



Πολυτεχνείο Κρήτης

Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

**Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας
Στερεών Καυσίμων**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Παραγωγή υδρογόνου από αεριοποίηση βιομηχανικών
αποβλήτων με ατμό, μέσω ρόφησης παραγόμενου διοξειδίου
του άνθρακα και χρήση οξειδίου του δημητρίου και ερυθράς
ιλύος ως καταλύτες»**

Παναγιωτίδου Σταυρούλα

Εξεταστική Επιτροπή

Βάμβουκα-Καλούμενου Δέσποινα, Καθηγήτρια ΜΗΧ.Ο.Π. (Καθ. Επιβλέπουσα)

Βαρουχάκης Εμμανουήλ, Επίκουρος Καθηγητής ΜΗΧ.Ο.Π.

Δρ. Σφακιωτάκης Στυλιανός, ΕΔΙΠ

Χανιά, Δεκέμβριος 2023

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ολοκληρώνοντας τη διπλωματική μου εργασία, δε θα μπορούσα να μην εκφράσω τις ευχαριστίες μου και την εκτίμηση μου στη καθηγήτρια και επιβλέπουσα αυτής της διπλωματικής εργασίας, κα. Βάμβουκα, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την ανάθεση αυτού του θέματος, αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Την ευχαριστώ θερμά για όλη τη καθοδήγηση και διαθεσιμότητά της, όποτε την χρειαζόμουν.

Συγχρόνως, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Επίκουρο Καθηγητή Βαρουχάκη Εμμανουήλ και τον Δρ. Σφακιωτάκη Στυλιανό που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή αυτής της εργασίας και για όλες τις παρατηρήσεις που μου παρείχαν.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου και στους φίλους μου, που στάθηκαν στο πλευρό μου σε όλη τη διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων, πιστεύοντας σε μένα και δίνοντάς μου δύναμη να προχωρήσω. Ας είναι αυτή η εργασία ο πρώτος σταθμός σε ένα ατέρμονο ταξίδι γνώσης και εξέλιξης.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα διπλωματική εργασία, γίνεται μελέτη της απόδοσης ενεργειακού δυναμικού βιομηχανικών βιομαζικών αποβλήτων, πιο συγκεκριμένα αποβλήτων οινοποιείων (στέμφυλων) και βιομηχανικού πριονιδιού, μέσω ρόφησης του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα, κάνοντας χρήση ενός αποβλήτου λατομείου αδρανών υλικών, την παιπάλη, και παράλληλα, εφαρμόζοντας ως καταλύτες ερυθρά ιλύ και οξειδίο του δημητρίου. Στόχος της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι να εξεταστεί η επίδραση της παιπάλης ως προς την προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα από αεριοποίηση αποβλήτων (για διαφορετικούς λόγους Ca/C , κυμαινόμενους από 1 έως 2), καθώς και η επίδραση των καταλυτών (για διάφορα ποσοστά εμποτισμού καταλύτη από 10% έως και 30% κ.β. CaO) και η θερμοκρασία αεριοποίησης (σε ένα θερμοκρασιακό εύρος 650°C - 750°C), στην μετατροπή σε αέριο, στη σύσταση του αερίου, στην ανώτερη θερμογόνο δύναμη και κυρίως στη παραγωγή υδρογόνου. Και για τα δύο δείγματα, διαπιστώθηκε ότι το ποσοστό προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα ήταν πάνω από 92% για λόγο $\text{Ca/C}=1$ και θερμοκρασία 700°C . Για εμποτισμό με καταλύτη σε ποσοστό 20% κ.β. CaO για το CeO_2 και για την ερυθρά ιλύ: τα βέλτιστα αποτελέσματα για το δείγμα των στέμφυλων επιτεύχθηκαν με τον καταλύτη της ερυθράς ιλύος σε θερμοκρασία 730°C , αναφορικά με την απόδοση σε υδρογόνο. Από την άλλη, για το δείγμα του πριονιδιού, τα βέλτιστα αποτελέσματα επιτευχθήκαν για τον καταλύτη της ερυθράς ιλύος σε θερμοκρασία 750°C , όσον αφορά την απόδοση σε υδρογόνο. Για τον καταλύτη CeO_2 , για το δείγμα των στέμφυλων, η μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο εμφανίστηκε στους 700°C για 30% κ.β. CaO με τιμή $1.23 \text{ m}^3/\text{kg}$, ενώ για το πριονίδι, η μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο καταγράφηκε για 20% κ.β. CaO και θερμοκρασία 750°C με τιμή $1.29 \text{ m}^3/\text{kg}$. Για τον καταλύτη της ερυθράς ιλύος, για το δείγμα των στέμφυλων, η μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο εμφανίστηκε στους 730°C για 20% κ.β. με τιμή $1.27 \text{ m}^3/\text{kg}$, ενώ για το πριονίδι, η μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο καταγράφηκε για 20% κ.β. και θερμοκρασία 750°C με τιμή $0.78 \text{ m}^3/\text{kg}$.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες

Περίληψη

Κεφάλαιο 1 – Εισαγωγή

Κεφάλαιο 2 – Θεωρητικό Μέρος

2.1 Αγροτικά, Δασικά και Βιομηχανικά Απόβλητα ως Βιομαζικά Υλικά

2.1.1. Αφθονία και δυναμικό παραγωγής ενέργειας

2.1.2. Μέθοδοι Ενεργειακής Αξιοποίησης

2.2. Διεργασία Αεριοποίησης με Ατμό

2.2.1. Χωρικές Αντιδράσεις

2.2.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την σύνθεση των προϊόντων

2.3. Κατάλυση κατά την Αεριοποίηση

2.3.1. Είδη Καταλυτών

2.3.2. Μελέτες Καταλυτικής Αεριοποίησης

Κεφάλαιο 3 – Πειραματική Διαδικασία

3.1. Αρχικά Δείγματα και Χαρακτηρισμός

3.1.1. Συλλογή δειγμάτων και προεπεξεργασία

3.1.2. Προσροφητικό Υλικό CO₂ / Καταλύτες

3.1.3. Προσεγγιστική Ανάλυση, Στοιχειακή Ανάλυση, Θερμογόνος Δύναμη

3.2. Πειραματική Διαδικασία

3.2.1. Περιγραφή εξοπλισμού πυρόλυσης, αεριοποίησης και ανάλυσης προϊόντων

3.2.2. Προκαταρκτικά πειράματα πυρόλυσης και μετατροπής του βιοεξανθρακώματος

3.2.3. Πειράματα αεριοποίησης με ατμό

3.3. Αναλύσεις Προϊόντων Πυρόλυσης / Αεριοποίησης

3.3.1. Χαρακτηρισμός στερεών, υγρών και αέριων προϊόντων πυρόλυσης

3.3.2. Χαρακτηρισμός προϊόντων αεριοποίησης

3.3.3. Επεξεργασία δεδομένων

Κεφάλαιο 4 – Αποτελέσματα και Σχόλια

4.1. Αρχικά Υλικά και Χαρακτηρισμός

4.2. Προϊόντα Πυρόλυσης – Χαρακτηρισμός

4.3. Αεριοποίηση με Ατμό – Μετατροπή και Προϊόντα

4.3.1 Χωρίς δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα CO₂

4.3.2 Με δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα CO₂

4.4. Αεριοποίηση με Ατμό παρουσία Καταλυτών και Δέσμευση Διοξειδίου του Άνθρακα

4.4.1 Καταλύτης CeO₂

4.4.2 Καταλύτης Ερυθρά Ιλύς (Red Mud)

4.5. Σύγκριση Καταλυτών κατά την Αεριοποίηση με Ατμό παρουσία παιπάλης

Κεφάλαιο 5 – Συμπεράσματα

Βιβλιογραφία

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

Η σύγχρονη παγκόσμια κοινότητα είναι αντιμέτωπη με μία άνευ προηγουμένου πρόκληση του 21^{ου} αιώνα, μία σύνθετη πρόκληση, που εμπλέκει το παγκόσμιο ενεργειακό πρόβλημα, την κλιματική αλλαγή, καθώς και την επιτακτική ανάγκη περιορισμού των ορυκτών καυσίμων και την μετάβαση σε πιο βιώσιμες πηγές ενέργειας. Όσο η ενεργειακή εξάρτηση από τις ορυκτές καύσιμες πρώτες ύλες επιμένει, τόσο περισσότερο τονίζεται ο κρίσιμος χαρακτήρας υιοθέτησης πιο περιβαλλοντικά φιλικών και βιώσιμων ενεργειακών λύσεων. Το παγκόσμιο ενεργειακό πρόβλημα έχει πολλές πτυχές, όπως η εξάντληση των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων, η αυξανόμενη ενεργειακή κατανάλωση, οι εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου κ.ά. Αυτή τη στιγμή, τα ορυκτά καύσιμα, ο θεμέλιος λίθος της παγκόσμιας ενέργειας εδώ και αιώνες, παρέχουν τη μερίδα του λέοντος στην ηλεκτρική ενέργεια, τη θερμότητα και τα καύσιμα μεταφοράς. Η ευρεία χρήση τους φαίνεται να απελευθερώνει μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα και άλλων βλαπτικών αερίων στην ατμόσφαιρα, τα οποία σε βάθος χρόνου μπορούν να αποτελέσουν σημαντικό παράγοντα για την επιτάχυνση της κλιματικής αλλαγής.

Υπογραμμίζεται, λοιπόν, η ανάγκη μετάβασης σε βιώσιμες πηγές ενέργειας, για την μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου, τον μετριασμό των κλιματικών επιπτώσεων, καθώς και του περιβαλλοντικού αντίκτυπου. Οι πηγές ενέργειας που αποφέρουν χαμηλές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και διαμορφώνουν ένα περιβαλλοντικά υπεύθυνο και οικονομικά βιώσιμο τοπίο είναι οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας και οι ενεργειακοί φορείς χαμηλών εκπομπών με σύγχρονες τεχνολογίες δέσμευσης ρύπων.

Σε αυτό το πλαίσιο, το υδρογόνο φαίνεται να αναδύεται ως ένας πολλά υποσχόμενος ενεργειακός φορέας που έχει τη δυνατότητα να διαδραματίσει βασικό ρόλο στην «πράσινη» ενεργειακή μετάβαση. Το υδρογόνο προσφέρεται ως μία «καθαρή» ενεργειακή επιλογή, ιδίως στις περιπτώσεις παραγωγής από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, με μειωμένες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα.

Το υδρογόνο έρχεται ως ένας σύγχρονος, περιβαλλοντικά φιλικός και βιώσιμος φορέας ενέργειας. Παρέχει μία σειρά πλεονεκτημάτων, όπως «καθαρή» καύση χωρίς εκπομπές, παράγοντας μόνο υδρατμούς ως παραπροϊόν, συγχρόνως δύναται να προέλθει από διάφορες πρώτες ύλες, όπως είναι η βιομάζα, το νερό, το φυσικό αέριο κ.ά. Έτσι, η βιομάζα έχει τη δυνατότητα να αποτελέσει μία καθοριστική πρώτη ύλη ως προς την βιώσιμη παραγωγή υδρογόνου. Η αξιοποίηση της βιομάζας, περιλαμβάνοντας υπολειμματικές μορφές και ειδικές ενεργειακές καλλιέργειες, οδηγεί σε παραγωγή υδρογόνου με ουδέτερο ισοζύγιο

άνθρακα. Παράλληλα, ως μίας θερμοχημική διεργασία, η βιομάζα καθίσταται πολλά υποσχόμενη, περιλαμβάνοντας τη μετατροπή σε αέριο σύνθεσης, ενισχυμένο σε υδρογόνο μέσω ελεγχόμενων αντιδράσεων σε κατάλληλο ρυθμισμένο περιβάλλον και με δυνατότητα δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία, γίνεται μελέτη της απόδοσης ενεργειακού δυναμικού βιομηχανικών βιομαζικών αποβλήτων, συγκεκριμένα αποβλήτων οινοποιείων (στέμφυλων) και βιομηχανικού πριονιδίου, μέσω ρόφησης του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα, κάνοντας χρήση ενός απόβλητου λατομείου λεπτομερών αδρανών υλικών, την παιπάλη, και παράλληλα, εφαρμόζοντας ως καταλύτες ερυθρά ιλύ και οξείδιο του δημητρίου. Η ερυθρά ιλύς, το απόβλητο της εκμετάλλευσης της βιομηχανίας αλουμινίου, φαίνεται να αναδύεται ως ένα χρήσιμο υλικό στις καταλυτικές ενεργειακές διεργασίες θερμικής επεξεργασίας βιομάζας, όπως υποδεικνύεται από την έρευνα που γίνεται. Συγχρόνως, το οξείδιο του δημητρίου, με το δημήτριο να αποτελεί ένα σημαντικό στοιχείο των σπάνιων γαιών, έχει εξέχοντα ρόλο ως καταλύτης, αυξάνοντας την μετατροπή της βιομάζας και την απόδοση σε υδρογόνο. Κάνοντας σωστή αξιοποίηση αυτών των καινοτόμων υλικών, γίνεται μετασχηματισμός των αποβλήτων σε ενεργειακές πρώτες ύλες. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε χρήση ενός συστήματος σταθερής κλίνης, αρχικά για την πυρόλυση των βιομαζικών υλικών, για να ληφθεί το εξανθράκωμα αυτών και έπειτα, για τα πειράματα της αεριοποίησης, έτσι ώστε να αποκτηθεί το τελικό αέριο σύνθεσης με υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο.

Στόχος της συγκεκριμένης εργασίας ήταν να εξεταστεί η επίδραση της περιεκτικότητας της παιπάλης (για διαφορετικούς λόγους Ca/C , κυμαινόμενους από 1 έως 2) ως προς την προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα, των καταλυτών (για διάφορα ποσοστά εμποτισμού καταλύτη από 10% έως και 30% κ.β. CaO και της θερμοκρασίας αεριοποίησης (σε ένα θερμοκρασιακό εύρος $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $750\text{ }^{\circ}\text{C}$), στην μετατροπή σε αέριο, στη σύσταση του αερίου, στην ανώτερη θερμογόνο δύναμη και κυρίως στη παραγωγή υδρογόνου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Θεωρητικό Μέρος

2.1. Αγροτικά, Δασικά και Βιομηχανικά Απόβλητα ως Βιομαζικά Υλικά

Η βιομάζα αποτελεί μία Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας (Α.Π.Ε.), καθώς προέρχεται έμμεσα μέσω της διεργασίας της φωτοσύνθεσης, με άμεση χρήση του νερού και του διοξειδίου του άνθρακα. Η βιομάζα, ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, έχει την δυνατότητα να διαδραματίσει καθοριστικό ρόλο και να συμβάλλει σε ένα βιώσιμο ενεργειακό μίγμα. Όπως αναφέρει η *Οδηγία 2001/77/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 27ης Σεπτεμβρίου 2001*, ως βιομάζα ορίζεται «το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων που προέρχονται από τη γεωργία, (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών ουσιών), τη δασοκομία και τις συναφείς βιομηχανίες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων» [2]. Οι δύο μεγάλες μορφές στις οποίες κατηγοριοποιείται η βιομάζα είναι οι υπολειμματικές μορφές και οι ενεργειακές καλλιέργειες [1]. Υπάρχουν πολλές υποκατηγορίες στις οποίες διαχωρίζεται η βιομάζα στην παγκόσμια βιβλιογραφία. Σύμφωνα με το *Υπουργείο Περιβάλλοντος & Ενέργειας της Ελλάδας*, ως βιομάζα μπορούν να θεωρηθούν τα δασικά υπολείμματα (καυσόξυλα, ελαιοπυρήνες, πριονίδια κ.ά.), τα αστικά απορρίμματα και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αυτών, υπολείμματα της αγροτικής βιομηχανίας κι πολλές άλλες μορφές [3]. Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, μελετώνται οι κάτωθι μορφές:

Αγροτικά Υπολείμματα

Ο όρος αγροτικά απόβλητα συμπεριλαμβάνει τα υπολείμματα που προέρχονται από την γεωργική παραγωγική διαδικασία. Τα αγροτικά υπολείμματα διακρίνονται σε 2 κατηγορίες: (α) υπολείμματα τα οποία μένουν πίσω στον αγρό μετά την συγκομιδή της σοδειάς και (β) υπολείμματα κλαδεμάτων πολυετών φυτών [1]. Τα είδη τους και οι ποσότητες τους μεταβάλλονται ανάλογα με τα τελικά παραχθέντα προϊόντα, τον τρόπο παραγωγής και τον τύπο της αγροτικής έκτασης. Τα συνήθη αγροτικά απόβλητα που χρησιμοποιούνται ως βιομαζικά υλικά είναι διάφοροι πυρήνες (από ελιές, ροδάκινα κ.ά.) αλλά και φλοιοί, κλαδιά και φύλλα, τα οποία είναι πιθανό να προέρχονται από πολυετή φυτά. Επιπρόσθετα, στην αγροτική βιομάζα κατατάσσονται και τα υλικά ζωικής προέλευσης, προερχόμενα από κτηνοτροφική δραστηριότητα (π.χ. πτηνοτροφεία, σφαγεία, χοιροστάσια κ.ά.

Δασικά Υπολείμματα

Τα δασικά απόβλητα προέρχονται κυρίως από υλοτομικές διεργασίες. Η υπολειμματική μορφή δασικών αποβλήτων περιέχει κλαδιά, βελόνες κωνοφόρων και άλλα ξυλώδη υλικά, που αφήνονται κάτω στο έδαφος μετά τις εργασίες συγκομιδής ξυλείας. Η συλλογή αυτών των υλικών δύναται να προοριστεί για αξιοποίηση παραγωγής ενέργειας ή ακόμα και για μετατροπή σε πέλλετ ξύλου, ως πηγή παραγωγής θερμότητας και ενέργειας.

Βιομηχανικά Υπολείμματα

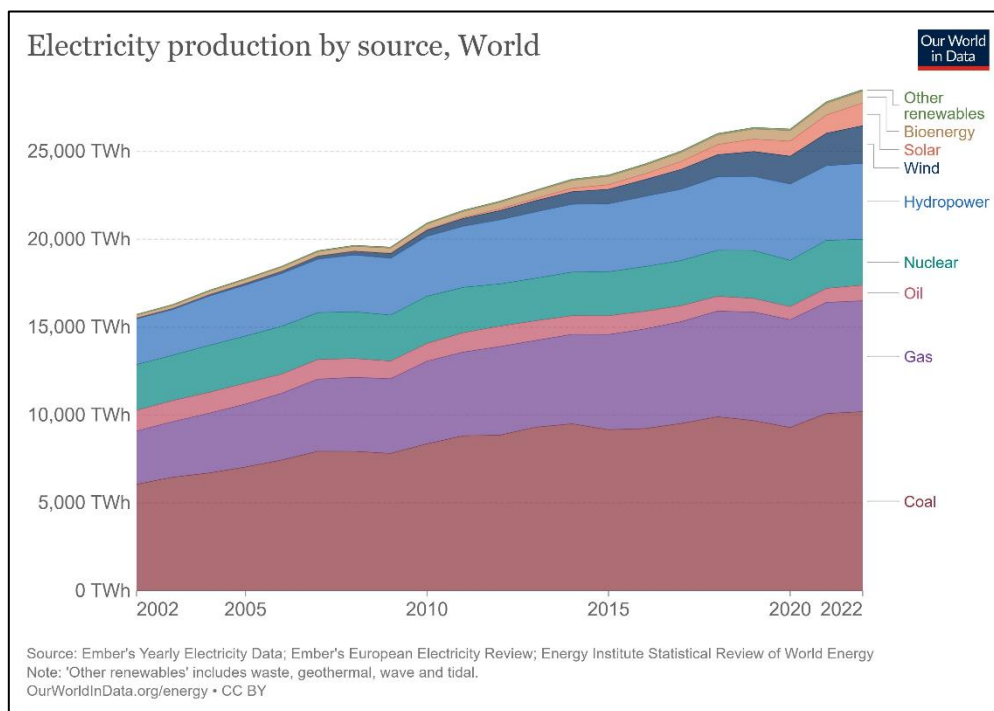
Σε αυτή την υποκατηγορία περιλαμβάνονται υλικά προερχόμενα από διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες, όπως είναι η βιομηχανία ξυλωδών προϊόντων από όπου προέρχεται και το πριονίδι, τα οينوποιεία με παράγωγο βιομαζικό υλικό τα στέμφυλα κ.ά.. Παρατηρείται ότι τα υλικά αυτά έχουν σε πολλές περιπτώσεις υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο και χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία για παραγωγή ενέργειας. Σημαντικές ποσότητες παραχθέντων βιομηχανικών αποβλήτων διατίθενται από γεωργικές βιομηχανίες, για παράδειγμα αλευροβιομηχανίες, βιομηχανίες ρυζιού, εκκοκκιστήρια βάμβακος κ.ά. [1]. Εκτός από την συμβολή στο ενεργειακό δυναμικό, η χρήση βιομηχανικής υπολειμματικής βιομάζας είναι εφικτό να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στη μείωση της ποσότητας των αποβλήτων που αποστέλλονται σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (Χ.Υ.Τ.Α), μειώνοντας με αυτό τον τρόπο τις περαιτέρω περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

2.1.1. Αφθονία και δυναμικό παραγωγής ενέργειας

Η άνοδος του ποσοστού των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας στο παγκόσμιο ενεργειακό ισοζύγιο, φαίνεται να θέτει την βιομάζα σε σχέση ισχύος, έτσι ώστε να συντελεστεί η περαιτέρω ανάπτυξη της [4,5]. Παράλληλα, εκτός της προσφοράς της στη μελλοντικά επιδιωκόμενη ανεξάρτηση των κρατών από τα ορυκτά καύσιμα, η βιομάζα δύναται να συμβάλει και στην μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα, αλλά και των αερίων του θερμοκηπίου. Σε αυτό το πλαίσιο, οφείλεται να μελετηθεί η ανταγωνιστικότητα της αναφορικά με την αφθονία και το δυναμικό παραγωγής της, συγκριτικά με τις υπόλοιπες και επικρατέστερες μορφές ενέργειας.

Όπως παρουσιάζεται γραφικά στην Εικόνα 2.1, η πρωτογενής παγκόσμια παραγωγή ενέργειας την τελευταία εικοσαετία αρχίζει να αυξάνει την ποσότητα παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Σε παγκόσμιο πλαίσιο, όπως σημειώθηκε το 2019, σύμφωνα με την Παγκόσμια Ένωση Βιοενέργειας (WBA), η βιομάζα αντιπροσώπευε περίπου το 15% της συνολικής προσφοράς πρωτογενούς ενέργειας παγκοσμίως, με τα βιοκαύσιμα να αποτελούν το 8%, τα

αστικά και βιομηχανικά υπολείμματα το 5% και το βιοαέριο με 2%, παρέχοντας μία ποσότητα περίπου 655 TWh ηλεκτρικής ενέργειας παγκοσμίως [7].



Εικόνα 2.1: Παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας κατά τα έτη 2002-2022 [6]

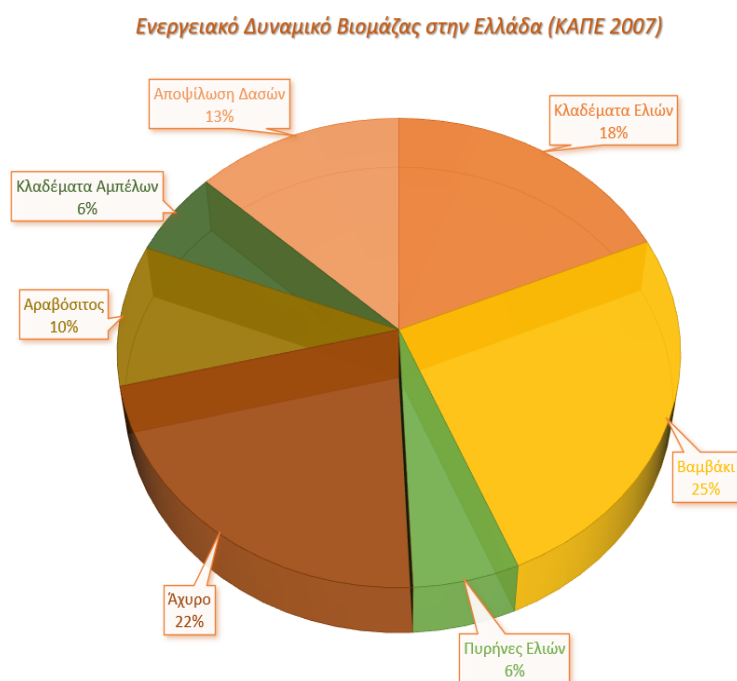
Το ποσοστό εκμετάλλευσης και οι ποσότητες της διαθέσιμης βιομάζας μεταβάλλονται αισθητά ανά ήπειρο, χώρα, αλλά ακόμα και μεταξύ περιοχών της ίδιας χώρας, αφού σε μερικές περιοχές μπορεί να υπάρχει μαζική παραγωγή στερεών βιομαζικών υπολειμμάτων. Η Ασία ως ήπειρος, φαίνεται να πρωτοστατεί στην παραγωγή αγροτικών υπολειμμάτων. Σύμφωνα με έκθεση του Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργίας (FAO, 2021) [7], τα ετήσια γεωργικά και ζωικά απόβλητα της Ασίας ξεπερνούν τα 2 δισεκατομμύρια τόνους, περιλαμβάνοντας υπολείμματα των διεργασιών συγκομιδής, επεξεργασίας και εκτροφής ζώων.

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, η βιομάζα αποτελεί σημαντικό μέρος του ενεργειακού μείγματος. Το 2020, η βιοενέργεια (η οποία περιλαμβάνει στερεή, υγρή και αέρια βιομάζα) αποτελούσε περίπου το 60% της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στην ΕΕ, ενώ το 8% της συνολικής ενέργειας της ΕΕ. [8] Κάθε χρόνο υπολογίζεται πως η παραγωγή των γεωργικών καλλιεργειών φτάνει τους 956 εκατομμύρια τόνους σε ολόκληρη την Ευρώπη, με το 54% να αποτελείται από πρωτογενή προϊόντα, όπως φρούτα και δημητριακά, ενώ το 46% αποτελεί υπολείμματα, όπως είναι τα φύλλα και οι μίσχοι.

Σε εθνικό επίπεδο, η Ελλάδα διαθέτει σημαντικούς πόρους βιομάζας, δεδομένης της έντονης αγροτικής δραστηριότητας του πληθυσμού, συμπεριλαμβανομένων των γεωργικών υπολειμμάτων, των δασικών υπολειμμάτων και των ενεργειακών καλλιεργειών, που έχουν τη δυνατότητα να συμβάλουν στους

στόχους της χώρας για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ένωση Βιομάζας (AEBIOM) [9], η Ελλάδα έχει τη δυνατότητα να παράγει περίπου 8.8 εκατομμύρια τόνους βιομάζας ετησίως, δηλαδή έως και 13 TWh ενέργειας ετησίως. Η ετήσια παραγωγή περιλαμβάνει 5 εκ. τόνους δασικής βιομάζας, 2.5 εκ. τόνους γεωργικής βιομάζας και 1.3 εκ. τόνους ενεργειακών καλλιεργειών. Δεδομένου πως το 2019 η Ελλάδα χρειάστηκε 57,63 TWh [6], η βιομάζα δύναται να καλύψει έως και το ¼ των ενεργειακών αναγκών της χώρας και να συμβάλλει σημαντικά σε ένα πιο πράσινο ενεργειακό μίγμα. Σύμφωνα με τη Eurostat [11], το 2020, η Ελλάδα παρήγαγε 4,453 τόνους στερεής βιομάζας, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ενέργειας, σημειώνοντας αύξηση 17% σε σύγκριση με το προηγούμενο έτος.

Οι πιο κοινά χρησιμοποιούμενες μορφές βιομάζας που συναντώνται στον Ελλαδικό χώρο είναι οι πελλέτες ξύλου, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 80% της συνολικής βιομάζας που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας και οι πυρήνες ελιών. Ο ελαιοπυρήνας αποτελεί παραπροϊόν της παραγωγής ελαιόλαδου και μπορεί να βρεθεί σε αφθονία, ειδικά στις περιφέρειες της Πελοποννήσου και της Κρήτης. Το 2007, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.2, το ενεργειακό δυναμικό της βιομάζας αποτελούνταν στο μεγαλύτερο μέρος από καλλιέργειες βαμβακιού, αχύρου και ελιών. Σημαντικές ποσότητες παρουσιάζονται και από τα υπολείμματα καλαμποκιού, ηλίανθου και ζαχαρότευτλων, οι οποίες θα μπορούσαν να εκμεταλλευτούν ως προς το ενεργειακό τους περιεχόμενο.



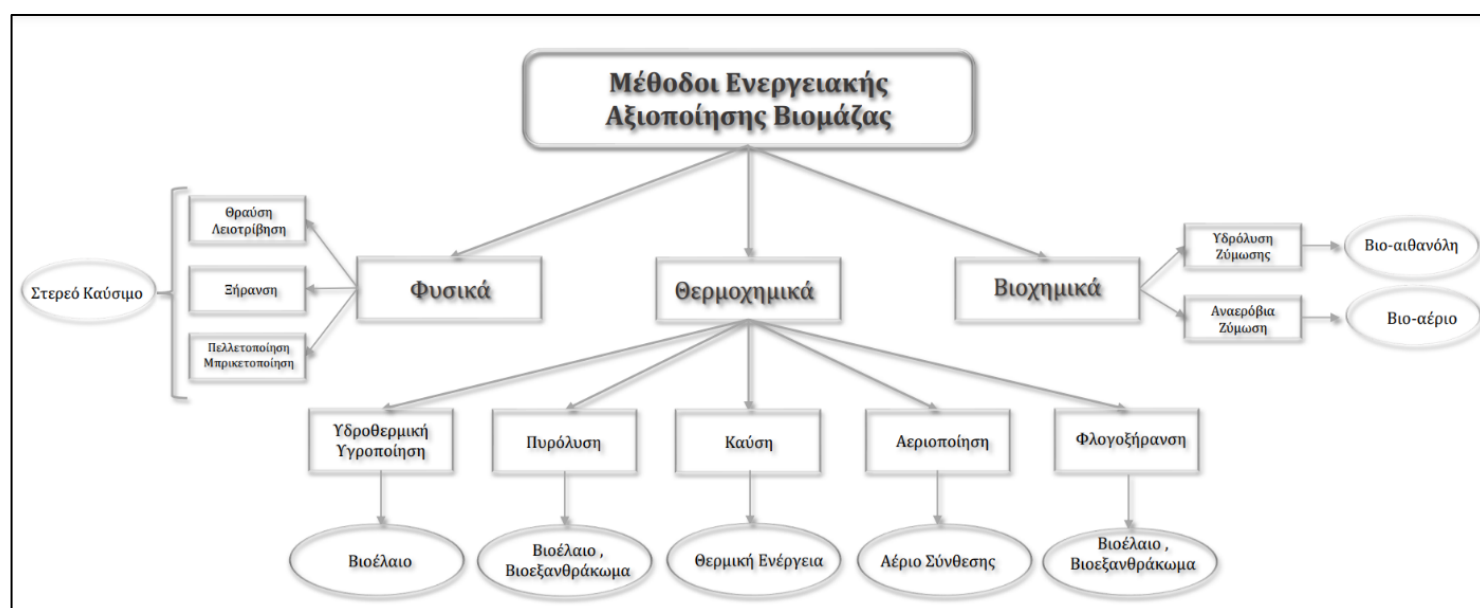
Εικόνα 2.2. Κατανομή ετήσιας παραγωγής βιομάζας σε ποσοστά ανά κατηγορία αγροτικού υπολείμματος στην Ελλάδα (ΚΑΠΕ, 2007) [12]

Μία άλλη πηγή αγροτικής υπολειμματικής βιομάζας προέρχεται από την παραγωγή σταφυλιών. Τα σταφύλια αποτελούν μία από τις ευρύτερες οπωροκηπευτικές καλλιέργειες παγκοσμίως, όπως αναφέρει η αναφορά FAOSTAT, 2015 [13], με 67.1 εκατομμύρια τόνους παραγωγής. Περαιτέρω, η έκθεση FAOSTAT, 2016 [14], αναφέρει ότι η παραγωγή σταφυλιών εκτιμήθηκε σε 990.289 τόνους στην Ελλάδα. Το στερεό υποπροϊόν των σταφυλιών κατά την σύνθλιψή τους σε οиноποιεία, αποτελούν τα στέμφυλα, τα οποία αποτελούν το 20% κατά βάρος των σταφυλιών και μελετώνται ως προς το ενεργειακό δυναμικό που μπορούν να αποδώσουν [15].

Η αύξηση της παραγωγής βιοενέργειας παρουσιάζει μία πληθώρα πλεονεκτημάτων, όπως είναι ο περιορισμός των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα, η εξασφάλιση του ενεργειακού εφοδιασμού σε τοπικό αλλά και εθνικό επίπεδο, το άνοιγμα νέων θέσεων εργασίας κ.ά. [16] Ενώ η βιομάζα είναι ένας πολύτιμος πόρος και προσφέρει πολλαπλά οφέλη κατά την αξιοποίησή της, η βιώσιμη χρήση της είναι ζωτικής σημασίας για την πρόληψη της αποψίλωσης των δασών και της υποβάθμισης της γης. Με την εξέλιξη των τεχνολογιών μετατροπής της βιομάζας και με την εφαρμογή υπεύθυνων γεωργικών και δασικών πρακτικών, δύναται να υπάρξει πιο εκτεταμένη και ταυτόχρονα βιώσιμη επέκταση της χρήσης βιομάζας.

2.1.2. Μέθοδοι ενεργειακής αξιοποίησης

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την αξιοποίηση της βιομάζας ως προς το ενεργειακό της περιεχόμενο ποικίλουν με διαφορετικά κόστη και αποδόσεις, άμεση συνάρτηση της προέλευσης της.



Εικόνα 2.3: Σχηματική αναπαράσταση των μεθόδων ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας

Η συνήθης μετατροπή της βιομάζας σε ενέργεια πραγματοποιείται όπως παρουσιάζεται και στην Εικόνα 2.3, με τους εξής τρόπους: είτε μέσω θερμοχημικής μετατροπής όπως είναι η καύση, η πυρόλυση και η αεριοποίηση, είτε μέσω βιοχημικής μετατροπής, η οποία περιλαμβάνει την αναερόβια χώνευση και την αλκοολική ζύμωση. Πιο αναλυτικά:

Καύση

Για την αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης της καύσης, είναι απαραίτητη η προεπεξεργασία της βιομάζας, ώστε η υγρασία πριν την καύση να μην υπερβαίνει το 20% κατά βάρος [17]. Η προεπεξεργασία της πρώτης ύλης, έχει το μειονέκτημα της αύξησης του κόστους της διεργασίας. Κατά μέσο όρο επιτυγχάνεται απόδοση 20% - 25% , ενώ μειονέκτημα της μεθόδου είναι και οι εκπομπές υποπροϊόντων, όπως CO, CO₂, NO_x, σκόνης και αιθάλης στην ατμόσφαιρα [18].

Στα σύγχρονα συστήματα καύσης, χρησιμοποιούνται διάφορες διαφορετικές τεχνικές για την αξιοποίηση της ενέργειας από διάφορες πηγές, ιδίως στο πλαίσιο της βιώσιμης αξιοποίησης της βιομάζας. Οι κύριες τεχνικές καύσης είναι η Αμιγής Καύση και η Μικτή Καύση. Αναλυτικότερα:

Η *Αμιγής Καύση*, εφαρμόζεται κυρίως σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης και σε καυστήρες κονιοποιημένου καυσίμου. Στις εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης, τα λεπτά σωματίδια στερεάς βιομάζας αιωρούνται σε μια τυρβώδη κλίνη αδρανών υλικών, όπως άμμος ή τέφρα, για να προωθηθεί η αποτελεσματική καύση. Ομοίως, οι καυστήρες κονιοποιημένου καυσίμου διαλύουν τα στερεά καύσιμα σε μικροσκοπικά σωματίδια, επιτυγχάνοντας μία ομοιόμορφη καύση.

Από την άλλη, η *Μικτή Καύση* περιγράφεται από τον συνδυασμό της καύσης βιομάζας και άνθρακα σε συμβατικούς καυστήρες καυσίμων. Η τεχνική αυτή έχει ιδιαίτερη σημασία στο πεδίο των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και της μείωσης των εκπομπών. Η συν-καύση βιομάζας σε συστήματα καύσης άνθρακα έχει φανεί πως επιδρά θετικά στον μετριασμό των εκπομπών οξειδίων του αζώτου NO_x και οξειδίων του θείου SO_x. [1] Αυτό αποδίδεται κυρίως στη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε θείο που ενυπάρχει στις πρώτες ύλες βιομάζας. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια της καύσης, ένα σημαντικό ποσοστό του αζώτου που περιέχεται στη βιομάζα μετατρέπεται σε προϊόντα αμμωνίας NH₃, συμβάλλοντας στη μείωση των εκπομπών NO_x. [19]

Τέλος, διακρίνονται και τρεις τρόποι *συν-καύσης* που επικρατούν στις βιομηχανικές λειτουργίες, δηλαδή: (α) η άμεση συν-καύση, (β) η έμμεση συν-καύση και (γ) η παράλληλη συν-καύση, όπως αναφέρεται στην υπάρχουσα βιβλιογραφία [1]. Αυτές οι προσεγγίσεις συν-καύσης, οι οποίες συνεπάγονται την ταυτόχρονη καύση διαφόρων πηγών καυσίμου ή τη διαδοχική καύση τους σε συγκεκριμένες διαμορφώσεις ενέχουν μεγάλες δυνατότητες για τη

βελτιστοποίηση της παραγωγής ενέργειας με παράλληλη ελαχιστοποίηση των εκπομπών.

Πυρόλυση

Ως πυρόλυση ορίζεται η θερμική διάσπαση ενός οργανικού υλικού, σε αδρανή ατμόσφαιρα (απουσία οξυγόνου). Η διεργασία αυτή έχει αναερόβιο χαρακτήρα και εξελίσσεται σε ένα εύρος θερμοκρασιών που κυμαίνεται συνήθως από 350°C έως 550°C και τελικά επεκτείνεται σε ένα υψηλότερο φάσμα 700°C έως 800°C.

Στο επίκεντρο της πυρόλυσης βρίσκεται η περίπλοκη θερμική αποσύνθεση των περίπλοκων οργανικών συστατικών που περιλαμβάνονται στη βιομάζα. Μέσα σε αυτό το ελεγχόμενο θερμικό περιβάλλον, οι παρατεταμένες αλυσίδες που αποτελούνται από τμήματα άνθρακα, υδρογόνου και οξυγόνου αποσυντίθενται συστηματικά σε πιο μικρές μοριακές οντότητες. Η διαδικασία πυρόλυσης παράγει τρεις κατηγορίες προϊόντων: το στερεό προϊόν, δηλαδή το εξανθράκωμα, τα μόνιμα ή μη συμπυκνώσιμα αέρια (π.χ. ακετόνη και μεθανόλη) και τα υγρά προϊόντα-ατμούς, οι οποίοι, υπό συνθήκες περιβάλλοντος, συμπυκνώνονται και δημιουργούν την αποκαλούμενη «πίσσα», ένα σκούρο καφέ, πυκνό υγρό [22]. Αυτή η διεργασία χαρακτηρίζεται από διακριτές αντιδράσεις που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και οδηγούν σε διαφορετικές συνθέσεις προϊόντων, με τη μέγιστη παραγωγή υγρών να λαμβάνει χώρα στο εύρος θερμοκρασιών 300°C έως 500°C. Τα προϊόντα σε υγρή φάση, αποτελούνται από νερό και οξυγονωμένες αλειφατικές και αρωματικές ενώσεις, με την περιεκτικότητα του μίγματος σε νερό να κυμαίνεται από 15-35% κ.β. [1]. Από την άλλη, τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης συνίστανται από μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, αιθάνιο, υδρογόνο, αιθυλένιο, υδρατμούς, καθώς και μικρές ποσότητες οργανικών αερίων [1].

Η σύνθεση των προϊόντων που προέρχονται από τη διαδικασία πυρόλυσης επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την περιεκτικότητα σε υγρασία που ενυπάρχει στην πρώτη ύλη. Τα προϊόντα που παράγονται κατά την πυρόλυση εξαρτώνται από το είδος της βιομάζας που χρησιμοποιείται [23]. Συγχρόνως, οι συνθήκες λειτουργίας που επικρατούν στο σύστημα πυρόλυσης, όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος παραμονής και η παρουσία αερίων όπως το μεθάνιο ή ο ατμός, επηρεάζουν επίσης τα τελικά προϊόντα [24].

Επιπλέον, η πυρόλυση μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τρεις διαφορετικές μορφές ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας. Αυτές οι ταξινομήσεις περιλαμβάνουν [25] :

(α) *Συμβατική πυρόλυση*: χαρακτηρίζεται από χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης ($0.1\text{--}1^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$), χαμηλές θερμοκρασίες έως 500°C και παρατεταμένη διάρκεια θερμικής παραμονής (5-30 min)

(β) *Γρήγορη πυρόλυση*: χαρακτηρίζεται από αυξημένους ρυθμούς θέρμανσης ($10\text{-}200^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$), υψηλές θερμοκρασίες ($>600^\circ\text{C}$), με αποτέλεσμα σημαντικά μικρότερους χρόνους παραμονής εντός του αντιδραστήρα

(γ) *Αστραπιαία Πυρόλυση (Flash)*: αντιπροσωπεύει μια διεργασία εξαιρετικά υψηλής θερμοκρασίας, 1000°C , ρυθμού θέρμανσης μεγαλύτερου από $1000^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ και ταυτόχρονα ιδιαίτερα σύντομης διάρκειας.

Αεριοποίηση

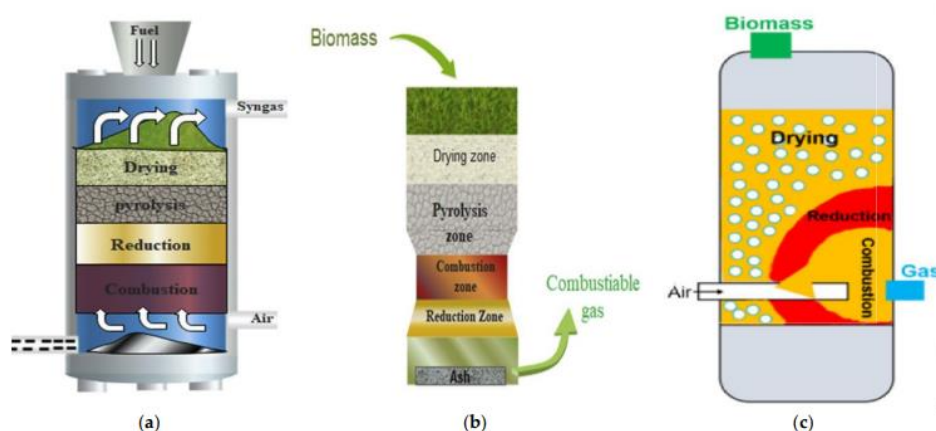
Η αεριοποίηση αποτελεί τη διεργασία κατά την οποία η οργανική ύλη της βιομάζας μετατρέπεται μέσω θερμικής αποσύνθεσης (σε θερμοκρασίες $600\text{-}1100^\circ\text{C}$) σε αέριο, με χρήση ενός οξειδωτικού μέσου, όπως ο αέρας, ο ατμός ή το οξυγόνο. Η συγκεκριμένη διεργασία περιλαμβάνει μία σειρά θερμοχημικών φαινομένων: (α) ξήρανση, (β) πυρόλυση και (γ) τελική αεριοποίηση – μερική οξείδωση [1]

Το προϊόν της αεριοποίησης αποκαλείται ως αέριο σύνθεσης (syngas) και η σύνθεση του περιλαμβάνει συνήθως μονοξείδιο του άνθρακα (CO), υδρογόνο (H_2), μεθάνιο (CH_4), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και ίχνη άλλων αερίων. Τα ποσοστά των αερίων και η σύνθεση του τελικού προϊόντος τείνουν να διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο της πρώτης ύλης βιομάζας, τις παραμέτρους της διεργασίας αεριοποίησης και το σχεδιασμό του αεριοποιητή. Η αεριοποίηση έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, καθώς είναι απαραίτητη για την παραγωγή υδρογόνου, θερμικής ισχύος και την σύνθεση χημικών και καυσίμων [26].

Συστήματα Αεριοποίησης

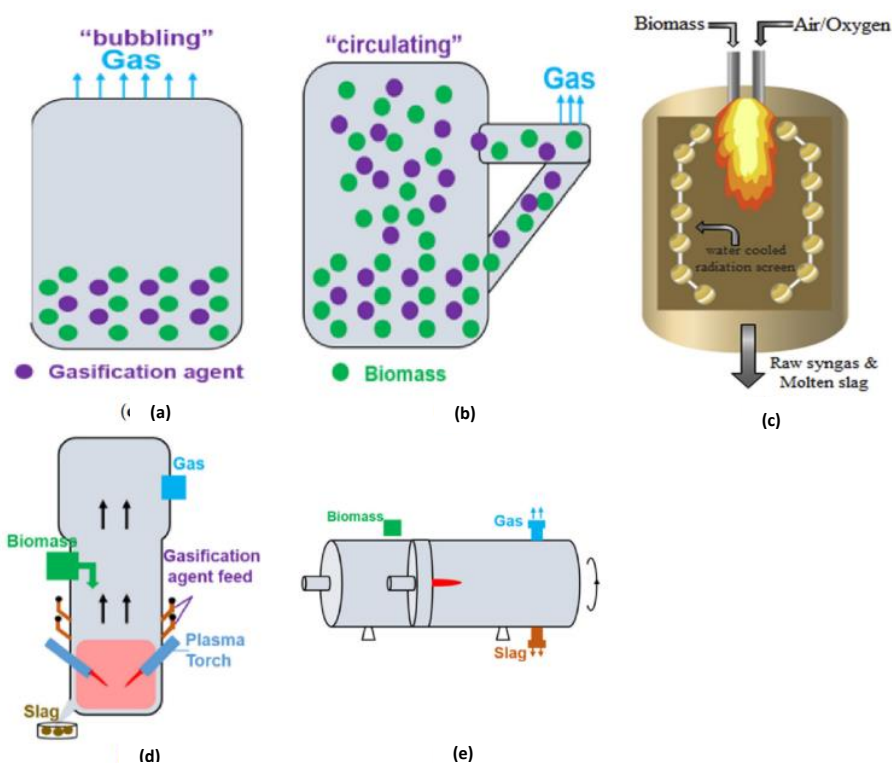
Ανάλογα με τον σχεδιασμό του συστήματος αεριοποίησης, οι αεριοποιητές διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες [1]:

- Αεριοποιητές σταθερής κλίνης → περιλαμβάνουν τέσσερις υποκατηγορίες: ανοδικής, καθοδικής, διασταυρούμενης ροής και ανοικτού πυρήνα



Εικόνα 2.4: Αεριοποιητές Σταθερής Κλίνης (a) ανοδικής ροής [27] (b) καθοδικής ροής [27] (c) διασταυρούμενης ροής [28]

- Αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης → διαχωρίζονται σε αεριοποιητές που λειτουργούν υπό ατμοσφαιρική πίεση και αεριοποιητές που λειτουργούν υπό αυξημένη πίεση. Στους αεριοποιητές αυτής της κατηγορίας ανήκουν οι αντιδραστήρες κλίνης φυσαλίδων (Εικόνα 2.5. (a)) και οι κλίβανοι ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία (Εικόνα 2.5. (b))
- Αεριοποιητές παρασυρόμενης κλίνης EFG (Εικόνα 2.5. (c)), με ευρεία αεριοποίηση βιομάζας λόγω καλής δυνατότητας ανάμιξης, υψηλών ρυθμών μεταφοράς θερμότητας και μάζας, ευελιξίας στη τροφοδοσία, υψηλής απόδοσης μετατροπής άνθρακα κ.ά
- Άλλοι σχεδιασμοί αεριοποιητών βιομάζας αποτελούν οι αντιδραστήρες περιστρεφόμενης καμίνου, αντιδραστήρες με πλάσμα [29]



Εικόνα 2.5: (a) Αεριοποιητής Ρευστοποιημένης Κλίνης Φυσαλίδων, (b) Αεριοποιητής Ρευστοποιημένης Κλίνης με Ανακυκλοφορία, (c) Αεριοποιητής Παρασυρόμενης Κλίνης, (d) Αντιδραστήρας με Πλάσμα, (e) Αντιδραστήρας Περιστρεφόμενης Καμίνου [27]

Στον Πίνακα 2.1, παρουσιάζονται βιβλιογραφικές αναφορές που συσχετίζουν την σύνθεση του παραχθέντος αερίου ανάλογα με το σύστημα αεριοποίησης και το οξειδωτικό μέσο που εφαρμόζεται. Υπάρχουν αισθητές μεταβολές μεταξύ των

συγκεντρώσεων H_2 , CO , CO_2 , CH_4 και N_2 , άμεσα εξαρτημένες με τον σχεδιασμό του αεριοποιητή.

Πίνακας 2.1 : Η σύνθεση του παραχθέντος αερίου από τυπική βιομάζα, με διαφορετικούς τύπους αεριοποιητών και οξειδωτικών μέσων [29]

Τύπος Αεριοποιητή	Οξειδωτικό Μέσο	Σύνθεση αερίου (mol, %)					Πηγή
		CO	H_2	CH_4	CO_2	N_2	
Σταθερής Κλίνης Καθοδικής Ροής	Αέρας	15-21	15-18	1-2	13-15	44-56	Galindo et al, 2014
Σταθερής Κλίνης Ανοδικής Ροής	Αέρας	23	19	5	12	41	Knoef, H.A.M, 2005
Ρευστοποιημένης Κλίνης με Ανακυκλοφορία	Ατμός	15-30	35-55	8-12	15-25	0	Saw and Pang, 2012
	Αέρας	16-19	10-12	6-8	14-18	48-52	Knoef, H.A.M, 2005
	Οξυγόνο	20-22	24-28	-	40-44	-	Meeng et al, 2011
Αεριοποιητής Παρασυρόμενης Ροής	Οξυγόνο	20-25	28-33	2	46	-	Leijenhorst et al, 2015

2.2. Διεργασία Αεριοποίησης με Ατμό

Η διεργασία αεριοποίησης της βιομάζας με ατμό είναι μια καινοτόμος και περιβαλλοντικά φιλική μέθοδος που μετατρέπει οργανικά υλικά, όπως γεωργικά υπολείμματα, δασικά απόβλητα, ακόμη και αστικά στερεά απόβλητα, σε πολύτιμα αέρια, κυρίως υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα, γνωστά ως αέριο σύνθεσης ή «syngas». Η συγκεκριμένη τεχνική εφαρμόζεται κυρίως για την παραγωγή υγρών βιο-καυσίμων (π.χ. βιο-ντίζελ) και χημικών αερίων (π.χ. υδρογόνο), καθώς ο προστιθέμενος ατμός οδηγεί σε υψηλή αναλογία H_2/CO . Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την υποβολή της πρώτης ύλης βιομάζας σε μια ελεγχόμενη αντίδραση υψηλής θερμοκρασίας παρουσία ατμού και περιορισμένου οξυγόνου ή αέρα. Η αεριοποίηση με ατμό όχι μόνο προσφέρει μια οδό για τη μετατροπή αποβλήτων σε χρήσιμους πόρους, αλλά και μια πιο βιώσιμη εναλλακτική λύση για την παραγωγή ενέργειας.

Η διεργασία αεριοποίησης της βιομάζας παρουσία ατμού πραγματοποιείται σε διάφορα διαδοχικά στάδια. Αρχικά, η πρώτη ύλη βιομάζας θερμαίνεται σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, συνήθως μεταξύ $700^{\circ}C$ και $1000^{\circ}C$, μέσα σε έναν αντιδραστήρα αεριοποίησης. Στο υψηλό εύρος των θερμοκρασιών αεριοποίησης, η βιομάζα υφίσταται θερμοχημικές αντιδράσεις, όπου πτητικές ενώσεις απελευθερώνονται ως αέρια και πίσσες [30]. Ο ατμός εισάγεται στο σύστημα, βοηθώντας στη διάσπαση των πολύπλοκων οργανικών μορίων και ενισχύοντας τη μετατροπή της στερεάς βιομάζας σε αέρια συστατικά [31]. Η αδρανής ατμόσφαιρα που είναι εφικτό να επιτευχθεί μέσα στον αντιδραστήρα ή η περιορισμένη παρουσία οξυγόνου, αποτρέπει την καύση, ενώ παράλληλα ενισχύει την παραγωγή αερίου σύνθεσης. Ο ατμός επίσης διεγείρει τη διεργασία αναμόρφωσης ατμού-μεθανίου και τη διεργασία αναμόρφωσης ατμού-

εξανθρακώματος, καταλήγοντας στην παραγωγή υδρογόνου [32]. Ένα ανταγωνιστικό πλεονέκτημα της αεριοποίησης με ατμό είναι η ικανότητά της να αποδίδει υψηλότερη περιεκτικότητα σε υδρογόνο στο αέριο σύνθεσης σε σύγκριση με άλλες διεργασίες αεριοποίησης, μέσω αντίδρασης του υπολειματικού εξανθρακώματος [1]. Αυτό το πλεονέκτημα, καθώς και η ευελιξία στο περιεχόμενο υγρασίας της βιομάζας στη τροφοδοσία, καθιστούν την συγκεκριμένη διεργασία ιδανική για την παραγωγή υδρογόνου, ενός πιο «πράσινου» καυσίμου. Ωστόσο, ο ατμός και οι παραχθείσες από αυτόν διεργασίες αεριοποίησης είναι ενδόθερμες και απαιτούν προσφορά θερμότητας [33].

2.2.1. Χημικές αντιδράσεις

Ακολουθούν αναλυτικά οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την διαδικασία της αεριοποίησης κατά στάδια, στον Πίνακα 2.2. Οι αντιδράσεις αυτές περιλαμβάνουν οξείδωση υδρογόνου, οξείδωση άνθρακα, οξείδωση μονοξειδίου του άνθρακα, αντίδραση μετάπτωσης νερού-αερίου, μερική οξείδωση μεθανίου, αναμόρφωση μεθανίου με ατμό και άλλες. Ο πίνακας αναφέρει επίσης την αντίστοιχη μεταβολή ενθαλπίας για κάθε αντίδραση.

Πίνακας 2.2 : Αντιδράσεις κατά την Αεριοποίηση Βιομάζας [34]

Αντιδράσεις Αεριοποίησης			
Οξείδωση			
$C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$	$\Delta H = -111 \text{ MJ/kmol}$	Μερική Οξείδωση Άνθρακα	(1)
$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	$\Delta H = -283 \text{ MJ/kmol}$	Οξείδωση Μονοξειδίου του Άνθρακα	(2)
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$\Delta H = -394 \text{ MJ/kmol}$	Οξείδωση Άνθρακα	(3)
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	$\Delta H = -242 \text{ MJ/kmol}$	Οξείδωση Υδρογόνου	(4)
$C_n H_m + \frac{n}{2} O_2 \rightarrow nCO + \frac{m}{2} H_2$	Εξώθερμη	Μερική Οξείδωση Υ/Α	(5)
Αντιδράσεις Αεριοποίησης με Ατμό			
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$\Delta H = +131 \text{ MJ/kmol}$	Αντίδραση Νερού-Αερίου	(6)
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H = -41 \text{ MJ/kmol}$	Αντίδραση Μετάπτωσης Νερού-Αερίου	(7)
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	$\Delta H = +206 \text{ MJ/kmol}$	Αναμόρφωση Μεθανίου με ατμό	(8)
$C_n H_m + nH_2O \rightarrow nCO + (n + \frac{m}{2}) H_2$	Ενδόθερμη	Αναμόρφωση Ατμού	(9)
Αντιδράσεις Αεριοποίησης με Υδρογόνο			
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	$\Delta H = -75 \text{ MJ/kmol}$	Υδρο-αεριοποίηση	(10)
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	$\Delta H = -227 \text{ MJ/kmol}$	Μεθανοποίηση	(11)
Αντιδράσεις Αεριοποίησης με Διοξείδιο του Άνθρακα			
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$\Delta H = +172 \text{ MJ/kmol}$	Αντίδραση Boudouard	(12)
$C_n H_m + nCO_2 \rightarrow 2nCO + \frac{m}{2} H_2$	Ενδόθερμη	Ξηρή Αναμόρφωση	(13)
Αντιδράσεις Διάσπασης Πίσσας και Υδρογονανθράκων			
$pC_x H_y \rightarrow qC_n H_m + r H_2$	Ενδόθερμη	Αφυδρογόνωση	(14)
$C_n H_m \rightarrow nC + \frac{m}{2} H_2$	Ενδόθερμη	Ανθρακοποίηση	(15)

2.2.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την σύνθεση των προϊόντων

Η σύνθεση του τελικού προϊόντος, κατά την εφαρμογή της διεργασίας αεριοποίησης με ατμό, επηρεάζεται από πολλαπλούς παράγοντες, οι οποίοι αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους και συντελούν καθοριστικά στον τύπο, την ποσότητα των αερίων, των υγρών και των στερεών υπολειμμάτων που προκύπτουν. Η ανάλυση και η κατανόηση της επίδρασης αυτών των παραγόντων, είναι σημαντική, έτσι ώστε να βελτιστοποιηθούν οι συνθήκες για την παραγωγή του επιθυμητού τελικού προϊόντος.

Αρχικά, ο τύπος και τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης του βιομαζικού υλικού δρουν καθοριστικά. Τα συστατικά της ξυλώδους βιομάζας, δηλαδή η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη, υφίστανται διαφορετικές χημικές αντιδράσεις και σε διαφορετικές θερμοκρασίες, έχοντας ως αποτέλεσμα διαφορετικό τελικό προϊόν. Η ξυλώδης βιομάζα, για παράδειγμα, έχει τάση παραγωγής περισσότερης πίσσας σε σχέση με τα γεωργικά υπολείμματα, λόγω υψηλότερης περιεκτικότητάς σε λιγνίνη. Η αέρια απόδοση αυξάνεται με την αναλογία κυτταρίνης-ημικυτταρίνης/λιγνίνης στην πρώτη ύλη [29]. Παράλληλα, η πυκνότητα και το μέγεθος των σωματιδίων της τροφοδοσίας επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση της διεργασίας. Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, αποφέρει καλύτερη και πιο ομοιόμορφη διάχυση θερμότητας [35]. Έτσι, ενισχύεται η παραγωγή υδρογόνου, η μετατροπή του άνθρακα και αποτρέπεται η δημιουργία εξανθρακώματος και πίσσας. Βέβαια, η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων χρειάζεται σημαντική ποσότητα ενέργειας [36].

Μια ακόμη κρίσιμη παράμετρος που επηρεάζει την τελική σύνθεση του προϊόντος είναι η θερμοκρασία αεριοποίησης. Οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας του συστήματος αεριοποίησης αυξάνουν σε διαφορετικούς βαθμούς τον ρυθμό των χημικών και φυσικών αντιδράσεων. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες προωθούν την πλήρη αποσύνθεση των συστατικών της βιομάζας σε αέρια, οδηγώντας σε υψηλότερες συγκεντρώσεις υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα. Από την άλλη, χαμηλότερες θερμοκρασίες μπορούν να οδηγήσουν σε αυξημένο σχηματισμό πίσσας και μεθανίου.

Συγχρόνως, ο λόγος ατμού προς βιομάζα (S/B ratio) επηρεάζει τη διαδικασία αεριοποίησης. Η αύξηση του λόγου S/B μπορεί να ενισχύσει θετικά τις αντιδράσεις πυρόλυσης και μετάπτωσης νερού-αερίου (WGS), με αποτέλεσμα μεγαλύτερη απόδοση υδρογόνου και υψηλότερη θερμογόνο δύναμη του αερίου σύνθεσης [29]. Ωστόσο, μετά από ένα συγκεκριμένο όριο του λόγου S/B, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, υπάρχει περίσσεια ατμού, η οποία οδηγεί σε απώλεια ενθαλπίας και μειωμένη απόδοση της διεργασίας. Συνεπώς, είναι απαραίτητη η βελτιστοποίηση του λόγου S/B έτσι ώστε να διαμορφωθεί το κατάλληλο τελικό προϊόν [37].

Ταυτόχρονα, μεγάλη βαρύτητα χρειάζεται να δίνεται στη μελέτη των παραμέτρων λειτουργίας του συστήματος. Ο ρυθμός θέρμανσης, η πίεση, η συγκέντρωση και ο ρυθμός ροής επηρεάζουν τη μετατροπή της βιομάζας και την απόδοση σε αέριο σύνθεσης [38]. Η πίεση επηρεάζει την αντιδραστικότητα του βιο-εξανθρακώματος [39], καθώς σε υψηλές πιέσεις λειτουργίας παρατηρούνται αυξημένοι ρυθμοί αντίδρασης και μεταφορά θερμότητας και μάζας, μετατοπίζοντας τη σύνθεση ισορροπίας του αερίου υπέρ του CH_4 και CO_2 . Μία ακόμα παράμετρος λειτουργίας που χρειάζεται ρύθμιση είναι ο ρυθμός θέρμανσης, αφού ένας χαμηλός ρυθμός θέρμανσης εντείνει την παραγωγή πίσσας, μειώνοντας την παραγωγή αερίου [40].

Τέλος, η χρήση καταλυτών και η επιλογή του κατάλληλου τύπου αεριοποιητή μπορούν να επιδράσει στη σύνθεση του παραγόμενου αερίου. Οι καταλύτες διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στην ελάττωση της παραχθείσας πίσσας και στην αύξηση της αποτελεσματικότητας της αεριοποίησης της βιομάζας. Χρησιμοποιούνται ευρέως διάφορα είδη καταλυτών, όπως αλκαλικά μέταλλα, ζεόλιθοι και καταλύτες με βάση το νικέλιο, ανάλογα με τον τύπο τροφοδοσίας της βιομάζας και το σχεδιασμό του αεριοποιητή [41].

2.3. Κατάλυση κατά την Αεριοποίηση

Η κατάλυση διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο στην αεριοποίηση της βιομάζας, ειδικά για την παραγωγή υδρογόνου, επηρεάζοντας την εκλεκτικότητα και τη συνολική απόδοση της διεργασίας. Πιο συγκεκριμένα:

Οι καταλύτες αυξάνουν τον ρυθμό της αντίδρασης χωρίς να καταναλώνονται και χωρίς να αλλάζουν τη χημική ισορροπία της αντίδρασης, υπό συγκεκριμένες θερμοδυναμικές συνθήκες. [42,43]

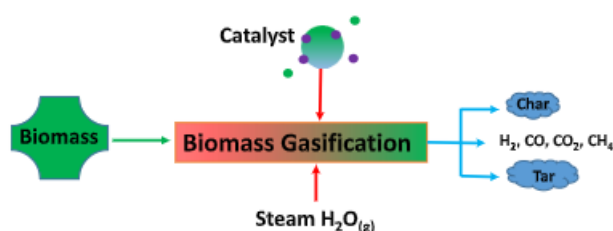
Στην αεριοποίηση της βιομάζας, η χρήση καταλυτών εφαρμόζεται για την προώθηση του σχηματισμού επιθυμητών προϊόντων, την επιτάχυνση ορισμένων αντιδράσεων, και τον μετριασμό παραγωγής ανεπιθύμητων παραπροϊόντων. Έτσι, οι καταλύτες διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην αντιμετώπιση αυτών των προκλήσεων και συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στη βελτίωση της συνολικής απόδοσης των διεργασιών αεριοποίησης βιομάζας, με ποικίλους τρόπους, όπως:

- *Μείωση της πίσσας:* Οι καταλυτικές αντιδράσεις πυρόλυσης και αναμόρφωσης πίσσας μπορούν να διασπάσουν σύνθετες ενώσεις πίσσας, μειώνοντας προβλήματα άμεσα συσχετισμένα με την πίσσα.
- *Βελτιωμένη κινητική αντιδράσεων:* οι καταλύτες βελτιώνουν την κινητική σημαντικών αντιδράσεων, όπως η αναμόρφωση με ατμό και οι αντιδράσεις μετάπτωσης νερού-αερίου
- *Μείωση θερμοκρασιών λειτουργίας:* ορισμένοι καταλύτες επιτρέπουν την τέλεση αντιδράσεων αεριοποίησης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, επιτυγχάνοντας μειωμένη κατανάλωση ενέργειας και ελαχιστοποίηση της φθοράς του εξοπλισμού.

Μηχανισμοί καταλυτικής αεριοποίησης

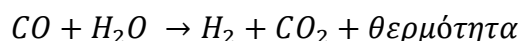
Οι πολύπλοκοι μηχανισμοί που διέπουν την καταλυτική αεριοποίηση βιομάζας έχουν άμεση εξάρτηση από συγκεκριμένες αντιδράσεις, που εμπλέκονται μεταξύ των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση και τον καταλύτη που προστίθεται. Οι συνήθεις καταλυτικοί μηχανισμοί περιλαμβάνουν:

- **Πυρόλυση πίσσας:** Η καταλυτική πυρόλυση πίσσας συνεπάγεται τη διάσπαση σύνθετων ενώσεων πίσσας σε απλούστερα, λιγότερο επιβλαβή μόρια. Η διαδικασία αυτή μπορεί να συντίθεται από επιμέρους διεργασίες όπως αυτή της αφυδρογόνωσης, της αποκαρβοξυλίωσης και της κυκλοποίησης [44].
- **Αναμόρφωση με ατμό:** Οι καταλύτες διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην αντίδραση μεταξύ ατμού και υδρογονανθράκων, αποδίδοντας πιο βελτιστοποιημένο αέριο σύνθεσης και μειώνοντας ταυτόχρονα την περιεκτικότητα σε πίσσα. Αυτό ευνοεί την υψηλότερη περιεκτικότητα σε υδρογόνο στο προκύπτον αέριο [29]. Στην Εικόνα 2.6, γίνεται σχηματική παρουσίαση της καταλυτικής αεριοποίησης βιομάζας με αναμόρφωση μέσω ατμού και των προϊόντων που παράγονται.



Εικόνα 2.6: Σχηματική αναπαράσταση ατμού και καταλύτη σε χρήση αεριοποίησης βιομάζας [29]

- **Αντίδραση μετάπτωσης νερού-αερίου (WGS):** Οι καταλύτες συμβάλλουν στην επιτάχυνση της μετατροπής του μονοξειδίου του άνθρακα CO και του νερού H₂O σε πρόσθετο υδρογόνο H₂ και διοξείδιο του άνθρακα CO₂ μέσω της αντίδρασης μετάπτωσης νερού-αερίου [29]:



- **Υπερκρίσιμη καταλυτική αεριοποίηση με νερό (SCWG):** Η σύγχρονη έρευνα έχει επικεντρωθεί στη χρήση υπερκρίσιμου νερού, ως καταλύτη στη διαδικασία αεριοποίησης υγρής βιομάζας [29]. Η SCWG φαίνεται να βελτιώνει την απόδοση της αεριοποίησης της βιομάζας και τη μείωση του σχηματισμού πίσσας, παρουσιάζοντας βέβαια κάποια σημαντικά μειονεκτήματα, όπως η λειτουργία σε υψηλές πιέσεις [28] και η περαιτέρω επεξεργασία των προϊόντων, που έχει ως συνέπεια πρόσθετο κόστος [45].

Παράγοντες που επηρεάζουν την καταλυτική απόδοση

Μια πληθώρα παραγόντων έχει φανεί πως επηρεάζει σημαντικά την αποτελεσματικότητα της προσθήκης καταλυτών κατά την αεριοποίηση βιομάζας. Αρχικά, μελετώνται οι παράμετροι που σχετίζονται αμιγώς με τον καταλύτη. Η φύση και η σύνθεση του καταλύτη, διαμορφώνουν σημαντικά την καταλυτική δραστηριότητα και γι' αυτό πρέπει να γίνεται προσεκτικά η επιλογή του ανάλογα με την εφαρμογή. Διαφορετικές συνθέσεις αποδίδουν διαφορετικές καταλυτικές συμπεριφορές και αποτελέσματα [46]. Συγχρόνως, η υποβολή του καταλύτη σε προ-επεξεργασία και διαδικασία ενεργοποίησης είναι ουσιώδης για τη μεγιστοποίηση της δραστηριότητας του καταλύτη, παρέχοντας εξασφάλιση της παρατεταμένης και αποτελεσματικής καταλυτικής διάρκειας ζωής [47]. Από την άλλη, χρειάζεται να δοθεί προσοχή στην απενεργοποίηση του καταλύτη, καθώς η παρουσία ρύπων, ιδίως θείου και αλκαλικών μετάλλων, είναι πιθανό να προκαλέσει απενεργοποίηση του καταλύτη, με συνέπεια μειωμένη καταλυτική απόδοση.

Ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται ταυτόχρονα να δοθεί στις συνθήκες λειτουργίας του συστήματος αεριοποίησης. Παράμετροι όπως η πίεση, η θερμοκρασία, η σύνθεση του αερίου, η παρουσία αντιδραστηρίων, ασκούν σημαντική επιρροή στην απόδοση του καταλύτη. Απαιτείται λοιπόν, λεπτομερής μελέτη και ρύθμιση όλων των συμβαλλόμενων παραμέτρων του συστήματος για την βελτιστοποίηση του τελικού προϊόντος. Άλλη μία παράμετρος που εφιστά την προσοχή των μελετητών σε εφαρμογές καταλυτικής αεριοποίησης είναι η επιλογή της πρώτης ύλης του βιομαζικού υλικού καθώς ο τύπος, η χημική σύνθεση και η περιεκτικότητα σε υγρασία, επηρεάζουν σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά και την απόδοση των καταλυτών [29].

2.3.1. Είδη καταλυτών

Στην αεριοποίηση της βιομάζας χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι καταλυτών, συμπεριλαμβανομένων ετερογενών και ομογενών καταλυτών.

Οι *ετερογενείς καταλύτες* αποτελούν στερεά υλικά τα οποία τοποθετούνται στον αντιδραστήρα αεριοποίησης. Τα υλικά αυτά μπορεί να περιλαμβάνουν οξείδια μετάλλων, μέταλλα μετάπτωσης και υποστηριγμένους καταλύτες όπως ζεόλιθους [48].

Από την άλλη πλευρά, οι *ομογενείς καταλύτες*, είναι διαλυτοί στα αντιδρώντα και εφαρμόζονται συνήθως σε διεργασίες αεριοποίησης σε υγρή φάση. Μελέτες των Basu and Mettanan, 2009, Su, W. et al., 2022, Li, H. et al., 2022, αποδεικνύουν πως ανόργανες ενώσεις, όπως το KHCO_3 , NaOH , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , ως καταλύτες επηρεάζουν την υπερκρίσιμη καταλυτική αεριοποίηση βιομάζας με νερό.

Πίνακας 2.3: Τύποι καταλυτών [29]

Ομογενείς Καταλύτες

Οξύ / Βάση	Na ₂ CO ₃ , KOH, NaOH, K ₂ CO ₃ , KHCO ₃
------------	---

Ετερογενείς Καταλύτες

Ζεόλιθοι	HZSM-5, MCM-41, γ-Al ₂ O ₃ , SBA-15, ZSM-35	
Ζεόλιθοι – Μέταλλα/Οξειδία Μετάλλων	Pt/HZSM-5, Ni-Al/MCM-41, BaNi/HZSM-5, Ni-CeO ₂ /SBA-15	
Μέταλλα/ Οξειδία Μετάλλων	Αλκαλικά Μέταλλα	Li, Na, K, Rb, κ.ά
	Αλκαλικές Γαίες	Ca, Mg, Sr, Ba, κ.ά.
	Μεταβατικά Μέταλλα	Ni, Fe, κ.ά.
	Οξειδία Μετάλλων	CeO ₂ , Fe ₃ O ₄
Μέταλλα/Οξειδία Μετάλλων-με βάση τον άνθρακα	Fe/CNT, NiO/βιο-εξανθράκωμα, Ni-Co/AC καταλύτες	
Με βάση τον άνθρακα	βιο-εξανθράκωμα πριονιδιού, βιο-εξανθράκωμα αχύρου, ενεργοποιημένος άνθρακας AC	
Άλλοι Καταλύτες	άργιλος, άμμος, κ.ά.	

Πηγή (σε μετάφραση): Faizan & Song, 2023

Στον Πίνακα 2.3, παρουσιάζονται εκτενώς οι συνήθεις τύποι καταλυτών που έχουν ευρεία εφαρμογή στη διεργασία της αεριοποίησης βιομάζας και παρακάτω αναλύεται η επίδραση τους [26]:

- *Καταλύτες με βάση το νικέλιο:* ο ρόλος τους έγκειται στη διευκόλυνση της μετατροπής της πίσσας και των υδρογονανθράκων σε αέριο σύνθεσης [49].
- *Καταλύτες αλκαλικών μετάλλων και αλκαλικών γαιών:* οι καταλύτες που περιέχουν αλκαλικά και αλκαλικά γήινα μέταλλα, όπως το κάλιο, το νάτριο και το ασβέστιο, έχουν επιδείξει αποτελεσματικότητα στη μείωση της δημιουργίας πίσσας και στη βελτίωση της συνολικής απόδοσης της αεριοποίησης [50].
- *Καταλύτες ευγενών μετάλλων:* Τα ευγενή μέταλλα, συμπεριλαμβανομένης της πλατίνας και του παλλαδίου, είναι πολλά υποσχόμενα για την καταλυτική απομάκρυνση της πίσσας και την παραγωγή αερίου σύνθεσης. Μεταξύ των καταλυτών με βάση τα ευγενή μέταλλα, ο Rh παρατηρήθηκε ως πιο σημαντικός σε σύγκριση με άλλους καταλύτες. Μειονέκτημα των συγκεκριμένων καταλυτών είναι ότι είναι πιο ακριβοί σε σύγκριση με άλλους καταλύτες [51].
- *Ζεόλιθοι και καταλύτες με υποστήριξη αλούμινα:* Καταλύτες που βασίζονται σε ζεόλιθους και αλούμινα, έχουν μεγάλη επιφάνεια επαφής και εφαρμόζονται σε αντιδράσεις πυρόλυσης και αναμόρφωσης πίσσας στη διεργασία της αεριοποίησης [29,52].
- *Διμεταλλικοί καταλύτες:* οι συνδυασμοί μετάλλων όπως, Ni-Cu, Ni-Mo και Co-Ni, έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνουν σημαντικά την παραγωγή του αερίου σύνθεσης [53].

2.3.2. Μελέτες καταλυτικής αεριοποίησης

Στη παγκόσμια ερευνητική βιβλιογραφία, υπάρχει πληθώρα αναρτημένων δημοσιεύσεων, οι οποίες αφορούν την καταλυτική αεριοποίηση. Στην ενότητα αυτή παρατίθεται μία ανασκόπηση της συμβολής διαφόρων ειδών καταλυτών στη διεργασία αεριοποίησης βιομάζας.

Οι Zhang et al., 2014 [54], εξέτασαν την καταλυτική επίδραση καταλυτών καλίου κατά την αεριοποίηση με ατμό δείγματος βιομάζας. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν ως δείγμα βιομαζικού υλικού στελέχη καπνού, το οποίο αεριοποιήθηκε σε αντιδραστήρα χαλαζία σταθερής κλίνης με ατμό και σε θερμοκρασίες 600-700°C. Στο σύστημα προστέθηκαν οι καταλύτες K_2CO_3 , KCl και CH_3COOK . Όπως αποδείχθηκε, οι καταλύτες K_2CO_3 και το CH_3COOK επιδρούν θετικά ως προς την παραγωγή υδρογόνου. Από την άλλη, ο καταλύτης KCl, φάνηκε να οδηγεί σε προαγωγή του ποσοστού άνθρακα, μειώνοντας την απόδοση υδρογόνου. Η μέγιστη απόδοση μετατροπής άνθρακα επιτεύχθηκε στους 700 °C φτάνοντας σε ποσοστό 88%, κάνοντας χρήση K_2CO_3 με 20 % κ.β. K.

Στη μελέτη των Tursun et al., 2019 [55], εξετάστηκε η αεριοποίηση βιομάζας σε τριπλή κλίνη, αποτελούμενη από αντιδραστήρα πυρόλυσης βιομάζας, αναμορφωτή πίσσας και έναν θάλαμο καύσης άνθρακα. Ως καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν ολιβίνης και NiO/ολιβίνης με στόχο την ενισχυμένη παραγωγή υδρογόνου στο παραχθέν αέριο σύνθεσης. Τα αποτελέσματα της μελέτης ανέδειξαν ότι ο καταλύτης NiO/ολιβίνης είχε σημαντική επίδραση στη μείωση της πίσσας κατά 94%, ενώ συγχρόνως προέκυψε αέριο σύνθεσης με περιεκτικότητα σε H_2 56.1%.

Οι Qiu et al., 2018 [56], μελέτησαν την αεριοποίηση με ατμό εξανθρακώματος, προερχόμενο από άνθρακα χαμηλής τάξης, με προσθήκη καταλυτών νατρίου Na και ασβεστίου Ca, για αύξηση της παραχθείσας ποσότητας υδρογόνου. Κατά την πειραματική διαδικασία που ακολούθησαν χρησιμοποίησαν έναν μικρο-αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης και εφάρμοσαν ένα εύρος θερμοκρασιών από 700-900°C. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το Na και το Ca έχουν διαφορετικούς καταλυτικούς μηχανισμούς αντίδρασης, οι οποίοι συσχετίζονται άμεσα με τον τρόπο απενεργοποίησής τους. Πιο συγκεκριμένα, με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης παρουσιάστηκε τάση μείωσης της παραγωγής H_2 με την προσθήκη καταλύτη Na, ενώ αντίθετα, η αύξηση της δραστηρότητας του Ca αύξησε την παραγωγή H_2 . Σημαντικό εύρημα της παρούσας μελέτης ήταν η απόδοση του καταλύτη που περιείχε 70% Ca και 30% Na, που αύξησε την παραγωγή υδρογόνου κατά την αεριοποίηση.

Για την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση σε μελέτες καταλυτικής αεριοποίησης με χρήση καταλυτών οξειδίου του δημητρίου και ερυθράς ιλύος. Πιο αναλυτικά:

Στην έρευνα που παρουσιάζουν οι Dong et al., 2023 [57], διερευνάται η χρήση της ερυθράς ιλύος RM ενισχυμένης με νικέλιο για την αεριοποίηση με ατμό πριονιδίων μπαμπού, με στόχο την παραγωγή αερίου σύνθεσης πλούσιο σε υδρογόνο. Για την κατανόηση του καταλυτικού μηχανισμού οι ερευνητές πραγματοποίησαν πειράματα αεριοποίησης τόσο σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης ενός σταδίου (SFD), όσο και σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης διπλού σταδίου (DFD). Η απόδοση του αερίου αυξήθηκε με την ποσότητα του προστιθέμενου νικελίου, φθάνοντας σε μέγιστη τιμή στο 10% νικέλιο. Συγκεκριμένα, προέκυψε αποτέλεσμα με 32.7% υψηλότερη απόδοση σε αέριο σύνθεσης και 43.80% υψηλότερη απόδοση H_2 σε σύγκριση με την αντίδραση χωρίς καταλύτη. Ωστόσο, σε υψηλότερα φορτία νικελίου, η απόδοση αερίου μειώθηκε, λόγω μη ομοιόμορφης κατανομής του ενεργού συστατικού και φαινομένων συσσωμάτωσης και πυροσυσσωμάτωσης. Ταυτόχρονα, αποδείχθηκε ότι καταλύτης Ni/RM μείωσε την απαιτούμενη θερμοκρασία αντίδρασης, με την καλύτερη απόδοση να παρατηρείται στους 800°C και με υψηλότερες θερμοκρασίες να καταστέλλουν την καταλυτική δραστηριότητα.

Οι Peng et al, 2017 [58] διεξήγαν μελέτη ως προς την καταλυτική δραστηριότητα δύο διαφορετικών ειδών μεταλλικών καταλυτών Ni/CeO₂/Al₂O₃ για την αεριοποίηση με αέρα-ατμό ξυλώδους υπολειμματικής βιομάζας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, προέκυψε ότι η υψηλή θερμοκρασία (900 °C) και η υψηλή περιεκτικότητα καταλύτη (40%) απέφεραν ευνοϊκά αποτελέσματα στην πυρόλυση πίσσας και στη παραγωγή αερίου σύνθεσης με υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο. Συγκεκριμένα, για χρόνο παραμονής 60 λεπτών, η πυρόλυση της πίσσας παρουσία Ni/CeO₂/Al₂O₃ ήταν 196% περισσότερο από εκείνη της περίπτωσης χωρίς καταλύτη, ενώ με χρήση καταλύτη Ni/Al₂O₃ στο 162%. Τέλος, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο συνδυασμός Ni/CeO₂/Al₂O₃ ήταν καταλληλότερος για τη μετατροπή βιομάζας και την παραγωγή υδρογόνου σε σχέση με τον καταλύτη Ni/Al₂O₃.

Αξιοσημείωτη είναι και η εργασία των Zou et al, 2018 [59] , οι οποίοι μελέτησαν την καταλυτική αεριοποίηση με ατμό σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με εφαρμογή δι-μεταλλικού καταλύτη CeO₂/Fe₂O₃, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη βιομάζας κυτταρίνη. Ο βέλτιστος καταλύτης για την παραγωγή υδρογόνου στην αεριοποίηση της κυτταρίνης αποδείχθηκε να είναι ο CeO₂/Fe₂O₃ με αναλογία Ce:Fe 3:7, αυξάνοντας την απόδοση αερίου, με την υψηλότερη παραγωγή υδρογόνου να παρατηρείται στους 800 °C. Παράλληλα, παρατηρήθηκε πως η παρουσία CeO₂ βελτιώνει την οξειδωτική ικανότητα των καταλυτών σιδήρου και εντείνει την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα. Τέλος, η δραστηριότητα του καταλύτη με αναλογίας Ce:Fe = 3:7 παρέμεινε σταθερή μετά από πέντε κύκλους επαναχρησιμοποίησης.

Μια ακόμα ενδιαφέρουσα μελέτη διενεργήθηκε από τους Duman et al, 2014 [60] , οι οποίοι πειραματίστηκαν με πρώτη ύλη διάφορα είδη φυκιών σε

μικροαντιδραστήρα διπλής κλίνης εφαρμόζοντας αεριοποίηση με ατμό. Η πειραματική διαδικασία διεξήχθη με απουσία και παρουσία καταλύτη και πιο συγκεκριμένα καταλυτών 10% Fe_2O_3 -90% CeO_2 και ερυθράς ιλύος (φυσική RM και ενεργοποιημένη ARM κατάσταση). Τα επίπεδα μείωσης της πίσσας ήταν της τάξης του 80-100% για τα φύκια και του 53-70% για τα μικροφύκη. Ο καταλύτης Fe_2O_3 - CeO_2 βρέθηκε να είναι ο πιο αποτελεσματικός, με τους καταλύτες να κατατάσσονται με την σειρά Fe_2O_3 - $\text{CeO}_2 > \text{RM} > \text{ARM}$ όσον αφορά την παραγωγή υδρογόνου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Πειραματικό Μέρος

3.1. Αρχικά Δείγματα και Χαρακτηρισμός

3.1.1. Συλλογή δειγμάτων και προεπεξεργασία

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την υλοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν αγροτικά απόβλητα και βιομηχανικά απόβλητα, συγκεκριμένα, στέμφυλα και πριονίδι.

Τα στέμφυλα προήλθαν από μία μονάδα παραγωγής κρασιού και τσικουδιάς που εδρεύει στο Καλαμίτσι Αποκορώνου του νομού Χανίων, ενώ το πριονίδι παραχωρήθηκε από την εταιρεία VARXIL ABEE με έδρα την Κίσσαμο Χανίων.

Τα στέμφυλα κατά την παραλαβή τους στραγγίστηκαν, έπειτα αεροξηράνθηκαν και τέλος, παραλήφθηκε μία αντιπροσωπευτική ποσότητα δείγματος από αυτά, αφότου πέρασαν από τον διαχωριστή Jones.



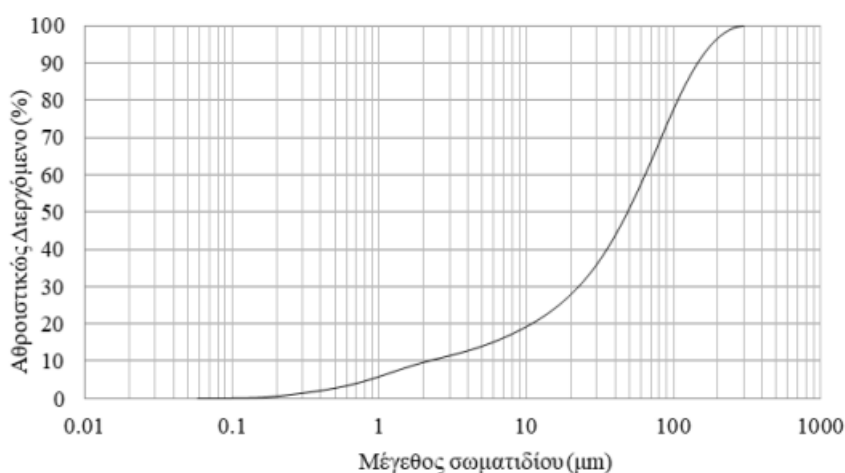
Εικόνα 3.1: Μαχαιρόμυλος τύπου Pulverisette 15, της εταιρείας Fritsch

Στη συνέχεια, και τα δύο δείγματα υποβλήθηκαν στη διαδικασία της άλεσης, με χρήση του μαχαιρόμυλου τύπου Pulverisette 15, της εταιρείας Fritsch (Εικόνα 3.1). Η κοσκίνιση, ήταν το επόμενο βήμα αμέσως μετά την άλεση, έτσι ώστε τα δείγματα να κοσκινιστούν στο επιθυμητό μέγεθος. Η επιθυμητή κοκκομετρία επιλέχθηκε να είναι μεταξύ 500 μm και 1 mm, χρησιμοποιώντας την ανάλογη σειρά κοσκίνων.

3.1.2. Προσροφητικό Υλικό CO₂ / Καταλύτες

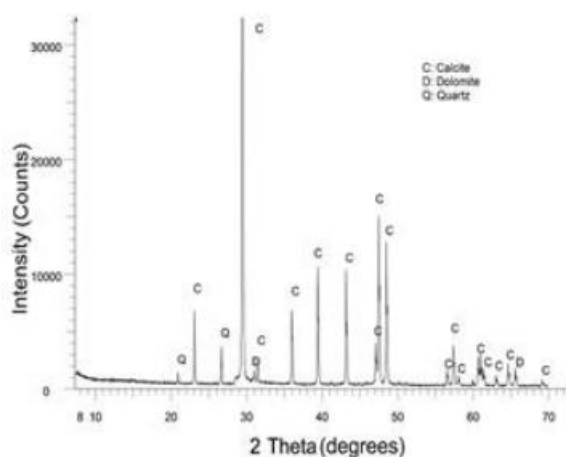
Για την προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη, παιπάλη, προϊόν αδρανών υλικών της εταιρείας ΦΙΝΟΜΠΕΤΟΝ Α.Ε., με έδρα το Χορδάκι Χανίων. Λήφθηκε αντιπροσωπευτικό δείγμα από το σιλό αποθήκευσης της παιπάλης και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός της κοκκομετρίας της, η εύρεση της ορυκτολογικής της σύστασης, καθώς και ο υπολογισμός της ειδικής της επιφάνειας κατά Blaine.

Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος περίθλασης ακτίνων laser με τον αναλυτή Mastersize S της Malvern. Ο τρόπος λειτουργίας του αναλυτή στηρίζεται στην εκτροπή των ακτίνων κατά την πρόσκρουσή τους σε κόκκους, αλλάζοντας την γωνία εκτροπής ανάλογα με το μέγεθος του κόκκου. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερη η κοκκομετρία, τόσο μικρότερη η γωνία εκτροπής, αλλά και το αντίθετο. Το εύρημα της συγκεκριμένης μεθόδου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.2, έδειξε πως το δείγμα αποτελείται σε ποσοστό 30% από λεπτόκοκκα μέρη <25 μm.



Εικόνα 3.2 : Κοκκομετρική σύνθεση παιπάλης

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η ανάλυση της ορυκτολογικής σύστασης της παιπάλης μέσω της μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (Εικόνα 3.3), με το περιθλασίμετρο XRD D8-Advanced της εταιρείας Bruker, φανερώνοντας πως το βασικό ορυκτό του δείγματος ήταν ο ασβεστίτης και σε μικρότερα ποσοστά παρουσιάστηκαν δολομίτης και χαλαζίας.



Εικόνα 3.3: Αποτέλεσμα περίθλασης ακτίνων-Χ παιπάλης

Η ανάλυση της χημικής σύστασης της παπάλης συντελέστηκε με το φασματομέτρο ακτίνων-Χ διασκορπιζόμενης ενέργειας, και συγκεκριμένα με το μοντέλο XRF S2 Ranger, της εταιρείας Bruker με τα προκύπτοντα αποτελέσματα να παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα Χημικής Σύστασης (%) παιπάλης

Χημική Ένωση	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Ποσοστό (%)	94.5	1.7	1.6	<0.2	1.7	0.2	<0.2

Τέλος, ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας κατά Blaine του λεπτομερούς κλάσματος της παιπάλης (-90μm) υπολογίστηκε από το εργαστήριο της εταιρείας ΦΙΝΟΜΠΕΤΟΝ σε 5172 cm²/g.

Για την χρήση της παιπάλης για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αεριοποίησης, το υλικό κοσκινίστηκε σε κόσκινο -90μm και έπειτα ψήθηκε στους 950°C για διάρκεια 2 ωρών, με στόχο την μετατροπή της σε οξείδιο του ασβεστίου CaO. Μετά την αφαίρεση της από τον φούρνο, το πλέον τροποποιημένο υλικό τοποθετήθηκε σε ένα γυάλινο ξηραντήρα κενού, ο οποίος στη βάση του περιείχε νερό, για διάστημα μεγαλύτερο της μίας εβδομάδας, έτσι ώστε το υλικό να ενυδατωθεί και να μετατραπεί σε υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)₂. Το υδροξείδιο του ασβεστίου αποτελεί το τελικό προσροφητικό υλικό.

Ως καταλύτες, χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά είδη, το οξείδιο του δημητρίου και η ερυθρά ιλύς.

Για την παραγωγή του οξειδίου του δημητρίου, χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη το προϊόν της εταιρείας Thermo scientific chemicals, με ονομασία Cerium (III) nitrate hexahydrate, 99.5% (Χημική Ένωση: Ce(NO₃)₃·6H₂O). Για τον συγκεκριμένο καταλύτη πραγματοποιήθηκε η μέθοδος υγρής ανάμιξης με χρήση

της παιπάλης (ασβεστόλιθου) και του εξαυδρικού νιτρικού δημητρίου. Η παιπάλη αναμείχθηκε με διάλυμα οξικού οξέος, έτσι ώστε να διασπαστεί το μεγαλύτερο μέρος του ασβεστόλιθου, εκτός από τις προσμίξεις όπως είναι το Al_2O_3 και Fe_2O_3 . Οι προσμίξεις αυτές είναι ωφέλιμες ως προς την καταλυτική επίδραση του υλικού στην αεριοποίηση της βιομάζας με ατμό [61]. Λόγω της εξώθερμης φύσης της αντίδρασης, η ανάμειξη έγινε σε απαγωγό. Αφού πραγματοποιήθηκε ικανοποιητική ανάμειξη, το μίγμα ξηράνθηκε στους 110°C έτσι ώστε να ληφθεί το οξικό ασβέστιο. Έπειτα, το οξικό ασβέστιο, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, αναμείχθηκε με το εξαυδρικό νιτρικό δημήτριο, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, το οποίο βρίσκονταν σε κρυσταλλική μορφή, με προσθήκη αποσταγμένου νερού, σε μαγνητικό αναδευτήρα, έως ότου ομογενοποιηθεί. Κατόπιν, το διάλυμα ξηράνθηκε και θερμάνθηκε στον φούρνο στους 700°C . Στη συνέχεια, ο καταλύτης αλέστηκε έτσι ώστε να αποκτήσει τη μορφή λεπτόκοκκης σκόνης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.4.



Εικόνα 3.4: Το οξείδιο του δημητρίου (δεξιά), η ερυθρά ιλύς (αριστερά)

Η ερυθρά ιλύς, αποτελεί το στερεό απόβλητο της βιομηχανίας εξόρυξης βωξίτη, για την παραγωγή αλουμίνας, που εξάγεται με την μέθοδο Bayes. Η προέλευση του συγκεκριμένου δείγματος είναι από το εργοστάσιο Αλουμίνιον της Ελλάδος της εταιρείας MYTILINEOS, με έδρα την περιοχή Άσπρα Σπίτια στο νομό Βοιωτίας.

Η ανάλυση της χημικής σύστασης της ερυθράς ιλύος συντελέστηκε με το φασματόμετρο ακτίνων-X διασκορπιζόμενης ενέργειας, και συγκεκριμένα με το μοντέλο XRF S2 Ranger, της εταιρείας Bruker με τα αποτελέσματα να παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Αποτελέσματα Χημικής Σύστασης (%) Ερυθράς Ιλύος

Χημική Ένωση	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Ποσοστό (%)	15.1	12.3	8.8	49	0.5	4.6	0.2

3.1.3. Προσεγγιστική Ανάλυση, Στοιχειακή Ανάλυση, Θερμογόνος Δύναμη

Προσεγγιστική Ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση πραγματοποιείται με σκοπό τον προσδιορισμό της υγρασίας, της τέφρας, των πτητικών συστατικών και του μόνιμου άνθρακα στα δείγματα υπό εξέταση. Η διαδικασία που εφαρμόστηκε ακολουθεί τα Ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335. Παρακάτω περιγράφονται οι επί μέρους διαδικασίες που ακολουθήθηκαν:

➤ Προσδιορισμός υγρασίας

Για τον υπολογισμό της υγρασίας, ζυγίστηκαν 2 g δείγματος στον αναλυτικό ζυγό, το οποίο έπειτα θερμάνθηκε στον ξηραντήρα, στους 110 °C , για διάρκεια 2 ωρών. Έπειτα, το δείγμα παρέμεινε σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας για 30 λεπτά και επαναζυγίστηκε. Η περιεχόμενη υγρασία δίνεται από την σχέση 3.1:

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

όπου,

W_o : το αρχικό βάρος του δείγματος (g)

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

➤ Προσδιορισμός τέφρας

Ο προσδιορισμός της τέφρας, έγινε με βάση τα πρότυπα EN 14775, πραγματοποιώντας καύση των δειγμάτων στους 550°C και έπειτα τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έτσι ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια ζυγίστηκαν. Το ποσοστό της τέφρας επί ξηρού υπολογίζεται με την ακόλουθη σχέση:

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

όπου,

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

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

➤ Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Η διαδικασία του προσδιορισμού των πτητικών συστατικών, πραγματοποιήθηκε με τον θερμοζυγό TGA-6 της εταιρείας Perkin Elmer. Πιο αναλυτικά, το δείγμα τοποθετήθηκε στον υποδοχέα του οργάνου και ακολούθησε αύξηση της

θερμοκρασίας στους 110°C , θερμοκρασία στην οποία παρέμεινε για ένα χρονικό διάστημα, έτσι ώστε να αποβάλλει την υγρασία του. Αμέσως μετά, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 950°C, όπου και παρέμεινε για συγκεκριμένο χρόνο. Τα πτητικά συστατικά υπολογίζονται με την σχέση 3.3:

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

όπου,

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

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

➤ Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα

Ο μόνιμος άνθρακας των δειγμάτων υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξής σχέση:

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

Στοιχειακή Ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση πραγματοποιείται με στόχο τον προσδιορισμό του περιεχόμενου άνθρακα C , του υδρογόνου H, του αζώτου N, του θείου S και του οξυγόνου O, των δειγμάτων. Ο υπολογισμός του ποσοστού των τεσσάρων πρώτων στοιχείων γίνεται με χρήση του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή τύπου Flash 2000 series, από την εταιρεία Thermo Fischer Scientific, όργανο του Εργαστηρίου Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο αναλυτής αποτελείται από έναν αυτόματο δειγματολήπτη, ο οποίος συνδέεται με μια στήλη χαλαζία και έναν αναλυτικό ζυγό. Πρώτη διεργασία της ανάλυσης είναι η καύση του δείγματος με εισαγωγή οξυγόνου. Τα αέρια συστατικά, CO₂, H₂O, N₂, SO₂, που προκύπτουν από την καύση διαχωρίζονται στον χρωματογράφο, ανιχνεύονται ανάλογα με το φάσμα που αντιστοιχούν και τέλος ταυτοποιούνται από ειδικό ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας, και με τη χρήση ειδικά διαμορφωμένου λογισμικού υπολογίζονται τα περιεχόμενα επί τοις εκατό ποσοστά C, H, N, S των δειγμάτων. Η διαδικασία ακολουθεί τα πρότυπα EN 15104 και EN 15289. Έτσι, το ποσοστό που περιεχόμενου οξυγόνου υπολογίστηκε με βάση τα προκύπτοντα αποτελέσματα της παραπάνω διαδικασίας και με την χρήση της ακόλουθης εξίσωσης:

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

Θερμογόνος Δύναμη

Η θερμογόνος Δύναμη HHV των στερεών δειγμάτων υπολογίστηκε ως εξής [62]:

$$HHV = [33.5(C) + 142.3(H) - 15.4(O) - 14.5(N)] * 10^{-2} \left(\frac{MJ}{kg} \right) \quad (3.6)$$

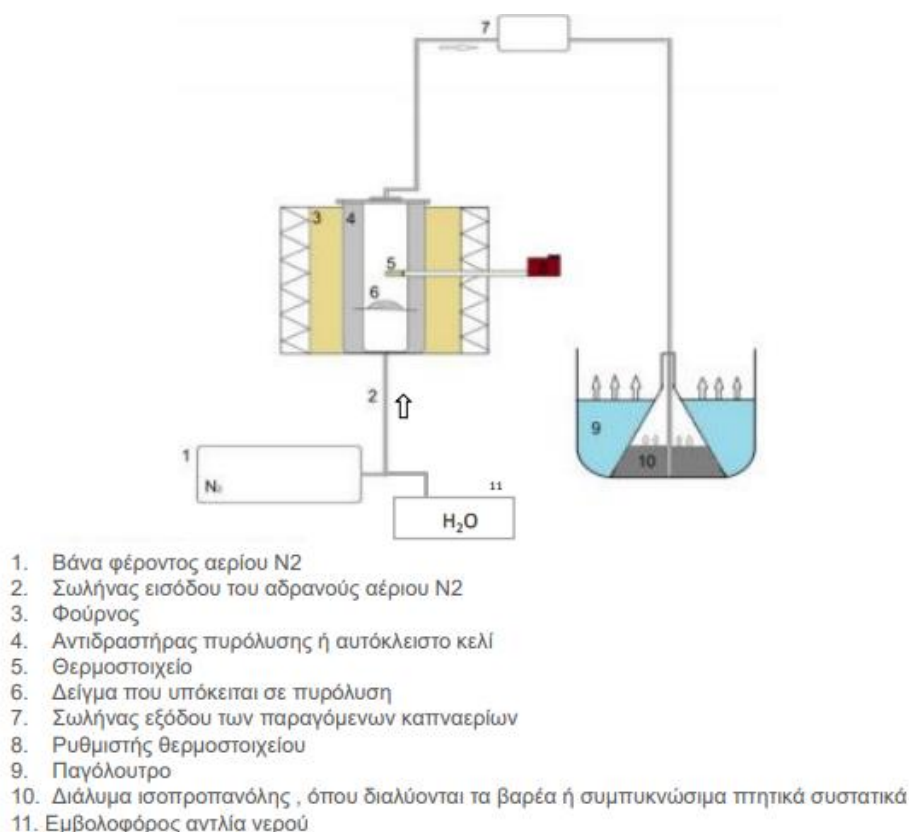
3.2. Πειραματική Διαδικασία

3.2.1. Περιγραφή εξοπλισμού πυρόλυσης, αεριοποίησης και ανάλυσης προϊόντων

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εξευγενισμού & Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Εξοπλισμός Πυρόλυσης

Η διεργασία της πυρόλυσης διενεργήθηκε σε διάταξη πυρόλυσης τύπου σταθερής κλίνης. Η συγκεκριμένη διάταξη, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.5, αποτελείται από έναν κυλινδρικό αντιδραστήρα, με εσωτερική διάμετρο 7 cm και ύψος 13 cm, συνολικής χωρητικότητας 500 cm³. Ο αντιδραστήρας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.4, είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα και σφραγίζεται αεροστεγώς με καπάκι και ειδικά διαμορφωμένη πυράντοχη φλάντζα. Εσωτερικά του αντιδραστήρα τοποθετείται μία μεταλλική βάση, η οποία φέρει μία ειδικά διαπερατή σίτα. Πάνω στη σίτα, τοποθετείται το δείγμα, έτσι ώστε, να μπορεί να διαπερνάει από αυτή το αέριο της ατμόσφαιρας, σε αυτή τη περίπτωση, το άζωτο.



Εικόνα 3.5: Διάταξη συστήματος πυρόλυσης

Ο αντιδραστήρας συνδέεται με μία φιάλη αζώτου μέσω ενός σωλήνα, ενώ συνδέεται και με ένα θερμοστοιχείο, έτσι ώστε να γίνεται έλεγχος της εσωτερικής θερμοκρασίας της κλίνης. Παράλληλα, το καπάκι του αντιδραστήρα συνδέεται μέσω της απόληξης του ενός εκ των δύο μεταλλικών σωλήνων, με μία κωνική φιάλη, γεμισμένη με διάλυμα ισοπροπανόλης και τοποθετημένη σε παγόλουτρο, με σκοπό την απομάκρυνση των συμπυκνώσιμων πτητικών συστατικών που σχηματίζονται κατά την πυρόλυση. Από την κωνική φιάλη, περνάνε και τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης, τα οποία ψύχονται λόγω του παγόλουτρου και κάποια από αυτά συμπυκνώνονται.

Για τον προγραμματισμό του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας με σταθερό ρυθμό, έγινε εισαγωγή του αντιδραστήρα εντός ενός θερμοπρογραμματιζόμενου κλιβάνου, ο οποίος διέθετε έναν ρυθμιστή θερμοκρασίας, για τον έλεγχο της θερμοκρασίας.



Εικόνα 3.6: Πυρολυτής Σταθερής Κλίνης

Εξοπλισμός Αεριοποίησης

Όσον αφορά την διάταξη που χρησιμοποιείται κατά την αεριοποίηση, είναι η ίδια με αυτή που περιεγράφηκε παραπάνω, με την διαφορά της προσθήκης μιας αντλίας παροχής νερού (Εικόνα 3.7). Η αντλία παροχής νερού τροφοδοτεί νερό στο σύστημα, με προκαθορισμένο ρυθμό, μέσω μία σύριγγας, πληρωμένης με απιονισμένο νερό και συνδεδεμένης με τον αντιδραστήρα μέσω ενός μικρού σωλήνα. Εφαρμόστηκε προκαθορισμένος λόγος ατμού προς βιομάζα για τα πειράματα, ίσος με $S/B=3$, ο οποίος διαπιστώθηκε πως αποδίδει τα βέλτιστα αποτελέσματα από προηγούμενα πειράματα [63]. Η ομαλή εισαγωγή του ατμού στο σύστημα του αντιδραστήρα εξασφαλίστηκε από την υπάρχουσα χαλύβδινη περιέλιξη μήκους 2 m, η οποία βρίσκεται γύρω από τον αντιδραστήρα και συνδέεται με το εσωτερικό του.



Εικόνα 3.7: Αντλία Παροχής Νερού

Συγχρόνως, μια ακόμα αλλαγή έγινε για τη δειγματοληψία των αερίων της αεριοποίησης, όπου χρησιμοποιήθηκε ένα φίλτρο χαλαζία, πληρωμένο με silica gel, για την αφαίρεση της υγρασίας από τα αέρια, το οποίο τοποθετήθηκε στην έξοδο της κωνικής φιάλης, η οποία βρισκόταν τοποθετημένη εντός παγόλουτρου και συνδεδεμένη με τον αντιδραστήρα, μέσω ενός μεταλλικού σωλήνα. Το φίλτρο χρησιμοποιήθηκε για την δειγματοληψία του αερίου μέσω της ειδικής γυάλινης σύριγγας αερίων PTFE Luer Lock της εταιρείας Hamilton.

Εξοπλισμός Ανάλυσης Προϊόντων

Σύστημα Θερμοζυγού-Φασματογράφου Μάζας TG-MS

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση TG αποτελεί μία απαραίτητη αναλυτική τεχνική για τον προσδιορισμό της θερμικής σταθερότητας ενός υλικού, ο οποίος στηρίζεται στη παρακολούθηση της μάζας των συστατικών του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, έχοντας δημιουργήσει μία ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, με εισαγωγή κάποιου αδρανούς αερίου (π.χ. Ar, N₂) ή/και οξειδωτικών μέσων, γίνεται καταγραφή της μάζας ενόσω αυξάνεται η θερμοκρασία γραμμικά με την πάροδο του χρόνου. Η θέρμανση του δείγματος συμβαίνει με συνδυασμό ακτινοβολίας και κυκλοφορία του φέροντος αερίου.

Ο θερμοβαρυτικός ζυγός TG του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, είναι ο TGA Pyris 6 της Perkin Elmer, ο οποίος ανήκει στις διατάξεις της κατηγορίας κάθετης στήριξης (top loading). Οι ζυγοί αυτής της κατηγορίας φέρουν τον δειγματοφορέα πάνω από τον ζυγό και η ροή των αερίων προστασίας του ζυγού και της ατμόσφαιρας έχει παράλληλη φορά, από κάτω προς τα πάνω. Το συγκεκριμένο όργανο δίνει τη δυνατότητα τοποθέτησης στερεού αλλά και αερίου δείγματος, μέσω ειδικών βαλβίδων στο πίσω μέρος της συσκευής. Η λειτουργία του οργάνου πραγματοποιείται σε θερμοκρασιακό εύρος 0-1000°C και με ρυθμό θέρμανσης που μπορεί να κυμανθεί από 0-100°C. Ο προγραμματισμός και οι καταγραφές των αποτελεσμάτων των θερμικών διεργασιών, γίνονται μέσω του λογισμικού PYRIS, με χρήση του ηλεκτρονικού υπολογιστή. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την ανάλυση του

θερμοβαρυτικού ζυγού είναι διαγράμματα, στα οποία απεικονίζεται η μεταβολή της μάζας και της παραγώγου της μάζας του υπό μελέτη δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή/και του χρόνου.

Η σύνδεση του θερμοβαρυτικού ζυγού με τον φασματογράφο μάζας (Εικόνα 3.6), συμβάλλει στην απόκτηση περισσότερων πληροφοριών για τις ενώσεις που εκλύονται κατά τις διεργασίες της αεριοποίησης και της πυρόλυσης. Τα αέρια προϊόντα μεταφέρονται από τον θερμοζυγό προς τον φασματογράφο μάζας για περαιτέρω ανάλυση. Η διασύνδεση των 2 οργάνων γίνεται μέσω ενός συστήματος αποτελούμενο από μία θερμαινόμενη πλάκα, η οποία είναι προσαρμοσμένη στο πάνω μέρος του καπακιού του θερμοζυγού και από μία, επίσης, θερμαινόμενη τριχοειδή στήλη, με εσωτερική διάμετρο μόλις 0.32 mm, η οποία είναι περιτυλιγμένη με ειδικό μονωτικό ύφασμα, ώστε να αποφεύγεται η απώλεια θερμότητας κατά την μεταφορά. Στην είσοδο του φασματογράφου, υπάρχει ένα ειδικό σύστημα, το οποίο σταθεροποιεί σε μεταλλική βάση την τριχοειδή στήλη και την συνδέει με την είσοδο του φασματογράφου μέσω βαλβίδων. Πριν την είσοδο του αερίου στον χώρο ιονισμού του φασματογράφου, βρίσκεται και μία ειδική μικρομετρική βαλβίδα ελέγχου της παροχής στο χώρο του φασματογράφου μάζας. Με αυτό τον τρόπο, αποφεύγεται η δημιουργία λειτουργικών προβλημάτων του οργάνου από πιθανή υπέρβαση της πίεσης στον χώρο ιονισμού.

Ο φασματογράφος μάζας MS της συγκεκριμένης διάταξης ήταν τύπου Quadstar QMS 422, της εταιρείας Balzers. Το όργανο διαθέτει ένα σύστημα ιονισμού κρούσης ηλεκτρονίων, καθώς και έναν τετραπολικό αναλυτή μαζών, τα οποία συνιστούν στη καταγραφή σημάτων στον φασματογράφο.



Εικόνα 3.8: Διάταξη Θερμοζυγού – Φασματογράφου TG-MS

Συνοψίζοντας, η διάταξη αποτελείται από τα εξής βασικά μέρη:

- Ηλεκτρονικός Υπολογιστής
- Θερμοζυγός τύπου TGA-6
- Φασματογράφος Μάζας Quadstar QMS 422
- Σύστημα διασύνδεσης θερμοζυγού-φασματογράφου μάζας
- Όργανο θέρμανσης
- Σύστημα εισόδου στον φασματογράφο μάζας
- Φιάλη Αργού (Ar)

3.2.2. Προκαταρκτικά πειράματα πυρόλυσης και μετατροπής του βιοεξανθρακώματος

Την διαδικασία της προεπεξεργασίας των δειγμάτων διαδέχτηκε η διεργασία της πυρόλυσης, με σκοπό την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων. Η πυρόλυση πραγματοποιήθηκε στο σύστημα αντιδραστήρα σταθερής κλίνης που περιγράφηκε παραπάνω. Πιο αναλυτικά, πραγματοποιήθηκε η ακόλουθη διαδικασία:

Λήφθηκε μία ποσότητα περίπου 25 g δείγματος, η οποία ζυγίστηκε σε ζυγαριά ακριβείας mg και τοποθετήθηκε στη πυρίμαχη σίτα εντός του ανοξειδωτου χαλύβδινου αντιδραστήρα, ο οποίος σφραγίστηκε με την πυρίμαχη φλάντζα και το καπάκι του. Στη συνέχεια, ο αντιδραστήρας μεταφέρθηκε μέσα στον κλίβανο, συνδέθηκε με μία βιομηχανική φιάλη αζώτου και εισήχθη το αέριο άζωτο με στόχο την επίτευξη μιας αδρανής ατμόσφαιρας εντός του αντιδραστήρα. Η ροή εισαγωγής του αζώτου ρυθμίστηκε με μανοεκτονωτή και βαλβίδα στραγγαλισμού, με σταθερή ροή 150 mL/min. Μόλις ολοκληρώθηκε το διάστημα των 30 λεπτών, έχοντας ρυθμίσει τον ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας σε 10°C/min έως και τους 600°C μέσω του ρυθμιστή θερμοκρασίας, τέθηκε σε λειτουργία ο φούρνος. Κατά την διάρκεια της πυρόλυσης, εκλύονταν αέρια τα οποία περνούσαν μέσα από μία κωνική φιάλη, τοποθετημένη σε παγόλουτρο, και συμπυκνώνονταν εκεί όλα τα πτητικά συστατικά. Όταν η θερμοκρασία έφτασε στους 600°C, παρέμεινε εκεί για 1 h και έτσι, ολοκληρώθηκε η διεργασία της πυρόλυσης.

Μετά το πέρας της διαδικασίας και αφότου ο αντιδραστήρας κρύωσε με την παρουσία αζώτου, αφαιρέθηκε από το εσωτερικό του το βιοεξανθράκωμα, ζυγίστηκε και αποθηκεύτηκε σε ξηραντήρα, για τα επακόλουθα πειράματα της αεριοποίησης με ατμό.

Το υγρό συμπύκνωμα φυγοκεντρήθηκε στις 6000 στροφές ανά λεπτό (rpm) για 20 λεπτά και το βιοέλαιο ανακτήθηκε προσεκτικά από το ανώτερο στρώμα, προκειμένου να αναλυθεί.

Τα παραχθέντα αέρια της πυρόλυσης, αναλύθηκαν με την διάταξη θερμοζυγού-φασματογράφου μάζας, όπως περιγράφεται στην Ενότητα 3.2.1.

3.2.3. Πειράματα αεριοποίησης με ατμό

Τα πειράματα αεριοποίησης με ατμό των βιοεξανθρακωμάτων που παρήχθησαν κατά την πυρόλυση μπορούν να διαχωριστούν σε 3 κατηγορίες:

1. *Αεριοποίηση βιοεξανθρακώματος με ατμό*
2. *Αεριοποίηση βιοεξανθρακώματος με ατμό, παρουσία προσροφητικού υλικού*
3. *Αεριοποίηση βιοεξανθρακώματος με ατμό, παρουσία προσρροφητικού υλικού και καταλύτη*

Αεριοποίηση Βιοεξανθρακώματος με ατμό

Αρχικά, ζυγίστηκε μια ποσότητα βιοεξανθρακώματος σε ζυγαριά ακριβείας, η οποία μεταφέρθηκε και τοποθετήθηκε στη σίτα με τη μεταλλική βάση, εντός του ανοξείδωτου χαλύβδινου αντιδραστήρα, ο οποίος σφραγίστηκε επιμελώς με την πυρίμαχη φλάντζα και το καπάκι του. Ακολούθως, ο αντιδραστήρας μεταφέρθηκε μέσα στον φούρνο, συνδέθηκε μέσω ειδικής βαλβίδας με τη βιομηχανική φιάλη αζώτου, η οποία ρυθμίστηκε σε σταθερή παροχή 150 mL/min και εισήχθη το αέριο άζωτο με στόχο την επίτευξη μιας πυρολυτικής ατμόσφαιρας εντός του αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας παρέμεινε συνδεδεμένος με την φιάλη αζώτου για 30 min και στη συνέχεια, ξεκίνησε η λειτουργία του φούρνου. Ο φούρνος προγραμματίστηκε κατάλληλα έτσι ώστε να λειτουργεί με ρυθμό αύξησης 10°C/min μέχρι τους 750°C. Μόλις η καταγραφόμενη θερμοκρασία έφτασε τους 400°C, μέσω της ειδικής βαλβίδας στην είσοδο εισήχθη στο σύστημα ατμός μέσω της αντλίας παροχής νερού, η οποία ρυθμίστηκε να έχει συγκεκριμένη παροχή, ανάλογα με το δείγμα, έτσι ώστε να διατηρείται ο λόγος ατμού προς άνθρακα (S/B) ίσος με 3.

Παράλληλα, στην έξοδο της κωνικής φιάλης, συνδέθηκε ένα φίλτρο χαλαζία, για τη πραγματοποίηση της δειγματοληψίας του ξηρού αερίου, μέσω μίας ειδική γυάλινη σύριγγα αερίων για 4 διαφορετικές θερμοκρασίες (650 °C, 700 °C, 730 °C, 750 °C). Η κάθε δειγματοληψία εισήχθη μέσω της σύριγγας στο σύστημα TG-MS για ανάλυση του παραγόμενου αερίου.

Κατά την ολοκλήρωση της αεριοποίησης κι ενώ ο φούρνος επανήλθε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το εναπομένον βιοεξανθράκωμα αφαιρέθηκε από τον αντιδραστήρα, ζυγίστηκε και ο υπόλοιπος εξοπλισμός καθαρίστηκε επιμελώς με ακετόνη και πεπιεσμένο αέρα.

Αεριοποίηση Βιοεξανθρακώματος με ατμό, παρουσία προσροφητικού υλικού

Για την συγκεκριμένη διεργασία, ακολουθήθηκε παρόμοια διαδικασία, με μοναδική διαφορά στο αρχικό βήμα της προετοιμασίας. Αναλυτικότερα, από το προσροφητικό υλικό, δηλαδή, το υδροξείδιο του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$, το οποίο δημιουργήθηκε όπως περιεγράφηκε στην Ενότητα 3.1.2, λήφθηκε μία ποσότητα, ανάλογη με τον λόγο ασβεστίου προς άνθρακα Ca/C που χρειαζόταν να επιτευχθεί για το κάθε πείραμα. Για τη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, ο λόγος Ca/C πήρε τιμές 1 και 2. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε προσεκτική και ομοιογενής ανάμειξη του ζυγισμένου βιοεξανθρακώματος με το προσροφητικό υλικό, το οποίο, στη συνέχεια, «φορτώθηκε» στη σίτα εντός του αντιδραστήρα και ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία που περιεγράφηκε και προηγουμένως.

Αεριοποίηση Βιοεξανθρακώματος με ατμό, παρουσία προσροφητικού υλικού και καταλύτη

Για την αεριοποίηση του βιοεξανθρακώματος με ατμό με προσρόφηση του CO_2 και προσθήκη καταλύτη, συντελέστηκε παρεμφερής διαδικασία, όπως αναλύθηκε στις δυο παραπάνω παραγράφους. Η ειδοποιός διαφορά της διαδικασίας είναι η προσθήκη των καταλυτών στην αρχή. Οι καταλύτες, CeO_2 και ερυθρά ιλύς, ζυγίστηκαν με ζυγαριά ακριβείας. Οι ποσότητες των καταλυτών κυμαίνονταν σε ποσοστά 10-30% κ.β του CaO .

Το CeO_2 δεν χρειάστηκε προσθήκη προσροφητή σε αυτό το στάδιο, καθώς κατά την αρχική του προετοιμασία, όπως αναφέρεται στην Ενότητα 3.1.2, είχε ήδη αναμιχθεί με αυτόν, σε αναλογίες λόγου ασβεστίου προς άνθρακα 1 και 2. Οπότε, ο καταλύτης αναμείχθηκε εν ξηρώ με το βιοεξανθράκωμα ομοιογενώς και φορτώθηκε στον αντιδραστήρα.

Από την άλλη, στην περίπτωση της ερυθράς ιλύος, αφού ζυγίστηκε η απαιτούμενη ποσότητα καταλύτη, λήφθηκε και η ανάλογη ποσότητα προσροφητικού υλικού και όλα αυτά αναμείχθηκαν εν ξηρώ μαζί με το βιοεξανθράκωμα.

Για κάθε καταλύτη ξεχωριστά, ακολουθήθηκε η διαδικασία αεριοποίησης με ατμό, όπως λεπτομερώς περιεγράφηκε πιο πάνω.

3.3. Αναλύσεις Προϊόντων Πυρόλυσης / Αεριοποίησης

3.3.1. Χαρακτηρισμός στερεών, υγρών και αέριων προϊόντων πυρόλυσης

Κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης παράγονται στερεά, υγρά και αέρια προϊόντα.

Στερεά Προϊόντα

Ο χαρακτηρισμός των στερεών προϊόντων, δηλαδή των βιοεξανθρακωμάτων έγινε με τη προσεγγιστική ανάλυση, τη στοιχειακή ανάλυση και τον

προσδιορισμό της θερμογόνου δύναμης. Η διαδικασία πραγματοποίησης των τριών πρώτων αναλύσεων, περιγράφεται στην *Ενότητα 3.1.3*.

Υγρά Προϊόντα

Το υγρό προϊόν της πυρόλυσης, το βιοέλαιο, αποτελείται από πτητικά συστατικά, τα οποία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι συμπυκνώσιμα. Έτσι, το υγρό προϊόν, μετά το πέρας της πυρόλυσης, υποβλήθηκε σε φυγοκέντρωση, με στόχο τη συλλογή του βιοελαίου από το επιφανειακό στρώμα. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση του συλλεχθέντος βιοελαίου, με την βοήθεια του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή. Τέλος, υπολογίστηκε η θερμογόνος δύναμή του, σύμφωνα με την σχέση 3.8 [63]:

$$Q_{Biooil} = 0.3383 * C + 1.4222 * \left(H - \frac{O}{8}\right) \quad (3.8)$$

Αέρια Προϊόντα

Τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης αναλύθηκαν με χρήση των οργάνων θερμοζυγού TG - φασματογράφου μάζας MS.

Οι συνθήκες κατά την πυρόλυση στη συγκεκριμένη διάταξη, ήταν ίδιες με αυτές του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, με την διαφορά ότι το αέριο πυρόλυσης σε αυτή την περίπτωση ήταν το αργό. Αυτό συνέβη καθώς, σύμφωνα με προηγούμενα πειράματα βαθμονόμησης, με το αργό προκύπτει μία διακριτή καμπύλη, για $m/z=40$, χωρίς να υπάρχει αλληλοεπικάλυψη με άλλες καμπύλες εντάσεων θραυσμάτων αέριων ενώσεων. Από την άλλη, έχει διαπιστωθεί ότι με την χρήση του αζώτου, η συμβολή δίνεται στο $m/z=28$ και προκύπτει επισκίαση των αναλύσεων άλλων αέριων ενώσεων υπό μελέτη, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα και το κλάσμα ελαφριών υδρογονανθράκων [64].

Η εκτέλεση των πειραμάτων της πυρόλυσης για την ανάλυση των αέριων προϊόντων πραγματοποιήθηκε με τα προγράμματα Pyris v3.5 και Quadstar 422, για τα όργανα του θερμοζυγού και του φασματογράφου μάζας, αντιστοίχως. Αρχικά, εισήχθη το αργό με παροχή 35 mL/min για τη δημιουργία πυρολυτικής ατμόσφαιρας στον θερμοζυγό. Έπειτα, τοποθετήθηκε ο δειγματοφορέας στον ηλεκτρονικό θερμοζυγό και μέσω του λογισμικού Pyris, λήφθηκε το απόβαρο. Επόμενο βήμα, ήταν η φόρτωση του δειγματοφορέα με το δείγμα, το οποίο ζυγίστηκε στα 15 mg σε ζυγαριά ακριβείας. Στη συνέχεια, με τη χρήση του λογισμικού Quadstar 422, ρυθμίστηκε η ροή και συνεπώς η πίεση στον προκαθορισμένο χώρο του φασματογράφου μάζας, σε μία σταθερή τιμή. Παράλληλα, μέσω του μέσω του οργάνου θέρμανσης που διαθέτει η διάταξη, προγραμματίστηκε η θερμοκρασία της θερμαινόμενης πλάκας και της τριχοειδούς στήλης στους 200°C. Το πρόγραμμα ακολούθησε έναν ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας σε 10°C/min, με χρόνο παραμονής σε διαφορετικές θερμοκρασίες, συμπεριλαμβανομένων ενός σταδίου παραμονής στους 110°C, για χρόνο 15 min, για τον προσδιορισμό της περιεχόμενης υγρασίας και ενός τελικού

σταδίου παραμονής στη τελική θερμοκρασία πυρόλυσης, 600 °C, για περίπου 10 min. Έχοντας ρυθμίσει όλες τις παραπάνω παραμέτρους, η διεργασία της πυρόλυσης ξεκίνησε.

Κατά την ολοκλήρωση της πυρόλυσης στη διάταξη θερμοζυγού - φασματογράφου μάζας TG-MS, προέκυψε το τελικό φασματογράφημα έντασης – χρόνου για τα αέρια προϊόντα της διεργασίας, που προβλήθηκε στο λογισμικό Quadstar 422, ενώ από το πρόγραμμα Pyris v3.5, προήλθε το θερμογράφημα ρυθμού μεταβολής μάζας – θερμοκρασίας. Το φασματογράφημα που προέκυψε, μετέπειτα επεξεργάστηκε και έτσι, υπολογίστηκαν τα ποσοστά (σε mole %) των αερίων.

3.3.2. Χαρακτηρισμός προϊόντων αεριοποίησης

Για την ανάλυση των αέριων προϊόντων της αεριοποίησης, χρησιμοποιήθηκε η διάταξη θερμοζυγού-φασματογράφου μάζας TG-MS, η οποία παρουσιάστηκε αναλυτικά στην *Ενότητα 3.2.1*.

Πρωταρχικό βήμα, πριν την έναρξη ανάλυσης των αερίων, ήταν η βαθμονόμηση του οργάνου. Αρχικά, με την χρήση μανοεκτονωτή και βαλβίδα στραγγαλισμού, πραγματοποιήθηκε η εισαγωγή του αργού με σταθερή ροή στο σύστημα. Έπειτα, με το λογισμικό Quadstar 422, μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή της διάταξης, και με μία ειδική βελονοειδή βάνα, ρυθμίστηκε η ροή και συνεπώς η πίεση στον προκαθορισμένο χώρο του φασματογράφου μάζας, ίση με $3 \cdot 10^{-6}$ mbar. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία της θερμαινόμενης πλάκας καθώς και της τριχοειδούς στήλης τέθηκε στους 200°C, μέσω του οργάνου θέρμανσης της διάταξης. Μέσω του προγράμματος Quadstar 422, ελέγχεται το σύστημα ως προς την ύπαρξη υγρασίας και αέρα και έπειτα αναμένεται η σταθεροποίηση των εντάσεων των θραυσμάτων των αέριων ενώσεων, έτσι ώστε να προκύψει μία αντιπροσωπευτική τιμή ως τιμή αναφοράς.

Έχοντας βαθμονομήσει το σύστημα, ξεκίνησε η καταγραφή των τιμών με την εισαγωγή του αερίου δείγματος που συλλέχθηκε κατά την αεριοποίηση των βιοεξανθρακωμάτων. Το δείγμα, έχοντας ληφθεί με μία γυάλινη σύριγγα αερίου, εισήχθη στη διάταξη μέσω μίας ειδικής βαλβίδας που βρίσκεται στο πίσω μέρος του θερμοζυγού. Έτσι, αποτυπώθηκε το τελικό φασματογράφημα έντασης θραυσμάτων συναρτήσει του χρόνου, με την μορφή καμπυλών με κορυφές, που υποδηλώνουν τους λόγους m/z των ενώσεων που εμφανίστηκαν στο κάθε δείγμα από την αεριοποίηση των βιοεξανθρακωμάτων.

Ο Πίνακας 3.3 συνοψίζει τις εντάσεις των θραυσμάτων των αέριων ενώσεων που μελετήθηκαν. Για κάθε ένωση ξεχωριστά, αποδίδεται μία μέγιστη τιμή σήματος (100) για κάποιο λόγο m/z , ενώ υπάρχουν κι άλλες τιμές στις οποίες παρουσιάζονται θραύσματα με σχετική ένταση. Σε παρένθεση, αναγράφεται και ο συντελεστής βαθμονόμησης για τις κορυφές εντάσεων για κάθε ένωση, σε

μονάδες $\text{mg}/(\text{A}^*\text{s})$. Τέλος, τονίζεται ότι οι εντάσεις και οι κορυφές μεταξύ διαφορετικών ενώσεων δεν μπορούν να συγκριθούν μεταξύ τους.

Πίνακας 3.3: Εντάσεις θραυσμάτων αερίων (%μέγιστου) και ο συντελεστής βαθμονόμησης σε $\text{mg}/(\text{A}^*\text{sec})$) (σε παρενθέσεις) [64]

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

3.3.3. Επεξεργασία δεδομένων

Τα φασματογραφήματα έντασης θραυσμάτων-χρόνου, που προέκυψαν από την ανάλυση των δειγμάτων στη διάταξη του θερμοζυγού-φασματογράφου μάζας TG-MS, επεξεργάστηκαν περαιτέρω. Η μορφή τους αποτυπώνει καμπύλες γραμμές, με έντονες κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν στον λόγο m/z κάθε ένωσης ή στοιχείου που περιλαμβάνεται στο δείγμα. Με αυτόν τον τρόπο, καθίσταται δύσκολη η σύγκριση των εντάσεων μεταξύ διαφορετικών ενώσεων και έτσι, ορίζεται ένας συντελεστής βαθμονόμησης CF.

Ο συντελεστής βαθμονόμησης CF, έχει ρόλο συσχετισμού της έντασης του ρεύματος για συγκεκριμένο κλάσμα m/z με τον ρυθμό μεταβολής των moles

της ένωσης (Εξίσωση 3.9), ή διαφορετικά, με τη συχνότητα εισροής των αντίστοιχων θραυσμάτων στον χώρο ιονισμού του οργάνου.

$$\frac{dn}{dt} = CF * I \quad (3.9)$$

όπου,

$\frac{dn}{dt}$: ρυθμός μεταβολής moles για συγκεκριμένη ένωση

CF: συντελεστής βαθμονόμησης,

I: ένταση ρεύματος

Οι συντελεστές βαθμονόμησης διαφέρουν για κάθε ένωση και κάθε λόγο m/z, καθώς εξαρτώνται άμεσα από την διαδικασία ιονισμού στον φασματογράφο αλλά και από την καταγραφή του σήματος της έντασης θραυσμάτων [64]. Για τις ενώσεις H₂O, CO₂, CO, ο υπολογισμός των συντελεστών βαθμονόμησης πραγματοποιήθηκε πειραματικά με ένυδρο οξαλικό ασβέστιο, η θερμική διάσπαση του οποίου παράγει σε διακριτά θερμοκρασιακά εύρη τις συγκεκριμένες ενώσεις.

Ολοκληρώνοντας την Εξίσωση 3.9, για χρονικό διάστημα (t₁-t₂), που αντιπροσωπεύει το εύρος της θερμικής διάσπασης μίας ένωσης, δίνεται η Εξίσωση 3.10:

$$n_{ολ} = CF * \int_{t_1}^{t_2} I * dt \quad \text{ή} \quad CF = \frac{m_{ολ}}{MW * \text{Εμβαδον}(I,t)} \quad (3.10) [64]$$

Πρακτικά, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων με το ένυδρο οξαλικό ασβέστιο, εφαρμόζοντας την Εξίσωση 3.10 και μέσω της κλίσης από την καμπύλη m – εμβαδόν (I-t), υπολογίστηκαν οι τιμές των συντελεστών βαθμονόμησης, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4: Συντελεστές βαθμονόμησης CF για τα αέρια H₂O, CO₂ και CO (για m/z στο 100)

	H ₂ O (m/z=18)	CO ₂ (m/z=44)	CO (m/z=28)
CF (mg/(A*sec))	1389	1042	704

Για τον υπολογισμό των συντελεστών βαθμονόμησης των αερίων H₂, CH₄ και C_xH_y, που προκύπτουν ως αέρια προϊόντα από την αεριοποίηση, χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα αέρια γνωστής συγκέντρωσης, εφαρμόζοντας τις ίδιες πειραματικές συνθήκες βαθμονόμησης (ροή Ar, πίεση κενού, θερμοκρασία) καθώς και η Εξίσωση 3.11. Με αυτή τη μεθοδολογία, προέκυψαν οι συντελεστές βαθμονόμησης των αερίων που δίνονται στον Πίνακα 3.5 [64].

$$\frac{CF_x \cdot I_x}{CF_{CO_2} \cdot I_{CO_2}} = \frac{C_x}{C_{CO_2}} \quad (3.11)$$

όπου,

CF_x : συντελεστής βαθμονόμησης του αερίου ($mg/(A \cdot sec)$)

CF_{CO_2} : συντελεστής βαθμονόμησης του CO_2 ($mg/(A \cdot sec)$)

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

I_{CO_2} : ένταση ρεύματος στο προκύπτον φασματογράφημα του αερίου CO_2 (A)

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

C_{CO_2} : συγκέντρωση του CO_2 σε πρότυπο μίγμα με το Ar (%v/v)

Πίνακας 3.5: Συντελεστές Βαθμονόμησης των αερίων H_2 , CH_4 και C_xH_y (για m/z στο 100) [64]

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

Έχοντας υπολογίσει τους συντελεστές βαθμονόμησης όλων των εκλυόμενων αερίων από την διεργασία της αεριοποίησης και λαμβάνοντας το φασματογράφημα έντασης – χρόνου που προέκυψε από την ανάλυση του αερίου δείγματος, έγινε περαιτέρω ανάλυση των δεδομένων. Πιο συγκεκριμένα, το φασματογράφημα, μέσω του λογισμικού QUADSTAR 422, μετατράπηκε σε μορφή ASCII και στη συνέχεια, σε XML. Έπειτα, ανοίγοντας το αρχείο με το πρόγραμμα Excel, πραγματοποιήθηκαν οι υπολογισμοί των ποσοστών μαζών, των moles καθώς και η θερμογόνο δύναμη των αερίων σε διάφορες θερμοκρασίες για κάθε δείγμα από την αεριοποίηση.

Στο αρχείο XML, με τα δεδομένα του δείγματος, δημιουργήθηκαν διαγράμματα με τα μεγέθη έντασης και χρόνου για όλα τα αέρια. Από αυτά, επιλέχτηκαν με βάση τις καμπύλες των H_2 , CO_2 , CO, οι χρονικές διάρκειες, στις οποίες η ένταση ξεκινά να φθίνει λίγο μετά το μέγιστο της κορυφής και φτάνει μέχρι το σημείο συνύπαρξης των τριών αερίων. Έπειτα, εφαρμόζοντας την Εξίσωση 3.10, επιλυμένη ως προς την μάζα, προέκυψε η μάζα κάθε αερίου ξεχωριστά για κάθε χρονική στιγμή σε συγκεκριμένα εύρη, καθώς και η συνολική μάζα του μίγματος όλων των αερίων που εκλύθηκαν κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης (H_2O , H_2 , CO_2 , CO, CH_4 , C_xH_y). Έχοντας υπολογίσει τα ποσοστά των μαζών συναντήσει του χρόνου, προέκυψε μία μέση τιμή μάζας για κάθε αέριο. Παράλληλα, προσδιορίστηκε ο αριθμός mole για κάθε αέριο ξεχωριστά, αλλά και του μίγματος των αερίων, για κάθε χρονική στιγμή, στο εύρος που επιλέχτηκε στην αρχή. Επόμενο βήμα, ήταν ο υπολογισμός του ποσοστού των mole για κάθε αέριο και έτσι, προέκυψε και μία μέση τιμή. Τελευταίο στάδιο της επεξεργασίας των

αποτελεσμάτων αποτέλεσε ο προσδιορισμός της θερμογόνου δύναμης του αέριου δείγματος, χρησιμοποιώντας την ακόλουθη σχέση (Εξίσωση 3.12):

$$HHV = n_{H_2} * HHV_{H_2} + n_{CO} * HHV_{CO} + n_{CH_4} * HHV_{CH_4} + n_{C_xH_y} * HHV_{C_xH_y} \text{ (σε MJ/m}^3\text{)} \quad (3.12)$$

Όπου,

HHV : θερμογόνος δύναμη (MJ/m^3)

n_x : μοριακό κλάσμα κάθε αερίου x

HHV_x : συντελεστής θερμογόνου δύναμης για κάθε αέριο x

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Αποτελέσματα και Σχολιασμός

4.1. Αρχικά Υλικά – Χαρακτηρισμός

Τα αρχικά δείγματα που μελετήθηκαν χαρακτηρίστηκαν σύμφωνα με την προσεγγιστική ανάλυση, την στοιχειακή ανάλυση, καθώς και την ορυκτολογική και χημική σύσταση της τέφρας.

Παρακάτω, στον Πίνακα 4.1, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής και στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν.

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

Δείγμα	Πτητική Ύλη	Μόνιμος Άνθρακας	Τέφρα	C	H	N	O	S	A.Θ.Δ. * (MJ/kg)
Στέμφυλα ΣΤΕ	71.9	15.4	12.7	49.8	6.6	2.5	27.9	0.5	21.9
Πριονίδι ΠΡΙ	84.8	14.7	0.5	46.2	6.4	-	46.9	-	17.3

*Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη

Όπως παρατηρείται, και τα στέμφυλα και το πριονίδι εμπεριέχουν υψηλό ποσοστό πτητικών συστατικών (>70%) και μέτρια ποσοστά μόνιμου άνθρακα. Στο δείγμα των στέμφυλων παρουσιάζεται ένα σχετικά υψηλό ποσοστό τέφρας, εν αντιθέσει με το πριονίδι, το οποίο έχει μόλις 0.5%. Επίσης, τα στέμφυλα εμφανίζουν ένα πολύ χαμηλό ποσοστό θείου, που ως αποτέλεσμα θα έχει αμελητέες εκπομπές θειούχων ενώσεων, αλλά και ένα πιο υψηλό ποσοστό αζώτου, το οποίο προδιαθέτει ως προς την πιθανή ύπαρξη εκπομπών κατά την αεριοποίηση. Αντίθετα, στο δείγμα του πριονιδιού, καταγράφεται απουσία αζώτου και θείου. Κοινό των δύο δειγμάτων είναι ότι παρουσιάζουν υψηλή θερμογόνο δύναμη, 21.9 MJ/kg τα στέμφυλα και 17.3 MJ/kg το πριονίδι.

Στον Πίνακα 4.2 που ακολουθεί, αναφέρονται οι τιμές επί τις εκατό % της σύστασης της τέφρας των δύο δειγμάτων.

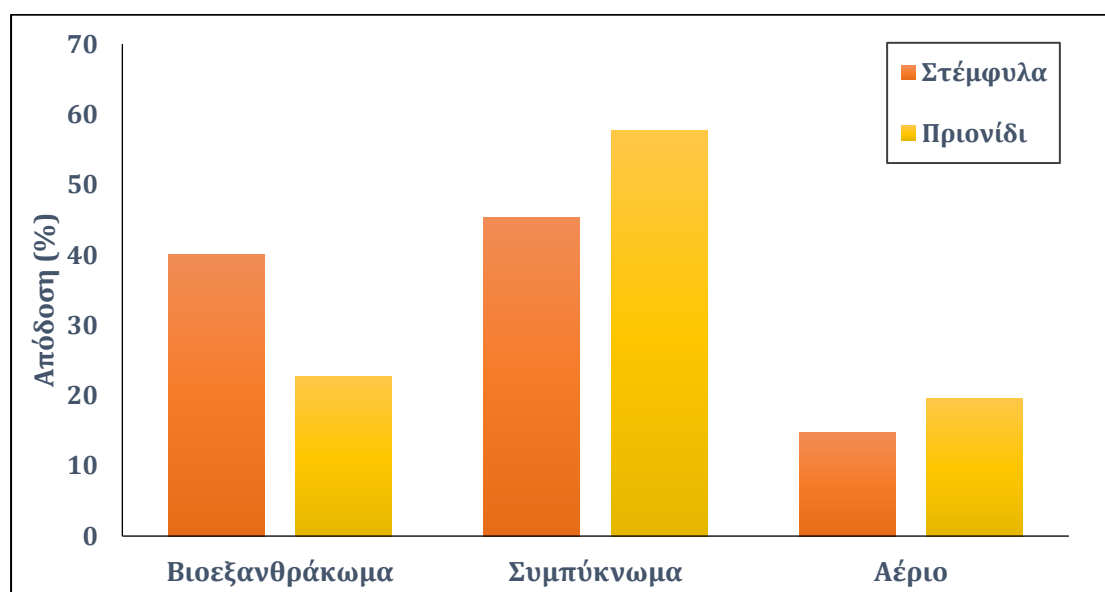
Πίνακας 4.2: Σύσταση τέφρας στους 550°C (%)

Δείγμα	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
ΣΤΕ	17.0	3.3	4.2	0.8	3.3	34.0	0.4	9.7
ΠΡΙ	20.4	0.8	5.8	1.3	4.3	1.9	0.3	1.4

Από τον Πίνακα 4.2 που προηγείται, μπορεί να διαπιστωθεί ότι τόσο η τέφρα των στέμφυλων, όσο και του πριονιδιού, έχει σημαντικά ποσοστά ασβεστίου (CaO). Συγχρόνως, στο δείγμα των στέμφυλων περιέχεται υψηλό ποσοστό σε κάλιο (34 % K_2O), αλλά και αξιοσημείωτα ποσοστά φωσφόρου (9.7 % P_2O_5). Τέλος, στο δείγμα του πριονιδιού, εμπεριέχεται ένα σημαντικό ποσοστό πυριτίου (5.8% SiO_2).

4.2. Προϊόντα Πυρόλυσης – Χαρακτηρισμός

Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται η απόδοση σε ποσοστά (%) για τα προϊόντα της πυρόλυσης στους 600°C, δηλαδή του βιοεξανθρακώματος, των συμπυκνώσιμων και του αερίου, και των δύο δειγμάτων.



Σχήμα 4.1. Γράφημα προϊόντων πυρόλυσης

Όπως φαίνεται στο παραπάνω γράφημα, και για τα δύο δείγματα την μεγαλύτερη απόδοση έχουν τα συμπυκνώσιμα, με απόδοση 45.3% στα στέμφυλα και 57.7% στο πριονίδι. Ακολουθούν σε ποσοστά απόδοσης τα βιοεξανθρακώματα, όπου για τα στέμφυλα σημειώνεται ένα εξίσου υψηλό ποσοστό (40%). Τέλος, τα ποσοστά αποδόσεων για τα αέρια των δύο δειγμάτων είναι 14.7% για το δείγμα των στέμφυλων και 19.6% για το δείγμα των πριονιδιών, αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 4.3 περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής και στοιχειακής ανάλυσης του βιοεξανθρακώματος και του βιοελαίου των 2 δειγμάτων, καθώς και η ανώτερη θερμογόνος δύναμη που αποδίδει το κάθε ένα εξ' αυτών.

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

Δείγμα	Προϊόντα	Μόνιμος Άνθρακας	Τέφρα	C	H	N	O	S	A.Θ.Δ. * (MJ/kg)
ΣΤΕ	Βιοεξανθράκωμα	70.0	30	55.0	1.6	2.2	11.2	-	19.0
	Βιοέλαιο	-	-	59.1	10.0	4.0	26.7	0.2	29.5
ΠΡΙ	Βιοεξανθράκωμα	97.8	2.2	56.3	2.0	-	39.5	-	15.7
	Βιοέλαιο	-	-	52.4	7.9	0.1	39.6	-	21.9

*Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη

Συγκρίνοντας τον Πίνακα 4.3 με τον Πίνακα 4.1, συμπεραίνουμε πως μετά το πέρας της πυρόλυσης, στο στερεό προϊόν της διαδικασίας, το ποσοστό του μόνιμου άνθρακα αυξήθηκε σημαντικά και για τα δύο δείγματα, τα οποία επίσης εμπλουτίστηκαν σε ανόργανα υλικά.

Για το δείγμα των στεμφύλων, το ποσοστό του θείου εξαλείφθηκε τελείως στο βιοεξανθράκωμα, ενώ το ποσοστό του άνθρακα σημείωσε αύξηση. Συγχρόνως, το οξυγόνο και το υδρογόνο μειώθηκαν σημαντικά στο στερεό υπο-προϊόν της πυρόλυσης γεγονός που οφείλεται στις αντιδράσεις αφυδάτωσης, αποκαρβοξυλίωσης και αφυδροξυλίωσης [65], καθώς αναπτύσσονται αρωματικοί δεσμοί κατά την πυρόλυση, ο άνθρακας έχει μεγαλύτερη σταθερότητα και τονίζεται η υδροφοβικότητα [65,66]. Τέλος, το ποσοστό του αζώτου στο βιοεξανθράκωμα μειώθηκε σε μικρό βαθμό. Στο βιοέλαιο των στεμφύλων παρουσιάστηκε ένα υψηλό ποσοστό άνθρακα, μία μέτρια τιμή οξυγόνου και ένα σημαντικό ποσοστό υδρογόνου. Χαμηλά ποσοστά σημειώθηκαν όσον αφορά το θείο, ενώ από την άλλη, υψηλά ποσοστά αζώτου.

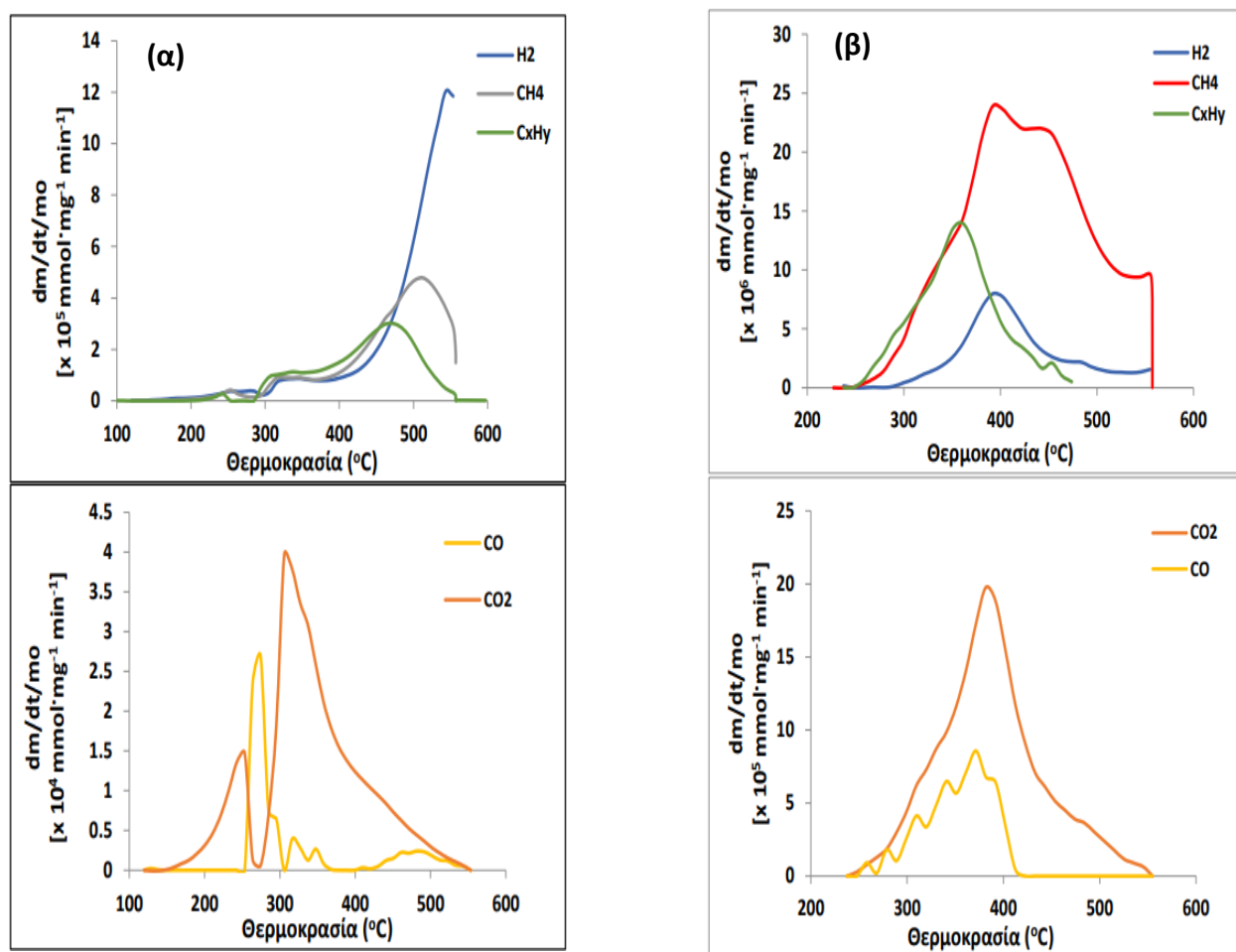
Για το δείγμα του πριονιδιού, σημειώθηκε μεγάλη αύξηση στο ποσοστό του άνθρακα και μείωση στο ποσοστό του υδρογόνου στο βιοεξανθράκωμα. Από την άλλη, υπήρξε μείωση του ποσοστού του οξυγόνου και μη μεταβολή του περιεχόμενου αζώτου και θείου.

Αναφορικά με το βιοέλαιο της πυρόλυσης για το πριονίδι, παρουσιάστηκε σημαντικό ποσοστό άνθρακα, υψηλό ποσοστό οξυγόνου και σημαντικό ποσοστό υδρογόνου. Μηδενικό ποσοστό σημειώθηκε όσον αφορά το θείο, ενώ χαμηλό ποσοστό αζώτου.

Όσον αφορά τις ανώτερες θερμογόνους δυνάμεις των δειγμάτων, για το βιοεξανθράκωμα των στεμφύλων και του πριονιδιού, σημειώθηκε μικρή μείωση της τιμής της ανώτερης θερμογόνου δύναμης, λόγω της μεταβολής των ποσοστών άνθρακα, υδρογόνου και οξυγόνου κατά την πυρόλυση και του εμπλουτισμού των δειγμάτων σε τέφρα. Στα βιοέλαια των δύο δειγμάτων

παρουσιάζονται αυξημένες τιμές θερμογόνου δύναμης, οι οποίες τα καθιστούν ικανά για παραγωγή ενέργειας.

Στο Σχήμα 4.2 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συστάσεις των αερίων της πυρόλυσης και των ανώτερων θερμογόνων δυνάμεων για το δείγμα των στεμφύλων και του πριονιδιού.



Σχήμα 4.2: Γραφική απεικόνιση της σύστασης αερίου πυρόλυσης για το δείγμα (α) στέμφυλων και (β) πριονιδιού

4.3. Αεριοποίηση με Ατμό – Μετατροπή και Προϊόντα

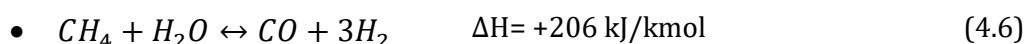
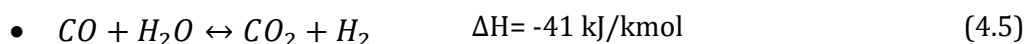
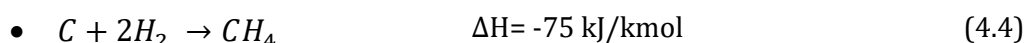
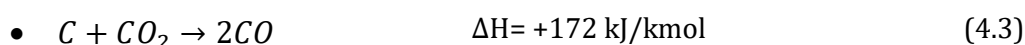
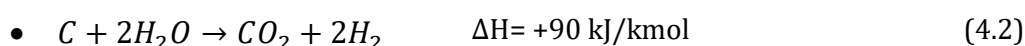
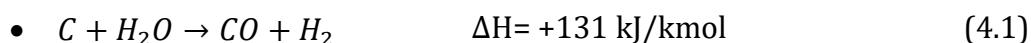
4.3.1. Χωρίς δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα CO_2

Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζεται η μετατροπή σε αέριο επι τις εκατό % των δυο δειγμάτων, η σύσταση των αερίων σε mol %, καθώς και η ανώτερη θερμογόνος δύναμη του αερίου (σε MJ/m^3), συναρτήσει της θερμοκρασίας αεριοποίησης, η οποία κυμάνθηκε από 650 $^{\circ}\text{C}$ έως και 750 $^{\circ}\text{C}$.

Πίνακας 4.4: Μετατροπή και προϊόντα αεριοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας

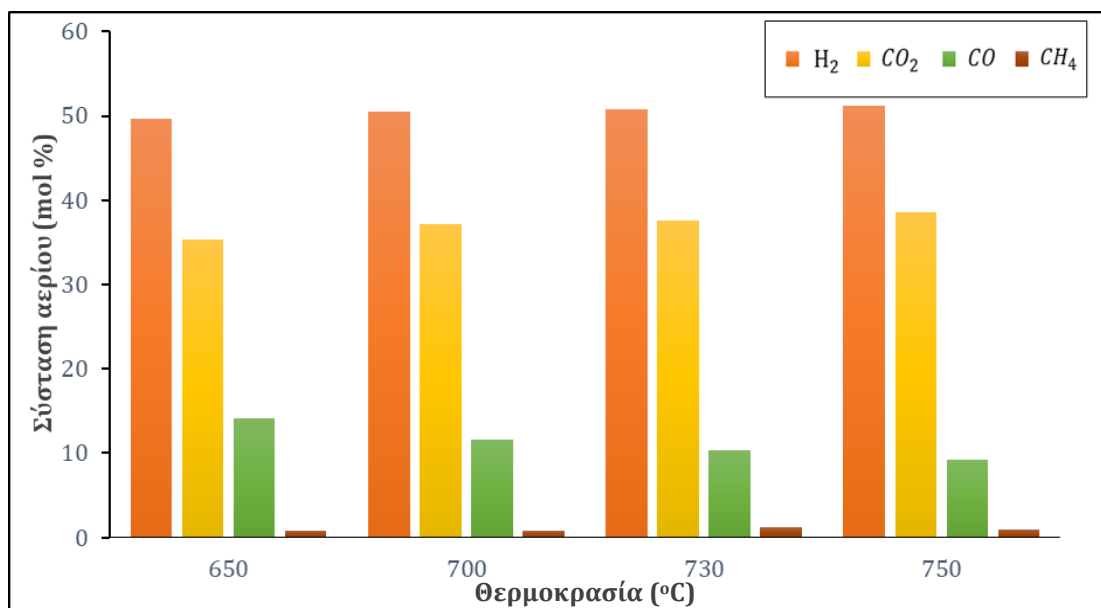
Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή σε αέριο (%)	Σύσταση αερίου (mol %)					Α.Θ.Δ. (MJ/m ³)
			H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C _x H _y	
ΣΤΕ	650	10.0	49.7	35.4	14.1	0.76	0.03	8.5
	700	33.8	50.5	37.1	11.6	0.82	0.03	8.3
	730	45.9	50.8	37.6	10.3	1.27	0.03	8.3
	750	57.5	51.2	38.5	9.2	1.0	0.03	8.2
ΠΡΙ	650	11.8	16.6	4.2	78.7	0.5	-	12.3
	700	39.6	34.1	16.9	46.7	2.3	-	11.2
	730	53.8	40.5	18.7	38.0	2.8	-	11.1
	750	67.5	55.4	19.0	21.6	4.0	-	11.4

Όπως γίνεται αντιληπτό, η μετατροπή σε αέριο αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η παρατηρούμενη αύξηση της μετατροπής σε αέριο υδρογόνο, σε σχέση με τα αρχικά υλικά, οφείλεται στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας των βιοεξανθρακωμάτων και της υψηλής θερμοκρασίας [60]. Συγχρόνως, η αύξηση της μετατροπής σε υδρογόνο είναι πιθανό να οφείλεται στο περιέχομενο κάλιο της τέφρας των στέμφυλων, καθώς και στο ποσοστό οξειδίου το ασβεστίου, που μπορεί να έχουν καταλυτική δράση, λαμβάνοντας υπόψιν την χαμηλή ειδική επιφάνεια [60]. Στη διεργασία της αεριοποίησης με ατμό για τα εξανθρακώματα των δύο δειγμάτων, λαμβάνει χώρα μία σειρά αντιδράσεων, που ακολουθούν:

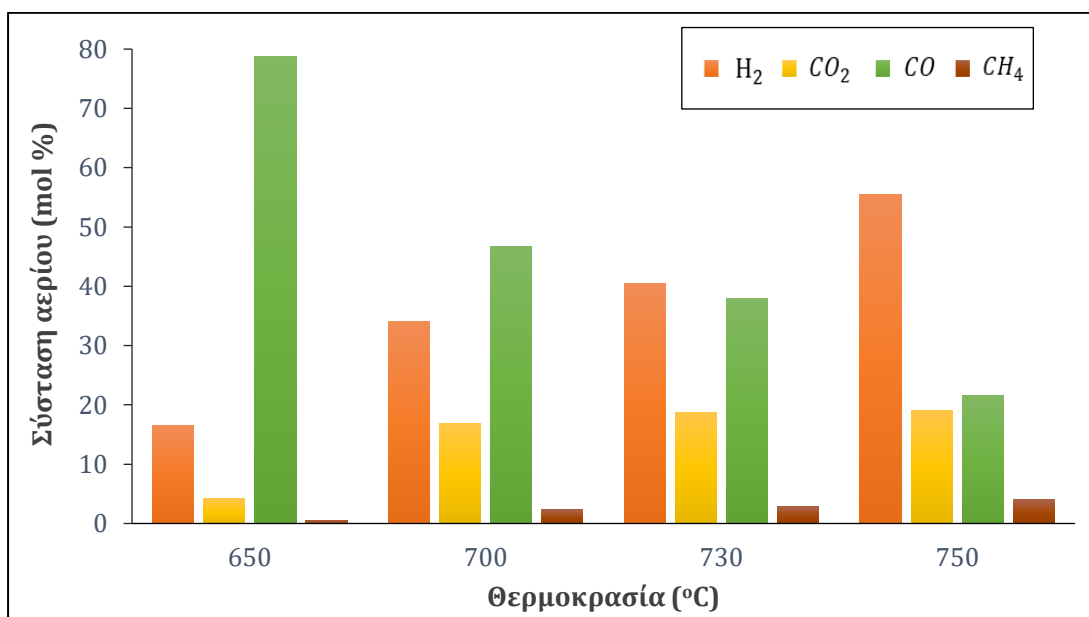


Στα Σχήματα 4.3 και 4.4, παριστάνεται γραφικά η σύσταση του αερίου για τις ενώσεις H₂, CO₂, CO και CH₄, η οποία αναγράφεται και στον παραπάνω πίνακα, σε σχέση με την θερμοκρασία. Από τα γραφήματα φαίνεται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνεται το ποσοστό υδρογόνου, διοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου, γεγονός που υποδεικνύει ότι ευνοήθηκαν οι ενδόθερμες αντιδράσεις άνθρακα – ατμού (Εξίσωση 4.1 και 4.2) και σε μικρότερο βαθμό η αντίδραση μεθανοποίησης (Εξίσωση 4.4). Αντίθετα, σημειώνεται μείωση στο ποσοστό του

μονοξειδίου του άνθρακα, λόγω της αντίδρασης μετάπτωσης αερίου-νερού (Εξίσωση 4.5).



Σχήμα 4.3: Γραφική απεικόνιση της σύστασης του αερίου συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα στέμφυλα



Σχήμα 4.4: Γραφική απεικόνιση της σύστασης του αερίου συναρτήσει της θερμοκρασίας για το πριονίδι

4.3.2. Με Δέσμευση Διοξειδίου του Άνθρακα CO₂

Στον Πίνακα 4.5 αναγράφονται οι τιμές της σύστασης του αερίου που παράχθηκε κατά την αεριοποίηση των στέμφυλων για θερμοκρασίες από 650 °C έως και

750°C, για λόγους ασβεστίου προς άνθρακα Ca/C, 1 και 2. Παράλληλα, παρουσιάζονται και οι τιμές της ανώτερης θερμογόνου δύναμης.

Πίνακας 4.5: Α.Θ.Δ και προϊόντα αεριοποίησης στέμφυλων (ΣΤΕ) συναρτήσει της θερμοκρασίας και του λόγου Ca/C παρουσία παιπάλης

Ca/C	Θερμοκρασία (°C)	Σύσταση αερίου (mol %)					Α.Θ.Δ. αερίου (MJ/m ³)
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C _x H _y	
1	650	45.3	1.7	52.5	0.5	0.06	12.7
	700	67.9	3.0	26.6	2.6	0.05	13.1
	730	69.9	4.6	21.2	4.2	0.05	13.3
	750	71.5	6.7	18.4	3.4	0.04	12.9
2	650	38.0	1.0	60.2	0.6	0.11	12.8
	700	65.2	4.6	29.1	1.0	0.02	12.5
	730	67.1	7.8	21.6	3.5	0.02	12.7
	750	69.6	10.5	16.7	3.2	-	12.3

Από τον Πίνακα 4.5, συμπεραίνεται ότι μετά την προσθήκη του προσροφητικού υλικού, δηλαδή της παιπάλης, και για τους δύο διαφορετικούς λόγους Ca/C, καθώς και για όλες τις θερμοκρασιακές τιμές (650, 700, 730, 750°C), υπήρξε αισθητή μείωση της ποσότητας του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα. Για τα ποσοστά του υδρογόνου, σημειώθηκε αύξηση και για τις δύο τιμές λόγων Ca/C, με τις μεγαλύτερες τιμές να παρουσιάζονται για λόγο Ca/C ίσο με 1.

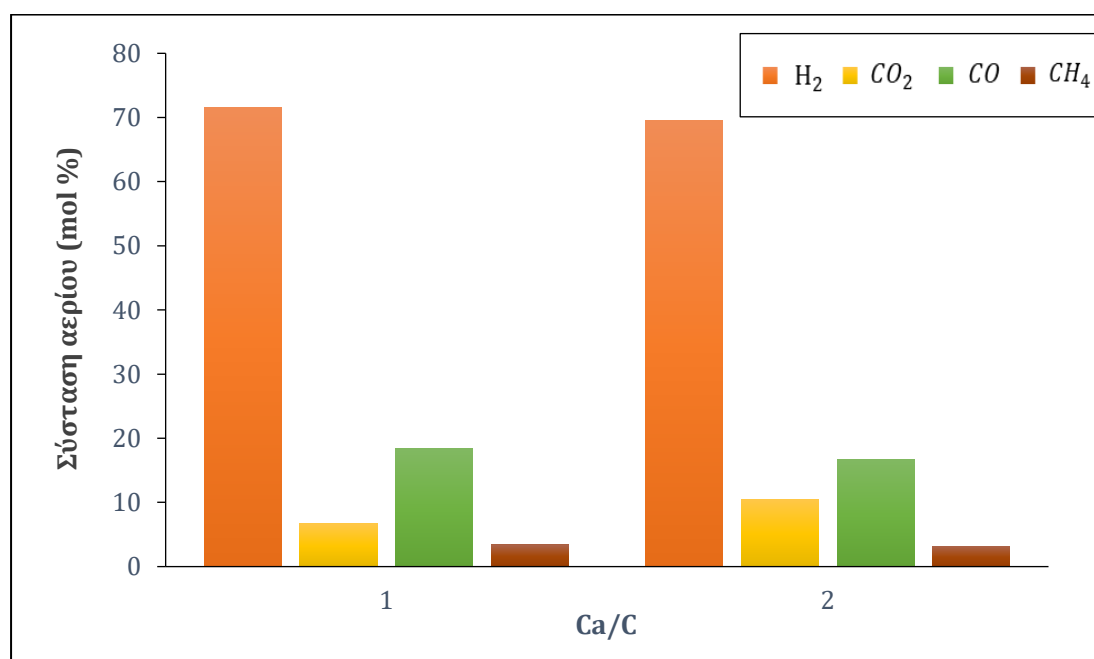
Πιο συγκεκριμένα, για το δείγμα των στέμφυλων και θερμοκρασία 730°C, το ποσοστό του CO₂ ήταν 37.6% χωρίς προσθήκη προσροφητή, ενώ με την προσθήκη της παιπάλης με λόγο Ca/C ίσο με 1, το αντίστοιχο ποσοστό μειώθηκε σε 4.6%. Αυτό συμβαίνει καθώς το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)₂) και δημιουργεί ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃) και υδρατμούς, όπως φαίνεται στην Εξίσωση 4.7. Το ποσοστό του υδρογόνου μεταβλήθηκε αισθητά κατά την προσθήκη του προσροφητικού υλικού. Για θερμοκρασία 750°C, χωρίς την προσθήκη της παιπάλης το ποσοστό ήταν ίσο με 57.5%, ενώ για λόγο Ca/C=1 έφτασε 71.5% και για λόγο Ca/C=2 69.6%, αντίστοιχα. Συγχρόνως, επιτεύχθηκε και αύξηση των ποσοστών του μονοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου, με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμογόνου δύναμης για όλες τις θερμοκρασίες. Σημειώνεται ότι, στους 730°C, όπου παρουσιάστηκε η μέγιστη τιμή της θερμογόνου δύναμης, 13.3 MJ/m³ παρουσία παιπάλης, η αντίστοιχη τιμή χωρίς την προσθήκη προσροφητή ήταν 8.3 MJ/m³.

Από την άλλη, για λόγο ασβεστίου προς άνθρακα Ca/C ίσο με 2, παρατηρείται ότι υπάρχει αύξηση των ποσοστών υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου, σε σχέση με την αεριοποίηση των στέμφυλων με ατμό χωρίς δέσμευση του CO₂, αλλά σε μικρότερο βαθμό από ότι για λόγο Ca/C ίσο με 1. Συγχρόνως, φαίνεται ότι για λόγο Ca/C=2, πραγματοποιείται δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, σε μικρότερο ποσοστό όμως. Συμπεραίνουμε λοιπόν, πως επήλθε

κορεσμός για την τιμή του λόγου $Ca/C=2$, καθώς δεν υπάρχει βελτίωση των ποσοστών. Η θερμογόνος δύναμη, σε αυτή την περίπτωση ήταν ελαφρώς χαμηλότερη. Τελικά, διαπιστώνεται ότι τα καλύτερα αποτελέσματα δίνονται με λόγο $Ca/C=1$ και έτσι χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των περαιτέρω πειραμάτων.



Στο Σχήμα 4.5, παρουσιάζεται η σύσταση του αερίου σύνθεσης που προέκυψε από την αεριοποίηση των στέμφυλων με ατμό, με παρουσία παιπάλης, συναρτήσει του λόγου Ca/C .



Σχήμα 4.5: Γραφική απεικόνιση της σύστασης αερίου του δείγματος στέμφυλων (ΣΤΕ) συναρτήσει του λόγου Ca/C σε θερμοκρασία 750°C

Όπως παρατηρείται στο παραπάνω σχήμα (Σχήμα 4.5), έχοντας ως κοινή συνθήκη την θερμοκρασία αεριοποίησης στους 750°C, για λόγο Ca/C ίσο με 1 παράγεται το μικρότερο ποσοστό διοξειδίου του άνθρακα, το μέγιστο ποσοστό υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα καθώς και μεθανίου, σε σχέση με τα αντίστοιχα ποσοστά για $Ca/C=2$.

Στον Πίνακα 4.6, αναγράφονται οι τιμές της σύστασης του αερίου που παράχθηκε κατά την αεριοποίηση του πριονιδιού, παρουσία παιπάλης για θερμοκρασίες από 650°C έως και 750°C για λόγους ασβεστίου προς άνθρακα Ca/C , 1 και 2. Συγχρόνως, παρουσιάζονται και οι τιμές της ανώτερης θερμογόνου δύναμης.

Πίνακας 4.6: Α.Θ.Δ και προϊόντα αεριοποίησης πριονιδιού (ΠΡΙ) συναρτήσει της θερμοκρασίας και του λόγου Ca/C παρουσία παιπάλης

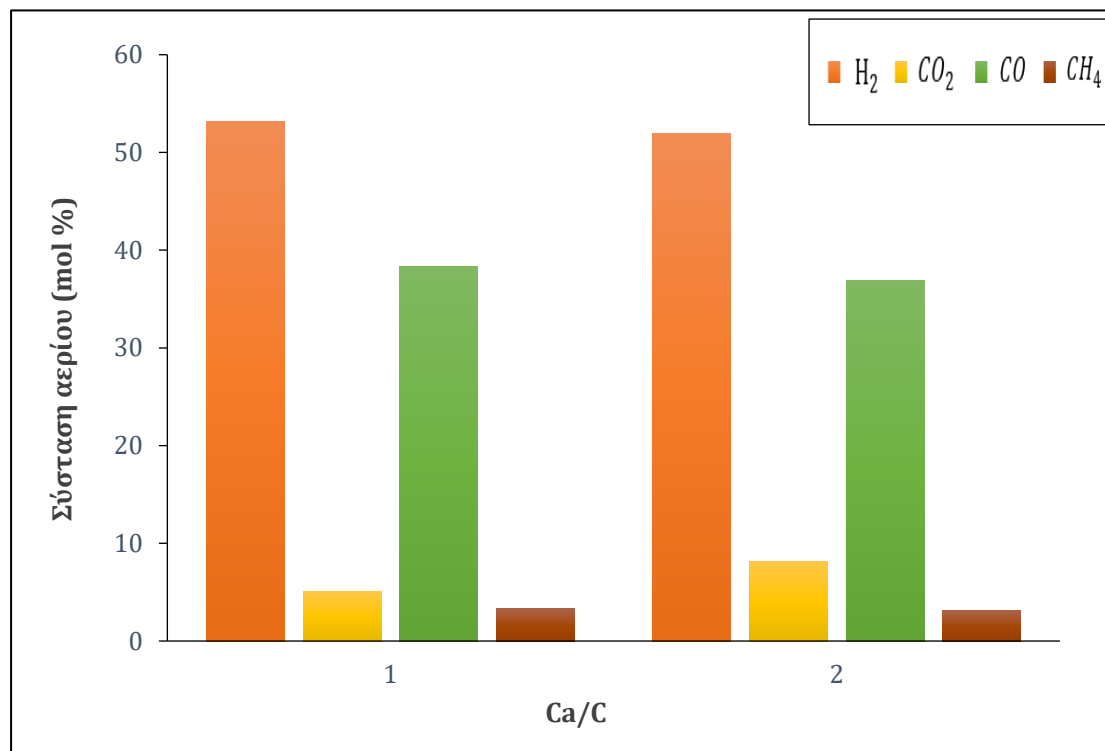
Ca/C	Θερμοκρασία (°C)	Σύσταση αερίου (mol %)					Α.Θ.Δ. αερίου (MJ/m ³)
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C _x H _y	
1	650	7.1	0.6	92.1	0.1	0.07	12.7
	700	17.6	1.3	80.6	0.5	0.07	12.7
	730	29.4	2.6	66.6	1.4	0.07	12.8
	750	53.2	5.1	38.3	3.3	0.07	13.0
2	650	6.3	0.5	92.9	0.2	0.1	12.7
	700	17.0	2.1	80.6	0.3	0.03	12.5
	730	28.4	4.2	66.2	1.2	0.03	12.5
	750	51.9	8.1	36.9	3.1	0.02	12.6

Από τον Πίνακα 4.6, συμπεραίνεται ότι με την προσθήκη της παιπάλης κατά τη διάρκεια αεριοποίησης με ατμό του δείγματος πριονιδιού, και για δύο διαφορετικούς λόγους Ca/C, αλλά και για όλες τις θερμοκρασιακές τιμές (650, 700, 730, 750°C), υπήρξε σημαντική μείωση της ποσότητας του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα CO₂.

Πιο συγκεκριμένα, για θερμοκρασία 730°C, το ποσοστό του CO₂ ήταν 18.7% χωρίς προσθήκη παιπάλης, ενώ με την προσθήκη της, με λόγο Ca/C=1, το αντίστοιχο ποσοστό μειώθηκε σε 2.6%. Μικρή μείωση παρουσιάστηκε στα ποσοστά του υδρογόνου, σε σχέση με την αεριοποίηση χωρίς προσροφητή, αλλά παρουσιάστηκε αυξητική τάση με την αύξηση της θερμοκρασίας. Μεγάλη αύξηση σημειώθηκε στο μονοξείδιο του άνθρακα, το οποίο χαρακτηριστικά για θερμοκρασία 700°C παρουσίασε ποσοστό 80.6 %, ενώ χωρίς παιπάλη έφτανε το 46.7 %, γεγονός που υποδηλώνει την προώθηση της αντίδρασης Boudouard (Εξίσωση 4.3). Η μεγάλη αύξηση που παρουσιάζεται στο ποσοστό του CO, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμογόνου δύναμης σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος. Η μέγιστη τιμή της Α.Θ.Δ προέκυψε στους 750°C, η οποία ισούται με 13.0 MJ/m³, ενώ η αντίστοιχη τιμή χωρίς την προσθήκη παιπάλης ήταν 11.4 MJ/m³.

Από την άλλη, για λόγο Ca/C ίσο με 2, παρατηρείται ότι υπάρχει αύξηση του ποσοστού του μονοξειδίου του άνθρακα, σε σχέση με την αεριοποίηση του πριονιδιού με ατμό χωρίς δέσμευση του CO₂, στα ίδια πλαίσια όπως με λόγο Ca/C =1. Συγχρόνως, φαίνεται ότι για λόγο Ca/C=2, πραγματοποιείται ικανοποιητική δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, καθώς το ποσοστά που προκύπτουν είναι μειωμένα σε σχέση με τα αρχικά. Ταυτόχρονα, μικρή μείωση επιτελείται και στα ποσοστά του υδρογόνου και του μεθανίου Η θερμογόνος δύναμη, σε αυτή την περίπτωση ήταν επίσης αυξημένη, γεγονός που οφείλεται στην αύξηση του ποσοστού μονοξειδίου του άνθρακα, φτάνοντας την τιμή των 12.7 MJ/m³ στους 650°C. Καθώς ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι η παραγωγή υδρογόνου με

μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα, οι τιμές που προκύπτουν για λόγο $\text{Ca/C}=1$, είναι προτιμότερες.



Σχήμα 4.6: Γραφική απεικόνιση της σύστασης αερίου του δείγματος πριονιδιού (ΠΠΙ) συναρτήσει του λόγου Ca/C σε θερμοκρασία 750°C

Στο Σχήμα 4.6, παρατηρείται ότι για την ίδια θερμοκρασία αεριοποίησης, 750°C, παράχθηκε μεγαλύτερο ποσοστό υδρογόνου, μονοξειδίου άνθρακα και μεθανίου για λόγο $\text{Ca/C}=1$ και συγχρόνως μικρότερο ποσοστό διοξειδίου το άνθρακα, σε σχέση με την σύσταση του αερίου για λόγο $\text{Ca/C}=2$.

4.4. Αεριοποίηση με Ατμό παρουσία Καταλυτών και Δέσμευση Διοξειδίου του Άνθρακα

4.4.1 Καταλύτης CeO_2

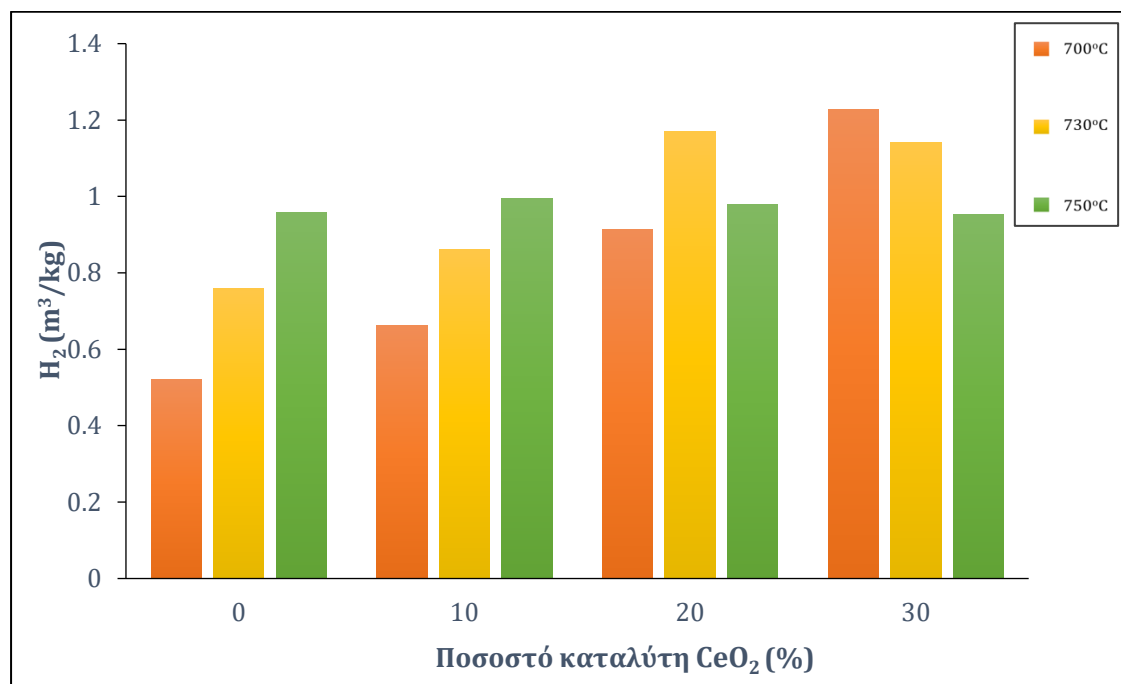
Στον Πίνακα 4.7 και στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζονται αναλυτικά η μετατροπή σε αέριο (σε %), η σύσταση του αερίου (σε mol %), η απόδοση σε υδρογόνο (σε m^3/kg) και η ανώτερη θερμογόνο δύναμη του δείγματος στέμφυλων, σε συνάρτηση με ένα θερμοκρασιακό εύρος από 650-750°C, για διαφορετικές ποσότητες CeO_2 , (0%-30% κ.β. CaO), παρουσία παιπάλης και για λόγο $\text{Ca/C}=1$.

Πίνακας 4.7: Μετατροπή και προϊόντα αεριοποίησης του δείγματος στέμφυλων (ΣΤΕ) συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ποσότητας του CeO_2 , παρουσία παιπάλης, με λόγο $\text{Ca/C}=1$

Ποσότητα καταλύτη (% κ.β.)	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή (%)	Σύσταση αερίου (mol %)					Α.Θ.Δ. αερίου (MJ/m ³)
			H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C _x H _y	
0	650	10.0	45.3	1.7	52.5	0.5	0.06	12.7
	700	33.8	67.9	3.0	26.6	2.6	0.05	13.1
	730	45.9	69.9	4.6	21.2	4.2	0.05	13.3
	750	57.5	71.5	6.7	18.4	3.4	0.04	12.9
10	650	10.9	52.2	1.4	44.6	1.78	0.02	13.1
	700	36.6	71.9	3.2	22.0	2.9	0.03	13.2
	730	50.5	71	4.1	22.4	2.5	0.02	12.9
	750	63.2	70.2	6.8	20.1	2.9	0.02	12.7
20	650	11.2	62.2	0.7	36	0.97	0.03	12.9
	700	37.8	78.8	3.3	15	2.9	0.03	13.2
	730	51.3	78.1	4.1	15.4	2.4	0.02	12.9
	750	64.3	69.5	6.6	22.1	1.8	0.02	12.4
30	650	11.3	71.5	0.7	26.5	1.2	0.02	13.0
	700	38.2	84.3	2.8	9.8	3	0.02	13.2
	730	52.1	77.1	4.3	15.9	2.5	0.01	12.9
	750	65.5	68.7	6.9	23.7	0.7	0.01	12.1

Με βάση τον Πίνακα 4.7, διαπιστώνεται ότι, όσο αυξάνεται η ποσότητα του καταλύτη του οξειδίου του δημητρίου σε % κ.β. CaO , υπάρχει μικρή αύξηση στη μετατροπή σε αέριο με την αύξηση της θερμοκρασίας. Χαρακτηριστικά παρατηρείται ότι για θερμοκρασία 750°C, χωρίς προσθήκη καταλύτη, το ποσοστό μετατροπής έφτανε 57.5 %, με προσθήκη CeO_2 10% κ.β. έφτανε 63.2%, με προσθήκη CeO_2 20% κ.β. έφτανε 64.3% και τέλος, η μεγαλύτερη τιμή μετατροπής ήταν 65.5% για προσθήκη CeO_2 30% κ.β. Η προσθήκη καταλύτη CeO_2 φαίνεται να είχε επίδραση ως προς την αύξηση του ποσοστού του υδρογόνου. Το μεγαλύτερο ποσοστό υδρογόνου εμφανίζεται για 30% καταλύτη και 700°C, ίσο με 84.3%. Για την θερμοκρασία 730°C, η βέλτιστη τιμή υδρογόνου παρουσιάστηκε για 20% καταλύτη και ίση με 78.1%. Παράλληλα, υπήρξε σημαντική μείωση του διοξειδίου του άνθρακα, λόγω της παρουσίας παιπάλης, ενώ μικρή μείωση σημειώθηκε και στις ποσότητες μεθανίου. Η μικρή μείωση του ποσοστού του μεθανίου με την αύξηση της ποσότητας του καταλύτη, υποδεικνύει ότι τυχόν CH_4 που πιθανόν σχηματίστηκε μέσω της αντίδρασης (4.4), καταναλώθηκε με την αντίδραση της εξίσωσης (4.6). Όσον αφορά την ανώτερη

θερμογόνο δύναμη, δεν σημειώθηκαν σημαντικές μεταβολές, συναρτήσει της ποσότητας του καταλύτη.



Σχήμα 4.7: Γραφική απεικόνιση απόδοσης υδρογόνου σε κάθε θερμοκρασία συναρτήσει του ποσοστού του καταλύτη CeO₂ για το δείγμα στέμφυλα (ΣΤΕ)

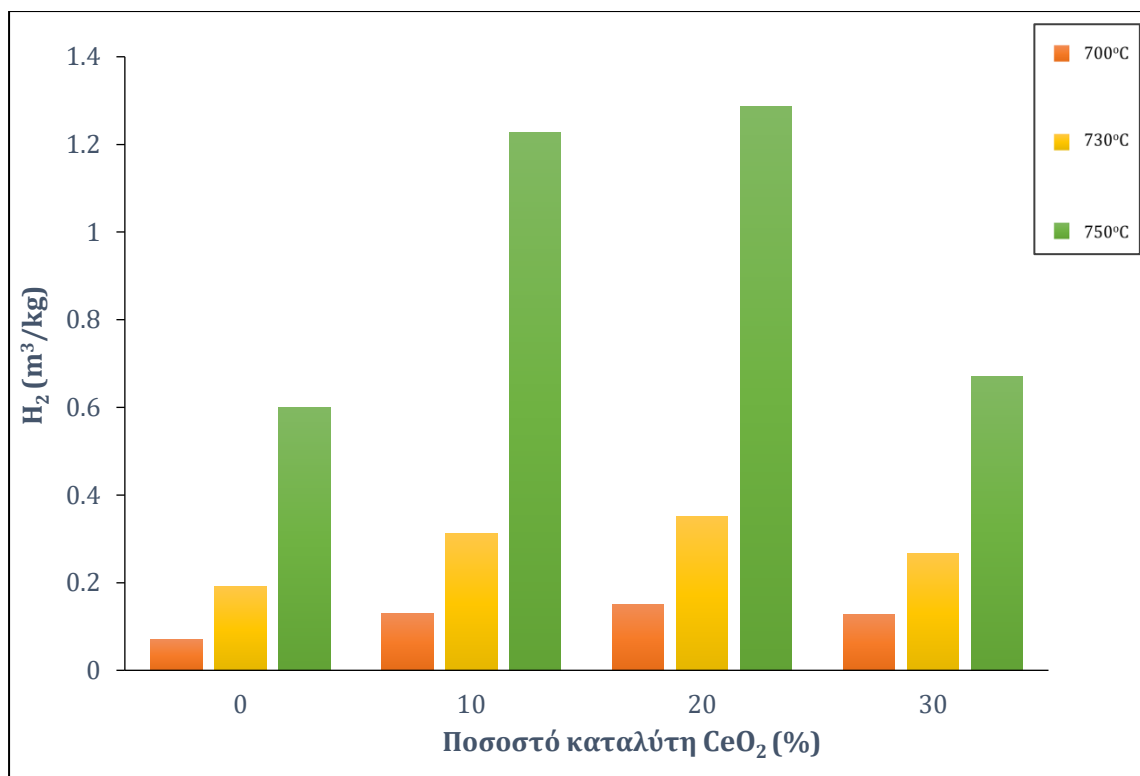
Στο Σχήμα 4.7 παριστάνεται γραφικά η απόδοση σε υδρογόνο, σε συνάρτηση με το ποσοστό καταλύτη. Όπως φαίνεται, η μεγαλύτερη απόδοση σε υδρογόνο σημειώθηκε για 30% CeO₂ και θερμοκρασία 700°C, η οποία ισούται με 1.23 m³/kg. Χωρίς καταλύτη και με ποσοστό 10%, παρατηρείται αύξηση της απόδοσης υδρογόνου με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ για μεγαλύτερα ποσοστά, 20% και 30%, σημειώνονται διακυμάνσεις στις τιμές του υδρογόνου. Συγκεκριμένα, για 20% καταλύτη CeO₂, η βέλτιστη τιμή εμφανίζεται στους 730°C, 1.17 m³/kg.

Παρακάτω, στον Πίνακα 4.8 και στο Σχήμα 4.8, εκθέτεται η μετατροπή σε αέριο (σε %), η σύσταση του αερίου (σε mol %), η απόδοση σε υδρογόνο (σε m³/kg) και η ανώτερη θερμογόνο δύναμη για το δείγμα του πριονιδιού, σε συνάρτηση με ένα θερμοκρασιακό εύρος από 650-750°C, για διαφορετικές ποσότητες καταλύτη CeO₂, (0% - 30% κ.β. CaO), παρουσία παιπάλης και για λόγο Ca/C=1.

Πίνακας 4.8: Απόδοση και προϊόντα αεριοποίησης του δείγματος πριονιδιού (ΠΡΙ) συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ποσότητας του CeO_2 , παρουσία παιπάλης, με λόγο $\text{Ca/C}=1$

Ποσότητα καταλύτη (% κ.β.)	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή (%)	Σύσταση αερίου (mol %)					Α.Θ.Δ. αερίου (MJ/m ³)
			H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C _x H _y	
0	650	11.8	7.1	0.6	96.2	0.1	0.07	13.2
	700	39.6	17.6	1.3	82.6	0.5	0.07	13.0
	730	53.8	29.4	2.6	64.7	1.4	0.07	12.6
	750	67.5	53.2	5.1	36.6	5	0.06	13.5
10	650	11.9	14.8	1.4	81.8	1.9	0.05	13.1
	700	39.8	27.7	1.6	68.5	2.1	0.05	13.1
	730	54.2	41.1	2.4	53.8	2.6	0.05	13.2
	750	68.0	72	5.2	16.8	6	0.05	13.8
20	650	12.1	17.3	0.7	80.1	1.8	0.06	13.1
	700	40.4	30.7	1.6	65.5	2.1	0.06	13.1
	730	55.1	43.9	2.5	51.0	2.5	0.05	13.1
	750	69.1	72.7	5.0	16.4	5.9	0.05	13.8
30	650	12.3	24.5	1.1	72.5	1.7	0.09	13.1
	700	41.0	26.8	1.7	69.4	1.9	0.09	13.1
	730	55.7	36.5	2.5	57.8	2.9	0.09	13.2
	750	70.0	55.5	5.4	34.2	4.8	0.09	13.4

Παρατηρώντας τον Πίνακα 4.8, διαπιστώνεται ότι, όσο αυξάνεται η ποσότητα του καταλύτη του οξειδίου του δημητρίου σε % κ.β. CaO , υπάρχει αύξηση της μετατροπής σε αέριο, αλλά όχι σε μεγάλο βαθμό. Συγκεκριμένα, για θερμοκρασία 750°C, χωρίς προσθήκη καταλύτη, η μετατροπή έφτανε 67.5%, ενώ η μεγαλύτερη τιμή μετατροπής ήταν 70% για προσθήκη CeO_2 30% κ.β., δηλαδή σημειώθηκε μία συνολική αύξηση 2.5%. Η προσθήκη καταλύτη CeO_2 αύξησε το ποσοστό του υδρογόνου και μείωσε το ποσοστό του μονοξειδίου του άνθρακα. Αυτό υποδηλώνει ότι ευνοήθηκαν οι ενδόθερμες αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου (εξίσωση 4.1, 4.2) και η χημική ισορροπία της αντίδρασης μετάπτωσης αερίου-νερού (εξίσωση 4.5) μετατοπίστηκε προς τα δεξιά. Σημειώνεται ότι η μέγιστη συγκέντρωση υδρογόνου παρουσιάστηκε για θερμοκρασία 750°C και ποσοστό καταλύτη 20%, φτάνοντας το 72.7%, με αύξηση 19.5%. Διαπιστώνεται ότι επιτυγχάνεται η μέγιστη μετατροπή σε υδρογόνο για 20% καταλύτη CeO_2 . Ταυτόχρονα, υπήρξε σημαντική μείωση του διοξειδίου του άνθρακα, λόγω της παρουσίας παιπάλης. Τέλος, αναφορικά με την ανώτερη θερμογόνο δύναμη, δεν σημειώθηκαν σημαντικές μεταβολές, ως προς το ποσοστό του καταλύτη.



Σχήμα 4.8: Γραφική απεικόνιση απόδοσης υδρογόνου σε κάθε θερμοκρασία συναρτήσει του ποσοστού του καταλύτη CeO₂ για το δείγμα πριονίδι (ΠΡΙ)

Στο Σχήμα 4.8, το οποίο προηγείται, παριστάνεται γραφικά η απόδοση σε υδρογόνο για το δείγμα πριονιδιού σε συνάρτηση με το ποσοστό καταλύτη. Φαίνεται πως με την αύξηση της θερμοκρασίας η απόδοση αυξάνεται, για όλα τα ποσοστά καταλύτη. Η μεγαλύτερη απόδοση σε υδρογόνο σημειώθηκε για 20% CeO₂ κ.β. CaO και θερμοκρασία 750°C, η οποία ισούται με 1.29 m³/kg. Για περιεκτικότητα 30% καταλύτη, η απόδοση μειώνεται σημαντικά, σε 0.67 m³/kg, διαπιστώνοντας πως έχει επέλθει κορεσμός στη τιμή αυτή, αφού δεν υπάρχει βελτίωση των αποτελεσμάτων.

4.4.2. Καταλύτης Ερυθρά Ιλύς (Red Mud)

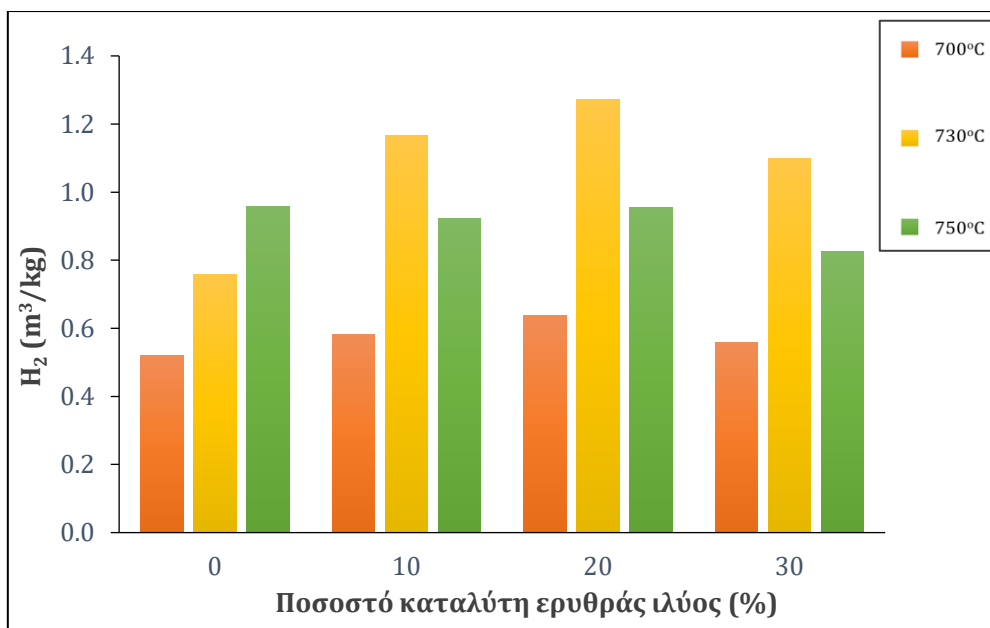
Στον Πίνακα 4.9 και στο Σχήμα 4.9, παρουσιάζονται αναλυτικά η μετατροπή σε αέριο (σε %), η σύσταση του αερίου (σε mol %), η απόδοση σε υδρογόνο (σε m³/kg) και η ανώτερη θερμογόνο δύναμη του δείγματος στέμφυλων, σε συνάρτηση με ένα θερμοκρασιακό εύρος από 650-750°C, για διαφορετικές ποσότητες καταλύτη ερυθράς ιλύος, (0% - 30% κ.β. CaO, παρουσία παιπάλης και για λόγο Ca/C=1.

Πίνακας 4.9: Μετατροπή και προϊόντα αεριοποίησης του δείγματος στέμφυλων (ΣΤΕ) συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ποσότητας της ερυθράς ιλύος, παρουσία παιπάλης, με λόγο Ca/C=1

Ποσότητα καταλύτη (% κ.β.)	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή (%)	Σύσταση αερίου (mol %)					Α.Θ.Δ. αερίου (MJ/m ³)
			H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C _x H _y	
0	650	10.0	45.3	1.7	52.5	0.5	0.06	12.7
	700	33.8	67.9	3.0	26.6	2.6	0.05	13.1
	730	45.9	69.9	4.6	21.2	4.2	0.05	13.3
	750	57.5	71.5	6.7	18.4	3.4	0.04	12.9
10	650	10.0	44.9	1.4	52.8	0.8	0.1	12.8
	700	33.8	71	2.9	24.8	1.3	0.04	12.8
	730	45.9	80.6	4.8	11.3	3.3	0.02	13.1
	750	57.5	71.3	6.9	20.8	1	0.01	12.2
20	650	10.0	42.8	1.1	55.5	0.5	0.1	12.8
	700	33.8	73.3	3.2	22.0	1.3	0.04	12.7
	730	45.9	82.3	4.3	10.1	3.5	0.02	13.2
	750	57.5	72.2	6.7	20.6	0.5	0.01	12.1
30	650	10.0	42.1	0.7	56.8	0.4	0.05	12.8
	700	33.8	70.0	3.1	25.5	1.4	0.03	12.8
	730	45.9	78.9	4.5	12.9	3.5	0.03	13.2
	750	57.5	68.1	6.6	24.1	1.2	0.02	12.3

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.9, η μέγιστη τιμή υδρογόνου στη σύσταση του αερίου εμφανίζεται για 20% καταλύτη και θερμοκρασία 730°C, ίση με 82.3%. Παράλληλα υπήρξε σημαντική μείωση του διοξειδίου του άνθρακα, λόγω της παρουσίας παιπάλης. Στα ποσοστά μεθανίου και μονοξειδίου του άνθρακα στο παραχθέν αέριο, παρατηρήθηκαν μικρές αυξομειώσεις, συναρτήσει του ποσοστού του καταλύτη. Όσον αφορά την ανώτερη θερμογόνο δύναμη, δεν σημειώθηκαν σημαντικές μεταβολές για διαφορετικά ποσοστά καταλύτη.

Στο Σχήμα 4.9 που ακολουθεί, παριστάνεται γραφικά η απόδοση σε υδρογόνο για το δείγμα των στέμφυλων σε συνάρτηση με το ποσοστό καταλύτη της ερυθράς ιλύος. Συμπεραίνεται ότι, η απόδοση σε υδρογόνο παρουσιάζει μέγιστη τιμή στη θερμοκρασία των 730°C για όλα τα ποσοστά καταλύτη, ενώ χωρίς καταλύτη, η μέγιστη τιμή παράχθηκε για 750 °C. Η μεγαλύτερη απόδοση σημειώθηκε για 20% ερυθρά ιλύ κ.β. CaO, η οποία ισούται με 1.27 m³/kg.



Σχήμα 4.9: Γραφική απεικόνιση απόδοσης σε υδρογόνο σε κάθε θερμοκρασία συναρτήσει του ποσοστού του καταλύτη ερυθράς ιλύος (red mud), για το δείγμα στέμφυλα (ΣΤΕ)

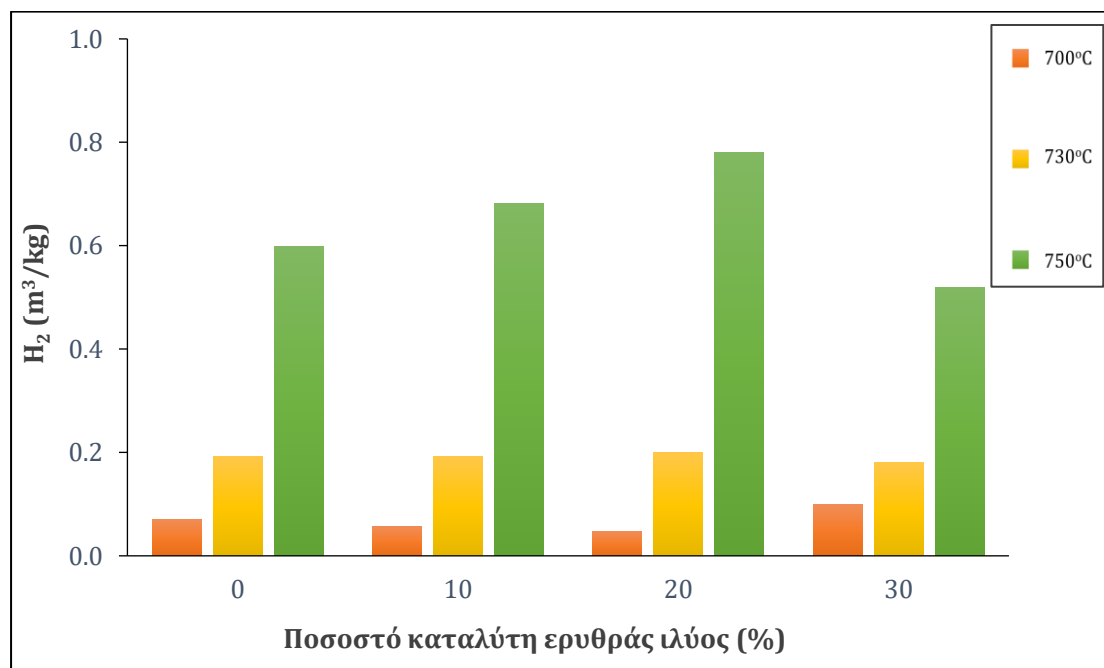
Παρακάτω, στον Πίνακα 4.10 και στο Σχήμα 4.10, φαίνεται η μετατροπή σε αέριο (σε %), η σύσταση του αερίου (σε mol %), η απόδοση σε υδρογόνο (σε m³/kg) και η ανώτερη θερμογόνος δύναμη για το δείγμα του πριονιδιού, σε συνάρτηση με ένα θερμοκρασιακό εύρος από 650-750°C, για διαφορετικές ποσότητες καταλύτη ερυθράς ιλύος, (0% και φτάνουν έως και 30% κ.β. CaO παρουσία παιπάλης και για λόγο Ca/C=1.

Πίνακας 4.10: Μετατροπή και προϊόντα αεριοποίησης του δείγματος πριονιδιού (ΠΠΙ) συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ποσότητας της ερυθράς ιλύος, παρουσία παιπάλης, με λόγο Ca/C=1

Ποσότητα καταλύτη (% κ.β.)	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή (%)	Σύσταση αερίου (mol %)					Α.Θ.Δ. αερίου (MJ/m ³)
			H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C _x H _y	
0	650	11.8	7.1	0.6	96.2	0.1	0.07	13.2
	700	39.6	17.6	1.3	82.6	0.5	0.07	13.0
	730	53.8	29.4	2.6	64.7	1.4	0.07	12.6
	750	67.5	53.2	5.1	36.6	5	0.06	13.5
10	650	11.8	6.0	0.6	93.1	0.2	0.07	12.7
	700	39.6	14.3	1.2	83.6	0.8	0.07	12.8
	730	53.8	29.8	2.5	65.7	1.9	0.07	13.0
	750	67.5	57.5	5.5	34.2	2.8	0.05	12.9
20	650	11.8	3.3	0.3	96.2	0.2	0.07	12.7
	700	39.6	11.5	1.0	82.6	0.9	0.07	12.4
	730	53.8	30.1	2.4	64.7	2.6	0.08	13.2
	750	67.5	61.2	5.1	31.4	2.3	0.04	12.8
30	650	11.8	13.1	0.5	85.5	0.8	0.07	12.9
	700	39.6	22.0	1.1	75.2	1.6	0.07	13.0
	730	53.8	27.7	2.9	66.5	2.6	0.08	13.1
	750	67.5	50.0	5.3	42.6	2.1	0.02	12.7

Παρατηρώντας τον Πίνακα 4.10, διαπιστώνεται ότι με προσθήκη ερυθράς ιλύος ως καταλύτη σε ποσοστό έως 20%, φαίνεται να υπήρξε αύξηση της συγκέντρωσης του υδρογόνου, μειώνοντας τη συγκέντρωση του μονοξειδίου του άνθρακα. Όπως παρατηρείται, το μέγιστο ποσοστό υδρογόνου παρουσιάστηκε για θερμοκρασία 750°C και ποσοστό καταλύτη 20%, φτάνοντας το 61.2%, με αύξηση 8% σε σχέση με την αεριοποίηση χωρίς καταλύτη. Διαπιστώνεται ότι επιτυγχάνεται η μέγιστη μετατροπή σε υδρογόνο για 20% καταλύτη ερυθράς ιλύος. Συγχρόνως, υπήρξε σημαντική μείωση του διοξειδίου του άνθρακα, λόγω της παρουσίας παιπάλης. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται, υποδεικνύουν ότι κατά την πειραματική διαδικασία ευνοήθηκαν οι ενδόθερμες αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου, όπως των εξισώσεων (4.1) και (4.2), ενώ η χημική ισορροπία της εξίσωσης (4.5), μετατοπίστηκε δεξιά, στην αντίδραση μετάπτωσης αερίου-νερού. Όσον αφορά την μετατροπή σε υδρογόνο, δεν σημειώνεται μεταβολή με την προσθήκη του καταλύτη. Ολοκληρώνοντας, αναφορικά με την τιμή της ανώτερης θερμογόνου δύναμης, δεν υπήρξαν σημαντικές μεταβολές, συναρτήσει του ποσοστού του καταλύτη ερυθράς ιλύος.

Στο Σχήμα 4.10 που παρουσιάζεται στη συνέχεια, παριστάνεται γραφικά η απόδοση σε υδρογόνο για το δείγμα πριονιδιού σε συνάρτηση με το προστιθέμενο ποσοστό καταλύτη ερυθράς ιλύος. Φαίνεται πως με την αύξηση της θερμοκρασίας η απόδοση σε υδρογόνο αυξάνεται, για όλα τα ποσοστά καταλύτη, αφού οι μεγαλύτερες ποσότητες παράγονται στους 750°C. Η μεγαλύτερη απόδοση σημειώθηκε για 20% ερυθράς ιλύος κ.β. CaO και θερμοκρασία 750°C, η οποία ισούται με 0.78 m³/kg, ενώ χωρίς καταλύτη η αντίστοιχη ποσότητα είναι ίση με 0.59 m³/kg.

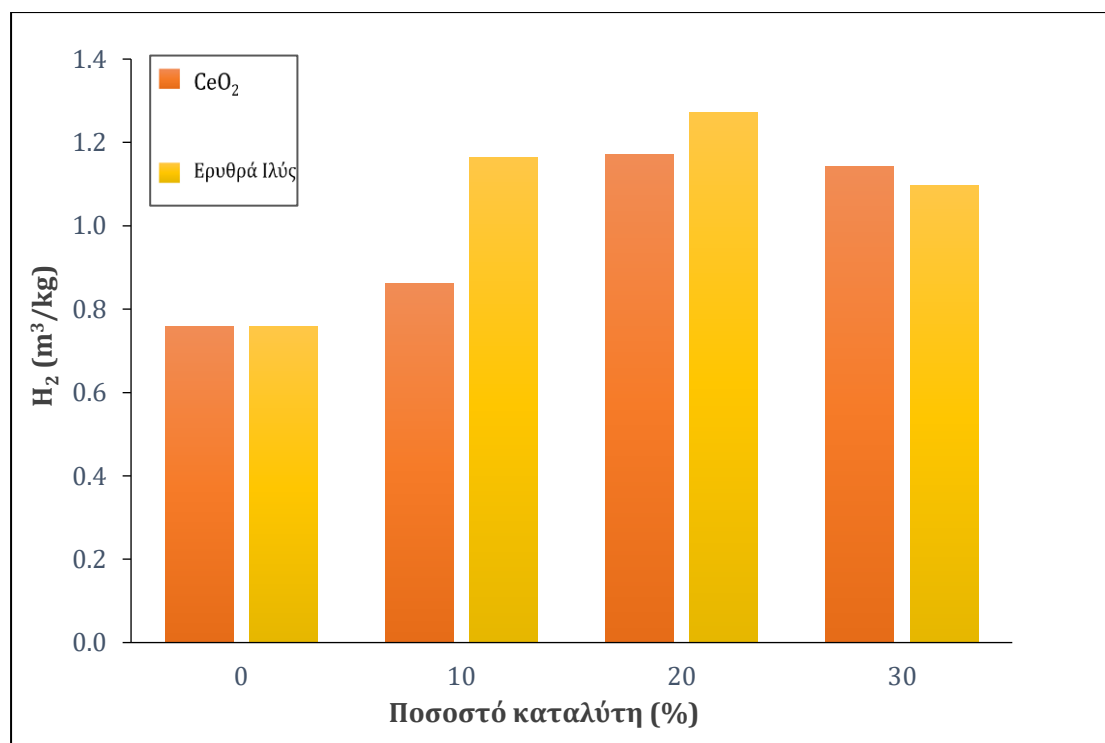


Σχήμα 4.10: Γραφική απεικόνιση απόδοσης σε υδρογόνο σε κάθε θερμοκρασία συναρτήσεως του ποσοστού του καταλύτη ερυθράς ιλύος (red mud), για το δείγμα πριονιδιού (ΠΡΙ)

4.5. Σύγκριση Καταλυτών κατά την Αεριοποίηση με Ατμό παρουσία παιπάλης

Στην παρούσα υπο-ενότητα γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων, με σκοπό την εύρεση του βέλτιστου καταλύτη ως προς την απόδοσή του για την παραγωγή υδρογόνου, καθώς και για την εξαγωγή γενικότερων συμπερασμάτων.

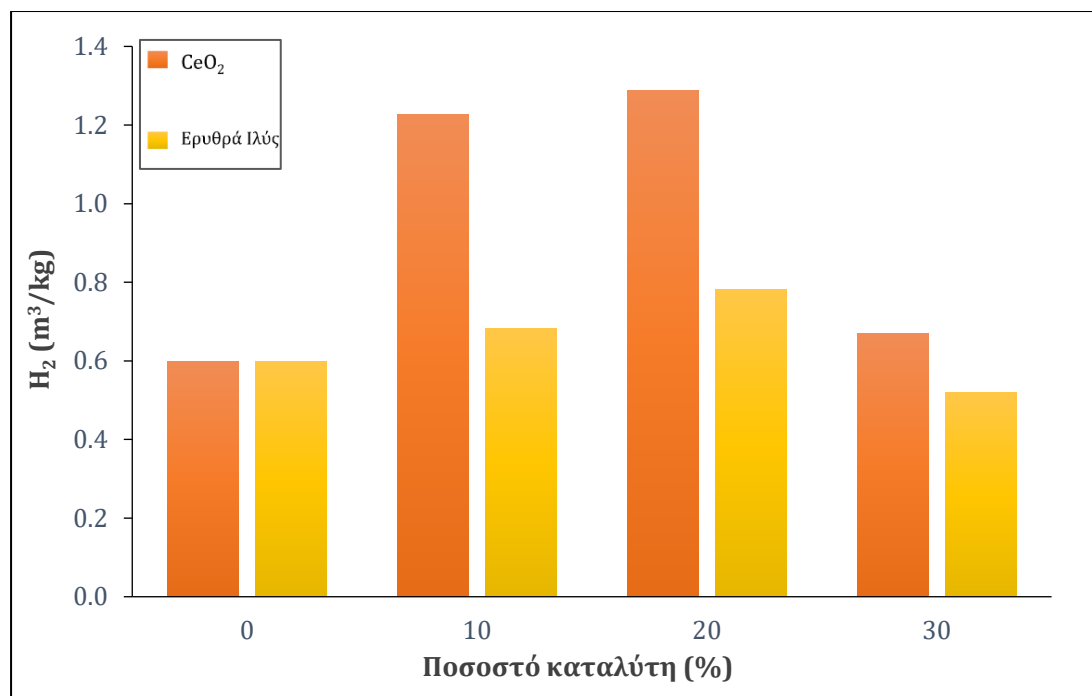
Στη συνέχεια, ακολουθεί το Σχήμα 4.11, όπου φαίνεται η απόδοση σε υδρογόνο για το δείγμα των στέμφυλων, για τους δύο διαφορετικούς καταλύτες (οξείδιο του δημητρίου και ερυθρά ιλύς) που δοκιμάστηκαν κατά την πειραματική διαδικασία, σε συνάρτηση με το ποσοστό % κ.β του κάθε καταλύτη και σε θερμοκρασία 730°C.



Σχήμα 4.11: Γραφική απεικόνιση της απόδοσης σε υδρογόνο συναρτήσει του ποσοστού καταλύτη για το δείγμα στέμφυλων (ΣΤΕ) σε θερμοκρασία 730°C

Από την μορφή του γραφήματος του Σχήματος 4.11, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η προσθήκη καταλύτη επιδρά θετικά ως προς την αύξηση της απόδοσης σε υδρογόνο στο παραχθέν αέριο. Παράλληλα, διαπιστώνεται ότι η ερυθρά ιλύς βοηθάει στη παραγωγή υψηλότερης απόδοσης σε υδρογόνο σε σχέση με το οξείδιο του δημητρίου. Και για τους δύο καταλύτες, μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο υλοποιείται για ποσοστό 20%. Η μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο στη θερμοκρασία των 730°C για το δείγμα των στεμφύλων, παρουσιάζεται για τον καταλύτη της ερυθράς ιλύος και ισούται με $1.42 m^3/kg$, ενώ με τον καταλύτη του CeO_2 η μέγιστη τιμή απόδοσης ισούται με $1.17 m^3/kg$.

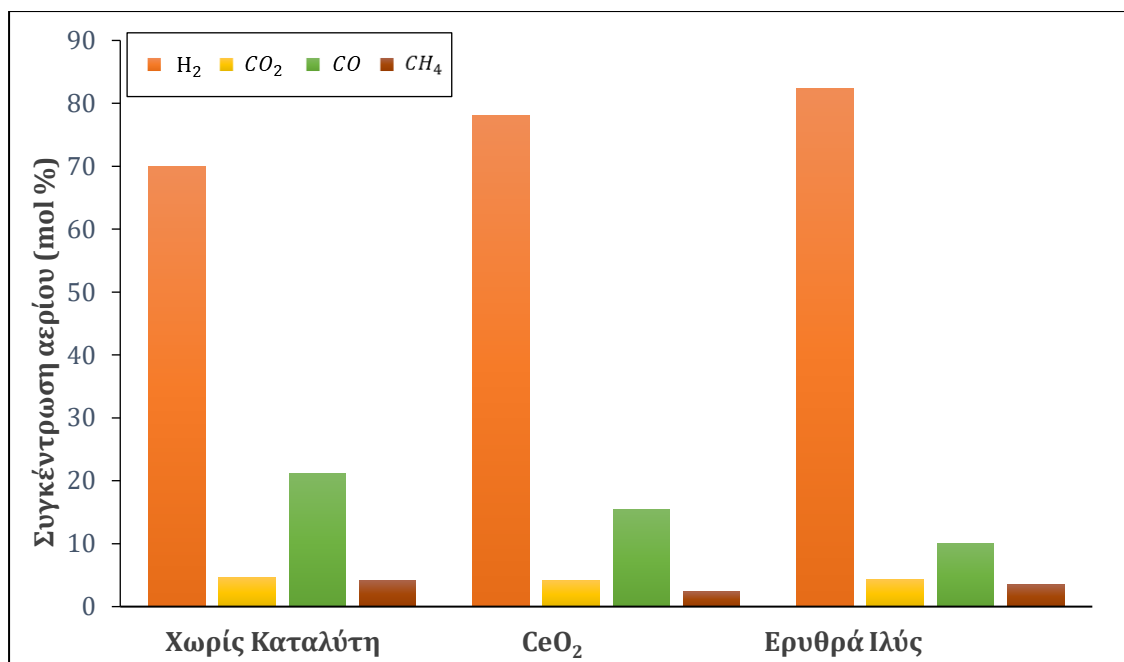
Στο Σχήμα 4.12 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι αποδόσεις σε υδρογόνο για το δείγμα του πριονιδιού, για τους δύο διαφορετικούς καταλύτες (οξείδιο του δημητρίου και ερυθρά ιλύς) που εφαρμόστηκαν, σε συνάρτηση με το ποσοστό % κ.β του κάθε καταλύτη και σε θερμοκρασία 750°C.



Σχήμα 4.12: Γραφική απεικόνιση απόδοσης σε υδρογόνο συναρτήσει του ποσοστού καταλύτη για το δείγμα πριονίδι (ΠΡΙ) σε θερμοκρασία 750°C

Όπως παρατηρείται, για το δείγμα του πριονιδιού, οι υψηλότερες αποδόσεις σε υδρογόνο επιτεύχθηκαν με τον καταλύτη του οξειδίου του δημητρίου CeO₂, για ποσοστά 10 % και 20 % κ.β. CaO, φτάνοντας τα 1.23 m³/kg και 1.29 m³/kg, αντίστοιχα, στη θερμοκρασία των 750°C. Με την προσθήκη οξειδίου του δημητρίου σε ποσοστό 30%, παρατηρείται μία μικρή αύξηση σε σχέση με την αεριοποίηση του δείγματος με ατμό χωρίς καταλύτη, αλλά σχεδόν η μισή τιμή απόδοσης συγκριτικά με τις άλλες δύο περιπτώσεις. Για τον καταλύτη της ερυθράς ιλύος, η υψηλότερη απόδοση εντοπίζεται για ποσοστό 20%, με τιμή ίση με 0.78 m³/kg.

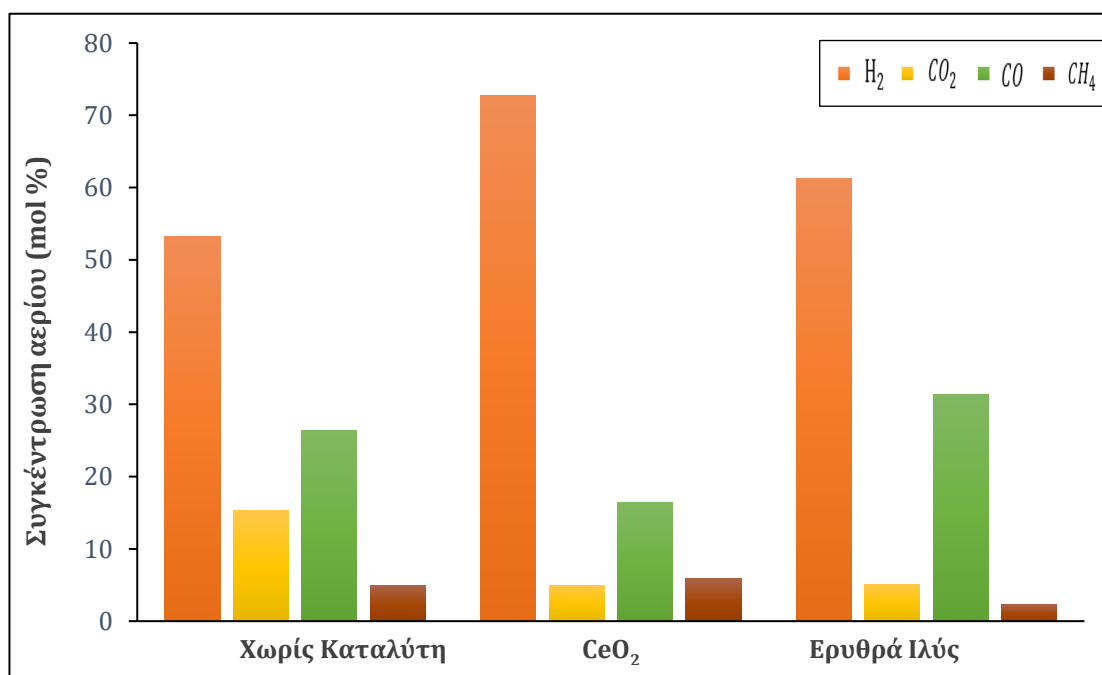
Στη συνέχεια, παρουσιάζεται το Σχήμα 4.13, το οποίο περιέχει τη συγκέντρωση σε ποσοστό επί τις εκατό % του παραγόμενου αερίου σε υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο, για το δείγμα των στεμφύλων, στη θερμοκρασία των 730°C. Μελετώνται οι επιμέρους συγκεντρώσεις του αερίου χωρίς παρουσία καταλύτη, με παρουσία 20% οξειδίου του δημητρίου και με παρουσία 20% ερυθράς ιλύος, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.13: Γραφική σύγκριση της συγκέντρωσης του παραγόμενου αερίου συναρτήσει της παρουσίας ή της απουσίας καταλύτη για το δείγμα στέμφυλων (ΣΤΕ) σε θερμοκρασία 730 °C (για ποσοστά 20% CeO₂ & 20% ερυθράς ιλύος)

Παρατηρώντας το αέριο μίγμα του Σχήματος 4.13, διαπιστώνεται ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση υδρογόνου, ίση με 82.3%, προκύπτει για τον καταλύτη της ερυθράς ιλύος, με το οξείδιο του δημητρίου να δίνει ποσοστό υδρογόνου ίσο με 78.1%, αντίστοιχα. Διακρίνεται λοιπόν, μία αύξηση στη συγκέντρωση υδρογόνου, σε σχέση με την αεριοποίηση των στεμφύλων χωρίς καταλύτη, της τάξεως του 17.7 % και 11.7 %, αντίστοιχα. Η παραγωγή του διοξειδίου του άνθρακα παρουσίασε μία μικρή μείωση, με το χαμηλότερο ποσοστό να είναι 4.1% για 20% οξείδιο του δημητρίου, ενώ για την ερυθρά ιλύ, το αντίστοιχο ποσοστό είναι 4.3%. Όσον αφορά το μονοξείδιο του άνθρακα, στη περίπτωση του οξειδίου του δημητρίου, το ποσοστό του είναι ίσο με 15.4%, συνεισφέροντας στο αέριο σημαντική ανώτερη θερμογόνο δύναμη, ενώ στη περίπτωση της ερυθράς ιλύος, το ποσοστό του CO φτάνει το 10.1%. Τέλος, το μεθάνιο παρουσιάζει σχετικά μειωμένη τιμή σε σχέση με την αρχική, χωρίς την παρουσία καταλύτη.

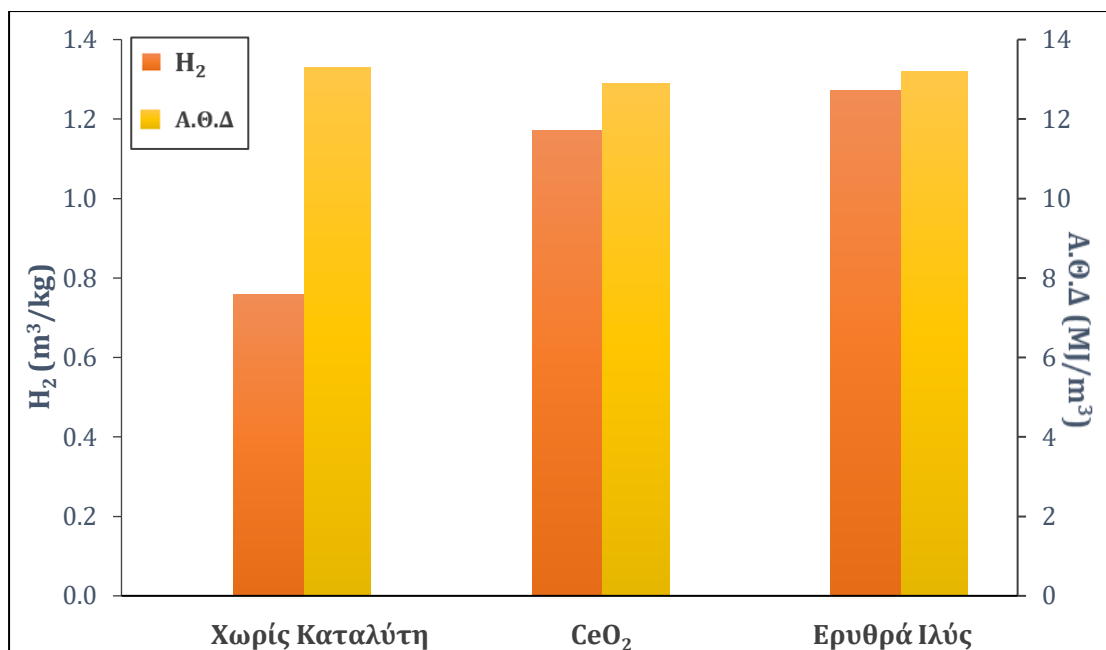
Έπειτα, ακολουθεί το Σχήμα 4.14, στο οποίο περιέχεται η συγκέντρωση σε ποσοστό επί τις εκατό % του παραγόμενου αερίου σε υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο, για το πριονίδι, στη θερμοκρασία των 750°C. Συγκρίνονται οι επιμέρους συγκεντρώσεις του αερίου χωρίς παρουσία καταλύτη, με παρουσία 20% οξειδίου του δημητρίου και με παρουσία 20% ερυθράς ιλύος αντίστοιχα.



Σχήμα 4.14: Γραφική σύγκριση της συγκέντρωσης του παραγόμενου αερίου συναρτήσει της παρουσίας ή της απουσίας καταλύτη για το δείγμα πριονιδιού (ΠΡΙ) σε θερμοκρασία 750°C (για ποσοστά 20% CeO₂ & 20% ερυθράς ιλύος)

Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι για το δείγμα του πριονιδιού, η εφαρμογή του οξειδίου του δημητρίου CeO₂ σε ποσοστό 20% ως καταλύτη, είχε πιο ευνοϊκά αποτελέσματα ως προς την παραγωγή υδρογόνου, καθώς η συγκέντρωση του υδρογόνου έφτασε το 72.7%. Βελτίωση παρατηρείται και με την χρήση της ερυθράς ιλύος σε ποσοστό 20% κ.β. CaO, σε μικρότερο βαθμό βέβαια, φτάνοντας το 61.2%. Συνολικά, με το οξείδιο του δημητρίου επιτεύχθηκε βελτίωση 36.6%, ενώ με την ερυθρά ιλύ 15% ως προς την παραγωγή υδρογόνου. Αναφορικά με το μονοξείδιο του άνθρακα, χωρίς καταλύτη το ποσοστό ισούται με 26.4%, με το οξείδιο του δημητρίου μειώνεται κατά 10 μονάδες φτάνοντας το 16.4% και με την ερυθρά ιλύ έχει μία σχετικά υψηλή τιμή ίση με 31.4% επί της συνολικής σύστασης του αερίου. Τέλος, παρατηρείται μια αυξημένη παραγωγή μεθανίου με την χρήση CeO₂, με το μεθάνιο να αποτελεί το 5.9% του παραγόμενου αερίου, το οποίο θα μπορούσε να εκμεταλλευτεί για περαιτέρω παραγωγή υδρογόνου. Στη περίπτωση της ερυθράς ιλύος, το ποσοστό του μεθανίου εμφανίζεται αρκετά μειωμένο, ίσο με 2.3%.

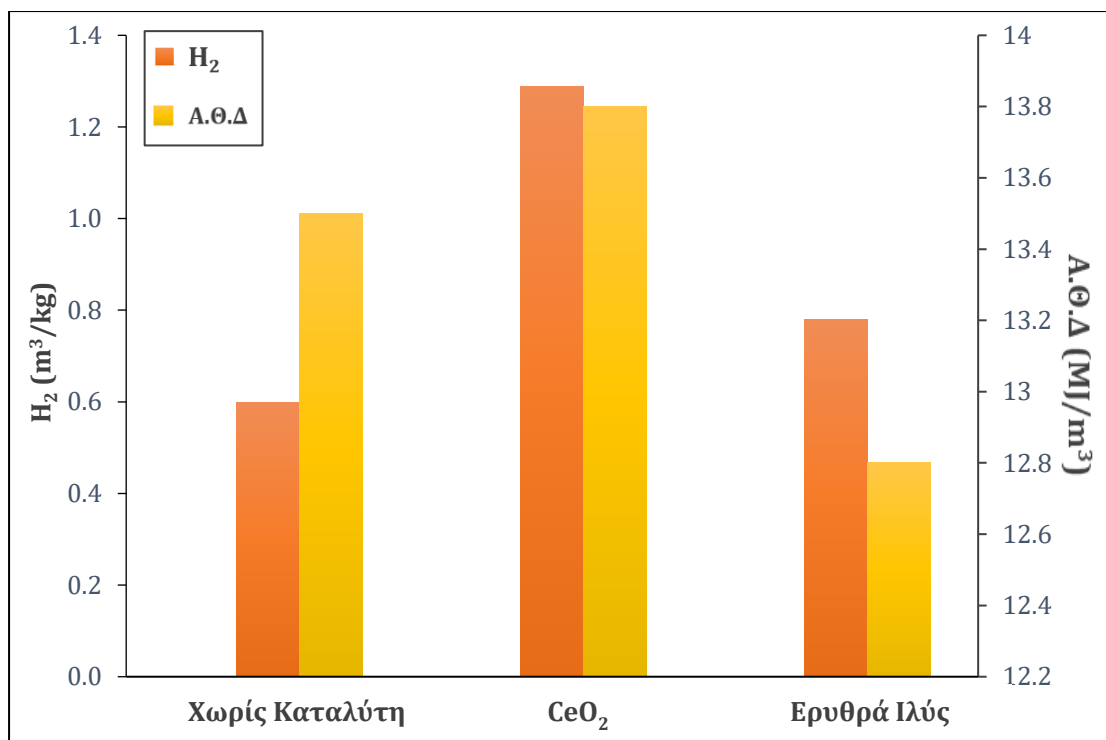
Στο Σχήμα 4.15 που παρουσιάζεται στη συνέχεια, συγκρίνονται η απόδοση σε υδρογόνο και η Α.Θ.Δ. για το δείγμα των στέμφυλων στη θερμοκρασία των 730°C, για τρεις περιπτώσεις: χωρίς προσθήκη καταλύτη, με προσθήκη οξειδίου του δημητρίου σε ποσοστό 20% κ.β. CaO και με προσθήκη ερυθράς ιλύος σε ποσοστό 20% κ.β. CaO.



Σχήμα 4.15: Γραφική σύγκριση της απόδοσης σε υδρογόνο και της Α.Θ.Δ. συναρτήσει της παρουσίας ή της απουσίας καταλύτη για το δείγμα στέμφυλα (ΣΤΕ) σε θερμοκρασία 730 °C (για ποσοστά 20% CeO_2 & 20% ερυθρά ιλύς)

Όπως είναι εμφανές από το παραπάνω γράφημα, η υψηλότερη απόδοση σε υδρογόνο για το δείγμα των στεμφύλων, παρουσιάζεται για την ερυθρά ιλύ και ισούται με $1.27 m^3/kg$, παρατηρώντας μία αύξηση σε σχέση με την ποσότητα χωρίς καταλύτη ίση με 62.8%. Για την προσθήκη CeO_2 σε ποσοστό 20% κ.β. CaO , η αύξηση σε σχέση με την ποσότητα που παράχθηκε χωρίς την προσθήκη καταλύτη είναι ίση με 50%. Οι δύο καταλύτες μεταξύ τους, εμφανίζουν διαφορά στη παραχθείσα ποσότητα υδρογόνου ίση με 12.8%. Αναφορικά με τις Α.Θ.Δ., παρατηρείται μία μικρή μείωση της τιμής με την προσθήκη καταλυτών, η οποία συνδέεται με την μείωση του ποσοστού του μονοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου.

Ακολουθεί το Σχήμα 4.16, στο οποίο συγκρίνονται η απόδοση σε υδρογόνο και η Α.Θ.Δ. για το δείγμα του πριονιδιού στους 750°C, για τρεις περιπτώσεις: χωρίς προσθήκη καταλύτη, με προσθήκη οξειδίου του δημητρίου σε ποσοστό 20% κ.β. CaO και με προσθήκη ερυθράς ιλύος σε ποσοστό 20% κ.β. CaO .



Σχήμα 4.16: Γραφική σύγκριση της απόδοσης σε υδρογόνο και της Α.Θ.Δ συναρτήσει της παρουσίας ή της απουσίας καταλύτη για το δείγμα πριονίδι (ΠΡΙ) σε θερμοκρασία 750 °C (για ποσοστά 20% CeO_2 & 20% ερυθρά ιλύς)

Όπως παρατηρείται από το παραπάνω σχήμα, η υψηλότερη τιμή απόδοσης σε υδρογόνο στους 750 °C, από το δείγμα του πριονιδιού, παράχθηκε κατά την προσθήκη του οξειδίου του δημητρίου σε ποσοστό 20% κ.β. CaO , φτάνοντας τα 1.29 m^3/kg , σημειώνοντας βελτίωση της τιμής της παραχθείσας ποσότητας υδρογόνου χωρίς την προσθήκη καταλύτη, ίση με 115%. Κατά την προσθήκη της ερυθράς ιλύος, υπήρξε αύξηση της παραγόμενης ποσότητας υδρογόνου ίση με 30%, με την τελική απόδοση σε υδρογόνο να ισούται με 0.78 m^3/kg . Αναφορικά με τις Α.Θ.Δ. των αερίων, η μεγαλύτερη τιμή παρουσιάστηκε με την εφαρμογή του οξειδίου του δημητρίου, όπου η ανώτερη θερμογόνο δύναμη ήταν αρκετά υψηλή, 13.8 MJ/m^3 . Στη περίπτωση του καταλύτη CeO_2 , παρουσιάζεται αύξηση της τιμής της Α.Θ.Δ λόγω του πολύ αυξημένου ποσοστού υδρογόνου ενώ αντίθετα, για την εφαρμογή της ερυθράς ιλύος, η τιμή της Α.Θ.Δ μειώθηκε σε 12.8 MJ/m^3 , λόγω της μικρότερης αύξησης του ποσοστού υδρογόνου και της μείωσης των ποσοστών του μονοξειδίου του άνθρακα καθώς και του μεθανίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Συμπεράσματα

Κατά το πέρας της πυρόλυσης των δειγμάτων στους 600°C, διαπιστώθηκε και για τα δύο δείγματα ότι υπήρξε σημαντική αύξηση του μόνιμου άνθρακα στο βιοεξανθράκωμα. Το ποσοστό της τέφρας αυξήθηκε σημαντικά για το δείγμα των στέμφυλων.

Στη διεργασία της αεριοποίησης των δειγμάτων μέχρι τους 750°C, χωρίς προσθήκη προσροφητικού υλικού ή καταλύτη, παρατηρήθηκε ότι:

- Η μετατροπή σε αέριο και για τα δύο δείγματα ήταν αρκετά υψηλή, με το δείγμα των στεμφύλων να φτάνει έως 57.5% και το δείγμα του πριονιδιού μέχρι 67.5% στους 750°C.
- Η σύσταση του αερίου είχε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις σε υδρογόνο και για τα δύο δείγματα (51.2% για τα στέμφυλα και 55.4% για το πριονίδι)

Με την προσθήκη του προσροφητικού υλικού, δηλαδή της παιπάλης υπό μορφή υδροξειδίου του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$, για λόγο Ca/C ίσο με 1 και 2, σε θερμοκρασιακό εύρος 650°C – 750°C, παρατηρήθηκε ότι:

→ Για το δείγμα των στέμφυλων:

- Το μεγαλύτερο ποσοστό διοξειδίου του άνθρακα προσροφήθηκε για λόγο Ca/C ίσο με 1.
- Συγκεκριμένα, για λόγο $\text{Ca/C}=1$ και θερμοκρασία 700°C, τα ποσοστά απορρόφησης ήταν πάνω από 92%, ενώ για θερμοκρασία 750 °C ήταν 83%.
- Για τον ίδιο λόγο $\text{Ca/C}=1$ και θερμοκρασία 750 °C, το παραχθέν αέριο σύνθεσης περιείχε 71.5% υδρογόνο, καταγράφοντας αύξηση 39.7% σε σχέση με την αεριοποίηση χωρίς τη χρήση παιπάλης.

→ Για το δείγμα του πριονιδιού:

- Το μεγαλύτερο ποσοστό διοξειδίου του άνθρακα προσροφήθηκε για λόγο Ca/C ίσο με 1.
- Συγκεκριμένα, για λόγο $\text{Ca/C}=1$ και θερμοκρασία 700°C, το ποσοστό προσρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα ήταν πάνω από 92%, ενώ για θερμοκρασία 750 °C ήταν 73.2%.
- Για τον ίδιο λόγο $\text{Ca/C}=1$ και θερμοκρασία 750 °C, το παραχθέν αέριο σύνθεσης περιείχε 53.2% υδρογόνο, καταγράφοντας μείωση 8.8% σε σχέση με την αεριοποίηση χωρίς τη χρήση παιπάλης.

Με την προσθήκη καταλυτών οξειδίου του δημητρίου και της ερυθράς ιλύος, σε ποσοστά που κυμάνθηκαν από 10% έως και 30% κ.β. CaO, διαπιστώθηκε ότι:

- Υπήρξε αύξηση της μετατροπής σε αέριο καθώς και της απόδοσης σε υδρογόνο για τον καταλύτη του οξειδίου του δημητρίου, με την αύξηση της κ.β. περιεκτικότητας καταλύτη και της θερμοκρασίας, αλλά όχι σε σημαντικό βαθμό.
- Για τον καταλύτη της ερυθράς ιλύος, δεν σημειώθηκε αύξηση της μετατροπής σε συνάρτηση με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας καταλύτη, αλλά υπήρξε αύξηση συναρτήσει της θερμοκρασίας.
- Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη, δεν σημείωσε σημαντικές μεταβολές σε κάποια περίπτωση.
- Για εμποτισμό με καταλύτη σε ποσοστό 20% κ.β. CaO για το CeO_2 και για την ερυθρά ιλύ: τα βέλτιστα αποτελέσματα για το δείγμα των στέμφυλων δόθηκαν με τον καταλύτη της ερυθράς ιλύος σε θερμοκρασία 730°C, αναφορικά με την απόδοση σε υδρογόνο. Από την άλλη, για το δείγμα του πριονιδιού, τα βέλτιστα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν για τον καταλύτη της ερυθράς ιλύος σε θερμοκρασία 750°C, όσον αφορά την απόδοση σε υδρογόνο.
- Για τον καταλύτη CeO_2 , για το δείγμα των στέμφυλων, η μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο εμφανίστηκε στους 700°C για 30% κ.β. CaO με τιμή 1.23 m^3/kg , ενώ για το πριονίδι, η μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο καταγράφηκε για 20% κ.β. CaO και θερμοκρασία 750°C με τιμή 1.29 m^3/kg .
- Για τον καταλύτη της ερυθράς ιλύος, για το δείγμα των στέμφυλων, η μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο εμφανίστηκε στους 730°C για 20% κ.β. με τιμή 1.27 m^3/kg , ενώ για το πριονίδι, η μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο καταγράφηκε για 20% κ.β. και θερμοκρασία 750°C με τιμή 0.78 m^3/kg .

Η προτίμηση μεταξύ των καταλυτών του οξειδίου του δημητρίου και της ερυθράς ιλύος εξαρτάται από το είδος της εφαρμογής. Ο καταλύτης του οξειδίου του δημητρίου φάνηκε να παρουσιάζει υψηλότερη απόδοση σε υδρογόνο στις χαμηλότερες θερμοκρασίες και σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες. Από την άλλη πλευρά, η ερυθρά ιλύς δείχνει αύξηση στην απόδοση σε υδρογόνο σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ένας παράγοντας που χρειάζεται επίσης να τονιστεί είναι ότι ο ένας καταλύτης, το οξείδιο του δημητρίου, αποτελεί ένα εμπορικό προϊόν ενώ ο άλλος αποτελεί ένα απόβλητο της βιομηχανικής διεργασίας. Αυτός ο παράγοντας, επηρεάζει άμεσα το κόστος, το οποίο είναι σημαντικό σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές.

Συμπερασματικά, διαπιστώνεται ότι η καταλυτική αεριοποίηση με ατμό των βιομηχανικών βιομαζικών υλικών, στέμφυλων και πριονιδιού, με την προσθήκη παιπάλης για προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα, παρουσιάζει μία πληθώρα πλεονεκτημάτων, μερικά εξ αυτών είναι:

- Η διεργασία αυτή παρουσιάζει αυξημένες τιμές μετατροπής σε αέριο υδρογόνο για την παραγωγή ενέργειας.
- Η προσθήκη του προσροφητικού υλικού, μείωσε δραστικά τις τιμές του παραχθέντος διοξειδίου του άνθρακα, καθιστώντας το αέριο σύνθεσης κατάλληλο για διαδικασίες παραγωγής ενέργειας με χαμηλότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα CO₂.
- Προκύπτει οικονομικό όφελος για βιομηχανίες παραγωγής κρασιού, ξύλου, οικοδομικών υλικών και αλουμινίου, καθώς αξιοποιούνται τα απόβλητά τους για την παραγωγή ενέργειας.

Βιβλιογραφία

- [1] Βάμβουκα Δ., Βιομάζα, Βιοενέργεια & Περιβάλλον. Εκδόσεις Τζιόλα, 2009, Θεσσαλονίκη
- [2] Οδηγία 2001/77/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 27ης Σεπτεμβρίου 2001
<https://eurlex.europa.eu/legalcontent/EL/TXT/HTML/?uri=CELEX:32001L0077&from=EL> [Accessed 10 Aug. 2023].
- [3] Υpen.gov.gr. (2020). *Βιομάζα/ Βιορευστά/ Βιοαέριο* -. [online] Available at: <https://ypen.gov.gr/energeia/ape/technologies/viomaza-viorefst-vioaerio/> [Accessed 10 Aug. 2023].
- [4] S. Breukers, M. Hisschemöller, E. Cuppen, and R. Suurs, “Analysing the past and exploring the future of sustainable biomass. Participatory stakeholder dialogue and technological innovation systems research,” *Technol. Forecast. Soc. Change*, vol. 81, no. 1, 2014, pp. 227–235.
- [5] C. Macharis, L. Turcksin, and K. Lebeau, “Multi actor multi criteria analysis (MAMCA) as a tool to support sustainable decisions: State of use”; *Decision Support Systems*; Volume 54, Issue 1, 2012, Pages 610–620.
- [6] Ritchie, H., Roser, M. and Rosado, P. (2022). *Energy*. [online] Our World in Data. Available at: <https://ourworldindata.org/energy/country/greece> [Accessed 11 Sep. 2023].
- [7] GLOBAL BIOENERGY STATISTICS 2021 World Bioenergy Association
<https://www.worldbioenergy.org/uploads/211214%20WBA%20GBS%202021.pdf>
- [8] FAO. 2021. The State of Food and Agriculture 2021. Making agrifood systems more resilient to shocks and stresses. Rome, FAO.
- [9] In focus – The share of renewables in energy consumption is increasing. (2022, November 4), from ELIAMEP website:
<https://www.eliamep.gr/en/publication/in-focus-%CE%B1%CF%85%CE%BE%CE%AC%CE%BD%CE%B5%CF%84%CE%B1%CE%B9-%CE%B7-%CF%83%CF%85%CE%BC%CE%BC%CE%B5%CF%84%CE%BF%CF%87%CE%AE-%CF%84%CF%89%CE%BD-%CE%B1%CF%80%CE%B5-%CF%83%CF%84%CE%B7%CE%BD-%CE%BA/>

[10] European Biomass Industry Association <https://www.eubia.org/> [Accessed 10 Aug. 2023].

[11] Eurostat <https://ec.europa.eu/eurostat> [Accessed 10 Aug. 2023].

[12] Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (Κ.Α.Π.Ε.)
<https://www.iene.gr/energyb2b/articlefiles/biomaza/christou.pdf> [Accessed 10 Aug. 2023].

[13] FAOSTAT (2015) Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). FAOSTAT Database. <https://www.fao.org/3/i4691e/i4691e.pdf>

[14] FAOSTAT (2016) Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). FAOSTAT Database. <http://faostat.fao.org/site/291/default.aspx>

[15] Chowdhary, Pankaj, et al. "Current Trends and Possibilities for Exploitation of Grape Pomace as a Potential Source for Value Addition." Environmental Pollution, vol. 278, 2021, p. 116796.

[16] Ελληνική Εταιρεία Ανάπτυξης Βιομάζας <https://hellabiom.gr/>

[17] João Pedro Silva, Senhorinha Teixeira, Élson Grilo, Bernhard Peters, José Carlos Teixeira, Analysis and monitoring of the combustion performance in a biomass power plant. Cleaner Engineering and Technology, Volume 5, 2021, p. 100334.

[18] D. Vamvuka, E. Loukakou, S. Sfakiotakis, E. Petrakis, The impact of a combined pretreatment on the combustion performance of various biomass wastes and their blends with lignite. Thermochimica Acta, 688, 2020, pp. 178599.

[19] Fardin, F. J., de Barros, O, Jr, Dias, & Yahyaoui, I. BIOMASS: SOME BASICS AND BIOGAS. Advances in Renewable Energies and Power Technologies, 2018, pp. 137.

[20] Geerten, V. , Kamp, L. , Razaei, J., Selection of biomass thermochemical conversion technology in the Netherlands: a Best Worst Method approach, Journal of Cleaner Production, 2017, pp. 166.

[21] Rohan, F. "Cofiring high ratios of biomass with coal" CCC/194, IEA Clean Coal Center, January 2012

[22] Demirbas, A. (2001) Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals. Energy Conversion and Management, 42, pp. 1357-1378.

- [23] Jouhara, Hussam, et al. Waste heat recovery technologies and applications. *Therm. Sci. Eng. Prog.* 6 April, 2018, pp. 268–289.
- [24] Igliński, Bartłomiej, et al. “Pyrolysis of Waste Biomass: Technical and Process Achievements, and Future Development—a Review.” *Energies*, vol. 16, no. 4, 2023, pp. 1829.
- [25] Encyclopedia of Forensic Sciences, 2013
- [26] Haq, I., Qaisar, K., Nawaz, A., Akram, F., Mukhtar, H., Zohu, X., Xu, Y., Mumtaz, M., Rashid, U., Ghani, W. and Choong, T. Advances in Valorization of Lignocellulosic Biomass towards Energy Generation. *Catalysts*, 11(3), 2021, pp.309.
- [27] Salam, Md, et al. “A Review of Hydrogen Production via Biomass Gasification and Its Prospect in Bangladesh.” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, 2018, pp. 14944– 14973
- [28] Ren, Jie, et al. “Recent Advances in Syngas Production from Biomass Catalytic Gasification: A Critical Review on Reactors, Catalysts, Catalytic Mechanisms and Mathematical Models.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 116, 2019, pp. 109426.
- [29] Faizan, Muhammad, and Hua Song. “Critical Review on Catalytic Biomass Gasification: StateofArt Progress, Technical Challenges, and Perspectives in Future Development.” *Journal of Cleaner Production*, vol. 408, 2023, p. 137224.
- [30] Lu, X., Wang, Y., Zhang, Y., & Su, Y. Steam gasification of biomass for hydrogen-rich gas in a fluidized bed. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(21), 2010, pp. 11931-11940.
- [31] Gascón, J., Cunill, F., & Fullana, A. Steam gasification of biomass wastes: Influence of the process conditions on hydrogen production. *Fuel Processing Technology*, 106, 2013, pp. 543-550.
- [32] Leijenhorst, E.J, et al. “Entrained Flow Gasification of Strawand Woodderived Pyrolysis Oil in a Pressurized Oxygen Blown Gasifier.” *The 22nd European Biomass Conference and Exhibition Held in Hamburg, June 2014*, vol. 79, 2015, pp. 166–176.
- [33] Meng, Xiangmei, et al. “Biomass Gasification in a 100 KWth Steamoxygen Blown Circulating Fluidized Bed Gasifier: Effects of Operational Conditions on Product Gas Distribution and Tar Formation.” *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 7, 2011, pp. 2910–2924

- [34] Khonde, Ruta, et al. "Prediction of Product Gas Composition from Biomass Gasification by the Method of Gibbs Free Energy Minimization." *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 43, 2019, pp. 1–10.
- [35] Kumar, R, et al. "Lignocellulose Biomass Pyrolysis for Biooil Production: A Review of Biomass Pretreatment Methods for Production of Dropin Fuels." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 123, 2020, p. 109763.
- [36] Anukam, Anthony, et al. "A Review of the Mechanism of Bonding in Densified Biomass Pellets." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 148, 2021, p. 111249.
- [37] Halim, et al. "Optimization of Oil Palm Empty Fruit Bunch Gasification Temperature and Steam to Biomass Ratio Using Response Surface Methodology." *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 702, no. 1, 2019, pp. 012006.
- [38] Claude, Vincent, et al. "Overview and Essentials of Biomass Gasification Technologies and Their Catalytic Cleaning Methods." *Energy Fuels*, vol. 30, no. 11, 2016, pp. 8791–8814.
- [39] Rapagná, S, et al. "Development of Catalysts Suitable for Hydrogen or Syngas Production from Biomass Gasification." *Biomass and Bioenergy*, vol. 22, no. 5, 2002, pp. 377–388.
- [40] He, Peng, et al. "Simultaneous LowCost Carbon Sources and CO₂ Valorizations through Catalytic Gasification." *Energy Fuels*, vol. 29, no. 11, 2015, pp. 7497–7507.
- [41] Austin, Danielle, et al. "Catalytic Valorization of Biomass Derived Glycerol under Methane: Effect of Catalyst Synthesis Method." *Fuel*, vol. 216, 2018, pp. 218–226.
- [42]. Κορδούλης Χ., Λυκουργιώτης Α., Καταλυτικές Επιφάνειες, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, 2003, Πάτρα.
- [43]. Sing K. S. W, Everett D. H, Haul R. A. W, Moschou L., Pierotti R.A, Rouquerol J., Siemieniewska T., Reporting Physisorption Data for Gas/Solid system, Pure Appl. Chem, 57, 1985, pp. 603-619
- [44] Rangel, Maria D, et al. "Selecting Catalysts for Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass." *Biomass*, vol. 3, no. 1, 2023, pp. 31–63.

- [45] Susanti, Ratna F, et al. "Highyield Hydrogen Production from Glucose by Supercritical Water Gasification without Added Catalyst." *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 16, 2012, pp. 11677–11690.
- [46] Alptekin, F. M., & Celiktaş, M. S. Review on Catalytic Biomass Gasification for Hydrogen Production as a Sustainable Energy Form and Social, Technological, Economic, Environmental, and Political Analysis of Catalysts. *ACS omega*, 7(29), 2022, 24918–24941.
- [47] Alptekin, Fikret Muge, and Celiktaş, Melih Soner. "Review on Catalytic Biomass Gasification for Hydrogen Production as a Sustainable Energy Form and Social, Technological, Economic, Environmental, and Political Analysis of Catalysts." *ACS Omega*, vol. 7, no. 29, 2022, pp. 24918–24941.
- [48] Παπαγεωργίου, Κ. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία 'Σύνθεση, χαρακτηρισμός και καταλυτικές ιδιότητες διμεταλλικών καταλυτών Ni-M (M= Cu, Fe ή Ag) για την ξηρή αναμόρφωση βιοαερίου'. [online] Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, 2019, Πανεπιστήμιο Πατρών. Available at: <https://nemertes.library.upatras.gr/server/api/core/bitstreams/ceb3c5d6-f951-4d77-be1c-f7a6f472f0dc/content> [Accessed 10 Sep. 2023].
- [49] Teoh, Florence, et al. "Nickelbased Catalysts for Steam Reforming of Naphthalene Utilizing Gasification Slag from Municipal Solid Waste as a Support." *Fuel*, vol. 254, 2019, p. 115561.
- [50] Yu, Junqin, et al. "A Review of the Effects of Alkali and Alkaline Earth Metal Species on Biomass Gasification." *Fuel Processing Technology*, vol. 214, 2021, p. 106723.
- [51] Maitlo, Ghulamullah, et al. "Thermochemical Conversion of Biomass for Syngas Production: Current Status and Future Trends." *Sustainability*, vol. 14, no. 5, 2022, pp. 2596.
- [52] Liang, J., Shan, G., Sun, Y., 2021. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: critical role of zeolite catalysts. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 139, 2021, pp. 110707
- [53] Alipour, Zahra, et al. "Syngas Production through Dry Reforming: A Review on Catalysts and Their Materials, Preparation Methods and Reactor Type." *Chemical Engineering Journal*, vol. 452, 2023, p. 139416.
- [54] Zhang, Yang, et al. "Potassium Catalytic Hydrogen Production in Sorption Enhanced Gasification of Biomass with Steam." *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 9, 2014, pp. 4234–4243.

- [55] Tursun, Yalkunjan et al. "Biomass gasification for hydrogen rich gas in a decoupled triple bed gasifier with olivine and NiO/olivine." *Bioresource technology* vol. 272, (2019), 241-248.
- [56] Qiu, Penghua, et al. "Hydrogen and Syngas Production from Catalytic Steam Gasification of Char Derived from Ionexchangeable Naand Caloaded Coal." *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, 1 July 2018, pp. 12034–12048.
- [57] Dong, Wenyan, et al. "Nickelloaded Red Mud Catalyst for Steam Gasification of Bamboo Sawdust to Produce Hydrogenrich Syngas." *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 57, 2023, pp. 21624–21635.
- [58] Peng, WX, et al. "Hydrogen and Syngas Production by Catalytic Biomass Gasification." *Energy Conversion and Management*, vol. 135, 2017, pp. 270–273.
- [59] Zou, Jun, et al. "Hydrogen Production from Cellulose Catalytic Gasification on CeO₂/Fe₂O₃ Catalyst." *Energy Conversion and Management*, vol. 171, 2018, pp. 241–248.
- [60] Duman , Gozde, et al. "Hydrogen Production from Algal Biomass via Steam Gasification." *Bioresource Technology*, vol. 166, 2014, pp. 24–30.
- [61] Yan, Xianyao, et al. "Hydrogen Production from Absorptionenhanced Steam Gasification of Enteromorpha Prolifera and Its Char Using Cedoped CaO Material." *Fuel*, vol. 287, 2021, p. 119554.
- [62] Demirbas MF, Microalgae as a feedstock for biodiesel, *Energy Educ. Sci Technol Part A*, 25, (2010), p. 31-43.
- [63] D. Vamvuka, E. Afthentopoulos & S. Sfakiotakis, H₂-rich gas production from steam gasification of a winery waste and its blends with industrial wastes. Effect of operating parameters on gas quality and efficiency, *Renew. Energy* 197 (2022) 1224-1232.
- [64] Σφακιωτάκης Σ., Μελέτη για την Αξιοποίηση των Στερεών Αγροτικών Αστικών και Βιομηχανικών Αποβλήτων της Κρήτης για Παραγωγή Ενέργειας - Θερμικές και Κινητικές Αναλύσεις, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή ΜΗΧΟΠ, Πολυτεχνείο Κρήτης, (2016).
- [65] D. Vamvuka, S. Sfakiotakis, O. Pantelaki, Evaluation of gaseous and solid products from the pyrolysis of waste biomass blends for energetic and environmental applications, *Fuel* 236 (2019) 574–582.

[66] G. Pahla, F. Ntuli, E. Muzenda, Torrefaction of landfill food waste for possible application in biomass co-firing, *Waste Manag.* 71 (2018) 512–520.

[67] D. Vamvuka, J. Elmazaj, M. Berkis, “Enhanced H₂ Gas Production from Steam Gasification of a Winery Waste through CO₂ Capture by Waste Concrete Fines and Use of Alkali Catalysts.” *Renewable Energy*, vol. 219, 2023, p. 119428.