



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ
ΠΟΡΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Πειραματική μελέτη αεριοποίησης στερεών καυσίμων με ατμό σε σταθερή κλίνη. Επίδραση καταλυτών στην ποιότητα και το ενεργειακό περιεχόμενο του αερίου προϊόντος.

Μπέρκης Μιχάλης

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθ. ΒΑΜΒΟΥΚΑ ΔΕΣΠΟΙΝΑ (επιβλέπουσα)

Επικ. Καθ. ΠΕΤΡΑΚΗΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ

Δρ. ΣΦΑΚΙΩΤΑΚΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ (ΕΔΙΠ)

Χανιά 1/12/2023

Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία αποτελεί διπλωματική εργασία του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Πριν την παρουσία των αποτελεσμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω ορισμένους από τους ανθρώπους που γνώρισα, συνεργάστηκα μαζί τους και έπαιξαν πολύ σημαντικό ρόλο στην πραγματοποίησή και ολοκλήρωσή της.

Πρώτα από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια της διπλωματικής εργασίας, Καθηγήτρια Βάμβουκα Δέσποινα για την πολύτιμη καθοδήγησή της, την στήριξή της, την εμπιστοσύνη αλλά και την εκτίμηση που μου έδειξε. Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Διδάκτορα Σφακιωτάκη Στυλιανό αλλά και τον Επίκουρο καθηγητή Πετράκη Ευάγγελο που δέχθηκαν να είναι μέλη της τριμελούς επιτροπής αξιολόγησης της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου Αντώνιο και Μαρία, καθώς και τον αδερφό μου Γεώργιο, που με υπομονή και κουράγιο μου πρόσφεραν την απαραίτητη ηθική συμπαράσταση για την ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας, την οποία θα ήθελα να τους την αφιερώσω.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία, στοχεύει στην μελέτη της αεριοποίησης με ατμό υπολειμμάτων καλλιέργειας ηλίανθου, χρησιμοποιώντας παιπάλη από απόβλητα λατομείου επεξεργασίας αδρανών, ως απορροφητικό υλικό για την συγκράτηση του διοξειδίου του άνθρακα από τα αέρια προϊόντα, καθώς και ανθρακικά αλκάλια (K, Li, Na) ως καταλύτες. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε σύστημα σταθερής κλίνης. Εξετάσθηκαν η επίδραση της παιπάλης (για διαφορετικούς λόγους Ca/C που κυμάνθηκαν από 0.25 μέχρι 2), των καταλυτών (για διαφορετικά ποσοστά εμποτισμού καταλύτη που κυμάνθηκαν από 10% έως 30% κ.β του βιοεξανθρακώματος) και της θερμοκρασίας αεριοποίησης (από 600°C μέχρι 750°C), στη μετατροπή του καυσίμου, στην σύσταση του αερίου, την απόδοση σε υδρογόνο και την ανώτερη θερμογόνο δύναμη. Για λόγο $Ca/C = 0.5$, έγινε απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα 94.2% σε θερμοκρασία 750°C. Το αέριο περιείχε 45.4% υδρογόνο, 52.1% μονοξείδιο του άνθρακα και 0.9% διοξείδιο του άνθρακα. Για εμποτισμό του εξανθρακώματος με καταλύτη σε ποσοστά 20% και 30% κ.β, η ενεργότητα των καταλυτών ως προς την απόδοση σε H_2 αυξήθηκε ως εξής: $K_2CO_3 > Na_2CO_3 > Li_2CO_3$. Το ανθρακικό κάλιο για ποσοστό 20% έδωσε απόδοση σε υδρογόνο 2.47m³/kg (ποσοστό σε υδρογόνο 83.6%, μονοξείδιο του άνθρακα 6.9% και διοξείδιο του άνθρακα 4.4% στο αέριο μείγμα).

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	2
Περίληψη	3
Κεφάλαιο 1.....	7
Εισαγωγή.....	7
Κεφάλαιο 2.....	9
Θεωρητικό Μέρος.....	9
2.1 Αγροτική Βιομάζα.....	9
2.1.1. Είδη αγροτικής βιομάζας, αφθονία και ενεργειακό δυναμικό.	9
2.1.2 Τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης	11
Τα πλεονεκτήματα/μειονεκτήματα που προκύπτουν από την αξιοποίηση της βιομάζας:	14
2.2 Αεριοποίηση Αγροτικής Βιομάζας	15
2.2.1. Βασικές αρχές διεργασίας	15
2.2.2 Τεχνολογίες μετατροπής σε ενέργεια	16
2.3. Αεριοποίηση Αγροτικής βιομάζας με Ατμό.....	21
2.3.1. Χημικές Αντιδράσεις.....	21
2.3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία αεριοποίησης με ατμό.....	23
2.3.3. Χρήση καταλυτών	24
Κεφάλαιο 3.....	28
Πειραματικό μέρος	28
3.1. Προ-επεξεργασία και Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων	28
3.1.1. Συλλογή δειγμάτων και καταλυτών-προεργασία	28
3.1.2. Προσεγγιστική, Στοιχειακή Ανάλυση και Προσδιορισμός Θερμογόνου Δύναμης.....	30
3.2. Εξοπλισμός και Μεθοδολογία Πειραμάτων.....	31
3.2.1. Σύστημα Αντιδραστήρα Σταθερής Κλίνης.....	31
3.2.2. Πειραματική Διαδικασία Πυρόλυσης.....	32
3.2.3. Πειραματική Διαδικασία Αεριοποίησης.....	33
3.3. Χημικές Αναλύσεις Προϊόντων	33
3.3.1. Προϊόντα Πυρόλυσης	33
3.3.2. Προϊόντα Αεριοποίησης	34
3.3.3. Επεξεργασία Δεδομένων	35
Κεφάλαιο 4.....	38

4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Υλικών.....	38
4.2 Απόδοση και χαρακτηρισμός προϊόντων πυρόλυσης	39
4.3. Απόδοση και προϊόντα αεριοποίησης με ατμό με και χωρίς δέσμευση CO ₂	42
4.3.1. Αεριοποίηση χωρίς δέσμευση CO ₂	42
4.3.2. Αεριοποίηση με δέσμευση CO ₂	44
4.4. Απόδοση και προϊόντα αεριοποίησης με ατμό με δέσμευση CO ₂ και χρήση καταλυτών.46	
4.4.1. Καταλύτης K ₂ CO ₃	46
4.4.2. Καταλύτης Li ₂ CO ₃	49
4.4.3. Καταλύτης Na ₂ CO ₃	52
4.4.4. Σύγκριση Καταλυτών	55
Κεφάλαιο 5.....	58
Συμπεράσματα	58
Παραρτήματα	60
Βιβλιογραφία	61

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Ο παγκόσμιος πληθυσμός την σημερινή εποχή αυξάνεται συνεχώς, ως αποτέλεσμα να αυξάνονται οι ανάγκες και οι απαιτήσεις για μία πιο βιώσιμη ζωή. Για την κάλυψη αυτών των αναγκών παρατηρήθηκε ότι τα ορυκτά καύσιμα δεν αποτελούν πλέον βιώσιμη λύση, καθώς προκύπτουν πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα από την χρήση τους (φαινόμενο θερμοκηπίου, κλιματική αλλαγή κ.λπ.) και τα αποθέματά τους εξαντλούνται με πολύ γρήγορους ρυθμούς, με αποτέλεσμα πολλές χώρες να δεσμεύονται για την εισαγωγή τους, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο πολιτικοοικονομικές διαταραχές, ακόμα και πολέμους, οι οποίοι επηρεάζουν σε πολύ μεγάλο βαθμό την βιομηχανία από έλλειψη καυσίμου. Όλα αυτά, έχουν ως αποτέλεσμα οι περισσότερες χώρες να στρέφονται προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ), όπως είναι η αιολική, η υδροηλεκτρική, η γεωθερμία, η ηλιακή και η ενέργεια παραγόμενη από χρήση βιομάζας.

Ο όρος βιομάζα αποτελεί ουσιαστικά όλα τα προϊόντα, υπολείμματα καθώς και τα απόβλητα της φυτικής και ζωικής προέλευσης, τα οποία με την απαραίτητη επεξεργασία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο, για την παραγωγή ενέργειας. Τα απόβλητα αυτά, μπορεί να προέρχονται είτε από τα γεωργικά και δασικά υπολείμματα όπως (άχυρα, πριονίδια, κουκούτσια ελιάς, κουκούτσια βερίκοκου, κλαδέματα, καυσόξυλα κ.ά.), είτε από ζωικά απόβλητα και υπολείμματα όπως (κοπριά, άχρηστα αλιεύματα κ.ά.), είτε από αστικά υγρά απόβλητα και στερεά απορρίμματα, αλλά και από υπολείμματα της βιομηχανίας τροφίμων και της αγροτικής βιομηχανίας [1].

Η βιομάζα ουσιαστικά μπορεί να θεωρηθεί ως μία από τις πηγές ανανεώσιμης ενέργειας, είναι ανεξάντλητη και η εκμετάλλευσή της μπορεί να αποδώσει λιγότερες εκπομπές σε ορισμένους ρύπους. Η θερμική αξιοποίησή της συνεισφέρει στην εκπομπή του διοξειδίου του άνθρακα. Η παραγωγή της όμως από φυτά έχει ως αποτέλεσμα ελάχιστη ή μηδενική συμβολή στη συσσώρευση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, καθώς εξασφαλίζεται ένα κλειστό κύκλωμα ροής διοξειδίου του άνθρακα, στο οποίο το αέριο απορροφάται από ένα άλλο φυτό με ίδιο ρυθμό με αυτόν της απελευθέρωσής του κατά την καύση βιομάζας. Έτσι, μπορεί να γίνει αντιληπτό πως η ενέργεια από βιομάζα, αν διαχειριστεί ορθά, έχει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα. Η εκμετάλλευσή της βιομάζας σε κατάλληλα επίπεδα σημαίνει ταυτόχρονα μικρότερη επιβάρυνση της φύσης συγκριτικά με τους σημερινούς τρόπους παραγωγής ενέργειας και μπορεί να δώσει λύση σε προβλήματα απόθεσης απορριμμάτων, αλλά και να ανεξαρτητοποιήσει κράτη στον ενεργειακό τομέα, να αυξήσει τις θέσεις εργασίας και να αναζωογονήσει τις αγροτικές περιοχές. Για να μπορέσει να αξιοποιηθεί η βιομάζα, θα πρέπει να πραγματοποιηθεί θερμική επεξεργασία, όπως καύση, πυρόλυση ή αεριοποίηση.

Η παρούσα διπλωματική εργασία, στοχεύει στην μελέτη της αεριοποίησης με ατμό αγροτικών αποβλήτων και συγκεκριμένα υπολείμματα καλλιέργειας ηλίανθου, χρησιμοποιώντας παιπάλη από απόβλητα λατομείου επεξεργασίας αδρανών, ως απορροφητικό υλικό για την συγκράτηση του διοξειδίου του άνθρακα από τα αέρια προϊόντα, καθώς και ανθρακικά αλκάλια (K, Li, Na) ως καταλύτες. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε σύστημα

σταθερής κλίνης για την πυρόλυση του ηλίανθου, ώστε να διαχωριστούν τα συμπυκνώσιμα πτητικά συστατικά από το εξανθράκωμα, το οποίο στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκε μαζί με την παιπάλη και τους καταλύτες στα πειράματα αεριοποίησης, με στόχο την απόκτηση ενός αερίου σύνθεσης υψηλής καθαρότητας. Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής ήταν να εξετασθεί η επίδραση της παιπάλης (για διαφορετικούς λόγους Ca/C που κυμάνθηκαν από 0.25 μέχρι 2), των καταλυτών (για διαφορετικά ποσοστά εμποτισμού καταλύτη που κυμάνθηκαν από 10% έως 30% κ.β του βιοεξανθρακώματος) και της θερμοκρασίας αεριοποίησης (από 600°C μέχρι 750°C), στη μετατροπή καυσίμου, στην σύσταση του αερίου, την απόδοση σε υδρογόνο και την ανώτερη θερμογόνο δύναμη.

Κεφάλαιο 2

Θεωρητικό Μέρος

2.1 Αγροτική Βιομάζα

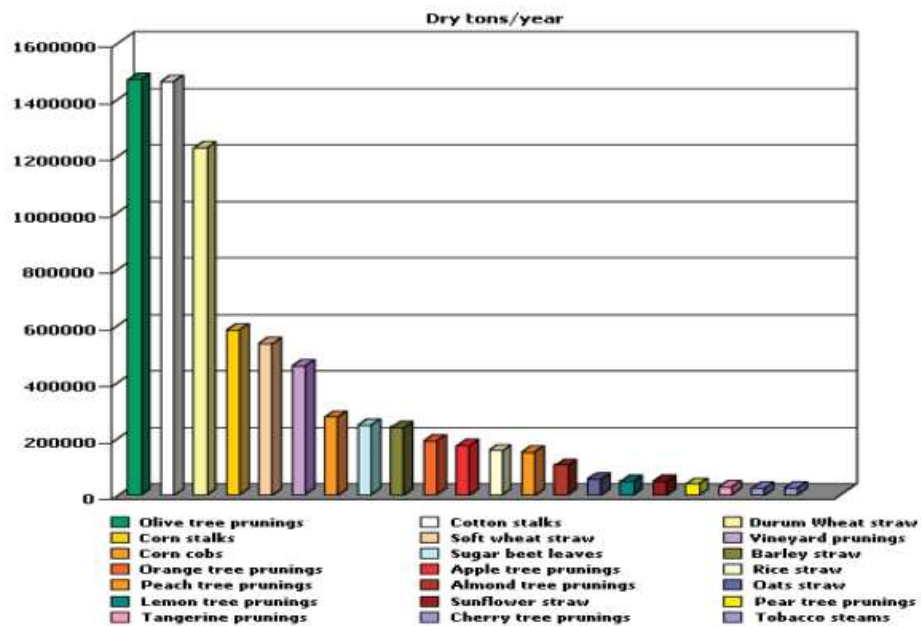
2.1.1. Είδη αγροτικής βιομάζας, αφθονία και ενεργειακό δυναμικό.

Τα αγροτικά υπολείμματα είναι ουσιαστικά όλα τα μη βρώσιμα τμήματα που εγκαταλείπονται στους αγρούς έπειτα από την συγκομιδή, ή την εκμετάλλευσή τους στις μονάδες συσκευασίας. Τα υπολείμματα αυτά είναι διαθέσιμα σε συγκεκριμένα διαστήματα του έτους, όπως π.χ. τα αμπέλια μόνο το καλοκαίρι, και για να γίνουν διαθέσιμα καθ' όλη την διάρκεια του έτους, θα πρέπει να δημιουργηθούν εγκαταστάσεις αποθήκευσης. Υπολείμματα αγροτικής βιομάζας μπορεί να είναι π.χ. άχυρα, φύλλα, στελέχη, καρποί δέντρων, θάμνων, αλλά επίσης και κλαδοδέματα ελιάς, πορτοκαλιάς, ροδακινιάς, αμυγδαλιάς, βερικοκιάς, δαμασκηνιάς, αμπέλου, καθώς και επίσης υπολείμματα που προέρχονται από απόβλητα της κτηνοτροφίας όπως χοιροστάσια, σφαγεία, κρεοπωλεία, πτηνοτροφεία κ.α [2].

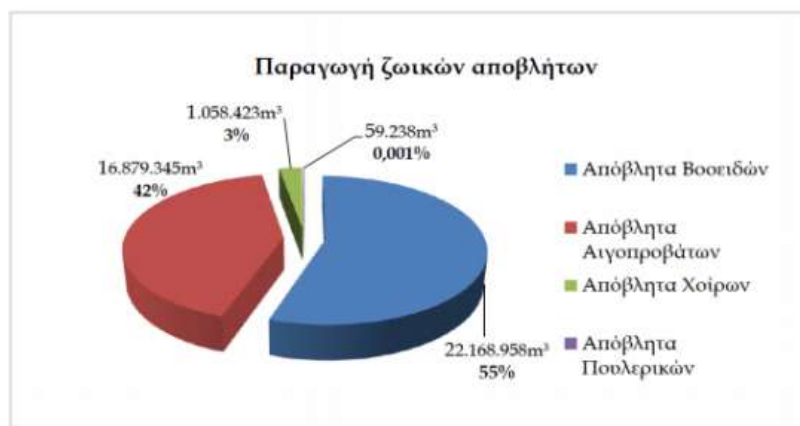
Το παγκόσμιο δυναμικό των αγροτικών υπολειμμάτων εκτιμάται σε 3 με 4 δις τόνους ετησίως [3]. Το εύρος του ενεργειακού δυναμικού από αγροτικά υπολείμματα κυμαίνεται μεταξύ 5 και 27 EJ/year. Το ενεργειακό δυναμικό από τα κόπραντα των ζώων κυμαίνεται από 9 έως 25 EJ/year, το οποίο εξαρτάται από την μεταβολή του ζωικού πληθυσμού, καθώς και την δυνατότητα ανάκτησης των υπολειμμάτων. Στην Ελλάδα το ετήσιο διαθέσιμο δυναμικό βιομάζας από γεωργικά υπολείμματα ανέρχεται στους 3.5 εκ. τόνους ξηρής ύλης, με ενεργειακό δυναμικό 99PJ/year, ενώ το διαθέσιμο δυναμικό από τα ζωικά υπολείμματα υπολογίζεται σε 17 εκ. τόνους τον χρόνο [4, 5, 6, 7].

Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζονται τα αγροτικά υπολείμματα στην Ελλάδα, μετρούμενα σε ξηρούς τόνους ανά έτος. Παρατηρείται ότι οι ποσότητες των υπολειμμάτων που συλλέγονται από τα κλαδέματα ελιάς, τα στελέχη βάμβακος, καθώς και το άχυρο σκληρού σίτου ξεπερνούν τους 1 εκ τόνους ετησίως. Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζεται η εκτίμηση για την ετήσια παραγωγή κοπριάς από βοειδή, αιγοπρόβατα, χοίρους και πουλερικά στην Ελλάδα [4].

Η παγκόσμια παραγωγή του ηλίανθου το 2010 (FAOSTAT 2012) ήταν 31 εκ τόνους με μέση απόδοση 133kg/στρ [8]. Οι μεγαλύτεροι παραγωγοί είναι η Ουκρανία με 6.8 εκ τόνους, η Ρωσία με 5.3 εκ τόνους, η Αργεντινή, η Κίνα, η Γαλλία, η Βουλγαρία, οι ΗΠΑ κ.α. Στην Ελλάδα παράχθηκαν το 2023, 244 χιλ τόννοι σπόροι ηλίανθου. Κατά μέσο όρο μία μονάδα παραγωγής ηλιέλαιου 400 t/day αφήνει σχεδόν 100 τόνους υπολείμματα την ημέρα [9, 10].



Σχήμα 2.1 Βασικά αγροτικά υπολείμματα στην Ελλάδα [2]



Σχήμα 2.2 Εκτίμηση παραγωγής ζωικών αποβλήτων στην Ελλάδα [2]

2.1.2 Τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης

Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως για την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας, είναι η καύση, η αεριοποίηση, η πυρόλυση, αλλά και η παραγωγή του βιοαερίου. Παρακάτω αναλύεται κάθε συγκεκριμένη τεχνολογία ξεχωριστά.

Καύση

Η καύση της βιομάζας είναι πλέον η πιο διαδεδομένη διεργασία μετατροπής της βιομάζας σε θερμική και ηλεκτρική ενέργεια, ή συμπαραγωγή και των δύο (θερμότητας/ηλεκτρισμού). Είναι μία σχετικά απλή διαδικασία σε σχέση με την πυρόλυση και την αεριοποίηση και μπορεί εύκολα να ενταχθεί σε υπάρχουσες υποδομές παραγωγής και διανομής ενέργειας. Η καύση της βιομάζας συνιστάται στην χημική αντίδρασή της με περίσσεια οξυγόνο, με αποτέλεσμα να απελευθερώνεται ενέργεια, αλλά και ταυτόχρονα να σχηματίζονται τα τελικά προϊόντα της οξείδωσης της οργανικής ύλης (διοξείδιο του άνθρακα, νερό) [2]. Η χημική ενέργεια απελευθερώνεται συνήθως σαν ακτινοβολία και θερμική ενέργεια, η ποσότητα της οποίας είναι συνάρτηση της ενθαλπίας καύσης της βιομάζας. Οι κυριότερες τεχνολογίες καύσης που εφαρμόζονται είναι η αμιγής καύση αλλά και η μικτή καύση.

1. Η αμιγής καύση, πραγματοποιείται:

- σε εστίες με εσχάρες, που βρίσκει εφαρμογή κυρίως σε βιομηχανικούς ατμοπαραγωγούς, λόγω του ότι θεωρείται η καταλληλότερη μέθοδος για την καύση καυσίμων χαμηλής τάξης (μεγάλης κοκκομετρίας έως και 10cm), καθώς επίσης δεν απαιτείται ιδιαίτερη προετοιμασία αυτών πριν την καύση τους. Οι τεχνολογίες εστιών με εσχάρες διακρίνονται, με βάση την τροφοδοσία του καυσίμου και τη διακίνησή του, εντός της εστίας [2,6].
- σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης είτε με ανακυκλοφορία, είτε με φυσαλίδες. Οι συγκεκριμένες εγκαταστάσεις μειώνουν με αποτελεσματικό τρόπο τα NOx λόγω της σταδιακής παροχής αέρα, καλής ανάμιξης των συστατικών, αλλά και λόγω χαμηλών απαιτήσεων για περίσσεια αέρα. Αυτές οι χαμηλές ποσότητες περίσσειας αέρα αυξάνουν την αποδοτικότητα της καύσης της κλίνης και μειώνουν τον όγκο ροής του απαερίου. Κάποια μειονεκτήματα που παρουσιάζουν είναι τα υψηλά λειτουργικά κόστη, τα μεγάλα φορτία σκόνης τα οποία συμπαρασύρονται με το απαέριο, με αποτέλεσμα να καθιστούν αναγκαίο την χρησιμοποίηση αποδοτικών συσκευών καθίζησης σκόνης και καθαρισμού του λέβητα, καθώς επίσης υπάρχει μεγάλη απώλεια του υλικού κλίνης με την τέφρα [11]. Η καύση της βιομάζας σε συστήματα ρευστοποιημένης κλίνης θεωρείται η καλύτερη, καθώς επιδιώκεται αποδοτικότητα που ξεπερνά το 95% και υπάρχει μεγάλη μείωση του όγκου ροής του απαερίου.
- σε καυστήρες κονιοποιημένου καυσίμου υπό αιώρηση. Οι καυστήρες αυτοί δεν χρησιμοποιούνται αρκετά, λόγω του αυξημένου κόστους τους, χρησιμοποιούνται κυρίως σε εγκαταστάσεις μετάκαυσης, αλλά και περιπτώσεις όπου δεν είναι δαπανηρή η επεξεργασία του στερεού βιοκαυσίμου.

2. Η συν-καύση της βιομάζας με τους γαιάνθρακες σε παραδοσιακούς λέβητες, αντιπροσωπεύει ένα συνδυασμό χρήσης ανανεώσιμων και ορυκτών πηγών ενέργειας, ο οποίος μας αποδίδει το μέγιστο όφελος από την χρήση και των δύο τύπων καυσίμων. Η διεργασία της συν-καύσης μπορεί να δώσει πολλά πλεονεκτήματα, όσον αφορά το κόστος, την αποδοτικότητα αλλά και το ύψος των εκπομπών, αφού μειώνονται οι εκπομπές SO_x, NO_x και η συνεισφορά του CO₂ [12, 13]. Όταν χρησιμοποιείται βιομάζα το σχετικό κόστος είναι μικρότερο, και οι εγκαταστάσεις μπορούν να οδηγήσουν σε μείωση των πτητικών οργανικών ενώσεων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων. Κατά την συν-καύση όμως μπορούν να παρουσιασθούν επικαθίσεις αλκαλικών μετάλλων, αλλά και σχηματισμός εναποθέσεων στον λέβητα. Υπάρχει α) η άμεση συν-καύση, όπου η προ-επεξεργασμένη βιομάζα τροφοδοτείται στον κλίβανο του λέβητα, β) η έμμεση συν-καύση, κατά την οποία το παραγόμενο αέριο καύσιμο τροφοδοτείται στον κλίβανο του λέβητα μετά από αεριοποίηση της βιομάζας, και τέλος γ) η παράλληλη καύση, όπου η καύση της βιομάζας διεξάγεται σε ξεχωριστό λέβητα και ο παραγόμενος ατμός χρησιμοποιείται μέσα στην μονάδα παραγωγής ισχύος [14].

Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση της βιομάζας είναι η δεύτερη πιο σημαντική τεχνολογία ενεργειακής αξιοποίησης, καθώς δεν μετατρέπει μόνο τα άχρηστα απόβλητα και τα υπολείμματα σε χρήσιμα προϊόντα, αλλά και εξαφανίζει ή ελαττώνει σημαντικά την επεξεργασία και το κόστος απόθεσής τους [2]. Ουσιαστικά είναι μία διαδικασία στην οποία η στερεή βιομάζα μετατρέπεται μέσω της θερμικής αποσύνθεσης σε αέριο μέσω της χρήσης ενός οξειδωτικού μέσου (αέρας, οξυγόνο ή ατμός). Οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιείται η αεριοποίηση είναι από τους 800°C έως τους 1100°C [15]. Το αέριο που παράγεται χρησιμοποιείται σε ασβεστοκαμίνοους, λέβητες, ατμοπαραγωγούς, συστήματα αεριοστροβίλων, μηχανές καύσης αερίου αλλά και σε συνδυασμένους κύκλους (IGCC) για περαιτέρω παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Το αέριο που παράγεται είναι μίγμα πολλών αερίων (CO, CO₂, H₂, CH₄, ατμός H₂O, C_xH_y, N₂ όταν υπάρχει αέρας). Το καύσιμο προϊόν της αεριοποίησης ονομάζεται αέριο σύνθεσης και θεωρείται κατάλληλο για την παραγωγή θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας με βάση την θερμογόνο δύναμή του.

Οι αεριοποιητές της βιομάζας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις ομάδες, ανάλογα με τον σχεδιασμό του αντιδραστήρα, α) σε αεριοποιητές σταθερής κλίνης, β) αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης και γ) αεριοποιητές παρασυρόμενης κλίνης. Οι αεριοποιητές σταθερής κλίνης κατηγοριοποιούνται σε α) αεριοποιητές ανοδικής ροής, β) καθοδικής ροής, γ) διασταυρωμένης ροής και δ) ανοιχτού τύπου.

Πυρόλυση

Με τον όρο πυρόλυση εννοούμε την άμεση θερμική διάσπαση της βιομάζας, παρουσία ενός μη οξειδωτικού μέσου. Οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιείται η πυρόλυση, είναι από τους 400 έως τους 800°C. Τα προϊόντα της πυρόλυσης διακρίνονται σε τρεις ομάδες, α) σε αέρια, β) σε υγρά (βιοέλαιο) και γ) στερεά (βιοεξανθράκωμα). Οι αποδόσεις των παραγόμενων προϊόντων εξαρτώνται από το είδος της βιομάζας, αλλά και από τις συνθήκες της πυρόλυσης, όπως την θερμοκρασία, την πίεση, τον ρυθμό θέρμανσης, αλλά και τον χρόνο παραμονής. Το αέριο που παράγεται από την πυρόλυση περιέχει κυρίως CO , CH_4 , H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , καθώς και υδρατμούς. Το αέριο αυτό χρησιμοποιείται κυρίως για παραγωγή ενέργειας για την ίδια διεργασία της πυρόλυσης. Το παραγόμενο προϊόν μεταφέρεται και αποθηκεύεται πιο εύκολα από ότι η βιομάζα ως στερεό καύσιμο. Το βιοέλαιο που προκύπτει από την πυρόλυση αποτελεί ένα μίγμα νερού και οργανικών χημικών. Μπορεί να περιέχει ενώσεις όπως αρωματικούς, αλειφατικούς, καθώς και οξυγονούχους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, οξυγονούχες ενώσεις και ενώσεις του αζώτου (αλειφατικές ή αρωματικές). Το βιοέλαιο χρησιμοποιείται κυρίως σαν υγρό καύσιμο στην κίνηση οχημάτων. Το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί [16], α) ως βελτιωτικό εδάφους, β) ως μέσο αποθήκευσης άνθρακα στο έδαφος, γ) ως προσροφητικό υλικό ρύπων και δ) για την εκμετάλλευση του ενεργειακού του περιεχομένου (χρήση ως καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας).

Παραγωγή βιοαερίου

Το βιοαέριο παράγεται κατά την αναερόβια χώνευση, αποβλήτων βιομάζας και χρησιμοποιείται στην παραγωγή θερμότητας και ενέργειας [1]. Το βιοαέριο αποτελεί ουσιαστικά ένα αέριο με υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο, όπου η θερμογόνος του δύναμη κυμαίνεται από 20 έως 25 MJ/m³. Αποτελείται κυρίως από μίγμα διαφορετικών αερίων όπως, CH_4 (40-60%) και CO_2 , με μικρές ποσότητες υδρόθειου (H_2S), υγρασίας και άλλων αερίων. Θεωρείται μορφή ανανεώσιμης πηγής ενέργειας, βρίσκοντας χρήση κυρίως στην παραγωγή θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας. Χαρακτηριστικά η Ινδία και η Κίνα έχουν επικεντρώσει το ενδιαφέρον τους σε μεγάλες εγκαταστάσεις ηλεκτροπαραγωγής από βιοαέριο. Τέλος το βιοαέριο μπορεί να συμπιεστεί σαν το φυσικό αέριο με τον ίδιο τρόπο και να χρησιμοποιηθεί για να παράσχει ενέργεια σε μηχανές οχημάτων.

Τα πλεονεκτήματα/μειονεκτήματα που προκύπτουν από την αξιοποίηση της βιομάζας:

Η αξιοποίηση της βιομάζας στην παραγωγή ηλεκτρισμού, θερμότητας, αλλά και στην παραγωγή καυσίμων κίνησης όπως βιοντίζελ, έχει αρκετά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, τα οποία θα αναφερθούν παρακάτω.

Τα κύρια πλεονεκτήματα που προκύπτουν από την χρησιμοποίηση της βιομάζας για παραγωγή ενέργειας, είναι τα ακόλουθα [2,17]:

- Η πρόληψη του φαινομένου του θερμοκηπίου, το οποίο οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) που παράγεται από την καύση ορυκτών καυσίμων. Αυτό γίνεται διότι η βιομάζα δεν αυξάνει την συγκέντρωση του συγκεκριμένου ρύπου στην ατμόσφαιρα, κατά την παραγωγή της.
- Η μείωση της ενεργειακής εξάρτησης, από τρίτες χώρες.
- Η εξασφάλιση εργασίας και η συγκράτηση των αγροτικών πληθυσμών στις παραμεθόριες, καθώς και σε άλλες γεωργικές περιοχές.
- Η αποφυγή της επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας με το SO_2 που παράγεται κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων και προκαλεί την όξινη βροχή. Το SO_2 είναι πρακτικά αμελητέο με την αξιοποίηση της βιομάζας.

Τα μειονεκτήματα που συνδέονται με την χρησιμοποίηση της βιομάζας είναι τα ακόλουθα [2,17]:

- Υψηλή περιεκτικότητα υγρασίας ανά μονάδα παραγωγής.
- Υπάρχει μεγάλη δυσκολία στην συλλογή, μεταποίηση, μεταφορά αλλά και αποθήκευση σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα.
- Μεγάλη διασπορά και εποχιακή παραγωγή της.
- Δαπανηρές εγκαταστάσεις σε σχέση με άλλες μορφές ενέργειας.
- Η αφαίρεση οργανικής ουσίας από το έδαφος, το οποίο μπορεί να υποβαθμίσει ακόμα περισσότερο εδάφη που έχουν μικρή περιεκτικότητα και παρουσιάζουν μεγάλη τάση ερημοποίησης.

2.2 Αεριοποίηση Αγροτικής Βιομάζας

2.2.1. Βασικές αρχές διεργασίας

Ένα από τα κυριότερα προβλήματα που αντιμετωπίζει την σημερινή εποχή ο αγροτικός πληθυσμός, είναι η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων απορριμμάτων, τα οποία προέρχονται, από γεωργική αξιοποίηση τους περιβάλλοντος. Επίσης λόγω των υψηλών αναγκών σε ενέργεια, πολλές γεωργικές εκμεταλλεύσεις γίνονται ασύμφωτες και οικονομικά ατελέσφορες. Παράλληλα, δημιουργούνται αρκετά προβλήματα, όπως ρύπανση, μόλυνση του υδροφόρου ορίζοντα, κοινωνικά προβλήματα, όπως εξάρσεις ασθενειών, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μία ασφυκτική οικονομική πραγματικότητα που καλείται να πληρώσει ο αγρότης είτε άμεσα, σαν εμπλεκόμενος στην δημιουργία του προβλήματος, είτε έμμεσα σαν μέρος ενός κοινωνικού συνόλου που καλείται να αντιμετωπίσει παράπλευρες συνέπειες του προβλήματος. Τα προβλήματα αυτά, μπορούν να μειωθούν, μέσω της τεχνολογίας της αεριοποίησης, η οποία στοχεύει στην βιώσιμη και αειφόρα θερμική αξιοποίηση της βιομάζας, για την παραγωγή «πράσινης» ενέργειας από αυτή.

Η αεριοποίηση της βιομάζας, είναι ουσιαστικά μία σχετικά νέα φυσικοχημική μέθοδος, η οποία επεξεργάζεται τα απορρίμματα, αλλά και τα απόβλητα που παράγονται από την γεωργική παραγωγή [18]. Τα προϊόντα της αεριοποίησης κατατάσσονται σε, α) συνθετικό αέριο, και β) θερμική ενέργεια. Τα προϊόντα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ατμού σε βιομηχανίες, για θέρμανση και ψύξη, παραγωγή κυψελών υδρογόνου, για ξήρανση, για δημιουργία μικροκλίματος σε θερμοκήπια, παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, κλπ.

Είναι αξιοσημείωτο, ότι η αεριοποίηση μπορεί να αντιμετωπίσει αρκετά επικίνδυνα προβλήματα της καθημερινότητάς μας, χωρίς την δημιουργία νέων. Δεν δημιουργεί επικίνδυνα προϊόντα, και μπορεί επίσης να συμβάλλει στην μείωση των αερίων του θερμοκηπίου.

Η αεριοποίηση της βιομάζας είναι μία ενδόθερμη διεργασία κατά την οποία η στερεή βιομάζα μετατρέπεται σε καύσιμο αέριο [19] και βασίζεται σε τρία διαδοχικά στάδια [20, 21, 22]: α) στην ξήρανση των προϊόντων, που έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της υγρασίας της βιομάζας, β) την πυρόλυση των προϊόντων, όπου αποπτητικοποιείται η βιομάζα σε υψηλές θερμοκρασίες, και σχηματίζεται ένα στερεό υπόλειμμα το εξανθράκωμα, καθώς επίσης και πτητικά συστατικά τα οποία περιέχουν διάφορες ενώσεις όπως μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και μονοξείδιο. Τέλος, το τελευταίο στάδιο είναι γ) η αεριοποίηση του εξανθρακώματος. Το εξανθράκωμα αντιδρά με το μέσο αεριοποίησης (CO_2 , H_2O , O_2) και στην συνέχεια παράγει αέριο σύνθεσης, το οποίο είναι πλούσιο σε CO και H_2 . Σε περίπτωση που η διεργασία γίνει με τη χρήση αέρα, το αέριο σύνθεσης έχει θερμογόνο δύναμη περίπου 4.6MJ/m^3 , ενώ όταν χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο αντί για αέρα η θερμογόνο δύναμη μπορεί ακόμα και να τριπλασιασθεί. Σε περίπτωση που η διεργασία πραγματοποιηθεί με ατμό, η θερμογόνο δύναμη του αερίου κυμαίνεται μεταξύ 12 και 14MJ/m^3 , και έπειτα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες διεργασίες όπως σύνθεση μεθανόλης. Και στις τρεις περιπτώσεις, πάντως, η θερμογόνο δύναμη κάνει το αέριο σύνθεσης κατάλληλο για την παραγωγή θερμότητας ή ηλεκτρισμού, με κατάλληλη χρήση του σε καυστήρες και αεριοστρόβιλους [1]. Όταν η αεριοποίηση έχει σαν προϊόντα το μεθάνιο και άλλους ελαφρούς

υδρογονάνθρακες, παράγεται αέριο με υψηλή θερμογόνο δύναμη, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως υποκατάστατο του φυσικού αερίου [2].

Από άποψη θερμοδυναμικής, η αεριοποίηση είναι παρόμοια με την καύση, ενώ η πυρόλυση, προηγείται τόσο της αεριοποίησης όσο και της καύσης [2]. Οι διεργασίες της πυρόλυσης και της αεριοποίησης πρέπει να εξετάζονται από κοινού, προκειμένου να γίνουν κατανοητοί οι μηχανισμοί αεριοποίησης [23]. Η αρχική αποπτητικοποίηση ολοκληρώνεται σε ελάχιστα δευτερόλεπτα, ενώ η αεριοποίηση του εξανθρακώματος μπορεί να διαρκέσει από ελάχιστα λεπτά έως και ώρες έως ότου ολοκληρωθεί. Γίνεται αντιληπτό ότι, η αεριοποίηση του εξανθρακώματος είναι το στάδιο εκείνο που καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης [24]. Η μελέτη των κινητικών παραμέτρων του σταδίου αυτού είναι σημαντική για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών [25], καθώς και για το σχεδιασμό του αεριοποιητή και τη βελτιστοποίηση της διεργασίας [26].

2.2.2 Τεχνολογίες μετατροπής σε ενέργεια

Οι αεριοποιητές βιομάζας ανάλογα με τον σχεδιασμό του αντιδραστήρα κατηγοριοποιούνται σε τρεις κατηγορίες, α) αεριοποιητές σταθερής κλίνης, β) αεριοποιητές παρασυρόμενης κλίνης και γ) αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης [2]. Υπάρχουν επίσης αεριοποιητές που περιλαμβάνουν αντιδραστήρες περιστρεφόμενης καμίνου, αεριοποιητές με αντιδραστήρες τύπου κυκλώνα καθώς και αεριοποιητές με αντιδραστήρες τύπου δίνης.

Η επιλογή του κάθε αεριοποιητή εξαρτάται γενικά από:

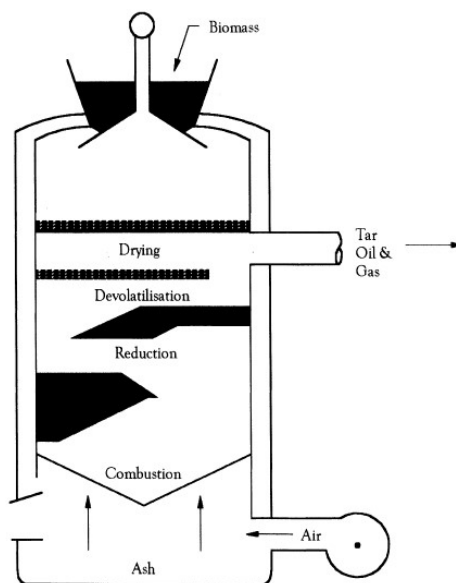
- Τις απαιτήσεις προεπεξεργασίας της πρώτης ύλης,
- Τον επιθυμητό ρυθμό παραγωγής ενέργειας,
- Τις απαιτήσεις για τον χρόνο εκτός λειτουργίας,
- Την θερμογόνο δύναμη του αερίου, δηλαδή αν το αέριο είναι μικρής, μέσης και μεγάλης θερμοκρασιακής αξίας,
- Την θερμοκρασία και την πίεση του συστήματος,
- Την επιτρεπόμενη καθαρότητα του αερίου όσο αφορά το θείο, το διοξείδιο του άνθρακα, κ.α, καθώς και τη επιτρεπόμενη καθαρότητα του αερίου όσον αφορά την πίσσα, την τέφρα, κ.α,
- Την διαθεσιμότητα, τον τύπο και το κόστος της βιομάζας,
- Τις τοποθεσίες εγκατάστασης του αεριοποιητή και της τελικής χρήσης των προϊόντων και των επιδράσεων τους, και τέλος
- Από τους περιορισμούς του μεγέθους του κάθε αεριοποιητή.

Αεριοποιητές σταθερής κλίνης

Οι αεριοποιητές σταθερής κλίνης, θεωρούνται γενικά απλά και αξιόπιστα συστήματα, τα οποία έχουν υψηλή αποδοτικότητα. Λειτουργούν συνήθως σε μέτριες πιέσεις από 25 έως 30 bar. Τροφοδοτούνται κυρίως στην κορυφή του αντιδραστήρα, ο οποίος διαθέτει πυρίμαχο υλικό. Οι αεριοποιητές σταθερής κλίνης κατηγοριοποιούνται σε τέσσερις κατηγορίες, οι οποίες είναι α) αεριοποιητές ανοδικής ροής, β) αεριοποιητές καθοδικής ροής, γ) αεριοποιητές ανοιχτού πυρίνα και δ) αεριοποιητές διασταυρούμενης ροής [2].

α) Αεριοποιητές ανοδικής ροής (updraft gasification)

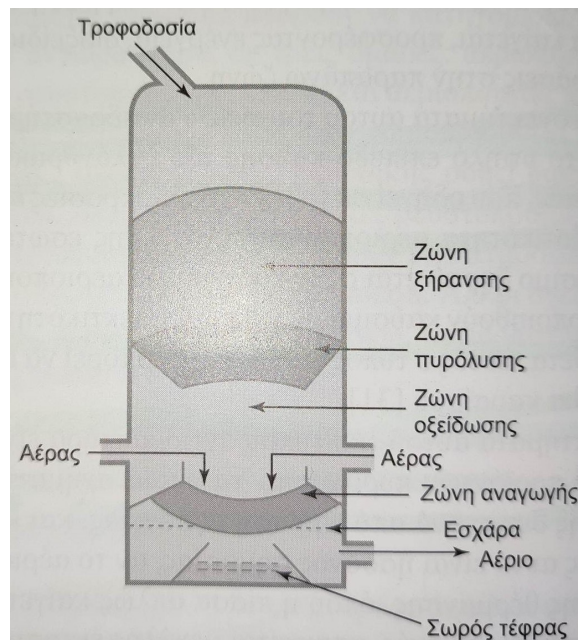
Στους αεριοποιητές ανοδικής ροής η βιομάζα τροφοδοτείται στην κορυφή του αντιδραστήρα και κινείται από πάνω προς τα κάτω, με αποτέλεσμα να απομακρύνει την τέφρα, ενώ ο αέρας και τα αέρια που παρέχονται από την βάση του αντιδραστήρα απομακρύνονται από την κορυφή. Η βιομάζα μας, δηλαδή κινείται αντίθετα σε σχέση με την ροή των αερίων και περνά από τις ζώνες ξήρανσης, πυρόλυσης, αναγωγής και την βάση της εστίας. Ακτινοβολία εκπέμπεται στην βάση της εστίας, με αποτέλεσμα να παράγεται θερμότητα, η οποία χρησιμοποιείται για την πυρόλυση αλλά και την ξήρανση. Θερμότητα επίσης, μπορεί να παρέχεται και από το αέριο προϊόν το οποίο ανέρχεται προς τα πάνω. Στην ζώνη αναγωγής του αντιδραστήρα παράγεται μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, ενώ στην βάση της εστίας το εξανθράκωμα που μένει, καίγεται, με αποτέλεσμα να προσφέρει ενέργεια, ατμό, αλλά και διοξείδιο του άνθρακα για τις αντιδράσεις στην ζώνη αναγωγής [2, 27, 28, 29]. Τα προϊόντα αποπτητικοποίησης που δημιουργούνται, εκλύονται σε μία περιοχή έλλειψης οξυγόνου και σχετικά χαμηλών θερμοκρασιών, με αποτέλεσμα οι πίσσες, τα έλαια και οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες να μην διασπώνται και να μην οξειδώνονται, αλλά αντίθετα να προστίθενται στο αέριο προϊόν [30,31].



Σχήμα 2.3 αεριοποιητής ανοδικής ροής [32]

β) Αεριοποιητές καθοδικής ροής (downdraft gasification)

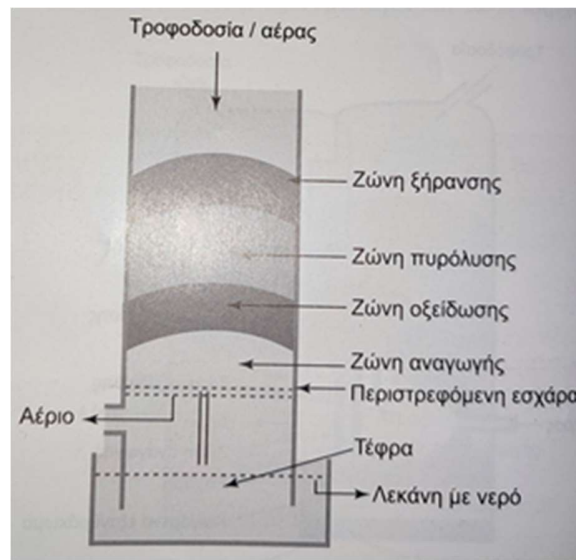
Στους αεριοποιητές καθοδικής ροής, όπως και στους αεριοποιητές ανοδικής ροής, η βιομάζα τροφοδοτείται στην κορυφή, ενώ αντίθετα ο αέρας αντί να εισέρχεται από κάτω, εισέρχεται και αυτός από την κορυφή ή στα πλάγια του αντιδραστήρα. Το αέριο παράγεται από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα και κινείται με την ίδια φορά που κινείται η βιομάζα. Η βιομάζα αρχικά περνά από τις ζώνες ξήρανσης και πυρόλυσης, οι οποίες θερμαίνονται κυρίως από την ακτινοβολία. Έπειτα η βιομάζα περνά από την ζώνη οξείδωσης, όπου εκεί καίγονται τα αέρια της πυρόλυσης, καθώς επίσης και ένα μέρος του εξανθράκωματος. Το υπόλοιπο εξανθράκωμα, αλλά και τα προϊόντα της καύσης, περνάνε στην ζώνη αναγωγής. Σε αυτή την ζώνη δημιουργείται το μονοξείδιο του άνθρακα, αλλά και το μοριακό υδρογόνο. Το αέριο που παράγεται έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε πίσσα, και για αυτόν τον λόγο είναι κατάλληλο για μηχανές, ενώ περιέχει υψηλά επίπεδα τέφρας και σκόνη [2, 27, 28, 29, 33].



Σχήμα 2.4 αεριοποιητής καθοδικής ροής [2]

γ) Αεριοποιητές ανοικτού πυρήνα

Ο αντιδραστήρας ανοικτού πυρήνα είναι κατάλληλος για βιομάζα λεπτόκοκκου υλικού με χαμηλή φαινόμενη πυκνότητα και υψηλή συγκέντρωση ανόργανων συστατικών, όπως φλοιών ρυζιού ή θρύμματα ξύλου κ.λπ. [2, 33]. Λόγου αυτού, δεν είναι δυνατόν η χρήση «λαιμού» στη κλίνη, με αποτέλεσμα η γεφύρωση του καυσίμου να αποφεύγεται. Εξαιτίας αυτού του γεγονότος, χρησιμοποιούνται συσκευές (περιστρεφόμενες εσχάρες), για την απομάκρυνση της τέφρας αλλά, και της ανάμιξης του καυσίμου [2]. Συνήθως μία μονάδα αεριοποιητή ανοικτού πυρήνα, αποτελείται από σύστημα διαχείρισης καυσίμου, σύστημα καθαρισμού απαερίου με πλυντρίδα αερίου και από μία μηχανή καύσης αερίου [2].



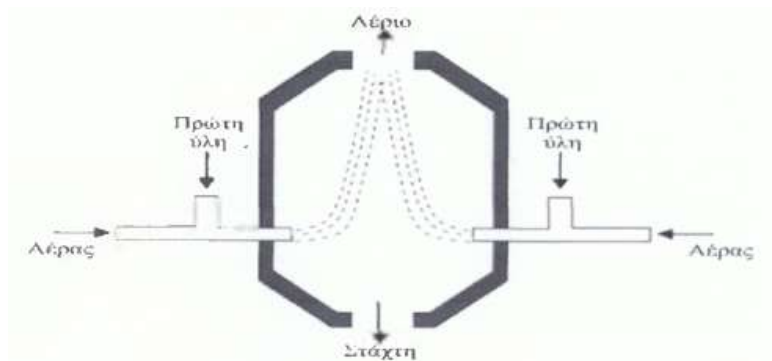
Σχήμα 2.4 αεριοποιητής ανοικτού πυρήνα [2]

δ) Αεριοποιητές διασταυρούμενης ροής

Η βιομάζα και σε αυτούς του αντιδραστήρες τοποθετείται από την κορυφή του αντιδραστήρα. Ο αέρας εισάγεται στην μία πλευρά του αντιδραστήρα και το παραγόμενο αέριο βγαίνει από την άλλη πλευρά στο ίδιο επίπεδο. Ο αντιδραστήρας αυτός είναι κατάλληλος για χρήση μικρής κλίμακας, και δημιουργεί πολλά προβλήματα όσον αφορά τις παραγόμενες πιέσεις. Οι αεριοποιητές αυτοί έχουν προσαρμοσθεί γενικά για την αεριοποίηση ξυλάνθρακα [33].

Αεριοποιητές παρασυρόμενης κλίνης

Στους αντιδραστήρες αυτούς η κονιοποιημένη βιομάζα παρασύρεται με το μέσο αεριοποίησης και με φλόγα υψηλής θερμοκρασίας, αντιδρά σε ομορροή. Η πλήρης παρέλκυση των σωματιδίων απαιτεί υψηλές ταχύτητες αερίου, οι οποίες οδηγούν σε υψηλά επίπεδα παραγωγής καθώς και σε χρόνους παραμονής ελάχιστων δευτερολέπτων. Το αέριο προϊόν που παράγεται δεν περιέχει τέφρα, είναι κατάλληλο για σύνθεση αμμωνίας ή μεθανόλης και έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε μεθάνιο. Η θερμότητα που λαμβάνεται από την ψύξη του αερίου καλό θα είναι να επαναχρησιμοποιείται ώστε η απόδοση του συστήματος να είναι ικανοποιητική [33].



Αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης

Η αεριοποίηση ρευστοποιημένης κλίνης δημιουργήθηκε με σκοπό να ξεπεραστούν πολλά λειτουργικά προβλήματα που δημιουργούνταν κατά την αεριοποίηση σταθερής κλίνης, καυσίμων με υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα. Οι αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης κατηγοριοποιούνται σε αεριοποιητές που λειτουργούν υπό ατμοσφαιρική πίεση, και σε αεριοποιητές που λειτουργούν υπό αυξημένη πίεση [2]. Στις κλίνες αυτές τα σωματίδια βιομάζας της τροφοδοσίας αιωρούνται σε ένα αέριο, με αποτέλεσμα η προκύπτουσα κλίνη εντός του αεριοποιητή να λειτουργεί ως ρευστό. Συνήθως χρησιμοποιούνται μικρά σωματίδια, με σκοπό να διατηρούν την ρευστοποίηση της κλίνης [34]. Εξαιτίας του ότι μπορούμε να ρυθμίσουμε την ποσότητα των αδρανών που ρευστοποιούνται, ελέγχουμε την θερμοκρασία του αντιδραστήρα. Στους αεριοποιητές αυτούς λόγω του ότι υπάρχει έντονη ανάμειξη των στερεών σωματιδίων μέσα στην κλίνη, δεν διαχωρίζονται οι ζώνες αντίδρασης, όπως στους άλλους αεριοποιητές. Η θερμοκρασία λειτουργίας των αντιδραστήρων πραγματοποιείται από τους 700-900 °C και περιορίζεται από την θερμοκρασία τήξης του αδρανούς υλικού, αλλά και από την θερμοκρασία τήξης της τέφρας, η οποία μετά την τήξη της συσσωματώνεται και δημιουργεί προβλήματα στην λειτουργία του αντιδραστήρα [2, 27, 28, 29, 33].

2.3. Αεριοποίηση Αγροτικής βιομάζας με Ατμό

Η αεριοποίηση της βιομάζας με ατμό επιτρέπει την παραγωγή ενός αέριου δευτερογενούς ενεργειακού φορέα με θερμογόνον δύναμη που συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 12-14 MJ/m³. Το παραγόμενο αέριο μπορεί να επεξεργαστεί και στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες διεργασίες, όπως η σύνθεση μεθανόλης. Ως εκ τούτου, η αεριοποίηση της βιομάζας με ατμό προσφέρει μια ελκυστική οδό για την παραγωγή προηγμένων βιοκαυσίμων και υλικών χωρίς ορυκτά καύσιμα και την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας. Μέχρι σήμερα, τα παραδείγματα αεριοποίησης βιομάζας με ατμό μεγάλης κλίμακας βασίζονται στην τεχνολογία διπλής ρευστοποιημένης κλίνης (DFB), η οποία αποτελείται από δύο συνδεδεμένους αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης (FB). Ο ένας αντιδραστήρας χρησιμοποιείται για την αεριοποίηση, ενώ ο δεύτερος αντιδραστήρας χρησιμοποιείται για την παραγωγή της θερμότητας που απαιτείται για τη διαδικασία αεριοποίησης μέσω της καύσης του άνθρακα που απομένει μετά την απαεριοποίηση και τη μερική αεριοποίηση. Η παραγόμενη θερμότητα μεταφέρεται στο θάλαμο αεριοποίησης με την κυκλοφορία ενός υλικού κλίνης [35].

2.3.1. Χημικές Αντιδράσεις

Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αεριοποίηση είναι οι εξής [2]:

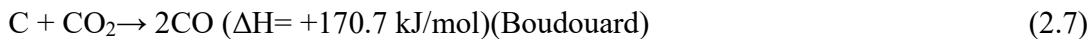
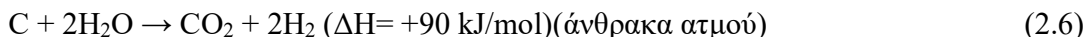
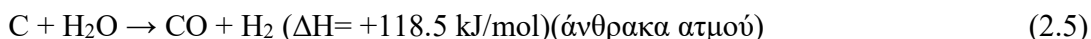
Πυρόλυση



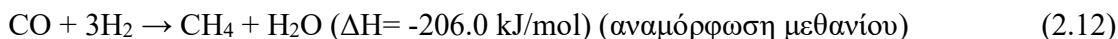
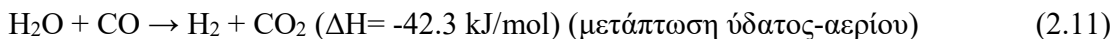
Καύση (Οξείδωση) Εξανθρακώματος



Αεριοποίηση Εξανθρακώματος



Αντιδράσεις Αέριας Φάσης



Όσον αφορά τις παραπάνω αντιδράσεις ισχύουν τα εξής: Υπό κανονικές συνθήκες αεριοποίησης, οι αντιδράσεις κατανάλωσης οξυγόνου (2.3), (2.4), (2.8) και (2.9) προχωρούν

γρήγορα προς την ολοκλήρωσή τους, ενώ οι αντιδράσεις (2.5),(2.6) και (2.7) δε φθάνουν σε ισορροπία. Στις αντιδράσεις αυτές όταν αυξάνεται η θερμοκρασία ευνοείται ο σχηματισμός των τελικών προϊόντων, ενώ όταν αυξάνεται η πίεση η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αντιδρώντα. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία στις αντιδράσεις (2.10), (2.7) και (2.11), η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αντιδρώντα. Στις αντιδράσεις μεθανοποίησης, οι μεταβολές στην πίεση επηρεάζουν την ισορροπία. Ειδικότερα, η αύξηση της πίεσης ευνοεί το σχηματισμό των τελικών προϊόντων. Αντίθετα, η αντίδραση μετάπτωσης ύδατος-αερίου είναι σχεδόν ανεξάρτητη της πίεσης.

Αεριοποίηση με ατμό

Τα μείγματα του αερίου σύνθεσης, τα οποία παράγονται από την αεριοποίηση της βιομάζας, είναι φτωχά σε H_2 για τη σύνθεση της μεθανόλης. Η αεριοποίηση βιομάζας με ατμό μπορεί να αυξήσει σημαντικά την απόδοση του αερίου σε υδρογόνο μέσω της αντίδρασης του υπολειμματικού εξανθρακώματος, ενώ καθιστά δυνατή τη χρήση τροφοδοσίας βιομάζας χωρίς ξήρανση (πράσινη βιομάζα). Σε ορισμένες περιπτώσεις, προκειμένου να βελτιωθεί η διεργασία μέσω των ενδοθερμικών αντιδράσεων ατμού με άνθρακα, πραγματοποιείται ανάμειξη του ατμού με αέρα ώστε να παραχθεί H_2 και CO . Μια βελτίωση στην αεριοποίηση της βιομάζας για την παραγωγή αερίου σύνθεσης, είναι η λειτουργία σε υψηλότερες θερμοκρασίες, καθώς και η χρήση καταλυτών, για την αεριοποίηση του μεγαλύτερου μέρους του εξανθρακώματος και των υγρών συστατικών.

Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος κατά την αεριοποίηση με ατμό, είναι τέσσερις: 1) άνθρακα-ατμού (2.5), 2) μετάπτωσης αερίου-νερού (2.10), 3) αναμόρφωσης μεθανίου (2.11) και 4) αναμόρφωσης υδρογονανθράκων (2.12)[36].

Αναμόρφωση υδρογονανθράκων



Πλεονεκτήματα αεριοποίησης με ατμό [2, 37]:

- Το προϊόν που παράγεται είναι καθαρότερο, και έχει ελάχιστες περιβαλλοντικές επιπτώσεις,
- Η αεριοποίηση με ατμό, παρέχει ένα αποτελεσματικό μέσο ανανεώσιμης παραγωγής υδρογόνου
- Συμβάλλει στην υψηλότερη απόδοση υδρογόνου από βιομάζα.

2.3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία αεριοποίησης με ατμό

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της αεριοποίησης με ατμό είναι οι ακόλουθοι:

- Ο τύπος της βιομάζας, καθώς κάθε είδος βιομάζας έχει διαφορετική σύνθεση.
- Το μέγεθος των σωματιδίων που τροφοδοτούνται τον αντιδραστήρα, καθώς οι διαστάσεις των σωματιδίων αυτών μπορούν να επηρεάσουν την σύνθεση των τελικών προϊόντων, αλλά και τις συνθήκες της μεταφοράς θερμότητας. Όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια, τόσο πιο αποτελεσματική είναι η απόδοση του αερίου της σύνθεσης.
- Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες είναι η θερμοκρασία αεριοποίησης, καθώς σε χαμηλές θερμοκρασίες, εάν η πίεση είναι υψηλή, μπορεί να παραχθεί μεθάνιο, ενώ αντίθετα στις υψηλές θερμοκρασίες παράγεται υδρογόνο και CO.
- Οι καταλύτες, διότι σε περίπτωση απουσίας τους, υπάρχει μικρότερη απόδοση του αερίου, αλλά και σχηματισμός πίσσας. Οι καταλύτες, βοηθούν στο να επιταχύνουν τον ρυθμό αντίδρασης, και για αυτό είναι σημαντική η χρήση τους.
- Επίσης τα προσροφητικά της βιομάζας είναι αρκετά σημαντικά, καθώς μπορούν απορροφήσουν το διοξείδιο του άνθρακα, και έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση του αερίου σύνθεσης.
- Τέλος ένας επίσης σημαντικός παράγοντας είναι η πίεση και ο λόγος ατμού/βιομάζας. Σε περίπτωση αύξησης της αναλογίας ατμού/βιομάζας, επιτυγχάνεται μία γενικότερη αύξηση της απόδοσης του συνολικού αερίου σύνθεσης σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ η απόδοση μειώνεται σε μονοξείδιο του άνθρακα και στο μεθάνιο. Αυτή η αύξηση του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα, αλλά και η μείωση του μονοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου, σχετίζονται με την επιτάχυνση της αντίδρασης της μετάπτωσης του ύδατος του αερίου, δηλαδή $H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$ το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του λόγου του H_2/CO [38].

2.3.3. Χρήση καταλυτών

Η καταλυτική αεριοποίηση της βιομάζας είναι μια σύνθετη και πολύπλοκη διαδικασία, η οποία περιλαμβάνει πολλές χημικές αντιδράσεις, όπως πυρόλυση, αεριοποίηση με ατμό, καθώς και την αντίδραση της μετάπτωσης. Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές έρευνες σχετικά με την ανάπτυξη σταθερών, αλλά και δραστικών καταλυτών για την αεριοποίηση της βιομάζας, με σκοπό την παραγωγή υψηλής ποιότητας αερίου σύνθεσης και υδρογόνου. Ωστόσο, ο σχεδιασμός ενός βέλτιστου καταλύτη για την αεριοποίηση με ατμό απαιτεί πρόσθετες γνώσεις σχετικά με την κινητική της αεριοποίησης και τους μηχανισμούς αντίδρασης, για την πρόβλεψη της κατανομής της σύνθεσης των προϊόντων της τελικής αντίδρασης. Επίσης απαιτούνται καταλύτες με μεγάλη διάρκεια ζωής, οι οποίοι θα λειτουργούν σε θερμοκρασίες 700 και 800°C, και θα αποδίδουν αναλογίες $H_2/CO \approx 1$ ή και υψηλότερες και θα είναι κατάλληλοι για την παραγωγή καυσίμων όπως αιθανόλη και βιοντίζελ [39].

Οι καταλύτες χρησιμοποιούνται στην αεριοποίηση για διάφορους λόγους, όπως βελτίωση του αερίου σύνθεσης, μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης και της θερμοκρασίας της αντίδρασης, καθώς και της βελτίωσης του ρυθμού της αντίδρασης. Χρησιμοποιούνται είτε απευθείας στον αεριοποιητή (πρωτογενής μέθοδος), είτε τοποθετούνται σε ένα άλλο σύστημα το οποίο έπεται του αεριοποιητή (δευτερογενής μέθοδος). Στη μέθοδο πρωτογενούς κατάλυσης οι συνθετικότεροι καταλύτες που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνουν νικέλιο, ολιβίνη και δολομίτη που υποστηρίζονται από αλουμίνα, υπεύθυνα για την ενίσχυση των αντιδράσεων αναμόρφωσης ατμού και των αντιδράσεων μετάπτωσης (WGS). Μειώνουν τις αποδόσεις πίσσας, αυξάνουν τις αποδόσεις H_2 και CO και μειώνουν τη συσσωμάτωση. Ωστόσο, οι καταλύτες με βάση το νικέλιο είναι δυνατόν να απενεργοποιηθούν λόγω εναπόθεσης άνθρακα. Το νικέλιο, ο δολομίτης, ο ολιβίνης, η αλουμίνα, τα άλατα αλκαλικών μετάλλων και υποστηριζόμενοι μεταλλικοί καταλύτες έχουν χρησιμοποιηθεί ως καταλύτες για την αεριοποίηση της βιομάζας [39, 40].

Καταλύτες με βάση το Ni:

Οι καταλύτες με βάση το νικέλιο, χρησιμοποιούνται ευρέως στο εμπόριο και μπορούν να παρέχουν i) υψηλή ποιότητα αερίου σύνθεσης αλλά και υδρογόνου με πολύ μικρές ποσότητες πίσσας, ii) υψηλή καταλυτική δραστικότητα αναμόρφωσης με ατμό και ξηρής αναμόρφωσης, καθώς και iii) μειωμένες ενώσεις που περιέχουν άζωτο, όπως αμμωνία. Οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας που απαιτούνται στην αεριοποίηση της βιομάζας μπορούν να οδηγήσουν τους καταλύτες Ni σε απενεργοποίηση. Λόγου αυτού οι καταλύτες αυτοί, θα πρέπει να έχουν μεγάλο προσδόκιμο ζωής. Για να επιτευχθεί αυτό, η χρήση προωθητών παίζει σημαντικό ρόλο στην ελαχιστοποίηση του σχηματισμού πίσσας και στην ενίσχυση της σταθερότητας των καταλυτών. Το Ba αναφέρεται ως ο αποτελεσματικότερος προωθητής στο Ni/LaAlO₃ [41, 42].

Οι καταλύτες με βάση το νικέλιο χρησιμοποιούνται συχνότερα στη βιομηχανία για διεργασίες αεριοποίησης, λόγω των ιδιοτήτων τους. Σύμφωνα με την μελέτη του Aznar et al. [43,44], υπό τις συνθήκες καταλυτικής αεριοποίησης, οι καταλύτες νικελίου είναι πιο δραστικοί για την αναμόρφωση με ατμό βαρέων υδρογονανθράκων ($C_xH_y + xH_2O \rightarrow xCO + \frac{x+y}{2} H_2$), σε αντίθεση με την αναμόρφωση με ατμό ελαφρών υδρογονανθράκων ($CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 2H_2$) [43]. Μειώνουν την ποσότητα της πίσσας και αυξάνουν την απόδοση, αλλά και την ποιότητα του

αέριου σύνθεσης. Οι καταλύτες νικελίου παρουσιάζουν 8-10 φορές μεγαλύτερη αντιδραστικότητα από τον πυρωμένο δολομίτη.

Οι Oemar et al. [42, 45] έκαναν αναμόρφωση με ατμό της πίσσας βιομάζας με τολουόλιο ως πρότυπη ένωση και προσθέτοντας (χωρίς αντικατάσταση) Sr στον καταλύτη Ni/La₂O₃ παρατήρησαν ότι, η μέθοδος παρασκευής με διαδοχικό εμποτισμό είχε ενισχυμένο εμπλουτισμό της επιφάνειας Sr. Στη συνέχεια, ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο διαδοχικού εμποτισμού είχε υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα και σταθερότητα για την αναμόρφωση τολουολίου με ατμό σε χαμηλότερο λόγο S/C = 1. Ωστόσο, σε παρόμοιες θερμοκρασίες πύρωσης και ανεξαρτήτως της μεθόδου παρασκευής, οι καταλύτες με πρόσμιξη Sr είχαν καλύτερες επιδόσεις από τους καταλύτες χωρίς πρόσμιξη.

Καταλύτες με βάση τον δολομίτη και τον ολιβίνη:

Η χρήση του δολομίτη (CaMg(CO₃)₂), ως πρωτογενούς ή και δευτερογενούς καταλύτη, έχει προσελκύσει μεγάλη προσοχή, λόγω του ότι είναι ένας καταλύτης μιας χρήσης χαμηλού κόστους, και μπορεί να μειώσει σημαντικά την περιεκτικότητα σε πίσσα του αέριου προϊόντος από έναν αεριοποιητή. Το κυριότερο πρόβλημα, είναι η ευθραυστότητά του, λόγω του ότι είναι μαλακός, και θραύεται πολύ γρήγορα σε ρευστοποιημένες κλίνες, υπό επικρατούσες συνθήκες υψηλής τύρβης [46].

Οι Aznar et al. [47] πραγματοποίησαν πειραματικές μελέτες χρησιμοποιώντας τον δολομίτη, ως καταλύτη πυρόλυσης πίσσας. Η πρώτη ύλη του πειράματός τους, αποτελούνταν, από ένα μείγμα πλαστικών αποβλήτων, τα οποία ήταν αναμεμειγμένα με πριονίδια πεύκου και άνθρακα, με ρυθμό ροής 1-4kg/h. Στο πείραμα αυτό, μελετήθηκαν, οι παράμετροι της θερμοκρασίας της κλίνης του αεριοποιητή (750-880°C), ο λόγος ισοδυναμίας δηλαδή η ποσότητα του αέρα που εισάγονταν (0.3-0.46), η σύνθεση της πρώτης ύλης, αλλά και η επίδραση του δευτερεύοντος αέρα που διοχετεύονταν στην ελεύθερη επιφάνεια. Ως αποτέλεσμα, προέκυψε ένα αέριο με μέτρια περιεκτικότητα σε H₂ (έως και 15% επί ξηρού). Τέλος διαπίστωσε ότι η έγχυση δευτερεύοντος αέρα στην επιφάνεια μείωνε την περιεκτικότητα σε πίσσα κατά 50%, σε 5g/m³. Υπό αυτές της συνθήκες, το αέριο που λαμβάνονταν ήταν καθαρό.

Οι Xu et al. [48] απέδειξαν στο πείραμά τους ότι, για την αεριοποίηση της βιομάζας με ατμό, το CaO μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως αποτελεσματικό μέσο δέσμευσης του CO₂, υπό την προϋπόθεση ότι θα επιλέγονταν κατάλληλα η θερμοκρασία. Απέδειξαν ότι, σε θερμοκρασίες μικρότερες των 730°C, το CaO δέσμευε το CO₂, με αποτέλεσμα η θερμογόνος δύναμη των αερίων του προϊόντος να αυξάνονταν σημαντικά. Παρατήρησαν ότι η προσθήκη του CaO αύξανε την περιεκτικότητα σε H₂ και μείωνε τη συγκέντρωση του CO, ανεξάρτητα από την θερμοκρασία της αντίδρασης. Τέλος, επιβεβαίωσαν την καταλυτική δράση του CaO στο να δεσμεύει CO₂ στην αντίδραση μετάπτωσης.

Η καταλυτική δράση του ολιβίνης ((Mg,Fe)₂SiO₄) οφείλεται στην παρουσία του σιδήρου. Σε σύγκριση με τους δολομίτες, ο ολιβίνης χρησιμοποιείται στις ρευστοποιημένες κλίνες, λόγω της ανθεκτικότητάς του στις τριβές. Οι καταλυτικές δραστηριότητες του πυρωμένου ολιβίνης και του δολομίτη αξιολογήθηκαν σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης από τους Hu et al. [49] όπου και διαπίστωσαν ότι, οι πυρωμένοι καταλύτες είναι πιο αποδοτικοί από τους μη επεξεργασμένους.

Παρόμοιο σύστημα χρησιμοποίησαν και οι Devi et al. [50], όπου παρατήρησαν ότι, στην περίπτωση του μη πυρωμένου ολιβίνη και του πυρωμένου δολομίτη η πίσσα αυξάνονταν μεταξύ των 800 και 900°C. Επίσης, διαπίστωσαν ότι οι υδατοδιαλυτές ετεροκυκλικές ενώσεις μετατρέπονταν πλήρως στους 900°C. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι, η μετατροπή των βαρέων πολυαρωματικών ενώσεων αυξήθηκε από 48% σε 71%, χρησιμοποιώντας 17 % κ. β. μη επεξεργασμένο ολιβίνη, όπου ήταν αναμεμιγμένος με άμμο στους 900 °C, ενώ η μετατροπή των βαρέων πολυαρωματικών ενώσεων έφτασε έως και 90% με 17 % κ. β. πυρωμένο δολομίτη. Τέλος, παρατήρησαν ότι μια συνολική ποσότητα πίσσας 4.0 g/m³ μπορούσε να μειωθεί σε 1.5 και 2.2 g/m³, χρησιμοποιώντας πυρωμένο δολομίτη και ολιβίνη, αντίστοιχα.

Καταλύτες με βάση τα αλκαλικά μέταλλα:

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται συχνότερα στη αεριοποίηση της βιομάζας είναι οι KOH, NaOH, K₂CO₃, Na₂CO₃, KHCO₃ και Ca(OH)₂, λόγω του ότι μειώνουν την αστάθεια της αέριας φάσης, καθώς και του ότι ενισχύουν τις αντιδράσεις αναμόρφωσης του ατμού. Τα αλκαλικά μονοσθενή μέταλλα της I ομάδας του περιοδικού πίνακα είναι όλα εξαιρετικά δραστικά και ηλεκτροθετικά. Τα αλκαλικά μέταλλα, κυρίως του K και του Na, υπάρχουν στην βιομάζα και συσσωρεύονται στην τέφρα του αεριοποιητή. Κατά την διάρκεια της πυρόλυσης, αυτά τα μέταλλα μπορούν να σχηματίσουν ένα αντιδραστικό εξανθράκωμα, το οποίο ενισχύει την αεριοποίηση. Η τέφρα/πίσσα που συσσωρεύεται στον αεριοποιητή, μπορεί να ανακτηθεί και να χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης. Μέσο αυτού του τρόπου, μπορούν να λυθούν τα προβλήματα της εναπόθεσης της τέφρας, καθώς επίσης ενισχύεται ο ρυθμός αεριοποίησης και μειώνεται η περιεκτικότητα σε πίσσα του παραγόμενου αερίου [39]. Τα κυριότερα μειονεκτήματά τους είναι:

- Υψηλό κόστος
- Δύσκολη ανάκτηση των καταλυτών,
- Αυξημένη περιεκτικότητα σε άνθρακα μετά την αεριοποίηση
- Χάνουν την αποτελεσματικότητά τους, λόγω της συσσωμάτωσης των σωματιδίων

Οι Vamvuka et al. [6, 51], απέδειξαν ότι, η προσθήκη αλκαλικών αλάτων κατά την διαδικασία της αεριοποίησης διάφορων απορριμμάτων όπως ΑΣΑ, λυματολάσπη και απορρίμματα χαρτιού αυξάνει σημαντικά την αντιδραστικότητα της αντίδρασης και μειώνει τη θερμοκρασία της. Παρατήρησαν ότι, η προσθήκη των καταλυτών στα ΑΣΑ, αύξησε την ικανότητα μετατροπής των βιοεξανθρακωμάτων και παράλληλα μείωσε την ταχύτητα της αντίδρασης. Επιπλέον το Na₂CO₃ είχε τη μεγαλύτερη επίδραση, με τα υπόλοιπα αλκαλικά άλατα να ακολουθούν, ως εξής: Na₂CO₃ > Li₂CO₃ > K₂CO₃ > Rb₂CO₃ > CaCO₃ > Cs₂CO₃ > CaSO₄. Σχετικά με την προσθήκη αλκαλικών αλάτων στη λυματολάσπη, η ταχύτητα της αντίδρασης, αλλά και η μετατροπή του βιοεξανθρακώματος, δε βελτιώθηκαν σημαντικά, εκτός του CaCO₃, το οποίο βοήθησε στην αύξηση της απόδοσης σε CO και στο διπλασιασμό της ταχύτητας της αεριοποίησης. Το CaCO₃ παρατηρήθηκε ότι, είχε τη μεγαλύτερη καταλυτική επίδραση ενώ, αντίθετα το K₂CO₃ τη μικρότερη. Διαπιστώθηκε ότι, κατά την αεριοποίηση των απορριμμάτων χαρτιού, τα αλκαλικά άλατα έδρασαν με την εξής σειρά: Li₂CO₃ > K₂CO₃ > CaCO₃ > Rb₂CO₃ > CaSO₄ > Cs₂CO₃ > Na₂CO₃. Τέλος παρατήρησαν ότι με αύξηση της περιεκτικότητας σε Li₂CO₃ από 5 σε 10%κ.β,

αυξήθηκε η απόδοση σε CO κατά 55%, αυξήθηκε η ταχύτητα της αντίδρασης κατά 12%, ενώ η αντίδραση Boudouard ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$) πραγματοποιήθηκε σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Οι Xie et al. [52] πραγματοποίησαν ένα πείραμα, με προσθήκη τηγμάτων αλάτων Na_2CO_3 και K_2CO_3 σε βιοεξανθράκωμα, το οποίο προέρχονταν από βαμβάκι. Μελέτησαν την αντιδραστικότητα, αλλά και την αλλαγή της δομής κατά την αεριοποίηση με CO_2 . Η αεριοποίηση της βιομάζας πραγματοποιήθηκε μεταξύ 750 και 850°C. Παρατήρησαν ότι, η αντιδραστικότητα του βιοεξανθρακώματος βελτιώθηκε σημαντικά, ενώ αντίθετα η ενέργεια ενεργοποίησης μειώθηκε αρκετά από 145 kJ/mol σε 65 kJ/mol. Πανομοιότυπο πείραμα πραγματοποίησαν οι Gupta et al. [53], όπου παρατήρησαν βελτίωση του ρυθμού της αεριοποίησης της βιομάζας, όταν ο καταλύτης ήταν σε ποσοστό 20%. Τέλος, διαπίστωσαν ότι, η αύξηση του ποσοστού του καταλύτη (>20%), δεν βελτιώνει αισθητά τα αποτελέσματα.

Κεφάλαιο 3

Πειραματικό μέρος

3.1. Προ-επεξεργασία και Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων

3.1.1. Συλλογή δειγμάτων και καταλυτών-προεργασία

Ηλίανθος:

Για την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα βιομάζας αγροτικών αποβλήτων, ο ηλίανθος. Ο ηλίανθος παραχωρήθηκε από μία μονάδα παραγωγής βιοκαυσίμων, ελαίων και πρώτων υλών, παραγωγής φρούτων και οπωροκηπευτικών και παραγωγής σαπουνιών (ΠΕΤΤΑΣ Α.Ε. ΠΑΤΡΑ) [54].

Αρχικά, λόγω των μεγάλων ποσοτήτων του δείγματος που συλλέχθηκαν, επιλέχθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα δείγματος με την μέθοδο της τεταρτοδιαίρεσης. Ο ηλίανθος αεροξηράνθηκε για 2-3 μέρες, καθώς περιείχε υψηλά ποσοστά υγρασίας και έπειτα τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 110°C για 3-4 ώρες, για περαιτέρω ξήρανση. Μετά την ξήρανση, ο ηλίανθος αλέστηκε σε μαχαιρόμυλο τύπου Purverisette 15 της εταιρίας FRITSCH για την μείωση της κοκκομετρίας του, και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η κοσκίνησή του με την χρήση κοσκίνων σε μεγέθη < 1mm [55].

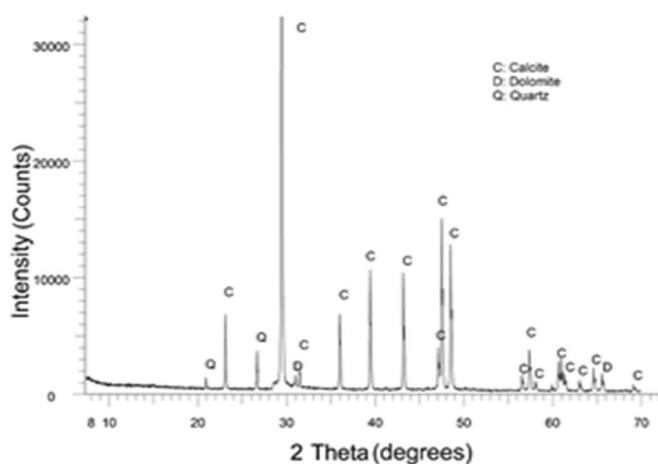


Σχήμα 3.1 Μαχαιρόμυλος τύπου Purverisette 15

Προσροφητικά υλικά-καταλύτες:

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων της αεριοποίησης, χρησιμοποιήθηκαν καταλύτες και παιπάλη.

- i. Η παιπάλη, παραχωρήθηκε από μία μονάδα παραγωγής έτοιμων κονιαμάτων (ΦΙΝΟΜΠΙΕΤΟΝ Α.Ε. Χονδράκι Χανίων). Η παιπάλη αρχικά κοσκινίστηκε, έτσι ώστε η κοκκομετρία της να μην υπερβαίνει τα 90μm, έπειτα τοποθετήθηκε σε φούρνο για 2 περίπου ώρες στους 950°C για την μετατροπή της σε CaO και τέλος σε υάλινο δοχείο που περιείχε νερό για 1 περίπου εβδομάδα, για την μετατροπή της σε Ca(OH)₂ και χρήση της ως προσροφητικό υλικό. Η ορυκτολογική σύσταση της παιπάλης προσδιορίστηκε με την μέθοδο περίθλασης ακτίνων-X και προέκυψε ότι το οξείδιο του ασβεστίου είναι το βασικότερο συστατικό της σε ποσοστό 94.5%, ενώ σε μικρότερα ποσοστά εμφανίζονται χαλαζίας και δολομίτης.



Σχήμα 3.2 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X παιπάλης

Η χημική σύσταση της παιπάλης προσδιορίστηκε 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

- ii. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων της αεριοποίησης ήταν, α) το ανθρακικό κάλιο (K₂CO₃, Assay > 99%), β) ανθρακικό λίθιο (Li₂CO₃, 99+%, ASC reagent) και γ) ανθρακικό νάτριο (Na₂CO₃, Assay 99.5–100%).

3.1.2. Προσεγγιστική, Στοιχειακή Ανάλυση και Προσδιορισμός Θερμογόνου Δύναμης

Προσεγγιστική ανάλυση:

Η προσεγγιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε, α) σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335 για τον προσδιορισμό της υγρασίας, β) σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN15148 και την χρήση του θερμοζυγού TGA-6 Perkin Elmer για τον υπολογισμό των πτητικών, γ) σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN14775 για τον υπολογισμό της τέφρας και δ) ο υπολογισμός του μόνιμου άνθρακα προέκυψε από την σχέση:

$$[\text{Μόνιμος άνθρακας (\%ξηρή βάση)} = 100 - \text{Τέφρα (\%ξηρή βάση)} - \text{Πτητικά (\%ξηρή βάση)}].$$

Παρακάτω παρουσιάζονται οι εξισώσεις υπολογισμού τους:

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

W_0 : Αρχική μάζα δείγματος (gr)

W_{110} : Μάζα δείγματος στους 110°C (gr)

$$\text{Πτητικά (\%)} = \frac{W_{110} - W_{950}}{W_{110}} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

W_{110} : Μάζα δείγματος στους 110°C (gr)

W_{950} : Μάζα δείγματος στους 950°C (gr)

$$\text{Τέφρα (\%)} = \frac{W_{550}}{W_{110}} \cdot 100\% \quad (3.3)$$

W_{110} : Μάζα δείγματος στους 110°C (gr)

W_{550} : Μάζα δείγματος στους 550°C (gr)

Στοιχειακή ανάλυση:

Η στοιχειακή ανάλυση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα EN15104 και EN15289, μέσω της χρήσης αυτόματου στοιχειακού αναλυτή τύπου Flash 2000 Series, της εταιρίας Thermo Fisher Scientific, στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για τον προσδιορισμό % της σύστασης σε άνθρακα (C), υδρογόνο (H_2), άζωτο (N) και θείο (S) των δειγμάτων, καθώς και των εξανθρακωμάτων, ενώ η % σύσταση του οξυγόνου (O) προέκυψε έμμεσα από την αφαίρεση των περιεκτικοτήτων σε άνθρακα (C), υδρογόνο (H_2), άζωτο (N), θείο (S) και τέφρα από το 100%.

$$O\% = 100 - (C\% + H\% + N\% + S\% + \text{Τέφρα}\%) \quad (3.4)$$

Προσδιορισμός Θερμογόνου δύναμης:

Η θερμογόνος δύναμη του εξανθρακώματος υπολογίστηκε ως:

$$Q \text{ (MJ/kg)} = 33.5 \cdot C(\%) + 142.3 \cdot H(\%) - 15.4 \cdot O(\%) - 14.5 \cdot N(\%) \quad [37, 56] \quad (3.5)$$

Η θερμογόνο δύναμη για τα βιοέλαια υπολογίστηκε ως:

$$Q \text{ (MJ/kg)} = 0.3383 \cdot C + 1.422 \cdot (H - O/8) \text{ [37, 57]} \quad (3.6)$$

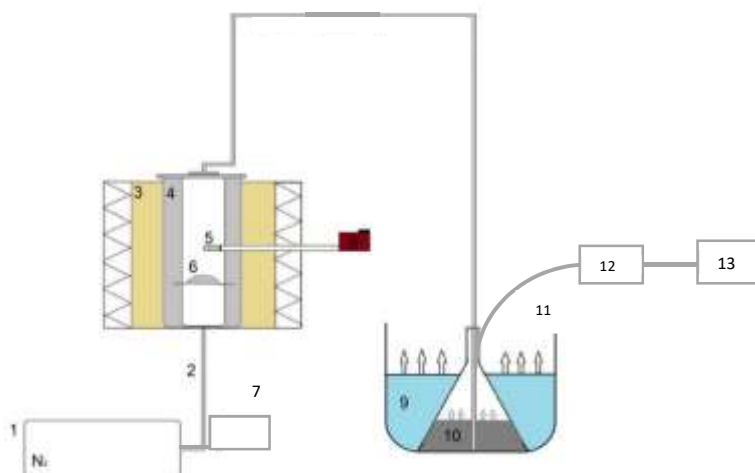
3.2. Εξοπλισμός και Μεθοδολογία Πειραμάτων

3.2.1. Σύστημα Αντιδραστήρα Σταθερής Κλίνης

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων της πυρόλυσης, αλλά και της αεριοποίησης του ηλίανθου, χρησιμοποιήθηκε η διάταξη σταθερής κλίνης του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η διάταξη της σταθερής κλίνης αποτελείται από τον ακόλουθο επιμέρους εξοπλισμό:

- i. Ένα κυλινδρικό αντιδραστήρα ανοξείδωτου χάλυβα, ύψους 13cm και 7cm διαμέτρου, μέσα στον οποίο τοποθετούνταν το δείγμα είτε ως πρώτη ύλη, είτε ως εξανθράκωμα, πάνω σε μία χαλυβδένια βάση που έφερε πυρίμαχη σίτα, η οποία ήταν διαπερατή από το αέριο εισαγωγής. Ο αντιδραστήρας αποτελούνταν από δύο οπές, όπου στην πρώτη τοποθετούνταν ο χαλύβδινος σωλήνας γύρω από τον αντιδραστήρα για την σταθερή ροή αερίου N_2 ή ατμού, ενώ στην δεύτερη οπή τοποθετούνταν στέλεχος θερμοστοιχείου, για τον έλεγχο της εσωτερικής θερμοκρασίας της κλίνης. Ο αντιδραστήρας, έπειτα σφραγίζονταν στο πάνω μέρος με μία πυρίμαχη φλάντζα και από πάνω της με ένα καπάκι που περιέχει οπή, η οποία ήταν συνδεδεμένη με ένα χαλύβδινο σωλήνα, από όπου γίνονταν η απομάκρυνση των πτητικών συστατικών.
- ii. Θερμο-προγραμματιζόμενος φούρνος της εταιρίας Nabertherm τύπου L9/S.
- iii. Μία φιάλη αζώτου (N_2).
- iv. Παγόλουτρο μέσα στο οποίο τοποθετείται η κωνική φιάλη όπου, στο πάνω της μέρος συνδέεται με τον σωλήνα απομάκρυνσης των πτητικών συστατικών και έπειτα στην οπή της συνδέεται ένας σωλήνας για την έξοδο των αερίων.
- v. Αντλία παροχής νερού (piston pump).

Στο Σχήμα 3.2. φαίνονται και αριθμημένα τα τμήματα της διάταξης της συσκευής της πυρόλυσης.



1. Βάνα φέροντος αερίου N_2
2. Σωλήνας εισόδου του αδρανούς αερίου N_2 /νερού
3. Φούρνος
4. Αντιδραστήρας
5. Θερμοστοιχείο
6. Δείγμα που υπόκειται σε πυρόλυση
7. Αντλία παροχής νερού
8. Ρυθμιστής θερμοστοιχείου
9. Παγόλουτρο
10. Διάλυμα ισοπροπανόλης, όπου διαλύονται τα βαρέα ή συμπυκνώσιμα συστατικά
11. Έξοδος αερίων
12. Φίλτρο ξήρανσης
13. Δειγματοληψία στον θερμοζυγό και φασματογράφο μάζας (TG-MS)

Σχήμα 3.3 Τμήματα διάταξης συσκευής πυρόλυσης

3.2.2. Πειραματική Διαδικασία Πυρόλυσης

Αρχικά ζυγίστηκαν περίπου 20g δείγματος με ζυγαριά ακριβείας και τοποθετήθηκαν στην πυρίμαχη σίτα του χαλύβδινου αντιδραστήρα. Έπειτα σφραγίστηκε ο αντιδραστήρας μέσω της πυρίμαχης φλάντζας και το καπάκι. Αφού πραγματοποιήθηκε η σφράγιση του αντιδραστήρα, αυτός τοποθετήθηκε μέσα στον φούρνο Nabertherm τύπου L9/S και συνδέθηκε μέσω ενός σωλήνα με την φιάλη του αζώτου (N_2). Μέσω της χρήσης βαλβίδας στραγγαλισμού και μανοεκτονωτή πραγματοποιήθηκε η εισαγωγή του αζώτου N_2 , με παροχή 150ml/min για περίπου 30min, για την απομάκρυνση του οξυγόνου και τη δημιουργία πυρολυτικής ατμόσφαιρας. Μετά την λήξη των 30min πραγματοποιούνταν η εκκίνηση του φούρνου με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 10°C/min, έως ότου φτάσει τους 600 °C. Όταν ο φούρνος έφτανε τους 600 °C, παρέμενε στην θερμοκρασία αυτή για 1h. Καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, τα πτητικά συστατικά συλλέγονταν σε μία γυάλινη κωνική φιάλη, η οποία βρισκονταν σε παγόλουτρο. Μετά την ολοκλήρωση της πυρόλυσης, αφού κρύωνε ο αντιδραστήρας (παρουσία N_2), συλλέγονταν το εξανθράκωμα και το

έλαιο που πρόκυπτε, μετρούνταν οι μάζες τους και αποθηκεύονταν για περαιτέρω χρήση, ενώ ο εξοπλισμός (αντιδραστήρας, παγόλουτρο, κωνική φιάλη, κλπ.) καθαρίζονταν με ακετόνη και πεπιεσμένο αέρα.

3.2.3. Πειραματική Διαδικασία Αεριοποίησης

Αρχικά ζυγίστηκε με ζυγαριά ακριβείας, το δείγμα εξανθρακώματος, το οποίο παράχθηκε κατά την διαδικασία της πυρόλυσης, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως και τοποθετήθηκε στην πυρίμαχη σίτα, του χαλύβδινου αντιδραστήρα. Αφού σφραγίστηκε ο αντιδραστήρας, τοποθετήθηκε στον θερμο-προγραμματιζόμενο φούρνο (Nabertherm, τύπου L9/S), και συνδέθηκε μέσω ενός σωλήνα με φιάλη αζώτου, από όπου παρέχονταν εισαγωγή αερίου N₂ με παροχή 150ml/min για 30min. Μετά, την λήξη, των 30min πραγματοποιούνταν, η εκκίνηση του φούρνου, με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 10°C/min, έως ότου φτάσει τους 400 °C. Μόλις έφτανε στην επιθυμητή θερμοκρασία, πραγματοποιούνταν αλλαγή της εισαγωγής του αερίου αζώτου, σε ατμό, μέσω μίας αντλίας απιονισμένου νερού που εισέρχονταν μέσω σύριγγας, με ρυθμό που αντιστοιχούσε σε λόγο ατμού/βιομάζας = 3. Όταν ο φούρνος έφτανε τους 750 °C, παρέμενε στην θερμοκρασία αυτή, για 1 ώρα. Καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, το παραγόμενο αέριο, συλλέγονταν μετά την ψύξη του και την ξήρανσή του σε ειδικό φίλτρο που περιείχε silica gel. Η συλλογή του αερίου γίνονταν με ειδική σύριγγα αερίου της εταιρίας Hamilton, κατά την διάρκεια του πειράματος σε διάφορες επιθυμητές θερμοκρασίες (650, 700, 750°C) αλλά και στη σταθερή θερμοκρασία παραμονής (750°C) του αερίου σε διάφορους χρόνους. Μετά την λήξη του πειράματος, πραγματοποιούνταν αλλαγή της εισαγωγής ατμού με άζωτο, για την ψύξη του αντιδραστήρα, και έπειτα αφαιρούνταν και καθαρίζονταν ο εξοπλισμός με ακετόνη και πεπιεσμένο αέρα, καθώς επίσης συλλέγονταν το βιο-εξανθράκωμα και ζυγίζονταν η μάζα του.

3.3. Χημικές Αναλύσεις Προϊόντων

3.3.1. Προϊόντα Πυρόλυσης

Κατά την διαδικασία της πυρόλυσης, παράγονται διάφορα πτητικά προϊόντα, τα οποία χωρίζονται σε δύο κατηγορίες α) στα βαρέα συμπυκνώσιμα πτητικά συστατικά και β) στα ελαφριά αέρια. Στόχος της πυρόλυσης είναι ο υπολογισμός της απόδοσης των παραπάνω προϊόντων.

- Τα βαρέα συμπυκνώσιμα πτητικά συστατικά (βιοέλαιο), συλλέγονται σε ειδική κωνική φιάλη βυθισμένη σε παγόλουτρο.

Η απόδοση του βιοεξανθρακώματος υπολογίζεται ως το πηλίκο της παραγόμενης ποσότητας, προς το ξηρό βάρος του αρχικού υλικού, εκφρασμένο επί της εκατό (%).

$$\text{Βιοεξανθράκωμα(\%)} = (M_{\text{τελ}}/M_{\text{αρχ}}) \cdot 100\% \quad (3.7)$$

- Τα ελαφριά αέρια.

Για τον υπολογισμό της απόδοσης του αερίου, αφαιρούνταν το ποσοστό του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος και του παραγόμενου βιοελαίου από το 100.

$$\text{Αέριο (\%)} = 100 - \text{Βιοεξανθράκωμα(\%)} - \text{Συμπύκνωμα(\%)} \quad (3.9)$$

3.3.2. Προϊόντα Αεριοποίησης

Η ανάλυση των αέριων προϊόντων της αεριοποίησης, πραγματοποιήθηκε μέσω της διάταξης του θερμοζυγού (TG) και του φασματογράφου μάζας (MS), που βρίσκεται στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η διάταξη TG-MS αποτελείται από [58]:

- I. Θερμοζυγό τύπου TGA-6, της εταιρίας Perkin Elmer, ο οποίος κατατάσσεται σε διατάξεις κάθετης στήριξης (top loading), δηλαδή ο δειγματοφορέας βρίσκεται πάνω από τον ζυγό και η ροή των αερίων προστασίας ζυγού και ατμόσφαιρας αντίδρασης είναι ομοπαράλληλη από κάτω προς τα πάνω. Για την στεγανοποίησή του, χρησιμοποιήθηκαν o-rings (φλάντζες) κατάλληλων διαστάσεων από νίτον στο εσωτερικό αυλάκι του επάνω μέρους της ανοξείδωτης στρογγυλής πλάκας, καθώς και κάτω από το καπάκι του θερμοζυγού. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν φρεζάτες βίδες συνοδευόμενες από τα κατάλληλα o-ring.
- II. Σύστημα διασύνδεσης θερμοζυγού-φασματογράφου μάζας, το οποίο βοηθά στην μεταφορά των αέριων προϊόντων από τον θερμοζυγό προς τον φασματογράφο μάζας για την ανάλυσή τους. Το σύστημα αυτό αποτελείται από μία θερμαινόμενη πλάκα, που προσαρμόζεται με στεγανό τρόπο, καθώς και από μία θερμαινόμενη και θερμικά μονωμένη με φάσμα από το περιβάλλον τριχοειδή στήλη διαμέτρου 0.32mm.
- III. Φασματογράφο μάζας τύπου Quadstar QMS-422 της εταιρίας Balzers, που αποτελείται από σύστημα ιονισμού κρούσης ηλεκτρονίων και τετραπολικό αναλυτή μαζών, έτσι ώστε να πραγματοποιείται η καταγραφή των σημάτων στον φασματογράφο.
- IV. Σύστημα εισόδου στο φασματογράφο, το οποίο αποτελείται από μία μεταλλική βάση που έχει στο τέλος γραμμή μεταφοράς, για την προσαρμογή της τριχοειδούς στήλης στο φασματογράφο. Η έξοδος της τριχοειδούς στήλης προσαρμόστηκε μέχρι 1mm πριν το τέλος της εισόδου του φασματογράφου. Επίσης, υπάρχει στην διάταξη διαχωριστής της αντλίας λαδιού, πριν την είσοδο στο χώρο ιονισμού, ο οποίος ρυθμίζει την διοχέτευση της ροής προς το περιβάλλον ενός τμήματος των αερίων, με σκοπό την προστασία της δεύτερης αντλίας turbo του υψηλού κενού. Επιπρόσθετα, περιέχει και μία βελονοειδή βάνα με δυνατότητα μικρομετρικής ρύθμισης της ροής και κατ' επέκταση της πίεσης (κενού) στο χώρο του φασματογράφου μάζας, για την προστασία της λειτουργίας του φασματογράφου από τυχόν υπέρβαση της πίεσης κενού στον χώρο ιονισμού. Όλοι οι σύνδεσμοι των εξαρτημάτων εισόδου του φασματογράφου είναι ειδικοί για τις επικρατούσες συνθήκες κενού και της διασφάλισης της στεγανότητας.
- V. Όργανο θέρμανσης, που είναι υπεύθυνο για την ρύθμιση της θερμοκρασίας και για την θέρμανση. Το συγκεκριμένο όργανο παρέχει ηλεκτρονικές εντολές στην θερμαινόμενη τριχοειδή στήλη και πλάκα. Η θέρμανση παίζει σημαντικό ρόλο στην δειγματοληψία των ελαφρύτερων συμπυκνωμάτων.
- VI. Φιάλη αργού (Ar), για την δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας στον φασματογράφο και θερμοζυγό.
- VII. Ηλεκτρονικό υπολογιστή, για την απεικόνιση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης.

Πριν την ανάλυση των αέριων προϊόντων της αεριοποίησης, πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση στη διάταξη του θερμοζυγού και του φασματογράφου μάζας. Αναλυτικότερα, μέσω μια βαλβίδας στραγγαλισμού και μανοεκτονωτή πραγματοποιήθηκε η εισαγωγή του αερίου αργού (Ar) στο σύστημα TG-MS. Έπειτα μέσω της βελονοειδούς βάνας και της ανάγνωσης της οθόνης του υπολογιστή, ρυθμίστηκε η ροή και κατ' επέκταση η πίεση κενού στον χώρο του φασματογράφου, με τιμή $3 \cdot 10^{-6}$ mbar. Μέσω του όργανου θέρμανσης ρυθμίστηκε η θερμοκρασία της θερμαινόμενης πλάκας και της θερμαινόμενης τριχοειδούς στήλης (στήλη μεταφοράς) σε 180°C. Αφού πραγματοποιήθηκε έλεγχος για παρουσία αέρα και υγρασίας, μέσω της οθόνης του υπολογιστή ξεκινούσε η καταγραφή των μετρήσεων. Για την καταγραφή των μετρήσεων, συλλέγονταν 15ml αερίου μέσω μία γυάλινης σύριγγας κατά την διάρκεια της αεριοποίησης και έπειτα εισάγονταν μέσω του θερμοζυγού στον φασματογράφο. Μέσω αυτής της διαδικασίας προκύπτει το τελικό φασματογράφημα έντασης-χρόνου. Στο φασματογράφημα αυτό απεικονίζονταν διάφορες καμπύλες, των οποίων οι κορυφές υποδηλώνουν το m/z κάθε στοιχείου ή ένωσης που εκλύονταν κατά την αεριοποίηση. Μετά το τέλος του πειράματος η παροχή του αργού (Ar) παρέμενε για την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων του αερίου. Στη συνέχεια αποθηκεύονταν τα δεδομένα, και γίνονταν κατάλληλη επεξεργασία του φασματογραφήματος, για τον υπολογισμό των ποσοστών σε mol (%) αλλά και της θερμογόνου δύναμης των αερίων που εκλύονταν κατά την αεριοποίηση (H_2 , CO_2 , CO , C_xH_y , CH_4) [58].

3.3.3. Επεξεργασία Δεδομένων

Από τα πειράματα της διάταξης του θερμοζυγού-φασματογράφου (TG-MS), προκύπτει το φασματογράφημα έντασης συνάρτησης χρόνου, της ανάλυσης του αερίου. Αναλυτικότερα, απεικονίζονται καμπύλες της έντασης των θραυσμάτων των αερίων σε σχέση με τον χρόνο. Οι κορυφές των αερίων αντιστοιχούν στο m/z κάθε θραύσματος στοιχείου ή ένωσης. Στη μέγιστη ένταση αποδίδεται η τιμή 100, ενώ στα άλλα θραύσματα, η ένταση προκύπτει από το μέγιστο της έντασης. Για την σύγκριση των εντάσεων των ενώσεων, ορίστηκε ένας συντελεστής βαθμονόμησης CF (mg/A·sec), ο οποίος συγκρίνει την ένταση του ρεύματος για συγκεκριμένο m/z, με τον ρυθμό μεταβολής των mole της ένωσης, ή με την συχνότητα εισροής των αντίστοιχων θραυσμάτων στον χώρο του ιονισμού του φασματογράφου. Ο συντελεστής βαθμονόμησης CF, λόγω της διαδικασίας ιονισμού της ένωσης, αλλά και λόγω της καταγραφής των ανιχνευτών σήματος έντασης στο φασματογράφο, είναι διαφορετικός για κάθε ένωση και κάθε m/z [58]. Για τις ενώσεις H_2O , CO_2 , CO , ο συντελεστής βαθμονόμησης υπολογίστηκε από πειράματα με ένυδρο οξαλικό ασβέστιο, όπου η διάσπασή του στον θερμοζυγό παράγει μεμονωμένα και σε διακριτά θερμοκρασιακά εύρη τις παραπάνω ενώσεις. Μέσω αυτών των πειραμάτων προκύπτουν διαγράμματα μάζας συνάρτηση εμβαδού έντασης-χρόνου [58].

Ο συντελεστής βαθμονόμησης CF μίας ένωσης που δίνει θραύσμα έντασης I σε ένα συγκεκριμένο m/z δίνεται από την παρακάτω σχέση [58]:

$$\frac{dn}{dt} = CF \cdot I, \quad (3.7)$$

Όπου, $\frac{dn}{dt}$: ο ρυθμός μεταβολής mol της ένωσης.

Ολοκληρώνοντας την Εξίσωση (3.7) για το χρονικό διάστημα που αντιστοιχεί στο εύρος της θερμοκρασιακής διάσπασης/έκλυσης μιας ένωσης προκύπτει η παρακάτω σχέση:

$$n_{ολ} = CF \cdot \int_{t_1}^{t_2} I \cdot dt \Rightarrow CF = \frac{m_{ολ}}{MB \cdot \epsilon_{\mu\beta\alpha\delta\omicron\nu}(I,t)} \quad (3.8)$$

Έτσι ο συντελεστής βαθμονόμησης CF(mg/A·sec) για κάθε μία από τις ενώσεις υπολογίζεται από την Εξίσωση (3.8) αλλά και από την κλίση της καμπύλης m-Εμβ(I-t) και το σφάλμα του συντελεστή εναποθήκευσης υπολογίζεται, από το σφάλμα της κλίσης της καμπύλης m-Εμβ(I-t).

Πίνακας 3.2. Συντελεστής βαθμονόμησης των τριών αερίων H₂O, CO₂, CO με m/z=8, 44, 28 αντίστοιχα.

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ	H ₂ O (m/z=8)	CO ₂ (m/z=44)	CO (m/z=28)
CF(mg/A·sec)	1779±3.5%	1204±1.6%	748±1.3%

Για τον υπολογισμό του συντελεστή βαθμονόμησης των υπόλοιπων αερίων (CH₄, H₂, C₂, C₃, C_xH_y) χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα αέρια βαθμονόμησης, εκ των οποίων ήταν γνωστή η συγκέντρωση των υπό εξέταση ενώσεων, αλλά και του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) μέσα σε αργό (Ar). Οι συγκεντρώσεις αυτές ήταν χαμηλές, με αποτέλεσμα το κύριο συστατικό τους να είναι το αργό (Ar), και επιλέχθηκαν με τέτοιο τρόπο, ώστε το εύρος των αναμενόμενων αποτελεσμάτων από τα πειράματα να είναι όσο το δυνατόν πλησιέστερα. [58]

$$\frac{CF_x \cdot I_x}{CF_{CO_2} \cdot I_{CO_2}} = \frac{C_x}{C_{CO_2}} \quad (3.9)$$

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 το αργό, (%v/v)

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

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

Μετά το τέλος του πειράματος, έχοντας τους συντελεστές βαθμονόμησης του κάθε αερίου (H₂Ogas, CO₂, CO, CH₄, H₂, C₂, C₃, C_xH_y), πάρθηκε ένα φασματογράφημα έντασης-χρόνου σε μορφή ASCII το οποίο μετατράπηκε σε μορφή XML και έπειτα σε μορφή Excel, για την κατάλληλη επεξεργασία. Η επεξεργασία περιλάμβανε υπολογισμούς των μαζών, των moles και της θερμογόνου δύναμης (HHV) των αερίων. Αναλυτικότερα, επιλέχθηκε το εύρος του χρόνου στις καμπύλες έντασης-χρόνου των αερίων, όπου η ένταση ξεκινούσε λίγο μετά το μέγιστο (της καμπύλης) μέχρι να φτάσει στο σημείο όπου συνυπήρχαν όλα τα αέρια, έπειτα υπολογίστηκε η μάζα του κάθε αερίου και η συνολική μάζα του μίγματος των αερίων (H₂Ogas, CO₂, CO, CH₄,

H₂, C₂, C₃, C_xH_y) την κάθε χρονική στιγμή σύμφωνα με την εξίσωση (3.8). Εν συνέχεια, υπολογίστηκε το ποσοστό των μαζών των αερίων, ξεχωριστά σε κάθε χρονική στιγμή, καθώς και η μέση τιμή τους. Παράλληλα, υπολογίστηκαν τα moles των κάθε αερίων αλλά και τα συνολικά moles του μίγματος, βάσει των οποίων υπολογίστηκε το ποσοστό των moles του εκάστοτε αερίου και πάρθηκε η μέση τιμή τους. Τέλος, μέσω της % mol σύστασης του αερίου στα συστατικά του υπολογίστηκε η θερμογόνος δύναμη του αερίου, στις διάφορες θερμοκρασίες του πειράματος.

Κεφάλαιο 4

4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Υλικών

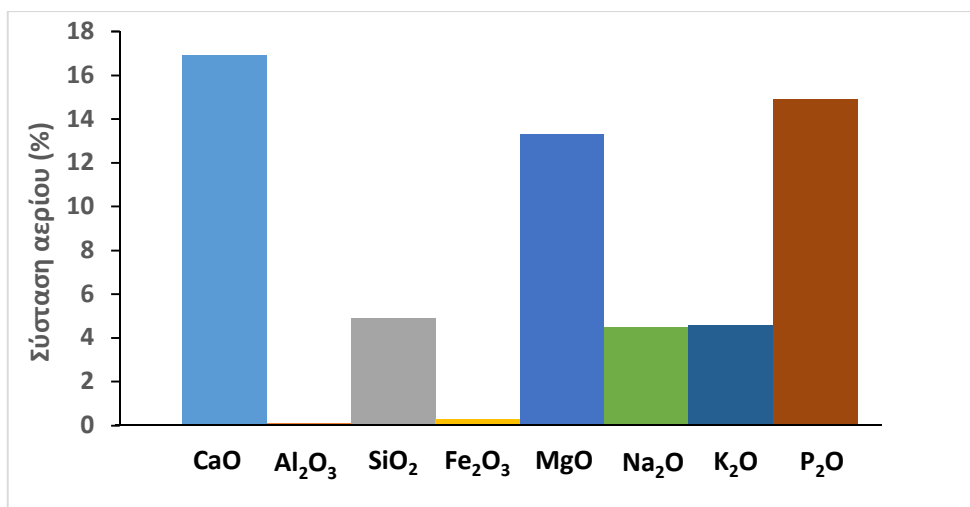
Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζεται η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση του αρχικού δείγματος.

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

Δείγματα	Πτητική ύλη	Μόνιμος άνθρακας	Τέφρα	C	H	N	S	O	ΑΘΔ (MJ/kg)
Ηλίανθος (ΗΛ)	69.2	23.8	7.0	43.5	6.3	2.6	0.2	40.4	17.4

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται, ότι ο ηλίανθος έχει υψηλό ποσοστό πτητικών συστατικών (69.2%), σημαντική ποσότητα μόνιμου άνθρακα (23.8%) και μέτριο ποσοστό τέφρας (7.0%). Επίσης παρατηρείται ότι το ποσοστό του αζώτου (N) είναι λίγο υψηλό (2.6%), το οποίο σημαίνει ότι κατά την αεριοποίηση είναι πιθανόν να υπάρξουν εκπομπές αζωτούχων ενώσεων. Το ποσοστό του θείου είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα (0.2%), που σημαίνει ότι κατά την αεριοποίηση θα υπάρξουν αμελητέες εκπομπές θειούχων ενώσεων (S). Τέλος, η ανώτερη θερμογόνος δύναμη είναι αρκετά ικανοποιητική (17.4 MJ/kg).

Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται η χημική σύσταση της τέφρας του ηλίανθου στους 500 °C.

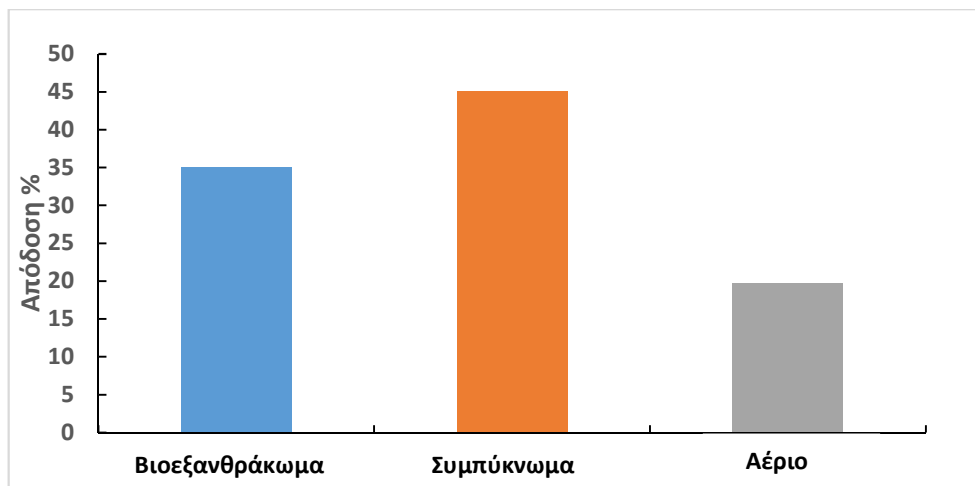


Σχήμα 4.1. Σύσταση τέφρας ηλίανθου στους 550°C

Από το παραπάνω σχήμα παρατηρείται, ότι η τέφρα του ηλίανθου περιέχει υψηλό ποσοστό σε ασβέστιο (16.9% CaO), υψηλό ποσοστό φωσφόρου (14.9% P₂O) και υψηλό ποσοστό μαγνησίου (13.3% MgO).

4.2 Απόδοση και χαρακτηρισμός προϊόντων πυρόλυσης

Στο Σχήμα 4.2 φαίνεται η απόδοση (%) σε βιοεξανθράκωμα, συμπύκνωμα και αέριο, που παράχθηκαν κατά την πυρόλυση του ηλίανθου στους 600 °C.



Σχήμα 4.2. Απόδοση προϊόντων πυρόλυσης στους 600°C

Από το Σχήμα 4.2, παρατηρείται ότι ο ηλίανθος κατά την διεργασία της πυρόλυσης στους 600°C απέδωσε την υψηλότερη απόδοση στο συμπύκνωμα (45.1%), έπειτα στο βιοεξανθράκωμα (35.1%) και τέλος στο αέριο (19.8%).

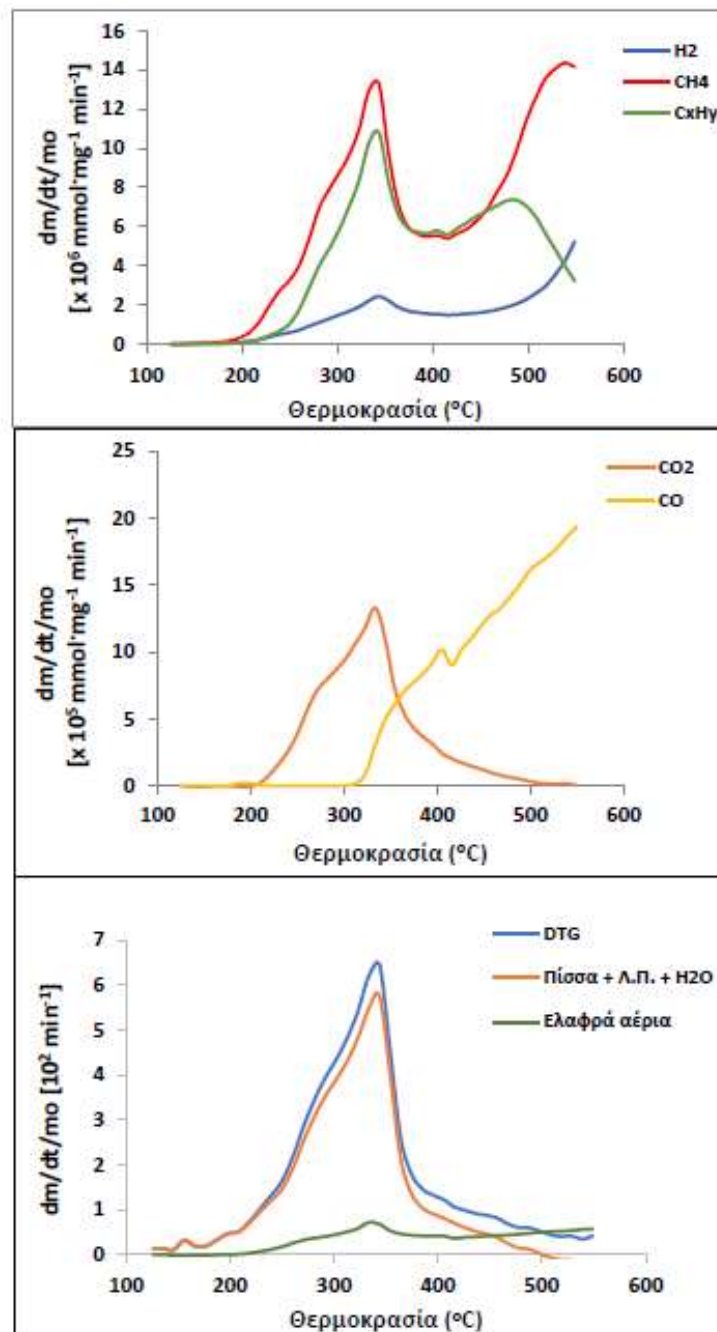
Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζεται η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση του βιοεξανθρακώματος και του βιοελαίου.

Πίνακας 4.2. Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση στερεών και υγρών προϊόντων πυρόλυσης (% ξηρού).

Δείγμα Ηλίανθος	Μόνιμος Άνθρακας	Τέφρα	C	H	N	S	O	ΑΘΔ (MJ/kg)
Βιοεξανθράκωμα	80.5	19.5	45.1	1.5	1.4	-	32.5	13
Βιοέλαιο	-	-	57.6	8.2	3.1	0.2	30.9	25.7

Στον παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι μετά την πυρόλυση, όσον αφορά το βιοεξανθράκωμα, τα ποσοστά του μόνιμου άνθρακα, αλλά και της τέφρας αυξήθηκαν σημαντικά σε σχέση με το αρχικό δείγμα. Το ποσοστό σε άνθρακα αυξήθηκε, το θείο απαλείφθηκε, ενώ τα ποσοστά σε υδρογόνο και οξυγόνο μειώθηκαν δραστικά, λόγω των διάφορων αντιδράσεων (αντιδράσεις αφυδροξυλίωσης, αποκαρβοξυλίωσης και αφυδάτωσης) που λαμβάνουν χώρα κατά την θερμική επεξεργασία. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη μειώθηκε, καθώς αυξήθηκε το ποσοστό σε τέφρα. Όσον αφορά το βιοέλαιο, τα ποσοστά σε άνθρακα και υδρογόνο είναι υψηλά, με αποτέλεσμα η θερμογόνος δύναμη, να είναι και αυτή υψηλή. Λόγω αυτού μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή ενέργειας.

Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζονται τα διαγράμματα TG-MS του εξανθρακώματος του ηλίανθου.

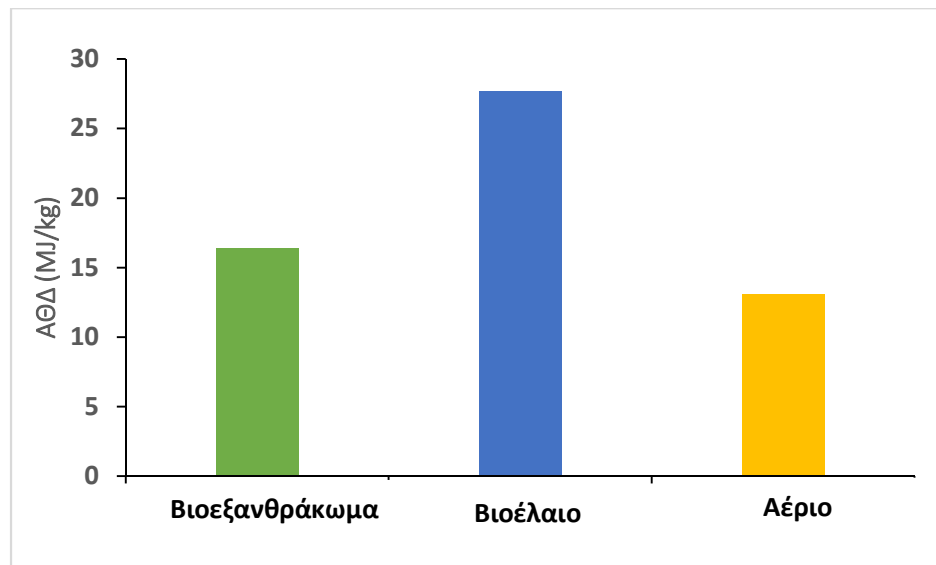


Σχήμα 4.3. Διαγράμματα TG-MS εξανθρακώματος ηλίανθου

Από το Σχήμα 4.3, παρατηρείται ότι τα αέρια που σχηματίζονται κατά την πυρόλυση έως τους 600°C, είναι το μεθάνιο (CH_4), και οι ελαφροί υδρογονάνθρακες (C_xH_y) (σε θερμοκρασίες μετά τους 200°C), το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) (μετά τους 200°C), το μονοξείδιο του άνθρακα

(CO) (μετά τους 300°C), πίσσα και νερό (μετά τους 200°C). Το υδρογόνο (H₂) εμφανίζεται μετά τους 500°C κυρίως λόγω του ότι είναι δεσμευμένο σε σταθερούς δεσμούς.

Στο Σχήμα 4.4, παρουσιάζεται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη των προϊόντων της πυρόλυσης στους 600°C).



Σχήμα 4.4. Ανώτερη θερμογόνος δύναμη προϊόντων πυρόλυσης στους 600°C

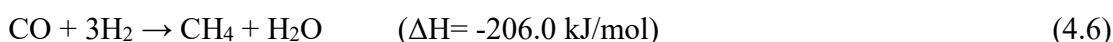
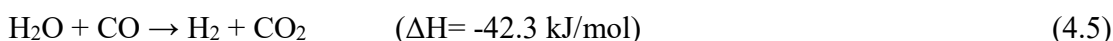
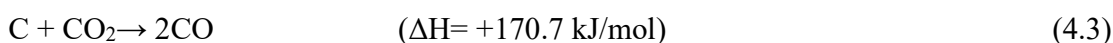
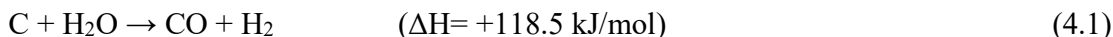
Από το Σχήμα 4.4, παρατηρείται ότι μετά την πυρόλυση στους 600°C, το βιοέλαιο μας απέδωσε την υψηλότερη ανώτερη θερμογόνο δύναμη (27.7 MJ/kg), έπειτα το βιοεξανθράκωμα (16.4 MJ/kg) και τέλος το αέριο (13.1 MJ/kg).

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 διεργασία της αεριοποίησης με ατμό του εξανθρακώματος ηλίανθου είναι οι εξής:

Αντιδράσεις άνθρακα ατμού (4.1) και (4.2), η αντίδραση Boudouard (4.3), η αντίδραση μεθανοποίησης (4.4), η αντίδραση μετάπτωσης ύδατος-αερίου (4.5) και η αντίδραση αναμόρφωσης μεθανίου (4.6).



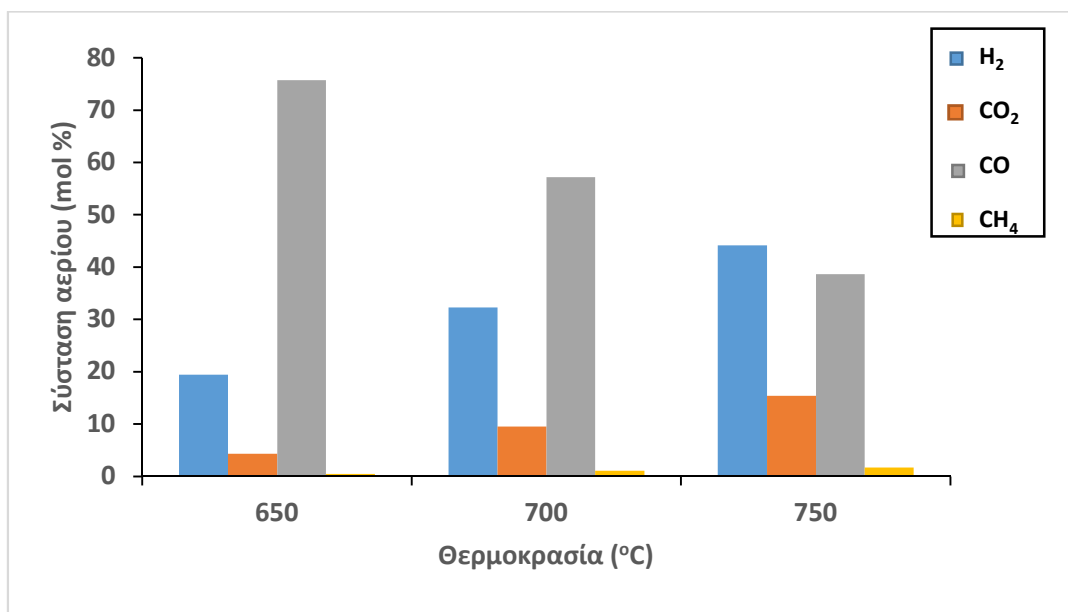
Οι αντιδράσεις (4.4) και (4.6) ευνοούνται σε υψηλές πιέσεις, ενώ η αντίδραση μετάπτωσης ύδατος-αερίου (4.5) επικρατεί σε υψηλές θερμοκρασίες.

Στον Πίνακα 4.3.1, και στα Σχήματα 4.5, 4.6, παρουσιάζεται η απόδοση σε αέριο (%), η απόδοση σε υδρογόνο (m³/kg), η ανώτερη θερμογόνος δύναμη (MJ/m³), καθώς και η σύσταση του αερίου (%), για θερμοκρασία αεριοποίησης μέχρι τους 750°C.

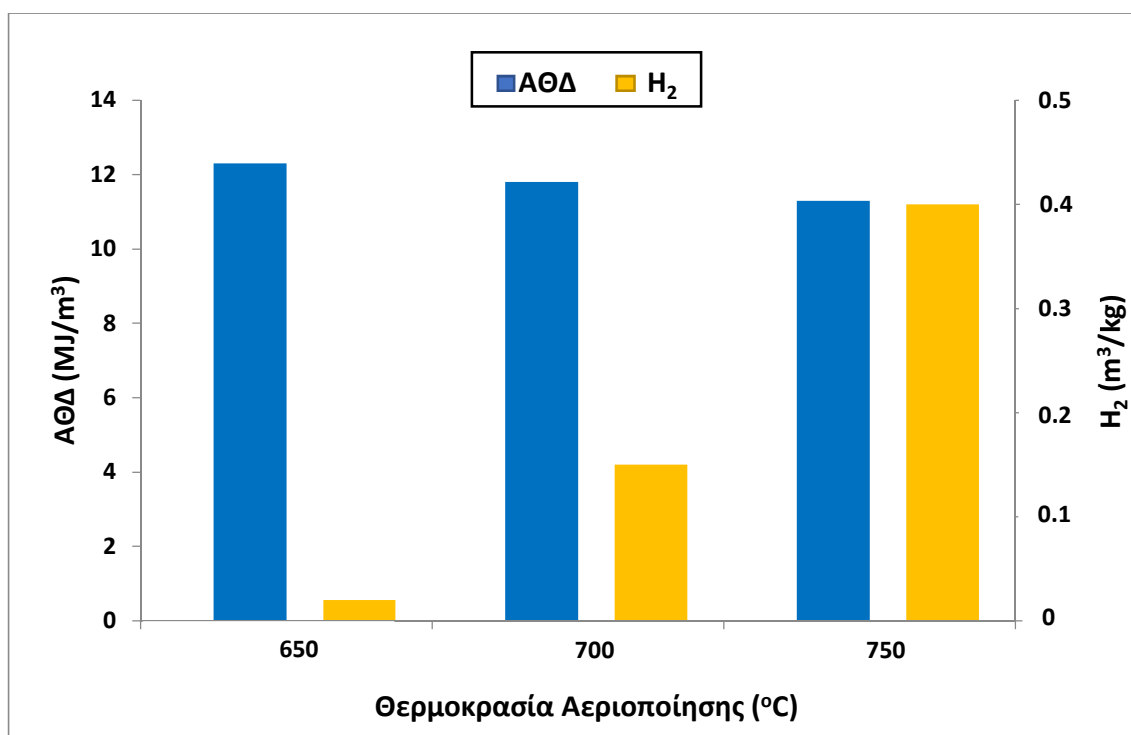
Πίνακας 4.3.1. Απόδοση και προϊόντα συναρτήσει της θερμοκρασίας αεριοποίησης

Θερμοκρασία (°C)	Απόδοση σε αέριο (%)	Σύσταση αερίου (mol %)					ΑΘΔ (MJ/m ³)	H ₂ m ³ /kg
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C _x H _y		
650	12.4	19.4	4.3	75.8	0.5	0.04	12.3	0.02
700	41.9	32.3	9.5	57.1	1.0	0.03	11.8	0.15
750	71.3	44.2	15.4	38.7	1.7	0.02	11.3	0.40

Από τον Πίνακα 4.3.1, αλλά και τα Σχήματα 4.5 και 4.6, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αεριοποίησης αυξάνεται σημαντικά η απόδοση σε αέριο. Η αύξηση αυτή της απόδοσης του αερίου δείχνει ότι ευνοήθηκαν οι ενδόθερμες αντιδράσεις. Όσον αφορά την σύσταση του αερίου, μέσω της αύξησης της θερμοκρασίας παρατηρείται ότι αυξήθηκε το ποσοστό του υδρογόνου, του διοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου, το οποίο υποδεικνύει ότι οι ενδόθερμες αντιδράσεις του άνθρακα-ατμού (4.1),(4.2) και (4.5) ευνοήθηκαν, ενώ οι αντιδράσεις αναμόρφωσης μεθανίου (4.6), και η αντίδραση μεθανοποίησης ευνοήθηκαν σε μικρό βαθμό (4.4). Τέλος παρατηρείται ότι μέσω της αύξησης της θερμοκρασίας από τους 650°C μέχρι τους 750°C αυξάνεται σημαντικά η απόδοση σε υδρογόνο από 0.02 m³/kg σε 0.40 m³/kg (δηλαδή περίπου 20 φορές).



Σχήμα 4.5. Σύσταση αερίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αεριοποίησης



Σχήμα 4.6. Θερμαντική ικανότητα αερίου και απόδοση σε H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας αεριοποίησης

4.3.2. Αεριοποίηση με δέσμευση CO₂

Στον Πίνακα 4.3.2, παρουσιάζεται η σύσταση του αερίου και η ανώτερη θερμογόνος δύναμη για λόγους Ca/C που κυμαίνονται από 0.25 μέχρι 2 και για θερμοκρασίες από 650°C μέχρι τους 750°C.

Πίνακας 4.3.2. Απόδοση και προϊόντα συναρτήσει της θερμοκρασίας αεριοποίησης και του λόγου Ca/C παρουσία παιπάλης.

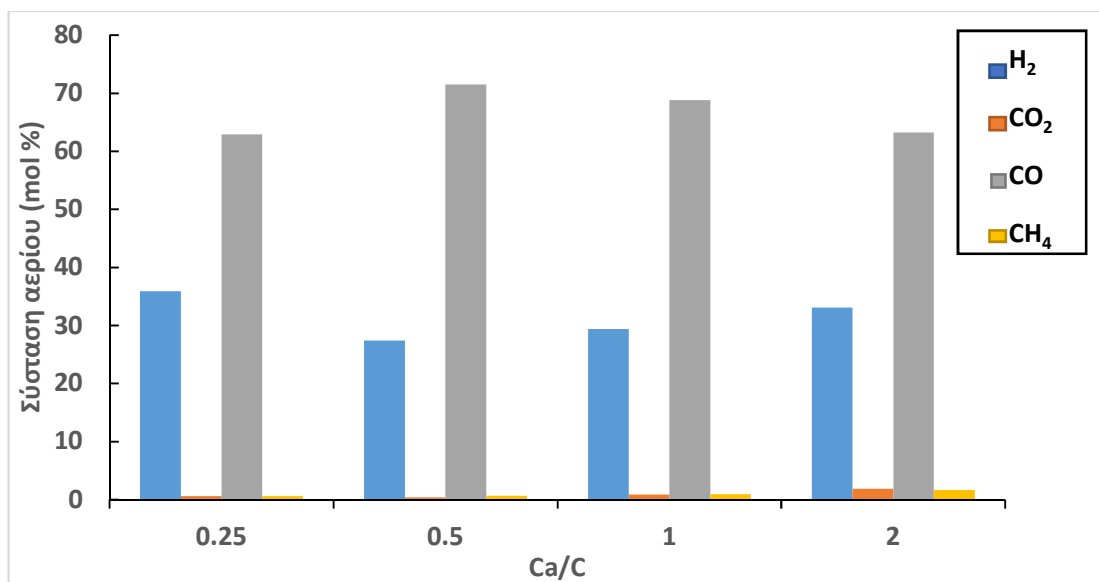
Ca/C (mol/mol)	Θερμοκρασία (°C)	Σύσταση αερίου (mol%)					ΑΘΔ (MJ/m ³)
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	CxHy	
0.25	650	8.5	0.1	91.4	0.03	0.05	12.7
	700	35.9	0.6	62.9	0.6	0.01	12.8
	750	54.1	2.9	40.2	2.8	0.00	13.2
0.5	650	8.2	0.2	91.4	0.2	0.10	12.8
	700	27.5	0.4	71.5	0.6	0.07	12.9
	750	45.4	0.9	52.1	1.6	0.03	13.1
1	650	11.7	0.3	87.3	0.5	0.2	12.9
	700	29.4	0.9	68.8	0.9	0.04	12.9
	750	47.3	1.9	48.7	2.1	0.00	13.1
2	650	18.7	0.6	79.2	1.3	0.22	13.1
	700	33.1	1.9	63.2	1.7	0.21	13.1
	750	51.7	4.2	41.9	2.1	0.16	12.9

Από τον Πίνακα 4.3.2, παρατηρείται ότι μετά την προσθήκη παιπάλης, για διαφορετικούς λόγους Ca/C και σε θερμοκρασίες από 650°C μέχρι τους 750°C, μειώθηκε σημαντικά το ποσοστό του αερίου σε διοξείδιο του άνθρακα (από 15.4% χωρίς παιπάλη για θερμοκρασία 750°C, σε 0.9% με παιπάλη, για λόγο Ca/C = 0.5 και θερμοκρασία 750°C). Μέσω της αντίδρασης (4.7), το διοξείδιο του άνθρακα αντέδρασε με το υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)₂) το οποίο είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) και υδρατμών. Επίσης παρατηρείται ότι με αύξηση του λόγου Ca/C αυξήθηκαν τα ποσοστά σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ανώτερης θερμογόνου δύναμης (από 11.3 MJ/m³ χωρίς παιπάλη και για θερμοκρασία 750°C, σε 13.1 MJ/m³ με παιπάλη για λόγο Ca/C = 0.5 και θερμοκρασία 750°C). Όσον αφορά την σύσταση των αερίων παρατηρείται ότι μέσω της αύξησης της θερμοκρασίας αυξήθηκαν τα ποσοστά σε υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο, ενώ αντίθετα παρατηρείται ότι το μονοξείδιο του άνθρακα μειώθηκε, δείχνοντας με αυτόν τον τρόπο ότι ευνοήθηκε η αντίδραση άνθρακα ατμού (4.2), μετάπτωσης αερίου-νερού (4.5) και λιγότερο η αντίδραση μεθανιοποίησης (4.4). Σύμφωνα με τα Σχήματα 4.7 και 4.8 για θερμοκρασία αεριοποίησης στους 700°C και για λόγο Ca/C = 0.5, παρατηρείται ότι υπάρχει το ελάχιστο ποσοστό σε διοξείδιο του άνθρακα, το μέγιστο σε μονοξείδιο του άνθρακα, ενώ το μέγιστο ποσοστό σε υδρογόνο παρατηρείται για λόγο Ca/C = 0.25. Επιπρόσθετα, για θερμοκρασίες μετά τους 700°C παρατηρείται ότι μειώνεται λίγο η απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα, που οφείλεται στην αποσύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃). Τέλος για λόγο Ca/C = 0.5 και για θερμοκρασία 750°C παρατηρείται ότι το υδρογόνο αυξήθηκε σε 45.4%, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα είχε το χαμηλότερο ποσοστό 0.9% σε σχέση με τους υπόλοιπους λόγους Ca/C. Εξαιτίας

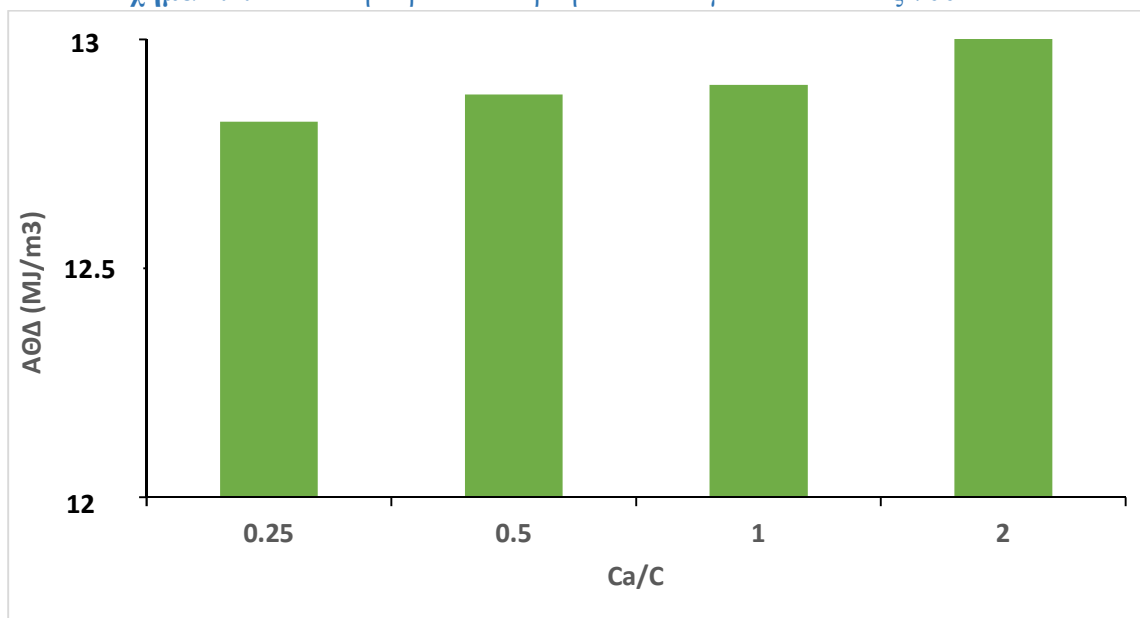
αυτού, ο λόγος $\text{Ca/C} = 0.5$ διαπιστώθηκε ότι δίνει καλύτερα αποτελέσματα και χρησιμοποιήθηκε στα μετέπειτα πειράματα.



Στα Σχήματα 4.7 και 4.8, παρουσιάζεται η σύσταση του αερίου και η ανώτερη θερμογόνο δύναμη αντίστοιχα, στους 700°C και για διαφορετικούς λόγους Ca/C .



Σχήμα 4.7. Σύσταση αερίου συναρτήσει του λόγου Ca/C στους 700°C



Σχήμα 4.8. Θερμαντική ικανότητα αερίου, απόδοση σε H_2 , συναρτήσει του λόγου Ca/C στους 700°C

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

4.4.1. Καταλύτης K₂CO₃

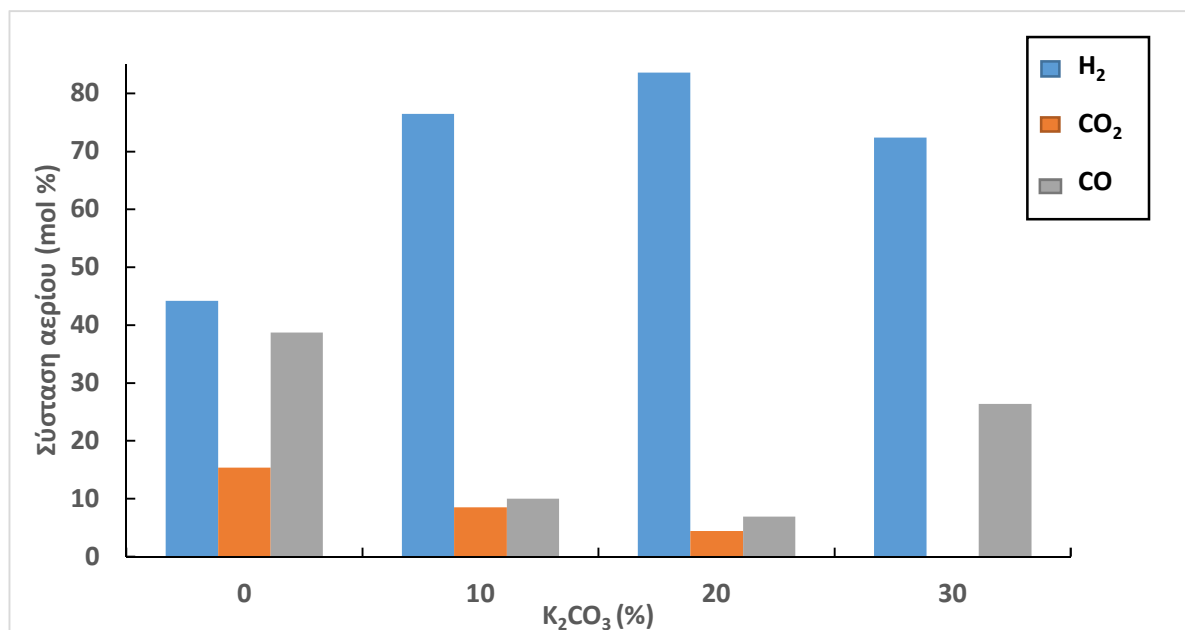
Στον Πίνακα 4.4, και στα Σχήματα 4.9, 4.10 και 4.11, παρουσιάζεται η σύσταση του αερίου, η ανώτερη θερμογόνος δύναμη, η απόδοση του αερίου και η απόδοση σε υδρογόνο (m³/kg), για διαφορετικές ποσότητες καταλύτη (0% κ.β μέχρι και 30% κ.β), παρουσία παιπάλης με λόγο Ca/C = 0.5 και για διαφορετικές θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 650°C μέχρι τους 750°C.

Πίνακας 4.4. Απόδοση και προϊόντα συναρτήσει της θερμοκρασίας αεριοποίησης, και της ποσότητας του καταλύτη, παρουσία παιπάλης.

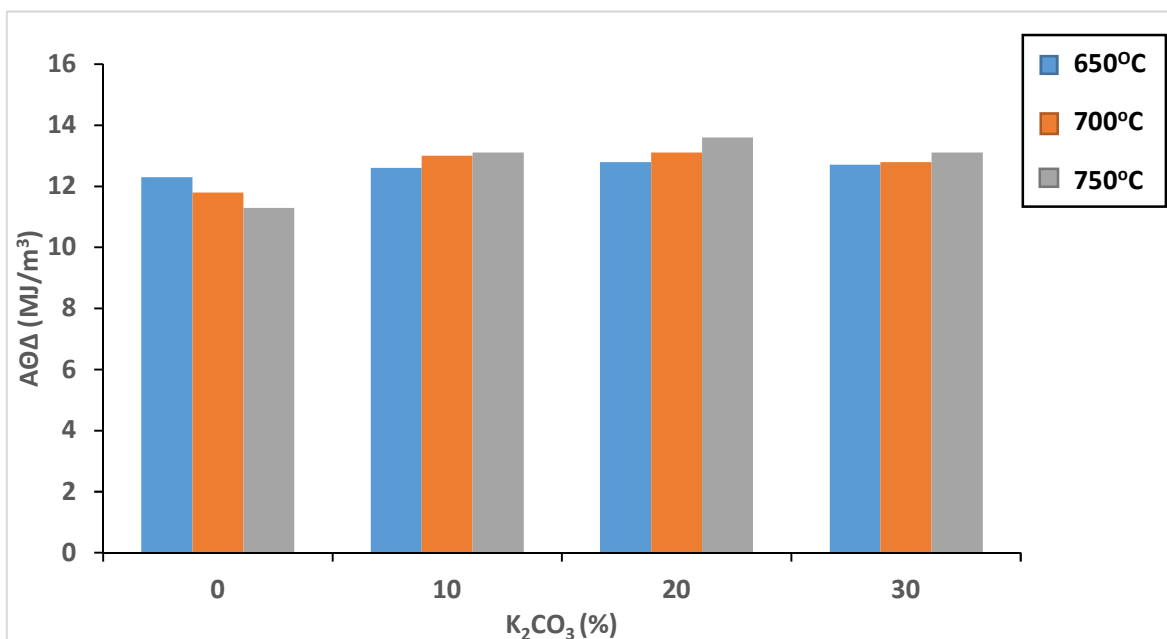
Ποσοστό καταλύτη (%)	Θερμοκρασία (°C)	Σύσταση αερίου (mol %)					ΑΘΔ (MJ/m ³)	Απόδοση σε αέριο (%)	H ₂ m ³ /kg
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	CxHy			
0	650	19.4	4.3	75.8	0.5	0.04	12.3	12.4	0.02
	700	32.3	9.5	57.1	1.0	0.03	11.8	41.9	0.15
	750	44.2	15.4	38.7	1.7	0.02	11.3	71.3	0.40
10	650	58	1.6	40.4	0.0	0.0	12.6	13.5	0.14
	700	65.4	4.9	26.5	3.2	0.0	13.0	45.8	0.63
	750	76.5	8.5	10.0	5.0	0.0	13.1	78.0	1.56
20	650	53.4	0.0	46.7	0.0	0.0	12.8	14.1	0.13
	700	59.4	0.0	39.3	1.3	0.0	13.1	47.7	0.56
	750	83.6	4.4	6.9	5.2	0.0	13.6	81.1	2.47
30	650	17.6	0.0	82.4	0.0	0.0	12.7	14.7	0.03
	700	39.3	0.0	60.6	0.1	0.0	12.8	49.6	0.27
	750	72.4	0.0	26.4	1.1	0.0	13.1	84.5	1.64

Από τον Πίνακα 4.4, παρατηρείται ότι μετά την προσθήκη καταλύτη K₂CO₃ για θερμοκρασίες από 650°C μέχρι τους 750°C και για ποσότητα καταλύτη από 10% κ.β μέχρι και 30% κ.β αυξήθηκε η απόδοση σε αέριο, το οποίο είχε ως αποτέλεσμα να αυξηθούν σε σημαντικό βαθμό τα ποσοστά του υδρογόνου, εις βάρος του μονοξειδίου του άνθρακα που μειώθηκε σημαντικά. Το διοξείδιο του άνθρακα μειώθηκε με αύξηση του ποσοστού καταλύτη, σε αντίθεση με το μεθάνιο όπου αυξήθηκε για ποσοστό καταλύτη 10% κ.β και 20% κ.β και μειώθηκε για 30% κ.β. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι, οι αντιδράσεις που ευνοήθηκαν ήταν οι αντιδράσεις άνθρακα-ατμού (4.1)(4.2),(4.3), η αντίστροφη αντίδραση μετάπτωσης ύδατος-αερίου (4.5), αλλά και σε μικρό βαθμό η αντίδραση μεθανοποίησης (4.4), καθώς ένα μέρος του παραγόμενου μεθανίου καταναλώνεται από την αντίστροφη αντίδραση (4.6). Επίσης παρατηρείται ότι η θερμογόνος δύναμη του αερίου αυξήθηκε από 11.3 MJ/m³ χωρίς καταλύτη έως και 13.6 MJ/m³ παρουσία καταλύτη για θερμοκρασίες των 750°C. Επιπρόσθετα, για ίδιες ποσότητες καταλύτη (για θερμοκρασίες από 650°C μέχρι τους 750°C) αυξήθηκε η απόδοση σε αέριο καθώς και το ποσοστό σε υδρογόνο, εξαιτίας του ότι όλες οι αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου είναι ενδόθερμες. Παρατηρείται ότι για ποσοστό καταλύτη 20% κ.β έχουμε την μέγιστη ανώτερη θερμογόνος δύναμη (13.6 MJ/m³) στους 750°C, το μέγιστο ποσοστό σε υδρογόνο (83.6%) και το ελάχιστο σε μονοξείδιο του άνθρακα (6.9%). Λόγο αυτού η απόδοση του υδρογόνου είναι η μεγαλύτερη (2.47 m³/kg). Επίσης για ποσοστό καταλύτη 20% κ.β στους 750°C

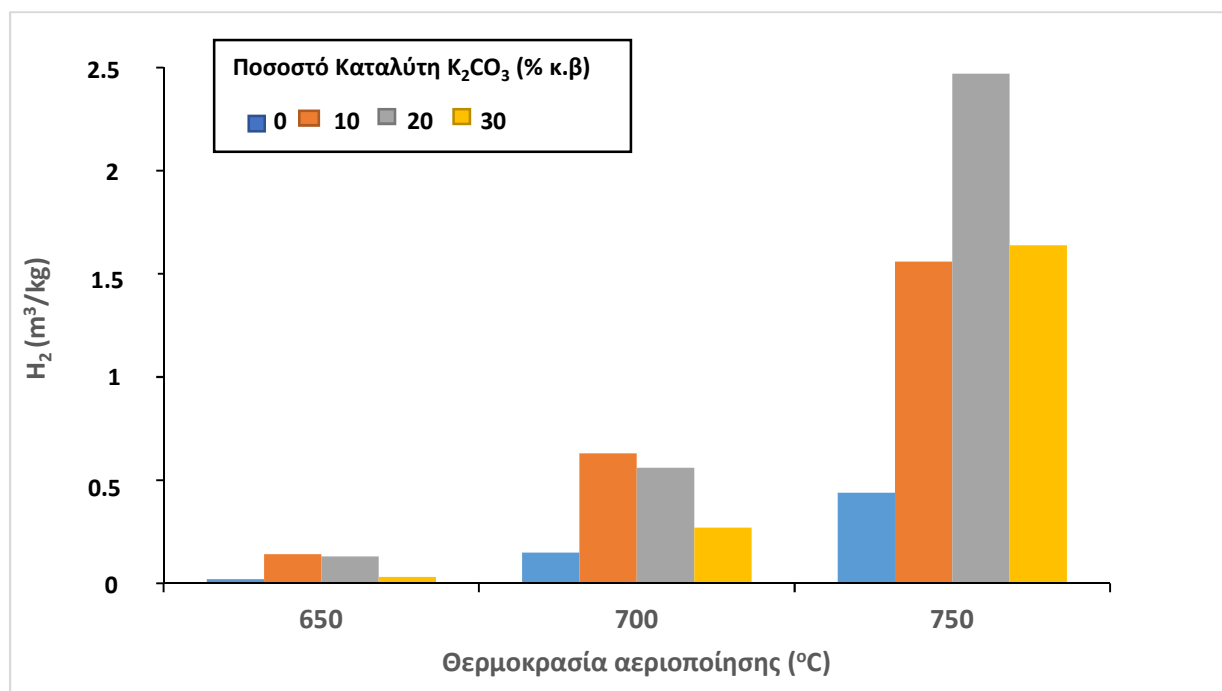
παρατηρείται το μέγιστο ποσοστό σε μεθάνιο (5.2%) και το ελάχιστο ποσοστό σε ελαφρούς υδρογονάνθρακες (0%), ενώ για ποσοστό καταλύτη 20% κ.β και για θερμοκρασία 700°C παρατηρείται ότι έχουμε το ελάχιστο διοξείδιο του άνθρακα (0%). Τέλος παρατηρείται ότι για εμποτισμό καταλύτη 30% κ.β ο καταλύτης δεν έδειξε περισσότερο ενεργότητα καθώς, το ποσοστό σε υδρογόνο είχε χαμηλότερες τιμές από αυτές του 20% κ.β εμποτισμού καταλύτη.



Σχήμα 4.9. Σύσταση αερίου συναρτήσει της ποσότητας καταλύτη στους 750°C



Σχήμα 4.10. Θερμαντική ικανότητα αερίου συναρτήσει της ποσότητας καταλύτη και της θερμοκρασίας, παρουσία παιπάλης Ca/C =0.5.



Σχήμα 4.11. Απόδοση σε H₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ποσότητας του καταλύτη K₂CO₃ παρουσία παιπάλης με λόγω Ca/C =0.5.

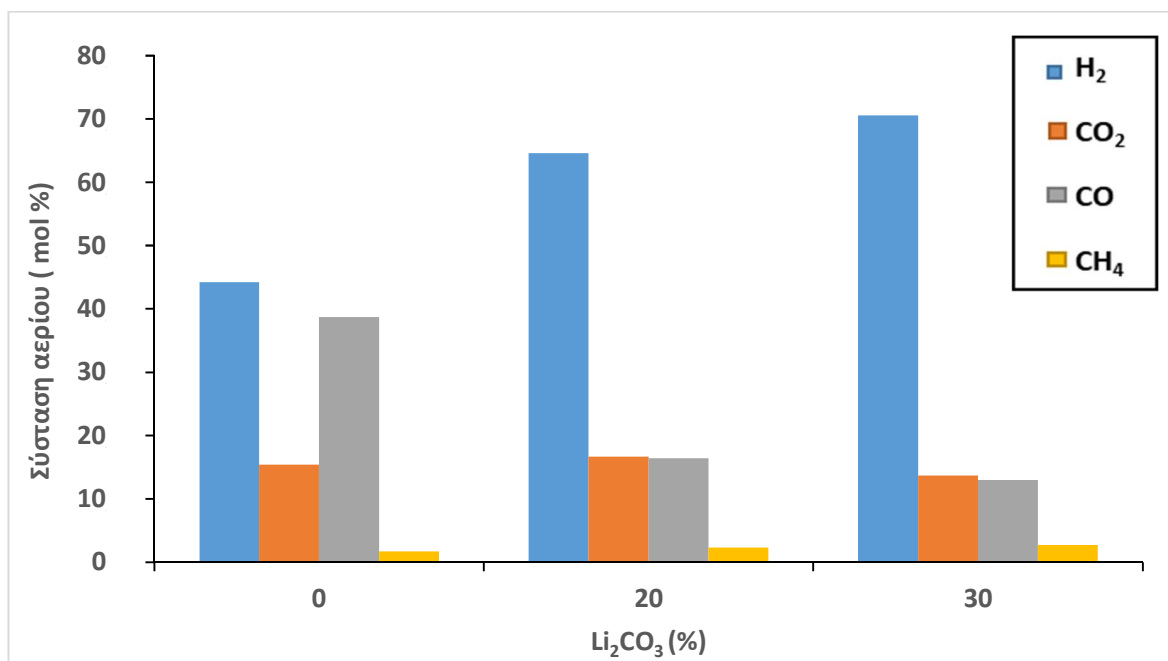
4.4.2. Καταλύτης Li_2CO_3

Στο Πίνακα 4.5, αλλά και στα Σχήματα 4.12, 4.13, 4.14, 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 (από 0% κ.β μέχρι 30% κ.β)), παρουσία παιπάλης με λόγο $\text{Ca}/\text{C}=0.5$ και σε διαφορετικές θερμοκρασίες, που κυμαίνονται από 650°C μέχρι 750°C .

Πίνακας 4.5. Απόδοση και προϊόντα συναρτήσει της θερμοκρασίας αεριοποίησης, και της ποσότητας του καταλύτη, παρουσία παιπάλης.

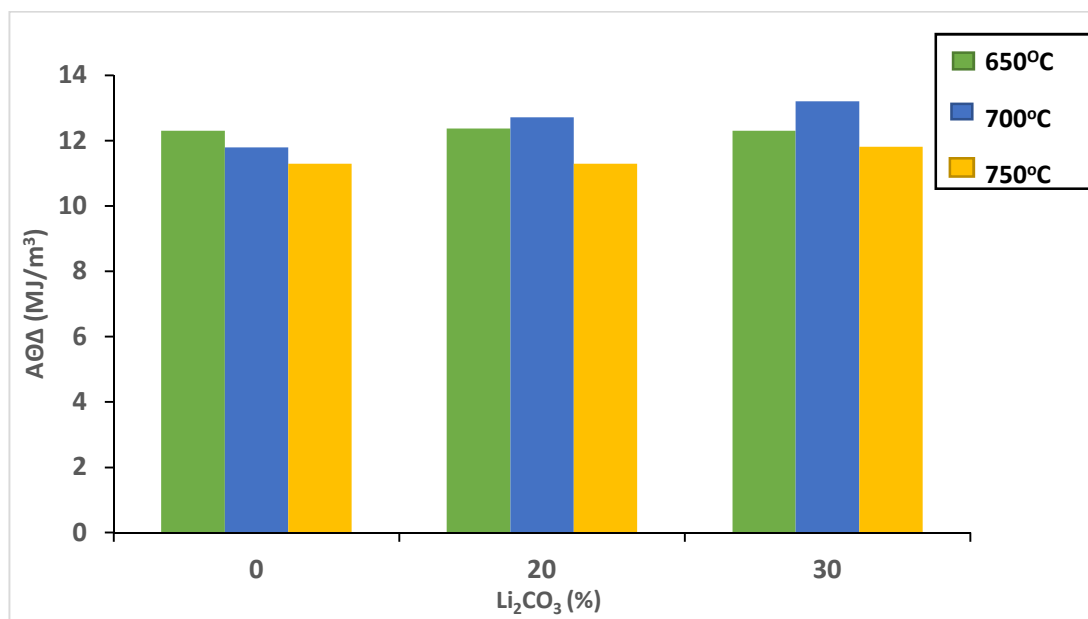
Ποσοστό καταλύτη (%)	Θερμοκρασία ($^\circ\text{C}$)	Σύσταση αερίου (mol %)					ΑΘΔ (MJ/m^3)	Απόδοση σε αέριο (%)	H_2 m^3/kg
		H_2	CO_2	CO	CH_4	C_xH_y			
0	650	19.4	4.3	75.8	0.5	0.04	12.3	12.4	0.02
	700	32.3	9.5	57.1	1.0	0.03	11.8	41.9	0.15
	750	44.2	15.4	38.7	1.7	0.02	11.3	71.3	0.40
20	650	58.0	5.8	34.9	1.2	0.06	12.4	14.2	0.14
	700	75.3	8.6	12.4	3.7	0.07	12.7	47.8	0.89
	750	64.6	16.7	16.4	2.3	0.05	11.3	81.4	0.89
30	650	39.8	5.3	53.5	1.3	0.07	12.3	15.5	0.08
	700	56.9	2.3	38.0	2.6	0.08	13.2	52.2	0.54
	750	70.6	13.7	13.0	2.7	0.05	11.8	88.9	1.25

Στον Πίνακα 4.5, παρατηρείται ότι μετά την προσθήκη καταλύτη Li_2CO_3 (για ποσότητες που κυμαίνονται από 20% κ.β μέχρι και 30% κ.β και σε θερμοκρασίες από 650°C μέχρι και 750°C), αυξήθηκε η απόδοση σε αέριο (από 71.3% χωρίς καταλύτη, σε 81.4% με 20% καταλύτη Li_2CO_3 , και σε 88.9% με 30% καταλύτη Li_2CO_3). Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να αυξηθούν σημαντικά τα ποσοστά σε υδρογόνο (καθώς όλες οι αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου είναι ενδόθερμες), εις βάρος του μονοξειδίου του άνθρακα που μειώθηκε σημαντικά (από 38.7% χωρίς καταλύτη σε 16.4% με 20% καταλύτη και σε 13% με 30% ποσότητας καταλύτη στους 750°C). Έτσι οι αντιδράσεις που επικράτησαν ήταν οι αντιδράσεις άνθρακα-ατμού (4.1), (4.3) και η αντίστροφη αντίδραση μετάπτωσης αερίου-νερού (4.5). Παρατηρείται ότι η ανώτερη θερμογόνος δύναμη παρέμεινε στα ίδια σχετικά επίπεδα, ενώ η απόδοση του υδρογόνου αυξήθηκε από $0.4 \text{ m}^3/\text{kg}$ σε $0.89 \text{ m}^3/\text{kg}$ για ποσότητα καταλύτη 20% κ.β και σε $1.25 \text{ m}^3/\text{kg}$ για ποσότητα καταλύτη 30% κ.β και για θερμοκρασίες των 750°C .

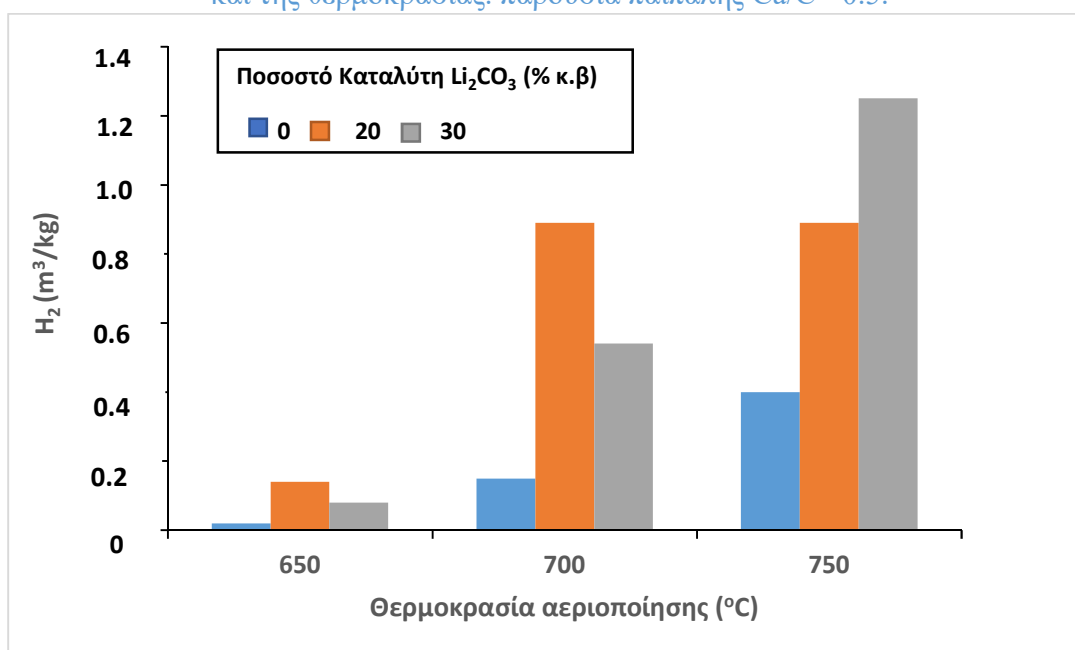


Σχήμα 4.12. Σύσταση αερίου συναρτήσει της ποσότητας καταλύτη στους 750°C

Από το Σχήμα 4.12, παρατηρείται ότι στους 700°C όσο αυξάνεται η ποσότητα καταλύτη, η ποσότητα του υδρογόνου αυξάνεται, ενώ μειώνεται η ποσότητα σε μονοξείδιο του άνθρακα. Επίσης παρατηρείται ότι η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα, αλλά και η ποσότητα του μεθανίου παραμένει σχετικά σταθερή. Τέλος για ποσοστό καταλύτη 30% κ.β, παρατηρείται η μέγιστη ποσότητα του υδρογόνου, η ελάχιστη ποσότητα μονοξειδίου του άνθρακα και η ελάχιστη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα.



Σχήμα 4.13. Θερμαντική ικανότητα αερίου συναρτήσει της ποσότητας καταλύτη και της θερμοκρασίας. παρουσία παιπάλης $\text{Ca/C} = 0.5$.



Σχήμα 4.14. Απόδοση σε H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ποσότητας του καταλύτη Li_2CO_3 παρουσία παιπάλης με λόγω $\text{Ca/C} = 0.5$.

Στο Σχήμα 4.14, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αεριοποίησης και το ποσοστό καταλύτη Li_2CO_3 , αυξάνεται η απόδοση σε υδρογόνο. Για ποσοστό καταλύτη 30% κ.β και για θερμοκρασία αεριοποίησης 750°C παρατηρείται η μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο (1.25 m^3/kg).

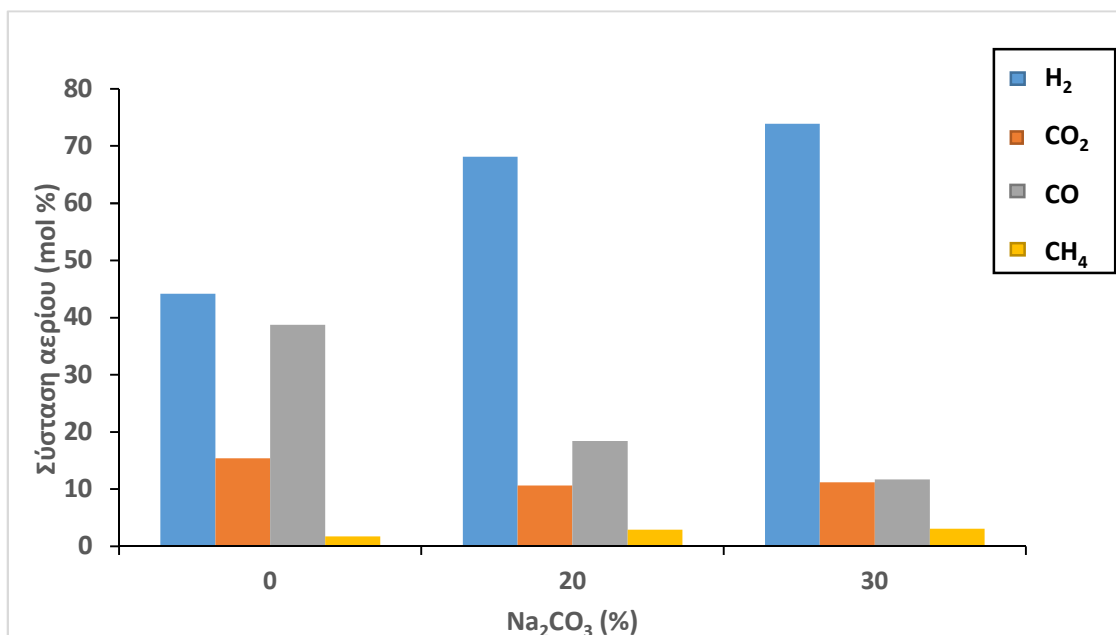
4.4.3. Καταλύτης Na_2CO_3

Στον Πίνακα 4.6, και στα Σχήματα 4.5, 4.16 και 4.17, παρουσιάζεται η σύσταση του αερίου, η ανώτερη θερμογόνος δύναμη, η απόδοση του αερίου και η απόδοση σε υδρογόνο (m^3/kg), για διαφορετικές ποσότητες καταλύτη (0% μέχρι και 30%), παρουσία παιπάλης με λόγο $\text{Ca}/\text{C} = 0.5$ και για διαφορετικές θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 650°C μέχρι τους 750°C .

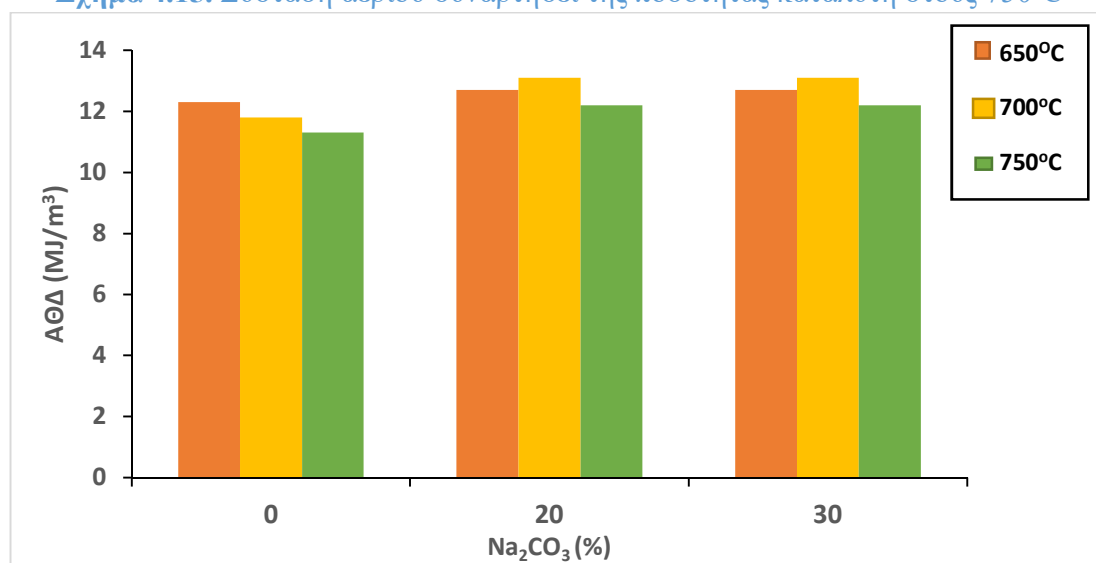
Πίνακας 4.6. Απόδοση και προϊόντα συναρτήσει της θερμοκρασίας αεριοποίησης, και της ποσότητας του καταλύτη, παρουσία παιπάλης.

Ποσοστό καταλύτη (%)	Θερμοκρασία ($^\circ\text{C}$)	Σύσταση αερίου (mol %)					ΑΘΔ (MJ/m^3)	Απόδοση σε αέριο (%)	H_2 m^3/kg
		H_2	CO_2	CO	CH_4	C_xH_y			
0	650	19.4	4.3	75.8	0.5	0.04	12.3	12.4	0.02
	700	32.3	9.5	57.1	1.0	0.03	11.8	41.9	0.15
	750	44.2	15.4	38.7	1.7	0.02	11.3	71.3	0.40
20	650	20.4	2.0	76.9	0.6	0.10	12.7	14.6	0.03
	700	58.1	4.9	33.6	3.3	0.08	13.1	49.2	0.52
	750	68.1	10.6	18.4	2.9	0.06	12.2	83.8	1.14
30	650	22.0	1.5	75.9	0.6	0.09	12.7	16.0	0.04
	700	62.5	5.0	29.0	3.4	0.08	13.1	53.8	0.66
	750	73.9	11.2	11.7	3.1	0.05	12.2	91.5	1.53

Από τον Πίνακα 4.6, παρατηρείται ότι μετά την προσθήκη καταλύτη Na_2CO_3 για θερμοκρασίες από 650°C μέχρι τους 750°C και για ποσότητα καταλύτη μέχρι και 30% κ.β αυξήθηκε η απόδοση σε αέριο, το οποίο είχε ως αποτέλεσμα να αυξηθούν σε σημαντικό βαθμό τα ποσοστά του υδρογόνου, εις βάρος του μονοξειδίου του άνθρακα που μειώθηκε σημαντικά. Η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα μειώθηκε και παρέμεινε σταθερή για ποσοστό 20% κ.β και 30% κ.β σε αντίθεση με την ποσότητα του μεθανίου που αυξήθηκε κατά ελάχιστα. Έτσι παρατηρείται ότι οι αντιδράσεις που επικράτησαν, ήταν οι αντιδράσεις άνθρακα-ατμού (4.1) και μετάπτωσης ύδατος-αερίου (4.5). Επίσης παρατηρείται ότι η ανώτερη θερμογόνος δύναμη του αερίου αυξήθηκε λίγο από $11.3 \text{ MJ}/\text{m}^3$ χωρίς καταλύτη σε $12.2 \text{ MJ}/\text{m}^3$ για ποσοστό καταλύτη 20% κ.β και 30% κ.β στους 750°C . Επιπρόσθετα, για ίδιες ποσότητες καταλύτη (για θερμοκρασίες από 650°C μέχρι τους 750°C) αυξάνεται η απόδοση σε αέριο καθώς και το ποσοστό σε υδρογόνο, εξαιτίας του ότι όλες οι αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου είναι ενδόθερμες. Τέλος, παρατηρείται ότι για ποσοστό καταλύτη 30% κ.β στους 750°C έχουμε το μέγιστο ποσοστό σε υδρογόνο (73.9%) το ελάχιστο σε μονοξείδιο του άνθρακα (11.7%), το μέγιστο ποσοστό σε μεθάνιο (3.1%), αλλά και τη μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο ($1.53 \text{ m}^3/\text{kg}$).

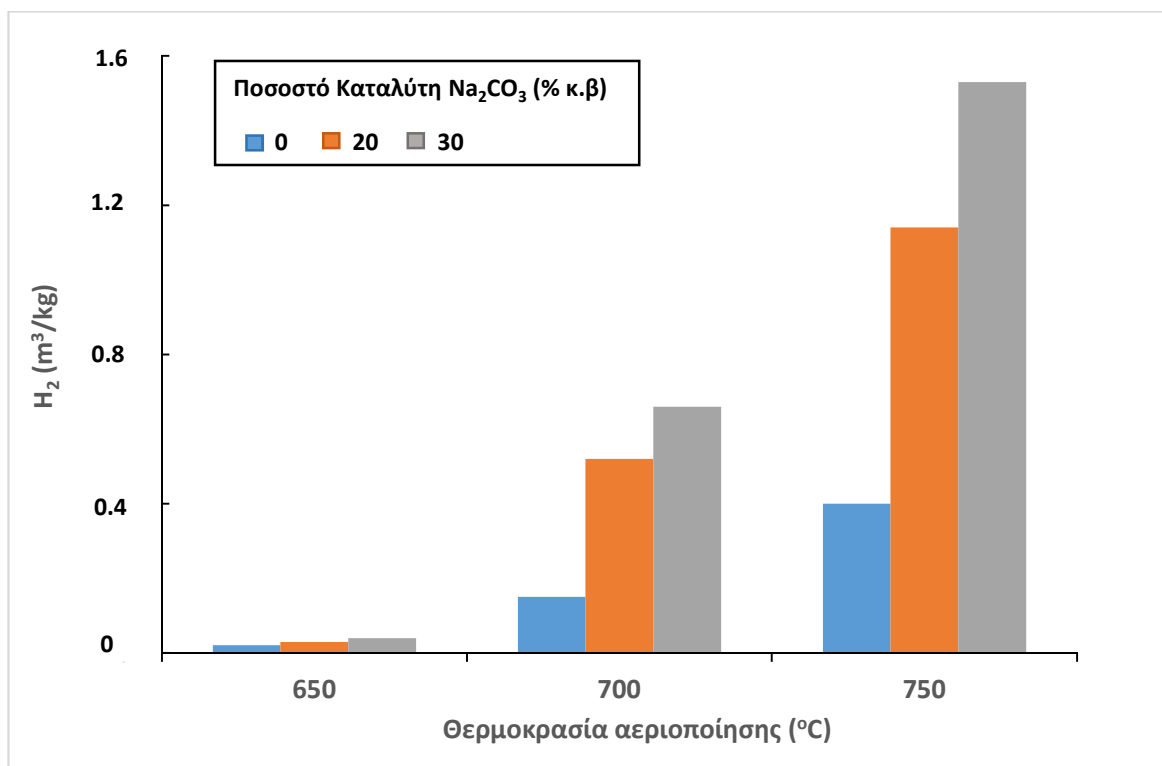


Σχήμα 4.15. Σύσταση αερίου συναρτήσει της ποσότητας καταλύτη στους 750°C



Σχήμα 4.16. Θερμαντική ικανότητα αερίου συναρτήσει της ποσότητας καταλύτη και της θερμοκρασίας. παρουσία παιπάλης Ca/C =0.5.

Από το Σχήμα 4.16, παρατηρείται ότι η προσθήκη Na₂CO₃ για θερμοκρασίες 650°C μέχρι και 750°C, με ποσοστό καταλύτη 20% και 30% κ.β, αύξησε λίγο την θερμαντική ικανότητα του αερίου και την διατήρησε σταθερή. Η μέγιστη θερμαντική ικανότητα του αερίου (13.1 MJ/m³) παρατηρείται για ποσοστό καταλύτη 20% και 30% σε θερμοκρασία αεριοποίησης 700°C.

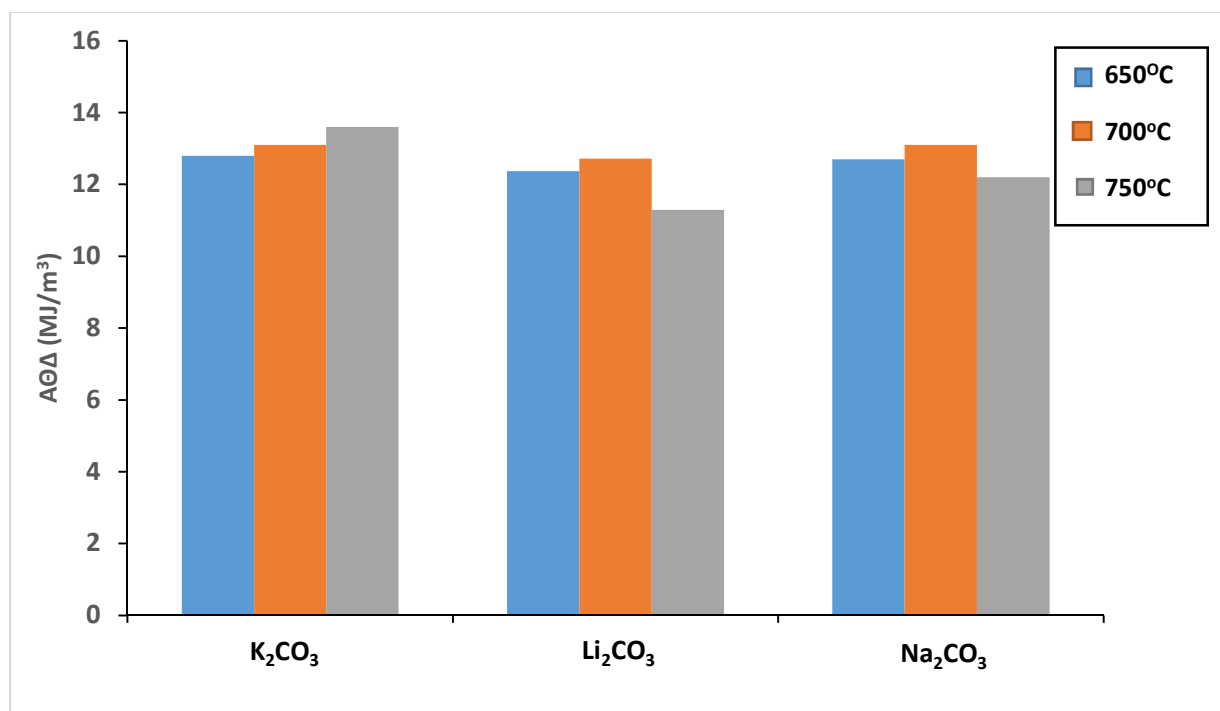


Σχήμα 4.17. Απόδοση σε H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ποσότητας του καταλύτη Na_2CO_3 παρουσία παιπάλης με λόγω $Ca/C = 0.5$.

Στο Σχήμα 4.17, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αεριοποίησης και το ποσοστό καταλύτη Na_2CO_3 , αυξάνεται η απόδοση σε υδρογόνο. Παρατηρείται ότι για ποσοστό καταλύτη 30% κ.β και για θερμοκρασία αεριοποίησης 750°C παρατηρείται η μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο (1.53 m³/kg).

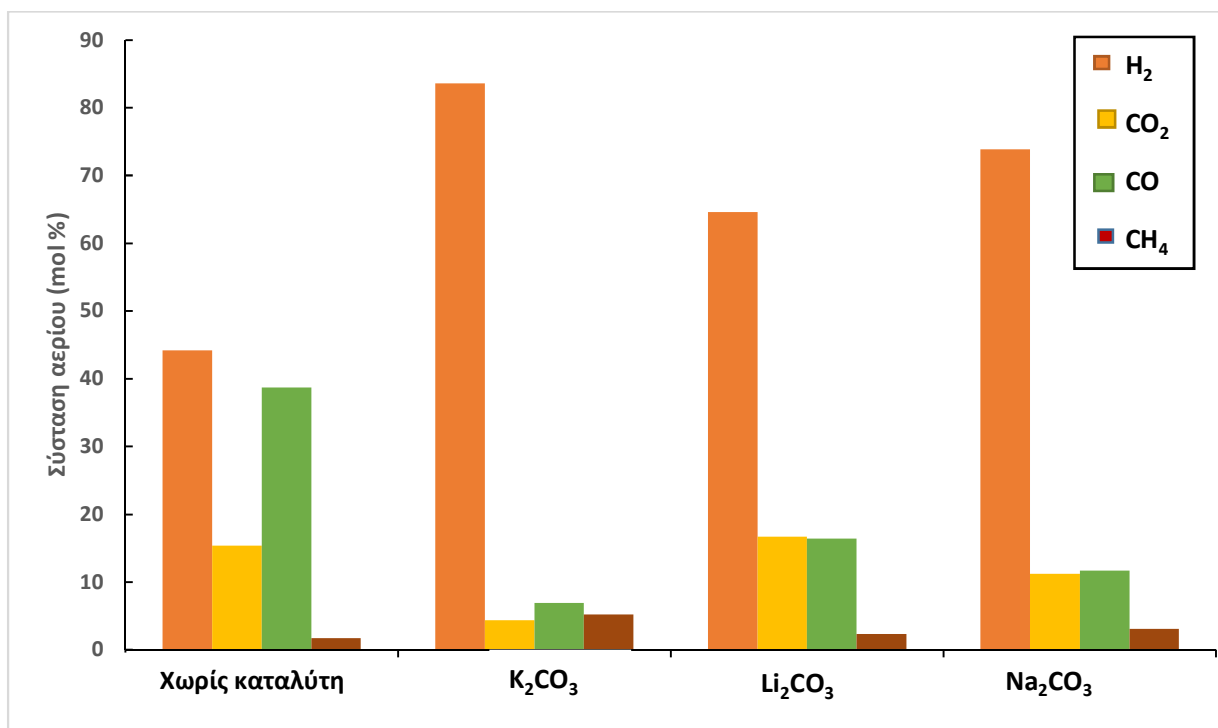
4.4.4. Σύγκριση Καταλυτών

Στα Σχήματα 4.18, 4.19 και 4.20, παρουσιάζεται η σύγκριση των καταλυτών, όσον αφορά την θερμαντική ικανότητα, την σύσταση του αερίου αλλά και η απόδοση σε υδρογόνο, για ποσοστά καταλυτών 20% κ.β, παρουσία παιπάλης με λόγο $Ca/C = 0.5$ και σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 650°C μέχρι 750°C.



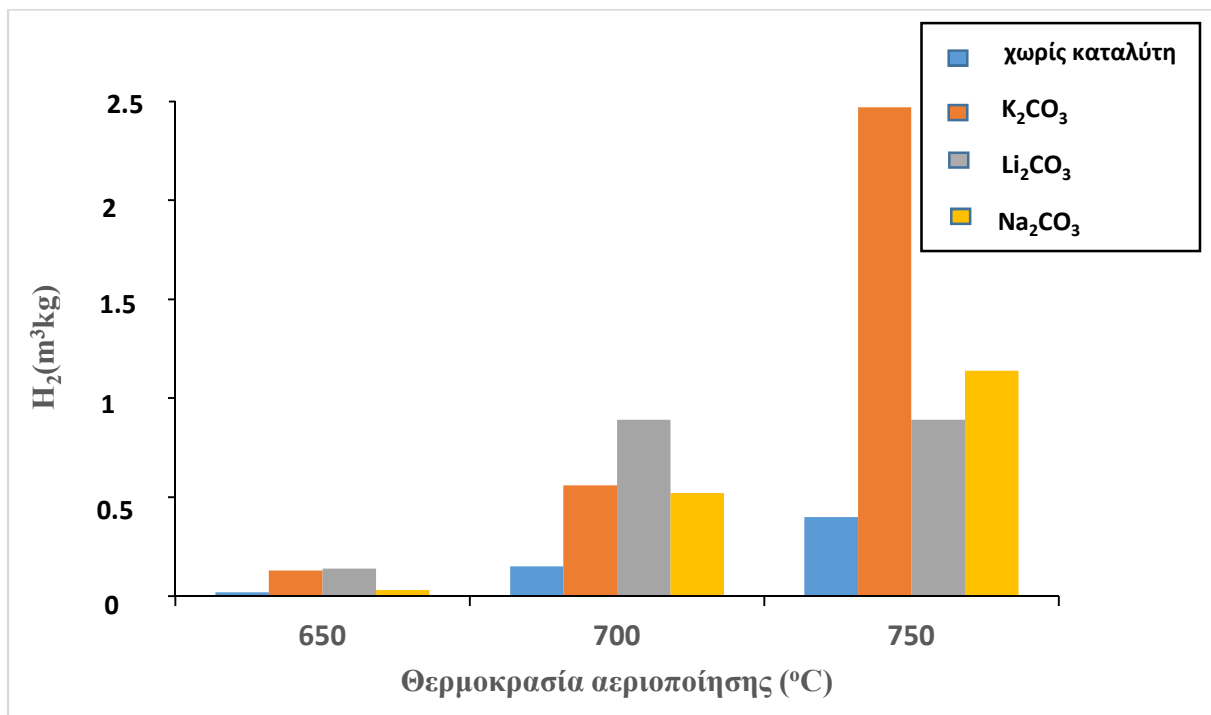
Σχήμα 4.18. Θερμαντική ικανότητα αερίου συναρτήσει της θερμοκρασίας και των καταλυτών (20% κ.β) παρουσία παιπάλης $Ca/C = 0.5$.

Στο Σχήμα 4.18, παρατηρείται ότι για ίδιο ποσοστό καταλύτη (20% κ.β) αλλά και για θερμοκρασία μέχρι και 700°C, οι τρεις καταλύτες έχουν σχετικά παρόμοια θερμαντική ικανότητα του αερίου προϊόντος. Για θερμοκρασία των 750°C και για καταλύτη K_2CO_3 , παρατηρείται η μέγιστη θερμαντική ικανότητα του αερίου προϊόντος (13.6 MJ/m³).



Σχήμα 4.19. Σύσταση αερίου συναρτήσει των καταλυτών (20% κ.β) σε θερμοκρασία 750°C. παρουσίας παιπάλης με λόγω $Ca/C = 0.5$

Στο Σχήμα 4.19, παρατηρείται ότι η αεριοποίηση επηρεάστηκε έντονα με την προσθήκη καταλυτών. Αναλυτικότερα, οι καταλύτες αύξησαν σημαντικά το ποσοστό σε υδρογόνο (από 44.4% χωρίς καταλύτη, σε 64.6-83.6% με καταλύτη) και μείωσαν το μονοξείδιο του άνθρακα (από 38,7% χωρίς καταλύτη σε 6.9-16.4% με καταλύτη). Ουσιαστικά τα υψηλότερα μοριακά κλάσματα του υδρογόνου συνέπεσαν με χαμηλότερα κλάσματα μονοξειδίου του άνθρακα με παρουσία καταλυτών, με αποτέλεσμα να ευνοηθεί η αντίδραση μετάπτωσης ύδατος-αερίου (4.5) προς τα δεξιά. Παρατηρείται ότι από τους τρεις καταλύτες, ο καταλύτης K₂CO₃ απέδωσε το υψηλότερο ποσοστό υδρογόνου (83.6%), το χαμηλότερο μονοξείδιο του άνθρακα (6.9%), το χαμηλότερο διοξείδιο του άνθρακα (4.4%) και το υψηλότερο ποσοστό μεθανίου (5.2%). Τα χαμηλά ποσοστά σε διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα αποτελούν πλεονέκτημα στα πειράματα, καθώς βοηθούν στην παραγωγή υδρογόνου και κατά συνέπεια σε εφαρμογές παραγωγής συνθετικών βιοκαυσίμων και χημικών προϊόντων με προστιθέμενη αξία. Τέλος, παρατηρείται ότι ο καταλύτης K₂CO₃ με ποσοστό 20% κ.β παρουσίασε καλύτερη καταλυτική ενεργότητα σε σχέση με τους καταλύτες Na₂CO₃ και Li₂CO₃, με απόδοση σε υδρογόνο 2.47m³/kg και συγκέντρωση υδρογόνου στο αέριο προϊόν 83.6%.



Σχήμα 4.20. Απόδοση σε H₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας και των καταλυτών (20% κ.β) παρουσίας παιπάλης με λόγο $Ca/C = 0.5$

Στο Σχήμα 4.21, παρατηρείται ότι για ίδιο ποσοστό καταλύτη (20% κ.β), όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αεριοποίησης από 650°C μέχρι και 750°C, αυξάνεται και η απόδοση σε υδρογόνο (με εξαίρεση για καταλύτη Li₂CO₃ όπου η απόδοση σε υδρογόνο στους 700°C αλλά και 750°C παραμένει σταθερή). Παρατηρείται ότι σε θερμοκρασίες μέχρι και 700°C ο καταλύτης Li₂CO₃ έχει την μεγαλύτερη απόδοση σε υδρογόνο (0.89 m³/kg), ενώ για θερμοκρασία 750°C, ο καταλύτης K₂CO₃ δίνει την υψηλότερη απόδοση σε υδρογόνο (2.47 m³/kg).

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα

Μετά την πυρόλυση στους 600°C, στο εξανθράκωμα του ηλίανθου διαπιστώθηκαν τα εξής:

- i. Τα ποσοστά του μόνιμου άνθρακα και της τέφρας αυξήθηκαν σημαντικά σε σχέση με το αρχικό υλικό.
- ii. Δεν υπήρχε καθόλου θείο.
- iii. Τα παραπροϊόντα της πυρόλυσης είχαν υψηλή θερμοαντική ικανότητα.

Κατά την αεριοποίηση του ηλίανθου μέχρι τους 750°C, χωρίς την προσθήκη παιπάλης και καταλύτη, διαπιστώθηκαν τα εξής:

- i. Η μετατροπή του εξανθρακώματος ήταν αρκετά υψηλή (71.3% κ.β.).
- ii. Τα ποσοστά σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα ήταν υψηλά (44.2% mol, 38.7% mol αντίστοιχα), ενώ τα ποσοστά σε διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο και ελαφρούς υδρογονάνθρακες ήταν χαμηλά (15.4% mol, 1.7% mol και 0.02% mol αντίστοιχα).

Μετά την προσθήκη παιπάλης σε μορφή υδροξειδίου του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$, για διαφορετικούς λόγους Ca/C (από 0.25 μέχρι 2) και σε θερμοκρασίες μέχρι τους 750°C, διαπιστώθηκαν τα εξής:

- i. Ο βέλτιστος λόγος για την απορρόφηση του CO_2 ήταν $\text{Ca}/\text{C} = 0.5$.
- ii. Για λόγο $\text{Ca}/\text{C} = 0.5$ και θερμοκρασία 750°C, το αέριο περιείχε 45.4% mol υδρογόνο, 52.1% mol μονοξείδιο του άνθρακα, 0.9% mol διοξείδιο του άνθρακα ενώ η ανώτερη θερμογόνο δύναμη του αερίου προϊόντος αυξήθηκε από 11.3 MJ/m³ σε 13.1 MJ/m³.
- iii. Για λόγο $\text{Ca}/\text{C} = 0.5$, έγινε απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα σε θερμοκρασία έως 700°C σε ποσοστό 95.8%, ενώ στους 750°C η απορρόφηση ήταν 94.2%, λόγω της μερικής αποσύνθεσης του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3).

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

- i. Αύξηση της μετατροπής σε αέριο και της απόδοσης σε υδρογόνο (από 71.3% και 0.4m³/kg αντίστοιχα χωρίς καταλύτη και για θερμοκρασία 750°C, σε 81.1-83.8% και 0.89-2.47m³/kg, αντίστοιχα, με προσθήκη καταλυτών 20% κ.β).
- ii. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη παρέμεινε σε ίδια περίπου επίπεδα με την μέγιστη τιμή 13.6 MJ/m³ να παρατηρείται για ποσοστό καταλύτη 20% κ.β. K₂CO₃.
- iii. Για εμποτισμό του εξανθρακώματος με καταλύτη σε ποσοστά 20% κ.β ή 30% κ.β., η ενεργότητα των καταλυτών ως προς την απόδοση σε H₂ αυξήθηκε ως εξής: K₂CO₃ > Na₂CO₃ > Li₂CO₃.

Γνωρίζοντας ότι το κόστος του καταλύτη αυξάνεται με την προστιθέμενη ποσότητα, και ότι ο καταλύτης λιθίου είναι πιο ακριβός από τον καταλύτη καλίου, καθώς επίσης ότι το κάλιο για ποσοστό 20% έδειξε καλύτερη καταλυτική ενεργότητα, με απόδοση σε υδρογόνο 2.47m³/kg (ποσοστό σε υδρογόνο 83.6% mol και διοξείδιο του άνθρακα 4.4% mol στο αέριο μείγμα), μπορεί να συμπεράνει κανείς ότι το K₂CO₃ είναι η καλύτερη επιλογή στην συγκεκριμένη περίπτωση.

Τέλος κατά την καταλυτική αεριοποίηση με ατμό του ηλίανθου, παρουσία παιπάλης από απόβλητα λατομείου επεξεργασίας λεπτομερών αδρανών, ως απορροφητικό υλικό για την συγκράτηση του διοξειδίου του άνθρακα από τα αέρια προϊόντα, παρατηρήθηκαν τα εξής:

- i. Πολύ καλά αποτελέσματα όσον αφορά την παραγωγή υδρογόνου υψηλής καθαρότητας, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αέριο καύσιμο και είναι φιλικό προς το περιβάλλον.
- ii. Η παρουσία παιπάλης αποτρέπει εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, το οποίο είναι το κύριο αέριο του φαινομένου του θερμοκηπίου, έχοντας θετικό αντίκτυπο στο περιβάλλον.
- iii. Οι βιομηχανίες παραγωγής ηλιέλαιου επωφελούνται οικονομικά, καθώς τα απόβλητά τους χρησιμοποιούνται για παραγωγή ενέργειας.

Παραρτήματα

Πίνακας 4.1.2. Χημική ανάλυση τέφρας ηλίανθου στους 550°C

Δείγμα	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O
Τέφρα	16.9	0.12	4.9	0.3	13.3	4.5	4.6	14.9

Πίνακας 4.2.1. Απόδοση σε προϊόντα πυρόλυσης αρχικών δειγμάτων στους 600°C

Δείγμα	Βιοξανθράκωμα	Συμπίκνωμα	Αέριο
Ηλίανθος (ΗΛ)	35.1	45.1	19.8

Πίνακας 4.2.3. Ανώτερη θερμογόνοος δύναμη προϊόντων πυρόλυσης στους 600°C

Δείγμα Ηλίανθος	ΑΘΔ (MJ/kg)
Βιοξανθράκωμα	16.4
Βιοέλαιο	27.7
Αέριο	13.1

Βιβλιογραφεία

2^ο κεφαλαίου:

[1]

<http://www.agroenergy.gr/categories/%CE%B2%CE%B9%CE%BF%CE%B1%CE%AD%CF%81%CE%B9%CE%BF>

[2] Δ. Βάμβουκα., Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιόλα (2009).

[3] Ντιάνα Ελ-Χατίμπ, Διπλωματική εργασία. «Μετρήσεις σημείου ανάφλεξης και χαρακτηριστικών καύσης διαφόρων βιοκαυσίμων και των μιγμάτων τους με λιγνίτη, μέσω μεθόδων θερμικής ανάλυσης». Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2011.

[4] Μαρνέλλος Γεώργιος, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Ειδικά Κεφάλαια Παραγωγής Ενέργειας, Ενότητα 4(α), Η Βιομάζα ως καύσιμο, ΕΣΠΑ.

https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/MECH101/%CE%91%CE%A3%CE%9A%CE%97%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3/4%CE%B1_%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%BC%CE%AC%CE%B6%CE%B1%20%CE%BA%CE%B1%CE%B9%20%CE%9A%CE%B1%CF%8D%CF%83%CE%B7%20%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%BC%CE%AC%CE%B6%CE%B1%CF%82_oc.pdf

[5] Κ. Αποστολάκης, Σ. Κυρίτσης, Χ. Σούτερ, «Το Ενεργειακό Δυναμικό της Βιομάζας Γεωργικών και Δασικών Υποπροϊόντων», ΕΛΚΕΠΑ-ΙΤΕ, Αθήνα, 1987. Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας-ΚΑΠΕ, Αθήνα, 2010.

http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass_guide.pdf

[6] Τεφτίκη Αγάπη. Μεταπτυχιακή διατριβή. «Παραμετρική μελέτη για την αύξηση της απόδοσης σε αέριο σύνθεσης από αεριοποίηση στερεών καυσίμων. μέσω ανακύκλωσης των παραπροϊόντων και καταλυτών. Θερμική ανάλυση και μοντελοποίηση». Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2021.

[7] Χρήστου Μυρσίνη, Γεωπόνος, Δυναμικό Βιομάζας στην Ελλάδα, Υπ. Τμήματος Βιομάζας, Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας-ΚΑΠΕ, Αθήνα, 2010.

<https://www.iene.gr/energyb2b/articlefiles/biomaza/christou.pdf>

[8] Institutional Repository - Library & Information Centre - University of Thessaly (FAOSTAT 2012).

[9] National Report on biodiesel use in Greece. Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας-ΚΑΠΕ, Αθήνα, 2010. http://www.cres.gr/biodiesel/downloads/reports/Greece_National_Report.pdf

[10] Tetiana S. Hubetska ^a, Natalia G. Kobylinska ^b, José R. García, Sunflower biomass power plant by-products: Properties and its potential for water purification of organic pollutants, 157, (2011), 105237.

[11] Τσαμουργέλη Βικτωρία, Διπλωματική Εργασία, «Καταλυτική καύση βιοκαυσίμων και των μιγμάτων τους με λιγνίτη μέσω θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης» Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2013.

[12] Kati Veijonen, Pasi Vainikka, Timo Jarvinen, Eija Alakangas, Biomass co-firing-an efficient way to reduce greenhouse gas emissions, European Bioenergy Networks, VTT, EUBIONET, (2003) <https://cris.vtt.fi/en/publications/biomass-co-firing-an-efficient-way-to-reduce-greenhouse-gas-emiss>

[13] G.Di Nola. G.Protopapas. W. De Joup and H.Spliethoff. In –flame measurements of HCN and NH₃ in pulverized biomass co-firing: influence of primary stoichioetry on NO_x emission abatment. Proceedings of the 14th European Biomass Conference. p.1166, Paris (2005).

[14] S. van Loo and J.Koppejan. Handbook of biomass combustion and co-firing. IEA. Bioenergy. Twente University Press, p.169, Enscheda (2002).

https://www.researchgate.net/publication/237079687_The_Handbook_of_Biomass_Combustion_and_Cofiring

[15] Lahijani P. Zainal Z. A. Mohamed A. R. Mohammadi M. CO₂ gasification reactivity of biomass char: catalytic influence of alkali. Alkaline earth and transition metal salts. Bioresour. Technol., 144 (2013) 288-95.

[16] Κ. Έσσερ., Διπλωματική Εργασία, «Εκτίμηση της ποιότητας βιοεξανθρακωμάτων ως βελτιωτικά εδάφους», Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, (2019).

[17] Λουκάκου Ελευθερία. Μεταπτυχιακή διατριβή. «Θερμική συμπεριφορά κατά την συν-καύση λιγνιτών της περιοχής Πτολεμαίδας με βιομαζικά υλικά και επίδραση της ήπιας πυρόλυσης στη βελτιστοποίηση της διεργασίας». Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, (2018).

[18] Metis Investment, Μπίτσης Νικόλαος, Αεριοποίηση γενικής βιομάζας, Αναερόβια χώνευση κτηνοτροφικών και γεωργικών αποβλήτων, Καύση γενικής βιομάζας, Διαχείριση-Μεταφορά και αποθήκευση αποβλήτων ελαιοτριβείων, Ξήρανση, Πελλετοποίηση. (2015).

<https://metis-investment.gr/aeriopoiisi-genikis-viomazas/aeriopoiisi-viomazas>

[19] Δρ. Θρασύβουλος Μανιός, Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας, ΤΕΙ Κρήτης, ΣΕΠ στην ΕΑΠ-ΠΣΕ50.

[20] McKendry P. Energy production from biomass (Part 3): gasification technologies. Bioresour. Technol. 83 (2002) 55-63.

[21] Lopez-Gonzalez D. Fernandez-Lopez M. Valverde JL. Sanchez-Silva L. Gasification of lignocellulosic biomass char obtained from pyrolysis: kinetic and evolved gas analyses. Energy 71 (2014) 456-67.

[22] Nocquet T. Dupont C. Commandre JM. Grateau M. Thiery S. Salvador S. Volatile species release during torrefaction of wood and its macromolecular constituents: part 1- experimental study. Energy 72 (2014) 180-7.

[23] Xiao R. Yang W. Kinetics characteristics of straw semi-char gasification with carbon dioxide. Bioresour. Technol. 207 (2016) 180-187.

- [24] Roncancio R. Ulcay M. S. Arango J. E. Gore J. P. Experimental study of CO₂ corn stover char gasification using iron nitrate as a catalyst under a high-pressure environment. *Fuel* 267 (2020) 117-237.
- [25] Johnson J.L. Kinetics of coal gasification: a compilation of research. New York: Wiley (1979) p.324.
- [26] Wang H. Chen Z. Zhang X. Li Z. Fang N. Liu X. Thermal decomposition mechanisms of coal and coal chars under CO₂ atmosphere using a distributed activation energy model. *Thermochimica Acta* 662 (2018) 41-46.
- [27] Boerrigter H. Rauch R. “Review of applications of gases from biomass gasification”. ECN-RX--06-066. (June 2006)
- [28] Dr. Sadaka S. “Gasification”. Associate Scientist. Center for Sustainable Environmental Technologies Adjunct Assistant Professor. Department of Agricultural and Biosystems Engineering. Iowa State University. 1521 West F. Ave. Nevada, IA 50201. (2017).
- [29] Bridgwater A.V. Evans G. D. “An Assessment of Thermochemical Conversion Systems for Processing Biomass and Refuse”. Energy Technology Support Unit (ETSU) on behalf of the Department of Trade. ETSU-B/T1/00207/REP. (1993).
- [30] Δημησιώρη Ειρήνη. Μεταπτυχιακή διατριβή. «Ο ρόλος της κατάλυσης στην αεριοποίηση μικρής κλίμακας αγροτικών υπολειμμάτων προς συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας». Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας Κατάλυση και Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, Ιούλιος (2018).
- [31] Review of Technologies for Gasification of Biomass and Wastes, A project funded by DECC, project managed by NNFCC and conducted by E4Tech, 09/008(2009).
- [32] Jin Hu, Fei Yu, Yongwu Lu, “Application of Fischer-Tropsch Synthesis in Biomass to Liquid Conversion”, USA, 2 (2012) 303-326.
- https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-an-updraft-gasifier-26_fig3_269927297
- [33] Παρίση Λευκοθέα. Πτυχιακή διατριβή. «Από τα απόβλητα βιομηχανικών τροφίμων στη καθαρή ενέργεια. Παραγωγή H₂ από βιομάζα». Σχολή Τεχνολογίας Γεωργικών Προϊόντων, Καλαμάτα (2013).
- [34] Αέρια και Στερεά Καύσιμα, Αναβάθμιση Στερεών Καυσίμων-Αεριοποίηση, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών ΕΜΠ.
[file:///D:/Downloads/Coal%20Gasification%20GSF%20\(3\).pdf](file:///D:/Downloads/Coal%20Gasification%20GSF%20(3).pdf)
- [35] Anton Larsson, Matthias Kuba, Teresa Berdugo Vilches, Martin Seemann, Hermann Hofbauer, Henrik Thunman. Steam gasification of biomass – Typical gas quality and operational strategies derived from industrial-scale plants. *Fuel Processing Technology* 212 (2021) 106609.
- [36] L. Cao et al, Biorenewable hydrogen production through biomass gasification: A review and future prospects, *Environmental Research* 186 (2020) 109547.

- [37] Χατζηφωτιάδη Ηλία, Διπλωματική Διατριβή, «Απόδοση και ενεργειακό περιεχόμενο προϊόντων από αεριοποίηση εξανθρακωμάτων με ατμό σε σταθερή κλίνη». Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείο Κρήτης (2021).
- [38] I. Ahmed and A.K. Gupta. Syngas yield during pyrolysis and steam gasification of paper. *Applied Energy* 86, 9, (2009) 1813-1821.
- [39] Hugo de Lasa, Enrique Salaices, Jahirul Mazumber, Rahima Lucky, Catalytic Steam Gasification of Biomass: Catalysts. Thermodynamics and Kinetics. 111, 9, (2011) 5404-5433. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr200024w>
- [40] Vineet Singh Sikarwar. Ming Zhao. Paul S. Fennell. Nilay Shah. Edward J. Anthony. Progress in biofuel production from gasification. 61 (2017) 189-248.
- [41] Higo T. Saito H. Ogo S. Sugiura Y. Sekine Y. Promotive effect of Ba addition on the catalytic performance of Ni/LaAlO₃ catalysts for steam reforming of toluene. *Applied Catalysis A: General*, 530 (2017) 125–31.
- [42] Ningbo Gao, Jamilu Salisu, Cui Quan, Paul Williams, “Modified nickel-based catalysts for improved steam reforming of biomass tar: A critical review”, 145 (2021) 111023.
- [43] Maria P. Aznar, Miguel A. Caballero, Javier Gil, Juan A. Martin, Jose Corella, Commercial Steam Reforming Catalysts To Improve Biomass Gasification with Steam–Oxygen Mixtures. 2. Catalytic Tar Removal, 37, 7, (1998) 2668-2680.
- [44] Ana Olivares. Maria P. Aznar. Miguel A. Caballero. Javier Gil. Eva France's. and Jose' Corella, Biomass Gasification: Produced Gas Upgrading by In-Bed Use of Dolomite., 36, 12 (1997) 5220-5226.
- [45] Oemar U. Ang ML. Hidajat K. Kawi S. Enhancing performance of Ni/La₂O₃ catalyst by Sr-modification for steam reforming of toluene as model compound of biomass tar. *RSC Advances* 5 (2015) 17834–42.
- [46] Lopamundra Devi, Krzysztof Ptasinski, Frans J.J.G Janssen, A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes, 24, 2 (2003), 125-140.
- [47] Maria P. Aznar. Miguel A. Caballero. Jesus A. Sancho. E. Frances, Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant, 87, 5 (2006), 409-420.
- [48] Guangwen Xu. Takahiro Murakami. Toshiyuki Suda. Shigeru Kusama. Toshiro Fujimori, Distinctive Effects of CaO Additive on Atmospheric Gasification of Biomass at different Temperatures, 44, 15 (2005) 5864-5868.
- [49] G. Hu. S. Xu. S. Li. C. Xiao. S. Liu, Steam gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts. *Fuel Process Technol.* 87 (2006) 375-382.

- [50] Lopamudra Devi. Krzysztof J. Ptasinski. Frans J.J.G. Janssen. Sander V.B. van Paasen. Patrick C.A. Bergman. Jacob H.A. Kiel, Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine. *Renewable Energy* 30, 4 (2005) 565-587.
- [51] Vamvuka D. Karouki E. Sfakiotakis S. Salatino P. Gasification of Waste Biomass Chars by Carbon Dioxide via Thermogravimetry-Effect of Catalysts. *Combustion Science and Technology*, 184 (2011) 64-77.
- [52] Xie Y. Yang H. Zeng K. Zhu Y. Hu J. Mao Q. Liu Q. Chen H. Study on CO₂ gasification of biochar in molten salts: reactivity and structure evolution. *Fuel* 254 (2019) 115614.
- [53] Gupta A. Thengane S. K. Mahajani S. CO₂ gasification of char from lignocellulosic garden waste: Experimental and kinetic study. *Bioresource Technology Reports*. 263 (2018) 180-191.

3^ο κεφαλαίου:

- [54] <https://www.fama.gr/about>
- [55] Σέβη Σ. Σαζιώνη, «Επίδραση αστικών αποβλήτων στα χαρακτηριστικά και στις εκπομπές αέριων ρύπων και ιχνοστοιχείων κατά την συν-καύση τους με γαιάνθρακα υψηλής περιεκτικότητας σε θείο-μελέτη σε TG/MS». Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά (2012).
- [56] Demirbas MF. Microalgae as a feedstock for biodiesel. *Energy Educ. Sci Technol Part A. Bioresourcce Technology Reports* 25 (2010) 31-43.
- [57] Maria Margarida Mateus. Daniela Gaspar. Sandro Matos. Andreia Reigo. Carla Motta. Isabel Castanheira. Converting a residue from an edible source (*Ceratonia siliqua* L.) into a bio-oil. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7, 2 (2019) 103004.
- [58] Σφακιωτάκης Στυλιανός, 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, Χανιά (2016).