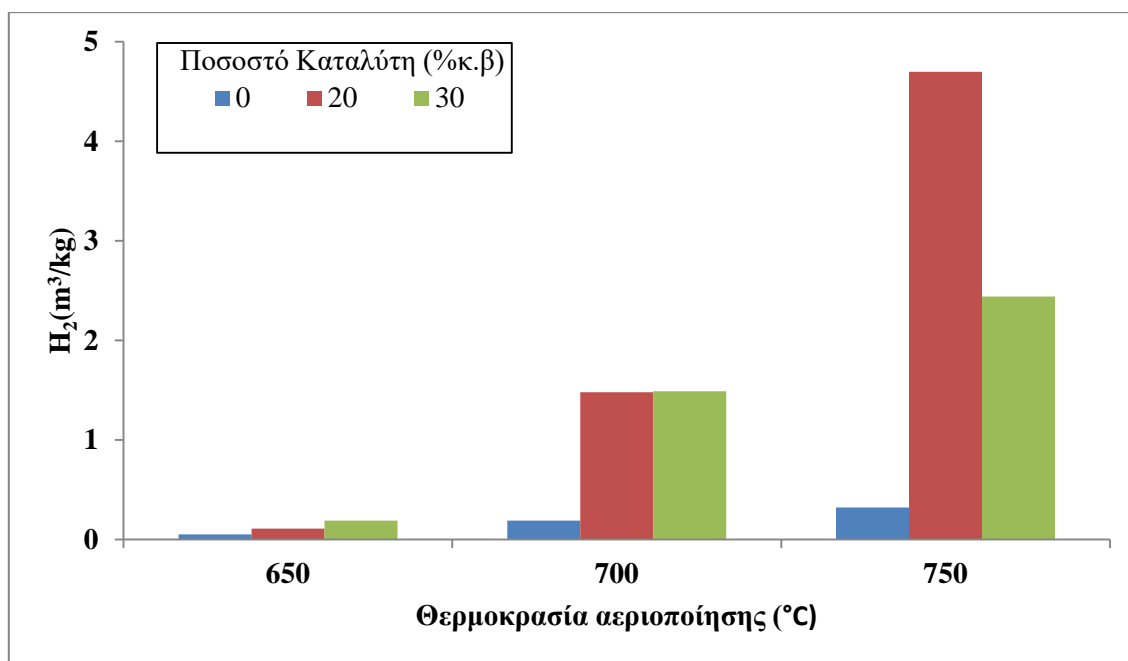
4.4.3 Καταλύτης Na_2CO_3

Στον Πίνακα 4.8 και στα Σχήματα 4.12 και 4.13, παρουσιάζονται η απόδοση σε αέριο, η σύσταση του αερίου, η απόδοση σε υδρογόνο (m^3/kg) και η ανώτερη θερμογόνος δύναμη, για διαφορετικές ποσότητες καταλύτη, που κυμαίνονται από 0% μέχρι 30% κ.β εξανθρακώματος, παρουσία παιπάλης με λόγο $\text{Ca/C}=1$ και σε διαφορετικές θερμοκρασίες, που κυμαίνονται από 650°C μέχρι 750°C .

Πίνακας 4.8: Απόδοση και προϊόντα συναρτήσει της θερμοκρασίας αεριοποίησης και της ποσότητας του καταλύτη Na_2CO_3 , παρουσία παιπάλης με λόγο $\text{Ca/C}=1$

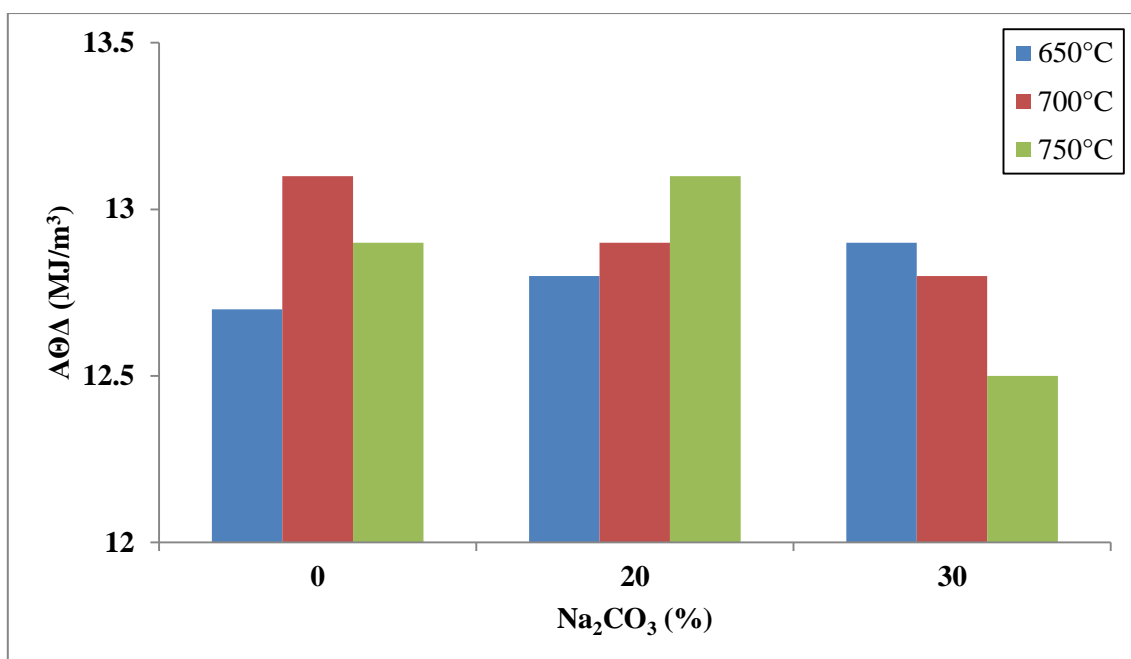
Ποσοστό καταλύτη (% wt)	Θερμοκρασία ($^\circ\text{C}$)	Απόδοση (%)	Σύσταση αερίου (mol%)					ΑΘΔ αερίου (MJ/m^3)
			H_2	CO_2	CO	CH_4	C_xH_y	
0	650	10	45.3	1.7	52.5	0.5	0.06	12.7
	700	33.8	67.9	3.0	26.6	2.6	0.05	13.1
	750	57.5	74.8	6.7	15.1	3.4	0.04	12.9
20	650	10.2	59.8	0.5	39.3	0.4	0.04	12.8
	700	34.4	89.1	0.8	9.5	0.6	0.02	12.9
	750	68.7	95.9	2.0	0.3	1.8	0.01	13.1
30	650	10.9	70.6	0.3	28.7	0.4	0.03	12.9
	700	36.8	88.9	2.1	8.0	1.1	0.01	12.8
	750	63.7	90.5	7.0	0.3	2.2	0.01	12.5

Από τον Πίνακα 4.8 παρατηρείται ότι μετά την προσθήκη καταλύτη Na_2CO_3 , (για ποσότητες που κυμαίνονται από 20% μέχρι 30% και σε θερμοκρασία από 650°C μέχρι 750°C), αυξήθηκε η απόδοση σε αέριο, με αποτέλεσμα να αυξηθούν σημαντικά τα ποσοστά σε υδρογόνο (έως 21% για ποσοστό καταλύτη 20% κ.β εξανθρακώματος στους 750°C). Αντίθετα, τα ποσοστά σε μονοξείδιο του άνθρακα μειώθηκαν σημαντικά (έως και 0.3%). Επίσης, μειώθηκαν τα ποσοστά σε διοξείδιο του άνθρακα (με εξαίρεση την θερμοκρασία 750°C για ποσοστό καταλύτη 30%), μεθάνιο και ελαφρούς υδρογονάνθρακες, ενώ η ανώτερη θερμογόνος δύναμη παρέμεινε σε ίδια περίπου επίπεδα. Ακόμα, για την ίδια ποσότητα καταλύτη, με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξήθηκαν η απόδοση σε αέριο και το ποσοστό σε υδρογόνο (αφού σχεδόν όλες οι αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου είναι ενδόθερμες), η ανώτερη θερμογόνος δύναμη παρέμεινε στα ίδια περίπου επίπεδα, ενώ τα ποσοστά σε διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο αυξήθηκαν, οπότε ευνοήθηκαν οι αντιδράσεις (4.2) και (4.4). Τα ποσοστά σε μονοξείδιο του άνθρακα και ελαφρούς υδρογονάνθρακες μειώθηκαν, καθώς έλαβαν χώρα οι αντιδράσεις (4.5) και η αντίστροφη (4.6). Επιπλέον, για ποσοστό καταλύτη 20% κ.β. και θερμοκρασία 750°C, παράχθηκε το μέγιστο ποσοστό σε υδρογόνο (95.9%), το ελάχιστο ποσοστό σε μονοξείδιο του άνθρακα (0.3%) και σχετικά χαμηλό ποσοστό σε διοξείδιο του άνθρακα (2%), ενώ για ποσοστό καταλύτη 30% κ.β. παρατηρείται ότι δεν αυξήθηκε περαιτέρω το ποσοστό του H_2 στο αέριο προϊόν.



Σχήμα 4.12: Απόδοση σε H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ποσότητας του καταλύτη Na_2CO_3 , παρουσία παιπάλης με λόγο $\text{Ca/C}=1$

Από το Σχήμα 4.12, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αεριοποίησης και το ποσοστό του καταλύτη Na_2CO_3 , αυξάνεται η απόδοση σε υδρογόνο (με εξαίρεση το ποσοστό 30% κ.β στους 750°C, στο οποίο η απόδοση σε υδρογόνο είναι μικρότερη από το ποσοστό 20% κ.β στους 750°C). Ακόμα, για ποσοστό καταλύτη 20% κ.β και θερμοκρασία 750°C, υπάρχει η μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο (4.7 m^3/kg).

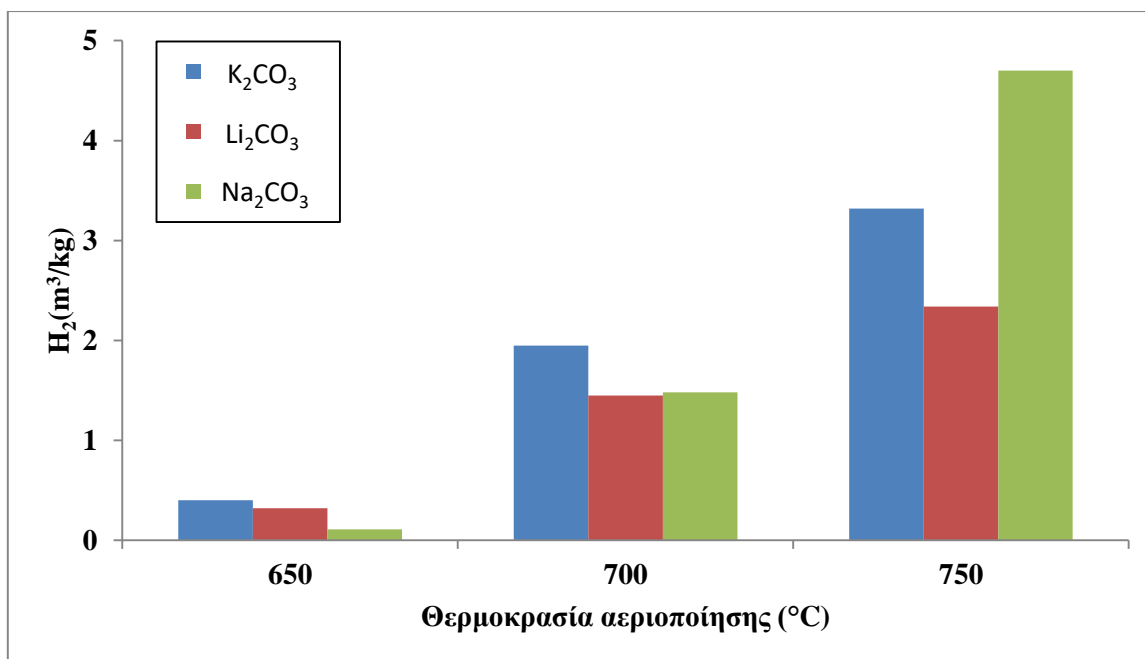


Σχήμα 4.13: Θερμαντική ικανότητα αερίου συναρτήσει της ποσότητας του καταλύτη και της θερμοκρασίας, παρουσία παιπάλης με λόγο Ca/C=1

Από το Σχήμα 4.13, παρατηρείται ότι η προσθήκη του καταλύτη Na₂CO₃ σε ποσοστό 20-30% κ.β, ενώ για θερμοκρασία 650°C αύξησε την θερμαντική ικανότητα του αερίου, για θερμοκρασία πάνω από 700°C την μείωσε ελάχιστα (με εξαίρεση για ποσοστό καταλύτη 20% κ.β στους 750°C).

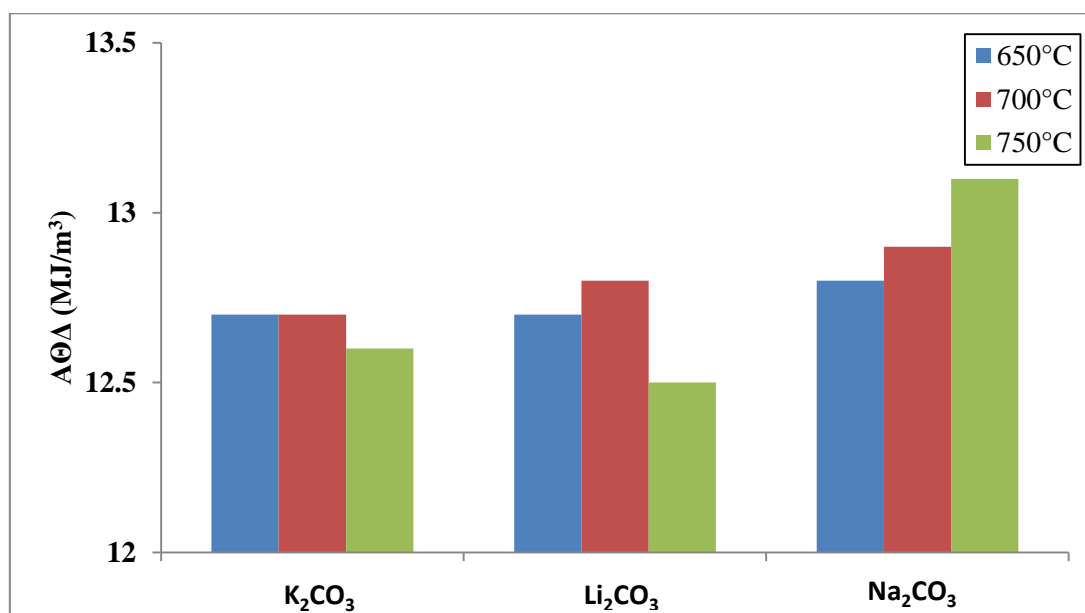
4.4.4 Σύγκριση καταλυτών

Στα Σχήματα 4.14 και 4.15, παρουσιάζονται η σύγκριση των καταλυτών, όσον αφορά την απόδοση σε υδρογόνο και την θερμαντική ικανότητα, για ποσοστά καταλυτών 20% κ.β, παρουσία παιπάλης με λόγο Ca/C=1 και σε διαφορετικές θερμοκρασίες, που κυμαίνονται από 650°C μέχρι 750°C.



Σχήμα 4.14: Απόδοση σε H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας και των καταλυτών (20% wt) παρουσία παιπάλης με λόγο $Ca/C=1$

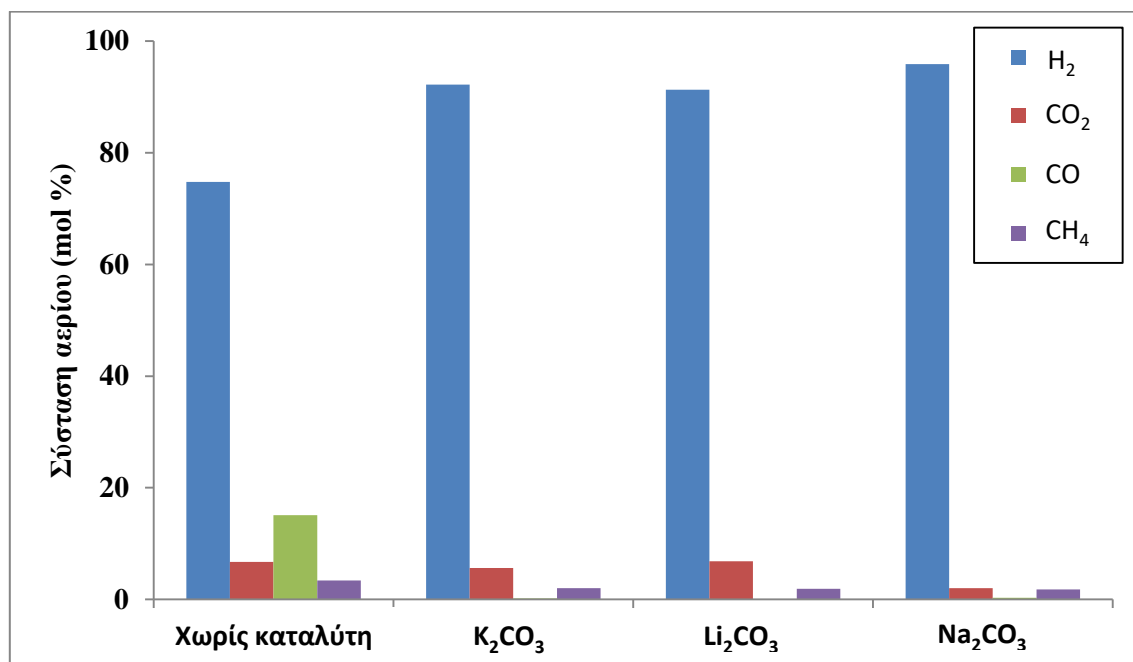
Από το Σχήμα 4.14, παρατηρείται ότι για το ίδιο ποσοστό καταλύτη, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται και η απόδοση σε υδρογόνο. Επίσης, σε θερμοκρασίες μέχρι 700°C, ο καταλύτης K_2CO_3 δίνει υψηλότερη απόδοση σε υδρογόνο, σε σχέση με τους άλλους δυο καταλύτες, ενώ για θερμοκρασία 750°C, ο καταλύτης Na_2CO_3 δίνει την υψηλότερη απόδοση σε υδρογόνο (4.7 m³/kg).



Σχήμα 4.15: Θερμαντική ικανότητα αερίου συναρτήσει της θερμοκρασίας και των καταλυτών (20% wt) παρουσία παιπάλης με λόγο $Ca/C=1$

Από το Σχήμα 4.15, παρατηρείται ότι για το ίδιο ποσοστό καταλύτη (20% κ.β) και για θερμοκρασία μέχρι τους 700°C, οι τρεις καταλύτες έχουν σαν αποτέλεσμα παρόμοια θερμαντική ικανότητα του αερίου προϊόντος. Όμως, για θερμοκρασία 750°C, παρουσία του καταλύτη Na_2CO_3 η θερμαντική ικανότητα του αερίου είναι ψηλότερη (13.1 MJ/m³).

Στο Σχήμα 4.16, παρουσιάζεται η σύσταση του αερίου με και χωρίς καταλύτες (ποσοστό καταλυτών 20% wt), παρουσία παιπάλης με λόγο $\text{Ca/C}=1$ και για θερμοκρασία 750°C.



Σχήμα 4.16: Σύσταση αερίου συναρτήσει των καταλυτών (20% wt) σε θερμοκρασία 750°C, παρουσία παιπάλης με λόγο $\text{Ca/C}=1$

Από το Σχήμα 4.16, παρατηρείται ότι η προσθήκη καταλυτών αύξησε σημαντικά το ποσοστό σε υδρογόνο (από 74.8% χωρίς καταλύτη, σε 91.3-95.9% με καταλύτη), μείωσε σε μηδενικά επίπεδα το μονοξείδιο του άνθρακα και τους ελαφρούς υδρογονάνθρακες (δεν φαίνονται στο διάγραμμα), μείωσε το ποσοστό σε διοξείδιο του άνθρακα (με εξαίρεση τον καταλύτη Li_2CO_3) και μεθάνιο (περίπου 1.5%), υποδηλώνοντας ότι ευνοήθηκαν οι ενδόθερμες αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου (4.2, 4.6) και η χημική ισορροπία της αντίδρασης μετάπτωσης αερίου-νερού (4.5) μετατοπίστηκε προς τα δεξιά. Επίσης, τα πολύ χαμηλά ποσοστά σε διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα στο αέριο προϊόν, είναι πλεονεκτικά στην παραγωγή υδρογόνου για χρήση ως καύσιμο, στην παραγωγή συνθετικών βιοκαυσίμων και στην παραγωγή χημικών προστιθέμενης αξίας [49,51]. Τέλος, από τους τρεις καταλύτες, ο καταλύτης Na_2CO_3 έδωσε το υψηλότερο ποσοστό σε υδρογόνο (95.9%) και το χαμηλότερο ποσοστό σε διοξείδιο του άνθρακα (2%). Τα ποσοστά σε μονοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο στο αέριο προϊόν ήταν παρόμοια και για τους τρεις καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν.

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα

Μετά την πυρόλυση στους 600°C, στο εξανθράκωμα των στέμφυλων διαπιστώθηκαν τα εξής:

- Τα ποσοστά μόνιμου άνθρακα και τέφρας αυξήθηκαν σημαντικά σε σχέση με το αρχικό υλικό (70% και 30% αντίστοιχα).
- Δεν υπήρχε καθόλου θείο.
- Η τέφρα των στέμφυλων περιείχε υψηλό ποσοστό σε κάλιο (34% K_2O) και σημαντικά ποσοστά σε ασβέστιο (17% CaO) και φώσφορο (9.7% P_2O_5), ενώ η παιπάλη περιείχε υψηλό ποσοστό σε ασβέστιο (94.5% CaO).

Κατά την αεριοποίηση των στέμφυλων μέχρι τους 750°C, χωρίς την προσθήκη παιπάλης και καταλυτών, παρατηρήθηκαν τα εξής:

- Η απόδοση σε αέριο ήταν αρκετά υψηλή (57.5%). Μπορεί να οφείλεται εκτός από την θερμοκρασία και στο υψηλό ποσοστό σε κάλιο που εντοπίστηκε στην τέφρα και πιθανόν να λειτουργήσει ως καταλύτης.
- Τα ποσοστά σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα ήταν υψηλά (51.2% και 38.5% αντίστοιχα), ενώ τα ποσοστά σε μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο και ελαφρούς υδρογονάνθρακες ήταν χαμηλά (9.2%, 1% και 0.03% αντίστοιχα).

Μετά την προσθήκη παιπάλης σε μορφή υδροξειδίου του ασβεστίου $Ca(OH)_2$, για διαφορετικούς λόγους Ca/C (από 0.5 μέχρι 2) και σε θερμοκρασία μέχρι τους 750°C, διαπιστώθηκαν τα εξής:

- Ο βέλτιστος λόγος για την απορρόφηση του CO_2 ήταν $Ca/C=1$.
- Για λόγο $Ca/C=1$, έγινε απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα σε θερμοκρασία έως 700°C σε ποσοστό 92.2-95.2%, ενώ στους 750°C η απορρόφηση ήταν 82.6%, λόγω της μερικής αποσύνθεσης του ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$).
- Για λόγο $Ca/C=1$ και θερμοκρασία 750°C, το αέριο περιείχε 74.8% υδρογόνο (αύξηση περίπου 23.6% σε σχέση με την αεριοποίηση χωρίς παιπάλη), ενώ η ανώτερη θερμογόνος δύναμη ήταν 12.9 MJ/m³ (αύξηση κατά 4.7 MJ/m³).

Μετά την προσθήκη καταλυτών σε ποσοστά από 10% έως 30% κ.β εξανθρακώματος και σε θερμοκρασίες μέχρι 750°C, διαπιστώθηκαν τα εξής:

- Αύξηση της απόδοσης σε αέριο και της απόδοσης σε υδρογόνο (από 74.8% χωρίς καταλύτη και για θερμοκρασία 750°C, σε 91.3-95.9% με προσθήκη καταλυτών 20% κ.β και θερμοκρασία 750°C), ενώ σημειώθηκε περαιτέρω μείωση του ποσοστού σε διοξείδιο του άνθρακα με εξαίρεση τον καταλύτη Li_2CO_3 (από 6.7% χωρίς καταλύτη και για θερμοκρασία 750°C, σε 2-5.6% με προσθήκη καταλυτών 20% κ.β και θερμοκρασία 750°C).
- Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη παρέμεινε σε ίδια περίπου επίπεδα.

- Για εμποτισμό του εξανθρακώματος με καταλύτη σε ποσοστό 20% κ.β, η ενεργότητα των καταλυτών αυξήθηκε ως εξής: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Li}_2\text{CO}_3$, ενώ για εμποτισμό με καταλύτη σε ποσοστό 30%, η ενεργότητα των καταλυτών αντιστράφηκε ως εξής: $\text{Li}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Έτσι, γνωρίζοντας ότι το κόστος του καταλύτη αυξάνεται με την προστιθέμενη ποσότητα, ότι ο καταλύτης λίθιου είναι πιο ακριβός από το νάτριο και ότι το νάτριο για ποσοστό 20% έδειξε καλύτερη καταλυτική ενεργότητα, δίνοντας μια απόδοση σε υδρογόνο $4.7 \text{ m}^3/\text{kg}$, ποσοστό σε υδρογόνο 95.9% και διοξείδιο του άνθρακα 2%, μπορεί να συμπεράνει κανείς ότι το Na_2CO_3 είναι η καλύτερη επιλογή στην συγκεκριμένη περίπτωση.

Εν κατακλείδι, η καταλυτική αεριοποίηση με ατμό των στέμφυλων, παρουσία παιπάλης από απόβλητα λατομείου επεξεργασίας λεπτομερών αδρανών, ως απορροφητικό υλικό για την συγκράτηση του διοξειδίου του άνθρακα από τα αέρια προϊόντα, έχει πολλά πλεονεκτήματα.

- Αρχικά, έδειξε πολύ καλά αποτελέσματα για την παραγωγή υδρογόνου υψηλής καθαρότητας, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αέριο καύσιμο και είναι φιλικό προς το περιβάλλον.
- Επίσης, αποτρέπει την εκπομπή CO_2 στην ατμόσφαιρα (κύριο αέριο του θερμοκηπίου), το οποίο έχει θετικό αντίκτυπο τόσο στο περιβάλλον όσο και στην υγεία των ανθρώπων.
- Τέλος, επωφελούνται οικονομικά οι βιομηχανίες παραγωγής κρασιού και οικοδομικών υλικών, χρησιμοποιώντας τα απόβλητά τους για ίδια παραγωγή ενέργειας.

Βιβλιογραφία

- [1] Βάμβουκα Δ., Βιομάζα, βιοενέργεια και περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιόλα (2009).
- [2] G. Berndes, M. Hoogwijk, R. van den Broek, The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies, Biomass Bioenergy 25 (2003) 1-28.
- [3] N. S. Bentsen & C. Felby, Biomass for energy in the European Union- a review of bioenergy resource assessments, Biotechnol Biofuels 5 (2012) 25.
- [4] V. P. Aravani, H. Sun. et al, Agricultural and livestock sector's residues in Greece & China: Comparative qualitative and quantitative characterization for assessing their potential for biogas production, Renew. Sustain. Energy Rev. 154 (2022) 111821.
- [5] Ελληνική στατιστική αρχή, <https://www.statistics.gr/en/statistics/-/publication/SPG06/-> (2019)
- [6] Κέντρο ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Κ.Α.Π.Ε), <https://www.iene.gr/energyb2b-/articlefiles/biomaza/christou.pdf>
- [7] Γραμμέλης Π., Διδακτορική διατριβή, 'Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης', Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, ΕΜΠ (2003).
- [8] Κέντρο ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Κ.Α.Π.Ε), http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass_guide.pdf
- [9] Αγραφιώτη Ε., Διδακτορική διατριβή, 'Παραγωγή εξανθρακώματος από βιομάζα για περιβαλλοντικές εφαρμογές', Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης (2014).
- [10] <http://www.agroenergy.gr/categories/%CE%B2%CE%B9%CE%BF%CE%B1%CE%AD%CF%81%CE%B9%CE%BF>
- [11] S. S. Siwal, Q. Zhang et al, Energy production from steam gasification processes and parameters that contemplate in biomass gasifier - A review, Bioresource Technology 297 (2020) 122481.
- [12] M. Aziz, A. Darmawan & F. B. Jungsa, Hydrogen production from biomasses and waste: A technological review, Int. J. Hydrogen Energy 46 (2021) 33756-33781.
- [13] H. O. Kargbo, K. Siew Ng & A. N. Phan, Evaluation of the economic feasibility of a two-stage gasification system for hydrogen, liquid fuels and energy production from residues, Energy Conv. Management 253 (2022) 115126.
- [14] W. Lam et al, Progress in techniques of biomass conversion into syngas, J. Energy Inst. 88 (2015) 151-156.

- [15] B. Pandey, Y. K. Prajapati & P. N. Sheth, Recent progress in thermochemical techniques to produce hydrogen gas from biomass: A state of the art review, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 25384-25415.
- [16] L. Cao et al, Biorenewable hydrogen production through biomass gasification: A review and future prospects, *Environmental Research* 186 (2020) 109547.
- [17] P. Parthasarathy & K. S. Narayanan, Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield- A review, *Renewable Energy* 66 (2014) 570-579.
- [18] M.Shahbaz et al, The influence of catalysts in biomass steam gasification and catalytic potential of coal bottom ash in biomass steam gasification: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 73 (2017) 468-476.
- [19] P.M. Lv et al, An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed, *Bioresource Technology* 95 (2004) 95-101.
- [20] T.B. Reed, *MSW gasification principle and technology*, Noyes Data Corporation, Park Ridge NJ, (1981)
- [21] S. Luo et al, Hydrogen- rich gas from catalytic steam gasification of biomass in a fixed bed reactor: Influence of particle size on gasification performance, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 1260-1264.
- [22] N. Jand et al, Decomposition of wood particles in fluidized beds, *Ind. Eng. Chem. Research* 44 (2005) 5079-5089.
- [23] S. Rapagna et al, Devolatilization of wood particles in a hoot fluidized bed: product yields and conversion rate, *Biomass Bioenergy* 32 (2008) 1123-1129.
- [24] J. Hernandez et al, Gasification of biomass waste in an entrained flow gasifier: effect of the particle size and the residence time, *Fuel Proc. Technology* 91 (2010) 681-692.
- [25] M. Hu et al, Hydrogen-rich gas production by the gasification of the wet msv (municipal solid waste) coupled with carbon dioxide capture, *Energy* 90 (2015) 857-863.
- [26] X. T. Li et al, Biomass gasification in a circulating fluidized bed, *Biomass Bioenergy* 26 (2004) 171-193.
- [27] B. Acharya et al, An investigation into steam gasification of biomass for hydrogen enriched gas production in presence of CaO, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 1582-1589.
- [28] D. Alvarez et al, Behavior of different calcium-based sorbents in a calcination/carbonation cycle for CO₂ capture, *Energy Fuels* 21 (2007) 1534-1542.
- [29] B. Feng et al, Screening of CO₂ adsorbing materials for zero emission power generation systems, *Energy Fuels* 21 (2007) 426-434.

- [30] H. Gupta & L.S. Fan, Carbonation-calcination cycle using high reactivity calcium oxide for carbon dioxide separation from flue gas, *Ind. Eng. Chem. Research* 41 (2002) 4035-4042.
- [31] A. B. Rao & E.S. Rubin, A technical, economic and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 4467-4475.
- [32] L. Mudge et al, Catalytic steam gasification of biomass for methanol and methane production, *J. Sol. Energy Eng.* 107 (1985) 88-92.
- [33] R. Hallen et al, Alkali catalysis in biomass gasification, *J. analy. Appl. Pyrolysis* 6 (1984) 299-316.
- [34] P.H. Qiu et al, Hydrogen and syngas production from catalytic steam gasification of char derived from ion-exchangeable Na and Ca loaded coal, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 12034-12048.
- [35] Y. Zhang et al, Potassium catalytic hydrogen production in sorption enhanced gasification of biomass with steam, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 4234-4243.
- [36] D.F De Groot, Kinetics of gasification of douglas fir and cottonwood chars by carbon dioxide, *Fuel* 63 (1984) 210-216.
- [37] M. Shahbaz et al, Application of response surface methodology to investigate the effect of different variables on conversion of palm kernel shell in steam gasification using coal bottom ash, *Applied Energy* 184 (2016) 1306-1315.
- [38] S. Rapagna et al, Steam-gasification of biomass in a fluidized-bed of olivine particles, *Biomass Bioenergy* 19 (2000) 187-197.
- [39] M. Said et al, Effect of nickel impregnation on wood gasification mechanism, *Waste Biomass Valor.* 8 (2017) 2843-2852.
- [40] D. Yao et al, Hydrogen production from biomass gasification using biochar as a catalyst/support, *Bioresource Technology* 216 (2016) 159-164.
- [41] P. Gholkar et al, Catalytic reactive flash volatilisation of microalgae to produce hydrogen or methane-rich syngas, *Applied Catal. B: Environmental* 251 (2019) 326-334.
- [42] Y.F Shen et al, In situ catalytic conversion of tar using rice husk char/ash supported nickel-iron catalyst for biomass pyrolytic gasification combined with the mixing-simulation in fluidized-bed gasifier, *Applied Energy* 160 (2015) 808-819.
- [43] J. Nishikawa et al, Catalytic performance of Ni/CeO-Al₂O₃ modified with noble metals in steam gasification of biomass, *Catalysis Today* 131 (2008) 146-155.
- [44] P. Chaiprasert et al, Effects of promoters on biomass gasification using nickel/dolomite catalyst, *Korean. J. Chem. Engineering* 26 (2009) 1545-1549.

- [45] M.A. Nahil et al, Novel bi-functional Ni-Mg-Al-CaO catalyst for catalytic gasification of biomass for hydrogen production with in situ CO₂ adsorption, RSC Advances 3 (2013) 5583-5590.
- [46] Demirbas MF, Microalgae as a feedstock for biodiesel, Energy Educ. Sci Technol Part A, (2010); 25:31-43.
- [47] Σφακιωτάκης Σ., Διδακτορική διατριβή, 'Μελέτη για την αξιοποίηση των στερεών αγροτικών, αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων της Κρήτης για παραγωγή ενέργειας-θερμικές και κινητικές αναλύσεις', Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης (2016).
- [48] D. Vamvuka, E. Afthentopoulos & S. Sfakiotakis, H₂-rich gas production from steam gasification of a winery waste and its blends with industrial wastes. Effect of operating parameters on gas quality and efficiency, Renew. Energy 197 (2022) 1224-1232.
- [49] D. Vamvuka, S. Sfakiotakis, O. Pantelaki, Evaluation of gaseous and solid products from the pyrolysis of waste biomass blends for energetic and environmental applications, Fuel 236 (2019) 574-582.
- [50] P. Lahijani et al, Conversion of the greenhouse gas CO₂ to the fuel gas CO via Boudouard reaction: a review, Renew. Sustain. Energy Reviews 41 (2015) 615-632.
- [51] S. Ning et al, Hydrogen-rich syngas produced by catalytic steam gasification of corncob char, Biomass and Bioenergy 117 (2018) 131-136.

Παράρτημα

m/z	CO ₂	CH ₄	CO	H ₂	NH ₃	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂ O	Ar
2				100 (149)							
12	6		4.5								
13		7.7				3.5					
14		15.6	0.6		2.2	6.3		3.9	25		
15		85.8			7.5		4.6	5.9	39		
16	8.5	100 (719)	0.9		80						
17					100					23	
18										100 (1389)	
20											20
24						3.7					
25						11.7	4.2				
26						62.3	23	11.3	76		
27						64.8	33.3	38.4	37.9		
28	11.4		100 (704)			100 (1331)	100 (998)		59.1		
29			1.1				21.7		100 (2500)		
30			0.2				26.2				
37								13.4			
38								20.3	4.9		
39								74	16.2		
40								29			100
41								100 (1799)	12.4		
42								69.6	5.1		
43									22.3		
44	100 (1042)								26.2		

Πίνακας Π1: Εντάσεις θραυσμάτων αέριων ενώσεων (% μέγιστου) και συντελεστής βαθμονόμησης (σε παρένθεση, mg/(A•sec)) [47]