

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



---

Καταλυτική αεριοποίηση αγροτικών και δασικών  
αποβλήτων για παραγωγή αερίου καυσίμου  
εμπλουτισμένου σε υδρογόνο. Ελαχιστοποίηση  
εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα μέσω ρόφησης από  
δομικά υλικά κατεδάφισης.

---

*Διπλωματική Εργασία*

**Αγάπη Ορφανουδάκη**

*Εξεταστική επιτροπή  
Βάμβουκα Δέσποινα, ΔΕΠ (επιβλέπουσα)  
Σφακιωτάκης Στυλιανός, ΕΔΙΠ  
Γεώργιος Ξηρουδάκης, ΔΕΠ*

**Χανιά, Δεκέμβριος 2023**

---

# Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες αρχικά σε όλους τους καθηγητές που συνέβαλαν στην πορεία μου μέχρι το παρόν στάδιο και ιδιαίτερος στην επιβλέπουσα καθηγήτρια της διπλωματικής μου εργασίας και υπεύθυνη του εργαστηρίου “Τεχνολογίες Αξιοποίησης Στερεών Καυσίμων” κα Δέσποινα Βάμβουκα. Η συνεχής καθοδήγηση και υποστήριξη της ήταν ζωτικής σημασίας για την ολοκλήρωση αυτής της μελέτης, καθώς οι γνώσεις και οι εμπειρίες που έχει μου έδωσαν το έναυσμα να βελτιώσω τις ικανότητες μου και να εμπλουτίσω το γνωστικό μου υπόβαθρο.

Παράλληλα ευχαριστώ πολύ τον Δρ. Στυλιανό Σφακιωτάκη και τον καθηγητή Γεώργιο Ξηρουδάκη για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω βαθιά ευγνωμοσύνη στην οικογένειά μου και ιδιαίτερος στον αδερφό μου για την στήριξη, αλλά και για την έμπνευση που μου έδωσε έτσι ώστε να αναπτύξω τις δεξιότητές μου.

---

## Περίληψη

Στην παρούσα εργασία, εξετάζεται η δυνατότητα παραγωγής αερίου καυσίμου εμπλουτισμένου σε υδρογόνο από αγροτικά και δασικά απόβλητα, με την ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα, μέσω της χρήσης προσροφητικών υλικών και πιο συγκεκριμένα δομικών υλικών κατεδάφισης. Πιο αναλυτικά, πραγματοποιήθηκε η διεργασία της αεριοποίησης με ατμό έως τους 750°C σε δείγματα ηλίανθου και ακαχίας, έτσι ώστε να αξιολογηθούν οι αποδόσεις τους, καθώς και η σύσταση του παραγόμενου αερίου, παρουσία συγκεκριμένων καταλυτών. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η ερυθρά ιλύς και το οξείδιο του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ). Επιπρόσθετα, μελετήθηκε η επίδραση των δομικών υλικών κατεδάφισης για διαφορετικούς λόγους  $\text{Ca/C}$  (1 και 2), αλλά και των καταλυτών σε διαφορετικά ποσοστά (10, 20 και 30% του  $\text{CaO}$ ). Τα πειράματα αεριοποίησης διεξήχθησαν μέσω του συστήματος αντιδραστήρα σταθερής κλίνης καθώς και μέσω του συστήματος θερμοζυγού-φασματογράφου μάζας (TG-MS). Από την πειραματική διαδικασία προέκυψε ότι για λόγο  $\text{Ca/C}=1$  και θερμοκρασία αεριοποίησης 750°C, η χρήση των δομικών υλικών κατεδάφισης και για τα δύο δείγματα, αύξησε το ποσοστό του υδρογόνου κατά 38%. Το ποσοστό του υδρογόνου στο αέριο προϊόν σε αυτήν την περίπτωση έφτασε έως 54.9% για τον ηλίανθο και έως 59.3% για την ακαχία, με ποσοστά προσρόφησης διοξειδίου 87.3% και 76.1%, αντίστοιχα. Καταλληλότερος καταλύτης για τον ηλίανθο θεωρήθηκε η ερυθρά ιλύς σε ποσοστό 20% κ.β. του  $\text{CaO}$  με μέγιστο ποσοστό σε υδρογόνο στο αέριο μείγμα 77.1%, απόδοση σε  $\text{H}_2$  6.3  $\text{m}^3/\text{kg}$ , ανώτερη θερμογόνο δύναμη αερίου 12.4  $\text{kg}/\text{m}^3$  και ποσοστό προσρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα 81.8%. Για την ακαχία καταλληλότερος καταλύτης θεωρήθηκε το  $\text{CeO}_2$  σε ποσοστό 20% κ.β. του  $\text{CaO}$ , με μέγιστο ποσοστό σε υδρογόνο στο αέριο μείγμα 73.0%, απόδοση σε  $\text{H}_2$  5.5  $\text{m}^3/\text{kg}$ , ανώτερη θερμογόνο δύναμη αερίου 11.4  $\text{Kg}/\text{m}^3$  και ποσοστό προσρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα 77.4%.

# Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	i
Περίληψη	ii
Περιεχόμενα	iii
Κατάλογος Εικόνων	v
Κατάλογος Πινάκων	vii
<b>1 Εισαγωγή</b>	<b>1</b>
<b>2 Θεωρητικό Υπόβαθρο</b>	<b>3</b>
2.1 Αγροτική και Δασική Βιομάζα . . . . .	3
2.1.1 Είδη, διαθεσιμότητα και ενεργειακό δυναμικό . . . . .	4
2.1.2 Τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας . . . . .	12
2.2 Αεριοποίηση Βιομάζας με Ατμό . . . . .	18
2.2.1 Βασικές αρχές διεργασίας . . . . .	18
2.2.2 Συνθήκες λειτουργίας και απόδοση . . . . .	21
2.3 Καταλυτική Αεριοποίηση Αγροτικής και Δασικής Βιομάζας . . . . .	24
2.3.1 Είδη Καταλυτών . . . . .	24
2.3.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση . . . . .	27
<b>3 Πειραματικό Μέρος</b>	<b>31</b>
3.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Υλικών . . . . .	31
3.1.1 Προεπεξεργασία δειγμάτων βιομάζας . . . . .	31
3.1.2 Προσροφητικά υλικά CO <sub>2</sub> / καταλύτες . . . . .	33
3.1.3 Αναλύσεις Καυσίμου . . . . .	37
3.2 Μεθοδολογία Πειραμάτων . . . . .	40
3.2.1 Σύστημα αντιδραστήρα και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης . .	40
3.2.2 Πειράματα πυρόλυσης/ μετατροπή βιοεξανθρακωμάτων . . . .	44
3.2.3 Πειράματα αεριοποίησης . . . . .	46
3.3 Ποιοτικές – Ποσοτικές Αναλύσεις Προϊόντων . . . . .	47
3.3.1 Προϊόντα Πυρόλυσης . . . . .	47
3.3.2 Προϊόντα αεριοποίησης . . . . .	50
3.3.3 Επεξεργασία δεδομένων . . . . .	50

<b>4</b>	<b>Ανάλυση Αποτελεσμάτων</b>	<b>54</b>
4.1	Αρχικά Υλικά - Χαρακτηρισμός . . . . .	54
4.2	Προϊόντα Πυρόλυσης . . . . .	55
4.3	Αεριοποίηση με Ατμό - Απόδοση και Προϊόντα . . . . .	60
4.3.1	Χωρίς δέσμευση CO <sub>2</sub> . . . . .	60
4.3.2	Με δέσμευση CO <sub>2</sub> . . . . .	63
4.4	Αεριοποίηση με Ατμό παρουσία Καταλύτη και Δέσμευση CO <sub>2</sub> . . . . .	66
4.4.1	Καταλύτης CeO <sub>2</sub> . . . . .	66
4.4.2	Καταλύτης Ερυθρά Ιλύς . . . . .	69
4.5	Σύγκριση Καταλυτών κατά την αεριοποίηση με ατμό παρουσία CeO <sub>2</sub> και ερυθράς ιλύος . . . . .	72
<b>5</b>	<b>Συμπεράσματα</b>	<b>77</b>
	<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>89</b>

# Κατάλογος Εικόνων

2.1	Απεικόνιση κατηγοριών βιομάζας . . . . .	4
2.2	Απεικόνιση ηλίανθου [10]. . . . .	6
2.3	Απεικόνιση ακαχίας [18]. . . . .	7
2.4	Απεικόνιση ετήσιων προμηθειών βιομάζας των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης βάσει του Eurostat [24] . . . . .	10
2.5	Απεικόνιση ιστογράμματος δυνατοτήτων παραγωγής βιομάζας στην Ελλάδα από το 2008 έως το 2022 [25]. . . . .	11
2.6	Διαθέσιμο δυναμικό ετήσιων και πολυετών υπολειμμάτων καλλιέργειας στην Ελλάδα σε περιφερειακό επίπεδο (ξηροί τόνοι/έτος)[26]. . . . .	11
2.7	Απεικόνιση διαδικασίας πυρόλυσης βιομάζας [29]. . . . .	13
2.8	Απεικόνιση διαδικασίας καύσης βιομάζας [32]. . . . .	15
2.9	Απεικόνιση διαδικασίας αεριοποίησης βιομάζας [35]. . . . .	17
2.10	Απεικόνιση αεριοποίησης βιομάζας με χρήση ατμού [43]. . . . .	19
3.1	Απεικόνιση δειγμάτων ηλίανθου και ακαχίας. . . . .	31
3.2	Απεικόνιση μαχαιρόμυλου του εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων. . . . .	32
3.3	Απεικόνιση κόσκινων 500μm και των 1mm. . . . .	32
3.4	Απεικόνιση διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X των δομικών υλικών κατεδάφισης. . . . .	34
3.5	Απεικόνιση πλανητικού σφαιρόμυλου. . . . .	35
3.6	Απεικόνιση δομικών υλικών κατεδάφισης, φούρνου θέρμανσης και πυριαντηρίου. . . . .	35
3.7	Απεικόνιση διαδικασίας ενίσχυσης Ce. . . . .	37
3.8	Απεικόνιση οργάνου στοιχειακής ανάλυσης CH NS του εργαστηρίου Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων καθώς και του εσωτερικού του. . . . .	40
3.9	Σκαρίφημα συνδεσμολογίας εξοπλισμού πειραμάτων πυρόλυσης και αεριοποίησης. . . . .	41
3.10	Απεικόνιση εξοπλισμού πειραμάτων πυρόλυσης και αεριοποίησης. . . . .	42
3.11	Σκαρίφημα συνδεσμολογίας εξοπλισμού του θερμοζυγού. . . . .	43
3.12	Απεικόνιση οργάνου θερμοβαρυμετρική ανάλυση TGA. . . . .	44
3.13	Τμήματα διαδικασίας πυρόλυσης. . . . .	45
3.14	Απεικόνιση εξοπλισμού δειγματοληψίας αερίου προς ανάλυση στον φασματογράφο. . . . .	47
3.15	Απεικόνιση εντάσεως των κλασμάτων του αερίου που προκύπτει συναρτήσει του κύκλου ολοκλήρωσης του κάθε κλάσματος. . . . .	51
4.1	Απεικόνιση διαγράμματος απόδοσης συναρτήσεως του συμπυκνώματος, του βιοεξανθρακώματος και του αερίου για το δείγμα του ηλίανθου. . . . .	55

4.2	Απεικόνιση διαγράμματος απόδοσης συναρτήσει του συμπυκνώματος, του βιοεξανθρακώματος και του αερίου για το δείγμα της ακαχίας. . .	56
4.3	Διάγραμμα TG-MS σύστασης αερίου πυρόλυσης για τον ηλίανθο. . .	58
4.4	Διάγραμμα TG-MS σύστασης αερίου πυρόλυσης για τον ηλίανθο. . .	58
4.5	Διάγραμμα TG-MS σύστασης αερίου πυρόλυσης για την ακαχία. . .	59
4.6	Διάγραμμα TG-MS σύστασης αερίου πυρόλυσης για την ακαχία. . .	59
4.7	Σύσταση αερίου συναρτήσει των θερμοκρασιών αεριοποίησης για το δείγμα του ηλίανθου. . . . .	61
4.8	Σύσταση αερίου συναρτήσει των θερμοκρασιών αεριοποίησης για το δείγμα της ακαχίας. . . . .	62
4.9	Σύσταση αερίου συναρτήσει του λόγου Ca/C για το δείγμα του ηλίανθου για θερμοκρασία 750°C. . . . .	65
4.10	Σύσταση αερίου συναρτήσει του λόγου Ca/C για το δείγμα της ακαχίας για θερμοκρασία 750°C. . . . .	65
4.11	Απεικόνιση απόδοσης σε υδρογόνο συναρτήσει του ποσοστού καταλύτη CeO <sub>2</sub> για το δείγμα του ηλίανθου. . . . .	68
4.12	Απεικόνιση απόδοσης σε υδρογόνο συναρτήσει του ποσοστού καταλύτη CeO <sub>2</sub> για το δείγμα της ακαχίας. . . . .	68
4.13	Απόδοση σε H <sub>2</sub> συναρτήσει του ποσοστού καταλύτη ερυθράς ιλύος για το δείγμα του ηλίανθου. . . . .	71
4.14	Απόδοση σε H <sub>2</sub> συναρτήσει του ποσοστού καταλύτη ερυθράς ιλύος για το δείγμα της ακαχίας. . . . .	71
4.15	Απόδοση σε H <sub>2</sub> συναρτήσει του ποσοστού καταλύτη για το δείγμα του ηλίανθου στους 750°C. . . . .	73
4.16	Απόδοση σε H <sub>2</sub> συναρτήσει του ποσοστού καταλύτη για το δείγμα της ακαχίας στους 750°C. . . . .	73
4.17	Σύσταση αερίων (mol%) συναρτήσει της ύπαρξης ή μη καταλύτη για το δείγμα του ηλίανθου στους 750°C και ποσοστό 20% των καταλυτών. . .	74
4.18	Σύσταση αερίων (mol%) συναρτήσει της ύπαρξης ή μη καταλύτη για το δείγμα της ακαχίας στους 750°C και ποσοστό 20% των καταλυτών. . .	75
4.19	Σύγκριση καταλυτών ως προς την απόδοση σε H <sub>2</sub> και την ΑΘΔ για το δείγμα του ηλίανθου στους 750°C. . . . .	76
4.20	Σύγκριση καταλυτών ως προς την απόδοση σε H <sub>2</sub> και την ΑΘΔ για το δείγμα της ακαχίας στους 750°C. . . . .	76

# Κατάλογος Πινάκων

2.1	Απεικόνιση τιμών κατανάλωσης δασικής βιομάζας ανά τομέα ενέργειας παγκοσμίως [21]. . . . .	8
2.2	Απεικόνιση στατιστικών στοιχείων δυναμικότητας παραγωγής δασικής βιομάζας παγκοσμίως [21]. . . . .	9
2.3	Χαρακτηριστικά τύπων πυρόλυσης [27]. . . . .	13
2.4	Σύγκριση μεθόδων αεριοποίησης [3]. . . . .	23
3.1	Χημική σύσταση (%) των δομικών υλικών κατεδάφισης. . . . .	33
3.2	Χημική σύσταση (%) ερυθράς ιλύος. . . . .	34
3.3	Ένταση θραυσμάτων αερίων ενώσεων και συντελεστής βαθμονόμησης [83]. . . . .	49
4.1	Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση αρχικών δειγμάτων (% επί ξηρού). . . . .	54
4.2	Σύσταση τέφρας (%) ηλίανθου και ακαχίας (550°C). . . . .	55
4.3	Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση στερεών και υγρών προϊόντων πυρόλυσης (% επί ξηρού). . . . .	56
4.4	Μετατροπή και προϊόντα αεριοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας. . . . .	61
4.5	Προϊόντα αεριοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας και του λόγου Ca/C παρουσία δομικών υλικών κατεδάφισης για τον ηλίανθο. . . . .	63
4.6	Προϊόντα αεριοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας και του λόγου Ca/C παρουσία δομικών υλικών κατεδάφισης για την ακαχία. . . . .	63
4.7	Μετατροπή και προϊόντα αεριοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ποσότητας του $\text{CeO}_2$ , παρουσία δομικών υλικών κατεδάφισης, με λόγο $\text{Ca/C}=1$ , για τον ηλίανθο. . . . .	66
4.8	Μετατροπή και προϊόντα αεριοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ποσότητας του $\text{CeO}_2$ , παρουσία δομικών υλικών κατεδάφισης, με λόγο $\text{Ca/C}=1$ για την ακαχία. . . . .	67
4.9	Μετατροπή και προϊόντα αεριοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ποσότητας της ερυθράς ιλύος, παρουσία δομικών υλικών κατεδάφισης με λόγο $\text{Ca/C}=1$ , για τον ηλίανθο. . . . .	69
4.10	Μετατροπή και προϊόντα αεριοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ποσότητας ερυθράς ιλύος, παρουσία δομικών υλικών κατεδάφισης με λόγο $\text{Ca/C}=1$ για την ακαχία . . . . .	70



# 1. Εισαγωγή

Σε μια εποχή διαρκώς αυξανόμενων ενεργειακών απαιτήσεων, όπως η σημερινή, λογική απόρροια αποτελεί η αναζήτηση εναλλακτικών λύσεων ενέργειας, που αφορούν διαθέσιμους και ανανεώσιμους πόρους είτε σε εθνικό επίπεδο είτε σε παγκόσμιο. Για αυτόν τον λόγο, πλέον, αξιοποιούνται ολοένα και περισσότερο οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ), καθώς τα διαθέσιμα αποθέματα τους, αλλά και το εύρος που παρουσιάζουν, εφιστούν την χρήση τους πιο διαδεδομένη και πιο συχνή. Πιο συγκεκριμένα, η ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας ανοίγει νέους ορίζοντες, παρέχοντας τη δυνατότητα “ενίσχυσης” της διαθεσιμότητας της ενέργειας στην αγορά. Εκτός αυτού προωθούνται μακροπρόθεσμα οι βιώσιμες πηγές ενέργειας ώστε να επιτευχθεί η μετρίαση της επίδρασης στο περιβάλλον, τόσο σε τοπικό όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο. Επιπλέον, παρέχουν εμπορικές εναλλακτικές λύσεις για την κάλυψη των απαιτήσεων του ενεργειακού εφοδιασμού, συμβάλλοντας στη δημιουργία μιας πιο βιώσιμης και αποτελεσματικής ενεργειακής παραγωγής. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας προέρχονται από φυσικές πηγές όπως αιολική, ηλιακή, υδροηλεκτρική, βιομάζα και γεωθερμία. Η αξιοποίηση αυτών των πηγών παρέχει την δυνατότητα για παραγωγή ενέργειας με αρκετά πλεονεκτήματα κυρίως στο περιβαλλοντικό τους αντίκτυπο.

Ένα εκτενές πεδίο ερευνών επικεντρώνεται στη βιοενέργεια, ξεχωρίζοντας την από άλλες κατηγορίες ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η βιοενέργεια θεωρείται ως μια από τις πιο σημαντικές εναλλακτικές επιλογές ενέργειας, τόσο στον βραχυπρόθεσμο όσο και στον μακροπρόθεσμο χρονικό ορίζοντα. Ευρέως αποδεκτό τόσο σε Ευρωπαϊκό όσο και σε διεθνές επίπεδο, θεωρείται ότι η αειφόρος χρήση της βιομάζας διαδραματίζει καίριο ρόλο στην αντιμετώπιση σημαντικών ζητημάτων που σχετίζονται με την κλιματική αλλαγή, τη μείωση της ενεργειακής εξάρτησης και της ασφάλειας του ενεργειακού εφοδιασμού. Σε παγκόσμιο επίπεδο, η παραγωγή βιομάζας και βιοκαυσίμων βιώνει έντονη άνοδο, επηρεαζόμενη από το αυξημένο κόστος των ορυκτών καυσίμων, την εντεινόμενη περιβαλλοντική επικαιρότητα και τις ανησυχίες για την ασφάλεια και τη διαφοροποίηση του ενεργειακού εφοδιασμού.

Στο πλαίσιο της εξέλιξης των τεχνολογιών θερμικής διαχείρισης της βιομάζας, η αεριοποίηση καταλαμβάνει ολοένα και σημαντικότερο ρόλο. Αποτελώντας μια «πράσινη» τεχνολογία, η αεριοποίηση στοχεύει στη μετατροπή των αποβλήτων σε αέριο σύνθεσης (syngas). Η εκμετάλλευση αυτού του αερίου κατευθύνεται κυρίως προς την παραγωγή ενέργειας. Με τη μέθοδο της αεριοποίησης, είναι δυνατή η χρήση ποικίλων αερίων, συμπεριλαμβανομένων αέρα, ατμού και διοξειδίου του άνθρακα. Ορισμένα από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι οι υψηλοί ρυθμοί έκλυσης θερμότητας, η ελάττωση της παραγόμενης τέφρας και εκπομπών  $\text{NO}_x$ , και η ευκολία μεταφοράς του παραγόμενου αερίου σε κοντινές αποστάσεις.

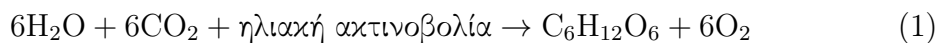
Με γνώμονα τα παραπάνω, στην παρούσα εργασία, εξετάζεται η δυνατότητα παραγωγής αερίου καυσίμου εμπλουτισμένου σε υδρογόνο από αγροτικά και δασικά απόβλητα, με την ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα, μέσω της χρήσης προσροφητικών υλικών και πιο συγκεκριμένα δομικών υλικών κατεδάφισης. Πιο αναλυτικά, στην διπλωματική αυτή εργασία, πραγματοποιήθηκε η διεργασία της αεριοποίησης με ατμό έως τους 750°C σε δείγματα ηλίανθου και ακαχίας, έτσι ώστε να αξιολογηθούν οι αποδόσεις τους, καθώς και η σύσταση του παραγόμενου αερίου, παρουσία συγκεκριμένων καταλυτών. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η ερυθρά ιλύς και το οξείδιο του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ). Επιπρόσθετα, μελετήθηκε η επίδραση των δομικών υλικών κατεδάφισης για διαφορετικούς λόγους  $\text{Ca/C}$  (1 και 2), αλλά και των καταλυτών σε διαφορετικά ποσοστά (10, 20 και 30% του  $\text{CaO}$ ). Ο εξοπλισμός για την διεξαγωγή των πειραμάτων βρισκόταν στο εργαστήριο “Τεχνολογίες Αξιοποίησης Στερεών Καυσίμων”. Κατά κύριο λόγο χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα σταθερής κλίνης αρχικά για την πυρόλυση των δειγμάτων και μετέπειτα για τα πειράματα της αεριοποίησης. Συνεπώς, στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να διερευνήσει τις δυνατότητες και τις προκλήσεις της παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα και να προτείνει ενδεχόμενες λύσεις για την περαιτέρω ανάπτυξη και εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας.

## 2. Θεωρητικό Υπόβαθρο

Στο παρόν κεφάλαιο αναλύεται το θεωρητικό υπόβαθρο που απαιτείται για την κατανόηση της χρήσης βιομάζας, αλλά και των αντίστοιχων διεργασιών παραγωγής ενέργειας μέσω αυτής. Επιπρόσθετα, αναφέρονται ορισμένα στατιστικά στοιχεία για το ενεργειακό δυναμικό και την διαθεσιμότητα της βιομάζας, τα οποία αφορούν το παγκόσμιο, αλλά και τον εθνικό χώρο. Ακόμη, διερευνάται η δυνατότητα χρήσης της βιομάζας ως εναλλακτική πηγή ενέργειας στις σύγχρονες ενεργειακές πρακτικές και η συνεισφορά της στην επίτευξη των στόχων της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την προστασία του περιβάλλοντος. Τέλος, το κεφάλαιο αυτό εστιάζει στην μέθοδο αεριοποίησης της βιομάζας με ατμό, καθόσον η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής εργασίας, όπως επίσης αναφέρονται και οι αντίστοιχοι διαθέσιμοι καταλύτες.

### 2.1 Αγροτική και Δασική Βιομάζα

Αρχικά, η βιομάζα ορίζεται ως “το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων βιολογικής προέλευσης από τη γεωργία, (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών ουσιών), τη δασοκομία και τους συναφείς κλάδους βιομηχανικών δραστηριοτήτων, συμπεριλαμβανομένης της αλιείας και της υδατοκαλλιέργειας, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών αποβλήτων και των οικιακών απορριμμάτων” [1]. Αποτελεί δηλαδή μία μορφή δεσμευμένης και αποθηκευμένης δευτερογενούς ηλιακής ενέργειας, η οποία προκύπτει από την φωτοσύνθεση των φυτικών οργανισμών, που έχουν είτε χερσαία είτε υδρόβια προέλευση. Κατά την διάρκεια της διαδικασίας αυτής, η χλωροφύλλη των φυτών μετασχηματίζει την ενέργεια τους αυτή σε σάκχαρα και οξυγόνο, με την χρήση διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) της ατμόσφαιρας, αλλά και των θρεπτικών συστατικών του εδάφους [2]. Η διεργασία αυτή παρουσιάζεται μέσω της αντίδρασης:



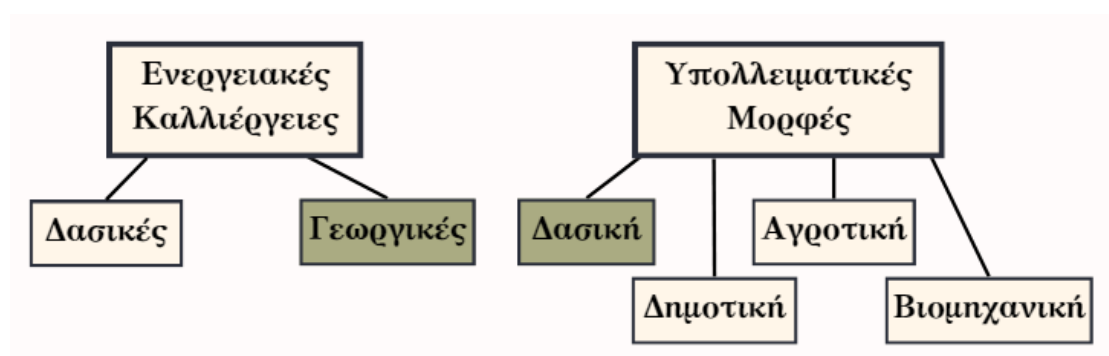
Έτσι, κατά την φωτοσύνθεση δημιουργούνται οργανικές ενώσεις, δηλαδή η βιομάζα. Είναι μια από τις σημαντικότερες μορφές Ανανεώσιμης Πηγής Ενέργειας (Α.Π.Ε.), η οποία έχει ήδη αναπτυχθεί σε παγκόσμιο επίπεδο, αλλά και σε εθνικό. Ένα πλεονέκτημα της χρήσης βιομάζας, είναι η δυνατότητα μετατροπής της σε ενέργεια μέσω διάφορων τεχνικών όπου αναλύονται στην Υποενότητα 2.1.2. Όμως, η βιομάζα εμφανίζει χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο, εφόσον έχει χαμηλή πυκνότητα και συγχρόνως υψηλή περιεκτικότητα σε νερό, στοιχείο το οποίο δυσκολεύει την

συλλογή, την μεταφορά αλλά και την αποθήκευση της. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους μετατροπής της βιομάζας σε πιο εύχρηστες μορφές ενέργειας.

### 2.1.1 Είδη, διαθεσιμότητα και ενεργειακό δυναμικό

#### Είδη

Στην βιβλιογραφία [3] αναφέρεται ότι υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες βιομάζας, οι υπολειμματικές μορφές και οι ενεργειακές καλλιέργειες οι οποίες χωρίζονται στις εξής κατηγορίες που φαίνονται στην Εικόνα 2.1:



Εικόνα 2.1: Απεικόνιση κατηγοριών βιομάζας

Πιο αναλυτικά, οι ενεργειακές καλλιέργειες αναφέρονται σε μια σειρά από καλλιεργούμενα ή αυτοφυή φυτικά είδη, από τα οποία κύρια παραγωγή είναι η βιομάζα, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορες ενεργειακές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της παραγωγής θερμότητας, ηλεκτρικής ενέργειας καθώς και υγρών βιοκαυσίμων. Στις δασικές καλλιέργειες κατατάσσονται ο ευκάλυπτος και η ψευδακακία. Στις ετήσιες γεωργικές καλλιέργειες υπάγονται η ελαιοκράμβη, ο ηλιάνθος, το γλυκό και κυτταρινούχο σόργο, το σιτάρι-κριθάρι, το ζαχαρότευτλα, ο αραβόσιτος και το κενάφ, ενώ στις πολυετείς καλάμι, μίσχανθος, αγριο-αγκινάρα, γρασίδι ταχείας ανάπτυξης [3].

Οι υπολειμματικές μορφές αναφέρονται σε υλικά που περιέχουν ενέργεια και συνήθως απορρίπτονται. Λαμβάνονται κυρίως από παρθένα βιομάζα και είναι αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων ή φυσικών φαινομένων. Περιλαμβάνει αγροτικά υπολείμματα όπως φυτικά και ζωικά απόβλητα, υπολειμματικές μορφές ξύλου από δασοκομικές δραστηριότητες και παραγωγή κορμών στα δάση, απόβλητα από αγροτικές και δασικές βιομηχανίες όπως η βιομηχανία χαρτοπολτού, χαρτιού και παραγωγής τροφίμων, καθώς και αστικά στερεά απόβλητα.

Πιο εκτεταμένα, οι υπολειμματικές μορφές κατηγοριοποιούνται σε τέσσερις υποκατηγορίες. Η πρώτη είναι τα αγροτικά υπολείμματα, όπου υπάγονται εκείνα που

παραμένουν στον αγρό μετά την ετήσια συγκομιδή της σοδειάς όπως είναι τα φύλλα, τα στελέχη και οι καρποί, καθώς και τα παραπροϊόντα των δασικών εργασιών όπως είναι τα κλαδοδέματα δέντρων και αμπελιών πολυετών φυτών όπως ελιά, πορτοκαλιά, αμυγδαλιά, ροδακινιά, σταφύλια κλπ. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει τη χρήση υπολειμμάτων δασών για ενεργειακούς σκοπούς, όπως είναι τα καυσόξυλα, οι θάμνοι, υπολείμματα υλοτόμησης, φλοιοί, κορυφές δέντρων, κλαδιά, καρποί, φυλλωσιές, βελόνες κωνοφόρων, καθώς και υλικά που προέρχονται από δασικές πυρκαγιές και καταιγίδες [4]. Τρίτη κατηγορία είναι τα βιομηχανικά απόβλητα και για την ακρίβεια αγροτο-βιομηχανικά υπολείμματα υπό την μορφή φλοιών, κελύφων, πυρήνων κλπ., τα οποία προέρχονται από γεωργικές βιομηχανίες, όπως είναι οι αλευροβιομηχανίες, οι βιομηχανίες ρυζιού, αραβόσιτου κ.α. [3]. Η τελευταία κατηγορία υπολειμμάτων αφορά τα δημοτικά στερεά απόβλητα, τα οποία περιλαμβάνουν υλικά όπως χαρτί, πλαστικά, ξύλο, απόβλητα κήπων και τροφών, καθώς και βιολογικά στερεά απόβλητα, όπως λύματα από οικιακές πηγές, βιομηχανίες, τη διήθηση των υπογείων υδάτων και την απορροή των υδάτων των καταιγίδων [5].

Η παρούσα εργασία εστιάζει στον ηλίανθο, ως ετήσια ενεργειακή γεωργική καλλιέργεια και στην ακακία ως υπολειμματική δασική μορφή.

Ο ηλίανθος (*Helianthus annuus* L.) (Εικόνα 2.2), είναι αγγειόσπερμο δικότυλο φυτό, το οποίο ανήκει στο γένος *Helianthus* της οικογένειας *Compositae* της τάξης *Asterales* και αναπτύσσεται περισσότερο σε χώρες της Νότιας Ευρώπης. Περιλαμβάνει 65 έως 100 περίπου είδη, πολυετή ή μονοετή ποώδη. Θεωρείται ως μια πολλά υποσχόμενη καλλιέργεια για παραγωγή στερεών ή/και υγρών βιοκαυσίμων στην Ελλάδα, καθώς παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως είναι η υψηλή παραγωγή του σε εδάφη σχετικά “φτωχά” που απαιτούν ελάχιστες ανάγκες για λίπανση ή άρδευση, έχει αρκετά χαμηλό κόστος και υψηλή θερμοαντική αξία [6]. Με βάση την έρευνα του Schalk van Wyk [7] έχει αποδειχθεί ότι λειτουργεί ως “καθαριστής” των επερχόμενων σοδειών με ρηχές ρίζες, εφόσον το βαθύ ριζικό του σύστημα μπορεί να ανακτήσει μέρος του αζώτου που εφαρμόζεται στην προηγούμενη καλλιέργεια. Στην έρευνα των Alaboudi et al. [8] έχει αποδειχθεί η ικανότητα του ηλίανθου ως προς την αποκατάσταση μολυσμένων εδαφών με “φυτοεκχύλιση” κάποιων βαρέων μετάλλων, όπως είναι για παράδειγμα το κάδμιο.

Στον ηλίανθο πρακτικά αξιοποιούνται τα άνθη του, καθώς μέσω αυτών εξάγεται μια κίτρινη χρωστική, η οποία έχει την ικανότητα να αλλάζει το χρώμα του φωτός που αντανακλάται, για την απορρόφηση συγκεκριμένων μηκών κύματος. Επίσης, για να παραχθεί καύσιμη ύλη χρησιμοποιούνται και τα συμπιεσμένα περικάρπια του, ενώ για παραγωγή βιοντίζελ αξιοποιούνται και οι σπόροι του ηλίανθου [9]. Έτσι, η χρήση του ηλίανθου ως πηγή βιομάζας καλύπτει ευρέως τη θέρμανση και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και την παραγωγή βιοκαυσίμων για οχήματα και άλλες μορφές ενέργειας.



**Εικόνα 2.2:** Απεικόνιση ηλιάνθου [10].

Σύμφωνα με στοιχεία του Διεθνούς Συμβουλίου Σταθεροποίησης και Ανάπτυξης της Βιοενέργειας (International Energy Agency Bioenergy), η χρήση ηλιάνθου καλύπτει περίπου το 4% της συνολικής παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές σε παγκόσμιο επίπεδο [11]. Η παγκόσμια καλλιεργηθείσα έκταση με ηλιάνθο το 2021 βάσει του Food and Agriculture Organization (FAOSTAT) ήταν 256 εκατ. στρέμματα, με παραγωγή 53.1 εκατ. τόνους και μέση απόδοση 154 kg/στρέμμα [12]. Ακόμη ισχύει ότι από 1 στρέμμα ηλιάνθου παράγονται κατά μέσο όρο 150-300 kg σπόροι, με αντίστοιχη παραγωγή 60-115 L βιοντίζελ. Η ενέργεια που περιέχει το λάδι του ηλιάνθου είναι 39.4 MJ/kg και των σπόρων 26.3 MJ/kg [13]. Όσον αφορά την Ελλάδα, η παραγωγή ηλιάνθου το έτος 2021 ήταν ίση με 132.000 τόνους (ΕΛΣΤΑΤ 2021) [14].

Αναφορικά με την ακακία (γένος *Acacia*) (Εικόνα 2.3), είναι ένα ενδημικό δέντρο της Βορείου Αμερικής, το οποίο ανήκει στα ψυχανθή. Λόγω αυτού, έχει την ικανότητα να προσλαμβάνει το ατμοσφαιρικό άζωτο, μέσω των συμβατικών βακτηρίων, χαρακτηριστικό το οποίο καθιστά την ακακία ικανή για να καλλιεργηθεί σε χαμηλής γονιμότητας εδάφη [3]. Αποτελείται από περίπου 1.300 διαφορετικά είδη δέντρων και θάμνων της οικογένειας των μπιζελιών (*Fabaceae*). Οι ακακίες είναι εγγενείς σε τροπικές και υποτροπικές περιοχές του κόσμου. Τα περισσότερα είδη ευδοκιμούν σε πυριτικά, αμμώδη και φτωχά εδάφη και αντέχουν την ξηρασία. Χαρακτηριστικά της αποτελούν η υψηλή ταχύτητα ρυθμού ανάπτυξης, η υψηλή πυκνότητα του ξύλου, αλλά και η χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία [15].

Η ακακία συνιστά μια πολύτιμη υπολειμματική μορφή βιομάζας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας, λόγω της υψηλής θερμαντικής αξίας του ξύλου της. Επιπρόσθετα, η χρήση ακακίας έχει αρκετά περιβαλλοντικά οφέλη. Ένα από αυτά τα οφέλη που απορρέει από την ταχεία ανάπτυξη του ίδιου του φυτού, είναι η ιδιότητα δέσμευσης ποσοτήτων αζώτου στο χρώμα,

με αποτέλεσμα την χρήση ακαχίας ως ενδιάμεση καλλιέργεια για τον εμπλουτισμό του εδάφους [16]. Ακόμη, θεωρείται ως ένα από τα πιο ανθεκτικά δέντρα, αντέχοντας σε διάφορες κλιματικές συνθήκες, σε ποικίλα φάσματα τιμών θερμοκρασίας και ετήσιων βροχοπτώσεων (600-1900 mm), αλλά και σε διάφορες τιμές pH που κυμαίνονται μεταξύ 4.6 και 8.2 [17].



**Εικόνα 2.3:** Απεικόνιση ακαχίας [18].

Σύμφωνα με το FAOSTAT [12] το 2021 η παγκόσμια παραγωγή ακαχίας ανήλθε σε περίπου 6.2 εκατ. τόνους. Πιο συγκεκριμένα, για την Ελλάδα η παραγωγή ανήλθε στους 26.525 τόνους. Βάσει του IEA, η χρήση ακαχίας καλύπτει περίπου το 6% της συνολικής παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές. Το ενεργειακό δυναμικό της ακαχίας στην Ελλάδα είναι περίπου 17.8 MJ/kg, με αντίστοιχη απόδοση σε ξηρή βιομάζα μεταξύ 1.4 και 2.3 τόνοι/στρέμμα [19].

### **Διαθεσιμότητα και ενεργειακό δυναμικό**

Σημαντικό ρόλο έχουν η διαθεσιμότητα και το ενεργειακό δυναμικό της βιομάζας, σε εθνικό, αλλά και σε παγκόσμιο επίπεδο, καθώς η διαθεσιμότητα της βιομάζας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μέρος όπου προέρχεται. Πιο αναλυτικά, το ενεργειακό δυναμικό της βιομάζας αναφέρεται στην ενέργεια που μπορεί να αποδοθεί έπειτα από μια διεργασία, με σκοπό την μετέπειτα χρήση της για παραγωγή ηλεκτρικής ή θερμικής ενέργειας. Ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής, αλλά και την ποιότητα της βιομάζας, η ενεργειακή απόδοση μπορεί να διαφέρει σημαντικά. Γενικά, η βιομάζα εμφανίζει υψηλές τιμές ενεργειακού δυναμικού συγκριτικά με άλλες πηγές ενέργειας. Η γνώση του διαθέσιμου δυναμικού είναι ζωτικής σημασίας, προκειμένου να δημιουργηθούν οι κατάλληλες συνθήκες αξιοποίησης της. Υπάρχουν επίσης και αρκετοί παράγοντες που επηρεάζουν το δυναμικό, όπως είναι η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, οι διαθέσιμοι πόροι της κάθε χώρας, η βιοποικιλότητα και η οικονομία.

Οι εκτιμήσεις του δυναμικού μπορεί να ποικίλλουν. Οι διαφορές αυτές των εκτιμήσεων βασίζονται κυρίως στον σκοπό, αλλά και στα κριτήρια βελτιστοποίησης που ανταποκρίνονται. Ο στόχος λοιπόν, μπορεί να είναι είτε η βελτίωση του συνολικού



συστήματος για την παραγωγή ενός συγκεκριμένου ενεργειακού προϊόντος, για θερμότητα/ηλεκτρισμό κλπ., είτε η επίτευξη ενός οικονομικά βέλτιστου αποτελέσματος, ή η μεγιστοποίηση των περιβαλλοντικών πλεονεκτημάτων.

Όσον αφορά την ετήσια παγκόσμια παραγωγή βιομάζας ανέρχεται σε 172 δισ. τόνους ξηρού υλικού, με ενεργειακό περιεχόμενο δεκαπλάσιο της ενέργειας που καταναλώνεται παγκοσμίως στο ίδιο διάστημα ( $3 \times 10^{12}$  GJ) [3]. Το τεράστιο αυτό ενεργειακό δυναμικό παραμένει κατά το μεγαλύτερο μέρος του ανεκμετάλλευτο, καθώς, σύμφωνα με πρόσφατες εκτιμήσεις, μόνο το 1/7 της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας καλύπτεται από τη βιομάζα. Πλέον η βιομάζα αποτελεί το 14% της συνολικής παγκόσμιας τελικής κατανάλωσης ενέργειας, αποτελώντας την τέταρτη μεγαλύτερη πηγή ενέργειας μετά από τον άνθρακα, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο [20].

Το παγκόσμιο δυναμικό των αγροτικών αποβλήτων έχει εκτιμηθεί σε 3 με 4 δισ. τόνους ετησίως, το οποίο αντιστοιχεί σε ενεργειακό δυναμικό μεταξύ 5 και 25 EJ ανά έτος [21]. Τα δάση καταλαμβάνουν το 31% της παγκόσμιας χερσαίας έκτασης της Γης, τα οποία όμως δεν είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα σε όλο τον κόσμο, καθώς μόλις το 51% των παγκόσμιων δασών είναι διαθέσιμο για αξιοποίηση [8]. Η συμβολή των δασικών υπολειμμάτων καλύπτει το 14% της παγκόσμιας τροφοδοσίας ενέργειας, έχοντας την ικανότητα να φτάσει μέχρι και το 50% των απαιτήσεων σε ενέργεια παγκοσμίως μέχρι το 2050 [9].

Παρακάτω στον Πίνακα 2.1, παρατίθενται αναλυτικά ορισμένα στατιστικά και προγνωστικά στοιχεία αναλόγως την κατανάλωση δασικής βιομάζας του κάθε τομέα χρήσης ενέργειας παγκοσμίως για τα έτη 2022, 2023 και 2024. Επιπρόσθετα, στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται στοιχεία για την δυναμικότητα της βιομάζας.

**Πίνακας 2.1:** Απεικόνιση τιμών κατανάλωσης δασικής βιομάζας ανά τομέα ενέργειας παγκοσμίως [21].

Τομέας Κατανάλωσης	2022	2023	2024
<b>Ηλεκτρικής ενέργεια</b>	Κατανάλωση 0.2 τετράκισ εκατ. δασικής βιομάζας	0.4 τετράκισ εκατ.	0.189 τετράκισ εκατ.
<b>Εμπορικός τομέας</b>	Κατανάλωση 0.083 τετράκισ εκατ. δασικής βιομάζας	0.083 τετράκισ εκατ.	0.083 τετράκισ εκατ.
<b>Οικιακού τομέα</b>	Κατανάλωση 0.539 τετράκισ εκατ. δασικής βιομάζας	0.541 τετράκισ εκατ.	0.541 τετράκισ εκατ.

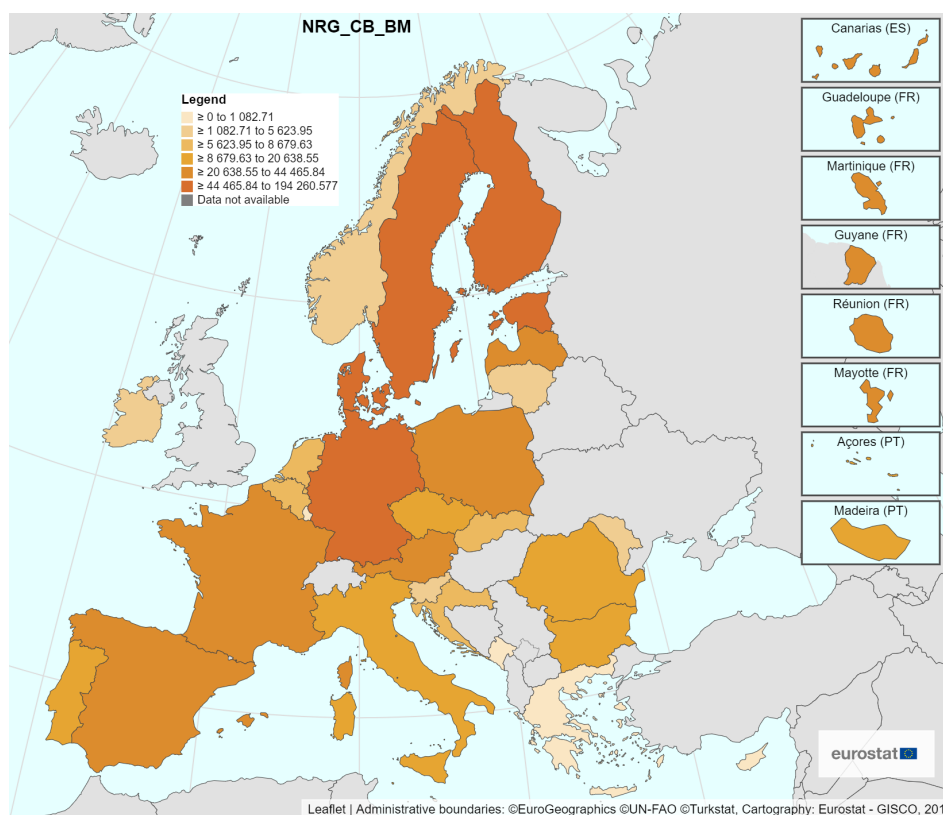


**Πίνακας 2.2:** Απεικόνιση στατιστικών στοιχείων δυναμικότητας παραγωγής δασικής βιομάζας παγκοσμίως [21].

Τομέας Κατανάλωσης	2022	2023	2024
Ηλεκτρικής ενέργειας	2.4 GW ξύλου	2.4 GW ξύλου	2.4 GW ξύλου
Βιομηχανικού και Εμπορικού τομέα	5.5 GW ξύλου	5.6 GW ξύλου	5.6 GW ξύλου

Για την Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) στόχος αποτελεί η αντιμετώπιση των ενεργειακών προκλήσεων. Για τον λόγο αυτό, αναμορφώθηκε η απόφαση της Κοινής Αγροτικής Πολιτικής (ΚΑΠ) της ΕΕ, με σκοπό την παροχή οικονομικής στήριξης, για την καλλιέργεια συγκεκριμένων αγροτικών προϊόντων, που είναι κατάλληλα για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Στα πλαίσια της απόφασης αυτής υπάγονται και οι νομοθετικές παρεμβάσεις, όπως η Ευρωπαϊκή Οδηγία για τις Α.Π.Ε. (Οδηγία 2018/2001), η οποία ορίζει δεσμευτικούς στόχους για όλες τις χώρες μέλη [22].

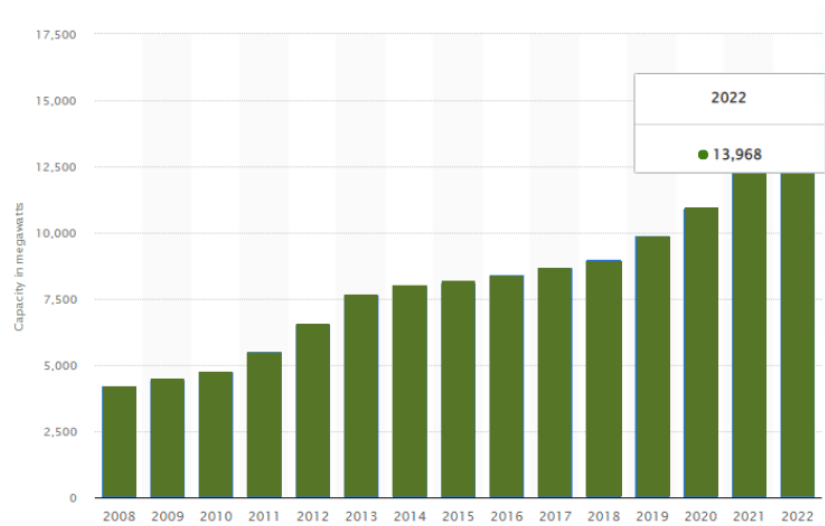
Έχει υπολογισθεί ότι η ετήσια παραγωγή γεωργικών καλλιεργειών στην Ευρώπη μπορεί να φτάσει έως 956 εκατ. τόνους. Βάσει στατιστικών του Eurostat, το 2021 υπολογίστηκαν αποθέματα βιομάζας της τάξης των 505 εκατ. m<sup>3</sup> [23]. Σε αντίθεση, στην Ασία τα αποθέματα ήταν τετραπλάσια της Ευρώπης, εφόσον οι τιμές της πλησίαζαν τους 2 δις. τόνους. Το 2020, η βιοενέργεια (στερεή, υγρή και αέρια βιομάζα) κάλυπτε το 8% της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας της ΕΕ. Επίσης, το ίδιο έτος το ενεργειακό δυναμικό των αγροτικών αποβλήτων είχε εκτιμηθεί μεταξύ 0.8 και 1.6 EJ ανά έτος και υπολογίζεται ότι μέχρι το 2050 θα φτάσει μεταξύ 0.6 και 5 EJ [23]. Στην Εικόνα 2.4 απεικονίζεται η ετήσια προμήθεια βιομάζας των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης βάσει του Eurostat.



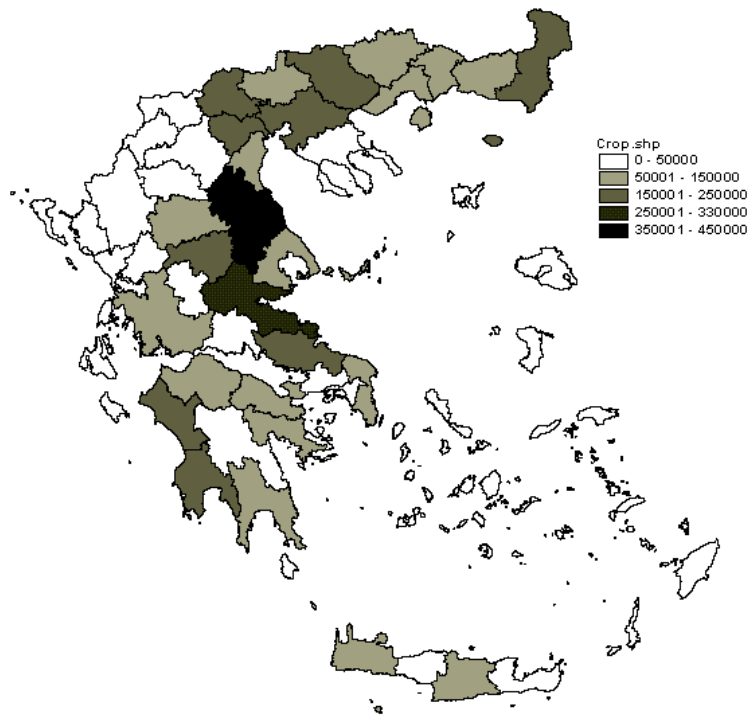
**Εικόνα 2.4:** Απεικόνιση ετήσιων προμηθειών βιομάζας των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης βάσει του Eurostat [24]

Αναφορικά με την Ελλάδα, το 2021 βάσει του Eurostat σημειώθηκαν ετήσια αποθέματα βιομάζας 737.147 εκατοντάδες  $m^3$  εγχώριου προϊόντος στερεών βιοκαυσίμων [25]. Η ετήσια παραγωγή βάσει της Ευρωπαϊκής Ένωσης Βιομάζας (AEBIOM) ανέρχεται στα 8.8 εκατ. τόνους, εκ των οποίων τα δασικά απόβλητα είναι 5 εκατ. τόννοι, 2.5 εκατ. είναι τα γεωργικά και 1.3 είναι οι ενεργειακές καλλιέργειες. Επιπρόσθετα, τα ετήσια δασικά και γεωργικά υπολείμματα της Ελλάδας ισοδυναμούν ενεργειακά με 3-4 εκατ. τόνους πετρελαίου. Το ποσό αυτό της βιομάζας αντιστοιχεί ενεργειακά στο 30 - 40% της ποσότητας του πετρελαίου που καταναλώνεται ετησίως. Το ετήσιο ενεργειακό δυναμικό είναι περίπου 300 PJ [26]. Στην Εικόνα 2.5 απεικονίζεται η δυνατότητα παραγωγής βιομάζας στην Ελλάδα από το 2008 έως το 2022.

Αξίζει να σημειωθεί πως τα αγροτικά υπολείμματα υπολογίζεται πως θα συμμετέχουν στο τεχνικό δυναμικό της βιομάζας στην Ελλάδα κατά το έτος 2050 σε επίπεδα της τάξεως των 15 έως 70EJ ανά έτος [23]. Στην Εικόνα 2.6 αναπαρίστανται σχηματικά το ετήσιο δυναμικό υπολειμματικών καλλιεργειών της Ελλάδας.



**Εικόνα 2.5:** Απεικόνιση ιστογράμματος δυνατοτήτων παραγωγής βιομάζας στην Ελλάδα από το 2008 έως το 2022 [25].



**Εικόνα 2.6:** Διαθέσιμο δυναμικό ετήσιων και πολυετών υπολειμμάτων καλλιέργειας στην Ελλάδα σε περιφερειακό επίπεδο (ξηροί τόνοι/έτος)[26].

### 2.1.2 Τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας

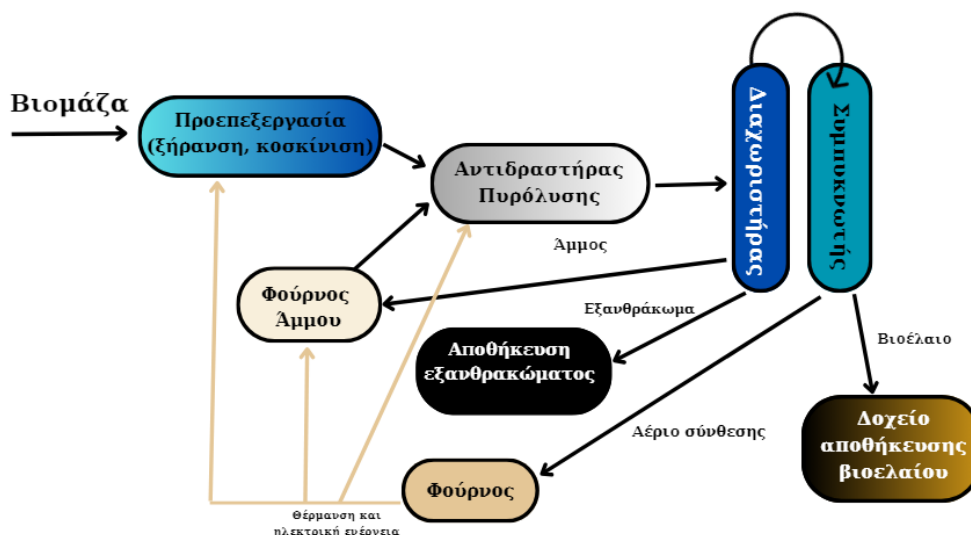
Οι τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας ποικίλουν ανάλογα με την πηγή ενέργειας. Για την αξιοποίηση της βιομάζας μπορούν να υλοποιηθούν ποικίλες μέθοδοι με διαφορετικά κόσθη, τεχνικές, αλλά και αποδόσεις βάσει της προέλευσης της πρώτης ύλης. Ορισμένες από αυτές τις τεχνικές είναι η θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας μέσω της καύσης, της αεριοποίησης ή/και της πυρόλυσης. Οι μέθοδοι αυτοί αναλύονται στην συνέχεια.

#### Πυρόλυση

Αναλυτικότερα, η πυρόλυση ορίζεται ως μια διεργασία θερμικής αποσύνθεσης της οργανικής μήτρας χωρίς την παρουσία οξυγόνου, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή στερεού εξανθρακώματος, μη συμπυκνώσιμων αερίων και υγρού βιοελαίου. Το στερεό παράγωγο της πυρόλυσης, είναι αρχικά πολύ σταθερό υλικό, με μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα, το οποίο μέσω της αργής πυρόλυσης μπορεί να επιτύχει αποδόσεις έως και 35%. Τα μη συμπυκνώσιμα αέρια είναι  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  και υδρογονάνθρακες μικρού μοριακού βάρους, με ανώτερη θερμογόνο δύναμη από 10-20MJ/Nm<sup>3</sup>. Μέσω της ακαριαίας πυρόλυσης σε χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να επιτευχθεί απόδοση έως και 80% [27]. Ένα ακόμη σημαντικό προϊόν της πυρόλυσης είναι το υγρό, δηλαδή το έλαιο πυρόλυσης (pyrolysis oil) ή βιοέλαιο (bio-oil), που σχηματίζεται από τους συμπυκνώσιμους ατμούς και αποτελεί σύνθετο μίγμα νερού και οργανικών χημικών ενώσεων.

Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, τα συστατικά της βιομάζας υφίστανται διαφορετικούς μηχανισμούς δομικής διάσπασης. Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει διάφορες αντιδράσεις και αναδιατάξεις, συμπεριλαμβανομένης της αποβολής υγρασίας, της αποσύνθεσης, του ισομερισμού, της αφυδρογόνωσης, του σχηματισμού αρωματικών ενώσεων, του οπτάνθρακα και της συμπύκνωσης (Εικόνα 2.7).

Γενικά, η διαδικασία της πυρόλυσης απαρτίζεται από δύο βασικά φαινόμενα ένα εκ των οποίων είναι η αποικοδόμηση (degradation) και το δεύτερο είναι η ανθρακοποίηση (carbonization). Οι χημικοί δεσμοί των οργανικών υλικών διασπώνται σε υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως από 430°C έως 850°C, αναλόγως το είδος της βιομάζας, αλλά και τις συνθήκες όπου επικρατούν. Αρχικά, παράγεται μόνο μια μικρή ποσότητα υδρογόνου και αερίων υδρογονανθράκων, αλλά καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται και η ποσότητα αυτών των αερίων [3]. Σε μικρό σχετικά θερμοκρασιακό εύρος 150-350°C αρχίζει και αποσυντίθεται η ημικυτταρίνη, η οποία έχει τη χαμηλότερη θερμική σταθερότητα. Έπειτα, ακολουθεί η κυτταρίνη στους 300-400°C και τέλος η λιγνίνη που έχει την ικανότητα να αποδομηθεί από τους 200 έως και τους 700°C [28].



Εικόνα 2.7: Απεικόνιση διαδικασίας πυρόλυσης βιομάζας [29].

Αναλόγως των συνθηκών λειτουργίας, η διεργασία της πυρόλυσης μπορεί να χωριστεί σε τρεις κατηγορίες. Την αργή πυρόλυση (slow pyrolysis), την ταχεία πυρόλυση (fast pyrolysis) και την ακαριαία πυρόλυση (flash pyrolysis). Οι διαφορές των κατηγοριών αυτών υπάγονται στον ρυθμό θέρμανσης, το θερμοκρασιακό εύρος, τον χρόνο παραμονής, αλλά και τα μεγέθη σωματιδίων για την τροφοδοσία. Αυτά είναι τα χαρακτηριστικά τα οποία καθορίζουν και το τελικό προϊόν της αντίδρασης. Στον Πίνακα 2.3, υποδεικνύονται οι χαρακτηριστικές αυτές τιμές για κάθε είδος πυρόλυσης.

Πίνακας 2.3: Χαρακτηριστικά τύπων πυρόλυσης [27].

	Τύπος Πυρόλυσης		
	Αργή	Γρήγορη	Ακαριαία
Ρυθμός θέρμανσης (°C/s)	0.1-1	10-200	>1000
Μέγεθος σωματιδίων (mm)	5-50	<1	<0.2
Υγρό (%)	30	75	50
Στερεό (%)	35	12	25
Αέριο (%)	35	13	25
Θερμοκρασία °C	550	400-600	450-550
Χρόνος Παραμονής	Πολύ μεγάλος	Μέτριος (10-20s)	Μικρός (1s)

Κατά βάση, η πυρόλυση χρησιμοποιείται για την παραγωγή καυσίμων, διαλυτών, χημικών και άλλων προϊόντων από βιομάζα, καθώς επίσης μπορεί να παράγει υψηλής ποιότητας αέριο. Το εξανθράκωμα που παράγεται από την μέθοδο αυτή εί-

ναι εξαιρετικά σημαντικό, καθώς οι χρήσεις του είναι ποικίλες. Μια από αυτές, είναι η εκμετάλλευση του ενεργειακού του περιεχομένου, εφόσον η ενέργεια που παράγεται είναι άμεσα αξιοποιήσιμη για τις απαιτήσεις της ίδιας της διεργασίας. Διαφορετικά χρησιμοποιείται ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας σε άλλες διεργασίες. Ακόμη, αξιοποιείται ως μέσο αποθήκευσης του άνθρακα στο έδαφος, σε σταθερή μη αποικοδομήσιμη μορφή για χιλιάδες χρόνια, όπως επίσης και ως τροποποιητικό εδάφους. Τέλος, εφαρμόζεται ως προσροφητικό υλικό στη δέσμευση και κατακράτηση ρύπων από το έδαφος, το νερό, αλλά και αερίων όπως  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2$ . Το παραγόμενο βιοέλαιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε απευθείας ως καύσιμο για λέβητα, ή να αναβυθιστεί ως υγρό καύσιμο για κινητήρα, καθώς και να εξευγενιστεί σε βιοχημικά προϊόντα προστιθέμενης αξίας. Για την αξιοποίηση του βιοελαίου, πρέπει πρώτα να υπάρξει η αντίστοιχη επεξεργασία (εξευγενισμός), έτσι ώστε να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί αντί για συμβατικό καύσιμο και ειδικότερα σε κινητήρες εσωτερικής καύσης.

Εκτός από τα χαρακτηριστικά της βιομάζας, μεγάλο ρόλο απαρτίζει και ο αντίστοιχος αντιδραστήρας που συμβαίνει η διεργασία. Οι συνηθέστεροι αντιδραστήρες στην πυρόλυση είναι ρευστοποιημένης κλίνης, συμπαρασυρόμενης ροής, περιστρεφόμενου κώνου, πυρόλυσης σε κενό και αφαιρετικής πυρόλυσης. Η πυρόλυση σε ειδικά σχεδιασμένα συστήματα μπορεί να μειώσει σημαντικά τις εκπομπές ρύπων και τοξικών αερίων. Βάσει ερευνών που δημοσιεύτηκαν το 2019 από τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Περιβάλλοντος, η πυρόλυση βιομάζας σε ειδικά σχεδιασμένα συστήματα μπορεί να μειώσει τις εκπομπές από 70% έως 90%, σε σύγκριση με την πυρόλυση σε ανοιχτό χώρο [29].

Πέρα από τις συμβατικές μεθόδους πυρόλυσης, έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια η καταλυτική πυρόλυση με χρήση νανοκαταλυτών, η οποία βάσει ερευνών έχει την δυνατότητα να παράγει βιοέλαιο υψηλής ποιότητας, με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο [28]. Στην καταλυτική πυρόλυση, οι καταλύτες αλληλεπιδρούν άμεσα με τα μακρομόρια της βιομάζας και έτσι μπορούν να μειώσουν την απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης των αντιδράσεων, να διευκολύνουν το σχηματισμό ενδιάμεσων ενώσεων και να προάγουν την κινητική αντίδραση των ειδών [30].

### **Καύση**

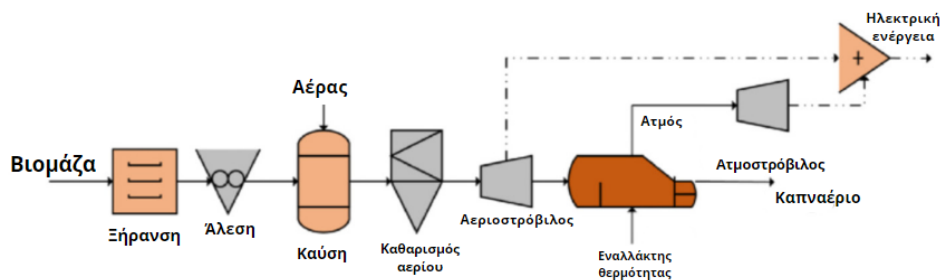
Η καύση είναι μια διαδικασία κατά την οποία η πρώτη ύλη επεξεργάζεται σε υψηλές θερμοκρασίες για την παραγωγή ενέργειας και θερμών αερίων, σε θερμοκρασίες περίπου 800-1000°C. Μπορεί να παραχθεί ενέργεια σε μορφή θερμότητας ή ηλεκτρισμού μέσω της θερμικής μετατροπής της βιομάζας και να έχει υψηλή απόδοση, εάν κυριαρχούν ελεγχόμενες συνθήκες κατά την διεργασία.

Για να επιτευχθεί καλύτερος βαθμός απόδοσης κατά την καύση, είναι απαραίτητη η χαμηλή περιεκτικότητα της βιομάζας σε υγρασία, δηλαδή κάτω από 20%. Αυτό συμβαίνει, καθώς για υψηλές περιεκτικότητες μειώνεται η απόδοση των υλικών και συγχρόνως προκαλούνται προβλήματα στον εξοπλισμό, που σχετίζονται άμεσα με υψηλές εκπομπές  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , σωματιδίων και σχηματισμό πισσών. Η απόδοση του

παραγόμενου καυσίμου, επίσης επηρεάζεται από την πτητικότητα της βιομάζας, εφόσον έχει υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά (80-90%) και έτσι καθιστά το καύσιμο πιο εύφλεκτο σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση της καύσης της βιομάζας είναι οι εκπομπές  $\text{NO}_x$ . Οι επικαθίσεις μειώνουν την απόδοση των συστημάτων καύσης και αυξάνουν το κόστος συντήρησης και λειτουργίας των μονάδων. Επιπλέον, εξίσου σημαντική είναι και η επίδραση της τέφρας, καθόσον εμφανίζονται διαφορετικές τιμές για κάθε είδος βιομάζας, όπως για την ξυλώδη βιομάζα 1%, ενώ για βιομηχανικά και ζωικά απόβλητα 30-35% [31].

Η διεργασία καύσης βιομάζας μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάφορους τύπους συσκευών όπως καυστήρες, φούρνους, λέβητες, θαλάμους κ.α. Βέβαια, σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης επιτυγχάνονται αποδόσεις πάνω από 95%.

Ο μηχανισμός καύσης βιομάζας αποτελείται από πολλές διαδοχικές διεργασίες, οι οποίες μπορεί να ποικίλλουν ως προς το είδος και τον βαθμό επικάλυψής τους, βάσει των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του καυσίμου και τις τεχνολογίες ή τα συστήματα καύσης που χρησιμοποιούνται. Τα κυριότερα βήματα που πραγματοποιούνται σε θάλαμο καύσης στερεής βιομάζας, αποτελούνται από την ξήρανση σε θερμοκρασίες έως  $100^\circ\text{C}$ , την πυρόλυση με καύση των πτητικών στην αέρια φάση στους  $110\text{-}200^\circ\text{C}$  και την οξείδωση του παραγόμενου εξανθρακώματος στους  $400\text{-}800^\circ\text{C}$  (Εικόνα 2.8).



Εικόνα 2.8: Απεικόνιση διαδικασίας καύσης βιομάζας [32].

Κατά την ξήρανση, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται μετατρέπεται η υγρασία σε υδρατμούς. Όταν η θερμοκρασία αυξηθεί και φτάσει στο επόμενο στάδιο, πραγματοποιείται η θερμική αποσύνθεση και η απομάχρυνση των πτητικών από τη στερεή φάση της βιομάζας, στην επιφάνειά της. Μετά την απομάχρυνση των πτητικών, το οξυγόνο διαχέεται στην επιφάνεια και μέσα στους πόρους του υπολειπόμενου εξανθρακώματος. Έτσι, πραγματοποιείται η αντίδραση με το εξανθράκωμα και παράγεται μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα, τα οποία απελευθερώνονται μέσω του ελεύθερου ρεύματος. Μικρή ποσότητα οξυγόνου και άρα μη ικανοποιητική ανάμειξη καυσίμου με τον αέρα οδηγεί σε ατελή καύση και άρα παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα, ενώ περίσσεια αέρα είναι ενεργοβόρα, δεδομένου ότι μεταφέρει τη θερμότητα στο ρεύμα καυσαερίων.

Η θερμότητα που παράγεται από την άμεση καύση βιομάζας σε ένα λέβητα μπορεί

να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω ενός ατμοστρόβιλου ή μιας μηχανής. Η ηλεκτρική απόδοση του κύκλου ατμού είναι χαμηλότερη από εκείνη των εναλλακτικών τεχνολογιών, όπως εκείνες που βασίζονται στην αεριοποίηση, αλλά είναι επί του παρόντος ο φθηνότερος και πιο αξιόπιστος τρόπος παραγωγής ενέργειας από βιομάζα σε αυτόνομες εφαρμογές [33]. Η κλίμακα των εργοστασίων καύσης κυμαίνεται από πολύ μικρή (οικιακή) μέχρι βιομηχανική 100-3000 MW.

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση [12], το 2019 η καύση βιομάζας ανέρχονταν σε περίπου 91.5 εκατ. τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (Mtoe), που αντιστοιχεί σε περίπου 11.4% της κατανάλωσης ενέργειας στην ΕΕ. Παγκοσμίως παρέχει το 90% της ενέργειας που παράγεται από βιομάζα.

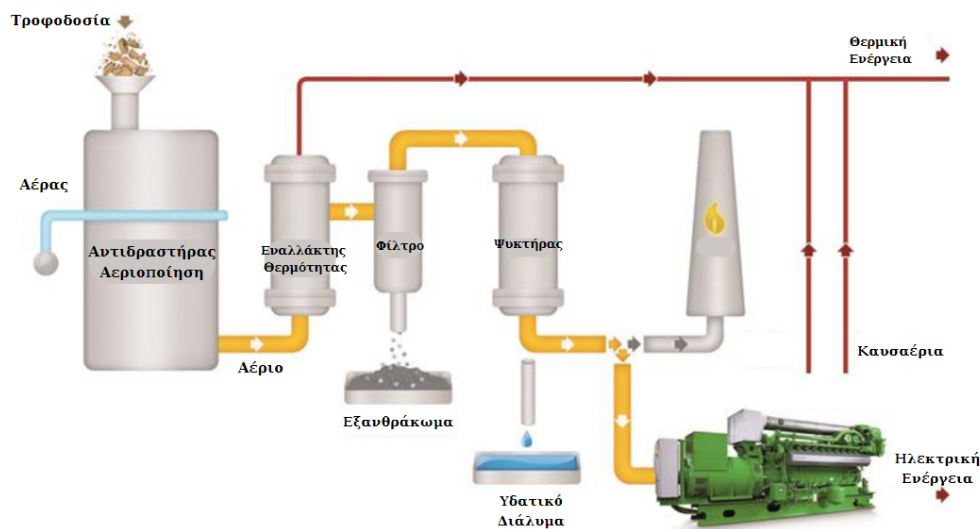
### Αεριοποίηση

Ως αεριοποίηση βιομάζας ορίζεται η θερμοχημική μετατροπή της σε αέριο βιοκαύσιμο κατά τη θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες (650-1200°C), με μέσο αεριοποίησης, το οποίο μπορεί να είναι υποστοιχειομετρικό οξυγόνο, μίγμα υδρατμών-αέρα ή υδρατμών-οξυγόνου, ή υδρατμοί (ενδόθερμες αντιδράσεις). Η αεριοποίηση είναι μια εξαιρετικά ωφέλιμη και φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία, που επιτρέπει τη μετατροπή καυσίμων που περιέχουν άνθρακα σε αέριο σύνθεσης και άλλα πολύτιμα ενεργειακά προϊόντα. Η βιομάζα προσφέρεται για αεριοποίηση, λόγω του υψηλού περιεχομένου της σε πτητικά συστατικά, καθόσον η περιεκτικότητά τους φτάνει τιμές από 70 μέχρι 86% σε ξηρή βάση.

Η διαδικασία της αεριοποίησης πραγματοποιείται σε 4 στάδια, την ξήρανση (απομάκρυνση υγρασίας σε θερμοκρασίες 150-200°C), την πυρόλυση (αποδόμηση βιομάζας σε πτητικές ενώσεις, εξανθράκωμα και πίσσες, σε θερμοκρασίες 280-500°C), την καύση (εξώθερμες αντιδράσεις οξείδωσης και καύσης του άνθρακα) και την αεριοποίηση (Εικόνα 2.9). Το στάδιο της καύσης θεωρείται από τα πιο σημαντικά, καθώς οι αντιδράσεις που γίνονται μέσα στον αεριοποιητή, παράγουν όλη τη θερμική ενέργεια που απαιτείται για την πραγμάτωση των υπόλοιπων ενδόθερμων αντιδράσεων της αεριοποίησης [34].

Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος σε βιομηχανική κλίμακα είναι μέσω αεριοποίησης βιομάζας σε ρευστοποιημένη κλίνη, ακολουθούμενη από καύση του παραγόμενου αερίου σε τυπικό λέβητα. Η μέθοδος αυτή προτιμάται, γιατί δεν απαιτεί σημαντικές τροποποιήσεις σε τυπικούς λέβητες ή εκτεταμένο καθαρισμό αερίου, με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση κόστους. Γενικά, οι τύποι αεριοποιητών που χρησιμοποιούνται είναι σταθερής κλίνης (ανοδική, καθοδική, διασταυρούμενης ροής, ανοικτού πυρήνα), ρευστοποιημένης κλίνης (εκείνοι που λειτουργούν υπό ατμοσφαιρική πίεση ή υπό αυξημένη πίεση), παρασυρόμενης κλίνης, περιστρεφόμενης καμίνου, αντιδραστήρες τύπου κυκλώνα και αντιδραστήρες τύπου δίνης [3].





Εικόνα 2.9: Απεικόνιση διαδικασίας αεριοποίησης βιομάζας [35].

Το αέριο βιοκαύσιμο που παράγεται ονομάζεται αέριο σύνθεσης (syngas) και αποτελείται κυρίως από  $H_2$ ,  $CO$ , μικρές ποσότητες αερίων υδρογονανθράκων όπως  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ , ή  $C_2H_4$  καθώς και  $CO_2$  και  $N_2$ , αν στο σύστημα χρησιμοποιείται αέρας. Επίσης, διαθέτει χαμηλή θερμαντική αξία από  $10-15 \text{ MJ/Nm}^3$  [36]. Σε κάθε περίπτωση το αέριο σύνθεσης είναι κατάλληλο για την παραγωγή θερμότητας ή ηλεκτρισμού. Το παραγόμενο αέριο μπορεί να αξιοποιηθεί με καύση σε λέβητες, καυστήρες, μηχανές εσωτερικής καύσης, μηχανές ντίζελ, αεριοστρόβιλους ή μηχανές δίδυμου καυσίμου μετά την απομάκρυνση των σωματιδίων, της πίσσας και του νερού. Μια πολλά υποσχόμενη ιδέα είναι ο ολοκληρωμένος κύκλος αεριοποίησης/ συνδυασμένου κύκλου βιομάζας (BIG/CC), όπου οι στρόβιλοι αερίου μετατρέπουν το αέριο καύσιμο σε ηλεκτρική ενέργεια με υψηλή συνολική απόδοση μετατροπής [37]. Σημαντικό πλεονέκτημα των συστημάτων αυτών αποτελεί το γεγονός ότι το αέριο καθαρίζεται πριν καεί στον στρόβιλο, χρησιμοποιώντας έτσι, πιο οικονομικό εξοπλισμό καθαρισμού αερίου.

Επιπλέον, η διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός στερεού ή πηκτού υπολείμματος, που αποτελείται από στερεό άνθρακα, υδρογονάνθρακες και άλλες οργανικές ενώσεις με υψηλό μοριακό βάρος. Αυτό το υπόλειμμα αντιπροσωπεύει το 5-15% της αρχικής τροφοδοσίας της βιομάζας κατά βάρος και μπορεί να καεί αποτελεσματικά με περίσσεια οξυγόνου [38].

Χρησιμοποιώντας διαφορετικό παράγοντα αεριοποίησης προκύπτει και διαφορετική σύνθεση παραγόμενου αερίου, όπως και διαφορετικές αποδόσεις. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν αέρας, ατμός ή οξυγόνο. Στην περίπτωση του αέρα, παρόλο που είναι η πιο σύνθητες και πιο απλή, τα αέρια προϊόντα που προκύπτουν έχουν χαμηλή θερμαντική αξία ( $3.5-7.8 \text{ MJ/m}^3$ ). Έτσι, περιορίζεται η χρήση του στην επιτόπια παραγωγή θερμότητας σε συμβατικό καυστήρα ή σε αεριοστρόβιλο. Όταν χρησιμοποιείται το

οξυγόνο ως παράγοντας αεριοποίησης, παράγεται αέριο μέτριας θερμοαντικής αξίας. Παρατηρείται αυξημένη απόδοση συγκριτικά με τον αέρα, όμως το κόστος καθαρισμού του είναι αρκετά υψηλότερο. Η αεριοποίηση με παράγοντα αεριοποίησης τον ατμό αναλύεται επαρκώς στην υποενότητα 2.2.1.

## 2.2 Αεριοποίηση Βιομάζας με Ατμό

Ο λόγος που μελετάται αναλυτικά η χρήση ατμού κατά την διαδικασία της αεριοποίησης βιομάζας, είναι λόγω του ότι πλέον αποτελεί ένα τομέα αυξανόμενου ενδιαφέροντος. Η προτίμηση του ατμού στην διεργασία αυτή αποδεικνύεται και μέσω της αντίστοιχης σύγκρισης με τα υπόλοιπα μέσα οξείδωσης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν (αέρας και οξυγόνο), ως προς τα τελικά προϊόντα τους αλλά και γενικότερα ως προς τα λειτουργικά χαρακτηριστικά τους.

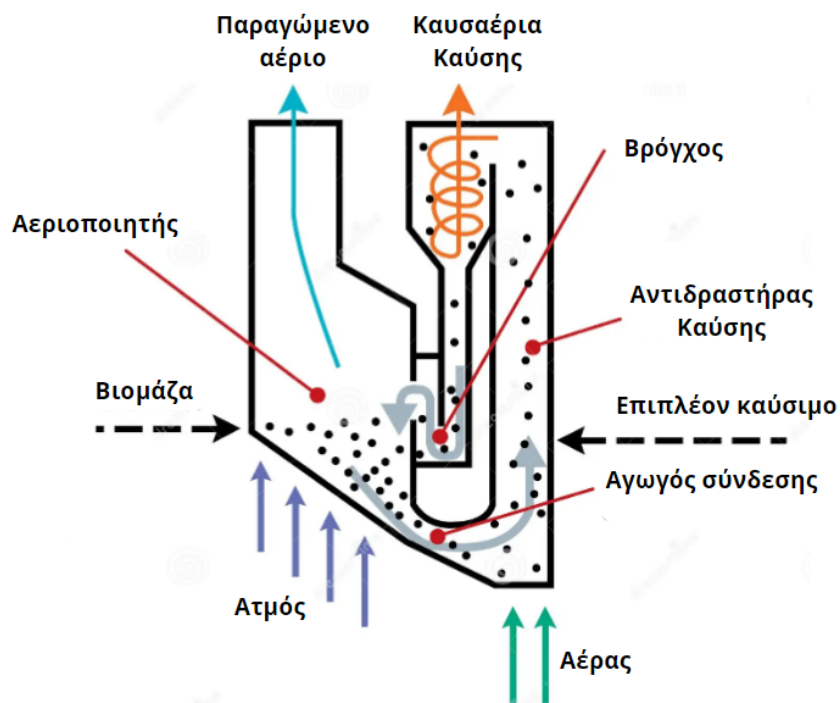
### 2.2.1 Βασικές αρχές διεργασίας

Η διαδικασία αεριοποίησης της βιομάζας, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ορίζεται ως η πλήρης μετατροπή του οργανικού μέρους του στερεού πρωτογενούς υλικού σε αέριο. Αυτό συμβαίνει μέσω της θέρμανσης αλλά και με την παρουσία ενός οξειδωτικού μέσου, όπως αέρας, οξυγόνο ή ατμός. Το οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιείται είναι υπεύθυνο για τον καθορισμό της σύνθεσης του παραγόμενου αερίου, αλλά και της ενεργειακής του αξίας. Κατά την αεριοποίηση με ατμό, πραγματοποιείται η θερμοχημική μετατροπή των στερεών καυσίμων σε αέριο μέτριας θερμογόνου δύναμης, το οποίο βρίσκει εφαρμογή για σύνθεση προηγμένων βιοκαυσίμων, χημικών ή για παραγωγή θερμότητας και ενέργειας [39]. Επιπλέον, παράγεται αέριο δευτερογενούς ενέργειας με θερμογόνο δύναμη 12–14 MJ/Nm<sup>3</sup>, το οποίο αξιοποιείται σε πολλές διεργασίες όπως είναι η σύνθεση και η ζύμωση, με σκοπό την τελική παραγωγή διαφορετικών προϊόντων [40]. Στην Εικόνα 2.10 απεικονίζεται σχηματικά η διεργασία αεριοποίησης με ατμό.

Μέσω ερευνών έχει αποδειχθεί ότι με την χρήση του ατμού υπάρχει η δυνατότητα αύξησης της παραγωγής του υδρογόνου, έως και 3 φορές περισσότερο συγκριτικά με τα άλλα μέσα οξείδωσης [41]. Άλλες έρευνες έχουν δείξει ότι με την χρήση ατμού κατά την αεριοποίηση παράγεται περισσότερο CO<sub>2</sub>, ελαφριοί υδρογονάνθρακες και πίσσα, συγκριτικά με την χρήση του αέρα. Επιπρόσθετα, παρατηρείται μείωση των εκπομπών ρύπων, αφού το καύσιμο εξόδου έχει μειωμένο S και στοιχεία N. Υπάρχουν και περιπτώσεις όπου προστίθεται ο ατμός στον αέρα και έτσι το αέριο παραγωγής εμπλουτίζεται με H<sub>2</sub>, το οποίο τελικώς αυξάνει σημαντικά τη θερμοαντική του αξία. Συνεπώς, μέσω της χρήσης του ατμού προκύπτουν αρκετά πλεονεκτήματα.

Σύμφωνα με την παγκόσμια αγορά αεριοποίησης βιομάζας, το 2022 στις ΗΠΑ το μέγεθος της αγοράς αποτιμήθηκε σε 95.6 δισ. δολάρια. Προβλέπεται να αυξηθεί από 103.7 δισ. USD το 2023 σε 199.2 δισ. USD έως το 2032. Οι ολοένα αυξανόμενες

περιβαλλοντικές ανησυχίες, η επιθυμία για αξιοποίηση των πηγών ενέργειας, αλλά και οι αυξανόμενες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, είναι οι βασικοί παράγοντες που η αγορά αυτή αυξάνεται [42].



Εικόνα 2.10: Απεικόνιση αεριοποίησης βιομάζας με χρήση ατμού [43].

Οι σημαντικότερες αντιδράσεις όπου απαρτίζουν την αεριοποίηση της βιομάζας παρουσιάζονται παρακάτω:

### Πυρόλυση

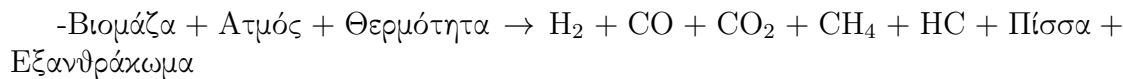
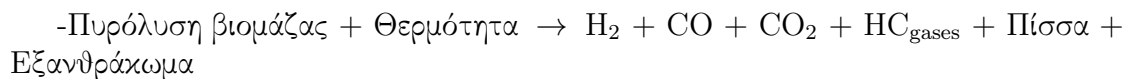


### Καύση (Οξείδωση) Εξανθρακώματος



**Αεριοποίηση Εξανθρακώματος****Αντιδράσεις Αέριας Φάσης**

Η αντίδραση μεταξύ ατμού και άνθρακα στη βιομάζα, καθώς και των ενώσεων υψηλότερων υδρογονανθράκων, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή καθαρού αερίου σύνθεσης που απαιτεί μέτρια ποσότητα ενέργειας για την ενεργοποίηση των αντιδράσεων. Πιο αναλυτικά, για την αεριοποίηση με ατμό οι επιπλέον αντιδράσεις παρατίθενται παρακάτω:



Επομένως, αρχικά μετατρέπεται η βιομάζα σε αέρια ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  και ελαφρύ  $\text{HC}$ ),  $\text{C}$  και πίσσα με χαμηλή ποσότητα  $\text{N}_2$  [39].

### 2.2.2 Συνθήκες λειτουργίας και απόδοση

Η αεριοποίηση με ατμό είναι μια διαδικασία που απαιτεί προσεκτικό έλεγχο και ρύθμιση των συνθηκών λειτουργίας για να επιτευχθεί υψηλή απόδοση και αποτελεσματικότητα. Οι παράγοντες όπως θερμοκρασία, πίεση, σύνθεση αερίου και χρόνος αντίδρασης πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά το σχεδιασμό και τη λειτουργία του συστήματος. Η διατήρηση και βελτίωση αυτών των αποδόσεων είναι ζωτικής σημασίας για την αεριοποίηση με ατμό σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές.

Οι συνθήκες λειτουργίας ποικίλλουν ανάλογα με την εφαρμογή και το είδος του αερίου που υποβάλλεται σε αεριοποίηση. Στα βασικά στάδια της διαδικασίας αυτής, απαιτούνται συγκεκριμένες συνθήκες. Οι συνθήκες αυτές χωρίζονται σε 2 βασικές κατηγορίες. Στην πρώτη υπάγονται η φύση του υλικού, συμπεριλαμβανομένης της ακατέργαστης βιομάζας και των πρόσθετων, όπως τα ροφητικά και τα καταλυτικά υλικά. Στην δεύτερη κατηγορία εμπεριέχονται τα λειτουργικά χαρακτηριστικά όπως είναι η θερμοκρασία, η επιφανειακή ταχύτητα, ο χρόνος παραμονής αντίδρασης, ο λόγος του ατμού που έχει χρησιμοποιηθεί προς τον στοιχειομετρικό ατμό (ER) και ο λόγος ατμού προς την βιομάζα (S/B).

Η αεριοποίηση με ατμό συνήθως λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως από 600-1100°C, έτσι ώστε να γίνει ενεργοποίηση της ενδόθερμης αντίδρασης μεταξύ άνθρακα και ατμού. Η υψηλή θερμοκρασία είναι απαραίτητη για την επίτευξη των αναγκαίων ρυθμών αντίδρασης. Αποδείχθηκε ότι η επίδραση της θερμοκρασίας στην περιοχή 600-900°C μπορεί να αυξήσει την απόδοση του υδρογόνου και μάλιστα από 1.19-72.83 mol/kg με αποτέλεσμα στους 600°C να υπάρχει και η υψηλότερη απόδοση [44]. Ως εκ τούτου, η παροχή θερμότητας είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την παραγωγή υδρογόνου, καθώς αρκετές αντιδράσεις που συμβαίνουν εντός του αντιδραστήρα έχουν ενδόθερμο χαρακτήρα [45].

Ένας εξίσου σημαντικός παράγοντας για την λειτουργία της αεριοποίησης με ατμό είναι η πίεση, η οποία συχνά ρυθμίζεται ανάλογα με τις ανάγκες της διαδικασίας. Υψηλότερες πιέσεις βοηθούν στην αυξημένη διαλυτότητα του αερίου και στην επίτευξη υψηλότερων αποδόσεων. Σημαντικός παράγοντας επίσης είναι και ο χρόνος αντίδρασης, δηλαδή ο χρόνος που το αέριο παραμένει σε επαφή με τον ατμό. Μία επιπλέον σημαντική συνθήκη λειτουργίας είναι η χρήση κατάλληλων υλικών κατασκευής για τους αντιδραστήρες και τα συστήματα αποθήκευσης και διανομής, καθώς οι υψηλές θερμοκρασίες και η παρουσία ορισμένων ουσιών μπορεί να προκαλέσουν την καταστροφή και την διάβρωση του σε μη κατάλληλα υλικά [46].

Άλλος παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει την διεργασία, είναι ο λόγος ισodynamίας (ER). Σε περίπτωση που ισχύει ότι  $ER < 1$  σημαίνει ότι χρησιμοποιείται περισσότερο καύσιμο σε σχέση με τον ατμό που απαιτείται για τη διαδικασία αεριοποίησης. Μέσω μελετών του Narvaez et al. [47] παρατηρήθηκε ότι αυξάνοντας τον λόγο ER από 0.2 σε 0.45 αυξάνεται και η απόδοση του αερίου, ενώ μειώνεται η κατώτερη θερμογόνο δύναμη του, αλλά και η περιεκτικότητα των  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,

$C_2H_2$  και της πίσσας. Ο Wang et al. [48], μέσω της αύξησης του ER από 0.16 σε 0.26, διαπίστωσε ότι η θερμοκρασία της κλίνης αυξάνεται με αποτέλεσμα η απόδοση του αερίου να είναι υψηλότερη, όπως και η ανώτερη θερμογόνο δύναμη του αερίου.

Η επίδραση του λόγου ER στη σύνθεση του παραγόμενου αερίου συναρτάται και με άλλους παράγοντες, ένας εκ των οποίων είναι ο λόγος ατμού προς βιομάζα (S/B). Ο λόγος αυτός περιγράφει το ισοζύγιο μάζας για υπολογισμούς ενέργειας και μπορεί να υποδεικνύει άμεσα την αντιδραστικότητα του ατμού, που σχετίζεται με την απόδοση παραγωγής υδρογόνου στο αέριο σύνθεσης.

Εκτός από τις συνθήκες λειτουργίας, η απόδοση αεριοποίησης επηρεάζεται και από την αντιδραστικότητα του καυσίμου, η οποία με την σειρά της εξαρτάται από την εσωτερική επιφάνεια, το πορώδες, τον τύπο της βιομάζας, το ποσοστό σε υγρασία, τη σύνθεση της τέφρας, αλλά και τις συνθήκες πυρόλυσης για την παραγωγή εξ-ανθρακώματος [49]. Έρευνες έχουν δείξει ότι, η παρουσία ενώσεων που περιέχουν οξυγόνο αυξάνει την απόδοση του αερίου κατά σχεδόν 20% και διευκολύνει την αντίδραση αεριοποίησης [50]. Η ενεργοποίηση και η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης μπορεί επίσης να επηρεαστεί από το μέγεθος και το σχήμα της βιομάζας, όπως και η επιφάνεια επαφής της αντίδρασης ανά μονάδα μάζας, η οποία αυξάνεται κατά την άλεση της βιομάζας, εφόσον η διάμετρος των σωματιδίων είναι αντιστρόφως ανάλογη με την ελεύθερη επιφάνεια. Η ανάλυση των επιπτώσεων της σύνθεσης της βιομάζας και των συνθηκών λειτουργίας, είναι ένα βασικό βήμα για την πρόβλεψη και τη βελτιστοποίηση της παραγωγής αερίου σύνθεσης. Επιπλέον, μπορεί να εξοικονομηθεί σημαντικός χρόνος και κόστος με τη χρήση εργαλείων προσομοίωσης, για τη μελέτη των επιπτώσεων διαφόρων παραμέτρων στη συμπεριφορά της αεριοποίησης.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι αντιδράσεις αεριοποίησης με ατμό είναι ενδόθερμου χαρακτήρα και απαιτούν εξωτερική παροχή θερμότητας. Ωστόσο, με παροχή ποσότητας αέρα μπορεί να δημιουργηθεί μια πρόσθετη ζώνη (οξειδωση) μέσα στον αντιδραστήρα με εξώθερμη αντίδραση, που μπορεί έτσι να παρέχει θερμότητα στις γύρω ζώνες. Όμως, σε αυτήν την περίπτωση προστίθεται και το  $N_2$  του αέρα παροχής στο παραγόμενο αέριο. Συνήθως, η χρήση ατμού και οξυγόνου ενισχύουν την απόδοση της αεριοποίησης σε σχέση με τον αέρα. Ως εκ τούτου, η χρήση ατμού και οξυγόνου προτιμάται για αεριοποίηση, αφού η θερμοαντική αξία του αερίου σύνθεσης μπορεί να αυξηθεί σε 10-20 MJ/Nm<sup>3</sup> [51]. Σε αντίθεση με την αεριοποίηση του αέρα ή του οξυγόνου, η αεριοποίηση με ατμό παράγει λιγότερο  $CO_2$ , ωστόσο απαιτείται εξωτερική εισαγωγή θερμότητας, αφού η διαδικασία είναι ενδόθερμη. Η σύγκριση των μέσων αεριοποίησης παρουσιάζεται παρακάτω στον Πίνακα 2.4.

Πίνακας 2.4: Σύγκριση μεθόδων αεριοποίησης [3].

	Αέρας	Οξυγόνο	Ατμός
Θερμαντική αξία αερίου (MJ/m <sup>3</sup> )	Χαμηλό 4-11	Μέση 11.8-27.5	Υψηλή 27.5-39.3
Μέση περιεκτικότητα παραγόμενου αερίου	H <sub>2</sub> - 15% CO - 30% CH <sub>4</sub> - 2% CO <sub>2</sub> - 15% N <sub>2</sub> - 48%	H <sub>2</sub> - 40% CO - 40% CO <sub>2</sub> - 20%	H <sub>2</sub> - 40% CO - 25% CH <sub>4</sub> - 8% CO <sub>2</sub> - 25% N <sub>2</sub> - 2%
Θερμοκρασία αντιδραστήρα (°C)	900-1100	1000-1400	700-1200
Κόστος	Χαμηλό	Υψηλό	Μέσο

Για την αεριοποίηση με ατμό χρησιμοποιείται μια αυτοσυντηρούμενη παροχή ενέργειας με την καύση μέρους της βιομάζας στον δευτερεύοντα καυστήρα, για τη δημιουργία θερμότητας που απαιτείται για τις αντιδράσεις ατμού. Ένας τρόπος για να επιτευχθεί αυτό είναι μέσω της διαμόρφωσης διπλής ρευστοποιημένης κλίνης. Η αεριοποίηση διπλής ρευστοποιημένης κλίνης (Double Fluidized Bed -DFB) είναι επί του παρόντος η αποδοτικότερη τεχνολογία, που εφαρμόζεται για την πραγματοποίηση αεριοποίησης βιομάζας σε περιβάλλον ατμού σε μεγάλη κλίμακα [52]. Οι περισσότεροι εξοπλισμοί μεγάλης κλίμακας βασίζονται στην τεχνολογία αυτή. Η χρήση του ατμού έχει τη δυνατότητα να ενισχύει σημαντικά την απόδοση υδρογόνου, αντιδρώντας με το υπολειμματικό εξανθράκωμα, υπό την προϋπόθεση ότι παράγεται με ατμό.

Η DFB αποτελείται από δύο συνδεδεμένους αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης (FB), εκ των οποίων ο ένας αντιδραστήρας χρησιμοποιείται για την αεριοποίηση, ενώ ο δεύτερος για την παραγωγή θερμότητας που απαιτείται για τη διαδικασία αεριοποίησης μέσω της καύσης του άνθρακα που απομένει. Η θερμότητα που παράγεται μεταφέρεται στον θάλαμο αεριοποίησης με την κυκλοφορία ενός υλικού κλίνης, που αποτελείται από σωματίδια διαμέτρου 0.2-0.8 mm. Η θερμοκρασία του αεριοποιητή είναι 800-870°C. Τελικό προϊόν αποτελεί το αέριο καύσιμο για την παραγωγή της θερμότητας που απαιτείται στη διαδικασία, του οποίου η ποιότητα εξαρτάται κυρίως από την διαθεσιμότητα ενεργών συστατικών στο περιβάλλον της αντίδρασης [53].

Πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η δυνατότητα παραγωγής πιο καθαρού αερίου. Όταν χρησιμοποιείται ως μέσο οξείδωσης το O<sub>2</sub> ή ο αέρας, αναμένεται ότι η παραγωγή CO<sub>2</sub> θα αυξηθεί. Αυτό αποδεικνύεται βάσει πειραμάτων, όπου με την χρήση αέρα παραγόταν περισσότερο αέριο CO<sub>2</sub>, ελαφρείς υδρογονάνθρακες και πίσσα, συγκριτικά με την χρήση ατμού [54]. Από την άλλη πλευρά, η αεριοποίηση αέρα-ατμού αποτελεί μια οικονομική εναλλακτική, ειδικά για αεριοποιητές σταθερής κλίνης. Όμως, με τη χρήση απλού αέρα η ποιότητα του παραγόμενου αερίου θα είναι

υποδεέστερη, λόγω της ύπαρξης αζώτου στα αέρια προϊόντα.

## 2.3 Καταλυτική Αεριοποίηση Αγροτικής και Δασικής Βιομάζας

Μέσω της καταλυτικής αεριοποίησης της βιομάζας παράγεται καθαρό και ανανεώσιμο υδρογόνο. Αποτελεί μια προηγμένη διαδικασία χημικής μετατροπής της βιομάζας σε υδρογόνο, μεθάνιο, και άλλα χρήσιμα αέρια, ή χημικά προϊόντα με τη χρήση καταλυτών [27]. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με την θέρμανση της βιομάζας σε υψηλές θερμοκρασίες (700-900°C) σε κατάλληλα διαμορφωμένους αεριοποιητές, αλλά και τη χρήση καταλυτών για την επιτάχυνση των χημικών αντιδράσεων. Στόχος της διαδικασίας είναι η παραγωγή καθαρών και υψηλής ποιότητας καυσίμων και χημικών προϊόντων, με την ελάχιστη εκπομπή αερίων και ρύπων. Η μέθοδος αυτή όμως, παρουσιάζει και κάποια αρνητικά στοιχεία. Μερικά μειονεκτήματα που αφορούν τον ίδιο τον καταλύτη είναι το αυξημένο κόστος των υλικών, η μειωμένη απόδοση του με την πάροδο του χρόνου, η δυσκολία στην ανάκτηση και την ανακύκλωση του, αλλά και η πιθανή δηλητηρίαση του, λόγω ευαισθησίας σε συγκεκριμένες χημικές ουσίες.

### 2.3.1 Είδη Καταλυτών

Η χρήση καταλύτη στην αεριοποίηση βιομάζας έχει μεγάλη σημασία καθώς επιδρά στην απόδοση του αερίου, αυξάνοντας την. Κατά την διαδικασία της αεριοποίησης παράγονται ανεπιθύμητα συστατικά, όπως είναι η πίσσα που μειώνει την απόδοση του αερίου προϊόντος, αλλά αυξάνει την δημιουργία προβλημάτων συντήρησης και λειτουργίας του αντιδραστήρα. Για αυτόν τον λόγο γίνεται χρήση του καταλύτη, ο οποίος έχει την ικανότητα να είναι αυτοσυντηρούμενος σε ισχυρό περιβάλλον αντίδρασης, ενισχύοντας την επιθυμητή απόδοση του προϊόντος και καταστέλλοντας το σχηματισμό ορισμένων συστατικών στο προϊόν σύνθεσης αερίου. Επίσης, σημαντική ιδιότητα του καταλύτη είναι η δυνατότητα ανάκτησης του [49].

Υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες καταλυτών που χρησιμοποιούνται στην αεριοποίηση βιομάζας με ατμό. Η πρώτη είναι οι καταλύτες βάσει των ορυκτών και η δεύτερη είναι οι συνθετικοί καταλύτες. Οι καταλύτες με βάση τα ορυκτά περιλαμβάνουν δολομίτη, ολιβίνη και μέταλλα αλκαλικών γαιών, που περιέχουν  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ . Οι συνθετικοί καταλύτες περιλαμβάνουν μέταλλα μεταπτώσεως για αεριοποίηση, και συνδυάζουν διάφορα μέταλλα ή οξείδια [55]. Διαφορετικά διαχωρίζονται σε ομοιογενείς και ετερογενείς καταλύτες. Οι ετερογενείς καταλύτες είναι μια καλή εναλλακτική λύση από τους ομοιογενείς, καθώς έχουν εξαιρετική απόδοση αεριοποίησης άνθρακα, μεγάλη ικανότητα ανάκτησης, μεγαλύτερο ρυθμό μετατροπής και εκλεκτικότητα προς παραγωγή υδρογόνου [56]. Ακόμη, είναι πιο φιλικό ως προς



το περιβάλλον. Όμως, σε συγκεκριμένες συνθήκες οι ετερογενείς καταλύτες είναι ασταθείς και αντιμετωπίζουν προβλήματα ρύπανσης, διάβρωσης και απόφραξης.

### **Καταλύτες αλκαλίων**

Τα αλκαλικά μέταλλα όπως το νάτριο (Na), το κάλιο (K), το λίθιο (Li), το ρουβίδιο (Rb), το καίσιο (Cs) και άλλοι καταλύτες με βάση τα μονοσθενή στοιχεία, θεωρούνται πολύ καλοί για τη μείωση της πίεσης και τη βελτίωση της ποιότητας του αερίου προϊόντος με βάση πολλές μελέτες [57]. Επιπλέον, τα άλατα αλκαλιομετάλλων ασθενών οξέων (όπως το ανθρακικό κάλιο ( $K_2CO_3$ ), το ανθρακικό νάτριο ( $Na_2CO_3$ ), το θειούχο κάλιο ( $K_2S$ ), το θειούχο νάτριο ( $Na_2S$ )) και το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) υπάγονται σε αυτή την κατηγορία των καταλυτών [58].

Συνήθως, οι καταλύτες αλκαλίων χρησιμοποιούνται απευθείας με βιομάζα σε ξηρή μορφή, αλλά μερικές φορές πραγματοποιείται η διαδικασία της "ενίσχυσης" έτσι ώστε να δώσουν καλύτερα αποτελέσματα για την παραγωγή υδρογόνου κατά την αεριοποίηση. Αυτοί οι καταλύτες έχουν καλή αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα [57]. Το CaO χρησιμοποιείται αρκετά συχνά, λόγω της ικανότητας του να δεσμεύσει το παραγόμενο  $CO_2$ , σχηματίζοντας  $CaCO_3$ , με αποτέλεσμα η ισορροπία της αντίδρασης να μετατοπιστεί προς την ενισχυμένη παραγωγή  $H_2$  σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier [59]. Παρόλο αυτά, το CaO μπορεί να δράσει συγχρόνως ως ροφητής  $CO_2$  και ως καταλύτης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ( $<650-700^\circ C$ ), αλλά και μόνο ως καταλύτης σε υψηλότερες ( $>700-750^\circ C$ ).

Γενικά, οι καταλύτες αλκαλίων ευνοούν τις αντιδράσεις μετάπτωσης με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης προς παραγωγή  $H_2$  [60]. Πιο συγκεκριμένα, οι καταλύτες με κάλιο χρησιμοποιούνται για την απομάχρυνση των όξινων αντιδράσεων κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης. Τα οξείδια του καλίου ( $K_2O$ ), χρησιμοποιούνται για τη δέσμευση των αέριων ρύπων και την επιτάχυνση των χημικών αντιδράσεων στο εσωτερικό του αεριοποιητή [58].

Πλεονέκτημα της χρήσης καταλυτών αλκαλίων αποτελεί η δυνατότητα σχηματισμού ανθρακικών αλάτων, μέσω της αντίδρασης τους με  $CO_2$ . Επίσης, αρκετές φορές προάγουν την διάσπαση δεσμών C-C, αυξάνοντας έτσι την απόδοση της αεριοποίησης και μειώνοντας ταυτόχρονα το σχηματισμό πίεσης και εξανθρακώματος [59]. Ωστόσο, προκύπτουν και κάποια βασικά μειονεκτήματα, όπως είναι η δυσκολία ανάκτησης αυτών των καταλυτών, η πιθανή διάβρωση του αντιδραστήρα και η "απενεργοποίηση" του καταλύτη.

### **Μέταλλα μετάπτωσης**

Τα κυριότερα μέταλλα μετάπτωσης είναι το Νικέλιο, και τα Ευγενή μέταλλα (Χρυσός, Λευκόχρυσος, Ρουθίνιο και Κοβάλτιο). Οι καταλύτες Ni παρουσιάζουν ευαισθησία κατά την σύντηξη σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από  $600^\circ C$  όπου πραγματοποιείται η αεριοποίηση [61]. Οι καταλύτες Ru είναι πολύ αποδοτικοί σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η δραστηριότητα τους αυτή μπορεί να διατηρηθεί για αρκετό

χρονικό διάστημα και για αυτό συχνά προτιμώνται έναντι άλλων καταλυτών για την καταλυτική επίδραση που παρουσιάζουν, ενισχύοντας τις αντιδράσεις μεθανοποίησης. Ωστόσο, έχουν υψηλό κόστος, αλλά και μεγάλη πιθανότητα δηλητηρίασης του ίδιου του καταλύτη, όταν υπάρχει μεγάλη περιεκτικότητα S στην αρχική τροφοδοσία [62]. Αντιθέτως, το Co θεωρείται πιο αποτελεσματικό σε αντιδράσεις υδρο-αποξυγόνωσης.

### **Καταλύτες Raney**

Οι καταλύτες Raney εμφανίζουν σπογγώδη δομή, που προέρχεται από την έκπλυση αλουμινίου με ένα κράμα μετάλλου-αλουμινίου με την χρήση ενός πυκνού διαλύματος NaOH. Η αναλογία μεταξύ νικελίου και αλουμινίου στο αρχικό κράμα επηρεάζει την δραστηριότητα αυτών των καταλυτών. Οι αναλογίες  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  (59% Ni) και  $\text{Ni-Al}_3$  (42% Ni) είναι οι δύο συνηθέστερες για τη σύνθεση Raney-Ni [63].

### **Μεταλλικά οξείδια**

Ορισμένα από τα μεταλλικά οξείδια είναι το  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  και  $\text{RuO}_2$ . Οι καταλύτες με βάση το δημήτριο (Ce) έχουν μελετηθεί ευρέως, λόγω της υψηλής δραστηριότητας οξείδωσης αιθάλης των οξειδίων μετάλλων που περιέχουν  $\text{CeO}_2$ . Η εύκολη μεταφορά οξειδοαναγωγής του  $\text{Ce}^{3+}$  και  $\text{Ce}^{4+}$  επιτρέπει στα οξείδια του δημητρίου να απελευθερώνουν και να αποθηκεύουν ατομικό οξυγόνο [64].

### **Ενεργός άνθρακας**

Ο ενεργός άνθρακας, μέσω της κατάλληλης χημικής επεξεργασίας μπορεί να αποκτήσει ιδιότητες που τον καθιστούν, είτε ως φορέα καταλύτη, είτε ως καταλύτη. Μια τέτοια περίπτωση φορέα είναι οι μεταλλικοί καταλύτες, οι οποίοι στηρίζονται στον ενεργό άνθρακα και βρίσκουν εφαρμογή στη βιομηχανία για αντιδράσεις υδρογόνωσης, στην παραγωγή χημικών ενώσεων υψηλής αξίας. Βάσει ερευνών του Osada και της ομάδας του [65] εντοπίζονται τρεις περιοχές θερμοκρασίας για την καταλυτική αεριοποίηση. Η πρώτη περιοχή αναφέρεται σε θερμοκρασίες 500-700°C, στις οποίες ο καταλύτης ενεργοποιημένου άνθρακα χρησιμοποιείται για την αποφυγή σχηματισμού άνθρακα και πιο συγκεκριμένα με την χρήση αλκαλικού καταλύτη διευκολύνεται η αντίδραση μετάπτωσης νερού-αερίου. Στην δεύτερη περιοχή και σε θερμοκρασίες 374-500°C, υδρολύεται η βιομάζα και οι μεταλλικοί καταλύτες διευκολύνουν την αεριοποίηση. Τέλος, στην περιοχή κάτω από 374°C, η υδρόλυση της βιομάζας είναι αργή και απαιτούνται καταλύτες για το σχηματισμό αερίου.

Όπως γίνεται αντιληπτό, οι συμβατικοί ετερογενείς καταλύτες εμφανίζουν κάποια μειονεκτήματα, όπως είναι η μειωμένη δραστηριότητα και απόδοση επαναχρησιμοποίησης τους. Αυτό οφείλεται στην ανομοιομορφία των καταλυτικών θέσεων που καταλαμβάνουν. Τα μειονεκτήματα αυτά μπορεί να τα καταπολεμήσει η χρήση της νανοτεχνολογίας. Οι νανοκαταλύτες μπορούν να βελτιώσουν την ποιότητα και την ποσότητα του παραγόμενου αερίου, ενώ μειώνουν παράλληλα και την απαιτού-

μενη ποσότητα του καταλυτικού υλικού [65]. Βάσει πειραμάτων που διεξήχθησαν, δημιουργήθηκαν νανοκαταλύτες βασισμένοι στο βιο-εξανθράκωμα και έχοντας νανοσωματίδια το Ni, το Ca ή το Fe. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών έδειξαν ότι με την εισαγωγή των νανοσωματιδίων, η απόδοση του  $H_2$  και η μετατροπή της πίσσας αυξήθηκαν. Η χρήση του Fe έδειξε την καλύτερη απόδοση καταλυτικής αεριοποίησης, με μετατροπή πίσσας 87% και παραγωγή  $H_2$  42.46 mmol/g [66].

### 2.3.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Κατά την αεριοποίηση με ατμό η χρήση καταλυτών αύξησε την συγκέντρωση και την απόδοση του υδρογόνου στο αέριο παραγωγή. Το ενδιαφέρον αυτό για τη μελέτη της επίδρασης των καταλυτών στην παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια με την εξέταση μεγάλου φάσματος καταλυτών. Ορισμένες από αυτές τις μελέτες παρουσιάζονται παρακάτω.

Το κάλιο και το νάτριο, υπάρχουν ήδη σε υψηλή περιεκτικότητα στην βιομάζα και συσσωρεύονται στην τέφρα του αεριοποιητή. Πιθανή επίλυση της ύπαρξης απόβλητης τέφρας, θα μπορούσε να αποτελέσει η χρήση της ίδιας της τέφρας ως καταλύτη, καθόσον έτσι μπορεί να αυξηθεί η προστιθέμενη αξία στην αεριοποίηση, μειώνοντας την περιεκτικότητα σε πίσσα στο παραγόμενο αέριο. Όμως, αυτό δεν είναι υλοποιήσιμο καθώς χάνεται μέρος της δραστηριότητας τους. Όπως αποδεικνύεται βάσει του Sutton et al. [67], η άμεση προσθήκη αλκαλιομετάλλων δεν είναι εφικτή καθώς παρουσιάζονται αρκετά μειονεκτήματα, όπως είναι το κόστος ανάκτησης του καταλύτη και η περιορισμένη διαθεσιμότητα τέφρας.

Ο Muangrat et al. [68] διερεύνησε την αεριοποίηση υπολειμμάτων τροφίμων παρουσία καταλυτών αλκαλίων όπως είναι το NaOH, KOH,  $Ca(OH)_2$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$  και  $NaHCO_3$ . Τα αποτελέσματα για τους τρεις πρώτους καταλύτες έδειξαν αύξηση της απόδοσης σε  $H_2$  υπο-δεικνύοντας έτσι ότι τα υδροξείδια αλκαλίων ήταν πιο αποτελεσματικοί καταλύτες συγκριτικά με τα αντίστοιχα ανθρακικά και διττανθρακικά άλατά τους. Ακόμη, σημαντική πληροφορία από την έρευνα αυτή είναι ότι τα NaOH, KOH και  $Ca(OH)_2$  αναστέλλουν το σχηματισμό πίσσας και εξανθρακώματος και ταυτόχρονα το NaOH δεσμεύει με επιτυχία το  $CO_2$ .

Ο Zhaohui Chen et al. [69] μελέτησε την ερυθρά ιλύ (Red Mud) ως καταλύτη σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης δύο σταδίων. Η ερυθρά ιλύς (RM) αποτελεί απόβλητο προϊόν υψηλής αλκαλικότητας, που αποτελείται κυρίως από οξείδια του σιδήρου και ενώσεις μετάλλων αλκαλίων/αλκαλικών γαιών, οξείδιο του αργιλίου, διοξείδιο του πυριτίου κ.α. Παρατηρήθηκε ότι βελτιώθηκε η καταλυτικής δράση και σταθερότητα του καταλύτη με την μετατροπή του  $Fe_2O_3$  σε FeO του καταλύτη. Η απόδοση έφτασε έως 88.7%, στη θερμοκρασία 700°C. Επίσης, οι Madadkhani et al. [70] χρησιμοποίησαν την ερυθρά ιλύ ως καταλύτη και διερεύνησαν την συμπεριφορά της κατά τη διάσπαση των ενώσεων της πίσσας της βιομάζας. Αναδείχθηκε ότι είναι εύκολη η

απενεργοποίηση της ερυθράς ιλύος για μακροχρόνια χρήση.

Όσον αφορά το νικέλιο παρουσιάζεται ως ο καλύτερος καταλύτης, λόγω της ενεργότητας του αλλά και του χαμηλού κόστους του. Αυτό αποδεικνύεται μέσω της έρευνας των Aznar et al. [71], οι οποίοι μελέτησαν τον εμπορικά διαθέσιμο καταλύτη Tropsch, σύνθεσης 12–14% Ni με φορέα  $\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$  με λιγότερο από 0.5 wt% καθαρού Mg. Παρατηρήθηκε μεγάλη μείωση στην πίσσα, καθώς ο καταλύτης είχε διασπάσει υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους. Άλλες έρευνες που είχαν ως καταλύτη το νικέλιο και την ερυθρά ιλύ χρησιμοποιήθηκαν για αεριοποίηση δασικής βιομάζας. Παρατηρήθηκε μέγιστη καταλυτική δραστηριότητα σε ποσοστό Ni 10% στους 800°C, όπου προέκυψε 32.7% υψηλότερη απόδοση σε αέριο σύνθεσης και 43.8% υψηλότερη απόδοση  $\text{H}_2$  σε σχέση με το σύστημα αντίδρασης χωρίς καταλύτη. Ακόμη, ο καταλύτης μείωσε την απαιτούμενη θερμοκρασία αντίδρασης. Επιπρόσθετα, συστήματα καταλυτών με ανάμειξη του Ni και απορροφητικού υλικού με βάση το CaO έχουν εφαρμοστεί ευρέως στην διεργασία αεριοποίησης, αναδεικνύοντας την αποτελεσματικότητά τους ως προς την βελτίωση της απόδοσης του αερίου, των ρυθμών μετατροπής της βιομάζας και της χαμηλότερης περιεκτικότητας του αερίου σε πίσσα [72].

Αντικείμενο μελέτης της έρευνας των Zhang et al. [73] αποτέλεσε η εύρεση της δραστηριότητας και της σταθερότητας 17 ετερογενών καταλυτών, σε συνδυασμούς 4 μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Ru, Cu και Co), με διάφορους ενισχυτές (Na, K, Mg ή Ru) και στηριγμένους διάφορους φορείς ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  και ενεργού άνθρακα), για την παραγωγή  $\text{H}_2$ . Τα στοιχεία με την υψηλότερη δραστηριότητα ήταν το Ni και το Ru σε φορέα  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  για χρονικό διάστημα λειτουργίας 5-10 ωρών. Αντίθετα, λιγότερη αποτελεσματικότητα έδειξαν οι καταλύτες Cu και Co. Ακόμη, ο Elliott συνέχρινε κατά την αεριοποίηση υπολειμματικής βιομάζας τους καταλύτες Ni και Ru. Ο πιο δραστηριός καταλύτης αναδείχθηκε το ρουθίνιο σε υπόστρωμα άνθρακα [74].

Άλλες έρευνες που διεξήχθησαν με την χρήση μετάλλων μετάπτωσης, των Cortright et al. [75], υποδεικνύουν ότι ο λευκόχρυσος είναι χρήσιμος καταλύτης σε χαμηλές θερμοκρασίες (225-265°C) για την παραγωγή υδρογόνου (με ελάχιστο μεθάνιο) από απλές οξυγονούχες ενώσεις.

Οι Yanik et al. [76], μελέτησαν την επίδραση καταλυτών  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , ερυθράς ιλύος, Trona ( $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) και καταλυτών Ni-Raney (Νικελίου Ράνει), κατά την αεριοποίηση λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας. Παρατηρήθηκε ότι χαμηλότερη απόδοση δίνει η ερυθρά ιλύς, όμως παρόλο αυτά έχει την δυνατότητα να επιδράσει στον ρυθμό παραγωγής  $\text{H}_2$ .

Το  $\text{CO}_2$  αποτελεί υποπροϊόν της αεριοποίησης που μπορεί να απορροφηθεί από στερεά ροφητικά, όπως το CaO για να σχηματίσει  $\text{CaCO}_3$  σε υψηλή θερμοκρασία. Η δέσμευση αυτή μπορεί να αυξήσει την περιεκτικότητα σε  $\text{H}_2$ . Αυτό διαπιστώνεται εύκολα από την μελέτη των Dalai et al. [77], μεταβάλλοντας το φορτίο του καταλύτη από 0 σε 8.9 wt% κατά την αεριοποίηση. Διαπιστώθηκε ότι η χρήση του CaO ως πρωτεύων καταλύτης μείωσε τη μέγιστη θερμοκρασία αεριοποίησης κατά 150°C.

Επιπλέον, παρατηρήθηκε αύξηση της περιεκτικότητας σε αέριο  $H_2$  και μείωση της συγκέντρωσης  $CO$ .

Βάσει πειραματικών διεργασιών, διερευνήθηκαν οι αποδόσεις παραγωγής  $H_2$  από *Enteromorpha prolifera* (θαλλάσιο φύκι *Ulva intestinalis*), χρησιμοποιώντας  $CaO$  με ενισχυμένο  $Ce$ . Παρατηρήθηκε βελτίωση της παραγωγής  $H_2$ , καθώς το  $CeO_2$  διευκολύνει την αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του  $CaO$ , λόγω της ύπαρξης  $Ce^{3+}$ . Έτσι, η δέσμευση  $CO_2$ , η μετάπτωση ύδατος-αερίου και οι αντιδράσεις αναμόρφωσης μεθανίου-ατμού ευνοούνται από τη χρήση  $CeO_2$  [78].

Ορισμένες μελέτες έχουν δείξει ότι η εισαγωγή αδρανών υλικών, όπως  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$  κ.λπ., μπορεί να ενισχύσει την ικανότητα δέσμευσης  $CO_2$  του  $CaO$ . Μεταξύ των αδρανών υλικών, έχει δοθεί μεγαλύτερη προσοχή στο  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ . Πραγματοποιήθηκε έρευνα με χρήση  $CaO$  και  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  τροποποιημένο με  $CeO_2$ , το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην αεριοποίηση βιομάζας με ατμό ενισχυμένη με απορροφητικά υλικά για παραγωγή  $H_2$ . Επιβεβαιώθηκε ότι το  $CeO_2$  ενίσχυσε την αντίδραση μετάπτωσης του ύδατος-αερίου και τις αντιδράσεις αναμόρφωσης μεθανίου-ατμού, όπως ακόμη και ότι βελτίωσε την κυκλική σταθερότητα του  $CaO/Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  [79].

Προκειμένου να ενισχυθεί η μετατροπή βιομάζας και η παραγωγή υδρογόνου, διερευνήθηκαν οι καταλύτες  $ZrO_2$  και  $CeO_2$  σε  $Fe/CaO$  που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους εμποτισμού, στην αεριοποίηση λιγνίνης με ατμό. Αναδείχθηκε ότι η προσθήκη  $ZrO_2$  σε  $Fe/CaO$  βελτίωσε τα προϊόντα αεριοποίησης, τη μετατροπή του άνθρακα και την κυκλική σταθερότητα του καταλύτη, με αποτέλεσμα την εμφάνιση σημαντικά υψηλότερης απόδοσης  $H_2$ . Ωστόσο, ο τροποποιημένος με  $CeO_2$  καταλύτης  $Fe/CaO$  εμφάνισε σχετικά χαμηλότερη καταλυτική απόδοση. Οι Huang et al. [80] διερεύνησαν την απόδοση του καταλύτη  $Fe/CaO$  στην αεριοποίηση βιομάζας. Επαληθεύτηκε ότι το  $CaO$  απενεργοποιήθηκε εύκολα από την πίσσα της βιομάζας, όμως με την προσθήκη του  $Fe$  εμποδίστηκε η ενέργεια αυτή. Συμπερασματικά, η ενίσχυση του  $ZrO_2$  σε  $Fe/CaO$  παρουσιάζει ενδιαφέρον για τη βελτίωση της σταθερότητας της δομής του  $CaO$ .

Ένα ορυκτό που χρησιμοποιείται ως καταλύτης είναι ο δολομίτης. Η σύνθεση του δολομίτη παίζει σημαντικό ρόλο στη μείωση της πίσσας και στην απόδοση του προϊόντος. Αυτό απέδειξαν και οι Orit et al. [81], που διερεύνησαν την αεριοποίηση βιομάζας ξύλου για υψηλές θερμοκρασίες (1073 - 1108 K) με τη χρήση δολομιτών από Norte, Chinchas, Malaga και Sevilla. Διαπιστώθηκε ότι η διαφορά των δολομιτών αυτών βρίσκεται στην περιεκτικότητά τους σε  $Fe_2O_3$ , όπου υψηλή περιεκτικότητα, είχε σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερη μείωση της πίσσας. Επίσης παρατηρήθηκε αύξηση της κατώτερης θερμογόνου δύναμης κατά 15-20% στο αέριο προϊόν και περίπου 4% της περιεκτικότητας σε υδρογόνο. Επιπρόσθετα, μέγιστη μετατροπή πίσσας εμφάνισε ο δολομίτης από το Norte (95%) και ελάχιστη της Sevilla (77%).

Συνεπώς, θα πρέπει να χρησιμοποιούνται κατάλληλοι καταλύτες σύμφωνα με τις συνθήκες αεριοποίησης της βιομάζας για τη βελτίωση της μετατροπής της βιομάζας

προς παραγωγή υδρογόνου. Γενικά, τα αλκαλικά μέταλλα όπως το KOH, το NaOH, το K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, το Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub> και το Ca(OH)<sub>2</sub> μπορούν να υποστηρίξουν την αεριοποίηση με ατμό βιομάζας, αλλά με αρκετά μειονεκτήματα, όπως η δύσκολη ανάκτηση και η μεγάλη ποσότητα τροφοδοσίας που απαιτούνται. Για τα ευγενή μέταλλα, παρόλο που έχουν υψηλή δραστικότητα, δεν χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα, λόγω οικονομικών παραγόντων. Όπως αναφέρθηκε και πριν ο πιο οικονομικός και αποτελεσματικός καταλύτης είναι με βάση το Ni, ο οποίος χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα και με οξείδια μετάλλων.

### 3. Πειραματικό Μέρος

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που πραγματοποιήθηκε για τις διεργασίες της πυρόλυσης και της αεριοποίησης με ατμό της βιομάζας. Αρχικά, αναλύονται οι πρωταρχικές διεργασίες που υπέστησαν τα δείγματα έτσι ώστε να είναι κατάλληλα για τα αντίστοιχα πειράματα. Ακόμη, στο κεφάλαιο επισημαίνεται ο απαραίτητος εξοπλισμός, μέσω του οποίου πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα πυρόλυσης και αεριοποίησης, καθώς και η αντίστοιχη επεξεργασία των δεδομένων που προέκυψαν από τα πειράματα. Σημαντική είναι επίσης η αναφορά στην πειραματική διαδικασία όταν χρησιμοποιούνται τα προσροφητικά υλικά αλλά και οι καταλύτες.

#### 3.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Υλικών

##### 3.1.1 Προεπεξεργασία δειγμάτων βιομάζας

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση της παρούσας εργασίας είναι ο ηλίανθος ως ενεργειακή γεωργική καλλιέργεια και η ακακία ως υπολειμματική δασική μορφή βιομάζας (Εικόνα 3.1). Η προέλευση του ηλίανθου είναι από την εταιρεία Πέττας ΑΕ στην Πάτρα, ενώ της ακακίας από την ΔΕΗ κοντά σε ορυχείο.



**Εικόνα 3.1:** Απεικόνιση δειγμάτων ηλίανθου και ακακίας.

Προτού ξεκινήσουν οι διεργασίες, είναι σημαντική η προεπεξεργασία που πρέπει να υποστούν τα δείγματα, έτσι ώστε να μπορούν να εισαχθούν στα αντίστοιχα όργανα.

Για αυτόν τον λόγο πραγματοποιήθηκε η άλεση, με μαχαιρόμυλο τύπου Pulverisette 15, από την εταιρία Fritsch (Εικόνα 3.2), το οποίο βρισκόταν στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων. Την άλεση διαδέχθηκε η κοσκίνιση, με σκοπό την τελική κοκκομετρία του δείγματος στα  $-1 + 0.5\text{mm}$ , χρησιμοποιώντας τα κόσκινα των  $500\mu\text{m}$  και των  $1\text{mm}$  (Εικόνα 3.3).



**Εικόνα 3.2:** Απεικόνιση μαχαιρόμυλου του εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων.



**Εικόνα 3.3:** Απεικόνιση κόσκινων  $500\mu\text{m}$  και των  $1\text{mm}$ .



### 3.1.2 Προσροφητικά υλικά CO<sub>2</sub>/ καταλύτες

Το προσροφητικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν δομικά υλικά κατεδάφισης, τα οποία προέρχονταν από τις εστίες του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Για την αξιολόγηση των δομικών υλικών κατεδάφισης πραγματοποιήθηκαν οι απαραίτητες αναλύσεις έτσι ώστε να προσδιοριστεί η χημική αλλά και η ορυκτολογική σύστασή τους.

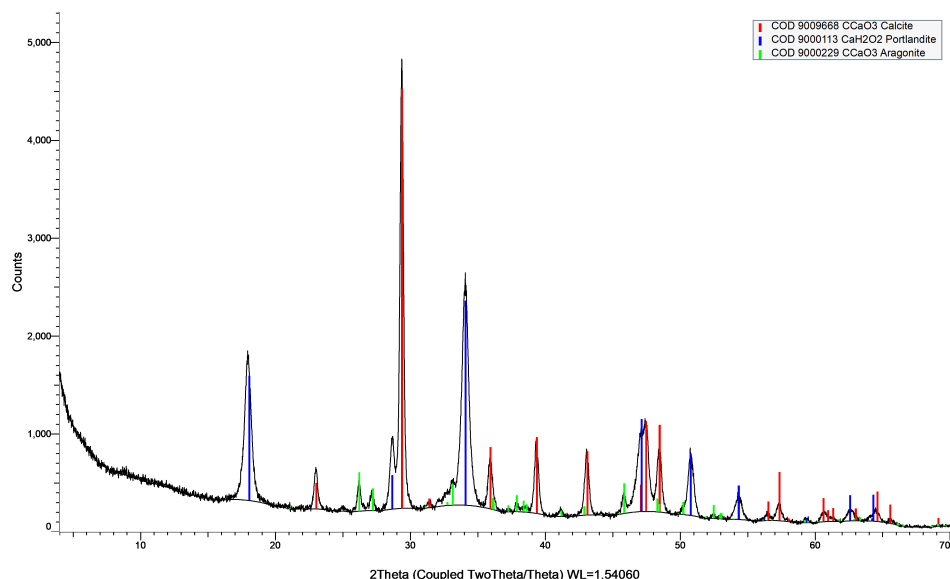
Η χημική σύσταση προσδιορίστηκε μέσω της χρήσης του φασματομέτρου ακτίνων-X διασκορπισμένης ενέργειας (ED-XRF). Πιο εκτεταμένα η ανάλυση ED-XRF πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας και συνίσταται από την ακτινοβολία του δείγματος με ακτίνες X και την ανίχνευση του δευτερογενούς φάσματος των ακτίνων X που εκπέμπεται από το ίδιο δείγμα. Κάθε στοιχείο εκπέμπει μια τυπική ομάδα γραμμών ακτίνων X και χαρακτηρίζεται από την ενέργειά τους. Η τυπική διάταξη Φασματομετρίας ED-XRF αποτελείται από μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας (ραδιοϊσότοπο ή λυχνία ακτίνων X) και ένα σύστημα ανίχνευσης της δευτερεύουσας ακτινοβολίας που εκπέμπεται από το δείγμα. Τα αποτελέσματα της χημικής σύστασης των δομικών υλικών κατεδάφισης (%) απεικονίζονται στον Πίνακα 3.1.

**Πίνακας 3.1:** Χημική σύσταση (%) των δομικών υλικών κατεδάφισης.

CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	K <sub>2</sub> O
94.2	2.0	2.9	0.4	0.01	0.3

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 3.1, τα δομικά υλικά κατεδάφισης έχουν υψηλή συγκέντρωση σε CaO, στοιχείο το οποίο λειτουργεί θετικά για την ρόφηση του CO<sub>2</sub> κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων αεριοποίησης.

Η ορυκτολογική σύσταση των δομικών υλικών κατεδάφισης προσδιορίστηκε με την χρήση της μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD). Το περιθλασίμετρο ακτίνων-X που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο D8 Advance της εταιρείας Bruker-Axs, που διαθέτει το Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Ο εξοπλισμός αυτός αποτελείται από τη λυχνία των ακτίνων-X, τη μονάδα παραγωγής υψηλής τάσεως, τον απαριθμητή ακτίνων-X, το γωνιόμετρο, την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής κρούσεων και από τη μονάδα του υπολογιστή. Μέσω της μεθόδου αυτής ποσοτικοποιούνται οι ορυκτές φάσεις των φυσικών και βιομηχανικών πολυκρυσταλλικών υλικών, δηλαδή πρακτικά εντοπίζονται τα άγνωστα κρυσταλλικά υλικά του υπό εξέταση δείγματος. Το διάγραμμα της περίθλασης ακτίνων-X των δομικών υλικών κατεδάφισης φαίνεται στην Εικόνα 3.4.



**Εικόνα 3.4:** Απεικόνιση διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X των δομικών υλικών κατεδάφισης.

Από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X των δομικών υλικών κατεδάφισης προκύπτει ότι το βασικό ορυκτολογικό συστατικό είναι ο ασβεστίτης, ενώ σε μικρότερα ποσοστά εμφανίζεται επίσης πορτλαντίτης και αραγονίτης.

Εκτός όμως από τα δομικά υλικά κατεδάφισης αναλύθηκε και η ερυθρά ιλύς, η οποία προέρχεται από το εργοστάσιο Αλουμίνιον της Ελλάδος του όμιλου Μυτιληναίος, με έδρα την περιοχή Άσπρα Σπίτια. Η ερυθρά ιλύς χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης στα πειράματα της αεριοποίησης. Για αυτό προσδιορίστηκε η χημική σύσταση της με τη χρήση του φασματομέτρου ακτίνων-X διασκορπιζόμενης ενέργειας στους 1050°C, της οποίας τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 3.2.

**Πίνακας 3.2:** Χημική σύσταση (%) ερυθράς ιλύος.

CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MnO	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	MgO
15.1	12.3	8.8	49.0	0.2	0.1	4.6	0.5	0.5

Από τον Πίνακα 3.2, παρατηρείται ότι η χημική σύσταση της ερυθράς ιλύος είναι αρκετά σύνθετη, καθώς αποτελείται από πολλές ενώσεις με κυριότερη εκείνη του Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ωστόσο τα δομικά υλικά κατεδάφισης χρειαζόντουσαν λειοτρίβηση, η οποία πραγματοποιήθηκε με την χρήση του πλανητικού σφαιρόμυλου, της εταιρίας Fritsch στο εργαστήριο Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.5.



**Εικόνα 3.5:** Απεικόνιση πλανητικού σφαιρόμυλου.

Έπειτα από την λειοτριβήση ακολούθησε η κοσκίνηση όπως περιγράφηκε και στην Υποενότητα 3.1.1 με σκοπό την τελική κοκχομετρία  $<90\mu\text{m}$ .

Η διαδικασία που ακολουθείται για τα δομικά υλικά κατεδάφισης παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.6. Αρχικά ψήθηκαν για 2 ώρες στους  $950^{\circ}\text{C}$ , έτσι ώστε να μετατραπούν σε οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ). Κατόπιν τοποθετήθηκαν σε πυριαντήριο με νερό για χρονικό διάστημα τουλάχιστον μιας εβδομάδας ώστε το  $\text{CaO}$  να μετατραπεί σε υδροξείδιο του ασβεστίου ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), το οποίο δεσμεύει το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) που παράγεται κατά την αεριοποίηση. Η αντίδραση που πραγματοποιήθηκε φαίνεται παρακάτω.



**Εικόνα 3.6:** Απεικόνιση δομικών υλικών κατεδάφισης, φούρνου θέρμανσης και πυριαντηρίου.

Μετέπειτα στην πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν δύο καταλύτες, το Cerium (III) nitrate hexahydrate 99.5% (χρυσταλλικό),  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και η ερυθρά ιλύς (red mud) (ερυθρά ιλύς). Οι καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε

εν ξηρώ απευθείας μέσα στο μείγμα του αντιδραστήρα ή να γίνει εμποτισμός στο βιοεξανθράκωμα ή στο προσροφητικό υλικό. Τα αποτελέσματα έδειξαν για το Ce ότι η πρόσμιξη με το βιοεξανθράκωμα δεν βελτίωσε την απόδοση της διεργασίας σε αέριο σύνθεσης επομένως, πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της “ενίσχυσης”.

Η διαδικασία αυτή παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.7 και έχει ως εξής. Αρχικά αναμίχθηκαν τα δομικά υλικά κατεδάφισης με διάλυμα οξικού οξέος ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), το οποίο διαλύθηκε εκτός από τις προσμίξεις όπως είναι το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και το  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , όπου μπορούν ενδεχομένως να αντιδράσουν με το  $\text{CaO}$  των δομικών υλικών κατεδάφισης σε  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  και  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . Το μίγμα που δημιουργήθηκε ξηράνθηκε στον φούρνο στους  $120^\circ\text{C}$  για 4 ώρες για να μετατραπεί σε οξικό ασβέστιο ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{CaO}_4$ ). Έπειτα το οξικό ασβέστιο ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{CaO}_4$ ) και το  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (εξαϋδρικό νιτρικό Δημήτριο) αναμίχθηκαν με απιονισμένο νερό και αναδεύτηκαν για μισή ώρα. Τέλος το μίγμα όπου περιέχει  $\text{Ce}^{3+}$  και  $\text{Ce}^{2+}$  ξηράθηκε στους  $120^\circ\text{C}$  και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους  $700^\circ\text{C}$  για 2 ώρες με αέρα [82].



Εικόνα 3.7: Απεικόνιση διαδικασίας ενίσχυσης Ce.

### 3.1.3 Αναλύσεις Καυσίμου

Στις αναλύσεις των καυσίμων εμπεριέχονται η προσεγγιστική ανάλυση, η στοιχειακή ανάλυση καθώς και ο προσδιορισμός της θερμογόνου δύναμης. Παρακάτω περιγράφονται οι αναλύσεις αυτές.

#### *Προσεγγιστική Ανάλυση*

Αρχικά, η προσεγγιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με σκοπό τον προσδιορισμό της κατά βάρους περιεκτικότητας του δείγματος σε υγρασία, της τέφρα, των πτητικών συστατικών και του μόνιμου άνθρακα στα δείγματα.

#### • Προσδιορισμός Υγρασίας

Η υγρασία υπολογίστηκε σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335.

Κατά βάση, προσδιορίστηκε από την μέτρηση της απώλειας του ποσοστού βάρους ενός θρυμματισμένου δείγματος μετά από θέρμανση για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα στους 110°C υπό κενό και σε αδρανή ατμόσφαιρα. Υπολογιστικά ισχύει ότι:

$$\text{Υγρασία}(\%) = \frac{W_o - W_{110}}{W_o} \times 100 \quad (14)$$

$$\text{Υγρασία}(\%) = \frac{\text{Αρχικό Βάρος Δείγματος (g)} - \text{Βάρος στους } 110^{\circ}\text{C (g)}}{\text{Αρχικό Βάρος Δείγματος (g)}} \times 100$$

#### • Προσδιορισμός Τέφρας

Η τέφρα προσδιορίστηκε βάσει των προτύπων EN 14775, κατά τα οποία καίγεται το δείγμα σε θερμοκρασία 550°C και στη συνέχεια μεταφέρθηκε σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, προκειμένου να υπάρξει θερμοκρασία περιβάλλοντος. Υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Τέφρα (\%)} = \frac{W_{550}}{W_{110}} \times 100 \quad (15)$$

$$\text{Τέφρα}(\%) = \frac{\text{Βάρος στους } 550^{\circ}\text{C (g)}}{\text{Αρχικό Βάρος Δείγματος (g)}} \times 100$$

#### • Προσδιορισμός Πτητικών Συστατικών

Τα πτητικά υπολογίστηκαν μέσω της χρήσης του θερμοζυγού TGA-6 της εταιρείας Perkin Elmer και με βάση τα πρότυπα EN 15148. Βάσει αυτών, αφότου το δείγμα τοποθετήθηκε στον υποδοχέα του θερμοζυγού, αυξήθηκε η θερμοκρασία στους 110°C για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Στην συνέχεια ακολούθησε η αύξηση της θερμοκρασίας στους 950°C, όπου και παρέμεινε για καθορισμένο χρόνο. Η σχέση που προσδιορίζει τα πτητικά συστατικά δίνεται παρακάτω:

$$\text{Πτητικά}(\%) = \frac{W_{110} - W_{950}}{W_{110}} \times 100 \quad (16)$$

$$\text{Πτητικά}(\%) = \frac{\text{Βάρος δείγματος στους } 110^{\circ}\text{C}(g) - \text{Βάρος στους } 950^{\circ}\text{C}(g)}{\text{Βάρος στους } 110^{\circ}\text{C}(g)} \times 100$$

#### • Προσδιορισμός Μόνιμου Άνθρακα

Ο μόνιμος άνθρακας προσδιορίστηκε βάσει των προηγούμενων μετρήσεων και μέσω της παρακάτω σχέσης:

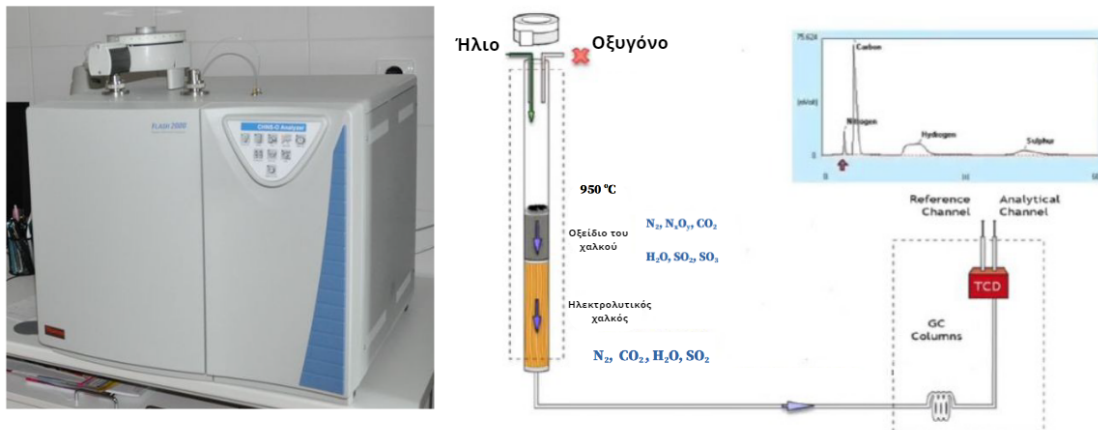
$$\text{Μόνιμος Άνθρακας}(\%) = 100 - \text{Πτητικά Συστατικά}(\%) - \text{Τέφρα}(\%) \quad (17)$$

### Στοιχειακή Ανάλυση

Μέσω της στοιχειακής ανάλυσης επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός της σύστασης του περιεχόμενου άνθρακα (C), υδρογόνου (H), αζώτου (N), θείου (S) και ο-ξυγόνου (O) του δείγματος που είναι υπό μελέτη. Ο ποσοτικός προσδιορισμός του άνθρακα, του υδρογόνου, του αζώτου και του θείου πραγματοποιήθηκε βάσει των προτύπων EN15104 και EN15289 και με την χρήση αυτόματου στοιχειακού αναλυτή τύπου Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific, στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, του Πολυτεχνείου Κρήτης (Εικόνα 3.8). Κατά την στοιχειακή ανάλυση, το δείγμα οξειδώθηκε σε υψηλή θερμοκρασία και παράλληλα ανάχθηκαν τα προϊόντα της καύσης με χρήση καταλύτη, τα οποία διήλθαν σε μια στήλη για να διαχωριστούν. Η ανίχνευση πραγματοποιήθηκε μέσω του ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD). Η διαδικασία της μέτρησης ξεκίνησε με την εισαγωγή 5-10mg δείγματος σε κάψουλα κασσίτερου, το οποίο σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε στον αυτόματο δειγματολήπτη του οργάνου. Ο άνθρακας μετατράπηκε σε CO<sub>2</sub>, το υδρογόνο σε H<sub>2</sub>O, το άζωτο σε αέριο άζωτο, οξείδια του αζώτου και το θείο σε SO<sub>2</sub>. Τα προϊόντα καύσης παρασύρθηκαν από τον θάλαμο καύσης με αδρανές αέριο μεταφοράς και διαπέρασαν από θερμαινόμενο χαλκό υψηλής καθαρότητας. Ο χαλκός χρησιμοποιήθηκε για να αφαιρεθεί το οξυγόνο που δεν έχει καταναλωθεί από την αρχική καύση και μετατρέπει τα οξείδια του αζώτου σε αέριο άζωτο. Η σύσταση του οξυγόνου του δείγματος προσδιορίστηκε από τη διαφορά των ποσοστών των άνθρακα, υδρογόνου, αζώτου, θείου και της τέφρας επί ξηρού, από το 100, δηλαδή:

$$\text{O}(\% \text{ επί ξηρού}) = 100 - \text{C}(\%) - \text{H}(\%) - \text{N}(\%) - \text{S}(\%) - \text{τέφρα}(\%) \quad (18)$$





**Εικόνα 3.8:** Απεικόνιση οργάνου στοιχειακής ανάλυσης CH NS του εργαστηρίου Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων καθώς και του εσωτερικού του.

## Θερμογόνος Δύναμη

Η ανώτερη θερμογόνο δύναμη του εξανθρακώματος προσδιορίστηκε μέσω της παρακάτω σχέσης :

$$\text{HHV (MJ/kg)} = \frac{33.5 \cdot \text{C}(\%) + 142.3 \cdot \text{H}(\%) - 15.4 \cdot \text{O}(\%) - 14.5 \cdot \text{N}(\%)}{100} \quad [83]$$

Στην παραπάνω σχέση οι ποσότητες του άνθρακα, υδρογόνου, οξυγόνου και αζώτου είναι υπολογισμένες επί ξηρού χωρίς την τέφρα (dry ash free).

### 3.2 Μεθοδολογία Πειραμάτων

### 3.2.1 Σύστημα αντιδραστήρα και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης

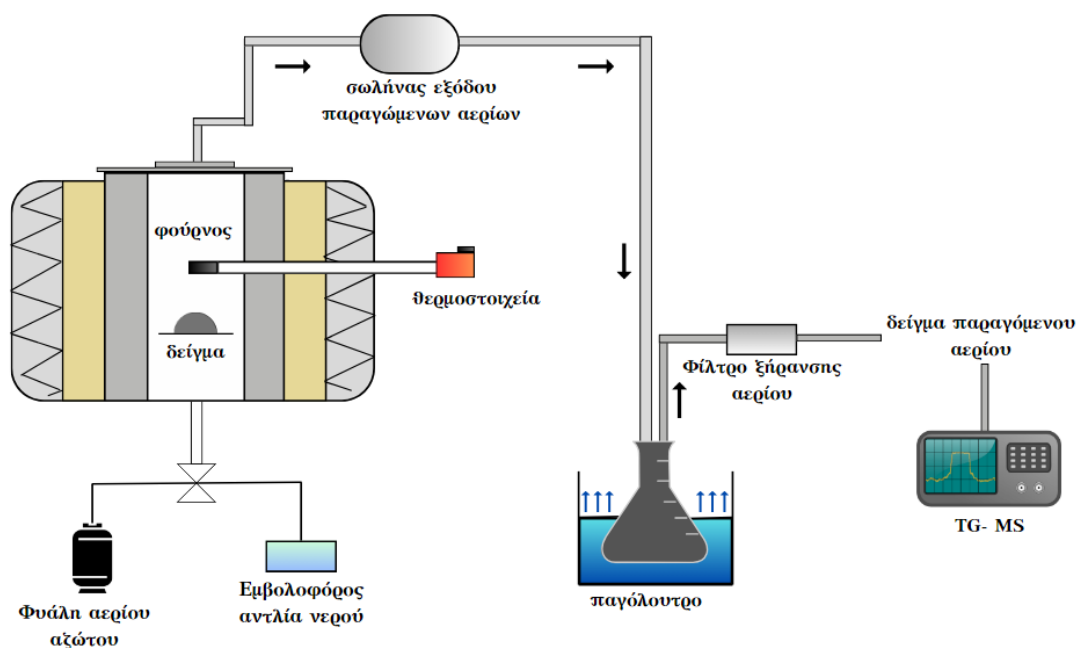
## Σύστημα αντιδραστήρα

Στην παρούσα εργασία, η παραγωγή των βιοεξανθρακωμάτων πραγματοποιήθηκε με την χρήση της διάταξης του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, στην οποία η αντίδραση λαμβάνει χώρα με τη μορφή μιας ετερογενούς καταλυόμενης αντίδρασης αερίου στην επιφάνεια των καταλυτών. Ο αντιδραστήρας αυτός χαρακτηρίζεται ως απλός, αξιόπιστος και αποτελεσματικός για την πυρόλυση βιομάζας, καθώς δίνει τη δυνατότητα συνεχούς ελέγχου της διαδικασίας πυρόλυσης και επιτρέπει τον εύκολο



διαχωρισμό του βιοεξανθρακώματος από τα υπόλοιπα προϊόντα πυρόλυσης. Τα πειράματα εκτελέστηκαν στο εργαστήριο Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Η διάταξη αυτή αποτελείται από έναν κυλινδρικό αντιδραστήρα ανοξείδωτου χάλυβα ύψους 13cm και εσωτερικής διαμέτρου 7cm, που σφραγίζεται με καπάκι αντίστοιχου υλικού και μια ειδική πυράντοχη φλάντζα, εξασφαλίζοντας έτσι την στεγανότητα. Εσωτερικά του κυλίνδρου τοποθετείται το δείγμα, πάνω σε πυράντοχη σήτα. Ο αντιδραστήρας φέρει δύο οπές, όπου στην πρώτη τοποθετείται σωλήνας εισόδου του αερίου αζώτου και στην δεύτερη το στέλεχος του θερμοστοιχείου, ώστε να γίνεται συνεχής έλεγχος της εσωτερικής θερμοκρασίας της κλίνης και των επιμέρους θερμοκρασιών της. Υπάρχει ακόμη μια επιπλέον οπή όπου βρίσκεται στο καπάκι του αντιδραστήρα, μέσω της οποίας γίνεται απομάκρυνση των πτητικών συστατικών με την χρήση ενός μεταλλικού σωλήνα εξόδου. Ο κυλινδρικός αντιδραστήρας εισέρχεται σε έναν θερμοπρογραμματισμένο φούρνο, ο οποίος συνδέεται με τον ρυθμιστή θερμοκρασίας του, μια φιάλη αζώτου, μια αντλία παροχής νερού και ένα παγόλουτρο με μια κωνική φιάλη μέσα σε αυτό. Τα επί μέρους τμήματα του εξοπλισμού παρουσιάζονται στο σκαρίφημα (Εικόνα 3.9) αλλά και στην Εικόνα 3.10.



**Εικόνα 3.9:** Σκαρίφημα συνδεσμολογίας εξοπλισμού πειραμάτων πυρόλυσης και αεριοποίησης.



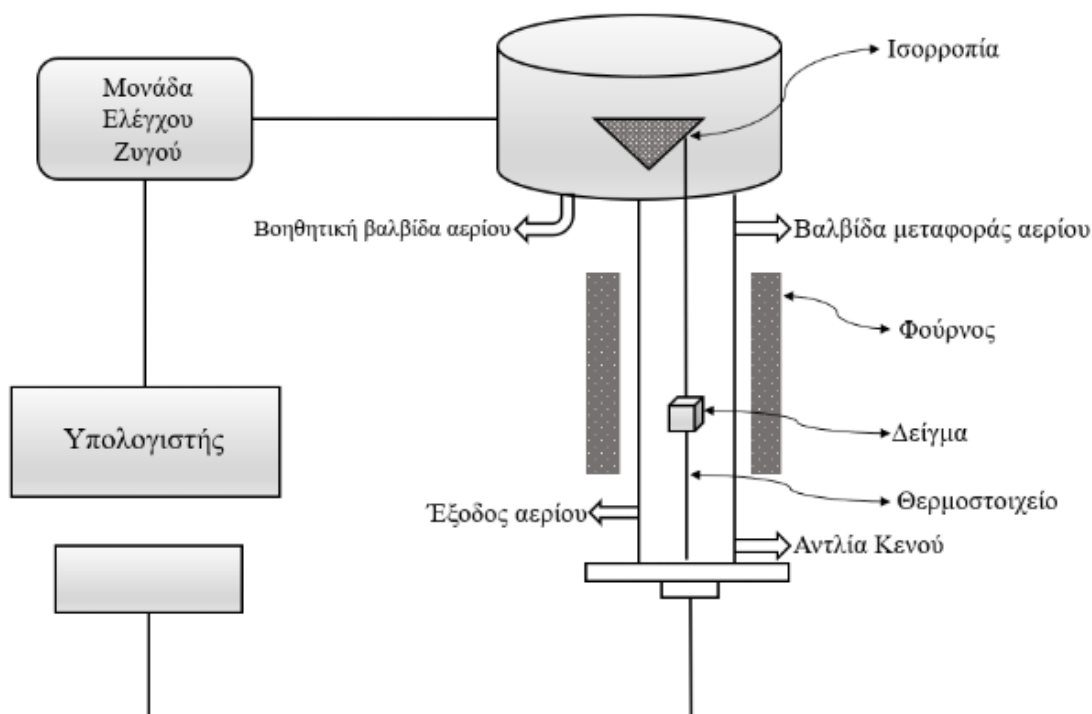
**Εικόνα 3.10:** Απεικόνιση εξοπλισμού πειραμάτων πυρόλυσης και αεριοποίησης.

### **Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση**

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης, χρησιμοποιήθηκε ο θερμοζυγός (TG) – φασματογράφος μάζας (Ms) (Εικόνα 3.13). Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται συχνά για την θερμική ανάλυση, η οποία χαρακτηρίζει τα υλικά, μετρώντας την μεταβολή της μάζας τους ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Έχει την δυνατότητα να μετρήσει τη μάζα ενός δείγματος αλλά και τον ρυθμό απώλειας της μάζας του, καθώς αυτό θερμαίνεται, ψύχεται ή διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία σε μια καθορισμένη ατμόσφαιρα παρουσία αέρα ή κάποιου άλλου αδρανούς αερίου (N ή He). Ακόμη, μέσω της ανάλυσης αυτής μπορούν να καθοριστούν η περιεκτικότητα σε υγρασία, αλλά και η παρουσία πτητικών ουσιών. Ο ζυγός είναι κάθετης στήριξης (top loading) και επομένως ο δειγματοφορέας βρίσκεται πάνω από τον ζυγό και η ροή των αερίων προστασίας ζυγού και η ατμόσφαιρα αντίδρασης είναι ομοπαράλληλη από κάτω προς τα πάνω. Μέσω της σύνδεσης του θερμοζυγού με το φασματογράφο μάζας (TG-MS) επιτυγχάνεται η συλλογή περισσότερων πληροφοριών για τις ενώσεις που εκλύονται κατά τις αντιδράσεις της αεριοποίησης. Ο φασματογράφος μάζας της συζευγμένης διάταξης TG/Ms είναι ο Quadstar QMS 422 της εταιρείας Balzers με σύστημα ιονισμού χρούσης ηλεκτρονίων και τετραπολικό αναλυτή μαζών.

Ο θερμοζυγός αποτελείται από 4 κύρια συστήματα. Το σύστημα θέρμανσης, ψύξης, παροχής ισχύος και μέτρησης σήματος. Το σύστημα ψύξης βρίσκεται γύρω από της θέρμανσης και αποτελείται από ένα σωλήνα που περιβάλλει το φούρνο. Σε αυτήν την περίπτωση το ψυκτικό μέσο είναι το νερό. Το σύστημα αυτό, είναι θερμικά μονωμένο και συνδέεται με σύστημα μέτρησης σήματος, το οποίο αποτελείται από έναν ηλεκτρονικό μικροζυγό. Το σύστημα διασύνδεσης του θερμοζυγού με τον φασματογράφο μάζας συντελείται από μια θερμαινόμενη πλάκα πάνω από το καπάκι του θερμοζυγού και από μία θερμαινόμενη τριχοειδή στήλη (θέρμανση στους 180-200°C), η οποία έχει εσωτερική διάμετρο 0.32mm και είναι τυλιγμένη με ειδικό ύφασμα

προκειμένου να μην υπάρξουν απώλειες θερμότητας. Εσωτερικά του φούρνο επικρατούν θερμοκρασίες από 0 έως 1000°C με ακρίβεια 2°C και δυνατότητα θέρμανσης του δείγματος από 0 έως 100°C/min. Το δείγμα θερμαίνεται μέσω του συνδυασμού της ακτινοβολίας και της βεβιασμένης κυκλοφορίας του φέροντος αερίου που εισέρχεται στο θερμοζυγό. Ο θερμοζυγός και το σύστημα θέρμανσης συνδέονται με μονάδα Ηλεκτρονικού Υπολογιστή μέσω του λογισμικού PYRIS, έτσι ώστε η θερμοκρασία να είναι ελεγχόμενη κατά την διάρκεια των πειραμάτων και συγχρόνως να γίνεται καταγραφή των αποτελεσμάτων της θερμικής διεργασίας σε μορφή διαγραμμάτων, όπου απεικονίζονται η μάζα (TG καμπύλες) και η μεταβολή της (DGT καμπύλες) συναρτήσει της θερμοκρασίας ή/και του χρόνου ανάλυσης. Η συνδεσμολογία αυτή φαίνεται και στην Εικόνα 3.11.

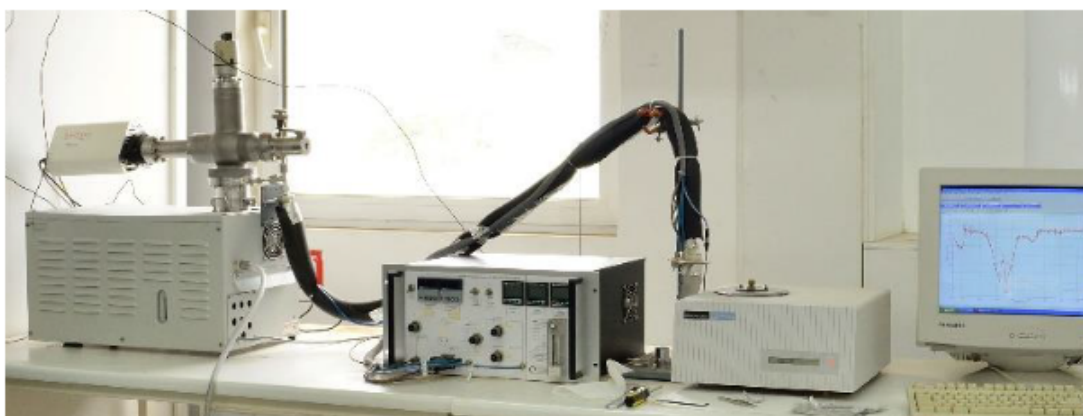


**Εικόνα 3.11:** Σκαρίφημα συνδεσμολογίας εξοπλισμού του θερμοζυγού.

Ο φασματογράφος μάζας (Ms) που χρησιμοποιήθηκε αναφέρθηκε και προηγουμένως είναι ο Quadstar QMS 422 της εταιρείας Balzers με σύστημα ιονισμού κρούσης ηλεκτρονίων και τετραπολικού αναλυτή μαζών (Εικόνα 3.12). Μέσω του φασματογράφου μάζας, τα συστατικά του δείγματος μετατρέπονται σε ταχύτατα κινούμενα ιόντα, τα οποία στη συνέχεια διαχωρίζονται σε σχέση με το λόγο της μάζας προς το φορτίο τους ( $m/z$ ). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ως φάσμα

μάζας, δηλαδή ως μια γραφική παράσταση της έντασης συναρτήσει του λόγου μάζας προς φορτίο ( $m/z$ ). Τα φάσματα αυτά χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της στοιχειακής ή ισοτοπικής σύστασης του δείγματος, όπως και για την διαπίστωση της χημικής δομής των μορίων.

Πιο αναλυτικά, στο φασματογράφο αρχικά το δείγμα ιονίζεται, το οποίο σημαίνει ότι μπορεί να προκληθεί διάσπαση ορισμένων μορίων του δείγματος σε θετικά φορτισμένα θραύσματα ή απλώς μπορεί να φορτιστούν θετικά τα μόρια χωρίς όμως να κατακερματιστούν. Στην συνέχεια, τα ιόντα διαχωρίζονται βάσει της αναλογίας μάζας προς φορτίο τους και έπειτα ανιχνεύονται από έναν μηχανισμό, ο οποίος εντοπίζει τα φορτισμένα σωματίδια. Πρακτικά, διαχωρίζονται οι ενώσεις βάσει του φορτίου και της μάζας τους. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιούνται με μεγάλη ακρίβεια. Αυτό επιτρέπει την ταυτοποίηση των ενώσεων, ακόμη και σε πολύ χαμηλές ποσότητες [3]. Συνεπώς, οι πληροφορίες που δύναται να ληφθούν με την χρήση του φασματογράφου μάζας είναι η ταυτοποίηση και η ποσοτικοποίηση των ενώσεων, η ακριβής μέτρηση του μοριακού βάρους, αλλά και οι δομικές πληροφορίες των ενώσεων του δείγματος.

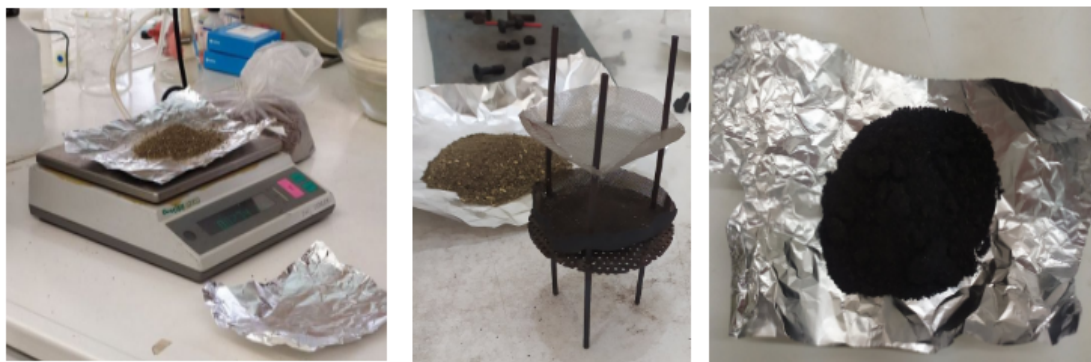


Εικόνα 3.12: Απεικόνιση οργάνου θερμοβαρυμετρική ανάλυση TGA.

### 3.2.2 Πειράματα πυρόλυσης/ μετατροπή βιοεξανθρακωμάτων

Για την υλοποίηση των πειραμάτων πυρόλυσης βιομάζας στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης πρωταρχικό βήμα ήταν το ζύγισμα της απαιτούμενης ποσότητας (20-30g) με ζυγαριά ακριβείας της τάξης των mg. Έπειτα, ακολούθησε η “φόρτωση” της ποσότητας αυτής του υλικού στην διάτρητη επιφάνεια της πυράντοχης σίτας του αντιδραστήρα και το σφράγισμα του με μια πυρίμαχη φλάντζα. Στην συνέχεια τοποθετήθηκε στον φούρνο και εκεί συνδέθηκε με φιάλη αζώτου μέσω ενός σωλήνα και με παροχή ροής 200ml/min. Προτού να τεθεί σε λειτουργία το πείραμα, εφαρμόστηκε για 30 min η παροχή αζώτου με σκοπό την πλήρη απομάχρυνση του οξυγόνου και την ύπαρξη πυρολυτικής ατμόσφαιρας. Κατόπιν, το πείραμα τέθηκε σε λειτουργία με ρυθμό αύξησης

της θερμοκρασίας  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  έως τους  $600^{\circ}\text{C}$ . Καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος αλλά ειδικότερα από τους  $200\text{--}400^{\circ}\text{C}$ , παρατηρήθηκε ότι παράχθηκαν πολλά αέρια τα οποία διαπερνούσαν τον σωλήνα που είναι συνδεδεμένος ο αντιδραστήρας και κατέληγαν μέσα στην κωνική φιάλη που είναι τοποθετημένη στο παγόλουτρο. Μετά την παρέλευση του επιθυμητού χρόνου παραμονής, ο αντιδραστήρας αφέθηκε να έλθει σε θερμοκρασία δωματίου υπό την παρουσία αζώτου, ενώ το περιεχόμενο βιοέλαιο και βιοεξανθράκωμα συλλέχθηκαν στα κατάλληλα δοχεία. Τμήματα της διαδικασίας της πυρόλυσης εμφανίζονται και στην Εικόνα 3.13.



**Εικόνα 3.13:** Τμήματα διαδικασίας πυρόλυσης.

Το βιοέλαιο έπειτα από την πυρόλυση, υπέστη φυγοκέντριση για 20 λεπτά στις 6000 rpm, με σκοπό την συλλογή του από το ανώτερο στρώμα. Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση του βιοελαίου χρησιμοποιώντας τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή και στην συνέχεια υπολογίστηκε η θερμογόνος δύναμη χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση:

$$Q_{\text{Biooil}} = 0.3383 \cdot C + 1.422 \cdot \left( H - \frac{O}{8} \right) \quad (19)$$

Όσον αφορά το βιοεξανθράκωμα ζυγίστηκε και αποθηκεύτηκε στον ξηραντή-ρα μέχρι να χρησιμοποιηθεί για τα πειράματα της αεριοποίησης μετέπειτα.

Ο λόγος που γίνεται η πυρόλυση είναι επειδή οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται έχουν πολλά πτητικά συστατικά, εκ των οποίων κάποια είναι αέρια και άλλα είναι συμπυκνώσιμα. Λαμβάνοντας το στερεό υπόλειμμα της πυρόλυσης (βιοεξανθράκωμα) απαλλαγμένο από πισσώδη συστατικά είναι έτοιμο να χρησιμοποιηθεί για την αεριοποίηση χωρίς να αλλοιώνεται η ποιότητα του τελικού αερίου, αλλά και χωρίς προβλήματα διάβρωσης και έμφραξης του εξοπλισμού. Έτσι, λαμβάνεται ένα πιο καθαρό από πίσσα υλικό εμπλουτισμένο σε C, καθώς όταν φεύγουν τα πτητικά φεύγουν οξυγονούχες και υδρογονούχες ενώσεις με αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό του υλικού σε C. Αυτό το εμπλουτισμένο σε C υλικό αξιοποιείται για την λήψη  $\text{H}_2$  και του επιθυμητού αερίου σύνθεσης.

### 3.2.3 Πειράματα αεριοποίησης

Έπειτα από την ολοκλήρωση των πειραμάτων πυρόλυσης ακολουθεί η αεριοποίηση. Βέβαια, πραγματοποιήθηκαν δυο ειδών διαδικασίες, όπου στην πρώτη περίπτωση το δείγμα αποτελούνταν από το εξανθράκωμα και το προσροφητικό υλικό (δομικά υλικά κατεδάφισης), ενώ στην δεύτερη ήταν το εξανθράκωμα, τα δομικά υλικά κατεδάφισης και οι καταλύτες που περιγράφηκαν και προηγουμένως (Ce και ερυθρά ιλύς).

Τα αρχικά βήματα της αεριοποίησης είναι ίδια με της πυρόλυσης. Αφού ζυγίστηκε το αναμειγμένο δείγμα σε ζυγό ακριβείας, τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα και έπειτα με την σειρά του στον φούρνο. Το σύστημα πάλι συνδέθηκε με μία φιάλη παροχής  $N_2$ , όμως ενώθηκε επιπλέον και με μία εμβολοφόρο αντλία παροχής νερού μέσω διπλής βάνας με σκοπό τον καθορισμό της παροχής του ατμού εντός του αντιδραστήρα. Στην συνέχεια, στο εσωτερικό του αντιδραστήρα επιτεύχθηκε η κατάλληλη παροχή μέσω της εξαέρωσης της γραμμής παροχής ατμού μέχρι την βάνα. Στην αρχή εισήχθη άζωτο ομοίως με την πυρόλυση για 30min περίπου, με σταθερή ροή 150ml/min, έτσι ώστε να απομαχυνθεί το οξυγόνο. Ο αντιδραστήρας έχει περίελιξη 2m, στοιχείο το οποίο βοηθάει στην υπέρξη σταθερής ροής του ατμού που παράγεται μέσα στο σύστημα.

Επιλέχθηκε το αντίστοιχο πρόγραμμα λειτουργίας κατά το οποίο η θερμοκρασία έφτασε τους 750°C με ρυθμό αύξησης 10°C/min. Σημαντική είναι η αλλαγή του αζώτου σε ατμό που έγινε στους 400°C περίπου, με την παράλληλη εισαγωγή απιονισμένου νερού, έτσι ώστε ο λόγος ατμού προς βιομάζα να παραμείνει σταθερός για όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν σε  $H_2O/biochar=3$ . Ως εκ τούτου, κατά το πειραματικό στάδιο δοκιμάστηκαν αρκετές αναλογίες Ca/C όπως είναι 0.5, 1 και 2. Όπως επίσης, χρησιμοποιήθηκαν για τους καταλύτες ποσοστά 10%, 20% ή 30% του CaO.

Προκειμένου να αναλυθεί το παραγόμενο μετά την ψύξη αέριο έγινε δειγματοληψία σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η δειγματοληψία αυτή πραγματοποιήθηκε με την χρήση μιας ειδικής γυάλινης σύριγγας για αέρια (PTFE Luer Lock) της εταιρίας Hamilton, αφού πρώτα στο ελεύθερο άκρο της κωνικής φιάλης ενσωματώθηκε ένα γυάλινο φιαλίδιο με φίλτρο χαλαζία και silica gel, για την ξήρανση του αερίου (Εικόνα 3.15). Για θερμοκρασίες 650°C, 700°C και 750°C, η βαλβίδα του φιαλιδίου έκλεινε από την μεριά που ήταν ελεύθερη και έτσι εισήχθη η σύριγγα για την δειγματοληψία. Όταν ολοκληρώθηκε η διαδικασία αυτή ανοίχθηκε το καπάκι και εκτονώθηκε το αέριο. Η ποσότητα εισήχθη στον φασματογράφο μάζας όπου το δείγμα αναλύθηκε. Τέλος, ακολούθησε η ψύξη του φούρνου με ροή αζώτου και ο καθαρισμός του εξοπλισμού με τον υπολογισμό της αντίστοιχης μάζας του τελικού προϊόντος.





**Εικόνα 3.14:** Απεικόνιση εξολπισμού δειγματοληψίας αερίου προς ανάλυση στον φασματογράφο.

### 3.3 Ποιοτικές – Ποσοτικές Αναλύσεις Προϊόντων

#### 3.3.1 Προϊόντα Πυρόλυσης

Τελικά προϊόντα της πυρόλυσης ήταν το εξανθράκωμα, τα υγρά (βιοέλαιο) και τα αέρια. Η απόδοση (% επί ξηρού) των αερίων μετρήθηκε αφαιρώντας από την αρχική μάζα του ξηρού δείγματος την ποσότητα του εξανθρακώματος και του βιοελαίου και διαιρώντας το αποτέλεσμα με την αρχική ξηρή βιομάζα. Όσον αφορά το βιοέλαιο, μετρήθηκε η μάζα του με το πέρας της διαδικασίας της πυρόλυσης. Στο τέλος των υπολογισμών έγινε η αναγωγή επί τοις 100 (%).

Η ανάλυση των αερίων πυρόλυσης, πραγματοποιείται με την χρήση του θερμοζυγού-φασματογράφου (TG Ms) μέσω των εξής βημάτων:

- Αρχικά έγιναν οι απαραίτητες βαθμονομήσεις για την σωστή λειτουργία του οργάνου.
- Ως αέριο πυρόλυσης χρησιμοποιήθηκε το αργό, καθώς εμφανίζει σταθερότητα στα θερμο-γραφήματα για συμβολή στο  $m/z=40$  χωρίς να επηρεάζει τα υπόλοιπα θραύσματα αερίων ενώσεων, όπου εισήχθη με παροχή 35 ml/min από τον θερμοζυγό στο χώρο ιονισμού του φασματογράφου μάζας.
- Τέθηκε σε λειτουργία το πρόγραμμα Pyris v3.5 και το Quadstar 422 του θερμοζυγού και του φασματογράφου, ρυθμίζοντας το ρυθμό αύξηση της θερμοκρασίας στους 10°C/min.
- Μηδενίστηκε ο ηλεκτρονικός θερμοζυγός, αφού πρώτα έχει τοποθετηθεί ο δειγματοφορέας, με σκοπό να ληφθεί το απόβαρο του.

- Το όργανο αποθήκευσε την τιμή του βιοεξανθρακώματος που έχει τοποθετηθεί στον δειγματοφορέα ως αρχικό βάρος.
- Μέσω του λογισμικού Quadstar 422, ρυθμίστηκε η ροή του φασματογράφου, η θερμοκρασία της θερμαινόμενης πλάκας (200°C) και της θερμαινόμενης τριχοειδούς στήλης (180°C), έτσι ώστε η ροή του αερίου να είναι ίδια με τα πειράματα βαθμονόμησης.
- Υλοποιήθηκε σταθεροποίηση των σημάτων έντασης στο φασματογράφημα και ξαναζυγίστηκε το δείγμα στο θερμοζυγό, εφόσον έχει περάσει αρκετό χρονικό διάστημα για την πλήρη απομάκρυνση του οξυγόνου.
- Η πίεση ρυθμίστηκε σε επίπεδα κενού, όπως και στα πειράματα βαθμονόμησης.
- Τα σήματα καταγράφηκαν μέσω του ανιχνευτή “channeltron” του φασματογράφου και η πηγή ιόντων λειτουργούσε στα 70eV.
- Ξεκίνησε η διαδικασία της πυρόλυσης έχοντας επιλέξει τον ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας αλλά και τον χρόνο παραμονής.
- Μόλις ολοκληρωθεί η διεργασία αυτή, το αργό παρέμεινε ακόμα για περίπου 1 ώρα μέχρι να απομακρυνθούν πιθανά υπολείμματα μέσα στην τριχοειδή στήλη.

Από το λογισμικό Quadstar 422 προέκυψε ένα φασματογράφημα της έντασης (I) με τον χρόνο (t), το οποίο επεξεργάστηκε με σκοπό την ποιοτική και την ποσοτική ανάλυση των αερίων που εκλύθηκαν. Στο φασματογράφημα αυτό, διαγράφονται καμπύλες, των οποίων οι κορυφές υποδηλώνουν το  $m/z$  κάθε στοιχείου ή ένωσης που εκλύεται κατά την διαδικασία της πυρόλυσης.

Στον Πίνακα 3.3 παρακάτω αναπαρίστανται οι εντάσεις των θραυσμάτων που προκύπτουν από τις υπό μελέτη ενώσεις. Στην κορυφή παρατηρείται η μέγιστη ένταση με τιμή 100. Με βάση την ένταση αυτή, οι υπόλοιπες τιμές αποτυπώνουν τη σχετική με το μέγιστο ένταση του σήματος. Παρατηρείται επίσης, ότι στις παρενθέσεις αναγράφεται ο συντελεστής βαθμονόμησης (σε  $mg/(A.s)$ ) στην κορυφή της μέγιστης έντασης για τις εξεταζόμενες ενώσεις, προκειμένου να γίνει συγκρίσιμο σχετικά με τις υπόλοιπες εντάσεις.

Όσον αφορά το τα “εμφανή” στοιχεία ισχύει ότι το  $H_2$  με μοριακό βάρος 2 δίνει 100% του  $H_2$  για μάζα  $m/z=2$  γιατί δεν επικαλύπτεται με άλλα αέρια. Όμως, το  $CO_2$  έχει μοριακό βάρος 44 και επικαλύπτεται από άλλα αέρια, αλλά επιλέγεται η μάζα αυτή όπου το μετρούμενο αέριο δίνει όσο δυνατόν περισσότερο ποσοστό και δεν υπάρχει επικάλυψη.

Επίσης, από το καταγραφικό υλικό του Pyris v3.5 προέκυψε το θερμογράφημα του ρυθμού μεταβολής μάζας με την θερμοκρασία.



Πίνακας 3.3: Ένταση θραυσμάτων αερίων ενώσεων και συντελεστής βαθμονόμησης [83].

m/z	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	H <sub>2</sub> O	Ar	Τύπος πιθανής ένωσης
2				100 (198)								H <sub>2</sub>
12	6		4.5									
13		7.7				3.5						
14		15.6	0.6		2.2	6.3		3.9	25			
15		85.8			7.5		4.6	5.9	39			CH <sub>4</sub>
16	8.5	100 (784)	0.9		80							
17					100					23		NH <sub>3</sub>
18										100 (1779)	20	H <sub>2</sub> O
20												
24						3.7						C <sub>y</sub> H <sub>y</sub>
25						11.7	4.2					
26						62.3	23	11.3	76			
27						64.8	33.3	38.4	37.9			
28	11.4		100 (784)			100 (1331)	100 (998)		59.1			CO
29			1.1				21.7		100 (2500)			
30			0.2				26.2					C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
37								13.4				C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
38								20.3	4.9			
39								74	16.2			
40								29			100	
41								100 (1799)	12.4			C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
42								69.6	5.1			
43									22.3			C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
44	100 (1204)								26.2			CO <sub>2</sub>

### 3.3.2 Προϊόντα αεριοποίησης

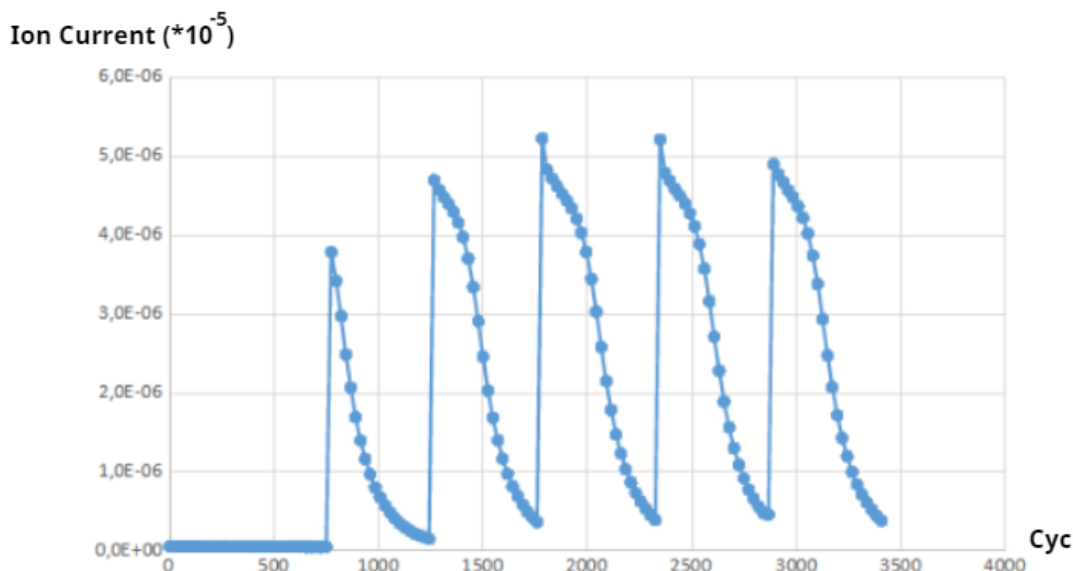
Η ανάλυση των αερίων της αεριοποίησης πραγματοποιήθηκε μέσω της διάταξης του θερμοζυγού- φασματογράφου μάζας (TG-MS) μέσω των εξής βημάτων:

- Βαθμονομήσεις οργάνων.
- Εισήχθη αργό με την χρήση μανοεκτονωτή και βαλβίδα στραγγαλισμού.
- Ρυθμίστηκε η ροή και η πίεση (κενό) στον χώρο του φασματογράφου μάζας με τιμή  $3 \times 10^{-6}$  mbar.
- Ρυθμίστηκε η θερμοκρασία της θερμαινόμενης πλάκας ( $200^{\circ}\text{C}$ ) και της θερμαινόμενης τριχοειδούς στήλης ( $200^{\circ}\text{C}$ ), έτσι ώστε η ροή του αερίου να είναι ίδια με τα πειράματα βαθμονόμησης.
- Ελέγχθηκε η ύπαρξη ή μη αέρα και υγρασίας στο σύστημα μέσω του Quadstar 422, με σκοπό την σταθεροποίηση των εντάσεων θραυσμάτων των αέριων ενώσεων.
- Καταγράφηκαν των τιμών.
- Εισήχθη αέριο δείγματος της αεριοποίησης για θερμοκρασίες 650, 700 και  $750^{\circ}\text{C}$ , μέσω του θερμοζυγού στον φασματογράφο μάζας.
- Χρησιμοποιήθηκε αργό ακόμη και έπειτα από την ολοκλήρωση της διεργασίας, για να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα ή συμπυκνώματα εντός της τριχοειδούς στήλης.
- Επεξεργάστηκε το φασματογράφημα με σκοπό την ποιοτική και την ποσοτική ανάλυση των αερίων που εκλύθηκαν.

Η απόδοση των προϊόντων αεριοποίησης μετρήθηκε μέσω της ποσότητας του εξανθρακώματος μετά την αεριοποίηση με ατμό. Επίσης έγινε η αναγωγή των μετρήσεων βάσει της διαφοράς της ποσότητας αυτής από την αρχική μάζα του πυρολυμένου εξανθρακώματος. Η απόδοση του κάθε δείγματος μετρήθηκε από την αφαίρεση της απόδοσης του εξανθρακώματος από το 100 (%).

### 3.3.3 Επεξεργασία δεδομένων

Αρχικά, γίνεται λήψη του φασματογραφήματος της έντασης με τον χρόνο όπου απεικονίζονται οι καμπύλες με τον χρόνο και την ένταση των θραυσμάτων. Το διάγραμμα αυτό μετατρέπεται αρχικά σε αρχείο ASCII και μετά σε μορφή XML για την περαιτέρω επεξεργασία. Στο αρχείο που προκύπτει, βρίσκονται σε πίνακες τα δεδομένα των καμπυλών για όλες τις εντάσεις και για όλο το χρονικό διάστημα που εκτυλίσσονται οι αντιδράσεις. Το διάγραμμα που προκύπτει από τα δεδομένα φαίνεται στην Εικόνα 3.15.



**Εικόνα 3.15:** Απεικόνιση εντάσεως των κλασμάτων του αερίου που προκύπτει συναρτήσει του κύκλου ολοκλήρωσης του κάθε κλάσματος.

Η κάθε κορυφή σηματοδοτεί την εισαγωγή μιας καινούργιας δειγματοληψίας και έτσι χωρίζεται το διάγραμμα σε μικρότερα “επεισόδια” μελέτης. Εφόσον περαστούν τα αντίστοιχα δεδομένα σε κάθε επεισόδιο, υπολογίζονται με την βοήθεια του συντελεστή βαθμονόμησης τα βασικά θραύσματα. Ο συντελεστής αυτός καταρχάς διαφέρει για κάθε ένωση καθώς σχετίζεται με την ένταση του ρεύματος για συγκεκριμένο  $m/z$  με την συχνότητα εισροής των αντίστοιχων θραυσμάτων στον χώρο ιονισμού του φασματογράφου ή με τον ρυθμό μεταβολής των  $mole$  της ένωσης.

Έχουν διεξαχθεί πολλά πειράματα [83] για την εύρεση αυτών των τιμών των συντελεστών βαθμονόμησης. Πιο συγκεκριμένα μέσω πειραμάτων με ένυδρο οξαλικό ασβέστιο έχουν υπολογιστεί αυτές οι τιμές για τα  $H_2O$ ,  $CO_2$  και  $CO$ . Η σχέση που προσδιορίζονται οι τιμές αυτές είναι:

$$CF = \frac{m_{ολικό}}{MB \cdot Εμβαδόν(I, t)} \quad (20)$$

Οπότε προκύπτουν τα εξής:

- $H_2O$  ( $m/z=18$ ) = 1389 mg/A\*sec
- $CO_2$  ( $m/z=44$ ) = 1042 mg/A\*sec
- $CO$  ( $m/z=28$ ) = 704 mg/A\*sec

Για την περίπτωση των  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_xH_y$  η εξίσωση μέσω της οποίας προκύπτουν οι τιμές του συντελεστή, βρίσκονται με την χρήση πρότυπων αερίων γνωστής συγκέντρωσης στις ίδιες συνθήκες με τα πειράματα βαθμονόμησης. Επομένως ισχύει η σχέση [83] :

$$\frac{CF_x \cdot I_x}{CF_{CO_2} \cdot I_{CO_2}} = \frac{C_x}{C_{CO_2}} \quad (21)$$

οπότε προκύπτουν τα εξής:

- $H_2$  ( $m/z=2$ ) = 149 mg/A\*sec
- $CH_4$  ( $m/z=15$ ) = 719 mg/A\*sec
- $C_xH_y$  ( $m/z=27$ ) = 2000 mg/A\*sec

Η μάζα της κάθε ένωσης, προκύπτει από τον πολλαπλασιασμό του CF με τις σταθμισμένες εντάσεις που αντιστοιχούν σε κάθε χρονική στιγμή από τότε που έχει εισέλθει η σύριγγα δειγματοληψίας στο φασματογράφο, επί το μοριακό βάρος της κάθε ένωσης, δηλαδή:

$$\text{Μάζα αερίου} = \text{Intensity} \cdot CF \cdot Mr$$

Από το άθροισμα των επιμέρους μαζών της κάθε χρονικής στιγμής και από την μάζα του κάθε αερίου χωριστά, προκύπτει η επί της εκατό (%) μάζα του μειγμάτων των 6 αυτών αερίων που μελετώνται τελικώς, μέσω της εξής σχέσης:

$$\text{Μάζα (\%)} = \frac{m_{\text{αερίου}}}{m_{\text{συνολική για συγκεκριμένο χρόνο}}} \times 100$$

Έπειτα υπολογίζεται η σύσταση των moles αλλά και η επί τοις εκατό (%) σύσταση τους, με παρόμοιο τρόπο όπως της μάζα, δηλαδή μέσω της διαίρεσης των moles της κάθε χρονικής στιγμής του αερίου ως προς το άθροισμα των αερίων εκείνη την χρονική στιγμή. Οι σχέσεις που εφαρμόζονται είναι οι εξής:

$$n = \frac{m}{Mr}$$

$$\text{moles (\%)} = \frac{\text{moles}_{\text{αερίου}}}{\text{moles}_{\text{συνολική για συγκεκριμένο χρόνο}}} \times 100$$

Σημαντικό μέρος της επεξεργασίας των μετρήσεων αποτελεί η θερμογόνος δύναμη του αερίου. Η κάθε ένωση του αερίου έχει δική της θερμογόνο δύναμη και η συνολική θερμογόνος δύναμη του αερίου προκύπτει από το άθροισμα των γινομένων της % σύστασης κάθε ένωσης του αερίου επί την αντίστοιχη θερμογόνο δύναμη της,

με εξαίρεση το  $\text{CO}_2$  και το  $\text{H}_2\text{O}$  καθώς δεν συνεισφέρουν στην θερμογόνο δύναμη. Οι τιμές της θερμογόνου των ενώσεων και ο υπολογισμός της για κάθε επεισόδιο συνολικά, παρουσιάζονται παρακάτω:

- $\text{H}_2 = 12,81 \text{ MJ/m}^3$
- $\text{CO} = 12,68 \text{ MJ/m}^3$
- $\text{CH}_4 = 39,78 \text{ MJ/m}^3$
- $\text{C}_x\text{H}_y = 70 \text{ MJ/m}^3$

$$HHV = n_{\text{H}_2} \cdot HHV_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} \cdot HHV_{\text{CO}} + n_{\text{CH}_4} \cdot HHV_{\text{CH}_4} + n_{\text{C}_x\text{H}_y} \cdot HHV_{\text{C}_x\text{H}_y}$$

## 4. Ανάλυση Αποτελεσμάτων

Στο παρόν κεφάλαιο επεξεργάζονται τα δεδομένα, τα οποία προκύπτουν από τα πειράματα της πυρόλυσης αλλά και της αεριοποίησης της βιομάζας και για τα δύο δείγματα (ηλίανθος, ακακία). Υπολογίζονται οι τιμές για κάθε περίπτωση, είτε υπάρχει μόνο το προσροφητικό υλικό είτε είναι μαζί και ο καταλύτης. Μελετώνται εξίσου και οι δύο καταλύτες ( $\text{CeO}_2$ , ερυθρά ιλύς) και έπειτα συγκρίνονται για να προκύψουν οι αντίστοιχες διαπιστώσεις. Δεν παραλείπονται βέβαια, οι υπολογισμοί των αποδόσεων του υδρογόνου καθώς μέσω αυτών εξάγονται σημαντικά συμπεράσματα.

### 4.1 Αρχικά Υλικά - Χαρακτηρισμός

Ο χαρακτηρισμός των αρχικών δειγμάτων που μελετήθηκαν πραγματοποιήθηκε βάσει της προσεγγιστικής ανάλυσης, της στοιχειακής ανάλυσης, αλλά και της σύστασης της τέφρας. Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής και στοιχειακής ανάλυσης.

**Πίνακας 4.1:** Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση αρχικών δειγμάτων (% επί ξηρού).

Δείγμα	Πτητική Ύλη	Μόνιμος Άνθρακας	Τέφρα	C	H	N	O	S	ΑΘΔ (MJ/kg)
Ηλίανθος (ΗΛΙ)	69.2	23.8	7.0	43.5	6.3	2.6	40.4	0.2	17.4
Ακακία (ΑΚΑ)	85.0	12.9	2.1	48.9	6.7	1.1	41.2	-	19.3

\*ΑΘΔ= Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 4.1, τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής ανάλυσης δείχνουν ότι τα δείγματα παρουσιάζουν υψηλές περιεκτικότητες σε πτητική ύλη (69-85%), μέτριες περιεκτικότητες σε μόνιμο άνθρακα (12-24%) και χαμηλές περιεκτικότητες σε τέφρα (2-7%). Πιο συγκεκριμένα, η ακακία εμφανίζει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητική ύλη (85%) και την χαμηλότερη σε μόνιμο άνθρακα (23.8%) και τέφρα (2.1%).

Όσον αφορά τη στοιχειακή ανάλυση, τα αποτελέσματα που προκύπτουν για τα ποσοστά σε C είναι μέτρια (43-49%), για το O (40-41%) είναι υψηλά, ενώ για το H οι τιμές που παρουσιάζονται είναι καλές (6.3-6.7%). Σημαντικό είναι επίσης, ότι το ποσοστό του S των δειγμάτων τους, είναι σχεδόν μηδενικό, θεωρώντας έτσι, ότι οι εκπομπές των θειούχων αερίων κατά την αεριοποίηση θα είναι αμελητέες. Τα ποσοστά του N είναι μετρίως υψηλά (1.1-2.6%), και άρα θεωρείται πιθανή η ύπαρξη εκπομπών αζωτούχων ενώσεων κατά την αεριοποίηση. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη (ΑΘΔ),

θεωρείται αρκετά υψηλή συγκριτικά με των γαιανθράκων χαμηλής τάξης, καθώς λαμβάνει τιμές στο εύρος 17-19MJ/kg.

Στον Πίνακα 4.2, παρουσιάζεται η σύσταση επί τοις εκατό (%) της τέφρας των δειγμάτων του ηλίανθου και της ακακίας.

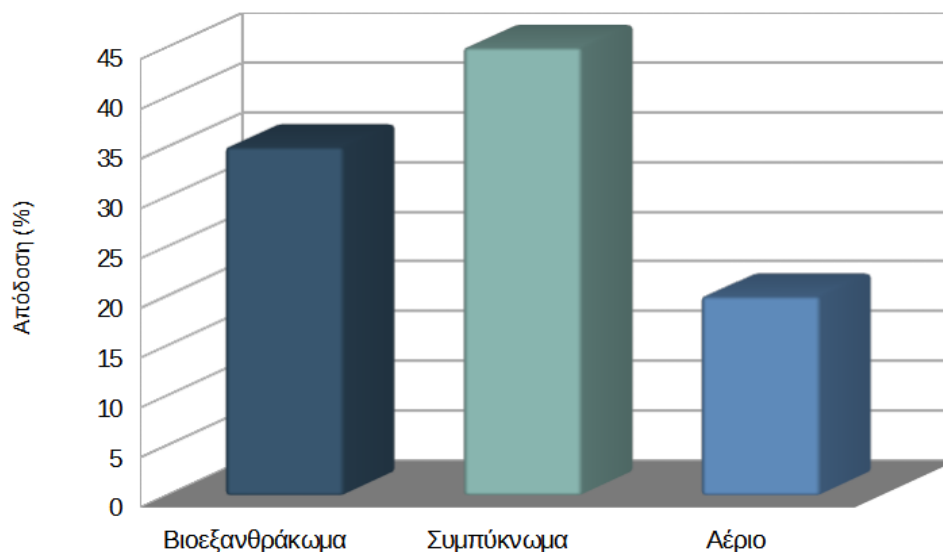
**Πίνακας 4.2:** Σύσταση τέφρας (%) ηλίανθου και ακακίας (550°C).

Δείγμα	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Ηλίανθος (ΗΛΙ)	16.9	0.1	4.9	0.3	13.3	4.6	4.5	14.9
Ακακία (ΑΚΑ)	27.9	0.8	45.5	0.2	0.9	7.5	0.5	2.5

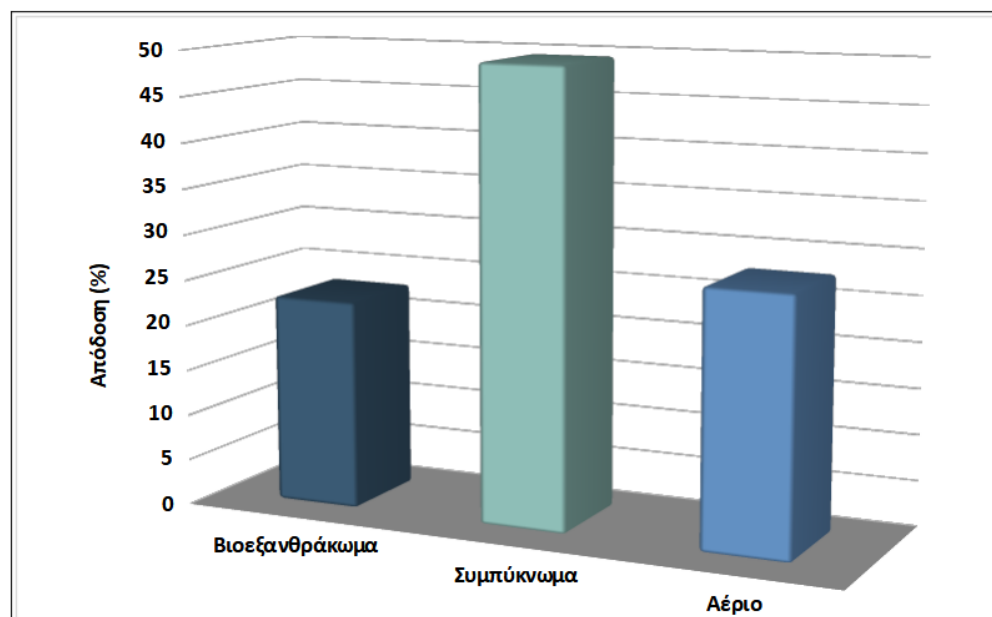
Από τον Πίνακα 4.2 συμπεραίνεται ότι εξίσου στον ηλίανθο όσο και στην ακακία τα ποσοστά του ασβεστίου (CaO) είναι υψηλά. Ωστόσο η τέφρα του ηλίανθου έχει σημαντικά μεγαλύτερο ποσοστό MgO και P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> συγκριτικά με της ακακίας, ενώ η τέφρα της ακακίας εμφανίζει αξιοσημείωτο ποσοστό σε SiO<sub>2</sub> και CaO.

## 4.2 Προϊόντα Πυρόλυσης

Στις Εικόνες 4.1 και 4.2 παρουσιάζεται η επί τοις εκατό (%) απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, συμπύκνωμα και αέριο στους 600°C, κατά την διεργασία της πυρόλυσης του ηλίανθου και της ακακίας αντίστοιχα.



**Εικόνα 4.1:** Απεικόνιση διαγράμματος απόδοσης συναρτήσει του συμπυκνώματος, του βιοεξανθράκωματος και του αερίου για το δείγμα του ηλίανθου.



**Εικόνα 4.2:** Απεικόνιση διαγράμματος απόδοσης συναρτήσει του συμπυκνώματος, του βιοεξανθράκωματος και του αερίου για το δείγμα της ακαχίας.

Από τις Εικόνες 4.1 και 4.2 γίνεται αντιληπτό ότι μετά την πυρόλυση στους 600°C, την μεγαλύτερη απόδοση σε βιοεξανθράκωμα παρουσιάζει ο ηλίανθος, ενώ την μεγαλύτερη απόδοση σε συμπύκνωμα και σε αέριο παρουσιάζει η ακαχία. Πιο συγκεκριμένα, ως προς τον ηλίανθο υψηλότερη απόδοση έδωσε το συμπύκνωμα (45%), ακολουθεί το βιοεξανθράκωμα (35%) και τέλος το αέριο (20%), ενώ για την ακαχία υψηλότερη απόδοση έχει το συμπύκνωμα (49.4%), έπειτα το αέριο (27.7%) και τέλος το βιοεξανθράκωμα (22.9%).

Στον Πίνακα 4.3, συμπεριλαμβάνεται η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση των στερεών και υγρών προϊόντων πυρόλυσης.

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

Δείγμα	Προϊόντα	Μόνιμος Άνθρακας	Τέφρα	C	H	N	O	S	ΑΘΔ (MJ/kg)
Ηλίανθος (ΗΛΙ)	Βιοεξανθράκωμα	80.5	19.5	45.1	1.5	1.4	32.5	-	13.0
	Βιοέλαιο	-	-	57.6	8.2	3.1	30.9	0.2	25.7
Ακαχία (ΑΚΑ)	Βιοεξανθράκωμα	90.8	9.2	79.9	1.7	1.0	8.3	-	27.8
	Βιοέλαιο	-	-	53.9	8.2	1.1	36.8	-	23.4



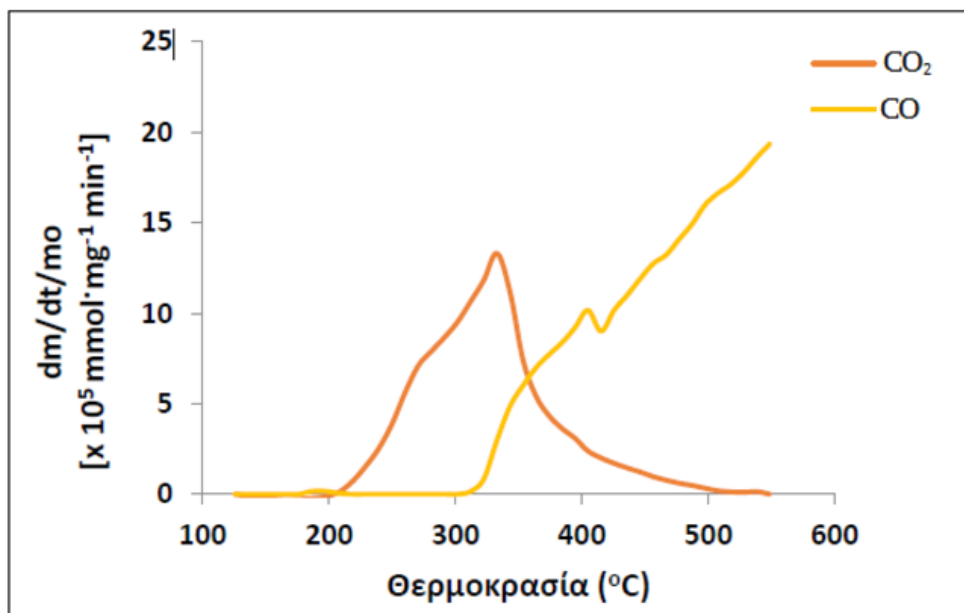
Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 4.3 συγκριτικά με τον Πίνακα 4.1, τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής ανάλυσης δείχνουν ότι το ποσοστό του μόνιμου άνθρακα, αλλά και της τέφρας του βιοεξανθρακώματος του ηλίανθου, αυξάνονται σημαντικά μετά την πυρόλυση, από 23.8 σε 80.5% και από 7.0 σε 19.5%, αντίστοιχα. Το ίδιο ισχύει και για την περίπτωση του βιοεξανθρακώματος της ακακίας, στο οποίο αυξάνεται το ποσοστό του μόνιμου άνθρακα από 12.9 σε 90% και της τέφρας από 2.1 σε 9.2%.

Όσον αφορά την στοιχειακή ανάλυση, εντοπίζεται ότι το ποσοστό του βιοεξανθρακώματος για το δείγμα του ηλίανθου ως προς τον άνθρακα αυξήθηκε ελάχιστα συγκριτικά με το αρχικό δείγμα, ενώ για το υδρογόνο, το οξυγόνο και το άζωτο τα αντίστοιχα ποσοστά μειώθηκαν σημαντικά. Η μείωση του υδρογόνου και του οξυγόνου οφείλεται στις διάφορες αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την θερμική επεξεργασία του δείγματος (αντιδράσεις αφυδάτωσης, αφυδροξυλίωσης, αποκαρβοξυλίωσης) [84], ενώ η αύξηση του ποσοστού του άνθρακα οφείλεται στην σταδιακή θερμική αποσύνθεση της οργανικής ύλης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Βέβαια, μείωση παρατηρείται και στην ανώτερη θερμογόνο δύναμη, καθόσον το ποσοστό της τέφρας αυξήθηκε.

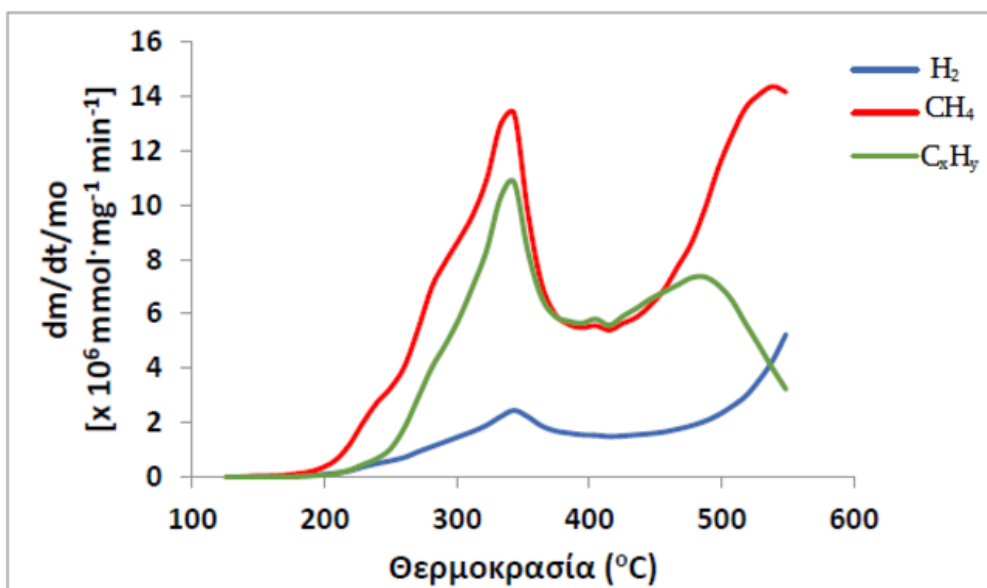
Τα συμπεράσματα που απορρέουν από την στοιχειακή ανάλυση του βιοεξανθρακώματος της ακακίας συγκριτικά με το αρχικό δείγμα, είναι ότι το ποσοστό του άνθρακα αυξάνεται σημαντικά (από 48% σε 80%), ενώ του αζώτου, του υδρογόνου και του οξυγόνου μειώνονται. Για τους λόγους αύξησης των ποσοστών του άνθρακα και μείωσης του οξυγόνου και του υδρογόνου ισχύουν τα ίδια με τον ηλίανθο. Όμως, όσον αφορά τη θερμογόνο δύναμη, διαπιστώθηκε μεγάλη αύξηση (από 19.3MJ/kg σε 27.8MJ/kg).

Ως προς το βιοέλαιο και για τα δύο δείγματα ισχύει ότι η ανώτερη θερμογόνος δύναμη είναι υψηλή, το οποίο σημαίνει ότι είναι κατάλληλο για παραγωγή ενέργειας [6].

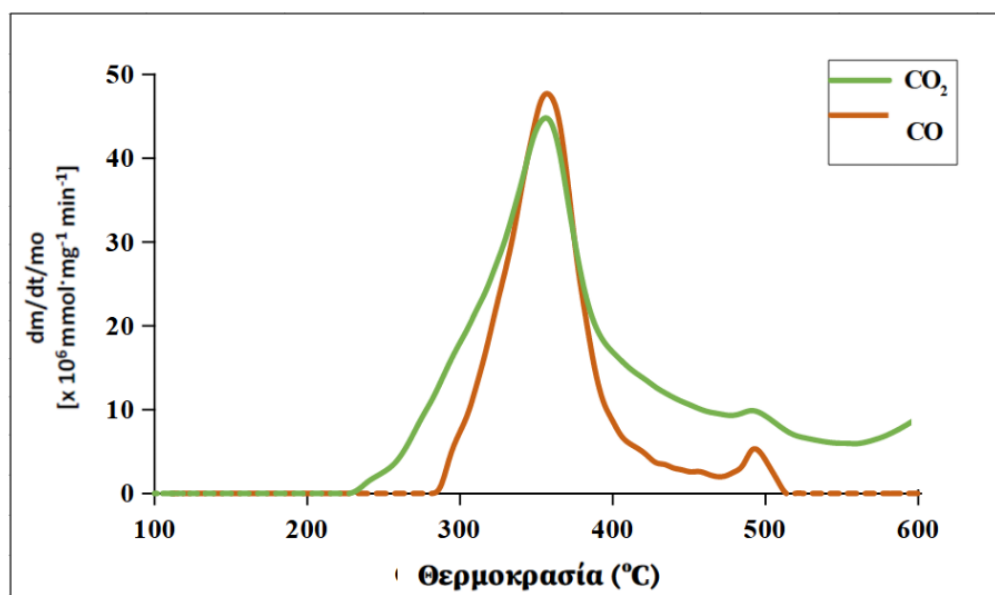
Στις Εικόνες 4.3 έως 4.6 απεικονίζονται τα διαγράμματα TG-MS της σύστασης των αερίων πυρόλυσης για τα δείγματα του ηλίανθου και της ακακίας αντίστοιχα.



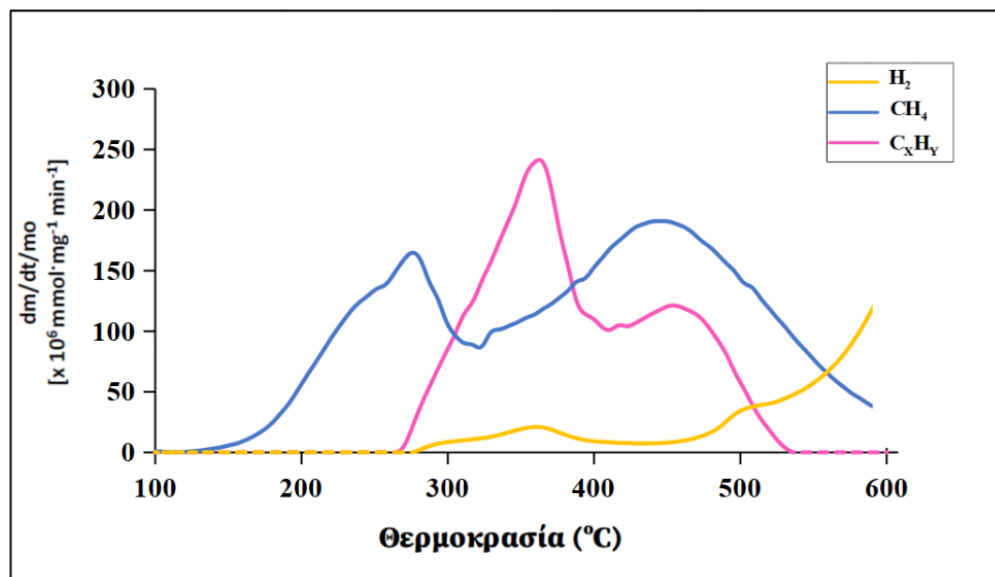
Εικόνα 4.3: Διάγραμμα TG-MS σύστασης αερίου πυρόλυσης για τον ηλιάνθο.



Εικόνα 4.4: Διάγραμμα TG-MS σύστασης αερίου πυρόλυσης για τον ηλιάνθο.



Εικόνα 4.5: Διάγραμμα TG-MS σύστασης αερίου πυρόλυσης για την ακακία.



Εικόνα 4.6: Διάγραμμα TG-MS σύστασης αερίου πυρόλυσης για την ακακία.

Από τις Εικόνες 4.3 και 4.4, παρατηρείται ότι τα αέρια που σχηματίζονται κατά την πυρόλυση του ηλιάνθου έως τους 600°C, είναι το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) μετά τους 150°C εμφανίζοντας μέγιστη τιμή στους 320°C, το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) μετά τους 200°C, το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) μετά τους 250°C όπως και οι ελαφροί

υδρογονάνθρακες ( $C_xH_y$ ) με μέγιστο στους  $350^\circ\text{C}$  και το υδρογόνο ( $H_2$ ), οποίο εμφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (μετά τους  $350^\circ\text{C}$ ) λόγω των ισχυρών δεσμών που βρίσκειται.

Για τα αέρια που σχηματίζονται κατά την πυρόλυση της ακαχίας έως τους  $600^\circ\text{C}$ , από τις Εικόνες 4.5 και 4.6, παρατηρείται ότι το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) και το μονοξείδιο του άνθρακα ( $CO$ ) εμφανίζονται μετά τους  $200^\circ\text{C}$  με μέγιστο ρυθμό στους  $350^\circ\text{C}$ . Το υδρογόνο ( $H_2$ ) πάλι εμφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (μετά τους  $350^\circ\text{C}$ ) λόγω των ισχυρών δεσμών που βρίσκειται.

### 4.3 Αεριοποίηση με Ατμό - Απόδοση και Προϊόντα

#### 4.3.1 Χωρίς δέσμευση $CO_2$

Αρχικά μελετήθηκε η αντίδραση των δειγμάτων χωρίς την προθήκη προσροφητικού μέσου ή κάποιου καταλύτη, έτσι ώστε να μπορεί να μελετηθεί η επίδραση τους όταν εφαρμοστούν στα δείγματα αυτά. Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αεριοποίηση με ατμό του εξανθρακώματος είναι οι εξής:

##### Αντιδράσεις άνθρακα ατμού



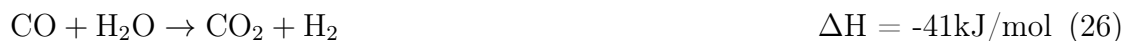
##### Αντίδραση Boudouard



##### Αντίδραση μεθανοποίησης



##### Αντίδραση μετάπτωσης ύδατος- αερίου



##### Αντίδραση αναμόρφωσης μεθανίου

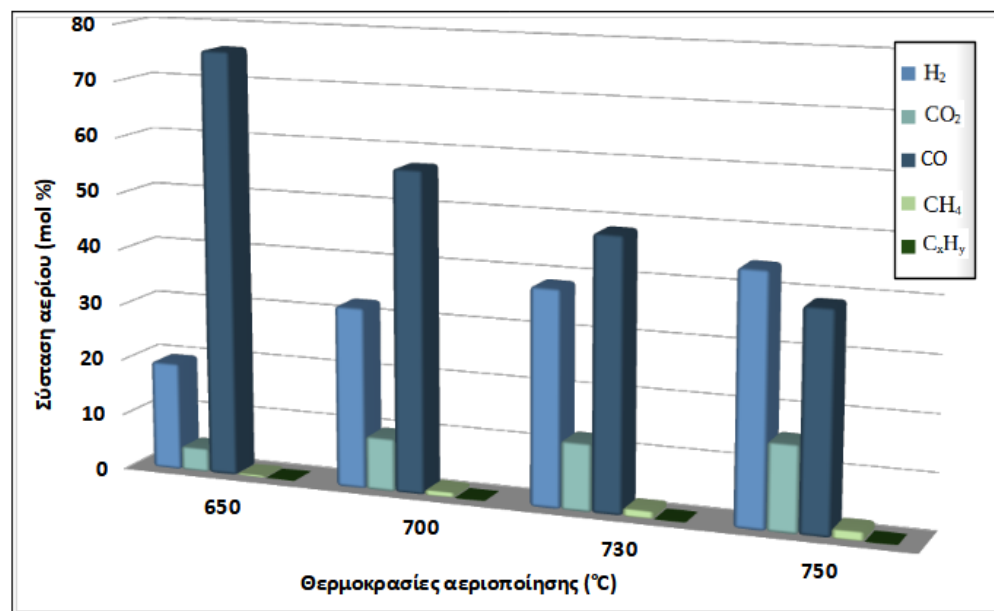


Η αντίδραση μετάπτωσης ύδατος- αερίου ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ οι αντιδράσεις μεθανοποίησης και αναμόρφωσης μεθανίου ευνοούνται σε υψηλές πιέσεις.

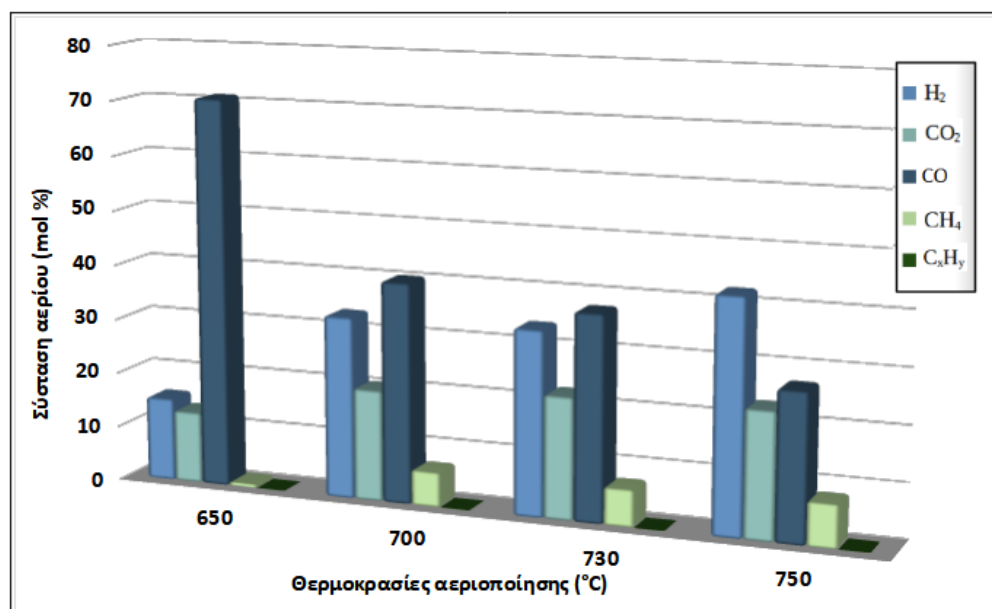
Στον Πίνακα 4.4, αλλά και στις Εικόνες 4.7 και 4.8 περιλαμβάνεται η σύσταση των αερίων σε mol % για θερμοκρασιακό εύρος 650 - 750°C, με την αντίστοιχη απόδοση, αλλά και με την ανώτερη θερμογόνου δύναμη που παρουσιάζουν.

**Πίνακας 4.4:** Μετατροπή και προϊόντα αεριοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή σε αέριο (%)	Σύσταση αερίου (mol %)					ΑΘΔ αερίου (MJ/m <sup>3</sup> )
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	
Ηλίανθος (ΗΛΙ)	650	12.4	19.4	4.3	75.8	0.4	0.04	13.17
	700	41.9	32.3	9.5	57.1	1.0	0.03	13.60
	730	56.4	38.4	12.1	48.3	1.4	0.02	12.75
	750	71.3	44.2	15.4	38.7	1.7	0.02	11.54
Ακακία (ΑΚΑ)	650	11.3	15.2	13.1	70.9	0.7	0.1	12.72
	700	37.6	33.1	20.3	40.1	6.4	0.1	12.73
	730	51.1	33.6	22.2	37.3	6.8	0.1	12.06
	750	64.2	42.2	23.0	26.8	7.9	0.1	11.43



**Εικόνα 4.7:** Σύσταση αερίου συναρτήσει των θερμοκρασιών αεριοποίησης για το δείγμα του ηλίανθου.



**Εικόνα 4.8:** Σύσταση αερίου συναρτήσει των θερμοκρασιών αεριοποίησης για το δείγμα της ακαχίας.

Από τον Πίνακα 4.4 και τις Εικόνες 4.7 και 4.8, διαπιστώνεται ως προς την σύσταση του αερίου των δύο δειγμάτων, ότι καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται το ποσοστό σε υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο αυξάνονται αντίστοιχα. Αυτό συμβαίνει καθώς ευνοούνται οι ενδόθερμες αντιδράσεις άνθρακα-ατμού και σε μικρό βαθμό η αντίδραση μεθανοποίησης. Σε αντίθεση, το ποσοστό σε μονοξείδιο του άνθρακα μειώθηκε, λόγω του ότι ευνοήθηκε η αντίδραση μετάπτωσης ύδατος-αερίου. Για το ποσοστό σε ελαφρούς υδρογονάνθρακες ισχύει ότι παρέμεινε σταθερό σε χαμηλά επίπεδα.

Σημαντική είναι επίσης η παρατήρηση ότι μετά την πυρόλυση αυξήθηκε η επιφάνεια των υλικών (για τον ηλίανθο από 2.1 m<sup>2</sup>/g σε 27.7 m<sup>2</sup>/g και για την ακαχία από 2.3 m<sup>2</sup>/g σε 257.7 m<sup>2</sup>/g [6]) και με την αύξηση της θερμοκρασίας ευνοήθηκαν οι ενδόθερμες αντιδράσεις και επομένως αυξήθηκε και η μετατροπή (από 12% στους 650°C σε 71.3% στους 750°C για τον ηλίανθο και από 11.3% στους 650°C σε 64.2% στους 750°C για την ακαχία). Γενικότερα, στο θερμοκρασιακό εύρος από 650-750°C, η ΑΘΔ έχει τιμές που κυμαίνονται από 11-13MJ/ kg και για τα δύο δείγματα.

Συγκριτικά για τα δύο δείγματα προκύπτει ότι ο ηλίανθος παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές υδρογόνου, όπως και μονοξειδίου του άνθρακα για θερμοκρασίες 650, 730 και 750°C, ενώ η ακαχία υπερτερεί σε διοξείδιο του άνθρακα και σε μεθάνιο για όλο το εύρος θερμοκρασιών από 650-750°C.

### 4.3.2 Με δέσμευση CO<sub>2</sub>

Η συμπεριφορά των δειγμάτων μελετήθηκε με την προσθήκη προσροφητικού μέσου και πιο συγκεκριμένα με την χρήση δομικών υλικών κατεδάφισης, που αναλύθηκε επαρκώς στο Κεφάλαιο 3. Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της σύστασης του αερίου συναρτήσει της θερμοκρασίας, αλλά και της ΑΘΔ με την προσθήκη δομικών υλικών κατεδάφισης σε αναλογίες Ca/C 1 και 2.

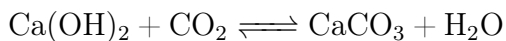
**Πίνακας 4.5:** Προϊόντα αεριοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας και του λόγου Ca/C παρουσία δομικών υλικών κατεδάφισης για τον ηλιάνθο.

Ca/C	Θερμοκρασία (°C)	Σύσταση αερίου (mol %)					ΑΘΔ αερίου (MJ/m <sup>3</sup> )
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	
1	650	11.7	0.3	87.3	0.6	0.1	13.62
	700	29.4	0.9	68.8	0.8	0.1	13.45
	730	44.8	0.6	53.2	1.3	0.1	11.50
	750	59.6	1.9	36.7	1.7	0.1	11.41
2	650	18.7	0.6	79.2	1.3	0.2	12.74
	700	33.0	1.9	63.2	1.7	0.2	13.03
	730	46.7	3.2	48.0	1.9	0.2	11.74
	750	61.0	4.2	32.6	2.0	0.2	10.39

**Πίνακας 4.6:** Προϊόντα αεριοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας και του λόγου Ca/C παρουσία δομικών υλικών κατεδάφισης για την ακακία.

Ca/C	Θερμοκρασία (°C)	Σύσταση αερίου (mol %)					ΑΘΔ αερίου (MJ/m <sup>3</sup> )
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	
1	650	16.9	0.6	81.2	1.1	0.08	12.72
	700	21.0	1.6	76.1	1.2	0.08	12.73
	730	30.4	2.1	65.6	1.7	0.08	12.06
	750	59.3	5.5	31.3	3.8	0.09	11.43
2	650	15.2	0.5	83.2	1.0	0.1	12.15
	700	20.4	2.9	75.8	0.9	0.04	12.23
	730	29.1	3.9	65.5	1.5	0.04	11.94
	750	58.0	8.7	29.7	3.6	0.03	11.42

Συγκρίνοντας τους Πίνακες 4.4, 4.5 και 4.6, απορρέουν σημαντικά συμπεράσματα που αφορούν την προσροφητική ικανότητα των δομικών υλικών κατεδάφισης. Τόσο για τον ηλίανθο όσο και για την ακαχία, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος από 650-750°C και για λόγους Ca/C 1 και 2 παρατηρήθηκε ότι έπειτα από την προσθήκη του προσροφητικού υλικού το ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα στο αέριο μειώθηκε σημαντικά. Το ποσοστό προσρόφησης για τον ηλίανθο στους 750°C και λόγο Ca/C=1 υπολογίστηκε σε 87.3%, για λόγο Ca/C=2 σε 72%, ενώ για την ακαχία στην ίδια θερμοκρασία για λόγο Ca/C=1 υπολογίστηκε σε 76.1% και για λόγο Ca/C=2 σε 62.2%. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την προσρόφηση αναφέρθηκε και στην Υποενότητα 3.1.2. Το διοξείδιο του άνθρακα αντέδρασε με το υδροξείδιο του ασβεστίου ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) και δημιουργήθηκε έτσι ανθρακικό ασβέστιο  $\text{CaCO}_3$  και υδρατμοί.

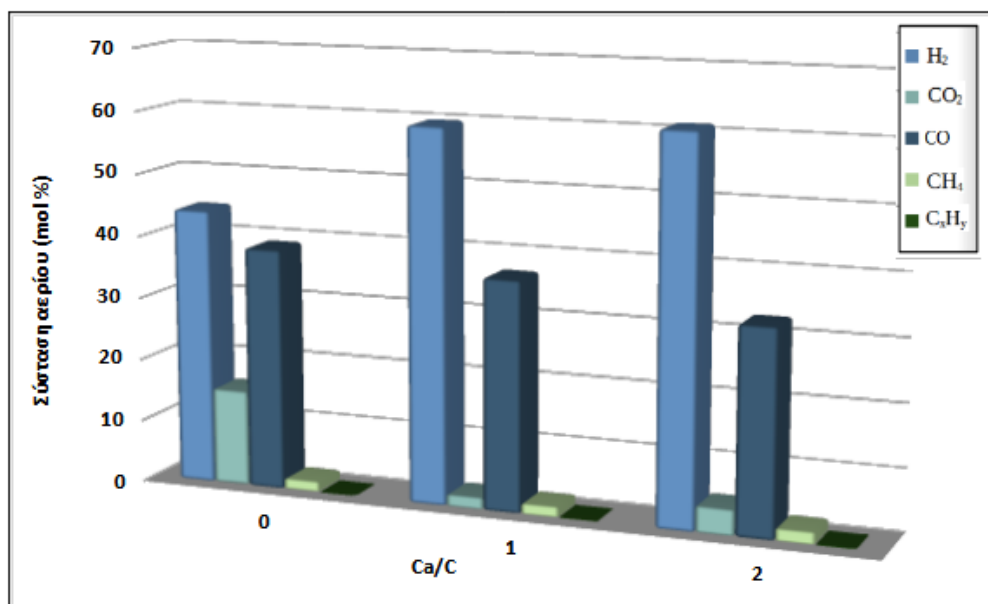


Αποτέλεσμα της αντίδρασης αυτής είναι η αύξηση των ποσοστών του αερίου σε υδρογόνο και για τα δύο δείγματα σε όλο το εύρος της θερμοκρασίας (650-750°C) με εξαίρεση την θερμοκρασία 650°C στο δείγμα του ηλίανθου. Πιο συγκεκριμένα στους 750°C και για τα δύο δείγματα με την χρήση των δομικών υλικών κατεδάφισης το ποσοστό του υδρογόνου αυξάνεται κατά 38% συγκριτικά με την περίπτωση που δεν υπάρχουν τα υλικά αυτά. Αναφορικά με το μονοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο και τους ελαφριούς υδρογονάνθρακες στους 750°C τα ποσοστά δεν διαφέρουν ιδιαίτερα με την χρήση ή χωρίς προσροφητικών υλικών.

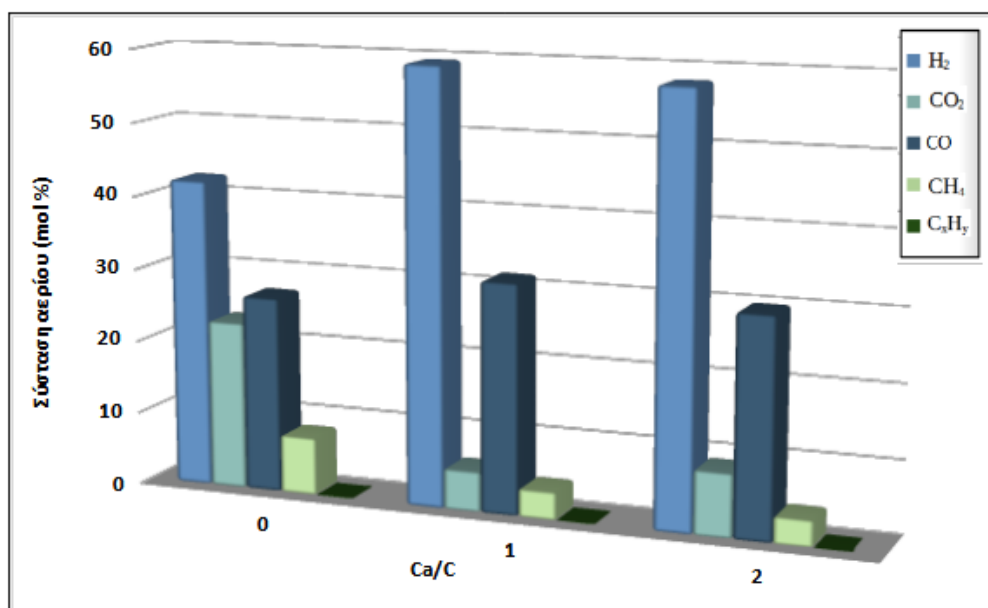
Ακόμη, από την σύγκριση των Πινάκων διαπιστώθηκε ότι για λόγο Ca/C=1 λαμβάνονται τα καλύτερα αποτελέσματα παραγωγής  $\text{H}_2$  αναλογικά με το  $\text{CO}_2$  και για αυτό επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί στα υπόλοιπα πειράματα. Επίσης, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία για οποιοδήποτε λόγο Ca/C, τα ποσοστά του αερίου σε υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο αυξάνονται, ενώ του μονοξειδίου του άνθρακα μειώνεται. Οι μεταβολές αυτές υποδηλώνουν την εύνοια κατά κύριο λόγο των αντιδράσεων άνθρακα-ατμού και μετάπτωσης ύδατος-αερίου και λιγότερο των αντιδράσεων μεθανοποίησης και αναμόρφωσης μεθανίου.

Μια ακόμη διαπίστωση για το θερμοκρασιακό εύρος από 700-750°C είναι η μείωση του ρυθμού απορρόφησης του  $\text{CO}_2$ , το οποίο οφείλεται στην αποσύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου  $\text{CaCO}_3$ . Παρατηρήθηκε ότι για λόγο Ca/C=2 υπήρχε κορεσμός του προσροφητικού υλικού, καθώς το δείγμα δεν μπορούσε να απορροφήσει άλλο το διοξείδιο του άνθρακα. Οι διαπιστώσεις αυτές παρατηρούνται και στις Εικόνες 4.9-4.10 που αναπαριστάται η σύσταση του αερίου συναρτήσει του λόγου Ca/C με τιμές 0, 1 και 2 και για θερμοκρασία 750°C.





**Εικόνα 4.9:** Σύσταση αερίου συναρτήσει του λόγου Ca/C για το δείγμα του ηλιάνθου για θερμοκρασία 750°C.



**Εικόνα 4.10:** Σύσταση αερίου συναρτήσει του λόγου Ca/C για το δείγμα της ακαχίας για θερμοκρασία 750°C.

## 4.4 Αεριοποίηση με Ατμό παρουσία Καταλύτη και Δέσμευση CO<sub>2</sub>

### 4.4.1 Καταλύτης CeO<sub>2</sub>

Ύστερα από τη προσθήκη του προσροφητικού υλικού, η αντίδραση της αεριοποίησης ενισχύθηκε με καταλύτη CeO<sub>2</sub>. Στους Πίνακες 4.7, 4.8 και στις Εικόνες 4.11, 4.12, απεικονίζονται οι αποδόσεις και τα προϊόντα της αεριοποίησης για ποσοστά χρήσης του καταλύτη 10, 20 και 30% κ.β. του CaO, με λόγο των δομικών υλικών κατεδάφισης Ca/C=1 για τα δείγματα του ηλίανθου και της ακακίας.

**Πίνακας 4.7:** Μετατροπή και προϊόντα αεριοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ποσότητας του CeO<sub>2</sub>, παρουσία δομικών υλικών κατεδάφισης, με λόγο Ca/C=1, για τον ηλίανθο.

Ποσοστό Καταλύτη (%wv)	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή (%)	Σύσταση αερίου (mol %)					ΑΘΔ αερίου (MJ/m <sup>3</sup> )
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	
0	650	12.4	11.7	0.3	87.3	0.6	0.1	13.62
	700	41.9	29.4	0.9	68.8	0.8	0.1	13.45
	730	56.4	44.8	0.6	53.2	1.3	0.1	11.50
	750	71.3	59.6	1.9	36.7	1.7	0.1	11.41
10	650	12.5	41.6	0.8	56.3	1.3	0.04	12.75
	700	42.0	63.5	1.0	32.4	3.1	0.03	12.36
	730	56.3	67.2	1.5	28.3	3.0	0.02	12.02
	750	71.2	62.6	7.5	27.9	2.1	0.01	11.24
20	650	12.5	44.9	1.0	52.7	1.4	0.04	12.88
	700	42.7	69.5	1.1	26.0	3.2	0.03	12.98
	730	57.5	70.6	1.6	24.5	3.2	0.02	12.34
	750	72.5	66.6	2.3	28.2	2.9	0.02	11.43
30	650	12.6	41.6	0.9	50.5	0.8	50.5	12.77
	700	43.5	65.4	1.5	29.8	3.2	29.8	12.50
	730	58.7	74.5	1.5	20.0	3.9	20.0	12.07
	750	73.3	74.3	2.2	21.4	2.0	0.1	11.95

Από τους Πίνακες 4.7 και 4.8 συγκριτικά με τον Πίνακα 4.4, παρατηρείται ότι με την προσθήκη καταλύτη CeO<sub>2</sub>, η μετατροπή του αερίου αυξάνεται λίγο (για τον ηλίανθο από 71.3% χωρίς καταλύτη σε 73.3%, με ποσοστό καταλύτη 30% για θερμοκρασία 750°C και από 64.2% χωρίς καταλύτη σε 67.1% με ποσοστό καταλύτη 30% για την ίδια θερμοκρασία για την ακακία).

Με την αύξηση της μετατροπής αυξήθηκε το ποσοστό του υδρογόνου και μειώθηκε το ποσοστό του μονοξειδίου του άνθρακα αρκετά. Η αύξηση του υδρογόνου

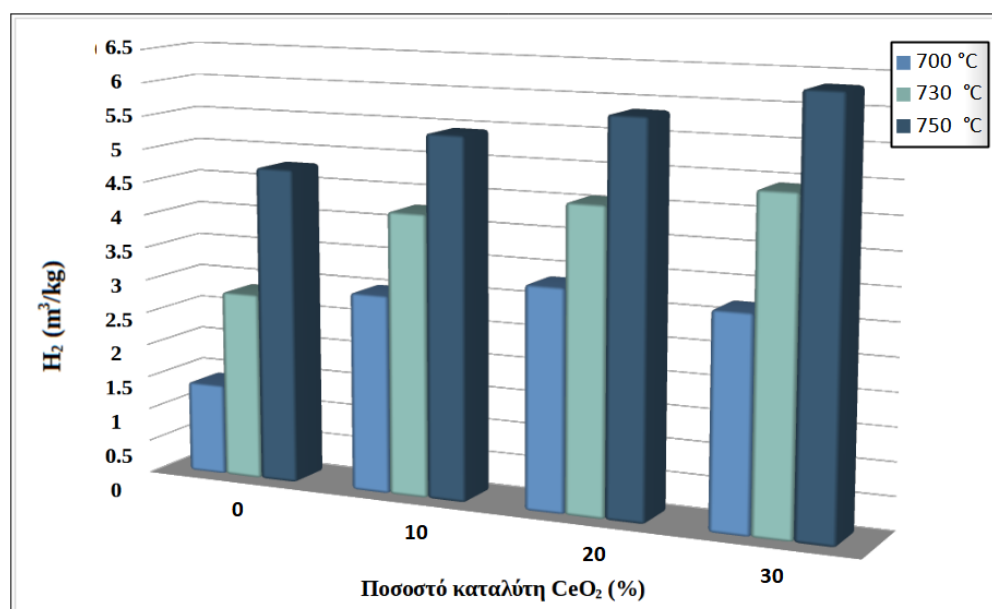
για τον ηλίανθο για ποσοστό καταλύτη 30% κ.β. του CaO είναι από 59.6% σε 74.3% για θερμοκρασία 750°C. Για την ακακία σε ποσοστό καταλύτη 20% κ.β. του CaO, το ποσοστό του υδρογόνου από 59.3% αυξήθηκε σε 73.0% για θερμοκρασία 750°C. Ο λόγος αυτών των αυξομειώσεων είναι η ενίσχυση των αντιδράσεων άνθρακα-ατμού, αλλά και μετάπτωσης ύδατος-αερίου. Αποτέλεσμα των αυξομειώσεων αυτών είναι η ανώτερη θερμογόνος δύναμη να μην μεταβληθεί ιδιαίτερα.

Όπως γίνεται αντιληπτό, για τον ηλίανθο ισχύει ότι σε θερμοκρασία 750°C και ποσοστό καταλύτη 30% κ.β. του CaO, παράχθηκε το μέγιστο ποσοστό σε H<sub>2</sub> (74.3%), ενώ για την ακακία για ποσοστό καταλύτη 20% κ.β. του CaO και ίδια θερμοκρασία παράχθηκε το μέγιστο ποσοστό σε H<sub>2</sub> (73.0%).

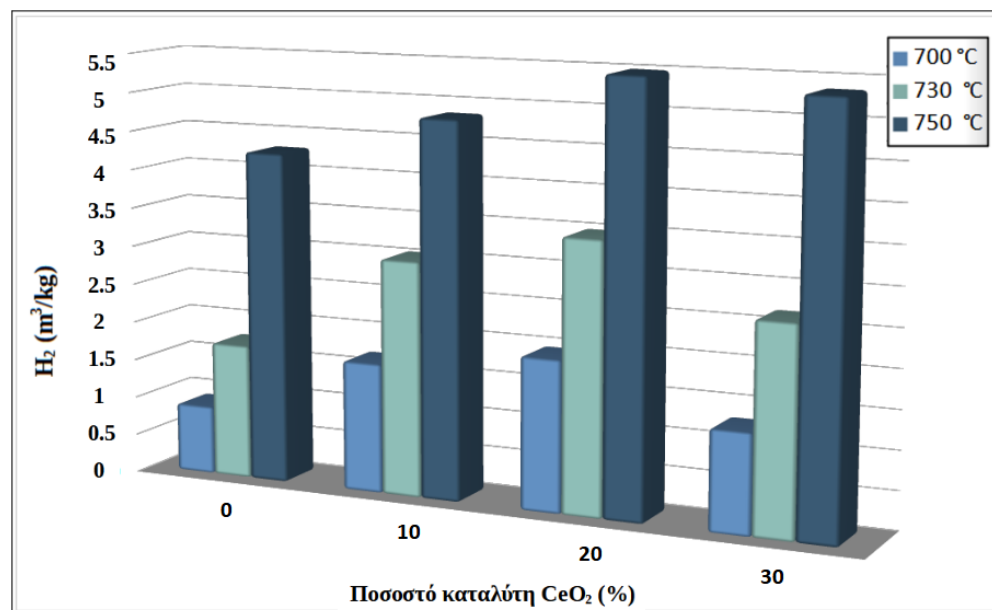
**Πίνακας 4.8:** Μετατροπή και προϊόντα αεριοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ποσότητας του CeO<sub>2</sub>, παρουσία δομικών υλικών κατεδάφισης, με λόγο Ca/C=1 για την ακακία.

Ποσοστό Καταλύτη (%wv)	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή (%)	Σύσταση αερίου (mol %)					ΑΘΔ αερίου (MJ/m <sup>3</sup> )
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	
0	650	11.3	16.9	0.5	81.4	1.7	0.05	12.72
	700	37.6	21.0	1.6	54.8	3.4	0.05	12.73
	730	51.1	30.4	2.5	36.8	5.4	0.06	12.06
	750	64.2	59.3	5.2	13.5	6.2	0.04	11.43
10	650	11.5	16.3	0.5	81.5	1.7	0.05	12.71
	700	38.6	38.6	1.6	54.8	3.4	0.05	12.72
	730	51.9	51.9	2.5	36.8	5.4	0.06	12.06
	750	65.6	65.6	5.2	16	6.2	0.06	11.43
20	650	11.8	17.3	0.4	81.7	0.5	0.06	12.72
	700	39.3	44.2	1.8	50.5	3.4	0.07	12.73
	730	53.0	58.4	2.6	33.4	5.3	0.09	12.07
	750	66.8	73.0	5.1	10.6	6.2	0.09	11.44
30	650	11.9	18.4	0.6	79.2	1.7	0.07	12.72
	700	39.6	28.9	1.7	65.9	3.3	0.08	12.73
	730	53.3	44.4	2.8	46.6	5.0	0.08	12.08
	750	67.1	70.9	5.7	16.1	6.4	0.09	11.44

Πρωτού δημιουργηθούν τα διαγράμματα υπολογίστηκε η απόδοση σε υδρογόνο (m<sup>3</sup>/kg) για τις θερμοκρασίες 700, 730 και 750°C σε κάθε ποσοστό. Στις Εικόνες 4.9 και 4.10 παρουσιάζεται η απόδοση του H<sub>2</sub> (σε m<sup>3</sup>/kg) συναρτήσει του ποσοστού καταλύτη CeO<sub>2</sub> για το δείγμα του ηλίανθο και της ακακίας, αντίστοιχα.



Εικόνα 4.11: Απεικόνιση απόδοσης σε υδρογόνο συναρτήσει του ποσοστού καταλύτη  $CeO_2$  για το δείγμα του ηλίου.



Εικόνα 4.12: Απεικόνιση απόδοσης σε υδρογόνο συναρτήσει του ποσοστού καταλύτη  $CeO_2$  για το δείγμα της ακακίας.

Από τις Εικόνες 4.11 και 4.12, διαπιστώνεται ότι η απόδοση σε υδρογόνο με την προσθήκη του  $CeO_2$  στο δείγμα του ηλίου, σε θερμοκρασιακό εύρος από 700 έως 750°C, αυξάνεται καθώς αυξάνεται το ποσοστό του καταλύτη. Μεγαλύτερη απόδοση εμφανίζει το ποσοστό καταλύτη 20%, με απόδοση στους 700°C 3.3  $m^3/kg$ , στους

730°C 4.6 m<sup>3</sup>/kg και στους 750°C 5.84 m<sup>3</sup>/kg.

Για την αχαχία παρατηρείται η ίδια τάση αύξησης με τον ηλίανθο, με μόνη διαφορά ότι παρατηρείται κορεσμός για όλο το εύρος των θερμοκρασιών (700-750°C), για ποσοστό καταλύτη 30%. Ομοίως με τον ηλίανθο, το ποσοστό καταλύτη που εμφανίζει καλύτερες αποδόσεις σε υδρογόνο για την αχαχία είναι 20%, με ποσότητα στους 700°C 2.0 m<sup>3</sup>/kg, στους 730°C 3.5 m<sup>3</sup>/kg και στους 750°C 5.5 m<sup>3</sup>/kg.

Συγκρίνοντας τα δύο δείγματα η απόδοση σε υδρογόνο του ηλίανθου παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές για όλο το θερμοκρασιακό εύρος αεριοποίησης (700-750°C) από ότι της αχαχίας.

#### 4.4.2 Καταλύτης Ερυθρά Ιλύς

Εκτός από την προσθήκη καταλύτη CeO<sub>2</sub> εξετάστηκε και η ερυθρά ιλύς για να διαπιστωθεί η καταλυτική της δράση. Στους Πίνακες 4.9, 4.10 και στις Εικόνες 4.11-4.12, απεικονίζονται οι αποδόσεις, η ΑΘΔ και τα προϊόντα της αεριοποίησης για ποσοστά χρήσης του καταλύτη 10, 20 και 30% κ.β. του CaO, με λόγο Ca/C=1 για τα δείγματα του ηλίανθου και της αχαχίας, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος της αεριοποίησης 650-750°C.

**Πίνακας 4.9:** Μετατροπή και προϊόντα αεριοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ποσότητας της ερυθράς ιλύος, παρουσία δομικών υλικών κατεδάφισης με λόγο Ca/C=1, για τον ηλίανθο.

Ποσοστό Καταλύτη (%wv)	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή (%)	Σύσταση αερίου (mol %)					ΑΘΔ αερίου (MJ/m <sup>3</sup> )
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	
0	650	12.4	11.7	0.3	87.3	0.6	0.1	13.62
	700	41.9	29.4	0.9	68.8	0.8	0.1	13.45
	730	56.4	44.8	0.6	53.2	1.3	0.1	11.50
	750	71.3	59.6	1.9	36.7	1.7	0.1	11.41
10	650	12.4	12.7	0.4	86	0.73	0.19	12.70
	700	41.9	40.8	1.3	55.8	1.79	0.13	12.59
	730	56.4	61	3.2	31	4.4	0.1	12.53
	750	71.3	65.4	2.4	27.4	4.7	0.1	12.29
20	650	12.4	25.8	0.5	73.0	0.52	0.07	12.31
	700	41.9	54.4	2.5	41.4	1.83	0.05	12.05
	730	56.4	75.6	2.8	17.1	4.2	0.04	12.34
	750	71.3	77.1	2.9	14.0	4.6	0.03	12.40
30	650	12.4	12.7	0.6	85.4	1.1	0.2	12.83
	700	41.9	26.7	1.3	70.4	1.5	0.2	12.65
	730	56.4	36.1	3.5	57.8	2.3	0.09	12.58
	750	71.3	61.6	2.6	30.3	4.6	0.1	12.06

**Πίνακας 4.10:** Μετατροπή και προϊόντα αεριοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ποσότητας ερυθράς ιλύος, παρουσία δομικών υλικών κατεδάφισης με λόγο Ca/C=1 για την ακαχία

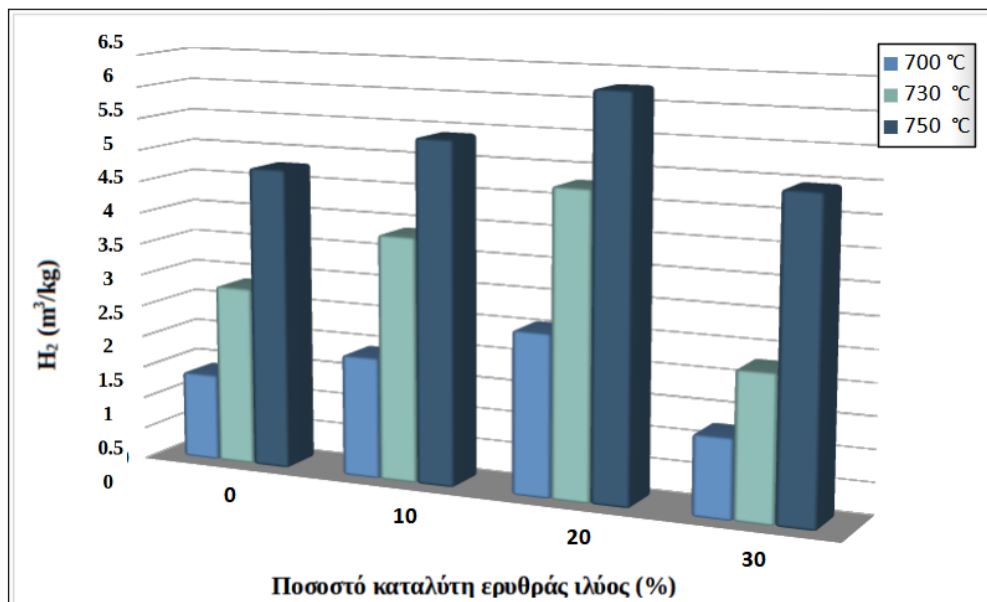
Ποσοστό Καταλύτη (%wv)	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή (%)	Σύσταση αερίου (mol %)					ΑΘΔ αερίου (MJ/m <sup>3</sup> )
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	
0	650	11.3	16.9	0.5	81.4	1.7	0.05	12.72
	700	37.6	21.0	1.6	54.8	3.4	0.05	12.73
	730	51.1	30.4	2.5	36.8	5.4	0.06	12.06
	750	64.2	59.3	5.2	13.5	6.2	0.04	11.43
10	650	11.3	15.0	0.5	83.4	1.0	0.08	12.76
	700	37.6	22.0	1.5	75.3	1.1	0.08	12.70
	730	51.1	32.8	2.5	62.7	1.9	0.08	12.14
	750	64.2	59.6	5.5	31.0	3.8	0.09	11.42
20	650	11.3	12.9	0.3	86.5	0.2	0.07	12.79
	700	37.6	21.3	1.6	76.1	0.9	0.07	12.60
	730	51.1	34.3	2.4	60.8	2.4	0.08	12.92
	750	64.2	60.7	5.3	30.2	3.7	0.09	12.07
30	650	11.3	17.9	0.5	86.5	0.9	0.06	12.72
	700	37.6	35.1	1.6	61.7	1.5	0.06	12.73
	730	51.1	50.7	2	45.1	2.1	0.06	12.06
	750	64.2	74.8	5.4	14.8	4.9	0.07	11.43

Από τους Πίνακες 4.9 και 4.10 συγκριτικά με τον Πίνακα 4.4, διαπιστώνεται ότι με την προσθήκη της ερυθράς ιλύος δεν αυξήθηκε η μετατροπή για κανένα από τα δύο δείγματα. Παρόλα αυτά, παρατηρήθηκε αύξηση του υδρογόνου και για τα δύο δείγματα και μείωση του μονοξειδίου του άνθρακα για τον ηλίανθο μόνο. Πιο συγκεκριμένα για τον ηλίανθο σε θερμοκρασία 750°C και ποσοστό καταλύτη 20% κ.β. του CaO, το υδρογόνο αυξήθηκε από 59.6% σε 77.1%. Για την ακαχία, στην ίδια θερμοκρασία και ποσοστό καταλύτη 30% κ.β. του CaO, το υδρογόνο αυξήθηκε από 59.3% σε 74.8%. Οι αυξομειώσεις αυτές έχουν ως αποτέλεσμα η ανώτερη θερμογόνος δύναμη να μην μεταβληθεί ιδιαίτερα.

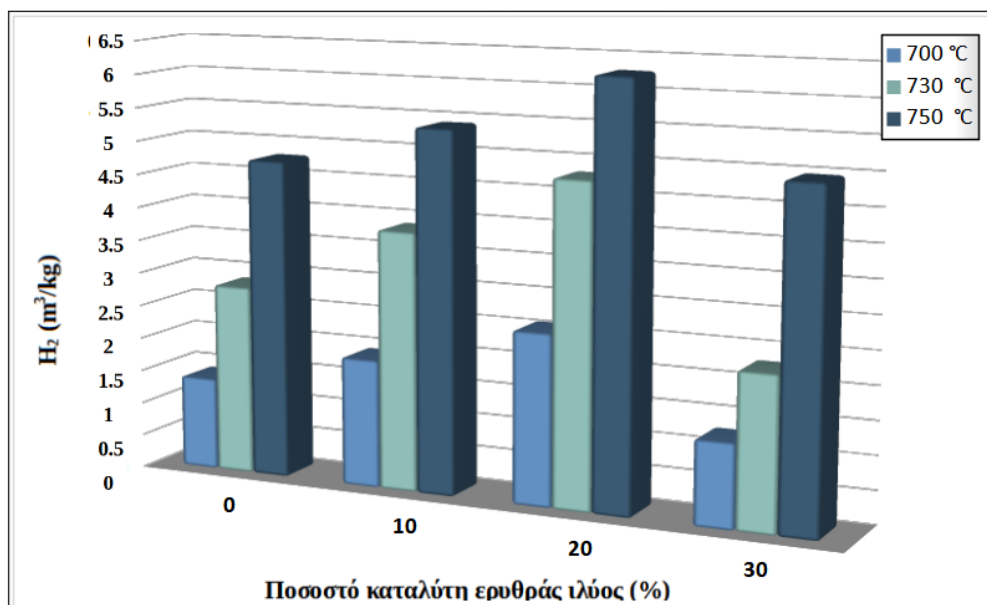
Συνολικά, με την αύξηση του υδρογόνου μειώνεται το μονοξείδιο του άνθρακα στην ακαχία για όλα τα ποσοστά του καταλύτη, ενώ για τον ηλίανθο αυτό συμβαίνει έως το ποσοστό 20% του καταλύτη. Επίσης, αυξήθηκε το ποσοστό του υδρογόνου με την αύξηση της θερμοκρασίας για συγκεκριμένα ποσοστά του καταλύτη, ενώ συγχρόνως το ποσοστό του μονοξειδίου του άνθρακα μειώθηκαν.

Για τον ηλίανθο ισχύει ότι σε θερμοκρασία 750°C και ποσοστό καταλύτη 20% της ερυθράς ιλύος, παράχθηκε το μέγιστο ποσοστό σε υδρογόνο (77.1%), ενώ για την ακαχία για ποσοστό καταλύτη 30% της ερυθράς ιλύος και ίδια θερμοκρασία παράχθηκε το μέγιστο ποσοστό σε H<sub>2</sub> (74.8%).

Στις Εικόνες 4.13 με 4.14, απεικονίζεται η απόδοση σε  $H_2$  συναρτήσει του ποσοστού καταλύτη ερυθράς ιλύος για τα δύο δείγματα, σε θερμοκρασίες από 700 - 750°C.



Εικόνα 4.13: Απόδοση σε  $H_2$  συναρτήσει του ποσοστού καταλύτη ερυθράς ιλύος για το δείγμα του ηλίανθου.



Εικόνα 4.14: Απόδοση σε  $H_2$  συναρτήσει του ποσοστού καταλύτη ερυθράς ιλύος για το δείγμα της αραχίας.

Από τις Εικόνες 4.11 και 4.12, διαπιστώνεται ότι η απόδοση του υδρογόνου με την προσθήκη ερυθράς ιλύος για τον ηλίανθο, σε θερμοκρασιακό εύρος από 700 έως 750°C, αυξάνεται όσο αυξάνεται και το ποσοστό του καταλύτη έως 20% της ποσότητας του. Για 30% του καταλύτη η ποσότητα του υδρογόνου μειώνεται, καθώς το δείγμα είναι κορεσμένο. Μεγαλύτερη απόδοση εμφανίζει το ποσοστό καταλύτη 20%, με τιμή στους 700°C 2.6 m<sup>3</sup>/kg, στους 730°C 4.8 m<sup>3</sup>/kg και στους 750°C 6.3 m<sup>3</sup>/kg.

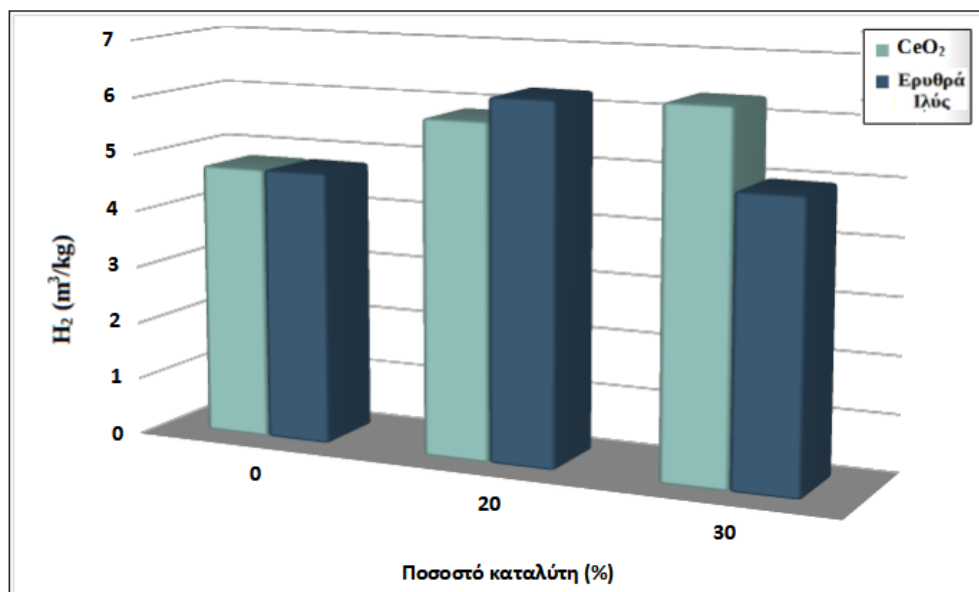
Στην περίπτωση της ακαχίας, καθώς προστίθεται η ερυθρά ιλύς παρατηρείται αύξηση της απόδοσης του υδρογόνου, για θερμοκρασίες 700 έως 750°C, έως ότου ο καταλύτης να έχει ποσοστό 30%. Το ποσοστό καταλύτη που εμφανίζει καλύτερες αποδόσεις σε υδρογόνο είναι 20%, με τιμή στους 700°C 1.5 m<sup>3</sup>/kg, στους 730°C 2.9 m<sup>3</sup>/kg και στους 750°C 5.4 m<sup>3</sup>/kg.

Γενικότερα, εντοπίζεται ότι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνονται και οι τιμές του υδρογόνου των αντίστοιχων ποσοστών της ερυθράς ιλύος. Η απόδοση σε υδρογόνο του ηλίανθου παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές για όλο το θερμοκρασιακό εύρος αεριοποίησης (700-750°C), με εξαίρεση το ποσοστό 30% του καταλύτη, στο οποίο η ακαχία εμφανίζει αυξημένες τιμές. Αυτό καθιστά την ερυθρά ιλύ καταλληλότερο καταλύτη για το δείγμα του ηλίανθου σε περιπτώσεις ποσοστών 10 και 20% του καταλύτη.

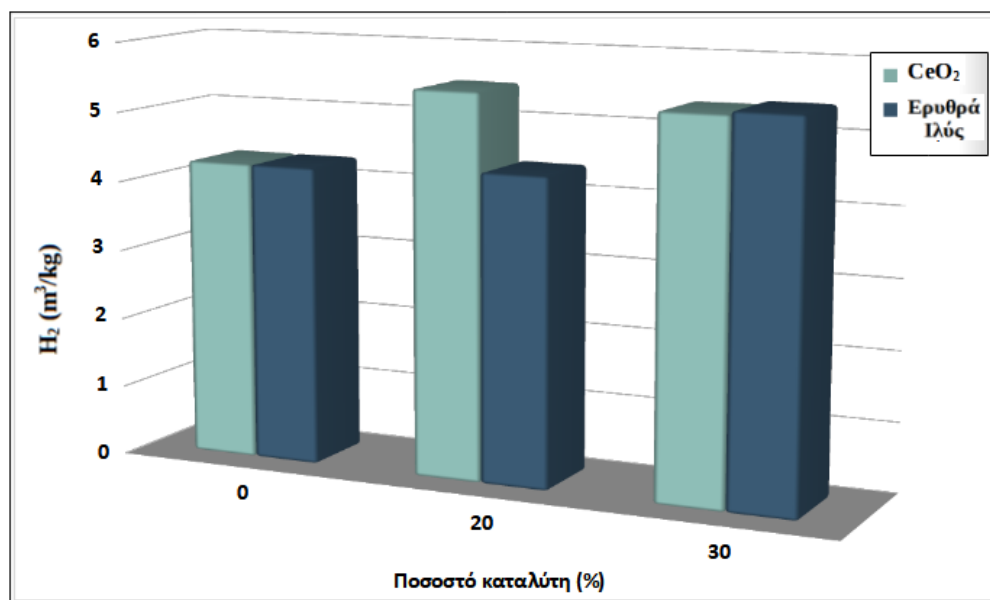
#### **4.5 Σύγκριση Καταλυτών κατά την αεριοποίηση με ατμό παρουσία CeO<sub>2</sub> και ερυθράς ιλύος**

Για να διαπιστωθεί ποιος καταλύτης αυξάνει την απόδοση σε υδρογόνο ή αέριο σύνθεσης κατά την αεριοποίηση, πρέπει να γίνουν οι αντίστοιχες συγκρίσεις για το κάθε δείγμα σε ίδιες συνθήκες. Στις Εικόνες 4.15 και 4.16 παρουσιάζεται η σύγκριση των καταλυτών, ως προς την απόδοση τους σε υδρογόνο, για τα αντίστοιχα ποσοστά καταλυτών 20 και 30% και σε θερμοκρασία 750°C.





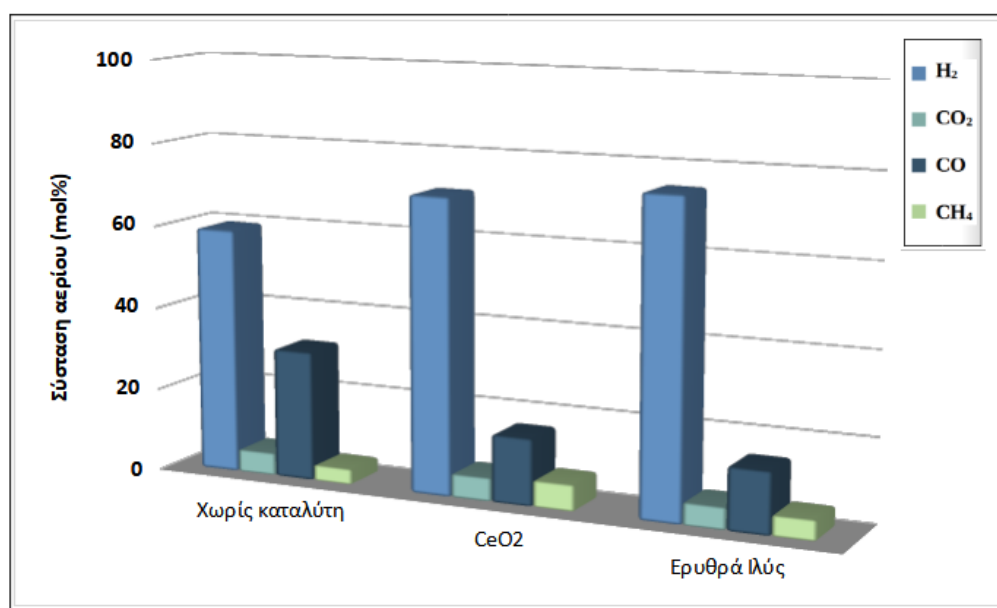
Εικόνα 4.15: Απόδοση σε H<sub>2</sub> συναρτήσει του ποσοστού καταλύτη για το δείγμα του ηλιανθού στους 750°C.



Εικόνα 4.16: Απόδοση σε H<sub>2</sub> συναρτήσει του ποσοστού καταλύτη για το δείγμα της ακαχίας στους 750°C.

Από τις Εικόνες 4.15 και 4.16, διαπιστώνεται ότι και για τα δύο δείγματα η προσθήκη καταλυτών αυξάνει την απόδοση του υδρογόνου. Πιο συγκεκριμένα, για το δείγμα του ηλίανθου στους 750°C φαίνεται ότι μεγαλύτερη απόδοση υδρογόνου δίνει ο καταλύτης της ερυθράς ιλύς και μάλιστα σε ποσοστό 20% του CaO (6.3 m<sup>3</sup>/kg), ενώ για την ακαχία ο καταλύτης CeO<sub>2</sub> (5.5 m<sup>3</sup>/kg) στο ίδιο ποσοστό και θερμοκρασία.

Στις Εικόνες 4.17-4.18 παρουσιάζεται η σύσταση του αερίου (mol%) για 3 περιπτώσεις, δηλαδή χωρίς καταλύτη, για ύπαρξη καταλύτη CeO<sub>2</sub> και για ύπαρξη ερυθράς ιλύς, με ποσοστό 20% των καταλυτών και για θερμοκρασία 750°C.

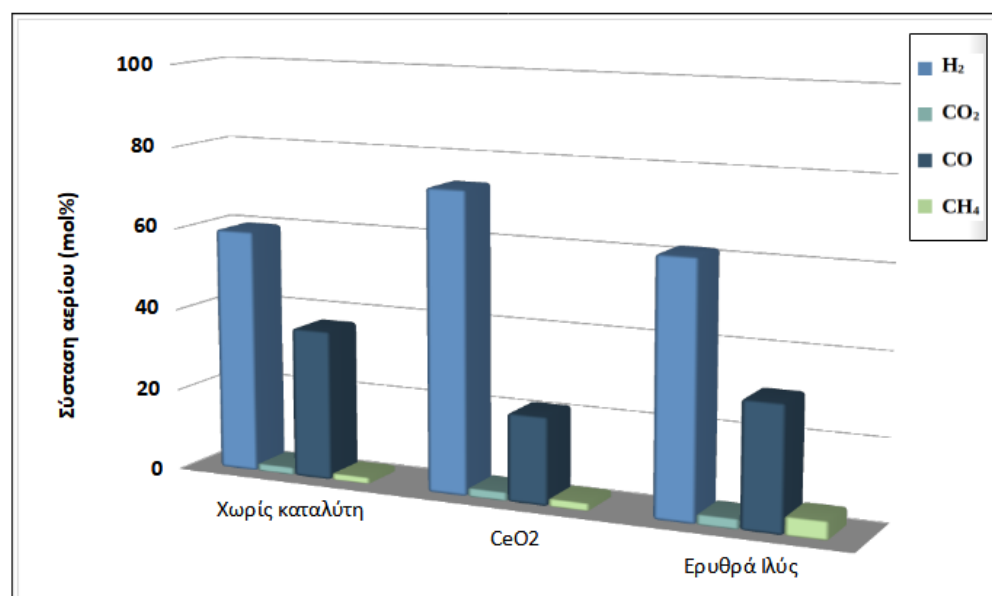


**Εικόνα 4.17:** Σύσταση αερίων (mol%) συναρτήσει της ύπαρξης ή μη καταλύτη για το δείγμα του ηλίανθου στους 750°C και ποσοστό 20% των καταλυτών.

Από τις Εικόνες 4.17 και 4.18 διαπιστώνεται ότι με την προσθήκη καταλυτών, το ποσοστό του υδρογόνου στο μίγμα των αερίων αυξήθηκε σημαντικά στους 750°C (από 59.6% χωρίς καταλύτη, σε 66.6-77.1% με καταλύτη για τον ηλίανθο και σε 60.7-73% με καταλύτη για την ακαχία). Το ποσοστό του μονοξειδίου του άνθρακα μειώθηκε, υποδηλώνοντας ότι ευνοήθηκαν οι ενδόθερμες αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου (αντιδράσεις άνθρακα ατμού) και η χημική ισορροπία της αντίδρασης μετάπτωσης ύδατος- αερίου μετατοπίστηκε προς τα δεξιά. Παρατηρείται ακόμη ότι χωρίς καταλύτη τα καλύτερα αποτελέσματα ως προς την ποσότητα σε υδρογόνο, δίνει το δείγμα του ηλίανθου στους 750°C (59.6%). Όταν χρησιμοποιείται το CeO<sub>2</sub>, η ακαχία στους 750°C επιτυγχάνει ποσοστό υδρογόνου 73%, ενώ για το δείγμα του ηλίανθου στην ίδια θερμοκρασία το ποσοστό υδρογόνου είναι 66.6%. Για την ερυθρά ιλύ ισχύει ότι

μεγαλύτερη τιμή υδρογόνου επιτυγχάνεται από τον ηλίανθο στους 750°C (77.1%), ενώ για ίδια θερμοκρασία η ακακία εμφανίζει ποσοστό υδρογόνου 60.7%. Συνεπώς, ο καταλληλότερος καταλύτης σε θερμοκρασία 750°C για το δείγμα του ηλίανθου φαίνεται να είναι η ερυθρά ιλύς, ενώ για την ακακία το  $\text{CeO}_2$ .

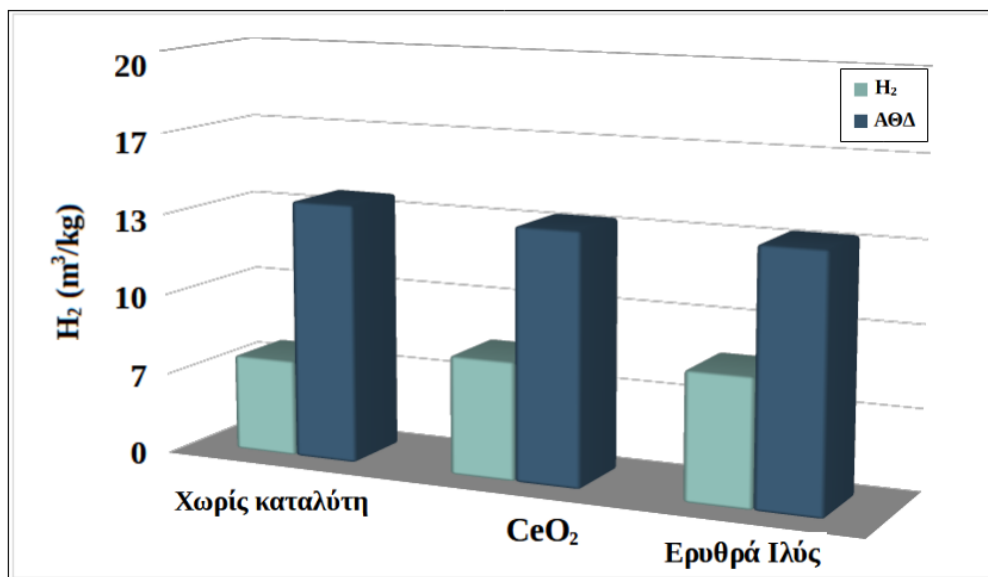
Τέλος, τα χαμηλά ποσοστά των δειγμάτων σε μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα στο αέριο προϊόν, παρέχει σημαντικά πλεονεκτήματα ως προς την παραγωγή υδρογόνου από αυτά για την χρήση του ως καύσιμο, στην παραγωγή συνθετικών βιοκαυσίμων, αλλά και στην παραγωγή χημικών προστιθέμενης αξίας [84].



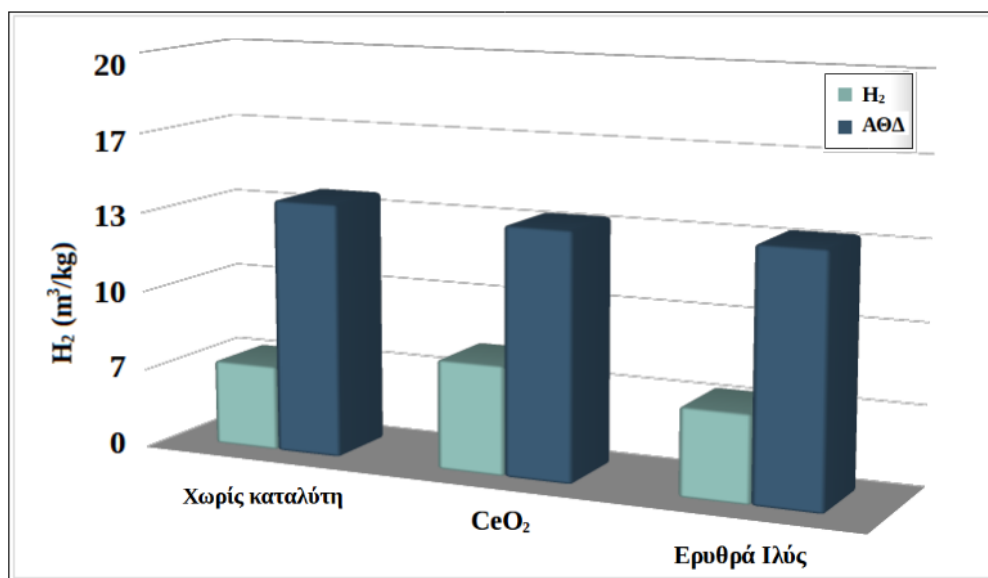
**Εικόνα 4.18:** Σύσταση αερίων (mol%) συναρτήσει της ύπαρξης ή μη καταλύτη για το δείγμα της ακακίας στους 750°C και ποσοστό 20% των καταλυτών.

Στις Εικόνες 4.19-4.20 παρουσιάζεται η σύγκριση των καταλυτών ως προς την απόδοση σε  $\text{H}_2$  ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ) και την ΑΘΔ των δύο δειγμάτων για θερμοκρασία 750°C και σε ποσοστό καταλύτη 20% κ.β. του  $\text{CaO}$ .

Από τις Εικόνες 4.19 και 4.20 παρατηρείται ότι η προσθήκη καταλυτών και για τα δύο δείγματα εμφανίζει αυξημένες αποδόσεις υδρογόνου για θερμοκρασία 750°C και ποσοστό καταλύτη 20%. Το ίδιο όμως δεν ισχύει για την ανώτερη θερμογόνου δύναμη όπου εμφανίζει πολύ μικρές μεταβολές (από 12.8  $\text{MJ}/\text{m}^3$  σε 12.3  $\text{MJ}/\text{m}^3$  και για τα δύο δείγματα). Μέγιστη απόδοση σε  $\text{H}_2$  για τον ηλίανθο παρουσιάζει η προσθήκη του καταλύτη της ερυθράς ιλύος (6.3  $\text{m}^3/\text{kg}$ ), ενώ για την ακακία ο καταλύτης του  $\text{CeO}_2$  (5.5  $\text{m}^3/\text{kg}$ ).



Εικόνα 4.19: Σύγκριση καταλυτών ως προς την απόδοση σε  $H_2$  και την  $AΘΔ$  για το δείγμα του ηλιανθού στους 750°C.



Εικόνα 4.20: Σύγκριση καταλυτών ως προς την απόδοση σε  $H_2$  και την  $AΘΔ$  για το δείγμα της ακαχίας στους 750°C.

## 5. Συμπεράσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο αναφέρονται τα συμπεράσματα που απορρέουν από την διεξαγωγή του πειράματος της καταλυτικής αεριοποίησης αγροτικών και δασικών αποβλήτων για παραγωγή αερίου καυσίμου με την χρήση δομικών υλικών κατεδάφισης για την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα. Τα συμπεράσματα αυτά παρουσιάζονται παρακάτω.

Μετά από την πυρόλυση στους 600°C παρατηρήθηκαν τα εξής στα εξανθρακώματα των υπό μελέτη υλικών:

- Τα ποσοστά του μόνιμου άνθρακα και της τέφρας αυξήθηκαν σημαντικά σε σχέση με το αρχικό υλικό. Επίσης δεν υπήρχε καθόλου θείο και στα δύο δείγματα, και η θερμογόνος δύναμη ήταν αυξημένη.

Κατά την διαδικασία της αεριοποίησης μέχρι τους 750°C, χωρίς την προσθήκη δομικών υλικών κατεδάφισης και καταλυτών, διαπιστώθηκαν τα εξής:

- Η μετατροπή σε αέριο ήταν αρκετά υψηλή και για τα δύο δείγματα (71.3% και 64.2%) αντίστοιχα.
- Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξήθηκαν τα ποσοστά των δειγμάτων σε υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο.
- Ο ηλίανθος παρουσίασε ποσοστά υδρογόνου 44.2%, μονοξειδίου του άνθρακα 38.7%, διοξειδίου του άνθρακα 15.4% και μεθανίου 1.7% για θερμοκρασία 750°C, ενώ η ακακία 42.2%, 26.8%, 23% και 7.9% αντίστοιχα.

Ύστερα από την προσθήκη δομικών υλικών κατεδάφισης, εντοπίστηκαν τα εξής:

- Σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος ο λόγος  $Ca/C=1$ , έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα απορρόφησης του  $CO_2$ . Η απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα σε θερμοκρασίες έως 700°C ήταν 87.3% για τον ηλίανθο και 76.1% την ακακία.
- Στους 750°C και για τα δύο δείγματα με την χρήση των δομικών υλικών κατεδάφισης με λόγο  $Ca/C=1$ , το ποσοστό του υδρογόνου αυξήθηκε κατά 38% συγκριτικά με την περίπτωση που δεν υπήρχαν τα υλικά αυτά.

Τα συμπεράσματα που απορρέουν από την προσθήκη του καταλύτη  $CeO_2$  σε ποσοστά από 10% έως 30% κ.β του  $CaO$  και σε θερμοκρασίες μέχρι 750°C, είναι τα ακόλουθα:

- Αύξηση της μετατροπής του βιοεξανθρακώματος και της απόδοσης σε υδρογόνο, για ποσοστό του καταλύτη 20% και θερμοκρασία 750°C.

- Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη παρέμεινε σε ίδια περίπου επίπεδα.

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από την προσθήκη του καταλύτη της ερυθράς ιλύος με ποσοστά από 10% έως 30% κ.β του CaO στις ίδιες θερμοκρασίες, είναι τα ακόλουθα:

- Δεν αυξήθηκε η μετατροπή (%) σε αέριο για κανένα από τα δύο δείγματα.
- Για θερμοκρασία 750°C και ποσοστό καταλύτη 20%, ο ηλίανθος είχε μέγιστο ποσοστό σε υδρογόνο (77.1%) με απόδοση 6.3 m<sup>3</sup>/kg, ενώ για την αχακία το ποσοστό του υδρογόνου ήταν 60.7%, με απόδοση 5.4 m<sup>3</sup>/kg.

Συνεπώς για τους καταλύτες ισχύουν τα εξής:

- Καταλληλότερος καταλύτης για τον ηλίανθο είναι η ερυθρά ιλύς σε ποσοστό 20% κ.β. του CaO με μέγιστο ποσοστό σε υδρογόνο στο αέριο μείγμα 77.1% , με απόδοση σε H<sub>2</sub> 6.3 m<sup>3</sup>/kg, ανώτερη θερμογόνος δύναμη 12.4 Kg/m<sup>3</sup> και ποσοστό προσρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα 81.8%.
- Καταλληλότερος καταλύτης για την αχακία είναι το CeO<sub>2</sub> σε ποσοστό 20% κ.β. του CaO με μέγιστο ποσοστό σε υδρογόνο στο αέριο μείγμα 73.0%, με απόδοση σε H<sub>2</sub> 5.5 m<sup>3</sup>/kg, ανώτερη θερμογόνος δύναμη 11.4 Kg/m<sup>3</sup> και ποσοστό προσρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα 77.4%.

## 5. Βιβλιογραφία

- [1] [opengov.gr/minenv/?p=3421](https://opengov.gr/minenv/?p=3421).
- [2] A. Sertolli, Z. Gabnai, P. Lengyel, and A. Bai, “Biomass potential and utilization in worldwide research trends—a bibliometric analysis,” *Sustainability*, vol. 14, no. 9, 2022, ISSN: 2071-1050. DOI: 10.3390/su14095515. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2071-1050/14/9/5515>.
- [3] Δ. Βάμβουκα, *Βιομάζα, βιοενέργεια περιβάλλον, πανεπιστημιακές σημειώσεις*, 2009.
- [4] J. L. Easterly and M. Burnham, “Overview of biomass and waste fuel resources for power production,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 10, no. 2, pp. 79–92, 1996, Strategic Benefits of Biomass and Wasteful fuels, ISSN: 0961-9534. DOI: [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(95\)00063-1](https://doi.org/10.1016/0961-9534(95)00063-1). [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953495000631>.
- [5] V. Muthunaryanan, G. k. E. Bosco, T. Chandran, T. Duraisamy, S. Muniraj, Y. Sewsynker-Sukai, P. Moodley, and Z. Gumbi, “Biologically renewable resources of energy: Potentials, progress and barriers,” V. Sivasankar, P. Mylsamy, and K. Omine, Eds., pp. 1–22, 2018. DOI: 10.1007/978-3-319-92904-0\_1. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-92904-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92904-0_1).
- [6] D. Vamvuka, P. Tzilivakos, E. Afthentopoulos, and H. Ilias Chatzifotiadis, “Comparative study on the gasification performance of two energy crops by steam or carbon dioxide,” *Bioresource Technology Reports*, vol. 21, p. 101320, 2023, ISSN: 2589-014X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101320>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589014X22003772>.
- [7] P. S. van Wyk, “Resistance to white rust (*albugo tragopogonis*) and evidence of multiple genes t. j. gulya, usda-ars, northern crop science laboratory, fargo nd 58105, usa,” *International Sunflower Association*, 2005. [Online]. Available: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:201601379>.
- [8] K. A. Alaboudi, B. Ahmed, and G. Brodie, “Phytoremediation of pb and cd contaminated soils by using sunflower (*helianthus annuus*) plant,” *Annals of Agricultural Sciences*, vol. 63, no. 1, pp. 123–127, 2018, ISSN: 0570-1783. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aoas.2018.05.007>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0570178318300174>.

- [9] Κ. Αμπλατζόγλου, “Ατραχτυλίδα (carthamus tinctorius),” *Το ερευνητικό έργο του Ινστιτούτου Βάμβακος και Βιομηχανικών Φυτών*, vol. 185-191, 1979.
- [10] [https://www.ieidiseis.gr/media/k2/items/cache/bb8197c82775eaa-f429f5d14d1f7d457\\_XL.jpg](https://www.ieidiseis.gr/media/k2/items/cache/bb8197c82775eaa-f429f5d14d1f7d457_XL.jpg).
- [11] <https://www.iea.org/>.
- [12] [http://www.fao.org/faostat/en/..](http://www.fao.org/faostat/en/)
- [13] “Evaluation of sunflower (helianthus annuus l.) genotypes for quantitative traits and character association of seed yield and yield components at oromia region, ethiopia,” *Euphytica*, vol. 217, 2021. [Online]. Available: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:234048400>.
- [14] <https://www.statistics.gr/el/statistics/eco>.
- [15] <https://www.epixeiro.gr/article/12958>.
- [16] <http://www.agroenergy.gr/en/content>.
- [17] [http://www.gaiapedia.gr/gaiapedia/index.php/ίίίμϊέϊτϊιζϊςϊζϊρϊς\\_ϊέϊέϊδϊε](http://www.gaiapedia.gr/gaiapedia/index.php/ίίίμϊέϊτϊιζϊςϊζϊρϊς_ϊέϊέϊδϊε).
- [18] <https://www.mistikakipou.gr/wp-content/uploads/2019/08/mistikakipou-akakia-konstantinoupoleos.jpg>.
- [19] Σ. Κορδώνης, *Ενεργειακές καλλιέργειες για την παραγωγή βιοκαυσίμων*, 2012.
- [20] [https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/nrg\\_cb\\_bm/default/map?lang=en](https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/nrg_cb_bm/default/map?lang=en).
- [21] <https://biomassmagazine.com/articles/20019/eia-updates-bioenergy-forecasts>.
- [22] *Οδηγία (εε) 2018/2001 του ευρωπαϊκού κοινοβουλίου και του συμβουλίου της 11ης δεκεμβρίου 2018 για την προώθηση της χρήσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές*.
- [23] [https://www.eca.europa.eu/Lists/ECADocuments/SR18\\_05/SR\\_Renewable\\_Energy\\_EL.pdf](https://www.eca.europa.eu/Lists/ECADocuments/SR18_05/SR_Renewable_Energy_EL.pdf).
- [24] <https://www.fao.org/forestry/statistics/80938/en/>.
- [25] <https://www.statista.com/statistics/864717/total-renewable-capacity-in-greece/>.
- [26] [https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/nrg\\_cb\\_bm/default/bar?lang=en](https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/nrg_cb_bm/default/bar?lang=en).



- [27] R. Prakasham, T. Sathish, P. Brahmaiah, C. Subba Rao, R. Sreenivas Rao, and P. J. Hobbs, “Biohydrogen production from renewable agri-waste blend: Optimization using mixer design,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 15, pp. 6143–6148, 2009, ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.016>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319909008805>.
- [28] M. Prestipino, A. Galvagno, O. Karlström, and A. Brink, “Energy conversion of agricultural biomass char: Steam gasification kinetics,” *Energy*, vol. 161, pp. 1055–1063, 2018, ISSN: 0360-5442. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.07.205>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544218315020>.
- [29] <https://www.ars.usda.gov/northeast-area/wyndmoor-pa/eastern-regional-research-center/docs/biomass-pyrolysis-research-1/what-is-pyrolysis/>.
- [30] Y. Sun, J. Chen, and Z. Zhang, “Biomass gasification using the waste heat from high temperature slags in a mixture of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O,” *Energy*, vol. 167, pp. 688–697, 2019, ISSN: 0360-5442. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.11.019>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544218322230>.
- [31] P. Parthasarathy and K. S. Narayanan, “Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield β€“ a review,” *Renewable Energy*, vol. 66, pp. 570–579, 2014, ISSN: 0960-1481. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.12.025>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148113007027>.
- [32] [https://www.researchgate.net/figure/Biomass-combustion-process-for-energy-production\\_fig1\\_352551324](https://www.researchgate.net/figure/Biomass-combustion-process-for-energy-production_fig1_352551324).
- [33] P. McKendry, “Energy production from biomass (part 2): Conversion technologies,” *Bioresource Technology*, vol. 83, no. 1, pp. 47–54, 2002, Reviews Issue, ISSN: 0960-8524. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00119-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00119-5). [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852401001195>.
- [34] M. Shahbaz, S. Yusup, A. Inayat, D. O. Patrick, and M. Ammar, “The influence of catalysts in biomass steam gasification and catalytic potential of coal bottom ash in biomass steam gasification: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 73, pp. 468–476, 2017, ISSN: 1364-0321. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.153>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211730165X>.

- 
- [35] [https://www.researchgate.net/figure/Process-diagram-of-the-Skive-biomass-gasification-Denmark-Source-Silo-2008\\_fig6\\_320977057](https://www.researchgate.net/figure/Process-diagram-of-the-Skive-biomass-gasification-Denmark-Source-Silo-2008_fig6_320977057).
- [36] Z. Chen, D. Wang, H. Yang, Y. Zhang, Y. Li, C. Li, J. Yu, and S. Gao, “Novel application of red mud as disposal catalyst for pyrolysis and gasification of coal,” *Carbon Resources Conversion*, vol. 4, pp. 10–18, 2021, ISSN: 2588-9133. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2021.01.001>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2588913321000016>.
- [37] J. Yu, Q. Guo, Y. Gong, L. Ding, J. Wang, and G. Yu, “A review of the effects of alkali and alkaline earth metal species on biomass gasification,” *Fuel Processing Technology*, vol. 214, p. 106723, 2021, ISSN: 0378-3820. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106723>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382021000023>.
- [38] J. G. Olsson, J. B. C. Pettersson, N. Padban, and I. Bjerle, “Alkali metal emission from filter ash and fluidized bed material from pfb gasification of biomass,” *Energy & Fuels*, vol. 12, pp. 626–630, 1998. [Online]. Available: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:95551721>.
- [39] G. Yang, Q. Hu, J. Hu, H. Yang, S. Yan, Y. Chen, X. Wang, and H. Chen, “Hydrogen-rich syngas production from biomass gasification using biochar-based nanocatalysts,” *Bioresource Technology*, vol. 379, p. 129005, 2023, ISSN: 0960-8524. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129005>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852423004315>.
- [40] A. K. Vuppaladadiyam, S. S. Varsha Vuppaladadiyam, V. S. Sikarwar, E. Ahmad, K. K. Pant, M. S. A. Pandey, S. Bhattacharya, A. Sarmah, and S.-Y. Leu, “A critical review on biomass pyrolysis: Reaction mechanisms, process modeling and potential challenges,” *Journal of the Energy Institute*, vol. 108, p. 101236, 2023, ISSN: 1743-9671. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101236>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S174396712300065X>.
- [41] C.-C. Cormos, “Green hydrogen production from decarbonized biomass gasification: An integrated techno-economic and environmental analysis,” *Energy*, vol. 270, p. 126926, 2023, ISSN: 0360-5442. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.126926>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544223003201>.

- [42] G. Berndes, M. Hoogwijk, and R. van den Broek, "The contribution of biomass in the future global energy supply: A review of 17 studies," *Biomass and Bioenergy*, vol. 25, no. 1, pp. 1–28, 2003, ISSN: 0961-9534. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00185-X](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00185-X). [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096195340200185X>.
- [43] T. Pröll, R. Rauch, C. Aichernig, and H. Hofbauer, "Fluidized bed steam gasification of solid biomass - performance characteristics of an 8 mwth combined heat and power plant," *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 5, 2007. [Online]. Available: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:93272652>.
- [44] M. J. Khan and K. A. Al-attab, "Steam gasification of biomass for hydrogen production – a review and outlook," *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, 2022. DOI: DOI:<https://doi.org/10.37934/arfmts.98.2.175204>.
- [45] S. K. Sansaniwal, K. Pal, M. A. Rosen, and S. K. Tyagi, "Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review," *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, vol. 72, pp. 363–384, 2017. [Online]. Available: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:114416760>.
- [46] X. Zou, M. Zhai, D. Yang, G. Liu, T. Wang, L. Guo, and Y. Zhang, "New insights into the mechanism of biomass char steam gasification process by oxygen-containing functional group as aromatic carbon boundaries: Experimental and dft study," *Chemical Engineering Journal*, vol. 465, p. 142 947, 2023, ISSN: 1385-8947. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142947>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894723016789>.
- [47] N. Couto, A. Rouboa, V. Silva, E. Monteiro, and K. Bouziane, "Influence of the biomass gasification processes on the final composition of syngas," *Energy Procedia*, vol. 36, pp. 596–606, 2013, TerraGreen 13 International Conference 2013 - Advancements in Renewable Energy and Clean Environment, ISSN: 1876-6102. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.07.068>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610213011545>.
- [48] Y. Wang, K. Yoshikawa, T. Namioka, and Y. Hashimoto, "Performance optimization of two-staged gasification system for woody biomass," *Fuel Processing Technology*, vol. 88, no. 3, pp. 243–250, 2007, ISSN: 0378-3820. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.10.002>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382006001494>.

- 
- [49] H. de Lasa, E. Salaices, J. Mazumder, and R. A. Lucky, “Catalytic steam gasification of biomass: Catalysts, thermodynamics and kinetics,” *Chemical reviews*, vol. 111 9, pp. 5404–33, 2011. [Online]. Available: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:32085689>.
  - [50] D. Vamvuka, P. Tzilivakos, E. Afthentopoulos, and H. Ilias Chatzifotiadis, “Comparative study on the gasification performance of two energy crops by steam or carbon dioxide,” *Bioresource Technology Reports*, vol. 21, p. 101 320, 2023, ISSN: 2589-014X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101320>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589014X22003772>.
  - [51] K. Zhang, J. Chang, Y. Guan, H. Chen, Y. Yang, and J. Jiang, “Lignocellulosic biomass gasification technology in china,” *Renewable Energy*, vol. 49, pp. 175–184, 2013, Selected papers from World Renewable Energy Congress - XI, ISSN: 0960-1481. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.01.037>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148112000481>.
  - [52] J. Karl and T. Pröll, “Steam gasification of biomass in dual fluidized bed gasifiers: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 98, pp. 64–78, 2018, ISSN: 1364-0321. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.09.010>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118306567>.
  - [53] J. Li, K. Xu, X. Yao, and S. Chen, “Prediction and optimization of syngas production from steam gasification: Numerical study of operating conditions and biomass composition,” *Energy Conversion and Management*, vol. 236, p. 114 077, 2021, ISSN: 0196-8904. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114077>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890421002533>.
  - [54] J. Li, K. Xu, X. Yao, and S. Chen, “Prediction and optimization of syngas production from steam gasification: Numerical study of operating conditions and biomass composition,” *Energy Conversion and Management*, vol. 236, p. 114 077, 2021, ISSN: 0196-8904. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114077>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890421002533>.
  - [55] Y. He, J. Tu, D. Li, C. Lin, Z. Mo, S. Huang, C. Hu, D. Shen, and T. Wang, “Investigation of hydrogen-rich syngas production from biomass gasification with cao and steam based on real-time gas release behaviors,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 169, p. 105 851, 2023, ISSN: 0165-2370. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105851>. [Online].

- Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237022004211>.
- [56] N. H. Florin and A. T. Harris, “Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents,” *Chemical Engineering Science*, vol. 63, no. 2, pp. 287–316, 2008, ISSN: 0009-2509. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.09.011>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250907007300>.
  - [57] Z. Huang, A. Zheng, Z. Deng, G. Wei, K. Zhao, D. Chen, F. He, Z. Zhao, H. Li, and F. Li, “In-situ removal of toluene as a biomass tar model compound using nife<sub>2</sub>o<sub>4</sub> for application in chemical looping gasification oxygen carrier,” *Energy*, vol. 190, p. 116360, 2020, ISSN: 0360-5442. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116360>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544219320559>.
  - [58] M. Shahbaz, S. yusup, A. Inayat, D. O. Patrick, and M. Ammar, “The influence of catalysts in biomass steam gasification and catalytic potential of coal bottom ash in biomass steam gasification: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 73, pp. 468–476, 2017, ISSN: 1364-0321. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.153>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211730165X>.
  - [59] C. Li, R. Liu, J. Zheng, and Y. Zhang, “Thermodynamic study on the effects of operating parameters on cao-based sorption enhanced steam gasification of biomass,” *Energy*, vol. 273, p. 127208, 2023, ISSN: 0360-5442. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.127208>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544223006023>.
  - [60] H. de Lasa, E. Salaices, J. Mazumder, and R. A. Lucky, “Catalytic steam gasification of biomass: Catalysts, thermodynamics and kinetics,” *Chemical reviews*, vol. 111 9, pp. 5404–33, 2011. [Online]. Available: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:32085689>.
  - [61] A. Farooq, S. Moogi, S.-H. Jang, A. Ahmed, Y.-M. Kim, H. P. Reddy Kanapu, S. Valizadeh, S.-C. Jung, S. S. Lam, G. H. Rhee, and Y.-K. Park, “Biohydrogen synthesis from catalytic steam gasification of furniture waste using nickel catalysts supported on modified ceo<sub>2</sub>,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 31, pp. 16603–16611, 2021, SEG-T-2019, ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.086>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319920346516>.

- [62] N. H. Florin and A. T. Harris, “Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents,” *Chemical Engineering Science*, vol. 63, no. 2, pp. 287–316, 2008, ISSN: 0009-2509. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.09.011>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250907007300>.
- [63] H. Bi, C. Wang, Q. Lin, X. Jiang, C. Jiang, and L. Bao, “Pyrolysis characteristics, artificial neural network modeling and environmental impact of coal gangue and biomass by tg-ftir,” *Science of The Total Environment*, vol. 751, p. 142 293, 2021, ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142293>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720358228>.
- [64] A. Soomro, S. Chen, S. Ma, Z. Sun, C. Xu, and W. Xiang, “Promoting effect of zro2/ceo2 addition on fe/cao catalyst for hydrogen gas production in the gasification process,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 142, p. 105 712, 2020, ISSN: 0961-9534. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105712>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953420302464>.
- [65] N. Tanigaki, K. Manako, and M. Osada, “Co-gasification of municipal solid waste and material recovery in a large-scale gasification and melting system,” *Waste Management*, vol. 32, no. 4, pp. 667–675, 2012, Solid Waste Gasification, ISSN: 0956-053X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.10.019>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X11004788>.
- [66] A. Shafizadeh, H. Rastegari, H. Shahbeik, H. Mobli, J. Pan, W. Peng, G. Li, M. Tabatabaei, and M. Aghbashlo, “A critical review of the use of nanomaterials in the biomass pyrolysis process,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 400, p. 136 705, 2023, ISSN: 0959-6526. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136705>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652623008636>.
- [67] D. Sutton, B. Kelleher, and J. R. Ross, “Review of literature on catalysts for biomass gasification,” *Fuel Processing Technology*, vol. 73, no. 3, pp. 155–173, 2001, ISSN: 0378-3820. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00208-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00208-9). [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382001002089>.
- [68] R. Muangrat, J. A. Onwudili, and P. T. Williams, “Influence of naoh, ni/al2o3 and ni/sio2 catalysts on hydrogen production from the subcritical water gasification of model food waste compounds,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 100, no. 1, pp. 143–156, 2010, ISSN: 0926-3373. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.09.011>.

- [//doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.024](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.024). [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337310003309>.
- [69] Z. Chen, D. Wang, H. Yang, Y. Zhang, Y. Li, C. Li, J. Yu, and S. Gao, “Novel application of red mud as disposal catalyst for pyrolysis and gasification of coal,” *Carbon Resources Conversion*, vol. 4, pp. 10–18, 2021, ISSN: 2588-9133. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2021.01.001>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2588913321000016>.
- [70] M. M. Najafpour, S. Madadkhani, and M. Tavahodi, “Manganese oxides supported on nano-sized metal oxides as water-oxidizing catalysts for water-splitting systems: 3-electrochemical studies,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 1, pp. 60–67, 2017, ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.085>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319916333742>.
- [71] N. Gil-Lalaguna, Z. Afailal, M. Aznar, and I. Fonts, “Exploring the sustainable production of ammonia by recycling n and h in biological residues: Evolution of fuel-n during glutamic acid gasification,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 282, p. 124417, 2021, ISSN: 0959-6526. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124417>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652620344620>.
- [72] X. Zeng, M. Fang, T. Lv, J. Tian, Z. Xia, J. Cen, and Q. Wang, “Hydrogen-rich gas production by catalytic steam gasification of rice husk using ceo<sub>2</sub>-modified ni-cao sorption bifunctional catalysts,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 441, p. 136023, 2022, ISSN: 1385-8947. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136023>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894722015212>.
- [73] T. Zhou, W. Zhang, Y. Shen, S. Luo, and D. Ren, “Progress in the change of ash melting behavior and slagging characteristics of co-gasification of biomass and coal: A review,” *Journal of the Energy Institute*, vol. 111, p. 101414, 2023, ISSN: 1743-9671. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101414>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S174396712300243X>.
- [74] D. C. Elliott and E. G. Baker, “The effect of catalysis on wood-gasification tar composition,” *Biomass*, vol. 9, no. 3, pp. 195–203, 1986, ISSN: 0144-4565. DOI: [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(86\)90089-2](https://doi.org/10.1016/0144-4565(86)90089-2). [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144456586900892>.

- [75] R. Davda, J. Shabaker, G. Huber, R. Cortright, and J. Dumesic, “A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 56, no. 1, pp. 171–186, 2005, Fuel processing and PEM Fuel Cells: advanced catalysts, adsorbents and electrocatalysts, ISSN: 0926-3373. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.04.027>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337304005077>.
- [76] G. Duman, M. A. Uddin, and J. Yanık, “The effect of char properties on gasification reactivity,” *Fuel Processing Technology*, vol. 118, pp. 75–81, 2014. [Online]. Available: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:93870639>.
- [77] T. Emiola-Sadiq, L. Zhang, and A. Dalai, “Catalytic steam gasification of soy hull pellets in a fluidized bed gasifier,” *Journal of the Energy Institute*, vol. 111, p. 101385, 2023, ISSN: 1743-9671. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101385>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1743967123002143>.
- [78] X. Yan, Y. Li, C. Sun, and Z. Wang, “Hydrogen production from absorption-enhanced steam gasification of enteromorpha prolifera and its char using ce-doped cao material,” *Fuel*, vol. 287, p. 119554, 2021, ISSN: 0016-2361. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119554>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236120325503>.
- [79] X. Yan, Y. Li, X. Ma, Z. Bian, J. Zhao, and Z. Wang, “CeO<sub>2</sub>-modified cao/ca<sub>12</sub>al<sub>14</sub>o<sub>33</sub> bi-functional material for CO<sub>2</sub> capture and H<sub>2</sub> production in sorption-enhanced steam gasification of biomass,” *Energy*, vol. 192, p. 116664, 2020, ISSN: 0360-5442. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116664>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036054421932359X>.
- [80] J. Ren, K. Yang, Y. Li, Y. Bai, J. Jiang, X. Huang, L. Deng, and D. Che, “Catalytic gasification of large particle-size biomass with loaded aaems under oxygen-steam atmosphere,” *Fuel*, vol. 357, p. 130019, 2024, ISSN: 0016-2361. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130019>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236123026339>.
- [81] L. Liang, H. Vigderovich, O. Sivan, J. Hou, M. Niu, O. Yorshansky, T. Zhang, A. Bosco-Santos, and F. Wang, “Iron (oxyhydr)oxides shift the methanogenic community in deep sea methanic sediment - insights from long-term high-pressure incubations,” *Science of The Total Environment*, vol. 848, p. 157590,



- 2022, ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157590>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969722046885>.
- [82] C. Zhang, Y. Li, Z. He, J. Zhao, and D. Wang, “Microtubular fe/mn-promoted cao-ca12al14o33 bi-functional material for h2 production from sorption enhanced water gas shift,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 314, p. 121474, 2022, ISSN: 0926-3373. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121474>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337322004155>.
- [83] Σ. Σφακιωτάκης, *Μελέτη για την αξιοποίηση των στερεών αγροτικών, αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων της κρήτης για παραγωγή ενέργειας: Θερμικές και κινητικές αναλύσεις, διδακτορική διατριβή*, 2016. [Online]. Available: <https://www.didaktorika.gr/eadd/handle/10442/39360>.
- [84] D. Vamvuka, S. Sfakiotakis, and O. Pantelaki, “Evaluation of gaseous and solid products from the pyrolysis of waste biomass blends for energetic and environmental applications,” *Fuel*, vol. 236, pp. 574–582, 2019, ISSN: 0016-2361. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.145>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236118315175>.