3ο ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ & ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

15 & 16 Μαΐου 2025,
Λίμνη Πλαστήρα

ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟΣ ΣΥΛΛΟΓΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ (Π.Σ.Χ.Μ.)

CPERI
Chemical Process and Energy Resources Institute

CERTH
CENTRE FOR RESEARCH & TECHNOLOGY HELLAS

Η οργανωτική επιτροπή του 3ου Πανελληνίου Συνεδρίου Βιοκαυσίμων & Εναλλακτικών Καυσίμων θα ηθελε να ευχαριστήσει θερμά όλους τους χορηγούς

Πλατινενιοι Χορηγοί

targetanalysis

THE KNOWLEDGE OF WHAT IS REAL

ALFATEC

Analytical Instruments & Chemicals

ANELIS

ANALYTICAL ENVIRONMENTAL LIFE INDUSTRIAL SCIENCES

KLOTHAKIS ELEFTHERIOS & Co

Tel: +30 210 7524444 , Fax: +30 210 7560849

Email: info@anelis.gr, Website: www.anelis.gr

ANELIS

ANALYTICAL ENVIRONMENTAL
LIFE INDUSTRIAL SCIENCES

Rigaku Leading With Innovation · SPECS™ · ascott Testing climate resistance to the limit · EQUiTEC

Η επιχείρηση μας προμηθεύει υψηλής ποιότητας συστήματα κορυφαίων οίκων, στο χώρο των εργαστηρίων έρευνας και βιομηχανίας. Τα εκπαιδευμένα στελέχη μας, με μακροχρόνια εμπειρία, παρέχουν πλήρη επιστημονική και τεχνική υποστήριξη.

Our company supplies high quality scientific systems by well known manufacturers, in the field of research and industrial laboratories. Our skilled personnel and the long experienced collaborators, provide full scientific and technical support.

ΚΛΩΘΑΚΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΣ & ΣΙΑ Ε.Ε.

Τηλ: 210 7524444, Fax: 210 7560849

Email: info@anelis.gr, Website: www.anelis.gr

Κεντρικά Γραφεία:	Central Office:
Πλατεία Ν. Πλαστήρα 2, 11635 Παγκράτι - Αθήνα	2, N. Plastira Square, 11635 Athens - Greece
Πωλήσεις - Υποστήριξη:	**Sales & Support:**
Τυδέως 14-16, 11635 Παγκράτι - Αθήνα	14-16, Tydeos Str, 11635 Athens - Greece

Micro-Z ULS Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Sulfur (S) Analyzer

The Rigaku Micro-Z ULS benchtop wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) spectrometer is an instrument dedicated to the analysis of Sulphur in petroleum products. The Micro-Z ULS reaches a detection limit of 0,3 ppm Sulphur, which not only suits today´s but also future needs.

Key Features of the Micro-Z ULS:

- Compact and lightweight benchtop WDXRF spectrometer for the analysis of Sulphur (O % to several %)
- Air-cooled 40 W Cr X-ray tube
- Doubly curved RX9 analyser crystal
- Sealed proportional detector (S-PC)
- Background measurement in accordance with international norms
- No need for gas nor cooling water, only a regular power supply is necessary.
- Simple sample preparation
- Easy-to-use software for push-button measurements
- Reduced maintenance and low operation cost

Applications:

- Quantitative analysis of Sulphur in petroleum and its derivates, ranging from crude oil to all refined products.
- Fits the international norms and standards:
  - ASTM D 2622
  - ASTM D7039
  - ISO 20884
  - JIS K2541

Rigaku

Χρυσοί Χορηγοί

MOTOR OIL

ect®
solution providers

Pegasus
Scientific & Laboratory Equipment

HELLENiQ
ENERGY

πνοή®
ΠΝΟΗ Κ. ΣΙΣΜΑΝΙΔΗΣ Ε.Π.Ε.
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

ΑΣΤΕΡΙΑΔΗΣ

GREEN TRUST
engineering • consulting

Voya travel
and the Journey begins!

Αργυροί Χορηγοί

activelab
εξοπλισμός εργαστηρίων

AIR METAL
ΙΑΤΡΙΚΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ

Lab Solutions

ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ Α.Ε.
Δρ Κ.Ι. ΒΑΜΒΑΚΑΣ - ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

MEGA LAB

CHIMAR.

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΥΝΕΔΡΙΟΥ

Πέμπτη 15 Μαΐου 2025

08:30 - 09.00 **Εγγραφές**

09:00 - 09.15 **ΚΑΛΩΣΟΡΙΣΜΑ/ ΧΑΙΡΕΤΙΣΜΟΙ**

Πρωινή Συνεδρίαση 1

Προεδρείο: Δρ. Άγγελος Λάππας

09:15- 10:00 **ΠΡΟΣΚΕΚΛΗΜΕΝΗ ΟΜΙΛΙΑ**

Δημήτρης Αχιλιάς

" Η Θερμοχημική Ανακύκλωση των Πλαστικών ως Πηγή Υδρογονανθράκων με Δυνητική Χρήση ως Βιοκαύσιμα. Μπορεί να Θεωρηθεί ως Βιώσιμη Λύση? "

10:00 - 10:20 **Ο_01. Καταλυτική μετατροπή πλαστικών αποβλήτων προς υδρογονάνθρακες**

Αντιγόνη Μαργέλλου, *Ελευθέριος Τοσουνίδης, Κωνσταντίνος Τριανταφυλλίδης*

10:20 - 10:40 **Ο_02. Χημική Ανακύκλωση Ελαστικών ΤΚΖ με Καταλυτική Πυρόλυση: Επίδραση Καταλύτη και Συνθηκών στην Παραγωγή Αρωματικών Ενώσεων**

Σ.Δ. Στεφανίδης, *Δ. Ιατρίδης, Δ. Νικολής, Σ. Χαριστίδου, Α. Παραδείσου, Α.Α. Λάππας*

10:40 - 11:00 **Ο_03. Ενεργειακή Αξιοποίηση Πλαστικών Απορριμμάτων μέσω Αεριοποίησης προς Παραγωγή Αερίου Σύνθεσης**

Α. Φηύγα, *Σ. Στεφανίδης, Γ. Τσιώνη, Σ. Κελασίδης, Γ. Ε. Μαρνέλλος, Α. Λάππας*

11:00-11:30 **ΔΙΑΛΕΙΜΜΑ**

Πρωινή Συνεδρίαση 2

Προεδρείο: Δρ. Ελένη Ηλιοπούλου

11:30-11:50 **Ο_04. Προηγμένα Καύσιμα Ναυτιλίας από Αναβάθμιση Ελαίου Πυρόλυσης Πλαστικών**

Δημητριάδης Αθανάσιος, *Τουρλακίδης Νικόλαος, Μελετίδης Γιώργος, Μπεζεργιάννη Στέλλα*

11:50 - 12:10 **Ο_05. Αξιολόγηση Σταθερότητας Καυσίμων Ναυτιλίας Από Πλαστικά Υπολείμματας**

Ιωάννα Κοσμά, *Λουκία Χρυσικού, Στέλλα Μπεζεργιάννη*

12:10 - 12:30 **Ο_06. Αξιολόγηση ζεόλιθων για την καταλυτική μετατροπή γλυκόζης σε 5-HMF ως πρόδρομη ένωση βιοκαυσίμων**

Σ.Α. Καρακούλια, Α.Α. Λιάτσου, Α.Α.Μαριανού, Δ. Πατιάκα, Σ. Καλαϊτζίδου και Ε. Ηρακλέους

12:30 - 12:50 **Ο_07. Αξιοποίηση του ξύλου των ειδών Μαύρης και Τραχείας Πεύκης σε συνδυασμό με υπολείμματα βιομάζας λεβάντας για την παραγωγή στερεών βιοκαυσίμων.**

Τερζοπούλου Πασχαλίνα*, Καμπερίδου Βασιλική*

12:20 - 12:40 **Ο_08. Εκτίμηση του δυναμικού παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από αγροτικά υπολείμματα στη Δυτική Μακεδονία**

Αθανάσιος Λαμπρόπουλος, Γεώργιος Βαρβούτης, ***Γεώργιος Μαρνέλλος,*** *Κωνσταντίνος Αθανασίου*

13:10-15.00 ΕΛΑΦΡΥ ΓΕΥΜΑ

Απογευματινή Συνεδρίαση 1

15:00- 16:00 POSTER SESSION

16:00-16:30 ΔΙΑΛΕΙΜΜΑ

Απογευματινή Συνεδρίαση 2

Προεδρείο: καθ. Γ.ιώργος Μαρνέλλος

16:30 - 16:50 **Ο_09. Βιοτεχνολογική αξιοποίηση παραπροϊόντων παραγωγής βιοντίζελ με γενετικά τροποποιημένους μικροοργανισμούς για την παραγωγή καινοτόμων βιοκαυσίμων και βιοχημικών**

Αλεξάνδρα Μοσχονά, Φωτεινή Τσακίρογλου, Ασημίνα Τσιρίγκα, Ελένη Θεοδοσίου, Αγγελική Ανδρεαδέλλη, Μαρία Ορφανίδου, Μιχάλης Σουντουρλής, Αναστάσιος Ι. Καράμπελας1, Αντώνης Μ. Μακρής, ***Σωτήρης Ι. Πάτσιος***

16:50 - 17:10 **Ο_10. Παραγωγή Προηγμένων Καυσίμων Μεταφορών Μέσω Βελτιωμένων Μικροφυκών και Αποδοτικών Συστημάτων Καλλιέργειας Προσαρμοσμένων σε Βιομηχανικές Εγκαταστάσεις**

Α. Παύλου, *Γ. Πενλόγλου, Κ. Κυπαρισσίδης*

17:10 - 17:30 **Ο_11. Ανάπτυξη διμεταλλικών καταλυτών στηριγμένων στο ορυκτό παλυγορσκίτης για αποτελεσματική μετατροπή τηγανελαίων σε ανανεώσιμο ντίζελ**

Φάνη Κωνσταντίνα, *Ζαφειρόπουλος Ιωάννης, Κορδούλη Ελεάνα, Λυκουργιώτης Σωτήριος, Κορδούλης Χρήστος, Μπουρίκας Κυριάκος*

17:30 - 17:50 **Ο_12. Σύνθεση και αξιολόγηση βιολιπαντικών από ηλιέλαιο με χρήση αλκοξειδίου Ca/TEA ως καταλύτη**

Δημοσθένης Φίλων*, Γεώργιος Αναστόπουλος, Δημήτριος Καρώνης*

17:50 - 18:10 **Ο_13. Σχεδιασμός και Ανάλυση Βιωσιμότητας Διεργασίας Αξιοποίησης Υπολειμματικών Βίοαποβλήτων από Κρουαζιερόπλοια για την Παραγωγή Βιομεθανίου**

Άντη Ν. Αντζάρας, *Μαρία Γ. Ζιαγκοβά, Μαρία Πεταλά, Θεόδωρος Καραπάντσιος, Αγγελική Α. Λεμονίδου*

20:30- ΕΠΙΣΗΜΟ ΔΕΙΠΝΟ

Παρασκευή 16 Μαΐου 2025

Πρωινή Συνεδρίαση 1

Προεδρείο: Δρ. Σπύρος Βουτετακης

09:15- 10:00 **ΠΡΟΣΚΕΚΛΗΜΕΝΗ ΟΜΙΛΙΑ**

Γεώργιος Μητκίδης, Όμιλος ΜΟΤΟΡ ΟΙΛ,

"Πλάνο Ανάπτυξης Εναλλακτικών Καυσίμων του Ομίλου Μότορ Όιλ"

10:00 - 10:20 **Ο_14. Ανάπτυξη Καινοτόμων Καταλυτικών Συστημάτων για την Παραγωγή Ανανεώσιμου H_2 μέσω της Ατμοαναμόρφωσης της Γλυκερόλης**

Γ.Ι. Σιακαβέλας, *Ν.Δ. Χαρισίου, Μ.Α. Γούλα*

10:20 - 10:40 **Ο_15. Μελέτη Της Αντίδρασης Πυρόλυσης Μεθανίου Προς Παραγωγή Βιώσιμου H_2**

Ελπίδα Ζέζα, *Ελένη Παχατουρίδου, Μάρθα Μαγγίρα, Λάζαρος Βογιατζής, Άγγελος Λάππας, Ελένη Φ. Ηλιοπούλου*

10:40 - 11:00 **Ο_16. Πράσινο Υδρογόνο – Ελληνική Πραγματικότητα και Προοπτικές: Η Περίπτωση της ΚΑΠΑΧΗΜ ΑΒΕΕ**

Σταθόπουλος Θεόδωρος

11:00-11:30 **ΔΙΑΛΕΙΜΜΑ**

Πρωινή Συνεδρίαση 2

Προεδρείο: καθ. Έλλη Ηρακλέους

11:30 - 11:50 **Ο_17. Ανάπτυξη εναλλακτικών τρόπων αξιοποίησης πράσινου υδρογόνου για την αναβάθμιση του βιοαερίου που παράγεται κατά την αναερόβια χώνευση αποβλήτων και βιομάζας**

Ανέστης Βλυσίδης, *Δήμητρα Θεοδόση, Γεράσιμος Κανέλλος, Ασημίνα Τρεμούλη, Χαράλαμπος Παυλόπουλος, Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου, Ορφέας Φράγκος, Γεράσιμος Λυμπεράτος*

11:50 - 12:10 **Ο_18. Αξιοποίηση Βιογλυκερόλης προς Παραγωγή Προπυλενίου μέσω Καταλυτικής Υδροαποξυγόνωσης**

Γεωργία Ιωαννίδου, ***Αγγελική Λεμονίδου***

12:10 - 12:30 **Ο_19. Καταλυτική Υδρογονοεπεξεργασία κεριού Fischer-Tropsch για τη Παραγωγή Υδρογονανθράκων Υψηλής Προστιθέμενης Αξίας**

Γ.Ι. Σιακαβέλας, *Ν.Δ. Χαρισίου, Α. Μπούτση, Δ.-Σ. Κουρκουμπάς, Π. Γραμμέλης, Μ.Α. Γούλα*

12:30 - 12:50 **Ο_20. Υδρογονοκατεργασία Αεριελαίου Κενού Με Χρήση Διεσπαρμένου Καταλύτη Σε Αντιδραστήρα Συνεχούς Λειτουργίας Τύπου Ιλύος**

Φ. Παπαδοπούλου, *Ξ. Κλαρνέτση, Π. Καραγεώργος, Ε. Ηρακλέους, Α.Α. Λάππας*

12:50 - 13:10 **Ο_21. Αξιοποίηση της Μεθοδολογίας HAZOP για την Ενίσχυση της Ασφάλειας: Η Μελέτη Περίπτωσης Μονάδας Υδρογονοεπεξεργασίας Βιοκαυσίμων**

Ιωάννα Ντούρου, *Γ. Γραβάνης, Α. Δημητριάδης, M. Roger, L. P. Cailler, D. Laprune, Σ. Μπεζεργιάννη, Σ. Παπαδοπούλου, Σ. Βουτετάκης*

13:10 - 13:30 **Ο_22. " Επίδραση της Άρδευσης και της Αζωτούχου Λίπανσης στην Απόδοση της Αγριαγκινάρας κατά το 14ο Έτος Ανάπτυξης"**

Κυριάκος Γιαννούλης, *Δημήτριος Μπαρτζιάλης, Ιππόλυτος Γκιντσιούδης, Νικόλαος Δαναλάτος*

Απογευματινή Συνεδρίαση 1

13:30-15.30 ΕΛΑΦΡΥ ΓΕΥΜΑ

15:30- 16:30 POSTER SESSION

Απογευματινή Συνεδρίαση 2

Προεδρείο: καθ. Μαρία Γούλα

16:30 - 16:50 **Ο_23. Διμεταλλικά Δι-λειτουργικά Υλικά Ni-Ru με Χαμηλά Ποσοστά Ru για τη Συνδυασμένη Δέσμευση και Μετατροπή του CO_2 σε Συνθετικό Φυσικό Αέριο**

Αναστάσιος Τσιότσιας, *Νικόλαος Δ. Χαρισίου, Μαρία Α. Γούλα*

16:50 - 17:10 **Ο_24. Τίτλος Καταλυτική Μετατροπή CO_2 σε Αιθανόλη: Επίδραση του Υποστρώματος σε Καταλύτες K-Rh-Fe**

Λάτσιου Α., *Παναγιωτοπούλου Θ., Χαρισίου Ν., Γούλα Μ.*

17:10 - 17:30 **Ο_25. Αξιολόγηση Φυτικών Ελαίων ως Σταθεροποιητές σε Μίγματα Ναυτιλιακού Ντήζελ με Αιθανόλη**

Ιωάννης-Νικόλαος Χαρίτος, *Δημήτριος Καρώνης*

17:30 - 17:50 **Ο_26. Επίδραση των Προσμίξεων σε Βιογενή Αέρια CO_2 στην Απενεργοποίηση Καταλυτών $Cu/ZnO/Al_2O_3$ κατά τη Σύνθεση Μεθανόλης**

Ε. Παρασχούδη, ***Β. Κοΐδη****, Μ. Παπαπέτρου, Ε. Γεμετζής, Θ. Ναρχατονίδης, Ε. Ηρακλέους*

17:50 - 18:30 **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

ΤΕΛΟΣ ΣΥΝΕΔΡΙΟΥ

POSTER SESSION: Πέμπτη 15 και Παρασκευή 16 Μαϊου 2025

P_01. Εκτίμηση του δυναμικού παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από αγροτικά υπολείμματα στη Δυτική Μακεδονία

*Αθανάσιος Λαμπρόπουλος, Γεώργιος Βαρβούτης, **Γεώργιος Μαρνέλλος**, Κωνσταντίνος Αθανασίου*

P_02. Οξειδωτική κλασμάτωση βιομάζας με υποστηριγμένους και μη καταλύτες ετεροπολυοξέων

***Σ. Καρακούλια,** Α.Μ. Τζήκα, Β. Παπά, Κ. Παπαδόπουλος, Α. Καλογιάννη και Κ. Καλογιάννης*

P_03. Κινητική Μελέτη Καύσης Κωκ Καταλυτών Καταλυτικής Πυρόλυσης Βιομάζας Μέσω Θερμο-Προγραμματιζόμενων Τεχνικών

***Ε. Παχατουρίδου,** Κ. Καρακούλας, Ε. Κοπαλίδου, Β. Λουλούδης, Α. Λάππας*

P_04. Μελέτη Αντίδρασης Οξικού Οξέος Σε Συνθήκες Καταλυτικής Πυρόλυσης Με Όξινους και Βασικούς Καταλύτες

***Αντώνιος Χ. Ψαρράς**, Αθανάσιος Αλιτζανίδης, Αθανάσιος Κάκας, Ανδρέας Καφτεράνης, Νίκος Γεωργίου, Άγγελος Α. Λάππας*

P_05. Επίδραση της Υδροθερμικής Απενεργοποίησης και της Δηλητηρίασης από Εναπόθεση Μετάλλων στην Εκλεκτικότητα Καταλύτη ZSM-5 κατά την Καταλυτική Πυρόλυση Βιομάζας

***Σ.Δ. Στεφανίδης**, Κ. Γκίνης, Α. Κοκκινίδης, Μ. Μόσχος, Μ. Μήσια, Α.Α. Λάππας*

P_06. Η Επίδραση Καταλυτών στην Αεριοποίηση Πλαστικών Αποβλήτων με Ατμό για Παραγωγή Αερίου Σύνθεσης

Α. Φηύγα, Σ. Στεφανίδης, Ε. Ευαγγέλου, Φ. Ταχούλα, Γ. Ε. Μαρνέλλος, Α. Λάππας

P_07. Αναμόρφωση της Ακετόνης Παρουσία Ατμού για την Παραγωγή Υδρογόνου με τη Χρήση Καταλυτών με Βάση το Νικέλιο Υποστηριζόμενους σε Υποστρώματα Τροποποιημένης Ζιρκονίας

Μαρία Π. Πλιάκα, Γεώργιος Ι. Σιακαβέλας, Αικατερίνη Γιώτη, Νικόλαος Δ. Χαρισίου, Μαρία Α. Γούλα

P_08. Μελέτη καινοτόμων καταλυτών κοβαλτίου για την καταλυτική μείωση των ατμοσφαιρικών ρύπων: CH_4, CO και CH_3OH

***Ε. Παχατουρίδου,** Ε. Ηλιοπούλου, Α. Λάππας*

P_09. Ηλεκτροχημικές Διεργασίες για την Παραγωγή Εναλλακτικών Καυσίμων: Παραγωγή Υδρογόνου και Αξιοποίηση του CO_2 ως Πρώτη Ύλη

***Στέλλα Μπαλωμένου,** Δημήτριος Τσιπλακίδης*

P_10. HyPlantPro – Ένα Πλαίσιο Σχεδιασμού Διεργασιών Εγκαταστάσεων Υδρογόνου για τον Προσδιορισμό των Προδιαγραφών Μικρών και Μεσαίων Μονάδων Παραγωγής Υδρογόνου.

*Γεώργιος Γραβάνης, Αλέξιος-Σπυρίδων Κυριακίδης, Δημήτριος Τρίγκας, Αριστείδης Στόικος, Φώτης Στεργιόπουλος, Σημίρα Παπαδοπούλου, **Σπύρος Βουτετάκης***

Προσκεκλημένες Ομιλίες

3ο Πανελλήνιο Συνέδριο Βιοκαυσίμων & Εναλλακτικών Καυσίμων

15 & 16 Μαΐου 2025, Λίμνη Πλαστήρα

Η Θερμοχημική Ανακύκλωση των Πλαστικών ως Πηγή Υδρογονανθράκων με Δυνητική Χρήση ως Βιοκαύσιμα. Μπορεί να Θεωρηθεί ως Βιώσιμη Λύση?

Δημήτρης Αχιλιάς[1], Άγγελος Λάππας[2]
[1]Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Πολυμερών και Χρωμάτων, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
[2]Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων & Υδρογονανθράκων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η τεράστια αύξηση στην κατανάλωση πλαστικών τις τελευταίες δεκαετίες, έχει οδηγήσει σε σημαντικές ποσότητες πλαστικών απορριμμάτων με αποτέλεσμα διαρκώς αυξανόμενη περιβαλλοντική επιβάρυνση. Διάφορες μέθοδοι έχουν προταθεί για τη διαχείριση και την ανακύκλωση των πλαστικών απορριμμάτων. Η θερμοχημική ανακύκλωση είναι μια τεχνολογία που στοχεύει στη μετατροπή των πλαστικών αποβλήτων σε χρήσιμα προϊόντα, όπως υδρογονάνθρακες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως (βιο)καύσιμα. Στην παρούσα εργασία εξετάζονται οι διάφορες βασικές παράμετροι της μεθόδους, καθώς και τα πλεονεκτήματα και οι περιορισμοί που εμφανίζονται. Συγκεκριμένα, αρχικά παρουσιάζονται οι διάφορες μέθοδοι θερμοχημικής ανακύκλωσης πλαστικών (πυρόλυση, καταλυτική πυρόλυση, αεριοποίηση, υδρογονοπυρόλυση, κλπ.) και τονίζεται η μέθοδος της θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης που είναι η δυνητικά πλέον αξιοποιήσιμη. Η πυρόλυση είναι ουσιαστικά η θερμική αποδόμηση των πλαστικών, απουσία οξυγόνου, με παρουσία ή μη καταλύτη που οδηγεί στην παραγωγή υγρού και αέριου κλάσματος καθώς και μικρής ποσότητας στερεού υπολείμματος.

Αν ο στόχος είναι η παραγωγή υδρογονανθράκων με πιθανή χρήση ως βιοκαύσιμα, το πρώτο ερώτημα που τίθεται είναι θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν όλοι οι τύποι των πλαστικών απορριμμάτων για αυτό το σκοπό? Η απάντηση είναι όχι. Υπάρχουν συγκεκριμένες κατηγορίες πλαστικών απορριμμάτων, όπως τα απορρίμματα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (WEEE) τα οποία κατά την πυρόλυση δίνουν διάφορες οργανικές ενώσεις εκτός από υδρογονάνθρακες, όπως εστέρες, φαινόλες, αρωματικές ενώσεις, κλπ. [1]. Η πυρόλυση πλαστικών που περιέχουν μονο/κυρίως πολυολεφίνες (πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο) δίνει στα προϊόντα μόνο υδρογονάνθρακες [2]. Επομένως, μια αρχική διαλογή των πλαστικών απορριμμάτων είναι απαραίτητη για την παραγωγή στοχευμένων προϊόντων.

Το επόμενο ερώτημα είναι αν τα υγρά/αέρια προϊόντα πυρόλυσης πληρούν τις προδιαγραφές συμβατικών καυσίμων. Εδώ σημαντικός είναι ο ρόλος των καταλυτών για τη βελτίωση της απόδοσης και της ποιότητας των προϊόντων που προκύπτουν από την πυρόλυση. Επίσης, τα προϊόντα μπορεί να χρειάζεται να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία ώστε να πληρούν τις προδιαγραφές των βιοκαυσίμων. Ωστόσο, απαιτείται η αξιολόγηση της καθαρότητας, της ενεργειακής απόδοσης και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων αυτών των καυσίμων.

Τέλος παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα της θερμοχημικής ανακύκλωσης των πλαστικών με πυρόλυση, ως υποσχόμενη λύση για την παραγωγή υδρογονανθράκων, οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιοκαύσιμα αλλά και τα μειονεκτήματα (εκπομπές ρύπων, υπόλειμμα πυρόλυσης, επιμόλυνση από πρόσθετα). Η ενσωμάτωση της τεχνολογίας αυτής σε ένα μοντέλο κυκλικής οικονομίας μπορεί να συμβάλει στη βιώσιμη διαχείριση των αποβλήτων και στη μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] M.-A. Charitopoulou, A. A. Lappas, D. S. Achilias, Thermo-chemical recycling of plastics retrieved from waste electric and electronic equipment (WEEE) by pyrolysis. Sustainable Chem. and Pharm, 35, 2023, 101210, doi.org/10.1016/j.scp.2023.101210.

[2] D.S. Achilias, C. Roupakias, P. Megalokonomos, A.A. Lappas, E.V. Antonakou, Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP), Journal of Hazardous Materials, Volume 149, Issue 3, 2007, Pages 536-542, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.076

Πλάνο Ανάπτυξης Εναλλακτικών Καυσίμων του Ομίλου Μότορ Όιλ

Γεώργιος Μητκίδης[1], Κωνσταντίνος Χατζηφώτης[2]
[1]Γενική Διεύθυνση Στρατηγικής/Τμήμα Ανανεώσιμων και Εναλλακτικών Καυσίμων, Όμιλος Μότορ Όιλ, Αθήνα, Ελλάδα
[2]Διεύθυνση Ευρωπαϊκών Υποθέσεων, Όμιλος Μότορ Όιλ, Αθήνα, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο Όμιλος Motor Oil αποτελεί έναν διαφοροποιημένο και ολοκληρωμένο ενεργειακό πάροχο ενέργειας στην Ελλάδα και την ευρύτερη περιοχή της Νοτιοανατολικής Ευρώπης. Αποτελούμενος από περισσότερες από 100 εταιρείες, απασχολώντας περί τους 4.000 μόνιμους εργαζόμενους, εξάγωντας σε περισσότερες από 70 χώρες, λειτουργώντας μέσω θυγατρικών εταιρειών περισσότερα από 1.500 πρατήρια καυσίμων τόσο στην Ελλάδα όσο και σε διεθνείς αγορές, και διαθέτοντας το μεγαλύτερο ιδιωτικό βιομηχανικό συγκρότημα στη χώρα, ο Όμιλος αναπτύσσει ένα ποικιλόμορφο, πολυενεργειακό χαρτοφυλάκιο στους κλάδους των καυσίμων, του ηλεκτρισμού και της κυκλικής οικονομίας.

Για περισσότερα από μισό αιώνα, ο Όμιλος διαδραματίζει ηγετικό ρόλο στους τομείς της διύλισης αργού πετρελαίου και της εμπορίας πετρελαϊκών προϊόντων στην ευρύτερη περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου, διαθέτοντας ένα από τα πλέον προηγμένα και τεχνολογικά σύνθετα διυλιστήρια στην Ευρώπη, με υπερσύγχρονες εγκαταστάσεις που αποτελούν πρότυπο σύγχρονης ευρωπαϊκής βιομηχανικής αριστείας. Επενδύει διαρκώς στην ενίσχυση της ασφάλειας των εργαζομένων και των εγκαταστάσεων, της ενεργειακής απόδοσης και στην ενσωμάτωση έξυπνων, ψηφιοποιημένων συστημάτων, επιβεβαιώνοντας τη δέσμευσή του για καινοτομία και την ποιότητα

Παράλληλα, ο Όμιλος συμβάλλει στη διαμόρφωση ενός βιώσιμου και οικονομικά προσιτού ενεργειακού μείγματος μέσω της ανάπτυξης ενός ταχύτατα εξελισσόμενου χαρτοφυλακίου ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Επιπλέον, συγκαταλέγεται μεταξύ των κορυφαίων παρόχων ηλεκτρικής ενέργειας, υπηρεσιών ενεργειακής απόδοσης και ηλεκτροκινητικότητας στην Ελλάδα, προωθώντας την ενεργειακή μετάβαση και τη μείωση του ανθρακικού αποτυπώματος. Στο πλαίσιο της στρατηγικής για την κυκλική οικονομία, ο Όμιλος έχει αναπτύξει μια διαφοροποιημένη πλατφόρμα που περιλαμβάνει τη διαχείριση αποβλήτων και λυμάτων, τη συλλογή βιοαποβλήτων, την ανακύκλωση, την παραγωγή ενέργειας, βιοκαυσίμων και εναλλακτικών καυσίμων από απόβλητα, καθώς και την αναγέννηση λιπαντικών.

Το μεσο-μακροπρόθεσμο όραμα του Ομίλου είναι εστιασμένο στη διασφάλιση της ενεργειακής ασφάλειας της χώρας, στην προώθηση της ενεργειακής μετάβασης και στην παροχή βιώσιμων αποδόσεων στους μετόχους. Στο πλαίσιο αυτό, υλοποιείται ένα φιλόδοξο πρόγραμμα ενεργειακής μετάβασης, ευθυγραμμισμένο τόσο με την εξέλιξη των υποκείμενων αγορών μας, όσο και με τις πολιτικές που χαράσσει η Ευρωπαϊκή Ένωση, επενδύοντας κεφάλαια άνω των 4 δισ. ευρώ με ορίζοντα το 2030.

Καθώς οι αγορές ενέργειας εξελίσσονται, ο Όμιλος θα συνεχίσει να διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο. Πιο συγκεκριμένα:

Στον τομέα των καυσίμων, αναμένεται να παραμείνει ισχυρή η ζήτηση για καύσιμα ορυκτής προέλευσης, ενώ σταδιακά αναμένεται να ενταθεί και η ζήτηση για ανανεώσιμα και εναλλακτικά καύσιμα. Για αυτό τον λόγο, η Μότορ Όιλ επενδύει στην ανάπτυξη της ικανότητάς της να παράγει και να προμηθεύει προϊόντα υψηλής ποιότητας στις αγορές. Επιπλέον, η πλατφόρμα λιανικής εξελίσσεται διαρκώς προσφέροντας νέες λύσεις μειωμένου ανθρακικού αποτυπώματος στους πελάτες.

Στον τομέα του ηλεκτρισμού, η Motor Oil διατηρεί ηγετική θέση στην προμήθεια φυσικού αερίου και ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ είναι πρωτοπόρος στον τομέα της ηλεκτροκίνησης με περισσότερους από 1.000 φορτιστές EV. Μόλις σε πέντε χρόνια, έχει εδραιωθεί ως ένας από τους μεγαλύτερος παραγωγούς Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας στην Ελλάδα, αξιοποιώντας κυρίως ηλιακή και αιολική ενέργεια.

Τέλος, ο τομέας της κυκλικής οικονομίας αποτελεί έναν από τους πιο δυναμικούς τομείς βιώσιμης ανάπτυξης για την Motor Oil. Στο πλαίσιο αυτό, ο Όμιλος επενδύει στην ανάπτυξη ολοκληρωμένων

αλυσίδων αξίας δίνοντας έμφαση στην αποδοτική χρήση των πόρων και αξιοποιώντας σημαντικές συνέργειες μεταξύ των επιχειρηματικών πλατφορμών του Ομίλου.

Στο πλαίσιο της δέσμευσης του Ομίλου για την βιώσιμη ενεργειακή μετάβαση, ο Όμιλος Motor Oil έχει θέσει φιλόδοξους στόχους απανθρακοποίησης. Η στρατηγική αξιοποίησης ευρωπαϊκών χρηματοδοτικών προγραμμάτων διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην προσπάθεια επίτευξης των στόχων αυτών, με απτό αντίκτυπο τόσο σε εθνικό, όσο και σε περιφερειακό επίπεδο.

Το βιώσιμο μέλλον του Ομίλου διαμορφώνεται από πρωτοποριακά έργα τα οποία επικεντρώνεται μεταξύ άλλων και στις οικονομικά αποδοτικές υποδομές για την παραγωγή υδρογόνου είτε ανανεώσιμου είτε εξαιρετικά χαμηλών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, μέσω της υποστήριξης από χρηματοδοτικά προγράμματα της ΕΕ, όπως το Ταμείο Ανάκαμψης, το Ταμείο Καινοτομίας, το Horizon Europe και η Σύμπραξη για το Καθαρό Υδρογόνο (Clean Hydrogen Partnership) και η Πρωτοβουλία "Συνδέοντας την Ευρώπη".

Στο πλαίσιο αυτό η Μότορ Όιλ αναπτύσσει το εμβληματικό σχέδιο BLUE MED, με γεωγραφική αναφορά τις βιομηχανικές εγκαταστάσεις στην Κόρινθο, που λειτουργεί ως ένα οικοσύστημα έργων στην αλυσίδα αξίας του υδρογόνου, με στόχο τη δημιουργία μιας ευέλικτης, κλιμακωτής και οικονομικά αποδοτικής υποδομής για την παραγωγή και διανομή ανανεώσιμου και με εξαιρετικά χαμηλές εκπομπές άνθρακα υδρογόνου ως καθαρό ενεργειακό φορέα. Αυτό το οικοσύστημα θα προμηθεύει υδρογόνο με ασφάλεια και αξιοπιστία στους τελικούς καταναλωτές εντός και εκτός Ελλάδας.

Η παραγωγή ανανεώσιμου υδρογόνου επιτυγχάνεται μέσω της τεχνολογίας ηλεκτρόλυσης στο πλαίσιο του έργου EPHYRA, που συγχρηματοδοτείται από το Horizon Europe και το Clean Hydrogen Partnership. Το έργο EPHYRA στοχεύει στην απρόσκοπτη ενσωμάτωση της παραγωγής ανανεώσιμου υδρογόνου στις βιομηχανικές λειτουργίες, σύμφωνα με τις αρχές της βιομηχανικής συμβίωσης και της κυκλικής οικονομίας για χρήση μη συμβατικών υδατικών πόρων, ανάκτηση απορριπτόμενης θερμότητας, δημιουργία ψηφιακού διδύμου και, τονίζοντας τη δέσμευσή μας για βιώσιμες ενεργειακές λύσεις. Αυτή η πρωτοβουλία αποτελεί σαφή απόδειξη του τρόπου με τον οποίο οι βιομηχανικές δραστηριότητες μπορούν να εναρμονιστούν με την περιβαλλοντική βιωσιμότητα, οδηγώντας σε ένα πιο βιώσιμο μέλλον.

Ο στόχος του έργου EPHYRA είναι η ανάπτυξη μιας βιομηχανικής κλίμακας μονάδας ηλεκτρόλυσης 30MW, η οποία θα επεκταθεί περαιτέρω στα 50MW, βάσει συγχρηματοδότησης που επιτεύχθηκε από τους πόρους του ταμείου ανάκαμψης (RRF) στα πλαίσια του έργου «Πράσινο Υδρογόνο» της Μότορ Όιλ. Η μεγάλης κλίμακας αυτή μονάδα εγκατεστημένη σε βιομηχανικό περιβάλλον, έχει σκοπό να επιτύχει μείωση του κόστους παραγωγής ανανεώσιμου υδρογόνου πέρα από τα όρια της τρέχουσας τεχνολογίας αξιοποιώντας καινοτόμες στρατηγικές βιομηχανικής συμβίωσης.

Η καινοτομία του προγράμματος EPHYRA πέρα από τη μεγάλη κλίμακα και την υψηλή απόδοση του συστήματος που πρόκειται να εγκατασταθεί έγκειται στην επίτευξη κυκλικότητας όσον αφορά στη χρήση πρώτων υλών και προϊόντων κατά τη παραγωγική διαδικασία καθώς και τις συνέργειες που προκύπτουν από τη βιομηχανική συμβίωση αυτής της καινοτόμου παραγωγικής μονάδας.

Αυτό επιτυγχάνεται με 3 τρόπους: 1) την αξιοποίηση του συμπαραγόμενου οξυγόνου στις μονάδες της Μότορ Όιλ (που συνήθως απορρίπτεται από τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης στην ατμόσφαιρα), 2) την αξιοποίηση ρευμάτων απορριπτόμενης θερμότητας για παραγωγή ενέργειας που θα χρησιμοποιείται στη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης και 3) την αξιοποίηση ρευμάτων ανακυκλωμένου και μη φρέσκου νερού που μπορεί να είναι διαθέσιμα από το διυλιστήριο της Μότορ Όιλ.

Πιο συγκεκριμένα, η μονάδα ηλεκτρόλυσης περιλαμβάνει απόρριψη θερμότητας της τάξης του 40% ως απαίτηση απομάκρυνσης θερμικού φορτίου κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της μονάδας. Ωστόσο, αυτό το θερμικό φορτίο αφορά χαμηλής ποιότητας θερμότητας ενθαλπία, καθώς ο ηλεκτρολύτης λειτουργεί σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (80-85°C), επομένως η απορριπτόμενη θερμότητα θεωρείται μη ωφέλιμη. Επομένως, στο πλαίσιο του έργου EPHYRA διερευνώνται στρατηγικές αξιοποίησης της απορριπτόμενης θερμότητας από τη μονάδα ηλεκτρόλυσης στοχεύοντας στην μείωση του κόστους παραγωγής ανανεώσιμου υδρογόνου, υποστηρίζοντας τον τελικό στόχο του έργου EPHYRA να παράγει το πιο ανταγωνιστικό Ανανεώσιμο Υδρογόνο στην Ευρώπη.

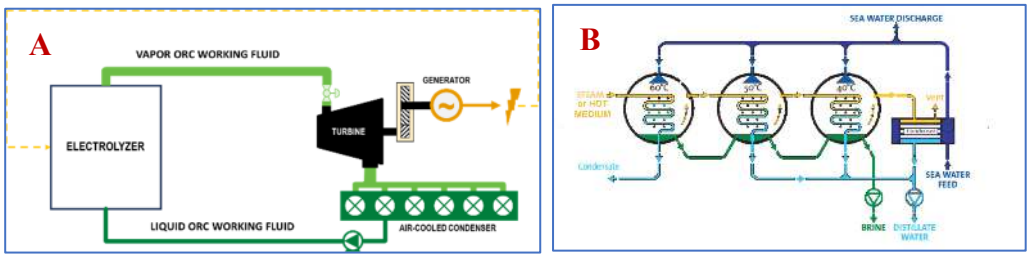
Σε αυτό το πλαίσιο μελετήθηκαν 2 τεχνολογικές λύσεις (Σχήμα 1):

1. Η προσθήκη συστήματος Organic Rankine Cycle (ORC) για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αξιοποιώντας την απορριπτόμενη θερμότητα από τη μονάδα ηλεκτρόλυσης εξαλείφωντας ταυτόχρονα την απαίτηση παροχής νερού ψύξης στη μονάδας ηλεκτρόλυσης.
2. Η προσθήκη θερμικής αφαλάτωσης που αξιοποιεί την απορριπτόμενη θερμότητα από τον ηλεκτρολύτη σε μια μονάδα εξάτμισης θαλασσινού νερού υπό κενό ψύχοντας ταυτόχρονα την μονάδα και παράγωντας την απαιτούμενη ποσότητα καθαρού νερού που απαιτείται για τη διαδικασία ηλεκτρόλυσης.

Βασει των αποτελεσμάτων της τεχνο-οικονομικής ανάλυσης και τα 2 συστήματα κρίνονται αποτελεσματικά στην αξιοποίηση της απορριπτόμενης θερμότητας επιτυγχάνοντας την ουσιαστική μείωση απαίτησης σε νερό ψύξης για τη μονάδα ηλεκτρόλυσης με όφελος στη μείωση του κόστους παραγωγής ανανεώσιμου υδρογόνου της τάξης του 4% (περίπου 0,2 EUR/kg) παραγώμενου Υδρογόνου.

Αντίστοιχα εξίσου σημαντικό μπορεί να είναι το όφελος από την αξιοποίηση του συμπαραγώμενου οξυγόνου με όφελος της τάξης >10% (>0,5 EUR/kg) παραγώμενου Υδρογόνου (θεωρώντας ένα μέσο κόστος βιομηχανικής παραγωγής οξυγόνου 60 EUR/tn). Εξαρτώμενη ωστόσο από την εμπορική τιμή διάθεσης Οξυγόνου και αξιοποίησής του στη βιομηχανία το όφελος μπορεί να είναι κατά πολύ μεγαλύτερο.

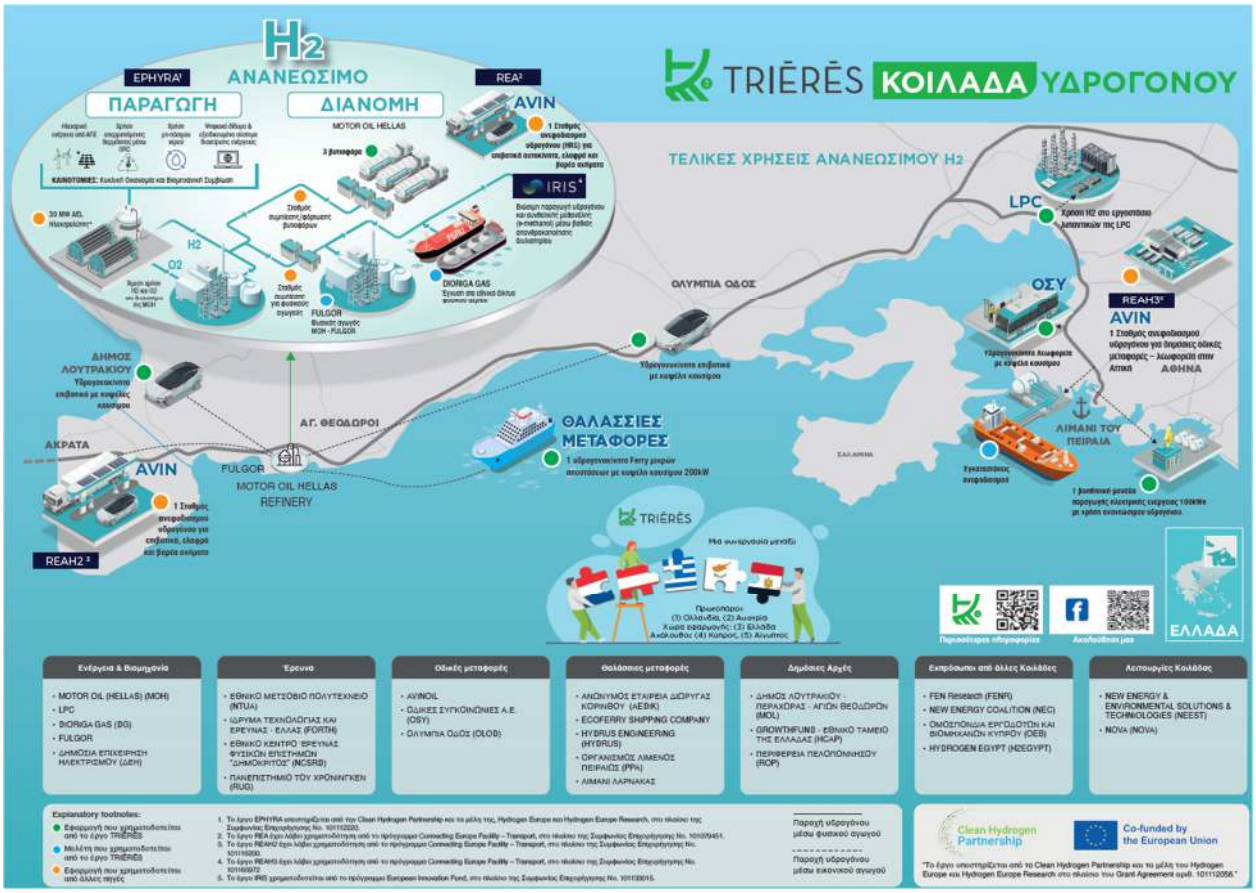
Η βιομηχανική συμβίωση επομένως μπορεί να προσδώσει σημαντικό όφελος συνεισφέροντας σε μείωση του κόστους παραγωγής κατά τουλάχιστο 10-15%.



Σχήμα 1: Προτεινόμενα συστήματα αξιοποίησης απορριπτόμενης θερμότητας από μονάδα ηλεκτρόλυσης στο έργο «EPHYRA» [2] μέσω A) Organic Rankine Cycle B) Thermal Desalination

Περαιτέρω, η παραγωγή υδρογόνου χαμηλού ανθρακικού αποτυπώματος θα υλοποιηθεί μέσω του εμβληματικού έργου IRIS, που συγχρηματοδοτείται από το Ταμείο Καινοτομίας της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Το έργο IRIS έχει σχεδιαστεί για να μετατρέψει το διυλιστήριο των Αγίων Θεοδώρων σε έναν σημαντικό παραγωγό υδρογόνου με εξαιρετικά χαμηλές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, συνδυάζοντας προηγμένες τεχνολογίες δέσμευσης, χρήσης και αποθήκευσης άνθρακα (CCUS), επιτυγχάνοντας ταυτόχρονα αξιοσημείωτη – κατά 25% - μείωση εκπομπών CO_2 στο βιομηχανικό συγκρότημα της Μότορ Όιλ. Ταυτόχρονα, το έργο περιλαμβάνει την παραγωγή συνθετικής μεθανόλης για χρήση στη ναυτιλία αξιοποιώντας το δεσμευόμενο διοξείδιο του άνθρακα και το πράσινο υδρογόνο από το έργο EPHYRA.

Ολόκληρο το σύμπλεγμα εφαρμογών αναπτύσσεται στο πλαίσιο της κοιλάδας υδρογόνου TRIERES (Σχήμα 2), που επίσης συγχρηματοδοτείται από το Horizon Europe και το Clean Hydrogen Partnership. Το έργο TRIĒRĒS, με γεωγραφική αναφορά στο διυλιστήριο της Κορίνθου, αναδεικνύει τη σύζευξη των βιομηχανικών δραστηριοτήτων με την πράσινη κινητικότητα, καλύπτοντας ολόκληρη την αλυσίδα αξίας του υδρογόνου και ανοίγοντας το δρόμο για την ένταξή του στην τοπική οικονομία. Η προμήθεια καθαρού υδρογόνου θα πραγματοποιείται τόσο με τη μορφή συμπιεσμένου αερίου, μέσω ειδικών ρυμουλκούμενων βυτιοφόρων, όσο και μέσω δικτύου αγωγών προς τη τοπική βιομηχανία. Επιπλέον, σημαντικές ποσότητες υδρογόνου θα αξιοποιηθούν και για την παραγωγή ανανεώσιμων και συνθετικών καυσίμων στις βιομηχανικές εγκαταστάσεις της Motor Oil.Ταυτόχρονα, τα έργα REA, REAH2 και REAH3 αποτελούν πρωτοποριακές προσπάθειες στον τομέα της κινητικότητας με υδρογόνο, συγχρηματοδοτούμενα από την Ευρωπαϊκή Πρωτοβουλία "Συνδέοντας την Ευρώπη". Τα έργα αυτά σηματοδοτούν την κατασκευή και λειτουργία των πρώτων, εμπορικών και δημόσια προσβάσιμων Σταθμών Ανεφοδιασμού Υδρογόνου στην Ελλάδα, στους Αγίους Θεοδώρους, στην Ακράτα και στην Αττική, συνιστώντας στρατηγικά σημεία - διόδους του Διευρωπαϊκού Δικτύου Μεταφορών.



Σχήμα 2: Κοιλάδα Υδρογόνου «TRIERES» [3]

Κάθε μία από αυτές τις πρωτοβουλίες αποτελούν αναπόσπαστο μέρος του ολιστικού σχεδίου BLUE MED, για ένα βιώσιμο, ενεργειακά αποδοτικό μέλλον, αναδεικνύοντας τον ρόλο του Ομίλου Motor Oil ως καταλύτη στο ταξίδι της πράσινης μετάβασης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] https://www.moh.gr/

[2] https://www.ephyraproject.eu/

[3] https://trieres-h2.eu/

[4] https://www.iris-ccus-project.eu/en/home/

Προφορικές Παρουσιάσεις

3ο Πανελλήνιο Συνέδριο Βιοκαυσίμων & Εναλλακτικών Καυσίμων

15 & 16 Μαΐου 2025, Λίμνη Πλαστήρα

Καταλυτική μετατροπή πλαστικών αποβλήτων προς υδρογονάνθρακες

Αντιγόνη Μαργέλλου[1], Ελευθέριος Τοσουνίδης[1], Κωνσταντίνος Τριανταφυλλίδης[2,3,1]
[1]Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124 Θεσσαλονίκη
[2]Department of Chemistry, King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dhahran, Saudi Arabia
[3]Interdisciplinary Research Center for Refining and Advanced Chemicals, King Fahd University of Petroleum & Minerals, Dhahran, Saudi Arabia

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

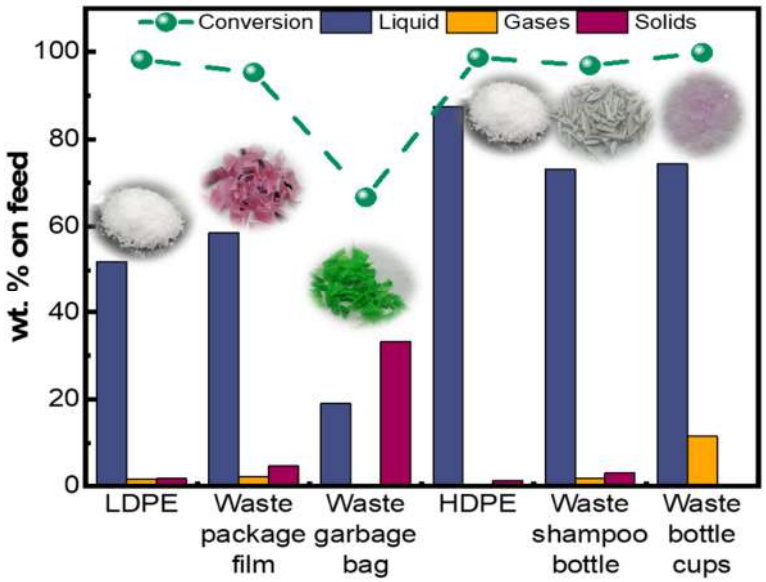
Η συνεχώς αυξανόμενη χρήση πλαστικών προϊόντων και η μη επαρκής διαχείριση τους έχει οδηγήσει σε μεγάλη συσσώρευση πλαστικών αποβλήτων. Τόσο η μηχανική ανακύκλωση όσο και η αποτέφρωση δεν αποτελούν αποδοτικές μέθοδοι διαχείρισης, ενώ αντίθετα επιβαρύνουν περαιτέρω το περιβάλλον και την υγεία των ανθρώπων. Με σκοπό την αποδοτικότερη διαχείριση των πλαστικών, χρησιμοποιούνται προηγμένες μέθοδοι επεξεργασίας, οι οποίες αρχικά αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της πετροχημικής βιομηχανίας και της μετατροπής της βιομάζας, όπως η πυρόλυση και η υδρογονοεπεξεργασία. Ανάμεσα σε αυτές τις μεθόδους συγκαταλέγεται και η καταλυτική υδρογονόλυση, η οποία λαμβάνει χώρα παρουσία ετερογενών καταλυτών και αερίου υδρογόνου με σκοπό τη διάσπαση των δεσμών άνθρακα-άνθρακα στο μακρομόριο του πολυμερούς και την παραλαβή αλκανίων [2]. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκε διεξοδική μελέτη της υδρογονόλυσης εμπορικά διαθέσιμου πολυαιθυλενίου (LDPE και HDPE) και των αντίστοιχων πλαστικών αποβλήτων, σε σχετικά ήπιες συνθήκες προς το σχηματισμό υδρογονανθράκων.

Η καταλυτική υδρογονόλυση πραγματοποιήθηκε σε αυτόκλειστο, αναδευόμενο αντιδραστήρα αδιαλείποντος έργου, σε εύρος θερμοκρασιών 180-280°C, χρόνο αντίδρασης 1-5 h, παρουσία 30-70 bar αερίου υδρογόνου, χρησιμοποιώντας μεταλλικούς καταλύτες υποστηριζόμενους σε ενεργούς άνθρακες με διαφορετικά πορώδη και επιφανειακά χαρακτηριστικά. Η μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων πραγματοποιήθηκε παρουσία του καταλύτη Ru/AC και του εμπορικά διαθέσιμου LDPE, ενώ στις βέλτιστες συνθήκες μελετήθηκε η επίδραση του καταλύτη και της τροφοδοσίας. Η ανάλυση του υγρού προϊόντος πραγματοποιήθηκε μέσω χρωματογραφίας GC-MS/FID, η ανάλυση των αερίων μέσω GC-TCD/FID, ενώ τα στερεά μέσω θερμοβαρυδομετρικής και στοιχειακής ανάλυσης.

Στη μελέτη της επίδρασης των λειτουργικών παραμέτρων της διεργασίας, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου της αντίδρασης, καθώς και η επίδραση της πίεσης του υδρογόνου. Σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (180°C, 3 h), η μετατροπή του εμπορικά διαθέσιμου LDPE ήταν αρκετά χαμηλή (7 wt.%) όπως και η απόδοση σε υγρό προϊόν το οποίο περιείχε υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους, στο εύρος των κηρών/λιπαντικών. Η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας στους 220-280°C, οδήγησε σε σταδιακή αύξηση της μετατροπής αλλά και της απόδοσης του υγρού προϊόντος (32-67 wt.%) και των αερίων. Εκτός της απόδοσης, η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε και σε μείωση του μοριακού βάρους των υδρογονανθράκων και τη μετατόπιση από το εύρος του ντίζελ, σε υδρογονάνθρακες στο εύρος της νάφθας, της βενζίνης και της κηροζίνης. Η μεταβολή του χρόνου αντίδρασης δεν επηρέασε τη μετατροπή του πολυμερούς (98-100 wt.%) αλλά επηρέασε σημαντικά την κατανομή και τη σύσταση των προϊόντων, οδηγώντας τόσο σε αύξηση του υγρού και των αερίων, όσο και την παραλαβή αλκανίων χαμηλότερου μοριακού βάρους, ενισχύοντας σημαντικά τους υδρογονάνθρακες στο εύρος της νάφθας και της βενζίνης αλλά και μερικώς τον ισομερισμό των αλκανίων. Αντίστοιχη συσχέτιση παρατηρήθηκε και με το λόγο καταλύτη προς τροφοδοσία (C/F). Η σταδιακή αύξηση του λόγου C/F ενίσχυσε τη διάσπαση των δεσμών C-C καθώς και το σχηματισμό αλκανίων στο εύρος της νάφθας και της βενζίνης. Όσο αφορά την επίδραση των επιφανειακών χαρακτηριστικών του καταλύτη, οι καταλύτες ρουθηνίου εμφάνισαν υψηλή δραστικότητα στην υδρογονόλυση του LDPE, σε σχέση με τους καταλύτες πλατίνας και ρηνίου, οι οποίοι εμφάνισαν σημαντικά χαμηλότερη δραστικότητα. Επιπλέον, η παρουσία μικροπόρων αλλά και η καλή διασπορά του μετάλλου φάνηκε να επηρεάζει θετικά την εκλεκτικότητα σε υγρό προϊόν και την κατανομή των υδρογονανθράκων.

Στις βέλτιστες συνθήκες (250°C, 3 h, 50 bar H_2, C/F=0.1) μελετήθηκε η επίδραση της τροφοδοσίας. Ως πλαστικά απόβλητα LDPE χρησιμοποιήθηκαν πλαστικές σακούλες και ταινία συσκευασίας, ενώ ως απόβλητα HDPE χρησιμοποιήθηκε μπουκάλι σαμπουάν και καπάκια μπουκαλιών. Η ταινία συσκευασίας εμφάνισε παρόμοια μετατροπή και απόδοση σε υγρό προϊόν (59 wt%) με το εμπορικά διαθέσιμο LDPE, ενώ κατά την υδρογονόλυση της πλαστικής σακούλας οδήγησε σε αρκετά χαμηλή μετατροπή (67 wt.%) και

απόδοση υγρού προϊόντος (19 wt.%), πιθανώς λόγω των ανόργανων προσθέτων τα οποία φαίνεται να επηρέασαν αρνητικά τη δραστικότητα του καταλύτη (Σχήμα 1). Σημαντικά υψηλότερη απόδοση σε υγρό προϊόν (74-88 wt.%) προέκυψε κατά την υδρογονόλυση του HDPE και των αντίστοιχων αποβλήτων. Εκτός της απόδοσης, το είδος του πολυμερούς φαίνεται να επηρεάζει και την κατανομή των αλκανίων: τα υγρά προϊόντα που προκύπτουν από την υδρογονόλυση LDPE είναι εμπλουτισμένα σε υδρογονάνθρακες στο εύρος της κηροζίνης, του ντίζελ και των κηρών, ενώ η υδρογονόλυση HDPE ευνοεί το σχηματισμό υδρογονανθράκων στο εύρος της νάφθας και της βενζίνης.



Σχήμα 1: Μετατροπή πλαστικών αποβλήτων και απόδοση προϊόντων.

Συμπερασματικά, τα πλαστικά απόβλητα μπορούν να μετατραπούν σε υδρογονάνθρακες ευθείας αλυσίδας, με C_4-C_{40} άτομα άνθρακα μέσω της υδρογονόλυσης σε σχετικά ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας, χρόνου και πίεσης υδρογόνου. Επιπλέον, οι συνθήκες της διεργασίας καθώς και οι ιδιότητες του καταλύτη μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την κατανομή των αλκανίων και να οδηγήσουν στην εκλεκτική παραλαβή υδρογονανθράκων στο εύρος της νάφθας, της βενζίνης και της κηροζίνης. Στη συνέχεια και πριν την αξιοποίηση τους ως καύσιμα, οι υδρογονάνθρακες θα πρέπει να υποστούν περαιτέρω υδρογονοεπεξεργασία με σκοπό την ισομερείωση και την επίτευξη του επιθυμητού λόγου n/iso αλκάνια, σύμφωνα με τις προδιαγραφές του εκάστοτε καυσίμου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Εθνικού Σχεδίου Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας «Ελλάδα2.0», με τη χρηματοδότηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης –NextGenerationEU (Φορέας Υλοποίησης: ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, Sci. Adv. 2017, 3, e1700782.
[2] X. Chen, Y. Wang, L. Zhang, ChemSusChem 2021, 14, 4137.

Χημική Ανακύκλωση Ελαστικών ΤΚΖ με Καταλυτική Πυρόλυση: Επίδραση Καταλύτη και Συνθηκών στην Παραγωγή Αρωματικών Ενώσεων

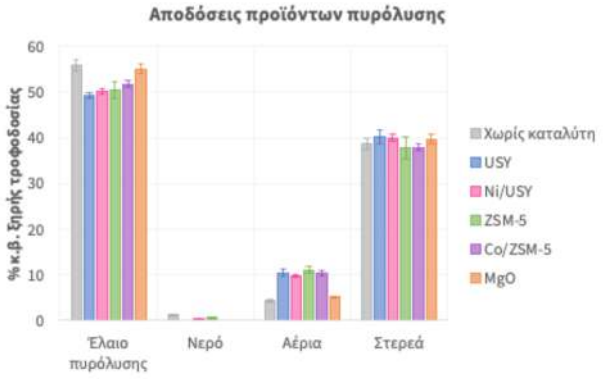
Σ.Δ. Στεφανίδης, Δ. Ιατρίδης, Δ. Νικολής, Σ. Χαριστίδου, Α. Παραδείσου, Α.Α. Λάππας
Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων & Υδρογονανθράκων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα ελαστικά διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον τομέα των μεταφορών και αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της παγκόσμιας οικονομίας. Μέχρι το 2030, εκτιμάται ότι θα παράγονται ετησίως 1,5 δισεκατομμύρια ελαστικά και θα αποσύρονται 1,2 δισεκατομύρια, τα οποία χαρακτηρίζονται ως ελαστικά τέλους κύκλου ζωής (ΕΤΚΖ). Οι συμβατικές τεχνολογίες ανακύκλωσης ΕΤΚΖ αφενός δεν παράγουν προϊόντα αξιοποιήσιμα στην παραγωγή νέων ελαστικών, αφετέρου αδυνατούν να απορροφήσουν την τεράστια ετήσια δυναμικότητα. Ως αποτέλεσμα, τα ΕΤΚΖ αποτελούν μία μεγάλη ανεκμετάλλευτη πηγή ανάκτησης υλικών και ενέργειας. Πρόσφατα, θερμοχημικές διεργασίες όπως η πυρόλυση έχουν αναδειχθεί ως μία ελκυστική εναλλακτική λύση για τη διαχείριση και αξιοποίηση των ΕΤΚΖ [1]. Μέσω της πυρόλυσης, τα ΕΤΚΖ μετατρέπονται σε υγρά, στερεά και αέρια προϊόντα που μπορούν να αξιοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας και δευτερογενών πρώτων υλών που μπορούν να αξιοποιηθούν στην παραγωγή νέων ελαστικών. Το έλαιο πυρόλυσης είναι το σημαντικότερο προϊόν της πυρόλυσης ΕΤΚΖ και μπορεί αξιοποιηθεί για την παραγωγή αιθάλης (carbon black), η οποία αποτελεί σημαντικό συστατικό των ελαστικών (20-25% κ.β.) [2] και παράγεται συμβατικά από τροφοδοσίες ορυκτής προέλευσης που συμβάλουν στο 60% του κόστους παραγωγής της [3].

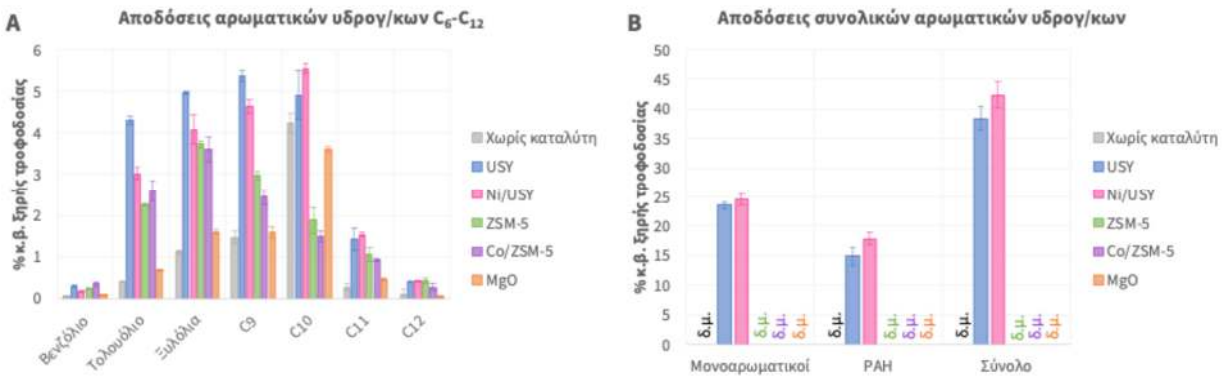
Στην παρούσα εργασία, αξιολογήθηκαν διάφοροι καταλύτες για την καταλυτική αναβάθμιση ατμών πυρόλυσης (*ex situ* καταλυτική πυρόλυση) με στόχο τον εμπλουτισμό του παραγόμενου ελαίου πυρόλυσης σε αρωματικές ενώσεις. Το υψηλό περιεχόμενο σε αρωματικές ενώσεις, ιδιαίτερα πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογ/κες (PAH), είναι κρίσιμος παράγοντας για την αξιοποίησή του στην παραγωγή αιθάλης, καθώς βελτιστοποιεί τόσο την απόδοση της αιθάλης, όσο και την ποιότητά της (ειδική επιφάνεια και ομοιομορφία σωματιδίων) [3]. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα καταλυτικής πυρόλυσης σε εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, θερμοκρασία 500 °C, και λόγο καταλύτη-τροφοδοσίας (catalyst-to-feed, C/F) = 2. Ως τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκαν τεμαχισμένα ΕΤΚΖ επιβατικών αυτοκινήτων με σύσταση 0,5% υγρασία, 6,1% τέφρα, 81,2% C, 7,7% H και 1,2% S. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν α) ένας καταλύτης ισορροπίας FCC (USY), β) ένας καταλύτης ισορροπίας FCC με υψηλό περιεχόμενο σε Ni (Ni/USY), γ) ένας καταλύτης με ζεόλιθο ZSM-5 (ZSM-5), δ) ένας καταλύτης με ζεόλιθο ZSM-5 εμποτισμένος με Co (Co/ZSM-5) και ε) ένας καταλύτης MgO από την έψηση ορυκτού μαγνησίτη.

Οι αποδόσεις των προϊόντων της καταλυτικής και μη-καταλυτικής πυρόλυσης ΕΤΚΖ με τους διάφορους καταλύτες παρουσιάζονται στο **Σχήμα 1**. Η απόδοση σε έλαιο πυρόλυσης χωρίς καταλύτη ήταν ~56% και μειώθηκε ελαφρώς με όλους τους καταλύτες σε ~49-55% προς όφελος κυρίως των αέριων προϊόντων, τα οποία αυξήθηκαν από 4,4% σε 5,3-11,1%, αναλόγως του καταλύτη.



Σχήμα 1: Αποδόσεις προϊόντων από την καταλυτική πυρόλυση ΕΤΚΖ.

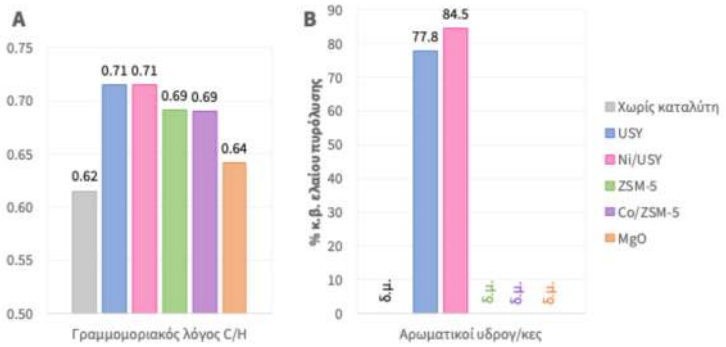
Πέρα από την κατανομή των κύριων προϊόντων της πυρόλυσης, η καταλυτική αναβάθμιση επηρέασε σημαντικά την μετατροπή των ατμών σε αρωματικούς υδρογ/κες. Παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της απόδοσης σε αρωματικούς υδρογ/κες C_6-C_{12} (**Σχήμα 2Α)** με όλους τους καταλύτες εκτός του MgO. Αποτελεσματικότεροι ήταν οι USY (USY και Ni/USY), ακολουθούμενοι από τους ZSM-5 (ZSM-5 και Co/ZSM-5). Η παρουσία μετάλλων στον καταλύτη επηρέασε την εκλεκτικότητά τους. Συγκεκριμένα, ο USY έδωσε μεγαλύτερες αποδόσεις σε αρωματικούς υδρογ/κες C_6-C_9, ενώ ο Ni/USY ήταν πιο εκλεκτικός σε



Σχήμα 2: Αποδόσεις αρωματικών υδρογονανθράκων από την καταλυτική πυρόλυση ΕΤΚΖ.

αρωματικούς υδρογ/κες ≥C_{10} και PAH (**Σχήμα 2Β**), γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη αφυδρογονωτική δράση του Ni που ευνόησε αντιδράσεις αρωματοποίησης και σχηματισμού ενώσεων μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Οι ZSM-5 έδωσαν συγκριτικά χαμηλότερες αποδόσεις σε αρωματικούς υδρογ/κες, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στο μικρότερο μέγεθος των πόρων τους που δεν ήταν ευνοϊκό για την μετατροπή των μεγαλύτερων μορίων των ατμών πυρόλυσης.

Στο **Σχήμα 3** παρουσιάζεται η σύσταση των ελαίων πυρόλυσης όσον αφορά τον γραμμομοριακό τους λόγο C/H και το συνολικό περιεχόμενό τους σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Παρατηρείται ότι η καταλυτική αναβάθμιση των ατμών πυρόλυσης αύξησε σημαντικά τον λόγο C/H από 0.62 μέχρι και 0.71 με τους καταλύτες USY και Ni/USY. Παράλληλα, το περιεχόμενων των ελαίων πυρόλυσης σε αρωματικούς υδρογονάνθρακές έφτασε μέχρι και στο 84.5% κ.β. με τον καταλύτη Ni/USY.



Σχήμα 3: Γραμμοριακός λόγος C/H (A) και περιεχόμενο σε αρωματικούς υδρογ/κες (B) των ελαίων καταλυτικής πυρόλυσης ΕΤΚΖ.

Συμπερασματικά, η καταλυτική πυρόλυση ΕΤΚΖ είναι υποσχόμενη τεχνολογία για την παραγωγή ελαίου πυρόλυσης με ιδιαίτερα υψηλό περιεχόμενο σε αρωματικούς υδρογ/κες που είναι ελκυστικό για την παραγωγή υψηλής ποιότητας αιθάλης. Παράλληλα, από τα έλαια πυρόλυσης μπορούν να ανακτηθούν χαμηλού-μοριακού-βάρους αρωματικοί υδρογονάνθρακες για την εμπορική αξιοποίησή τους ως πρόσθετα καυσίμων.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία πραγματοποιήθηκε με χρηματοδότηση από την ΕΕ Horizon 2020 στο πλαίσιο του έργου “ BlackCycle” (Grant agreement no.: 859625).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] P.T. Williams, Waste Management 33 (2013) 1714–1728.

[2] S. Das, H. Satpathi, S. Roopa, S.D. Gupta, Sustainability of the Tire Industry: Through a Material Approach, in: Applied Biopolymer Technology and Bioplastics, 2021: pp. 53–98.

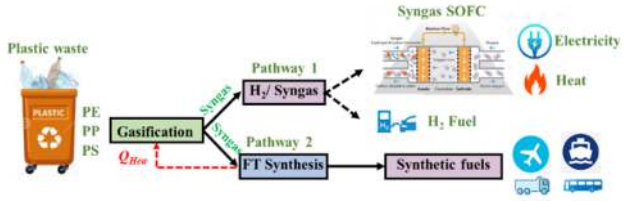
[3] C.O. Okoye, I. Jones, M. Zhu, Z. Zhang, D. Zhang, J. Clean. Prod. 279 (2021) 123336.

Ενεργειακή Αξιοποίηση Πλαστικών Απορριμμάτων μέσω Αεριοποίησης προς Παραγωγή Αερίου Σύνθεσης

Α. Φηύγα[1], Σ. Στεφανίδης[1], Γ. Τσιώνη[1], Σ. Κελασίδης[1], Γ. Ε. Μαρνέλλος[2], Α. Λάππας[1]
[1]Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων & Υδρογονανθράκων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
[2]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διαχείριση των πλαστικών απορριμμάτων αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό περιβαλλοντικό και ενεργειακό ζήτημα, καθώς μόνο η ΕΕ παράγει περισσότερους από 29,1 εκατομμύρια τόνους πλαστικών αποβλήτων ετησίως [1]. Το έργο SURPLAS, που χρηματοδοτείται από την δράση Marie Skłodowska Curie (MSCA) της ΕΕ, στοχεύει στην ανάπτυξη μιας ολοκληρωμένης λύσης ενεργειακής αξιοποίησης πλαστικών απορριμμάτων μέσω της θερμοχημικής μετατροπής τους προς παραγωγή υγρών συνθετικών καυσίμων και H_2 με απώτερο στόχο την απανθρακοποίηση της παραγωγής ενέργειας και του τομέα των μεταφορών (Σχήμα 1). Μολονότι υπάρχουν μελέτες στη βιβλιογραφία που εστιάζουν στην αεριοποίηση πλαστικών αποβλήτων [2-3], δεν έχει ακόμα βρεθεί μια ολοκληρωμένη λύση από την πρώτη ύλη μέχρι την τελική εφαρμογή, ούτε στη βιβλιογραφία, ούτε σε εμπορικές εφαρμογές, εξαιτίας της μεγάλης διαφοροποίησης στη σύσταση των πλαστικών αποβλήτων, που επηρεάζει άμεσα τόσο την ποιότητα όσο και τη σύσταση του παραγόμενου αερίου σύνθεσης. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη βελτιστοποίησης των συνθηκών αεριοποίησης απορριμμάτων πολυαιθυλενίου, παρουσία και απουσία υδρατμών, με στόχο τη βελτιστοποίηση της σύστασης του παραγόμενου αερίου σύνθεσης και της ελαχιστοποίησης σχηματισμού πίσσας. Το απόβλητο πολυαιθυλενίου προήλθε από την εταιρεία διαχείρισης πλαστικών αποβλήτων Καρατσιάλη Αφοί και Σία ΟΕ (Πίνακας 1). Πραγματοποιήθηκαν πειράματα αεριοποίησης στους 850 °C, τόσο παρουσία όσο και απουσία υδρατμών (H_2O), σε πειραματικό σύστημα συνεχούς λειτουργίας. Το σύστημα περιλάμβανε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης, σύστημα συμπύκνωσης για τη συλλογή υγρών προϊόντων, και μετρητή αερίων, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2. Στο αρχικό στάδιο της μελέτης, οι ερευνητικές προσπάθειες επικεντρώθηκαν στην βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας, χωρίς την παρουσία ατμού (H_2O). Διάφορες συνθήκες λειτουργίας εξετάστηκαν, όπως διαφορετικές ροές N_2 και ρυθμοί τροφοδοσίας, αποκαλύπτοντας την επίδραση του χρόνου παραμονής στην παραγωγή αερίων και πίσσας, καθώς και στην απόδοση του H_2. Στο επόμενο στάδιο της έρευνας, εξετάστηκε η επίδραση των υδρατμών στις αποδόσεις των προϊόντων καθώς και στη σύσταση του αερίου σύνθεσης Ο βέλτιστος ρυθμός τροφοδοσίας ορίστηκε στα 0,8 g/min και η ροή N_2 στα 2,7 l/min, λαμβάνοντας υπόψη τη μέγιστη μετατροπή της τροφοδοσίας για παραγωγή αερίων καθώς και την ελαχιστοποίηση της παραγωγής των συμπυκνώσιμων οργανικών ενώσεων. Βάσει των αρχικών ευρημάτων, η παρουσία H_2O (H_2O/PE = 1, w/w), επηρέασε σημαντικά τη σύσταση του παραγόμενου αερίου σύνθεσης, αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε CO και H_2, ενώ τα επίπεδα CH_4 μειώθηκαν (Σχήμα 3). Ο λόγος H_2/CO μειώθηκε από 23,1 σε 3,4 κατ' όγκο, με την εισαγωγή H_2O. Επιπλέον, η απόδοση του C_2= μειώθηκε από 29,23% σε 19,63% κατά βάρος προς την τροφοδοσία. Περαιτέρω έρευνα θα διεξαχθεί με την παρουσία H_2O, υπό διάφορες συνθήκες λειτουργίας (διαφορετικές ροές ατμού προς πλαστικό (S/P) και λόγο καταλύτη προς πλαστικό (C/P)) και καταλυτών, με στόχο τη βελτιστοποίηση του λόγου H_2/CO, και την παραγωγή H_2. Επί του παρόντος, φυσικά ορυκτά όπως ο δολομίτης και ο ολιβίνης, καθώς και συνθετικοί καταλύτες οξειδίων Ni και Cu υποστηριγμένοι σε θ-Al2O3, αξιολογούνται σε μικρότερη πειραματική διάταξη ασυνεχούς λειτουργίας, με αντιδραστήρα στερεάς κλίνης, με σκοπό την επιλογή των βέλτιστων καταλυτών για την μονάδα συνεχούς (BIOCDU) λειτουργίας.

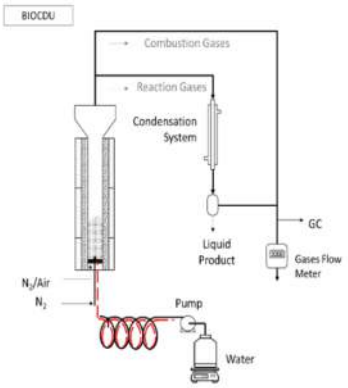


Σχήμα 1: Το όραμα του SURPLAS και οι πιθανές εφαρμογές.

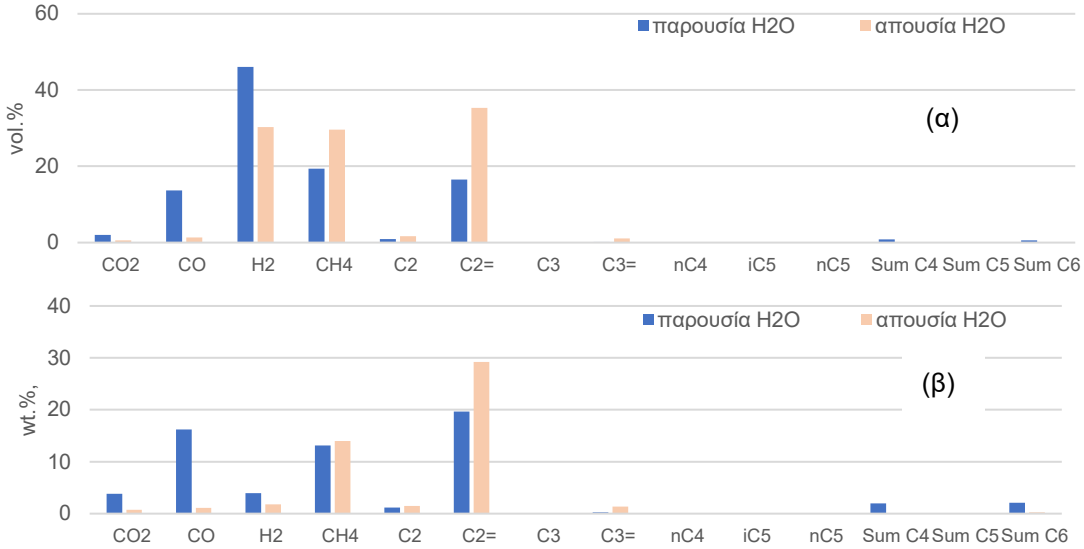
Πίνακας 1: Στοιχειακή ανάλυση (κατά βάρος %) και ανάλυση ιχνοστοιχείων (ppm) του απόβλητου πολυαιθυλενίου

Στοιχειακή ανάλυση (κατά βάρος %, σε ξηρή βάση)					
C	H	N	S	Τέφρα	O*
84.37	13.24	0.15	0.03	1.21	0.98
* κατά διαφορά					

Ανάλυση ιχνοστοιχείων (ppm)												
Zn	V	S	Ni	Cr	Ca	Fe	Co	Mn	K	P	Cl	Cu
28.77	<0.60	272	<0.08	1244	3170	449	3.02	4.45	98.52	183	165	2.87



Σχήμα 2: Σχηματική απεικόνιση πειραματικού συστήματος συνεχούς (BIOCDU) λειτουργίας.



Σχήμα 3: Επίδραση των υδρατμών στη σύσταση του αερίου σύνθεσης, εκφρασμένη κατ' όγκο (α) και κατά βάρος (β).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το έργο SURPLAS έχει λάβει χρηματοδότηση από το πρόγραμμα έρευνας και καινοτομίας Horizon 2020 της Ευρωπαϊκής Ένωσης, στο πλαίσιο της συμφωνίας χρηματοδότησης Marie Skłodowska-Curie με αριθμό συμφωνίας 101068372.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Plastics Europe – The facts 2020; [www.plasticseurope.org].
[2] Shah HH, Amin M, Iqbal A, Nadeem I, Kalin M, Soomar AM and Galal AM. (2023). *Front. Chem., Sec. polymer Chemistry*, 10, 960894.
[3] Lopez G, Artetxe M, Amutio M, Alvarez J, Bilbao J, and Olazar M. (2015). *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 82, Part 1, 576-596.

Προηγμένα Καύσιμα Ναυτιλίας από Αναβάθμιση Ελαίου Πυρόλυσης Πλαστικών

Δημητριάδης Αθανάσιος[1], Τουρλακίδης Νικόλαος[1], Μελετίδης Γιώργος[1], Μπεζεργιάννη Στέλλα[1]
[1]Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων & Υδρογονανθράκων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα στερεά πλαστικά απόβλητα αποτελούν μια οικονομικά ανταγωνιστική εγχώρια πρώτη ύλη για την παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων. Η παρούσα έρευνα επικεντρώνεται στην ανάπτυξη μιας αποδοτικής τεχνολογίας για τη μετατροπή πλαστικών αποβλήτων σε ανανεώσιμα ναυτιλιακά καύσιμα μέσω μιας βιώσιμης διαδικασίας, υποστηρίζοντας την απανθρακοποίηση της ναυτιλιακής βιομηχανίας. Από την εκτιμώμενη ετήσια παγκόσμια παραγωγή πλαστικού που ανέρχεται σε περίπου 368 εκατομμύρια τόνους, μόνο η Ευρώπη συνεισέφερε περίπου 57.9 εκατομμύρια τόνους σύμφωνα με αναφορά του 2019 [1]. Ένα σημαντικό μέρος αυτού του πλαστικού καταλήγει στο έδαφος, προκαλώντας σοβαρούς περιβαλλοντικούς κινδύνους. Το έργο “Plastic2Fuels” στοχεύει στην επεξεργασία πλαστικών αποβλήτων μέσω πυρόλυσης για την παραγωγή ενός "πράσινου" αργού πετρελαίου, το βιοέλαιο πυρόλυσης, το οποίο στη συνέχεια με αναβάθμιση μέσω καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας, μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή προηγμένων εναλλακτικών ναυτιλιακών καυσίμων.

Για τον σκοπό της μελέτης, αξιοποιήθηκαν διάφοροι εμπορικοί καταλύτες υδρογονοεπεξεργασίας και ισομερισμού σε μικρής κλίμακας πιλοτική μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας τεχνολογικής ετοιμότητα επιπέδου 3 (Technology Readiness Level TRL3) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ). Ο βασικός στόχος ήταν η διερεύνηση της επίδρασης των λειτουργικών παραμέτρων στις αποδόσεις και τη ποιότητα των παραγόμενων ναυτιλιακών εναλλακτικών καυσίμων. Ως αποτέλεσμα, δοκιμάστηκαν 5 διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Εξεταζόμενες συνθήκες λειτουργίας υδρογονοεπεξεργασίας

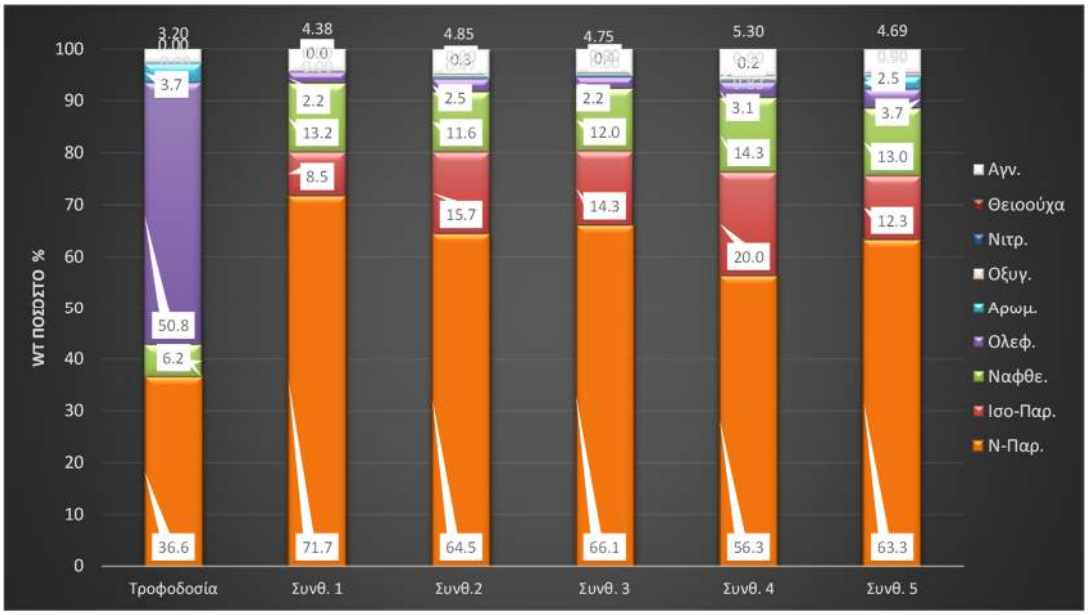
Παράμετροι	Μονάδες	Συνθ. 1	Συνθ. 2	Συνθ. 3	Συνθ. 4	Συνθ. 5
Πίεση	Psi	1200	1200	1200	1500	1200
Θερμοκρασία	°C	*Μ.Ο. 338	*Μ.Ο. 366	*Μ.Ο. 366	*Μ.Ο. 366	*Μ.Ο. 366
H_2/έλαιο	scfb	5000	5000	5000	5000	3000
LHSV	hr^{-1}	1	1	0.75	0.75	0.75

*Μ.Ο.: Μέσος Όρος

Το αρχικό έλαιο πυρόλυσης πλαστικών αποτελείται κυρίως από 50.8%wt ολεφίνες, 36.6%wt ν-παραφίνες, 6.2%wt ναφθένια και 3.7%wt αρωματικά. Μετά την αναβάθμιση μέσω της υδρογονοεπεξεργασίας, το τελικό υγρό προϊόν είναι ένα μείγμα που αποτελείται κυρίως από ν-παραφίνες (56.3 – 71.7%wt), ισο-παραφίνες (8.5 – 20.0%wt) και ναφθένια (11.6 – 143%wt), η κατανομή των οποίων εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η υδρογονοεπεξεργασία είναι ικανή να μετατρέψει τις ολεφίνες του αρχικού ελαίου πυρόλυσης πλαστικών στις αντίστοιχες ν-παραφίνες και ισο-παραφίνες (Σχήμα 1). Από τις πέντε συνθήκες λειτουργίας που μελετήθηκαν, βέλτιστη βρέθηκε η συνθήκη No. 2, καθώς παρήχθησαν υψηλά ποσοστά παραφινών και ισο-παραφινών χωρίς πολύ υψηλή κατανάλωση υδρογόνου. Στο επόμενο στάδιο, έγινε επίδειξη της τεχνολογίας σε πιλοτική μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας TRL 5. Το συνολικό οργανικό υγρό προϊόν που παρήχθη, οδηγήθηκε στη μονάδα κλασματικής απόσταξης του ΕΚΕΤΑ, για τη παραγωγή 25 λίτρων εναλλακτικών ναυτιλιακών καυσίμων και 16 λίτρων καυσίμου θέρμανσης.

Οι ιδιότητες του παραγόμενου ναυτιλιακού καυσίμου, του καυσίμου θέρμανσης και οι προδιαγραφές DMA για το εμπορικό ναυτιλιακό ντίζελ ορυκτής προέλευσης, παρουσιάζονται στο Πίνακα 2. Το παραγόμενο ναυτιλιακό καύσιμο όχι μόνο πληροί όλες τις προδιαγραφές DMA των ναυτιλιακών καυσίμων, αλλά σε κάποιες περιπτώσεις παρουσιάζει βελτιωμένες ιδιότητες. Συγκεκριμένα, χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλό δείκτη κετανίου (69.89) σε σύγκριση με το κατώτατο όριο του DMA (>40), προσφέροντας καλύτερη απόδοση κατά την καύση του σε πετρελαιοκινητήρες εσωτερικής καύσης. Η περιεκτικότητα του σε θείο είναι πολύ χαμηλή (15.3 wppm), γεγονός που προσδίδει πλεονεκτήματα όσον αφορά τη βιωσιμότητα και τις περιβαλλοντικές εκπομπές κατά τη καύση του. Το σημείο ανάφλεξης είναι πολύ υψηλό (93°C), γεγονός που δείχνει το πλεονέκτημα του κατά την αποθήκευση και τον χειρισμό του. Συνολικά, το παραγόμενο ναυτιλιακό καύσιμο είναι ένα ντίζελ υψηλής ποιότητας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως εναλλακτικό

ναυτιλιακό καύσιμο είτε ως πρόσθετο στο εμπορικό ναυτιλιακό ντίζελ, βελτιώνοντας έτσι ορισμένες από τις ιδιότητες του. Συμπερασματικά, η τεχνολογία αναπτύχθηκε και βελτιστοποιήθηκε με επιτυχία σε πιλοτική μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας TRL 3 και στη συνέχεια έγινε επίδειξη της τεχνολογίας σε μονάδα TRL5.



Σχήμα 1: Χρωματογραφική ανάλυση της τροφοδοσίας και των προϊόντων

Πίνακας 2: Ιδιότητες παραγόμενου εναλλακτικού καυσίμου ναυτιλίας, καυσίμου θέρμανσης και προδιαγραφές ναυτιλιακών καυσίμων DMA

Παράμετροι	Μονάδες	Εναλ. καύσιμο ναυτ.	Καύς. Θέρμ	Προδ. DMA
Πυκνότητα στους 15°C	**g/ml**	0.793	0.822	<0.890
S	**wppm**	15.3	2.64	<1000
TAN	**mgKOH/g**	0	-	<0.5
Ιξώδες στους 40°C	**cSt**	2.602	9.264	2.0-6.0
Σημείο ανάφλεξης	**°C**	93	-	>60
Σημείο ροής	**°C**	-6	-	-
Αριθ. Κετανίου	**-**	69.89	-	>40
CFPP	**°C**	-6	-	-
Νερό	**wt%**	0.002	-	-
Θερμογόνος δύναμη	**MJ/kg**	46.933	-	-

Το ερευνητικό Έργο με τίτλο Plastic Waste Valorization Towards Marine Fuels υλοποιείται στο πλαίσιο της δράσης του ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. «Χρηματοδότηση της Βασικής Έρευνας (Οριζόντια υποστήριξη όλων των Επιστημών)» του Εθνικού Σχεδίου Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας «Ελλάδα 2.0» με τη χρηματοδότηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης – NextGenerationEU (Αριθμός Έργου ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.15847) [2].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] http://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2020/

[2] https://www.plastic2fuels.gr/

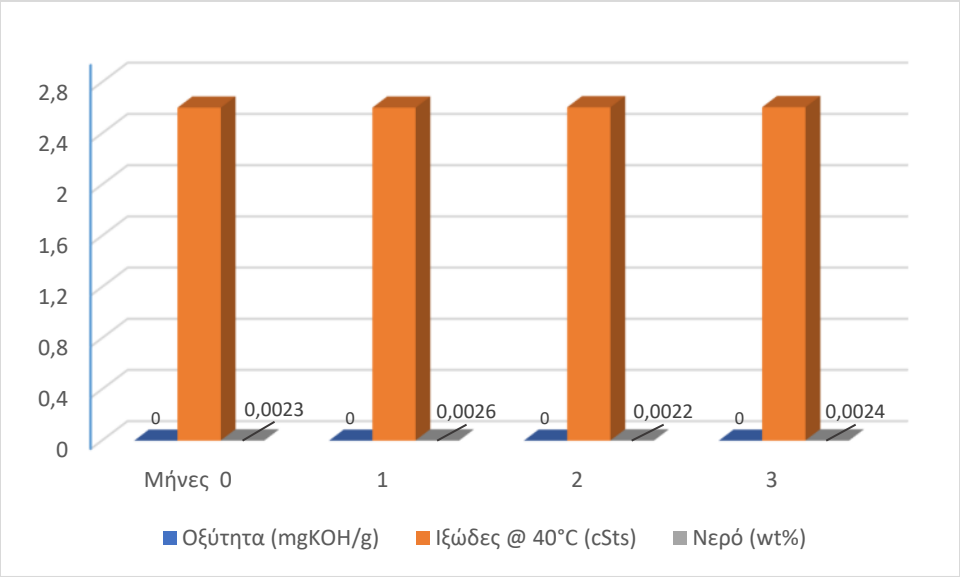
ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας & Καινοτομίας
Ελλάδα 2.0
Με τη χρηματοδότηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης
NextGenerationEU

Αξιολόγηση Σταθερότητας Καυσίμων Ναυτιλίας Από Πλαστικά Υπολείμματα

Ιωάννα Κοσμά, Λουκία Χρυσικού, Στέλλα Μπεζεργιάννη
Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων & Υδρογονανθράκων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση των πλαστικών υπολειμμάτων για την παραγωγή ενέργειας αποτελεί μία σημαντική μέθοδο ανακύκλωσής τους στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας. Πιο συγκεκριμένα, η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών ανέρχεται ~στους 414 εκατομμύρια τόνους ετησίως, εκ των οποίων η Ευρώπη συνείσφερε περίπου τους 54 εκατομμύρια τόνους το 2023 [1]. Σημαντικό ποσοστό αυτών των υπολειμμάτων καταλήγει στο περιβάλλον, με σημαντικές επιπτώσεις. Στο πλαίσιο αυτό το έργο Plastic2Fuels στοχεύει στην αξιοποίηση πλαστικών υπολειμμάτων μέσω συνδυασμένων θερμοκαταλυτικών διεργασιών για την παραγωγή ντίζελ ναυτιλίας. Επιπρόσθετα, η αξιολόγηση της σταθερότητας των παραγόμενων καυσίμων ναυτιλίας αποτελεί κρίσιμο παράγοντα καθώς επηρεάζει τη λειτουργία των κινητήρων, την αποδοτικότητα των συστημάτων καυσίμων καθώς και την ελαχιστοποίηση λειτουργικών προβλημάτων. Ειδικότερα, η σταθερότητα των καυσίμων σχετίζεται με τη δυνατότητά τους να διατηρούν τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και της χρήσης. Για το σκοπό αυτό, διεξάγεται μελέτη αποθήκευσης των τελικών προϊόντων του έργου σε συνθήκες περιβάλλοντος σε πλαστικά δοχεία, σε εξωτερικό χώρο υπό στέγαστρο, ώστε να αποφευχθεί η άμεση έκθεσή τους στον ήλιο. Η μελέτη αποθήκευσης διάρκειας 12 μηνών είναι σε εξέλιξη, ενώ πραγματοποιούνται μηνιαίες αναλύσεις (προσδιορισμός οξύτητας με τη μέθοδο EN 140104, περιεχόμενου νερού με τη μέθοδο Karl-Fischer/ASTM D 1744, πυκνότητας στους 15°C με τη μέθοδο ASTM D 4052, ιξώδους στους 40°C ASTM D 445 κ.ά) στα καύσιμα με σκοπό την αξιολόγηση των ιδιοτήτων τους κατά τη διάρκεια της μελέτης. Με βάση τα μέχρι τώρα αποτελέσματα (3 μήνες αποθήκευσης) δεν έχουν παρουσιαστεί διαφοροποιήσεις του τελικού καυσίμου, όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα των ιδιοτήτων τους, γεγονός που υποδηλώνει τη σταθερότητά του με την πάροδο του χρόνου (Σχήμα 1) [2]. Επιπλέον, προς σύγκριση με τη συμβατική μελέτη αποθήκευσης θα πραγματοποιηθεί η αξιολόγηση της οξείδωσης του καυσίμου υπό επιταχυμένες δυναμικές συνθήκες (συνδυαστική επίδραση της θερμοκρασίας και του αέρα) με σκοπό την εκτίμηση του ρυθμού γήρανσης του καυσίμου ναυτιλίας.



Σχήμα 1: Αποτελέσματα αναλύσεων μελέτης αποθήκευσης καυσίμων ναυτιλίας

Ευχαριστίες

Το ερευνητικό Έργο με τίτλο Plastic Waste Valorization Towards Marine Fuels υλοποιείται στο πλαίσιο της δράσης του ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. «Χρηματοδότηση της Βασικής Έρευνας (Οριζόντια υποστήριξη όλων των Επιστημών)» του Εθνικού Σχεδίου Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας «Ελλάδα 2.0» με τη χρηματοδότηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης – NextGenerationEU (Αριθμός Έργου ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.15847)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Plastics Europe homepage, https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2024, last accessed 2024/11/18.

[2] Ohra-aho, T. et al.: Quality and Storage Properties of Upgraded Fast Pyrolysis Bio-Oil

for Marine Transport. Energy Fuels, 38, 20, 19566–19583 (2024).

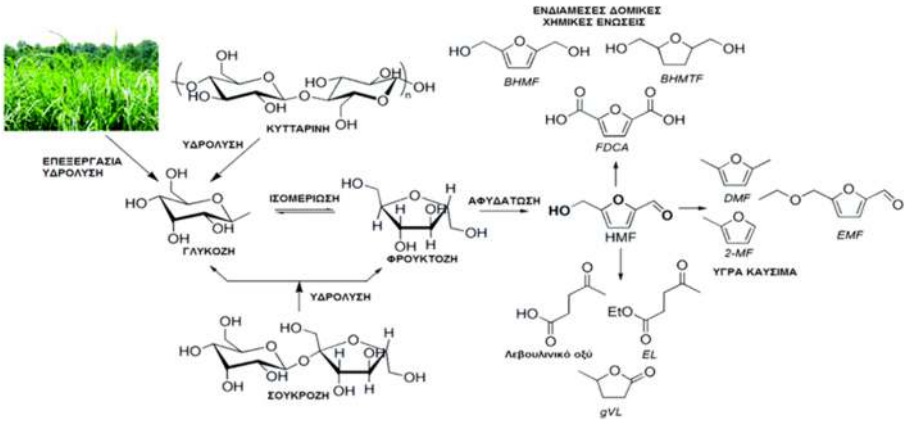
Αξιολόγηση ζεόλιθων για την καταλυτική μετατροπή γλυκόζης σε 5-HMF ως πρόδρομη ένωση βιοκαυσίμων

Σ.Α. Καρακούλια[1], Α.Α. Λιάτσου[1,2], Α.Α.Μαριανού[1], Δ. Πατιάκα[1], Σ. Καλαϊτζίδου[1] και Ε. Ηρακλέους[1,2]
[1]Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων & Υδρογονανθράκων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
[2]Σχολή Επιστημών και Τεχνολογίας, Διεθνές Πανεπιστήμιο Ελλάδος, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας, η ανάπτυξη νέων χημικών διεργασιών που αξιοποιούν ανανεώσιμες πρώτες ύλες είναι κρίσιμη για τη μείωση της εξάρτησης από ορυκτές πηγές και τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, ως η πιο άφθονη και οικονομική μορφή βιομάζας, αποτελεί μία υποσχόμενη ανανεώσιμη πηγή άνθρακα με ελάχιστο αντίκτυπο στη βιομηχανία τροφίμων. Η κυτταρίνη, κύριο συστατικό της βιομάζας, αποτελείται από μονάδες γλυκόζης. Μέσω καταλυτικών διεργασιών, σάκχαρα, όπως η γλυκόζη και η φρουκτόζη, μπορούν να μετατραπούν σε παράγωγα φουρανίου υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως η 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη (5-HMF).

Η ***5-HMF*** χαρακτηρίζεται ως μια ***πολύτιμη πρόδρομη ένωση για τη βιομηχανία και την παραγωγή ανανεώσιμων υγρών βιοκαυσίμων***, όπως το 2,5-διμεθυλόφουράνιο (DMF), το 2-μεθυλοφουράνιο (2-MF) και τη 5-αιθοξυ-μεθυλοφουρφουράλη (EMF), τα οποία διαθέτουν ιδιότητες παρόμοιες με το βιοντίζελ και τα καύσιμα αεροσκαφών. Η σύνθεση της 5-HMF από γλυκόζη μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω δύο κύριων μηχανισμών: (α) της άμεσης αφυδάτωσης της γλυκόζης και (β) της ισομερίωσης της γλυκόζης σε φρουκτόζη, ακολουθούμενης από αφυδάτωση προς 5-HMF (Σχήμα 1). Η αντίδραση αφυδάτωσης απαιτεί την παρουσία όξινων θέσεων κατά Brönsted, ενώ η ισομερίωση της γλυκόζης σε φρουκτόζη διευκολύνεται από καταλύτες με βασικές θέσεις ή όξινες θέσεις κατά Lewis. Η επιλογή του κατάλληλου καταλύτη είναι κρίσιμη για την εκλεκτική παραγωγή της 5-HMF και την αποφυγή ανεπιθύμητων παραπροϊόντων, όπως οργανικά οξέα και απροσδιόριστων μορφών άνθρακα (humins) [1].



Σχήμα 1: Μετατροπή της κυτταρίνης σε ενώσεις υψηλής προστιθέμενης αξίας

Η μετατροπή της γλυκόζης και της φρουκτόζης σε 5-HMF, έχει μελετηθεί μέσω ομογενούς κατάλυσης με τη χρήση ανόργανων (H_2SO_4, H_3PO_4) και μεταλλικών χλωριδίων (LiCl, $CrCl_3$, $CrCl_2$, $SnCl_4$, $SnCl_2$, $CrCl_3$, $AlCl_3$) σε συνδυασμό με ιοντικά υγρά ή ανόργανα οξέα [2]. Όμως, παρόλο που οι διεργασίες οδηγούν σε υψηλά ποσοστά εκλεκτικότητας και απόδοσης, συνδέονται με την αυξημένη παραγωγή τοξικών αποβλήτων, την αδυναμία επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών και την ανάγκη επιπρόσθετων βημάτων διαχωρισμού και καθαρισμού των τελικών προϊόντων έχοντας ως συνέπεια τόσο την οικονομική όσο και την περιβαλλοντική επιβάρυνση. Για την επίλυση αυτών των προβλημάτων έχουν μελετηθεί διάφορες κατηγορίες στερεών καταλυτών, όπως όξινες ρητίνες, μεταλλικά οξείδια, υποστηριγμένα ετεροπολυοξέα, αλλά και υλικά με βάση τον άνθρακα. Οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της ρυθμιζόμενης πορώδους δομής τους, της υψηλής θερμικής και χημικής σταθερότητας και της δυνατότητας ελέγχου της οξύτητάς τους μέσω της αναλογίας SiO_2/Al_2O_3. Μελέτες έχουν δείξει ότι οι ζεόλιθοι τύπου Beta και Mordenite προσφέρουν

υψηλή εκλεκτικότητα στην παραγωγή 5-HMF, με τον Mordenite να εμφανίζει κυρίως Brönsted όξινες θέσεις, ενώ ο Beta διαθέτει μεγαλύτερο αριθμό Lewis όξινων θέσεων, διευκολύνοντας την αρχική ισομερίωση της γλυκόζης [2]. Παράλληλα, ο ρόλος του διαλύτη είναι καθοριστικός για την πορεία της αντίδρασης. Υδατικά συστήματα, ιοντικά υγρά και οργανικοί διαλύτες όπως το διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO) έχουν χρησιμοποιηθεί για τη βελτιστοποίηση της εκλεκτικότητας και της απόδοσης. Η χρήση διφασικών συστημάτων με οργανικούς διαλύτες και εκχυλιστικά μέσα έχει αποδειχθεί ότι περιορίζει τις δευτερογενείς αντιδράσεις αποικοδόμησης της 5-HMF, αυξάνοντας έτσι την αποδοτικότητα της διεργασίας.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση ετερογενών καταλυτών ζεολιθικού τύπου στη μετατροπή της γλυκόζης και της φρουκτόζης προς 5-HMF. Συγκεκριμένα***, διερευνήθηκε η επίδραση της δομής του ζεόλιθου (Beta, Zeolite X, Zeolite Y, Mordenite και ZSM-5), καθώς και του λόγου SiO_2/Al_2O_3 (από 3 έως 80) στην καταλυτική τους συμπεριφορά***. Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν πλήρως ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και τα μορφολογικά τους χαρακτηριστικά (XRD, BET, ICP-AES, FTIR-pyridine). Η καταλυτική τους απόδοση αξιολογήθηκε σε αυτόκλειστους αντιδραστήρες υπό σταθερές συνθήκες (150 °C, 60 min), χρησιμοποιώντας μίγμα DMSO/H_2O (4/1) ως διαλύτη και αναλογία καταλύτη προς γλυκόζη ή φρουκτόζη ίση με 1. Μεταξύ των ζεόλιθων με παρόμοια ποσοστά Al (SAR), ο Mordenite εμφάνισε τον υψηλότερο αριθμό όξινων θέσεων με την πλειοψηφία αυτών να βρίσκονται σε θέση Brönsted παρουσιάζοντας και τον υψηλότερο λόγο B/L όξινων θέσεων (Πίνακας 1). Αντίθετα, οι ζεόλιθοι τύπου Beta εμφάνισαν αυξημένες θέσεις κατά Lewis έχοντας παράλληλα και τον υψηλότερο λόγο L/B (Πίνακας 1). Όπως αναμενόταν, η αύξηση της περιεκτικότητας σε αργίλιο (Al) στον ίδιο τύπο ζεόλιθου, αύξησε τόσο τον αριθμό των Brönsted, όσο και των Lewis όξινων θέσεων.

Όσον αφορά στην αντίδραση μετατροπής της γλυκόζης, οι καταλύτες με αυξημένο λόγο L/B όξινων θέσεων παρουσίασαν μεγαλύτερα ποσοστά μετατροπής της γλυκόζης προς παραγωγή σε 5-HMF, γεγονός που επιβεβαιώνει τον μηχανισμό της αρχικής ισομερίωσης της γλυκόζης σε φρουκτόζη μέσω των όξινων θέσεων κατά Lewis και την επακόλουθη αφυδάτωση της φρουκτόζης προς 5-HMF μέσω των όξινων θέσεων κατά Brönsted. Αντιθέτως, στην περίπτωση μελέτης της απευθείας αφυδάτωσης της φρουκτόζης, οι αποδοτικότεροι καταλύτες είναι αυτοί με τις περισσότερες Brönsted όξινες θέσεις και τους μεγαλύτερους λόγους B/L όξινων θέσεων.

Πίνακας 1. Όξινες ιδιοτήτες των καταλυτών (FTIR-pyridine)

Καταλύτης	Οξύτητα (μmol pyridine/g)			Λόγος	
	Ολική	Brönsted	Lewis	B/L	L/B
Zeolite-X (3)	335	210	125	1.7	0.6
Zeolite Y (8)	531	385	146	2.6	0.4
USY (30)	267	184	83	2.2	0.5
Beta (9)	915	490	425	1.2	0.9
Beta (23)	406	177	229	0.8	1.3
Mordenite (20)	551	441	110	4.0	0.3
ZSM-5 (23)	517	409	108	3.8	0.3
ZSM-5 (80)	176	150	26	5.8	0.2

Συνολικά, η ετερογενής κατάλυση παρουσιάζει μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική για την παραγωγή της 5-HMF από βιομάζα, προσφέροντας οικονομικά και περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις ομογενείς διεργασίες. Οι τρέχουσες ερευνητικές προσπάθειες επικεντρώνονται στη βελτιστοποίηση των καταλυτών, την ανάπτυξη νέων πολυλειτουργικών υλικών και την προσαρμογή των συνθηκών αντίδρασης για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης και της εκλεκτικότητας. Η κατανόηση της σχέσης μεταξύ της καταλυτικής δομής και της δραστικότητας αποτελεί το κλειδί για την περαιτέρω πρόοδο στον τομέα της βιώσιμης παραγωγής φουρανικών παραγώγων από βιομάζα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Chen, C., Lv, M., Hu, H., Huai, L., Zhu, B., Fan, S., Wang, Q., & Zhang, J. (2024). Advanced Materials, 36(37).

[2] Le, H. S., Said, Z., Pham, M. T., Le, T. H., Veza, I., Nguyen, V. N., Deepanraj, B., & Nguyen, L. H. (2022). Fuel, 324, 124474.

Αξιοποίηση του ξύλου των ειδών *Μαύρης* και *Τραχείας Πεύκης* σε συνδυασμό με υπολείμματα βιομάζας λεβάντας για την παραγωγή στερεών βιοκαυσίμων.

Τερζοπούλου Πασχαλίνα[1],Καμπερίδου Βασιλική[2],
[1] Τμήμα Συγκομιδής και Τεχνολογίας Δασικών Προϊόντων, Σχολή Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Προκειμένου να ανταποκριθεί η αγορά στις αυξανόμενες απαιτήσεις για πρώτες ύλες στον τομέα των στερεών βιοκαυσίμων, κρίνεται αναγκαία η διερεύνηση εναλλακτικών, χαμηλού κόστους και εν δυνάμει μη αξιοποιήσιμων υλικών. Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης, εξετάστηκε η αξιοποίηση των υπολειμμάτων δύο ευρέως διαδεδομένων ειδών πεύκης, Μαύρης Πεύκης (*Pinus nigra)* και Τραχείας Πεύκης (*Pinus brutia*), μέσω χημικής ανάλυσης με συμβατικές βαρυμετρικές μεθόδους, με στόχο την αξιολόγηση της καταλληλότητας τους ως πρώτη ύλη για την παραγωγή στερεών βιοκαυσίμων [1]. Παράλληλα, διερευνήθηκε η συνέργεια αυτών με γεωργικά υπολείμματα του ξυλώδους μέρους της λεβάντας (Lavandula spp.) [2], τα οποία εισήχθησαν σε ποσοστά 5%, 10% και 15% κ.β., ώστε να ελαχιστοποιηθεί η επίδραση στην περιεκτικότητα σε τέφρα[3].

Η παραγωγή των στερεών βιοκαυσίμων pellet πραγματοποιήθηκε με χρήση πρέσας επίπεδης μήτρας και τα τελικά προϊόντα αξιολογήθηκαν ως προς τις φυσικές, υγροσκοπικές, μηχανικές και θερμικές τους ιδιότητες, σύμφωνα με τα πρότυπα του EN ISO 17225-2. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη μελέτη της επίδρασης της αναλογίας του ξύλου λεβάντας στην ποιότητα των παραγόμενων pellet.

Τα πειραματικά αποτελέσματα κατέδειξαν ότι η προσθήκη υπολειμμάτων λεβάντας, έως και 10% κ.β., δεν επηρέασε δυσμενώς τις κρίσιμες ιδιότητες των στερεών βιοκαυσίμων. Οι τιμές που καταγράφηκαν για τη θερμογόνο δύναμη, την πυκνότητα και την μηχανική αντοχή παρέμειναν εντός των επιτρεπτών ορίων, ενώ η περιεκτικότητα σε τέφρα εμφάνισε σταδιακή αύξηση με την αύξηση του ποσοστού της λεβάντας, παραμένοντας ωστόσο εντός αποδεκτών ορίων. Συμπερασματικά, η μίξη ξύλου Pinus spp. με υπολλείματα λεβάντας δύναται να αποτελέσει μια τεχνικά και περιβαλλοντικά βιώσιμη λύση για την παραγωγή στερεών βιοκαυσίμων, προάγοντας παράλληλα την ένταξη γεωργικών καταλοίπων σε κυκλικές πρακτικές αξιοποίησης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Y. I. Enakiev, I. E. Mortev, D. N. Arabadzhiev and D. N. Arabadzhiev, "Development of a technological process for the use of lavender waste biomass for energy purposes," 2020 7th International Conference on Energy Efficiency and Agricultural Engineering (EE&AE), Ruse, Bulgaria, 2020, pp. 1-5, doi: 10.1109/EEAE49144.2020.9279050.

[2] Gallotte P., Fremondière G., Gallois P., Bernier J.-P.B., Buchwalder A., Walton A., Piasentin J., Fopa-Fomeju B. Lavandula angustifolia Mill. and Lavandula x Intermedia Emeric Ex Loisel: Lavender and Lavandin. In: Novak J., Blüthner W.-D., editors. Medicinal, Aromatic and Stimulant Plants. Springer International Publishing; Cham, Switzerland: 2020. pp. 303–311. Handbook of Plant Breeding.

[3] Angelova, G., Brazkova, M., Stefanova, P., Blazheva, D., Vladev, V., Petkova, N., Slavov, A., Denev, P., Karashanova, D., Zaharieva, R., Enev, A., & Krastanov, A. (2021). Waste rose flower and lavender straw biomass—an innovative lignocellulose feedstock for mycelium bio-materials development using newly isolated ganoderma resinaceum GA1M. Journal of Fungi, 7(10), 866. https://doi.org/10.3390/jof7100866

Εκτίμηση του δυναμικού παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από αγροτικά υπολείμματα στη Δυτική Μακεδονία

Αθανάσιος Λαμπρόπουλος[1,2], Γεώργιος Βαρβούτης[1,2], Γεώργιος Μαρνέλλος[3,4], Κωνσταντίνος Αθανασίου[4,5,*]

[1]Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα
[2]Σύστάδα Βιο-οικονομίας και Περιβάλλοντος Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα
[3]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
[4]Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης, Θεσσαλονίκη, Θέρμη, Ελλάδα
[5]Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κατά την τρέχουσα μετάβαση στη μεταλιγνιτική εποχή, η Δυτική Μακεδονία έχει υποχωρήσει σημαντικά ως προς τη συνεισφορά της στη συνολική ηλεκτροπαραγωγή της χώρας, ενώ η τοπική ηλεκτροπαραγωγή συνεχίζει να στηρίζεται κατά 75 % στον λιγνίτη. Παρά το γεγονός ότι σημαντικές ποσότητες γεωργικών υπολειμμάτων είναι διαθέσιμες στην περιοχή, η συνεισφορά της βιομάζας στο ενεργειακό μίγμα της Δυτικής Μακεδονίας είναι μηδενική. Στο πλαίσιο αυτό, η παρούσα εργασία εξετάζει την ποσοτικοποίηση του θεωρητικού και του τεχνικά διαθέσιμου δυναμικού υπολειμμάτων από τις κυριότερες τοπικά διαθέσιμες καλλιέργειες, και χρησιμοποιώντας το λογισμικό System Advisor Model, εκτιμά τη δυνατότητα παραγωγής και το εξισωμένο κόστος (Levelized Cost of Energy, LCOE) ηλεκτρικής ενέργειας από την καύση της συνολικής ποσότητας κάθε υπολείμματος βιομάζας, στη Δυτική Μακεδονία [1].

Πίνακας 1. Θεωρητικό και τεχνικό δυναμικό αγροτικών υπολειμμάτων στη Δυτική Μακεδονία.

	παραγωγή, tn/a	καρπός/ υπόλειμμα	θεωρητικό δυναμικό, tn/a	συντελεστής διαθεσιμότητας	τεχνικό δυναμικό, tn/a
Ετήσιες καλλιέργειες					
σιτάρι	170.292	1,28	217.973	0,40	87.189
αραβόσιτος	83.187	1,09	90.674	0,50	45.337
κριθάρι	54.493	1,19	64.847	0,40	25.939
σίκαλη	17.069	2,41	41.137	0,40	16.455
ηλίανθος	12.327	2,20	27.119	0,50	13.560
Δενδρώδεις καλλιέργειες					
μηλιές	99.622	0,53	52.801	0,80	42.240
ροδακινιές	57.735	0,35	20.207	0,80	16.166
αμπέλια	16.153	0,65	10.499	0,80	8.400
κερασιές	10.765	0,89	9.581	0,80	7.664
καρυδιές	3.425	1,90	6.507	0,80	5.206
αμυγδαλιές	2.743	2,32	6.363	0,80	5.091

* Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Βας. Σοφίας 12, 67 100 Ξάνθη, τηλ.: 2541079316, E-mail: kathan@env.duth.gr.

ελιές	2.382	1,55	3.692	0,80	2.954
σύνολο	**530.193**		**551.400**		**276.201**

Το θεωρητικό δυναμικό αγροτικών υπολειμμάτων της Δυτικής Μακεδονίας εκτιμήθηκε σε 551,4 ktn/έτος από τους οποίους οι 276,2 ktn/έτος θα μπορούσαν τεχνικά να αξιοποιηθούν για ενεργειακούς σκοπούς (Πίνακας 1). Ανάλογα με τον τύπο της καλλιέργειας, το θεωρητικά διαθέσιμο δυναμικό κυμαίνεται από 18,4 – 793,9 GWh_{th}/έτος και στην περιοχή θα μπορούσαν να παραχθούν 3,2 – 70,5 GWh_{el}/έτος, με εξισωμένο κόστος ενέργειας 134,2 και 188,0 €/MWh_{el}, ενώ η συνολική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από αγροτικά υπολείμματα θα μπορούσε να ανέλθει σε 216,4 GWh_{el}/έτος (Πίνακας 2) και να καταστεί συγκρίσιμη με την ετήσια αιολική (502,5 GWh_{el} το 2023) και την φωτοβολταϊκή (409,2 GWh_{el}, το 2023) ηλεκτροπαραγωγή στη Δυτική Μακεδονία.

Πίνακας 2. Τεχνικά και οικονομικά δεδομένα.

	Ποσότητα, tn/a	**Ηλεκτρική παραγωγή, GWhel/a**	**Δυναμικότητα μονάδας, MWel**	**Απόδοση, %**	**Κόστος βιομάζας, €/tn**	**Μεταβλητό κόστος, €/tn**	**LCOE, €/MWhel**
Ετήσιες καλλιέργειες							
σιτάρι	87.189	70,5	9,2	22,0	70	92	164,0
αραβόσιτος	45.337	37,9	5,0	22,6	80	101	170,6
κριθάρι	25.939	26,5	3,5	23,4	70	74	146,6
σίκαλη	16.455	14,2	1,9	22,7	70	86	159,4
ηλίανθος	13.560	8,7	1,2	20,7	70	114	188,0
Δενδρώδεις καλλιέργειες							
ροδακινιές	42.240	28,0	3,7	20,8	55	88	161,9
αμπέλια	16.166	10,6	1,4	20,7	55	89	163,5
κερασιές	8.400	5,2	0,7	20,3	55	94	163,5
καρυδιές	7.664	5,3	0,7	20,5	55	85	160,6
αμυγδαλιές	5.206	3,2	0,4	20,1	55	95	170,2
ελιές	5.091	3,1	0,4	20,6	55	94	169,3
ροδακινιές	2.954	3,2	0,5	22,0	55	55	134,2

Η ανάλυση ευαισθησίας για τα κλαδέματα μηλιάς και τα υπολείμματα καλαμποκιού έδειξε τη σημαντική επίδραση τόσο του αρχικού κόστους επένδυσής (CAPEX) όσο και των ετήσιων λειτουργικών εξόδων (OPEX), καθώς και την επίδραση της ξήρανσης της πρώτης ύλης στο εξισωμένο κόστος ηλεκτρικής ενέργειας. Τέλος, αξιολογήθηκαν σενάρια κερδοφορίας μιας αποκεντρωμένης μονάδας 500 kW_{el} σε σχέση με μία μεγαλύτερης κλίμακας μονάδας που χρησιμοποιεί κλαδέματα μηλιάς, λαμβάνοντας υπόψη πιθανές επιδοτήσεις CAPEX και μειωμένα κόστη μεταφοράς βιομάζας. Συνολικά, η παρούσα εργασία θα μπορούσε να αποτελέσει έναν γενικό οδηγό για την προκαταρκτική τεχνική και οικονομική σύγκριση μεταξύ πιθανών σεναρίων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από αγροτικά υπολείμματα βιομάζας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] A. Lampropoulos, G. Varvoutis, C. Athanasiou, G. E. Marnellos “Assessing the electricity potential from agricultural residues in Western Macedonia, Greece” Renewable and Sustainable Energy Reviews 214 (2025) 115530

Βιοτεχνολογική αξιοποίηση παραπροϊόντων παραγωγής βιοντίζελ με γενετικά τροποποιημένους μικροοργανισμούς για την παραγωγή καινοτόμων βιοκαυσίμων και βιοχημικών

Αλεξάνδρα Μοσχονά[1], Φωτεινή Τσακίρογλου[1], Ασημίνα Τσιρίγκα[1], Ελένη Θεοδοσίου[2], Αγγελική Ανδρεαδέλλη[2], Μαρία Ορφανίδου[2], Μιχάλης Σουντουρλής[3], Αναστάσιος Ι. Καράμπελας[1], Αντώνης Μ. Μακρής[2], Σωτήρης Ι. Πάτσιος[1]

[1]Εργαστήριο Φυσικών Πόρων & Εναλλακτικών Μορφών Ενέργειας, ΙΔΕΠ | ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
[2]Ινστιτούτο Εφαρμοσμένων Βιοεπιστημών, ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
[3]Φυτοενέργεια Α.Ε., Παραλίμνιο Σερρών, Ελλάδα

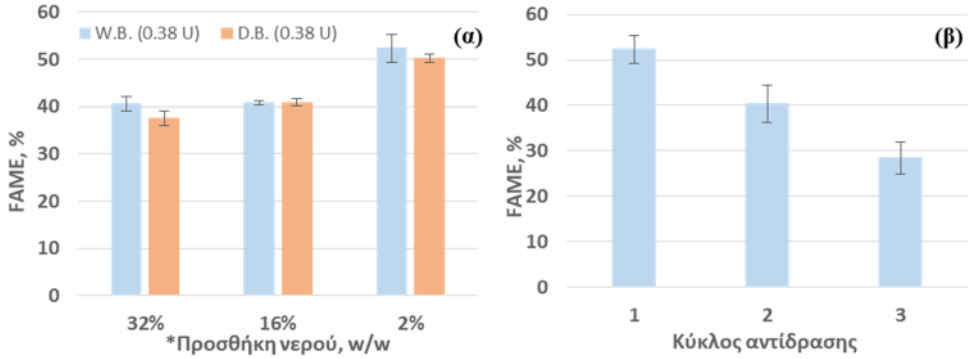
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αυξανόμενη ανάγκη για βιώσιμη παραγωγή βιοκαυσίμων και βιοχημικών, καθώς και η σημαντική πρόοδος της συνθετικής βιολογίας, έχουν εντατικοποιήσει την έρευνα και ανάπτυξη καινοτόμων παραγωγικών βιοδιεργασιών χρησιμοποιώντας ένζυμα ή γενετικά τροποποιημένους μικροοργανισμούς [1]. Για παράδειγμα, η ενζυμική μετεστεροποίηση ελαίων υψηλής οξύτητας αποτελεί μια καινοτόμο και φιλική προς το περιβάλλον εναλλακτική μέθοδο παραγωγής βιοντίζελ 2ης γενιάς, προσφέροντας πλεονεκτήματα έναντι της συμβατικής βασικής μετεστεροποίησης [2]. Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια, γενετικά τροποποιημένα στελέχη ζυμών, όπως *Saccharomyces cerevisiae* και *Yarrowia lipolytica*, έχουν μελετηθεί για την παραγωγή χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, συμπεριλαμβανομένων ενζύμων και δευτερογενών μεταβολιτών, όπως τα τερπένια [3].

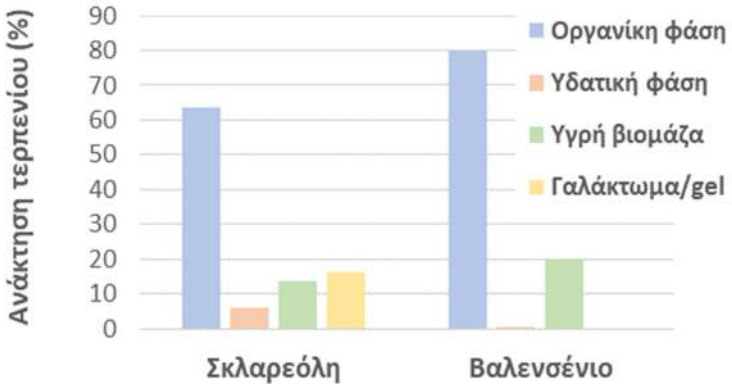
Τα τερπένια, ορισμένα εκ των οποίων (π.χ. καρυοφυλλένιο ή φαρνεσένιο) είναι κατάλληλα και για χρήση ως εξειδικευμένα βιοκαύσιμα [4], παράγονται κυρίως από φυτά, ωστόσο η εμπορική ανάκτησή τους έχει περιορισμούς λόγω των χαμηλών αποδόσεων και της μη-σταθερής ποιότητας τελικού προϊόντος. Από την άλλη, η βιοτεχνολογική σύνθεσή τους από ανασυνδυασμένους μικροοργανισμούς με χρήση εργαλείων μεταβολικής μηχανικής, προσφέρει μια αποδοτική και βιώσιμη εναλλακτική λύση [5]. Η βιοτεχνολογική παραγωγή βιοκαυσίμων και βιοχημικών καθίσταται ακόμα πιο ελκυστική με τη χρήση φθηνών παραπροϊόντων αγρο-βιομηχανικών διεργασιών ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη των τροποποιημένων μικροοργανισμών. Η ακατέργαστη γλυκερόλη, βασικό παραπροϊόν της παραγωγής βιοντίζελ μπορεί να αποτελέσει ένα χαμηλού κόστους υπόστρωμα για την καλλιέργεια γενετικά τροποποιημένων μικροοργανισμών, ενισχύοντας τη βιωσιμότητα των βιοδιεργασιών [6].

Στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκαν γενετικά τροποποιημένα στελέχη των ζυμών *Y. lipolytica* και *S. cerevisiae*, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να παράγουν χημικές ενώσεις υψηλής προστιθέμενης αξίας όπως λιπάσες και τερπένια, χρησιμοποιώντας χαμηλού κόστους υποστρώματα. Παράλληλα, μελετήθηκε η ενζυμική μετεστεροποίηση όξινων ελαίων για την παραγωγή βιοντίζελ 2ης γενιάς τόσο με εμπορικά διαθέσιμες λιπάσες, όσο και με ένα γενετικά τροποποιημένο στέλεχος *Y. lipolytica* που φέρει την ενδογενή λιπάση LIP2 αγκιστρωμένη στην κυτταρική επιφάνεια, λειτουργώντας ως βιοκαταλύτης ολόκληρου κυττάρου (WCB). Στο κομμάτι της παραγωγής και ανάκτησης τερπενίων χρησιμοποιήθηκε αρχικά ένα γενετικά τροποποιημένο στέλεχος *S. cerevisiae*, ενώ μελετήθηκαν συνθήκες καλλιέργειας δύο φάσεων, με προσθήκη οργανικού διαλύτη για την ανάκτηση των τερπενίων. Τέλος, το μεβαλονικό (MVA) βιοσυνθετικό μονόπάτι των δομικών μονάδων GPP και FPP των τερπενίων ανασυστάθηκε σε στελέχη της ζύμης *Y. lipolytica* για την παραγωγή λιμονενίου και σκουαλενίου, ενώ γίνεται προσπάθεια για την παραγωγή και άλλων τερπενίων όπως το βαλενσένιο και η σκλαρεόλη.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, βιομάζα του στελέχους *Y. lipolytica* YLS24_exp1_H3/PIR1 που φέρει αγκιστρωμένη τη λιπάση LIP2 στην κυτταρική επιφάνεια δοκιμάστηκε ως βιοκαταλύτης WCB για τη μετεστεροποίηση υψηλής οξύτητας ελαίων. Βελτιστοποιήθηκαν παράγοντες όπως η επίδραση της ποσότητας του βιοκαταλύτη (25 και 50% w/w ως προς την ποσότητα του ελαίου) και του νερού (2, 16 και 32% w/w ως προς την ποσότητα του ελαίου) στην απόδοση παραγωγής μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME), η οποία έφτασε το 53% w/w (Σχήμα 1α). Εξετάστηκε επίσης, η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του βιοκαταλύτη WCB για τη μείωση του κόστους της διεργασίας, πραγματοποιώντας έως τρεις επαναλαμβανόμενους κύκλους ενζυμικής μετεστεροποίησης όξινων ελαίων με ενθαρρυντικά αποτελέσματα (Σχήμα 1β).



Σχήμα 1: (α) Επίδραση της προσθήκης νερού και της ποσότητας του βιοκαταλύτη WCB στην απόδοση της μετεστεροποίησης όξινων ελαίων, (β) απόδοση επαναχρησιμοποίησης βιοκαταλύτη σε διαδοχικούς κύκλους μετεστεροποίησης όξινων ελαίων.



Σχήμα 2: Κατανομή της ανάκτησης της σκλαρεόλης και του βαλενσενίου από τις διαφορετικές φάσεις καλλιεργειών των στελεχών *S. cerevisiae* AM276-SCL και AM276-VAL.

Όσον αφορά την παραγωγή τερπενίων, τα μέγιστα επίπεδα συγκέντρωσης σε καλλιέργειες δύο στελεχών *S. cerevisiae* (AM276-SCL και AM276-VAL) για την παραγωγή σκλαρεόλης και βαλενσενίου έφτασαν έως 207 mg/L και 117 mg/L, αντίστοιχα. Επιπλέον, έγιναν πειράματα με διαφορετικούς διαλύτες και μεθόδους εκχύλισης (όπως ανάδευση και υπέρηχοι) για τη βελτίωση της απόδοσης ανάκτησης των τερπενίων από όλες τις φάσεις της καλλιέργειας. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ένα σημαντικό ποσοστό των παραγόμενων τερπενίων, έως και 30% στην περίπτωση της σκλαρεόλης, μπορεί να ανακτηθεί από τις υπόλοιπες φάσεις της καλλιέργειας (μικροβιακή βιομάζα, υδατική φάση, και γαλάκτωμα) (Σχήμα 2).

Τα αποτελέσματα αυτά είναι ιδιαίτερα σημαντικά, καθώς προσφέρουν νέες προοπτικές για την ανάπτυξη διεργασιών με χρήση ανασυνδυασμένων στελεχών ζυμών, τόσο στην παραγωγή τερπενίων όσο και στην ενζυμική μετεστεροποίηση όξινων ελαίων. Επιπλέον, αναδεικνύουν τις δυνατότητες καινοτόμων βιοτεχνολογικών διεργασιών, οι οποίες στο πλαίσιο ολοκληρωμένων διεργασιών βιοδιυλιστηρίου μπορούν να ενισχύσουν την οικονομική και περιβαλλοντική βιωσιμότητα του κλάδου της βιοενέργειας.

Μέρος της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του ερευνητικού έργου με τίτλο «Αξιοποίηση βιομηχανικών υποπροϊόντων για την παραγωγή χημικών ουσιών υψηλής προστιθέμενης αξίας μέσω τροποποίησης του μικροοργανισμού Yarrowia lipolytica» που υλοποιείται στο πλαίσιο της δράσης του ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. «Χρηματοδότηση της Βασικής Έρευνας (Οριζόντια υποστήριξη όλων των Επιστημών)» του Εθνικού Σχεδίου Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας «Ελλάδα 2.0» με τη χρηματοδότηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης – NextGenerationEU (Αριθμός Έργου ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.: 016559).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

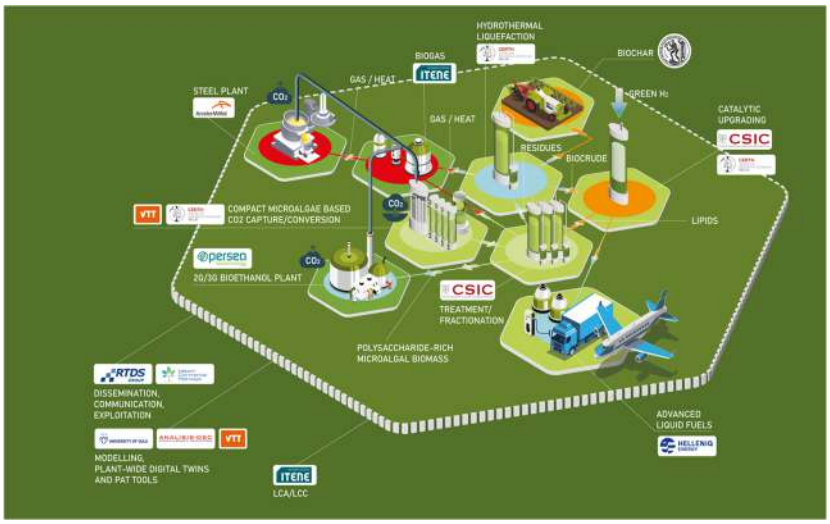
[1] Gavrilescu M., Chisti Y. (2005). Biotechnol. Adv., 23(7-8), 471-499.
[2] Moschona A. et al. (2024). Appl. Biochem. Biotechnol., 196, 8168-8189.
[3] Rahmat E., Kang Y. (2020). Appl. Microbiol. Biotechnol., 104, 4659-4674.
[4] Wu W., Davis R.W. (2016). Algal research, 17, 316-320.
[5] Ouyang X. et al. (2019). RSC Advances, 9(52), 30171-30181.
[6] Tsirigka A. et al. (2023). Mirob. Cell. Fact., 22(1), 62.

Παραγωγή Προηγμένων Καυσίμων Μεταφορών Μέσω Βελτιωμένων Μικροφυκών και Αποδοτικών Συστημάτων Καλλιέργειας Προσαρμοσμένων σε Βιομηχανικές Εγκαταστάσεις

Α. Παύλου[1], Γ. Πενλόγλου[1], Κ. Κυπαρισσίδης[1,2]
[1] Εργαστήριο Μηχανικής Αντιδράσεων Πολυμερών (ΕΜΑΠ), ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θέρμη, Ελλάδα
[2] Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες, η πρόοδος που έχει σημειώσει η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) στη μείωση των εκπομπών CO_2 και των αερίων του θερμοκηπίου (GHG) είναι αξιοσημείωτη, ωστόσο σχετικές προβλέψεις δείχνουν ότι υπολείπεται των φιλόδοξων στόχων της Ευρωπαϊκής Πράσινης Συμφωνίας για μείωση 55% έως το 2030, και επίτευξη ουδετερότητας άνθρακα έως το 2050 [1]. Προκειμένου να υποστηρίξει αυτούς τους στόχους, το χρηματοδοτούμενο από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή έργο FUELGAE [2] φιλοδοξεί να αντιμετωπίσει βιομηχανικές εκπομπές CO_2 αναπτύσσοντας ένα νέο μοντέλο παραγωγής προηγμένων υγρών καυσίμων (ALF), χρησιμοποιώντας μικροφύκη, ως μία πολλά υποσχόμενη λύση για την άμεση δέσμευση GHG (Σχήμα 1).



Σχήμα 1: Σχηματική αναπαράσταση του FUELGAE [2]. Το έργο στοχεύει στην προσαρμογή και βελτιστοποίηση βιομηχανικών ειδών μικροφυκών και στην επαλήθευση της λειτουργίας ενός καινοτόμου πιλοτικού φωτοβιοαντιδραστήρα PBR (Σχήμα 2), βελτιώνοντας την τεχνική σκοπιμότητα και την περιβαλλοντική και οικονομική βιωσιμότητα των προηγμένων βιοκαυσίμων 3ης γενιάς (3G). Ενσωματώνει επίσης ενισχυμένες θερμοχημικές και καταλυτικές τεχνολογίες για τη μετατροπή της βιομάζας σε προηγμένα καύσιμα μεταφορών. Επιπλέον, χρησιμοποιεί εργαλεία παρακολούθησης και προσομοίωσης, συμπεριλαμβανομένου ενός ψηφιακού διδύμου, για τη βελτιστοποίηση της ολοκληρωμένης διεργασίας και τη μεγιστοποίηση των περιβαλλοντικών, οικονομικών και κοινωνικών επιπτώσεων της.

Η βιομάζα μικροφυκών αναγνωρίζεται όλο και περισσότερο ως βασική ανανεώσιμη πρώτη ύλη για την παραγωγή βιώσιμων αεροπορικών καυσίμων (SAF) και άλλα βιοκαυσίμων μεταφορών μέσα από 3G βιοδιυλιστήρια (biorefineries), χάρη κυρίως στην ικανότητα των μικροφυκών να παράγουν αποδοτικά λιπίδια, πολυσακχαρίτες και άλλα βιοχημικά μακρομόρια που μπορούν να αναβαθμιστούν σε βιοκαύσιμα. Ως εκ τούτου, η παραγόμενη βιομάζα μικροφυκών μπορεί να ενσωματωθεί σε τρέχουσες και νέες αλυσίδες αξίας για την παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων μέσω ενζυμικής υδρόλυσης και ζύμωσης πολυσακχαριτών σε βιοαιθανόλη (Case Study I, CSI) και υδρογονοεπεξεργασίας λιπιδίων σε υδρογονάνθρακες (Case Study II, CSII). Συνολικά, η τεχνολογία FUELGAE προσφέρει μία εναλλακτική λύση δέσμευσης CO_2 και παραγωγής

μηδενικών αποβλήτων για τη βιώσιμη παραγωγή προηγμένων βιοκαυσίμων, επαληθευμένη μέσω πολυεπίπεδης τεχνοοικονομικής και περιβαλλοντικής ανάλυσης βιωσιμότητας. Αναλυτικότερα, το συγκεκριμένο ερευνητικό έργο συνδυάζει τη βιώσιμη παραγωγή προηγμένων βιοκαυσίμων από πολυσακχαρίτες και λιπίδια με επιτόπια δέσμευση και μετατροπή σημαντικών ποσοτήτων CO_2, αποδεικνύοντας τη θετική επίδραση των μικροφυκών τόσο στην οικονομία, όσο και στο περιβάλλον.

Η παρούσα μελέτη στοχεύει στην εξέταση της ικανότητας καλλιέργειας, σε εργαστηριακής κλίμακας φωτοβιοαντιδραστήρες (PBR – Σχήμα 2), δύο επιλεγμένων στελεχών μικροφυκών (*Stichococcus* sp. και *Chlorella vulgaris*) με ισχυρή δυνατότητα παραγωγής βιομάζας, πλούσια σε πολυσακχαρίτες ή λιπίδια, ώστε να βελτιστοποιήσει την τεχνολογία του έργου και να ευθυγραμμιστεί με τις δύο μελέτες περίπτωσης αυτού: μία μονάδα παραγωγής βιοαιθανόλης (CSI) και μία μονάδα παραγωγής χάλυβα (CSII), αντίστοιχα. Για τον λόγο αυτό, διερευνάται η επίδραση τριών επιλεγμένων παραμέτρων της διεργασίας (ως μεταβλητές εισόδου) στα προφίλ καλλιέργειας των δύο συγκεκριμένων στελεχών, χρησιμοποιώντας ως εργαλείο τον στατιστικό σχεδιασμό πειραμάτων κατά Taguchi (DoE). Οι επιλεγμένες παράμετροι περιλαμβάνουν το χρώμα φωτισμού (ψυχρό λευκό, μπλε και κόκκινο φως σε διαφορετικά μήκη κύματος), τον ρυθμό παροχής CO_2 και τη συγκέντρωση $NaNO_3$ (ως πηγή αζώτου). Η στατιστική ανάλυση και η ανάπτυξη μαθηματικών μοντέλων παλινδρόμησης των πειραματικών αποτελεσμάτων επιτρέπουν τον εντοπισμό των συνθηκών της διεργασίας που ευνοούν την παραγωγή βιομάζας, πολυσακχαριτών και/ή λιπιδίων (ως αποκρίσεις εξόδου). Συνεπώς, το στέλεχος *Stichococcus* sp. αναγνωρίζεται ως παραγωγός πολυσακχαριτών, ενώ το στέλεχος *Chlorella vulgaris* ως παραγωγός λιπιδίων, γεγονός που επιτρέπει την περαιτέρω κλιμάκωση των καλλιεργειών τους σε ένα νέο και καινοτόμο πιλοτικό φωτοβιοαντιδραστήρα (Σχήμα 2) σε τρεις διαφορετικές τοποθεσίες: (α) Ελλάδα, (β) Ισπανία (CSI) και (γ) Ρουμανία (CSII).

Σχήμα 2: Συστήματα καλλιέργειας μικροφυκών: εργαστηριακής κλίμακας οριζόντιος αυλωτός φωτοβιοαντιδραστήρας (PBR) ανακυκλοφορίας (7 L - αριστερά) και πιλοτικής κλίμακας κάθετος αυλωτός PBR ανύψωσης αέρα (70 L - δεξιά).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Fit for 55: https://www.consilium.europa.eu/en/policies/green-deal/fit-for-55/.

[2] The FUELGAE Project: https://fuelgae.eu/.

Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο του ερευνητικού έργου FUELGAE, που χρηματοδοτείται από το πρόγραμμα έρευνας και καινοτομίας Horizon Europe της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ), βάσει της Συμφωνίας Επιχορήγησης με αριθμό 101122151. Ωστόσο, οι απόψεις και οι γνώμες που εκφράζονται είναι μόνο των συγγραφέων και δεν αντικατοπτρίζουν απαραίτητα εκείνες της ΕΕ ή του CINEA. Ούτε η ΕΕ ούτε η χορηγούσα αρχή μπορούν να θεωρηθούν υπεύθυνες για αυτές.

Ανάπτυξη διμεταλλικών καταλυτών στηριγμένων στο ορυκτό παλυγορσκίτης για αποτελεσματική μετατροπή τηγανελαίων σε ανανεώσιμο ντίζελ

Φάνη Κωνσταντίνα[1], Ζαφειρόπουλος Ιωάννης[1], Κορδούλη Ελεάνα[2], Λυκουργιώτης Σωτήριος[1], Κορδούλης Χρήστος[2,3], Μπουρίκας Κυριάκος[1]

[1]Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα.

[2]Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.

[3]Ινστιτουτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής - ΙΤΕ, Πάτρα

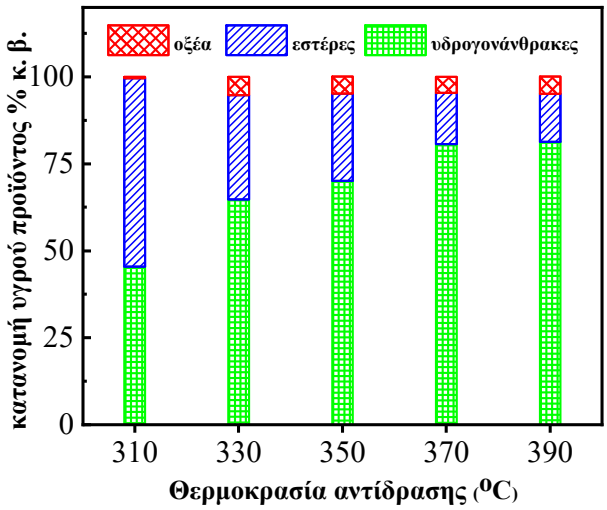
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στις μέρες μας, η ραγδαία παγκόσμια αύξηση του ανθρώπινου πληθυσμού και η οικονομική και κοινωνική ανάπτυξη έχει οδηγήσει σε ενεργειακή και περιβαλλοντική κρίση, λόγω της εκτεταμένης χρήσης των ορυκτών καυσίμων ως κύρια πηγή ενέργειας. Αυτό το γεγονός έχει στρέψει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας να αναζητήσει νέα ανανεώσιμα καύσιμα, τα βιοκαύσιμα. Το ανανεώσιμο ντίζελ το οποίο παράγεται μέσω της εκλεκτικής αποξυγόνωσης (selective deoxygenation, SDO) των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων (Waste Cooked Oils, WCO) μπορεί να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα [1]. Προκειμένου λοιπόν να ενισχυθεί η παραγωγή των βιοκαυσίμων είναι απαραίτητη η χρήση σημαντικών ποσοτήτων καταλυτών, οι οποίοι όμως θα χαρακτηρίζονται και από χαμηλό κόστος. Τα τελευταία χρόνια υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη χρήση άφθονων, φθηνών ορυκτών ως φορείς των στηριγμένων καταλυτών [2]. Σε αυτή την εργασία, νικελικοί καταλύτες με ενισχυτές διάφορα μέταλλα (Mo, W, Fe) που στηρίζονται στο φυσικό ορυκτό παλυγορσκίτη, που απαντάται σε μεγάλες ποσότητες στη χώρα μας, αξιολογήθηκαν για την παραγωγή ανανεώσιμου ντίζελ.

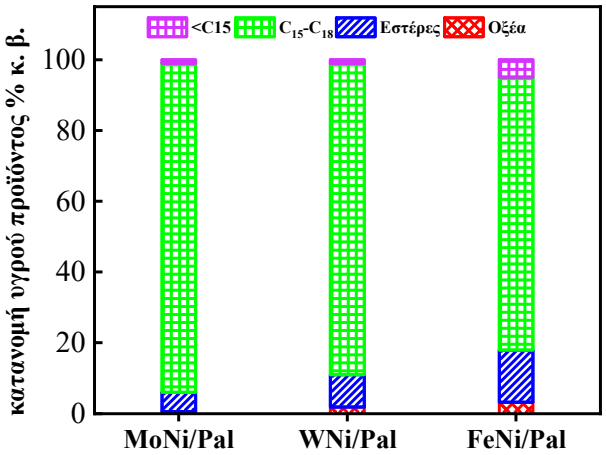
Το ορυκτό που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία, ο παλυγορσκίτης, κατεργάστηκε με διάλυμα εξαμεταφωσφορικού νατρίου προκειμένου να ληφθεί το λεπτόκοκκο αργιλικό κλάσμα. Τέσσερις νικελικοί καταλύτες συντέθηκαν, μέσω της μεθόδου εναπόθεσης – καθίζησης με ουρία ως παράγοντα καθίζησης, σε υψηλή θερμοκρασία: ένας μονομεταλλικός καταλύτης νικελίου με 30% κ.β. Ni (Ni/Pal) και τρεις διμεταλλικοί καταλύτες νικελίου, με μολυβδαίνιο (MoNi/Pal), βολφράμιο (WNi/Pal) και σίδηρο (FeNi/Pal) ως ενισχυτή και συνολικό ποσοστό φόρτισης δραστικής φάσης 30% κ.β. και ατομικό λόγο Ni/(Ni+Me)=0.95 (Me: Mo, W ή Fe). Οι τελικοί καταλύτες ελήφθησαν με αναγωγή των προδρόμων καταλυτών σε ρεύμα H_2 (30 mL/min) στους 500°C για 2.5 ώρες. Οι ανηγμένοι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν με τις εξής μεθόδους: Φυσιορόφηση N_2, XRD, TEM και NH_3-TPD. Οι πρόδρομοι καταλύτες (πριν από την αναγωγή) χαρακτηρίστηκαν με τη μέθοδο H_2-TPR. Σε πρώτη φάση ο Ni/Pal και ο MoNi/Pal αξιολογήθηκαν στην SDO των WCO για εννέα ώρες στους 310 ^oC, πίεση υδρογόνου 40 bar και όγκο ελαίου προς μάζα καταλύτη ίσο με 100 mL / 1 g. Στη συνέχεια, ο MoNi/Pal αξιολογήθηκε σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες: 330, 350, 370 και 390 ^oC στις ίδιες συνθήκες αντίδρασης. Στη βέλτιστη θερμοκρασία, 370 ^oC, η ποσότητα του καταλύτη διπλασιάστηκε για να μεγιστοποιηθεί η παραγωγή ανανεώσιμου ντίζελ. Οι καταλύτες WNi/Pal και FeNi/Pal αξιολογήθηκαν στις βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης για τον MoNi/Pal, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του ενισχυτή.

Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η προσθήκη του Mo ενίσχυσε σημαντικά την παραγωγή υδρογονανθράκων στην περιοχή ντίζελ (C_{15}-C_{18}) στο υγρό προϊόν (από 22 σε 45% κ.β.). Αυτό αποδίδεται στη γνωστή ενισχυτική δράση του Mo [3] καθώς και στην αύξηση της δραστικής επιφάνειας του Ni στον διμεταλλικό καταλύτη. Η βέλτιστη θερμοκρασία της αντίδρασης SDO, παρουσία του MoNi/Pal, αποδείχθηκε ότι ήταν οι 370 ^oC, όπου επιτεύχθηκε απόδοση σε υδρογονάνθρακες στο υγρό προϊόν ίση με 80% κ.β. (Σχήμα 1).

Σε αυτή τη θερμοκρασία μελετήθηκε ο διπλασιασμός της ποσότητας του καταλύτη, όπου οι υδρογονάνθρακες αυξήθηκαν σημαντικά από 80 σε 94% κ.β. καθώς αυξήθηκαν οι διαθέσιμες δραστικές θέσεις. Στις ίδιες συνθήκες ο καταλύτης WNi/Pal παρήγαγε ελαφρώς μικρότερη ποσότητα υδρογονανθράκων (89%κ.β). Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν παρόμοια ενισχυτική δράση του βολφραμίου με το μολυβδαίνιο, η οποία έχει επίσης παρατηρηθεί σε άλλα καταλυτικά συστήματα [4]. Ο καταλύτης FeNi/Pal παρήγαγε 82% κ.β. υδρογονάνθρακες, αλλά 5% κ.β. αυτών των υδρογονανθράκων διαθέτουν μικρότερο αριθμό ατόμων άνθρακα από τους υδρογονάνθρακες στην περιοχή του ντίζελ (Σχήμα 2).



Σχήμα 1: Κατανομή προϊόντων στο υγρό προϊόν την 9η ώρα αντίδρασης, με χρήση του MoNi/Pal, σε διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης.



Σχήμα 2: Κατανομή προϊόντων στο υγρό προϊόν την 9η ώρα αντίδρασης, με χρήση των διαφορετικών διμεταλλικών καταλυτών (370 ºC, 1 g καταλύτη ανά 100 mL τηγανελαίων, 40 bar H_2 με ροή 100 mL/min και 9 ώρες αντίδρασης).

Συμπερασματικά, αποδείχθηκε ότι οι καταλύτες νικελίου με ενισχυτή Mo ή W που στηρίζονται στο φυσικό ορυκτό παλιγορσκίτη μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς ως χαμηλού κόστους και πολύ αποδοτικοί καταλύτες, για την παραγωγή ανανεώσιμου ντίζελ από τηγανέλαια μέσω εκλεκτικής αποξυγόνωσης. Επιτεύχθηκε 100% μετατροπή του τηγανελαίου και επίσης η προσθήκη ενισχυτή αύξησε σημαντικά την απόδοση σε υδρογονάνθρακες στην περιοχή του ντίζελ, επιτυγχάνοντας >90% κ.β. υδρογονάνθρακες στο υγρό προϊόν. Αυτό οφείλεται σε τρεις κυρίως λόγους: στην γνωστή ενισχυτική δράση του Mo και W, στην αύξηση της διασποράς του νικελίου και στην ενδιάμεση οξύτητα που είχαν οι ενισχυμένοι καταλύτες. Πολύ ελπιδοφόρα αποτελέσματα ελήφθησαν ακόμα και όταν ο Fe χρησιμοποιήθηκε ως ενισχυτής. Η αρκετά υψηλή παραγωγή υδρογονανθράκων στο υγρό προϊόν (82% κ.β.), σε συνδυασμό με το πολύ χαμηλό κόστος του Fe, καθιστά το καταλυτικό σύστημα FeNi/Pal πολύ ελκυστικό για αυτή τη διεργασία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Lucantonio S. et al., Energies 16 (2023) 844.
[2] Lycourghiotis S. et al., Appl. Catal. B 259 (2019) 118059.
[3] Lycourghiotis S. et al., Molecules 27 (2022) 643.
[4] Papadopoulos C. et al., Fuel Proc. Technol. 217 (2021) 106820.

Σύνθεση και αξιολόγηση βιολιπαντικών από ηλιέλαιο με χρήση αλκοξειδίου Ca/TEA ως καταλύτη

Δημοσθένης Φίλων[1], Γεώργιος Αναστόπουλος[1], Δημήτριος Καρώνης[1]
[1]Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η βιομηχανία λιπαντικών είναι πολύ σημαντική για τη λειτουργία όλων των συστημάτων που περιλαμβάνουν κινούμενα μέρη. Τα λιπαντικά χρησιμοποιούνται για τη μείωση της τριβής και την πρόληψη της φθοράς του εξοπλισμού. Στην πλειονότητά τους αποτελούνται από μείγματα βασικών ελαίων με πρόσθετα. Τα βασικά έλαια παράγονται είτε με επεξεργασία βαρέων κλασμάτων πετρελαίου είτε με χημικές αντιδράσεις και είναι σε μεγάλο βαθμό μη βιοαποικοδομήσιμα.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η αξιολόγηση της παραγωγής βασικών λιπαντικών ελαίων βιολογικής προέλευσης χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (FAME) από ηλιέλαιο. Η παραγωγική διαδικασία περιελάμβανε τη σύνθεση ελαιοχημικών εστέρων μέσω ενός σταδίου μετεστεροποίησης με κατάλληλη πολυόλη υψηλού μοριακού βάρους, όπως το τριμεθυλολοπροπάνιο (TMP). Προκειμένου να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα του καταλυτικού συστήματος που αναπτύχθηκε για τη διεξαγωγή των αντιδράσεων μετεστεροποίησης και η επιρροή του στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος, χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί τύποι αλκαλικών καταλυτών. Συγκεκριμένα, οι παραπάνω συνθέσεις πραγματοποιήθηκαν παρουσία είτε αλκοξειδίου Ca/TEA είτε μεθοξειδίου του νατρίου ως καταλυτών σε διάφορες διαμορφώσεις και σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, έτσι ώστε να μπορούν να προσδιοριστούν οι βέλτιστες περιεκτικότητες καταλύτη και συνθήκες αντίδρασης. Το μεθοξείδιο του νατρίου ήταν εμπορικά διαθέσιμο και αποτέλεσε το καταλυτικό σύστημα αναφοράς, ενώ το αλκοξείδιο Ca/TEA παρασκευάστηκε στο εργαστήριο.

Ακολούθως, οι παραχθέντες βιολιπαντικοί εστέρες αξιολογήθηκαν ως προς τη ρευστότητά τους, την αντίστασή τους σε αντιδράσεις οξείδωσης, καθώς και με βάση την ικανότητά τους να αποτελέσουν ανανεώσιμα υποκατάστατα παραδοσιακών λιπαντικών ελαίων όπως τα ορυκτέλαια SN-150 και SN-500. Η αξιολόγηση αυτή κατέδειξε τις αξιοσημείωτες φυσικοχημικές ιδιότητες των βιολιπαντικών όπως το ιξώδες, ο δείκτης ιξώδους και το σημείο ροής, καθώς και την υπεροχή των καταλυομένων με το αλκοξείδιο Ca/TEA συστημάτων αναφορικά με την οξειδωτική σταθερότητα και την ελαχιστοποίηση του σχηματισμού παραπροϊόντων. Οι προαναφερθείσες ιδιότητες σε συνδυασμό με την υψηλή βιοαποικοδομησιμότητα καθιστούν αυτά τα λιπαντικά ιδανικά για χρήση σε ειδικές εφαρμογές μη ανακτώμενης λίπανσης ή υψηλού κινδύνου, αλλά χαμηλού θερμικού φορτίου και οξειδωτικού δυναμικού. Αυτό οφείλεται στο ότι η σταθερότητα στην οξείδωση που παρουσίασαν δεν ήταν συγκρίσιμη με αυτή που παρουσιάζουν τα αναφερόμενα ορυκτέλαια.

Συνολικά, η ανάπτυξη προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας με ταυτόχρονα αμελητέο περιβαλλοντικό αποτύπωμα, όπως τα βιολιπαντικά, καθώς και η αξιολόγηση της υποκατάστασης των αντίστοιχων συμβατικών λιπαντικών ελαίων πετρελαϊκής προέλευσης με κριτήριο κρίσιμες φυσικοχημικές και τριβολογικές ιδιότητες όπως η οξειδωτική σταθερότητα και η λιπαντικότητα, ενισχύουν τη βελτιστοποίηση της ποιότητας και την καθολική αποδοχή εναλλακτικών λιπαντικών.

Σχεδιασμός και Ανάλυση Βιωσιμότητας Διεργασίας Αξιοποίησης Υπολειμματικών Βίοαποβλήτων από Κρουαζιερόπλοια για την Παραγωγή Βιομεθανίου

Άντη Ν. Αντζάρας[1], Μαρία Γ. Ζιαγκοβά[2], Μαρία Πεταλά[3], Θεόδωρος Καραπάντσιος[2], Αγγελική Α. Λεμονίδου[1]

[1]Εργαστήριο Πετροχημικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
[2]Εργαστήριο Χημικής και Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημείας ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
[3]Εργαστήριο Τεχνικής Περιβάλλοντος, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Πάνω από το 90% των εμπορευμάτων μεταφέρονται μέσω της ναυσιπλοΐας, με μεγάλα φορτηγά πλοία τα οποία τροφοδοτούνται με βαρύ υπολειμματικό μαζούτ ή μαζούτ με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο. Το μαζούτ έχει ιδιαίτερα υψηλό ιξώδες και πρέπει να θερμαίνεται άνω των 90°C για να επιτευχθεί σωστή ροή για χρήση του σε μηχανές εσωτερικής καύσης (ΜΕΚ), κρίνοντας επιτακτική την ανάγκη για την επί τόπου κατεργασία του στο σκάφος. Παρά το πρόσθετο κόστος εξοπλισμού και ενέργειας, το μαζούτ παραμένει ένα από τα πλέον οικονομικά καύσιμα ναυσιπλοΐας [1]. Ωστόσο οι ολοένα και αυστηρότεροι στόχοι που τίθενται από τον Διεθνή Οργανισμό Ναυσιπλοΐας τόσο για τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου όσο και για τα όρια περιεκτικότητας των καυσίμων σε θείο, δημιουργούν σημαντικές προκλήσεις στην εύρεση κατάλληλων φιλικότερων προς το περιβάλλον καυσίμων για την ναυσιπλοΐα. Πέρα από την αέρια ρύπανση λόγω της χρήσης ορυκτών καυσίμων, η ναυσιπλοΐα ευθύνεται σε μεγάλο βαθμό και για τη θαλάσσια ρύπανση, με μεγάλο όγκο οργανικών αποβλήτων να καταλήγουν στους ωκεανούς. Ένας από τους βασικούς κλάδους της ναυσιπλοΐας με ολοένα και αυξανόμενο αντίκτυπο είναι η βιομηχανία της κρουαζιερόπλοιων. Παρά το σχετικά μικρό αριθμό κρουαζιερόπλοιων, ο οποίος δε ξεπερνά το 1% του παγκόσμιου ναυτιλιακού στόλου, ο όγκος των στερεών και υγρών οργανικών αποβλήτων που παράγουν είναι ιδιαίτερα αυξημένος λόγω του μεγάλου αριθμού επιβατών και πληρώματος, ο οποίος ανάλογα με το μέγεθος του πλοίου κυμαίνεται μεταξύ 1000 και 5000 ατόμων. Μέχρι και το 1/3 του συνολικού όγκου των αποβλήτων των κρουαζιερόπλοιων δεν καταλήγουν στις υποδομές διαχείρισης τους αλλά απορρίπτεται μετά από κατάλληλη επεξεργασία στη θάλασσα [2]. Η ανάγκη για περιορισμό της θαλάσσιας ρύπανσης κρίνεται επιτακτική για την μετάβαση σε μια πιο βιώσιμη και ολοκληρωμένη ανάπτυξη και ταυτόχρονα στην προστασία του θαλάσσιου οικοσυστήματος [3, 4].

Η ανάπτυξη διεργασιών που διέπονται από τις αρχές της κυκλικής οικονομίας αποτελεί μια γενικευμένη προσπάθεια για βιώσιμη ανάπτυξη. Σκοπός της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η ανάλυση βιωσιμότητας ενός συστήματος επεξεργασίας της υπολειμματικής βιομάζας που μπορεί να συλλεχθεί από τα στερεά οργανικά απόβλητα κρουαζιερόπλοιων μέσω αναερόβιας χώνευσης, με στόχο την αναβάθμιση του παραγόμενου βιοαερίου σε βιομεθάνιο με χρήση ηλεκτρολυτικού H_2 μέσω καταλυτικής μεθανοποίησης, ενός εναλλακτικού καυσίμου το οποίο δυνητικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών του ίδιου του πλοίου. Ο σχεδιασμός της διεργασίας αξιοποίησης των οργανικών αποβλήτων πραγματοποιήθηκε στο υπολογιστικό πρόγραμμα προσομοίωσης Aspen Plus V12, ενώ τα δεδομένα για την τροφοδοσία αναφέρονται σε καθορισμένα στοιχεία για κρουαζιερόπλοια σε μεγάλα λιμάνια όπου η συλλογή της υπολειμματικής βιομάζας είναι ευκολότερη. Επιπλέον, οι αντιδράσεις και τα κινητικά μοντέλα των διεργασιών που συμμετείχαν στην εργασία αντλήθηκαν από βιβλιογραφικά δεδομένα. Ολοκληρώνοντας, όλες οι αντιδραστήρες των διεργασιών και οι συσκευές διαστασιολογήθηκαν και κοστολογήθηκαν ώστε να υπολογιστεί η καθαρή παρούσα αξία (Net Present Value – NPV) του παραγόμενου βιομεθανίου. Το ενδιαφέρον σύζευξης εναλλακτικών διεργασιών για την αξιοποίηση υπολειμματικών μορφών βιομάζας κλιμακώνεται συνεχώς εξαιτίας του κυκλικού χαρακτήρα τους και του άμεσα θετικού αντίκτυπου που επιφέρουν στο περιβάλλον. Η τεχνοοικονομική αξιολόγηση της διεργασίας βρίσκεται σε εξέλιξη ώστε να εξεταστεί η βιωσιμότητα του μελετώμενου συστήματος για την παραγωγή βιομεθανίου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το Έργο «NAVGREEN - Πράσινη Ναυτιλία Μηδενικού Ανθρακικού Αποτυπώματος» (Κωδικός Έργου TAEDR-0534767) έχει ενταχθεί στη Δράση «Εμβληματικές δράσεις σε διαθεματικές επιστημονικές περιοχές με ειδικό ενδιαφέρον για την σύνδεση με τον παραγωγικό ιστό» που υλοποιείται στο πλαίσιο του Εθνικού Σχεδίου Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας «Ελλάδα 2.0» και χρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση-Next Generation EU μέσω του Ταμείου Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Kass M.D., Abdullah Z., Biddy M.J., Drennan C., Haq Z., Hawkins T., Jones S., Holliday J., Longman D.E., Menter S., Newes E., Theiss T.J., Thompson T., Wang M. Understanding the Opportunities of Biofuels for Marine Shipping (2018) Oak Ridge National Laboratory, ISBN: 1800553684

[2] Kotrikla A.M., Zavantias A., Kaloupi M. Waste generation and management onboard a cruise ship: A case study. Ocean and Coastal Management 212 (2021) 105850

[3] Loizidou X.I., Loizides M.I., Orthodoxou D.L. Petsa D. Optimizing waste management for green shipping: industry commitment through participatory processes in Cyprus. Journal of Shipping and Trade (2024) 9:10

[4] Sanches V.L., Aguiar M.R.D.C.M., de Freitas M.A.V., Pacheco E.B.A.V..Management of cruise ship-generated solid waste: a review. Marine Pollution Bulletin (2020) 151:110785.

Ανάπτυξη Καινοτόμων Καταλυτικών Συστημάτων για την Παραγωγή Ανανεώσιμου H_2 μέσω της Ατμοαναμόρφωσης της Γλυκερόλης

Γ.Ι. Σιακαβέλας[1], Ν.Δ. Χαρισίου[1], Μ.Α. Γούλα[1]
[1]Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Περιβαλλοντικής Κατάλυσης, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

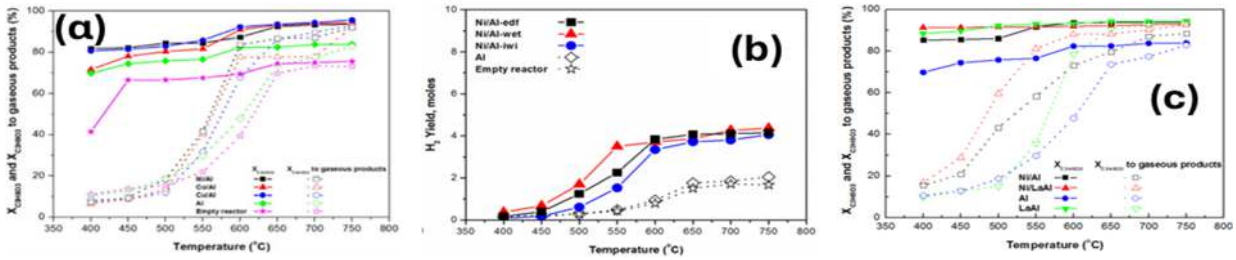
Το υδρογόνο (H_2) αποτελεί έναν από τους πιο υποσχόμενους ενεργειακούς φορείς, καθώς μπορεί να μειώσει την εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα και να συμβάλει στον περιορισμό των εκπομπών CO_2 [1]. Ωστόσο, η αξιοποίησή του απαιτεί την ανάπτυξη αποδοτικών και οικονομικά προσιτών τεχνολογιών παραγωγής του. Ένας κρίσιμος παράγοντας για τη βιώσιμη παραγωγή H_2, είναι η χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών. Σε αυτό το πλαίσιο, η γλυκερόλη, ένα παραπροϊόν της παραγωγής βιοντίζελ, αποτελεί μια οικονομικά και περιβαλλοντικά ελκυστική επιλογή λόγω της ευρείας διαθεσιμότητάς της και του ανανεώσιμου χαρακτήρα της [2]. Η αποτελεσματική αξιοποίησή της μπορεί όχι μόνο να ενισχύσει τη βιωσιμότητα της βιομηχανίας των βιοκαυσίμων, αλλά και να προσφέρει καινοτόμες λύσεις στον τομέα της παραγωγής ανανεώσιμου H_2. Παρόλα αυτά, η παραγωγή H_2 από γλυκερόλη μέσω της καταλυτικής ατμοαναμόρφωσης συνοδεύεται από σημαντικές προκλήσεις, όπως η απενεργοποίηση των καταλυτών που χρησιμοποιούνται στη διεργασία [2]. Συνεπώς, η ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων με υψηλή δραστικότητα και σταθερότητα αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη της διεργασίας σε εμπορική κλίμακα.

Οι καταλύτες ευγενών μετάλλων χαρακτηρίζονται από εξαιρετική καταλυτική απόδοση, ωστόσο, το υψηλό κόστος και η περιορισμένη διαθεσιμότητα τους είναι σημαντικοί περιοριστικοί παράγοντες για την ευρεία βιομηχανική τους εφαρμογή [3,4]. Οι καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης, όπως του Ni, έχουν προσελκύσει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω του χαμηλού κόστους, της υψηλής καταλυτικής δραστικότητας και της ευρείας διαθεσιμότητάς. Ωστόσο, παρουσιάζουν σημαντικά προβλήματα, καθώς απενεργοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης λόγω εναπόθεσης κωκ, οξείδωσης και συσσωμάτωσης των ενεργών κέντρων [2,4]. Επομένως, ενώ οι καταλύτες ευγενών μετάλλων υπερέχουν σε απόδοση, το κόστος τους περιορίζει τη χρήση τους, από την άλλη μεριά, ενώ οι καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης προσφέρουν οικονομικότερη λύση, αντιμετωπίζουν ζητήματα σταθερότητας. Δεδομένων αυτών των προκλήσεων, η επιλογή του υποστρώματος για την σύνθεση του καταλύτη αποτελεί κρίσιμο παράγοντα, καθώς, πέρα από τις φυσικοχημικές του ιδιότητες, διαμορφώνει τη διασπορά των ενεργών κέντρων, επηρεάζει τη σταθερότητα καθώς καθορίζει τον ρυθμό εναπόθεσης κωκ [4].

Σύμφωνα με την σχετική βιβλιογραφία, στην αντίδραση έχουν δοκιμαστεί πληθώρα οξειδίων ως φορείς καταλυτών, με σκοπό τη βελτίωση της απόδοσης της διεργασίας. Είναι γνωστό ότι ο φορέας γ-Al_2O_3, παρόλο που προσφέρει υψηλή δραστικότητα λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της πορώδους δομής του, αντιμετωπίζει προβλήματα υποβάθμισης της δομής και υψηλή εναπόθεση κωκ με την πάροδο του χρόνου λόγω και του πλήθους των όξινων θέσεων [5]. Έτσι, με σκοπό την βελτίωσης της απόδοσης, οι Papageridis et al. [6] μελέτησαν την δραστικότητα διαφορετικών μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Co, Cu) στηριζόμενων σε φορέα γ-Al_2O_3, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι ο καταλύτης Ni έχει την υψηλότερη δραστικότητα (Σχ. 1α), καθώς διευκολύνει τη διάσπαση των δεσμών C-C, ενισχύοντας την παραγωγή H_2, ενώ περιορίζει τον σχηματισμό CH_4 σε θερμοκρασίες άνω των 600°C. Στην συνέχεια, διερευνώντας την επίδραση της μεθόδου παρασκευής, οι Goula et al. [7] αξιολόγησαν καταλύτες Ni/A_2O_3 που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους, ήτοι: Υγρός εμποτισμός (wet), Ξηρός εμποτισμός (iwi) και Ισορροπίας - Εναπόθεσης – Διήθησης (edf). Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι αποδόσεις ως προς H_2 παρουσίασαν σημαντικές διαφορές στις χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (400 - 600 °C), ακολουθώντας την τάση Ni/Al-wet > Ni/Al-edf > Ni/Al-iwi (Σχ.1b). Ωστόσο, στις υψηλότερες θερμοκρασίες (600 - 750 °C), οι διαφορές ήταν αμελητέες, παράγοντας 4 mol H_2/ mol $C_3H_8O_3$.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω αποτελέσματα και με στόχο τη βελτιστοποίηση του καταλύτη, σε μεταγενέστερη μελέτη της ίδιας ερευνητικής ομάδας [4], διερευνήθηκε η επίδραση της προσθήκης La^{3+} στον φορέα της γ-Al_2O_3. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο καταλύτης Ni/La_2O_3-Al_2O_3 παρουσίασε την υψηλότερη δραστικότητα συγκριτικά με τον Ni/Al_2O_3, καθώς ενισχύθηκε η μετατροπή της γλυκερόλης ως προς τα αέρια προϊόντα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (Σχ.1c). Οι ερευνητές απέδωσαν την αύξηση της δραστικότητας στη μείωση της οξύτητας της γ-Al_2O_3, γεγονός που διευκόλυνε τη μετατροπή των οξυγονούχων υδρογονανθράκων σε CH_4, CO, CO_2 και H_2. Επιπλέον, οι ερευνητές ανέφεραν ότι ο καταλύτης Ni/LaAl

παρουσίασε την υψηλότερη εκλεκτικότητα προς CO_2 και την χαμηλότερη εκλεκτικότητα προς CO, ενώ η απόδοση σε H_2 πλησίασε τη θεωρητικά προβλεπόμενη τιμή από τη θερμοδυναμική. Όσον αφορά τη σταθερότητα, διαπιστώθηκε ότι η παρουσία του La^{3+} εμπόδισε τον σχηματισμό οξυγονούχων ενώσεων και ολεφινών, που θεωρούνται πρόδρομες ενώσεις για την δημιουργία κωκ. Σε συνέχεια της τροποποίησης της γ-Al_2O_3, η ίδια ερευνητική ομάδα προχώρησε σε περαιτέρω μελέτη [8], καθώς ενίσχυσε την γ-Al_2O_3 με Ca^{2+} και Mg^{2+}, τροποποίηση που είχε ευεργετικά αποτελέσματα όσον αφορά την δραστικότητα και την σταθερότητα του καταλύτη. Συνοπτικά, ο τροποποιημένος καταλύτης εμφάνισε σημαντικά υψηλότερη δραστικότητα σε σχέση με τον μη τροποποιημένο, ιδιαίτερα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (T<650°C) και εξαιρετική σταθερότητα τόσο στην απόδοση, όσο και στην εκλεκτικότητα ως προς H_2. Οι συγγραφείς απέδωσαν τη βελτιωμένη σταθερότητα του καταλύτη στην ενσωμάτωση των Ca^{2+} και Mg^{2+} στη δομή της γ-Al_2O_3, καθώς η προσθήκη τους ενίσχυσε την αλληλεπίδραση μετάλλου - υποστρώματος, περιορίζοντας τη συσσωμάτωση του Ni^0. Επιπλέον, η παρουσία τους αύξησε τον αριθμό των βασικών θέσεων του υποστρώματος, συμβάλλοντας στην μείωση της εναπόθεσης άνθρακα.



Σχήμα 1. (a) Μετατροπή $C_3H_8O_3$ και μετατροπή προς αέρια προϊόντα για τους Ni,Co,Cu σε Al_2O_3, (b) Απόδοση H_2 για τους καταλύτες Ni/Al_2O_3 (wet, iwi, edf) και (c) Μετατροπή $C_3H_8O_3$ και μετατροπή προς αέρια προϊόντα για τους Ni/Al_2O_3 και Ni/La_2O_3-Al_2O_3.

Διερευνώντας τη χρήση εναλλακτικών υποστρωμάτων στην αντίδραση, εξετάστηκε το ZrO_2. Παρότι προσφέρει υψηλή θερμική σταθερότητα, παρουσιάζει μειωμένη δραστικότητα καθώς δεν ευνοεί τη διασπορά των ενεργών κέντρων του Ni [9]. Ωστόσο, καταλύτες Ni/ZrO_2 που ενισχύθηκαν με Ce^{3+} και σχημάτισαν μεικτά οξείδια τύπου $Ce_xZr_{1-x}O_2$ στην κρυσταλλική τους δομή, παρουσίασαν υψηλή απόδοση λόγο της υψηλής θερμικής σταθερότητας και της εξαιρετικής ανθεκτικότητας τους στην εναπόθεση του άνθρακα, λόγω των κενών θέσεων οξυγόνου [10]. Επιπρόσθετα, καινοτόμα υποστηρίγματα καταλυτών, όπως πορώδης άνθρακας, νανοδομημένα ανθρακικά υλικά και περοβσκιτικά υλικά έχουν επίσης αναπτυχθεί και δοκιμαστεί ως εναλλακτικές επιλογές λόγω των σημαντικών πλεονεκτήματά τους, καθώς παρουσιάζουν υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας, ρυθμιζόμενα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και υψηλή θερμική σταθερότητα [10,11].

Η παρούσα μελέτη δείχνει ότι η τροποποίηση των υποστρωμάτων είναι καθοριστική για την αποδοτική μετατροπή της γλυκερόλης σε H_2. Η ενίσχυση της γ-Al_2O_3 με La^{3+}, Ca^{2+} ή/και Mg^{2+} βελτίωσε τη σταθερότητα και τη δραστικότητα των καταλυτών Ni, ενώ η προσθήκη ενισχυτών (Ce^{3+}) σε υποστρώματα ZrO_2 απέδωσε επίσης θετικά αποτελέσματα. Ως εκ τούτου, τα ευρήματα αυτά υπογραμμίζουν την ανάγκη για περαιτέρω έρευνα στην ανάπτυξη αποδοτικών και βιώσιμων καταλυτών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1]. Macedo S.M., et al. (2025). Chem. Eng. J., 505, 159230.
[2]. Charisiou N.D., et al. (2022). Renew. Energy, 162, 908-925.
[3]. Senseni A.Z., et al. (2017). Chem. Eng. Res. Des., 123, 360-366.
[4]. Charisiou N.D., et al. (2020). Catalysts, 10, 790.
[5]. Charisiou N.D., et al. (2017). Int. J. Hydrogen Energy, 42, 13039-13060.
[6]. Papageridis K.N., et al. (2016), Fuel Process. Technol. 152, 156-175.
[7]. Goula M.A., et al. (2016). Chinese J. Catal. 37, 1949-1965.
[8]. Charisiou N.D., et al. (2019). Int. J. Hydrogen Energy, 44, 256-273.
[9]. Charisiou N.D., et al. (2017). Top. Catal. 60, 1226-1250.
[10]. Zhang H., et al. (2025). Int. J. of Hydrogen Energy, 105, 896-909.
[11]. Wu G., et al. (2014). Appl. Catal. B, 144, 277-285.

Μελέτη Της Αντίδρασης Πυρόλυσης Μεθανίου Προς Παραγωγή Βιώσιμου H_2

Ελπίδα Ζέζα, Ελένη Παχατουρίδου, Μάρθα Μαγγίρα, Λάζαρος Βογιατζής, Άγγελος Λάππας, Ελένη Φ. Ηλιοπούλου

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων & Υδρογονανθράκων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια γίνεται συστηματική αναζήτηση εναλλακτικών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, μεταξύ των οποίων πλεονεκτεί το υδρογόνο, καθώς αποτελεί μια από τις πιο ευέλικτες πηγές καθαρής ενέργειας. Μεταξύ των διεργασιών παραγωγής υδρογόνου, ξεχωρίζει η πυρόλυση του μεθανίου ως βιώσιμη μέθοδος απομόνωσής του, μιας και δεν παράγονται ρυπογόνα αέρια θερμοκηπίου, παρά μόνο αέριο υδρογόνο και στερεός άνθρακας [1]. Έτσι, παράγεται Τιρκουάζ υδρογόνο, το οποίο μπορεί να χαρακτηριστεί ακόμα πιο «πράσινο», εάν χρησιμοποιηθεί Βιο-μεθάνιο σαν αέριο τροφοδοσίας. Η θερμοδυναμική εξίσωση (1) της αντίδρασης είναι η εξής [1]:

$$CH_{4\,(g)} \rightarrow C_{(s)} + 2H_{2\,(g)},\ \Delta H_{(1000\,K)} = +\,89.8\ kJ\ mol^{-1} \quad (1)$$

Δεδομένου ότι η ενέργεια του δεσμού C – H είναι 435 kJ mol^{-1} [2 και,ο μηχανισμός είναι πολυσταδιακός, [3], απαιτούνται θερμοκρασίες που ανέρχονται στους 1300 ºC. Σε αυτήν την περίπτωση όμως, το λειτουργικό κόστος αυξάνεται και τα παραγόμενα αλλοτροπικά ανθρακικά προϊόντα αφορούν άμορφο άνθρακα χαμηλής αξίας [1]. Έτσι, προκύπτει η ανάγκη χρήσης κατάλληλου καταλύτη, που θα βελτιώνει την απόδοση της αντίδρασης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και θα οδηγεί σε παραγωγή αξιοποιήσιμων νανοδομών άνθρακα για ποικίλες εφαρμογές [1,3]. Οι στερεοί καταλύτες Νικελίου, Κοβαλτίου και Σιδήρου είναι αποδοτικοί σε θερμοκρασίες 500-800 ºC και εκλεκτικοί στη διάσπαση του μεθανίου προς αέριο υδρογόνο και κρυσταλλικές γραφιτικές δομές άνθρακα ή νανοϊνες και νανοσωλήνες. Ωστόσο, οι συγκεκριμένες ανθρακικές δομές εναποτίθενται στην καταλυτική επιφάνεια και την απενεργοποιούν [3]. Για την περαιτέρω αύξηση της καταλυτικής σταθερότητας και ενεργότητας επιλέγονται υποστρώματα, όπως η γ-Al_2O_3 [4] και ευγενή μέταλλα ως προωθητές, όπως το Pd [1].

Στην παρούσα εργασία, συγκρίνεται η συμπεριφορά καταλυτών Σιδήρου ή Κοβαλτίου, με φόρτιση 5 ή 10%κ.β., υποστηριγμένων σε υπόστρωμα γ-Al_2O_3. Κατόπιν, διερευνάται η επίδραση προσθήκης προωθητή (0.5% κ.β. Pd) στην απόδοση των καταλυτών. Επιπλέον, μελετάται η συμπεριφορά διμεταλλικών Fe-Co δειγμάτων και η επίδραση διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης. Τέλος, πραγματοποιείται πείραμα σταθερότητας του βέλτιστου προωθημένου Pd-Co και του βέλτιστου διμεταλλικού Fe-Co καταλύτη για 8 ώρες, ενώ χαρακτηρίζεται και ο εναποτιθέμενος άνθρακας στην επιφάνειά τους.

Για την παρασκευή των μονομεταλλικών καταλυτών χρησιμοποιείται η μέθοδος εμποτισμού αερολύματος (Spray Impregnation, SI), ενώ για τους διμεταλλικούς καταλύτες αξιοποιείται επιπλέον και η συμβατική μέθοδος υγρού εμποτισμού (Wetness Impregnation, WI). Η προσθήκη του ευγενούς προωθητή επιτυγχάνεται είτε με ξηρό εμποτισμό (Dry Impregnation, DI), είτε με εμποτισμό αερολύματος, SI. Όλα τα δείγματα μελετώνται φυσικοχημικά με τις μεθόδους ICP, BET, XRD, SEM, ενώ η καταλυτική τους συμπεριφορά διερευνάται σε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης, στους 700 ºC, για 30min, υπό ροή 500 cc/min 10% CH_4/He. Πριν από κάθε πειραματική διεργασία, προηγείται αναγωγικό βήμα για κάθε δείγμα υπό 100%H_2, για 30min, στους 700 ºC. Τέλος, είναι απαραίτητος ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός του ανθρακικού προϊόντος, ο οποίος διενεργείται με τις τεχνικές LECO, TEM, SEM.

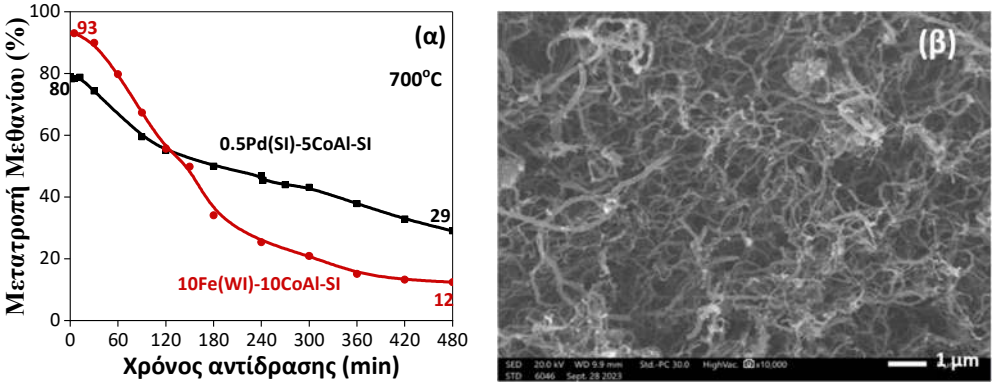
Τα φυσικοχημικά αποτελέσματα φανερώνουν πως η μέθοδος WI οδηγεί σε ομοιόμορφη διασπορά των μεταλλικών σωματιδίων στο υπόστρωμα, ενώ η μέθοδος SI επιτυγχάνει δομή πυρήνα-κελύφους, η οποία οδηγεί σε αποδοτικότερους καταλύτες, λόγω της επαρκούς διαθεσιμότητας των μεταλλικών σωματιδίων. Επιπρόσθετα, όλα τα δείγματα αφορούν μεσοπορώδη υλικά, ενώ οι ενεργές μεταλλικές φάσεις απαντώνται με τη μορφή των εξής οξειδίων: Co_3O_4, Fe_2O_3, PdO.

Τα αποτελέσματα από τη διερεύνηση της καταλυτικής συμπεριφοράς δείχνουν πως οι καταλύτες Κοβαλτίου υπερέχουν εκείνων του Σιδήρου κατά τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης. Μάλιστα, τα σιδηρούχα δείγματα χρειάζονται περίοδο ενεργοποίησης, καθώς η θερμοκρασία των 700 ºC είναι χαμηλή για την επαρκή ενεργοποίηση του σιδήρου. Η αύξηση του ποσοστού φόρτισης από 5% κ.β. σε 10% κ.β. αυξάνει την αρχική μετατροπή του μεθανίου, λόγω των αυξημένων ενεργών θέσεων. Πιο συγκεκριμένα, η αρχική ενεργότητα αυξάνεται από 37% στο 94% στην περίπτωση του Κοβαλτίου και από 27% στο 77%, στην περίπτωση του Σιδήρου. Η προσθήκη 0.5% κ.β. Pd στα δείγματα Κοβαλτίου και Σιδήρου με 5% φόρτιση αποδεικνύεται πως δρα ευεργετικά στη συμπεριφορά τους και στην ανάπτυξη ανθρακικών νανοϊνών στην

επιφάνειά τους. Ειδικότερα, η εισαγωγή του Pd στον καταλύτη Fe/Al_2O_3 αυξάνει μόνο την αρχική του ενεργότητα στο 97%, η οποία ωστόσο μειώνεται σύντομα στο 20%. Αντιθέτως, η προσθήκη Pd στον καταλύτη Co/Al_2O_3 έχει αξιοσημείωτα θετική επίδραση στην ενεργότητα και στη σταθερότητά του, αφού επιτυγχάνει σταθερή μετατροπή του μεθανίου κατά 70% ακόμα και μετά από 30min. Επιπλέον, παρατηρείται ανάπτυξη ανθρακικών νανοϊνών μετά την προσθήκη του συγκεκριμένου προωθητή. Όσον αφορά τα διμεταλλικά Fe-Co δείγματα, αποδεικνύεται πως η συνεργιστική τους δράση ευνοεί την καταλυτική συμπεριφορά, εφόσον δεν εμποτίζονται ταυτόχρονα επάνω στο υπόστρωμα. Έτσι, ο καταλύτης με 10%Co στον οποίο έγινε κατόπιν προσθήκη 10%Fe με τη μέθοδο WI παρουσιάζει τη βέλτιστη απόδοση, καθώς επιτυγχάνει σταθερή μετατροπή μεθανίου στο 81% μετά από 30min.

Περαιτέρω διερεύνηση της σταθερότητάς των βέλτιστων καταλυτών στην αντίδραση πυρόλυσης μεθανίου για 8h TOS (time-on-stream), στους 700 ºC, παρουσιάζεται στο **Σχήμα 1(α)**. Ο καταλύτης 0.5%Pd-Co/Al_2O_3-SI εμφανίζει αρχική ενεργότητα 80%, ενώ ο καταλύτης 10%Fe(WI)-10%Co/Al_2O_3-SI παρουσιάζει αρχική ενεργότητα 93%. Ωστόσο, η ενεργότητα αυτή καταλήγει στο 29% και 12%, αντίστοιχα για κάθε καταλύτη, μετά από 8h TOS. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην εναπόθεση στερεού άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια των δειγμάτων, ο οποίος απενεργοποιεί/καλύπτει τις ενεργές τους θέσεις. Παρά την απενεργοποίηση των καταλυτών, η χρήση προωθητών ή διμεταλλικών συστημάτων είναι αρκετά ενθαρρυντική, δεδομένου ότι βελτιώνουν την καταλυτική συμπεριφορά του μονομεταλλικού κοβαλτίου.

Τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού LECO αποδεικνύουν πως ο εναποτιθέμενος άνθρακας στους καταλύτες 0.5%Pd-Co/Al_2O_3-SI και 10%Fe(WI)-10%Co/Al_2O_3-SI ανέρχεται στο 49% και 80% κ.β. της συνολικής καταλυτικής τους μάζας αντίστοιχα. Επιπλέον, οι εικόνες SEM αποτυπώνουν το σχηματισμό ανθρακικών νανοϊνών, σε κάθε περίπτωση, οι οποίες αυξάνονται σε ποσότητα, με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης. (**Σχήμα 1(β)**). Τέλος, σύμφωνα με τις εικόνες TEM, οι ανθρακικές νανοΐνες χαρακτηρίζονται από διάμετρο ίση με τη διάμετρο των μεταλλικών σωματιδίων. Συνεπώς, παρεμβάλλονται μεταξύ του υποστρώματος και των μετάλλων και τελικά αναπτύσσονται βάσει του μεγέθους και του σχήματος των μεταλλικών σωματιδίων.



Σχήμα 1: (α) Διάγραμμα καταλυτικής σταθερότητας για 8 h (TOS) για τους βέλτιστους καταλύτες. (β) Εικόνα TEM ανθρακικών νανοϊνών ύστερα από 8 h (TOS).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] McConnachie M., Konarova M., Smart S. (2023) "Literature review of the catalytic pyrolysis of methane for hydrogen and carbon production," Int. J.l of Hydrogen Energy 2023,48, 66, 25660-25682

[2] Fan Z., Weng W., Zhou J., Gu D., Xiao W. (2021) "Catalytic decomposition of methane to produce hydrogen: A review," J.l of Energy Chemistry 2021, 58, 415–430

[3] Prabowo J., Lai L., Chivers B., Burke D., Dinh A.H., Ye L., Wang Y., Wang Y., Wei L. and Chen Y. (2024) "Solid carbon co-products from hydrogen production by methane pyrolysis: Current understandingσ and recent progress," Carbon 2024, 216, 118507

[4] Qian J.X., Chen T.W., Enakonda L.R., Liu D.B., Basset J.-M. and Zhou L. (2020) "Methane decomposition to pure hydrogen and carbon nano materials : State-of-the-art and future perspectives," Int. J. of Hydrogen Energy 2020, 45, 32, 15721-15743

Πράσινο Υδρογόνο – Ελληνική Πραγματικότητα και Προοπτικές: Η Περίπτωση της ΚΑΠΑΧΗΜ ΑΒΕΕ

Σταθόπουλος Θεόδωρος, Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ, Executive MBA, ALBA
Chief Sustainability Officer & Business Development Manager, ΚΑΠΑΧΗΜ ΑΒΕΕ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το πράσινο υδρογόνο, παράγωγο από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, εμφανίζει σημαντικές ευκαιρίες για την παραγωγή, τις χρήσεις και τη στρατηγική ανάπτυξή του στην Ελλάδα. Παράλληλα, η χώρα διαθέτει πλεονεκτήματα, όπως οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και η στρατηγική γεωγραφική θέση, τα οποία μπορούν να ενισχύσουν τις εξαγωγές. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετά εμπόδια, όπως το υψηλό κόστος παραγωγής, η έλλειψη υποδομών για αποθήκευση και μεταφορά υδρογόνου, η εξάρτηση από εισαγόμενα ορυκτά καύσιμα και οι κανονιστικές αβεβαιότητες. Επιπλέον, η αντίσταση στη νέα τεχνολογία και η ανάγκη για αναβάθμιση των υφιστάμενων υποδομών καθιστούν την ανάπτυξη του πράσινου υδρογόνου πιο απαιτητική. Συστήνεται στρατηγικός σχεδιασμός με υποστήριξη δημόσιων πολιτικών και χρηματοδοτικών εργαλείων, καθώς και ενίσχυση της διεθνούς συνεργασίας για την επιτάχυνση της υιοθέτησης αυτής της τεχνολογίας.

Η ΚΑΠΑΧΗΜ ΑΒΕΕ παράγει υδρογόνο που χαρακτηρίζεται ανανεώσιμο (renewable) πιστοποιημένο κατά ISCC+. Προς το παρόν αυτό χρησιμοποιείται ως building block για την παραγωγή ανοργάνων χημικών (Υδροχλωρικό Οξύ).

Περαιτέρω χρήσεις που έχουν εξεταστεί κατά καιρούς είναι:

Renewable Fuel of Non-Biological Origin (RFNBO)

- Χρήση προς Sustainable Air Fuel (SAF)
- Χρήση προς παραγωγή πράσινης μεθανόλης
- Χρήση ως καύσιμο μεταφορών προς Heavy Duty vehicles

Αυτές και άλλες περιπτώσεις εξετάζονται ως προς τεχνικοοικονομικά κριτήρια, στα πλαίσια της εθνικής και ευρωπαϊκής στρατηγικής για το υδρογόνο σε ορίζοντα μεσομακροπρόθεσμο – πέρα από το 2030

Ανάπτυξη εναλλακτικών τρόπων αξιοποίησης πράσινου υδρογόνου για την αναβάθμιση του βιοαερίου που παράγεται κατά την αναερόβια χώνευση αποβλήτων και βιομάζας

Ανέστης Βλυσίδης[1], Δήμητρα Θεοδόση[1], Γεράσιμος Κανέλλος[1], Ασημίνα Τρεμούλη[1], Χαράλαμπος Παυλόπουλος[1], Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου[1], Ορφέας Φράγκος[1], Γεράσιμος Λυμπεράτος[1,2,*]

[1]Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα
[2]Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ), Σταδίου, Πλατάνι, Πάτρα, Ελλάδα

***lyberatos@chemeng.ntua.gr**

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μία από τις σημαντικότερες διεργασίες αξιοποίησης βιομάζας και αποβλήτων για την παραγωγή βιοαερίου, που αποτελείται κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Προκειμένου να βελτιωθεί η αποδοτικότητα της διεργασίας είναι δυνατόν να αξιοποιηθεί υδρογόνο που παράγεται μέσω ηλεκτρόλυσης νερού από την περίσσεια ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από φωτοβολταϊκά ή/και ανεμογεννήτριες. Έτσι η περίσσεια αυτή αποθηκεύεται σε μορφή χημικών δεσμών, μια και το υδρογόνο ανάγει το διοξείδιο του άνθρακα σε μεθάνιο.

Στο πλαίσιο του ερευνητικού προγράμματος GREENUPGRADE, εξετάζονται διαφορετικοί τρόποι αναβάθμισης του βιοαερίου σε μεθάνιο. Συγκεκριμένα, μελετάται η διεργασία της υδρογονοτροφικής μεθανογένεσης καθώς και η επίδραση της εφαρμογής δυναμικού στην αναερόβια χώνευση (ηλεκτροζύμωση) τόσο στην επεξεργασία αποβλήτου όσο και στην ποσοτική και ποιοτική αναβάθμιση του βιοαερίου. Στο πλαίσιο του GREENUPGRADE, κατασκευάστηκε και βελτιστοποιείται αντιδραστήρας *trickle-bed (TBR)*, στον οποίο διοχετεύεται υδρογόνο και βιοαέριο. Ο TBR αναβαθμίζει το βιοαέριο και επεξεργάζεται την εκροή ενός *up-flow anaerobic sludge blanket (UASB)* αναερόβιου αντιδραστήρα, πραγματοποιώντας έτσι *ex-situ* αναβάθμιση του βιοαερίου. Παράλληλα, έχει κατασκευαστεί και βελτιστοποιείται ένας δεύτερος UASB αντιδραστήρας ο οποίος στον οποίο εγχέεται υδρογόνο με μικροφυσσαλίδες με σκοπό την αποτελεσματική μεταφορά του υδρογόνου από την αέρια στην υγρή φάση οδηγώντας σε *in-situ* αναβάθμιση του παραγόμενου βιοαερίου. Τέλος, στο πλαίσιο του προγράμματος μελετάται η αναδυόμενη και πολλά υποσχόμενη τεχνολογία της ηλεκτροζύμωσης (electrofermentation). Όλα τα συστήματα αξιολογούνται ως προς το ρυθμό παραγωγής και την ποιότητα του παραγόμενου βιοαερίου καθώς και την επεξεργασία των επεξεργαζόμενων αποβλήτων.

Ευχαριστίες

Το ερευνητικό Έργο με τίτλο GREEUPGRADE υλοποιείται στο πλαίσιο της δράσης του ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. «Χρηματοδότηση της Βασικής Έρευνας (Οριζόντια υποστήριξη όλων των Επιστημών)» του Εθνικού Σχεδίου Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας «Ελλάδα 2.0» με τη χρηματοδότηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης – NextGenerationEU (Αριθμός Έργου ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ 15522)

Ελλάδα 2.0 ΕΘΝΙΚΟ ΣΧΕΔΙΟ ΑΝΑΚΑΜΨΗΣ ΚΑΙ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ
Με τη χρηματοδότηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης NextGenerationEU

Αξιοποίηση Βιογλυκερόλης προς Παραγωγή Προπυλενίου μέσω Καταλυτικής Υδροαποξυγόνωσης

Γεωργία Ιωαννίδου[1], Αγγελική Λεμονίδου[1,2]
[1]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124 Θεσσαλονίκη
[2] Ινστιτούτο Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων ΕΚΕΤΑ, 57001Θεσσαλονίκη

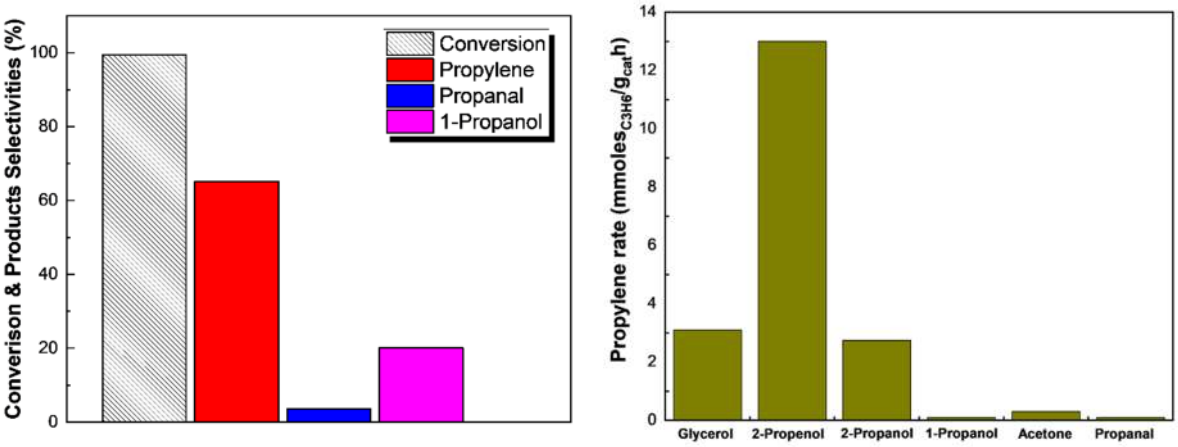
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Εισαγωγή: Το προπυλένιο αποτελεί σημαντικό ενδιάμεσο πετροχημικό προϊόν με ετήσια παραγωγή που ξεπέρασε τους 125 MMtons το 2022 και του οποίου η ζήτηση συνεχίζει να αυξάνεται με σταθερό ετήσιο ρυθμό 4%[1]. Το προπυλένιο παράγεται σήμερα αποκλειστικά από διεργασίες που βασίζονται σε ορυκτά καύσιμα, καθιστώντας επιτακτική την ανάγκη για νέες αειφόρες διεργασίες με χαμηλό αποτύπωμα άνθρακα. Μία εναλλακτική προσέγγιση αποτελεί η αξιοποίηση της βιομάζας και των παραγώγων της. Η γλυκερόλη, παραπροϊόν της διεργασίας μετεστεροποίησης για την παραγωγή του βιοντίζελ είναι μια πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη. Η πλήρης απομάκρυνση του οξυγόνου (αποξυγόνωση) από το μόριο της γλυκερόλης με ταυτόχρονο σχηματισμό ενός δεσμού C=C θα μπορούσε να οδηγήσει σε προπυλένιο. Η παρούσα εργασία στοχεύει στη μελέτη της υδρογονοαποξυγόνωσης (HDO) της γλυκερόλης σε ένα στάδιο προς προπυλένιο παρουσία καταλυτών με βάση το μολυβδαίνιο, που εμφανίζουν ελκυστική καταλυτική δράση [2]. Η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων σε συνθήκες συνεχούς ροής αξιολογείται και βελτιστοποιείται μέσω της μεθοδολογίας επιφάνειας απόκρισης και προσδιορίζονται τα μονοπάτια της αντίδρασης με στοχευμένα κινητικά πειράματα και μεθόδους χαρακτηρισμού του καταλύτη.

Πειραματική/μεθοδολογία: Ο καταλύτης με βάση το μολυβδαίνιο (8,7 %κβ φόρτιση σε Mo) υποστηριγμένος σε εμπορικά διαθέσιμο μαύρο άνθρακα (CB) Vulcan XC72 (Cabot) παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού [2] και αξιολογήθηκε σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης (FlowCat, HEL) σε συνθήκες συνεχούς ροής υψηλής πίεσης υδρογόνου, χρησιμοποιώντας 10% κβ υδατικό διάλυμα γλυκερίνης. Οι συνθήκες αντίδρασης επιλέχθηκαν ώστε τα αντιδρώντα να βρίσκονται στην αέρια φάση. Πριν από την αντίδραση ο καταλύτης ανάγονταν ex-situ στους 500°C για 30 λεπτά. Για τον προσδιορισμό των κύριων φυσικοχημικών ιδιοτήτων του καταλύτη εφαρμόστηκαν οι τεχνικές BET, XRD, H_2-TPR) και XPS.

Αποτελέσματα και Συζήτηση: Η ειδική επιφάνεια του καταλύτη Mo/CB με βάση τη ρόφηση του αζώτου υπολογίστηκε στα 145 m^2/g. Η θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή του καταλύτη έδειξε ότι το Mo ανάγεται από την οξειδωτική κατάσταση +6 σε +4 στους 500°C. Με βάση τα ακτινογραφήματα βρέθηκε ότι η κρυσταλλική δομή του φρέσκου καταλύτη είναι MoO_3 ενώ του ανηγμένου στους 500°C είναι MoO_2.
Η συμπεριφορά του καταλύτη σε συνθήκες αντίδρασης αξιολογήθηκε με πειράματα διάρκειας 4 ωρών σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών (T:240-280°C, P_{H2}=8,7-61,5 bar, P_{H2}/P_{glyc}=22-250, LHSV=0,4-1,2 h^{-1}, W/F=211-422 g_{cat} h /mol_{glyc}). Η παραμετρική αυτή μελέτη έδειξε ότι η αυξημένη θερμοκρασία, η διαθεσιμότητα υδρογόνου (P_{H2} ή/και P_{H2}/P_{glyc}) και το W/F είναι βασικές παράμετροι που καθορίζουν την παραγωγή προπυλενίου. Εκτός από τις αντιδράσεις πλήρους αποξυγόνωσης που οδηγούν σε προπυλένιο συμβαίνουν και αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό μερικώς οξυγονωμένων προϊόντων με κυριότερη την 1-προπανόλη και σε μικρότερο ποσοστό την προπανάλη και την 2-προπενόλη. Σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στη μέγιστη θερμοκρασία των 280°C, η μετατροπή της γλυκερόλης ήταν 100%. Η μεγαλύτερη απόδοση σε προπυλένιο που επιτεύχθηκε ήταν 65% όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1α.
Με χρήση του λογισμικού Minitab πραγματοποιήθηκε στατιστική μοντελοποίηση των τριών κύριων παραμέτρων απόκρισης, την απόδοσης και του ρυθμού παραγωγής του προπυλενίου και της συνολικής απόδοσης σε προπανάλη και 1-προπανόλη χρησιμοποιώντας ως δεδομένα τις μεταβλητές εισόδου P_{H2}, P_{H2}/P_{glyc}, W/F and LHSV. Οι πολυωνυμικές εξαρτήσεις αυτών από τις λειτουργικές μεταβλητές κατέδειξε την μεγάλη συνεισφορά της μερικής πίεσης H_2 αλλά και του λόγου των μερικών πιέσεων H_2 προς γλυκερόλη τόσο στην απόδοση σε προπυλένιο όσο και στον ρυθμό παραγωγής του. Περαιτέρω βελτιστοποίηση στις αποκρίσεις (απόδοση και ρυθμός προπυλενίου) με βάση τις προβλέψεις του μοντέλου υπέδειξε ότι μπορεί να επιτευχθεί απόδοση σε προπυλένιο 71% σε πίεση συστήματος 60bar και 280°C. Η πρόβλεψη αυτή επιβεβαιώθηκε και πειραματικά αλλά στις συνθήκες αυτές ο ρυθμός παραγωγής του προπυλενίου ήταν 30% χαμηλότερος.

Η σημασία του σταδίου προαναγωγής του καταλύτη ελέχθηκε με πραγματοποίηση πειράματος στο οποίο ο καταλύτης δεν είχε υποστεί καμμία κατεργασία. Βρέθηκε ότι η μετατροπή αλλά κυρίως το μίγμα των προϊόντων που παράγεται διαφοροποιείται σημαντικά. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε μείωση της μετατροπής κατά 60% και μηδενική εκλεκτικότητα σε προπυλένιο. Σε αντίθεση, τα κύρια προϊόντα που ανιχνεύτηκαν ήταν η ακρολεΐνη και η υδροξυακετόνη, υποδηλώνοντας ότι οι μόνες αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι αυτές της αφυδάτωσης. Τα φάσματα XPS του φρέσκου καταλύτη έδειξαν ότι στην επιφάνεια του καταλύτη το Mo βρίσκεται στην πλήρως οξειδωμένη του μορφή σε αντίθεση με τον ανηγμένο καταλύτη όπου το Mo εμφανίζεται με διάφορα σθένη με το μεγαλύτερο ποσοστό του να είναι +5 και +4. Η επιφανειακή σύσταση του καταλύτη μετά από χρήση επιβεβαίωσε την παρουσία των ανηγμένων ειδών του Mo και μάλιστα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, υποδεικνύοντας ότι αποτελούν και τα ενεργά κέντρα στα οποία λαμβάνουν χώρα οι επιθυμητές αντιδράσεις απομάκρυνσης του οξυγόνου.
Η εξακρίβωση του μηχανισμού της αντίδρασης πιο συγκεκριμένα των μονοπατιών που οδηγούν στα κύρια προϊόντα προπυλένιο και 1-προπανόλη, διερευνήθηκε με πειράματα στα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως τροφοδοσία πιθανές ενδιάμεσες μερικώς οξυγονωμένες ενώσεις. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η 2-προπενόλη μετατρέπεται επιλεκτικά σε προπυλένιο με τον υψηλότερο ρυθμό (Σχήμα 1β), υποδεικνύοντας ότι είναι το κύριο ενδιάμεσο προϊόν της HDO γλυκερόλης παρουσία του καταλύτη Mo/CB. Η ισομερίωση της 2-προπενόλης σε προπανάλη είναι ένα δευτερεύον μονοπάτι με την τελευταία να μετατρέπεται σε 1-προπανόλη λόγω της παρουσίας H_2.
Η δραστικότητα του καταλύτη εξετάστηκε επίσης χρησιμοποιώντας ως τροφοδοσία ακατέργαστη γλυκερόλη (crude glycerol) στις ίδιες συνθήκες. Η παρουσία των προσμίξεων δεν φάνηκε να επέδρασε αρνητικά στην καταλυτική ενεργότητα και στην απόδοση σε προπυλένιο που παρέμεινε στο 65%.



Σχήμα 1α)Μετατροπή γλυκερόλης και εκλεκτικότητα προιόντων παρουσία καταλύτη Mo/CB,(T:280ºC, P:60 bar, P^o_{H2}/P^o_{glyc}: 90, W/F: 211 g_{cat} h/mol_{glyc}) β) Ρυθμός σχηματισμού προπυλενίου από ενδιάμεσες ενώσεις

Συμπερασματικά, η γλυκερόλη μπορεί να αποτελέσει εναλλακτική πράσινη τροφοδοσία για την παραγωγή προπυλενίου. Η αποξυγόνωσή της είναι εφικτή παρουσία καταλύτη με σύσταση 8,7% κβ Mo σε carbon black σε συνθήκες συνεχούς ροής σε υψηλή πίεση υδρογόνου στους 280ºC. Οι ανηγμένες μορφές του Mo φαίνεται να αποτελούν τις ενεργές θέσεις όπου η γλυκερόλη μέσω διαδοχικών σταδίων υδρογονόλυσης μετατρέπεται σε 2-προπενόλη και στη συνέχεια σχηματίζει το προπυλένιο.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ
Στο πρόγραμμα Ερευνώ-Δημιουργώ-Καινοτομώ (T1EDK-02864) και στο πρόγραμμα HEPTA που χρηματοδοτήθηκε από τη Helmholtz Association.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] www.statista.com, πρόσβαση 5 Μαρτίου, 2025
[2] G. Ioannidou, V.L Yfanti, A, A. Lemonidou, *Catal. Today*, 423 (2023) 113902
[3] G. Ioannidou, A. A. Lemonidou *Green Chem.,* 25 (2023) 10043

Καταλυτική Υδρογονοεπεξεργασία κεριού Fischer-Tropsch για τη Παραγωγή Υδρογονανθράκων Υψηλής Προστιθέμενης Αξίας

Γ.Ι. Σιακαβέλας[1], Ν.Δ. Χαρισίου[1], Α. Μπούτση[1], Δ.-Σ. Κουρκουμπάς[2], Π. Γραμμέλης[2], Μ.Α. Γούλα[1]
[1]Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Περιβαλλοντικής Κατάλυσης, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα
[2]Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογίας / Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, Αθήνα, Ελλάδα

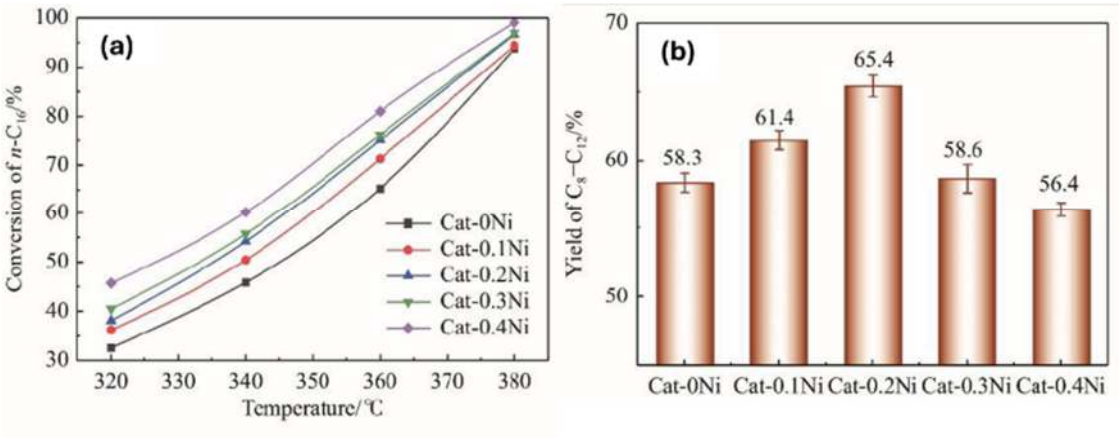
ΠΕΡΙΛΗΨΗ
Η παγκόσμια εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα παραμένει σε υψηλά επίπεδα, καθώς καλύπτουν το 80-85% των συνολικών πρωτογενών ενεργειακών αναγκών. Ωστόσο, η συνεχιζόμενη χρήση τους όχι μόνο επιταχύνει την εξάντληση των ενεργειακών αποθεμάτων, αλλά επιδεινώνει επίσης τα ήδη σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα, με πιο εμφανές το ζήτημα της κλιματικής αλλαγής [1]. Παράλληλα, απρόβλεπτοι παράγοντες όπως γεωπολιτικές κρίσεις, φυσικές καταστροφές και ενεργειακές μεταρρυθμίσεις διαταράσσουν τις αγορές, επιδεινώνουν το κόστος ζωής για τους καταναλωτές και απειλούν την οικονομική σταθερότητα, μειώνοντας τους ρυθμούς οικονομικής ανάπτυξης. Ενόψει αυτών των προκλήσεων, η ανάγκη για μετάβαση σε βιώσιμες εναλλακτικές λύσεις είναι πιο επιτακτική από ποτέ, αποτελώντας τη μόνη ρεαλιστική διέξοδο προς ένα πιο σταθερό και βιώσιμο ενεργειακό μέλλον.

Μία από τις πιο υποσχόμενες μεθόδους παραγωγής κλιματικά ουδέτερων καυσίμων είναι η αεριοποίηση της βιομάζας, η οποία οδηγεί στην παραγωγή αερίου σύνθεσης (H_2/CO). Σε συνδυασμό με την διεργασία Fischer-Tropsch (FT), καθίσταται δυνατή η παραγωγή βιώσιμων καυσίμων με χαμηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα, όπως η βιο-βενζίνη ή/και το πράσινο ντίζελ. Η συνδυασμένη τεχνολογία προσφέρει μια εναλλακτική λύση έναντι των συμβατικών ορυκτών καυσίμων και συμβάλει ισχυρά στη μείωση των εκπομπών CO_2, ενισχύοντας παράλληλα τη βιωσιμότητα του ενεργειακού τομέα. Ωστόσο, η οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας επηρεάζεται από τον σχηματισμό στερεού παραπροϊόντος ('κερί'), γεγονός που καθιστά απαραίτητη την αξιοποίησής του. Το παραπροϊόν αυτό αποτελείται κυρίως από γραμμικούς παραφινικούς υδρογονάνθρακες (C_7-C_{70+}), που μπορούν να μετατραπούν σε ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες μέσω της καταλυτικής υδρογονοδιάσπασης, σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης και χαμηλή πίεση, παρουσία πλεονάζοντος H_2 [2,3].

Η παρούσα εργασία εστιάζει στη διεργασία της υδρογονοδιάσπασης σε ασυνεχούς ή/και συνεχούς λειτουργίας αντιδραστήρες, χρησιμοποιώντας καταλύτες ευγενών μετάλλων (Pt, Pd), μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Fe), διλειτουργικούς καταλύτες και καταλυτικά συστήματα στηριζόμενα σε ζεόλιθους. Σύμφωνα με τον αποδεκτό μηχανισμό αντίδρασης, η υδρογονοδιάσπαση των παραφινών ακολουθεί μια αλληλουχία σταδίων. Αρχικά η n-παραφίνη αφυδρογονώνεται στις μεταλλικές θέσεις του καταλύτη, σχηματίζοντας n-ολεφίνες. Στη συνέχεια, οι n-ολεφίνες που παράγονται διαχέονται στις επιφανειακές όξινες θέσεις Brønsted, όπου πρωτονιώνονται και μετατρέπονται σε καρβοκατιόντα. Τα καρβοκατιόντα που σχηματίζονται μπορούν να υποστούν είτε ισομερισμό είτε διάσπαση, οδηγώντας στη δημιουργία νέων ολεφινών και ελαφρύτερων καρβοκατιόντων. Το επόμενο στάδιο είναι η αποπρωτονίωση, κατά την οποία τα ολεφινικά προϊόντα διαχέονται ξανά προς τις μεταλλικές θέσεις του καταλύτη, όπου και υδρογονώνονται, οδηγώντας στην παραγωγή των τελικών προϊόντων [4]. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, ο μηχανισμός αυτός θεωρείται ότι ισχύει κυρίως για καταλυτικά συστήματα Pt στηριζόμενα σε φορέα αλουμίνας (Pt/Al_2O_3), τα οποία λειτουργούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης [5].

Αρκετές μελέτες έχουν διερευνήσει την επίδραση διαφόρων καταλυτών και συνθηκών αντίδρασης παρέχοντας πολύτιμα πειραματικά δεδομένα. Συγκεκριμένα, ο Regali et al. [6] διερεύνησαν την αντίδραση της υδρογονοδιάσπασης του n-C_{16} παρουσία Pt/SiO_2-Al_2O_3, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του Pt βελτιώνει την δραστικότητα του καταλύτη, ενώ η οξύτητα του υποστρώματος επηρεάζει την υδρογονολυτική ενεργότητα του Pt. Αντίστοιχα, ο Hodala et al. [7] κατά την διάρκεια πειραμάτων υδρογονοδιάσπασης C_{20} και FT κεριού, εξέτασαν την επίδραση της οξύτητας ζεολιθικού υποστρώματος και της διασποράς του Ni^0, με έμφαση στον ZSM-5. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο καταλύτης Ni/Me-ZSM-5, λόγω της πορώδους δομής του και της υψηλής διασποράς του Ni^0, παρουσίασε σημαντικά βελτιωμένη απόδοση μετατροπής και παραγωγή υγρών προϊόντων, καθιστώντας τον μια

οικονομικά βιώσιμη εναλλακτική επιλογή έναντι των καταλυτών ευγενών μετάλλων. Ακόμα, ο Sun et al. [8] μελέτησαν την επίδραση της συγκέντρωσης του Ni σε ζεολιθικά υποστρώματα τύπου Y για την αντίδραση της υδρογονοδιάσπασης του n-C_{16}. Οι συγγραφείς διαπίστωσαν ότι η προσθήκη κατάλληλης ποσότητας Ni βελτιώνει την κρυσταλλικότητα του υλικού, αυξάνει τις Brønsted και Lewis όξινες θέσεις και ενισχύει τη συνέργεια μεταξύ μετάλλου και όξινων θέσεων, αυξάνοντας την απόδοση ως προς C_8 - C_{12}, με τον καταλύτη Cat-0.2Ni να παρουσιάζει την υψηλότερη απόδοση (65.4%) στους 360 °C (Σχ.1b). Τέλος, η ανασκόπηση συνοψίζει την έως τώρα πρόοδο που έχει γίνει σχετικά με την μελέτη διαφορετικών υποστρωμάτων και καταλυτικών σωματιδίων και προτείνει πιθανές μελλοντικές ερευνητικές κατευθύνσεις για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας.



Σχήμα 1: (a) Μετατροπή του n-C_{16} και (b) Απόδοση ως προς C_8 - C_{12} για όλα τα καταλυτικά συστήματα σε θερμοκρασία αντίδρασης 360°C [8].

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ
Η παρούσα εργασία χρηματοδοτήθηκε από το έργο “Collaborative actions to bring novel BIOfuels THErmochemical ROutes into industrial Scale” - Ακρωνύμιο: BIOTHEROS.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
[1]. Charisiou N.D., et al. (2020). Int. J. Hydrogen Energy, 45, 10442 – 10460.
[2]. Kim M.Y., et al. (2012). Catal. Commun., 26, 78 – 82.
[3]. Wang J., et al. Chinese J. (2022). Chem. Eng., 41, 342 – 349.
[4]. Weitkamp J. (2012). ChemCatChem., 4, 292 – 306.
[5]. Tomasek S. et al. (2020). ACS Omega 5, 26413 – 26420.
[6]. Regali F., et al. (2014). Appl. Catal. A-Gen., 469, 328 – 339.
[7]. Hodala J.L., et al., (2016). Fuel 2016, 185, 339 – 347.
[8]. Sun J., et. al. (2024). J. Fuel Chem. Technol., 52, 775 – 789.

Υδρογονοκατεργασία Αεριελαίου Κενού Με Χρήση Διεσπαρμένου Καταλύτη Σε Αντιδραστήρα Συνεχούς Λειτουργίας Τύπου Ιλύος

Φ. Παπαδοπούλου[1,2], Ξ. Κλαρνέτση[1], Π. Καραγεώργος[1], Ε. Ηρακλέους[1,2], Α.Α. Λάππας[1]
[1]Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων & Υδρογονανθράκων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
[2]Σχολή Επιστήμης και Τεχνολογίας, Διεθνές Πανεπιστήμιο της Ελλάδος, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ανάγκη για φιλικότερα προς το περιβάλλον καύσιμα έχει αυξήσει το ενδιαφέρον για τεχνολογίες διύλισης μη συμβατικών βαρέων κλασμάτων πετρελαίου και βιομάζας. Τα βαρέα κλάσματα περιέχουν συνήθως υψηλά ποσοστά μετάλλων, ετεροατόμων και προσμίξεων, καθιστώντας τα ακατάλληλα ως καύσιμα κίνησης και κρίνοντας απαραίτητη την περαιτέρω αναβάθμιση τους [1]. Μεταξύ των διαθέσιμων διεργασιών, η υδρογονοκατεργασία σε αντιδραστήρα ιλύος (slurry phase hydrocracking) μπορεί να αναβαθμίσει επιτυχώς πολύπλοκες τροφοδοσίες σε καύσιμα υψηλής ποιότητας, επιτυγχάνοντας υψηλά ποσοστά μετατροπής και μικρή παραγωγή αεριών και στερεών. Επιπλέον, η υδρογονοκατεργασία σε αντιδραστήρα ιλύος δύνανται να ξεπεράσει τα προβλήματα σχηματισμού κωκ και έμφραξης που παρατηρούνται στους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης [2], [3]. Στην παρούσα μελέτη, εξετάστηκε η υδρογονοκατεργασία ενός βαρέου κλάσματος πετρελαίου, υπό την παρουσία διεσπαρμένου καταλύτη μολυβδαινίου σε αντιδραστήρα ιλύος συνεχούς λειτουργίας. Στην περίπτωση χρήσης των καταλυτών αυτών, η τροφοδοσία αναμιγνύεται με κατάλληλη ελαιοδιαλυτή πρόδρομη ένωση του μετάλλου. Στις συνθήκες αντίδρασης, η πρόδρομη ένωση αποσυντίθεται και υπόκειται σε σούλφωση, οδηγώντας στην παραγωγή νανοσωματιδίων MoS_2 καλά διεσπαρμένων στο αντιδρών μίγμα. Τόσο η τροφοδοσία, όσο και τα αναβαθμισμένα υγρά προϊόντα και στερεά, αναλυθήκαν με σκοπό τη μελέτη του βαθμού αποθείωσης, της μετατροπής του υπολείμματος, καθώς και του μηχανισμού σχηματισμού των νανοσωματιδίων MoS_2.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ημι-πιλοτική μονάδα συνεχούς λειτουργίας, εφοδιασμένη με αντιδραστήρα ιλύος. Ως τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκε ένα κλάσμα αεριελαίου κενού υπό την παρουσία 1000 wppm Mo με χρήση Mo-octoate ως πρόδρομη ένωση. Οι πειραματικές συνθήκες ήταν θερμοκρασία 400 °C, πίεση 100 bar, LHSV 0.17 h^{-1} και λόγος H_2/oil (vol) 940 NL/L. Σε όλα τα πειράματα, γινόταν δειγματοληψία αέριου και υγρού προϊόντος. Τα υγρά προϊόντα περιείχαν τα σωματίδια του στερεού καταλύτη και για το διαχωρισμό τους φιλτράρονταν με διηθητικό χαρτί μεγέθους πόρων 3 μm. Τα αέρια προϊόντα αναλύονταν με αέρια χρωματογραφία σε χρωματογράφο Agilent 7890B GC. Τα υγρά δείγματα αναλύονταν με πληθώρα μεθόδων για τον προσδιορισμό της πυκνότητας, της περιεκτικότητας σε C, H και S, και των ποσοστών βενζίνης, ντίζελ και υπολείμματος (simulation distillation). Στα στερεά προϊόντα, που περιέχουν τον καταλύτη και ποσότητα κωκ, έγινε πλύση με τολουόλιο και ξήρανση. Για τη μελέτη της δομής και της μορφολογίας, τα στερεά μελετήθηκαν με Περιθλασιμετρία ακτινών Χ (XRD) και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM), αποδεικνύοντας το σχηματισμό της δομής MoS_2.

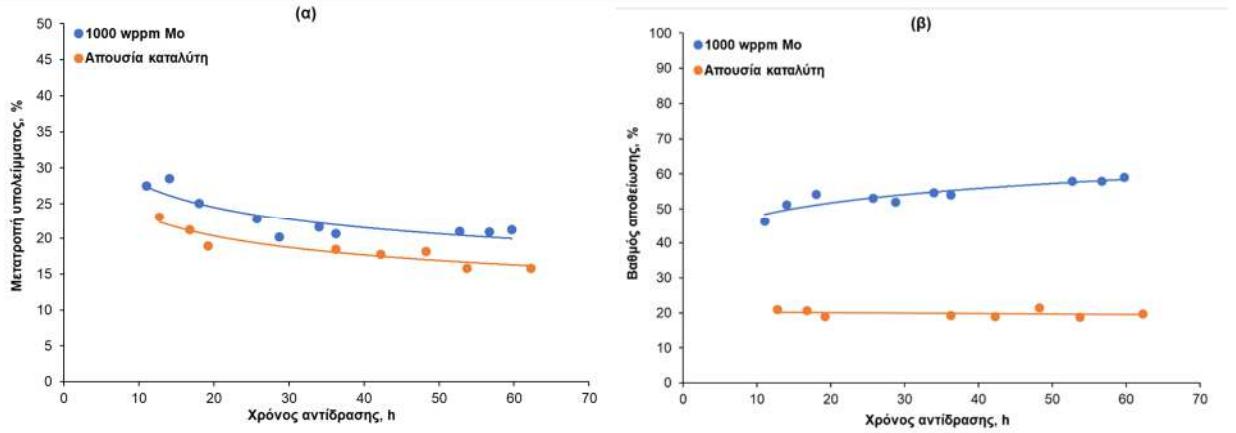
Στον **Πίνακα 1** παρουσιάζονται οι αποδόσεις στα υγρά και αέρια προϊόντα κατά την καταλυτική υδρογονοκατεργασία του αεριελαίου. Για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε πείραμα απουσία καταλύτη, του οποίου οι αποδόσεις συμπεριλαμβάνονται στον **Πίνακα 1**. Το στερεό ήταν δύσκολο να διαχωριστεί και ποσοτικοποιηθεί για αυτό και δεν έχει υπολογιστεί η απόδοση των πειραμάτων σε στερεά. Η απόδοση σε υγρό προϊόν κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα και στις δύο περιπτώσεις, > 98 κ.β. %, ενώ η παραγωγή αερίων είναι μικρή.

Τα υγρά προϊόντα της αντίδρασης αναλύθηκαν διεξοδικά. Στον **Πίνακα 1** παρουσιάζονται οι βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες και η σύστασή τους, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές της τροφοδοσίας για λόγους σύγκρισης. Η τροφοδοσία έχει υψηλό ποσοστό θείου ενώ τα προϊόντα της υδρογονοκατεργασίας εμφανίζουν μειωμένο θείο. Τα προϊόντα είναι πιο ελαφριά από τη τροφοδοσία, λαμβάνοντας υπόψη τα ποσοστά βενζίνης, ντίζελ και υπολείμματος. Στο **Σχήμα 1α** παρουσιάζεται περαιτέρω η μετατροπή του υπολείμματος συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης παρουσία και απουσία καταλύτη. Η μετατροπή του υπολείμματος είναι συγκρίσιμη και στις δύο περιπτώσεις πειραμάτων, υποδεικνύοντας ότι η παρουσία του καταλύτη επηρεάζει ελάχιστα τη διάσπαση των βαρέων κλασμάτων και ότι η διάσπαση του υπολείμματος συμβαίνει κυρίως θερμικά [2]. Σχετικά με το θείο (**Σχήμα 1β**), η απομάκρυνση του απουσία καταλύτη γίνεται

σε ποσοστό 20 % καθόλη τη διάρκεια του πειράματος, ενώ με τη προσθήκη καταλύτη αυξάνεται αισθητά στο 45 % και με το πέρας των 40 ωρών αυξάνεται περαιτέρω στο 60 %.

Πίνακας 1. Απόδοση, φυσικοχημικές ιδιότητες και σύσταση προϊόντων κατά την αντίδραση παρουσία και απουσία καταλύτη

		Καταλυτικό πείραμα 1000 wppm Mo	**Πείραμα απουσία καταλύτη**
Απόδοση, κ.β.%			
Υγρό		98.1	98.6
Αέριο		1.9	1.4
Σύνολο		**100.0**	**100.0**
Φυσικοχημικές ιδιότητες και σύσταση υγρών			
	Τροφοδοσία	**Καταλυτικό πείραμα 1000 wppm Mo**	**Πείραμα απουσία καταλύτη**
Πυκνότητα, g/cm^3	0.93	0.89	0.91
C, κ.β. %	85.12	86.12	85.57
H, κ.β. %	11.92	12.49	12.09
S, κ.β. %	2.86	1.31	2.29
Κλάσμα βενζίνης	0.0	7.42	6.80
Κλάσμα ντίζελ	4.5	19.04	15.18
Κλάσμα υπολείμματος	95.5	73.54	78.02



Σχήμα 1: (α) Μετατροπή υπολείμματος, (β) βαθμός αποθείωσης συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η υδρογοκατεργασία του αεριελαίου κενού σε αντιδραστήρα ιλύος συνεχούς λειτουργίας οδηγεί σε σημαντική μείωση του περιεχόμενου ποσοστού θείου και στη διάσπαση του υπολείμματος στα ελαφρύτερα συστατικά της βενζίνης και του ντίζελ. Τα πειράματα απουσία και παρουσία 1000 wppm καταλύτη Mo με χρήση Mo-octoate ως πρόδρομη ένωση ολοκληρώθηκαν χωρίς λειτουργικά προβλήματα για περισσότερες από 60 ώρες. Η παρουσία του καταλύτη ευνοεί την απομάκρυνση του θείου, ενώ η διάσπαση του υπολείμματος γίνεται κυρίως θερμικά.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία χρηματοδοτείται από το πρόγραμμα Horizon Europe στο πλαίσιο της συμφωνίας επιχορήγησης αριθ. 101118265 (CAPTUS - Demonstrating energy intensive industry-integrated solutions to produce liquid renewable energy carriers from CAPTUred carbon emissionS).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Haider M., Castello D., Rosendahl L. (2020). *Biomass Bioenergy,* 139, 105658.
[2] Nguyen N. T. *et al.* (2021). *J. Ind. Eng. Chem.*,102, 112–121.
[3] Liu Y., Gao L., Wen L., and Zong B. (2009). *Recent Patents Chem. Eng.*, 2, 22–36.

Αξιοποίηση της Μεθοδολογίας HAZOP για την Ενίσχυση της Ασφάλειας: Η Μελέτη Περίπτωσης Μονάδας Υδρογονοεπεξεργασίας Βιοκαυσίμων

Ι.Ντούρου[1], Γ. Γραβάνης[1], Α. Δημητριάδης[2], M. Roger[3], L. P. Cailler, D. Laprune[3], Σ. Μπεζεργιάννη[2], Σ. Παπαδοπούλου[1], Σ. Βουτετάκης[1]

[1]Εργαστήριο Ανάπτυξης Ολοκληρωμένων Συστημάτων Επεξεργασίας (ΕΑΝΟΣΥΣ/ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ), Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

[2]Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων (ΕΠΚΥ/ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ), Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

[3]Vinci Technologies (Vinci T), Παρίσι, Γαλλία

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η Ανάλυση Επικινδυνότητας και Λειτουργικότητας (HAZOP) [1] αποτελεί μια δομημένη και συστηματική μεθοδολογία για την εξέταση πολύπλοκων συστημάτων χημικών διεργασιών καθώς και τη διαχείριση κινδύνων κατά την λειτουργία αυτών. Συγκεκριμένα, η μεθοδολογία HAZOP χρησιμοποιείται για τον εντοπισμό δυνητικών κινδύνων για την ασφάλεια του προσωπικού, του εξοπλισμού και του περιβάλλοντος, καθώς και για προβλήματα λειτουργικότητας που ενδέχεται να επηρεάσουν την αποδοτικότητα και την ποιότητα του προιόντος.

Η ανάλυση HAZOP υποθέτει ότι τα συμβάντα κινδύνου προκαλούνται από αποκλίσεις από τον σχεδιασμό ή τις λειτουργικές προδιαγραφές του εξοπλισμού. Ο εντοπισμός αυτών των αποκλίσεων πραγματοποιείται μέσω της χρήσης συνόλων «λέξεων-οδηγών» ως συστηματικής λίστας προσεγγίσεων αποκλίσεων. Αυτή η προσέγγιση αποτελεί το κύριο χαρακτηριστικό της μεθοδολογίας HAZOP που συμβάλλει στην τόνωση της δημιουργικής σκέψης των μελών της ομάδας για τον προσδιορισμό πιθανών αποκλίσεων.

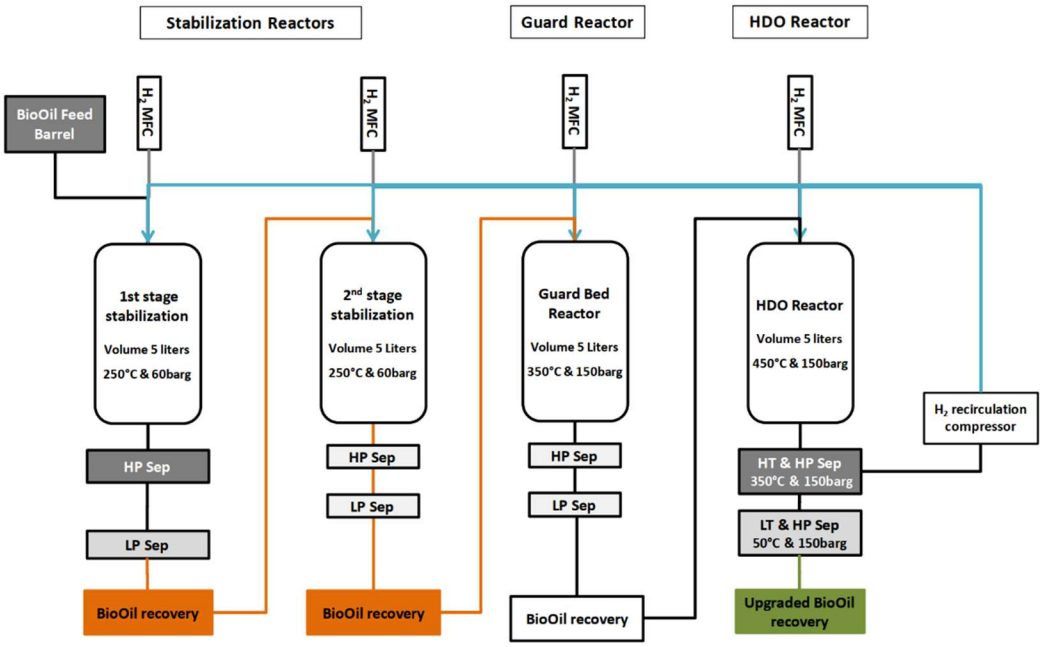
Μια τυπική διαδικασία ανάλυσης HAZOP χωρίζεται στα εξής έξι αρχικά στάδια:

1. **Προετοιμασία**: Συγκέντρωση διαγραμμάτων ροής διεργασιών (PFDs), διαγραμμάτων διεργασιών και οργάνων (P&IDs), και άλλων σχετικών εγγράφων.
2. **Δημιουργία Ομάδας**: Συγκρότηση διεπιστημονικής ομάδας με εμπειρογνώμονες στους τομείς της διεργασίας, της ασφάλειας, των λειτουργιών και της μηχανικής.
3. **Συνεδρίες Μελέτης**: Η ομάδα εξετάζει συστηματικά τη διεργασία, διαχωρίζοντάς την σε μικρότερα τμήματα (π.χ. κάθε κόμβος ή εξοπλισμός) και εφαρμόζει λέξεις-οδηγούς (π.χ. «τι θα γινόταν αν», «όχι», «περισσότερο», «λιγότερο») για τον εντοπισμό πιθανών κινδύνων ή προβλημάτων λειτουργικότητας.
4. **Αξιολόγηση Κινδύνου**: Για κάθε εντοπισμένο κίνδυνο ή πρόβλημα, η ομάδα αξιολογεί την πιθανότητα, τη σοβαρότητα και τις ενδεχόμενες συνέπειες. Στη συνέχεια προτείνονται στρατηγικές μετριασμού.
5. **Αντικείμενα Δράσης**: Καθορίζονται ενέργειες για την αντιμετώπιση των εντοπισμένων κινδύνων, οι οποίες μπορεί να περιλαμβάνουν αλλαγές στον σχεδιασμό, προσαρμογές στη διεργασία ή τροποποιήσεις στις διαδικασίες.
6. **Τεκμηρίωση**: Τα ευρήματα και οι προτεινόμενες ενέργειες καταγράφονται σε έκθεση HAZOP, η οποία χρησιμεύει ως σημείο αναφοράς για μελλοντικές βελτιώσεις.

Η παρούσα μελέτη αξιοποιεί τη μεθοδολογία HAZOP για την αναγνώριση και αντιμετώπιση κινδύνων που σχετίζονται με τη λειτουργική ασφάλεια μιας πιλοτικής μονάδας παραγωγής δευτερογενούς βιοκαυσίμου τεχνολογικής ετοιμότητας επιπέδου 6 (TRL6). Η υπερσύγχρονη αυτή μονάδα θα κατασκευαστεί από τη VINCI με την καθοδήγηση του ΕΚΕΤΑ και θα εγκατασταθεί στις νέες εγκαταστάσεις του ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ στο Λάκκωμα Χαλκιδικής.

Η δυναμικότητα της μονάδας είναι 100 kg/ημέρα πρώτης ύλης, επιτρέποντας την επεξεργασία 30 τόνων βιοελαίου σε ετήσια βάση. Ως ετήσια βάση θεωρούνται οι 300 ημέρες λειτουργίας και οι 65 ημέρες για συντήρηση και αποκατάσταση. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1, η μονάδα θα περιλαμβάνει τέσσερις

αντιδραστήρες υδρογονοεπεξεργασίας σταθερής κλίνης υψηλής πίεσης σε σειρά, με ανακύκλωση υγρού και αερίου, καθώς και ένα σύστημα διαχωρισμού προϊόντων με την βοήθεια κλασματικών στηλών ατμοσφαιρικής και υπό κενό απόσταξης.



Σχήμα 1. Διάγραμμα Ροής Διεργασίας της Μονάδας Υδρογονοεπεξεργασίας Βιοκαυσίμων.

Στόχος της παρούσας μελέτης είναι η εφαρμογή της μεθοδολογίας HAZOP στη μονάδα ABATE [2] προκειμένου να εξαχθούν κρίσιμα συμπεράσματα για πιθανούς κινδύνους και προκλήσεις λειτουργικότητας και να επιτευχθούν δύο βασικά αποτελέσματα:

- **Πρώτον**, να διασφαλιστεί η ομαλή λειτουργία της πιλοτικής μονάδας εξασφαλίζοντας την ασφάλεια του προσωπικού, την προστασία του εξοπλισμού και του περιβάλλοντος.

- **Δεύτερον**, να εντοπιστούν οι βασικοί παράγοντες που θα επιτρέψουν τη μετάβαση της μονάδαςαπό πιλοτική σε πλήρη κλίμακα με ασφαλή, αποδοτικό και οικονομικά βιώσιμο τρόπο.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ
Η παρούσα εργασία έλαβε χρηματοδότηση από το έργο HORIZON Europe της Ευρωπαϊκής Ένωσης «ABATE – Προηγμένα ενδιάμεσα προϊόντα βιοδιυλιστηρίων», στο πλαίσιο της Συμφωνίας Χρηματοδότησης με αριθμό: 101172958. Οι απόψεις και γνώμες που εκφράζονται είναι αποκλειστικά των συγγραφέων και δεν αντικατοπτρίζουν απαραίτητα εκείνες της Ευρωπαϊκής Ένωσης ή της CINEA. Ούτε η Ευρωπαϊκή Ένωση ούτε η αρμόδια αρχή χρηματοδότησης φέρουν ευθύνη για αυτές.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] IEC 61882.*"Hazard and operability studies (HAZOP studies)–Application guide"*, International Electrotechnical Commission, Geneva
[2] OSHA 3132 "Process Safety Management" U.S. Department of Labor Occupational Safety and Health Administration, 2000

Επίδραση της Άρδευσης και της Αζωτούχου Λίπανσης στην Απόδοση της Αγριαγκινάρας κατά το 14ο Έτος Ανάπτυξης

Κυριάκος Γιαννούλης, Δημήτριος Μπαρτζιάλης, Ιππόλυτος Γκιντσιούδης, Νικόλαος Δαναλάτος
Εργαστήριο Γεωργίας και Εφαρμοσμένης Φυσιολογίας Φυτών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αποδυνάμωση των εδαφών από υδάτινους πόρους και ενεργά συστατικά, προήλθε από την εντατικοποίηση της γεωργίας και την κλιματική κρίση. Μία από τις πολυετείς καλλιέργειες που είναι συμβατή με τις ελληνικές εδαφοκλιματικές συνθήκες, και χαρακτηρίζεται ως καλλιέργεια χαμηλών εισροών είναι η Αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus* L.).

Η αγριαγκινάρα είναι Μεσογειακό φυτό της οικογένειας Compositae, του γένους *Cynara*, και μπορεί να πολλαπλασιαστεί με σπόρους [1] που καθιστά την εγκατάστασή της καλλιέργειας ευκολότερη και οικονομικότερη. Η αγριαγκινάρα μπορεί να αναπτυχθεί σε πλήθος εδαφών (Tutin, 2010), αλλά προτιμά τα ελαφρά, αμμοπηλώδη ή πηλοαμμώδη βαθιά εδάφη, με μεγάλη υδατοϊκανότητα. Είναι φυτό ανθεκτικό σε χαμηλές θερμοκρασίες (-10ºC), και το φυτό μπορεί να παραμείνει ζωντανό και να ανακάμψει μετά από παγετό [3]. Ως προς την περίοδο του καλοκαιριού, χάρη στο βαθύ και σαρκώδες ριζικό της σύστημα, αποσπά νερό και θρεπτικά στοιχεία από σχετικά μεγάλο βάθος με αποτέλεσμα να αναπτύσσεται και υπό επικρατούσες ξηροθερμικές συνθήκες. Παρόλα αυτά, για ικανοποιητική ανάπτυξή της, η βροχόπτωση πρέπει να υπερβαίνει τα 400 mm κατά τη διάρκεια του βιολογικού της κύκλου.

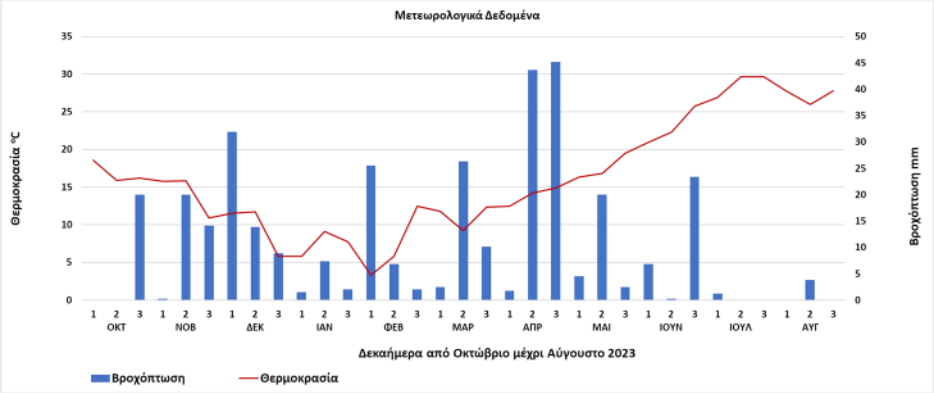
Έχουν διεξαχθεί αρκετά πειράματα όπου μελετήθηκε η αποδοτικότητά της καλλιέργειας σε πλήθος εδαφών [4,5] και καλλιεργητικών πρακτικών [6-9]. Σε πειράματα αντίστοιχα, αναφέρεται ότι η διάρκεια ζωής μπορεί εύκολα να διαρκέσει πάνω από 10 έτη, παρόλα αυτά δεν υπάρχουν μελέτες που να παρουσιάζουν τι συμβαίνει στην καλλιέργεια με το πέρας του 10ου έτους από την εγκατάσταση.

Στόχος της παρούσης έρευνας είναι η διερεύνηση της απόδοσης της καλλιέργειας κατά το 14ο έτος από την εγκατάσταση, υπό το καθεστώς διαφορετικών επιπέδων άρδευσης και αζωτούχου λίπανσης στη Θεσσαλία.

Για να εκτιμηθεί η παραγωγή βιομάζας της αγριαγκινάρας, διεξήχθη πείραμα αγρού σε υφιστάμενη καλλιέργεια που βρισκόταν στο 14ο έτος από την εγκατάστασή της. Το πείραμα διεξήχθη στο πειραματικό αγρόκτημα του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στο Βελεστίνο Μαγνησίας. Για τους σκοπούς της έρευνας χρησιμοποιήθηκε το πειραματικό σχέδιο των τυχαιοποιημένων υποδιαιρεμένων τεμαχίων με κύριο παράγοντα την άρδευση (I1:0, I2:33, I3:66 και I4: 100% της εξατμισοδιαπνοής αναφοράς, ETo) και υπο-παράγοντα την αζωτούχο λίπανση (N1:0, N2:5, N3:10 και N4: 15 kg N/στρέμμα), σε τρεις επαναλήψεις. Κάθε τεμάχιο είχε διαστάσεις 10m πλάτος και 4m μήκος.

Τα καταγεγραμμένα μετεωρολογικά δεδομένα έδειξαν ότι η μέση θερμοκρασία αέρα κατά την περίοδο της αναβλάστησης κυμάνθηκε περί τους 15.9°C ενώ καθόλη τη διάρκεια ανάπτυξης της καλλιέργειας οι μέσες θερμοκρασίες αέρα που σημειώθηκαν ήταν μεταξύ 3.3 έως 29.7°C (Διάγραμμα).

Στην περίπτωση της βροχόπτωσης, για την περίοδο από την αναβλάστηση της καλλιέργειας μέχρι και την τελική συγκομιδή καταγράφηκε βροχόπτωση ίση με 349.1 mm, ενώ μεταξύ των περιόδων δειγματοληψίας οι καταγεγραμμένες μετρήσεις βροχόπτωσης ήταν 341.5 mm, 3.8 mm και 2.5 mm, αντίστοιχα (Διάγραμμα).



Διάγραμμα: Μέση θερμοκρασία αέρα και βροχόπτωση ανά δεκαήμερο στο Βελεστίνο από Οκτώβριο 2022 μέχρι και Αύγουστο 2023.

Η απόδοση της καλλιέργειας σε ξηρό βάρος ήταν περί τα 723 κιλά το στρέμμα, με την ξερική μεταχείριση να παράγει περί τα 565 kg/στρέμμα, ενώ οι πλήρως αρδευόμενες μεταχειρίσεις σημείωσαν σχεδόν διπλάσια παραγωγή ξηρής βιομάζας σε σύγκριση με την ξερική (Πίνακας).

Τα ευρήματα αυτά είναι σε πλήρη συμφωνία με προηγούμενη μελέτη που διεξήχθη στην Κεντρική και Νότια Ιταλία από τους Angelini et al. [7], αναδεικνύοντας το θετικό αντίκτυπο της άρδευσης στην απόδοση της αγριαγκινάρας, υπογραμμίζοντας τη σημασία της επαρκούς παροχής νερού για την καλλιέργεια σε παρόμοια μικροκλίματα.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η μέση ξηρή απόδοση, είναι περίπου η μισή από την απόδοση που αναφέρεται από τους Foti et al. [1], όπου όμως γίνεται αναφορά στα πλήρη παραγωγικά χρόνια της καλλιέργειας.

Στην περιοχή Basilicata, παρατηρήθηκαν χαμηλές αποδόσεις σε ξερικές συνθήκες σύμφωνα με τους Piscioneri et al. [7] ακόμη και κατά το τρίτο έτος καλλιέργειας, με τις αποδόσεις σε ξηρή βιομάζα να κυμαίνονται από 1000 έως 1500 κιλά το στρέμμα.

Μια άλλη μελέτη που διεξήχθη κάτω από παρόμοιες κλιματικές συνθήκες από τους Neri et al. [10] ανέφερε ότι η μέση ξηρή απόδοση είναι ίση με 2200 κιλά το στρέμμα, αποδόσεις που φαίνεται να συμφωνούν με τις αποδόσεις που λαμβάνονται στην Ισπανία, και αναφέρονται από τους Gonzáles et al. [11] και τους Ochoa και Fandos [12]. Προκύπτει επομένως το συμπέρασμα ότι οι ευνοϊκές κλιματικές συνθήκες μπορούν να συμβάλουν σε υψηλότερες αποδόσεις της αγριαγκινάρας. Οι παραπάνω αποδόσεις είναι διπλάσιες από την παραγωγή ξηρής βιομάζας στην παρούσα μελέτη, η οποία συμφωνεί με πείραμα αγρού μεγάλης κλίμακας που διεξήχθη στην Πορτογαλία από τους Gominho et al. [13], όπου αναφέρεται πως η συνολική απόδοση ξηρής βιομάζας να είναι ίση με 970 κιλά το στρέμμα.

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα δείχνουν ξεκάθαρα ότι και οι δύο παράγοντες που διερευνήθηκαν είχαν σημαντική επίδραση στην απόδοση σε ξηρή βιομάζα. Μεταξύ των μεταχειρίσεων, οι I3N4 και I4N4 παρουσίασαν την υψηλότερη παραγωγή βιομάζας.

Συμπερασματικά επομένως από τη μελέτη προκύπτει πως η χρήση άρδευσης ακόμη και στην καλλιέργεια αγριαγκινάρας φαίνεται να είναι ζωτικής σημασίας. Η υπερβολική άρδευση, μπορεί να μην οδηγήσει απαραίτητα σε υψηλότερες αποδόσεις. Με την προσεκτική διαχείριση της παροχής νερού και την αποφυγή της περιττής χρήσης νερού, οι παραγωγοί μπορούν δυνητικά να μειώσουν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, ενώ παράλληλα ελαχιστοποιούν το κόστος της καλλιέργειας.

Το παραπάνω εύρημα ευθυγραμμίζεται με την ευρύτερη έννοια της βιώσιμης γεωργίας, όπου η αποδοτικότητα των πόρων και η περιβαλλοντική διαχείριση έχουν προτεραιότητα. Υπογραμμίζει τη σημασία της εξέτασης των ειδικών απαιτήσεων νερού για την καλλιέργεια της αγριαγκινάρας και της προσαρμογής των πρακτικών άρδευσης. Υιοθετώντας αποτελεσματικές στρατηγικές άρδευσης, οι παραγωγοί θα μπορούν να είναι σε θέση να επιτύχουν ικανοποιητικές αποδόσεις ελαχιστοποιώντας παράλληλα τις αρνητικές επιπτώσεις στους υδάτινους πόρους και τη συνολική βιωσιμότητα.

Πίνακας 2. Ξηρό βάρος (κιλά το στρέμμα) για τα διαφορετικά επίπεδα άρδευσης, λίπανσης και της αλληλεπίδρασής τους κατά τις πραγματοποιθείσες δειγματοληψίες.

Δειγματοληψίες	19/7/2023	1/8/2023	18/8/2023		19/7/2023	1/8/2023	18/8/2023
	Άρδευση				Αλληλεπίδραση		
I1	483	650	565	I1N1	396	620	443
I2	563	778	582	I1N2	503	550	578
I3	638	888	781	I1N3	457	698	587
I4	654	957	964	I1N4	576	732	652
ΕΣΔ$_{.05}$	ns	115	111	I2N1	485	680	462
	N-Λίπανση			I2N2	559	750	542
N1	541	686	485	I2N3	649	747	615
N2	549	750	711	I2N4	559	934	709
N3	632	870	802	I3N1	647	710	451
N4	616	967	894	I3N2	522	790	804
ΕΣΔ$_{.05}$	ns	92	97	I3N3	671	980	912
				I3N4	712	1072	957
				I4N1	636	734	584
				I4N2	612	910	920
				I4N3	751	1054	1094
				I4N4	617	1130	1258
				ΕΣΔ$_{.05}$	ns	ns	201
				CV (%)	16,73	13,32	15,98

Φαίνεται λοιπόν πως η καλλιέργεια της αγριαγκινάρας ακόμη και στο 14ο έτος ανάπτυξής έχει τη δυνατότητα να παράγει υψηλές αποδόσεις ξηρής βιομάζας, επισημαίνοντας ότι η καλλιέργεια μπορεί να συνεχίσει να είναι παραγωγική για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η παροχή άρδευσης κατά τους ανοιξιάτικους και καλοκαιρινούς μήνες, σε περίπτωση έλλειψης βροχοπτώσεων, είναι ευεργετική. Αυτή η πρακτική αποδείχθηκε ότι διπλασιάζει την παραγωγή ξηρής βιομάζας σε σύγκριση με την ξερική. Υπογραμμίζει τη σημασία της άρδευσης για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης των καλλιεργειών. Επιπλέον, η λίπανση με 10-15 κιλά αζώτου το στρέμμα φαίνεται να είναι απαραίτητη για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης της καλλιέργειας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1]. Foti S., Mauromicale G., Raccuia S.A., Fallico B., Fanella F., Maccarone E., 1999. Possible alternative utilization of Cynara spp. Biomass, grain yield and chemical composition of grain. Industrial Crops and Products. 10, 219–228.

[2] Tutin, T.G. (Ed.), 2010. Flora Europaea. vol. 4: Plantaginaceae to Compositae (and Rubiaceae) / ed. by T. G. Tutin, 1. paperback print. ed. Cambridge University Press, Cambridge.

[3] Fernández J., Curt M.D., Aguado P.L., 2006. Industrial application of Cynara cardunculus L. for energy and other uses. Industrial Crops and Products. 24, 222–229.

[4] Solinas, S., Tiloca, M.T., Deligios, P.A., Cossu, M., Ledda, L., 2021. Carbon footprints and social carbon cost assessments in a perennial energy crop system: A comparison of fertilizer management practices in a Mediterranean area. Agricultural Systems 186, 102989.

[5] El-Gohary, A.E., Wahba, H.E.-S., Hendawy, S.F., Hussein, M.S., others, 2021. Effect of licorice root and cabbage leaf extracts as a natural fertilizer on growth and productivity of Cynara cardunculus L. Egyptian Pharmaceutical Journal 20, 17.

[6] Kolodziej, B., Winiarska, S., 2010. The effect of irrigation and fertigation in atichoke (Cynara cardunculus L. ssp. flavescens Wikl.) culture. Herba Polonica 56.

[7] Angelini L.G., Ceccarini L., Nassi o Di Nasso N., Bonari E., 2009. Long-term evaluation of biomass production and quality of two cardoon (Cynara cardunculus L.) cultivars for energy use. Biomass and Bioenergy. 33(5), 810-816.

[8] Piscioneri I., Sharma N., Baviello G., Orlandini S.. 1999. Promising industrial energy crop, Cynara cardunculus: a potential source for biomass production and alternative energy. Energy Conversion & Management 41, 1091–1105.

[9] Fernández J., Manzanares P., 1990. Lignocellulosic Biomass Production from Annual Energy Crops, Section Title: Electrochemical, Radiational, and Thermal Energy Technology. 54-60.

[10] Neri, U., Pennelli, B., Simonetti, G., Francaviglia, R., 2017. Biomass partition and productive aptitude of wild and cultivated cardoon genotypes (Cynara cardunculus L.) in a marginal land of Central Italy. Industrial Crops and Products. 95, 191–201.

[11] González, J., Pérez, F., Fernández, J., Lezaun, J.A., Rodriguez, D., Perea, F., 2004. Study of Cynara cardunculus L: lignocellulosic biomass production in dry conditions. Acta Hortic. 221–227.

[12] Ochoa, M.J., Fandos, A., 2004. Evaluation of vegetable cardoon (Cynara cardunculus L.) populations for biomass production under rainfed conditions. Acta Hortic. 235–239.

[13] Gominho J., Lourenco A., Curt M.D., Fernández J., Pereira H., 2014. Cynara cardunculus in large scale cultivation: a case study in Portugal. Chemical Engineering Transactions. 37, 529–534.

Διμεταλλικά Δι-λειτουργικά Υλικά Ni-Ru με Χαμηλά Ποσοστά Ru για τη Συνδυασμένη Δέσμευση και Μετατροπή του CO_2 σε Συνθετικό Φυσικό Αέριο

Αναστάσιος Τσιότσιας[1], Νικόλαος Δ. Χαρισίου[1], Μαρία Α. Γούλα[1]
[1]Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Περιβαλλοντικής Κατάλυσης (LAFEC), Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα.

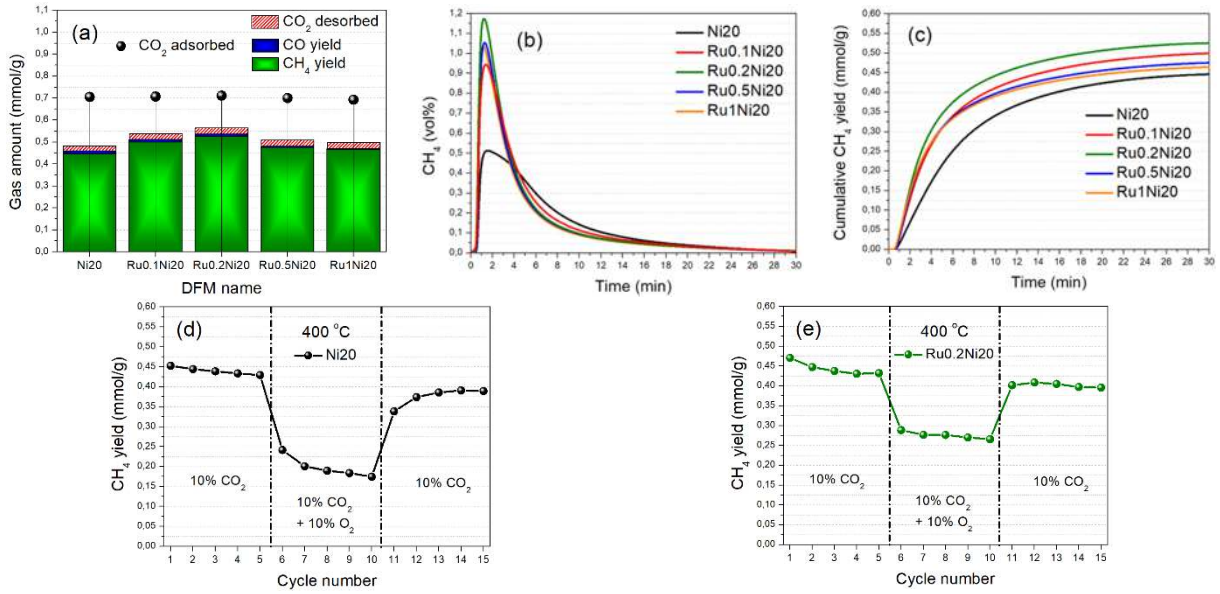
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ραγδαία αύξηση των ανθρωπογενών εκπομπών του CO_2 δημιουργεί την ανάγκη για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για τη δέσμευση και τη μετατροπή του εκπεμπόμενου CO_2 από βιομηχανικά απαέρια καύσης σε εναλλακτικά καύσιμα και χρήσιμα χημικά προϊόντα [1]. Από την άλλη μεριά, η περίσσεια ανανεώσιμης ενέργειας μπορεί να αξιοποιηθεί για την ηλεκτρόλυση του νερού και την παραγωγή πράσινου υδρογόνου. Το δεσμευμένο CO_2 και το πράσινο H_2 μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους με σκοπό την παραγωγή CH_4 (ή συνθετικού φυσικού αερίου), το οποίο παρουσιάζει υψηλή ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα, αλλά και εύκολη μεταφορά και αποθήκευση βάσει του υπάρχοντος δικτύου [1]. Η συνδυασμένη διεργασία δέσμευσης και μεθανοποίησης του CO_2 στοχεύει στην προσρόφηση CO_2 από απαέρια καύσης ακολουθούμενη από την καταλυτική μετατροπή του σε CH_4, στην ίδια θερμοκρασία, με τη χρήση ενός κοινού υλικού, το οποίο καλείται «δι-λειτουργικό υλικό» ή DFM (dual-function material) [2,3]. Το Ni χρησιμοποιείται συνήθως ως καταλυτικά ενεργή φάση για τη μεθανοποίηση του CO_2, ωστόσο εμφανίζει μειωμένη δραστικότητα ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά και χαμηλή αναγωγισιμότητα, κάτι που σημαίνει πως μόλις οξειδωθεί μετά τη δέσμευση του CO_2 από τα απαέρια καύσης είναι δύσκολο να ενεργοποιηθεί ξανά σε μεταλλικό Ni [3]. Στην εργασία αυτή, χρησιμοποιούμε χαμηλά ποσοστά Ru ως προωθητές σε δι-λειτουργικά υλικά τύπου $Ni/Na_2O/Al_2O_3$. Αναδεικνύεται ότι η εισαγωγή πολύ χαμηλών ποσοστών Ru, ακόμη και 0,2% κ.β., μπορούν να προάγουν σημαντικά τη δραστικότητα των διμεταλλικών δι-λειτουργικών υλικών Ni-Ru για την παραγωγή CH_4 σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά και οδηγούν επίσης σε υψηλότερη απόδοση CH_4 υπό συνθήκες προσρόφησης CO_2 παρουσία O_2, σε σύγκριση με το μονομεταλλικό υλικό Ni.

Το υπόστρωμα Al_2O_3 παρασκευάστηκε μέσω της μεθόδου Pechini sol-gel χρησιμοποιώντας μοριακή αναλογία κατιόντων Al^{3+} ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) προς κιτρικό οξύ προς αιθυλενογλυκόλη 1:1,5:3. Στη συνέχεια, οι ενεργές φάσεις Na_2O (12% κ.β.), Ni (20% κ.β.) και Ru (0,1-1% κ.β.) εισήχθησαν μέσω διαδοχικών διαδικασιών υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας αντίστοιχα τα πρόδρομα άλατα: $NaNO_3$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ και $Ru(NO)(NO3)_x(OH)_y$. Οι καταλυτικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα χαλαζία σταθερής κλίνης (I.D. = 0,9 cm). 0,2 g του δι-λειτουργικού υλικού αρχικά ανάχθηκαν στους 400 ^oC υπό ροή 10% H_2/Ar για 1 ώρα. Στη συνέχεια, ο αντιδραστήρας ρυθμίστηκε στην επιθυμητή θερμοκρασία και διοχετεύθηκε ροή 10% CO_2/Ar για το στάδιο της προσρόφησης του CO_2. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε καθαρισμός υπό ροή Ar και στη συνέχεια υδρογόνωση υπό ροή 10% H_2/Ar για το στάδιο της μεθανοποίησης. Για τους καταλυτικούς κύκλους που πραγματοποιήθηκαν παρουσία O_2 κατά την προσρόφηση, η τροφοδοσία προσρόφησης μεταβλήθηκε σε 10% CO_2, 10% O_2/Ar. Η ανάλυση των αερίων στην έξοδο του αντιδραστήρα πραγματοποιούνταν συνεχώς μέσω αναλυτή φασματομέτρου μαζών.

Η προσροφητική και καταλυτική επίδοση των υλικών αξιολογήθηκε αρχικά σε χαμηλή θερμοκρασία (300 ^oC) και διάρκεια 15 λεπτών προσρόφησης, 5 λεπτών καθαρισμού με Ar και 30 λεπτών υδρογόνωσης (Σχήμα 1a-c). Το Σχήμα 1a δείχνει τις αποδόσεις για τα αέρια προϊόντα (CH_4, CO, CO_2) στην έξοδο του αντιδραστήρα κατά την υδρογόνωση, καθώς και την προσροφητική ικανότητα CO_2 κατά την προσρόφηση. Πρώτον, παρατηρείται πως η προσροφητική ικανότητα CO_2 είναι παρόμοια για όλα τα υλικά, περίπου 0,7 mmol/g, και πως το CH_4 είναι το κύριο προϊόν υδρογόνωσης, με μικρές μόνο ποσότητες παραγόμενου CO και εκροφημένου CO_2. Είναι επίσης προφανές, ότι η συνολική απόδοση CH_4 αυξάνεται μετά από προσθήκη μόλις 0,1% κ.β. Ru και πως κορυφώνεται για 0,2% κ.β. Ru (Ru0.2Ni20) στα 0,53 mmol/g, μια αύξηση κατά 18% σε σύγκριση με το αρχικό μονομεταλλικό υλικό αναφοράς (Ni20), ενώ μειώνεται ξανά για υψηλότερα ποσοστά Ru. Όσον αφορά την κινητική παραγωγής CH_4 (Σχήμα 1b), η κορυφή του σήματος παραγωγής CH_4 είναι ευρεία για το μονομεταλλικό υλικό Ni20 και γίνεται πολύ πιο οξεία και έντονη με την εισαγωγή χαμηλών ποσοστών Ru. Όπως είναι επίσης εμφανές μέσω της αθροιστικής απόδοσης CH_4 με την πάροδο του χρόνου (Σχήμα 1c), το CH_4 παράγεται πολύ πιο γρήγορα για τα διμεταλλικά δι-λειτουργικά υλικά Ni-Ru, με το ποσοστό 0,2% κ.β. Ru να οδηγεί στην ταχύτερη κινητική παραγωγής CH_4.

Η σταθερότητα των υλικών κατά τη διάρκεια διαδοχικών κύκλων προσρόφησης-μεθανοποίησης, με και χωρίς την παρουσία O_2 κατά το στάδιο της προσρόφησης, αξιολογήθηκε για το διμεταλλικό υλικό Ru0.2Ni20 και το μονομεταλλικό υλικό Ni20 στους 400 ^oC (στους 300 ^oC, η απόδοση CH_4 παρουσία O_2 ήταν μηδαμινή). Οι διάρκειες των σταδίων προσρόφησης και μεθανοποίησης ήταν αυτή τη φορά μικρότερες, στα 10 λεπτά και 20 λεπτά αντίστοιχα (Σχήμα 1d,e). Αν και η απόδοση CH_4 για τους πρώτους 5 κύκλους χωρίς O_2 είναι παρόμοια για τα δύο υλικά, και παραμένει σταθερή, το διμεταλλικό υλικό Ru0.2Ni20 παρουσιάζει πολύ υψηλότερη απόδοση CH_4 όταν η προσρόφηση CO_2 λαμβάνει χώρα σε οξειδωτικές συνθήκες, σε σύγκριση με το μονομεταλλικό υλικό Ni20 (≈60% υψηλότερη απόδοση CH_4), λόγω της υψηλότερης αναγωγισιμότητας που παρέχει το Ru. Η απόδοση CH_4 σε αυτή την περίπτωση ανακτάται επίσης ταχύτερα μετά τη μετάβαση σε λειτουργία χωρίς O_2. Συνοπτικά, μια πολύ μικρή ποσότητα Ru (0,2% κ.β.) μπορεί να ενισχύσει σημαντικά τη συνολική απόδοση CH_4, την κινητική παραγωγής CH_4, αλλά και την επίδοση του υλικού κάτω από ρεαλιστικές συνθήκες προσρόφησης παρουσία O_2.



Σχήμα 1: (a) Αποδόσεις αερίων προϊόντων και προσροφητική ικανότητα CO_2, (b) εξέλιξη του σήματος CH_4 και (c) αθροιστική απόδοση CH_4 με το χρόνο για τα διάφορα υλικά στους 300 ^oC. Απόδοση CH_4 κατά τη διάρκεια διαδοχικών κύκλων, με και χωρίς O_2, για τα υλικά (d) Ni20 και (e) Ru0,2Ni20 στους 400 ^oC.

Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της πράξης «Ανάπτυξη νέων καινοτόμων ενεργειακών τεχνολογιών χαμηλού ανθρακικού αποτυπώματος για την ενίσχυση της αριστείας στην Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας» (MIS 5047197) που εντάσσεται στη δράση «Ενίσχυση των Υποδομών Έρευνας και Καινοτομίας» και χρηματοδοτείται από το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» στο πλαίσιο του ΕΣΠΑ 2014-2020, με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης). Ο Α.Τ. ευχαριστεί επίσης το ελληνικό ίδρυμα έρευνας και καινοτομίας (ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.) για την υποστήριξη της ερευνητικής εργασίας στο πλαίσιο της «3ης προκήρυξης ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. για υποψήφιους/ες διδάκτορες» (αριθμός υποτροφίας: 6033).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] A.I. Tsiotsias, et al., Appl. Catal. B Environ. 318 (2022) 121836.

[2] A.I. Tsiotsias, et al., J. Environ. Chem. Eng. 12 (2024) 112712.

[3] A.I. Tsiotsias, et al., Chem. Eng. J. 491 (2024) 151962.

Καταλυτική Μετατροπή CO_2 σε Αιθανόλη: Επίδραση του Υποστρώματος σε Καταλύτες K-Rh-Fe

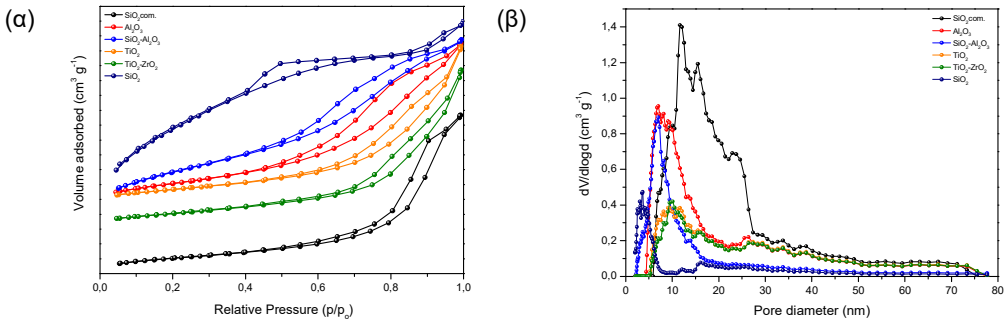
Λάτσιου Α.[1], Παναγιωτοπούλου Θ.[1], Χαρισίου Ν.[1], Γούλα Μ.[1]
[1]Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Περιβαλλοντικής Κατάλυσης, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συνεχώς αυξανόμενη συγκέντρωση αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα θέτει σε κίνδυνο τη μελλοντική ευημερία της ανθρωπότητας. Το CO_2 είναι γνωστό ως ο κύριος παράγοντας, καθώς ευθύνεται για περίπου το 80% των συνολικών εκπομπών [1]. Μία από τις πιο ελπιδοφόρες τεχνολογίες CCU (Carbon capture and utilization) είναι η υδρογόνωση του CO_2 προς την παραγωγή χημικών ουσιών με βάση τον άνθρακα όπως CH_4, CH_3OH, HC και $C_{2+}OH$. Μεταξύ των πιθανών παραγόμενων χημικών ουσιών, οι ανώτερες αλκοόλες έχουν προσελκύσει πρόσφατα μεγάλη προσοχή και βρίσκονται σε εξέλιξη προσπάθειες για να διευκρινιστεί η πολυπλοκότητα του μηχανισμού αντίδρασης και έτσι να παρασκευαστεί ο κατάλληλος καταλύτης [1]. Μέχρι τώρα έχει χρησιμοποιηθεί μια ποικιλία μετάλλων τόσο μετάπτωσης (π.χ. Cu, Fe, Co) όσο και ευγενών μετάλλων (π.χ. Pd, Rh, Ir) είτε μόνα τους είτε σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα ή/και τροποποιητές με στόχο την προώθηση της αντίδρασης προς τα προϊόντα $C_{2+}OH$ [2,3].Στη παρόν εργασία γίνεται διερεύνηση του κρίσιμου ρόλου του φορέα σε μια σειρά καταλυτών KRhFe για την παραγωγή αιθανόλης.

Οι διάφοροι καταλύτες, με φόρτιση K:Rh:Fe = 1,5:3:20 παρασκευάστηκαν μέσω υγρού εμποτισμού. Οι φορείς (SiO_2, Al_2O_3, SiO_2-Al_2O_3, TiO_2, 40TiZr) που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη προήλθαν από τη Saint-Gobain. Το SiO_2 συντέθηκε επίσης μέσω μιας μεθόδου sol-gel. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης υπό συνθήκες αντίδρασης T= 250 ^oC, P=30 bar και WHSV= 7200 ml g^{-1} h^{-1} χωρίς αναγωγή των καταλυτών. Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν με N_2 φυσιορόφηση, XRD, H_2-TPR και XPS.

Οι ισόθερμες που ελήφθησαν καθώς και τα διαγράμματα κατανομής μεγέθους πόρων παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.

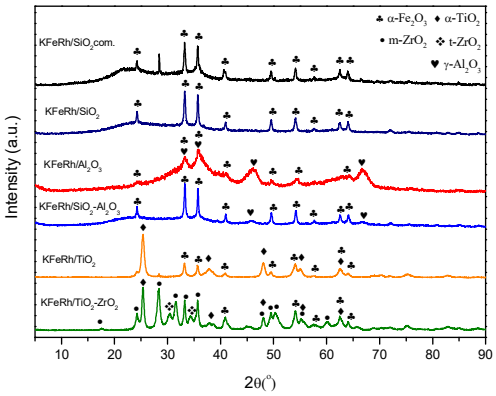


Σχήμα 1. α) Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 και β) διαγράμματα κατανομής μεγέθους πόρων των καταλυτών.

Μεταξύ των καταλυτών, αυτός με υπόστρωμα SiO_2 (sol-gel) παρουσιάζει την υψηλότερη επιφάνεια BET (300,7 m²/g) ξεπερνώντας κατά πολύ τους άλλους και τη μικρότερη διάμετρο πόρων (2,583 nm). Αντίθετα, ο KFeRh/SiO_2 (εμπορικός φορέας) παρουσιάζει χαμηλότερη επιφάνεια (164,8 m²/g) και τη μεγαλύτερη μέση διάμετρο πόρων (11,68 nm). Οι KFeRh/γ-Al_2O_3 και KFeRh/SiO_2-Al_2O_3 έχουν μέτρια υψηλή επιφάνεια (205,3 και 254,9 m²/g, αντίστοιχα), με συνεισφορές τόσο από μικροπόρους όσο και από μεσοπόρους, ενώ τα KFeRh/α-TiO_2 και KFeRh/TiO_2-ZrO_2 εμφανίζουν σημαντικά χαμηλότερες επιφάνειες (76,03 και 64,98 m²/g, αντίστοιχα), αντανακλώντας τα πυκνά, λιγότερο πορώδη πλαίσια οξειδίων τους.

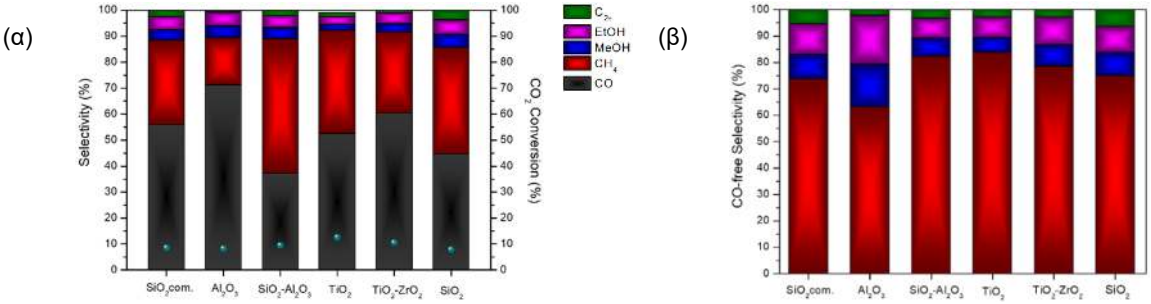
Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν επίσης με XRD για τον προσδιορισμό των φάσεων των πυρωμένων υλικών και τα αντίστοιχα φάσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2. Με βάση τα αποτελέσματα δεν παρατηρούνται

σαφείς διαφορές καθώς όλοι οι καταλύτες εμφάνισαν τις κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στο α-Fe_2O_3, του οποίου το ποσοστό (20 wt% Fe) ήταν το υψηλότερο στη σύσταση του καταλύτη, ενώ δεν παρατηρούνται κορυφές περίθλασης για το Rh_2O_3 ή/και το K_2O υποδηλώνοντας την υψηλή διασπορά τους στην επιφάνεια των φορέων λόγω του χαμηλού ποσοστού τους.



Σχήμα 2. Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των καταλυτών.

Τα αποτελέσματα καταλυτικής δραστικότητας μπορούν να βρεθούν στο Σχήμα 3(α) και (β).



Σχήμα 3. α) Μετατροπή CO_2 και ολική εκλεκτικότητα και β) εκλεκτικότητα χωρίς το CO μετά από 6 ώρες συνεχούς ροής (T= 250 ^oC, P= 30 bar, H_2:CO_2= 3, WHSV= 7200 $mlg^{-1}\cdot h^{-1}$).

Όλοι οι καταλύτες ήταν σε θέση να παράγουν EtOH ανεξάρτητα από το οξείδιο στο οποίο στηρίζονταν τα μέταλλα. Ωστόσο, το SiO_2 που έγινε με σύνθεση sol-gel παρουσίασε την υψηλότερη S_{EtOH} 5,7% μετά από 6 ώρες, ωστόσο με τη χαμηλότερη μετατροπή (7,9%), ενώ η S_{EtOH} που επιτεύχθηκε από τους υπόλοιπους φορείς ακολούθησε τη φθίνουσα σειρά: SiO_2com. (5,3%) > Al_2O_3 (5,2%) > SiO_2-Al_2O_3 (4,9%) > TiO_2-ZrO_2 (4,5%) > TiO_2 (3,5%). Συνεπώς, τόσο η Al_2O_3 όσο και η SiO_2 μπορούν να θεωρηθούν ως πιθανοί φορείς για την περαιτέρω μελέτη καταλυτών που προάγουν την σύνθεση της αιθανόλης. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ασθενή αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλων και φορέα βελτιώνοντας έτσι την συνέργεια μεταξύ Rh και Fe .

Ευχαριστίες

Η Αγγελική Λάτσιου είναι ευγνώμων για την οικονομική υποστήριξη από το έργο «Χρηματοδότηση των Τμημάτων Μηχανολόγων και Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας», Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας, Ελλάδα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] A.I. Latsiou, Catal. Today 2023, 420, 114179.

[2] Kusama, Energy 1997, 22, 343-348.

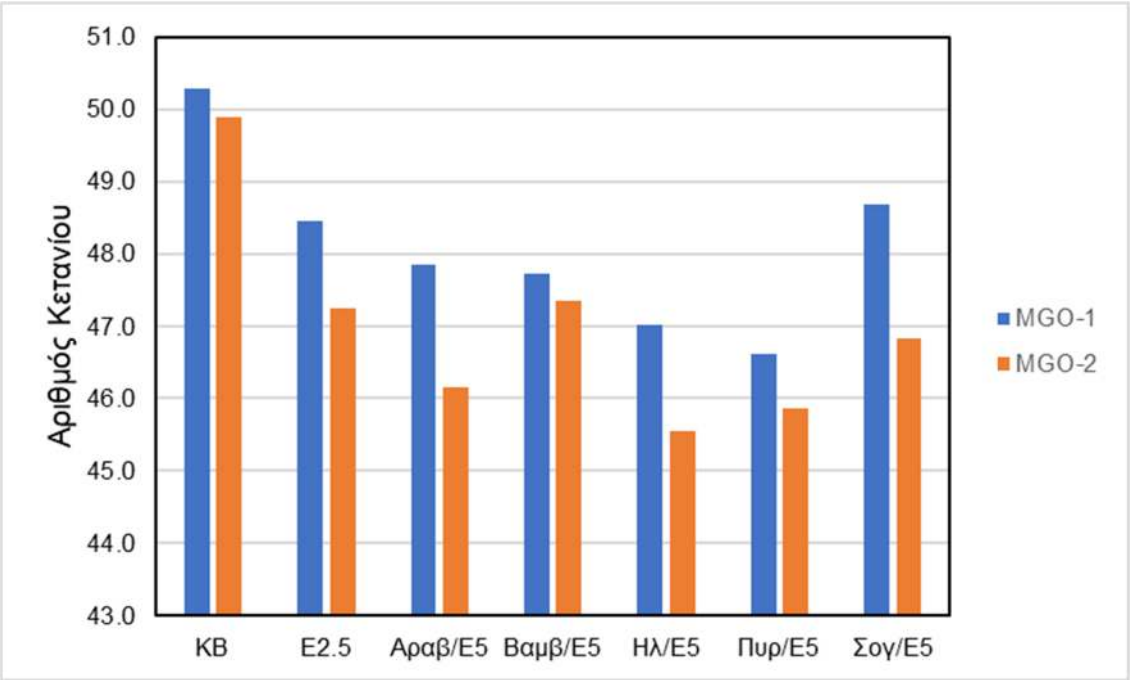
[3] Goryachev, ChemCatChem 2021, 13, 3324-3332

Αξιολόγηση Φυτικών Ελαίων ως Σταθεροποιητές σε Μίγματα Ναυτιλιακού Ντήζελ με Αιθανόλη

Ιωάννης-Νικόλαος Χαρίτος[1], Δημήτριος Καρώνης[1]
[1]Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Είναι γνωστό ότι η ναυτιλία αποτελεί έναν από τους μεγαλύτερους κλάδους της παγκόσμιας οικονομίας και είναι σε μεγάλο βαθμό αναντικατάστατη, καθώς πλεονεκτεί στη μεταφορά πρώτων υλών και προϊόντων, χάρη στο γεγονός ότι καθιστά δυνατή τη μεταφορά μεγάλων φορτίων με οικονομικό τρόπο. Η ναυτιλία βασίζεται στα συμβατικά καύσιμα πετρελαϊκής προέλευσης, επομένως κρίνεται απαραίτητο να αξιολογηθούν εναλλακτικές ανανεώσιμες επιλογές, με απώτερο σκοπό τον περιορισμό των εκπομπών ρύπων. Μία τέτοια επιλογή είναι η ανάμιξη αιθανόλης με το ναυτιλιακό ντήζελ, η οποία μπορεί μεν να μην εξαλείφει τη χρήση των συμβατικών καυσίμων, όμως είναι ικανή να την περιορίσει, υποκαθιστώντας ένα σημαντικό μέρος της. Τα προβλήματα αναμιξιμότητας της αιθανόλης με το ντήζελ είναι γνωστά και ήδη μελετημένα στη βιβλιογραφία, συνεπώς είναι αναγκαία η ταυτόχρονη εύρεση ικανών συνδιαλυτών, όπως είναι τα φυτικά έλαια. Στο πλαίσιο αυτής της διερεύνησης, χρησιμοποιήθηκαν δύο ναυτιλιακά ντήζελ ως καύσιμα βάσης, πέντε φυτικά έλαια (αραβοσιτέλαιο, βαμβακέλαιο, ηλιέλαιο, πυρηνέλαιο, σογιέλαιο) και αιθανόλη. Αρχικά, μελετήθηκε η ισορροπία φάσεων των μιγμάτων με την κατάστρωση των αντίστοιχων διαγραμμάτων, με σκοπό να βρεθούν οι αναλογίες για τις οποίες τα σχηματιζόμενα μίγματα είναι ομογενή, μιας και αυτό αποτελεί βασική προϋπόθεση για την πιθανή χρήση μίας ουσίας ως καύσιμο. Στη συνέχεια, μελετήθηκαν οι ιδιότητες ψυχρής ροής των μιγμάτων, η πυκνότητα και το ιξώδες. Τέλος, αξιολογήθηκε η ποιότητα ανάφλεξης τους μέσω του υπολογισμού του δείκτη κετανίου, καθώς επίσης και της μέτρησης του υπολογιζόμενου αριθμού κετανίου σε θάλαμο καύσης σταθερού όγκου με προσδιορισμό της χρονικής καθυστέρησης ανάφλεξης (ASTM D6890/EN 15195). Από τη μελέτη της ισορροπίας φάσεων, διαπιστώθηκε ότι όλα τα υπό μελέτη φυτικά έλαια μπορούν να διατελέσουν ρόλο συνδιαλύτη, με το ηλιέλαιο να κρίνεται ως το ικανότερο, μιας και είναι αυτό το οποίο επιτρέπει τη μέγιστη προσθήκη αιθανόλης. Τα τριαδικά μίγματα που μελετήθηκαν εμφανίζουν χαμηλότερο αριθμό κετανίου από τα συμβατικά καύσιμα βάσης, το οποίο οφείλεται και στα δύο συστατικά που προστίθενται.



Σχήμα 1: Συγκριτικό διάγραμμα Αριθμού Κετανίου

Επίδραση των Προσμίξεων σε Βιογενή Αέρια CO_2 στην Απενεργοποίηση Καταλυτών $Cu/ZnO/Al_2O_3$ κατά τη Σύνθεση Μεθανόλης

Ε. Παρασχούδη[1,2], Β. Κοΐδη[1], Μ. Παπαπέτρου[1], Ε. Γεμετζής[1], Θ. Ναρχατονίδης[1], Ε. Ηρακλέους[1,2]
[1]Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων & Υδρογονανθράκων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
[2]Σχολή Επιστημών και Τεχνολογίας, Διεθνές Πανεπιστήμιο Ελλάδος, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν προκαλέσει αύξηση της παγκόσμιας θερμοκρασίας κατά 1 °C από την αρχή της βιομηχανικής εποχής, με διαρκή αύξηση 0.2 °C ανά δεκαετία. Για να αποφευχθεί η άνοδος της θερμοκρασίας πέραν των 2 °C, απαιτείται η μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου μέσω της παραγωγής καθαρής ενέργειας, ανανεώσιμων καυσίμων και χημικών κλπ. [1]. Με έναν στόλο σχεδόν πλήρως εξαρτημένο από τα ορυκτά καύσιμα, ο τομέας της ναυτιλίας ευθύνεται παγκοσμίως για ≈3 % των συνολικών ετήσιων εκπομπών CO_2 [2]. Η υιοθέτηση καινοτόμων τεχνολογιών και η μετάβαση σε καθαρότερα καύσιμα μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά την ενεργειακή αποδοτικότητα και να περιορίσουν τον περιβαλλοντικό αντίκτυπο του τομέα αυτού. Η μεθανόλη (CH_3OH) έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον ως εναλλακτικό ναυτιλιακό καύσιμο κυρίως λόγω των χαρακτηριστικών της που επιτρέπουν τη χρήση της σε συμβατικούς κινητήρες με ορισμένες τροποποιήσεις. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει παρατηρηθεί στη παραγωγή μεθανόλης από το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), προερχόμενο από τεχνολογίες δέσμευσης και αξιοποίησης του άνθρακα. Ωστόσο η χρήση CO_2 από βιομηχανικά απαέρια ως πρώτη ύλη παρουσιάζει προκλήσεις λόγω των προσμίξεων που εμπεριέχουν, προκαλώντας απενεργοποίηση του καταλύτη. Σε μία πρόσφατη εργασία των Heracleous *et al.* [3], παρατηρήθηκε μείωση της δραστικότητας του εμπορικού καταλύτη σύνθεσης μεθανόλης $CuO/ZnO/Al_2O_3$ (CuZnAl) παρουσία των χαρακτηριστικών προσμίξεων, S, N, Na, Ca και Fe, στα απαέρια χαλυβουργίας, εξαιτίας της εναπόθεσής τους στις ενεργές καταλυτικές θέσεις.

Η παρούσα εργασία εστιάζει στη μελέτη της επίδρασης των τυπικών προσμίξεων που υπάρχουν στα βιομηχανικά απαέρια CO_2 βιολογικής προέλευσης (όπως πχ μονάδες βιοαερίου, παραγωγής χαρτιού κ.α.) στον καταλύτη σύνθεσης μεθανόλης με βάση το Cu. Χαρακτηριστικές προσμίξεις που παρατηρούνται στα απαέρια αυτά είναι μεταξύ άλλων ενώσεις αζώτου, θείου και μετάλλων. Η αξιολόγηση της επίδρασης των προσμίξεων πραγματοποιήθηκε με ex-situ επιταχυνόμενη δηλητηρίαση ενός εμπορικού καταλύτη $CuO/ZnO/Al_2O_3$ με διάφορες ενώσεις N (NO_x, NH_3), S (H_2S, SO_x) και μετάλλων (P, Mg).

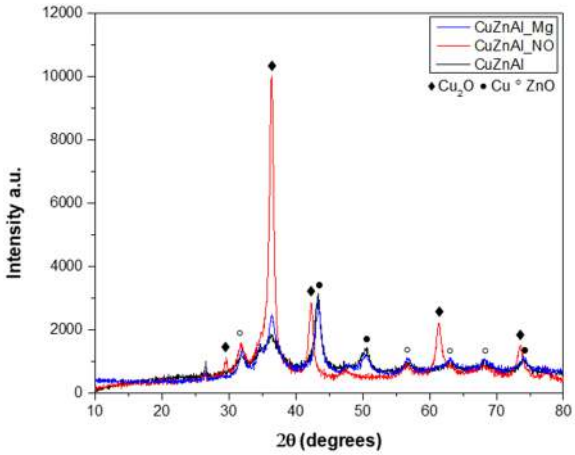
Για την προετοιμασία των δηλητηριασμένων καταλυτών, εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικά πρωτόκολλα. Μετά από αρχική αναγωγή του καταλύτη σε H_2, οι δηλητηριάσεις με ενώσεις N πραγματοποιήθηκαν σε μονάδα προγραμματιζόμενης θερμοκρασίας, με έκθεση του αρχικού καταλύτη σε σταθερή συγκέντρωση αερίου υπό ορισμένο χρόνο, σύμφωνα με την εκάστοτε αρχική πηγή (NO_x, NH_3), στους 240 ^oC. Αντίστοιχη διαδικασία ακολουθήθηκε για τη δηλητηρίαση του καταλύτη με ενώσεις S (H_2S, SO_2). Η σύνθεση του καταλύτη με προσμίξεις P και Mg, αντίστοιχα πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου υγρού εμποτισμού από κατάλληλες ανόργανες πρόδρομες ενώσεις, ακολουθούμενη από πυράκτωση σε υψηλή θερμοκρασία για την απομάκρυνση παραπροϊόντων και επακόλουθη αναγωγή. Στόχο της διαδικασίας αυτής αποτελεί η επιτυχής εναπόθεση των προσμίξεων στην επιφάνεια του καταλύτη, προκειμένου να μελετηθεί η καταλυτική του δράση του κατά τη διεργασία σύνθεσης μεθανόλης.

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των προσμίξεων στη δομή και τις ιδιότητες του καταλύτη, πραγματοποιήθηκε μια σειρά φυσικοχημικών χαρακτηρισμών, όπως μετρήσεις: Περίθλασης ακτίνων – X (XRD), μέτρησης της ειδικής επιφάνειας μέσω προσρόφησης-εκρόφησης N_2 με τη μέθοδο Brunauer–Emmett–Teller (BET) και φασματοσκοπία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP), για την εκτίμηση της κρυσταλλικής δομής, της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους, και της χημικής σύνθεσης του υλικού, αντίστοιχα. Ιδιαίτερη σημασία έχει ο χαρακτηρισμός με τη μέθοδο ICP, καθώς είναι απαραίτητη η επιβεβαίωση της δηλητηρίασης με την επιθυμητή ποσότητα προσμίξεων στον καταλύτη. Στη συνέχεια, παρατίθενται επιλεγμένα πειραματικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι τιμές της ειδικής επιφάνειας BET και του όγκου των πόρων για τον μη-δηλητηριασμένο ανηγμένο καταλύτη, καθώς και για δύο δηλητηριασμένους καταλύτες με NO και Mg. Επιπλέον, ακολουθούν τα φάσματα XRD

των ίδιων δειγμάτων, παρέχοντας πληροφορίες για τη κρυσταλλική μεταβολή μετά τη διαδικασία δηλητηρίασης.

Πίνακας 1. Επιφάνεια BET και όγκος πόρων ανηγμένου μη-δηλητηριασμένου και δηλητηριασμένων (NO & Mg) καταλυτών.

Καταλύτης	BET (m^2/g)	Όγκος πόρων (cm^3/g)
CuZnAl	71.4	0.259
CuZnAl_NO	68.8	0.272
CuZnAl_Mg	57.0	0.212



Σχήμα 1: Φάσματα XRD του ανηγμένου μη-δηλητηριασμένου και δηλητηριασμένων με (NO & Mg) καταλυτών

Ακολουθώντας στην πειραματική μελέτη για την επίδραση των προσμίξεων στην καταλυτική δράση του καταλύτη, πραγματοποιήθηκε η μελέτη τους υπό σταθερές συνθήκες αντίδρασης (T=240 ^oC, P=80bar, GHSV=8200 h^{-1}, H_2/CO_2=3), με καθορισμένη πίεση, θερμοκρασία και έκθεση σε μείγμα $CO_2/H_2/N_2$, χρησιμοποιώντας διπλό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Οι συνθήκες αυτές προσομοιώνουν αυτές της βιομηχανικής διεργασίας παραγωγής μεθανόλης και αποτελούν κρίσιμο σημείο για τη μελέτη της καταλυτικής απόδοσης του υλικού. Η απόδοση των δηλητηριασμένων καταλυτών στην παραγωγή μεθανόλης από CO_2 εκτιμήθηκε συγκριτικά με την απόδοση του μη-δηλητηριασμένου καταλύτη $CuO/ZnO/Al_2O_3$ σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης. Τα πειράματα σταθερότητας αποδεικνύουν τη μειωμένη δράση των δηλητηριασμένων καταλυτών ως προς την παραγωγή μεθανόλης, παρουσιάζοντας μια ήπια κλίση απενεργοποίησης καθώς αυξάνεται ο χρόνος αντίδρασης. Τα αποτελέσματα των καταλυτικών πειραμάτων, καθώς και των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των υλικών, σκοπεύουν να προσδιορίσουν την επίδραση των διαφόρων προσμίξεων στην επιφάνεια του καταλύτη ως προς την αποδοτικότητα, τον ενεργό χρόνο δράσης τους και τον μηχανισμό απενεργοποίησης που ακολουθείται.

ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΕΙΣ

Η παρούσα έρευνα χρηματοδοτήθηκε από το πρόγραμμα Horizon Europe της Ευρωπαϊκής Ένωσης στο πλαίσιο της συμφωνίας επιχορήγησης n. 101136080.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] F. Basciu, G. Casali, L. Maloberti, T. Pais, G. Vergassola. R. Zaccone. 2025. "Sustainable yacht refits: Structural solutions in methanol-powered conversion." Ocean Engineering 120618.

[2] A. K. Jägerbrand, A. Brutemark, J. B. Svedén, I.-M. Gren. 2019. "A review on the environmental impacts of shipping on aquatic and nearshore ecosystems." Science of The Total Environment 133637.

[3] E. Heracleous, V. Koidi, A. A. Lappas, A. Hauser, S. Haag. 2022. "Valorization of steel-work off-gases: Influence of impurities on the performance of Cu-based methanol synthesis catalyst." Chemical Engineering Journal 136571.

Αναρτημένες Παρουσιάσεις

3ο Πανελλήνιο Συνέδριο Βιοκαυσίμων & Εναλλακτικών Καυσίμων

15 & 16 Μαΐου 2025, Λίμνη Πλαστήρα

Παραγωγή ανανεώσιμου ντίζελ μέσω αποξυγόνωσης υπολειμματικών λιπαρών πρώτων υλών παρουσία καταλυτών $NiMo/SiO_2$

Ζαφειρόπουλος Ιωάννης[1], Φάνη Κωνσταντίνα[1], Κορδούλη Ελεάνα[2], Κορδούλης Χρήστος[2,3], Μπουρίκας Κυριάκος[1]

[1]Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, Ελλάδα

[2]Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα

[3]Ινστιτουτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής - ΙΤΕ, Πάτρα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μια εναλλακτική πηγή ανανεώσιμης ενέργειας είναι η βιομάζα που αποτελείται από φυσικά τριγλυκερίδια, τα οποία περιέχουν μικρότερες ποσότητες οξυγόνου σε σύγκριση με άλλα είδη βιομάζας. Η εκλεκτική αποξυγόνωση είναι μια ελκυστική διεργασία αναβάθμισης αυτού του είδους βιομάζας [1]. Πραγματοποιείται με υδρογονοεπεξεργασία μέσω αποκαρβοξυλίωσης ($deCO_2$), αποκαρβονυλίωσης (deCO) και υδρογονοαποξυγόνωσης (HDO) [2]. Σε αυτό το πλαίσιο, δύο τύποι καταλυτών αποδεικνύονται πολύ αποτελεσματικοί: τα στηριγμένα ευγενή μέταλλα και οι διμεταλλικοί καταλύτες NiMo, CoMo και NiW στη θειωμένη τους μορφή [2]. Τα ευγενή μέταλλα έχουν μειονέκτημα το υψηλό κόστος και την χαμηλή διαθεσιμότητα, ενώ οι διμεταλλικοί καταλύτες πρέπει να διατηρούν τη θειωμένη τους μορφή με ένα συνεχές ρεύμα θειούχου ένωσης με αποτέλεσμα να υπάρχει η πιθανότητα επιμόλυνσης του τελικού προϊόντος. Τα παραπάνω μειονεκτήματα οδήγησαν την ερευνητική κοινότητα να στραφεί στα μέταλλα μετάπτωσης στην μεταλλική, καρβιδική και φωσφιδική τους μορφή, τα οποία έχουν αρκετά χαμηλότερο κόστος και είναι σε μεγαλύτερη αφθονία [2]. Στηριζόμενοι στα παραπάνω, αναπτύξαμε καταλύτες Ni-Mo στηριγμένους σε σίλικα με διαφορετικούς ατομικούς λόγους Ni/(Ni+Mo), προκειμένου να βρούμε τη βέλτιστη αναλογία για την καλύτερη απόδοση των καταλυτών στην καταλυτική αποξυγόνωση του ηλιελαίου σε πράσινο ντίζελ. Στο επόμενο βήμα, αξιολογήσαμε τον καλύτερο καταλύτη στη μετατροπή των υπολειμματικών λιπαρών πρώτων υλών όπως το τηγανέλαιο (Waste Cooking Oil (WCO)), τα ελεύθερα λιπαρά οξέα (Free Acid Distillates (FAD)), το λίπος κοτόπουλου (Chicken Oil (CHO)) και το έλαιο από το κατακάθι του καφέ (Spent Coffee Ground Oil (SCGO)), σε πράσινο ντίζελ.

Παρασκευάστηκε μία σειρά 4 καταλυτών $NiMo/SiO_2$ χρησιμοποιώντας την τεχνική του υγρού εμποτισμού, με πρόδρομο άλας για το νικέλιο το $Ni(en)_3(NO_3)_2$ και για το μολυβδαίνιο το $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$. Οι καταλύτες είχαν συνολική δραστική φάση ίση με 50% κ.β. (καθώς έχει βρεθεί ότι αυτό είναι το βέλτιστο ποσοστό για τους καταλύτες Ni/SiO_2 από την ερευνητική μας ομάδα [3]) και λόγους Ni/(Ni+Mo) ίσους με 0.84, 0.91, 0.95 και 0.98. Για λόγους σύγκρισης παρασκευάστηκαν και οι αντίστοιχοι μονομεταλλικοί καταλύτες νικελίου και μολυβδαινίου, με το ίδιο ποσοστό δραστικής φάσης, 50% κ.β. Μετά την εναπόθεση των δραστικών φάσεων ακολούθησε ξήρανση στους 120°C για δύο ώρες, στη συνέχεια πύρωση στους 400 ^{o}C για δύο ώρες και τέλος ενεργοποίηση στους 400 ^{o}C για 2.5 ώρες υπό ροή υδρογόνου 50 ml/min. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών μελετήθηκαν μετά το στάδιο της ενεργοποίησης με τεχνικές όπως οι προσρόφηση-εκρόφηση N_2, XRD, TPR, NH_3-TPD και TGA. Για την αξιολόγηση των καταλυτών χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας ημιδιαλείποντος έργου, με τις εξής παραμέτρους λειτουργίας: όγκος πρώτης ύλης προς καταλύτη 100 ml / 1 g, πίεση 40 bar, παροχή H_2 100 ml/min, θερμοκρασία 310°C. Υγρή δειγματοληψία λάμβανε χώρα κάθε ώρα, σε σύνολο αντίδρασης 9 ωρών, και αναλυόταν σε σύστημα GC-MS.

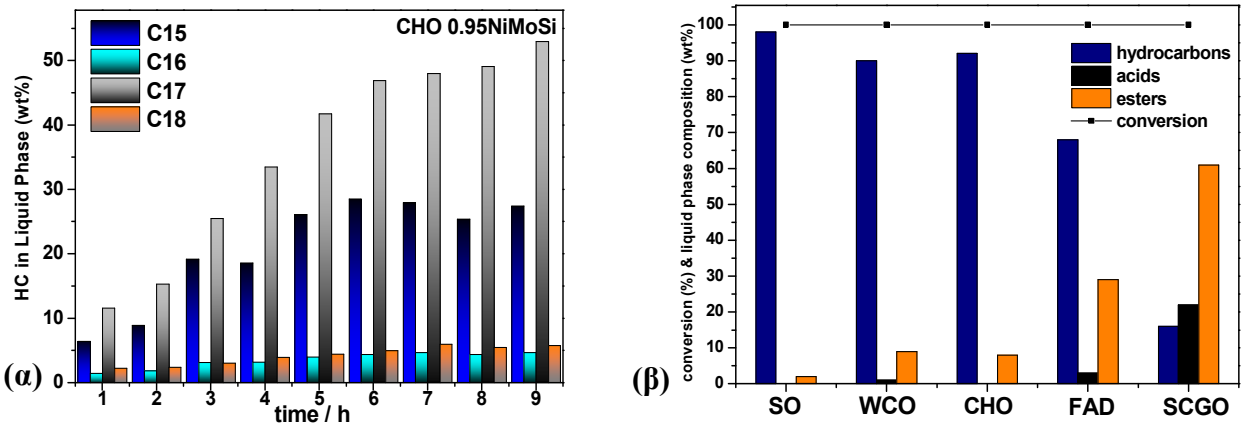
Το σύνολο των διμεταλλικών καταλυτών που παρασκευάστηκαν παρουσίασαν ειδικές επιφάνειες σε τιμές 125-128 m^2/g, ελαφρά αυξημένες σε σύγκριση με τον αντίστοιχο μονομεταλλικό (Πίνακας 1). Η ενισχυτική δράση του μολυβδαινίου φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά και το μέγεθος του κρυστάλλου για το μεταλλικό νικέλιο (Ni^0), με τις τιμές να βρίσκονται μεταξύ 5.4-7.1 nm, σημαντικά μικρότερες από του αντίστοιχου μονομεταλλικού (Πίνακας 1). Επιπροσθέτως, μπορούμε να αναφέρουμε πως το Mo αυξάνει τις ασθενείς και μέτριας οξύτητας θέσεις των διμεταλλικών καταλυτών (τα δεδομένα δεν παρουσιάζονται), παίζοντας έτσι βασικό ρόλο στην επιτάχυνση των επιμέρους αντιδράσεων της εκλεκτικής αποξυγόνωσης των υπολειμματικών λιπαρών πρώτων υλών [3].

Πίνακας 1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών που παρασκευάστηκαν.

Sample	S_{BET} ($m^2/g_{catalyst}$)	S_{BET} ($m^2/g_{support}$)	PV (cm^3/g)	d_p (nm)	MCS_{Ni}^0 (nm)
SiO_2	192	192	0.97	21.6	-
0MoSi	77	154	0.54	27.5	-
0.84NiMoSi	125	250	0.60	17.9	5.7
0.91NiMoSi	126	252	0.68	19.5	5.8
0.95NiMoSi	129	258	0.64	19.1	5.4
0.98NiMoSi	128	256	0.76	22.3	7.1
1NiSi	124	248	0.72	22.1	11.7

S_{BET}: specific surface area; PV: pore volume in meso- and macropores; d_p: average pore size; MCS_{Ni}^0: mean crystal size of Ni^0, calculated by XRD

Όλοι οι καταλύτες αποδείχτηκαν δραστικοί και εκλεκτικοί στη διεργασία της εκλεκτικής αποξυγόνωσης του ηλιελαίου σε πράσινο ντίζελ. Ο βέλτιστος λόγος Ni/(Ni+Mo) βρέθηκε να είναι ίσος με 0.95. Η ενισχυτική δράση του Mo εντοπίζεται κυρίως στη βελτίωση της διασποράς του Ni, την αύξηση των θέσεων μέτριας οξύτητας του καταλύτη καθώς επίσης και στη δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου που προσφέρει το οξείδιο του μολυβδαινίου [4], με σκοπό την επιτάχυνση του μηχανισμού της εκλεκτικής αποξυγόνωσης. Ο βέλτιστος καταλύτης 0.95NiMoSi αποδείχτηκε εξίσου αποτελεσματικός στην εκλεκτική αποξυγόνωση υπολειμματικών λιπαρών πρώτων υλών, με τελικά προϊόντα της αντίδρασης τα κανονικά αλκάνια στην περιοχή του ντίζελ (n-C15, n-C16, n-C17, n-C18), όπως φαίνεται στο Σχήμα 1(α). Η σύσταση του υγρού προϊόντος μετά την αντίδραση, παρουσία του καταλύτη 0.95NiMoSi, για τις διαφορετικές υπολειμματικές λιπαρές πρώτες ύλες, ακολούθησε τη σειρά: 92% (CHO), 90% (WCO), 68% (FAD) and 16% (SCGO), όπως παρατηρούμε στο Σχήμα 1(β).



Σχήμα 1. (α) Υδρογονάνθρακες του υγρού προϊόντος αποξυγόνωσης του λίπους κοτόπουλου (CHO) ανά ώρα αντίδρασης, παρουσία του καταλύτη 0.95NiMoSi, **(β)** Σύσταση υγρού προϊόντος μετά από 9 ώρες αντίδρασης αποξυγόνωσης των διαφόρων υπολειμματικών λιπαρών πρώτων υλών, παρουσία του καταλύτη 0.95NiMoSi.

Συνεπώς, οι υπολειμματικές λιπαρές πρώτες ύλες CHO και WCO δείχνουν πως μπορούν να χρησιμοποιηθούν εξίσου καλά στη διεργασία της εκλεκτικής αποξυγόνωσης φυσικών τριγλυκεριδίων προς παραγωγή υδρογονανθράκων στην περιοχή του diesel. Επιπλέον επεξεργασία πρέπει να υποστούν τα FAD και SCGO με απομάκρυνση των αζωτούχων ενώσεων που πιθανώς δηλητηριάζουν τις δραστικές θέσεις του καταλύτη, καθώς και απομάκρυνση της υγρασίας από το SCGO η οποία καθυστερεί τη διεργασία. Εναλλακτικά, θα πρέπει να αναπτυχθούν καταλύτες ανθεκτικοί σε αυτούς τους δύο παράγοντες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Kubickova I., Kubicka D., Waste Biomass Valor. 2010, 1, 293.
[2] Kordulis Ch. et al., Appl. Catal. B 2016, 181, 156.
[3] Zafeiropoulos J. et al., Catal. Today 2022, 14(10), 662.
[4] Lycourghiotis S., et al. Fuel Proc. Technol. 2023, 244, 107690.

Οξειδωτική κλασμάτωση βιομάζας με υποστηριγμένους και μη καταλύτες ετεροπολυοξέων

Σ. Καρακούλια[1], Α.Μ. Τζήκα[1], Β. Παπά[1], Κ. Παπαδόπουλος[1], Α. Καλογιάννη[1] και Κ. Καλογιάννης[2]
[1]Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων & Υδρογονανθράκων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
[2]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

Τα βιοδιυλιστήρια στοχεύουν στη μετατροπή ανανεώσιμης λιγνοκυτταρινικής βιομάζας σε βιώσιμα καύσιμα και χημικά προϊόντα, προσφέροντας έτσι μια φιλική προς το περιβάλλον εναλλακτική λύση στα προϊόντα που προέρχονται από ορυκτά καύσιμα. Το ξύλο οξιάς, ένα από τα βασικότερα δασικά παραπροϊόντα, ως λιγνινοκυτταρινούχα βιομάζα, αποτελείται από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη, βιοπολυμερή τα οποία μπορούν να απομονωθούν και να αξιοποιηθούν για την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων/ βιοκαυσίμων και Υδρογονανθράκων (ΕΠΚΥ) του ΙΔΕΠ έχει αναπτύξει καινοτόμο τεχνολογία οργανολυτικής οξείδωσης (ΟΟ), με την οποία μπορεί να επιτευχθεί η παραγωγή κλασμάτων κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης από ποικίλους τύπους λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας. Η ΟΟ αντικαθιστά τα διαλυτά οξέα που χρησιμοποιούνται συνήθως στις οργανολυτικές διεργασίες με υψηλής πίεσης ατμόσφαιρα εμπλουτισμένη σε οξυγόνο, καθιστώντας τη διεργασία λιγότερο απαιτητική σε αντιδιαβρωτικά υλικά, πιο φιλική προς το περιβάλλον, ενώ επιπλέον ελαχιστοποιεί το σχηματισμό παραπροϊόντων και παράγει υψηλής ποιότητας κλάσματα πολυσακχαριτών προς ενζυμική και μικροβιακή αξιοποίηση [1]. Στο παρελθόν, μελετήσαμε επιπλέον τη χρήση ετεροπολυοξέων (POMs) ως υγρούς καταλύτες για την ΟΟ, με τους οποίους επιτεύχθηκε η μείωση της βέλτιστης θερμοκρασίας αντίδρασης από 175 °C σε 150 °C. Η χαμηλότερη θερμοκρασία θα συμβάλει στη μείωση του κόστους της διεργασίας και του περιβαλλοντικού της αποτυπώματος, και θα επιτρέψει την κλασμάτωση βιομαζών οι οποίες υπόκεινται αλλοίωση σε υψηλές θερμοκρασίες [2].

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η σύνθεση ετεροπολυοξέων υποστηριγμένων σε πυριτικά υποστρώματα με διαφορετικό πορώδες και η αξιολόγησή τους ως στερεούς καταλύτες στην ΟΟ για την κλασμάτωση ξύλου οξιάς. Μελετήθηκαν τρία είδη ετεροπολυοξέων, φωσφόρου-βολφραμίου ($H_3PW_{12}O_{40}$, PTA), πυριτίου-βολφραμίου ($H_4[SiW_{12}O_{40}]$TSA) και φωσφόρου-μολυβδαινίου ($H_3PMo_{12}O_{40}$, PMA), τα οποία υποστηρίχτηκαν σε πυριτικά υποστρώματα διαφορετικών δομικών και πορωδών χαρακτηριστικών, μία εμπορική SiO_2 και μία μεσοπορώδη σίλικα τύπου SBA-15 που συντέθηκε με τη μέθοδο sol-gel και χρήση του επιφανειοδραστικού μορίου Pluronic-123 σε υδροθερμικές συνθήκες. Η τροποποίηση των πυριτικών υποστρωμάτων με τα ετεροπολυοξέα πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο ρόφησης-εκρόφησης σε αλκοολικό διάλυμα απουσία νερού. Όλοι οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν ως προς τη χημική τους σύσταση (ICP-AES), την κρυσταλλικότητα (XRD), το πορώδες τους (ποροσιμετρία αζώτου) και την οξύτητά τους (ρόφηση πυριδίνης σε συνδυασμό με λήψη φασμάτων FTIR). Η αποτελεσματικότητα των καταλυτών αξιολογήθηκε ως προς την απομάκρυνση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης από το ξύλο οξιάς, και ως προς τη καθαρότητα της παραγόμενης κυτταρινούχας πούλπας. Ως βάση αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν πειράματα ΟΟ με μη-υποστηριγμένα ετεροπολυοξέα, καθώς και πειράματα χωρίς καταλύτη. Η ΟΟ πραγματοποιήθηκε σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα 1 L σε διάλυμα νερού:αιθανόλης (50:50) στους 150 °C για 120 min και σε ατμόσφαιρα 100% οξυγόνου αρχικής πίεσης 16 bar. Στα καταλυτικά πειράματα, χρησιμοποιήθηκε αναλογία καταλύτη:βιομάζας 1:10.

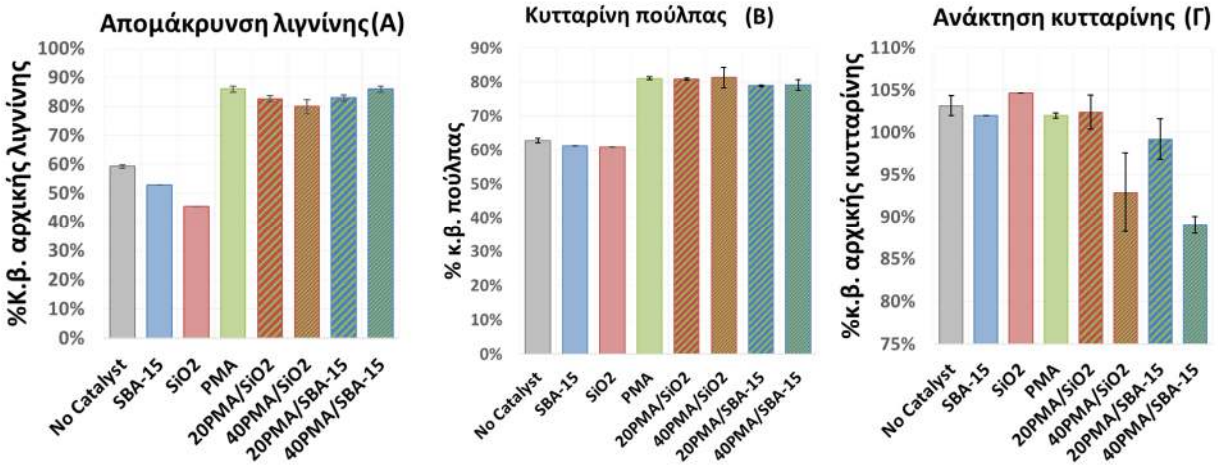
Σε όλες τις περιπτώσεις, η τροποποίηση των πυριτικών υποστρωμάτων με ετεροπολυοξέα είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία και των δύο ειδών οξύτητας (Brønsted και Lewis) (Πίνακας 1). Τόσο η δομή, όσο και το πορώδες του πυριτικού υποστρώματος έπαιξαν σημαντικό ρόλο στο είδος των όξινων θέσεων που δημιουργήθηκαν. Έτσι, ενώ στην περίπτωση εναπόθεσης του PMA στην εμπορική SiO_2 ευνοήθηκε ο σχηματισμός περισσότερων όξινων θέσεων κατά Brønsted (λόγος B/L>1), στην περίπτωση χρήσης του SBA-15, ευνοήθηκε περισσότερο ο σχηματισμός Lewis όξινων θέσεων (λόγος B/L<1). Επιπλέον, η αύξηση του ποσοστού PMA στην επιφάνεια του υποστρώματος ευνόησε ακόμα περισσότερο την οξύτητα και κυρίως αυτή κατά Brønsted (Πίνακας 1).

Μεταξύ των τριών μη-υποστηριγμένων ετεροπολυοξέων, μόνο το PMA ήταν δραστικό στην ΟΟ διεργασία, γεγονός που αποδεικνύει την αναγκαιότητα ύπαρξης ενός οξειδωτικού μετάλλου, όπως το μολυβδαίνιο. Αντίστοιχα, όλοι οι στερεοί καταλύτες PMA ήταν αποτελεσματικοί στην κλασμάτωση του ξύλου οξιάς επιτυγχάνοντας αυξημένα ποσοστά απομάκρυνσης της λιγνίνης σε σχέση με τη μη καταλυτική ΟΟ στην

ίδια θερμοκρασία (150°C) (Σχήμα 1Α). Τα υποστηριγμένα ετεροπολυοξέα έδειξαν συγκρίσιμα και σε κάποιες περιπτώσεις καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το μη-υποστηριγμένο PMA, ενώ ο αριθμός και το είδος των όξινων θέσεων, δε φαίνεται να επηρέασαν σε σημαντικό βαθμό την καταλυτική επίδοση (Σχήμα 1). Η μείωση φόρτισης του PMA στα πυριτικά υποστρώματα, και συνεπώς η ανάγκη χρήσης έως και μισής ποσότητας του, δεν επηρέασε αρνητικά την απομάκρυνση λιγνίνης, ενώ αντίθετα βελτίωσε την ανάκτηση της κυτταρίνης στην παραγόμενη πούλπα (Σχήμα 1Γ).

Πίνακας 1. Ιδιότητες καταλυτών

Καταλύτες	Ολική ειδική επιφάνεια (m^2/g)	ICP (wt. %)		FTIR pyridine (μmol/g)			
		P	Mo	Brönsted	Lewis	Ολική	B/L
PMA	19.4	1.6	65.7	-	-	-	-
SiO_2	329	-	-	0	0	0	0.0
5PMA/SiO_2	303	0.1	3.1	19	21	40	0.9
10PMA/SiO_2	292	0.1	5.9	40	35	75	1.1
20PMA/SiO_2	257	0.4	13.5	88	64	152	1.4
40PMA/SiO_2	185	0.7	24.2	217	78	294	2.8
SBA-15	677	-	-	0	0	0	0.0
20PMA/SBA-15	482	0.4	13.1	49	115	165	0.4
40PMA/SBA-15	231	0.7	23.9	86	103	188	0.8



Σχήμα 1: Αποτελέσματα κλασμάτωσης μέσω ΟΟ (150 °C, 120 min, 100% O_2 16 bar, διάλυμά νερού:αιθανόλης 50:50, αναλογία καταλύτη:ξύλου 1:10. (Α) Απομάκρυνση λιγνίνης από την πούλπα, (Β) περιεχόμενο της παραγόμενης πούλπας σε κυτταρίνη, (Γ) ποσοστό ανάκτησης της αρχικής κυτταρίνης του ξύλου οξιάς στην πούλπα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] K.G. Kalogiannis, et al. Bioresource Technol. 313 (2020) 123599.
[2] A. Karnaouri, et al. Industrial Crops and Products 197 (2023) 116646.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το ερευνητικό Έργο NanoHybrid υλοποιείται στο πλαίσιο της δράσης του ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. «Χρηματοδότηση της Βασικής Έρευνας (Οριζόντια υποστήριξη όλων των Επιστημών)» του Εθνικού Σχεδίου Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας «Ελλάδα 2.0» με τη χρηματοδότηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης – NextGenerationEU (Αριθμός Έργου ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.: 015795).

Κινητική Μελέτη Καύσης Κωκ Καταλυτών Καταλυτικής Πυρόλυσης Βιομάζας Μέσω Θερμο-Προγραμματιζόμενων Τεχνικών

Ε. Παχατουρίδου[1], Κ. Καρακούλας[1], Ε. Κοπαλίδου[1], Β. Λουλούδης[1], Α. Λάππας[1]

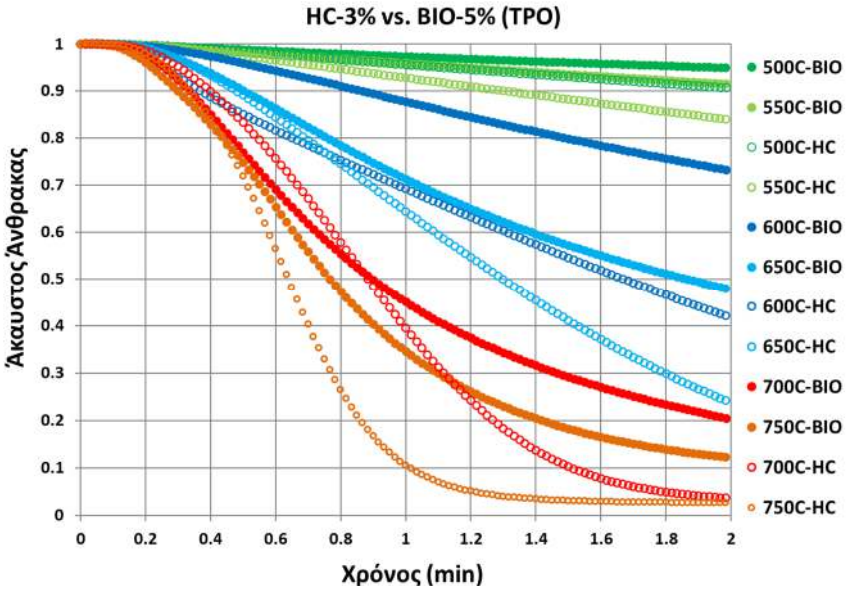
[1]Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων & Υδρογονανθράκων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η απενεργοποίηση καταλυτών καταλυτικής πυρόλυσης λόγω της εναπόθεσης κωκ στην επιφάνεια τους, εξακολουθεί να είναι ένας σημαντικό πρόβλημα για τη βιομηχανία πετροχημικών και πετρελαιοειδών. Η αναγέννηση του καταλύτη μπορεί να επιτευχθεί με καύση του εναποτιθέμενου κωκ υπό ροή αέρα στον αναγεννητή. Η καύση του κωκ είναι εξαιρετικά εξώθερμη αντίδραση και η αύξηση της θερμοκρασίας της καταλυτικής κλίνης μπορεί να βλάψει τη δομή του καταλύτη [1 - 2]. Έτσι, οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην πετροχημική βιομηχανία έχουν μελετηθεί εκτενώς σχετικά με την απενεργοποίηση και τη διαδικασία αναγέννησης τους [3 - 5], σε αντίθεση με τους καταλύτες πυρόλυσης βιομάζας.

Η παρούσα εργασία εστιάζει στην μελέτη της κινητικής της καύσης του άνθρακα (C) και του υδρογόνου (H) στο κωκ μέσω των θερμο-προγραμματιζόμενων τεχνικών, όπως η θερμο-προγραμματιζόμενη οξείδωση (Temperature-Programmed Oxidation, TPO) και η θερμο-βαρυμετρική μεθόδος (Thermo-Gravimetric Analysis,TGA). Η κινητική μελέτη της καύσης του υδρογόνου στο κωκ δεν έχει μελετηθεί όσο η καύση του άνθρακα, λόγω της περιπλοκότητας που παρουσιάζει, ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες, από την ισχυρή προσροφητική ικανότητα του νερού στην επιφάνεια του καταλύτη [6].

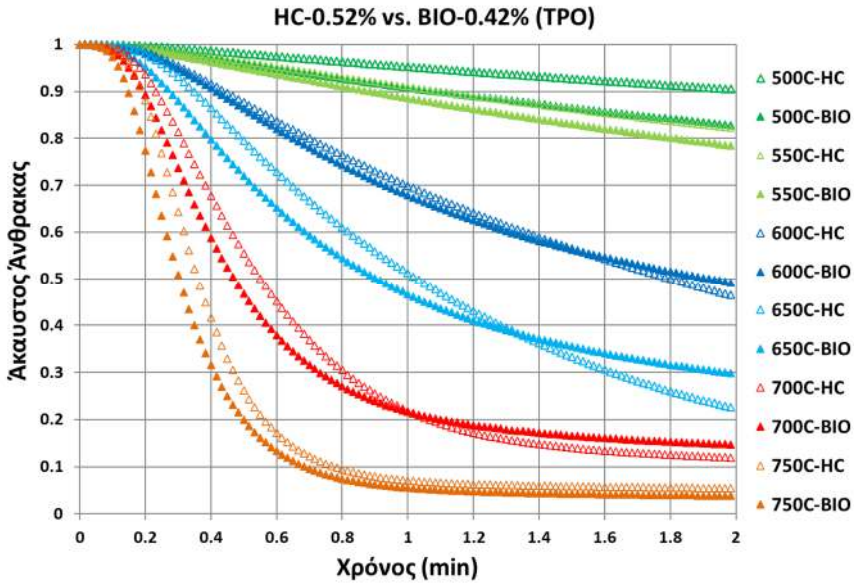
Η εναπόθεση του κωκ στην επιφάνεια του καταλύτη πραγματοποιήθηκε μέσω δύο διεργασιών: της καταλυτικής πυρόλυσης (Fluid Catalytic Cracking, FCC) και της καταλυτικής αναβάθμισης ατμών πυρόλυσης βιομάζας (Biomass Catalytic Upgrading Pyrolysis Vapors, CUPV), με στόχο την εναπόθεση διαφορετικού είδους κωκ στην επιφάνεια του καταλύτη, καθώς και διαφορετικό ποσοστό άνθρακα (χαμηλά επίπεδα C: 0.4 – 0.5% κ.β. και υψηλά: 3% κ.β. C). Η επίδραση της θερμοκρασίας καύσης μελετήθηκε στην θερμοκρασιακή περιοχή 500 - 750 °C. Ως καταλύτης αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ένας φρέσκος εμπορικός καταλύτης. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα συμπεριλαμβάνει αύξηση της θερμοκρασίας υπό ροή He έως ότου σταθεροποιηθεί στην επιθυμητή θερμοκρασία καύσης (500°C, 550°C, 600°C, 650°C, 700°C και 750°C) και στην συνέχεια, το σύστημα τροφοδοτείται με 5% κ.ο. O_2/ He ή αέρα και ακολουθεί το ισόθερμο βήμα της οξείδωσης. Οι καταλύτες με κωκ από την μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης και της καταλυτικής αναβάθμισης ατμών πυρόλυσης βιομάζας, συμβολίζονται T-HC-x και T-BIO-x αντίστοιχα, όπου *T* η θερμοκρασία καύσης και *x* το κ.β.% ποσοστό άνθρακα στον καταλύτη.



Σχήμα 1: Άκαυστος άνθρακας συναρτήσει του χρόνου σε διαφορετικές θερμοκρασίες καύσης, καταλυτών με 3% C (Μέθοδος TPO).

Η σύγκριση των καταλυτών με υψηλό ποσοστό C (3% κ.β.) παρουσιάζεται στο Σχήμα 1, όπου η καύση του άνθρακα του καταλύτη από τη μονάδα FCC (HC-3%) γίνεται με μεγαλύτερο ρυθμό καύσης από τον BIO-3% στις χαμηλές θερμοκρασίες καύσης (500 - 650°C).

Η αύξηση της θερμοκρασίας καύσης (T > 650°C), μειώνει τη διαφορά στους ρυθμούς καύσης μεταξύ των δύο καταλυτών, καταλήγοντας στις ίδιες τιμές στους 700 - 750°C. Η υπολογιζόμενη ενέργεια ενεργοποίησης (Πίνακας 1) για τον BIO-3% ήταν υψηλότερη από την ενέργεια του HC-3%. Από την άλλη πλευρά στο Σχήμα 2, οι καταλύτες με χαμηλό ποσοστό άνθρακα (0.4 – 0.5% κ.β.) παρουσιάζουν παρόμοιους ρυθμούς καύσης του άνθρακα, με την καύση του HC-0.52% να παρουσιάζει υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης από την BIO-0.42%. Αυτή η διαφορά στους ρυθμούς καύσης πιθανώς οφείλεται στον σχηματισμό διαφορετικών ειδών άνθρακα μεταξύ των καταλυτών με υψηλό και χαμηλό ποσοστό άνθρακα. Όσον αφορά την κινητική μελέτη της καύσης του υδρογόνου (με την μέθοδο TPO) στον καταλύτη BIO-3%, τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι η καύση του υδρογόνου στο κωκ παρουσίασε μεγαλύτερο ρυθμό καύσης από τον άνθρακα, απαιτώντας χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης (Πίνακας 1).



Σχήμα 2: Άκαυστος άνθρακας συναρτήσει του χρόνου σε διαφορετικές θερμοκρασίες καύσης, καταλυτών με 0.4-0.5% C (Μέθοδος TPO).

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα τελικά συμπεράσματα και η κινητική ανάλυση μεταξύ των τεχνικών TGA και TPO έρχονται σε πλήρη συμφωνία, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 1 για τους καταλύτες με 3% κ.β. C.

Πίνακας 1. Ενέργειες ενεργοποίησης άνθρακα και υδρογόνου.

Καταλύτης	Ενέργεια Ενεργοποίησης C, kJ/mol		Ενέργεια Ενεργοποίησης H, kJ/mol
	TPO	TGA	
BIO-3%	108.0	111.1	63.0
HC-3%	83.4	103.3	-
BIO-0.42%	100.0	-	-
HC-0.52%	112.5	-	-

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Royo C., Menendez M., Santamaria J., React. Kinet. Catal. Lett. 44 (1991) 445 - 450.

[2] Ahmed R., Sinnathambi C.M., Subbarao D., J. Appl. Sci. 11 (2011) 1225 - 1230.

[3] Argyle M.D., Bartholomew C.H., Catalysts 5 (2015) 145 - 269.

[4] Dimitriadis V.D., Lappas A.A., Vasalos I.A., Fuel 77 (1998) 1377 - 1383.

[5] Zhang Y., Sun G., Gao S., Xu G., Procedia eng. 102 (2015) 1758 - 1765.

[6] Wang G.X., Lin S.X., Mo W.J., Peng C.L., Yang G., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 25 (1986) 626-630.

Μελέτη Αντίδρασης Οξικού Οξέος Σε Συνθήκες Καταλυτικής Πυρόλυσης Με Όξινους και Βασικούς Καταλύτες

Αντώνιος Χ. Ψαρράς, Αθανάσιος Αλιτζανίδης, Αθανάσιος Κάκας, Ανδρέας Καφτεράνης, Νίκος Γεωργίου, Άγγελος Α. Λάππας

[1]Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων & Υδρογονανθράκων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

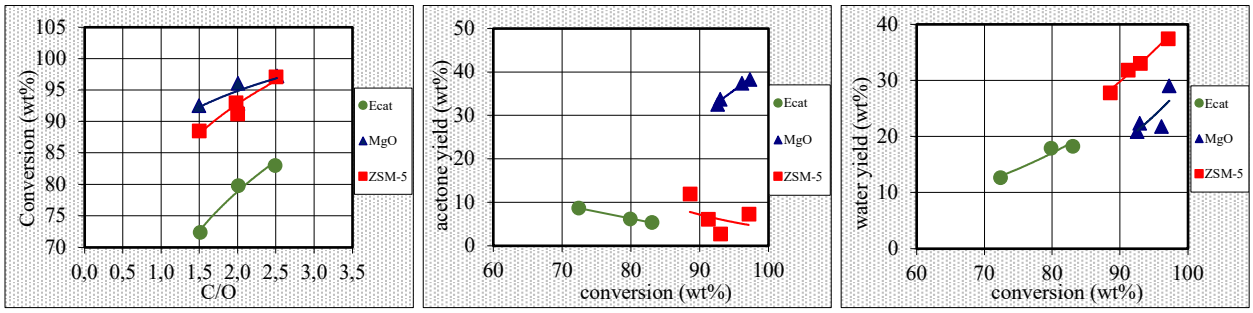
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παγκοσμίως αυξανόμενη κατανάλωση καυσίμων και η κλιματική αλλαγή έχει δημιουργήσει την ανάγκη για εναλλακτικα καύσιμα πέρα των συμβατικών ορυκτών καυσίμων, όπως είναι τα βιοκαύσιμα. Μια από τις διεργασίες που παρουσιάζουν ενδιαφέρον για την αξιοποίηση της πρώτης ύλης βιομάζας είναι η πυρόλυση. Το παραγόμενο από μια τέτοια διεργασία βιοέλαιο περιέχει πολλά οξυγονούχα συστατικά, τα οποία το καθιστούν χαμηλής ποιότητας καύσιμο και δημιουργείται η ανάγκη για απομάκρυνση των οξυγονούχων ενώσεων πριν την χρήση του ως εναλλακτικό καύσιμο κίνησης [1]. Στην παρούσα εργασία διερευνάται η καταλυτική πυρόλυση ως υποσχόμενη διεργασία για την αναβάθμιση βιοελαίων, όσον αφορά τη σύσταση και τις ιδιότητές τους.

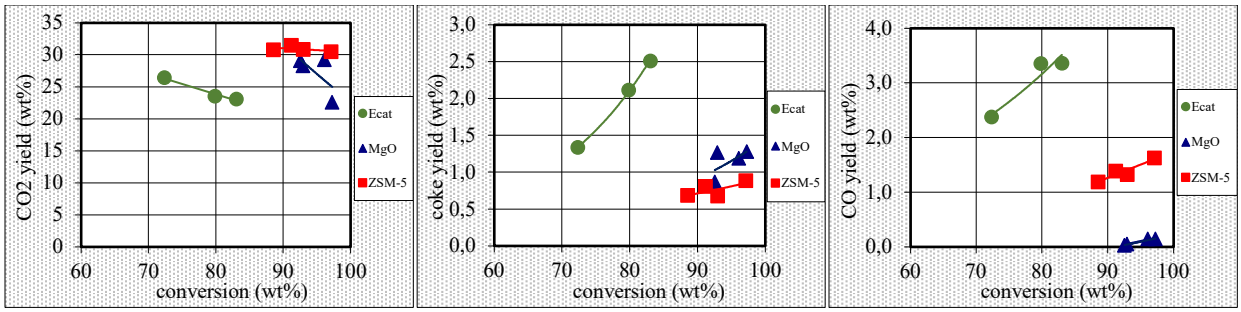
Η πολυπλοκότητα της σύστασης των βιοελαίων δυσχεραίνει την κατανόηση της αναβάθμισής τους μέσω καταλυτικής πυρόλυσης. Για αυτό το λόγο επιστρατεύονται πρότυπες ενώσεις που περιέχονται στα βιοέλαια με σκοπό τη διερεύνηση των πιθανών αντιδράσεων και προϊόντων από κάθε πρότυπη ένωση. Ο σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η διερεύνηση του δικτύου των αντιδράσεων των καρβοξυλικών οξέων μικρού μεγέθους και συγκεκριμένα του οξικού οξέος σε συνθήκες πυρόλυσης και η επίδραση του τύπου του καταλύτη. Συγκεκριμένα διερευνήθηκαν βιομηχανικοί καταλύτες βασισμένοι σε ζεόλιθο ZSM-5 και ζεόλιθο τύπου Y, καθώς και εναλλακτικός καταλύτης MgO.

Μια μονάδα μικροενεργότητας μονού υποδοχέα και σύντομου χρόνου επαφής (Single Receiver-Short Contact Time-Microactivity Test, SR-SCT-MAT) χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων καταλυτικής πυρόλυσης στους 560 ^{o}C [2]. Τα πειράματα διαφορετικού λόγου καταλύτη προς τροφοδοσία πραγματοποιήθηκαν μεταβάλλοντας τη μάζα του καταλύτη στην σταθερή κλίνη της μονάδας σε κάθε πείραμα και διατηρώντας σταθερή τη μάζα της τροφοδοσίας και τον χρόνο αντίδρασης, ενώ και ο όγκος της κλίνης διατηρείται σταθερός με τη χρήση αδρανών γυάλινων σφαιριδίων. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με τη χρήση κατάλληλης χρωματογραφίας, ενώ το κοκ στον καταλύτη ποσοτικοποιήθηκε με τη βοήθεια στοιχειακού αναλυτή άνθρακα.

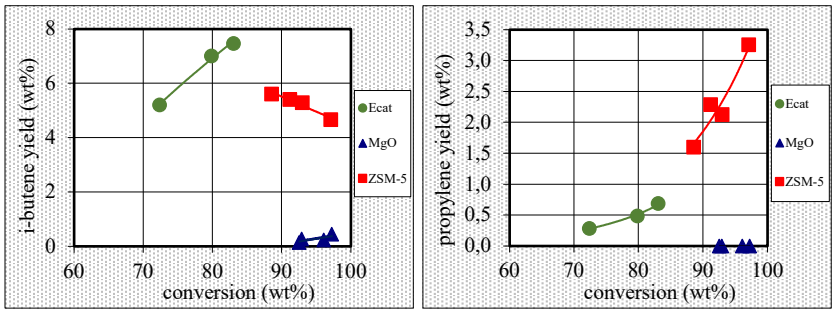
Τα αποτελέσματα (Σχήματα 1 έως 3) δείχνουν ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές στο δίκτυο των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στους καταλύτες με οξύτητα (Ecat, ZSM-5) σε σύγκριση με το MgO που παρουσιάζει βασικότητα. Στο MgO η κύρια αντίδραση είναι η κετονοποίηση προς ακετόνη, CO_2 και νερό. Οι όξινοι καταλύτες εμφανίζουν μικρότερη παραγωγή ακετόνης, κυρίως γιατί καταναλώνεται περισσότερο σε διαδοχικές αντιδράσεις, και μεγαλύτερη παραγωγή LPG H/C, CO, νερού σε σύγκριση με το MgO [3]. Μεταξύ των όξινων καταλυτών παρατηρείται ότι ο Ecat (Y) παρουσιάζει μεγαλύτερη απόδοση σε CO και κοκ, όπως αναμενόταν λόγω του πιο ευρύχωρου πορώδους του. Η μικρότερη απόδοση του Ecat σε CO_2 και νερό αποδίδεται κυρίως στη χαμηλότερη μετατροπή του οξικού οξέος.



Σχήμα 1: Διαγράμματα α) μετατροπής οξικού οξέος β) απόδοσης σε ακετόνη και γ) απόδοσης σε νερό

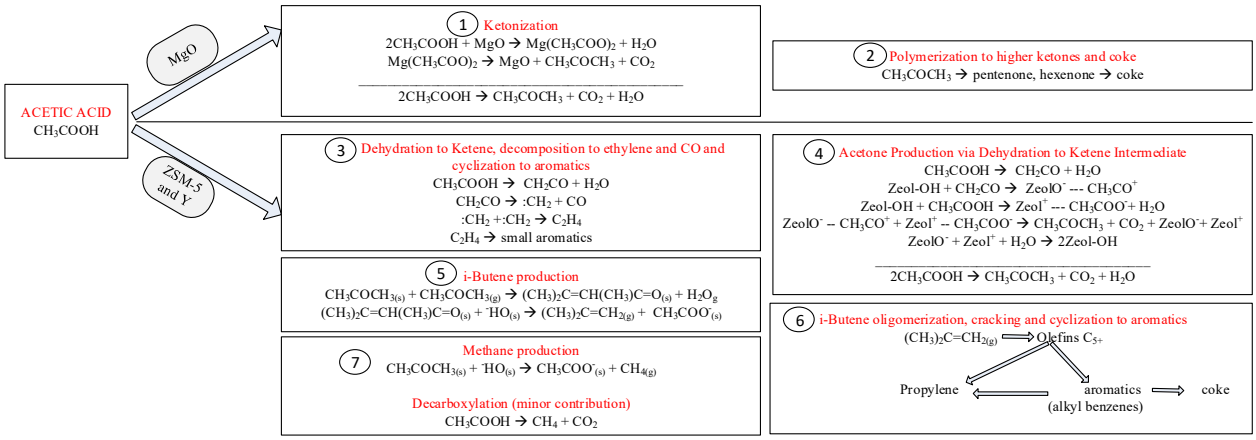


Σχήμα 2: Διαγράμματα α) απόδοσης σε CO_2 β) απόδοσης σε κοκ και γ) απόδοσης σε CO



Σχήμα 3: Διαγράμματα α) απόδοσης σε ισοβουτυλένιο β) απόδοσης σε προπυλένιο

Τα αποτελέσματα καταλυτικής πυρόλυσης οξικού οξέος ως πρότυπη ένωση βιοελαίου ανέδειξαν τα διαφορετικά μονοπάτια αντίδρασης με χρήση όξινων ή βασικών καταλυτών και μπορούν να συνοψιστούν στο Σχήμα 4. Διακρίνονται οι διαφορετικοί μηχανισμοί παραγωγής ακετόνης (Αντιδρ. 1, 4), καθώς και οι κυριότερες αντιδράσεις παραγωγής των υπόλοιπων προϊόντων (Αντιδρ. 2), όπως οι Η/C με τους όξινους καταλύτες (Αντιδρ. 3,5,6,7).



Σχήμα 4: Προτεινόμενο δίκτυο κύριων αντιδράσεων οξικού οξέος

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] A.A. Lappas, K.G. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, K.S. Triantafyllidis, S.D. Stefanidis, *WIREs: Energy Environ*. 1 (2012) 285–297.

[2] Dieter Wallenstein, Mark Seese, Xinjin Zhao, *Applied Catalysis A: General* 231 (2002) 227–242

[3] A.C. Psarras, E. Heracleous, C.M. Michailof, E.F. Iliopoulou, K.G. Kalogiannis, A.A. Lappas, K.S. Triantafyllidis, *Molecular Catalysis* 465 (2019) 33–42

Επίδραση της Υδροθερμικής Απενεργοποίησης και της Δηλητηρίασης από Εναπόθεση Μετάλλων στην Εκλεκτικότητα Καταλύτη ZSM-5 κατά την Καταλυτική Πυρόλυση Βιομάζας

Σ.Δ. Στεφανίδης, Κ. Γκίνης, Α. Κοκκινίδης, Μ. Μόσχος, Μ. Μήσια, Α.Α. Λάππας
Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων & Υδρογονανθράκων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η λιγνινοκυτταρινούχα βιομάζα αποτελεί μια ανανεώσιμη πηγή άνθρακα που δεν ανταγωνίζεται την παραγωγή τροφίμων. Μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή καυσίμων και χημικών προϊόντων, συμβάλλοντας τόσο στη μείωση της εξάρτησης της οικονομίας από ορυκτές πηγές άνθρακα όσο και στον περιορισμό του περιβαλλοντικού τους αποτυπώματος. Με τη διεργασία της πυρόλυσης, περίπου το 60-70% κ.β. της βιομάζας μπορεί να μετατραπεί σε υγρό προϊόν (βιοέλαιο) υψηλότερης ενεργειακής πυκνότητας. Ωστόσο, η σύσταση του βιοελαίου διαφέρει σημαντικά από αυτή των συμβατικών καυσίμων λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε νερό (20-23% κ.β.) και οξυγόνο (47-50% κ.β.). Παράλληλα, το βιοέλαιο αποτελείται από οξυγονούχες ενώσεις υψηλής δραστικότητας με τάσεις πολυμερισμού, καθιστώντας την αναβάθμισή του σύνθετη και κοστοβόρα.

Εναλλακτικά, η πυρόλυση βιομάζας μπορεί να πραγματοποιηθεί παρουσία στερεού καταλύτη στον αντιδραστήρα πυρόλυσης. Ο καταλύτης απομακρύνει οξυγόνο από τους ατμούς πυρόλυσης με τη μορφή H_2O, CO_2 και CO, και οδηγεί στην παραγωγή μερικώς αποξυγονωμένου (~15% O) βιοελαίου με απλούστερη σύσταση και βελτιωμένη χημική σταθερότητα. Ο καταλύτης που μελετάται συνηθέστερα είναι ο ζεόλιθος ZSM-5, καθώς διαθέτει υψηλή οξύτητα και μοναδική δομή πόρων με εκλεκτικότητα σχήματος που αφενός ευνοεί την αποξυγόνωση των ατμών πυρόλυσης και το σχηματισμό επιθυμητών ενώσεων, αφετέρου εμποδίζει τον ανεξέλεγκτο σχηματισμό στερεού παραπροϊόντος (κωκ) περιορίζοντας τις απώλειες άνθρακα. Ωστόσο, η βιομάζα περιέχει αλκάλια και αλκαλικές γαίες (AAEMs), τα οποία όταν έρχονται σε επαφή με τον καταλύτη οδηγούν στην μη-αντιστρεπτή απενεργοποίησή του μέσω της φραγής των πόρων του και της απενεργοποίησης των όξινων θέσεών του (δηλητηρίαση). Επιπλέον, μη-αντιστρεπτή απενεργοποίηση του καταλύτη μπορεί να επέλθει με την απαλουμίνωσή του κατά την αναγέννησή του σε υψηλή θερμοκρασία για την καύση του κωκ, ή και κατά την επαφή του με τον νερό των ατμών πυρόλυσης (υδροθερμική απενεργοποίηση).

Πίνακας 1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά καταλυτών.

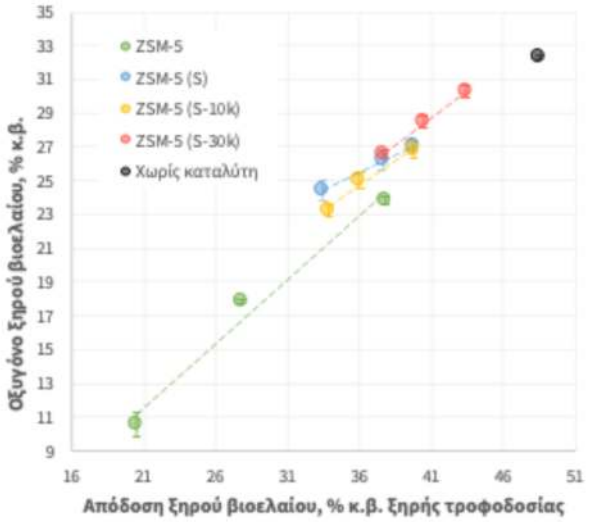
	ZSM-5	ZSM-5 (S)	ZSM-5 (S-10k)	ZSM-5 (S-30k)
Ειδ. επιφάνεια, m^2/g	140	159	128	67
Ειδ. επιφάνεια μικροπόρων, m^2/g	103	123	99	25
Ειδ. όγκος πόρων, cm^3/g	0.122	0.130	0.104	0.051
Ειδ. όγκος μικροπόρων, cm^3/g	0.040	0.047	0.038	0.017
Όξινες θέσεις Brønsted, μmol/g	114.7	4.1	3.8	3.0
Όξινες θέσεις Lewis, μmol/g	28.9	2.9	3.0	8.8
K, ppm	-*	665	7548	20470
Na, ppm	-*	511	1350	2795
Mg, ppm	-*	2670	3230	4270
Ca, ppm	-*	280	3360	9580

*δε μετρήθηκε

Σε προηγούμενη εργασία [1], καταλύτης ZSM-5 υποβλήθηκε σε περιορισμένο αριθμό κύκλων καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας-αναγέννησης για τη μελέτη του ρυθμού συσσώρευσης και της επίδρασης των AAEMs στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του. Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε τεχνητή απενεργοποίηση καταλύτη ZSM-5 με υγρό εμποτισμό AAEMs (K, Na, Ca και Mg) σε αναλογίες όμοιες με αυτές που συναντώνται σε ξυλώδη βιομάζα, ακολουθούμενη από τεχνητή υδροθερμική απενεργοποίηση με ατμό στους 796 °C. Στόχος ήταν η εξομοίωση της μακροπρόθεσμης απενεργοποίησης του καταλύτη

στη διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας, και η μελέτη της επίπτωσής της στην εκλεκτικότητα του καταλύτη. Στον **Πίνακα 1**, παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του φρέσκου και των απενεργοποιημένων καταλυτών που παρασκευάστηκαν.

Η τεχνητή απενεργοποίηση του ZSM-5 με ατμό (ZSM-5 (S)) είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της επιφάνειας και του όγκου των πόρων του, ωστόσο οδήγησε σε δραματική μείωση των όξινων θέσεών του. Από την άλλη, η τεχνική δηλητηρίαση του ZSM-5 με περίπου 10.000 ppm AAEMs (ZSM-5 (S-10k)) είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση τόσο της επιφάνειας και του όγκου των πόρων του, όσο και της οξύτητάς του. Η τεχνητή δηλητηρίαση με περίπου 30.000 ppm AAEMs (ZSM-5 (S-30k)) οδήγησε σε ακόμη εντονότερη μείωση της επιφάνειας και του όγκου των πόρων, ωστόσο παρατηρήθηκε μικρή αύξηση των όξινων θέσεων Lewis συγκριτικά με τους ZSM-5 (S) και ZSM-5 (S-10k), η οποία αποδίδεται στη παρουσία υψηλού ποσοστού μετάλλων.



Σχήμα 1: Σύγκριση του περιεχομένου σε οξυγόνο του ξηρού βιοελαίου συναρτήσει της απόδοσής του με τους καταλύτες που μελετήθηκαν.

Οι καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν στην καταλυτική πυρόλυση ξύλου οξιάς σε συνεχή αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης δυναμικότητας 300 g/h, σε θερμοκρασία 500 °C και λόγους καταλύτη/τροφοδοσία =0,5, 1 και 1,5 (w/w). Για λόγους σύγκρισης, πραγματοποιήθηκε θερμική πυρόλυση ξύλου οξιάς (χωρίς καταλύτη) στην ίδια θερμοκρασία. Το περιεχόμενο σε οξυγόνο των ξηρών βιοελαίων που προέκυψαν από τα πειράματα παρουσιάζεται συναρτήσει της αντίστοιχης απόδοσης σε ξηρό βιοέλαιο στο **Σχήμα 1**. Το σχήμα επιτρέπει την αξιολόγηση των καταλυτών ως προς την ικανότητά τους να απομακρύνουν οξυγόνο από τους ατμούς πυρόλυσης (χαμηλότερες τιμές άξονα Y) μεγιστοποιώντας παράλληλα την απόδοση σε βιοέλαιο (υψηλότερες τιμές άξονα X). Παρατηρείται ότι συγκριτικά με τη μη-καταλυτική πυρόλυση, η καταλυτική πυρόλυση μείωσε σημαντικά το οξυγόνο του ξηρού βιοελαίου από περίπου 32% μέχρι και σε 11% με τον καταλύτη ZSM-5, ο οποίος ήταν και ο πιο δραστικός. Αναπόφευκτα, η μείωση του οξυγόνου συνοδεύτηκε από σημαντική μείωση της απόδοσης σε ξηρό βιοέλαιο από 48.5% μέχρι και σε 20.5%, αφενός επειδή το οξυγόνο που απομακρύνθηκε καταλυτικά αποτελούσε σημαντικό μέρος του ξηρού βιοελαίου της θερμικής πυρόλυσης, αφετέρου επειδή οι καταλυτικές αντιδράσεις οδήγησαν σε σχηματισμό παραπροϊόντων (νερό, αέρια, κωκ) που μείωσαν τον άνθρακα στο βιοέλαιο.

Συγκρίνοντας τους καταλύτες στην περιοχή απόδοσης βιοελαίου μεταξύ 33-38%, όπου παρατηρήθηκε γραμμική συσχέτιση απόδοσης και περιεχομένου σε οξυγόνο, μπορούν να παρατηρηθούν οι διαφορές στην εκλεκτικότητά τους. Ο φρέσκος ZSM-5 μπορεί να χαρακτηριστεί ο πιο εκλεκτικός καθώς για τις δεδομένες αποδόσεις, έδωσε το πιο αποξυγονωμένο βιοέλαιο. Με την υδροθερμική ενεργοποίηση και τη δηλητηρίαση, η εκλεκτικότητα μειώθηκε καθώς για τις δεδομένες αποδόσεις παραλήφθηκαν βιοέλαια με ελαφρώς περισσότερο οξυγόνο. Τη χαμηλότερη εκλεκτικότητα εμφάνισε ο ZSM-5 (S-30k), ακολουθούμενος πρώτα από τον ZSM-5 (S) και έπειτα από ZSM-5 (S-10k). Αν και οι διαφορές μεταξύ ZSM-5 (S) και ZSM-5 (S-10k) ήταν μικρές, η καλύτερη εκλεκτικότητα του ZSM-5 (S-10k) υποδηλώνει ότι, σε ένα βαθμό, η παρουσία AAEMs σε καταλύτη ZSM-5 μπορεί έχει θετική καταλυτική επίδραση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

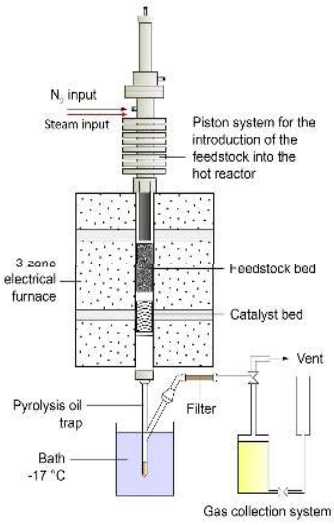
[1] S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, P.A. Pilavachi, C.M. Fougret, E. Jordan, A.A. Lappas, Catalyst hydrothermal deactivation and metal contamination during the in situ catalytic pyrolysis of biomass, Catalysis Science & Technology 6 (2016) 2807–2819. https://doi.org/10.1039/c5cy02239h.

Η Επίδραση Καταλυτών στην Αεριοποίηση Πλαστικών Αποβλήτων με Ατμό για Παραγωγή Αερίου Σύνθεσης

Α. Φηύγα[1], Σ. Στεφανίδης[1], Ε. Ευαγγέλου[1], Φ. Ταχούλα[1], Γ. Ε. Μαρνέλλος[2], Α. Λάππας[1]
[1]Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων & Υδρογονανθράκων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
[2]Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

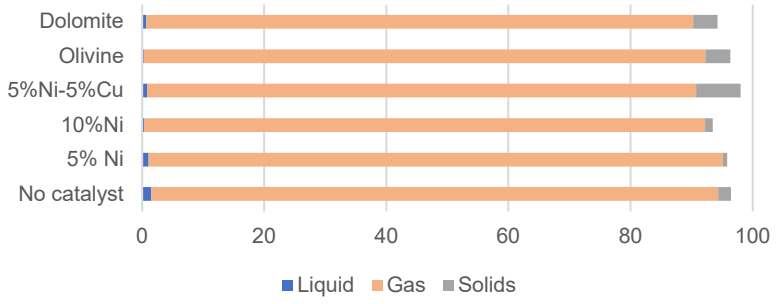
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διαχείριση των πλαστικών απορριμμάτων αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό πρόβλημα, με την ΕΕ μόνο να παράγει περισσότερους από 29,1 εκατομμύρια τόνους πλαστικών αποβλήτων ετησίως [1]. Η θερμοχημική διεργασία της αεριοποίησης, έχει προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον για τη διαχείριση και την ανάκτηση ενέργειας από πλαστικά απόβλητα, καθώς μπορεί να επεξεργαστεί πλαστικά διαφορετικής σύνθεσης ή μιγμάτων, και να παράγει ένα αξιόπιστο και σταθερό προϊόν (αέριο σύνθεσης – Syngas). Η τυπική σύσταση του Syngas που προέρχεται από πλαστικά περιλαμβάνει H_2, CO, CO_2, CH_4 και C_2-C_5 [2], και εξαρτάται από τις συνθήκες τις διεργασίες, όπως το χρησιμοποιούμενο οξειδωτικό μέσο (αέρας, O_2, H_2O, CO_2 ή μείγμα αυτών) τη θερμοκρασία, το λόγο ατμού προς πλαστικό (S/P), το χρόνο παραμονής, κ.α. Επιπλέον, το αέριο σύνθεσης μπορεί να περιέχει ρυπαντές, όπως αιωρούμενα σωματίδια (ανόργανα συστατικά και άνθρακας), αλκαλικές ενώσεις, αλογονωμένες ενώσεις (HCl), θειούχες ενώσεις (H_2S, COS) και αζωτούχες ενώσεις (NH_3, HCN, NOx). Περαιτέρω, μπορεί να περιέχει διοξίνες και φουράνια, καθώς και πίσσες (συμπυκνώσιμες οργανικές ενώσεις), οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τις τελικές εφαρμογές χρήσης του αερίου σύνθεσης (π.χ. Fischer-Tropsch, κινητήρες εσωτερικής καύσης-ICE, κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων-SOFCs). Η παρουσία και το είδος των ρυπαντών εξαρτάται από τις συνθήκες της αεριοποίησης και τη σύσταση των πλαστικών αποβλήτων [3]. Στο έργο SURPLAS, που χρηματοδοτείται από την δράση Marie Skłodowska Curie (MSCA) της ΕΕ, οι ερευνητικές προσπάθειες εστιάζουν στην χρήση καταλυτών στην αεριοποίηση με παρουσία υδρατμών (H_2O) για την μεγιστοποίηση της διάσπασης των πιθανών ρυπαντών ώστε να παράγεται μία σχετικά σταθερή σύσταση/ποιότητα Syngas. Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκαν πειράματα αεριοποίησης πλαστικών απορριμμάτων πολυαιθυλενίου με ατμό (H_2O) στους 850 °C, σε πειραματικό σύστημα ασυνεχούς λειτουργίας. Το σύστημα περιλάμβανε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, γεννήτρια ατμού, παγίδα για τη συλλογή υγρών προϊόντων, και σύστημα μέτρηση και συλλογής των παραγόμενων αερίων, (Σχήμα 1). Πραγματοποιήθηκε αρχικά μελέτη βελτιστοποίησης του χρόνου παραμονής των αερίων στον αντιδραστήρα για τη μεγιστοποίηση της παραγωγής των αερίων από την αεριοποίηση χωρίς καταλύτη και την απουσία σχηματισμού κηρών στην παγίδα, βάσει της οποίας καθορίστηκε η βέλτιστη ροή φέροντος αερίου (αζώτου) στα 15 cm^3/min και ατμού στα 0,3 g/min. Στη συνέχεια, διερευνήθηκε η επίδραση διαφόρων κατηγοριών καταλυτών στην αεριοποίηση με ατμό, με βέλτιστη τροφοδοσία 1 g και λόγο καταλύτη προς πλαστικό C/P (w/w) = 1, εστιάζοντας στις αποδόσεις των προϊόντων(Σχήμα 2) και τη σύσταση του αερίου σύνθεσης (Σχήμα 3). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν φυσικά ορυκτά όπως ο δολομίτης και ο ολιβίνης, καθώς και συνθετικοί καταλύτες οξειδίων Ni και Cu υποστηριγμένοι σε θ-Al_2O_3. (Πίνακας 1). Στα μη καταλυτικά πειράματα χρησιμοποιήθηκε αδρανές υλικό για τον έλεγχο του χρόνου παραμονής και τη διατήρηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Βάσει των αρχικών ευρημάτων, ο διμεταλλικός καταλύτης 5% NiO - 5%CuO/θ- Al_2O_3 είχε τη μεγαλύτερη επίδραση στην περιεκτικότητα του αερίου σύνθεσης σε H_2, αυξάνοντάς την από 50,1% σε 58,3% κατ' όγκο. Η μείωση της πίσσας παρατηρήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις με την παρουσία των καταλυτών. Η μικρότερη επίδραση παρατηρήθηκε με τον ολιβίνη όσον αφορά τη σύνθεση του αερίου σύνθεσης και τις αποδόσεις των προϊόντων, όταν συγκρίθηκε με τα πειράματα αεριοποίησης χωρίς καταλύτη. Περαιτέρω

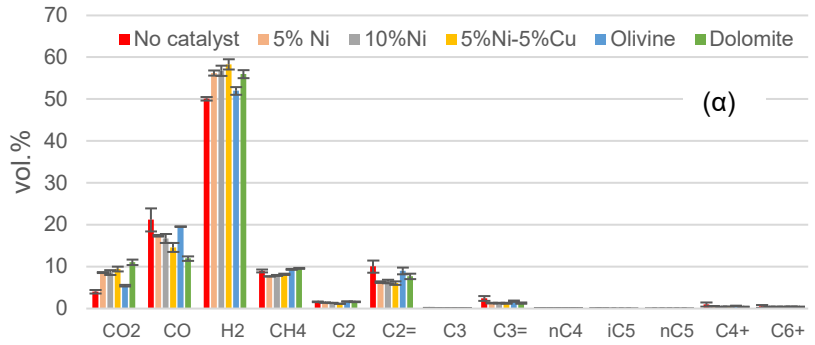


Σχήμα 1: Σχηματική απεικόνιση πειραματικού συστήματος ασυνεχούς (SBIOCAT) λειτουργίας.

έρευνα θα διεξαχθεί υπό διάφορες συνθήκες λειτουργίας, εξετάζοντας διαφορετικές ροές ατμού (0,5 g/min και 1 g/min) καθώς και λόγους C/F (2 και 3), με στόχο τη βελτιστοποίηση της παραγωγής H_2. Οι πιο ενδιαφέροντες καταλύτες θα αξιολογηθούν και σε μεγαλύτερη πειραματική διάταξη συνεχούς λειτουργίας, με αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης.



Σχήμα 2: Επίδραση των καταλυτών στις αποδόσεις των προϊόντων αεριοποίησης παρουσίας H_2O στους 850ºC, εκφρασμένη κατά βάρος προς την τροφοδοσία.



Πίνακας 1: Φυσικοχημικές Ιδιότητες Καταλυτών

	Ειδική Επιφάνεια BET (m^2/g)	**Όγκος Πόρων (cm^3/g)**	**Μέσο Μέγεθος Πόρων (Å)**
5% NiO/θ-Al_2O_3	251.35	0.43	69
10% NiO/θ-Al_2O_3	222.99	0.41	74.42
5% NiO - 5%CuO/θ- Al_2O_3	210.65	0.42	80.27
Δολομίτης	18.79	0.25	543.50
Ολιβίνης	2.25	0.00	76.41

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το έργο SURPLAS έχει λάβει χρηματοδότηση από το πρόγραμμα έρευνας και καινοτομίας Horizon 2020 της Ευρωπαϊκής Ένωσης, στο πλαίσιο της συμφωνίας χρηματοδότησης Marie Skłodowska-Curie με αριθμό συμφωνίας 101068372.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Plastics Europe – The facts 2020; [www.plasticseurope.org].
[2] C. Wu, P.T. Williams, Int J Hydrogen Energy 2010; 949-957 – 35
[3] PJ. Woolcock, RC. Brown, Biomass Bioenergy 2013;52:54–84.

Αναμόρφωση της Ακετόνης Παρουσία Ατμού για την Παραγωγή Υδρογόνου με τη Χρήση Καταλυτών με Βάση το Νικέλιο Υποστηριζόμενους σε Υποστρώματα Τροποποιημένης Ζιρκονίας

Μαρία Π. Πλιάκα[1], Γεώργιος Ι. Σιακαβέλας[1], Αικατερίνη Γιώτη[1], Νικόλαος Δ. Χαρισίου[1], Μαρία Α. Γούλα[1]

[1]Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Περιβαλλοντικής Κατάλυσης (LAFEC), Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, ΖΕΠ Κοζάνης, 50100

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

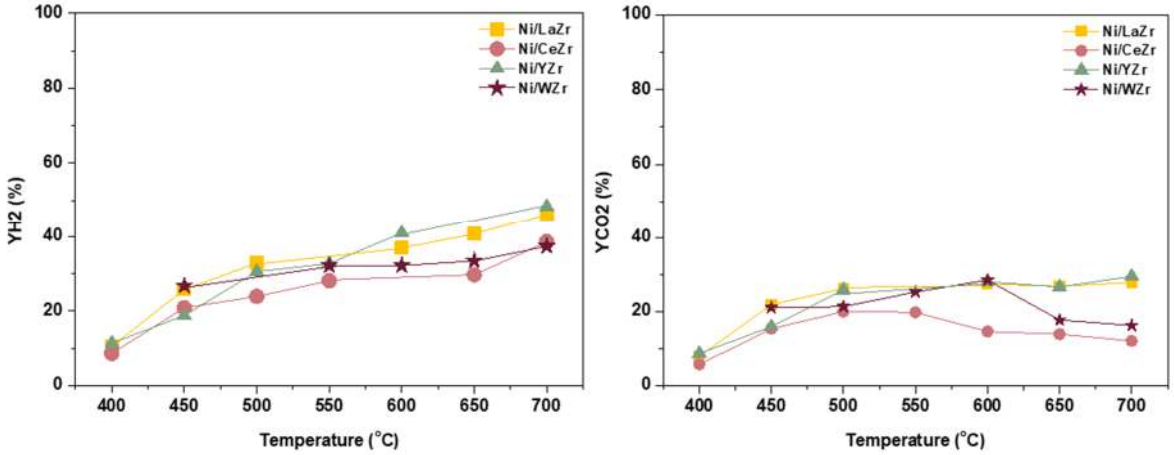
Η αυξανόμενη συγκέντρωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) καθιστά επιτακτική την ανάπτυξη στρατηγικών περιορισμού τους. Προς αυτή την κατεύθυνση, το υδρογόνο (H_2) είναι ένας πολλά υποσχόμενος φορέας ενέργειας, ιδίως όταν παράγεται από ανανεώσιμες πηγές, όπως η αναμόρφωση με ατμό του βιο-ελαίου [1].

Η αντίδραση της ατμοαναμόρφωσης του βιο-ελαίου είναι μια ενδόθερμη αντίδραση, η οποία οδηγεί στην παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα (CO), CO_2 και H_2. Ωστόσο, πρόκειται για μια διεργασία με περίπλοκο δίκτυο (παράπλευρων) αντιδράσεων, οι οποίες εκτός του ότι μειώνουν την απόδοση των επιθυμητών προϊόντων, οδηγούν σε εναπόθεση άνθρακα και κατ' επέκταση στην απενεργοποίηση των καταλυτών [2]. Έτσι, είναι απαραίτητη η ανάπτυξη βελτιωμένων καταλυτικών συστημάτων, τα οποία θα διαθέτουν υψηλή δραστικότητα και μειωμένη τάση για απενεργοποίηση.

Αν και τα ευγενή μέταλλα διασπούν αποτελεσματικά τους δεσμούς C-C και ταυτόχρονα δεν ευνοούν το σχηματισμό άνθρακα, είναι οικονομικά ασύμφορα για εμπορική χρήση. Έτσι, το νικέλιο (Ni) προσφέρει μια πιο οικονομική εναλλακτική λύση, ικανή να διασπάσει τόσο τους δεσμούς C-C όσο και τους δεσμούς C-H και O-H. Η επιλογή του υποστρώματος είναι, επίσης, ουσιαστική, τόσο για την καταλυτική δραστικότητα, όσο και για τη σταθερότητα. Παρά τη χαμηλή ειδική επιφάνεια του υποστρώματος ZrO_2, η βασικότητα, η θερμική σταθερότητα και η ανθεκτικότητά του το καθιστούν μια πολλά υποσχόμενη επιλογή για αντιδράσεις αναμόρφωσης [3]. Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η επίδραση διαφόρων προωθητών (Y, W, La, Ce) σε έναν καταλύτη με βάση το Ni υποστηριζόμενο σε υπόστρωμα ZrO_2 για την αντίδραση ατμοαναμόρφωσης της ακετόνης (ένα από τα κύρια συστατικά του βιο-ελαίου).

Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 1, η αύξηση της θερμοκρασίας προάγει το σχηματισμό των προϊόντων και ενισχύει τη μετατροπή ($X_{Acetone}$ = 100 % σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος), το οποίο υποστηρίζεται και από τη βιβλιογραφία [4]. Όλα τα καταλυτικά συστήματα παρουσίασαν μια σταθερή τάση, με την απόδοση να βελτιώνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Ειδικότερα, η ενσωμάτωση της ύττριας (Y) είχε ως αποτέλεσμα την υψηλότερη τιμή απόδοσης H_2 (Y_{H2} = ~50 %). Ωστόσο, είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η προσθήκη οξειδίου του δημητρίου (CeO_2) οδήγησε σε χαμηλότερη τιμή απόδοσης CO_2 (Y_{CO2} = 12 %), γεγονός που ευθυγραμμίζεται με τα βιβλιογραφικά ευρήματα. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην ικανότητα του CeO_2 να δημιουργεί κενές θέσεις οξυγόνου οι οποίες διευκολύνουν την προσρόφηση και ενεργοποίηση του CO_2, μειώνοντας έτσι τη συνολική παραγωγή του.

Τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών έδειξαν ότι η ενσωμάτωση του Y ενίσχυσε τη βασικότητα του καταλύτη, όπως επιβεβαιώθηκε από την ανάλυση CO_2-TPD, ενώ τα δεδομένα XPS έδειξαν υψηλή διασπορά Ni. Η προσθήκη βολφραμίου (W) βελτίωσε την αναγωγισιμότητα του καταλύτη αλλά αύξησε, επίσης, την οξύτητά του. Επιπλέον, η εισαγωγή του λανθανίου (La) είχε ως αποτέλεσμα υψηλότερη πυκνότητα κενών θέσεων οξυγόνου και αυξημένη συγκέντρωση ισχυρά βασικών θέσεων, με την ανάλυση TEM να επιβεβαιώνει την ομοιόμορφη διασπορά και την αποτελεσματική ενσωμάτωση των σωματιδίων Ni. Η ενσωμάτωση δημητρίου (Ce) οδήγησε σε σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης κενών θέσεων οξυγόνου σε σύγκριση με το La, μαζί με ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος και μικρότερα, καλά διασκορπισμένα σωματίδια Ni. [5-7]. Στον Πίνακα 1 συνοψίζονται οι βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες των συντιθέμενων υλικών.



Σχήμα 1: Συγκριτική ανάλυση των αποδόσεων H_2 και CO_2 για όλα τα καταλυτικά συστήματα σε ένα θερμοκρασιακό εύρος ίσο με T = 400-700 ^oC.

Πίνακας 1. Βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες των συντιθέμενων καταλυτών

Καταλύτης	Ειδική επιφάνεια (m^2/g)	Όγκος πόρων (cc/g)	Διάμετρος πόρων (nm)
Ni/WZr	16	0.15	16.6
Ni/YZr	16	0.10	23.3
Ni/CeZr	28	0.11	21.1
Ni/LaZr	30	0.10	24.2

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ
Η Μαρία Πλιάκα είναι ευγνώμων για την οικονομική υποστήριξη από το έργο «Χρηματοδότηση των Τμημάτων Μηχανολόγων και Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας», Ειδικό τέλος για δικαιώματα έρευνας και εκμετάλλευσης λιγνίτη της Περιφέρειας Δυτικής Μακεδονίας (κωδικός ΕΛΚΕ 81051, ΕΣΠΑ 2014-2020).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
[1]. Santana JAD, Di Benedetto A, Gómez OG, Salzano E. (2024). *J. Clean. Prod.*, 449, 141751.
[2]. Setiabudi HD, Aziz MAA, Abdullah S, The LP, Jusoh R. (2020). *Int. J. Hydrogen Energy*, 45, 18376-18397.
[3]. Charisiou ND, Siakavelas G, Papageridis KN, Baklavaridis A, Tzounis L, Goula G, Yentekakis IV, Polychronopoulou K, Goula MA. (2017). *Front. environ. sci.*, 5, 66.
[4]. Chong CC, Cheng YW, Ng KH, Vo D-VN, Lam MK, Lim JW. (2022). *Fuel*, 311, 122623.
[5]. Charisiou ND, Siakavelas G, Tzounis L, Dou B, Sebastian V, Hinder SJ, Baker MA, Polychronopoulou K, Goula MA. (2020). *Int. J. Hydrogen Energy*, 45, 10442-10460.
[6]. Goula MA, Charisiou ND, Siakavelas G, Tzounis L, Tsiaoussis I, Panagiotopoulou P, Goula G, Yentakakis IV. (2017). *Int. J. Hydrogen Energy*, 42, 13724-13740.
[7]. Charisiou ND, Siakavelas G, Tzounis L, Sebastian V, Monzon A, Baker MA, Hinder SJ, Polychronopoulou K, Yentekakis IV, Goula MA. (2018). *Int. J. Hydrogen Energy*, 43, 18955-18976.

Μελέτη καινοτόμων καταλυτών κοβαλτίου για την καταλυτική μείωση των ατμοσφαιρικών ρύπων: CH_4, CO και CH_3OH

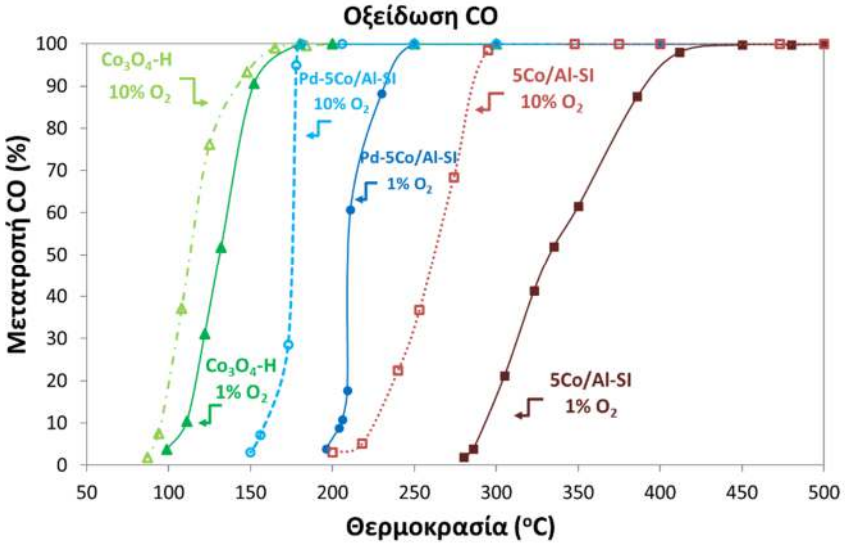
Ε. Παχατουρίδου[1], Ε. Ηλιοπούλου[1], Α. Λάππας[1]

[1]Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων & Υδρογονανθράκων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η καταλυτική μείωση των εκπομπών μεθανίου (CH_4) και μονοξειδίου του άνθρακα (CO) είτε από τον τομέα των μεταφορών είτε από τον βιομηχανικό τομέα έχει αποτελέσει στόχο πολλών ερευνητικών μελετών λόγω των έντονων περιβαλλοντικών ανησυχιών, καθώς και της ολοένα και πιο αυστηρής νομοθεσίας. Επιπλέον, η μεθανόλη (CH_3OH), παρά το γεγονός ότι κερδίζει ενδιαφέρον ως φιλικό προς το περιβάλλον καύσιμο, είτε για βενζινοκινητήρες είτε για πετρελαιοκινητήρες, εκπέμπει άλλα επιβλαβή προϊόντα μερικής οξείδωσης της, όπως η φορμαλδεΰδη (HCHO), καθώς και η άκαυστη μεθανόλη [1]. Η παρούσα μελέτη εστιάζει στην παρασκευή καινοτόμων καταλυτικών υλικών με βάση το αμιγές Co_3O_4 ή/και Co/γ-Al_2O_3, μέσω διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης, όπως του υγρού και του ξηρού εμποτισμού (WI και DI, αντίστοιχα), της καταβύθισης (P), καθώς και προηγμένων μεθόδων σύνθεσης, όπως η υδροθερμική (H) ή/και ο εμποτισμός αερολύματος (SI). Επιπλέον, επιλεγμενα καταλυτικά υλικά προωθήθηκαν περαιτέρω με χαμηλό ποσοστό Pd (0.5 κ.β.%). Πληθώρα κρίσιμων φυσικοχημικών ιδιοτήτων (π.χ. ειδική επιφάνεια, κρυσταλλική δομή, σύσταση, κτλ.) μελετήθηκαν εκτενώς με χρήση συμβατικών και προηγμένων τεχνικών χαρακτηρισμού, από τη στιγμή που οι παράγοντες αυτοί επιδρούν στις χημειοροφητικές ιδιότητες των καταλυτών και καθορίζουν την καταλυτική τους απόδοση και αντοχή. Τα καταλυτικά υλικά αξιολογήθηκαν για τις αντιδράσεις οξείδωσης CH_4, CO ή/και μεθανόλης σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης.

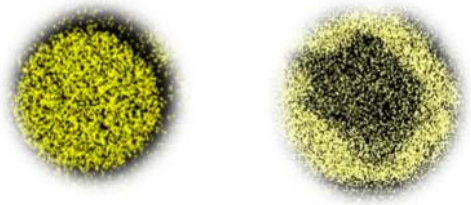
Οξείδωση CH_4 ή/και CO σε καταλύτες Co_3O_4: Η διαφοροποίηση των μεθόδων και παραμέτρων σύνθεσης επηρεάζει το πορώδες και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των υλικών (όπως η ειδική επιφάνεια και το μέγεθος των κρυσταλλιτών), καθώς και άλλες κρίσιμες ιδιότητες (όπως οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητες) των υλικών Co_3O_4, επηρεάζοντας έτσι την καταλυτική τους απόδοση στις αντιδράσεις οξείδωσης CH_4 και CO. Η μελέτη αποκάλυψε ότι η μεγάλη ειδική επιφάνεια και το μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών ενισχύουν την καταλυτική δραστικότητα, παρέχοντας περισσότερες ενεργές θέσεις Co^{3+}.



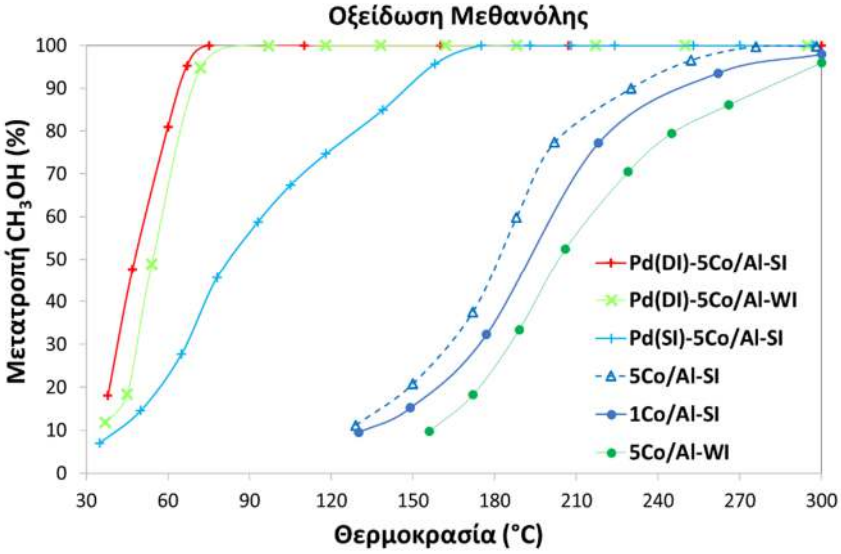
Σχήμα 1. Μετατροπή CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Co_3O_4 ή/και Co/γ-Al_2O_3 *(Πειραματικές συνθήκες: 1% CO-1 ή 10% O_2, GHSV~40,000 h^{-1}).*

Ως καλύτερος καταλύτης για την οξείδωση του CH_4 εμφανιζεται το υλικό που παρασκευάστηκε με την μέθοδο της καταβύθισης (Co_3O_4-P), χρησιμοποιώντας οξικό κοβάλτιο ως πρόδρομο άλας και NaOH ως διαλύτη καταβύθισης, παρουσιάζοντας την υψηλότερη ειδική επιφάνεια και το χαμηλότερο μέγεθος σωματιδίων Co_3O_4. Από την άλλη πλευρά, τα υλικά που παρασκευάστηκαν με την υδροθερμική μέθοδο (Co_3O_4-H) παρουσίασαν υψηλότερη απόδοση στην αντίδραση οξείδωσης του CO (Σχήμα 1), με το Co_3O_4 που παρασκευάστηκε με οξικό κοβάλτιο, NaOH και χαμηλό χρόνο γήρανσης να εμφανίζεται ως το βέλτιστο υλικό [2].

Οξείδωση CO ή/και CH_3OH σε καταλύτες Co/γ-Al_2O_3: Περαιτέρω διερεύνηση των καταλυτών με βάση το κοβάλτιο πραγματοποιήθηκε με την παρασκευή καταλυτικών νανοδομών πυρήνα-κελύφους (core-shell), όπου το Co_3O_4 εναποτέθηκε στην εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου της αλουμίνας, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2, χρησιμοποιώντας την μέθοδο εμποτισμού αερολύματος (Co/Al-SI). Η υπεροχή της μεθόδου SI (SI έναντι WI) επιβεβαιώθηκε για τις αντιδράσεις οξείδωσης CO και μεθανόλης. Η ενσωμάτωση Pd αύξησε την αναγωγισιμότητα των καταλυτών και βελτίωσε την απόδοση τους και για τις δύο αντιδράσεις (Σχήμα 1 και 3). Επιπρόσθετα, η διερεύνηση του μηχανισμού οξείδωσης μεθανόλης αποκάλυψε ότι οι καταλύτες Co/γ-Al_2O_3 προήγαγαν τη μερική οξείδωση της μεθανόλης σε φορμαλδεΰδη (HCHO) και την αφυδάτωση της σε διμεθυλαιθέρα (DME), ενώ οι καταλύτες Co/γ-Al_2O_3 ενισχυμένοι με Pd οξείδωσαν πλήρως την μεθανόλη σε CO_2 και H_2O [3].



Σχήμα 2. Εναπόθεση Co_3O_4 σε όλη την επιφάνεια των σωματιδίων αλουμίνας (αριστερά) και εναπόθεση Co_3O_4 στην εξωτερική επιφάνεια της αλουμίνας, σχηματίζοντας δομή πυρήνα-κελύφους (δεξιά).



Σχήμα 3. Μετατροπή CH_3OH συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Co/γ-Al_2O_3 *(Πειραματικές συνθήκες: 0.1% CH_3OH – 0.1% O_2, GHSV~40,000 h^{-1}).*

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Su S., Ge Y. Wang X., Zhang M., Hao L., Tan J., Shi F., Guo D., Yang, Z., Energies 13 (2020) 2680.
[2] Iliopoulou E.F., Darda S., Pachatouridou E.P., Lappas A.A. Topics Catal. 66 (2023) 999-1012.
[3] Iliopoulou E.F., Pachatouridou E.P., Lappas, A.A. Nanomaterials 14 (2024) 124.

HyPlantPro – Ένα Πλαίσιο Σχεδιασμού Διεργασιών Εγκαταστάσεων Υδρογόνου για τον Προσδιορισμό των Προδιαγραφών Μικρών και Μεσαίων Μονάδων Παραγωγής Υδρογόνου.

Γεώργιος Γραβάνης[1,2], Αλέξιος-Σπυρίδων Κυριακίδης[1], Δημήτριος Τρίγκας[1,3], Αριστείδης Στόικος[1,4], Φώτης Στεργιόπουλος[1,3], Σημίρα Παπαδοπούλου[1,3], Σπύρος Βουτετάκης[1,*]

[1]Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογίας Ελλάδας, 60361, 57001 Θέρμη, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
[2] Τμήμα Μηχανικών Πληροφορικής και Ηλεκτρονικών Συστημάτων, Διεθνές Πανεπιστήμιο Ελλάδος, 57001, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
[3]Τμήμα Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Διεθνές Πανεπιστήμιο Ελλάδος, 57001, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
[4]Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

*Συγγραφέας αλληλογραφίας: paris@certh.gr

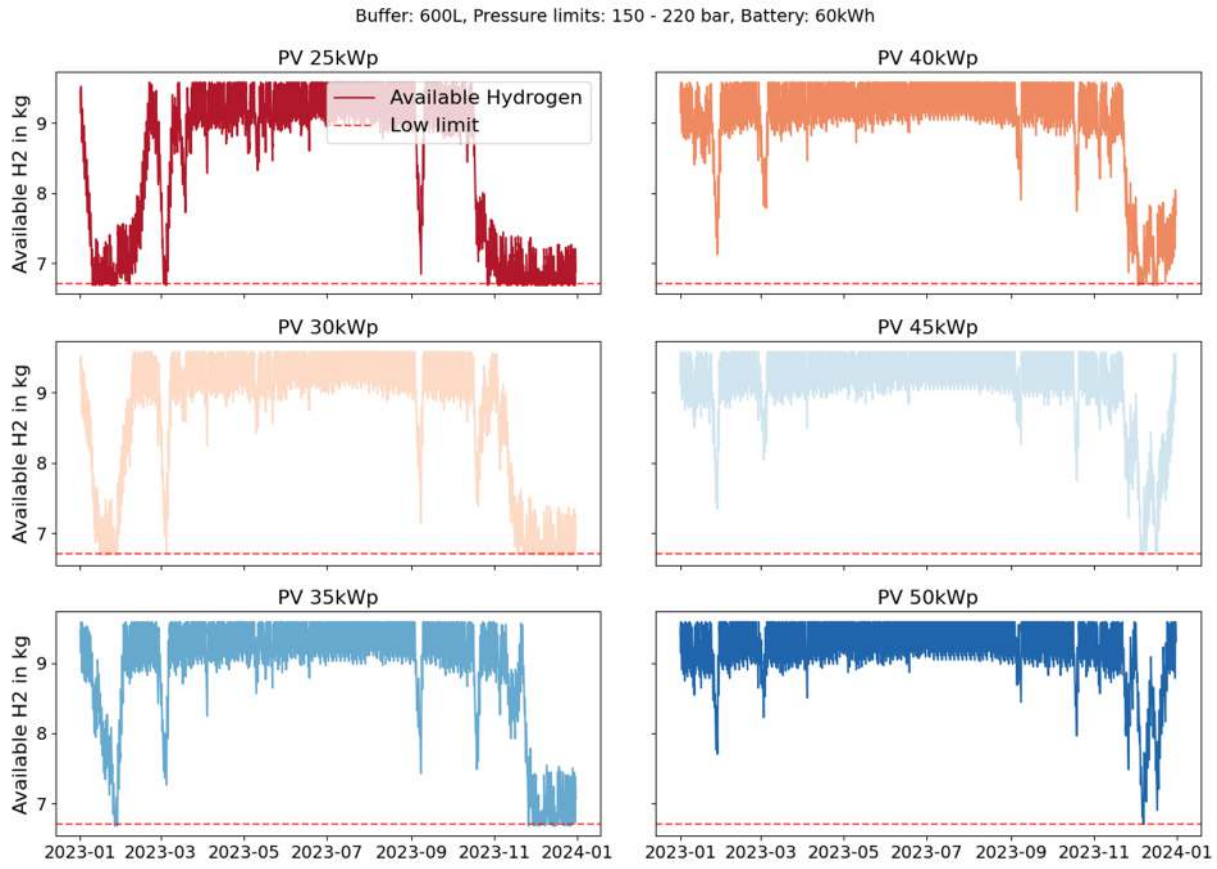
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παραγωγή πράσινου υδρογόνου αποτελεί θεμέλιο λίθο στην παγκόσμια προσπάθεια για την απανθρακοποίηση της βιομηχανίας και τη μείωση της εξάρτησής της από ορυκτά καύσιμα. Καθώς η βιομηχανία αναζητά εναλλακτικές και βιώσιμες ενεργειακές λύσεις, τα συστήματα παραγωγής πράσινου υδρογόνου αποτελούν μια υποσχόμενη λύση. Ωστόσο, ο σχεδιασμός μιας αξιόπιστης, αυτόνομης μονάδας παραγωγής πράσινου υδρογόνου για εμπορική χρήση, απαιτεί την αντιμετώπιση της στοχαστικής φύσης της παραγωγής ανανεώσιμης ενέργειας. Αυτή η μεταβλητότητα εισάγει προκλήσεις στον καθορισμό της βέλτιστης διαστασιολόγησης των συστημάτων, ειδικά όταν αυτά πρέπει να διατηρούν συνεχή επάρκεια υδρογόνου. Χωρίς τον ακριβή προσδιορισμό τους μεγέθους των υποσυστημάτων, τα συστήματα αυτά ενδέχεται να είναι υπό ή υπέρ διαστασιολογημένα οδηγώντας είτε σε ανεπάρκεια παραγωγής, είτε σε περιττές δαπάνες και χρήση πόρων.

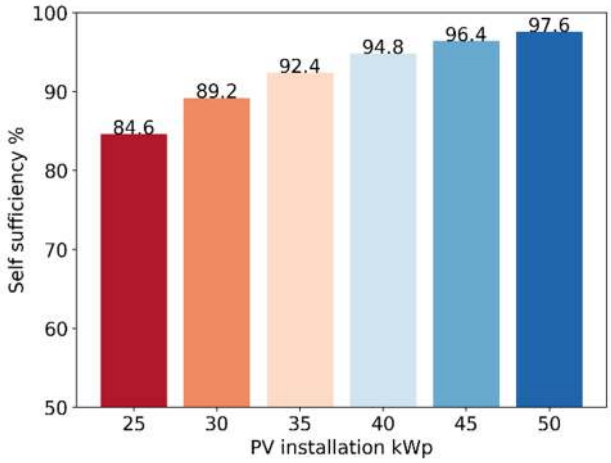
Η παρούσα εργασία παρουσιάζει ένα ολοκληρωμένο πλαίσιο που έχει αναπτυχθεί για τον υπολογισμό των βέλτιστων προδιαγραφών σχεδιασμού μιας μονάδας παραγωγής πράσινου υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης, με ενέργεια που παρέχεται από φωτοβολταϊκά πάνελ, υποστηριζόμενη από ένα σύστημα αποθήκευσης ενέργειας με χρήση μπαταριών. Οι βασικοί παράγοντες σχεδιασμού που μπορούν να προσδιοριστούν με χρήση του πλαισίου είναι η απαιτούμενη εγκατεστημένη ισχύς των φωτοβολταϊκών πάνελ, καθώς και το μέγεθος των συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας και υδρογόνου.

Το πλαίσιο HyPlantPro χρησιμοποιεί δυναμικά προφίλ παραγωγής ενέργειας προκειμένου να υπολογίσει την αναμενόμενη παραγωγή υδρογόνου και να βοηθήσει στον προσδιορισμό των βασικών μηχανολογικών και ηλεκτρολογικών αναγκών για τον σχεδιασμό μίας μονάδας παραγωγής πράσινου υδρογόνου με υψηλό βαθμό ενεργειακής αυτάρκειας. Επιπλέον το HyPlantPro λαμβάνει υπόψη του κρίσιμους περιορισμούς, όπως την ανάγκη συνεχούς παροχής υδρογόνου (24/7), την διατήρηση καθορισμένης πίεσης και την ορθή διαχείριση της ενέργειας που αποθηκεύεται στις μπαταρίες, στοιχεία που είναι απαραίτητα για τον ασφαλή και αποτελεσματικό σχεδιασμό της μονάδας παραγωγής και αποθήκευσης υδρογόνου.

Το προτεινόμενο πλαίσιο εφαρμόστηκε για την διαστασιολόγηση της μονάδας παραγωγής πράσινου υδρογόνου που θα τροφοδοτήσει την πιλοτική μονάδα υδρογονοκατεργασίας (TRL6) του έργου ABATE, χρησιμοποιώντας τους απαιτούμενους περιορισμούς λειτουργίας, αποδεικνύοντας την προσαρμοστικότητα και τη σημασία του πλαισίου σε νέες βιομηχανικές εφαρμογές. Η συγκεκριμένη μονάδα θα εγκατασταθεί στην Βιομηχανική Περιοχή του Λακκώματος στην Χαλκιδική, Ελλάδα. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσομοιώσεων διαφορετικών σεναρίων [Εικόνα 1, Εικόνα 2], τα οποία αναδεικνύουν την ικανότητα του πλαισίου να παρέχει πλήρη στοιχεία για τον αποτελεσματικό σχεδιασμό της μονάδας πράσινου υδρογόνου.



Σχήμα 1. Σενάρια παραγωγής υδρογόνου βάσει της εγκατεστημένης ισχύος φωτοβολταϊκών για το έτος 2023.



Σχήμα 2. Μέση αυτάρκεια συστήματος ανάλογα με την εγκατεστημένη ισχύ φωτοβολταϊκών βασισμένη σε στοιχεία των τελευταίων πέντε ετών.

Συνοψίζοντας, το προτεινόμενο πλαίσιο αποτελεί μια ολοκληρωμένη μεθοδολογία για την ανάπτυξη κλιμακούμενων και βιώσιμων συστημάτων παραγωγής υδρογόνου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η έρευνα αυτή έχει χρηματοδοτηθεί από το Ευρωπαϊκό πρόγραμμα HORIZON της Ευρωπαϊκής Ένωσης ABATE-Advanced Bio-based refinery intermediates μέσω της Συμφωνίας Επιχορήγησης με Αριθμό: 101172958. Οι απόψεις και γνώμες που εκφράζονται είναι μόνο του(-ων) συγγραφέα(-ων) και δεν αντικατοπτρίζουν απαραιτήτως αυτές της Ευρωπαϊκής Ένωσης ή της CINEA. Ούτε η Ευρωπαϊκή Ένωση ούτε η χορηγούσα αρχή μπορούν να θεωρηθούν υπεύθυνες για αυτές.

Ηλεκτροχημικές Διεργασίες για την Παραγωγή Εναλλακτικών Καυσίμων: Παραγωγή Υδρογόνου και Αξιοποίηση του CO_2 ως πρώτη ύλη

Στέλλα Μπαλωμένου[1], Δημήτριος Τσιπλακίδης[1,2]
[1]Εργαστήριο Ανάπτυξης Ολοκληρωμένων Συστημάτων Διεργασιών, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
[2]Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η επιτακτική ανάγκη για βιώσιμες και καθαρές ενεργειακές λύσεις έχει καταστήσει τα εναλλακτικά καύσιμα βασικό πεδίο έρευνας και τεχνολογικής ανάπτυξης. Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες έχουν καίριο ρόλο στην παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων συμπεριλαμβανομένων των συνθετικών καυσίμων και των ηλεκτροκαυσίμων (e-fuels), με κεντρικό πυλώνα την παραγωγή πράσινου υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης με χρήση ανανεώσιμης ενέργειας [1]. Επιπλέον, προσφέρουν βιώσιμες λύσεις στην αξιοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Η εργασία εστιάζει στην παρουσίαση των τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης νερού, PEMEL (Proton Exchange Membrane Electrolyser) και SOEL (Solid Oxide Electrolyser), για την παραγωγή πράσινου υδρογόνου, το οποίο είναι θεμελιώδες για την παραγωγή e-fuels όπως το ηλεκτρο-μεθάνιο (e-methane) και η ηλεκτρο-μεθανόλη (e-methanol). Ιδιαίτερη έμφαση δίδεται στην επιλογή υλικών ηλεκτροκαταλυτών και ηλεκτροδίων, στην ενεργειακή απόδοση και στις εφαρμογές αυτών των τεχνολογιών. Επιπλέον, οι ηλεκτρολυτικές κυψέλες στερεών οξειδίων (SOELs), αποτελούν πολυ-λειτουργικές ηλεκτροχημικές διατάξεις, που προσφέρουν υψηλή θερμοδυναμική απόδοση, η οποία προκύπτει από την υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας τους και ενισχύεται από την αξιοποίηση ρευμάτων απορριπτόμενης θερμότητας στο σύστημα. Η τεχνολογία στερεών οξειδίων, εκτός από την παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης ατμού, προσφέρει τη δυνατότητα της συνδυασμένης ηλεκτρόλυσης ατμού και CO_2 προς παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas), καθώς και την αντιστρεπτή λειτουργία ως κυψέλη καυσίμου για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση καυσίμων όπως το H_2 και το (βιο)μεθάνιο (internal steam methane reforming-SRM ή dry methane reforming-DMR). Παράλληλα, παρουσιάζεται η ηλεκτροχημική αναγωγή του CO_2, σε ήπιες συνθήκες (40-50°C) που επιτρέπει την απευθείας μετατροπή του σε χρήσιμα προϊόντα όπως μονοξείδιο του άνθρακα (CO), φορμικό οξύ, μεθανόλη κ.α., αξιοποιώντας το ρεύμα εξόδου από διεργασίες ρόφησης CO_2 (π.χ., σε αμίνες) [2].

Για τις παραπάνω διεργασίες και τεχνολογίες, αναφέρονται συγκεκριμένα παραδείγματα από την έρευνα που διεξάγεται στο Εργαστήριο Ανάπτυξης Ολοκληρωμένων Συστημάτων Διεργασιών του ΙΔΕΠ [3], με έμφαση στην ανάπτυξη και αξιολόγηση των ηλεκτροκαταλυτών, τη βελτιστοποίησης των ηλεκτροδίων και των συστοιχιών ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίων, και την αντιμετώπιση προκλήσεων όπως η σταθερότητα των διατάξεων κατά τη λειτουργία (steady-state και δυναμική).

Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες και τεχνολογίες προσφέρουν μια υποσχόμενη, ήπια μέθοδο, με ευελιξία προσαρμογής σε διαφορετικές κλίμακες, για την παραγωγή πράσινου υδρογόνου, ηλεκτροκαυσίμων και εναλλακτικών καυσίμων, συμβάλλοντας στη μείωση των εκπομπών CO_2 στην αποτελεσματική του ανακύκλωση προς χρήσιμα προϊόντα, και συνολικά στη μετάβαση σε μια οικονομία χαμηλού άνθρακα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] A. Nemmour, A. Inayat, I. Janajreh, C. Ghenai, *Int. J. Hydrogen Energy* **48** (2023) 29011; S. Dell'Aversano, C. Villante, K. Gallucci, G. Vanga, A. Di Giuliano, *Energies* **17** (2024) 3995.

[2] A. J. Welch, E. Dunn, J. S. DuChene, H. A. Atwater, *ACS Energy Letters* **5** (2020) 940; G. Gao, C. A. Obasanjo, J. Crane, C-T. Dinh, *Catalysis Today* **423** (2023) 114284.

[3] N. Bimpiri, A. Konstantinidou, K.M. Papazisi, S. Balomenou, D. Tsiplakides, *Electrochimica Acta* **47** (2024) 143537; N. Bimpiri, A. Konstantinidou, D. Tsiplakides, S. Balomenou and K. M. Papazisi, *Nanomaterials* **13** (2023) 299.