

## **Αεριοποίηση εξανθρακωμάτων ελαιοπυρήνα προς παραγωγή αερίου σύνθεσης με χρήση CO<sub>2</sub> ή H<sub>2</sub>O ως μέσων αεριοποίησης**

N. Κακλίδης<sup>1,2\*</sup>, M. Λυκάκη<sup>3</sup>, M. Κονσολάκης<sup>3</sup> και Γ.Ε. Μαρνέλλος<sup>1,2,4</sup>

<sup>1</sup> Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, 50100, Κοζάνη

<sup>2</sup> Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, 50100, Κοζάνη

<sup>3</sup> Σχολή Μηχανικών Παραγωγής & Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης, 73100, Χανιά, Ελλάδα

<sup>4</sup> Ινστιτούτο Διεργασιών & Ενεργειακών Πόρων, ΕΚΕΤΑ, 57001, Θέρμη-Θεσσαλονίκη

---

### **ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η παγκόσμια ζήτηση ενέργειας αυξάνεται με εκθετικό ρυθμό, η οποία αναμένεται να προσεγγίσει τα 1000 EJ μέχρι το 2050<sup>1</sup>. Η βιομάζα αποτελεί τη μοναδική πηγή ανανεώσιμου άνθρακα με ουδέτερο κύκλο CO<sub>2</sub>, η οποία δύναται σταδιακά να υποκαταστήσει τη χρήση των ορυκτών καυσίμων για παραγωγή ενέργειας, ειδικότερα αν αντιμετωπιστούν τα προβλήματα που σχετίζονται με την εξασφάλιση της τροφοδοσίας<sup>1,2</sup>. Ως εγχώρια διαθέσιμη πρώτη ύλη είναι κατάλληλη για επεξεργασία μέσω θερμοχημικών ή βιολογικών διεργασιών, όπως η καύση, η πυρόλυση, η αεριοποίηση και η αναερόβια χώνευση, αντίστοιχα.

Η αεριοποίηση αποτελεί μίας από τις βασικότερες τεχνολογίες θερμοχημικής επεξεργασίας της βιομάζας με χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, καθώς μετατρέπει αποτελεσματικά την στερεή πρώτη ύλη σε αέριο σύνθεσης, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω για συμπαραγωγή σε διατάξεις κυψελών καυσίμου<sup>3</sup>. Η αεριοποίηση της βιομάζας συνήθως λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες μεταξύ 700 και 1200 °C, χρησιμοποιώντας αέρα, οξυγόνο, υδρατμούς, CO<sub>2</sub> ή κατάλληλα μείγματα αυτών ως μέσα αεριοποίησης, και οδηγεί στην παραγωγή αερίου καυσίμου, το οποίο αποτελείται κυρίως από H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> και άλλους υδρογονάνθρακες. Η χρήση υδρατμών ως μέσου αεριοποίησης ενισχύει τον σχηματισμό H<sub>2</sub> και παράγει βιοαέριο υψηλής θερμοαντικής αξίας, όμως λόγω της ενδοθερμικότητας της διεργασίας υπάρχουν υψηλές θερμικές απαιτήσεις<sup>4</sup>. Η χρήση CO<sub>2</sub> ως παράγοντα αεριοποίησης οδηγεί κυρίως σε παραγωγή CO έχοντας εξίσου υψηλές θερμικές απαιτήσεις όμως αποτελεί μία ενδεδειγμένη μέθοδο επαναχρησιμοποίησης των εκπομπών CO<sub>2</sub><sup>5</sup>. Έχουν διεξαχθεί αρκετές μελέτες για την αεριοποίηση διαφόρων τύπων βιομάζας όπως τα απορρίμματα επεξεργασίας ξυλείας, υπολείμματα αγροτικών καλλιεργειών και δασικών εκμεταλλεύσεων, κα.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η αεριοποίηση ελαιοπυρήνα (ΜΥΛΟΙ ΚΡΗΤΗΣ, Χανιά, Κρήτη) προς παραγωγή αερίου σύνθεσης με χρήση CO<sub>2</sub> ή H<sub>2</sub>O ως μέσων αεριοποίησης. Για λόγους σύγκρισης μελετήθηκε η δραστηριότητα τόσο του πρωτόγενους ελαιοπυρήνα όσο και του βιοεξανθρακώματος αυτού, προερχόμενο από τη θερμική επεξεργασία του ελαιοπυρήνα παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας στους 500°C. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των προς μελέτη καυσίμων προσδιορίστηκαν διαμέσου διαφόρων τεχνικών χαρακτηρισμού και αλληλοσυσχετίστηκαν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των πειραμάτων ενεργότητας.

### **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

#### **Παραγωγή και απόδοση βιοεξανθρακώματος**

Για την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος χρησιμοποιήθηκε πρωτογενής ελαιοπυρήνας (ΟΚ) με κοκκομετρία 0.2 – 3 mm, ο οποίος αρχικά ξηράνθηκε για 16 h στους 120 °C. Στην συνέχεια 75 gr του δείγματος ΟΚ εισήχθησαν σε σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα, ο οποίος τοποθετήθηκε σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών για τη θερμική επεξεργασία της βιομάζας.

Η θερμοκρασία κατεργασίας που επιλέχθηκε ήταν 500 °C (ήπια εξανθράκωση), η οποία προέκυψε ως η βέλτιστη θερμοκρασία μετά από προκαταρκτικά πειράματα εξανθράκωσης που έλαβαν χώρα στους 300, 500 και 800°C, ενώ το αντίστοιχο δείγμα συμβολίζεται ως OK500. Η θερμική επεξεργασία έλαβε χώρα υπό ροή N<sub>2</sub> (250 cm<sup>3</sup>/min) και ρυθμό θέρμανσης 20 °C/min, ως την τελική θερμοκρασία εξανθράκωσης, η οποία διατηρούνταν σταθερή για 1 h. Στην συνέχεια το δείγμα ψύχθηκε με φυσικό τρόπο υπό την ίδια ροή N<sub>2</sub>. Για τον υπολογισμό της απόδοσης εξανθράκωσης, ζυγίζονταν το στερεό υπόλειμμα καθώς και τα υγρά προϊόντα που προέκυπταν από τους συμπυκνώσιμους ατμούς, ενώ η απόδοση προς αέρια προϊόντα προέκυπτε από τη διαφορά του αρχικού βάρους της πρωτογενούς βιομάζας OK και του βάρους των στερεών και υγρών κλασμάτων της εξανθράκωσης.

### Χαρακτηρισμός καυσίμων

Τόσο το πρωτογενές καύσιμο (OK) όσο και το παραγόμενο βιοεξανθράκωμα (OK500) χαρακτηρίστηκαν ως προς τη χημική σύσταση, τη κρυσταλλική δομή (XRD), το πορώδες (BET), τη μορφολογία (SEM), τη κατανομή μεγέθους σωματιδίων (PSD) και τη θερμική τους συμπεριφορά (TGA) υπό ροή N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και αέρα.

### Αξιολόγηση ενεργότητας καυσίμων

Η αξιολόγηση της ενεργότητας αεριοποίησης των βιοκαυσίμων πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης σχήματος U (ID = 0.8 cm) από χαλαζία. Η ποσότητα του καυσίμου που χρησιμοποιούνταν στα πειράματα αεριοποίησης ήταν 100 mg. Ως μέσα αεριοποίησης χρησιμοποιήθηκαν καθαρό CO<sub>2</sub> και μίγμα H<sub>2</sub>O/He σε συγκέντρωση 10 % κ.ο., ενώ και στις δύο περιπτώσεις ο ογκομετρικός ρυθμός ροής ανέρχονταν σε 30 cm<sup>3</sup>/min. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος από 300-950 °C με σταθερό ρυθμό θέρμανσης 2 °C/min. Η ανάλυση των αερίων προϊόντων πραγματοποιήθηκε με χρήση αερίου χρωματογράφου (SHIMADZU 14B). Πριν από τους χαρακτηρισμούς και την αξιολόγηση ενεργότητας των βιοκαυσίμων όλα τα δείγματα ξηράνθηκαν σε μύλο κονιάματος και κοσκινίστηκαν σε εύρος μεγέθους σωματιδίων 100 – 200 μm.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός καυσίμων

Στον Πίνακα 1 αποτυπώνεται η στοιχειακή και προσεγγιστική ανάλυση τόσο του πρωτογενούς καυσίμου όσο και του παραγόμενου βιοεξανθράκωματος στους 500°C. Παρατηρείται ότι στο θερμικά επεξεργασμένο δείγμα υπάρχει έκλυση πτητικών, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκέντρωση της ανόργανης ύλης. Παράλληλα η θερμική επεξεργασία οδηγεί σε αύξηση της %κ.β. σύστασης σε άνθρακα συνοδευόμενη από σημαντική πτώση της περιεκτικότητας σε O και H. Η περιεκτικότητα σε S ήταν σχεδόν μηδενική και στα δύο δείγματα.

**Πίνακας 1.** Στοιχειακή, προσεγγιστική ανάλυση και θερμογόνος δύναμη των καυσίμων.

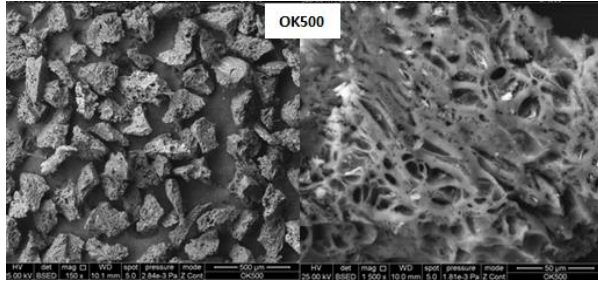
	Στοιχειακή ανάλυση (κ.β.%)					Προσεγγιστική ανάλυση (κ.β.%)				Θερμογόνος Δύναμη (Kcal/kg) d.b. SF	
	C	H	N	O	S	Υγρασία	Τέφρα	Πτητική ύλη (d.b.)	Σταθερός άνθρακας	HHV	LHV
OK	50.2	5.9	0.7	40.2	0.02	7.4	2.9	75.8	13.9	4785	4497
OK500	81.9	2.9	0.8	8.0	0.0	4.5	6.4	15.0	74.1	7437	7294

Η ανάλυση της πορώδους δομής των βιοκαυσίμων (Πίνακας 2) έδειξε ότι η θερμική επεξεργασία του πρωτογενή ελαιοπυρήνα (OK) οδηγεί σε βιοεξανθράκωμα με μεγαλύτερο πορώδες (52% για το δείγμα OK500 έναντι 11% για το δείγμα OK), το οποίο επιβεβαιώνεται και από την διαφορά που καταγράφεται στον όγκο των πόρων, όπου το δείγμα OK διαθέτει όγκο πόρων ίσο με 0.09 cm<sup>3</sup>/g ενώ στο δείγμα OK500 ο αντίστοιχος όγκος πόρων ανέρχεται

σε 0.7 cm<sup>3</sup>/g, λόγω της σημαντικής αύξησης του όγκου των μακρο-πόρων. Ωστόσο και στις δύο περιπτώσεις η ειδική επιφάνεια που μετρήθηκε με την μέθοδο BET ήταν < 10 m<sup>2</sup>/g.

**Πίνακας 2.** Χαρακτηριστικά πορώδους δομής των προς μελέτη καυσίμων.

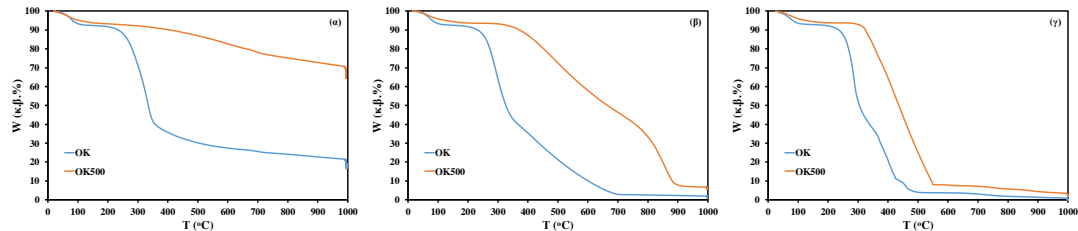
	$d_{He}$ (g/cc)	$d_{Hg}$ (g/cc)	Porosity (%)	$V_p$ (cc/g)	$V_{meso}$ (cc/g)	$V_{macro}$ (cc/g)	$V_{micro}$ (cc/g)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
OK	1.45	1.29	11	0.09	0.03	0.06	0.00	<10
OK500	1.42	0.68	52	0.70	0.16	0.54	0.00	<10



**Σχήμα 1.** Εικόνες SEM του δείγματος OK500.

Το Σχ. 1 απεικονίζει εικόνες SEM του δείγματος OK500 σε διαφορετική μεγένθυση, όπου φαίνεται ότι τα σωματίδια έχουν ακανόνιστο σχήμα με στρογγυλεμένες άκρες. Από την ανάλυση EDX προκύπτει ότι τα μεταλλικά στοιχεία είναι ομοιογενώς καταναμημένα με τη μορφή συσσωματωμάτων και αποτελούνται κυρίως από ενώσεις Ca και K, σε συμφωνία με την ανάλυση της τέφρας

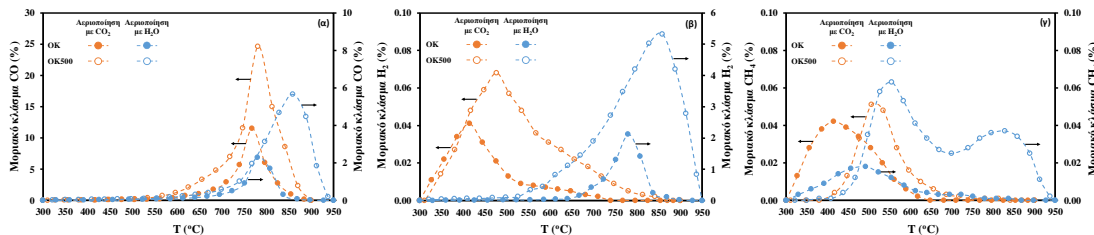
του δείγματος OK. Στο Σχ. 2 παρουσιάζονται οι μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης TGA παρουσία ατμόσφαιρας N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και αέρα. Παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη απώλεια βάρους σημειώνεται στο πρωτογενές δείγμα, η οποία οφείλεται στο υψηλότερο ποσοστό των πτητικών. Στην περίπτωση αντιδρώντος ατμόσφαιρας η απώλεια βάρους και για τα δύο δείγματα προσεγγίζει σχεδόν το 100%, ενώ στην περίπτωση του αέρα το ποσοστό αυτό επιτυγχάνεται ήδη από τους 550 °C.



**Σχήμα 2.** Θερμοσταθμική ανάλυση βιοκαυσίμων σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> (α), CO<sub>2</sub> (β), αέρα (γ).

### Μελέτη αναμόρφωσης βιομάζας/βιοεξανθρακωμάτων

Στο Σχ. 3 παρουσιάζεται η % συγκέντρωση των παραγόμενων αέριων προϊόντων (CO, H<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) ως προς τη θερμοκρασία κατά τη μελέτη της αεριοποίησης των δειγμάτων χρησιμοποιώντας ως μέσα αεριοποίησης 100% κ.ο. CO<sub>2</sub> και 10% κ.ο. H<sub>2</sub>O/He. Στην περίπτωση της χρήσης CO<sub>2</sub> το κυριότερο προϊόν ήταν το CO, η παραγωγή του οποίου αυξάνεται απότομα σε θερμοκρασίες άνω των 700 °C όπου ευνοείται η αντίστροφη αντίδραση Boudouard<sup>6</sup>.



**Σχήμα 3.** Παραγωγή CO (α), H<sub>2</sub> (β) και CH<sub>4</sub> (γ) κατά την αεριοποίηση του ελαιοπυρήνα (OK) και του βιοεξανθρακώματος στους 500 °C (OK500). Συνθήκες αντίδρασης: 100 mg καυσίμου, Μέσο αεριοποίησης: 100 kPa CO<sub>2</sub> ή 10 kPa H<sub>2</sub>O με ροή 30 ml/min.

Επιπλέον σε σχετικά ενδιάμεσες θερμοκρασίες παρατηρήθηκε η παραγωγή μικρών ποσοτήτων  $H_2$  και  $CH_4$ , η οποία πιθανόν να προέρχεται από την εναπομείνουσα πτητική ύλη των δειγμάτων και από αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση. Γενικά παρατηρήθηκε ότι η θερμική επεξεργασία της πρωτογενούς βιομάζας οδήγησε σε περισσότερο ενεργό βιοεξανθράκωμα αφού αυξάνεται σημαντικά η παραγωγή προς CO.

Κατά τη μελέτη της αναμόρφωσης με υδρατμούς, τα κύρια προϊόντα που παρατηρήθηκαν ήταν το CO και το  $H_2$ , με αναλογία  $H_2/CO \approx 1$ , κατάλληλο για διεργασία Fischer-Tropsch προς παραγωγή υγρών συνθετικών βιοκαυσίμων. Η παραγωγή μεθανίου κινήθηκε σε σημαντικά χαμηλότερες τιμές και εντοπίστηκε για την περίπτωση του OK500 τόσο σε χαμηλές θερμοκρασίες από την υφιστάμενη πτητική ύλη όσο και σε θερμοκρασίες άνω των 700 °C εξαιτίας της ενίσχυσης της αντίδρασης μεθανίωσης.

## **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Στην εργασία μελετήθηκε η αεριοποίηση ελαιοπυρήνα και αντίστοιχου βιοεξανθρακώματος στους 500°C με χρήση  $CO_2$  ή  $H_2O$  ως μέσων αεριοποίησης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ήπια εξανθράκωση στους 500 °C μπορεί να οδηγήσει σε εξαιρετικά δραστικά βιοεξανθρακώματα με υψηλούς ρυθμούς παραγωγής CO και  $H_2$  σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 700 °C. Η αυξημένη δραστηριότητα του δείγματος OK500 αποδίδεται στην υψηλή περιεκτικότητα του βιοεξανθρακώματος σε άνθρακα και οξυγόνο.

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ – ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΙΔΕΚ) (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-01894).

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] S. Ladanai, J. Vinterback, Global Potential of Sustainable Biomass for Energy, Department of Energy and Technology, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden (2009).
- [2] A. Demirbas, Combustion characteristics of different biomass fuels, Prog. Energy Combust. Sci., 30, pp. 219-230 (2004).
- [3] N. Mahinpey, A. Gomez, Review of gasification fundamentals and new findings: reactors, feedstock, and kinetic studies, Chem Eng Sci, 148, pp. 14-31 (2016).
- [4] P. Parthasarathy, K.S. Narayanan, Hydrogen production from steam gasification of biomass: influence of process parameters on hydrogen yield – a review, Renewable Energy, 66, pp. 570-579 (2014).
- [5] P. Lahijani, Z. Alimuddin, M. Mohammadi, A. Rahman, Conversion of the greenhouse gas  $CO_2$  to the fuel gas CO via the Boudouard reaction: a review Renew. Sustain. Energy Rev., 41, pp. 615-632 (2015).
- [6] M. Konsolakis, N. Kaklidis, V. Kyriakou, I. Garagounis, T. Kraia, A. Arenillas, J.A. Menéndez, R. Strandbakke, G.E. Marnellos. “The combined impact of carbon type and catalyst-aided gasification process on the performance of a Direct Carbon Solid Oxide Fuel Cell”, Solid State Ionics, 317, 268-275 (2018).