



Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Πολυτεχνική Σχολή

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Καταλυτικά υποβοηθούμενη αεριοποίηση ελληνικού λιγνίτη και
ελαιοπυρήνα με CO₂ ως μέσο αεριοποίησης»

ΧΡΥΣΙΚΟΣ ΧΡΥΣΟΒΑΛΑΝΤΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

ΜΑΡΝΕΛΛΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της επίδρασης των καταλυτών στην διεργασία της αεριοποίησης ελληνικών στερεών καυσίμων, όπως ο λιγνίτης και ο ελαιοπυρήνας, ως προς την απόδοση της αντίδρασης της αεριοποίησης χρησιμοποιώντας ως μέσο αεριοποίησης το CO_2 . Ως καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν το οξείδιο του νικελίου (NiO), ο δολομίτης ($MgCO_3-CaCO_3$) και ένα εύτηκτο μίγμα ανθρακικών αλάτων (62% Li_2CO_3 / 38% K_2CO_3). Τα πειράματα διενεργήθηκαν σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας (700°C, 800°C και 900°C). Το αέριο σύνθεσης αποτελούνταν κυρίως από μονοξείδιο του άνθρακα (CO), μικρές ποσότητες υδρογόνου (H_2) και μεθάνιο (CH_4), κυρίως λόγω των διεργασιών απελευθέρωσης της πτητικής ύλης των καυσίμων.

Αρχικά γίνεται αναφορά στον ρόλο των ορυκτών καυσίμων στην κάλυψη των ενεργειακών αναγκών παγκοσμίως, καθώς και τον ρόλο που διαδραματίζει ο λιγνίτης ως καύσιμο στην Ελλάδα αναφέροντας τα διαθέσιμα αποθέματα. Στη συνέχεια επισημαίνονται περιβαλλοντικές δεσμεύσεις που προκύπτουν από την καύση των στερεών ορυκτών καυσίμων και συγκεκριμένα των παραγόμενων ρύπων, καθώς και τις συνέπειες που επιφέρουν στο περιβάλλον. Έπειτα αναφέρεται η χρήση της βιομάζας ως μία ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, αλλά και μία σειρά δράσεων που στόχο έχουν την μείωση του ανθρακικού αποτυπώματος στην ενέργεια του μέλλοντος. Ανάμεσα σε αυτές τις δράσεις είναι η ανάπτυξη και η εφαρμογή διάφορων μεθόδων αξιοποίησης του CO_2 με την σημαντικότερη όλων την διεργασία της αεριοποίησης που το χρησιμοποιεί ως μέσο. Διευκρινίζονται επίσης όλες οι επιμέρους διεργασίες και αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αεριοποίηση, καθώς και όλες οι παράμετροι που την επηρεάζουν, αλλά και η αξιοποίηση της μεθόδου σε συνδυασμένους κύκλους παραγωγής ενέργειας είτε με μηχανές εσωτερικής καύσης και αεριοστροβίλους είτε με *SOFs*. Όσον αφορά στο πειραματικό μέρος, γίνεται μία αναλυτική περιγραφή της πειραματικής διάταξης, ενώ στο τέλος γίνεται σύνοψη και σχολιασμός των πειραματικών αποτελεσμάτων και αποσαφηνίζεται η δράση των καταλυτών με την επιλογή του καταλληλότερου για την διεργασία της αεριοποίησης με μέσο CO_2 .

Λέξεις Κλειδιά: *Λιγνίτης, Ελαιοπυρήνας, Αεριοποίηση με CO_2 , Αέριο σύνθεσης, Καταλύτες.*

Abstract

The main scopus of the present thesis is to investigate the effect of catalysts' addition on the gasification process of Greek solid fuels, such as lignite and olive kernel using CO_2 as a gasifying agent. Nickel oxide (NiO), dolomite ($MgCO_3-CaCO_3$) and a eutectic mixture of molten alkali carbonate salts (62% Li_2CO_3 / 38% K_2CO_3) were used as catalysts. The experiments were performed at steady temperatures (700°C, 800°C and 900°C). The produced syngas mainly consisted of carbon dioxide (CO), followed by small amounts of hydrogen (H_2) and methane (CH_4), mainly due to devolatilization.

At first, the main role of fossil fuels is discussed regarding the meeting of energy needs worldwide, as well as the role that lignite plays as fuel in the Greek energy mix. Moreover, the main environmental drawbacks in using fossil fuels as energy sources via combustion are introduced, as well as different agreements of nations around the world are introduced in order to reduce the carbon dioxide and carbon footprint in the future. In the same direction the gasification process is one of the most important methods of capturing and utilizing the atmospheric CO_2 , as a gasifying agent. A gasifier can be combined with an internal combustion engine, a turbine or even with fuel cells in order to produce electrical and thermal energy. Furthermore, all the parameters that affect the gasification process are discussed. In the last part, comments of the experimental results are explained thoroughly.

Key words: Lignite, Olive Kernel, CO_2 gasification, syngas, catalysts.

Ευχαριστίες

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ – ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ) (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-01894).

Η εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Γεώργιο Μαρνέλλο για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος και για την καθοδήγησή του σε κάθε βήμα της διπλωματικής μου εργασίας με τις ωφέλιμες συμβουλές του. Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω την εκτίμησή μου στην κα. Ελένη Πάπιστα για την καίρια συνεισφορά της κατά τη συγγραφή της εργασίας και τις πολύτιμες γνώσεις που μου μετέδωσε κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Από τις ευχαριστίες δεν θα μπορούσα να αποκλείσω τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Αθανάσιο Λαμπρόπουλο για τη συνεργασία, για την καθοδήγηση που μου προσέφερε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων και για όλες τις υποδείξεις και τις συμβουλές του.

Οφείλω, επίσης, να ευχαριστήσω του φίλους μου για την ηθική υποστήριξη αλλά και να εκφράσω την αμέριστη ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου που πάντα στέκεται δίπλα μου και με στηρίζει.

Περιεχόμενα

Περίληψη	1
Abstract	2
Ευχαριστίες	3
Κατάλογος πινάκων	6
Κατάλογος εικόνων.....	6
Ενότητα 1: Εισαγωγή και σκοπός	8
1.1 Εισαγωγή	8
1.1.1. Παγκόσμιες ενεργειακές ανάγκες	8
1.1.2. Η θέση των ορυκτών καυσίμων στην παγκόσμια παραγωγή ενέργειας.....	8
1.1.3. Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από λιγνίτη	9
1.1.4. Σημασία λιγνίτη για τις αναπτυσσόμενες χώρες	10
1.1.5. Ο λιγνίτης στην Ελλάδα.....	10
1.2. Περιβαλλοντικές δεσμεύσεις.....	11
1.3. Χρήση Βιομάζας	15
1.3.1. Ελαιοπυρήνας ως βιομάζα.....	18
1.4. Περιορισμός του CO ₂	18
1.5. Τεχνικές αξιοποίησης CO ₂	19
1.5.1. Μετατροπή CO ₂ σε χημικά και καύσιμα	20
1.6. Σκοπός εργασίας	20
Ενότητα 2: Θεωρητικό μέρος	21
2.1. Αεριοποίηση	21
2.1.1. Περιγραφή της διεργασίας της αεριοποίησης	22
2.1.2. Κατηγορίες αεριοποιητών	23
2.1.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την αεριοποίηση	24
2.2. Προς παραγωγή βιοενέργειας.....	26
2.3. Χρήση καταλυτών στην διεργασία της αεριοποίησης.....	27

2.3.1. Δολομίτης.....	28
2.3.2. Ανθρακικά άλατα	28
2.3.3. Καταλύτες με βάση το Νί.....	30
Ενότητα 3: Πειραματική Διάταξη	30
3.1. Περιγραφή της πειραματικής διάταξης	30
3.1.1. Σύστημα ρύθμισης και τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων.....	31
3.1.2. Πειραματικός αντιδραστήρας αεριοποίησης Σταθερής κλίνης.....	33
3.1.3. Σύστημα ανάλυσης.....	34
3.1.4. Σύνθεση μίγματος καταλύτη-καυσίμου	35
3.1.5. Σύστημα θέρμανσης	37
3.2. Αξιολόγηση Μεθοδολογίας Χαρακτηρισμού Καυσίμων.....	37
3.2.1. Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση.....	38
3.2.2. Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας (μέθοδος BET).....	38
3.2.3. Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (X-ray fluorescence spectroscopy, XRF)	39
3.2.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – Ανάλυση SEM (Scanning Electron Microscopy)	40
Ενότητα 4: Αποτελέσματα πειραμάτων.....	41
4.1. Αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα	41
4.1.1. Αποτελέσματα πειραμάτων λιγνίτη απουσία καταλύτη.....	42
4.1.2. Αποτελέσματα πειραμάτων ελαιοπυρήνα απουσία καταλύτη.....	44
4.2. Αποτελέσματα πειραμάτων λιγνίτη παρουσία καταλύτη.....	46
4.1.4. Ισοθερμοκρασιακά πειράματα αεριοποίησης ελαιοπυρήνα παρουσία καταλυτών	51
Ενότητα 5: Συμπεράσματα.....	54
Βιβλιογραφία	56

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: Στοιχειακή σύσταση του ξηρού και ελεύθερης τέφρας μέρους χαρακτηριστικών πρώτων υλών βιομάζας [32].	16
Πίνακας 2: Σημείο τήξης ανθρακικών αλάτων.	29
Πίνακας 3: Στοιχειακή και προσεγγιστική ανάλυση.	38
Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά υφής και δομής πρωτογενούς λιγνίτη και ελαιοπυρήνα.	38
Πίνακας 5: XRF- τέφρας LG και OK.	39
Πίνακας 6: Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αεριοποίηση [28].	41
Πίνακας 7: Παραγωγή αερίου σύνθεσης (mmol) – LG	43
Πίνακας 8: Λεπτό μετάβασης από το στάδιο της πυρόλυσης στο στάδιο αεριοποίησης.	43
Πίνακας 9: Λεπτό μετάβασης από το στάδιο της πυρόλυσης στο στάδιο αεριοποίησης.	45
Πίνακας 10: Παραγωγή αερίου σύνθεσης (mmol)-OK.	46
Πίνακας 11: Παραγωγή αερίου σύνθεσης (mmol)- LG.	50
Πίνακας 12: Παραγωγή αερίου σύνθεσης (mmol)-OK.	52

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Μεριδία των ορυκτών καυσίμων στην συνολική παραγωγή ενέργειας και την ηλεκτροπαραγωγή [3].	9
Εικόνα 2: Παγκόσμια αποθέματα λιγνίτη [3].	10
Εικόνα 3: Χάρτης αποθεμάτων Ελληνικού λιγνίτη.	11
Εικόνα 4: Ποσοστιαία μερίδια των αερίων του θερμοκηπίου [26].	15
Εικόνα 5: Τεχνικό διαθέσιμο δυναμικό αγροτικών υπολειμμάτων.	17
Εικόνα 6: Τεχνικές αξιοποίησης CO ₂ [43].	20
Εικόνα 7: Αυτόθερμη και αλλόθερμη αεριοποίηση βιομάζας [54].	21
Εικόνα 8: Αεριοποίηση με CO ₂ [56].	23
Εικόνα 9: Διάγραμμα ροής αντιδράσεων κατά την αεριοποίηση [58].	23

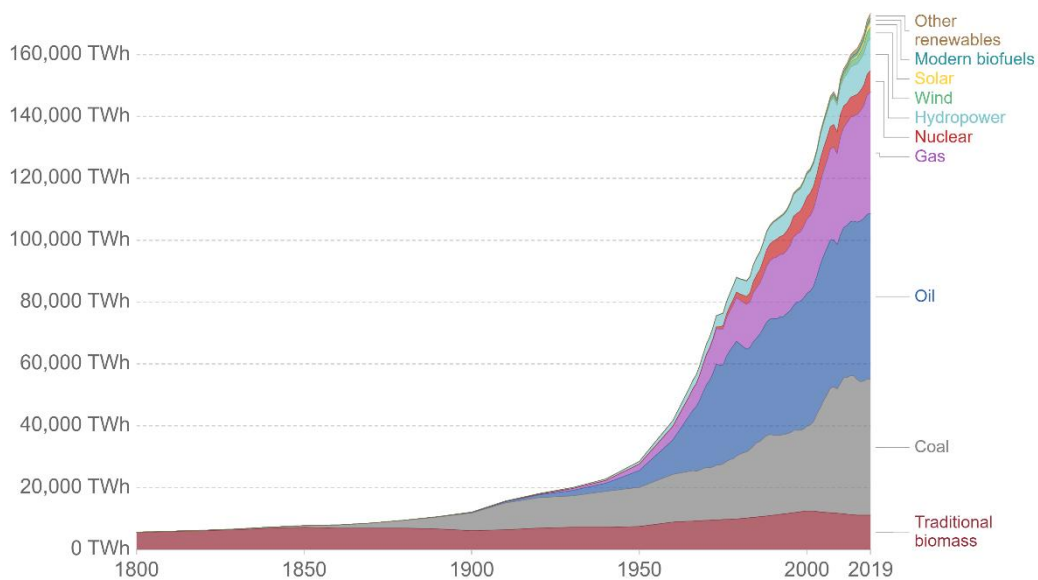
Εικόνα 10: Συνδυασμένος κύκλος αεριοποίησης.	26
Εικόνα 11: Καταλυτική αεριοποίηση βιομάζας με NiO [43].	30
Εικόνα 12: Περιγραφή πειραματικής διάταξης.	31
Εικόνα 13: Τμήματα συστήματος τροφοδοσίας μέσου με σειρά αναφοράς.	32
Εικόνα 14: Πειραματικός αντιδραστήρας αεριοποίησης σταθερής κλίνης.	33
Εικόνα 15: Αέριος χρωματογράφος.	35
Εικόνα 16: Αριστερά: ακατέργαστο δείγμα ελαιοπυρήνα (1-3mm) Δεξιά: Ελαιοπυρήνας σε επιθυμητή κοκκομετρία (100-200 μm).	36
Εικόνα 17: Πρωτογενής λιγνίτης (100-200μm).	36
Εικόνα 18: Μίγμα ανθρακικών αλάτων.	36
Εικόνα 19: Δολομίτης.	36
Εικόνα 20: NiO.	36
Εικόνα 21: Διαδικασία ανάμιξης καταλύτη-καυσίμου.	37
Εικόνα 22: Αριστερά: φούρνος αεριοποίησης Δεξιά: Ψηφιακός θερμορυθμιστής.	37
Εικόνα 23: SEM ελαιοπυρήνα.	40
Εικόνα 24: SEM λιγνίτη.	40
Εικόνα 25: Μηχανισμός δράσης των ανθρακικών αλάτων.	48

Ενότητα 1: Εισαγωγή και σκοπός

1.1 Εισαγωγή

1.1.1. Παγκόσμιες ενεργειακές ανάγκες

Η ραγδαία αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, του βιοτικού επιπέδου, καθώς και της οικονομίας είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την εξίσου ραγδαία αύξηση των ενεργειακών του πλανήτη. Οι πηγές της ενέργειας είναι ποικίλες και σε αυτές ανήκουν τα ορυκτά καύσιμα, η πυρηνική σχάση, καθώς και οι ανανεώσιμες πηγές όπως η αιολική, η ηλιακή, αλλά και η ενέργεια που προέρχεται από την αξιοποίηση της βιομάζας. Το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας παραγωγής ενέργειας προέρχεται από τα ορυκτά καύσιμα (πετρέλαιο, φυσικό αέριο, λιγνίτης).



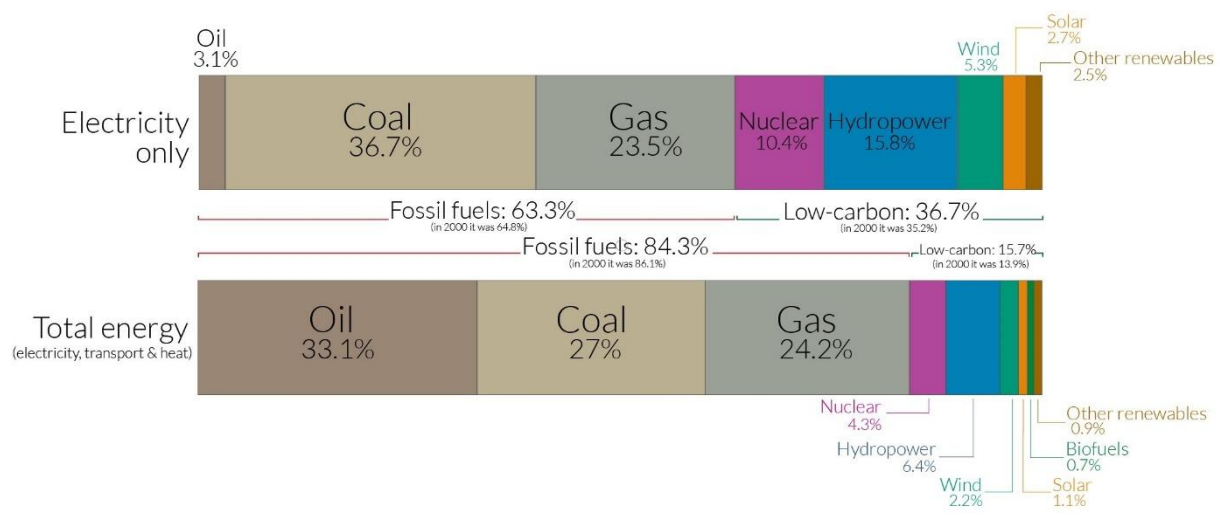
Διάγραμμα 1: Κατανάλωση ενέργειας ανά πηγή [1].

1.1.2. Η θέση των ορυκτών καυσίμων στην παγκόσμια παραγωγή ενέργειας

Τα ορυκτά καύσιμα, στα οποία συγκαταλέγονται οι γαιάνθρακες, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο κυριαρχούν ως καύσιμα στην παραγωγή ενέργειας παγκοσμίως. Με το πέρας εκατομμυρίων χρόνων, διάφοροι τύποι ορυκτών καυσίμων σχηματίστηκαν ανάλογα με το είδος της οργανικής ύλης, το χρόνο παραμονής στο υπέδαφος, καθώς και τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που επιδρούσαν στην όλη διεργασία. Οι γαιάνθρακες αποτελούν μια οικογένεια από στερεές αναφλέξιμες ιζηματογενείς ορυκτές ύλες, στην οποία ανήκουν και οι λιγνίτες. Σχηματίστηκαν από φυτικά υπολείμματα τα οποία καταπλακώθηκαν και αποσυντέθηκαν κάτω από την επίδραση υψηλών θερμοκρασιών και γεωλογικών πιέσεων, μια διαδικασία που είχε ως αποτέλεσμα την ενανθράκωσή τους, δηλαδή τον εμπλουτισμό τους σε άνθρακα. Κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τον βαθμό ενανθράκωσής τους σε τύρφη, λιγνίτες, λιθάνθρακες, στον ανθρακίτη και τον γραφίτη. Ο λιγνίτης που χρησιμοποιείται

ευρέως ως πηγή ενέργειας αποτελεί καύσιμο χαμηλής θερμιδικής αξίας. Το θερμιδικό περιεχόμενο των λιγνιτών 3 έως 7 φορές μικρότερο από τους λιθάνθρακες και 5 έως 7 φορές από το πετρέλαιο. Ο λιγνίτης εξακολουθεί να χρησιμοποιείται διεθνώς, κατά κύριο λόγο, ως καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, σε ατμοηλεκτρικούς σταθμούς παραγωγής ενέργειας [1]. Ο λιγνίτης και γενικότερα τα ορυκτά καύσιμα συνιστούν τις μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και τα αποθέματά τους είναι πεπερασμένα [2].

Με βάση την έρευνα της BP (Εικόνα 1), το πετρέλαιο βρίσκεται στην πρώτη θέση ως το πιο συνηθισμένο καύσιμο, όσον αφορά την κατανάλωση τους προς παραγωγή ενέργειας με ποσοστό 33,1%, ενώ ακολουθούν οι γαιάνθρακες και συγκεκριμένα ο λιγνίτης με ποσοστό 27% και τέλος το φυσικό αέριο με ποσοστό 24,2%, ενώ οι ανανεώσιμες πηγές καλύπτουν μόλις το 11,3%. Συγκεκριμένα προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας το εντυπωσιακό 63,3% αποδίδεται στα ορυκτά καύσιμα, ενώ στις ανανεώσιμες και χαμηλού άνθρακα τεχνικές μόνο το 36,7%. Ακόμα, στον λιγνίτη αποδίδεται το μεγαλύτερο ποσοστό το οποίο αντιστοιχεί σε 36,7% ενώ ακολουθούν το φυσικό αέριο και η πυρηνική ενέργεια με ποσοστά 23,5% και 10,4% αντίστοιχα [3].

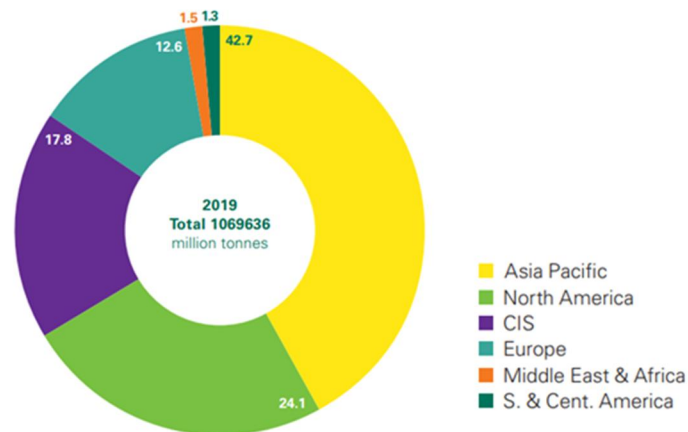


Εικόνα 1: Μέρη των ορυκτών καυσίμων στην συνολική παραγωγή ενέργειας και την ηλεκτροπαραγωγή [3].

1.1.3. Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από λιγνίτη

Η ηλεκτροπαραγωγή από στερεά καύσιμα επιτυγχάνεται σήμερα σχεδόν αποκλειστικά μέσω της καύσης. Η καύση πραγματοποιείται κυρίως σε εστίες ατμολεβήτων διαφόρων τεχνολογιών, όπου η εκλυόμενη θερμότητα μεταφέρεται αρχικά στα καυσαέρια και εν συνεχεία με εναλλαγή θερμότητας σε δίκτυο νερού που μετατρέπεται σε ατμό διαφόρων πιέσεων και θερμοκρασιών, ο οποίος οδηγείται με τη σειρά του σε ατμοστροβίλους. Ο λιγνίτης αποτελεί το σημαντικότερο είδος στερεού ορυκτού καυσίμου που προέχεται από γαιάνθρακες. Μπορεί τα τελευταία χρόνια να έχει σημειώσει μια πτώση της τάξης του 0,6% και να βρίσκεται στο χαμηλότερο επίπεδο των τελευταίων ετών δίνοντας τη θέση

του στο φυσικό αέριο αλλά και στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, αλλά εξακολουθεί να παίζει καίριο ρόλο στην παγκόσμια αγορά ενέργειας.[4] Τα παγκόσμια, οικονομικά εκμεταλλεύσιμα, αποθέματα του λιγνίτη ανέρχονται σε 1070 δις τόνους και συγκεντρώνονται σε χώρες όπως ΗΠΑ (23%), Ρωσία (15%), Αυστραλία (14%) και Κίνα (13%) (Εικόνα2).[3],[5]



Εικόνα 2: Παγκόσμια αποθέματα λιγνίτη [3].

1.1.4. Σημασία λιγνίτη για τις αναπτυσσόμενες χώρες

Η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού είναι ο κύριος λόγος αύξησης των ενεργειακών αναγκών. Υπολογίζεται από τον ΟΗΕ, ότι ο παγκόσμιος πληθυσμός θα αγγίξει τα 9,8 δις μέχρι το 2050, επομένως περίπου 1,5 δις επιπλέον άνθρωποι θα πρέπει να έχουν πρόσβαση στην παραγόμενη ενέργεια. Όπως είναι εύκολα αντιληπτό και με βάση τον Διεθνή Οργανισμό ενέργειας (International Energy Agency, IEA)[4]και την Διαχείριση Ενεργειακών Πληροφοριών (Energy Information Administration, EIA) [5–7], η ζήτηση για επιπλέον ενέργεια θα συνεχίσει να αυξάνεται τις επόμενες δύο δεκαετίες [3]. Αυτή η αύξηση, παρέχει τη δυνατότητα για παγκόσμια οικονομική βελτίωση, υψηλότερο βιοτικό επίπεδο και μείωση της φτώχειας, κυρίως της ενεργειακής [6],[7]. Πολλές χώρες ανά την υφήλιο υστερούν ως προς την πρόσβαση σε ηλεκτρική ενέργεια. Έχοντας αυτό υπόψιν, η εκμετάλλευση του λιγνίτη μπορεί να προσφέρει οικονομικά προσιτή ενέργεια, θέσεις εργασίας, αξιόπιστη ηλεκτρική ενέργεια σε εκατοντάδες εκατομμύρια ανθρώπους [8].

1.1.5. Ο λιγνίτης στην Ελλάδα

Ιστορικά, η πρώτη σοβαρή προσπάθεια για την εκμετάλλευση λιγνιτικών κοιτασμάτων στην Ελλάδα ξεκίνησε στο Αλιβέρι της Εύβοιας το 1873, ενώ έτος 1889 σηματοδότησε τον ερχομό του ηλεκτρισμού στην Ελλάδα. Τα συνολικά βεβαιωμένα γεωλογικά αποθέματα λιγνίτη τη χώρα ανέρχονται σε περίπου 2,8 δις τόνους (BP report2020) και ισοδυναμούν με 450 εκ. τόνους πετρέλαιο [1,3,9,10]. Με βάση τα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα λιγνίτη της χώρας και τον ρυθμό κατανάλωσης υπολογίζεται ότι τα

αποθέματα αυτά επαρκούν για περισσότερο από 45 χρόνια. Όσον αφορά την ποιότητα του ελληνικού λιγνίτη, αυτή είναι χαμηλή, καθώς η θερμογόνο δύναμή του κυμαίνεται από 975 – 22257 kcal/kg. Σημαντικό πλεονέκτημα του όμως είναι η χαμηλή περιεκτικότητα σε καύσιμο θείο. Στην Ελλάδα η εκμετάλλευση του λιγνίτη γίνεται σε ατμοηλεκτρικούς σταθμούς με τις μεγαλύτερες μονάδες να βρίσκονται στην περιοχή της Πτολεμαΐδας και Φλώρινας, με το υψηλό μερίδιο του 45% το 2019 στην συνολική ηλεκτροπαραγωγή να αντιστοιχεί σε αυτόν [9,10]. Η συμβολή στην τοπική οικονομία από τη λειτουργία των σημερινών μονάδων της ΔΕΗ στις περιφέρειες της Δυτικής Μακεδονίας και Πελοποννήσου (Πτολεμαΐδα, Αμύνταιο, Φλώρινα, Μεγαλόπολη), δεν υπάρχει αμφιβολία ότι είναι σημαντική και προέρχεται κυρίως από την πρωτογενή και δευτερογενή απασχόληση στους ΑΗΣ αλλά και την προστιθέμενη αξία από την ύπαρξη των δευτερογενών δραστηριοτήτων που σχετίζονται με τη λειτουργία των μονάδων. Επομένως, η απότομη κατάργηση του άνθρακα χωρίς εναλλακτικές στρατηγικές για την αποτελεσματική διαφοροποίηση της περιφερειακής οικονομίας θα έχει σοβαρές κοινωνικοοικονομικές επιπτώσεις, όπως αποκάλυψε η πρόσφατη μελέτη του ΔΠΘ [11], [12].

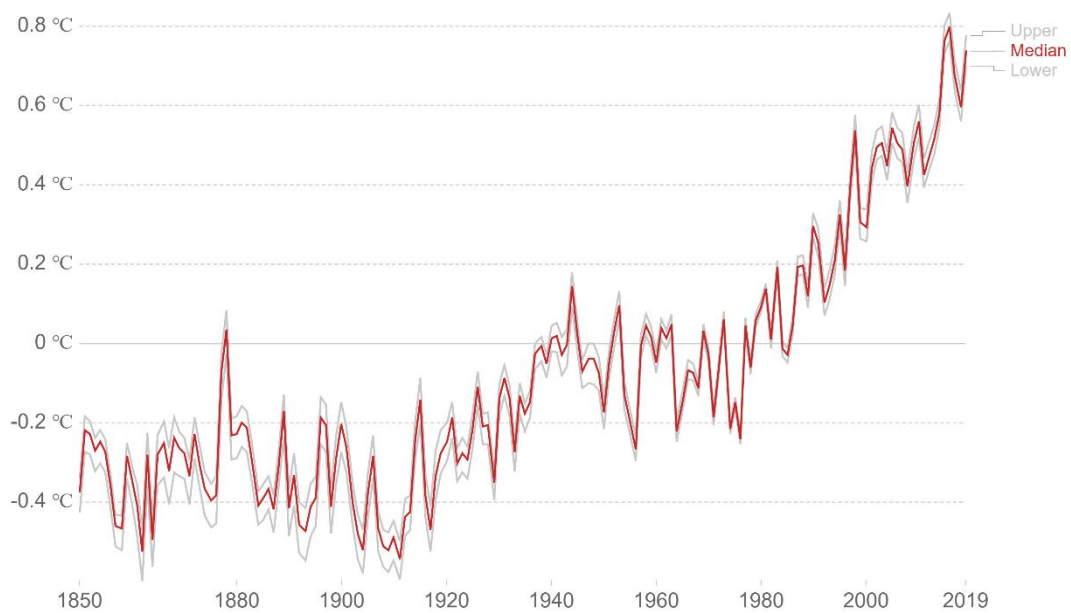


Εικόνα 3: Χάρτης αποθεμάτων Ελληνικού λιγνίτη.

1.2. Περιβαλλοντικές δεσμεύσεις

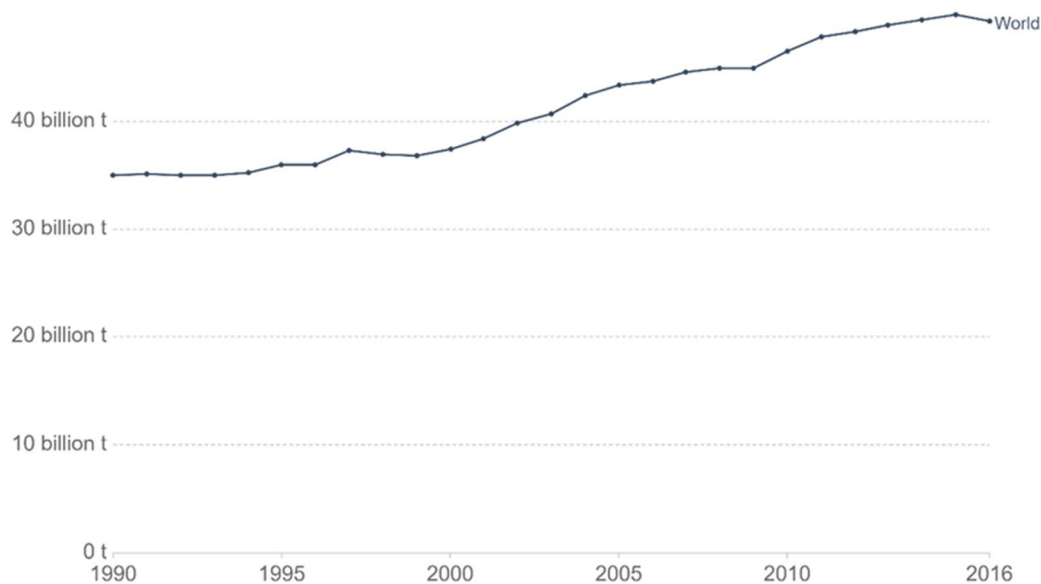
Είναι γεγονός, πως η εκτεταμένη και διαρκώς αυξανόμενη χρήση των ορυκτών καυσίμων από τη βιομηχανική επανάσταση και έπειτα, έδωσε το έναυσμα της αύξησης των συγκεντρώσεων των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα (Greenhouse Gases, GHG), καθώς και της σημαντικής ελάττωσης των αποθεμάτων τους.

Το φαινόμενο αυτό, που αναφέρεται ως φαινόμενο του θερμοκηπίου (Greenhouse effect), διατηρεί τα χαμηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας και της επιφάνειας της Γης σε θερμοκρασίες που επιτρέπουν την ύπαρξη και ανάπτυξη της ζωής. Τα αέρια που συνιστούν τα αέρια του θερμοκηπίου είναι οι υδρατμοί (H_2O), το υποξείδιο του αζώτου (N_2O), το τροποσφαιρικό όζον (O_3), οι χλωροφθοράνθρακες ($CFC's$), το μεθάνιο (CH_4) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) [13–17]. Ωστόσο, η έντονη ανθρώπινη δραστηριότητα οδηγεί στις αυξημένες εκπομπές των αερίων αυτών, πράγμα που προκαλεί την μόλυνση της ατμόσφαιρας, την αύξηση της θερμοκρασίας, την διατάραξη των οικοσυστημάτων, καθώς και την εξαφάνιση πολλών ειδών. Είναι πλέον γεγονός, ότι η μέση θερμοκρασία της επιφάνειας του πλανήτη έχει σημειώσει αύξηση από τα τέλη του 19^{ου} αιώνα περίπου ίση με 0,6 °C (Διάγραμμα 2) [18].



Διάγραμμα 2: Μέση αύξηση θερμοκρασίας του πλανήτη [18].

Μέσα σε λιγότερο από 200 χρόνια, η ανθρώπινη δραστηριότητα έχει αυξήσει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά 50% σε σχέση με την προβιομηχανική εποχή. Η σημερινή συγκέντρωση του CO_2 περίπου (400 ppm) είναι η υψηλότερη που έχει σημειωθεί ποτέ. Η τεράστια αυτή αύξηση οφείλεται στην καύση των ορυκτών καυσίμων για ενεργειακούς σκοπούς αλλά και για τις μεταφορές. Έτσι, οι εκπομπές των CH_4 και N_2O έχουν φτάσει το 19% και 6% αντίστοιχα, ενώ το CO_2 το εντυπωσιακό 63%, ποσοστό το οποίο είναι κατά 40% μεγαλύτερο απ' ό,τι κατά την έναρξη της εκβιομηχάνισης, στις παγκόσμιες εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου, ενώ εκλύονται 46,4 Gton CO_2 eq/year, νούμερο που υποδηλώνει την άμεση διαχείριση των συγκεκριμένων εκπομπών (Διάγραμμα 3) [19][9,16,17,20,21].



Διάγραμμα 3: Συνολικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου [19].

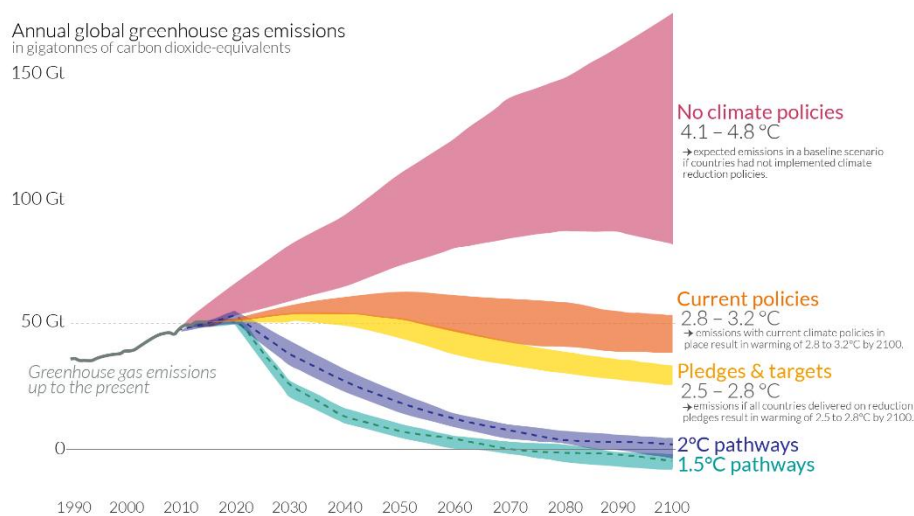
Από το 1970 και έπειτα, η ανθρωπογενής δραστηριότητα έχει προκαλέσει μια μέση αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη κατά $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ανά δεκαετία, ενώ εκτιμήσεις δείχνουν ότι αυτός ο αριθμός μπορεί να ξεπεραστεί στο άμεσο μέλλον [14]. Η κλιματική αλλαγή επηρεάζει όλες τις περιοχές του κόσμου. Η τήξη των πάγων, η άνοδος της στάθμης των θαλασσών, καθώς και τα ακραία καιρικά φαινόμενα είναι μερικές μόνο από τις συνολικές επιπτώσεις που έχει η αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Εκτός αυτών, οι εκτεταμένοι κίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία, καθώς και για την χλωρίδα και πανίδα, αλλά και το τεράστιο κόστος για την κοινωνία και την οικονομία καθιστούν απαραίτητη την λήψη μέτρων.

Γι' αυτό το λόγο, 194 χώρες από όλο τον κόσμο μέχρι σήμερα υπέγραψαν την συνθήκη του Παρισιού. Ο μακροπρόθεσμος στόχος της Συμφωνίας του Παρισιού είναι η διατήρηση της παγκόσμιας αύξησης της θερμοκρασίας αρκετά κάτω από $2\text{ }^{\circ}\text{C}$, πάνω από τα προβιομηχανικά επίπεδα και τη συνέχιση των καταβαλλόμενων προσπαθειών ώστε να μην υπερβεί η αύξηση τους $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, προκειμένου να αποφευχθούν οι καταστροφικές συνέπειες της κλιματικής αλλαγής. Όλα τα κράτη μέλη έχουν υπογράψει ανεξάρτητα, αλλά διατηρούν την υποχρέωση να συμμορφώνονται προς τα ετήσια όρια εκπομπών. Επιπλέον, η συμφωνία έχει ως στόχο την ενίσχυση των πολιτικών για την αντιμετώπιση των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής, αλλά και την οικονομική ενίσχυση των χωρών για την επίτευξη των φιλόδοξων αυτών στόχων. Η συμφωνία τέθηκε σε ισχύ το 2020 [22].

Πέραν όμως την συνθήκης του Παρισιού, η Ευρωπαϊκή Ένωση αντιμετωπίζει την κλιματική αλλαγή μέσω φιλόδοξων εσωτερικών πολιτικών με βασικό στόχο τον περιορισμό των εκπομπών κατά 55% έως το 2030 και κατ' επέκτασιν να καταστεί η πρώτη κλιματικά ουδέτερη ήπειρος στον κόσμο, και μέχρι το 2050 να έχουν μηδενιστεί οι καθαρές εκπομπές αερίων θερμοκηπίου. Η ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία (Green Deal) αποτελεί μια δέσμη μέτρων που στοχεύουν στην δραματική μείωση των

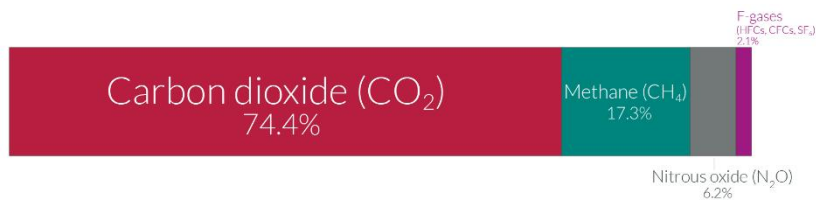
εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, καθώς και επενδύσεις στην έρευνα με σκοπό τη διατήρηση του φυσικού περιβάλλοντος της Ευρώπης [23].

Με βάση διάφορα προγνωστικά μοντέλα, αν δεν ληφθεί κανένα μέτρο για τον περιορισμό των εκπομπών ρύπων του θερμοκηπίου θα σημειωθεί αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη κατά 4.1-4.8°C έως το 2100, ενώ η συνολική εκπομπή τους θα ξεπεράσει τους 150 Gt CO₂ eq/year, όπως φαίνεται και το σχήμα. Με τις παρούσες πολιτικές η αύξηση αυτή θα είναι της τάξης των 2.8-3.2°C, ενώ αν τηρηθούν οι συνθήκες που αναφέρθηκαν θα περιοριστεί στα επιθυμητά επίπεδα αύξησης η θερμοκρασία αλλά και οι συνολικές εκπομπές (Διάγραμμα 4) [24][6].



Διάγραμμα 4: Σενάρια εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου και κινδύνου για την αύξηση της θερμοκρασίας. [24]

Στην τρίτη έκθεση αξιολόγησης του Διακυβερνητικού Συμβουλίου Κλιματικών Μεταβολών (IPCC) [16] αναφέρεται ότι ο βασικότερος παράγοντας που συντελεί στην αύξηση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας της Γης είναι η αύξηση της συγκέντρωσης των αέριων ρύπων του θερμοκηπίου συμπεριλαμβανομένου και του CO₂. Και αυτό διότι το CO₂ συγκριτικά με τους υπόλοιπους ρύπους έχει την ικανότητα να παραμένει πολύ μεγαλύτερο χρονικό διάστημα στην ατμόσφαιρα, καθώς μόνο παράγεται και δεν δεσμεύεται, πέραν της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης, η οποία όμως διαταράσσεται λόγω της αποψίλωσης των δασών. Επομένως, όπως η καύση των ορυκτών καυσίμων, η αποψίλωση των δασών, η τσιμεντοβιομηχανία, καθώς και πολλές ακόμα δραστηριότητες, αυξάνει το αποτύπωμα άνθρακα παράγοντας υπέρογκες ποσότητες CO₂ [16][15][25][26][27].



Εικόνα 4: Ποσοστιαία μερίδια των αερίων του θερμοκηπίου [26].

Η ελληνική κυβέρνηση λαμβάνοντας υπόψη τις συστάσεις της Ευρωπαϊκής Επιτροπής όσον αφορά την προστασία του περιβάλλοντος από τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου συμμετέχει στη δέσμευση για μια κλιματικά ουδέτερη οικονομία σε επίπεδο Ευρωπαϊκής Ένωσης. Συγκεκριμένα, η Ελλάδα θέτει ως στόχο την συμμετοχή των ΑΠΕ στην τελική κατανάλωση ενέργειας σε 35% μέχρι το 2030. Στόχο επίσης αποτελεί η βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης τόσο των καταναλωτών όσο και των συστημάτων παραγωγής και μεταφοράς της ενέργειας. Εμβληματικός στόχος αποτελεί η απολιγνιτοποίηση, δηλαδή την μείωση του μεριδίου του λιγνίτη στην ηλεκτροπαραγωγή και την πλήρη απένταξή του μέχρι το έτος 2028 [11,28–30][9,29,31].

Η σημαντικότητα όμως και η συμβολή του λιγνίτη στις τοπικές κοινωνίες από τη λειτουργία των μονάδων ηλεκτροπαραγωγής είναι απόλυτα σημαντική, για αυτό το λόγο και προτείνονται δράσεις για την βιωσιμότητα και εφικτότητα των μεθόδων αξιοποίησης του λιγνίτη. Επομένως η αξιοποίησή του με μεθόδους που θα επιτρέπουν την ομαλή μετάβαση της χώρας στην απολιγνιτοποίηση είναι αναγκαία. Μία τέτοια μέθοδος είναι η αεριοποίηση, κατά την οποία μπορεί να αξιοποιηθεί CO_2 ως μέσο αεριοποίησης, πράγμα που συμφέρει καθώς δεν εκπέμπονται επιπλέον συγκεντρώσεις CO_2 .

1.3. Χρήση Βιομάζας

Η συνεχής αύξηση της παγκόσμιας ενεργειακής ζήτησης, το ενδιαφέρον για την προστασία του περιβάλλοντος, η πορεία των χωρών προς απολιγνιτοποίηση, αλλά και το περιορισμένα αποθέματα ορυκτών καυσίμων έχουν στρέψει τα τελευταία χρόνια την έρευνα στην αναζήτηση εναλλακτικών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας φιλικές προς το περιβάλλον. Μια τέτοια πηγή ενέργειας είναι η βιομάζα. Ο όρος βιομάζα περιγράφει το σύνολο της μάζας των ζωντανών οργανισμών, των υπολειμμάτων και των αποβλήτων τους που έχει παραχθεί πρωτογενώς και εξολοκλήρου από το πράσινο μέρος των φυτών κατά τη φωτοσύνθεση.

Δευτερογενώς η οργανική ύλη των φυτών μπορεί να μετασχηματιστεί σε δομικά συστατικά άλλων οργανισμών, που την καταναλώνουν ως τροφή και να καταλήξει απόβλητο του μεταβολικού τους συστήματος. Μπορεί να διακριθεί, ανεξάρτητα της προέλευσής της, σε τρεις κύριους τύπους: την ξυλώδη, την αγρωστώδη και τα ζωικά απόβλητα και την ενεργό ιλύ [32].

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο όρος βιομάζα αναφέρεται σε μία μεγάλη ποικιλία πρώτων υλών, τύπων και μορφών. Σε γενικές γραμμές η πρωτογενής βιομάζα αποτελείται από ένα οργανικό μέρος (το οποίο αναφέρεται συνήθως ως ξηρό και ελεύθερο τέφρας), ένα ανόργανο μέρος (το οποίο μετά την καύση της δημιουργεί την τέφρα, δηλαδή τα οξείδια των μετάλλων που περιέχονται στην πρωτογενή βιομάζα) και την υγρασία. Το ξηρό και ελεύθερο τέφρας μέρος της βιομάζας αποτελείται κυρίως από άνθρακα, οξυγόνο, υδρογόνο και σε πολύ μικρότερα ποσοστά άζωτο και θείο και η σύσταση του κυμαίνεται μέσα σε σχετικά στενά όρια. Σε αντίθεση με τη σχετικά σταθερή σύσταση του οργανικού μέρους της βιομάζας, ανεξάρτητα του τύπου και της προέλευσής της, η περιεκτικότητα σε τέφρα και υγρασία της φυσικής βιομάζας εμφανίζει μεγάλες διακυμάνσεις και είναι οι διακυμάνσεις αυτές (και κυρίως της υγρασίας) που καθορίζουν και τους πιο ενδεδειγμένους τρόπους ενεργειακής αξιοποίησης της κάθε βιομαζικής πρώτης ύλης.

Πίνακας 1: Στοιχειακή σύσταση του ξηρού και ελεύθερης τέφρας μέρους χαρακτηριστικών πρώτων υλών βιομάζας [32].

Είδος βιομάζας	C	O	H	N	S
Ξυλώδης	52.1	41.2	6.2	0.4	0.08
Αγρωστώδης	49.9	42.6	6.2	1.2	0.15
Αγροτικά απορρίμματα	50.2	41.9	6.3	1.4	0.16

Αποτελεί φθινή και ευρέως διαδεδομένη πηγή ανανεώσιμης ενέργειας με μηδενικό αποτύπωμα άνθρακα με ευρείες χρήσεις στην παραγωγή θερμότητας, ηλεκτρισμού, καθώς και καυσίμων μεταφορών. Εκτιμάται πως η βιοενέργεια συνεισφέρει στην τελική κατανάλωση ενέργειας στην Ευρώπη με ένα μέγεθος που αγγίζει τους 140 Mtoe, ενώ αναμένεται αύξηση αυτής της συνεισφοράς στους 160 – 180 Mtoe έως το 2030, μέγεθος που αντιστοιχεί στο 14% -16% από την τελική κατανάλωση ενέργειας[33,34]. Παρά το γεγονός ότι οι μέθοδοι αξιοποίησης της ηλιακής και αιολικής ενέργειας κερδίζουν έδαφος στο τελικό ισοζύγιο παραγωγής ενέργειας, η βιομάζα αποτελεί την μεγαλύτερη πηγή ανανεώσιμης ενέργειας. Το δυναμικό βιομάζας για την Ευρωπαϊκή Ένωση εκτιμήθηκε από τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Περιβάλλοντος για το 2020 στα 235 Mtoe, εκ των οποίων οι 39 Mtoe προέρχονται από δασικές εκτάσεις, 96 Mtoe από τον γεωργικό τομέα και 100 Mtoe από απόβλητα.

Συγκεκριμένα για την Ελλάδα, το δυναμικό κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα, επίπεδα που αγγίζουν τους 5 Mtoe, με τα προϊόντα του γεωργικού τομέα (ελαιοπυρήνας, αμπέλια κ.α.) να αποτελούν το 70% της συνολικής.[35] Σε ότι αφορά τις εκμεταλλεύσιμες εκτάσεις, και συγκεκριμένα τους ελαιώνες, η Κρήτη και η Πελοπόννησος, είναι οι περιφέρειες με τις μεγαλύτερες εκτάσεις. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της Κρήτης όπου, οι ελαιώνες κατέχουν το 65% και 10% αντίστοιχα, του συνόλου της γεωργικής γης (περίπου ίσο με 3.6 km²). Οι ελαιώνες είναι μία από τις πιο βασικές καλλιέργειες στην Ελλάδα (Εικόνα 5). Επιπλέον, η Ελλάδα κατέχει την τρίτη θέση στην παραγωγή ελιάς ανάμεσα στις Ευρωπαϊκές χώρες (EU-28). Ο ελαιοπυρήνας μαζί με τα κλαδέματα ελιάς κατέχουν περίπου το 20% του τεχνικού διαθέσιμου δυναμικού αγροτικών υπολειμμάτων, με την Κρήτη και την Πελοπόννησο να αποτελούν τους μεγαλύτερους παραγωγούς των συγκεκριμένων αγροτικών υπολειμμάτων [36],[37].



Εικόνα 5: Τεχνικό διαθέσιμο δυναμικό αγροτικών υπολειμμάτων.

Η διαδικασία ενεργειακής αξιοποίησης της πρωτογενούς βιομάζας καθορίζεται κυρίως με βάση την υγρασία αυτής. Έτσι, για αυτήν με υψηλά ποσοστά υγρασίας προτιμώνται οι "υγρές" βιοχημικές διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης προς βιοαέριο αλλά και της ζύμωσης προς βιοαιθανόλη, οι οποίες συμβαίνουν σε χαμηλές θερμοκρασίες (κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος). Αντίθετα για βιομάζες χαμηλής υγρασίας (κάτω του 20%) προτιμώνται οι θερμοχημικές διεργασίες μετατροπής, η οποία περιλαμβάνει σε πρώτο στάδιο την καύση της βιομάζας σε περίσσεια αέρα, την αεριοποίησή της σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου (ή τη χρήση άλλων μέσων αεριοποίησης όπως ο ατμός ή το διοξείδιο του άνθρακα) και τέλος της πυρόλυσής (της θερμικής αποδόμησης σε υψηλή θερμοκρασία) απουσία οξυγόνου ή άλλων οξειδωτικών μέσων.

Παρά τη θετική επίδραση που έχει η παραγωγή και αξιοποίηση της βιοενέργειας στην προστασία του κλίματος, η βιομάζα παρουσιάζει αρκετά αρνητικά όταν χρησιμοποιείται ως καύσιμο. Σε αυτά συγκαταλέγονται η χαμηλή θερμιδική αξία σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα, η μικροβιολογική

δραστηριότητα που επηρεάζει τη διάρκεια ζωής των υλικών και των διεργασιών, καθώς και τα υψηλά ποσοστά υγρασίας.

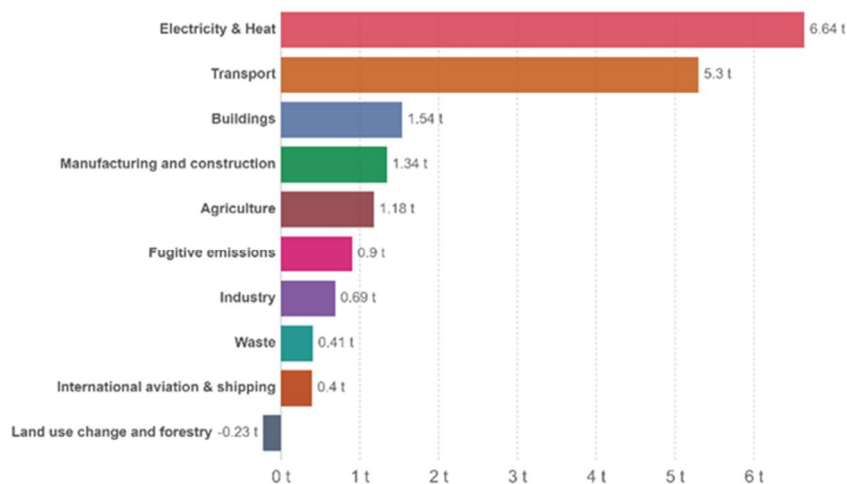
1.3.1. Ελαιοπυρήνας ως βιομάζα

Ο ελαιοπυρήνας (πυρηνόξυλο), μετά από κατάλληλη προεπεξεργασία, μπορεί να αποτελέσει ένα σημαντικό στερεό βιο-καύσιμο για παραγωγή ενέργειας. Παράγεται στα ελαιοτριβεία μετά από την επεξεργασία των ελιών για την παραγωγή ελαιόλαδου. Αφού γίνει η παραλαβή του ελαιόλαδου (φυγοκέντριση σε φυγόκεντρους διαχωριστήρες), μεταφέρεται στα πυρηνελαιουργεία για να γίνει η παραλαβή του εναπομείναντος ελαιόλαδου. Στην συνέχεια ο ελαιοπυρήνας μεταφέρεται σε ξηραντήρες ώστε η υγρασία του να κατέλθει στο 8% με 10% (από 48% έως 68%), ενώ το ποσοστό της τέφρας του είναι περίπου 7-8%. Τέλος, στα τμήματα εκχύλισης γίνεται εκχύλιση του ξηρού ελαιοπυρήνα για παραλαβή του πυρηνέλαιου, έτσι ώστε στο τέλος να προκύψει ο ξηρός και εκχυλισμένος ελαιοπυρήνας.

Είναι καθαρό και οικολογικό προϊόν αφού δεν περιέχει χημικά και για την παραγωγή του δε χρειάζεται να κοπούν δέντρα. Είναι ένας εγχώριος ενεργειακός πόρος, αφού έχει χαμηλό κόστος, ενώ παράλληλα αποτελεί ένα εξαιρετικό καύσιμο με υψηλή θερμογόνο δύναμη, η οποία ανέρχεται σε 4.300 kcal/kgf. Το κουκούτσι της ελιάς, θρυμματισμένο κατά τη διαδικασία παραγωγής του ελαιόλαδου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως καύσιμο, σε σύγχρονους καυστήρες βιομάζας. Η διεργασία της καύσης της όμως σχετίζεται με αντίστοιχα προβλήματα εκπεμπόμενων ρύπων όπως με τον λιγνίτη.

1.4. Περιορισμός του CO₂

Ο πιο άμεσος και αποτελεσματικός τρόπος επίτευξης των στόχων της Συνθήκης του Παρισιού αλλά και της Ευρωπαϊκής Πράσινης Συμφωνίας, είναι ο περιορισμός του CO₂. Για να επιτευχθεί αυτό, υπάρχουν πολλές επιλογές όπως η μείωση της κατανάλωσης ενέργειας, αυξάνοντας την απόδοση των συστημάτων, η αντικατάσταση των συμβατικών καυσίμων με άλλες πηγές ενέργειας, πιο «καθαρές», όπως οι ανανεώσιμες και η βιομάζα, καθώς και η δέσμευση και αξιοποίηση του CO₂. Στο διάγραμμα 5 αποτυπώνεται η παραγωγή του CO₂ ανά τομέα και όπως παρατηρείται πρωταγωνιστές είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θέρμανσης, ενώ στην κατάταξη ακολουθούν οι μεταφορές και ο κατασκευαστικός τομέας.



Διάγραμμα 5: Εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου ανά τομέα [19].

Είναι εύκολα αντιληπτό πλέον, πως μειώνοντας τις ενεργειακές ανάγκες για ηλεκτρική ενέργεια και θέρμανση, καθώς και η χρήση εναλλακτικών πηγών ενέργειας, θα μείωνε σε σημαντικό βαθμό τις εκπομπές CO_2 στην ατμόσφαιρα. Παγκοσμίως όμως η κάλυψη των ενεργειακών αναγκών από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας δεν καλύπτει τις ανάγκες των συνεχώς αναπτυσσόμενων κοινωνιών. Αναφορικά, περίπου το 84% της καταναλισκόμενης ενέργειας προέρχεται από τα ορυκτά καύσιμα, ενώ το υπόλοιπο 16% από ανανεώσιμες -χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα- και από πυρηνική ενέργεια (11% και 5% αντίστοιχα). Παρά το γεγονός ότι οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας κερδίζουν έδαφος σταδιακά, μελέτες έχουν δείξει ότι ο στόχος της αποκλειστικής χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας δεν είναι εφικτός σε βραχυπρόθεσμα χρονικά περιθώρια, επομένως τα ορυκτά καύσιμα θα συνεχίσουν να κυριαρχούν ως πηγές ενέργειας. Συμπεραίνεται ότι η λύση στο πρόβλημα των εκτεταμένων εκπομπών να μην είναι μόνο η επιλογή διαφορετικής πηγής ενέργειας, αλλά καθίσταται επιτακτική ανάγκη η δέσμευση και αξιοποίηση των ίδιων των ρύπων και συγκεκριμένα του CO_2 [38].

Συνεπώς, πολλά σενάρια έχουν αναπτυχθεί για να γεφυρώσουν το τώρα με την απανθρακωμένη ενέργεια του μέλλοντος. Ένα από αυτά είναι η δέσμευση και αποθήκευση [39], αλλά και η δέσμευση και αξιοποίηση του ατμοσφαιρικού CO_2 . Οι τεχνολογίες δέσμευσης του CO_2 αφορούν την δέσμευση του CO_2 πριν από την καύση, μετά την καύση, με την καύση σε συνθήκες καθαρού οξυγόνου και έπειτα την αποθήκευσή του σε ταμειυτήρες [40]. Μετά την δέσμευση του CO_2 , υπάρχουν διάφορες τεχνικές και μέθοδοι που αφορούν την απευθείας αξιοποίησή του, αλλά και την χρήση του για παραγωγή χημικών και καυσίμων [25].

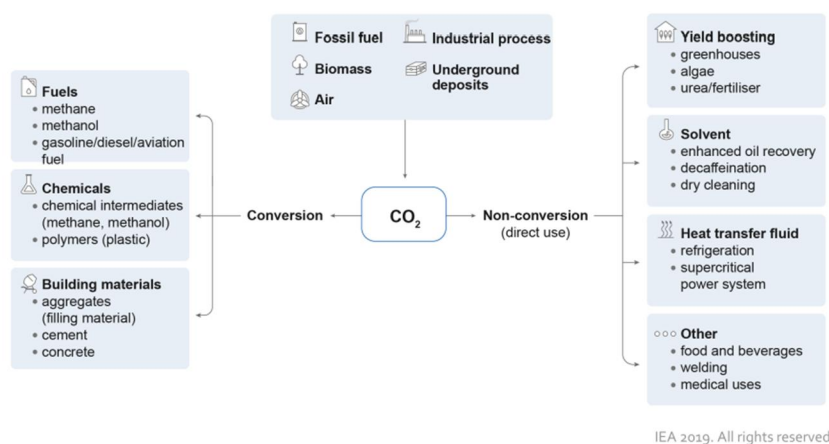
1.5. Τεχνικές αξιοποίησης CO_2

Από τη βιομηχανική επανάσταση και έπειτα, το CO_2 έχει βρει ποικίλες εφαρμογές στη βιομηχανία. Οι τρόποι αξιοποίησης του CO_2 κατηγοριοποιούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: (α) το CO_2 που μετατρέπεται σε χημικά και καύσιμα και (β) στην άμεση αξιοποίησή του χωρίς τροποποίηση. Μπορεί

να χρησιμοποιηθεί από απλές εφαρμογές, όπως στα ανθρακούχα αναψυκτικά, ως μέσο πυρόσβεσης στους πυροσβεστήρες, έως σε πιο σύνθετες ως πρώτη ύλη σε συνθέσεις καυσίμων ή χημικών [38],[41],[42],[43],[44].

1.5.1. Μετατροπή CO₂ σε χημικά και καύσιμα

Η δέσμευση και αξιοποίηση του CO₂ βρίσκει πληθώρες εφαρμογές, με σκοπό τη μείωση του ανθρακικού αποτυπώματος με την πιο σημαντική να αποτελεί τη μετατροπή του σε χημικά και καύσιμα ή άλλες ουσίες που μπορούν να αποτελέσουν θεμέλιες βάσεις της βιομηχανίας και της παραγωγής διάφορων προϊόντων[38]. Υπό την εφαρμογή κατάλληλων συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας, το μόριο του CO₂ μπορεί να διασπαστεί σε άνθρακα C ή μονοξείδιο του άνθρακα CO ή ακόμα και να αντιδράσει με άλλες ουσίες για την σύνθεση διάφορων ενώσεων, όπως υδρογονάνθρακες. Παραδείγματα προϊόντων που προκύπτουν από τέτοιες αντιδράσεις είναι η ουρία, η μεθανόλη, το οξικό οξύ, καθώς και το αέριο σύνθεσης που προκύπτει από τη διαδικασία αεριοποίησης ενός υλικού, η οποία γίνεται με κάποιο μέσο αεριοποίησης όπως αέρα, υδρατμό ή διοξείδιο του άνθρακα, για την παραγωγή χημικών ή την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, σε συνδυασμένους κύκλους αεριοποίησης (*Integrated Gasifier Combined Cycle, IGCC*) [21],[41,43,45], [44], [46].



Εικόνα 6: Τεχνικές αξιοποίησης CO₂ [43].

1.6. Σκοπός εργασίας

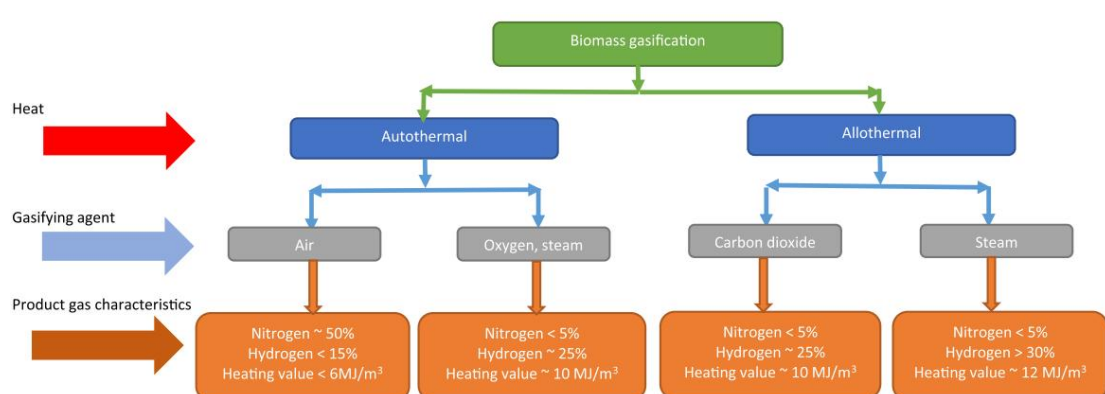
Η παρούσα διπλωματική εργασία στοχεύει στην μελέτη της επίδρασή των καταλυτών ως προς την απόδοση της αντίδρασης της αεριοποίησης του πρωτογενούς λιγνίτη και του ελαιοπυρήνα με χρήση καθαρού CO₂ ως μέσο αεριοποίησης σε σταθερή θερμοκρασία (700, 800 και 900°C). Το παραγόμενο αέριο σύνθεσης αποτελούνταν κυρίως από CO, αλλά και από μικρές ποσότητες H₂ και CH₄ κυρίως λόγω των διεργασιών απομάκρυνσης της πτητικής ύλης των καυσίμων και της διάσπασης της πίσσας των καυσίμων. Η επίδραση του καταλύτη και ιδιαίτερα του εύτηκτου μίγματος ανθρακικών αλάτων

υπήρξε ευεργετική στην απόδοση της αντίδρασης της αεριοποίησης μέσω της αύξησης της παραγωγής αερίου σύνθεσης.

Ενότητα 2: Θεωρητικό μέρος

2.1. Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση είναι η θερμική διεργασία που μετατρέπει τα στερεά καύσιμα σε ένα αέριο καύσιμο μίγμα χαμηλής ή μέσης θερμογόνου ικανότητας με τη βοήθεια οξειδωτικού μέσου όπως διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), αέρας (O_2) ή υδρατμός (H_2O). Η διαφορά της αεριοποίησης με αέρα και της καύσης είναι πρακτικά μόνο η διαφορά στο λόγο αέρα, που στην πρώτη περίπτωση είναι υπο-στοιχειομετρικός ($\lambda < 1$) ενώ στη δεύτερη υπερστοιχειομετρικός ($\lambda > 1$), σε σχέση με το απαιτούμενο οξυγόνο για πλήρη καύση. Η αεριοποίηση του λιγνίτη, της βιομάζας αλλά και οποιουδήποτε άλλου υλικού με υψηλά ποσοστά άνθρακα στη σύστασή του μπορεί να πραγματοποιηθεί σε αντιδραστήρες σταθερής, κινούμενης ή ρευστοποιημένης κλίνης σε θερμοκρασίες άνω των $700\text{ }^\circ\text{C}$. Πολλές από τις αντιδράσεις που συντελούνται κατά την αεριοποίηση είναι ενδόθερμες και η απαιτούμενη θερμική ενέργεια μπορεί να προσδοθεί άμεσα με οξείδωση των αντιδρώντων συστατικών, αν το οξειδωτικό μέσο είναι αέρας ή οξυγόνο ή έμμεσα με μεταφορά θερμότητας από εξωτερική πηγή αν το οξειδωτικό μέσο είναι ατμός. Στην πρώτη περίπτωση η διεργασία καλείται αυτόθερμη ενώ στην δεύτερη αλλόθερμη (Εικόνα 7). Συνολικά το στερεό καύσιμο μετατρέπεται κυρίως σε αέρια όπως μονοξείδιο του άνθρακα (CO), υδρογόνο (H_2), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), νερό (H_2O), και μεθάνιο (CH_4), σε άλλες ανόργανες ενώσεις σε πολύ μικρές έως αμελητέες συγκεντρώσεις (H_2S , HCl , NH_3 , HCN , κτλ.), σε ενώσεις βαρέων υδρογονανθράκων (πίσσες), ενώ απομένει και κάποιο ποσοστό στερεού εξανθρακώματος και τέφρας (κυρίως μεταλλικά ανόργανα συστατικά και οξείδια) [47],[45,47–54],[56].



Εικόνα 7: Αυτόθερμη και αλλόθερμη αεριοποίηση βιομάζας [54].

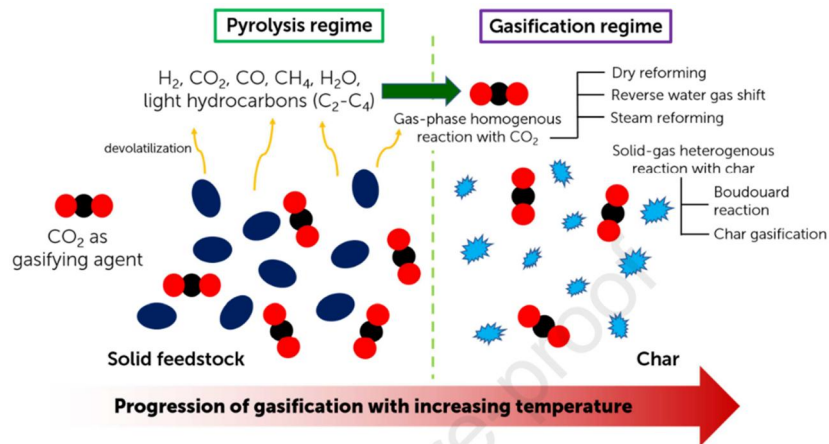
2.1.1. Περιγραφή της διεργασίας της αεριοποίησης

Η αεριοποίηση είναι μια διεργασία η οποία λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία ενός μέσου αεριοποίησης (οξειδωτικού μέσου). Η θερμότητα που προσφέρεται γίνεται είτε άμεσα είτε έμμεσα όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, και ρυθμίζει τη θερμοκρασία του αντιδραστήρα σε ένα θερμοκρασιακό εύρος από 650°C έως 1000°C. Ως οξειδωτικά μέσα χρησιμοποιούνται κυρίως αέρας, ατμός, άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα, οξυγόνο ή ένας συνδυασμός όλων των προηγούμενων [1,10,38,44,54,55,56].

Στάδια αεριοποίησης

Τα στάδια της αεριοποίησης είναι:

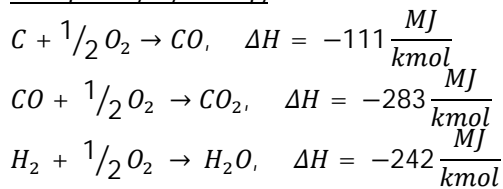
- Η **ξήρανση** του καυσίμου (λιγνίτη, βιομάζα κ.α.) γίνεται περίπου στους 100 - 200 °C, η οποία είναι ενδόθερμη και συμβαίνει κατά την είσοδο της στον αεριοποιητή. Ο ατμός που παράγεται αναμιγνύεται στη ροή αερίου και μπορεί να εμπλακεί στη διεργασία με επακόλουθες χημικές αντιδράσεις, όπως την αντίδραση υδραερίου
- η **πυρόλυση** κατά τη θέρμανση του καυσίμου στους 300–500 °C απουσία οξυγόνου, η δράση του οποίου περιορίζεται μόνο στην επιφάνεια των σωματιδίων αυτών. Η πυρόλυση οδηγεί σε απομάκρυνση των πτητικών, σε μίγμα σταθερών αέριων προϊόντων (H_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 και CO_2), ατμών βαρέων υδρογονανθράκων ή άλλων αλειφατικών ή κυκλικών οργανικών ενώσεων, βαρύτερων υγρών κλασμάτων (πίσσεσ) και στερεό ανθρακικό υπόλειμμα, οι σχετικές αποδόσεις των οποίων εξαρτώνται από το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας, την τελική της τιμή και το χρόνο παραμονής σε αυτή.
- Η **καύση** των αερίων, υγρών και στερεών προϊόντων της πυρόλυσης, από το οξυγόνο του μέσου αεριοποίησης, προς σταθερά αέρια (CO , CO_2 , H_2O)
- Η **αεριοποίηση των άκαυστων** υγρών και στερεών προϊόντων της πυρόλυσης κατά την αντίδραση τους με τα προϊόντα της καύσης, προς CO , H_2 .
- Η **αναμόρφωση**, μέσω της αντίδρασης μετατόπισης υδραερίου εξισορροπούνται οι συγκεντρώσεις μονοξειδίου του άνθρακα, ατμού, διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου.



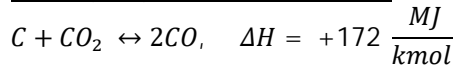
Εικόνα 8: Αεριοποίηση με CO₂ [56].

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης εντός του αντιδραστήρα μεταξύ του υλικού και του μέσου αεριοποίησης είναι οι εξής [54,59],[33][60]:

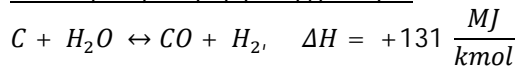
Αντιδράσεις Οξειδωσης:



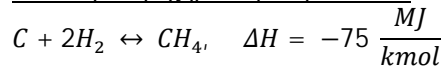
Η αντίδραση Reverse - Boudouard:



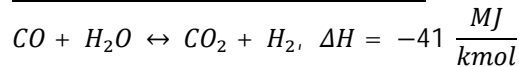
Η αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό:



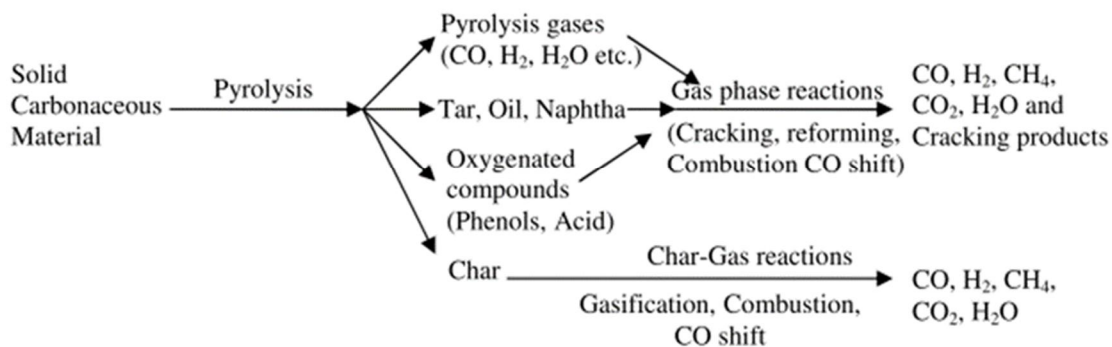
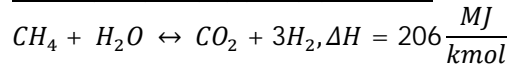
Η αντίδραση σχηματισμού μεθανίου:



Η αντίδραση μετατόπισης υδραερίου:



Η αντίδραση αναμόρφωσης μεθανίου:



Εικόνα 9: Διάγραμμα ροής αντιδράσεων κατά την αεριοποίηση [58].

2.1.2. Κατηγορίες αεριοποιητών

Οι αεριοποιητές διακρίνονται σε σταθερής, ρευστοστερεάς και ανακυκλούμενης ρευστο-στερεάς κλίνης. Οι αεριοποιητές σταθερής κλίνης είναι οι πιο απλές διατάξεις και στο εσωτερικό τους φέρουν

στερεό αδρανές ή καταλυτικό πληρωτικό υλικό, με το οποίο αναμιγνύεται με το εισερχόμενο καύσιμο. Οι αεριοποιητές ρευστοστερεάς κλίνης επιτυγχάνουν ικανοποιητικό έλεγχο θερμοκρασίας και υψηλούς ρυθμούς αντίδρασης αλλά λόγω υψηλού κόστους, είναι οικονομικά βιώσιμοι για δυναμικότητες >10 τόνους καυσίμου την ώρα, με μειονέκτημα τη μερική απώλεια άνθρακα με την τέφρα, που παρασύρεται λόγω του ισχυρού πεδίου ροής μέσα στον αεριοποιητή. Περισσότερο αποδοτικοί στη μετατροπή στερεών (και της ανάκτησης του θερμικού περιεχομένου του στερεού υπολείμματος/πίσσας, μέσω της καύσης του σε καυστήρα) είναι οι αεριοποιητές ανακυκλούμενης ρευστοστερεάς κλίνης, εμφανίζουν υψηλότερο κόστος κατασκευής και είναι οικονομικά αποτελεσματικοί για περισσότερους από 15 τόνους καυσίμου ανά ώρα.

2.1.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την αεριοποίηση

Η ποιοτική και ποσοτική σύσταση του παραγόμενου αερίου σύνθεσης, η ταχύτητα της αντίδρασης της αεριοποίησης, καθώς και πολλά ακόμα χαρακτηριστικά της αεριοποίησης εξαρτώνται από μια πληθώρα παραμέτρων που μπορούν να επηρεάσουν την όλη διεργασία[61]. Οι βασικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την διαδικασία της αεριοποίησης μπορούν να διακριθούν ως εξής[51]:

- Η θερμοκρασία
- Το μέσο αεριοποίησης
- Η ταχύτητα της ροής του μέσου αεριοποίησης
- Η περιεκτικότητα του καυσίμου σε υγρασία
- Η μερική πίεση του μέσου αεριοποίησης
- Οι καταλύτες

2.1.3.1. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην αεριοποίηση

Η θερμοκρασία παίζει τον πιο σημαντικό ρόλο στη διεργασία της αεριοποίησης, διότι όσο αυτή αυξάνεται, τόσο ευνοείται η παραγωγή του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο, ενώ διασπώνται και διάφοροι υδρογονάνθρακες που δεν διασπάστηκαν κατά την πυρόλυση και οι πίσσες. Η ενδόθερμη φύση των αντιδράσεων από τις οποίες προέρχονται τα συστατικά αυτά (Boudouard, αναμόρφωσης), το ποσοστό μετατροπής του άνθρακα σε προϊόντα του αερίου μίγματος σύνθεσης και ο ρυθμός της αντίδρασης είναι διεργασίες που ευνοούνται από την αύξηση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του αερίου σύνθεσης.

2.1.3.2. Το μέσο αεριοποίησης

Σημαντικός παράγοντας που καθορίζει την απόδοση και τον ρυθμό της αεριοποίησης, καθώς επίσης την σύσταση και την θερμοδική αξία του τελικού αερίου σύνθεσης είναι το μέσο αεριοποίησης που χρησιμοποιείται στη διεργασία. Τα πιο συνηθισμένα μέσα αεριοποίησης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι ο αέρας, το οξυγόνο, το διοξείδιο του άνθρακα και ο ατμός. Στην τελική επιλογή του μέσου αεριοποίησης μεγάλο ρόλο παίζει η οικονομική επιβάρυνση της διαδικασίας. Για παράδειγμα η χρήση αέρα είναι αρκετά φθηνή σε σχέση με τον ατμό που είναι πολύ πιο σύνθετος ως μέσο αεριοποίησης και άρα πιο οικονομικά δυσπρόσιτος. Στα πλαίσια της δέσμευσης και αξιοποίησης του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα, αυτό αποτελεί την καλύτερη επιλογή καθώς έχει πολλά θετικά. Αρχικά, συγκριτικά με τον ατμό δεν απαιτείται επιπλέον ενέργεια, όπως εξάτμιση του νερού. Επιπλέον, μπορούν να επιτευχθούν εύκολα συγκεκριμένοι λόγοι υδρογόνου με μονοξείδιο του άνθρακα για την αξιοποίηση τους σε διάφορες εφαρμογές. Ακόμα, το CO_2 έχει ως όφελος την πιο αποτελεσματική απομάκρυνση των πτητικών ενώσεων του υλικού με σκοπό την αποδοτικότερη αεριοποίησή του. Η παρουσία του CO_2 στην αεριοποίηση αυξάνει τα ποσοστά υδρογόνου και μονοξειδίου στο τελικό αέριο μίγμα. Όσο καλύτερη είναι η κινητική της αντίδρασης Boudouard, τόσο μεγαλύτερο ποσοστό διοξειδίου δεσμεύεται προς παραγωγή μονοξειδίου. Τέλος, η χρήση του CO_2 ως μέσο αεριοποίησης έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή αερίου με υψηλό ποσοστό διοξειδίου με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή του σε επόμενη διεργασία αεριοποίησης [62].

2.1.3.3. Η Μερική πίεση του μέσου αεριοποίησης

Όσον αφορά την απόδοση και τον ρυθμό της αεριοποίησης, η μερική πίεση του μέσου παίζει καίριο ρόλο, καθώς η αύξηση αυτής οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού της αεριοποίησης και επομένως μεγαλύτερη μετατροπή άνθρακα. Μάλιστα, σε υψηλές μερικές πιέσεις του CO_2 μπορεί να επιτευχθεί σχεδόν πλήρης μετατροπή. Επίσης, με την αύξηση της μερικής πίεσης, το ποσοστό του παραγόμενου CO αυξάνεται, ενώ μειώνεται το H_2 και το CO_2 .

2.1.3.4. Ταχύτητα ροής του μέσου αεριοποίησης

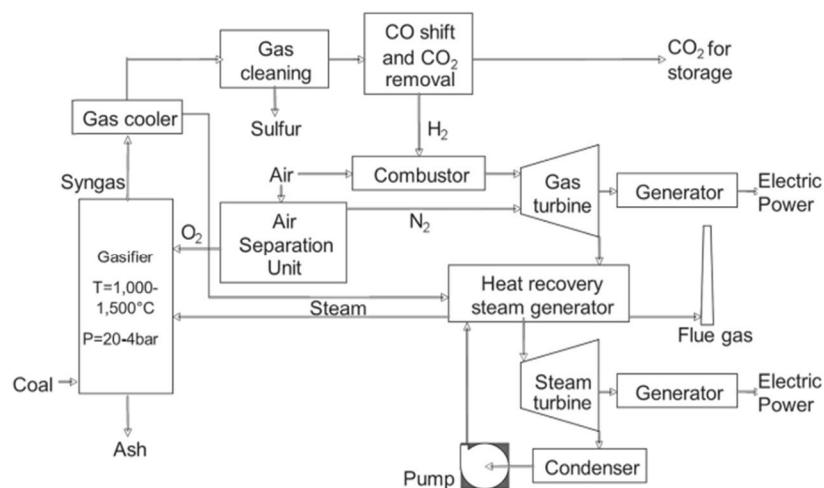
Η διεργασία της αεριοποίησης επηρεάζεται επίσης από την ταχύτητα της ροής του μέσου αεριοποίησης. Αυξάνοντας την ροή, οι επιμέρους αντιδράσεις ευνοούνται λιγότερο και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενός "φτωχού" αερίου σύνθεσης στην αεριοποίηση λυμάτων. Αντιθέτως, κατά την αεριοποίηση του πέλλετ, η διεργασία ευνοήθηκε, καθώς αυξήθηκε η ταχύτητα στο στάδιο της πυρόλυσης και απομακρύνθηκαν γρηγορότερα τα πτητικά.

2.1.3.5. Η επίδραση της υγρασίας του καυσίμου

Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που παίζει μεγάλο ρόλο στην θερμική απόδοση και τελική σύσταση του αερίου σύνθεσης είναι η υγρασία που περιέχεται στο καύσιμο. Όσο αυξάνεται η υγρασία στο καύσιμο τόσο μειώνεται η θερμική απόδοση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι μέρος της θερμότητας που αποδίδεται στο σύστημα δεσμεύεται για την απομάκρυνση της υγρασίας από το καύσιμο. Ως αποτέλεσμα η ενέργεια που απαιτείται για την μετατροπή του άνθρακα στα προϊόντα του αερίου σύνθεσης, αλλά και για την διάσπαση της πίσσας είναι ανεπαρκής. Η αύξηση της υγρασίας έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του παραγόμενου CO και H_2 και την αύξηση του CO_2 λόγω της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου. Για αυτό το λόγο η ξήρανση του καυσίμου βελτιώνει την θερμική απόδοση και την ποιότητα του παραγόμενου αερίου σύνθεσης.

2.2. Προς παραγωγή βιοενέργειας

Το αέριο σύνθεσης που παράγεται από την αεριοποίηση ανθρακούχων πρώτων υλών αποτελείται μεταξύ άλλων κυρίως από μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, τα οποία αποτελούν τις θεμέλιες λίθους για την σύνθεση διάφορων τύπων καυσίμων και χημικών. Το παραγόμενο αέριο μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή θερμότητας και ενέργειας σε συστήματα συνδυασμένων κύκλων αεριοποίησης (*Integrated Gasifier Combined Cycle, IGCC*) (Εικόνα 10). Η μονάδα αεριοποίησης μπορεί να συνδυάζεται με μηχανή εσωτερικής καύσης και επομένως όλη η διάταξη αποτελείται από έναν κύκλο Brayton και έναν κύκλο Rankine, σε σειρά, όπου η θερμότητα που απορρίπτεται από τον εναλλάκτη του πρώτου χρησιμοποιείται για ηλεκτροπαραγωγή στον δεύτερο. Στα συστήματα αυτά



Εικόνα 10: Συνδυασμένος κύκλος αεριοποίησης.

το αέριο σύνθεσης δίνει κίνηση σε έναν αμμοστρόβιλο υψηλής απόδοσης και η θερμότητα μεταδίδεται μέσω των καυσαερίων για την παραγωγή ατμού, ο οποίος με τη σειρά του οδηγείται σε έναν συμβατικό αμμοστρόβιλο υψηλής απόδοσης. Οι αποδόσεις των συνδυασμένων κύκλων είναι

κατά 10%-12% μεγαλύτερες από τις συμβατικές μονάδες καύσης λιγνίτη. Κατά δεύτερον, εκτός του συνδυασμένου κύκλου που μόλις αναφέρθηκε, η μονάδα αεριοποίησης μπορεί να συνδυάζεται με κυψέλες καυσίμου (SOFs) αγγίζοντας έτσι αποδόσεις του 80%-85%. Εκτός της υψηλής απόδοσης των συστημάτων, οι εκπομπές αέριων ρύπων είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα, καθώς το παραγόμενο διοξείδιο δεσμεύεται επιτόπου για επαναχρησιμοποίηση [10,14,64–68,31,34,35,47,49,51,52,63,69].

2.3. Χρήση καταλυτών στην διεργασία της αεριοποίησης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η διαδικασία της αεριοποίησης έχει πολλά πλεονεκτήματα, από τη δέσμευση και αξιοποίηση του ατμοσφαιρικού CO₂ έως και τις υψηλές αποδόσεις λειτουργίας. Κατά την διαδικασία της αεριοποίησης, η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την παραγωγή υδρογόνου, αλλά και μονοξειδίου του άνθρακα στο αέριο σύνθεσης λόγω της ενδόθερμης αντίδρασης Boudouard. Παρ' όλα αυτά παρουσιάζονται αρκετά μειονεκτήματα που σχετίζονται με την αεριοποίηση και σε αυτά συγκαταλέγονται το υψηλό κόστος λειτουργίας λόγω των υψηλών θερμοκρασιών, η χαμηλή δραστηριότητα του άνθρακα, οι χαμηλές συγκεντρώσεις αερίου σύνθεσης, αλλά και η παραγωγή βαρέων υδρογονανθράκων, όπως πίσσες. Η παραγωγή των συγκεκριμένων υδρογονανθράκων συναντάται τόσο κατά την αεριοποίηση του λιγνίτη, όσο και της βιομάζας. Οι πίσσες αυτές διασπώνται σε θερμοκρασίες άνω των 1000°C. Η παραγωγή της πίσσας μπορεί να μειωθεί σημαντικά και η διάσπασή της να γίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με χρήση καταλυτών είτε *in situ* ή *ex situ* με χρήση καταλυτών [70–74]. Επίσης, μειώνεται η απαιτούμενη θερμοκρασία με βελτίωση της κινητικής των αντιδράσεων καθώς και αυξάνεται η αντίδραση μετατροπής του άνθρακα. Η δράση των καταλυτών επομένως είναι πολύ σημαντική, καθώς επιταχύνουν τις αντιδράσεις αναμόρφωσης και μετατόπισης με υδρατμούς, ευνοούν την αεριοποίηση του κοκ και μειώνουν την παραγωγή πίσσας, μεταβάλλουν την σύσταση των αέριων προϊόντων, καθώς και επιτρέπουν την λειτουργία του αντιδραστήρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [75],[76][77],[78]. Γενικά τα χαρακτηριστικά των καταλυτών που χρησιμοποιούνται πρέπει να είναι τα εξής [64]:

- Να είναι δραστικοί απέναντι στην διάσπαση της πίσσας.
- Να μπορούν να αναμορφώνουν το μεθάνιο.
- Να παρέχουν επιθυμητή σύσταση των αέριων προϊόντων.
- Να μπορούν να αναγεννηθούν σχετικά εύκολα
- Να είναι φθηνοί ούτως ώστε να συμφέρει η προσθήκη τους στην διαδικασία της αεριοποίησης.

Στους καταλύτες αεριοποίησης περιλαμβάνονται ορυκτά όπως ο δολομίτης (MgCO₃ – CaCO₃), τα οξειδία του νικελίου (Ni/Al₂O₃), τα αλκάλια που περιέχονται στην τέφρα της βιομάζας και τα

ανθρακικά άλατα αλκαλίων ($K/NaCO_3$). Η βασική τους δράση είναι η βελτίωση της κινητικής διάφορων αντιδράσεων [79].

2.3.1. Δολομίτης

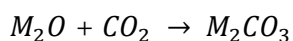
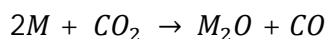
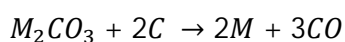
Ο δολομίτης είναι ένα ορυκτό με συντακτικό τύπο $MgCO_3 - CaCO_3$, και χρησιμοποιείται ευρέως στην διαδικασία αεριοποίησης της βιομάζας, αλλά και του λιγνίτη, καθώς είναι φθηνός και αναλώσιμος και έχει την ικανότητα να μειώνει δραστικά τη συγκέντρωση πίσσας που προκύπτει από την αεριοποίηση. Η χημική του σύσταση διαφέρει από πηγή σε πηγή προέλευσης, αλλά κατά κύριο λόγο αποτελείται κατά 30% από CaO , 21% από MgO και 45% από CO_2 , ενώ περιέχει μικροποσότητες οξειδίων μετάλλων όπως SiO_2 και Al_2O_3 . Όταν πυρωθεί στους 800 – 900 °C απελευθερώνει CO_2 και δημιουργεί μια δραστική μεικτή οξειδωτική φάση $MgOxCaO$. Τα οξείδια αυτά μέσα στον πυρωμένο δολομίτη έχουν την ικανότητα να διασπούν την πίσσα με ξηρή (CO_2) ή υγρή αναμόρφωση. Η πύρωση αυξάνει τον όγκο των πόρων και την διάμετρό τους και επιτυγχάνοντας καλύτερη μεταφορά μάζας. Το κυριότερο μειονέκτημα αυτού του υλικού είναι η ευθραυστότητά του και ότι τρίβεται εύκολα, ιδιαίτερα σε ρευστοποιημένες κλίνες [64,65,80,81].

2.3.2. Ανθρακικά άλατα

Τα ανθρακικά άλατα αλκαλίων, γνωστά και ως εύτηκτα ανθρακικά άλατα (Molten Alkali Carbonates, MAC) δείχνουν να είναι αρκετά υποσχόμενα ως καταλύτες εξαιτίας της χαμηλής πίεσης των ατμών, τη θερμική τους σταθερότητα, της μη ευφλεκτότητας τους, της θερμικής τους αγωγιμότητας, της διαλυτικής τους ικανότητας, της ικανότητάς τους στην μετάδοση θερμότητας, καθώς και της καταλυτικής τους δράσης. Τα εύτηκτα ανθρακικά άλατα χρησιμοποιούνται ευρέως ως υγρό σε τεχνολογίες υψηλών θερμοκρασιών, όπως σε εφαρμογές αξιοποίησης ηλιακής ενέργειας, στην οξείδωση αποβλήτων, ως αποθήκες ενέργειας αλλά και στην καταλυτική αεριοποίηση βιομάζας και λιγνίτη. Στην περίπτωση της αεριοποίησης χρησιμοποιούνται κυρίως ανθρακικά όπως το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3), το ανθρακικό λίθιο (Li_2CO_3) και το ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3), και έχουν ως αποτέλεσμα την ενίσχυση παραγωγής μονοξειδίου του άνθρακα (CO), την αύξηση του ρυθμού μετατροπής του άνθρακα, την μείωση της ενεργειακής ενεργοποίησης των αντιδράσεων καθώς και την μείωση της πίσσας στα παραγόμενα προϊόντα του αερίου σύνθεσης. Στην περίπτωση της βιομάζας τα ανθρακικά άλατα αυτά έχουν μεγάλη επίδραση στο στάδιο της πυρόλυσης στις αντιδράσεις με τα μόρια κυτταρίνης. Τα MAC όμως πέρα από τα θετικά που παρουσιάστηκαν έχουν ως κύριο αρνητικό τους ότι αυξάνουν πολύ το κόστος των υλικών, αλλά και την ελάττωση της δράσης τους με την πάροδο του χρόνου και την απενεργοποίησή τους από τα μέταλλα που βρίσκονται στα συστατικά της τέφρας των καυσίμων [45,82,83,83].

Ο φυσικός μηχανισμός της δράσης τους αντιπροσωπεύει την τήξη τους σε αρχικό στάδιο, και στη συνέχεια την απορρόφησή τους από τα μόρια του καυσίμου. Η τήξη βοηθάει στην καλύτερη διάχυση τους μέσα στο καύσιμο. Ο καταλύτης λειτουργεί ως μέσο για την καλύτερη επαφή του καυσίμου με το μέσο αεριοποίησης. Επομένως το σημείο τήξης του καταλύτη παίζει πολύ σημαντικό ρόλο καθώς σε όσο μικρότερη θερμοκρασία επιτυγχάνεται η τήξη του, τόσο ευκολότερα μπορεί να επιτευχθεί η αεριοποίηση σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Η θερμοκρασίες τήξης των εκάστοτε ανθρακικών αλάτων παρουσιάζονται στον πίνακα. Όπως παρατηρείται, τη μικρότερη θερμοκρασία τήξης την έχουν μίγματα ανθρακικών και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μεγαλύτερη δραστηριότητά τους μειώνοντας την θερμοκρασία των αντιδράσεων.

Κατά την αεριοποίηση με μέσο αεριοποίησης το CO_2 και με ταυτόχρονη χρήση των MAC 's ο χημικός μηχανισμός που λαμβάνει χώρα περιγράφεται από τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Όπου Μ αντιπροσωπεύει ένα μέταλλο.

Οι αλυσιδωτές αντιδράσεις αυτές παρεμβαίνουν ως ενδιάμεσα στάδια στην αντίδραση Boudouard, η οποία περιγράφηκε προηγουμένως, με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της συγκεκριμένης αντίδρασης.

Πίνακας 2: Σημείο τήξης ανθρακικών αλάτων.

Ανθρακικά άλατα	Σημείο τήξης (K)
Li_2CO_3	996
Na_2CO_3	1127
K_2CO_3	1164
Li_2CO_3 - Na_2CO_3 (52 - 48 mol %)	774
Li_2CO_3 - K_2CO_3 (62 - 38 mol %)	771
Na_2CO_3 - K_2CO_3 (56 - 44 mol %)	983
Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 (43.5 - 31.5 - 25 %)	670

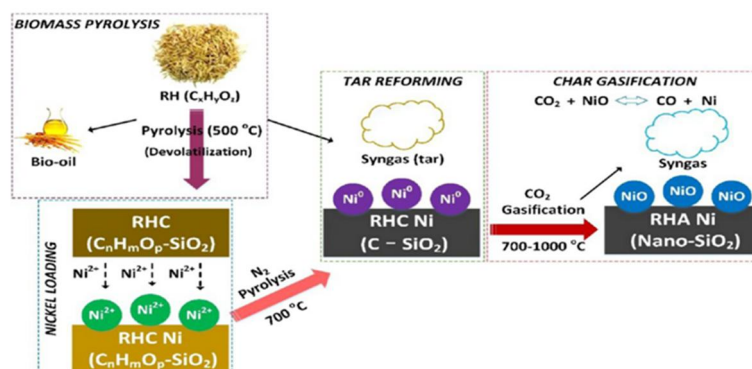
Συγκεκριμένα για την παρασκευή του εύτηκτου μίγματος ανθρακικών αλάτων (62% Li_2CO_3 / 38% K_2CO_3) που χρησιμοποιείται ως καταλύτης στην διεργασία της αεριοποίησης, ακολουθείται ένα συγκεκριμένο πρότυπο για την επίτευξη συγκεκριμένων χαρακτηριστικών. Αρχικά, ζυγίζονται οι επιθυμητές ποσότητες του κάθε ανθρακικού άλατος και αναδεύονται μηχανικά. Στη συνέχεια αποθηκεύεται η παραγόμενη σκόνη σε δοχεία με σφαίρες ζιρκόνιας διαμέτρου 5mm. Έπειτα,

προστίθεται οινόπνευμα και το δοχείο τοποθετείται σε περιστροφικό αναδευτήρα στις 60 στροφές/λεπτό για περίπου 24 ώρες. Η προσθήκη των συγκεκριμένων σφαιρών γίνεται ώστε να ευνοείται η ανάμιξη. Μετά το πέρας του συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος αφαιρούνται οι σφαίρες από το μίγμα και στη συνέχεια τοποθετείται σε θερμαντική πλάκα ξήρανσης, μέχρι την εξάτμιση του οινοπνεύματος. Μόλις γίνει η εξάτμιση, το παραγόμενο στερεό μίγμα τοποθετείται σε θραυστήρα για να έρθει στην επιθυμητή κοκκομετρία (100-200 μ m).

2.3.3. Καταλύτες με βάση το Ni

Οι καταλύτες με βάση το νικέλιο αποτελούν μια αρκετά υποσχόμενη επιλογή στην καταλυτική αεριοποίηση του λιγνίτη αλλά και της βιομάζας καθώς χαρακτηρίζονται από την υψηλή τους δραστηριότητα αλλά και την οικονομική τους προσιτότητα. Αποτελούν μια αποδοτική επιλογή όσον αφορά την απομάκρυνση της πίσσας και την αναμόρφωση του αερίου σύνθεσης. Οι περισσότεροι καταλύτες με βάση το νικέλιο συνδυάζονται με διάφορα οξείδια μετάλλων (Al_2O_3) ή με φυσικά υλικά όπως δολομίτη, ολιβίνη). Οι συνδυασμοί αυτοί όμως αυξάνουν πολύ το κόστος των καταλυτών αυτών [65,70,73]. Με βάση τις βιβλιογραφικές αναφορές η χρήση του οξειδίου του νικελίου (NiO) ως καταλύτη στην καταλυτική αεριοποίηση καυσίμου συνεισφέρει στην αύξηση της συγκέντρωσης του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα στο αέριο σύνθεσης με βάση τις αντιδράσεις [84],[44]:

- $CO_2 + NiO \leftrightarrow CO + Ni$
- $Ni + CO_2 \rightarrow NiO + CO$
- $2NiO + CO_2 \rightarrow Ni_2O_3 + CO$
- $Ni_2O_3 + C \rightarrow 2NiO + CO$



Εικόνα 11: Καταλυτική αεριοποίηση βιομάζας με NiO[43]

Ενότητα 3: Πειραματική Διάταξη

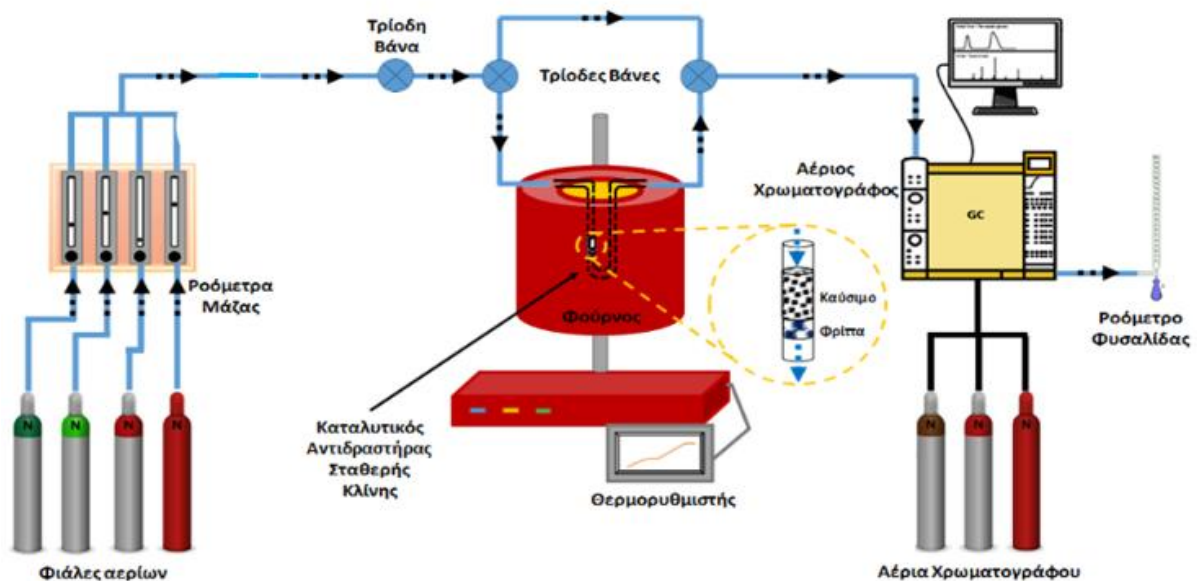
3.1. Περιγραφή της πειραματικής διάταξης

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται η περιγραφή της πειραματικής διάταξης και των τεχνικών που υιοθετήθηκαν για να φέρουν εις πέρας την υλοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Αναφέρονται και αναλύονται επίσης οι τεχνικές φυσικοχημικών χαρακτηρισμών του λιγνίτη και της βιομάζας, καθώς και οι μέθοδοι παραγωγής καυσίμων αναμειγμένων με καταλύτες. Τέλος παρουσιάζονται οι αρχές λειτουργίας των αναλυτικών οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις, τα οποία περιλαμβάνονται στο σύστημα ανάλυσης των αντιδρώντων – προϊόντων. Τα πειράματα που διεξήχθησαν αφορούν την ανάπτυξη αποδοτικών συστημάτων για την καταλυτική αεριοποίηση λιγνίτη και βιομάζας (ελαιοπυρήνα).

Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει τα εξής επιμέρους τμήματα:

- Το σύστημα προετοιμασίας και δημιουργίας του μίγματος καταλύτη – καυσίμου.
- Το σύστημα ρύθμισης και τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων.
- Τον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης.
- Το σύστημα θέρμανσης του αντιδραστήρα.
- Το σύστημα ανάλυσης αντιδρώντων – προϊόντων.



Εικόνα 12: Περιγραφή πειραματικής διάταξης.

3.1.1. Σύστημα ρύθμισης και τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε διοξείδιο του άνθρακα καθαρότητας 99,999%. Η προμήθεια τους έγινε από την εταιρεία Air Liquide Hellas. Το σύστημα τροφοδοσίας και ρύθμισης των αντιδρώντων περιλαμβάνει:

- Φιάλες υψηλής πίεσης (200 bar) των αντιδρώντων αερίων, εφοδιασμένες με μανοεκτονωτές μεταβλητής πίεσης.

- Βαλβίδες αντεπιστροφής, για να ασφαλίζουν το περιεχόμενο των φιαλών υψηλής πίεσης. Οι βαλβίδες αντεπιστροφής ήταν χάλκινες ($1/8in$) και η πίεση εξόδου τους ήταν 1 bar.
- Ψηφιακό ροόμετρο μεταβλητής παροχής μάζας, *OMEGA FMA SERIES*, για τον καθορισμό της επιθυμητής ροής των προτύπων αερίων μιγμάτων από τις φιάλες υψηλής πίεσης του κάθε αντιδρώντος.
- Δύο τρίοδες βαλβίδες συνδεδεμένες στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα αεριοποίησης, οι οποίες παρείχαν την δυνατότητα στο αντιδρών μείγμα είτε να κατευθύνεται προς τον αντιδραστήρα αεριοποίησης είτε να τον παρακάμπτει και να οδηγείται στο σύστημα ανάλυσης.
- Ένα ροόμετρο φυσαλίδας για την μέτρηση της ροής από το αντίστοιχο ροόμετρο μεταβλητής παροχής μάζας ή για τη μέτρηση της συνολικής παροχής αντιδρώντων (όταν η ροή παρακάμπτει τον αντιδραστήρα) ή των προϊόντων (όταν η ροή κατευθύνονταν στον αντιδραστήρα αεριοποίησης).
- Για το σύστημα ροής χρησιμοποιήθηκαν χάλκινοι και πλαστικοί σωλήνες πολυαιθυλενίου (*HDPE*), διαμέτρου $1/8 in$.



Εικόνα 13: Τμήματα συστήματος τροφοδοσίας μέσου με σειρά αναφοράς.

Αρχικά ρυθμίζεται η επιθυμητή ογκομετρική παροχή του φέροντος αερίου και συγκεκριμένα του CO_2 με τη χρήση του αντίστοιχου ροομέτρου μεταβλητής παροχής μάζας και τη μέτρησή της στο ροόμετρο φυσαλίδας για να επιτευχθεί η επιθυμητή ογκομετρική παροχή εισόδου στον αντιδραστήρα. Αφού ρυθμιστεί η επιθυμητή ροή, κατευθύνεται με την βοήθεια του συστήματος τρίοδων βαλβίδων στο σύστημα ανάλυσης. Η συνολική παροχή του μέσου αεριοποίησης (CO_2) διατηρήθηκε ίση με $30 ml/min$ και οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε συνολική πίεση $1 atm$. Συγκρίνοντας την ογκομετρική παροχή κατά τη διέλευση μέσα από τον αντιδραστήρα με την παροχή κατά την παράκαμψη του γινόταν έλεγχος για τυχόν διαρροές στο σύστημα.

3.1.2. Πειραματικός αντιδραστήρας αεριοποίησης Σταθερής κλίνης

Ο αντιδραστήρας αεριοποίησης σταθερής κλίνης κατασκευάστηκε από ανοξείδωτο χάλυβα σε σχήμα U, με μήκος 30 cm και διάμετρο 1cm. Σε βάθος 28 cm τοποθετήθηκε φρίτα για την συγκράτηση του υλικού αλλά και για την ομοιόμορφη κατανομή του. Στις άκρες του αντιδραστήρα αεριοποίησης εφαρμόστηκαν σωληνάκια με κατάλληλες ενώσεις (*unions 1/8 in*). Η είσοδος του μέσου αεριοποίησης στον αντιδραστήρα γίνεται από το σημείο (3), ενώ η έξοδος του παραγόμενου αερίου σύνθεσης από το σημείο (4). Η είσοδος του καυσίμου γίνεται από το κωνικό χωνί (1) στο πάνω μέρος του αντιδραστήρα και αφού σφραγίζεται εισάγεται στον αντιδραστήρα μέσω του ανοίγματος της βαλβίδας (2). Ο αντιδραστήρας τοποθετείται στο μέσο του φούρνου ούτως ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή θερμοκρασία και να ταυτίζεται με την ένδειξη του θερμορυθμιστή και του θερμοστοιχείου του φούρνου, το οποίο βρισκόταν στην μέση του φούρνου. Όταν ο φούρνος έφτανε στην επιθυμητή θερμοκρασία, το υλικό το οποίο βρισκόταν στην προσαρμοσμένη στον αντιδραστήρα χοάνη, έπεφτε μέσα στον αντιδραστήρα στην προσαρμοσμένη φρίτα και ακαριαία ο αντιδραστήρας τροφοδοτούνταν με την επιθυμητή ροή CO_2 .



Εικόνα 14: Πειραματικός αντιδραστήρας αεριοποίησης σταθερής κλίνης..

Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων ακολουθήθηκε ένα πρωτόκολλο με μία αλληλουχία βημάτων με σκοπό τον καθαρισμό και την προετοιμασία του αντιδραστήρα για επόμενα πειράματα. Μετά το πέρας ενός πειράματος, ο καθαρισμός του αντιδραστήρα περιλάμβανε τα εξής βήματα:

- 1) Το πρώτο βήμα απαιτούσε το άδειασμα με χτύπημα του αντιδραστήρα από τα υπολείμματα του εκάστοτε καυσίμου (τέφρα, πίσσα).
- 2) Έπειτα γινόταν ο καθαρισμός με σύρμα των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα από το προσκολλημένο σε αυτά καύσιμο.
- 3) Σε επόμενο στάδιο γινόταν ο καθαρισμός των υπολειμμάτων από το προηγούμενο βήμα χρησιμοποιώντας πεπιεσμένο αέρα που τον παρείχε ένας εμβολοφόρος αεροσυμπιεστής, της εταιρείας *Fast Air*.

- 4) Έπειτα, γινόταν καθαρισμός του αντιδραστήρα με διαλύτη και συγκεκριμένα ακετόνη, για την διάλυση των τελευταίων υπολειμμάτων που παρέμειναν από τα προηγούμενα στάδια καθαρισμού.
- 5) Τέλος, με την χρήση πεπιεσμένου αέρα γινόταν ο τελικός καθαρισμός του αντιδραστήρα και απομακρύνεται η ακετόνη μαζί με τα υπολείμματα του υλικού.

Με αυτόν τον τρόπο ο αντιδραστήρας ήταν έτοιμος για επόμενο πείραμα. Ο καθαρισμός του πριν την επόμενη χρήση ήταν απαραίτητος καθώς μείωνε την πιθανότητα αλλοίωσης των αποτελεσμάτων των πειραμάτων.

Ένα σημείο που χρήζει προσοχής είναι ο καθαρισμός, ο έλεγχος και η αντικατάσταση της φρίτας. Η διαδικασία αυτή είναι ιδιαίτερα περίπλοκη καθώς ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα και η πρόσβαση σε αυτή δεν είναι εύκολη. Επομένως για την αντικατάσταση της χρειάζεται να κοπεί ένα μέρος του αντιδραστήρα με σκοπό την απομάκρυνση της ελαττωματικής φρίτας από την καινούρια και έπειτα να συγκολληθεί με την μέθοδο συγκόλλησης αυτογενούς συγκόλλησης (*TIG*). Πάνω σε αυτό το κομμάτι, ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα που προέκυψε ήταν η αστοχία υλικού που συναντήθηκε με τη δημιουργία ρωγμής στις συγκολλήσεις του αντιδραστήρα λόγω των πολλών θερμικών σοκ που υπέστη και χρειάστηκε επισκευή και εκ νέου συγκόλληση με την μέθοδο της αυτογενούς συγκόλλησης (*TIG*).

3.1.3. Σύστημα ανάλυσης

Το σύστημα ανάλυσης περιλαμβάνει έναν αέριο χρωματογράφο *Shimadzu (GC-14B)*. Το μίγμα εισέρχεται στην εισαγωγή του χρωματογράφου και μεταφέρεται μέσω του φέροντος αερίου (στην προκειμένη περίπτωση του ηλίου, *He*) στις χρωματογραφικές στήλες. Ο διαχωρισμός γίνεται μέσω του πληρωτικού υλικού στο εσωτερικό της κάθε στήλης, το οποίο πρόκειται για έναν τύπο ρητίνης διαφορετικό για κάθε στήλη. Οι ρητίνες είναι αρκετά επιλεκτικές ως προς τα αέρια που προσροφούν και αναπτύσσουν δυνάμεις, γεγονός που συμβάλλει στη διαδικασία διαχωρισμού των επιμέρους αερίων του μίγματος. Η απομάκρυνση των αερίων από τις στήλες πραγματοποιείται καθώς το *He*, το φέρον αέριο του χρωματογράφου, συμπαρασύρει κάθε ξεχωριστό αέριο της στήλης σε διαφορετικό χρόνο, ανάλογα με την ισχύ των δυνάμεων που έχουν αναπτυχθεί μεταξύ του εκάστοτε αερίου και του πληρωτικού υλικού. Οι δυο στήλες είναι παράλληλα συνδεδεμένες και η διαδοχική εναλλαγή τους πραγματοποιείται με τη χρήση τετράοδης βαλβίδας. Σε σειριακή σύνδεση με τις χρωματογραφικές στήλες είναι δυο βαλβίδες αυτόματης δειγματοληψίας που βρίσκονται στο εσωτερικό του θαλάμου ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας. Στη συνέχεια πραγματοποιείται έκλυση των αερίων στους ανιχνευτές των χρωματογράφων, οι οποίοι διακρίνουν τη διαφορά θερμικής αγωγιμότητας μεταξύ του *He* και του νέου μίγματος (που αποτελείται από *He* και το εκάστοτε αέριο)

και εμφανίζουν ένα ηλεκτρικό σήμα. Όλα τα συστατικά του μίγματος δύνανται να ανιχνευτούν μέσω του TCD, ενώ στον FID ανιχνεύονται μόνο οι ενώσεις που μπορούν να ιονιστούν, στην προκειμένη περίπτωση το μεθάνιο και τα ίχνη αιθανίου. Ο χρωματογράφος είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή, στον οποίο, μέσω του λογισμικού *Clarity*, εμφανίζεται το σήμα που ολοκληρώνεται και κανονικοποιείται για την ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης των αερίων. Έπειτα, ο χρωματογράφος συνδέεται επίσης με ροόμετρο φυσαλίδας για τη μέτρηση της ροής των προϊόντων. Τέλος η συλλογή του αερίου σύνθεσης γίνεται σε διαφορετικούς χρόνους από την έναρξη της αεριοποίησης (1,2,3,4,5,7,10,14,18,20,24,28,...λεπτά).



Εικόνα 15: Αέριος χρωματογράφος.

3.1.4. Σύνθεση μίγματος καταλύτη-καυσίμου

Για την σύνθεση των καταλυτών με το εκάστοτε καύσιμο έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Τα καύσιμα τροφοδοσίας ήταν ο λιγνίτης (*LG*) και ο ελαιοπυρήνας (*OK*) σε κοκκομετρία $100-200\ \mu\text{m}$. Στην περίπτωση του ελαιοπυρήνα, το ακατέργαστο δείγμα συνθλίφθηκε σε μία κοκκομετρία $1-3\text{mm}$ και αλέστηκε σε έναν θραυστήρα στον οποίο επιτεύχθηκε η επιθυμητή κοκκομετρία των $100-200\ \mu\text{m}$.

Ως καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν ο δολομίτης, ένα εύτηκτο μίγμα ανθρακικού άλατος (62% Li_2CO_3 /38% K_2CO_3) και το οξείδιο του νικελίου (NiO).



Εικόνα 16: Αριστερά: ακατέργαστο δείγμα ελαιοπυρήνα (1-3mm) Δεξιά: Ελαιοπυρήνας σε επιθυμητή κοκκομετρία (100-200 μm).



Εικόνα 17: Πρωτογενής λιγνίτης (100-200μm).



Εικόνα 19: Δολομίτης.



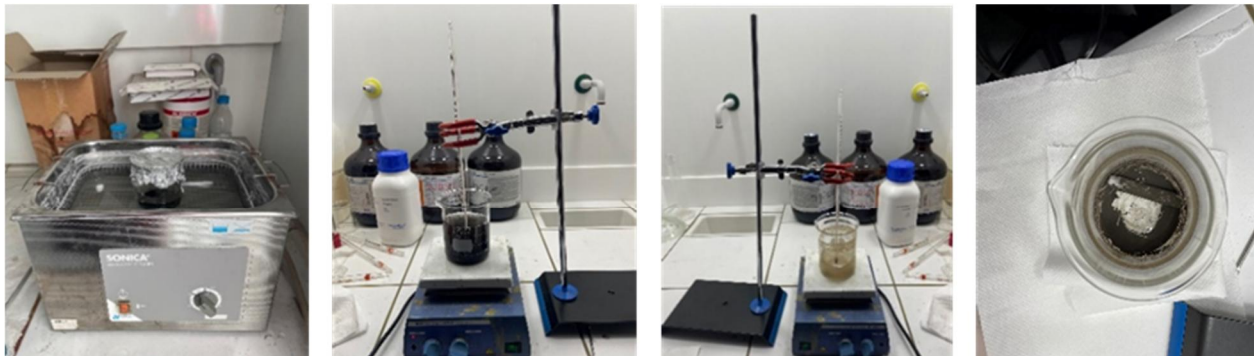
Εικόνα 18: Μίγμα ανθρακικών αλάτων.



Εικόνα 20: NiO .

Αναλυτικά η διαδικασία περιγράφεται ως εξής. Αρχικά, ζυγίζονται σε ζυγαριά ακριβείας τριών δεκαδικών ψηφίων 0.500 gr λιγνίτη (LG) ή ελαιοπυρήνα (OK) ανάλογα το πείραμα και τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml, και διαλύονται με 170 ml εξάνιου 99,99% καθαρότητας. Το εξάνιο είναι οργανική ένωση με μοριακό τύπο C_6H_{14} και παράγεται κυρίως από τη διύλιση του αργού πετρελαίου. Χρησιμοποιείται ευρέως ως διαλύτης καθώς είναι φθινό, ασφαλές, σε μεγάλο βαθμό χημικά αδρανές και πτητικό, καθώς έχει σημείο βρασμού τους $70^\circ C$, αλλά και όντας υδρογονάνθρακας είναι πιο εύκολο να διαλυθούν υδρογονάνθρακες σε αυτό. Αφού αναμιχθεί σε πρώτη φάση το καύσιμο με το εξάνιο, τοποθετείται στο μηχάνημα υπερήχων *Sonica* για 20 λεπτά με σκοπό την διάλυση του καυσίμου στο εξάνιο και την καλύτερη προετοιμασία του για την ανάμιξη του τελικά με τον καταλύτη. Μετά το πέρας των 20 λεπτών, αν και δυσδιάλυτο υλικό, θεωρείται επαρκώς διαλυμένο με το πέρας του συγκεκριμένου χρόνου, στο ήδη διαλυμένο στο εξάνιο καύσιμο ζυγίζονται 0.100 gr καταλύτη στην ζυγαριά ακριβείας και τοποθετούνται και αυτά με τη σειρά τους στο διάλυμα εξάνιου-καυσίμου. Στη συνέχεια το διάλυμα εξάνιου-καυσίμου-καταλύτη τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα σε ήπια ανάδευση και θερμοκρασία περίπου στους $65^\circ C$ μέχρι την εξάτμιση όλου του εξάνιου. Η διαδικασία αυτή διαρκεί περίπου 75 λεπτά. Μετά την εξάτμιση του εξάνιου το δείγμα απομακρύνεται από τον μαγνητικό αναδευτήρα και ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, η εναπομένουσα σκόνη

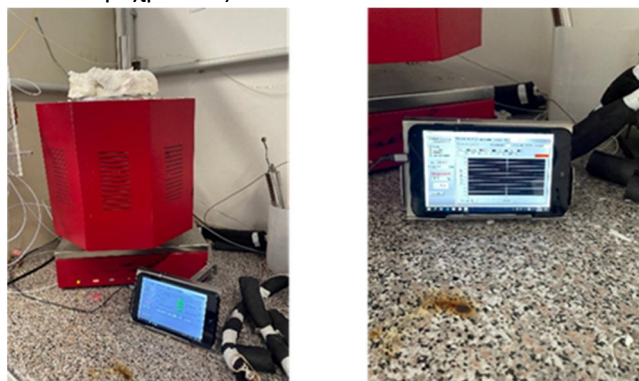
υλικού συλλέγεται με χρήση σπάτουλας από τα τοιχώματα και τον πάτο του δοχείου ζέσεως καθώς και από τον μαγνητικό αναδευτήρα που χρησιμοποιήθηκε στην ανάδευση. Τέλος το υλικό που συντέθηκε αποθηκεύεται και είναι έτοιμο για χρήση.



Εικόνα 21: Διαδικασία ανάμιξης καταλύτη-καυσίμου.

3.1.5. Σύστημα θέρμανσης

Το σύστημα θέρμανσης του αντιδραστήρα κατασκευάστηκε από την εταιρεία *Thermansys* και αποτελείται από τον φούρνο και τον ψηφιακό θερμορυθμιστή ο οποίος είναι συνδεδεμένος με θερμοστοιχείο τύπου S που βρίσκεται ενσωματωμένο στο εσωτερικό του φούρνου για την συνεχή παρακολούθηση και ρύθμιση της θερμοκρασίας. Η ένδειξη της θερμοκρασίας φαίνεται ανά πάσα στιγμή στο λογισμικό ελέγχου του φούρνου, το *PYROLOGISM 2.0*. Η θέρμανση του φούρνου, μέγιστης ονομαστικής ισχύος στα 2000W, γίνεται με ηλεκτρικές αντιστάσεις, με ρυθμό 15°C/μίν και το εύρος λειτουργίας του φούρνου είναι μέχρι τους 1200 °C.



Εικόνα 22: Αριστερά: φούρνος αεριοποίησης Δεξιά: Ψηφιακός θερμορυθμιστής.

3.2. Αξιολόγηση Μεθοδολογίας Χαρακτηρισμού Καυσίμων

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται το θεωρητικό υπόβαθρο των πειραματικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της δομής των καυσίμων. Πιο συγκεκριμένα περιγράφεται η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση για τον υπολογισμό των επιμέρους δομικών στοιχείων του εκάστοτε καυσίμου. Επίσης με την βοήθεια της ανάλυσης *BET* υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια των καυσίμων. Ακόμα με την μέθοδο *XRF* βρέθηκαν οι ποσοστιαίες συγκεντρώσεις διάφορων οξειδίων

μέσα στα συστατικά της τέφρας των καυσίμων. Τέλος με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης δόθηκαν εικόνες των δειγμάτων λιγνίτη και ελαιοπυρήνα σε μεγέθυνση.

3.2.1. Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση

Με την μέθοδο αυτή ένα δείγμα καυσίμου θερμαίνεται και τα αέρια που παράγονται διέρχονται από στοιχειακούς ανιχνευτές για τον ποσοστιαίο προσδιορισμό των δομικών τους στοιχείων όπως φαίνεται στον πίνακα για τον λιγνίτη και τον ελαιοπυρήνα. Η στοιχειακή και προσεγγιστική ανάλυση τόσο του λιγνίτη όσο και του ελαιοπυρήνα απεικονίζεται στον Πίνακα 3. Τα δεδομένα που προκύπτουν από την στοιχειακή ανάλυση αναφέρονται στα ποσοστά των επιμέρους χημικών στοιχείων που βρίσκονται με την μορφή ενώσεων στο μόριο του εκάστοτε καυσίμου. Κατά την προσεγγιστική ανάλυση, το καύσιμο θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία (900°C) απουσία αέρα ούτως ώστε να απομακρυνθούν τυχόν πτητικές ενώσεις, η τέφρα και η υγρασία και να παραμείνει μόνο ο σταθερός άνθρακας. Ο σταθερός άνθρακας είναι αυτός που αντιδρά με το μέσο αεριοποίησης [85].

Πίνακας 3: Στοιχειακή και προσεγγιστική ανάλυση.

	Στοιχειακή ανάλυση (κ.β.%)					Προσεγγιστική ανάλυση (κ.β.%)				Ατομική αναλογία	
	C	H	N	O	S	Υγρασία	Τέφρα	Πτητική ύλη	Σταθερός άνθρακας	H/C	O/C
LG	36.22	2.94	1.05	18.63	0.97	7.67	40.18	41.85	17.96	0.97	0.39
OK	50.2	5.9	0.7	40.2	0.02	7.4	2.9	75.8	13.9	1.41	0.6

3.2.2. Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας (μέθοδος BET)

Η μέθοδος *BET* χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας του καυσίμου και αναλογεί στη συνολική επιφάνεια του ανά μονάδα βάρους (m^2/gr). Σύμφωνα με την ανάλυση *BET* που έγινε σε λιγνίτη και στον ελαιοπυρήνα, τα χαρακτηριστικά υφής και δομής τους παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Όσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια τόσο περισσότερες ενεργές θέσεις θα είναι προσιτές για το μέσο αεριοποίησης αυξάνοντας έτσι τον ρυθμό της αεριοποίησης.

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά υφής και δομής πρωτογενούς λιγνίτη και ελαιοπυρήνα.

	Ειδική επιφάνεια BET (m^2/g)	Συνολικός όγκος πόρων (cm^3/g)
LG	7.17	0.034
OK	<3	0.09

3.2.3. Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (X-ray fluorescence spectroscopy, XRF)

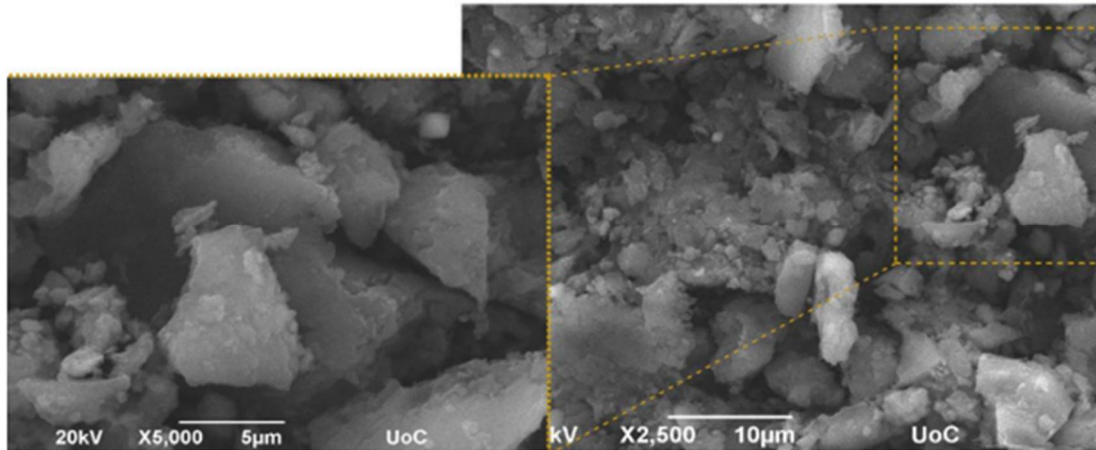
Η μέθοδος φθορισμού ακτίνων Χ είναι μία μη καταστροφική μέθοδος που επιτρέπει την ανάλυση στερεών και υγρών σωμάτων. Χρησιμοποιείται για την ανίχνευση οξειδίων που βρίσκονται στην τέφρα του καυσίμου. Αναφορικά, το οξείδιο της αλουμίνας (Al_2O_3) και το οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) λειτουργούν αναχαιτιστικά στην διεργασία της αεριοποίησης, ενώ τα υπόλοιπα οξείδια έχουν ευεργετική επίδραση. Η κατά βάρος συγκέντρωση των κυριότερων οξειδίων της τέφρας του λιγνίτη και του ελαιοπυρήνα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Ο δείκτης αλκαλικότητας είναι ο λόγος των βασικών οξειδίων προς τα όξινα [86] με βάση τον τύπο: $Al = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + NaO}{SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3}$.

Πίνακας 5: XRF- τέφρας LG και OK.

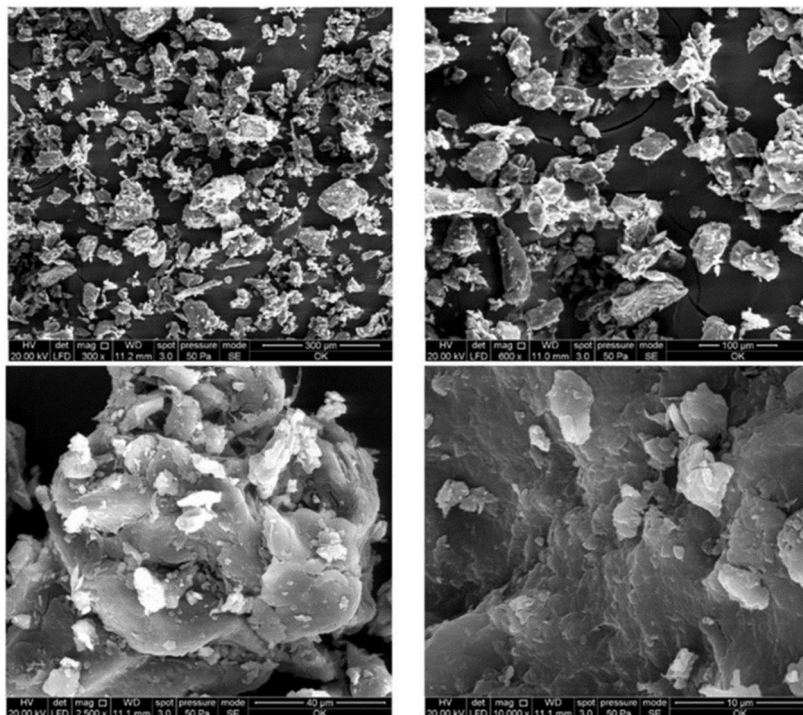
Οξείδια	LG	OK
Na_2O	2.16	16.79
MgO	5.11	0.64
Al_2O_3	14.79	0.09
SiO_2	34.19	1.42
P_2O_5	0.38	3.88
Cl	0.02	7.27
SO_3	5.86	4.51
K_2O	0.96	46.91
CaO	30.21	17.58
Fe_2O_3	5.19	0.394
TiO_2	0.80	0.02
Δείκτης αλκαλικότητας	31.53	-

3.2.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – Ανάλυση SEM (Scanning Electron Microscopy)

Στα παρακάτω σχήματα δίνονται οι εικόνες SEM των δειγμάτων λιγνίτη και βιομάζας σε συγκεκριμένη μεγέθυνση. Ο λιγνίτης παρουσιάζει ακανόνιστη μορφολογία και σωματίδια μεγέθους 1 έως 10 μm. Στην περίπτωση του ελαιοπυρήνα, η ανάλυση SEM έδειξε πως υπάρχει ακανόνιστη μορφολογία, με σωματίδια μεγέθους 10 έως 150 μm. Παρατηρείται πως παρά το γεγονός ότι τα δείγματα είχαν μέγεθος κόκκων 100-200 μm, εντοπίζονται ακόμα και μικρότερα σωματίδια από αυτά.



Εικόνα 23: SEM Λιγνίτη.



Εικόνα 24: SEM Ελαιοπυρήνα.

Ενότητα 4: Αποτελέσματα πειραμάτων

Σκοπός της ενότητας είναι να παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων καταλυτικής αεριοποίησης του λιγνίτη και του ελαιοπυρήνα με χρήση CO_2 ως μέσο αεριοποίησης σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 700, 800 και 900 °C, καθώς και της επίδρασής του καταλύτη στην παραγωγή του αερίου σύνθεσης.

4.1. Αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα

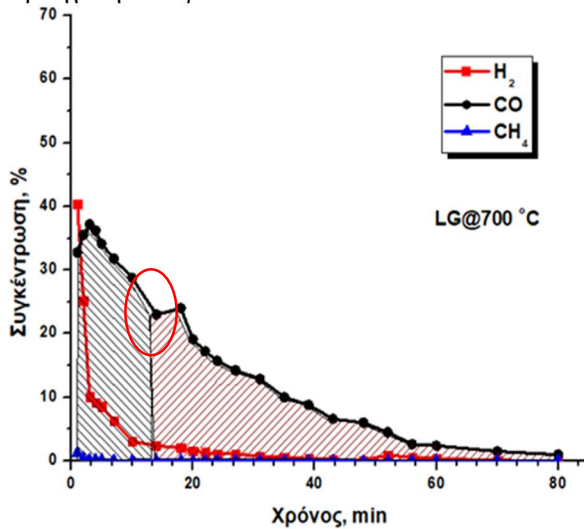
Τα καύσιμα τα οποία επιλέχθηκαν για την μελέτη της ενεργότητας αεριοποίησης τους σε ισοθερμοκρασιακή λειτουργία απουσία και παρουσία των καταλυτών ήταν τα πρωτογενή καύσιμα λιγνίτη (LG) και ελαιοπυρήνα (OK). Η διεργασία της αεριοποίησης μπορεί να διακριθεί σε δύο επιμέρους τμήματα: το πρώτο που αφορά το πυρολυτικό στάδιο στο οποίο γίνεται απομάκρυνση των πτητικών με ταυτόχρονη παραγωγή αερίων (CO , H_2 , H_2O κ.α.), πίσσας, καθώς και εξανθρακώματος και το δεύτερο στάδιο αφορά στην αεριοποίηση του εξανθρακώματος. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αεριοποίησης του λιγνίτη και με CO_2 ως μέσο αεριοποίησης. Το κύριο προϊόν που παρατηρήθηκε ήταν το CO , κι έπειτα το H_2 . Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία της αεριοποίησης συνοψίζονται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6: Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αεριοποίηση [28].

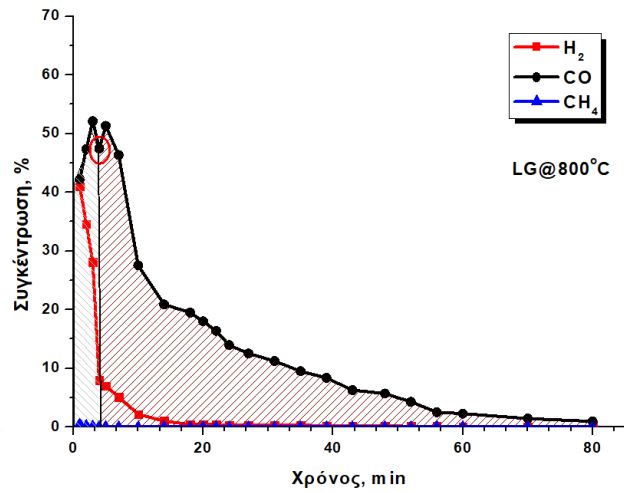
Πυρόλυση	$C_xH_yO_z \rightarrow \text{πίσσα} + CO_2 + H_2 + CH_4 + H_2O$ [R1]
Διάσπαση πίσσας (tar cracking)	$Tar \rightarrow CO_2 + CO + CH_4 + \text{light HCs}$ [R2]
Ξηρή διάσπαση πίσσας (tar dry cracking)	$Tar + CO_2 \rightarrow CO + H_2 + CH_4 + \text{light HCs}$ [R3]
Μερική οξείδωση άνθρακα/εξανθρακώματος	$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ [R4]
Οξείδωση άνθρακα/εξανθρακώματος	$C + O_2 \rightarrow CO_2$ [R5]
Οξείδωση μονοξειδίου του άνθρακα	$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ [R6]
Οξείδωση υδρογόνου	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ [R7]
Αντίδραση μετατόπισης υδραερίου	$CO + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ [R8]
Αντίδραση σχηματισμού μεθανίου	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ [R9]
Boudouard	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$ [R10]

4.1.1. Αποτελέσματα πειραμάτων λιγνίτη απουσία καταλύτη

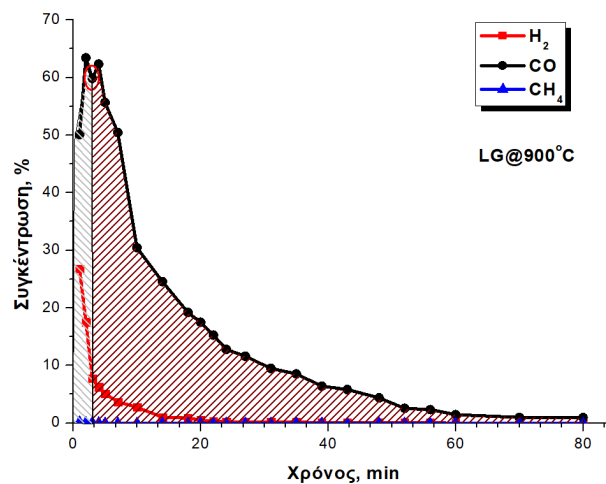
Όσον αφορά την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα, στα διαγράμματα 6, 7 και 8 που ακολουθούν είναι αισθητή η επίδραση της θερμοκρασίας στις επιμέρους διεργασίες που αναφέρθηκαν προηγουμένως.



Διάγραμμα 6: Ποσοστιαία παραγωγή προϊόντων αερίου σύνθεσης στους 700°C χωρίς καταλύτη.



Διάγραμμα 7: Ποσοστιαία παραγωγή προϊόντων αερίου σύνθεσης στους 800°C χωρίς καταλύτη.

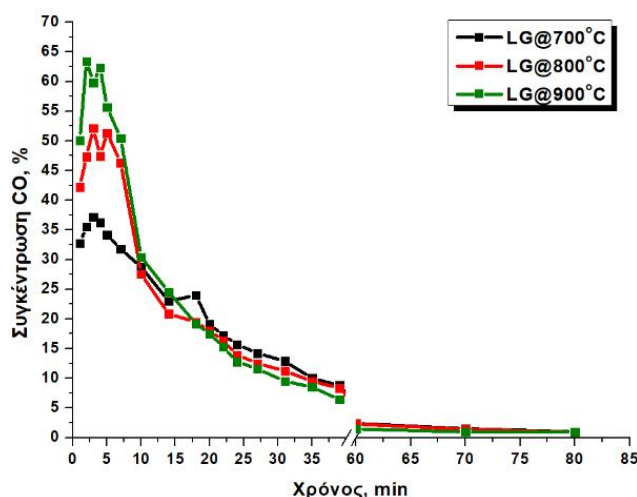


Διάγραμμα 8: Ποσοστιαία παραγωγή προϊόντων αερίου σύνθεσης στους 900°C χωρίς καταλύτη.

Παρατηρείται πως το στάδιο της πυρόλυσης στους 700°C (Διάγραμμα 6) διαρκεί περισσότερο σχετικά με τους 800 (Διάγραμμα 7) και 900°C (Διάγραμμα 8) με αποτέλεσμα να καθυστερεί η εκκίνηση της αντίδρασης Boudouard και η επιπλέον παραγωγή CO. Σε αυτές της θερμοκρασίες αυξάνεται η παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα, καθώς ευνοείται η θερμική διάσπαση της πίσσας, αλλά και η θερμοδυναμική της αντίδρασης Boudouard [R10], λόγω της ενδόθερμης φύσης της. Στον Πίνακα 7 παρουσιάζεται η παραγωγή του μονοξειδίου του άνθρακα.

Πίνακας 7: Παραγωγή αερίου σύνθεσης (mmol) – LG.

Παραγωγή αερίου σύνθεσης	CO (mmol)	H ₂ (mmol)	CH ₄ (mmol)	Σύνολο (mmol)
LG@700°C	13	2.58	0.03	15.61
LG@800°C	14.4	2.82	0.02	17.24
LG@900°C	18.86	1.61	~0	20.47



Διάγραμμα 9: Συγκέντρωση παραγόμενου CO στους 700, 800 και 900°C.

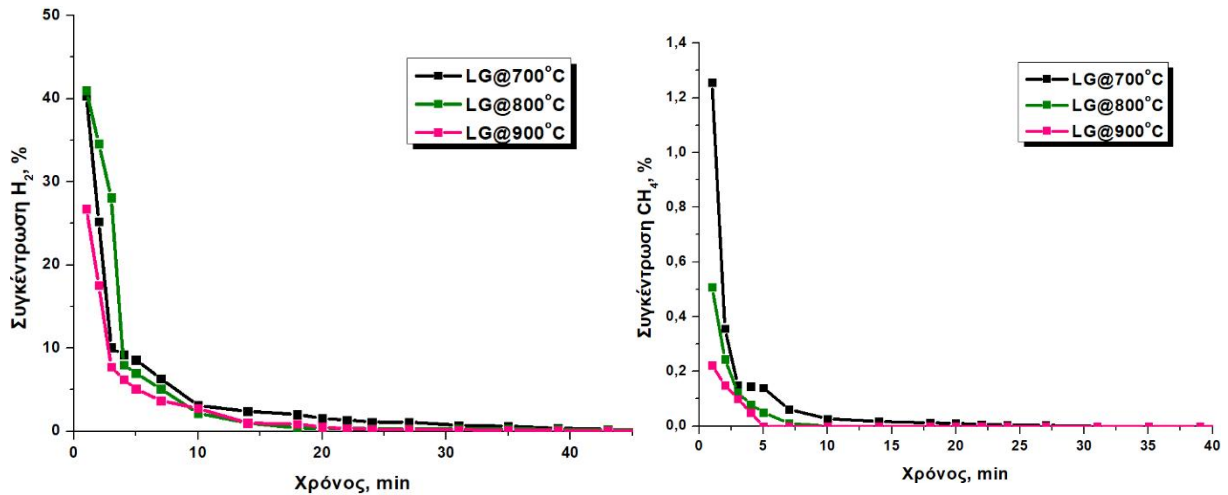
Στο Διάγραμμα 9 γίνεται σύγκριση μεταξύ των τριών θερμοκρασιών όσον αφορά την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα. Παρατηρείται πως όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ευνοείται η πυρόλυση και η θερμική διάσπαση της πίσσας, όπως περιγράφουν και οι αντιδράσεις [R1] - [R9]. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία της αεριοποίησης μειώνεται και ο χρόνος που διαρκεί το πυρολυτικό στάδιο, ενώ ταυτόχρονα ξεκινάει νωρίτερα η αντίδραση Boudouard [R10].

Το χρονικό σημείο όπου γίνεται η μετάβαση από το πυρολυτικό στάδιο στο στάδιο της αεριοποίησης απεικονίζεται στα διαγράμματα μέσα στους κόκκινους κύκλους. Στην περίπτωση του λιγνίτη, όπως μπορεί να διακριθεί από τα διαγράμματα γίνεται στο 14° – 18' στους 700 °C, στο 4° – 5' στους 800 °C και στο 3° – 4' λεπτό στους 900 °C, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 8. Στα Διαγράμματα 6, 7 και 8, η γκρι σκιαγραφημένη περιοχή περιγράφει το στάδιο της πυρόλυσης και η κόκκινη της αεριοποίησης.

Πίνακας 8: Λεπτό μετάβασης από το στάδιο της πυρόλυσης στο στάδιο αεριοποίησης.

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ(°C)	ΛΕΠΤΟ ΜΕΤΑΒΑΣΗΣ (MIN)
700	14'-18'
800	4'-5'
900	3'-4'

Παράλληλα, όσον αφορά στο υδρογόνο (Διάγραμμα 10) και το μεθάνιο (Διάγραμμα 11), παρατηρήθηκαν χαμηλές συγκεντρώσεις που οφείλονται στην έκλυση της υφιστάμενης πτητικής ύλης και στις αντιδράσεις της αέριας φάσης. Τέλος, παρατηρείται ότι η παραγωγή του υδρογόνου και του μεθανίου παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη και ανεξάρτητη από την θερμοκρασία της διεργασίας.



Διάγραμμα 10: Συγκέντρωση παραγόμενου H₂ στους 700, 800 και 900°C.

Διάγραμμα 11: Συγκέντρωση παραγόμενου CH₄ στους 700, 800 και 900°C.

Ο προσδιορισμός του ρυθμού παραγωγής (mol/min) CO, του H₂ αλλά και του CH₄, αλλά και της συνολικής παραγωγής των συγκεκριμένων (mmol) υπολογίστηκε με βάση τις παρακάτω εξισώσεις:

$$r_i = \frac{[i]\% \cdot F_{out}}{60 \cdot V_m \cdot 100} \quad \text{Εξίσωση 1}$$

$$N_i = \int_0^t r_i dt \quad \text{Εξίσωση 2}$$

Όπου,

[i]: η συγκέντρωση των εκάστοτε αέριων προϊόντων (%)

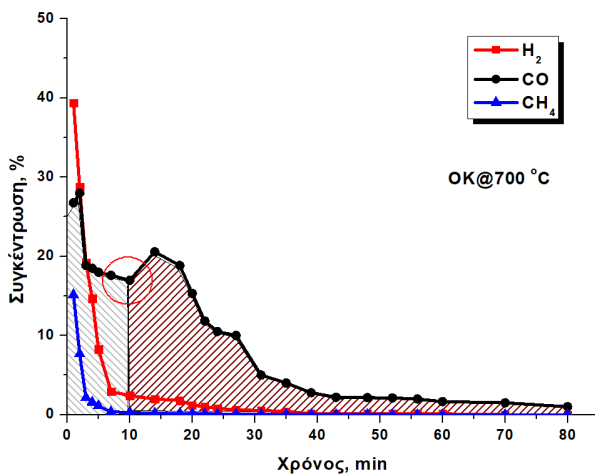
F_{out}: η ροή του αερίου μίγματος (cm³/min)

V_m: ο γραμμομοριακός όγκος (lt/mol) στους 25 °C και πίεση 1bar (=24,436 ml/mol).

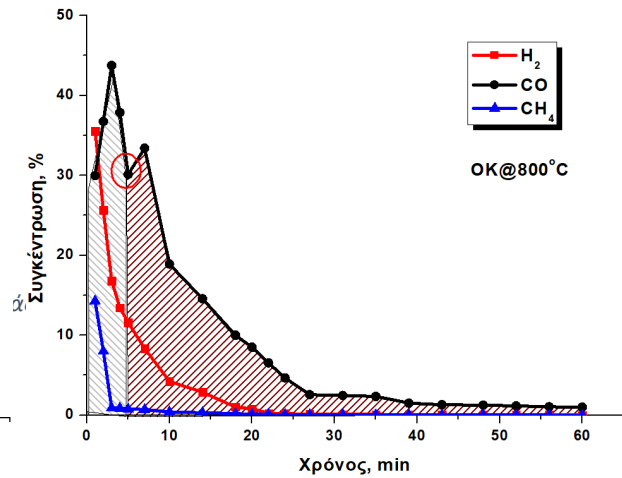
4.1.2. Αποτελέσματα πειραμάτων ελαιοπυρήνα απουσία καταλύτη

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η διαδικασία αεριοποίησης της βιομάζας μπορεί να διακριτοποιηθεί σε δύο επιμέρους στάδια: στο στάδιο της πυρόλυσης, κατά την διάρκεια του οποίου απομακρύνονται οι πτητικές ενώσεις από το μόριό της και την θερμική διάσπαση της πίσσας, και από το στάδιο της αεριοποίησης του εξανθρακώματος της. Όπως και στην αεριοποίηση του λιγνίτη το κύριο προϊόν της στο παραγόμενο αέριο σύνθεσης είναι το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Εκτός από αυτό εκλύονται μικροποσότητες υδρογόνου και μεθανίου, αέρια που οφείλονται στο στάδιο της

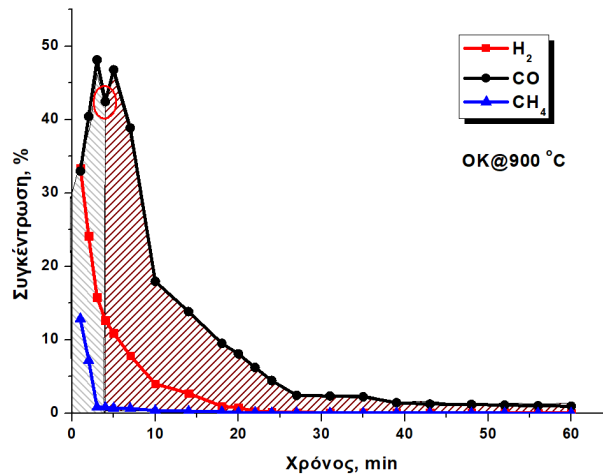
πυρόλυσης. Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αεριοποίηση της βιομάζας συνοψίζονται στον Πίνακα 6.



Διάγραμμα 12: Ποσοστιαία παραγωγή προϊόντων αερίου σύνθεσης στους 700°C χωρίς καταλύτη.



Διάγραμμα 13: Ποσοστιαία παραγωγή προϊόντων αερίου σύνθεσης στους 800°C χωρίς καταλύτη.



Διάγραμμα 14: Ποσοστιαία παραγωγή προϊόντων αερίου σύνθεσης στους 900°C χωρίς καταλύτη.

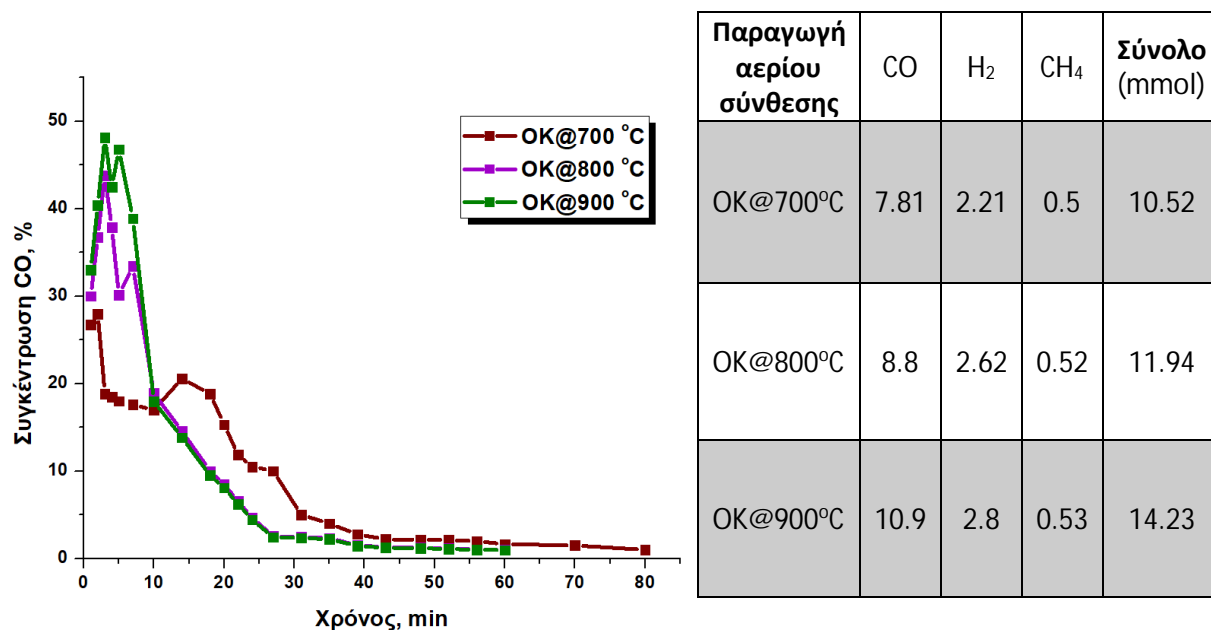
Στα Διαγράμματα 12, 13 και 14 παρατηρείται η ίδια τάση στις παραγόμενες συγκεντρώσεις των αερίων που συνιστούν το αέριο σύνθεσης όπως και με τον λιγνίτη. Πιο συγκεκριμένα είναι εμφανές ότι στους 700°C το στάδιο της πυρόλυσης φαίνεται να διαρκεί αρκετά λεπτά πριν ξεκινήσει η αντίδραση Boudouard [R10]. Όπως και στην περίπτωση του λιγνίτη, η αντίδραση Boudouard ευνοείται με την αύξηση της θερμοκρασίας λόγω της ενδόθερμης φύσης της. Έτσι είναι εμφανές στα Διαγράμματα 13 και 14 ότι το πυρολυτικό στάδιο διαρκεί λιγότερο, ενώ υπάρχει και αύξηση στην παραγωγή των προϊόντων που συνιστούν το αέριο σύνθεσης. Επίσης παρατηρείται ότι η εναλλαγή από την διεργασία της πυρόλυσης σε αυτήν της αεριοποίησης και άρα την εκκίνηση της αντίδρασης Boudouard, ξεκινάει στους 700°C το 7'-8' λεπτό, στους 800°C το 5'-7', ενώ στους 900°C το 4'-5' (Πίνακας 9).

Πίνακας 9: Λεπτό μετάβασης από το στάδιο της πυρόλυσης στο στάδιο αεριοποίησης.

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ(°C)	ΛΕΠΤΟ ΜΕΤΑΒΑΣΗΣ (MIN)
700	14'-18'
800	4'-5'
900	3'-4'

Στην παραγωγή του μεθανίου δεν παρατηρούνται ουσιαστικές διαφορές, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 10, καθώς παράγεται κυρίως κατά την φάση της πυρόλυσης η οποία όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο λιγότερο διαρκεί. Τέλος παρατηρείται μία διαφορετική κατανομή στην παραγωγή του υδρογόνου, καθώς αυτή γίνεται κυρίως κατά το στάδιο της πυρόλυσης και εκτός από αυτό οι αντιδράσεις σχηματισμού του ευνοούνται από την αύξηση της θερμοκρασίας.

Πίνακας 10: Παραγωγή αερίου σύνθεσης (mmol)-OK.



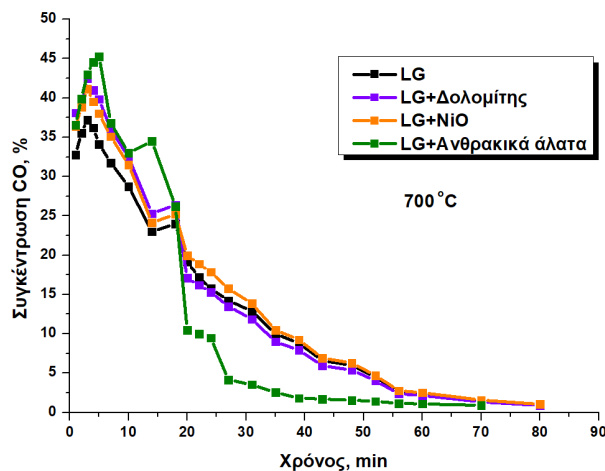
Διάγραμμα 15: Συγκέντρωση παραγόμενου CO στους 700, 800 και 900°C.

Στο Διάγραμμα 15 απεικονίζεται η σύγκριση στην παραγωγή του μονοξειδίου του άνθρακα στα τρία ισοθερμοκρασιακά πειράματα. Είναι εμφανής η επίδραση της θερμοκρασίας στην διεργασία αεριοποίησης του ελαιοπυρήνα, όπως διαπιστώθηκε προηγουμένως.

4.2. Αποτελέσματα πειραμάτων λιγνίτη παρουσία καταλύτη

Η αεριοποίηση των στερεών καυσίμων είναι μία από τις πιο καθαρές και αποδοτικές διεργασίες αξιοποίησης του λιγνίτη και της βιομάζας προς παραγωγή αέριων καυσίμων. Όπως παρατηρήθηκε στα προηγούμενα διαγράμματα, όσο υψηλότερη ήταν η θερμοκρασία της αεριοποίησης, τόσο ευνοούταν και ενισχυόταν η θερμική διάσπαση της πίσσας και διάφορων βαρέων υδρογονανθράκων,

αλλά και η παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα. Ωστόσο, η χρήση καταλυτών μπορεί να έχει ευεργετική επίδραση, αυξάνοντας την απόδοση της αεριοποίησης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η



Διάγραμμα 16: Συγκέντρωση παραγόμενου CO με χρήση καταλυτών στην αεριοποίηση του LG.

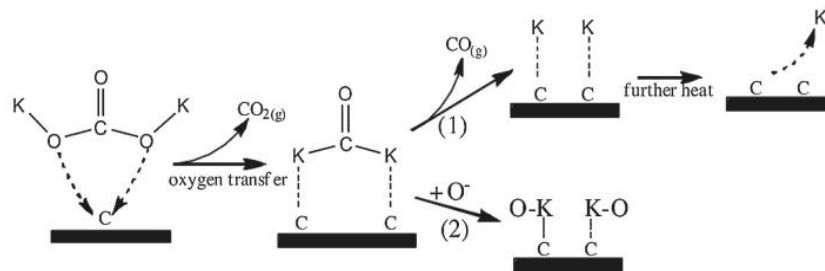
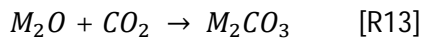
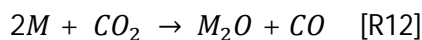
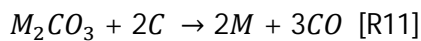
καταλυτική αεριοποίηση έχει μελετηθεί εκτεταμένα λόγω των πλεονεκτημάτων της στα οποία συγκαταλέγονται οι χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, η υψηλότερη απόδοση στην παραγωγή των επιθυμητών αερίων και η θερμική διάσπαση της πίσσας. Τρεις ήταν οι διαφορετικοί καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν: ο δολομίτης, το οξείδιο του νικελίου (NiO) και ένα εύτηκτο μίγμα ανθρακικών αλάτων, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Οι καταλύτες αυτοί αναμίχθηκαν με το εκάστοτε καύσιμο σε αναλογία 1:5 για να μελετηθεί η επίδρασή τους στην ποιοτική και ποσοτική παραγωγή του αερίου σύνθεσης.

Στο Διάγραμμα 16, το οποίο απεικονίζει την αεριοποίηση στους 700°C, παρουσιάζεται η επίδρασή τους στην παραγωγή του μονοξειδίου του άνθρακα, καθώς αποτελεί το κύριο προϊόν της αεριοποίησης. Παρατηρείται ότι οι καμπύλες των μιγμάτων *LG+Δολομίτης* και *LG+NiO* ακολουθούν ακριβώς την ίδια τάση με την καμπύλη του πρωτογενούς λιγνίτη (*LG*). Αυτό συμβαίνει καθώς στην τέφρα του λιγνίτη περιέχονται οξείδια, όπως φαίνεται στην ανάλυση *XRF*, τα οποία καταλύουν ήδη την αντίδραση και διασπούν την πίσσα. Επομένως η ύπαρξη του *NiO* δεν επηρεάζει σε σημαντικό ποσοστό τις αντιδράσεις αεριοποίησης. Εκτός από αυτό, το *NiO* αδρανοποιείται λόγω της αλληλεπίδρασης με το θείο. Από την άλλη πλευρά, ο δολομίτης ενισχύει περισσότερο την αντίδραση μετατόπισης υδραερίου (*water-gas shift*) και τις αντιδράσεις αναμόρφωσης, που στην περίπτωση της αεριοποίησης με CO_2 δεν έχει ουσιαστική επίδραση.[64,65,80] Επομένως, θα δρούσε καλύτερα ως καταλύτης στην αεριοποίηση με μέσο αεριοποίησης τον ατμό.

Όσον αφορά το εύτηκτο μίγμα ανθρακικών αλάτων, παρατηρείται ότι από την αρχή της διεργασίας ενισχύει την παραγωγή μονοξειδίου. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι η προσθήκη ανθρακικών αλάτων μπορεί να προωθήσει περαιτέρω την αντίστροφη αντίδραση *Boudouard*, μέσω του πλεονάσματος CO_2 που προκύπτει από τη θερμική διάσπαση του ανθρακικού άλατος, το οποίο

στη συνέχεια αντιδρά με τον άνθρακα με βάση κάποιων προτεινόμενων μηχανισμών από την βιβλιογραφία (Εικόνα 25). Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να σχολιαστεί το γεγονός ότι η καμπύλη του εύτηκτου μίγματος ανθρακικών αλάτων τέμνει την καμπύλη του λιγνίτη χωρίς καταλύτη. Με βάση την βιβλιογραφία τρεις είναι οι πιθανοί λόγοι στους οποίους οφείλεται αυτό. Ο πρώτος λόγος είναι επειδή αντέδρασε όλη η ποσότητα του άνθρακα που θα μπορούσε να αντιδράσει με το μέσο αεριοποίησης και έτσι να μην μπορεί να παραχθεί επιπλέον μονοξείδιο του άνθρακα. Ο δεύτερος λόγος είναι η ολική τήξη του μίγματος των ανθρακικών αλάτων που έχει ως αποτέλεσμα να καλύψει την διεπιφάνεια επαφής του λιγνίτη με το μέσο αεριοποίησης. Αυτό συμβαίνει διότι το σημείο τήξης του εύτηκτου μίγματος που χρησιμοποιήθηκε είναι περίπου οι 500°C. Ο τρίτος λόγος που μπορεί να απενεργοποιούνται τα ανθρακικά άλατα ως καταλύτες είναι λόγω της ύπαρξης των Al_2O_3 και SiO_3 που βρίσκονται στην τέφρα του λιγνίτη. Τα οξείδια αντιδρούν με το εύτηκτο μίγμα των ανθρακικών αλάτων σχηματίζοντας αλκαλικό αργιλοπυρίτιο που λειτουργεί αναχαιτιστικά προς τη διεργασία αεριοποίησης. [83]

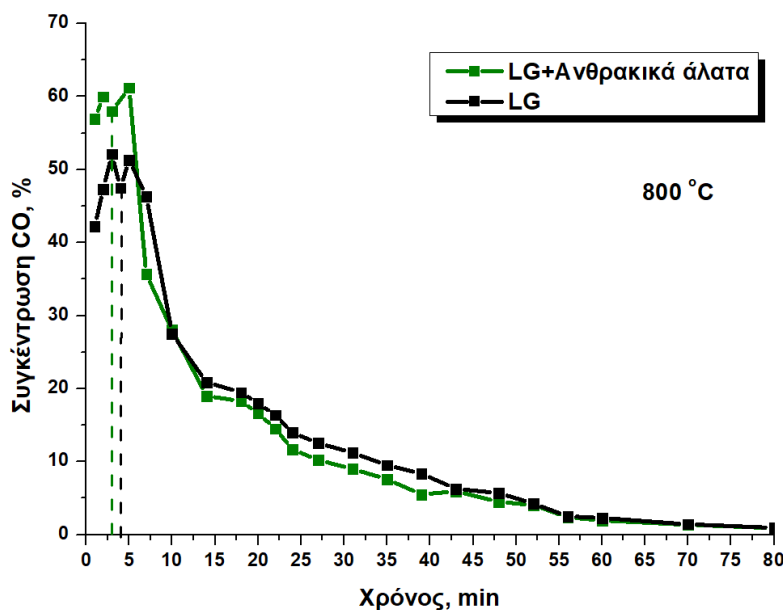
Στις παρακάτω αντιδράσεις και την Εικόνα 22 περιγράφεται ο μηχανισμός δράσης τους [45,48,82,83,87-92]



Εικόνα 25: Μηχανισμός δράσης των ανθρακικών αλάτων.

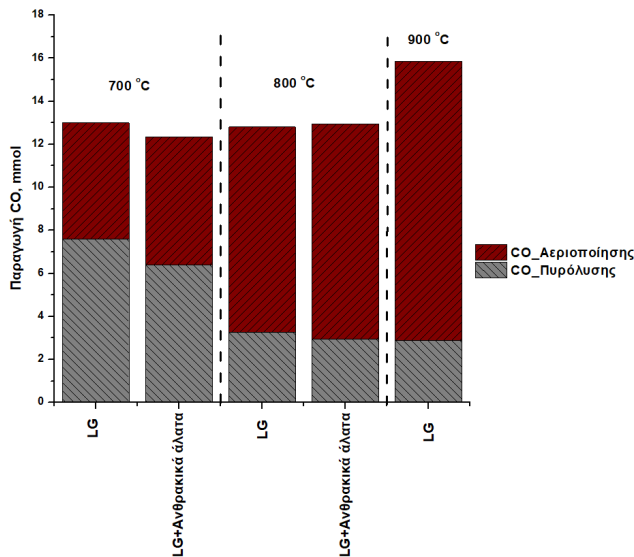
Όσον αφορά την παραγωγή του υδρογόνου, η χρήση των καταλυτών και συγκεκριμένα των ανθρακικών αλάτων δεν έχει καμία επίδραση σε αυτήν όπως φαίνεται στον Πίνακα 12. Ενώ για το CH₄, οι ποσότητες που παράγονται είναι σχεδόν αμελητέες (της τάξης του 0,6-1,3%) οπότε δεν υπάρχει κάποια επίδραση στο σχηματισμό του εξαιτίας των καταλυτών και οι όποιες μεταβολές οφείλονται κυρίως στην αύξηση της θερμοκρασίας. Η αύξηση αυτή ευνοεί τις ενδόθερμες αντιδράσεις R1, R2 και R3. Στα επόμενα πειράματα που έλαβαν μέρος, στους 800°C, μελετήθηκε μόνο η επίδραση του εύτηκτου μίγματος ανθρακικών αλάτων, διότι ήταν ο μόνος καταλύτης ο οποίος

φάνηκε να έχει κάποια επίδραση στην μετατροπή του άνθρακα προς μονοξείδιο του άνθρακα (Διάγραμμα 17). Παρατηρείται λοιπόν ότι η προσθήκη των ανθρακικών αλάτων ενισχύουν στο στάδιο της πυρόλυσης την απομάκρυνση των πτητικών και την καλύτερη διάσπαση των βαρέων υδρογονανθράκων δικαιολογώντας έτσι την αύξηση της συγκέντρωσης του CO . Εκτός από αυτό όπως αναφέρθηκε, λόγω της φύσης τους και συγκεκριμένα της διάσπασής τους επιταχύνουν την αντίδραση Boudouard.

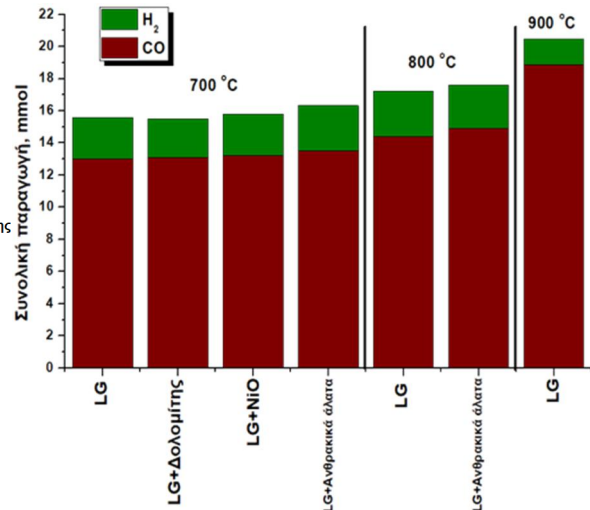


Διάγραμμα 17: Συγκέντρωση παραγόμενου CO με χρήση του εύηκτου μίγματος ανθρακικών αλάτων και του πρωτογενούς λιγνίτη στους $800^{\circ}C$.

Ένα σημείο που χρήζει αναφοράς είναι η επίδραση της θερμοκρασίας και των καταλυτών στην παραγωγή του μονοξειδίου στο στάδιο της πυρόλυσης και της αεριοποίησης. Στο Διάγραμμα 18 που απεικονίζεται η συνολική παραγωγή μονοξειδίου διακρίνονται δύο περιοχές στην εκάστοτε στήλη: η περιοχή στην οποία η παραγωγή CO οφείλεται στην πυρόλυση και η αντίστοιχη περιοχή που οφείλεται στην αεριοποίηση. Όπως μπορεί να διακρίνει κανείς, στους $700^{\circ}C$ η χρήση του μίγματος των ανθρακικών αλάτων οδήγησε την ίδια παραγωγή αερίου σύνθεσης. Η διαφορά όμως με τον πρωτογενή λιγνίτη έγκειται στο γεγονός ότι το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής οφείλεται στο στάδιο δράσης της αντίδρασης Boudouard, ενώ είχε την ίδια ποσότητα παραγόμενου CO το μερίδιο που οφείλεται στην φάση της πυρόλυσης (Διάγραμμα 18, 19). Παρατηρείται επίσης πως η ύπαρξη του μίγματος ανθρακικών αλάτων ευνοεί την αντίδραση Boudouard, όπως δείχνουν και οι αντιδράσεις R11—R13. Η παραχώρηση αυτή είναι διακριτή και πιο έντονη στις υψηλότερες θερμοκρασίες, καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό του παραγόμενου CO οφείλεται στην αντίδραση Boudouard, της οποίας ευνοείται η θερμοδυναμική και η κινητική με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 18: Συνολική παραγωγή προϊόντων που οφείλεται στο στάδιο της πυρόλυσης και της αεριοποίησης.



Διάγραμμα 19: Συνολική παραγωγή προϊόντων του αερίου σύνθεσης στις 3 διαφορετικές θερμοκρασίες και με χρήση καταλυτών.

Πίνακας 11: Παραγωγή αερίου σύνθεσης (mmol)- LG.

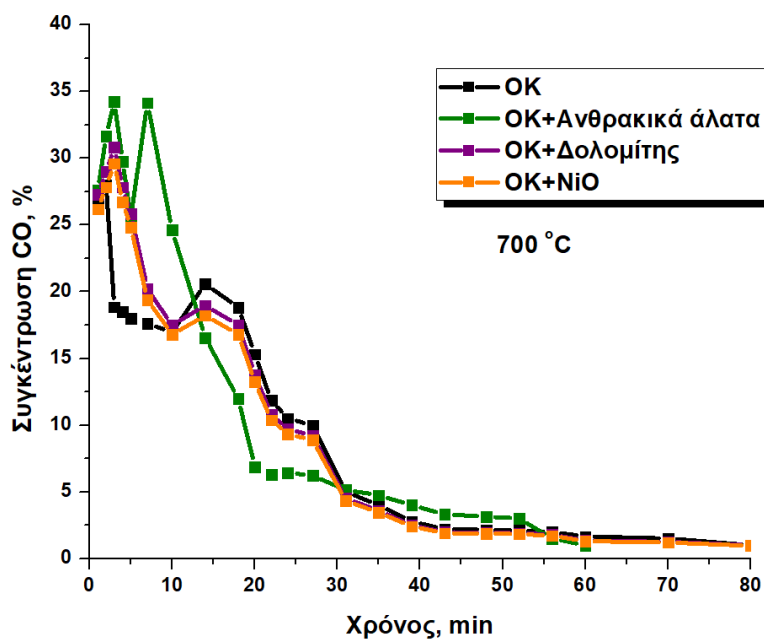
Παραγωγή αερίου σύνθεσης	CO (mmol)	H ₂ (mmol)	CH ₄ (mmol)	Σύνολο (mmol)
LG@700°C	13	2.58	0.03	15.61
LG+Δολομίτης @700°C	13.1	2.4	0.3	15.8
LG+NiO@700°C	13.2	2.6	0.3	16.1
LG+Ανθρακικά άλατα@700°C	13.5	2.82	0.02	16.34
LG@800°C	14.4	2.82	0.02	17.24
LG+Ανθρακικά άλατα@800°C	14.9	2.7	0.015	17.615
LG@900°C	18.86	1.61	0	20.47

Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται αναλυτικά οι παραγόμενες ποσότητες των επιμέρους προϊόντων σε κάθε πείραμα. Αναφορικά, η συνολική παραγωγή φαίνεται να είναι σταθερή σε ίδιες θερμοκρασίες και να αυξάνεται όσο αυξάνεται και η θερμοκρασία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στις υψηλότερες θερμοκρασίες μπορούν να διασπαστούν ευκολότερα κάποιες ενώσεις βαρέων υδρογονανθράκων όπως η πίσσα. Αίσθηση προκαλεί η σύγκριση της παραγωγής του πρωτογενούς λιγνίτη που αεριοποιείται στους 900°C με αυτήν του λιγνίτη με το εύτηκτο μίγμα ανθρακικών αλάτων στους

800°C. Αυτό σημαίνει ότι σε μία περίπτωση αεριοποίησης στην οποία θα υπήρχε συνεχόμενη παροχή καυσίμου η ίδια διεργασία και οι ίδιες παραγόμενες ποσότητες των επιθυμητών αερίων θα μπορούσαν να παραχθούν σε μικρότερη θερμοκρασία από τους 900°C. Τέλος, το μικρό κέρδος στη συνολική παραγωγή στους 900°C οφείλεται στη βελτίωση της θερμοδυναμικής της διεργασίας με την περαιτέρω διάσπαση βαρέων υδρογονανθράκων και της αντίδρασης Boudouard.

4.1.4. Ισοθερμοκρασιακά πειράματα αεριοποίησης ελαιοπυρήνα παρουσία καταλυτών

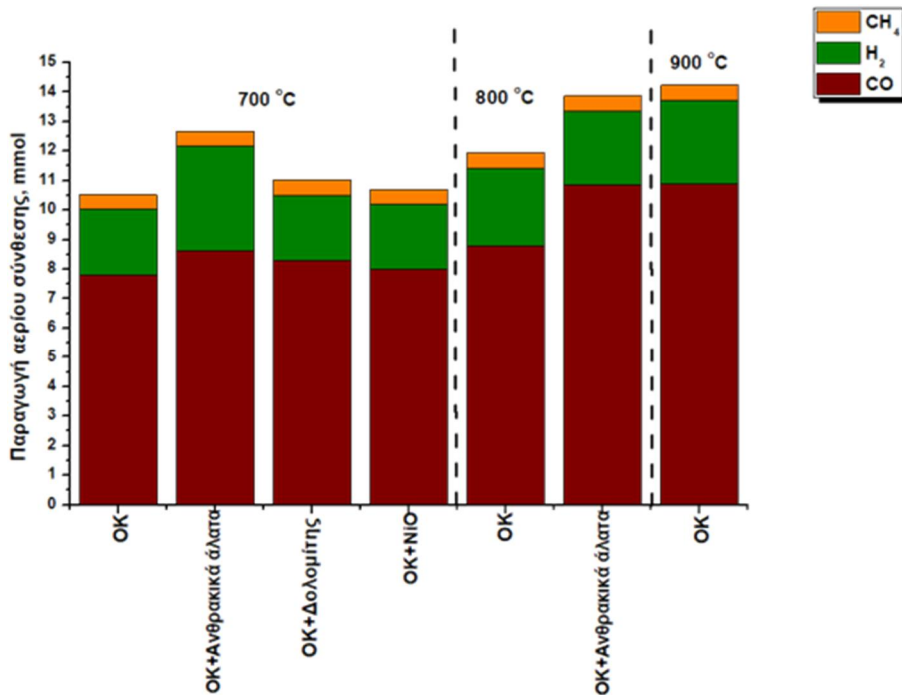
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα ισοθερμοκρασιακά πειράματα αεριοποίησης για τον ελαιοπυρήνα παρουσία καταλυτών. Τα πειράματα έδειξαν, όπως και στην περίπτωση του λιγνίτη, ότι τόσο η αύξηση στη θερμοκρασία αεριοποίησης όσο και η προσθήκη καταλύτη υπήρξαν ευεργετικές για την συνολική απόδοση της αντίδρασης της αεριοποίησης. Στα πρώτα λεπτά της διεργασίας η παραγωγή του αερίου σύνθεσης (CO και H_2) οφείλεται στην απελευθέρωση της πτητικής ύλης, αλλά και την θερμική διάσπαση της πίσσας, με βάση τις αντιδράσεις R1-R3. Η συνολική παραγωγή του αερίου σύνθεσης στους 700°C ήταν 10-11 mmol για τον ελαιοπυρήνα χωρίς καταλύτη και τα μίγματα με τους καταλύτες NiO και δολομίτη, ενώ για το εύτηκτο μίγμα η συνολική παραγωγή ανέρχεται στα 12.67 mmol, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 13. Επομένως, η παρουσία του NiO και του δολομίτη δεν επηρεάζουν την συνολική παραγωγή του αερίου σύνθεσης και κυρίως του CO . Στο Διάγραμμα 15 παρατηρείται πως αυτοί οι δύο καταλύτες επηρεάζουν μόνο την επιπλέον παραγωγή μονοξειδίου κατά το πυρολυτικό στάδιο, αλλά δεν επιταχύνουν καθόλου τις αντιδράσεις της αεριοποίησης, σε αντίθεση με το μίγμα ανθρακικών αλάτων που ενισχύουν και τις δύο φάσεις της αεριοποίησης. Και σε αυτό το σημείο παρατηρείται πως η καμπύλη με το εύτηκτο μίγμα ανθρακικών αλάτων τέμνει και διαπερνά αυτή του ελαιοπυρήνα εξαιτίας των λόγων που αναφέρθηκαν στην περίπτωση του λιγνίτη. Μία σημαντική παρατήρηση είναι πως το εύτηκτο μίγμα ανθρακικών αλάτων ευνοεί περισσότερο την αεριοποίηση του ελαιοπυρήνα σε σχέση με τον λιγνίτη. Αυτό συμβαίνει καθώς στο μόριο του λιγνίτη εμπεριέχεται περίπου 40% τέφρα στην οποία βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις τα Al_2O_3 και το SiO_2 (Πίνακας 4 και 6). Τα ανθρακικά άλατα, όπως αναφέρθηκε αντιδρούν με τα συγκεκριμένα οξείδια και αδρανοποιούνται. Αντιθέτως, στον ελαιοπυρήνα τα συγκεκριμένα οξείδια αλλά και η ίδια η τέφρα εντοπίζονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, και επομένως δεν απενεργοποιείται ο συγκεκριμένος καταλύτης [75,91,93].



Διάγραμμα 20: Ποσοστιαία παραγωγή CO με χρήση καταλυτών στην αεριοποίηση του OK.

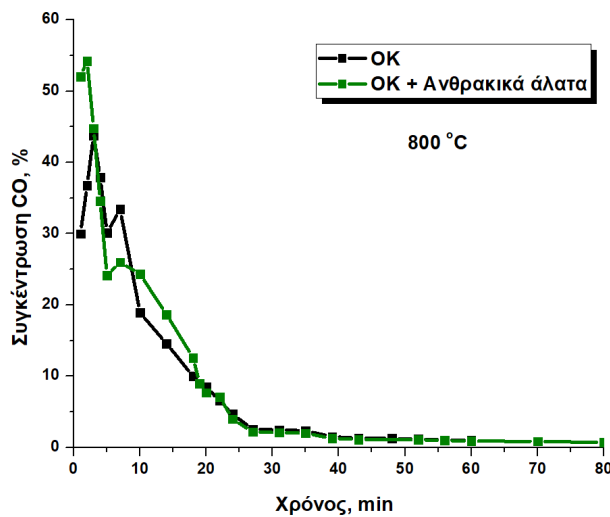
Πίνακας 12: Παραγωγή αερίου σύνθεσης (mmol)-OK.

Παραγωγή αερίου σύνθεσης	CO	H ₂	CH ₄	Σύνολο (mmol)
OK@700°C	7.81	2.21	0.5	10.52
OK+ Ανθρακικά άλατα@700°C	8.64	3.53	0.5	12.67
OK+Δολομίτης@700°C	8.31	2.2	0.5	11.01
OK+NiO@700°C	8	2.2	0.5	10.7
OK@800°C	8.8	2.62	0.52	11.94
OK+ Ανθρακικά άλατα@800°C	10.85	2.5	0.52	13.87
OK@900°C	10.9	2.8	0.53	14.23



Διάγραμμα 21: Συνολική παραγωγή προϊόντων του αερίου σύνθεσης στις 3 διαφορετικές θερμοκρασίες και με χρήση καταλυτών.

Όσον αφορά την παραγωγή υδρογόνου, με βάση τον Πίνακα 12 δεν επηρεάζεται κατά πολύ από τον καταλύτη. Συγκεκριμένα το NiO και ο δολομίτης δεν ευνοούν καθόλου την παραγωγή του, ενώ το εύτηκτο μίγμα ανθρακικών αλάτων ευνοεί αισθητά (όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 18) στα πρώτα λεπτά την παραγωγή του.



Διάγραμμα 22: Συγκέντρωση παραγόμενου CO με χρήση του εύτηκτου μίγματος ανθρακικών αλάτων και του ελαιοπυρήνα στους 800° C.

Μία σημαντική παρατήρηση είναι ότι το εύτηκτο μίγμα ανθρακικών αλάτων επιτυγχάνει την πιο γρήγορη εκκίνηση των αντιδράσεων αεριοποίησης και συγκεκριμένα της αντίδρασης Boudouard μόνο στους 700°C, ενώ αντίθετα στους 800°C δεν παίζουν κανέναν ρόλο σε αυτό παρά μόνο στη συνολική παραγωγή CO, την οποία ευνοούν (Διάγραμμα 22). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα ανθρακικά άλατα διασπούν ενώσεις του ελαιοπυρήνα κατά το πυρολυτικό στάδιο. Στους 700°C (Διάγραμμα 20) παρατηρείται σχετικά μικρό πλεόνασμα στην παραγωγή CO, σε αντίθεση με τους 800°C στους οποίους η παραγωγή σημειώνει μεγαλύτερη αύξηση. Στους 800°C έχει ευνοηθεί η τήξη του μίγματος ανθρακικών αλάτων και κατ' επέκτασιν βελτιώνεται η διεπιφάνεια επαφής του ελαιοπυρήνα με το μέσο αεριοποίησης και άρα ο ρυθμός μετατροπής του άνθρακα και η συνολική παραγωγή του αερίου σύνθεσης (Διάγραμμα 21) [75,94,95].

Η περιορισμένη δράση του NiO και του δολομίτη οφείλεται στην ύπαρξη οξειδίων μετάλλων που βρίσκονται στην τέφρα του ελαιοπυρήνα και τα οποία καταλύουν την διάσπαση της πίσσας καθώς και τις αντιδράσεις αεριοποίησης [64,65,80,81].

Ενότητα 5: Συμπεράσματα

Η ραγδαία αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, του βιοτικού επιπέδου, καθώς και της οικονομίας είναι άρρηκτα συνδεδεμένα με την εξίσου ραγδαία αύξηση των ενεργειακών αναγκών του πλανήτη. Σε παγκόσμιο επίπεδο, το μεγαλύτερο ποσοστό κάλυψης των ενεργειακών αναγκών προέρχεται από την καύση των ορυκτών καυσίμων. Η επιβάρυνση όμως που επιφέρει η αξιοποίηση των ορυκτών καυσίμων με τις παραδοσιακές μεθόδους στο περιβάλλον καθιστούν επιτακτική την ανάγκη για στροφή σε άλλες μεθόδους αξιοποίησής τους αλλά και άλλες πηγές ενέργειας όπως η βιομάζα.

Η διαχείριση των εκπομπών CO₂ κρίνεται αναγκαία για την αναχαίτιση της παγκόσμιας υπερθέρμανσης. Οι κύριες μέθοδοι για την αντιμετώπιση των εκτεταμένων εκπομπών αυτών είναι η αποθήκευση του CO₂ αλλά και η αξιοποίησή του σε διάφορες διεργασίες με την πιο σημαντική από αυτές κατά την διεργασία της αεριοποίησης, κατά την οποία αξιοποιείται ως μέσο αεριοποίησης.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η καταλυτική αεριοποίηση του πρωτογενούς λιγνίτη και της βιομάζας (ελαιοπυρήνα). Συγκεκριμένα, εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας αεριοποίησης του λιγνίτη και του ελαιοπυρήνα καθώς και η χρήση καταλυτών στην παραγωγή και κατανομή των προϊόντων της διεργασίας αεριοποίησης με χρήση CO₂ ως μέσο αεριοποίησης. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας. Οι τρεις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες στις οποίες διεξήχθησαν ήταν οι 700°C, οι 800°C και οι 900°C. Σε όλες τις περιπτώσεις το κύριο προϊόν ήταν το CO, του οποίου η παραγωγή ευνοείται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αλλά και κατά την χρήση καταλυτών. Ως δευτερεύοντα προϊόντα παρατηρήθηκαν το

H_2 και το CH_4 σε πολύ μικρότερες ποσότητες, τα οποία εκλύονται στα πρώτα λεπτά της διεργασίας, λόγω της έκλυσης της υφιστάμενης πτητικής ύλης και των αντιδράσεων διάσπασης βαρύτερων ενώσεων υδρογονανθράκων (πίσσα). Σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται μία αύξηση στην παραγωγή του CO , καθώς ευνοείται η διαδικασία απομάκρυνσης των πτητικών ενώσεων αλλά και της θερμικής διάσπασης της πίσσας. Εκτός από αυτό παρατηρήθηκε πως η μέγιστη παραγωγή συγκεντρώνεται κυρίως στα πρώτα λεπτά της διεργασίας. Η χρήση του δολομίτη και του οξειδίου του νικελίου είχε επίδραση μόνο κατά το πυρολυτικό στάδιο. Τέλος, ως βέλτιστος καταλύτης στην διεργασία της αεριοποίησης κρίθηκε το εύτηκτο μίγμα ανθρακικών αλάτων καθώς ήταν ο μόνος που ευνοούσε την όλη διεργασία αυξάνοντας την παραγωγή των αερίων που συνιστούν το αέριο σύνθεσης αλλά και τον συνολικό χρόνο αεριοποίησης.

Σε αυτό το σημείο τίθεται ένα εύλογο ερώτημα για το αν η χρήση των καταλυτών ευνοεί την συνολική διεργασία της αεριοποίησης. Με βάση τα πειραματικά δεδομένα η απάντηση δεν θα μπορούσε να μην ήταν θετική. Συγκεκριμένα τα πειράματα έδειξαν ότι η ύπαρξη του εύτηκτου μίγματος ανθρακικών αλάτων ευνόησε σε κάθε θερμοκρασία αεριοποίησης την παραγωγή CO με πιο σημαντική στην περίπτωση των $800^\circ C$ που οι ποσότητες των παραγόμενων αερίων πλησίαζαν κατά πολύ τις τιμές των προϊόντων στους $900^\circ C$ χωρίς καταλύτη. Το όφελος αυτό πιθανότατα να είναι πολύ μεγάλο σε μία διάταξη αεριοποίησης βιομηχανικής κλίμακας, καθώς ελαττώνεται το κόστος για την επίτευξη της υψηλής θερμοκρασίας, ενώ ταυτόχρονα η προσθήκη των συγκεκριμένων καταλυτών ελαχιστοποιούν τον χρόνο της συνολικής διεργασίας. Επομένως σε διατάξεις όπου η παροχή του καυσίμου γίνεται αδιάκοπα και όχι σε παρτίδες, ο εκμεταλλεόμενος χρόνος αυτός έχει τεράστια οικονομικά και ενεργειακά οφέλη.

Βιβλιογραφία

- [1] Coal Resource 2005. the Coal Resource a Comprehensive Overview of Coal the Coal Resource Where Does Coal Come From ? What Is It. World Coal Inst 2005:1–44.
- [2] WWF. Οδικός Χάρτης Μετάβασης Στη Μεταλιγνιτική Περίοδο Για Την Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας 2016:120.
- [3] BP. Statistical Review of World Energy globally consistent data on world energy markets . and authoritative publications in the field of energy The Statistical Review world of World Energy and data on world energy markets from is The Review has been providing 2020:66.
- [4] IEA. Coal 2020. 2020.
- [5] January R. Short-Term Energy Outlook Short-Term Energy Outlook 1999;1999:4–6.
- [6] Outlook AE. with projections to 2050 2021;2021.
- [7] Capuano L. International Energy Outlook 2020 (IEO2020) United States milestones in meeting global energy consumption. US Energy Inf Adm 2020;2020:1–7.
- [8] Urban F, Urban F. Energy, poverty and development. Energy Dev 2019:1–23. <https://doi.org/10.4324/9781351047487-1>.
- [9] International Energy Agency. Greece 2017 Review. Energy Policies IEA Ctries 2017.
- [10] Miranville A. IEA Bioenergy, Annual report 2019. IEA Bioenergy 2020;5:i–v.
- [11] Διαχείριση της μεταλιγνιτικής εποχής Απόψεις και Θέσεις της Επιτροπής Ενέργειας της Ακαδημίας Αθηνών 2021:1–10.
- [12] Karasmanaki E, Ioannou K, Katsaounis K, Tsantopoulos G. The attitude of the local community towards investments in lignite before transitioning to the post-lignite era: The case of Western Macedonia, Greece. Resour Policy 2020;68:101781. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2020.101781>.
- [13] Schulze ED, Luysaert S, Ciais P, Freibauer A, Janssens IA, Soussana JF, et al. Importance of methane and nitrous oxide for Europe’s terrestrial greenhouse-gas balance. Nat Geosci 2009;2:842–50. <https://doi.org/10.1038/ngeo686>.
- [14] Schneider UA, McCarl BA, Schmid E. Agricultural sector analysis on greenhouse gas mitigation in US agriculture and forestry. Agric Syst 2007;94:128–40. <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2006.08.001>.
- [15] “Climate Change Indicators: Atmospheric Concentrations of Greenhouse Gases,” Atmospheric

- Concentrations of Greenhouse Gases, 2016 n.d. <https://www.epa.gov/climate-indicators/climate-change-indicators-atmospheric-concentrations-greenhouse-gases>.
- [16] IPCC. Proposed outline of the special report in 2018 on the impacts of global warming of 1.5 °C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways , in the context of strengthening the global response to the threat of climate cha. *Ippc - Sr15* 2018;2:17–20.
- [17] Podkówka Z, Čermák B, Podkówka W, Brouček J. Greenhouse gas emissions from cattle. *Ekol Bratislava* 2015;34:82–8. <https://doi.org/10.1515/eko-2015-0009>.
- [18] Average Temperature anomaly, Global. Hadley Cent 2019. <https://crudata.uea.ac.uk/cru/data/temperature/>.
- [19] Watch CCDE via. C. Total greenhouse gas emissions n.d.
- [20] Medunić G, Mondol D, Rađenović A, Nazir S. Review of the latest research on coal, environment, and clean technologies. *Rud Geol Naft Zb* 2018;33:13–21. <https://doi.org/10.17794/rgn.2018.3.2>.
- [21] Author CL, Authors L, Authors C. Annex I n.d.
- [22] European Commission. Paris Agreement n.d. https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_el.
- [23] European Commission. Green Deal 2020. https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_el.
- [24] Climate Action Tracker (based on national policies. 2019.
- [25] Mac Dowell N, Fennell PS, Shah N, Maitland GC. The role of CO2 capture and utilization in mitigating climate change. *Nat Clim Chang* 2017;7:243–9. <https://doi.org/10.1038/nclimate3231>.
- [26] World Resources Institute 2020. <https://www.wri.org/>.
- [27] Aaheim HA, Brekke KA, Lystad T, Torvanger A. The trade-off between short- and long-lived greenhouse gases under uncertainty and learning 2001:20.
- [28] Ο Ελληνικός Ενεργειακός Τομέας 2019.
- [29] Μελέτη Ανάλυσης Και Σχεδιασμού Του Ελληνικου Ενεργειακού Συστήματος Για Την Περίοδο 2017 -2035 Φεβρουάριος 2017.
- [30] Αθήνα, Νοεμβριος 2019.

- [31] Pang X, Mörtberg U, Brown N. Energy models from a strategic environmental assessment perspective in an EU context — What is missing concerning renewables ? *Renew Sustain Energy Rev* 2014;33:353–62. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.02.005>.
- [32] ΚΑΡΝΑΒΑΣ Ν, ΑΓΓΕΛΟΣ Λ, ΜΑΡΝΕΛΛΟΣ Γ. ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ - ΑΕΙΦΟΡΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑ. ΤΖΙΟΛΑ; n.d.
- [33] Lampropoulos A, Kaklidis N, Athanasiou C, Montes-Morán MA, Arenillas A, Menéndez JA, et al. Effect of Olive Kernel thermal treatment (torrefaction vs. slow pyrolysis) on the physicochemical characteristics and the CO₂ or H₂O gasification performance of as-prepared biochars. *Int J Hydrogen Energy* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.230>.
- [34] Scarlat N, Fahl F, Lugato E, Monforti-Ferrario F, Dallemand JF. Integrated and spatially explicit assessment of sustainable crop residues potential in Europe. *Biomass and Bioenergy* 2019;122:257–69. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.021>.
- [35] Alatzas S, Moustakas K, Malamis D, Vakalis S. Biomass potential from agricultural waste for energetic utilization in Greece. *Energies* 2019;12. <https://doi.org/10.3390/en12061095>.
- [36] Αθανάσιος Λ, Χρυσοβαλάντης Χ, Παναγιώτα Π, Μιχάλης Κ, Γεώργιος ΕΜ. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΛΙΓΝΙΤΗ ΚΑΙ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ ΥΠΟ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ CO₂. 12^ο Εθνικό Συνέδριο για τις ήπιες μορφές ενέργειας, Θεσσαλονίκη: 2021.
- [37] Regional Energy Agency of Central Macedonia. Market of Olive Residues for Energy. *Intell Energy Eur* 2008:1–66.
- [38] Rafiee A, Rajab Khalilpour K, Milani D, Panahi M. Trends in CO₂ conversion and utilization: A review from process systems perspective. *J Environ Chem Eng* 2018;6:5771–94. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.065>.
- [39] Karimi F, Khalilpour R. Evolution of carbon capture and storage research: Trends of international collaborations and knowledge maps. *Int J Greenh Gas Control* 2015;37:362–76. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.04.002>.
- [40] Pamenter S, Myers RJ. Decarbonizing the cementitious materials cycle: A whole-systems review of measures to decarbonize the cement supply chain in the UK and European contexts. *J Ind Ecol* 2021;2012:1–18. <https://doi.org/10.1111/jiec.13105>.
- [41] Muradov N. Industrial utilization of CO₂: A win-win solution. vol. 22. Springer; 2014. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0545-4_9.
- [42] Huang CH, Tan CS. A review: CO₂ utilization. *Aerosol Air Qual Res* 2014;14:480–99.

<https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.10.0326>.

- [43] Ramesh Reddy N, Bharagav U, Kumari MM, Cheralathan KK, Ojha PK, Shankar M V., et al. Inclusion of low cost activated carbon for improving hydrogen production performance of TiO₂ nanoparticles under natural solar light irradiation. *Ceram Int* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.187>.
- [44] International Energy Agency. Putting CO₂ to Use. *Energy Rep* 2019;86.
- [45] Xiaoding X, Moulijn JA. Mitigation of CO₂ by chemical conversion: Plausible chemical reactions and promising products. *Energy and Fuels* 1996;10:305–25. <https://doi.org/10.1021/ef9501511>.
- [46] Sikarwar VS, Zhao M, Fennell PS, Shah N, Anthony EJ. Progress in biofuel production from gasification. *Prog Energy Combust Sci* 2017;61:189–248. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.04.001>.
- [47] Kumar A, Jones DD, Hanna MA. Thermochemical biomass gasification: A review of the current status of the technology. *Energies* 2009;2:556–81. <https://doi.org/10.3390/en20300556>.
- [48] Renganathan T, Yadav M V., Pushpavanam S, Voolapalli RK, Cho YS. CO₂ utilization for gasification of carbonaceous feedstocks: A thermodynamic analysis. *Chem Eng Sci* 2012;83:159–70. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.04.024>.
- [49] Roos CJ. Clean Heat and Power Using Biomass Gasification for Industrial and Agricultural Projects. *Program* 2009;2008.
- [50] Öztürk M, Özek N, Yüksel YE. Gasification of various types of tertiary coals : A sustainability approach 2012;56:157–65. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2011.11.008>.
- [51] You S, Ok YS, Tsang DCW, Kwon EE, Wang CH. Towards practical application of gasification: a critical review from syngas and biochar perspectives. *Crit Rev Environ Sci Technol* 2018;48:1165–213. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1518860>.
- [52] Thattai AT, Oldenbroek V, Schoenmakers L, Woudstra T, Aravind P V. Towards retrofitting integrated gasification combined cycle (IGCC) power plants with solid oxide fuel cells (SOFC) and CO₂ capture – A thermodynamic case study. *Appl Therm Eng* 2017;114:170–85. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.11.167>.
- [53] Mauerhofer AM, Müller S, Bartik A, Benedikt F, Fuchs J, Hammerschmid M, et al. Conversion of CO₂ during the DFB biomass gasification process 2020.
- [54] Ahmed I, Gupta AK. Characteristics of cardboard and paper gasification with CO₂. *Appl Energy*

- 2009;86:2626–34. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.04.002>.
- [55] Thomson R, Kwong P, Ahmad E, Nigam KDP. ScienceDirect Clean syngas from small commercial biomass gasifiers ; a review of gasifier development , recent advances and performance evaluation. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:21087–111. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.160>.
- [56] Heidenreich S, Foscolo PU. New concepts in biomass gasification. *Prog Energy Combust Sci* 2015;46:72–95. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2014.06.002>.
- [57] Sataloff RT, Johns MM, Kost KM. No 主観的健康感を中心とした在宅高齢者における健康関連指標に関する共分散構造分析Title n.d.
- [58] Sharma HB, Panigrahi S, Sarmah AK, Dubey BK. *Jo ur na l P re of. Sci Total Environ* 2019;135907. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116843>.
- [59] Ahmed I, Gupta AK. Evolution of syngas from cardboard gasification. *Appl Energy* 2009;86:1732–40. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.11.018>.
- [60] Ahmed I, Gupta AK. Evolution of syngas from cardboard gasification. *Appl Energy* 2009;86:1732–40. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.11.018>.
- [61] Ranzi E, Faravelli T, Manenti F. Pyrolysis, Gasification, and Combustion of Solid Fuels. *Adv Mar Biol Vol 35* 2016;49:1–94. <https://doi.org/10.1016/bs.ache.2016.09.001>.
- [62] Oil R, Cake P. Carbon Dioxide Gasification Kinetics of Char from 2020:1–12.
- [63] Chan YH, Cheah KW, How BS, Loy ACM, Shahbaz M, Singh HKG, et al. An overview of biomass thermochemical conversion technologies in Malaysia. *Sci Total Environ* 2019;680:105–23. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.211>.
- [64] Sutton D, Kelleher B, Ross JRH. biomass gasification ž / ž / 2001.
- [65] Zhang B, Zhang L, Yang Z, He Z. An experiment study of biomass steam gasification over NiO/Dolomite for hydrogen-rich gas production. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:76–85. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.044>.
- [66] European Commission. Review of bioenergy projects implemented under IEE II. 2016.
- [67] Gironès VC, Moret S, Peduzzi E, Nasato M, Maréchal F. Optimal use of biomass in large-scale energy systems: Insights for energy policy. *ECOS 2016 - Proc 29th Int Conf Effic Cost, Optimisation, Simul Environ Impact Energy Syst* 2016;137.
- [68] Sikarwar VS, Zhao M. Biomass Gasification. *Encycl Sustain Technol* 2017:205–16.

- <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10533-0>.
- [69] Sarangi PK, Nanda S, Mohanty P. Recent advancements in biofuels and bioenergy utilization. 2018. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-1307-3>.
- [70] Wang D, Yuan W, Ji W. Char and char-supported nickel catalysts for secondary syngas cleanup and conditioning. *Appl Energy* 2011;88:1656–63. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.11.041>.
- [71] Abu El-Rub Z, Bramer EA, Brem G. Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes. *Ind Eng Chem Res* 2004;43:6911–9. <https://doi.org/10.1021/ie0498403>.
- [72] Nzihou A, Stanmore B, Sharrock P. A review of catalysts for the gasification of biomass char, with some reference to coal. *Energy* 2013;58:305–17. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.05.057>.
- [73] Shen Y, Ding M, Ge X, Chen M. Catalytic CO₂ Gasification of Rice Husk Char for Syngas and Silica-Based Nickel Nanoparticles Production. *Ind Eng Chem Res* 2015;54:8919–28. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02677>.
- [74] Font Palma C. Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review. *Appl Energy* 2013;111:129–41. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.082>.
- [75] Furusjö E, Ma C, Ji X, Carvalho L, Lundgren J, Wetterlund E. Alkali enhanced biomass gasification with in situ S capture and novel syngas cleaning. Part 1: Gasifier performance. *Energy* 2018;157:96–105. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.05.097>.
- [76] Valderrama Rios ML, González AM, Lora EES, Almazán del Olmo OA. Reduction of tar generated during biomass gasification: A review. *Biomass and Bioenergy* 2018;108:345–70. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.12.002>.
- [77] Berrueco C, Montané D, Matas Güell B, del Alamo G. Effect of temperature and dolomite on tar formation during gasification of torrefied biomass in a pressurized fluidized bed. *Energy* 2014;66:849–59. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.12.035>.
- [78] Sansaniwal SK, Pal K, Rosen MA, Tyagi SK. Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;72:363–84. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.038>.
- [79] Dayton D. Review of the literature on catalytic biomass tar destruction; NREL/TP- 510-32815. Golden, CO; NREL; 2002. Natl Renew Energy Lab 2002:28.
- [80] Islam MW. A review of dolomite catalyst for biomass gasification tar removal. *Fuel* 2020;267.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117095>.

- [81] Devi L, Ptasiński KJ, Janssen FJJG, Van Paasen SVB, Bergman PCA, Kiel JHA. Catalytic decomposition of biomass tars: Use of dolomite and untreated olivine. *Renew Energy* 2005;30:565–87. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2004.07.014>.
- [82] Klopper L, Strydom CA, Bunt JR. Influence of added potassium and sodium carbonates on CO₂ reactivity of the char from a demineralized inertinite rich bituminous coal. *J Anal Appl Pyrolysis* 2012;96:188–95. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.04.005>.
- [83] Abdalazeez A, Li T, Wang W, Abuelgasim S. A brief review of CO₂ utilization for alkali carbonate gasification and biomass/coal co-gasification: Reactivity, products and process. *J CO₂ Util* 2021;43. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101370>.
- [84] Scaccia S. Investigation on NiO solubility in binary and ternary molten alkali metal carbonates containing additives. *J Mol Liq* 2005;116:67–71. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2004.07.078>.
- [85] Analysis P, Matter V, Content C, Basu P. Biomass Characteristics Assessing fuels for gasification 2018.
- [86] Bielowicz B, Misiak J. The impact of Coal's petrographic composition on its suitability for the gasification process: The example of Polish deposits. *Resources* 2020;9. <https://doi.org/10.3390/RESOURCES9090111>.
- [87] Mizuhata M, Harada Y, Cha G, Béléké AB, Deki S. Physicochemical Properties of Molten Alkali Metal Carbonates Coexisting with Inorganic Powder. *J Electrochem Soc* 2004;151:E179. <https://doi.org/10.1149/1.1688798>.
- [88] Glenn MJ, Allen JA, Donne SW. Carbon Gasification from a Molten Carbonate Eutectic. *Energy Technol* 2019;7:1–12. <https://doi.org/10.1002/ente.201900602>.
- [89] Wen WY. Mechanisms of Alkali Metal Catalysis in the Gasification of Coal, Char, or Graphite. *Catal Rev* 1980;22:1–28. <https://doi.org/10.1080/03602458008066528>.
- [90] Jalalabadi T, Moghtaderi B, Allen J. Thermochemical Conversion of Biomass in the Presence of Molten Alkali-Metal Carbonates under Reducing Environments of N₂ and CO₂. *Energies* 2020;13. <https://doi.org/10.3390/en13205395>.
- [91] Glenn M. An Investigation into Alkali Metal Carbonate Mixtures for Application in Direct Carbon Fuel Cells 2017.
- [92] Renganathan T, Yadav M V, Pushpavanam S, Voolapalli RK, Cho YS. CO₂ utilization for gasification of carbonaceous feedstocks: A thermodynamic analysis. *Chem Eng Sci*

2012;83:159–70. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.04.024>.

- [93] Abdalazeez A, Li T, Wang W, Abuelgasim S. A brief review of CO₂ utilization for alkali carbonate gasification and biomass/coal co-gasification: Reactivity, products and process. *J CO₂ Util* 2021;43:101370. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101370>.
- [94] Zhu C, Maduskar S, Paulsen AD, Dauenhauer PJ. Alkaline-Earth-Metal-Catalyzed Thin-Film Pyrolysis of Cellulose. *ChemCatChem* 2016;8:818–29. <https://doi.org/10.1002/cctc.201501235>.
- [95] Widjaya ER, Chen G, Bowtell L, Hills C. Gasification of non-woody biomass: A literature review. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;89:184–93. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.023>.