ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΛΙΓΝΙΤΗ ΚΑΙ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ ΥΠΟ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ CO_2

Αθανάσιος Λαμπρόπουλος[1]*, Χρυσοβαλάντης Χρυσικός[1], Παναγιώτα Πασχάλη[2], Μιχάλης Κονσολάκης[3], Γεώργιος Ε. Μαρνέλλος[1,4]

[1*] Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη,
[2] Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη
[3] Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Τεχνικό Πανεπιστήμιο Κρήτης, Χανιά
[4] Ινστιτούτο Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη
*e-mail: alabropoulos@uowm.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Πρόσφατα εντατικοποιούνται οι προσπάθειες για ένα μελλοντικό ενεργειακό μίγμα απαλλαγμένο από εκπομπές άνθρακα με σκοπό την αποτροπή της κλιματικής αλλαγής. Προς την συγκεκριμένη κατεύθυνση, εγκαταλείπονται σταδιακά οι συμβατικές τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα και προτείνονται νέες διατάξεις ενεργειακής μετατροπής και η χρήση εναλλακτικών καυσίμων. Η αεριοποίηση ορυκτών στερεών καυσίμων και βιοκαυσίμων με χρήση δεσμευμένων εκπομπών CO_2 ως μέσο αεριοποίησης, συνιστά μία ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα και ελπιδοφόρα προοπτική αφενός ως μία εναλλακτική οδό αξιοποίησης των εκπομπών CO_2, αφετέρου διότι το παραγόμενο αέριο σύνθεσης δύναται να χρησιμοποιηθεί είτε άμεσα ως καύσιμο σε ΜΕΚ, αεριοστρόβιλους και SOFCs, είτε ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών προϊόντων και συνθετικών υγρών καυσίμων.

Ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι να διερευνήσει την επίδραση της θερμικής επεξεργασίας Ελληνικού λιγνίτη και ελαιοπυρήνα, ενός στερεού ορυκτού καυσίμου και βιομάζας, αντίστοιχα, της θερμοκρασίας αεριοποίησης και της προσθήκης ενός εύτηκτου μίγματος ανθρακικών αλάτων ως καταλύτη κατά την αεριοποίηση των παραπάνω πρωτογενών καυσίμων και των εξανθρακωμάτων τους παρουσία καθαρού CO_2. Η απόδοση της αεριοποίησης εξετάστηκε σε πειράματα μεταβαλλόμενης (300 – 900 ^oC) και σταθερής (700 και 800 ^oC) θερμοκρασίας, χρησιμοποιώντας καθαρό CO_2 ως μέσο αεριοποίησης με ροή 30 ml/min και 100-500 mg καυσίμου ως τροφοδοσία. Στην περίπτωση προσθήκης καταλύτη η κατά βάρος αναλογία καυσίμου προς καταλύτη ήταν ίση με 5:1. Η σύσταση του παραγόμενου αερίου σύνθεσης προσδιορίστηκε με χρήση αέριας χρωματογραφίας.

Το παραγόμενο αέριο σύνθεσης αποτελούνταν κυρίως από CO, ακολουθούμενο από μικρές ποσότητες H_2 και CH_4 κυρίως λόγω των διεργασιών απελευθέρωσης της πτητικής ύλης των καυσίμων. Η βελτιωμένη απόδοση των εξανθρακωμάτων αποδίδεται στις βελτιωμένες ιδιότητες υφής τους (υψηλότερο πορώδες και επιφάνεια BET), την υψηλότερη περιεκτικότητα σε σταθερό άνθρακα και χαμηλότερη περιεκτικότητα σε πτητική ύλη σε σύγκριση με τα πρωτογενή δείγματα. Η προσθήκη καταλύτη οδήγησε σε αύξηση της παραγωγής του αερίου σύνθεσης.

Λέξεις Κλειδιά: *Λιγνίτης, Ελαιοπυρήνας, Θερμική επεξεργασία, Αεριοποίηση, Αέριο σύνθεσης*

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο άνθρακας αποτελεί το φθηνότερο και πιο άφθονο ορυκτό καύσιμο, καλύπτοντας ~30% της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας [1]. Παρόλο που ο λιγνίτης αποτελεί το 45% των παγκόσμιων αποθεμάτων άνθρακα (5 δις. τόνοι στην Ελλάδα), η ευρεία χρήση του περιορίζεται εξαιτίας της μεγάλης του περιεκτικότητας σε υγρασία, της χαμηλής θερμιδικής του αξίας και της αναφλεξιμότητας του. Ως εκ τούτου, η χρήση του λιγνίτη ως καύσιμο συνδέεται με διάφορα ζητήματα όπως η χαμηλή θερμική απόδοση και οι υψηλές εκπομπές ρύπων ανά παραγόμενη Mwh. Όταν υπεγράφη η συμφωνία του Παρισιού για την κλιματική αλλαγή το 2015, η χρήση άνθρακα βρισκόταν στο μέσο μίας τριετούς μείωσης της [1]. Διάφορα θέματα, όπως ο ανταγωνισμός από το φυσικό αέριο και τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) σε συνδυασμό με τις διακυβερνητικές πολιτικές για μια μετάβαση σε πιο ήπιες και καθαρές μορφές ενέργειας, συνεχίζουν να περιορίζουν το ρόλο του άνθρακα στο παγκόσμιο ενεργειακό μείγμα. Επί του παρόντος, ο άνθρακας ανέρχεται περίπου στο 28% της παγκόσμιας κατανάλωσης πρωτογενούς ενέργειας και σχεδόν στο 40% της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Μελλοντικές προβλέψεις, ωστόσο, επισημαίνουν τη σημασία του άνθρακα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στις αναπτυσσόμενες χώρες και στο σενάριο για ζήτηση "περισσότερης ενέργειας" [2]. Πρόσφατα, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή ανακοίνωσε τη φιλόδοξη στρατηγική της Πράσινης Συμφωνίας για να καταστήσει την Ευρώπη την πρώτη κλιματικά ουδέτερη ήπειρο το 2050. Προς αυτή την κατεύθυνση, 42 περιφέρειες της ΕΕ, συμπεριλαμβανομένης της περιφέρειας Δυτικής Μακεδονίας, πρέπει να εγκαταλείψουν σταδιακά τις δραστηριότητες άνθρακα. Ο λιγνίτης, αποτελεί το κυρίαρχο εγχώριο ορυκτό καύσιμο εδώ και περισσότερες από έξι δεκαετίες [3]. Ακόμη και σήμερα, ο λιγνίτης εξακολουθεί να κατέχει πολύ υψηλό μερίδιο στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στην Ελλάδα που αντιπροσωπεύει το 45% το 2019 [3,4]. Ωστόσο, η απότομη απολιγνιτοποίηση δίχως εναλλακτικές στρατηγικές για την αποτελεσματική διαφοροποίηση της περιφερειακής οικονομίας θα έχει σοβαρές κοινωνικοοικονομικές επιπτώσεις, όπως αποκάλυψε η πρόσφατη μελέτη του ΔΠΘ [5].

Από την άλλη, η βιομάζα είναι μια φθηνή και ευρέως χρησιμοποιούμενη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας με μηδενικό ανθρακικό αποτύπωμα. Η παραγωγή ενέργειας από βιοκαύσιμα στην ΕΕ, συνέβαλε με 140 Mtoe στην Τελική Ακαθάριστη Κατανάλωση Ενέργειας (GFEC), για το έτος 2020. Για το έτος 2030, η παραγωγή ενέργειας από βιοκαύσιμα εκτιμάται ότι θα μπορούσε να φθάσει σε τιμές μεταξύ 160 και 180 Mtoe, αντιστοιχώντας στο περίπου 15% της GFEC [6]. Το δυναμικό της βιομάζας των χωρών της ΕΕ, για το έτος 2020, αντιστοιχούσε σε 235 Mtoe από τη δασική υλοτομία, 96 Mtoe από τον γεωργικό τομέα και 100 Mtoe από απόβλητα [7]. Ειδικότερα, η Ελλάδα διαθέτει υψηλό δυναμικό βιομάζας (3.5-5 Mtoe), με τα γεωργικά υπολείμματα (π.χ. κλαδέματα ελιάς/αμπέλου, πυρήνας ελιάς) να είναι αυτά που καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μερίδιο (70%) [8]. 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% του συνόλου της γεωργικής γης (περίπου ίσο με 3.6 km^2). Οι ελαιώνες είναι μία από τις πιο βασικές καλλιέργειες στην Ελλάδα. Επιπλέον, η Ελλάδα κατέχει την τρίτη θέση στην παραγωγή ελιάς ανάμεσα στις Ευρωπαϊκές χώρες (EU-28). Ο ελαιοπυρήνας μαζί με τα κλαδέματα ελιάς καταλαμβάνουν περίπου το 20% του τεχνικά απολήψιμου δυναμικού αγροτικών υπολειμμάτων. Ο ελαιοπυρήνας (πυρηνόξυλο), μετά από κατάλληλη προεργασία και επεξεργασία, μπορεί να αποτελέσει ένα σημαντικό στερεό βιο-καύσιμο για παραγωγή ενέργειας με ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τον Ελλαδικό χώρο. Παράγεται στα ελαιοτριβεία μετά από την επεξεργασία των καρπών της ελιάς 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% αρχική τιμή). Τέλος, στα τμήματα εκχύλισης γίνεται εκχύλιση του ξηρού ελαιοπυρήνα για παραλαβή του πυρηνέλαιου, έτσι ώστε στο τέλος να προκύψει ο ξηρός και εκχυλισμένος ελαιοπυρήνας.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η παραδοσιακή χρήση του λιγνίτη για παραγωγή ενέργειας μέσω θερμικών κύκλων Rankine στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς συνδέεται με διάφορα ζητήματα όπως η χαμηλή θερμική απόδοση και οι υψηλές εκπομπές ρύπων ανά παραγόμενη MWh. Επιπλέον η αξιοποίηση της βιομάζας, ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας, πραγματοποιείται μέσω της καύσης της σε λέβητες, διεργασία η οποία και αυτή με τη σειρά της διέπετε από τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς του ιδανικού κύκλου Carnot. Ως εκ τούτου, εναλλακτικές τεχνολογίες αξιοποίησης του λιγνίτη και της βιομάζας, όπως η πυρόλυση και η αεριοποίηση, θεωρούνται μείζονος σημασίας προς την κατεύθυνση μετάβασης σε ένα πιο αποδοτικό και οικονομικά ανταγωνιστικό ενεργειακό μέλλον. Το εξανθράκωμα είναι το στερεό προϊόν της διεργασίας πυρόλυσης, κατά την οποία παράγονται επιπλέον συμπυκνώσιμοι ατμοί (υγρό κλάσμα) και μη συμπυκνώσιμα αέρια [9]. Η πυρόλυση χαμηλής αξίας ανθράκων, παράγει εξανθρακώματα με καλύτερα ποιοτικά χαρακτηριστικά καυσίμου σε σχέση

με τα πρωτογενή καύσιμα. Η αεριοποίηση των στερεών ανθρακικών καυσίμων τυπικά λαμβάνει χώρα στους 700 – 1200 ºC, παράγοντας ένα αέριο μίγμα από H_2, CO, CO_2, CH_4 και ελαφριούς υδρογονάνθρακες, με τη σύσταση του να εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας (π.χ. θερμοκρασία, μέσο αεριοποίησης, χρόνος παραμονής, κ.α.) και τις φυσικοχημικές ιδιότητες των καυσίμων τροφοδοσίας.

Βάσει των ανωτέρω, στην παρούσα εργασία εξετάζεται η επίδραση των συνθηκών πυρόλυσης του λιγνίτη και του ελαιοπυρήνα στις φυσικοχημικές ιδιότητες και στην ενεργότητα αεριοποίησης (με χρήση CO_2 ως μέσο αεριοποίησης) των παραγόμενων εξανθρακωμάτων. Τέλος, εξετάστηκε η επίδραση της προσθήκης ενός εύτηκτου μίγματος ανθρακικών αλάτων και στα δύο πρωτογενή καύσιμα για την βελτίωση της απόδοσης αεριοποίησης.

2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

2.1 Παραγωγή εξανθρακωμάτων

Για την παραγωγή των εξανθρακωμάτων χρησιμοποιήθηκε λιγνίτης (LG) από την περιοχή της Δυτικής Μακεδονίας και ελαιοπυρήνας (OK) από την περιοχή της Κρήτης (Μύλοι Κρήτης). Αρχικά, τα πρωτογενή καύσιμα συνθλίφτηκαν σε σπαστήρα τύπου σιαγόνας σε σωματίδια μεγέθους 1 – 3 mm. Στην συνέχεια μέρος του δείγματος φορτώθηκε σε σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα (Inconel® με ID = 8.5 cm και L = 68 cm), ο οποίος τοποθετήθηκε σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών (Carbolite GVA 12/300) για τη θερμική επεξεργασία των καυσίμων. Οι θερμοκρασίες κατεργασίας που επιλέχθηκαν ήταν 300 ºC (φρύξη), 500 ºC (ήπια εξανθράκωση) και 800 ºC (εξανθράκωση), ενώ τα αντίστοιχα δείγματα εξανθρακωμάτων για τον λιγνίτη συμβολίζονται ως LG300, LG500 και LG800 και για τον ελαιοπυρήνα ως OK300, OK500 και OK800. Σε κάθε περίπτωση, η θερμική επεξεργασία έλαβε χώρα υπό ροή N_2 (500 cm^3/min) και ρυθμό θέρμανσης 20 ºC/min, ως την τελική θερμοκρασία εξανθράκωσης, η οποία διατηρούνταν σταθερή για 1 h. Στην συνέχεια τα δείγματα ψύχθηκαν με φυσικό τρόπο υπό ροή 250 cm^3/min N_2. Για τον υπολογισμό της απόδοσης εξανθράκωσης, ζυγιζόταν το στερεό υπόλειμμα καθώς και τα υγρά προϊόντα που προκύπταν από τους συμπυκνώσιμους ατμούς, ενώ η απόδοση προς αέρια προϊόντα υπολογιζόταν από τη διαφορά του αρχικού βάρους του πρωτογενούς καυσίμου και του βάρους των στερεών και υγρών κλασμάτων της εξανθράκωσης.

2.2 Φυσικοχημικοί χαρακτηρισμοί

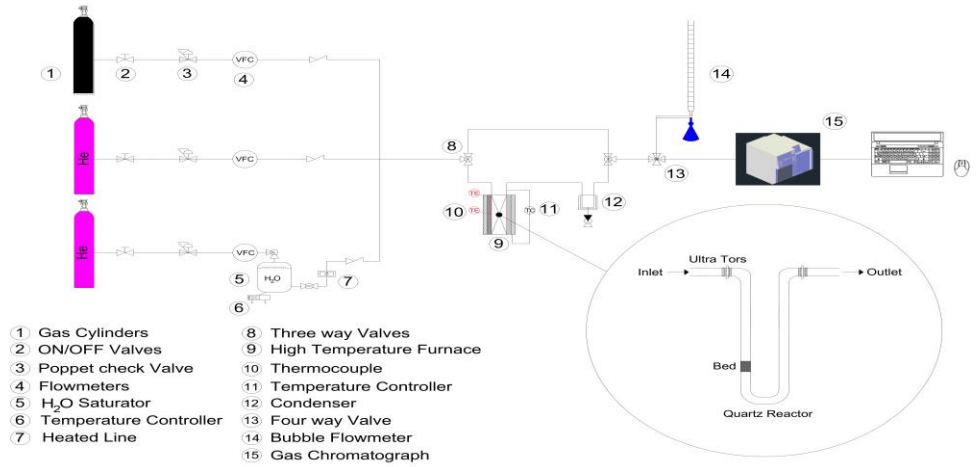
Τόσο τα πρωτογενή καύσιμα όσο και τα παραγόμενα εξανθρακώματα χαρακτηρίστηκαν με ποικίλες μεθόδους ως προς τη χημική σύσταση (στοιχειακή και προσεγγιστική ανάλυση, XRF) καθώς και τα χαρακτηριστικά υφής και δομής (BET). Πριν από τους χαρακτηρισμούς όλα τα καύσιμα υπέστησαν άλεση για μείωση του μεγέθους των σωματιδίων και κοσκινίστηκαν σε κοκκομετρία 100-200 μm.

2.3 Ανάμιξη καυσίμου/καταλύτη

Ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ένα εύτηκτο μίγμα ανθρακικού άλατος (68 % Li_2CO_3/ 32% K_2CO_3) το οποίο προέκυψε από την ανάμιξη εμπορικών κόνεων Li_2CO_3/K_2CO_3. Η επίδραση του καταλύτη στην απόδοση της αντίδρασης της αεριοποίησης εξετάστηκε με ανάμειξη 100 mg πρωτογενούς καυσίμου με 20 mg καταλύτη για τα μη-ισοθερμοκρασιακά πειράματα και με ανάμειξη 500 mg πρωτογενούς καυσίμου με 100 mg καταλύτη για τα ισοθερμοκρασιακά, αντίστοιχα. Τα καύσιμα διαλύθηκαν αρχικά σε 250 cm^3 εξανίου, με χρήση υπερήχων για 20 λεπτά. Στη συνέχεια, προστέθηκε ο καταλύτης και το διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε σε πλάκα θέρμανσης στους 65 °C επί 3 ώρες έως ότου εξατμιστεί το εξάνιο.

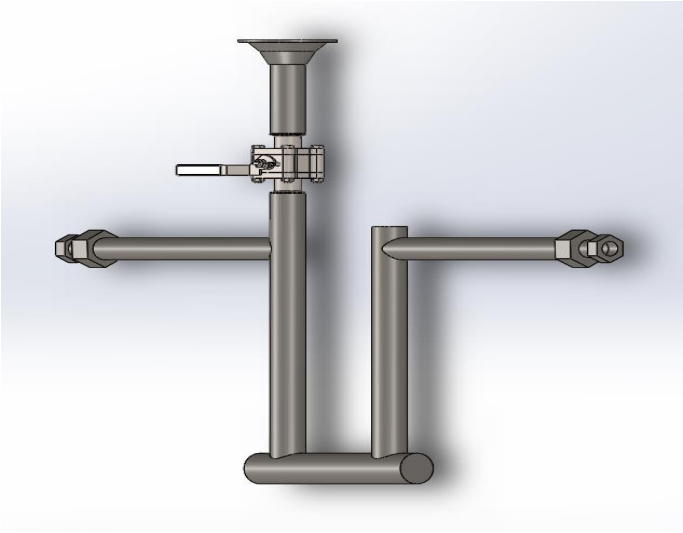
2.4 Μελέτη ενεργότητας μιγμάτων καυσίμων τροφοδοσίας

Η απόδοση της αεριοποίησης εξετάστηκε κατά την πραγματοποίηση πειραμάτων μεταβαλλόμενης (300 – 900 ºC) και σταθερής (700 και 800 ºC) θερμοκρασίας, χρησιμοποιώντας καθαρό CO_2 ως μέσο αεριοποίησης (30 ml/min) και 100-500 mg καυσίμου ως τροφοδοσία. Η αξιολόγηση της ενεργότητας αεριοποίησης των καυσίμων κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης σχήματος U (ID = 0.8 cm) από χαλαζία (Εικόνα 1). Η ποσότητα του καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αεριοποίησης διαλείποντος λειτουργίας ήταν 100 mg. Ως μέσο αεριοποίησης χρησιμοποιήθηκε καθαρό CO_2 και ο ογκομετρικός ρυθμός τροφοδοσίας ανέρχονταν σε 30 cm^3/min. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος από 300-950 ºC με σταθερό ρυθμό θέρμανσης 2 ºC/min.



Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης

Στα πειράματα σταθερής θερμοκρασίας (700 και 800 ^{o}C) η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η ίδια. Ως αντιδραστήρας αεριοποίησης χρησιμοποιήθηκε ένας σωλήνας ανοξείδωτου χάλυβα (INOX) σχήματος U (Εικόνα 2) ίδιων διαστάσεων με τον αντιδραστήρα ο οποίος ήταν κατασκευασμένος από χαλαζία. Η ποσότητα του καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αεριοποίησης διαλείποντος λειτουργίας ήταν 500 mg. Ως μέσο αεριοποίησης χρησιμοποιήθηκε καθαρό CO_2 και ο ογκομετρικός ρυθμός τροφοδοσίας ανέρχονταν σε 30 cm^3/min. Με την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας, το καύσιμο που βρισκόταν στην προσαρμοσμένη στον αντιδραστήρα χοάνη, τροφοδοτούνταν στο αντιδραστήρα και ακαριαία ο σωλήνας τροφοδοτούνταν με την επιθυμητή ροή CO_2. Η συλλογή του αερίου σύνθεσης γινόταν σε ειδικούς δειγματοληπτικούς σάκους σε διαφορετικούς χρόνους από την έναρξη της αεριοποίησης μέχρι την πλήρη κατανάλωση του καυσίμου. Η ανάλυση των αερίων προϊόντων πραγματοποιήθηκε με χρήση αερίου χρωματογράφου (SHIMADZU 14B).



Εικόνα 2: Εδικά σχεδιασμένος INOX αντιδραστήρας για τα ισοθερμοκρασιακά πειράματα αεριοποίησης

Ο προσδιορισμός της παραγωγής του CO (mol) και της μετατροπής του στερεού άνθρακα σε CO υπολογίστηκε με βάση τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\mathrm{Y}_{CO}\,(mol) = \int_0^{t_f} \frac{F_t \cdot y_{CO}}{V_M \cdot 100} \cdot dt \qquad (1)$$

$$X_c = \frac{\sum_0^t Y_{CO} \cdot 12}{2 \cdot m \cdot w_c} \qquad (2)$$

όπου y_{co} είναι η συγκέντρωση του CO (vol, %), V_M είναι ο γραμμομοριακός όγκος (lt/mol) στους 25 ^oC και 1 ατμόσφαιρα, 12 είναι το μοριακό βάρος του άνθρακα (g/mol), m είναι η μάζα του καυσίμου και Wc το ποσοστό του άνθρακα από την στοιχειακή ανάλυση.

3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1 Φυσικοχημικοί χαρακτηρισμοί καυσίμων

3.1.1 Λιγνίτης

Η στοιχειακή και προσεγγιστική ανάλυση τόσο του πρωτογενής λιγνίτη όσο και των παραγόμενων εξανθρακωμάτων απεικονίζεται στον Πίνακα 1. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης, το οξυγόνο και το περιεχόμενο σε πτητική ύλη μειώνονται ενώ ο σταθερός άνθρακας και το περιεχόμενο σε τέφρα αυξάνονται.

Πίνακας 1: Στοιχειακή και προσεγγιστική ανάλυση λιγνίτη και παραγόμενων εξανθρακωμάτων

	Στοιχειακή ανάλυση (κ.β.%)					**Προσεγγιστική ανάλυση (κ.β.%)**			
	C	**H**	**N**	**O**	**S**	**Υγρασία**	**Τέφρα (ξ.β)**	**Πτητική ύλη (ξ.β)**	**Σταθερός άνθρακας (ξ.β)**
LG	36.22	2.94	1.05	18.63	0.97	7.67	40.18	41.85	17.96
LG300	36.32	2.75	1.05	16.93	0.92	3.36	42.03	38.84	19.12
LG500	35.26	1.75	0.99	12.53	0.68	2.82	48.79	29.31	21.89
LG800	34.01	1.01	0.73	0.37	0.90	0.91	62.97	11.79	25.23

Στον πίνακα 2, συνοψίζεται η κατά βάρος συγκέντρωση (wt.%) των κυριότερων οξιδείων της τέφρας. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα κύρια συστατικά της τέφρας είναι SiO_2, CaO και Al_2O_3, ακολουθούμενη από χαμηλότερες ποσότητες Fe_2O_3, SO_3, MgO και Na_2O, ενώ παρατηρήθηκαν επίσης μικρές ποσότητες K_2O, TiO_2, P_2O_5 και Cl. Η υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο είναι σύμφωνη με τα ασβεστολιθικά εδάφη που επικρατούν στην περιοχή της Δυτικής Μακεδονίας.

Πίνακας 2: Σύσταση τέφρας λιγνίτη και παραγόμενων εξανθρακωμάτων

	Na_2O	**MgO**	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**P_2O_5**	**Cl**	**SO_3**	**K_2O**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**TiO_2**
LG	2.16	5.11	14.79	34.19	0.38	0.02	5.86	0.96	30.21	5.19	0.8
LG300	2.18	5.15	14.76	34.33	0.39	0.02	5.68	0.97	30.23	5.15	0.82
LG500	1.61	5.04	14.96	34.84	0.41	0.02	3.7	0.99	31.77	5.48	0.83
LG800	1.58	5.33	14.51	33.74	0.4	0.02	5.09	1	31.73	5.45	0.83

Ο Πίνακας 3 απεικονίζει τις κύριες ιδιότητες υφής και δομής τόσο του πρωτογενούς λιγνίτη και των θερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων, όσον αφορά την ειδική επιφάνεια BET, τον όγκο πόρων (Vp) και τη μέση διάμετρο πόρων (dav). Η ειδική επιφάνεια αυξάνεται κατά την αύξηση της θερμοκρασίας θερμικής επεξεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, ο LG παρουσιάζει επιφάνεια BET 7,1 m^2/gr, ενώ οι οι LG500 και LG800 παρουσίασαν τιμές ίσες με 19,5 και 190,6 m^2/gr, αντίστοιχα. Παρόμοια

συμπεριφορά εμφανίζει και ο όγκος των πόρων, σε αντίθεση με την μέση διάμετρο των πόρων που παρουσιάζει μονότονη πτώση με την αύξηση της θερμικής επεξεργασίας.

Πίνακας 3: Χαρακτηριστηκά μορφολογίας και δομής λιγνίτη και παραγόμενων εξανθρακωμάτων

	BET(m^2/g)	Όγκος Πόρων (cm^3/g)	Διάμετρος Πόρων (nm)
LG	7.17	0.034	11.3
LG300	4.5	0.036	17.5
LG500	19.5	0.055	8.4
LG800	190.6	0.12	3.4

3.1.2 Ελαιοπυρήνας

Η στοιχειακή και προσεγγιστική ανάλυση του πρωτογενούς ελαιοπυρήνα και των παραγόμενων εξανθρακωμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4. Με την άυξηση της θερμοκρασίας της θερμικής επεξεργασίας στους 800 ^oC, ο άνθρακας και ο σταθερός άνθρακας αυξήθηκαν από 50,2 σε 86,5 wt% και από 13,9 σε 79,7 wt%, αντίστοιχα, ενώ το Η και Ο μειώθηκε από 5,9 σε 0,8 wt% και 40,2 σε 4,1 wt%, αντίστοιχα. Το περιεχόμενο πτητικής ύλης μειώνεται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, οδηγώντας σε εξανθρακώματα τα οποία αποτελούνται κυρώς από σταθερό άνθρακα.

Πίνακας 4: Στοιχειακή και προσεγγιστική ανάλυση ελαιοπυρήνα και παραγόμενων βιο-εξανθρακωμάτων

	Στοιχειακή ανάλυση (κ.β.%)					**Προσεγγιστική ανάλυση (κ.β.%)**			
	C	**H**	**N**	**O**	**S**	**Υγρασία**	**Τέφρα**	**Πτητική ύλη**	**Σταθερός άνθρακας**
OK	50.2	5.9	0.7	40.2	0.02	7.4	2.9	75.8	13.9
OK300	63.4	5.2	1.0	26.5	0.1	4.0	3.9	54.3	37.8
OK500	81.9	2.9	0.8	8.0	0.0	4.5	6.4	15.0	74.1
OK800	86.5	0.8	0.8	4.1	0.1	6.4	7.8	6.1	79.7

Στον πίνακα 5 παρουσιάζεται η κατά βάρος συγκέντρωση (wt.%) των κυριότερων οξιδείων της τέφρας. Όλα τα δείγματα αποτελούνται κυρίως από K_2O, CaO και Na_2O, ενώ σημαντικά χαμηλότερες είναι οι ποσότητες των SO_3, P_2O_5, SiO_2, MgO, Fe_2O_3 και TiO_2.

Πίνακας 5: Σύσταση τέφρας ελαιοπυρήνα και παραγόμενων βιο-εξανθρακωμάτων

	Na_2O	**MgO**	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**P_2O_5**	**Cl**	**SO_3**	**K_2O**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**TiO_2**
OK	16.79	0.64	0.09	1.42	3.88	7.27	4.51	46.91	17.58	0.394	0.02
OK300	14.41	2	0.09	1.26	4.46	6.52	2.74	52.48	14.84	0.283	0.02
OK500	12.53	2.24	0.06	1.49	4.3	3.26	1.31	57.92	16.36	0.43	0.04
OK800	13.25	2.37	0.04	1.38	4.35	3.71	1.45	53.61	18.46	0.897	0.07

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται οι κύριες ιδιότητες υφής και δομής τόσο του πρωτογενούς λιγνίτη και των θερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων, όσον αφορά την ειδική επιφάνεια BET, τον όγκο πόρων (Vp) και το πορώδες (%) .Καθώς η θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας αυξάνεται, το πορώδες και ο όγκο των πόρων (Vp) σταδιακά αυξάνεται. Η χαμηλή ειδική επιφάνεια (BET) που παρατηρείται σε όλα τα καύσιμα μπορεί να αποδοθεί σε φαινόμενα όπως η διάχυση ,η τήξη και την ανθρακοποίηση που

μπλοκάρουν τους μικροπόρους (π.χ. πόρους <2 nm), οι οποίοι συμβάλλουν κυρίως στην επιφάνεια BET.

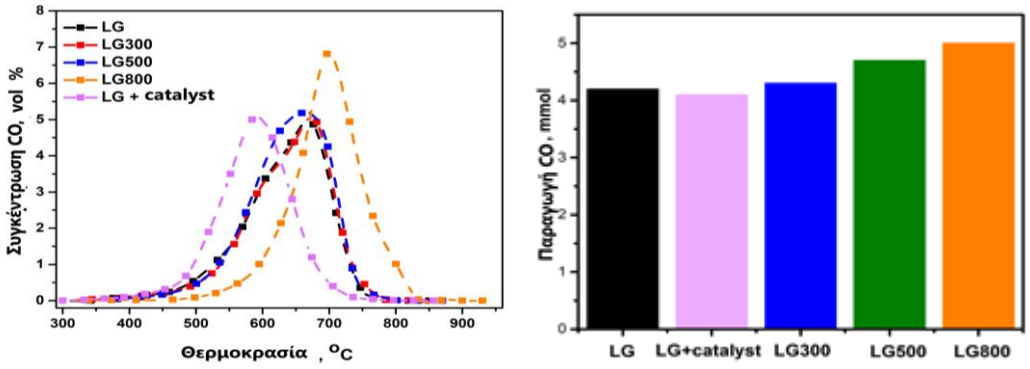
Πίνακας 6: Χαρακτηριστικά μορφολογίας και δομής ελαιοπυρήνα και παραγόμενων βιο-εξανθρακωμάτων

	BET(m^2/g)	Όγκος Πόρων (cm^3/g)	Πορώδες (%)
OK	<3	0.09	11
OK300	<3	0.14	14
OK500	<3	0.70	52
OK800	<3	1.00	56

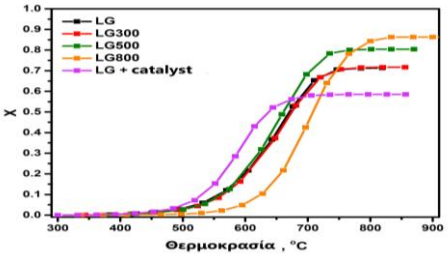
3.2 Αποτελέσμα πειραμάτων αεριοποίησης

3.2.1 Μη ισοθερμοκρασικά πειράματα λιγνίτη και παραγόμενων εξανθρακωμάτων

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα αεριοποίησης για τα δύο καύσιμα και τα παραγόμενα εξανθρακώματα τους. Στην περίπτωση του λιγνίτη, στο διάγραμμα της Εικόνας 3 παρουσιάζεται η μετατροπή του CO_2 και η ποσοστιαία % συγκέντρωση του κύριου παραγόμενου αέριου προϊόντος (CO) ως προς την θερμοκρασία κατά την διεργασία αεριοποίησης των δειγμάτων με CO_2. Σε όλες τις περιπτώσεις, το CO ήταν το κυριότερο παραγόμενο προϊόν, με την παραγωγή του να ξεκινάει μετά τους 500 ^oC λόγω της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard ($C+CO2 \leftrightarrow 2CO$). Η απόδοση της αντίδρασης της αεριοποίησης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας της θερμικής επεξεργασίας με αποτέλεσμα την εξής σειρά δραστικότητας: LG800>LG500>LG300>LG. Έκτος από το CO, παρατηρήθηκε σε χαμηλές θερμοκρασίες μικρή παραγωγή H_2 και CH_4, η οποία αποδίδεται στην έκλυση της υφιστάμενης πτητικής ύλης και στις αντιδράσεις της αέριας φάσης. Το μεθάνιο μειώνεται με την θερμική επεξεργασία των δειγμάτων γεγονός που συμφωνεί και με τη μείωση του περιεχομένου της πτητικής ύλης, όπως απεικονίζεται στον Πίνακα 1.



Εικόνα 3: Παραγωγή CO κατά την αεριοποίηση λιγνίτη και παραγόμενων εξανθρακωμάτων με καθαρό CO_2, 30 ml/min



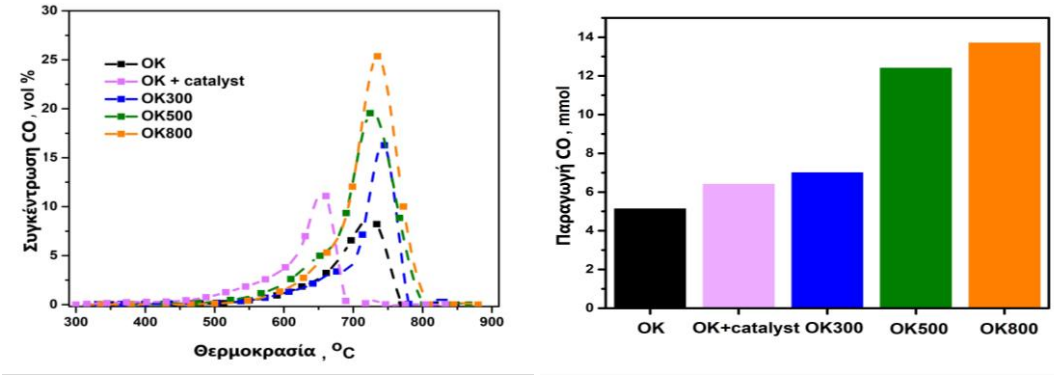
Εικόνα 4: Μετατροπή στερεού άνθρακα προς παραγόμενο CO

Η μετατροπή του σταθερού άνθρακα ακολουθεί ένα σιγμοειδές προφίλ. Σε θερμοκρασίες κάτω των 650 ^{o}C, η μετατροπή του άνθρακα αντιστοιχεί στις αντιδράσεις αποδέσμευσης της πτητικής ύλης και της θερμικής διάσπασης ελαφριών και βαρέων υδρογονανθράκων, με τη σειρά δραστικότητας να είναι, η LG ≥ LG300 > LG500 > LG800. %). Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, όπου ευνοούνται οι αντιδράσεις αεριοποίησης, προκύπτουν σημαντικές διαφοροποιήσεις.

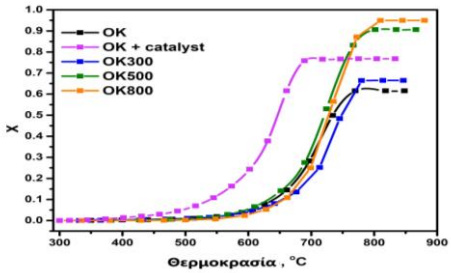
Ειδικότερα, η μετατροπή του άνθρακα για τον LG και τον LG300 επιβραδύνεται από τους 650 έως τους 850 ^{o}C, φτάνοντας στη μέγιστη μετατροπή στους 850 ^{o}C (70)%. Ο LG500 ακολουθεί μια παράλληλη τάση, παρουσιάζοντας ωστόσο ελαφρώς υψηλότερες τιμές μετατροπής άνθρακα στην περιοχή θερμοκρασίας 650 – 850 ^{o}C (80 %). Ο LG800 παρουσιάζει μια πιο έντονη αύξηση της μετατροπής του άνθρακα, ξεπερνώντας εκείνη των άλλων εξανθρακωμάτων σε θερμοκρασίες υψηλότερες από περίπου 800 ^{o}C, φθάνοντας σε συνολική μετατροπή του άνθρακα ίση με 90% στους 900 ^{o}C, υποδεικνύοντας τον ευεργετικό αντίκτυπο της θερμικής επεξεργασίας στη μετατροπή άνθρακα. Η συνολική παραγωγή CO (Εικόνα 3) ευνοήθηκε και αυτή με την σειρά της παρουσιάζοντας μία αύξηση της τάξης του 25% από το πρωτογενές (4.2 mmol) στο παραγόμενο εξανθράκωμα στους 800 ^{o}C(5 mmol). Η θετική επίδραση της θερμικής επεξεργασίας αποδίδεται στις βελτιωμένες ιδιότητες υφής τους (υψηλότερο πορώδες και επιφάνεια BET), την υψηλότερη περιεκτικότητα σε σταθερό άνθρακα και χαμηλότερη περιεκτικότητα σε πτητική ύλη σε σύγκριση με τα πρωτογενή δείγματα. Η προσθήκη καταλύτη στον πρωτογενή λιγνίτη οδήγησε στην μεγιστοποίηση της συγκέντρωσης του παραγώμενου CO σε χαμηλότερη θερμοκρασία (550 ^{o}C) ευνοώντας παράλληλα και την μετατροπή του άνθρακα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. 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, και το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με τον άνθρακα [10].

3.2.2 Μη ισοθερμοκρασικά πειράματα ελαιοπουρήνα και παραγόμενων βιο-εξανθρακωμάτων

Τα αντίστοιχα διαγράμματα για τον ελαιοπυρήνα και τα παραγώμενα βιο-εξανθρακώματα παρουσιάζονται στις εικόνες 5 και 6. Το CO ήταν και πάλι το κυριότερο παραγόμενο προϊόν ακολουθούμενο από μικρότερες ποσότητες H_2 και CH_4, με την απόδοση της αντίδρασης της αεριοποίησης να αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας της θερμικής επεξεργασίας και να έχει την ίδια σειρά δραστικότητας με τον λιγνίτη: OK800>OK500>OK300>OK.



Εικόνα 5: Παραγωγή CO κατά την αεριοποίηση ελαιοπυρήνα και παραγόμενων βιο-εξανθρακωμάτων με καθαρό CO_2, 30 ml/min



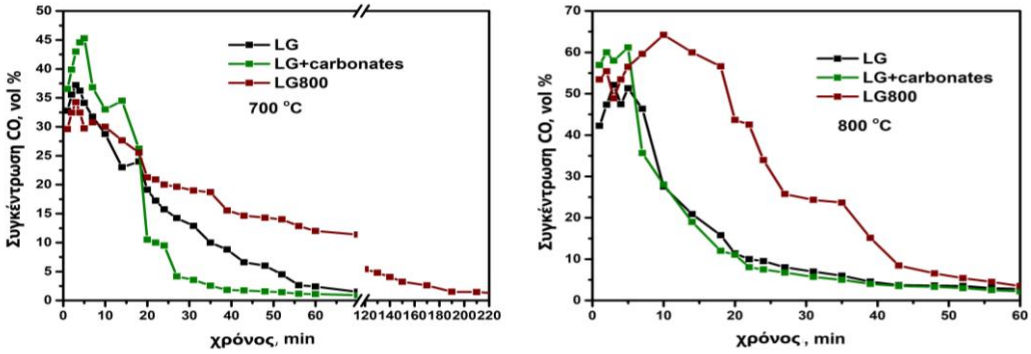
Εικόνα 6: Μετατροπή στερεού άνθρακα προς παραγόμενο CO

Η μετατροπή του στερεού άνθρακα σε CO είχε και σε αυτή την περίπτωση σιγμοειδή μορφή με τη διαφορά όμως ότι τα εξανθρακώματα παρουσίασαν σχεδόν ίδια μετατροπή μέχρι τους 700 ^{o}C, ενώ στις θερμοκρασίες όπου ευνοούνται οι αντιδράσεις αεριοποίησης, τα εξανθρακώματα στους 500 και 800 παρουσίασαν αισθητή αύξηση της μετατροπής. Η μετατροπή του στερεού άνθρακα ήταν 60, 65, 90, 95% για OK, OK300, OK500, 0K800, αντίστοιχα. Η συνολική παραγωγή CO ευνοήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας της θερμικής επεξεργασίας από 5,2 mmol στον OK στα 13,8 mmol στον OK800, παρουσιάζοντας μία αύξηση της τάξης του 160%.

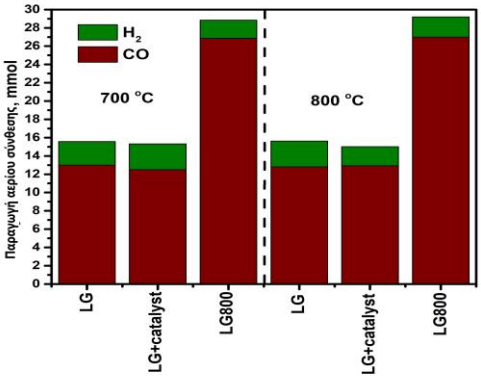
Η προσθήκη καταλύτη στον πρωτογενή ελαιοπυρήνα οδήγησε στη μεγιστοποίηση της συγκέντρωσης του CO σε χαμηλότερη θερμοκρασία, στην αύξηση της μετατροπής του άνθρακα σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος και στην αύξηση της παραγωγής του CO κατά 20%.

3.2.3 Ισοθερμοκρασικά πειράματα καυσίμων

Τα καύσιμα τα οποία επιλέχθηκαν για την μελέτη της ενεργότητας τους κατά τη διάρκεια της διεργασίας της αεριοποίησης σε σταθερή θερμοκρασία ήταν τα πρωτογενή καύσιμα, με και χωρίς προσθήκη καταλύτη καθώς και τα βέλτιστα παραγόμενα εξανθρακώματα LG800 και OK500. Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται η συγκέντρωση του CO στους 700 και 800 ^{o}C και η συνολική παραγωγή αερίου σύνθεσης τόσο για τον λιγνίτη (Εικόνες 7, 8) όσο και για τον ελαιοπυρήνα (Εικόνες 9, 10) .

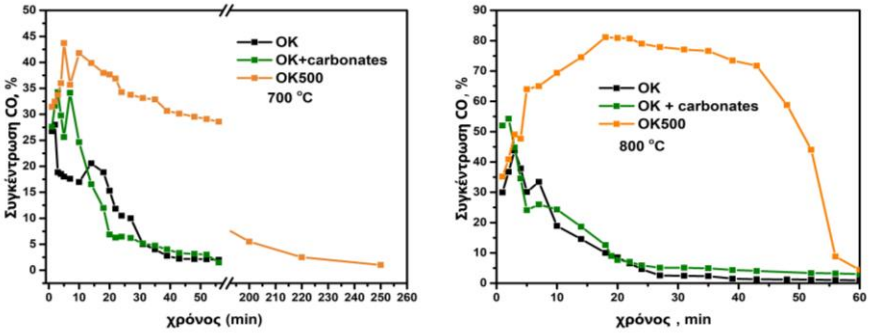


Εικόνα 7: Συγκέντρωση CO κατά την αεριοποίηση λιγνίτη και των εξανθρακωμάτων με καθαρό CO_2 στους 700 και 800 ^{o}C

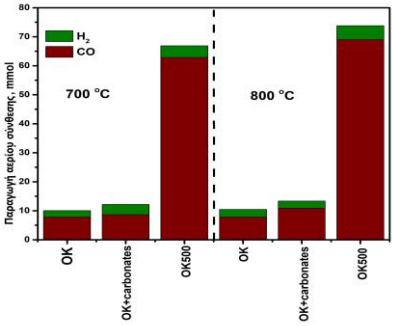


Εικόνα 8: Συνολική παραγωγή αερίου σύνθεσης κατά την αεριοποίηση λιγνίτη και παραγόμενου εξανθρακώματος LG800 με καθαρό CO_2 στους 700 και 800 ^{o}C

Τα ισοθερμοκρασιακά πειράματα και των δύο καυσίμων έδειξαν ότι, και σε αυτή την περίπτωση, τόσο η θερμική επεξεργασία 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) αποδίδεται στην απελευθέρωση της πτητικής ύλης αλλά και την θερμική διάσπαση της πίσσας (Εικόνες 9,11). Ο χρόνος αυτός έδειξε να εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας όσο και από τη θερμοκρασία της αεριοποίησης. Η συνολική παραγωγή του αερίου σύνθεσης, ήταν 14 mmol για τον LG και 29 mmol για τον LG800 (αύξηση 100%). Στην περίπτωση του OK η παραγωγή αυξήθηκε από τα 10 mmol (OK) στα περίπου 65 mmol τόσο στους 700 όσο και στους 800 ^oC (αύξηση 650%). Η προσθήκη καταλύτη ευνόησε την παραγωγή του CO και στα δύο στάδια της διεργασίας, γεγονός που αποδίδεται στην ευεργετική επίδραση του πλεονάσματος του διοξειδίου του άνθρακα, από τη διάσπαση του ανθρακικού άλατος, τόσο στην θερμική διάσπαση της πίσσας όσο και στην αντίστροφη αντίδραση Boudouard [10].



Εικόνα 9: Συγκέντρωση CO κατά την αεριοποίηση λιγνίτη και παραγόμενων βιο-εξανθρακωμάτων με καθαρό CO_2 στους 700 και 800 ^oC



Εικόνα 10: Συνολική παραγωγή αερίου σύνθεσης κατά την αεριοποίηση ελαιοπυρήνα και παραγόμενου εξανθρακώματος OK500 με καθαρό CO_2 στους 700 και 800 ^oC

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας λιγνίτη και ελαιοπυρήνα στις φυσικοχημικές ιδιότητες και στην κατανομή των προϊόντων της διεργασίας αεριοποίησης των παραγόμενων εξανθρακωμάτων με χρήση CO_2 ως μέσο αεριοποίησης. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν τόσο σε συνθήκες σταθερής όσο και μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας. Σε όλες τις περιπτώσεις το κύριο προϊόν ήταν το CO, του οποίου η παραγωγή, στην περίπτωση των μη ισοθερμοκρασιακών πειραμάτων, ξεκινάει στους ~500 ^oC και αυξάνεται σημαντικά μετά τους 700 ^oC. Ως δευτερεύοντα προϊόντα παρατηρήθηκαν H_2 και CH_4 σε πολύ μικρότερες ποσότητες, τα οποία εκλύονται σε χαμηλές θερμοκρασίες λόγω κυρίως της έκλυσης της υφιστάμενης πτητικής ύλης και των αντιδράσεων στην αέρια φάση. Η σειρά δραστικότητας και για τα δύο καύσιμα, ως προς την παραγωγή CO, ήταν: char800 > char500 > char300 > raw fuel. Στα ισοθερμοκρασιακά πειράματα αεριοποίησης, το παραγόμενο αέριο μίγμα αποτελείται κυρίως από από CO και μικρότερες ποσότητες H_2, η παραγωγή του οποίου παρατηρήθηκε στα πρώτα λεπτά της διεργασιίας όπου λαμβάνει χώρα η θερμική αποικοδόμηση της πτητικής ύλης σε συνδυασμό με αντιδράσεις θερμικής διάσπασης της πίσσας. Και σε αυτή την περίπτωση τα εξανθρακώματα έδειξαν ενισχυμένη απόδοση ως προς την

παραγωγή αερίου σύνθεσης. Η βελτιωμένη απόδοση των εξανθρακωμάτων και των δύο καυσίμων οφείλεται στο γεγονός ότι η θερμική επεξεργασία, τόσο σε ενδιάμεσες όσο και υψηλότερες θερμοκρασίες, οδηγεί σε εξανθρακώματα με βελτιωμένες ιδιότητες υφής και δομής (υψηλότερο πορώδες και επιφάνεια BET), υψηλότερη περιεκτικότητα σε σταθερό άνθρακα και χαμηλότερη περιεκτικότητα σε πτητική ύλη σε σύγκριση με τα πρωτογενή δείγματα. Τέλος, η προθήκη ενός εύτηκτου μίγματος ανθρακικού άλατος οδήγησε τόσο στην αύξηση της μετατροπής του σταθερού άνθρακα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όσο και στην αύξηση της παραγωγής του αερίου σύνθεσης.

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 (ΕΠΑνΕΚ) (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-01894).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Prime J. IEA, Coal information overview and statistical report 2019.

[2] Looney B. Statistical Review of World Energy, 2020 | 69th Edition. Bp 2020;69:66..

[3] International Energy Agency. Greece 2017 Review. Energy Policies IEA Ctries 2017.

[4] Avagianos I, Violidakis I, Karampinis E, Rakopoulos D, Nanos E, Polonidis N, et al., 2019, “Thermal Simulation and Economic Study of Predried Lignite Production Retrofit of a Greek Power Plant for Enhanced Flexibility”, J Energy Eng,145:04019001.

[5] Karasmanaki E, Ioannou K, Katsaounis K, Tsantopoulos G., 2020, “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, 68:101781.

[6] Schöpe M. Renewable energy directive. Eur Wind Energy Conf Exhib 2008 2008, 1:32–8.

[7] Scarlat N, Fahl F, Lugato E, Monforti-Ferrario F, Dallemand JF., 2019, “Integrated and spatially explicit assessment of sustainable crop residues potential in Europe.”, Biomass and Bioenergy, 122:257–69

[8] Alatzas S, Moustakas K, Malamis D, Vakalis S., 2019 “Biomass potential from agricultural waste for energetic utilization in Greece.”, Energies, 12.

[9] Lampropoulos A, Kaklidis N, Athanasiou C, Montes-Morán MA, Arenillas A, Menéndez JA, et al., 2020, “Effect of Olive Kernel thermal treatment (torrefaction vs. slow pyrolysis) on the physicochemical characteristics and the CO_2 or H_2O gasification performance of as-prepared biochars. ”, Int J Hydrogen Energy.

[10] N. Kaklidis, R. Strandbakke, A. Arenillas, J.A. Menendez , M. Konsolakis, G.E. Marnellos, 2019, “The synergistic catalyst-carbonates effect on the direct bituminous coal fuel cell performance.”, Int J Hydrogen Energy., 44, 10033-10042

EFFECT OF THERMAL TREATMENT AND CATALYST ADDITION DURING GASIFICATION OF GREEK LIGNITE AND OLIVE KERNEL USING PURE CO_2 AS GASIFICATION AGENT

Athanasios Lampropoulos[1]*, Panagiwta Pasxali[2], Chrysovalantis Chrysikos[1], Michalis Konsolakis[3], Georgios E. Marnellos[1,4]

[1] Dept. of Mechanical Engineering, University of Western Macedonia
[2] Dept. of Chemical Engineering, University of Western Macedonia
[3]* School of Production Engineering and Management, Technical University of Crete
[4] Centre for Research & Technology Hellas, Chemical Process & Energy Resources Institute, Thessaloniki, Greece

*e-mail: alabropoulos@uowm.gr

ABSTRACT

Recently, efforts for a carbon-free energy mix has been stepped up, in order to tackle climate change. In this direction, conventional technologies using fossil fuels for energy production are being gradually abandoned and new energy conversion systems along with the use of alternative fuels are proposed. The gasification of fossil fuels and biofuels using captured emissions of CO_2 as a gasifying agent, is a very interesting and promising prospect. The produced syngas can be either utilized as fuel in internal combustion engines (ICE), gas turbines and SOFC's, or as feedstock in large-scale chemical industries.

The aim of the present work is to investigate the effect of thermal treatment of Greek lignite and olive kernel, gasification temperature and the addition of an eutectic mixture of carbonates as catalyst, during the gasification of raw fuels and as produced chars in the presence of pure CO_2 as a gasifying agent. The overall performance of the gasification process, in terms of syngas production, was evaluated during a series of experiments in non-isothermal (300-900 ^oC) and isothermal (700 and 800 ^oC) conditions, using pure CO_2 (30 ml/min) as gasifying agent and 100-500 mg of fuel as feedstock. In the case of catalyst addition, the weight ratio of fuel to catalyst was equal to 5:1. The composition of the syngas produced was determined using gas chromatography.

The produced syngas was consisted mainly of CO, followed by small quantities of H_2 and negligible amounts of CH_4. The enhanced gasification performance of the as-produced chars can be attributed to their improved textural properties (higher porosity and BET surface), higher fixed carbon content and lower volatile matter compared to the raw samples. The addition of catalyst in the raw samples was also beneficial for the overall gasification performance.

Keywords: Lignite, Olive kernel, thermal treatment, gasification, syngas