



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Σύγκριση κινητικών μοντέλων ανεξάρτητων παράλληλων
αντιδράσεων και κατανεμημένων ενεργειών ενεργοποίησης,
κατά την πυρόλυση και αεριοποίηση βιομαζικών υλικών και
μιγμάτων αυτών**

ΕΛΠΙΔΑ ΠΑΤΛΑΚΑ

Μηχανικός Ορυκτών Πόρων

Εξεταστική επιτροπή

Βάμβουκα Δέσποινα, Καθηγήτρια ΜΗΧ.Ο.Π. (Καθ. Επιβλέπουσα)
Βαρουχάκης Εμμανουήλ, Επίκουρος Καθηγητής ΜΗΧ.Ο.Π.
Σφακιωτάκης Στυλιανός, ΕΔΙΠ ΜΗΧ.Ο.Π.

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια και επιβλέπουσα της διπλωματικής μου εργασίας κα. Βάμβουκα Δέσποινα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και μου ανέθεσε το παρόν θέμα. Επίσης θα ήθελα να την ευχαριστήσω ιδιαίτερα για τη διαθεσιμότητα της και την άμεση ανταπόκριση που έδειχνε κάθε φορά που την χρειαζόμουν.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Δρ. Σφακιωτάκη Στυλιανό για την άψογη συνεργασία που είχαμε, τις βοηθητικές του γνώσεις και κατευθύνσεις αναφορικά με τις κινητικές αναλύσεις καθώς και τις ιδιαίτερα στοχευμένες παρατηρήσεις του.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Βαρουχάκη Εμμανουήλ για την συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, ένα τεράστιο ευχαριστώ σε όλα τα μέλη της οικογένειας μου αλλά και στους πολύτιμους φίλους μου, που ήτανε συνοδοιπόροι μου όλα αυτά τα χρόνια, σε όλες τις εκφάνσεις της φοιτητικής μου ζωής. Με την υπόσχεση το τέλος αυτής εδώ της διπλωματικής να σημάνει την αρχή για όμορφα και δημιουργικά κατορθώματα. Με πνοή θαλασσινή και ούριο άνεμο ας είναι μακρύ και δημιουργικό το ταξίδι.

Η παρούσα διπλωματική αφιερώνεται στους γονείς μου Γιώργο και Ευγενία.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική στοχεύει στην εξέταση της θερμικής συμπεριφοράς και τον καθορισμό των κινητικών παραμέτρων της διεργασίας της πυρόλυσης και αεριοποίησης διαφόρων βιομαζικών υλικών. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν, επιλέχθηκαν σαν αντιπροσωπευτικά από σχεδόν όλα τα είδη βιομάζας και αποτελούνταν από αγροτικά υπολείμματα (υπολείμματα βάμβακος), δασικά υπολείμματα (πευκοβελόνες), ενεργειακές καλλιέργειες (ηλίανθος) και βιομηχανικά απόβλητα (πριονίδι). Η εξέταση αυτή έλαβε χώρα μέσω της χρήσης δύο μοντέλων, το μοντέλο ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων (IPR) και το μοντέλο κατανεμημένης ενέργειας ενεργοποίησης (DAEM), τα οποία αναπτύχθηκαν στο Εργαστήριο Εξυγениσμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν σε σύστημα διαφορικής θερμικής ανάλυσης (TG/DTG).

Κατά τη διεργασία της πυρόλυσης, η αντιδραστικότητα των δειγμάτων ήταν: πριονίδι>ηλίανθος>υπολείμματα βάμβακος>πευκοβελόνες. Η ενέργεια ενεργοποίησης που προέκυψε από την εφαρμογή του μοντέλου DAEM ήταν υψηλότερη από το μοντέλο IPR (έως 201 kJ/mole). Η προσθήκη CaO σε ποσοστό 10%, κατά την πυρόλυση, μείωσε τις ενέργειες ενεργοποίησης.

Κατά την διεργασία της αεριοποίησης τον μέγιστο ρυθμό αντίδρασης και την μέγιστη απόδοση παρουσίασαν τα υπολείμματα βάμβακος. Και στα δυο κινητικά μοντέλα την μεγαλύτερη τιμή ενέργειας ενεργοποίησης κατείχε το δείγμα του πριονιδιού, 345 kJ/mole, με τη χρήση του μοντέλου DAEM. Η ενέργεια ενεργοποίησης των μιγμάτων και των δειγμάτων παρουσία καταλύτη μειώθηκε. Αμφότερα τα μοντέλα, έκαναν πολύ καλή προσαρμογή των δεδομένων, όμως για λόγους παραμετροποίησης και αποδοτικότητας προτείνεται το μοντέλο IPR.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	i
Περίληψη.....	ii
Κεφάλαιο 1	1
Εισαγωγή.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	4
Θεωρητικό μέρος.....	4
2.1 Ο ρόλος της βιομάζας στην παγκόσμια παραγωγή ενέργειας	4
2.1.1 Είδη βιομάζας και παγκόσμιο ενεργειακό δυναμικό	4
2.1.2 Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά	10
2.1.3 Τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης	12
2.2 Διεργασίες αεριοποίησης της βιομάζας.....	14
2.2.1 Βασικές αρχές	14
2.2.2 Καταλυτική αεριοποίηση.....	19
2.3 Κινητική ανάλυση διεργασίας αεριοποίησης	28
2.3.1 Μοντέλο πολλαπλών αντιδράσεων	29
2.3.2 Μοντέλο πολυσυστατικών	29
2.3.3 Μοντέλα ίσης μετατροπής	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	33
3.1 Συλλογή και προεργασία δειγμάτων	33
3.1.1 Προέλευση και προεργασία	33
3.1.2 Αναλύσεις καυσίμου	33
3.2 Παραγωγή Βιοεξανθρακωμάτων	36
3.2.1 Σύστημα σταθερής κλίνης	36
3.2.2 Πειραματική διαδικασία	37
3.3 Αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα	38
3.3.1 Σύστημα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης.....	38
3.3.2 Επεξεργασία γραφημάτων	41
3.4 Μαθηματική θεμελίωση των μοντέλων	42
3.4.1 Μαθηματική θεμελίωση του τροποποιημένου μοντέλου ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων	42
3.4.2 Αλγόριθμος επίλυσης και μεθοδολογία προσδιορισμού κινητικών παραμέτρων του μοντέλου.	44
3.4.3 Κινητική ανάλυση με μοντέλο DAEM.....	47
3.4.4 Αλγόριθμος επίλυσης μοντέλου DAEM και μέθοδος προσδιορισμού των κινητικών παραμέτρων	49

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	53
4.1 Χαρακτηρισμός δειγμάτων και βιοεξανθρακωμάτων	53
4.1.1 Προσεγγιστική ανάλυση	53
4.1.2 Στοιχειακή ανάλυση	53
4.1.3 Χημική ανάλυση τέφρας.....	55
4.2 Πυρόλυση αρχικών δειγμάτων με διοξείδιο του άνθρακα	55
4.2.1 Θερμική συμπεριφορά και χαρακτηριστικές παράμετροι.....	55
4.2.2 Κινητική ανάλυση με τη χρήση του μοντέλου IPR.....	58
4.2.3 Κινητική ανάλυση με τη χρήση του μοντέλου DAEM.....	62
4.2.4 Σύγκριση των μοντέλων IPR και DAEM	65
4.3. Αεριοποίηση βιοεξανθρακωμάτων με διοξείδιο του άνθρακα	66
4.3.1. Θερμική συμπεριφορά και χαρακτηριστικές παράμετροι.....	66
4.3.2 Κινητική ανάλυση με τη χρήση του μοντέλου IPR.....	70
4.3.3 Κινητική ανάλυση με τη χρήση του μοντέλου DAEM.....	73
4.3.4. Σύγκριση εφαρμογής μοντέλων IPR και DAEM	78
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	80
Βιβλιογραφία.....	82
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	89

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Είναι αδιαμφισβήτητο το γεγονός ότι η ενέργεια από την απαρχή των αποικιών των πρώτων ανθρώπων αποτελεί το θεμελιώδη λίθο της ανάπτυξης του ανθρώπινου γένους. Παγκοσμίως, ενεργειακές τάσεις όπως η υψηλότερη ζήτηση και οι ολοένα και αυξανόμενες τιμές ενέργειας, οι μεγάλες οικονομικές διαφορές μεταξύ περιοχών, οι διαρθρωτικές αλλαγές στη βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου που κυριαρχείται όλο και περισσότερο από εθνικές εταιρείες, η απειλή της μη αναστρέψιμης κλιματικής αλλαγής, καθώς και η ζήτηση για ενεργειακή ασφάλεια, υπογραμμίζουν την επιτακτική ανάγκη για ταχεία μετάβαση σε ένα ενεργειακό σύστημα χαμηλών εκπομπών άνθρακα, αποδοτικό και φιλικό προς το περιβάλλον. Η αναζήτηση εναλλακτικών λύσεων ενέργειας, που αφορούν τοπικά διαθέσιμους και ανανεώσιμους πόρους είναι μία από τις κύριες αρμοδιότητες των κυβερνήσεων, των επιστημόνων και των επιχειρηματιών παγκοσμίως. Ένα συντριπτικό σύνολο ερευνών εστιάζει την προσοχή του στη βιοενέργεια, σε σχέση με άλλους τύπους ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η βιοενέργεια θεωρείται ως μια από τις σημαντικότερες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, τόσο βραχυπρόθεσμα, όσο και μελλοντικά.

Η βιομάζα κατατάσσεται ως η τέταρτη μεγαλύτερη πηγή ενέργειας μετά τον άνθρακα, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Είναι η μεγαλύτερη και η πιο σημαντική επιλογή ανανεώσιμης ενέργειας επί του παρόντος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή διαφορετικών μορφών ενέργειας. Σε συνδυασμό με άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ανεμογεννήτριες, υδροηλεκτρικά) δύναται να παρέχει μεγάλο όγκο ενεργειακών υπηρεσιών που απαιτούνται σε μια σύγχρονη κοινωνία, τόσο σε τοπικό όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο. Η αειφορία και η ευελιξία της βιομάζας είναι μεταξύ πολλών άλλων πτυχών ένα σημαντικό πλεονέκτημα, που πιστοποιεί την ενεργειακή αξία της. Επιπλέον, σε σύγκριση με άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, οι πόροι της βιομάζας είναι κοινοί και διαδεδομένοι σε όλο τον κόσμο. Επιπρόσθετα, η παγκόσμια παραγωγή βιομάζας και βιοκαυσίμων αυξάνεται ραγδαία, λόγω της αυξανόμενης τιμής των ορυκτών καυσίμων, τις αυξανόμενες περιβαλλοντικές ανησυχίες και τους προβληματισμούς σχετικά με την ασφάλεια και τη διαφοροποίηση του ενεργειακού εφοδιασμού.

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες με σκοπό τη μελλοντική ζήτηση και προσφορά της βιοενέργειας. Όπως καταδεικνύουν οι μελέτες αυτές, η βιομάζα ως

ενεργειακό προϊόν θα προσφέρει ακόμα μεγαλύτερες δυνατότητες σε πολλούς τομείς των ανθρώπινων δραστηριοτήτων για τα επόμενα τριάντα χρόνια. Η συνεχώς αυξανόμενη βελτίωση των τεχνολογιών καύσης και αεριοποίησης είναι ένα από τα κλειδιά της διεύρυνσης των δυνατοτήτων της βιομάζας.

Στα πλαίσια της βελτίωσης των τεχνολογιών θερμικής διαχείρισης της βιομάζας, αναπτύσσεται ολοένα και περισσότερο η αεριοποίηση. Η αεριοποίηση αποτελεί μια «πράσινη» τεχνολογία, η οποία έχει ως σκοπό την μετατροπή των αποβλήτων σε αέριο σύνθεσης (syngas). Η αξιοποίηση του παραπάνω αερίου γίνεται κυρίως για την παραγωγή ενέργειας.

Σαν μέσω αεριοποίησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια πληθώρα αερίων που συνίστανται από αέρα, ατμό και διοξείδιο του άνθρακα. Οι υψηλοί ρυθμοί έκλυσης θερμότητας, η μείωση της παραγόμενης τέφρας και όλα τα θετικά που συνακολουθούν εξαιτίας αυτού, καθώς και η εύκολη μεταφορά του αερίου σε κοντινές αποστάσεις, είναι ένα δείγμα από την πληθώρα των θετικών στοιχείων που φέρει η εφαρμογή της τεχνολογίας της αεριοποίησης.

Η αεριοποίηση της βιομάζας με διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί μια καινοτόμο τεχνολογία, καθώς το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα από τα σημαντικότερα αέρια των βιομηχανικών διεργασιών. Αξιοποιώντας το σαν μέσο αεριοποίησης, με σκοπό την ενεργειακή παραγωγή, ενισχύεται η βιωσιμότητα των βιομηχανιών μέσω της κυκλικής αυτής διεργασίας.

Η κινητική ανάλυση των θερμικών διεργασιών συνιστά ένα πολύτιμο εργαλείο για τους ερευνητές, καθώς είναι ένα μέσο περιγραφής του μηχανισμού της θερμικής αποσύνθεσης του υλικού που χρησιμοποιείται και παρέχει απαραίτητα δεδομένα για την προσομοίωση των διεργασιών σε μεγαλύτερη κλίμακα.

Η παρούσα διπλωματική στοχεύει στην εξέταση της θερμικής συμπεριφοράς και τον καθορισμό των κινητικών παραμέτρων της διεργασίας της πυρόλυσης και αεριοποίησης διαφόρων βιομαζικών υλικών. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν, επιλέχθηκαν σαν αντιπροσωπευτικά από σχεδόν όλα τα είδη βιομάζας και αποτελούνταν από αγροτικά υπολείμματα (υπολείμματα βάμβακος), δασικά υπολείμματα (πευκοβελόνες), ενεργειακές καλλιέργειες (ηλίανθος) και βιομηχανικά απόβλητα (πριονίδι). Επίσης δημιουργήθηκαν μίγματα αυτών με πριονίδι σε αναλογία 70:30, καθώς και προσθήκη καταλύτη CaO σε ποσότητα 10% κατά βάρος. Η εξέταση αυτή έλαβε χώρα μέσω της χρήσης δύο μοντέλων, το μοντέλο ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων (IPR) και το μοντέλο κατανεμημένης ενέργειας ενεργοποίησης (DAEM), τα οποία αναπτύχθηκαν στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και

Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν σε σύστημα διαφορικής θερμικής ανάλυσης (TG/DTG).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Θεωρητικό μέρος

2.1 Ο ρόλος της βιομάζας στην παγκόσμια παραγωγή ενέργειας

2.1.1 Είδη βιομάζας και παγκόσμιο ενεργειακό δυναμικό

Σύμφωνα με την Οδηγία 2001/77/EK της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ενσωμάτωση στο Ν. 3468/2006), ως βιομάζα ορίζεται «το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων που προέρχονται από τη γεωργία συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών ουσιών, τη δασοκομία και τις συναφείς βιομηχανίες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων». Πιο συγκεκριμένα, τα υπολείμματα αυτά δύναται να είναι αγροτικά υπολείμματα, υποπροϊόντα τα οποία προέρχονται από βιομηχανική επεξεργασία (βιομηχανικά υπολείμματα), αστικά λύματα, σκουπίδια, καθώς και φυτικές ύλες που προέρχονται είτε από φυσικά οικοσυστήματα π.χ. αυτοφυή φυτά, είτε από τεχνητές φυτείες αγροτικού ή δασικού τύπου, οι λεγόμενες ενεργειακές καλλιέργειες [1].

Ενεργειακές καλλιέργειες αναπτύχθηκαν στο πλαίσιο μιας αειφορικής γεωργικής παραγωγής. Με την ολοένα και αυξανόμενη χρήση τους, τα τελευταία χρόνια έχουν αναβαθμίσει τον αγροτικό κλάδο, καθώς αποφεύγονται οι κίνδυνοι απώλειας συγκομιδής, ενισχύεται η βιοποικιλότητα της περιοχής, εξασφαλίζεται η ορθολογικότερη χρήση του ανθρώπινου δυναμικού, όσο και η σταθερή παροχή της πρώτης ύλης. Τέλος, μειώνεται ο οικονομικός κίνδυνος από τις μεγάλες διακυμάνσεις των τιμών που έχει η βιομάζα, λόγω των ετήσιων συνθηκών ανάπτυξης και συγκομιδής της. Οι ενεργειακές καλλιέργειες διακρίνονται σε πολυετείς και ετήσιες. Τα πιο συνηθισμένα φυτά είναι το γλυκό σοργό, η ελαιοκράμβη, το καλάμι και τα ζαχαρότευτλα.

Η παραγωγή υπολειμμάτων βιομάζας και αποβλήτων παγκοσμίως, συμπεριλαμβανομένων των υποπροϊόντων της παραγωγής τροφίμων, φυτικών ινών και δασών, υπερβαίνει τα 110 EJ/έτος [80]. Το 10% αυτών χρησιμοποιείται για ενέργεια. Τα υπολείμματα που συγκεντρώνονται σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις αποτελούν σήμερα τη μεγαλύτερη εμπορικά χρησιμοποιούμενη πηγή βιομάζας. Τα υπολείμματα είναι μια ιδιαίτερα σημαντική πιθανή πηγή ενέργειας από βιομάζα σε πυκνοκατοικημένες περιοχές, όπου μεγάλο μέρος της γης χρησιμοποιείται για την παραγωγή τροφίμων. Στην πραγματικότητα, τα υπολείμματα βιομάζας παίζουν σημαντικό ρόλο σε τέτοιες περιοχές ακριβώς επειδή οι περιοχές παράγουν τόσα πολλά τρόφιμα: η φυτική

παραγωγή μπορεί να δημιουργήσει μεγάλες ποσότητες υπολειμμάτων υποπροϊόντων. Για παράδειγμα, το 1996, η Κίνα δημιούργησε υπολείμματα καλλιεργειών στο χωράφι (κυρίως καλαμπόκι, άχυρο ρυζιού και άχυρο σίτου) συν υπολείμματα γεωργικής επεξεργασίας (κυρίως φλοιοί ρυζιού, καλαμπόκι και βαγάσας) συνολικού ύψους περίπου 790 εκατομμυρίων τόνων, με αντίστοιχο ενεργειακό περιεχόμενο περίπου 11 EJ. Εάν το ήμισυ αυτού του πόρου χρησιμοποιούταν για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με απόδοση 25% (που μπορεί να επιτευχθεί σε μικρή κλίμακα σήμερα), η προκύπτουσα παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας θα ήταν περίπου το ήμισυ της συνολικής ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από τον άνθρακα στην Κίνα το 1996 [80]. Υπάρχει χρήσιμη σημαντικό δυναμικό για την ενεργειακή παροχή χρήσιμη βιομάζας με την καλλιέργεια φυτών ειδικά για αυτόν τον σκοπό. Το σενάριο μελλοντικού ενεργειακού εφοδιασμού με ένταση βιομάζας χρήσιμη Διακυβερνητικής Επιτροπής για την αλλαγή του κλίματος (IPCC) περιλαμβάνει 385 εκατομμύρια εκτάρια ενεργειακών φυτειών βιομάζας παγκοσμίως το 2050, (που ισοδυναμεί με περίπου το ένα τέταρτο χρήσιμη σημερινής φυτεμένης γεωργικής έκτασης), με τα τρία τέταρτα χρήσιμη έκτασης να βρίσκονται σε αναπτυσσόμενες χώρες. Τέτοια επίπεδα χρήσης γης για βιοενέργεια εγείρουν το ζήτημα του εντεινόμενου ανταγωνισμού με χρήσιμη σημαντικές χρήσιμη γης, ιδιαίτερα την παραγωγή τροφίμων [80].

Υπάρχουν δύο προσεγγίσεις για την παραγωγή ενεργειακών καλλιεργειών. Τα σενάρια αυτά περιλαμβάνουν την αφιέρωση μιας έκτασης αποκλειστικά για την παραγωγή τέτοιων καλλιεργειών και τον συνδυασμό της παραγωγής ενεργειακών και μη ενεργειακών καλλιεργειών, είτε στο ίδιο κομμάτι γης (αγροδασοκομία), είτε σε γειτονικά κομμάτια γης (δασοκομία αγροκτημάτων). Επειδή οι ενεργειακές καλλιέργειες απαιτούν συνήθως αρκετά χρόνια για να αναπτυχθούν πριν από την πρώτη συγκομιδή, η δεύτερη προσέγγιση έχει το πλεονέκτημα ότι παρέχει στον αγρότη ενεργειακών καλλιεργειών έσοδα από τη γη μεταξύ των συγκομιδών των ενεργειακών καλλιεργειών. Στη Σουηδία, η παραγωγή θερμικής ενέργειας από φυτείες ιτιάς ήταν επιτυχής, ενώ υπήρξε επίσης εμπειρία σε μικρής κλίμακας παραγωγή καυσόξυλου στην Ινδία, την Κίνα και αλλού. Στη Βραζιλία, οι αγροτικές δασοκομικές δραστηριότητες εμπλέκουν αγρότες μικρού βεληνεκούς στην παραγωγή υψηλής απόδοσης πρώτων υλών βιομάζας [80].

Στην Ελλάδα αξιόλογες εκτάσεις με καλλιέργεια ενεργειακών φυτών βρίσκονται στην δυτική Μακεδονία (καλλιέργεια 100 στρεμμάτων ελαιοκράμβης), στην ανατολική Μακεδονία (εκτεταμένη καλλιέργεια ηλίανθου), καθώς και στην Θράκη (ρίκινος). Τέλος, ενεργειακή καλλιέργεια για την παραγωγή βιοντίζελ είναι και το βαμβάκι, το οποίο καλλιεργείται σε

μεγάλη έκταση στην Θεσσαλία και στα διαμερίσματα της Μακεδονία και Θράκης. Οι αποδόσεις είναι γύρω στα 79 kg/στρέμμα για την ξερική καλλιέργεια του ηλίανθου, 80 kg/στρέμμα για την ξερική καλλιέργεια της ελαιοκράμβης και 20 kg/στρέμμα για το βαμβάκι. Οι αποδόσεις σε παραγωγή βιοντίζελ ανα στρέμμα είναι για τον ηλίανθο έως και 75 lt/στρέμμα, ενώ για την ελαιοκράμβη μέχρι και 90 lt/στρέμμα. Το καλαμπόκι χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοαιθανόλης με απόδοση 350-400 lt/στρέμμα, τα ζαχαρότευτλα με απόδοση 450-500 lt/στρέμμα και το γλυκό σόργο με απόδοση 500-550 lt/στρέμμα [2].

Αγροτικά υπολείμματα

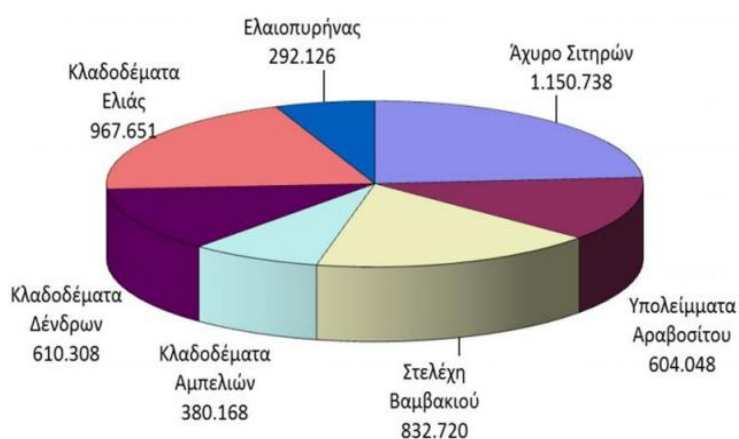
Τα υπολείμματα των γεωργικών καλλιεργειών, τα οποία περιλαμβάνουν τους μίσχους και τα φύλλα, είναι άφθονα, ποικίλα και ευρέως κατανεμημένα. Παραδείγματα αγροτικών υπολειμμάτων περιλαμβάνουν το καλαμπόκι (μίσχοι, φύλλα, φλοιοί και στάχυα), άχυρο σίτου, άχυρο βρώμης, άχυρο κριθαριού, άχυρα σόργου και άχυρο ρυζιού.

Η πώληση αυτών των υπολειμμάτων σε ένα τοπικό βιοδιυλιστήριο αντιπροσωπεύει μια ευκαιρία για τους αγρότες να δημιουργήσουν πρόσθετο εισόδημα. Δυστυχώς, στην Ελλάδα δεν παρατηρούνται συστηματικές καταμετρήσεις του ενεργειακού δυναμικού της διαθέσιμης βιομάζας από αγροτικά υπολείμματα.

Από πρόσφατη απογραφή, έχει εκτιμηθεί ότι το σύνολο της άμεσα διαθέσιμης βιομάζας στην Ελλάδα συνίσταται από 7.500.000 περίπου τόνους υπολειμμάτων γεωργικών καλλιεργειών (Πίνακας 2.1) (σιτηρών, αραβόσιτου, βαμβακιού, καπνού, ηλίανθου, κλαδοδεμάτων, κληματίδων, πυρηνόξυλου κ.ά., όπου η ενέργεια τους ανέρχεται σε πάνω από 1.7Mtoe, ενώ το τεχνικά διαθέσιμο δυναμικό των γεωργικών υπολειμμάτων (τόνοι ξηρής ουσίας) όπως υπολογίζεται από την Ελληνική Στατιστική Υπηρεσία ανέρχεται σε 49 MT ξηρής ουσίας ανα έτος. Τα κύρια γεωργικά υπολείμματα σύμφωνα με την Εικόνα 2.1 προέρχονται κυρίως από κλαδοδέματα ελιάς, ελαιοπυρήνα, άχυρο σιτηρών, κλαδοδέματα δέντρων κ.α. [3]. Η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί σε ενεργειακό δυναμικό περίπου 99 PJ/year ή 27.7 TWh. Το εκτιμώμενο δυναμικό ανέρχεται επομένως σε πάνω από 1.7Mtoe.

Πίνακας 2.1: Εκτίμηση δυναμικού αγροτικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα [72]

	Ποσότητα (t η ha)	Υπόλειμμα (t)	Μέση διαθεσιμότητα	Ενέργεια (Mtoe)
Δημητριακά (σύνολο, t)	$4.55 \cdot 10^6$	$5.05 \cdot 10^6$	0.53	
Ηλίανθος (t)	$2.18 \cdot 10^5$	$1.36 \cdot 10^5$	0.53	
Ελαιοκράμβη (t)	$1.38 \cdot 10^3$	$4.18 \cdot 10^2$	0.53	
Αμπελώνες (ha)	$1.26 \cdot 10^5$	$1.89 \cdot 10^5$	0.53	
Ελιές (ha)	$7.05 \cdot 10^5$	$1.37 \cdot 10^6$	0.53	
Σπόροι βαμβακιού (ha)	$7.97 \cdot 10^5$	$1.59 \cdot 10^6$	0.53	
Σύνολο		$8.35 \cdot 10^6$	$4.42 \cdot 10^6$	1.7



Εικόνα 2.1: Τεχνικά διαθέσιμο δυναμικό γεωργικών υπολειμμάτων στον Ελλαδικό χώρο [4].

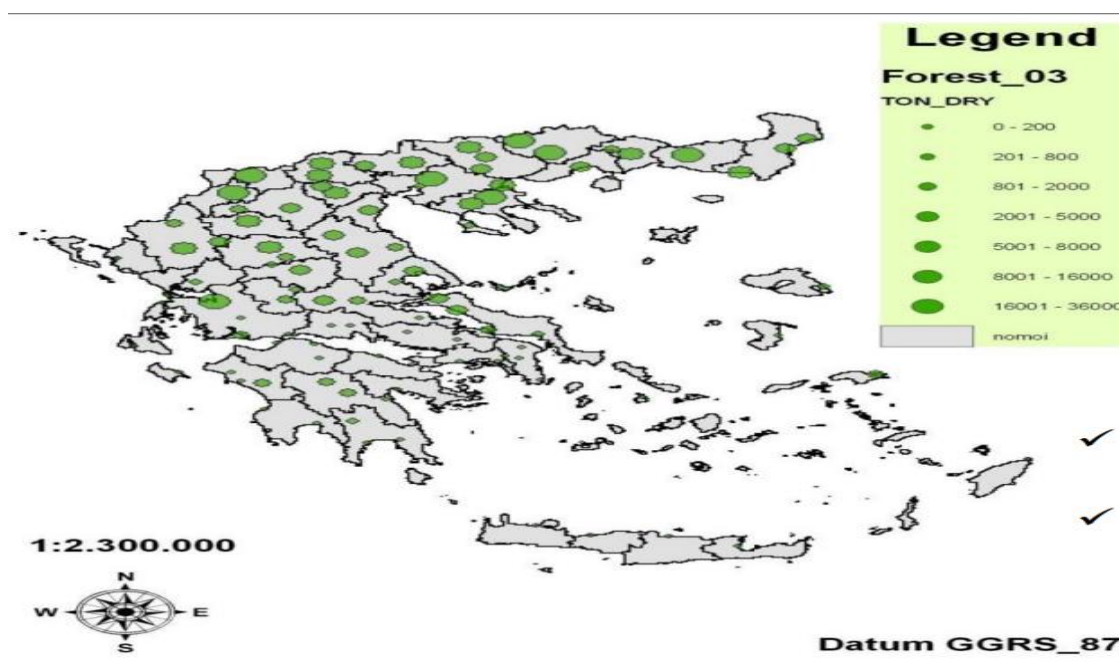
Δασικά υπολείμματα

Τα δασικά υπολείμματα αποτελούνται από υπολείμματα καλλιέργειας των δασών υλοτομία και καυσόξυλα. Η παραγωγή υπολειμμάτων (roundwood), στον Ελλαδικό χώρο εκτιμήθηκε για το έτος 2013 στα $1196 \cdot 10^3 \text{ m}^3$ [5]. Το τεχνικά διαθέσιμο δυναμικό των δασικών υπολειμμάτων αντιστοιχεί σε περίπου 410000 τόνους ξηρής ουσίας ανά έτος και ενεργειακό δυναμικό περίπου 7.7 PJ/έτος δηλαδή 2.1 TWh [6]. Η κατανομή του δυναμικού στον Ελληνικό χώρο παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.2.

Βιομηχανικά απόβλητα

Σύμφωνα με την οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης 91/271/ΕΟΚ, τα βιομηχανικά απόβλητα αποτελούνται από απόβλητα, τα οποία δεν είναι οικιακά λύματα ή όμβρια ύδατα και απορρίπτονται από χώρους και κτήρια που είναι σχεδιασμένα για βιομηχανική-εμπορική δραστηριότητα. Τα απόβλητα αυτά δεν έχουν περιορισμό στη σύστασή τους, δηλαδή μπορεί να είναι στερεά, υγρά είτε αέρια και η διαχείρισή τους περιλαμβάνεται σε σχετική νομοθεσία.

Στις μέρες μας, τη μεγαλύτερη πηγή βιομάζας αποτελούν τα υπολείμματα από βιομηχανικές μονάδες επεξεργασίας ξύλου, υπό την μορφή φλοιών, και ροκανιδιών πριονιστηρίων. Στην Ελλάδα, το θεωρητικό δυναμικό προερχόμενο από αγροτοβιομηχανίες ανέρχεται σε 0.6 εκ. τόνους ξηρής ουσίας το χρόνο και το αντίστοιχο ενεργειακό δυναμικό σε 5PJ/year [7].



Εικόνα 2.2: Τεχνικά διαθέσιμο δυναμικό δασικής ξυλείας στην Ελλάδα [6].

Δημοτικά-αστικά απόβλητα

Τα δημοτικά στερεά απόβλητα στην Ελλάδα ανήλθαν σε 5.3 Mtoe το έτος 2018 [8]. Με βάση τον ευρωπαϊκό οργανισμό περιβάλλοντος για τη διαχείριση των οικιακών αποβλήτων στα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η Ελλάδα κατέχει μια από τις πρώτες θέσεις στην μεταφορά σκουπιδιών σε χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων (XYTA) σε ποσοστό μάλιστα 85 %, σε αντίθεση με λοιπές ευρωπαϊκές χώρες που το 40% των αποβλήτων καταλήγει για ανακύκλωση και κομποστοποίηση.

Οι μονάδες βιοαερίου στην Ελλάδα δεν είναι τόσο διαδεδομένες, όσο σε λοιπές Ευρωπαϊκές χώρες (Γερμανία, Ιταλία). Γεγονός αποτελεί ότι τα έργα ενεργειακής αξιοποίησης βιοαερίου, που βρίσκονται σε λειτουργία στον Ελλαδικό χώρο, είναι 30 και έχουν συνολική εγκατεστημένη ισχύ 59.67 MW. Τα 31.2 MW προέρχονται από χώρους υγειονομικής ταφής (XYTA) και 14.8 MW από βιολογικούς καθαρισμούς [9].

Ζωικά απόβλητα

Καθώς η Ελλάδα είναι κατεξοχήν κτηνοτροφική χώρα, η παραγωγή ζωικών αποβλήτων είναι μεγάλη, με τη μεγαλύτερη ποσότητα να προέρχεται από πουλικά και πρόβατα [10].

Τα ζωικά απόβλητα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες. Τα απόβλητα που προέρχονται από την κοπριά των ζώων και τα απόβλητα που αποτελούν υπολείμματα από τις βιομηχανίες παραγωγής κρέατος.

Η συνήθης πρακτική της κοπριάς είναι η άμεση χρήση της ως λίπασμα από τους αγρότες ενώ δύναται και η παραγωγή βιοαερίου μέσω αναερόβιας χώνευσης. Εκτιμήσεις υπολογίζουν το ετήσιο ενεργειακό δυναμικό από την κοπριά να ανέρχεται σε 13.9 Mt με ενεργειακό ισοδύναμο στα 1.2Mtoe. Είναι αξιοσημείωτο ότι η παραγωγή βιοαερίου είναι ικανή να υποστηριχθεί μόνο από μεσαίες-μεγάλης κλίμακας μονάδες, έτσι ώστε η παροχή της πρώτης ύλης να είναι συνεχής και αδιάλειπτη [10].

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν κόκαλα, δέρμα, ιστοί ζώων και άλλα τα οποία δεν προορίζονται για χρήση. Λόγω του κινδύνου μετάδοσης μολυσματικών ασθενειών διαμέσου των πρώτων υλών, είναι πολύ αυστηρή η νομοθεσία η οποία θεσπίζει την καύση των προϊόντων αυτών για την εξάλειψη των παθογόνων μικροοργανισμών και για την παραγωγή ενέργειας.

Στην Ελλάδα, το δυναμικό παραγωγής ζωικών παραπροϊόντων ανέρχεται σε 268000t εκ των οποίων πάνω από το 50% (151000t) διατίθενται για καύση [10].

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η εκτίμηση του δυναμικού της βιομάζας είναι μια δυσχερής και πολύπλοκη διαδικασία, καθώς εξαρτάται από πολλούς παράγοντες (βιολογικούς, τεχνοοικονομικούς, κοινωνικούς). Επιπροσθέτως εξαιτίας της ποικιλομορφίας των γεωργικών καλλιεργειών, της αδυναμίας από τους αρμόδιους φορείς για αδιάκοπη ενημέρωση, της πολυπλοκότητας των χρήσεων της βιομάζας τόσο γεωργικά όσο και βιομηχανικά, όπως και λόγω της ελλιπούς ανάπτυξης πρότυπων μεθοδολογιών υπολογισμού των πρώτων υλών, η καταγραφή του δυναμικού της βιομάζας καθίσταται ακόμα πιο δύσκολη.

2.1.2 Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά

Η παραγωγή ενέργειας από βιομάζα, τόσο στερεών όσο και υγρών και αέριων καυσίμων, δύναται να επιτευχθεί μέσω διαφόρων διεργασιών. Το είδος του βιοκαυσίμου, τα φυσικά του χαρακτηριστικά και η χημική του σύνθεση επηρεάζουν τη συνολική διεργασία χρησιμοποίησης της βιομάζας (παροχή καυσίμου, σύστημα μετατροπής, στερεά απόβλητα και αέριες εκπομπές). Τα χαρακτηριστικά και η ποιότητα της βιομάζας ως καύσιμο κυμαίνονται σε ένα μεγάλο εύρος, εξαρτώμενα κυρίως από τον τύπο της βιομάζας και την προεπεξεργασία την οποία αυτή έχει δεχτεί [1].

Παρακάτω γίνεται αναφορά των πιο σημαντικών φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών της βιομάζας, καθώς και των επιδράσεων που αυτά έχουν στην διαδικασία μετατροπής.

Αναμφισβήτητα, οι δύο πιο σημαντικές φυσικές ιδιότητες της βιομάζας, ανεξάρτητα από τη διαδικασία μετατροπής της, είναι το μέγεθος των σωματιδίων και η περιεκτικότητα σε υγρασία.

Πρακτικά, όλες οι μέθοδοι μετατροπής απαιτούν κάποιο βαθμό μείωσης μεγέθους. Οι διαδικασίες βιοχημικής μετατροπής μπορούν να δεχτούν ένα μεγαλύτερο εύρος μεγεθών σωματιδίων και το τελικό μέγεθος που απαιτείται τείνει να εξαρτάται από το χρησιμοποιούμενο σύστημα επεξεργασίας [11,12]. Αναφορικά με τις θερμοχημικές διεργασίες, η υδροθερμική υγροποίηση (παραγωγή βιοελαίου) είναι πολύ πιο ευαίσθητη στο μέγεθος των σωματιδίων, λόγω των υψηλών ρυθμών θέρμανσης στα υγρά μέσα [13], για αυτό το λόγο απαιτείται σημαντική μείωση του μεγέθους για την άντληση λάσπης βιομάζας σε ένα συνεχές σύστημα [14]. Η πυρόλυση χρησιμοποιεί σωματίδια μικρότερα από 0,5 mm, επειδή τα μικρά σωματίδια αυξάνουν την απόδοση και έχουν υψηλότερους ρυθμούς θέρμανσης [15]. Το βέλτιστο μέγεθος των σωματιδίων της καύσης είναι συχνά μεγαλύτερο και ποικίλλει για διαφορετικούς τύπους βιομάζας σε περίπου 6 mm για το άχυρο, 4 mm για τους μίσχους και 2-4 mm για το ξύλο [15].

Ενώ το μέγεθος των σωματιδίων είναι προφανώς σημαντικό, άλλοι έχουν υποστηρίξει ότι η περιεκτικότητα σε υγρασία είναι πιθανώς η πιο προβληματική ιδιότητα που επηρεάζει την προμήθεια πρώτης ύλης και τις λειτουργίες βιοδιωλισμού. Η υγρασία αυξάνει τους ρυθμούς θέρμανσης κατά την προεπεξεργασία βιολογικής μετατροπής με ατμό [16], μειώνει την ποιότητα του βιοελαίου κατά τη θερμοχημική μετατροπή [17] και προκαλεί χαμηλή θερμική απόδοση στις διαδικασίες καύσης [18].

Εκτός από το μέγεθος των σωματιδίων και την περιεκτικότητα σε υγρασία, άλλες φυσικές ιδιότητες που παρουσιάζουν ενδιαφέρον περιλαμβάνουν τη χύδην πυκνότητα, τις ελαστικές ιδιότητες και τη μικροδομή. Η χύδην πυκνότητα έχει ισχυρή επίδραση στο κόστος μεταφοράς και χειρισμού (οι χαμηλότερες πυκνότητες αυξάνουν σημαντικά το κόστος μεταφοράς) και οι ελαστικές ιδιότητες/μικροδομή μπορούν να αυξήσουν τη συμπιεστότητα και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων σε στενά σημεία ροής.

Οι χημικές ιδιότητες της βιομάζας έχουν επίσης μεγάλη επίδραση στην καλύτερη διαδικασία μετατροπής και στην ποιότητα του τελικού προϊόντος. Τα τρία κύρια χημικά συστατικά που ενδιαφέρουν για τη μετατροπή της βιομάζας είναι (α) η περιεκτικότητα σε τέφρα (β) τα πτητικά συστατικά και (γ) η λιγνίνη.

Η υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα έχει αρνητική επίδραση στη μετατροπή της βιομάζας, μειώνοντας την αποτελεσματικότητα της προεπεξεργασίας και αυξάνοντας τα λειτουργικά προβλήματα και τη ρύπανση σε θερμοχημικές διεργασίες όπως υδροθερμική υγροποίηση (HTL) [19], πυρόλυση [20] και καύση [21]. Ωστόσο, υπάρχουν διάφορες στρατηγικές για την απομάκρυνση της τέφρας.

Τα πτητικά συστατικά αντιπροσωπεύονται γενικά από αέρια όπως CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , C_xH_y και φουράνια. Το κλάσμα φουρανίου των πτητικών μπορεί να μειώσει την αποτελεσματικότητα της ζύμωσης σε βιολογικές διεργασίες [22] και να υποβαθμίσει το ενεργειακό περιεχόμενο και την σταθερότητα στα βιοέλαια που παράγονται από θερμοχημικές διεργασίες [23].

Η λιγνίνη, από την άλλη πλευρά, μπορεί να έχει ποικίλα αποτελέσματα στη μετατροπή της βιομάζας ανάλογα με τη διαδικασία που επιλέγεται. Η λιγνίνη γενικά έχει αρνητική επίδραση στην παραγωγή αιθανόλης, εμποδίζοντας την πρόσβαση των ενζύμων στην κυτταρίνη [24], αλλά μπορεί να αυξήσει τις αποδόσεις ελαίου για πυρόλυση [25] και τις τιμές της θερμογόνου δύναμης [26] κατά τη θερμοχημική μετατροπή.

2.1.3 Τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης

Η βιομάζα δύναται να αξιοποιηθεί με ποικίλους τρόπους, με διαφορετικό κόστος και διαφορετικές αποδόσεις, αναλόγως της προέλευσης της. Η συνήθης μέθοδος μετατροπής της λιγνοκυτταρούχου βιομάζας (αγροτικά, δασικά, ζωικά) είναι η θερμοχημική μετατροπή της, που περιλαμβάνει την καύση, την πυρόλυση και την αεριοποίηση, ενώ για τα απόβλητα εφαρμόζεται η βιοχημική μετατροπή, που περιλαμβάνει την αναερόβια χώνευση και την αλκοολική ζύμωση.

Καύση

Η καύση της βιομάζας συνίσταται στην ταχεία χημική αντίδραση μεταξύ της βιομάζας και του οξυγόνου, στην απελευθέρωση ενέργειας και τον ταυτόχρονο σχηματισμό των τελικών προϊόντων της οξείδωσης της οργανικής ύλης (CO_2 , H_2O) [27]. Η ποσότητα της θερμότητας που παράγεται ποικίλλει ανάλογα με το είδος, το κλίμα και άλλους παράγοντες, αλλά γενικότερα αποδίδονται περίπου 20 MJ/kg ενέργειας ανά ξηρό κιλό βιομάζας, ποσότητα ικανή για παραγωγή ατμού, θερμότητας, ηλεκτρικής ενέργειας και συμπαραγωγή θερμότητας-ηλεκτρισμού.

Οι κυριότερες τεχνολογίες καύσης που εφαρμόζονται είναι οι εξής:

Αμιγής καύση : χρησιμοποιείται κυρίως σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης καθώς και σε καυστήρες κονιοποιημένου καυσίμου.

Μεικτή καύση : η μεικτή καύση περιλαμβάνει το συνδυασμό καύσης βιομάζας και γαιάνθρακα σε καυστήρες συμβατικών καυσίμων. Η συν-καύση βιομάζας έχει θετικές συνέπειες στη μείωση των εκπομπών NO_x , SO_x . Έχει παρατηρηθεί μείωση εκπομπής SO_2 έως και 75%. Το μεγαλύτερο μέρος του αζώτου στη βιομάζα μετατρέπεται σε προϊόντα αμμωνίας (NH_3) κατά την καύση. Τέλος η έκλυση των πτητικών οργανικών ενώσεων, καθώς και των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων δύναται να μειωθεί και αυτή.

Υπάρχουν 3 τρόποι συν-καύση που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες: (α) η άμεση συν-καύση, (β) έμμεση συν-καύση (γ) παράλληλη συν-καύση [1].

Πυρόλυση

Η διαδικασία της πυρόλυσης της οργανικής ύλης είναι πολύ περίπλοκη και αποτελείται από ταυτόχρονες και διαδοχικές αντιδράσεις, όταν το οργανικό υλικό θερμαίνεται σε μη αντιδραστική ατμόσφαιρα. Σε αυτή τη διαδικασία: η θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών στη βιομάζα ξεκινά από τους 350°C - 550°C και φτάνει μέχρι τους 700°C - 800°C απουσία αέρα/οξυγόνου. Οι μακριές αλυσίδες άνθρακα, υδρογόνου και οξυγόνου, διασπώνται σε μικρότερα μόρια με τη μορφή αερίων, συμπυκνωμάτων ατμών (πίσσες και έλαια) και μόνιμο άνθρακα υπό συνθήκες πυρόλυσης. Ο ρυθμός και η έκταση της αποσύνθεσης του καθενός από αυτά τα συστατικά εξαρτάται από τις παραμέτρους διεργασίας της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα. Ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας, η πυρόλυση μπορεί να ταξινομηθεί σε τρεις κατηγορίες : (α) συμβατική, (β) γρήγορη, (γ) αστραπιαία (flash) πυρόλυση [28].

Τα τρία κύρια προϊόντα που λαμβάνονται από τη διαδικασία της πυρόλυσης είναι το εξανθράκωμα, τα μόνιμα αέρια και οι ατμοί που σε θερμοκρασία περιβάλλοντος συμπυκνώνονται σε ένα σκούρο καφέ, παχύρευστο υγρό (πίσσα). Η μέγιστη παραγωγή του υγρού λαμβάνει χώρα στους 300°C και 500°C . Αυτό συμβαίνει διότι διαφορετικές αντιδράσεις συμβαίνουν σε διαφορετικές θερμοκρασίες στις διεργασίες πυρόλυσης. Κατά συνέπεια, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, μόρια που υπάρχουν στο υγρό και το υπολειπόμενο στερεό διασπώνται για να παράγουν μικρότερα μόρια τα οποία εμπλουτίζουν το αέριο κλάσμα.

Τα προϊόντα από τις διεργασίες πυρόλυσης εξαρτώνται επίσης σε μεγάλο βαθμό από την περιεκτικότητά τους σε νερό. Η βιομάζα παράγει μεγάλες ποσότητες συμπυκνωμένου νερού στην υγρή φάση. Αυτό συμβάλλει στην εξαγωγή υδατοδιαλυτών ενώσεων από την αέρια φάση και την πίσσα και επομένως καταλήγει σε μεγαλύτερη μείωση των αερίων και στερεών προϊόντων.

Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση είναι η διαδικασία κατά την οποία η στερεή βιομάζα μετατρέπεται μέσω θερμικής αποσύνθεσης σε αέριο, με χρήση ενός οξειδωτικού μέσου, όπως ο αέρας, το οξυγόνο, ο ατμός ή το διοξείδιο του άνθρακα. Οι θερμοκρασίες στις οποίες λαμβάνει χώρα η διεργασία είναι 800°C - 1100°C [1]. Ο συνδυασμός της αεριοποίησης της βιομάζας με τουρμπίνες αερίου και ατμού μπορεί να προσφέρει ένα σύγχρονο, αποδοτικό και καθαρό σύστημα βιομάζας για

την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας. Μια σειρά από μικρής έως μεγάλης κλίμακας συστήματα αεριοποίησης βιομάζας, ενσωματωμένα με εξοπλισμό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας αναπτύσσονται και διατίθενται στο εμπόριο.

2.2 Διεργασίες αεριοποίησης της βιομάζας

2.2.1 Βασικές αρχές

Η θερμοχημική επεξεργασία της βιομάζας παράγει αέρια, υγρά και στερεά προϊόντα και προσφέρει ένα μέσο για παραγωγή χρήσιμων αερίων και υγρών καυσίμων. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, αεριοποίηση της βιομάζας καλείται η μετατροπή του οργανικού τμήματος του στερεού πρωτογενούς υλικού σε αέριο με θέρμανση και με την παρουσία ενός οξειδωτικού μέσου (αέρας, οξυγόνο, ατμός, CO, CO₂) και λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες. Η αεριοποίηση είναι μία καθαρή τεχνολογία, η οποία προσφέρει τη δυνατότητα μετατροπής καυσίμων που περιέχουν άνθρακα, σε αέριο σύνθεσης και άλλα ενεργειακά πολύτιμα προϊόντα, με τρόπο φιλικό προς το περιβάλλον και υψηλή απόδοση [1].

Η διεργασία αεριοποίησης της βιομάζας βασίζεται σε τρία διαδοχικά στάδια για όλους τους αεριοποιητές: Στην ξήρανση προκειμένου να γίνει η αφαίρεση της υγρασίας από τη βιομάζα, στη θερμική αποσύνθεση (πυρόλυση και καύση) η οποία περιλαμβάνει την αποπτητικοποίηση της βιομάζας σε υψηλές θερμοκρασίες και στην δημιουργία του εξανθρακώματος και των αερίων ακολουθούμενη από την αεριοποίηση του εξανθρακώματος, όπου το στερεό υπόλειμμα αντιδρά με μέσο αεριοποίησης και παράγει τα τελικά προϊόντα που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Το αέριο που παράγεται αποτελείται από μονοξείδιο του άνθρακα (CO), υδρογόνο (H₂), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), μεθάνιο (CH₄) και άζωτο (N₂) (εάν χρησιμοποιείται αέρας ως οξειδωτικό μέσο) και περιέχει ακαθαρσίες, όπως μικρά σωματίδια άνθρακα, τέφρα, πίσσα και έλαιο. Το στερεό υπόλειμμα αποτελείται από τέφρα (κυρίως από τα οξείδια του Ca, K, Na, Mg, και Si). Η τέφρα της βιομάζας έχει σημείο τήξης περίπου 1000°C. Είναι σημαντικό να διατηρείται η θερμοκρασία λειτουργίας κάτω από αυτή τη θερμοκρασία, για να αποφευχθεί η πυροσυσσωμάτωση της τέφρας και η σκωρίαση. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 1300°C, η τέφρα είναι πιθανόν να λιώσει και μπορεί να απομακρυνθεί υπό τη μορφή ρευστού.

Παρακάτω περιγράφονται οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την διαδικασία της αεριοποίησης.

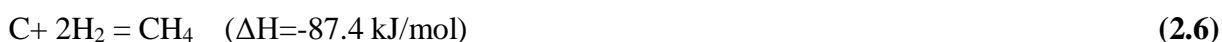
Ετερογενείς αντιδράσεις – Καύση εξανθρακώματος :



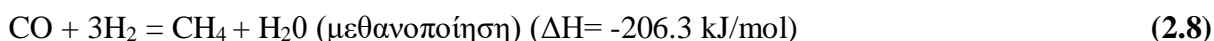
Ετερογενείς αντιδράσεις – Πυρόλυση εξανθρακώματος:



Ετερογενείς αντιδράσεις – Αεριοποίηση εξανθρακώματος:



Ομογενείς αντιδράσεις – αντιδράσεις αέριας φάσης :



Όσον αφορά τις παραπάνω αντιδράσεις ισχύει ότι :

Οι αντιδράσεις (2.1), (2.2) οι οποίες είναι αντιδράσεις κατανάλωσης οξυγόνου προχωρούν γρήγορα και ολοκληρώνονται σε αντίθεση με τις αντιδράσεις (2.4) και (2.5), οι οποίες δεν φτάνουν σε ισορροπία. Σε αυτές τις αντιδράσεις, με την αύξηση της θερμοκρασίας ευνοείται ο σχηματισμός των τελικών προϊόντων, ενώ με την αύξηση της πίεσης η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αντιδρώντα. Αναφορικά με τις αντιδράσεις μεθανοποίησης, η αύξηση της πίεσης ευνοεί τον σχηματισμό των τελικών προϊόντων, σε αντίθεση με την αντίδραση μετάπτωσης ύδατος, η οποία δεν επηρεάζεται από τις μεταβολές της πίεσης.

Επίδραση των ιδιοτήτων της πρώτης ύλης

Οι υδρατμοί είναι απαραίτητο συστατικό κατά την αεριοποίηση. Ωστόσο, η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία της πρώτης ύλης έχει δυσμενή επίδραση στη θερμική ισορροπία της αντίδρασης. Η χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα βελτιώνει τη θερμική ισορροπία, μειώνει την απόφραξη και την απώλεια άνθρακα στα υπολείμματα, και μειώνει τα προβλήματα

λειτουργίας λόγω πυροσυσσωμάτωσης και σκωρίασης. Η πυροσυσσωμάτωση και η σκωρίαση εξαρτώνται από τον αεριοποιητή, τη θερμοκρασία και στην περίπτωση της βιομάζας συχνά σχετίζονται με την παρουσία αλκαλίων, τα οποία έχουν το χαμηλότερο σημείο τήξης μεταξύ των συστατικών τέφρας.

Ένα άλλο στοιχείο που επηρεάζει άμεσα τον ρυθμό θερμότητας και μεταφοράς μάζας στον αεριοποιητή είναι το μέγεθος των σωματιδίων. Επιπλέον, στοιχεία όπως το θείο και το χλώριο οδηγούν στο σχηματισμό διαβρωτικού αερίου, το οποίο περιέχει H_2S και HCl . Τα αλκαλικά μέταλλα είναι επίσης μια σημαντική ανησυχία όσον αφορά τη διάβρωση, ειδικά όταν συνδυάζονται με θείο. Το άζωτο της πρώτης ύλης οδηγεί στο σχηματισμό αμμωνίας (NH_3), το οποίο μπορεί να λειτουργήσει ως κύρια πηγή NO_x εκπομπών κατά την καύση σε κινητήρες ή αεριοστρόβιλους.

Επίδραση των παραμέτρων λειτουργίας

Η θερμοκρασία λειτουργίας θα καθορίσει την ισορροπία σύνθεσης του αερίου. Οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας αυξάνουν σε διαφορετικούς βαθμούς τον ρυθμό των χημικών και φυσικών φαινομένων. Η θερμοκρασία του αεριοποιητή πρέπει να είναι αρκετά υψηλή ώστε να παράγει μη συμπυκνώσιμη πίσσα, προκειμένου να αποφευχθούν τα προβλήματα στον εξοπλισμό. Η συμπυκνώσιμη πίσσα πρέπει να αποφεύγεται εάν το αέριο προϊόν προορίζεται για χρήση σε κινητήρα ή αεριοστρόβιλο. Υπερβολικά υψηλές θερμοκρασίες ($400^\circ C$) δύναται να οδηγήσουν σε πυροσυσσωμάτωση τέφρας και σκωρίασης. Επιπλέον, υψηλές πιέσεις λειτουργίας αυξάνουν τον απόλυτο ρυθμό της αντίδρασης και τη μεταφορά θερμότητας και μάζας, μετατοπίζοντας τη σύνθεση ισορροπίας του αερίου υπέρ του CH_4 και CO_2 .

Τύποι αεριοποίησης

Οι τύποι της αεριοποίησης διακρίνονται τόσο ως προς τον τρόπο με τον οποίο παρέχεται η θερμότητα, όσο και ως προς το μέσο αεριοποίησης. Διακρίνονται δύο τύποι αεριοποίησης με βάση τον τρόπο με τον οποίο παρέχεται η θερμότητα : την απευθείας αεριοποίηση θερμού αέρα-οξυγόνου και την έμμεσα θερμαινόμενη αεριοποίηση.

Στην πρώτη περίπτωση, μέρος της πρώτης ύλης καίγεται μέσω του εκχυόμενου παράγοντα αεριοποίησης, παρέχοντας την απαραίτητη θερμότητα για τη συνέχιση της διαδικασίας. Η αεριοποίηση του αέρα οδηγεί στη δημιουργία αερίου, το οποίο είναι πλούσιο σε περιεκτικότητα

αζώτου (50-65%) και σχετικά χαμηλό σε θερμογόνο δύναμη (4-8MJ/Nm³). Τύποι αεριοποίησης αέρα είναι συνήθως αεριοποιητές μικρής κλίμακας.

Η αεριοποίηση με μέσο τη χρήση οξυγόνου, είναι πιο κοστοβόρα λόγω της ανάγκης ύπαρξης μιας μονάδας παραγωγής οξυγόνου. Το αέριο όμως που παράγεται έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε άζωτο και μέτρια θερμογόνο δύναμη.

Αναφορικά με τους έμμεσα θερμαινόμενους αεριοποιητές, δεν απαιτείται η εισροή αέρα ή οξυγόνου καθώς η θερμότητα παράγεται στο εξωτερικό μέρος του αεριοποιητή. Το υλικό της κλίνης θερμαίνεται σε ξεχωριστό αντιδραστήρα μέσω της καύσης του άνθρακα, όπως στη διαδικασία Battelle ή η θερμότητα παράγεται μέσω παλμικών δονήσεων σε καυστήρες και μεταφέρεται μέσω σωληνώσεων στην κλίνη, όπως στη διαδικασία MTCL. Οι έμμεσα θερμαινόμενοι αεριοποιητές παράγουν μέτριας θερμιδικής αξίας αέριο και ατμό. Σε περιπτώσεις όπου η αραίωση του προϊόντος αερίου με άζωτο μπορεί να έχει δυσμενείς επιπτώσεις κατά τη χρήση του, χρησιμοποιείται η έμμεσα θερμαινόμενη αεριοποίηση, είτε η αεριοποίηση με οξυγόνο.

Συστήματα Αεριοποίησης

Με βάση το σχεδιασμό του αντιδραστήρα, οι αεριοποιητές διακρίνονται στις εξής κατηγορίες

- Αεριοποιητές σταθερής κλίνης, οι οποίοι περιλαμβάνουν τέσσερις υποκατηγορίες: ανοδικής, καθοδικής, διασταυρούμενης ροής και ανοικτού πυρήνα.
- Αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης, οι οποίοι διακρίνονται σε αεριοποιητές που λειτουργούν υπό ατμοσφαιρική πίεση και αεριοποιητές που λειτουργούν υπό αυξημένη πίεση
- Αεριοποιητές παρασυρόμενης κλίνης
- Άλλοι σχεδιασμοί αεριοποιητών βιομάζας αποτελούν οι αντιδραστήρες περιστρεφόμενης καμίνου, αντιδραστήρες τύπου κυκλώνα και αντιδραστήρες τύπου δίνης.

Οι αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης με κυκλοφορία αέρα είναι ενδιαφέρον να τεθούν προς περαιτέρω ανάλυση, γιατί παράγουν καλής ποιότητας, χαμηλής θερμογόνου αξίας αέριο (4–6 MJ/Nm³) [1]. Κατέχουν μια πολύ υψηλή απόδοση μετατροπής άνθρακα, επιτρέποντας παράλληλα υψηλή χωρητικότητα, καλή ανοχή σε διάφορες ποιότητες αερίου και αξιόπιστη

λειτουργία. Οι υψηλές και ομοιογενώς κατανεμημένες θερμοκρασίες και η χρήση συγκεκριμένων υλικών στην κλίνη όπως ο δολομίτης, ευνοούν την πυρόλυση της πίσσας. Επιτυχής πυρόλυση πίσσας επιτυγχάνεται επίσης με τη χρήση δευτερεύουσας κυκλοφορίας ρευστοποιημένης κλίνης. Ο έλεγχος του θείου γίνεται ευκολότερος, λόγω της σημαντική μείωσης που μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη ασβεστόλιθου ή δολομίτη στην κλίνη αεριοποίησης [1]. Ωστόσο, οι πρώτες ύλες βιομάζας περιέχουν πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο. Η υψηλή ταχύτητα του ρευστού συμπαρασύρει μεγάλες ποσότητες στερεών, με το αέριο προϊόν να ανακυκλώνεται πίσω στον αεριοποιητή μέσω των κυκλώνων. Η μετατροπή του άνθρακα στην αεριοποίηση ρευστοποιημένης κλίνης δύναται να φτάσει σε ποσοστό 98%.

Ένας αεριοποιητής ρευστοποιημένης κλίνης αποτελείται από έναν θάλαμο πλήρωσης με διανομέα αερίου, με πυρίμαχη επένδυση χαλύβδινο κέλυφος, που περικλείει την κοκκώδη κλίνη και μια συσκευή τροφοδοσίας. Το υλικό της κλίνης αποτελείται από ένα καθαρό και διαβαθμισμένο κλάσμα, το οποίο είναι ανθεκτικό στη θερμότητα. Παράδειγμα τέτοιων υλικών είναι η άμμος, η αλουμίνα, ο ασβεστόλιθος, ο δολομίτης ή η ιπτάμενη τέφρα. Ρευστοποιείται από το ανοδικό ρεύμα του παράγοντα αεριοποίησης που ανεβαίνει σε μορφή φυσαλίδων, και η συνεχής κίνηση προκαλεί ανάμιξη των στερεών, που καταλήγει σε μια αρκετά ομοιόμορφα κατανεμημένη θερμοκρασία [1].

Οι υψηλές επιφανειακές ταχύτητες του αερίου προκαλούν την παράσυρση των στερεών σωματιδίων, που οδηγούν σε σχέδιο κλίνης ανακυκλοφορίας. Η σύνθεση του αερίου και οι τιμές θέρμανσης δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ της υπό πίεση και της ατμοσφαιρικής λειτουργίας για παρόμοιες θερμοκρασίες λειτουργίας. Το αέριο ($4\text{--}6 \text{ MJ/Nm}^3$) αποτελείται κυρίως από αδρανή αέρια, όπως άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα και τα αέρια καύσιμα από μονοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και μεθάνιο.

Αναφορικά με τις συγκεντρώσεις ρύπων (π.χ. θείο, χλώριο, αλκάλια, βαρέα μέταλλα) εξαρτώνται από την ποιότητα και τη σύνθεση, τόσο της βιομάζας όσο το υλικό της κλίνης που χρησιμοποιείται. Οι αεριοποιητές υπό πίεση απαιτούν ένα πιο περίπλοκο και δαπανηρό σύστημα τροφοδοσίας, σε σύγκριση με τους ατμοσφαιρικούς αεριοποιητές. Επίσης, τα συστήματα υπό πίεση απαιτούν περισσότερους ελέγχους. Ωστόσο, εάν το αέριο που παράγεται πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ενέργειας σε αεροστρόβιλο, οι αεριοποιητές υπό πίεση μειώνουν σημαντικά το κόστος συμπίεσης του αερίου προϊόντος [1].

2.2.2 Καταλυτική αεριοποίηση

Η Great Point Energy επινόησε ένα σύστημα καταλυτικής αεριοποίησης που ονομάζεται τεχνολογία Bluegas™, το οποίο εξελίχθηκε από τις αναπτυξιακές προσπάθειες της Exxon και του Υπουργείου Ενέργειας των ΗΠΑ (DOE) στις δεκαετίες του 1970 και του 1980.

Οι καλύτεροι καταλύτες για την προώθηση της αεριοποίησης του άνθρακα είναι τα μέταλλα της Ομάδας I, ιδιαίτερα το λίθιο και το κάλιο, αν και άλλα μέταλλα είναι επίσης ενεργά σε μικρότερο βαθμό. Το πιο διαδεδομένο μέταλλο για αεριοποίηση βιομάζας είναι το κάλιο. Συχνά προτείνεται ο σχηματισμός ενός συμπλόκου ενεργού άνθρακα/καλίου.

Το ασβέστιο αποτελεί ένα έτερο πιο κοινό ενεργό μέταλλο που βρίσκεται στη βιομάζα, αλλά είναι πολύ λιγότερο αποτελεσματικό και λιγότερο πτητικό. Σε ένα σύστημα αεριοποίησης τα μέταλλα παραμένουν ως ανθρακικά, λόγω της δράσης του διοξειδίου του άνθρακα ενώ τα αλκαλικά μέταλλα μπορεί να αντιδράσουν με το πυρίτιο και να σχηματίσουν πυριτικά άλατα, τα οποία εμποδίζουν την καταλυτική δράση [83].

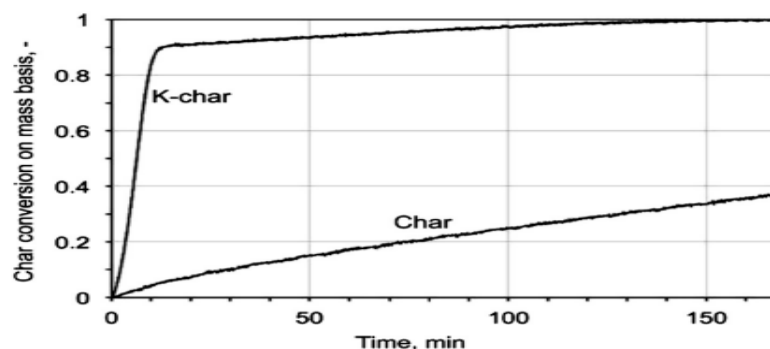
Τα μεταβατικά μέταλλα μπορούν επίσης να συμμετέχουν στην κατάλυση της αεριοποίησης· ο σίδηρος επιταχύνει την αεριοποίηση και το νικέλιο αποτρέπει την εναπόθεση άνθρακα [83].

Παρακάτω παρατίθεται μια αναλυτικότερη βιβλιογραφική ανασκόπηση για τη συμβολή διάφορων καταλυτών στην αεριοποίηση της βιομάζας.

Αξιοσημείωτη είναι μια πρόιμη εργασία από τον McKee και τους συνεργάτες του, η οποία περιλάμβανε την εξέταση της επίδρασης ενός αριθμού μετάλλων στην αεριοποίηση του εξανθρακώματος της βιομάζας. Συμπεριέλαβε στη μελέτη του διάφορα στοιχεία όπως αλκαλικά μέταλλα, αλκαλικές γαίες, χαλκό, ανθρακικά και θειικά αλκαλικά μέταλλα. Βρέθηκε ότι το λίθιο είναι ανώτερο από το κάλιο, ειδικά σε σύγκριση με την αεριοποίηση ατμού από ότι αυτής του διοξειδίου του άνθρακα και σε θερμοκρασιακό εύρος 700°C-900 °C. Το CaCO_3 ήταν λιγότερο ενεργό από το Mg CO_3 και είχε ελαφριά επίδραση στην κινητική της αντίδρασης, ενώ παράλληλα τα ανθρακικά και τα θειικά άλατα βρέθηκαν οι πιο αποτελεσματικοί καταλύτες χαμηλής θερμοκρασίας για αεριοποίηση με CO_2 [30].

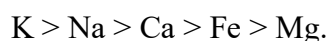
Σε μια έτερη εργασία των Sueyasu T. και της ομάδας του εξετάστηκε ο ρυθμός αεριοποίησης του άνθρακα με το χρόνο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.3, για δύο εξανθρακώματα που προέρχονται από κέδρο, ο ένας από τους οποίους ήταν εμποτισμένος με 1,4% κάλιο (25% της τέφρας) και ο άλλος χωρίς πρόσμιξη. Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες έγινε η διαδικασία ήταν 710°C υπό ατμό 20% μοριακού κλάσματος, σε ατμοσφαιρική πίεση [31]. Όπως φαίνεται

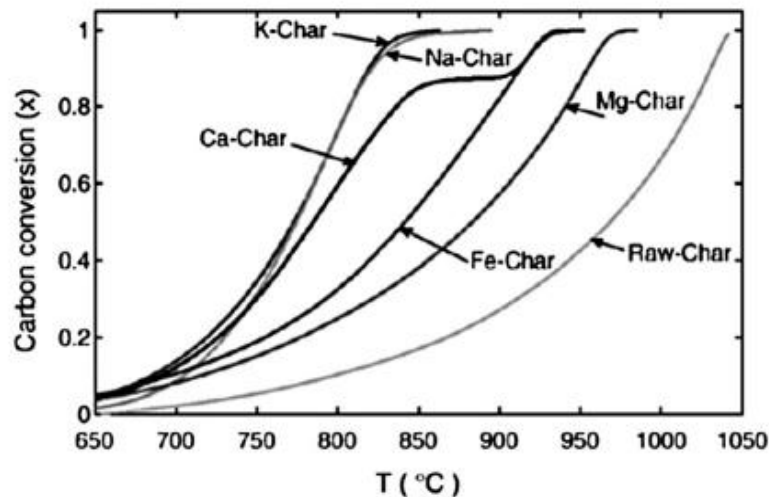
χαρακτηριστικά η παρουσία του καλίου ενίσχυσε σημαντικά την αντίδραση, καθώς μέσα σε 3 λεπτά το εξανθράκωμα του κέδρου άγγιξε το 75% της μετατροπής του, ενώ στον μη εμποτισμένο κέδρο η μετατροπή του εξανθρακώματος εξελίχθηκε πιο αργά και το ανώτατο όριο μετατροπής του ήταν μόλις το 40%.



Εικόνα 2.3: Ιστορικό αντίδρασης εξανθρακωμάτων κέδρου με ατμό, εμποτισμένο με κάλιο και μη εμποτισμένο [31].

Μια μελέτη που διεξήχθη από τον Huang [32] περιλαμβάνει τη σύγκριση της αποτελεσματικότητας διαφόρων μετάλλων για αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα. Ορισμένα από τα αποτελέσματα φαίνονται στην Εικόνα 2.4. Μεταλλικό διάλυμα διαφόρων στοιχείων προστέθηκε στο πριονίδι του ελάτου, το οποίο απανθρακώθηκε στους 550° C και στη συνέχεια αεριοποιήθηκε σε θερμοζυγό υπό καθεστώς υψηλών θερμοκρασιών. Η μελέτη έδειξε ότι η αντιδραστικότητα του άνθρακα βελτιώθηκε με την προσθήκη μεταλλικών καταλυτών με τη σειρά αντιδραστικότητας να είναι η εξής :





Εικόνα 2.4: Μετατροπή του εξανθρακώματος με διαφορετικούς καταλύτες [32].

Μια μελέτη των Hurley που αφορούσε τον υγρό εμποτισμό μετάλλων Fe, Co, Ni και Rn σε ξυλώδη βιομάζα, απέδειξε πως η προσθήκη των καταλυτών αυτών μείωσε την ποσότητα της περιεχόμενης πίσσας και αύξησε την απόδοση του αερίου σύνθεσης [33].

Οι Vamvuka et.al πραγματοποίησαν μελέτη πάνω στην αεριοποίηση απορριμμάτων. Απέδειξαν πως με την προσθήκη αλκαλικών αλάτων αυξάνεται η αντιδραστικότητα και μειώνεται η θερμοκρασία της αντίδρασης. Ειδικότερα, η προσθήκη των συγκεκριμένων αυτών καταλυτών στα αστικά απόβλητα, αύξησε την ικανότητα μετατροπής των βιοεξανθρακωμάτων, μειώνοντας παράλληλα την ταχύτητα της αντίδρασης. Το Na_2CO_3 είχε τη μεγαλύτερη επίδραση, με τα υπόλοιπα άλατα να ακολουθούν, ως εξής: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Li}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Rb}_2\text{CO}_3 > \text{CaCO}_3 > \text{Cs}_2\text{CO}_3 > \text{CaSO}_4$.

2.2.3 Προϊόντα και εφαρμογές

Ένας από τους τελικούς στόχους της αεριοποίησης της βιομάζας είναι η παραγωγή αποδοτικών βιοκαυσίμων. Η μεθανόλη, η αιθανόλη, ο διμεθυλαιθέρας (DME), το συνθετικό φυσικό αέριο (SNG) και το υδρογόνο είναι μερικά από τα αέρια σύνθεσης, που παράγονται μέσω της αεριοποίησης της βιομάζας. Το αέριο Syngas ποικίλλει ανάλογα με την τεχνολογία αεριοποίησης που χρησιμοποιείται (όπως αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, ρευστοποιημένη κλίνης, αντιδραστήρες συμπαρασυρόμενης ροής), τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης και τις παραμέτρους λειτουργίας. Παρακάτω παρουσιάζονται δύο από τις κύριες κατηγορίες των προϊόντων αεριοποίησης.

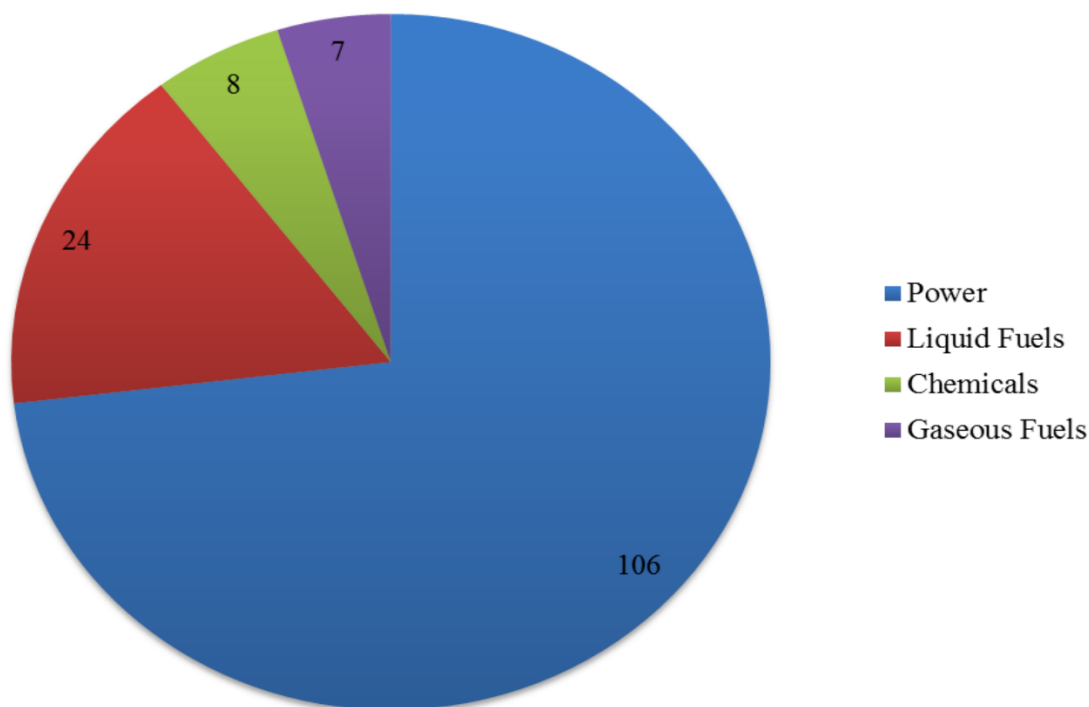
Παραγωγή αέριου προϊόντος

Το αέριο προϊόν παράγεται μέσω αεριοποίησης χαμηλής θερμοκρασίας (1000°C) και αποτελείται από CO₂, H₂O, CO, H₂, CH₄, C_xH_y, αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, βενζόλιο και πίσσα. Τα συστατικά του αερίου σύνθεσης H₂ και CO περιέχουν το 50% της ενέργειας του αερίου, ενώ η υπόλοιπη ενέργεια περιέχεται στο CH₄ και στους ανώτερους αρωματικούς υδρογονάνθρακες [34].

Παραγωγή αέριου σύνθεσης

Παράγεται μέσω αεριοποίησης σε υψηλές θερμοκρασίες πάνω από τους 1200° C. Υπό αυτές τις συνθήκες η βιομάζα μετατρέπεται σε ένα αέριο μείγμα, που συνήθως ονομάζεται αέριο σύνθεσης και το οποίο δύναται να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας (θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας), χημικές ουσίες (αμμωνία) και βιοκαύσιμα. Το Syngas αποτελείται από ένα μείγμα CO, H₂, CO₂, CH₄ (κύρια συστατικά) και H₂O, H₂S, NH₃, πίσσα και άλλα ιχνοστοιχεία (δευτερεύοντα συστατικά), με μια σύνθεση που εξαρτάται από τον τύπο και τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης, τις συνθήκες λειτουργίας (θερμοκρασία και πίεση αεριοποιητή, τύπος υλικών κλίνης), καθώς και την τεχνολογία αεριοποίησης.

Σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας (IEA) Bioenergy Task 33E—Thermal Gasification της βάσης δεδομένων βιομάζας υπάρχουν 114 λειτουργικές μονάδες αεριοποίησης βιομάζας παγκοσμίως, 14 από αυτές βρίσκονται σε αδράνεια και 13 υπο κατασκευή. Αυτό οδηγεί σε συνολικό αριθμό 141 μονάδων, με την ακόλουθη τελική χρήση του παραγόμενου αερίου σύνθεσης (Εικόνα 2.5) :

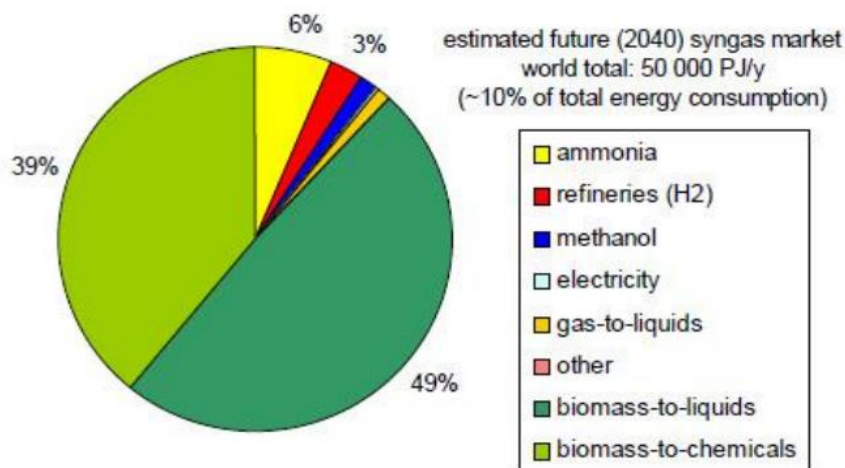


Εικόνα 2.5: Αριθμός μονάδων αεριοποίησης βιομάζας σε παγκόσμια κλίμακα [81].

- Υπάρχουν 106 μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα περίπου 356 MW θερμικής ισχύος, που παράγεται από αέριο σύνθεσης που προέρχεται από βιομάζα 185 MW.
- 24 εργοστάσια ηλεκτρισμού για παραγωγή υγρών καυσίμων (μεθανόλη, αιθανόλη, DME, FTS, ντίζελ, βενζίνη), με παγκόσμια παραγωγή υγρό καύσιμο από αέριο σύνθεσης που προέρχεται από βιομάζα 750.000 t/έτος.
- 8 μονάδες παραγωγής αερίων καυσίμων (SNG και H₂), με παγκόσμια παραγωγή αερίου καυσίμου από αέριο σύνθεσης που προέρχεται από βιομάζα ίση με $3,2 \times 10^8$ Nm³/έτος
- 7 εργοστάσια παραγωγής χημικών (διάφορα), με παγκόσμια παραγωγή χημικών από βιομάζα αέριο σύνθεσης ίσο με 9000 t/έτος.

Υποθέτοντας ότι αν αντικατασταθεί περίπου ένα 30% των ορυκτών καυσίμων από καύσιμα προερχόμενα από αέριο σύνθεσης, η συνολική ετήσια αγορά αερίου σύνθεσης θα αυξηθεί περίπου στα 50.000 PJ το 2040 παγκοσμίως, βασιζόμενοι στην προεκβολή των τρεχουσών οδηγιών της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Η παγκόσμια αγορά αερίου σύνθεσης θα εμφανίζεται περίπου όπως στην Εικόνα 2.6. Το μεγαλύτερο μέρος του αερίου σύνθεσης θα χρησιμοποιηθεί

για την παραγωγή καυσίμων (biomass-to-liquids, BTL) και ένα άλλο μεγάλο τμήμα για την παραγωγή ανανεώσιμων χημικών (biomass-to-chemicals) [67].



Εικόνα 2.6: Προβλεπόμενες εφαρμογές του αερίου σύνθεσης σε παγκόσμια κλίμακα το έτος 2040 [67].

Εφαρμογές αέριων προϊόντων της αεριοποίησης βιομάζας

Η κύρια εφαρμογή του αέριου προϊόντος που προκύπτει από τη διεργασία της αεριοποίησης είναι η άμεση ή η έμμεση καύση του προκειμένου να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια με παράλληλη παραγωγή θερμικής ενέργειας [34].

Συνδυασμένη καύση (Co-firing)

Η συνδυασμένη καύση βιομάζας περιλαμβάνει την προσθήκη βιομάζας ως μερικού υποκατάστατου καυσίμου σε λέβητες άνθρακα υψηλής απόδοσης (συν-καύση). Ο άνθρακας και η βιομάζα συνδυάζονται σε λέβητες που έχουν σχεδιαστεί για να καίνε άνθρακα. Για το σκοπό αυτό, ο υφιστάμενος σταθμός ηλεκτροπαραγωγής με άνθρακα πρέπει να ανακατασκευαστεί εν μέρει και να μετασκευαστεί. Η συνδυασμένη καύση είναι μια επιλογή για τη μετατροπή της βιομάζας σε ηλεκτρική ενέργεια, με αποτελεσματικό και καθαρό τρόπο.

Κρίσιμο ζήτημα στη συνδυασμένη καύση είναι η επίδραση της τέφρας που περιέχεται στη βιομάζα, στην ποιότητα της ιπτάμενης τέφρας και της τέφρας πυθμένα του λέβητα. Η εφαρμογή της ιπτάμενης τέφρας και της τέφρας του πυθμένα στις κατασκευές και στην παραγωγή

τισιμένου θέτει τις προδιαγραφές για την ποσότητα και τον τύπο της βιομάζας που θα συμμετέχει στην συνδυασμένη καύση [34].

Συνδυασμένη παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας (combined heat and power, CHP)

Η CHP παράγει ηλεκτρική ενέργεια και ωφέλιμη θερμική ενέργεια (θερμότητα), με υψηλότερη απόδοση από αυτή που θα μπορούσε να επιτευχθεί με την ανεξάρτητη παραγωγή τους. Η CHP δεν είναι μια ενιαία τεχνολογία, αλλά ένα ενεργειακό σύστημα μεμονωμένων στοιχείων που συνεργάζονται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και την παραγωγή θερμότητας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μια διαδικασία.

Η κύρια τεχνική πρόκληση κατά την εφαρμογή ολοκληρωμένης αεριοποίησης βιομάζας σε εγκαταστάσεις CHP είναι η απομάκρυνση της πίσσας από το αέριο προϊόν. Η παρουσία πίσσας στο αέριο προϊόν αποτελεί σημαντική οικονομική επιβάρυνση της διεργασίας αεριοποίησης της βιομάζας. Η ύπαρξη αερολυμάτων πίσσας και επικαθίσεων απαιτεί πιο συχνή συντήρηση και επισκευή του εξοπλισμού καθαρισμού του αερίου, με αποτέλεσμα τις χαμηλότερες αποδόσεις της διεργασίας [84].

Ολοκληρωμένη αεριοποίηση συνδυασμένου κύκλου (Integrated Gasification Combined Cycle IGCC)

Το εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας IGCC χρησιμοποιεί σύγχρονες γεννήτριες τουρμπίνας καύσης και ατμού για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Παράγει αέριο σύνθεσης από άνθρακα, πετρελαϊκό κωκ, βιομάζα, απόβλητα, κλπ. Έτσι, υποστηρίζει ένα ευρύ φάσμα επιλογών πρώτης ύλης.

Τα συστήματα IGCC είναι πιο αποδοτικά από τα συμβατικά εργοστάσια ηλεκτροπαραγωγής, τα οποία περιορίζονται από τις τοπικές ανάγκες σε ενέργεια. Το θερμό αέριο σύνθεσης που παράγεται από τον αεριοποιητή επεξεργάζεται για καθαρισμό. Στη συνέχεια, μεταφέρεται στον καυστήρα και στον αεριοστρόβιλο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Ο πρόσθετος ατμός, που ανακτάται από τη θερμότητα από τα καυσάδια από τον αεριοστρόβιλο, μαζί με τον ατμό που παράγεται από τη διαδικασία αεριοποίησης, λειτουργεί έναν ατμοστρόβιλο-γεννήτρια για την παραγωγή επιπλέον ηλεκτρικής ενέργειας [35].

Η πρώτη τέτοια βιομηχανική εγκατάσταση στην οποία εφαρμόστηκε η τεχνολογία ολοκληρωμένης αεριοποίησης συνδυασμένου κύκλου βιομάζας κατασκευάστηκε το 1993 στο Varnamo της Σουηδίας και παράγει 6 MW ηλεκτρικής ενέργειας και 9 MW θερμικής ενέργειας με τεχνολογία άμεσης αεριοποίησης με αέρα. Το βασικό σύστημα αποτελείται από έναν αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης ανακυκλοφορίας που λειτουργεί σε πίεση 18 bar, θερμοκρασία 950°C-1.000°C, έναν αεριοστρόβιλο και έναν ατμοστρόβιλο. Η συνολική απόδοση της εγκατάστασης του Varnamo ήταν περίπου 83%, ενώ η ηλεκτρική της απόδοση ήταν 33% [36].

Παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς

Το αέριο σύνθεσης που προέρχεται από την βιομάζα χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη σε διαφορετικές θερμοχημικές διεργασίες παραγωγής βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς [37], τόσο υγρών (όπως μεθανόλη, αιθανόλη, διμεθυλαιθέρας (DME) και ντίζελ Fischer-Tropsch), όσο και αέριων (όπως υδρογόνο και συνθετικά φυσικό αέριο (SNG)) [38,39]. Ειδικότερα, το είδος της βιομάζας και η διαδικασία παραγωγής της επηρεάζει τη σύνθεση και τη θερμαντική τους αξία [40]. Η παραγωγή υγρού βιοκαυσίμου θα μπορούσε να είναι πολύ οικονομική, επειδή θα χρειαζόταν την ίδια υποδομή, σύστημα αποθήκευσης και μεταφορά που χρησιμοποιείται για το υγροποιημένο αέριο πετρελαίου [41-43].

Σύνθεση Fischer - Tropsch

Το ντίζελ Fischer-Tropsch είναι ένα ανανεώσιμο καύσιμο εξαιρετικής ποιότητας σε σύγκριση με τα ορυκτά ντίζελ και βιοντίζελ πρώτης γενιάς. Το συνθετικό καύσιμο BTL-FT αποτελείται κυρίως από παραφινικούς υδρογονάνθρακες με σχεδόν μηδενικές αρωματικές και θειούχες ενώσεις.

Το μεγάλο πλεονέκτημα του ντίζελ BTL είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα στον τομέα των μεταφορών, και επιπλέον, μπορεί να είναι κατάλληλο για μελλοντικά οχήματα κυψελών καυσίμου μέσω του οχήματος αναμόρφωση αφού είναι απαλλαγμένο από θείο. Είναι πλήρως αναμεμειγμένο με συμβατικό ντίζελ και συμβατό με τους τρέχοντες κινητήρες. Αυτό αποτελεί ένα μεγάλο πλεονέκτημα καθώς ως καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σήμερα χρησιμοποιώντας την τρέχουσα υποδομή διανομής. Λόγω της βιολογικής προέλευσής του, το ντίζελ BTL έχει πολύ χαμηλότερες εκπομπές CO₂ από τα ορυκτά καύσιμα. Επιπλέον,

παρουσιάζει σημαντικά βελτιωμένη συμπεριφορά εκπομπών.

Τα συγκεκριμένα καύσιμα ντίζελ έχουν δοκιμαστεί από τη Volkswagen AG και την DaimlerChrysler AG σε σύγχρονα και υπερσύγχρονα επιβατικά αυτοκίνητα, στο πλαίσιο του χρηματοδοτούμενου από την Ευρωπαϊκή Ένωση έργου IP RENEW που διερεύνει τεχνολογικές διαδρομές για την παραγωγή καυσίμων BTL [44].

Παραγωγή μεθανόλης

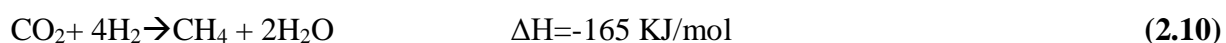
Η μεθανόλη είναι μια αλκοόλη που χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή πολλών χημικών ενώσεων, όπως οι ολεφίνες, καθώς και για καύσιμα όπως η βενζίνη [45]. Στον τομέα των καυσίμων, η μεθανόλη χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεθυλ τριτ-βουτυλαιθέρα (MTBE), το οποίο χρησιμοποιείται ως αντικρουστικό αντί για τις ουσίες μολύβδου. Το MTBE είναι υπεύθυνο για την αύξηση του αριθμού των οκτανίων της βενζίνης, βελτιώνοντας την καύση και περιορίζοντας την εκπομπή επιβλαβών άκαυστων ουσιών [46-48].

Στο πρώτο στάδιο, το μεθάνιο αναμορφώνεται με τη χρήση ατμού περίπου στους 600°C -650°C και με καταλύτες οι οποίοι έχουν βάση το νικέλιο, προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση CO + H₂. Αυτοί οι καταλύτες είναι συχνά εμποτισμένοι με κάλιο [49-52], προκειμένου να αποφευχθεί η απόθεση άνθρακα που θα μπορούσε να μειώσει την ενεργή μεταλλική επιφάνεια, μειώνοντας την καταλυτική επίδραση στην αντίδραση. Το προϊόν της αντίδρασης με ατμό είναι το αέριο σύνθεσης, το οποίο αποτελείται από ένα μείγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα σε στοιχειομετρική αναλογία 3:1.

Συνθετικό φυσικό αέριο SNG

Η παραγωγή SNG από syngas αντιπροσωπεύει έναν ενδιαφέροντα τρόπο για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Το ενδιαφέρον πηγάζει από το γεγονός ότι οι υποδομές, η διανομή και οι πωλήσεις του προϊόντος είναι πανομοιότυπες με αυτές που χρησιμοποιούνται για το μεθάνιο [53-56].

Οι αντιδράσεις που εμπλέκονται στην παραγωγή SNG από το syngas φαίνονται παρακάτω:



Τόσο η υδρογόνωση με μονοξείδιο του άνθρακα όσο και η υδρογόνωση με διοξείδιο του άνθρακα είναι εξώθερμες αντιδράσεις. Ως εκ τούτου, η συνεχής ψύξη του αντιδραστήρα είναι απαραίτητη για την εξασφάλιση θερμοκρασίας στους 250°C -300°C, η οποία αποτελεί τη θερμοκρασία ενεργοποίησης των καταλυτών. Προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση αυτών των αντιδράσεων, η πίεση λειτουργίας πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 15 και 25 bar [57].

Η αχίλλειος πτέρνα για αυτές τις αντιδράσεις είναι η χαμηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο στο αέριο σύνθεσης, η οποία είναι χαμηλότερη από τη στοιχειομετρική τιμή [58]. Επιπλέον, η μετατροπή του CO₂ αναστέλλεται, όταν η περιεκτικότητα σε CO αυξάνεται πάνω από μια συγκεκριμένη τιμή [59].

Ένα άλλο ζήτημα για την παραγωγή SNG είναι ο σχηματισμός άνθρακα :



Ο σχηματισμός άνθρακα θα μπορούσε να προκαλέσει απενεργοποίηση των καταλυτών με βάση το Ni, μειώνοντας έτσι την απόδοση παραγωγής μεθανίου [60]. Μετά το στάδιο της αφυδάτωσης, το αέριο που παράγεται από τη διαδικασία SNG αποτελείται από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, συνήθως σε ισομοριακή σύνθεση. Σε αυτές τις συνθήκες, χάρη στην υψηλή πίεση του SNG, ο διαχωρισμός CO₂ θεωρείται οικονομικά εφικτός για την παραγωγή SNG με υψηλό βαθμό καθαρότητας μεθανίου [61].

2.3 Κινητική ανάλυση διεργασίας αεριοποίησης

Ένα κινητικό μοντέλο αεριοποίησης της βιομάζας αναπτύσσεται με βάση τον μηχανισμό των επιφανειακών αντιδράσεων. Οι παράμετροι του ρυθμού της αντίδρασης υπολογίζονται ελαχιστοποιώντας τις διαφορές μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των θεωρητικών αποτελεσμάτων, για διαφορετικούς χρόνους παραμονής και διαφορετικές θερμοκρασίες. Εν συνεχεία, το κινητικό μοντέλο επικυρώνεται συγκρίνοντας τα πειραματικά δεδομένα με τα θεωρητικά αποτελέσματα. Συνήθως, οι προσομοιώσεις που εκτελούνται γίνονται για την αξιολόγηση των επιπτώσεων των ακόλουθων παραμέτρων στην αεριοποίηση της βιομάζας :

- Τύπος οξειδωτικού
- Χρόνος παραμονής
- Μέγεθος σωματιδίων
- Θερμοκρασία
- Πίεση
- Υγρασία

2.3.1 Μοντέλο πολλαπλών αντιδράσεων

Τα μοντέλα των πολλαπλών αντιδράσεων σχεδιάστηκαν με σκοπό την επίτευξη της πρόβλεψης της συμπεριφοράς της βιομάζας, υπό κάθε πειραματική συνθήκη. Σύμφωνα με αυτά, η πυρόλυση της βιομάζας μπορεί να περιγραφεί με τρεις ή περισσότερες αντιδράσεις πρώτης τάξεως.

Οι Alves και Figueiredo [62] στηρίζουν την θεωρία των τριών αντιδράσεων για την πυρόλυση της κυτταρίνης, που στην πρώτη αντίδραση γίνεται μόνο το 30% της συνολικής αποπτητικοποίησης, στην δεύτερη γίνονται αντιδράσεις αναδιάταξης του στερεού και στην τρίτη γίνεται το υπόλοιπο 70% της αποπτητικοποίησης σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα:

Αρχικό δείγμα → πρώτο ενδιάμεσο μείγμα+ πτητικά

Πρώτο ενδιάμεσο μείγμα → δεύτερο ενδιάμεσο μείγμα+ πτητικά

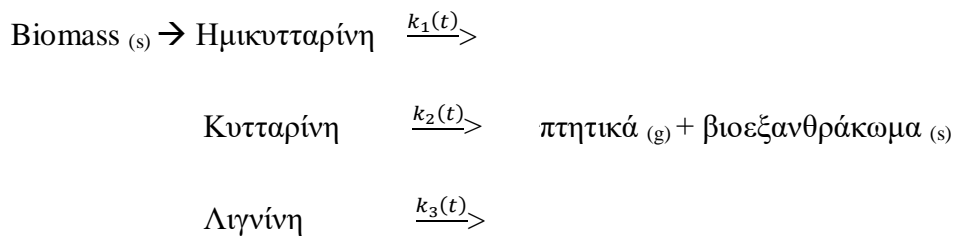
Δεύτερο ενδιάμεσο μείγμα → πίσσα+ πτητικά

Παρά το γεγονός ότι τα μοντέλα αυτά περιγράφουν ικανοποιητικά το προφίλ αποπτητικοποίησης της βιομάζας, παρουσιάζουν μια αδυναμία αναφορικά με την ταυτοποίηση των διαφόρων συστατικών της πίσσας.

2.3.2 Μοντέλο πολυσυστατικών

Το μοντέλο των πολυσυστατικών χρησιμοποιείται κυρίως όταν υπάρχει ποικιλομορφία των συστατικών της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας. Ένα ανεξάρτητο μοντέλο παράλληλης αντίδρασης πολλαπλών συστατικών, που αναφέρθηκε από τους Ali και Wang [63], αποδείχθηκε ότι είναι το πλέον κατάλληλο σε τέτοιου είδους πειραματικά δεδομένα.

Αυτή η προσέγγιση είναι επίσης συνεπής με το μοτίβο της καμπύλης DTG, όταν αυτή παρουσιάζει “ώμους” και πολλαπλές κορυφές, που υποδηλώνουν την παρουσία διαφόρων συστατικών με διαφορετική αντιδραστικότητα. Καθώς τα κύρια συστατικά του κυτταρικού τοιχώματος των φυτών στη λιγνοκυτταρινική βιομάζα είναι η ημικυτταρίνη, η κυτταρίνη και η λιγνίνη, η πυρόλυση/αεριοποίηση της βιομάζας δύναται να περιγραφεί με μια αντίδραση τριών ή παραπάνω συστατικών.



Η εξίσωση που περιγράφει την παραπάνω αντίδραση είναι η εξής :

$$\frac{da}{dt} = \kappa(1 - \alpha)^n = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (2.13)$$

Όπου:

α : βαθμός μετατροπής

A : ο προθετικός παράγοντας (1/minMPa)

E : η ενέργεια ενεργοποίησης (kJ/mol)

R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων (J/mol*K)

T : η απόλυτη θερμοκρασία (K)

n : ο βαθμός της αντίδρασης

Όμως, η αδυναμία των μοντέλων αυτών είναι το γεγονός ότι υποθέτουν ένα σταθερό λόγο μάζας μεταξύ των προϊόντων της πυρόλυσης (π.χ. πτητικά και εξανθράκωμα) και επομένως δεν λαμβάνουν υπόψη τα προϊόντα που παράγονται λόγω συνθηκών πειράματος.

2.3.3 Μοντέλα ίσης μετατροπής

Η προσέγγιση του ελεύθερου μοντέλου (model-free) στην κινητική ανάλυση βασίζεται στην αρχή της ίσης μετατροπής (isoconversional principle), σύμφωνα με την οποία, ο ρυθμός αντίδρασης για ένα σταθερό βαθμό μετατροπής α , είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας.

Η γενική μορφή της βασικής εξίσωσης (da/dt) είναι διαμορφωμένη ως εξής:

$$\frac{da}{dt} = k(T)f(a) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(a) \quad (2.14)$$

Όπου

$k(T)$: η σταθερά ταχύτητας

T : η θερμοκρασία (K)

$f(a)$: η διαφορική μορφή της μαθηματικής συνάρτησης που περιγράφει το μοντέλο αντίδρασης που αντιπροσωπεύει τον μηχανισμό αντίδρασης

E : η ενέργεια ενεργοποίησης (kJ/mol)

A : ο προεκθετικός παράγοντας (1/minMPa)

Η γραμμικοποίηση της εξίσωσης (2.14) οδηγεί στην εξίσωση (2.15) η οποία, εάν οι υπολογισμοί εκτελούνται σε σταθερή τιμή a , είναι γνωστή ως μέθοδος Friedman:

$$\ln\left(\frac{da}{dt}\right)_{a,i} = \ln[A_a f(a)] - \frac{E_a}{RT_{a,i}} \quad (2.15)$$

Για να χρησιμοποιηθεί αυτή η εξίσωση, θα πρέπει να προσδιοριστεί ο ρυθμός αντίδρασης $(da/dt)_{a,i}$ και η θερμοκρασία $T_{a,i}$ που αντιστοιχεί σε ένα συγκεκριμένο βαθμό μετατροπής a .

Για σταθερό βαθμό μετατροπής, ο όρος $[A_a, f(a)]$ είναι και αυτός σταθερός και η γραφική παράσταση στην αριστερή πλευρά της εξίσωσης (2.15) συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας δίνει μια ευθεία γραμμή, η οποία μας επιτρέπει να λάβουμε μια μόνο τιμή E για κάθε μια τιμή του a , (E_a), χωρίς καμία υπόθεση σχετικά με το μοντέλο αντίδρασης $f(a)$.

Τα πλεονεκτήματα των διαφορικών μεθόδων, όπως η μέθοδος του Friedman, είναι ότι δεν χρησιμοποιούν προσεγγίσεις και μπορούν να εφαρμοστούν σε οποιοδήποτε θερμοκρασία. Με αυτόν τον τρόπο, η θερμοκρασία του δείγματος, εάν είναι διαθέσιμη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τους κινητικούς υπολογισμούς.

Το κύριο μειονέκτημα είναι ότι οι διαφορικές μέθοδοι ίσης μετατροπής μπορούν μερικές φορές να αποκαλύψουν αριθμητικές αστάθειες. Για να ξεπεραστούν ορισμένα μειονεκτήματα των

διαφορικών και των συνηθισμένων ολοκληρωμένων μεθόδων, έχουν αναπτυχθεί προηγμένες μέθοδοι ίσης μετατροπής [64-66]. Μία από αυτές τις μεθόδους είναι η προηγμένη μη γραμμική μέθοδος ίσης μετατροπής (NLN), ή η μέθοδος του Vyazovkin [67b].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Πειραματικό μέρος

3.1 Συλλογή και προεργασία δειγμάτων

3.1.1 Προέλευση και προεργασία

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική ήταν δασικά υπολείμματα (πευκοβελόνες), βιομηχανικά απόβλητα (πριονίδι), δείγμα ενεργειακής καλλιέργειας (ηλίανθος) και αγροτικά απόβλητα (υπολείμματα βάμβακος) .

Οι πευκοβελόνες συλλέχθηκαν από πευκόδασος στην περιοχή των Χανίων, τα δείγματα πριονιδιού παραχωρήθηκαν από την εταιρία VARXIL ABEE, η οποία εδράζεται στην Κίσσαμο Χανίων, τα υπολείμματα ηλίανθου από την εταιρία Πέττας ΑΕ στην Πάτρα, ενώ τα υπολείμματα εκκοκκισμού βάμβακος παραχωρήθηκαν από το ΚΑΠΕ (Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας).

Σε όλα τα παραπάνω δείγματα πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της άλεσης και εν συνεχεία της κοσκίνισης. Η άλεση πραγματοποιήθηκε σε μαχαιρόμυλο τύπου Pulverisette 15, της εταιρίας Fritsch. Η κοκκομετρία των δειγμάτων επιλέχθηκε στα $-250\mu\text{m}$. Εκτός από τα σκέτα δείγματα (ηλίανθος, πεύκο, βαμβάκι, πριονίδι), χρησιμοποιήθηκαν και μίγματα αυτών, με την προσθήκη πριονιδιού σε ποσοστό 30% κατά βάρος, μίγματα με την προσθήκη CaO με ποσοστό 10% κατά βάρος, καθώς και μείγματα τόσο με την προσθήκη πριονιδιού όσο και με την προσθήκη CaO.

3.1.2 Αναλύσεις καυσίμου

Προσεγγιστική ανάλυση

Ο προσδιορισμός της υγρασίας, της τέφρας, των πτητικών συστατικών και του μόνιμου άνθρακα σε ξηρή βάση συνιστούν την προσεγγιστική ανάλυση του καυσίμου.

Προσδιορισμός υγρασίας

Σύμφωνα με τα πρότυπα CEN/TC 335, ζυγίστηκε δείγμα 2g και θερμάνθηκε στους 110°C για δύο ώρες. Εν συνεχεία έμεινε για 30 λεπτά σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας όπου και ζυγίστηκε ξανά. Η ανωτέρω διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα και η υγρασία υπολογίστηκε με την σχέση 3.1:

$$\text{Υγρασία (\%)} = \frac{w_0 - w_{110}}{w_0} * 100 \quad (3.1)$$

Όπου:

w_0 : το αρχικό βάρος του δείγματος (g)

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

Προσδιορισμός τέφρας

Ο υπολογισμός της τέφρας των εξεταζόμενων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε κατά το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14774. Αρχικά πραγματοποιήθηκε καύση των δειγμάτων στους 550 °C και εν συνεχεία πραγματοποιήθηκε μεταφορά των δειγμάτων σε χώρο με συνθήκες έλλειψης υγρασίας, όπου και ζυγίστηκαν ξανά. Η ανωτέρω διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα και η υγρασία υπολογίστηκε από την σχέση:

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

Όπου:

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

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

Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Ο θερμοζυγός TGA-6 της εταιρείας Perkin Elmer, χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των πτητικών. Το δείγμα τοποθετήθηκε στον υποδοχέα του θερμοζυγού και η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 110 °C όπου και παρέμεινε για χρονικό διάστημα Δt με σκοπό το δείγμα να απαλλαγεί από την υγρασία. Μετέπειτα η θερμοκρασία αυξήθηκε ξανά έως τους 950 °C, όπου και πάλι παρέμεινε για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Η ανωτέρω διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα και η ο προσδιορισμός των πτητικών συστατικών υπολογίστηκε με την βοήθεια της σχέσης:

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

Όπου:

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

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

Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα

Ο προσδιορισμός του μόνιμου άνθρακα στα δείγματα υπολογίζεται από την εξής σχέση:

$$\text{Μόνιμος άνθρακας (\% επι ξηρού)} = 100 - \text{πτητικά (\% επι ξηρού)} - \text{τέφρα (\% επι ξηρού)} \quad (3.4)$$

Στοιχειακή Ανάλυση

Ο προσδιορισμός της σύστασης των δειγμάτων τόσο σε άνθρακα όσο και σε υδρογόνο, άζωτο και θείο πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα EN 15104 και EN15289, με τη χρήση του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή τύπου Flash 2000 series, της εταιρείας Thermo Fisher scientific, στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Για την εύρεση της σύστασης της περιεκτικότητας του οξυγόνου στο δείγμα, από την 100% περιεκτικότητα του δείγματος αφαιρούνται όλα τα υπόλοιπα ποσοστά των στοιχείων που περιέχονται σε αυτήν (άνθρακας, υδρογόνο, άζωτο, θείο και τέφρα).

$$\text{O \%} = 100 - (\text{C\%} + \text{H\%} + \text{N\%} + \text{S\%} + \text{Τέφρα\%}) \quad (3.5)$$

Τα μέρη από τα οποία αποτελείται ο στοιχειακός αναλυτής είναι ο αναλυτικός ζυγός τύπου XP6 και ένας αυτόματος δειγματολήπτης τύπου MAS 200R, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με μια στήλη χαλαζία. Η στήλη χαλαζία βρίσκεται τοποθετημένη σε φούρνο με θερμοκρασία 900°C με σταθερή ροή ηλίου (He), ενώ παράλληλα είναι συνδεδεμένη με αέριο χρωματογράφο.

Εντός του στοιχειακού αναλυτή υπάρχει ο φούρνος καύσης, ο οποίος κατά την ανάλυση βρίσκεται σε θερμοκρασία 900°C. Εντός του φούρνου καύσης υπάρχει η στήλη από χαλαζία. Η στήλη αυτή διαθέτει δύο καταλύτες, οι οποίοι επιταχύνουν την οξείδωση και την αναγωγή του στερεού δείγματος. Το οξειδωτικό τμήμα του φούρνου αποτελείται από CuO , ενώ το αναγωγικό από Cu . Κατά τη φάση της οξείδωσης, στο οξειδωτικό τμήμα η θερμοκρασία αγγίζει

οριακά κάποιες φορές τους 1800 °C. Σε αυτή τη θερμοκρασία παράγονται αέρια όπως διοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του αζώτου NO_x και του θείου SO₃. Δια μέσω του αναγωγικού τμήματος (Cu) που προαναφέρθηκε, τα οξείδια του αζώτου ανάγονται σε άζωτο, ενώ το αέριο SO₃ ανάγεται σε SO₂ [68].

Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης

Ο προσδιορισμός της θερμογόνου δύναμης υπολογίστηκε επι ξηρού, άνευ τέφρας (dry ash free) από τον τύπο:

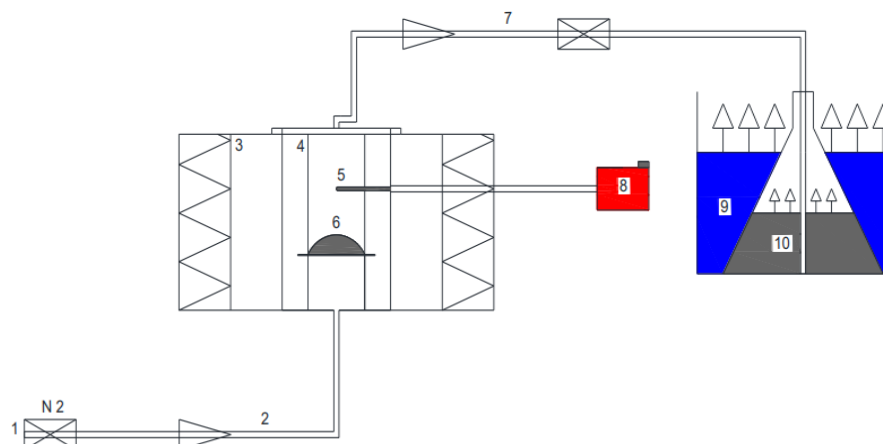
$$HHV = [(33.5(C) + 142.3(H) - 15.4(O) - 14.5(N)] * 10^{-2} \text{ (MJ/kg)} \quad [69] \quad (3.6)$$

3.2 Παραγωγή Βιοεξανθρακωμάτων

3.2.1 Σύστημα σταθερής κλίνης

Οι καταλυτικοί αντιδραστήρες σταθερής κλίνης είναι από τους πιο σημαντικούς τύπους αντιδραστήρων για τη σύνθεση βασικών, χημικών και ενδιάμεσων ουσιών σε μεγάλη κλίμακα. Στους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, η αντίδραση λαμβάνει χώρα με τη μορφή μιας ετερογενούς καταλυόμενης αντίδρασης αερίου στην επιφάνεια των καταλυτών, οι οποίοι έχουν τη διάταξη της λεγόμενης σταθερής κλίνης στον αντιδραστήρα. Επιπρόσθετα, με τη σύνθεση πολύτιμων χημικών ουσιών, οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο τα τελευταία χρόνια για τη μείωση επιβλαβών και τοξικών ουσιών.

Για την επιτυχή παραγωγή των βιοεξανθρακωμάτων χρησιμοποιήθηκε η διάταξη σταθερής κλίνης του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών καυσίμων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Αναφορικά με τη διάταξη, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.1, αποτελείται από έναν κυλινδρικό αντιδραστήρα ανοξείδωτου χάλυβα, ύψους 15cm και εσωτερικής διαμέτρου 7cm. Μέσω ενός σωλήνα το κεντρικό σύστημα πυρόλυσης συνδέεται με την φιάλη παροχής αζώτου, ενώ παράλληλα συνδέεται και με ένα θερμοστοιχείο που σκοπό έχει τον έλεγχο των θερμοκρασιακών μεταβολών της κλίνης. Ένας άλλος μεταλλικός σωλήνας συνδέεται με το καπάκι του αντιδραστήρα για την απομάκρυνση των πτητικών συστατικών, τα οποία εκλύονται καθ' όλη τη διάρκεια της πυρόλυσης των δειγμάτων.



Εικόνα 3.1: σχηματική απεικόνιση της διάταξης πυρόλυσης των δειγμάτων

Όπου :

1. Βάνα φέροντος αερίου N_2 .
2. Σωλήνας εισόδου του αδρανούς αερίου N_2 .
3. Φούρνος.
4. Αντιδραστήρας πυρόλυσης ή αυτόκλειστο κελί.
5. Θερμοστοιχείο.
6. Δείγμα που υπόκειται σε πυρόλυση.
7. Σωλήνας εξόδου των παραγόμενων καπναερίων.
8. Ρυθμιστής θερμοστοιχείου.
9. Παγόλουτρο.
10. Διάλυμα ισοπροπανόλης, όπου διαλύονται τα βαρέα ή συμπυκνώσιμα πτητικά συστατικά.

3.2.2 Πειραματική διαδικασία

Αρχικά, ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν μέσα στον αντιδραστήρα περίπου 15 mg κάθε δείγματος. Αφού είχε σφραγιστεί και ασφαλιστεί, ο αντιδραστήρας τοποθετήθηκε μέσα στον φούρνο, όπου ακολούθησε η παροχή του αζώτου (αερίου πυρόλυσης) με ρυθμό ροής 200

mL/min για 30 λεπτά. Ύστερα από το πέρας των 30 λεπτών αυξήθηκε η θερμοκρασία του φούρνου στους 600°C, με ρυθμό 10 °C/min, όπου και παρέμεινε ξανά για 30 λεπτά. Η διοχέτευση των πτητικών συστατικών πραγματοποιήθηκε μέσω του σωλήνα εξόδου, σε διάλυμα ισοπροπανόλης, το οποίο βρισκόταν εμβαπτισμένο σε παγόλουτρο, με σκοπό τη συμπύκνωση των πτητικών και τη δημιουργία βιοελαίου. Τέλος τα βιοεξανθρακώματα ζυγίστηκαν και αποθηκεύτηκαν σε αεροστεγή πλαστικά δοχεία για μελλοντικές χρήσεις.

3.3 Αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα

3.3.1 Σύστημα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης

Για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης των δειγμάτων και την κινητική μελέτη των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων ύστερα από τα πειράματα πυρόλυσης/αεριοποίησης, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TG). Η μελέτη αυτή παρέχει τη δυνατότητα πληθώρας μελετών, τόσο φυσικών όσο και χημικών φαινομένων. Τέλος, με τη σύνδεση του θερμοζυγού και του φασματογράφου μάζας (TG-MS) επιτυγχάνεται η συλλογή πληροφοριών για τον προσδιορισμό (ποιοτικό και ποσοτικό) των ενώσεων κατά τη θερμοχημική μετατροπή.

Ο θερμοζυγός τύπου TGA 6 (Εικόνα 3.2), της εταιρίας Perkin Elmer στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, χρησιμοποιήθηκε για την θερμοβαρυτική ανάλυση των δειγμάτων.



Εικόνα 3.2: Θερμοζυγός τύπου TGA 6, της εταιρίας Perkin Elmer, στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων

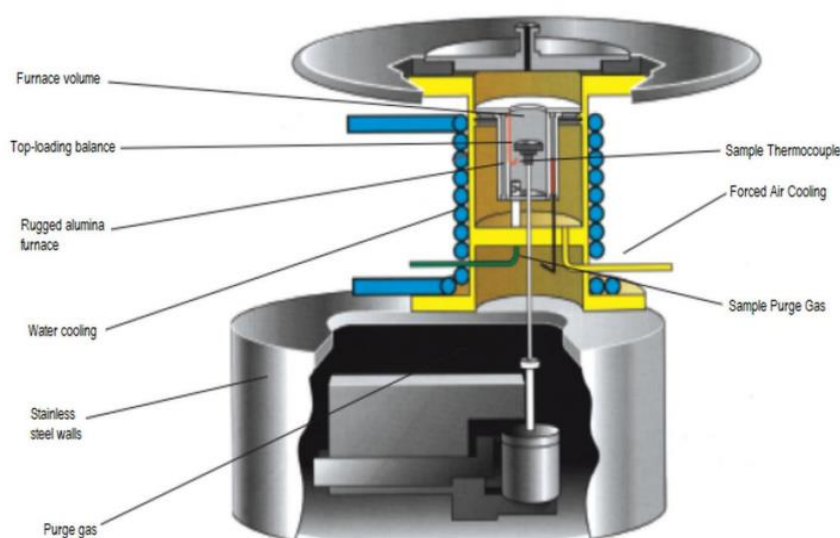
Το σύστημα θέρμανσης περιλαμβάνει δύο βασικά στοιχεία :

- (α) τη βασική συσκευή
- (β) το σύστημα θερμοκρασιακού ελέγχου

Αναφορικά με τη βασική συσκευή, αποτελείται από έναν κυλινδρικό, κεραμικό φούρνο, ο οποίος δύναται να κυμανθεί θερμοκρασιακά από 0°C έως 1000°C με ακρίβεια τους 2°C και ρυθμό θέρμανσης να κυμαίνεται από $0-100^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Επιπροσθέτως το σύστημα θερμοκρασιακού ελέγχου περιλαμβάνει ένα θερμοστοιχείο που βρίσκεται στο εσωτερικό του φούρνου, για τον έλεγχο των θερμοκρασιακών μεταβολών.

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.3, ο φούρνος εξωτερικά περιβάλλεται από ένα σύστημα σωληνώσεων, το οποίο μέσα φέρει νερό ή κάποιο ψυκτικό μέσο και είναι υπεύθυνο για την ψύξη του συστήματος. Τα παραπάνω συνδέονται με το σύστημα μέτρησης σήματος, το οποίο αποτελείται από έναν ηλεκτρονικό ζυγό. Ο ζυγός συνδέεται μέσω ενός διμερούς βραχίονα με τον υποδοχέα του φούρνου όπου έχει τοποθετηθεί εσωτερικά ο δειγματοφορέας με το φέρον δείγμα. Η θέση του βραχίονα υπολογίζεται από ένα οπτικό αισθητήρα και οποιαδήποτε εκτροπή προκαλεί παροχή ρεύματος στο πηνίο (ρευματοδότηση του πηνίου).

Η σχετική αλλαγή θέσης του βραχίονα, σε σχέση με τη θέση αναφοράς, προσδιορίζει τη μέτρηση της μάζας του δείγματος κατά τη διάρκεια της θέρμανσής του. Η θέρμανση του δείγματος γίνεται με συνδυασμό ακτινοβολίας και βεβιασμένης κυκλοφορίας μέσω του φέροντος αερίου που διασχίζει το χώρο. Ο μικροζυγός και το σύστημα θέρμανσης είναι συνδεδεμένα με ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου καταγράφεται το σήμα από το μικροζυγό και ελέγχεται η λειτουργία του θερμοζυγού και του θερμοκρασιακού προγράμματος.



Εικόνα 3.3 : Τα κύρια μέρη της συσκευής του θερμοζυγού

Μέσω του λογισμικού Pyris, τα τελικά αποτελέσματα παρουσιάζονται με τη μορφή γραφημάτων τόσο απεικόνισης της μάζας (TG καμπύλες), όσο και τον ρυθμό μεταβολής της μάζας (DTG καμπύλες-Differential Thermogravimetry) του δείγματος, συναρτήσει της θερμοκρασίας, είτε του χρόνου ανάλυσης.

Τα χρησιμοποιούμενα αέρια διακρίνονται σε δύο κατηγορίες :

(α) στα αέρια της ατμόσφαιρας της αντίδρασης τα οποία εισέρχονται από το επάνω τμήμα του θερμοζυγού.

(β) στα αέρια του ζυγού που σκοπό έχουν να παρασύρουν τα ελκυσόμενα αέρια από τις διεργασίες της πυρόλυσης/αεριοποίησης και εισέρχονται από το κάτω τμήμα του θερμοζυγού.

Πειραματική διαδικασία

Αρχικά, ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν μέσα στον αντιδραστήρα 15 mg κάθε δείγματος. Εν συνεχεία κάθε δείγμα παρέμεινε στη θερμοκρασία των 30°C για 1 λεπτό και μετέπειτα η θερμοκρασία ανέβηκε μέχρι τους 110 °C, όπου τα δείγματα παρέμειναν για 15 λεπτά με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας τους. Κατόπιν η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 600°C με τη χρήση του αζώτου ως φέρον αέριο, με ρυθμό ροής 35mL/min. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία στους 1000°C με σταθερό ρυθμό 10°C /min έλαβε χώρα η διαδικασία της αεριοποίησης με CO₂ με ρυθμό ροής 35mL/min, όπου το δείγμα διατηρήθηκε για 15 λεπτά σε αυτήν τη θερμοκρασία. Μετά το πέρας του πειράματος ακολουθήθηκε η διεργασία της ψύξης του εκάστοτε δείγματος για την επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, διακόπτοντας τη ροή του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) και επαναφέροντας τη ροή του αζώτου.

3.3.2 Επεξεργασία γραφημάτων

Κατά την επεξεργασία των θερμογραφημάτων λαμβάνονται πληροφορίες απαραίτητες για τον υπολογισμό των παραμέτρων της πυρόλυσης και αεριοποίησης των δειγμάτων. Τέτοιες πληροφορίες είναι :

- Η θερμοκρασία κατά την οποία ξεκινά η πυρόλυση/ αεριοποίηση T_i
- Η τελική θερμοκρασία T_f
- Η μέγιστη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης του δείγματος T_{max}
- Η μάζα του δείγματος στους 600°C ($m_{600°C}$)
- Η μάζα του δείγματος στους 1000°C ($m_{1000°C}$)
- Ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης R_{max} ανηγμένος σε ξηρό δείγμα και σε θερμοκρασία T_{max}

Με τα παραπάνω δεδομένα υπολογίζεται

- η έκλυση μονοξειδίου του άνθρακα από τον τύπο:

$$\text{Έκλυση CO} = \frac{m_{600} - m_{1000}}{m_{600}} * 100 \quad (3.7)$$

- η αντιδραστικότητα R_f

$$R_f = \frac{R_{max}(min^{-1})}{T_{max}(^{\circ}C)} \quad (3.8)$$

3.4 Μαθηματική θεμελίωση των μοντέλων

3.4.1 Μαθηματική θεμελίωση του τροποποιημένου μοντέλου ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων

Η κινητική μοντελοποίηση της πυρόλυσης έχει πυροδοτήσει εδώ και αρκετά χρόνια το ερευνητικό ενδιαφέρον, καθώς διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο στην προσομοίωση υπολογιστικής δυναμικής ρευστών [70,71] και επίσης θέτει τα θεμέλια για τον μετέπειτα έλεγχο και βελτιστοποίηση της αεριοποίησης, και των διαδικασιών καύσης. Η διαδικασία πυρόλυσης ενός πολύπλοκου καυσίμου, που τυπικά περιλαμβάνει πολλαπλά μεμονωμένα στάδια, είναι το αποτέλεσμα πολυάριθμων αντιδράσεων που αλληλοεπιδρούν μέσω παράλληλων, διαδοχικών και ανταγωνιστικών σχέσεων.

Το μοντέλο ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων (IPR) και το μοντέλο κατανεμημένης ενέργειας ενεργοποίησης (DAEM) είναι δύο από τα πιο ευρέως εφαρμοσμένα κινητικά μοντέλα για την περιγραφή της θερμικής αποσύνθεσης των λιγνοκυτταρικών υλικών, λόγω της ικανοποιητικής εφαρμογής τους.

Με τον όρο ικανοποιητική εφαρμογή εννοείται ο αποτελεσματικός υπολογισμός των παραμέτρων χαρακτηρισμού της βιομάζας. Τέτοιοι παράμετροι είναι ο προεκθετικός παράγοντας (A), η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a), όπως επίσης και η τάξη της κάθε αντίδρασης.

Σύμφωνα με το μοντέλο των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων (IPR) η συνολική αποπτητικοποίηση της βιομάζας ισούται με το άθροισμα των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων πρώτης ή εν γένει n -οστής τάξης, οι οποίες αντιστοιχούν στα ψευδοσυστατικά που συνιστούν τη βιομάζα και τα οποία με τη διαδικασία της πυρόλυσης/αεριοποίησης αποδομούνται σε ορισμένα εύρη θερμοκρασιών [72]. Ορίζοντας ως μετατροπή του ψευδοσυστατικού i ,

$$a_i = \frac{m_{oi} - m_i}{m_{oi} - m_{char}}, \quad 0 < a_i < 1 \quad (3.9)$$

Όπου:

m_{oi} : η αρχική μάζα του ψευδοσυστατικού

m_i : η μάζα του ψευδοσυστατικού

m_{char} : η τελική μάζα του ψευδοσυστατικού

Για N αντιδράσεις, ο συνολικός ρυθμός μεταβολής μάζας της βιομάζας εκφράζεται τυποκρατικά με τον παρακάτω τρόπο:

$$\frac{d(\frac{m}{m_0})}{dt} = -\sum_{i=1}^N c_i * \frac{d a_i}{dt}, \quad i=1,2,3,\dots,N \quad (3.10)$$

όπου η μάζα σε κάθε χρονική στιγμή t θα ισούται με

$$\frac{m(t)}{m_0} = 1 - \sum_{i=1}^N c_i * a_i, \quad i=1,2,3,\dots,N \quad (3.11)$$

Όπου:

$m(t)$ = η μάζα της βιομάζας τη χρονική στιγμή t

m_0 = η αρχική μάζα της βιομάζας

$$c_i = \frac{m_{0i} - m_{char}}{m_0} \quad (3.12)$$

κλάσμα που εκφράζει τη συνεισφορά των επιμέρους πτητικών συστατικών που παράγονται κατά την αποδόμηση του ψευδοσυστατικού i.

Υποθέτοντας ότι οι αντιδράσεις είναι N-οστής τάξης, και για την ξεχωριστή αποσύνθεση καθενός από τα συστατικά έχουμε ότι :

$$\frac{d a_i}{dt} = A_i * \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) * (1-a_i)^{n_i} \quad (3.13)$$

Όπου

A_i : προεκθετικός παράγοντας του συστατικού i (1/ minMPa)

E_i : η ενέργεια ενεργοποίησης του ψευδοσυστατικού i (kJ/mole)

T: η θερμοκρασία (K)

R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων (J/mole*K)

n_i : η τάξη της αντίδρασης του ψευδοσυστατικού i

3.4.2 Αλγόριθμος επίλυσης και μεθοδολογία προσδιορισμού κινητικών παραμέτρων του μοντέλου.

Η εύρεση των βέλτιστων κινητικών παραμέτρων A , E_a , c και η ελαχιστοποίηση του σφάλματος (deviation) μεταξύ του πειραματικού μοντέλου και του θεωρητικού μοντέλου αντίστοιχα, πραγματοποιήθηκε έπειτα από μοντελοποίηση σε κώδικα Matlab με μοντέλο που αναπτύχθηκε στα πλαίσια διδακτορικής διατριβής στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων [72].

Κατά τη διάρκεια της χρήσης του κώδικα προέκυψαν ορισμένα ζητήματα για το μοντέλο, τα οποία ελλοχεύουν τον κίνδυνο παραπλανητικών τελικών αποτελεσμάτων, δηλαδή τάξης μεγέθους μεγαλύτερα από ότι είναι στην πραγματικότητα. Τα ζητήματα αυτά όμως επιλύθηκαν και είναι χρήσιμο να παρατεθούν με σκοπό την περαιτέρω κατανόηση του κώδικα:

➤ Η εξομάλυνση

Τα πειραματικά δεδομένα πέρασαν από μια διαδικασία εξομάλυνσης του ρυθμού μεταβολής της μάζας με τη χρήση της υπορουτίνας «smooth». Η συγκεκριμένη υπορουτίνα πρέπει να χρησιμοποιείται με σύνεση και όχι επανειλημμένα, διότι υπάρχει ο κίνδυνος αλλοίωσης και απώλειας δεδομένων.

➤ Η επιλογή κατάλληλων αρχικών παραμέτρων

Γενικότερα, οι τελικοί παράμετροι λαμβάνονται μέσω μιας επαναληπτικής διαδικασίας. Η πιο κοινή διαδικασία εκτίμησης είναι η διαδικασία της ελαχιστοποίησης. Η μοντελοποίηση πεπερασμένων δειγμάτων δύναται να υποφέρει από τοπικά βέλτιστες λύσεις και οι τελικές εκτιμήσεις παραμέτρων να εξαρτώνται άμεσα από τις αρχικές τιμές έναρξης του αλγορίθμου. Οι αρχικές τιμές έχουν αποδειχθεί ότι επηρεάζουν σημαντικά την ποιότητα της λύσης.

Με σκοπό την εύρεση των κατάλληλων τιμών, το μαθηματικό διάστημα των δεδομένων χωρίζεται διακριτά σε θερμοκρασιακές ζώνες, όπου κυριαρχεί η αποπτητικοποίηση ενός ψευδοσυστατικού i . Σε κάθε ζώνη πειραματικών επαναλαμβάνεται η διαδικασία της γραμμικής παλινδρόμησης για τον υπολογισμό των E_i , A_i με την προϋπόθεση ότι η αντίδραση είναι $1^{\text{ης}}$ τάξης. Εάν είναι n -οστής τάξης, το E_i , A_i προκύπτει από τη διαδικασία ελαχιστοποίησης του σφάλματος των ελαχίστων τετραγώνων.

Ως αρχικές τιμές για τους συντελεστές c_i , μπορούν να χρησιμοποιηθούν αυτές που προκύπτουν από τον εξ' ορισμού υπολογισμό c_i με την προϋπόθεση φυσικά να υπάρχουν για κάθε θερμοκρασιακή ζώνη, τα αντίστοιχα δεδομένα μαζών.

- Η επιλογή της μεθόδου ελαχιστοποίησης του σφάλματος μεταξύ των πειραματικών και των υπολογισμένων σημείων.

Καθώς η εξαγωγή έγκυρων και λογικών κινητικών παραμέτρων είναι από τους κύριους στόχους της παρούσας διπλωματικής εργασίας, επιλέχθηκε να γίνει η χρήση των ελάχιστων τετραγώνων μη γραμμικής παλινδρόμησης, μέσω της ρύθμισης των κινητικών παραμέτρων, καθώς και ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης. Η ικανότητα προσαρμογής των θεωρητικά υπολογισμένων δεδομένων του ρυθμού μεταβολής μάζας στα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα, εκφράζεται μαθηματικά και για την περίπτωση της καύσης από την απόκλιση [72].

$$\text{Deviation (\%)} = \frac{\sqrt{O.F/(Z-N)}}{\max\left(-d\left(\frac{m}{m_0}\right)/dt\right)^{exp}} * 100 \quad (3.14)$$

Όπου:

Z: αριθμός πειραματικών σημείων

OF: Αντικειμενική συνάρτηση

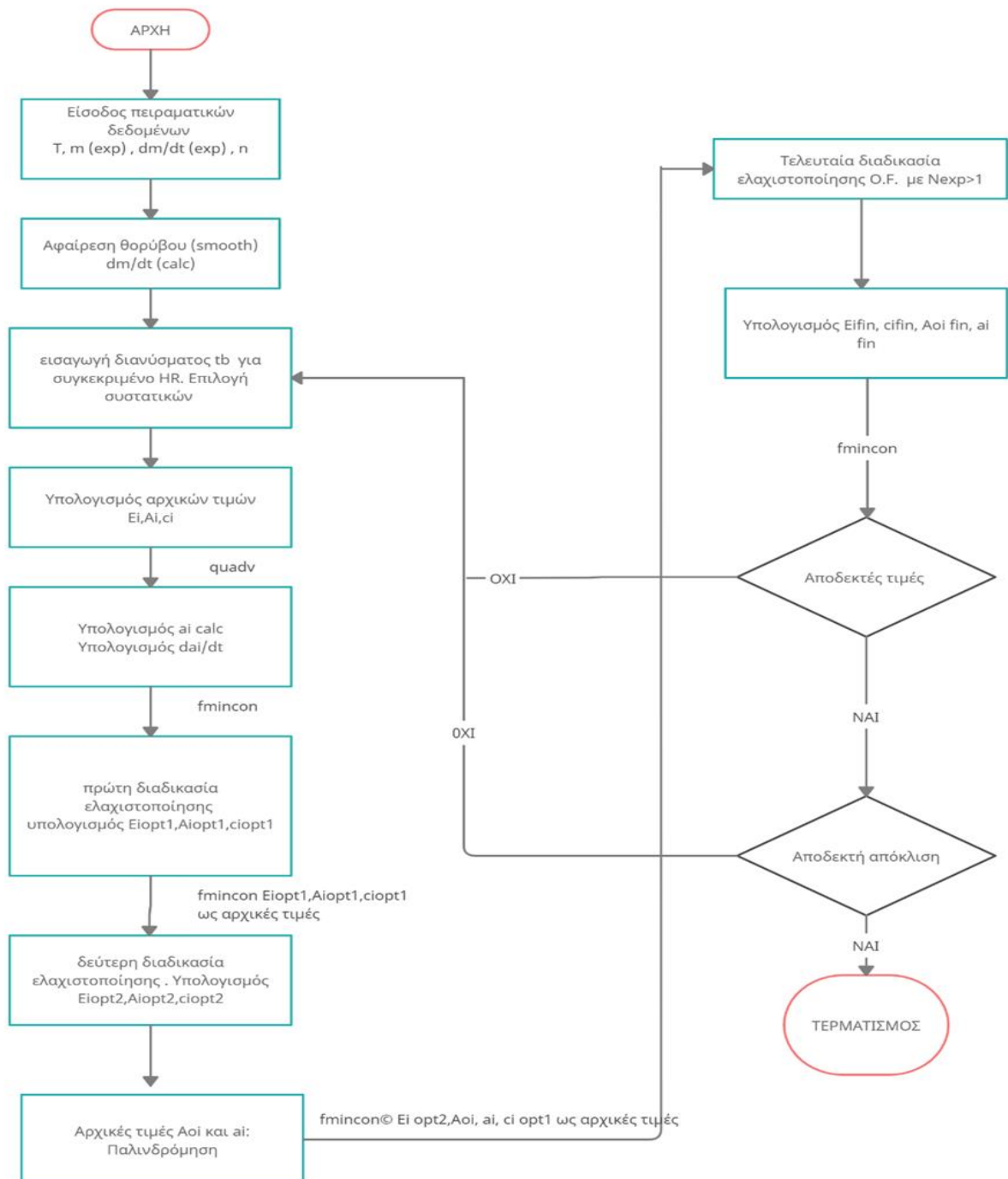
N: αριθμός των παραμέτρων του μοντέλου προς ρύθμιση

Στην Εικόνα 3.4 παρατίθεται το διάγραμμα ροής που χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση των βέλτιστων αρχικών παραμέτρων (E_i , A_i , c_i).

Αρχικά ο αλγόριθμος λαμβάνει ως τιμές εισόδου τις πειραματικές τιμές, όπως έχουν εξαχθεί από το εργαστήριο. Οι τιμές αυτές περιλαμβάνουν τη μάζα και το ρυθμό απώλειας μάζας του δείγματος της βιομάζας για συγκεκριμένη θερμοκρασία $T(K)$. Πραγματοποιείται η αφαίρεση του θορύβου και εν συνεχεία γίνεται ο καθορισμός του θερμοκρασιακού εύρους κατά το οποίο λαμβάνει χώρα η αποδόμηση συγκεκριμένων ψευδοσυστατικών i . Η διαδικασία αυτή καθορίζει και τον αριθμό των συστατικών που θα λάβουν χώρα στην αντίδραση. Τέλος επιλέγεται και η τάξη της αντίδρασης. Με βάση τη βιβλιογραφία [82] αλλά και τη συνετή προσομοίωση της φυσικής σημασίας του φαινομένου, κατά την εκτέλεση του αλγορίθμου τέθηκαν κάποιοι περιορισμοί οι οποίοι αφορούν τις τιμές E , A και c . Πιο συγκεκριμένα η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης περιορίστηκε στα 310 kJ/mol, ενώ ο προεκθετικός παράγοντας μεταξύ των τιμών $10^5 - 10^{12}$ (min⁻¹)

. Όσο για το c δεν είναι επιτρεπτή η τιμή που υπερβαίνει τη μονάδα. Εν συνεχεία ο αλγόριθμος προβαίνει σε έναν πρώτο υπολογισμό των αρχικών τιμών του δείγματος για κάθε συστατικό. Μέσω των συναρτήσεων διανυσματικού τετραγώνου (quadn) και μη γραμμικής βελτιστοποίησης (fmincon) πραγματοποιείται η πρώτη διαδικασία ελαχιστοποίησης με τον

υπολογισμό των E_{opt1} , A_{opt1} , c_{iopt1} . Μετά τη διαδικασία, ο αλγόριθμος χρησιμοποιεί πλέον ως αρχικές τιμές τις παραπάνω τιμές και προβαίνει σε μια δεύτερη και σε μια τρίτη διαδικασία ελαχιστοποίησης, όπου πλέον παρέχονται και τα τελικά αποτελέσματα του δείγματος. Εάν οι τιμές και η απόκλιση των θεωρητικών και των τιμών της μοντελοποίησης είναι μη αποδεκτές, τότε ο αλγόριθμος συνεχίζει τις επαναλήψεις αλλιώς τερματίζει.



Εικόνα 3.4: Διάγραμμα ροής για τον αλγόριθμο IPR

3.4.3 Κινητική ανάλυση με μοντέλο DAEM

Το μοντέλο κατανεμημένης ενέργειας ενεργοποίησης (DAEM) χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό χαρακτηριστικών παραμέτρων διαφόρων θερμοχημικών διαδικασιών από έναν ορισμένο αριθμό καμπυλών πειραματικής θερμικής βαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA). Σύμφωνα με το συγκεκριμένο μοντέλο, η βιομάζα αποτελείται από i ψευδοσυστατικά, καθένα από τα οποία αποτελείται από θεωρητικά άπειρο αριθμό κλασμάτων, που έχουν τον ίδιο προεκθετικό παράγοντα (A) αλλά διαφορετική ενέργεια ενεργοποίησης E_a [73]. Η διακύμανση στην ενέργεια ενεργοποίησης των κλασμάτων εκφράζει τη διαφορά στην αντιδραστικότητα μεταξύ αυτών.

Η μέθοδος DAEM είναι πολυσυζητημένη για το κατά πόσο δύναται να περιγράψει με εγκυρότητα τις χαρακτηριστικές παραμέτρους των δειγμάτων της βιομάζας, ωστόσο μέχρι στιγμής δεν υπάρχει επαρκής αριθμός βιβλιογραφικών μελετών που να αξιολογούν την αβεβαιότητα που σχετίζεται με την απλοποιημένη μέθοδο DAEM.

Παρακάτω είναι χρήσιμο να γίνει η περαιτέρω μαθηματική περιγραφή του μοντέλου, για την καλύτερη κατανόηση του.

Αρχικά η συνάρτηση $f(E)$ ονομάζεται συνάρτηση κατανομής της ενέργειας ενεργοποίησης

Ισχύει ότι:

$$\int_0^{\infty} f(E) dE = 1. \quad (3.15)$$

Αυτό συμβαίνει για μια συγκεκριμένη αντίδραση i που λαμβάνει χώρα κατά τη θερμική διάσπαση.

Επίσης, ο μηχανισμός της αντίδρασης θεωρείται ότι είναι μηχανισμός αντίδρασης $1^{\text{ης}}$ τάξης. Αυτό συμβαίνει διότι εάν υιοθετήσουμε έναν μηχανισμό αντίδρασης n -οστής τάξης, παρόλο το γεγονός ότι θα παράξει ακριβή αποτελέσματα, έχουν αυτομάτως προστεθεί περισσότερες παράμετροι όπου καθιστούν την υπολογιστική διαδικασία πολύ πιο δαπανηρή. Επιπλέον, οι παράμετροι όπου προέρχονται από τους διαφορετικούς μηχανισμούς αντίδρασης ποικίλλουν αρκετά, γεγονός που καθιστά την υιοθέτηση της αντίδρασης $1^{\text{ης}}$ τάξης την καλύτερη εναλλακτική λύση.

Το μοντέλο DAEM χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάλυση περίπλοκων αντιδράσεων όπως η πυρόλυση και η αεριοποίηση της βιομάζας και των στερεών καυσίμων. Η κύρια εξίσωση που χρησιμοποιείται για την αναπαράσταση της μεταβολής των συνολικών πτητικών ουσιών

ενός δείγματος, σε μια μη ισοθερμική διαδικασία πυρόλυσης, φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση :

$$a(T) = \int_0^\infty 1 - \exp\left[-\frac{k_0}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT\right] f(E) dE \quad (3.16)$$

όπου

K_0 : προεκθετικός παράγοντας

β : ρυθμός θέρμανσης

E : Ενέργεια ενεργοποίησης

R : παγκόσμια σταθερά των αερίων

T : θερμοκρασία σε °C

$f(E)$: η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας ενεργοποίησης

Προκειμένου να εκτιμηθούν οι τιμές της αντικειμενικής συνάρτησης και του προεκθετικού παράγοντα, θεωρείται ότι η κατανομή της ενέργειας ενεργοποίησης περιγράφεται από μια κατανομή Gauss με μέση ενέργεια ενεργοποίησης E_0 και τυπική απόκλιση σ όπως φαίνεται παρακάτω:

$$f(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (3.17)$$

Όπου:

σ : η τυπική απόκλιση

E_0 : η μέση τιμή της κατανομής

Τέλος η παράγωγος της εξίσωσης δίνεται από την πάνω εξίσωση και ισχύει ότι :

$$\frac{da(T)}{dT} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \frac{k_0}{\beta} \exp\left[-\frac{E}{RT} - \frac{k_0}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT - \frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}\right] dE \quad (3.18)$$

Να σημειωθεί ότι οι εξισώσεις για το ρυθμό μεταβολής της μάζας της βιομάζας, καθώς και ο ορισμός για το στοιχειομετρικό συντελεστή c_i εξακολουθούν να ισχύουν και για το μοντέλο DAEM.

3.4.4 Αλγόριθμος επίλυσης μοντέλου DAEM και μέθοδος προσδιορισμού των κινητικών παραμέτρων

Η επιλογή της μεθόδου ελαχιστοποίησης του σφάλματος μεταξύ των πειραματικών και των υπολογισμένων σημείων, καθώς και η εξαγωγή έγκυρων και λογικών κινητικών παραμέτρων, συνιστούν τη μελέτη της κινητικής ανάλυσης της πυρόλυσης, αεριοποίησης του δείγματος, όπως και με τη μέθοδο IPR. Για το λόγο αυτό, οι μεταβλητές εισόδου αποτελούνται από τα πειραματικά δεδομένα που είναι: η μάζα και ο ρυθμός μεταβολής της μάζας στην αντίστοιχη θερμοκρασία $T(K)$.

Η εύρεση των βέλτιστων κινητικών παραμέτρων A , E_a , c και η ελαχιστοποίηση του σφάλματος (deviation) μεταξύ του πειραματικού μοντέλου και του θεωρητικού μοντέλου αντίστοιχα, πραγματοποιήθηκε έπειτα από μοντελοποίηση σε κώδικα Matlab με μοντέλο που αναπτύχθηκε στα πλαίσια διδακτορικής διατριβής στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων [72].

Όπως με την ανάπτυξη του μοντέλου IPR προέκυψαν κάποια προβλήματα τα οποία επιλύθηκαν με επιτυχία, έτσι και με το συγκεκριμένο μοντέλο θα παρατεθούν τα αντίστοιχα προβλήματα και αδυναμίες που προέκυψαν κατά τη χρήση του αλγορίθμου, για να παρατηρηθεί κατά πόσο το απλό μοντέλο DAEM δύναται να περιγράψει με επιτυχία μια απλή διαδικασία πυρόλυσης, αεριοποίησης και μια πολυπλοκότερη.

Τα ζητήματα που προέκυψαν ήταν :

- Η εξομάλυνση- αφαίρεση θορύβου

Όπως και στο μοντέλο IPR, τα πειραματικά δεδομένα υπέστησαν μια διαδικασία εξομάλυνσης του ρυθμού μεταβολής της μάζας, με τη χρήση της υπορουτίνας smooth. Η συγκεκριμένη ρουτίνα πρέπει να χρησιμοποιείται με σύνεση και όχι επανειλημμένα, διότι υπάρχει ο κίνδυνος αλλοίωσης των δεδομένων και απώλειας αυτών.

- Η επιλογή κατάλληλων αρχικών τιμών για τις κινητικές παραμέτρους.

Στο συγκεκριμένο μοντέλο, η επιλογή των κατάλληλων αρχικών τιμών είναι επιτακτική, καθώς επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την έκβαση του αποτελέσματος. Καθώς ο αλγόριθμος λόγω των πολλαπλών μεταβλητών είναι αρκετά ασταθής, ένας συνδυασμός κατάλληλων αρχικών τιμών προσδίδει στον αλγόριθμο σταθερότητα και του δίνει τη δυνατότητα για ταχύτερη και ορθότερη διεξαγωγή παραμέτρων. Επιπλέον, για την ελαχιστοποίηση των παραμέτρων και τη σωστή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο υπο διερεύνηση μοντέλο, είναι σημαντική η επιλογή του αριθμού των ψευδοσυστατικών που συμμετείχαν στην αντίδραση. Στην παρούσα

διπλωματική, για την εύρεση των κατάλληλων αρχικών τιμών DAEM χρησιμοποιήθηκε η εξής μέθοδος:

Ορίστηκαν στην τριπλέτα αρχικών τιμών DAEM (A_i , E_o , σ_i) οι τελικές τιμές του τροποποιημένου μοντέλου IPR, που εξήχθησαν βάσει των θεωρητικών υπολογισμένων δεδομένων αποπτητικοποίησης. Η συγκεκριμένη μέθοδος προϋποθέτει την υιοθέτηση ίδιου αριθμού ψευδοσυστατικών DAEM και IPR, ωστόσο είναι μια γρήγορη και αποτελεσματική μέθοδος, καθώς καταλήγει σε παραμέτρους πολύ κοντινότερες αυτών των τελικών τιμών, με αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση των επαναλήψεων του αλγορίθμου για τη σύγκληση της μεθόδου.

➤ Το αντισταθμιστικό φαινόμενο

Το φαινόμενο της κινητικής αντιστάθμισης δηλώνει ότι υπάρχει μια γραμμική σχέση μεταξύ των παραμέτρων Arrhenius, $\ln A$ και E για μια οικογένεια σχετικών διεργασιών. Είναι ένα ευρέως παρατηρούμενο φαινόμενο σε πολλούς τομείς της επιστήμης, κυρίως στην ετερογενή κατάλυση.

Το μοντέλο DAEM περιέχει μια παραπάνω μεταβλητή από το μοντέλο IPR, κατά την περιγραφή του ρυθμού έκλυσης ενός ψευδοσυστατικού i . Ο επιπρόσθετος αυτός βαθμός ελευθερίας καθιστά το μοντέλο DAEM πιο ευάλωτο στο αντισταθμιστικό φαινόμενο (mathematical compensation effect).

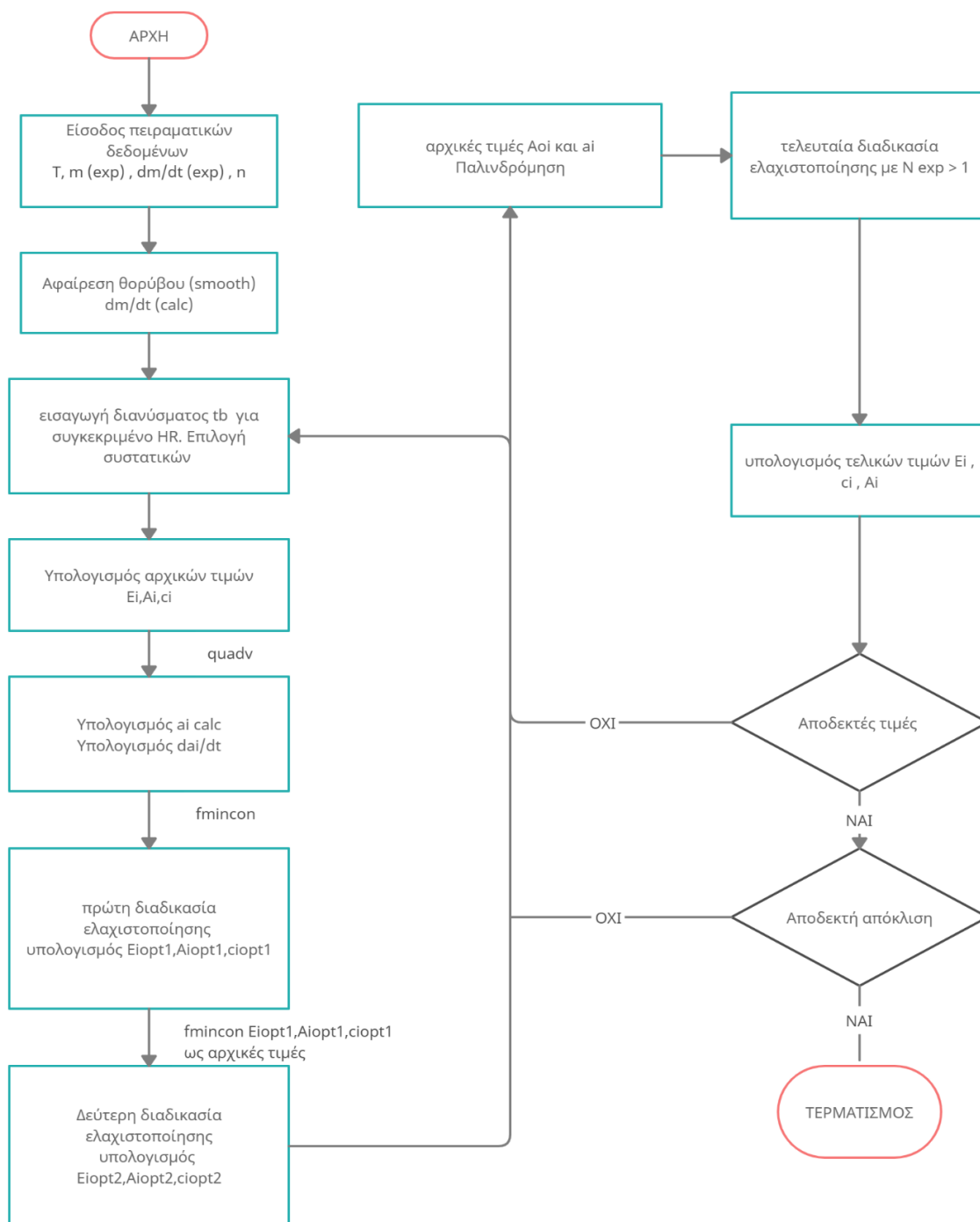
Η ευαισθησία αυτή εκφράζεται από το γεγονός ότι δύο διαφορετικές τριπλέτες τιμών (E_o , A , σ), οι οποίες ανήκουν εντός των φυσικών ορίων του μοντέλου, δύναται να περιγράψουν ακριβώς το ίδιο προφίλ αποπτητικοποίησης ενός δείγματος.

Για να περιοριστεί το φαινόμενο, τέθηκαν περιορισμοί στις τιμές του προεκθετικού παράγοντα A των ψευδοσυστατικών, σύμφωνα πάντα με τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης.

Στην Εικόνα 3.5 παρατίθεται το διάγραμμα ροής που χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση των βέλτιστων αρχικών παραμέτρων (E_i , A_i , c_i).

Αρχικά ο αλγόριθμος λαμβάνει ως τιμές εισόδου τις πειραματικές τιμές, όπως έχουν εξαχθεί από το εργαστήριο. Οι τιμές αυτές περιλαμβάνουν τη μάζα και το ρυθμό απώλειας μάζας του δείγματος της βιομάζας για συγκεκριμένη θερμοκρασία $T(K)$. Πραγματοποιείται η αφαίρεση του θορύβου και εν συνεχεία γίνεται ο καθορισμός του θερμοκρασιακού εύρους κατά το οποίο λαμβάνει χώρα η αποδόμηση συγκεκριμένων ψευδοσυστατικών i . Η διαδικασία αυτή καθορίζει

και τον αριθμό των συστατικών που θα λάβουν χώρα στην αντίδραση. Τέλος επιλέγεται και η τάξη της αντίδρασης. Με βάση τη βιβλιογραφία [82] αλλά και τη συνετή προσομοίωση της φυσικής σημασίας του φαινομένου, κατά την εκτέλεση του αλγορίθμου τέθηκαν κάποιιοι περιορισμοί οι οποίοι αφορούν τις τιμές E , A , c και n . Πιο συγκεκριμένα η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης περιορίστηκε στα 350 kJ/mol, ενώ ο προεκθετικός παράγοντας μεταξύ των τιμών $10^{10} - 10^{15}$ (min⁻¹). Όσο για το c δεν είναι επιτρεπτή η τιμή που υπερβαίνει τη μονάδα ενώ το n βρίσκεται μεταξύ του 0.3-3. Στη συνέχεια ο αλγόριθμος προβαίνει σε έναν πρώτο υπολογισμό των αρχικών τιμών του δείγματος για κάθε συστατικό. Μέσω των συναρτήσεων διανυσματικού τετραγώνου (quadn) και μη γραμμικής βελτιστοποίησης (fmincon) πραγματοποιείται η πρώτη διαδικασία ελαχιστοποίησης με τον υπολογισμό των E_{opt1} , A_{opt1} , c_{opt1} . Μετά τη διαδικασία, ο αλγόριθμος χρησιμοποιεί πλέον ως αρχικές τιμές τις παραπάνω τιμές και προβαίνει σε μια δεύτερη και σε μια τρίτη διαδικασία ελαχιστοποίησης, όπου πλέον παρέχονται και τα τελικά αποτελέσματα του δείγματος. Εάν οι τιμές και η απόκλιση των θεωρητικών και των τιμών της μοντελοποίησης είναι μη αποδεκτές, τότε ο αλγόριθμος συνεχίζει τις επαναλήψεις αλλιώς τερματίζει.



Εικόνα 3.5: Διάγραμμα ροής του μοντέλου DAEM

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Αποτελέσματα

4.1 Χαρακτηρισμός δειγμάτων και βιοεξανθρακωμάτων

4.1.1 Προσεγγιστική ανάλυση

Ο χαρακτηρισμός των αρχικών δειγμάτων καθώς και των βιοεξανθρακωμάτων συνίσταται στην προσεγγιστική ανάλυση και την στοιχειακή ανάλυση.

Παρακάτω στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζεται η προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν.

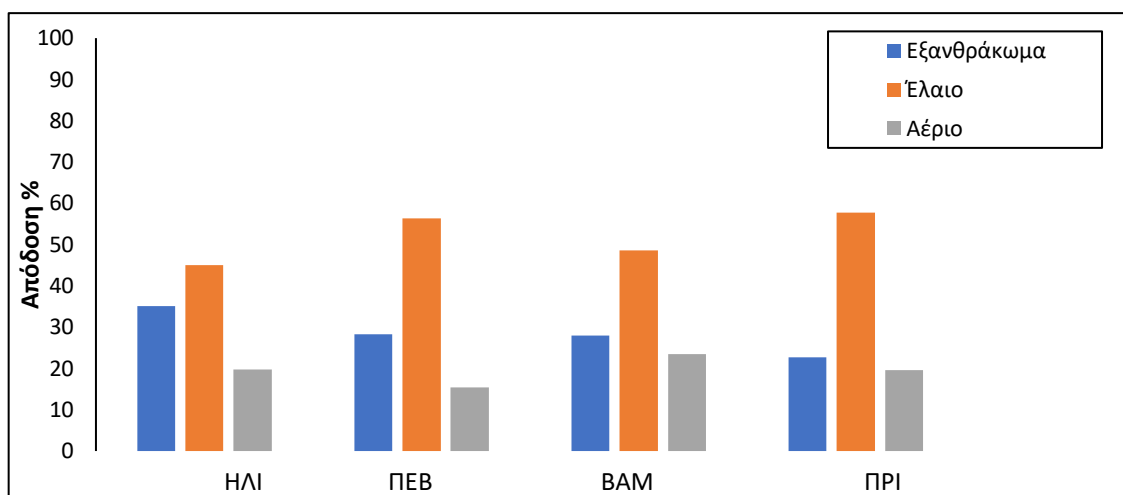
Πίνακας 4.1: Προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων (% επι ξηρού)

Δείγμα	Υγρασία (%)	Πτητικά (% επι ξηρού)	Μόνιμος Άνθρακας (% επι ξηρού)	Τέφρα (% επι ξηρού)
Ηλίανθος (ΗΛΙ)	7.4	73.0	19.9	7.1
Πευκοβελόνες (ΠΕΒ)	4.3	76.7	17.4	5.9
Υπόλειμμα βάμβακος (ΒΑΜ)	9.6	75.5	15.6	8.9
Πριονίδι (ΠΡΙ)	7.6	84.8	14.7	0.5

Παρατηρείται ότι τα ποσοστά των πτητικών συστατικών κυμαίνονται σε υψηλά επίπεδα (73%-85%) με το μεγαλύτερο ποσοστό να αποδίδεται στο πριονίδι και το χαμηλότερο στον ηλίανθο. Ωστόσο ο ηλίανθος παρουσιάζει το υψηλότερο ποσοστό μόνιμου άνθρακα ενώ το πριονίδι το χαμηλότερο ποσοστό. Τέλος, το χαμηλότερο ποσοστό τέφρας αντιστοιχεί στο πριονίδι (0.5%), ενώ το μεγαλύτερο στο υπόλειμμα βάμβακος (8.9%).

4.1.2 Στοιχειακή ανάλυση

Εν συνεχεία στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται η απόδοση σε προϊόντα της πυρόλυσης, των αρχικών δειγμάτων.



Σχήμα 4.1: Απόδοση σε προϊόντα πυρόλυσης αρχικών δειγμάτων(% επί ξηρού)

Παρατηρείται πως την υψηλότερη απόδοση σε εξανθράκωμα την εξήγαγε το δείγμα του ηλίανθου (35.1%) και την χαμηλότερη το δείγμα του πριονιδιού (22.7%), το οποίο όμως κατείχε την υψηλότερη απόδοση σε έλαιο (57.7%). Την χαμηλότερη απόδοση σε έλαιο την είχε το δείγμα του ηλίανθου (45.1%), ενώ για το αέριο προϊόν η υψηλότερη απόδοση αντιστοιχεί στο δείγμα του υπολείμματος βάμβακος (23.4%) και αντίστοιχα, η χαμηλότερη στο δείγμα των πευκοβελόνων (15.4%).

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζεται η στοιχειακή ανάλυση, τόσο των αρχικών δειγμάτων, όσο και των βιοεξανθρακωμάτων τους. Όλα τα παραπάνω είναι υπολογισμένα με βάση την επι ξηρού μάζα των δειγμάτων.

Πίνακας 4.2: Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων και βιοεξανθρακωμάτων (% επι ξηρού)

Δείγμα	C	H	N	S	O	Τέφρα	HHV (MJ/Kg)
ΗΛΙ	43.4	6.3	2.6	0.18	40.6	7.0	18.5
ΗΛΙ _B	45.2	1.52	1.37	---	32.0	19.9	16.4
ΠΕΒ	47.7	6.8	0.2	0.07	39.3	5.9	21.1
ΠΕΒ _B	63.2	1.78	0.97	---	13.2	20.8	27.7
ΒΑΜ	41.5	6.0	1.1	0.24	42.3	8.9	17.8
ΒΑΜ _B	65.6	1.84	0.61	---	5.0	27.0	32.8
ΠΡΙ	46.2	6.4	---	---	46.9	0.5	17.4
ΠΡΙ _B	56.3	2.01	---	---	39.5	2.2	16.1

Από τον Πίνακα 4.2 παρατηρείται το γεγονός ότι το ποσοστό του άνθρακα στα αρχικά δείγματα κυμαίνεται στα ίδια περίπου επίπεδα για όλα τα δείγματα (41.5% - 47.7%) το ίδιο και το ποσοστό του υδρογόνου, με τις πευκοβελόνες να έχουν το μεγαλύτερο ποσοστό και στις δύο περιπτώσεις. Το ποσοστό του θείου για όλα τα δείγματα ήταν πολύ χαμηλό, υποδηλώνοντας

αμελητέες εκπομπές θειούχων αερίων κατά την αεριοποίηση. Ωστόσο, τα ποσοστά του αζώτου του ηλίανθου ήταν αρκετά υψηλά. Η μέγιστη θερμογόνος δύναμη αντιστοιχεί στις πευκοβελόνες, εξαιτίας της υψηλότερης περιεκτικότητάς τους σε άνθρακα και υδρογόνο και της χαμηλότερης περιεκτικότητας σε οξυγόνο.

Για τα βιοεξανθρακώματα παρατηρείται πως αφού τα δείγματα πυρολύθηκαν, το περιεχόμενό τους σε άνθρακα αυξήθηκε, ενώ το αντίστοιχο περιεχόμενο σε υδρογόνο και οξυγόνο σημείωσε καθοδική πορεία, καθώς διέφυγαν τα πτητικά συστατικά. Τέλος, οι διακυμάνσεις της ανώτερης θερμογόνου δύναμης των εξανθρακωμάτων, σε σχέση με τα αρχικά δείγματα, οφείλονται στο περιεχόμενό τους σε τέφρα και οξυγόνο.

4.1.3 Χημική ανάλυση τέφρας

Πίνακας 4.3: Χημική ανάλυση εξανθρακωμάτων σε κύρια στοιχεία (% εξανθράκωμα)

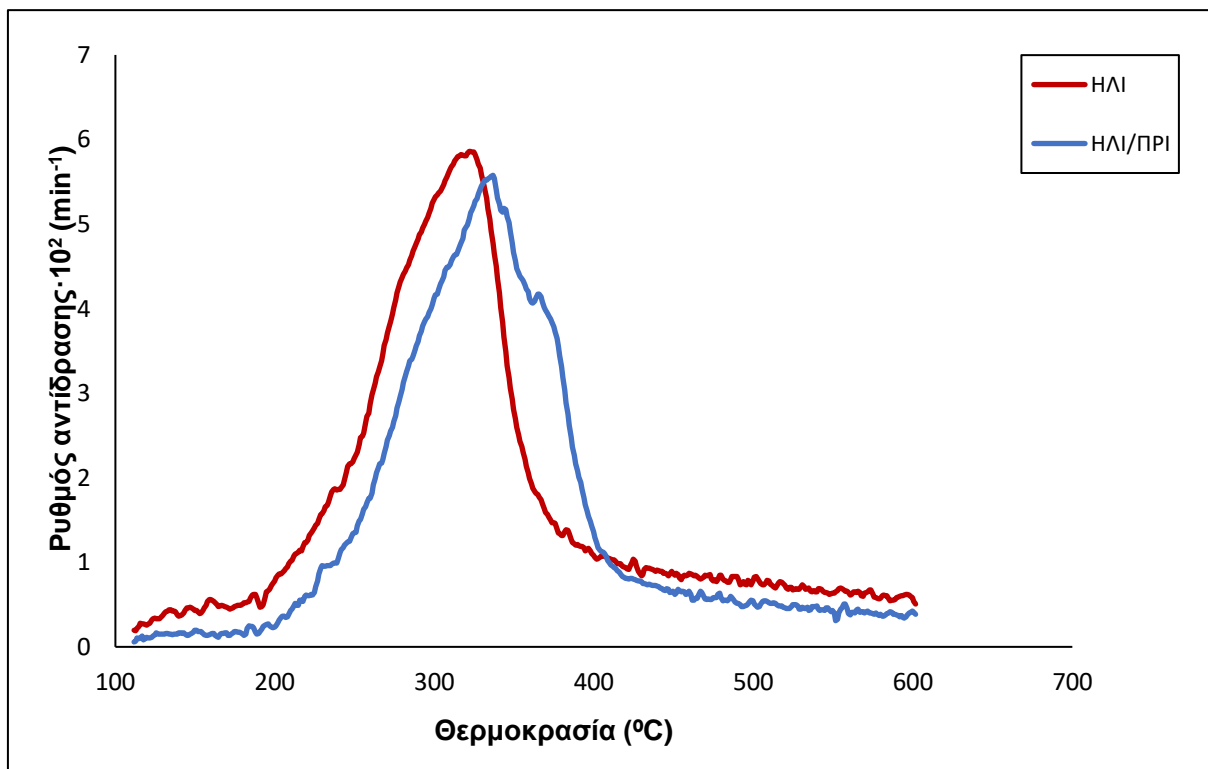
Δείγμα	K	Na	Mg	Al	Ca	Fe	P	Si
ΗΛΙ	0.741	0.655	1.567	0.013	2.393	0.041	1.282	0.456
ΠΕΒ	0.141	0.176	0.494	0.247	3.180	0.212	0.353	2.826
BAM	10.072	0.967	2.401	0.645	1.397	0.022	2.760	3.011
ΠΡΙ	0.031	0.005	0.044	0.969	0.308	0.021	0.013	0.044

Το περιεχόμενο των βιοεξανθρακωμάτων σε ανόργανα στοιχεία αποτελεί πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό τους. Έχει αποδειχθεί πως τα αλκάλια K, Na, Ca, Mg, Fe προωθούν την αεριοποίηση, ενώ τα Si και Al επιδρούν αρνητικά στην αντιδραστικότητα των εξανθρακωμάτων [74,75,76,77,78,79,]. Από τον Πίνακα 4.3, φαίνεται πως το K κυριαρχεί στο δείγμα του βαμβακιού σε δεκαπλάσια ποσότητα από τα υπόλοιπα, ενώ το ποσοστό του Ca ήταν υψηλό σε όλα τα δείγματα, πλην του πριονιδιού. Τα ποσοστά των Al, Si Fe, και Na είναι αρκετά χαμηλά σε όλα τα δείγματα.

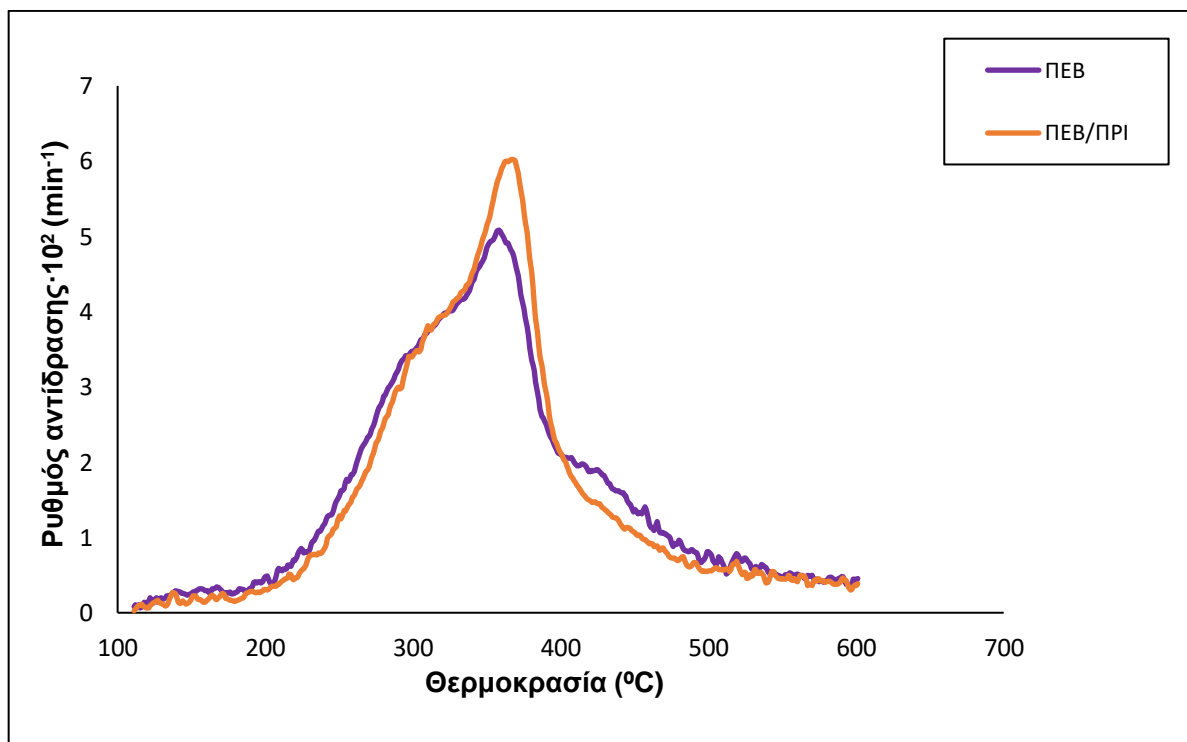
4.2 Πυρόλυση αρχικών δειγμάτων με διοξείδιο του άνθρακα

4.2.1 Θερμική συμπεριφορά και χαρακτηριστικές παράμετροι

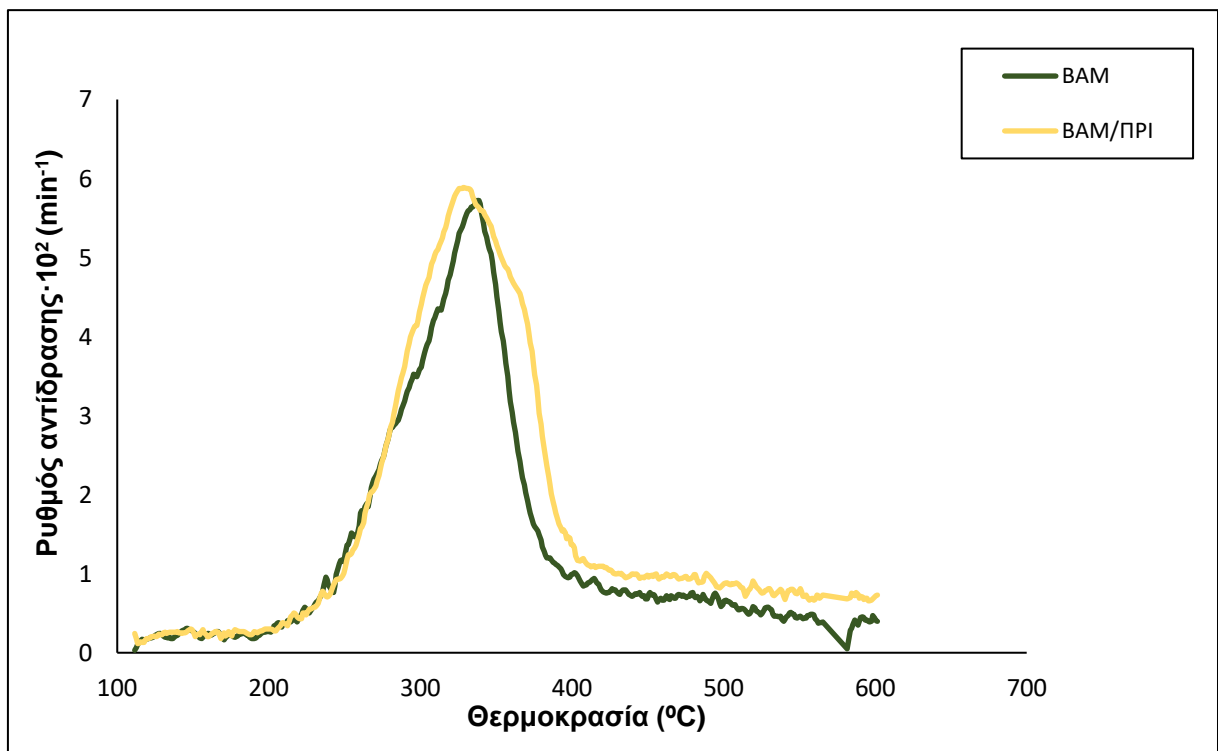
Στα παρακάτω σχήματα αποτυπώνονται οι σχετικές θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες της παραγωγού (DTG) συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τα αρχικά δείγματα και τα μίγματα που μελετήθηκαν. Στα σχήματα φαίνεται ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης για καθένα από αυτά, ενώ στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της θερμικής διάσπασης αυτών.



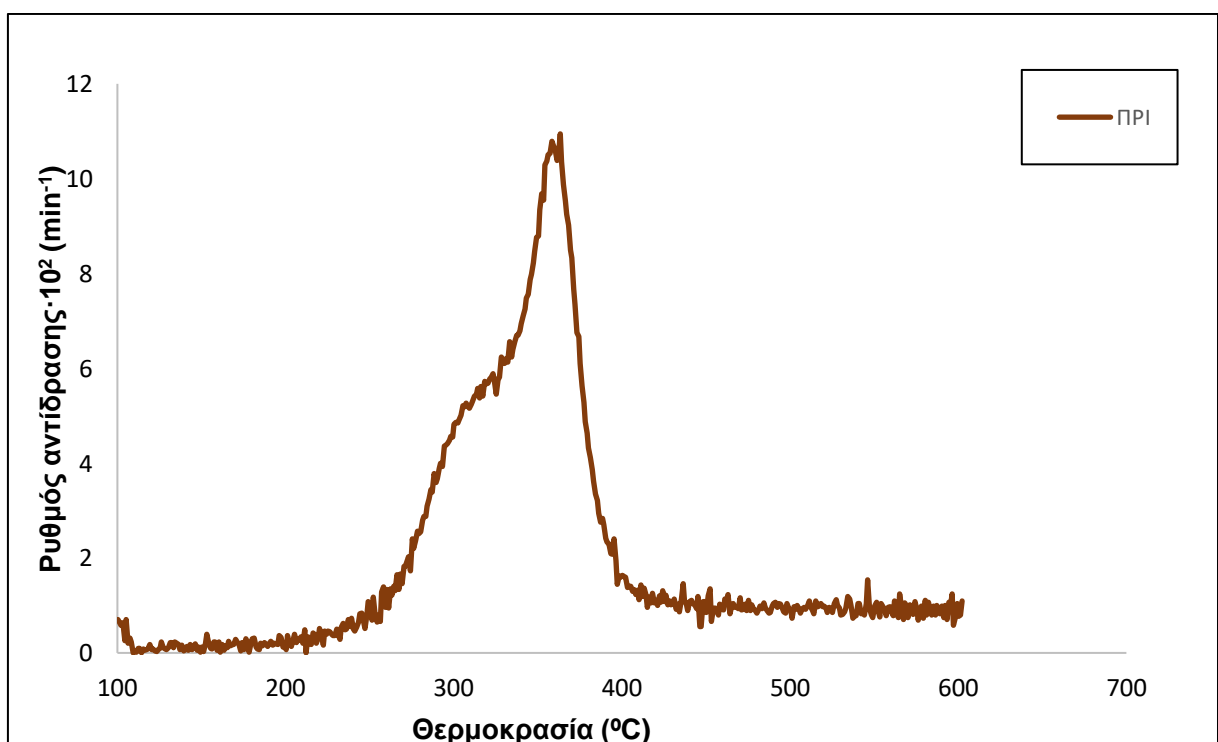
Σχήμα 4.2: Διαγράμματα DTG της πυρόλυσης του μίγματος ηλίανθου με πριονίδι σε σύγκριση με το μεμονωμένο δείγμα



Σχήμα 4.3: Διαγράμματα DTG της πυρόλυσης του μίγματος των πευκοβελόνων με πριονίδι σε σύγκριση με το μεμονωμένο δείγμα



Σχήμα 4.4: Διαγράμματα DTG της πυρόλυσης του μίγματος του υπολείμματος βαμβακιού με πριονίδι σε σύγκριση με το μεμονωμένο δείγμα



Σχήμα 4.5: Διαγράμματα DTG της πυρόλυσης του πριονιδιού

Πίνακας 4.4: Χαρακτηριστικά πυρόλυσης των αρχικών δειγμάτων και των μιγμάτων

Δείγμα	T _i (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} *10 ² (min ⁻¹)	R _f *10 ⁴ (min ⁻¹ °C)	Απόδοση (%)
ΗΛΙ	197	322	5.85	1.81	76.1
ΗΛΙ+CaO	215	335	4.91	1.46	77.9
ΗΛΙ/ΠΡΙ	225	336	5.58	1.66	80.8
ΠΕΒ	208	358	5.08	1.41	74.8
ΠΕΒ+ CaO	215	357	4.32	1.21	78.1
ΠΕΒ/ΠΡΙ	218	367	6.02	1.64	80.5
BAM	225	338	5.72	1.69	63.5
BAM+ CaO	230	322	5.64	1.75	70.5
BAM/ ΠΡΙ	230	337	5.88	1.74	83.8
ΠΡΙ	230	365	10.60	2.90	92.6

Τόσο από τα Σχήματα 4.2-4.5, όσο και από τον Πίνακα 4.4, παρατηρείται ότι ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης των δειγμάτων ήταν εντός του θερμοκρασιακού εύρους 322°C - 367 °C για την διεργασία της πυρόλυσης με διοξείδιο του άνθρακα. Όλα τα δείγματα υπέστησαν αποσύνθεση σε παρόμοιες θερμοκρασιακές τιμές όντας λιγνοκυτταρινικά δείγματα με σχετική ομοιογένεια.

Ο μέγιστος ρυθμός της θερμικής διάσπασης των αρχικών δειγμάτων κυμαίνεται σε παραπλήσιες τιμές για τα δείγματα, εκτός από το πριονίδι το οποίο έχει μεγαλύτερο ρυθμό θερμικής διάσπασης. Αντίστοιχα, η απόδοση του, ήταν η μεγαλύτερη μεταξύ των δειγμάτων με ποσοστό 92.6%. Η σειρά αντιδραστικότητας είναι η εξής ΠΡΙ>ΗΛΙ>BAM>ΠΕΒ.

Όσον αφορά τα μίγματα, παρατηρήθηκε μια μικρή αύξηση, σε σχέση με τα αρχικά δείγματα στο μέγιστο ρυθμό της αποπτητικοποίησης, ενώ η δημιουργία μιγμάτων με το πριονίδι αύξησε την απόδοση των μεμονωμένων δειγμάτων.

Με την προσθήκη CaO η μέγιστη θερμοκρασία της πυρόλυσης μειώθηκε σε έναν μικρό βαθμό για το πεύκο και το υπόλειμμα βάμβακος, ενώ αυξήθηκε για το δείγμα του ηλιάνθου. Ο μέγιστος ρυθμός της θερμικής διάσπασης του ηλιάνθου με την προσθήκη CaO μειώθηκε αισθητά (κατά 16%), ενώ στα υπόλοιπα δείγματα ελάχιστα. Η απόδοση των δειγμάτων σημείωσε αύξηση σε σχέση με τα αρχικά.

4.2.2 Κινητική ανάλυση με τη χρήση του μοντέλου IPR

Γενικότερα η μεγάλη φυσικοχημική διαφοροποίηση των βιομαζών (λόγω είδους, προέλευσης κλπ) καθιστά δύσκολη τη σύγκριση των δειγμάτων με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Συνεπακολούθως είναι αναγκαία η λεπτομερής εξέταση κάθε δείγματος. Στον Πίνακα 4.5, παρατίθενται οι βέλτιστες τελικές παράμετροι, καθώς και οι τιμές της απόκλισης των αρχικών

δειγμάτων, των μιγμάτων και των δειγμάτων με την προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου για την κινητική της πυρόλυσης.

Πίνακας 4.5: Κινητικές παράμετροι πυρόλυσης αρχικών δειγμάτων και μιγμάτων με τη χρήση του μοντέλου IPR

Δείγμα	Αντίδραση	A (min ⁻¹)	E (kJ/mole)	c (%)	n	dev (%)
ΗΛΙ	1	4.42*10 ⁵	69	38.0	1	1.63
	2	1.32*10 ¹⁴	165	6.30		
	3	1.10	17	39.0		
ΗΛΙ+CaO	1	0.19*10 ¹⁰	112	27.0	1	2.82
	2	3.61*10 ¹⁰	115	6.0		
	3	4.07	22	24.0		
ΗΛΙ/ΠΡΙ	1	1.97*10 ⁶	78	40.0	1	1.87
	2	9.65*10 ¹²	165	10.0		
	3	3.66	24	23.0		
ΠΕΒ	1	7.47*10 ¹⁰	135	19.0	1	2.92
	2	1*10 ⁹	103	10.0		
	3	15.88	29	48.0		
ΠΕΒ+CaO	1	9.09*10 ⁹	125	18.0	1	2.25
	2	7.8*10 ⁸	101	8.00		
	3	15.05	29	36.0		
ΠΕΒ/ΠΡΙ	1	4.58*10 ¹¹	147	27.0	1	2.10
	2	0.02*10 ¹¹	106	12.0		
	3	15.31	29	36.0		
BAM	1	4.02*10 ⁵	71	31.0	1	2.48
	2	5.98*10 ¹³	165	10.0		
	3	4.72	25	25.0		
BAM+ CaO	1	1.78*10 ⁸	97	35.0	1	1.67
	2	1.94	21	39.0		
BAM/ΠΡΙ	1	1.46*10 ¹⁰	129	25.0	1	2.27
	2	1.84*10 ⁹	110	20.0		
	3	1.50	20	39.0		
ΠΡΙ	1	2.07*10 ¹³	165	47.0	1	1.95
	2	3.98*10 ¹²	142	16.0		
	3	5.02	26	36.0		

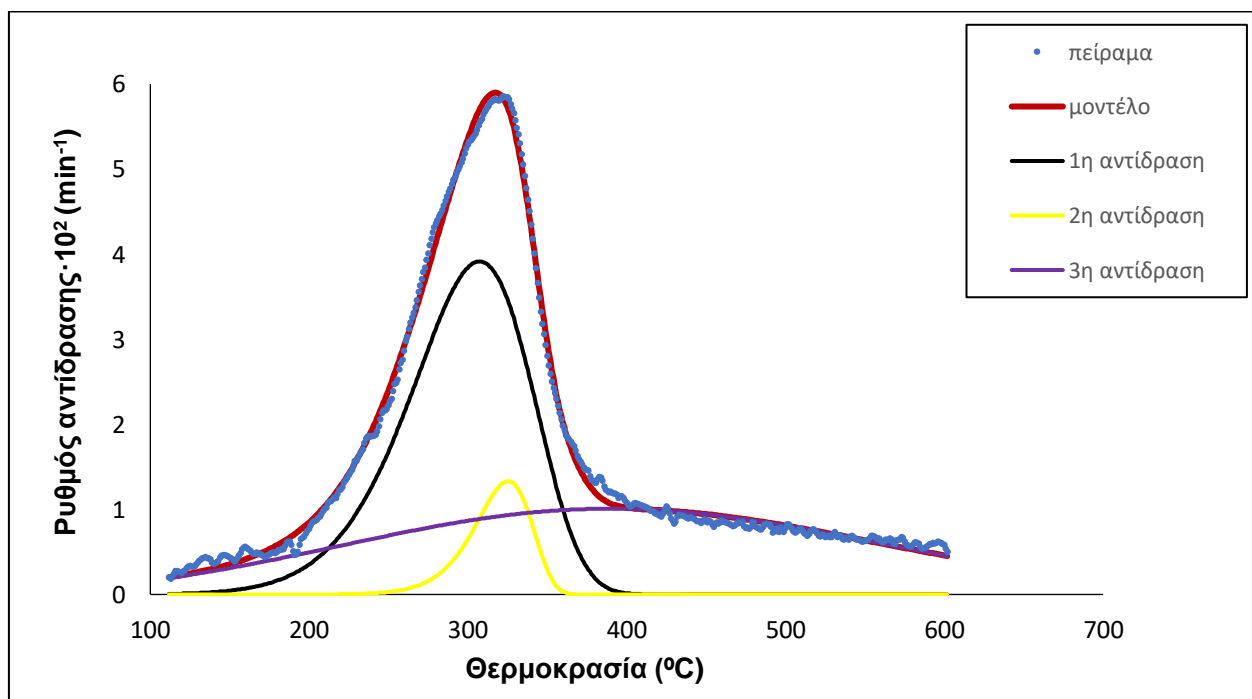
Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.5, από την πυρόλυση των δειγμάτων φάνηκε ότι λαμβάνουν χώρα τρεις αντιδράσεις, εκτός από το μίγμα βαμβακιού με την προσθήκη καταλύτη CaO που χαρακτηρίζεται από δύο αντιδράσεις. Οι τρεις αυτές αντιδράσεις αντανακλούν το προφίλ των τριών βασικών επιμέρους ψευδοσυστατικών της βιομάζας (ημικυτταρίνη, κυτταρίνη, λιγνίνη). Η τάξη της αντίδρασης ήταν σε όλα τα δείγματα μοναδιαία. Το γεγονός ότι η τυπική απόκλιση ήταν μεταξύ 1.63%-2.92% αποδεικνύει πως το μοντέλο έκανε μια πολύ καλή προσαρμογή των δεδομένων, παρόλο που η ποιότητα προσαρμογής για $n=1$ δεν είναι τόσο υψηλή, λόγω της πολυπλοκότητας που χαρακτηρίζει τη διαδικασία της πυρόλυσης.

Για τα αρχικά δείγματα παρατηρείται αρκετά μεγάλη διασπορά, μεταξύ των τιμών για κάθε συστατικό, τόσο για τον προεκθετικό παράγοντα (A), όσο και για την ενέργεια ενεργοποίησης (E_a). Για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων απαιτήθηκε μεσαία τιμή ενέργειας ενεργοποίησης, με την μέγιστη τιμή να είναι στα 165 (kJ/mole) για το δείγμα του ηλιάνθου και του υπολείμματος βάμβακος και του πριονιδιού.

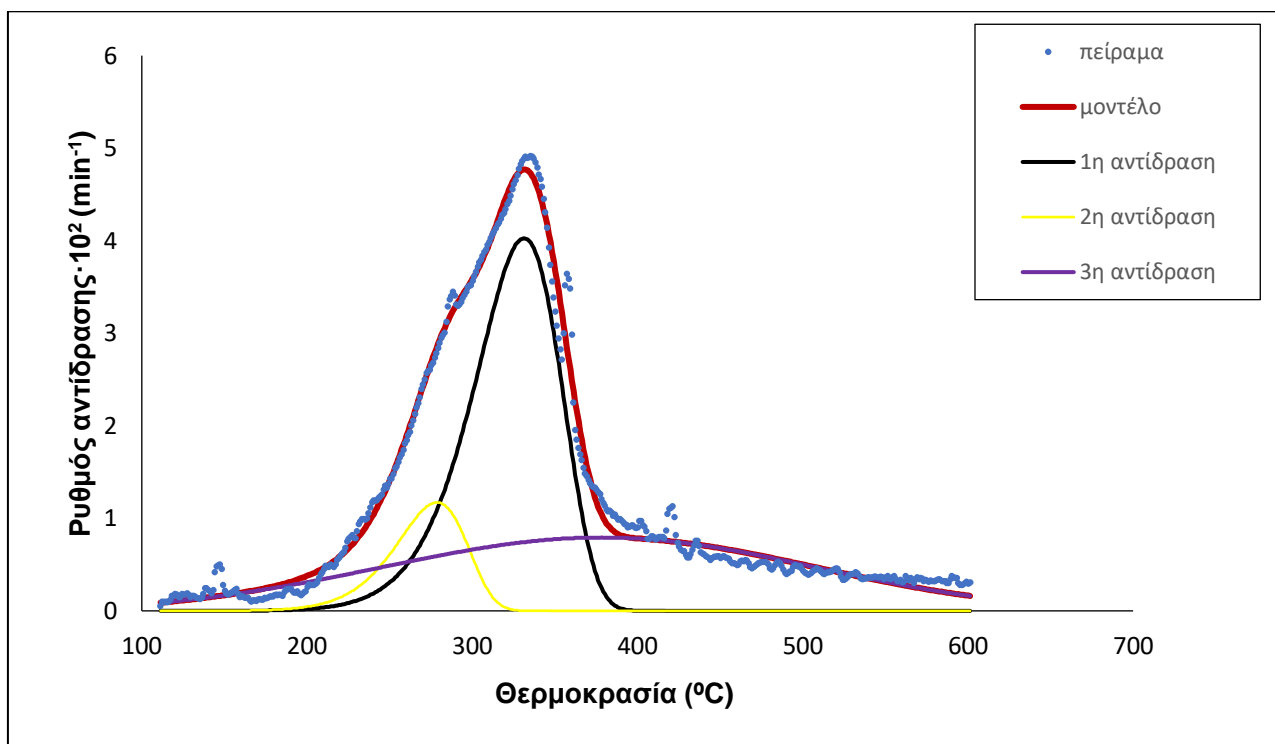
Όσον αφορά τα μίγματα με το πριονίδι, παρατηρείται μια μεταβολή στις τιμές του προεκθετικού παράγοντα, ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης σημείωσε μικρές μεταβολές και κατά κανόνα αυξήθηκε, καθώς οι ενέργειες ενεργοποίησης του πριονιδιού ήταν υψηλότερες.

Με την προσθήκη CaO στα δείγματα, η ενέργεια ενεργοποίησης γενικά μειώθηκε.

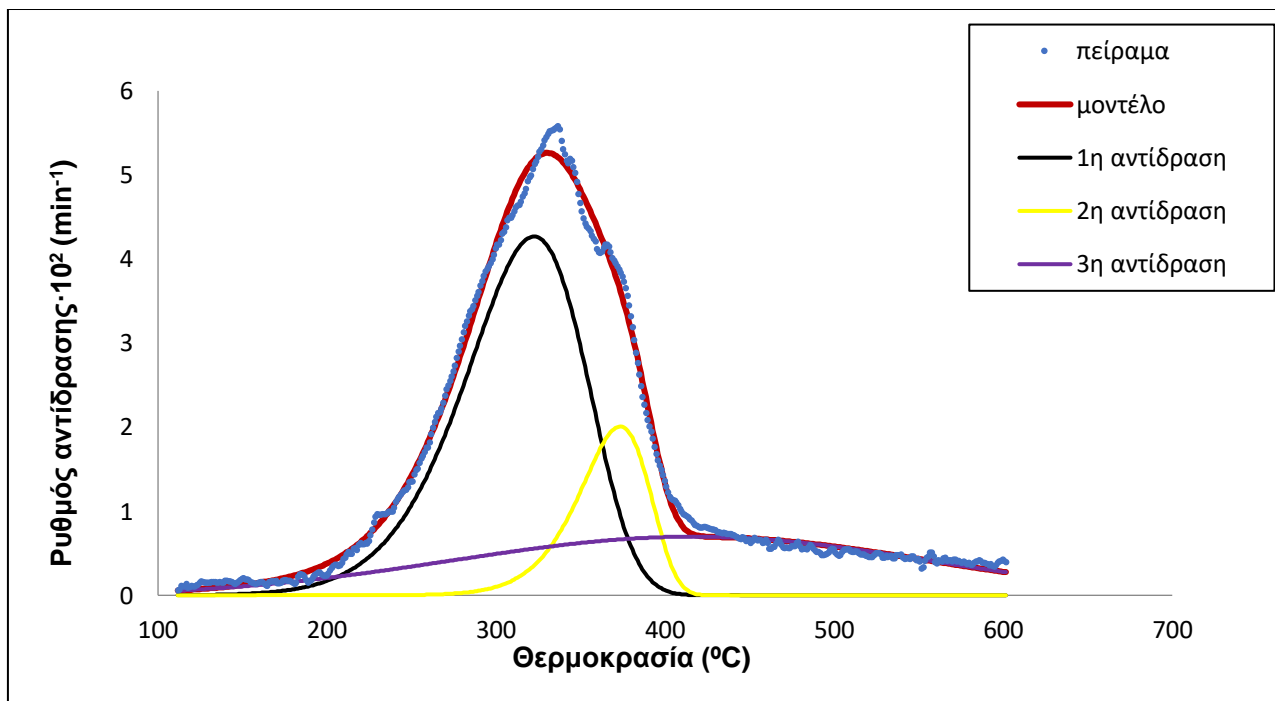
Στα Σχήματα 4.6– 4.8 που ακολουθούν, παρουσιάζονται ενδεικτικά τα κινητικά διαγράμματα κάποιων δειγμάτων. Τα κινητικά διαγράμματα των υπόλοιπων δειγμάτων παρουσιάζονται στο Παράρτημα 4.4.1 Σχήματα (Π5-Π10).



Σχήμα 4.6: Κινητική αποτίμηση της πυρόλυσης του ηλιάνθου με τη χρήση του μοντέλου IPR



Σχήμα 4.7: Κινητική αποτίμηση της πυρόλυσης του ηλίανθου παρουσία CaO 10% με τη χρήση του μοντέλου IPR



Σχήμα 4.8: Κινητική αποτίμηση της πυρόλυσης του μίγματος ΗΑΙ/ΠΙΠΙ 70:30 με τη χρήση του μοντέλου IPR

4.2.3 Κινητική ανάλυση με τη χρήση του μοντέλου DAEM

Στον Πίνακα 4.6, παρουσιάζονται οι κινητικές παράμετροι της πυρόλυσης των αρχικών δειγμάτων, των μιγμάτων τους, καθώς και του αρχικού δείγματος με την προσθήκη καταλύτη CaO.

Πίνακας 4.6: Κινητικές παράμετροι αεριοποίησης αρχικών δειγμάτων και μιγμάτων με τη χρήση του μοντέλου DAEM.

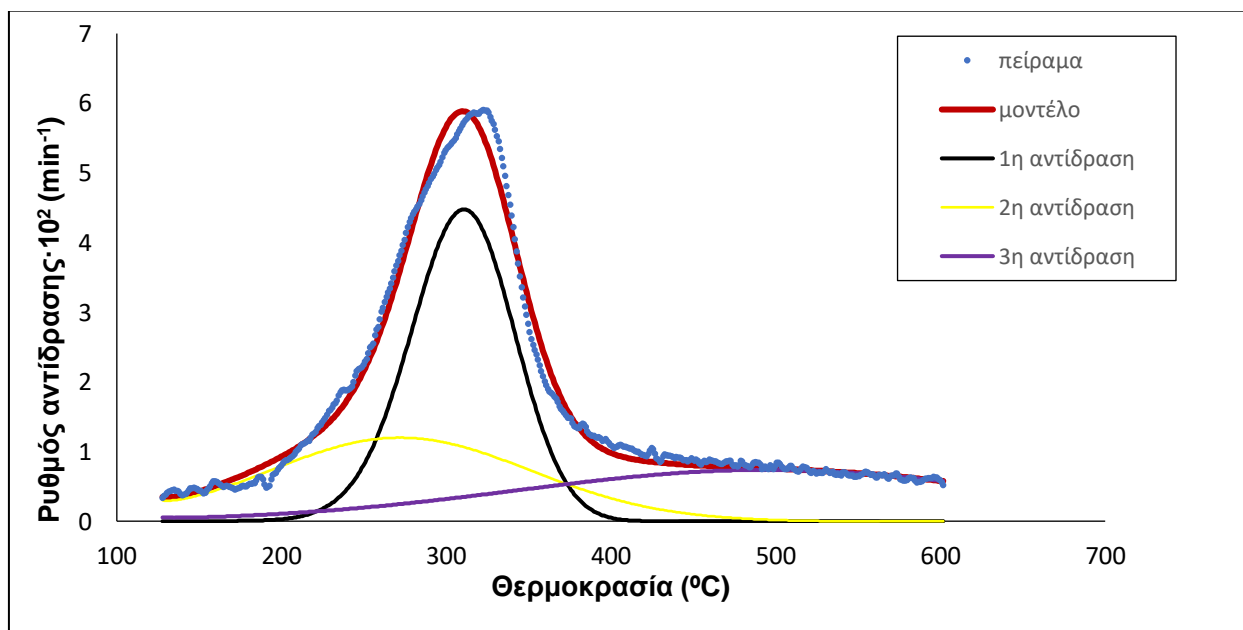
Δείγμα	Αντίδραση	A (min ⁻¹)	E (kJ/mole)	c (%)	n	σ (kJ/mole)	dev (%)
ΗΛΙ	1	1.70*10 ¹³	177	39.0	1	4.38	1.61
	2	3.73*10 ¹³	151	26.0		0.95	
	3	3.13*10 ¹⁴	170	13.0		0.25	
ΗΛΙ+CaO	1	1.79*10 ¹⁵	181	20.0	1	0.37	2.87
	2	4.88*10 ¹⁴	189	25.0		3.74	
	3	1.14*10 ¹⁵	165	14.0		0.67	
ΗΛΙ/ΠΡΙ	1	3.30*10 ¹³	163	47.0	1	0.92	2.48
	2	1.52*10 ¹³	150	18.0		3.69	
	3	1.38*10 ¹⁴	197	21.0		1.00	
ΠΕΒ	1	1.13*10 ¹⁶	180	26.0	1	1.33	1.33
	2	3.40*10 ¹⁵	190	32.0		1.78	
	3	4.90*10 ¹³	201	43.0		5.65	
ΠΕΒ+CaO	1	7.10*10 ¹²	167	37.0	1	2.76	2.05
	2	4.11*10 ¹⁴	164	13.0		0.77	
	3	1.51*10 ¹⁶	199	14.0		0.46	
ΠΕΒ/ΠΡΙ	1	4.53*10 ¹⁴	167	16.0	1	0.68	1.86
	2	7.71*10 ¹⁵	198	21.0		0.29	
	3	2.10*10 ¹⁵	196	39.0		3.17	
BAM	1	2.30*10 ¹⁵	146	31.0	1	0.27	2.10
	2	4.51*10 ¹⁴	165	10.0		3.23	
	3	3.20*10 ¹⁵	170	25.0		0.48	
BAM+CaO	1	1.84*10 ¹³	118	47.0	1	0.48	1.70
	2	1.46*10 ¹²	85	25.0		3.23	
BAM/ΠΡΙ	1	1.50*10 ¹⁴	110	35.0	1	0.27	2.25
	2	1.46*10 ¹³	107	25.0		3.23	
	3	1.84*10 ¹³	109	20.0		0.48	
ΠΡΙ	1	5.07*10 ¹³	175	47.0	1	1.95	2.05
	2	6.98*10 ¹²	142	16.0			
	3	10.67	26	36.0			

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.6, από την πυρόλυση των δειγμάτων φάνηκε ότι λαμβάνουν χώρα τρεις αντιδράσεις με τη χρήση του μοντέλου DAEM, εκτός από το μίγμα βαμβακιού με την προσθήκη CaO που χαρακτηρίζεται από δύο αντιδράσεις. Συνολικά οι εξαγόμενες κινητικές παράμετροι της κυτταρίνης, ημικυτταρίνης, λιγνίνης συμφωνούν με τη βιβλιογραφία [80]. Η τάξη της αντίδρασης ήταν σε όλα τα δείγματα μοναδιαία. Το γεγονός ότι η τυπική απόκλιση ήταν μεταξύ 1.62 και 2.9% αποδεικνύει πως το μοντέλο έκανε μια πολύ καλή προσαρμογή των δεδομένων, παρόλο που η ποιότητα προσαρμογής για $n=1$ δεν είναι τόσο υψηλή, λόγω της πολυπλοκότητας που χαρακτηρίζει τη διαδικασία της πυρόλυσης.

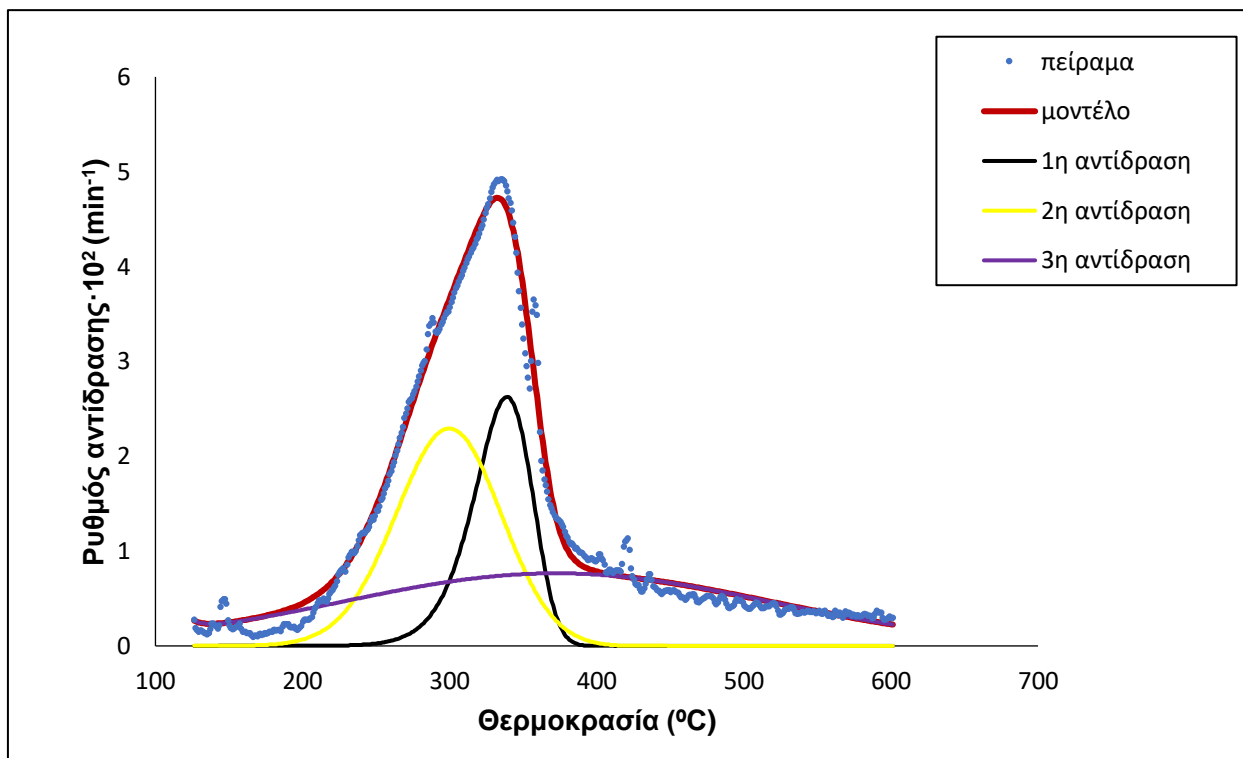
Για τα αρχικά δείγματα παρατηρείται αρκετά μεγάλη διασπορά, μεταξύ των τιμών για κάθε συστατικό, τόσο στον προεκθετικό παράγοντα (A), όσο και στην ενέργεια ενεργοποίησης (E_a). Για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων απαιτήθηκε μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης σε σχέση με το μοντέλο IPR, με την μέγιστη τιμή να είναι στα 201 kJ/mol για το δείγμα των πευκοβελόνων.

Όσο αφορά τα μίγματα αλλά και τα δείγματα παρουσία καταλύτη, παρατηρείται μια αυξομείωση στις τιμές του προεκθετικού παράγοντα σε σχέση με τα αρχικά δείγματα, ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης των κύριων αντιδράσεων μειώθηκε σημαντικά για όλα τα δείγματα, εκτός από το δείγμα του ηλίανθου παρουσία καταλύτη.

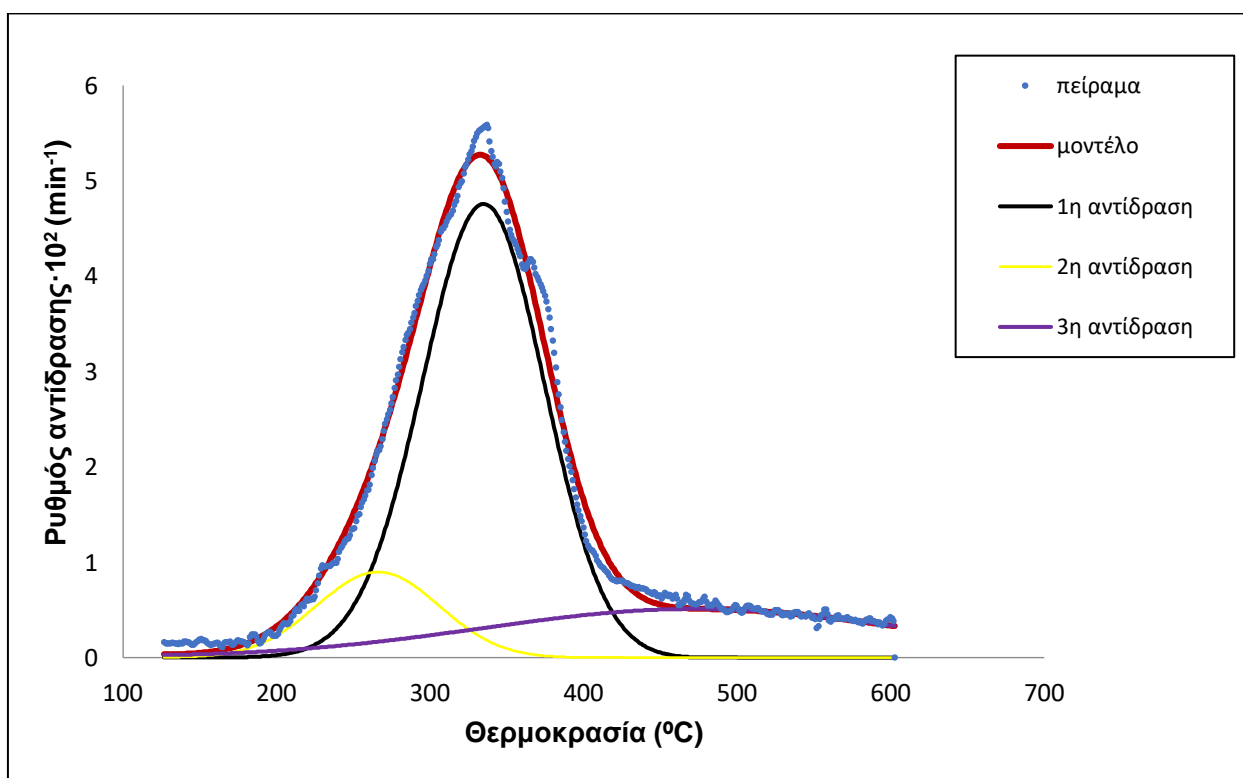
Στα Σχήματα 4.9 - 4.11 που ακολουθούν, παρουσιάζονται ενδεικτικά τα κινητικά διαγράμματα κάποιων δειγμάτων. Τα κινητικά διαγράμματα των υπόλοιπων δειγμάτων παρουσιάζονται στο Παράρτημα 4.4.2 (Σχ. Y1-Y6).



Σχήμα 4.9: Κινητική αποτίμηση της πυρόλυσης του ηλίανθου με τη χρήση του μοντέλου DAEM

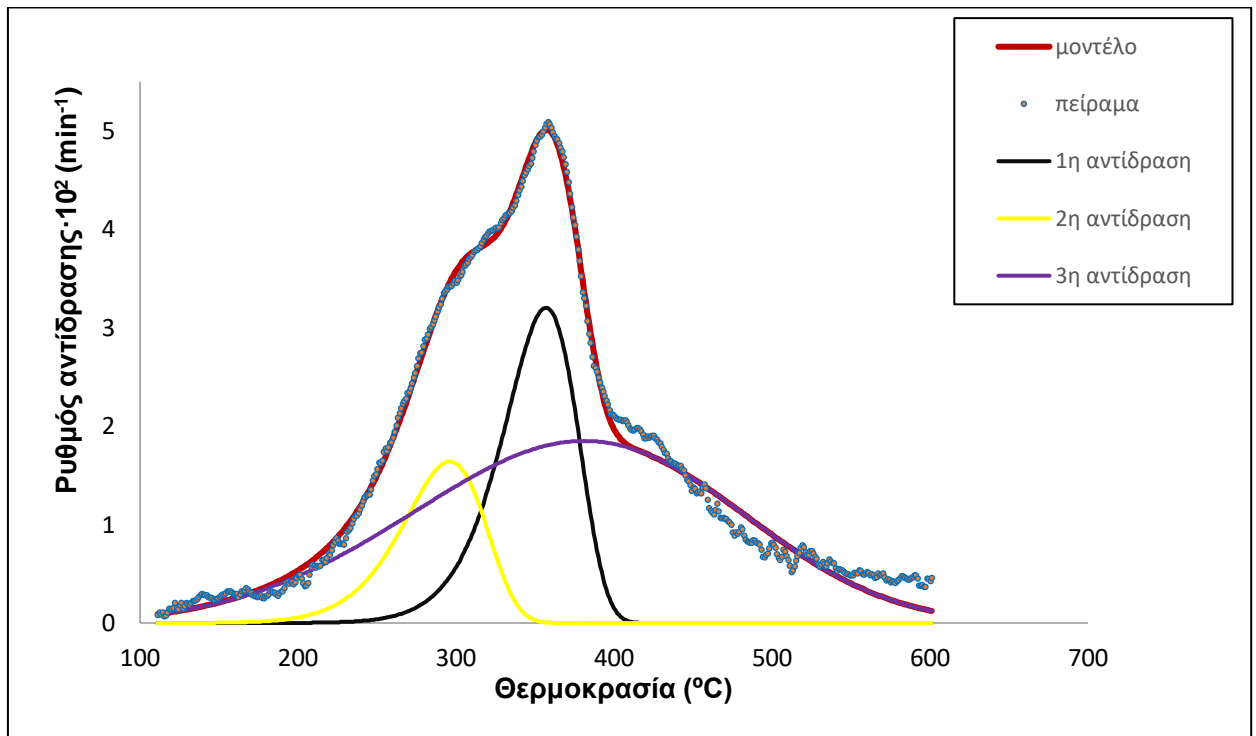


Σχήμα 4.10: Κινητική αποτίμηση της πυρόλυσης του ηλίανθου παρουσία CaO 10% με τη χρήση του μοντέλου DAEM

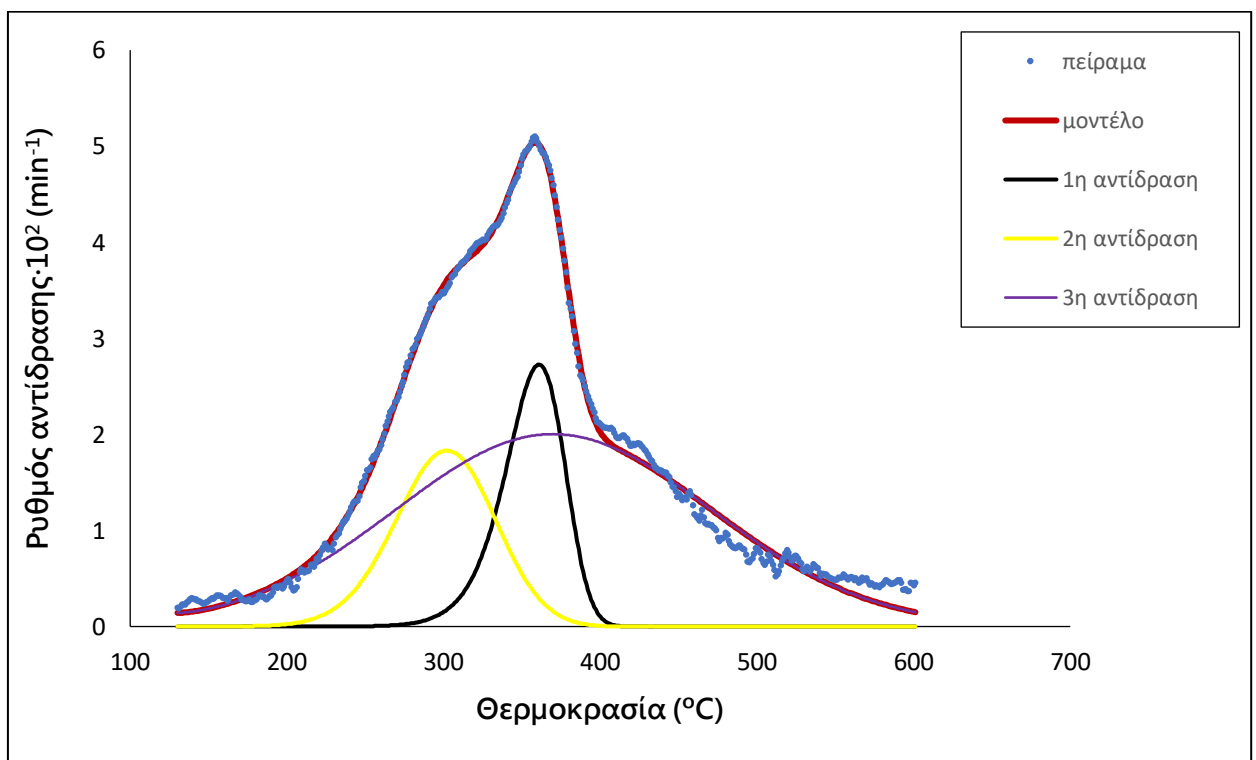


Σχήμα 4.11: Κινητική αποτίμηση της πυρόλυσης του μίγματος ΗΑΙ/ΠΙ 70:30 με τη χρήση του μοντέλου DAEM

4.2.4 Σύγκριση των μοντέλων IPR και DAEM



Σχήμα 4.12: Κινητική αποτίμηση της πυρόλυσης των πευκοβελόνων με τη χρήση του μοντέλου IPR



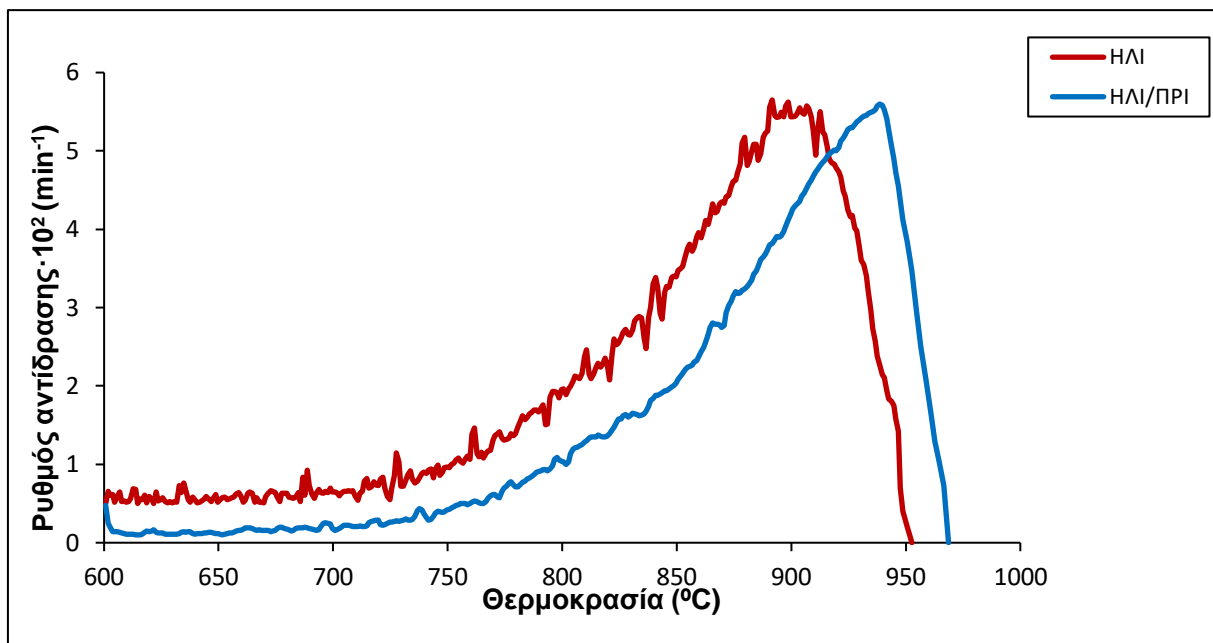
Σχήμα 4.13: Κινητική αποτίμηση της πυρόλυσης των πευκοβελόνων με τη χρήση του μοντέλου DAEM

Παρατηρείται το γεγονός ότι και τα δύο μοντέλα κάνουν πολύ ικανοποιητική προσαρμογή. Ενώ οι αντιδράσεις που εκφράζουν τη θερμική διάσπαση συμβαίνουν στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος, τα τρία ψευδοσυστατικά έχουν διαφορετικό ποσοστό συμμετοχής στην αντίδραση, όπως φαίνεται και από τα Σχήματα 4.12 και 4.13. Επίσης, ο ρυθμός αντίδρασης των ψευδοσυστατικών στο μοντέλο IPR είναι πιο αυξημένος από το μοντέλο DAEM, όπως επίσης πιο αυξημένες είναι οι τιμές των κινητικών παραμέτρων. Ο προεκθετικός παράγοντας και η ενέργεια ενεργοποίησης στο μοντέλο DAEM έχουν υψηλότερες τιμές. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι τα μοντέλα DAEM που ενσωματώνουν την παράμετρο της τυπικής απόκλισης σ , δύνανται να περιγράψουν πλατιές και χαμηλού ύψους κορυφές για το ρυθμό αποπτητικοποίησης των ψευδοσυστατικών, χωρίς την υιοθέτηση χαμηλών τιμών στις ενέργειες ενεργοποίησης, όπως απαιτούν τα μοντέλα IPR. Αυτό οδηγεί σε ρεαλιστικότερες τιμές για τις ενέργειες ενεργοποίησης των συστατικών της αντίδρασης [72].

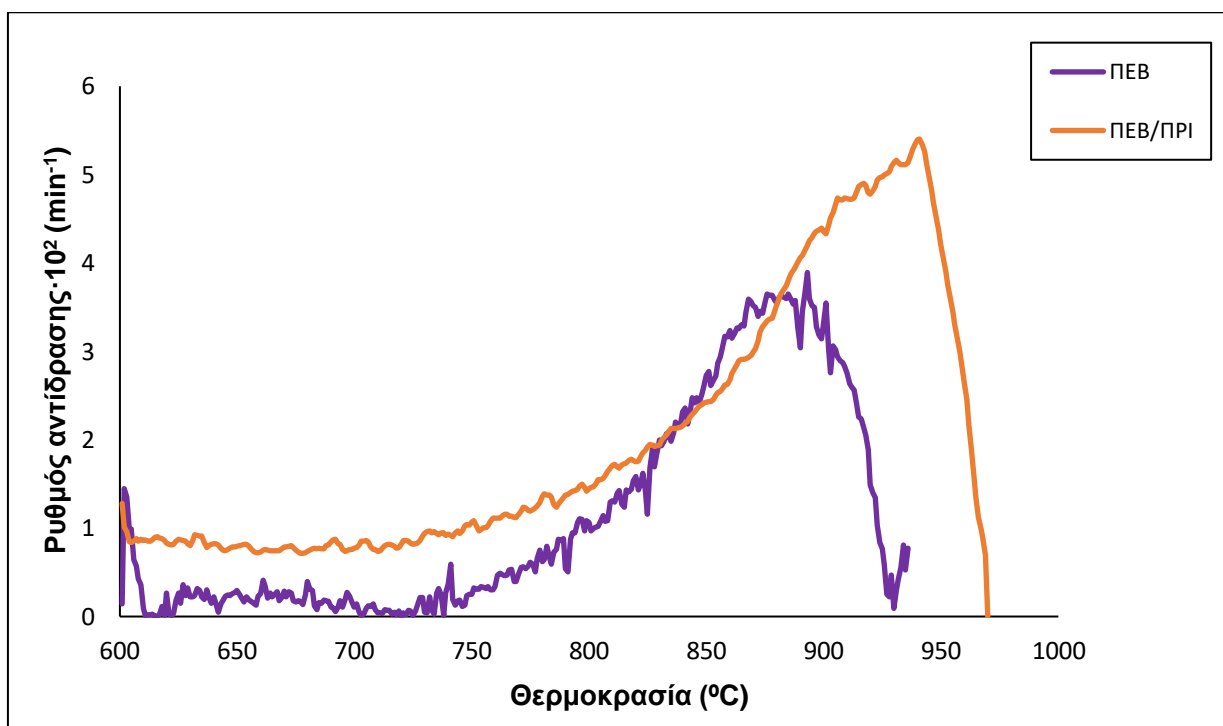
4.3. Αεριοποίηση βιοεξανθρακωμάτων με διοξείδιο του άνθρακα

4.3.1. Θερμική συμπεριφορά και χαρακτηριστικές παράμετροι

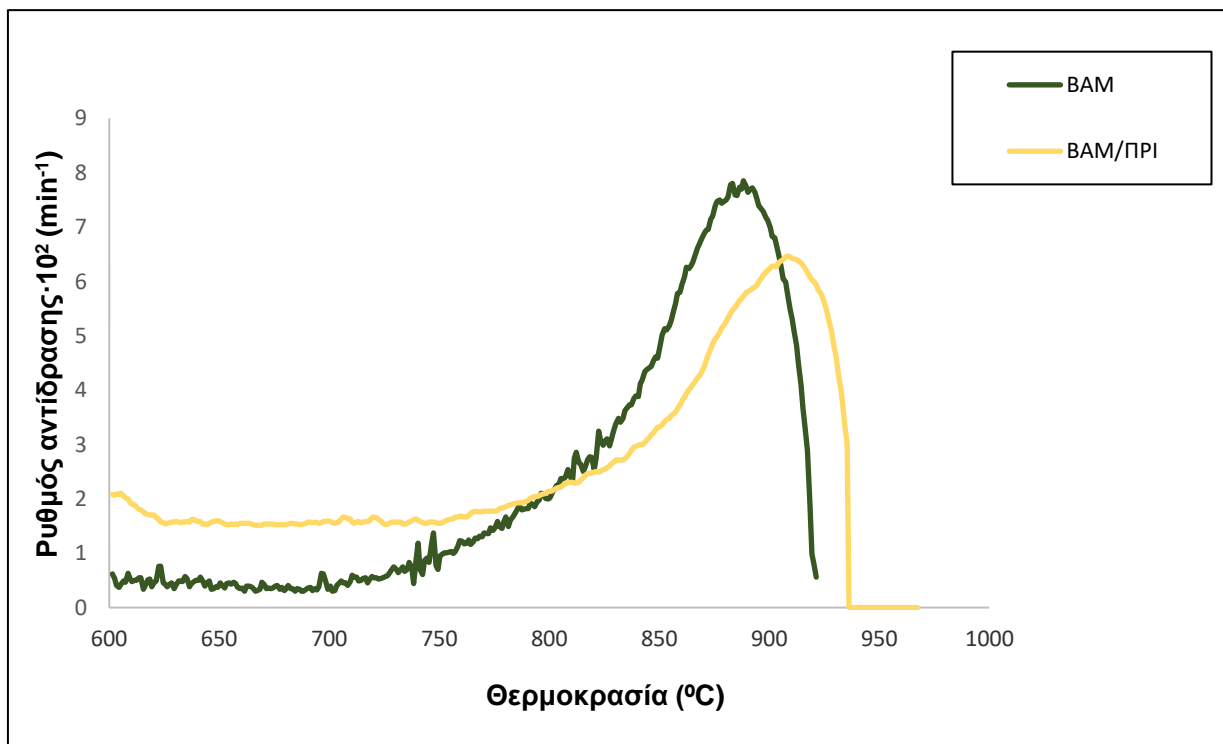
Στα παρακάτω σχήματα αποτυπώνονται οι σχετικές θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες της παραγωγού (DTG) συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τα εξανθρακωμένα δείγματα και τα μίγματα που μελετήθηκαν. Στα Σχήματα 4.14-4.17 φαίνεται ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης για καθένα από αυτά, ενώ στον Πίνακα 4.7 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά αεριοποίησης αυτών.



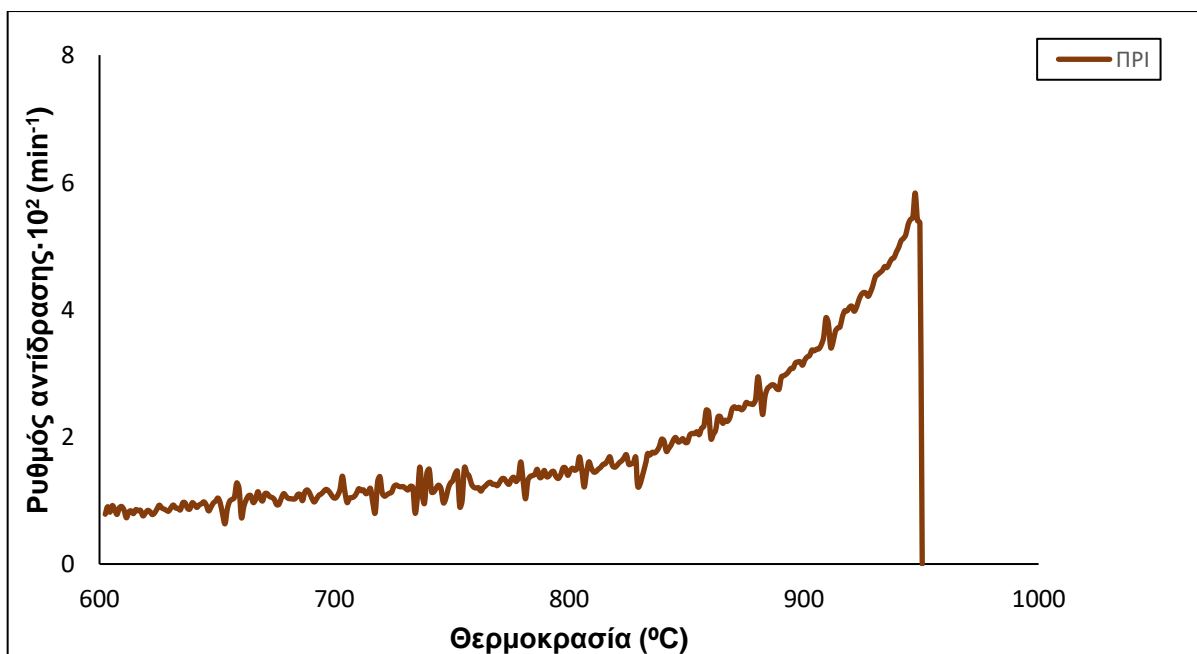
Σχήμα 4.14 : Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του μίγματος ηλίανθου με πριονίδι σε σύγκριση με το μεμονωμένο δείγμα



Σχήμα 4.15: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του μίγματος πεύκου με πριονίδι σε σύγκριση με το μεμονωμένο δείγμα



Σχήμα 4.16 : Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του μίγματος βαμβακιού με πριονίδι σε σύγκριση με το μεμονωμένο δείγμα



Σχήμα 4.17 : Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του πριονιδιού

Πίνακας 4.7: Χαρακτηριστικά αεριοποίησης των αρχικών δειγμάτων και των μιγμάτων τους.

Δείγμα	T _i (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} *10 ² (min ⁻¹)	R _f *10 ⁴ (min ⁻¹ °C)	Απόδοση (%)
ΗΛΙ	675	905	5.65	0.62	80.2
ΗΛΙ+CaO	675	877	4.50	0.51	88.8
ΗΛΙ/ΠΡΙ	715	939	5.71	0.61	84.1
ΗΛΙ/ΠΡΙ+CaO	710	889	5.54	0.62	100.0
ΠΕΒ	674	888	3.89	0.44	85.3
ΠΕΒ+CaO	675	890	4.12	0.46	92.4
ΠΕΒ/ΠΡΙ	678	941	5.40	0.57	100.0
ΠΕΒ/ΠΡΙ+ CaO	---	---	---	---	---
BAM	657	891	7.85	0.88	94.1
BAM+CaO	690	909	3.97	0.44	100.0
BAM/ΠΡΙ	750	909	6.47	0.71	100.0
BAM/ΠΡΙ+ CaO	---	---	---	---	---
ΠΡΙ	750	949	5.93	0.63	100.0

Όπως παρατηρούμε από τον Πίνακα 4.7 και από τα παραπάνω σχήματα, ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης των δειγμάτων ήταν εντός του θερμοκρασιακού εύρους 877°C – 939 °C για την διεργασία της αεριοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα. Όλα τα δείγματα υπέστησαν αποσύνθεση σε παρόμοιες θερμοκρασιακές τιμές, όντας λιγνοκυτταρινικά δείγματα με σχετική ομοιογένεια. Ο μέγιστος ρυθμός της αεριοποίησης των βιοεξανθρακωμάτων κυμαίνεται σε ένα σχετικά μεγάλο εύρος, με την μεγαλύτερη τιμή να την κατέχει το βαμβάκι και την μικρότερη το δείγμα των πευκοβελόνων. Το δείγμα του βαμβακιού είχε απόδοση σε CO ίση με 94.1%, γεγονός που δηλώνει την σχεδόν πλήρη αεριοποίηση του δείγματος. Τα υπόλοιπα δείγματα κινούνται σε παραπλήσιες τιμές απόδοσης 80.2% για τον ηλίανθο και 85.3% για τις πευκοβελόνες. Η σειρά αντιδραστικότητας είναι η εξής: BA>ΠΡΙ>ΗΛΙ> >ΠΕΒ.

Όσον αφορά τα μίγματα, παρατηρήθηκε μια μικρή αύξηση στο μέγιστο ρυθμό της αεριοποίησης, εκτός από το δείγμα το βαμβακιού, ενώ η δημιουργία μιγμάτων με το πριονίδι αύξησε την απόδοση των μεμονωμένων δειγμάτων.

Με την προσθήκη του CaO η μέγιστη θερμοκρασία της αεριοποίησης μεταβλήθηκε ελαφρά για όλα τα δείγματα. Ο μέγιστος ρυθμός αεριοποίησης μειώθηκε, ενώ για το βαμβάκι με την προσθήκη CaO μειώθηκε αισθητά (κατά 50%).

Η προσθήκη CaO στο μίγμα του ηλίανθου μείωσε ελάχιστα τόσο τη μέγιστη θερμοκρασία, όσο και το ρυθμό της αντίδρασης. Στα υπόλοιπα μίγματα δεν προστέθηκε καταλύτης καθώς είχανε φτάσει στο 100% της απόδοσης τους.

4.3.2 Κινητική ανάλυση με τη χρήση του μοντέλου IPR

Παρακάτω θα παρατεθεί η βασική κινητική ανάλυση των δειγμάτων με τη χρήση του μοντέλου IPR για την μετέπειτα σύγκριση του με τη μέθοδο DAEM. Στον Πίνακα 4.8, φαίνονται οι κινητικές παράμετροι της αεριοποίησης των δειγμάτων [33]

Πίνακας 4.8: Κινητικές παράμετροι αεριοποίησης αρχικών δειγμάτων και μιγμάτων με τη χρήση του μοντέλου IPR [33].

Δείγμα	Αντίδραση	A (min ⁻¹)	E (kJ/mole)	c (%)	n	dev (%)
ΗΛΙ	1	1.50*10 ⁸	201	100	0.55	2.30
ΗΛΙ+CaO	1	3.08*10 ⁶	149	100	0.80	4.93
ΗΛΙ/ΠΡΙ	1	1.57*10 ⁸	205	100	0.30	4.20
ΗΛΙ/ΠΡΙ+CaO	1	1.20*10 ⁸	175	100	0.41	3.47
ΠΕΒ	1	4.45*10 ¹⁰	252	100	0.70	3.48
ΠΕΒ+CaO	1	1.65*10 ¹⁰	201	100	1.02	3.98
ΠΕΒ/ΠΡΙ	1	6.01*10 ¹¹	284	100	1.13	3.29
ΒΑΜ	1	5.48*10 ⁵	148	100	0.28	5.40
ΒΑΜ+CaO	1	1.51*10 ⁵	138	100	0.57	4.96
ΒΑΜ/ΠΡΙ	1	1.07*10 ¹⁰	242	100	0.48	2.66
ΠΡΙ	1	1.90*10 ¹²	298	100	0.50	2.40

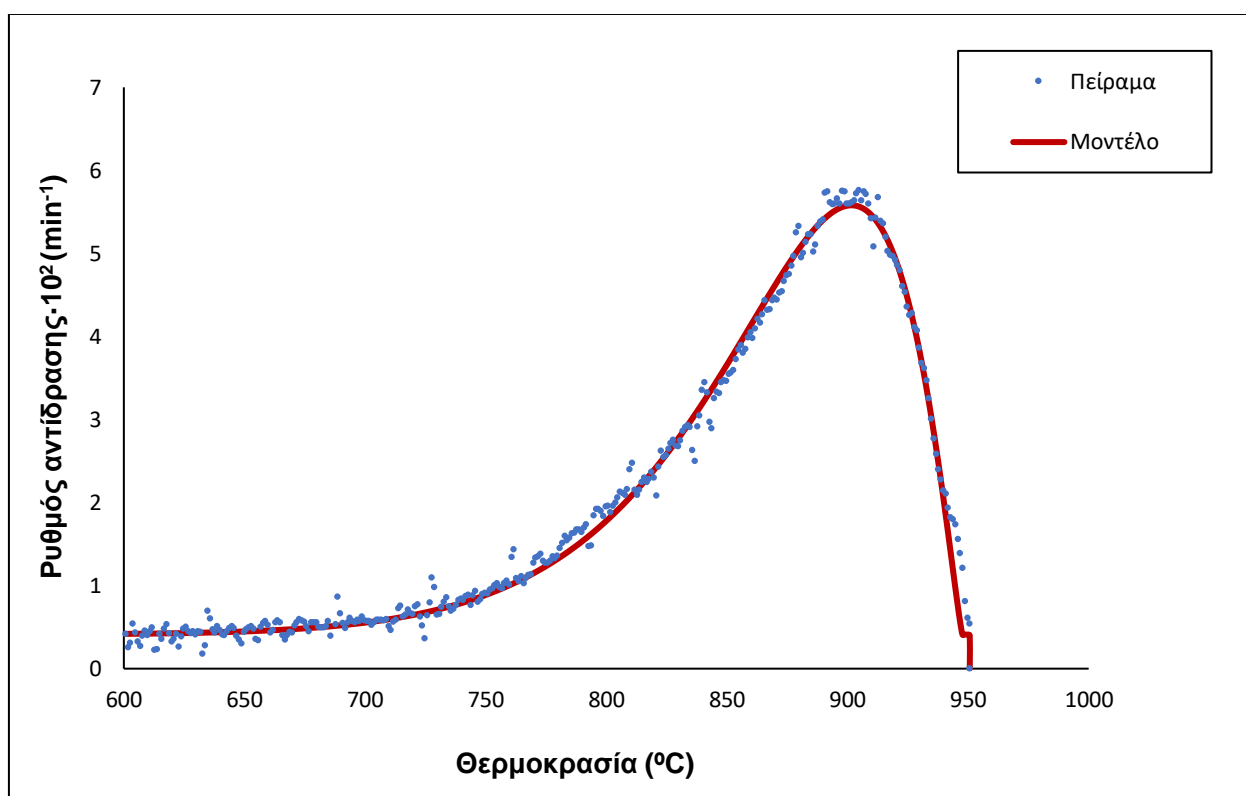
Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.8, η αεριοποίηση των δειγμάτων περιγράφεται μέσω μιας αντίδρασης. Η τάξη της αντίδρασης κυμαίνεται σε όλα τα δείγματα από 0.28 έως 1.13. Το γεγονός ότι η τυπική απόκλιση ήταν μεταξύ 2.30 και 4.96% αποδεικνύει πως το μοντέλο έκανε μια ικανοποιητική προσαρμογή των δεδομένων.

Για τα αρχικά δείγματα παρατηρείται αρκετά μεγάλη διασπορά, μεταξύ των τιμών για κάθε συστατικό, τόσο στον προεκθετικό παράγοντα (A), όσο και στην ενέργεια ενεργοποίησης (E_a). Για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων απαιτήθηκε ιδιαίτερα υψηλή τιμή ενέργειας ενεργοποίησης, με την μέγιστη τιμή να είναι στα 298 (kJ/mole) για το δείγμα του πριονιδιού. Όσο για τα μίγματα, παρατηρείται μια μικρή μεταβολή στις τιμές του προεκθετικού παράγοντα σε σχέση με τα αρχικά βιοεξανθρακώματα, εκτός από την τιμή του βαμβακιού που αυξήθηκε σημαντικά, όπως αυξήθηκε σημαντικά και η ενέργεια ενεργοποίησης του κατά 92 kJ/mole.

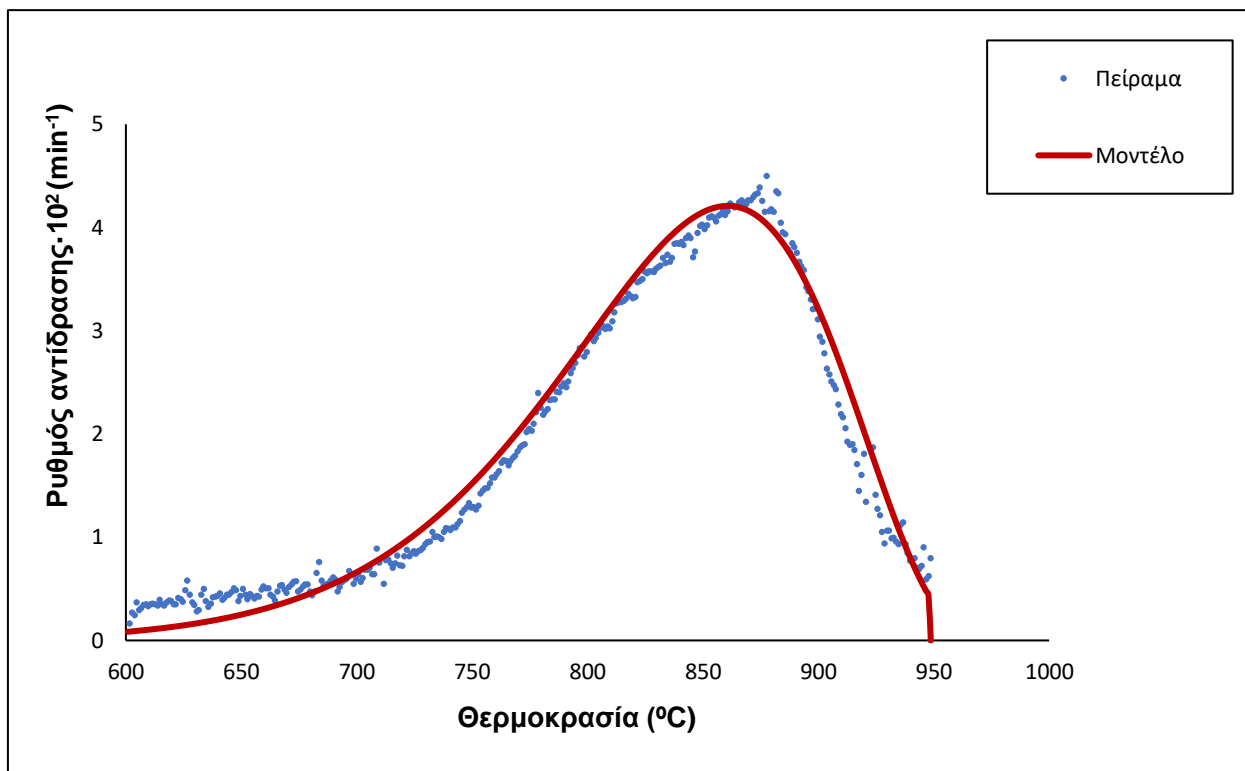
Τα δείγματα με την προσθήκη καταλύτη μείωσαν αισθητά την ενέργεια ενεργοποίησης τους. Οι τιμές των προεκθετικών παραγόντων παρουσίασαν επίσης μείωση, κάτι που επαληθεύεται και από τη μείωση του ρυθμού. Το γεγονός ότι η ενέργεια ενεργοποίησης και ο προεκθετικός παράγοντας έχουν την ίδια τάση, έχει αναφερθεί σε πληθώρα μελετών που αφορούσαν την καταλυτική αεριοποίηση εξανθρακωμάτων και πιθανόν οφείλεται στην ύπαρξη πολλαπλών ενεργών κέντρων [81].

Η προσθήκη καταλύτη στο μείγμα του ηλίανθου με το πριονίδι δεν επηρέασε τον προεκθετικό παράγοντα, ενώ επέφερε μια μικρή μείωση στην ενέργεια ενεργοποίησης, όχι όμως όπως αυτή του σκέτου δείγματος με τον καταλύτη.

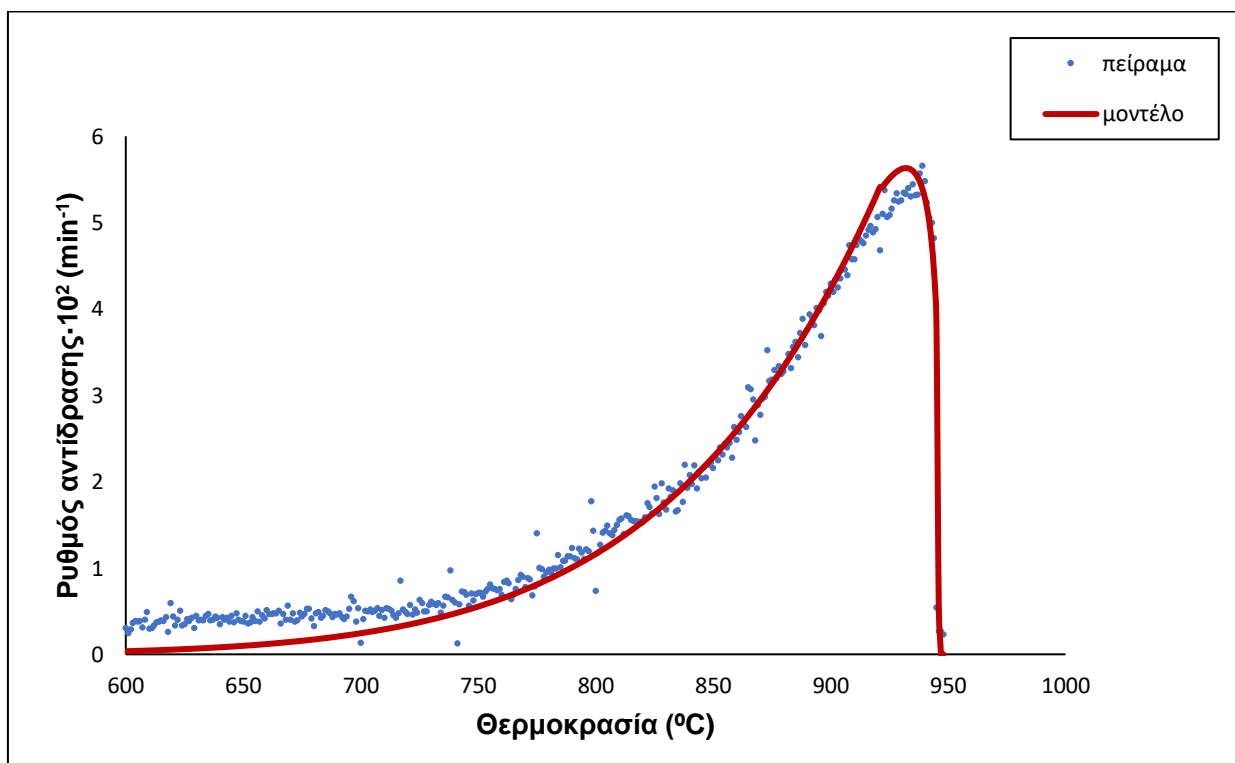
Στα Σχήματα 4.18 – 4.21 που ακολουθούν, παρουσιάζονται ενδεικτικά τα κινητικά διαγράμματα κάποιων δειγμάτων. Τα κινητικά διαγράμματα των υπόλοιπων δειγμάτων παρουσιάζονται στο Παράρτημα 4.4.3 (Σχ. A5-A10).



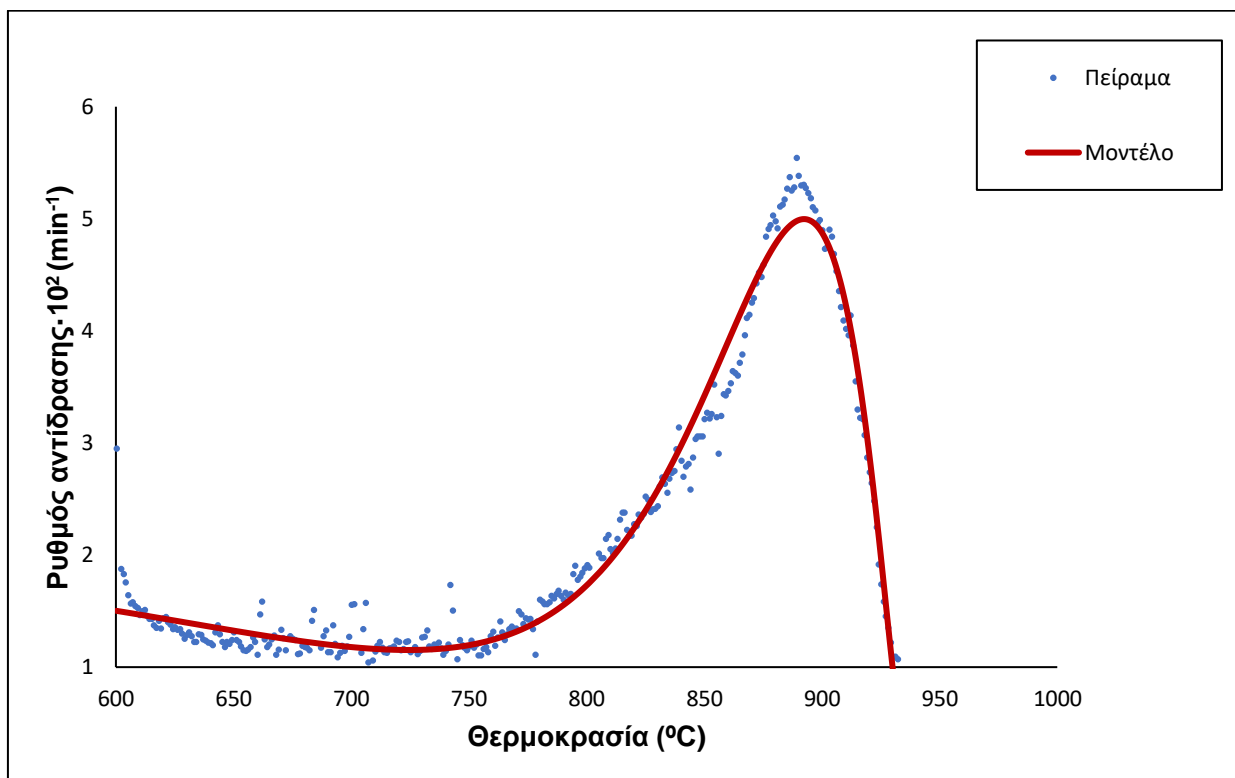
Σχήμα 4.18: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του ηλίανθου με τη χρήση του μοντέλου IPR



Σχήμα 4.19: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του ηλίανθου παρουσία CaO 10% με τη χρήση του μοντέλου IPR



Σχήμα 4.20: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος ΗΑΙ/ΠΙΠΙ 70:30 με τη χρήση του μοντέλου IPR



Σχήμα 4.21: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος ΗΛΙ/ΠΡΙ παρουσία CaO 10% με τη χρήση του μοντέλου IPR

4.3.3 Κινητική ανάλυση με τη χρήση του μοντέλου DAEM

Στον Πίνακα 4.9 φαίνονται οι κινητικές παράμετροι αεριοποίησης των βιοεξανθρακωμάτων των σκέτων δειγμάτων, των μιγμάτων τους, καθώς και του δείγματος με την προσθήκη CaO.

Πίνακας 4.9: Κινητικές παράμετροι αεριοποίησης βιοεξανθρακωμάτων και μιγμάτων με τη χρήση του μοντέλου DAEM.

Δείγμα	Αντίδραση	A (min ⁻¹)	E (kJ/mole)	c (%)	n	σ (kJ/mole)	dev (%)
ΗΛΙ	1	1.54*10 ⁹	223	100	0.55	2.83	4.57
ΗΛΙ+CaO	1	1.27*10 ⁷	174	100	0.80	4.68	5.81
ΗΛΙ/ΠΡΙ	1	1.50*10 ⁷	186	100	0.30	2.00	3.06
ΗΛΙ/ΠΡΙ+CaO	1	1.12*10 ⁸	198	100	0.41	2.12	6.24
ΠΕΒ	1	3.36*10 ¹²	290	100	0.70	1.01	5.21
ΠΕΒ/ CaO	1	8.33*10 ⁷	192	100	1.02	0.46	5.86
ΠΕΒ/ΠΡΙ	1	2.06*10 ¹⁰	218	100	1.13	2.20	5.91
BAM	1	3.26*10 ⁸	207	100	0.28	2.21	4.98
BAM+CaO	1	2.46*10 ⁶	163	100	0.57	0.18	4.27
BAM/ΠΡΙ	1	3.25*10 ¹⁰	254	100	0.48	2.26	4.23
ΠΡΙ	1	1.33*10 ¹⁵	345	100	0.34	2.01	6.50

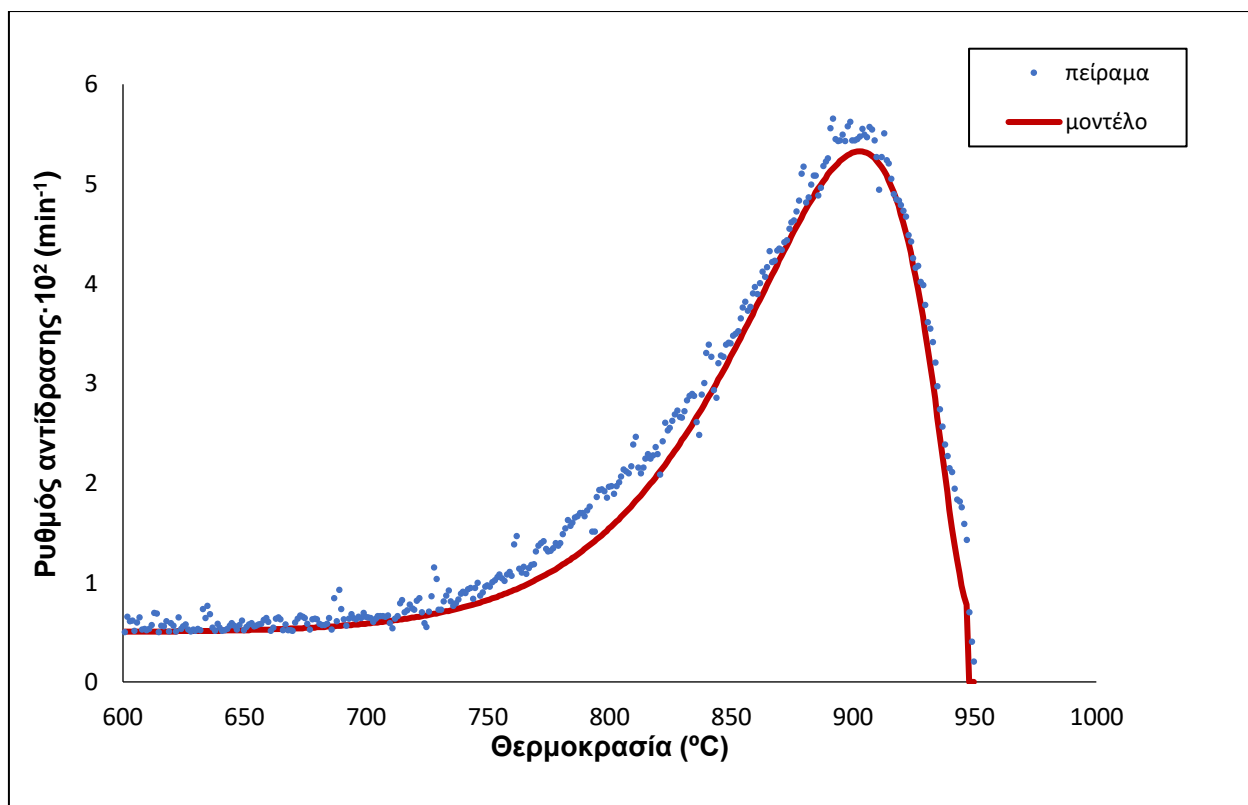
Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.9, η αεριοποίηση των δειγμάτων έλαβε χώρα μέσω μιας αντίδρασης. Η τάξη της αντίδρασης κυμάνθηκε σε όλα τα δείγματα από 0.28-1.13. Το γεγονός ότι η τυπική απόκλιση ήταν μεταξύ 3.06 και 6.24%, αποδεικνύει πως το μοντέλο έκανε μια καλή προσαρμογή των δεδομένων.

Για τα απλά δείγματα παρατηρείται αρκετά μεγάλη διασπορά, μεταξύ των τιμών της αντίδρασης, τόσο στον προεκθετικό παράγοντα (A), όσο και στην ενέργεια ενεργοποίησης (E_a). Για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων απαιτήθηκε ιδιαίτερα υψηλή τιμή ενέργειας ενεργοποίησης, με την μέγιστη τιμή να είναι στα 345 (kJ/mole) για το δείγμα του πριονιδιού. Όσο για τα μίγματα, παρατηρείται μείωση στις τιμές του προεκθετικού παράγοντα, εκτός από την τιμή του βαμβακιού που αυξήθηκε σημαντικά, όπως αυξήθηκε σημαντικά και η ενέργεια ενεργοποίησης του κατά 47 kJ/mole.

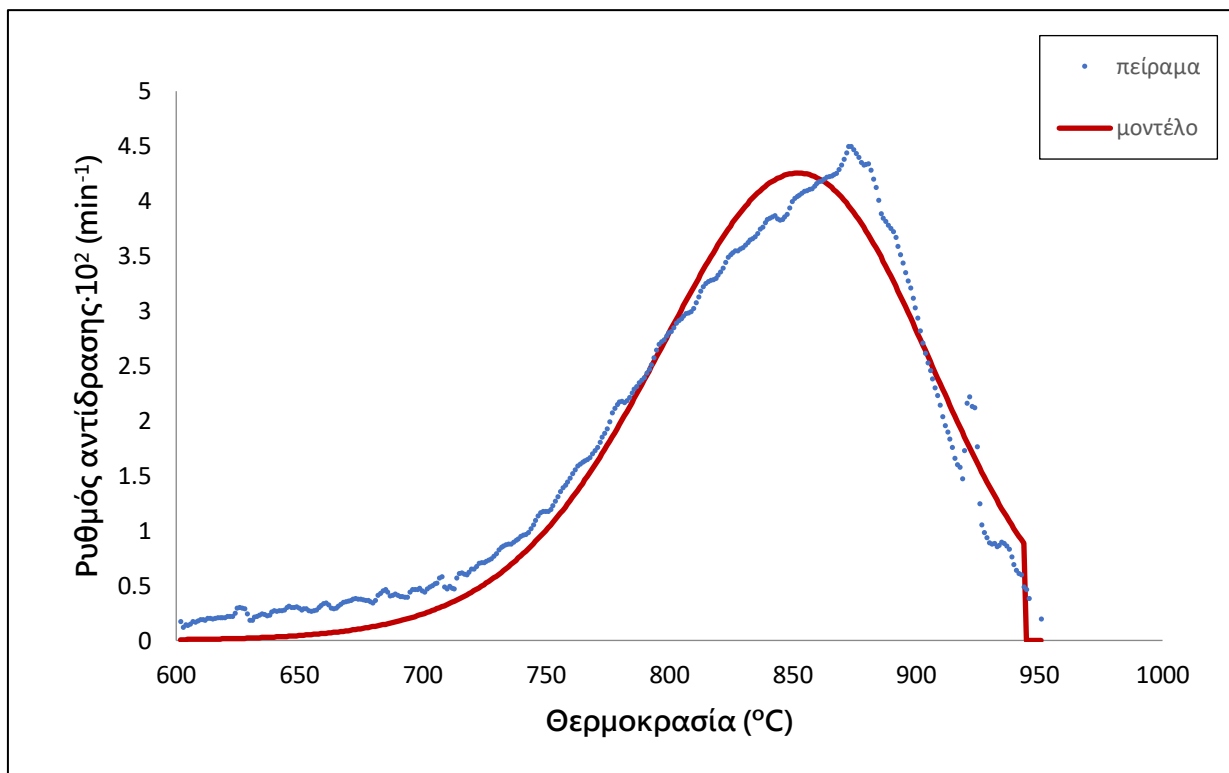
Τα δείγματα με την προσθήκη καταλύτη μείωσαν αισθητά την ενέργεια ενεργοποίησης τους. Οι τιμές των προεκθετικών παραγόντων παρουσίασαν επίσης μείωση, κάτι που επαληθεύεται και από τη μείωση του ρυθμού.

Η προσθήκη καταλύτη στο μείγμα του ηλίανθου με το πριονίδι δεν επηρέασε ιδιαίτερα την κινητική της αντίδρασης.

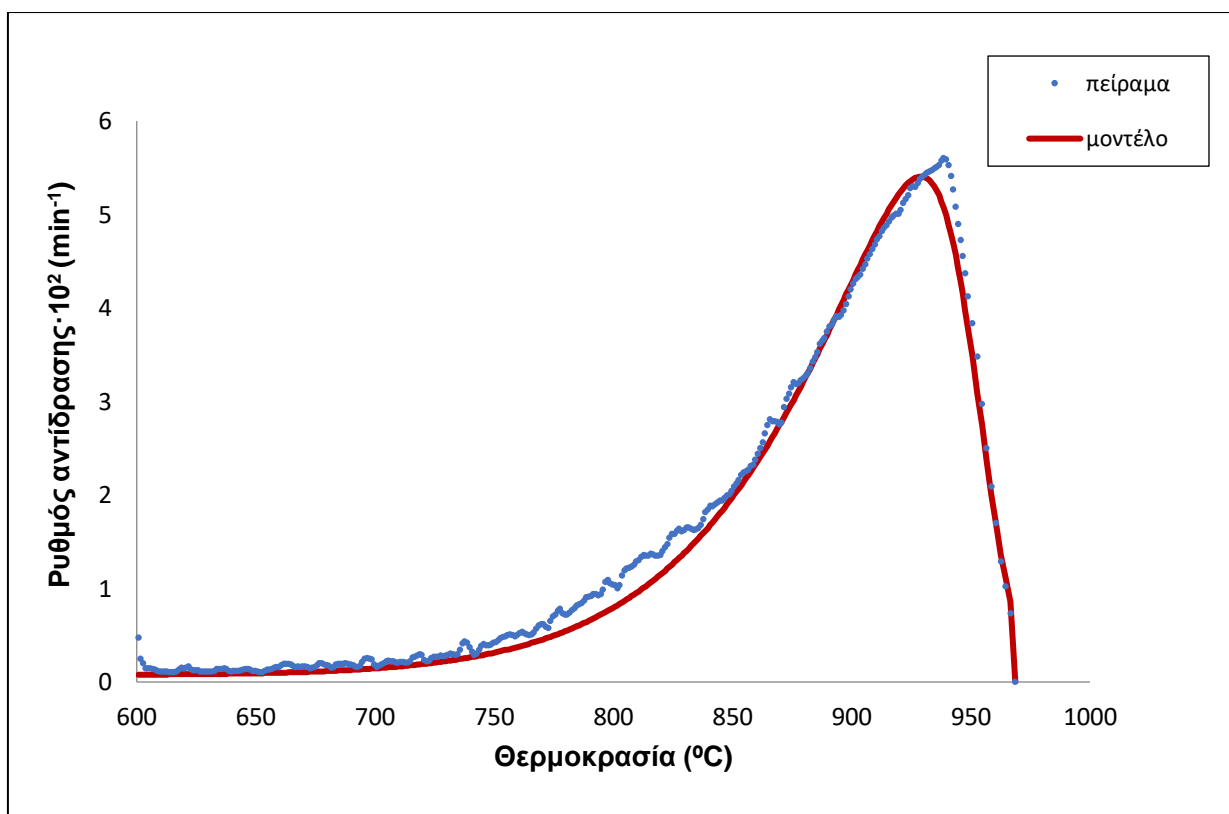
Στα Σχήματα 4.22-4.25 που ακολουθούν, παρουσιάζονται ενδεικτικά τα κινητικά διαγράμματα κάποιων δειγμάτων. Τα κινητικά διαγράμματα των υπόλοιπων δειγμάτων παρουσιάζονται στο Παράρτημα 4.4.4 (Σχ. Ε1-Ε6).



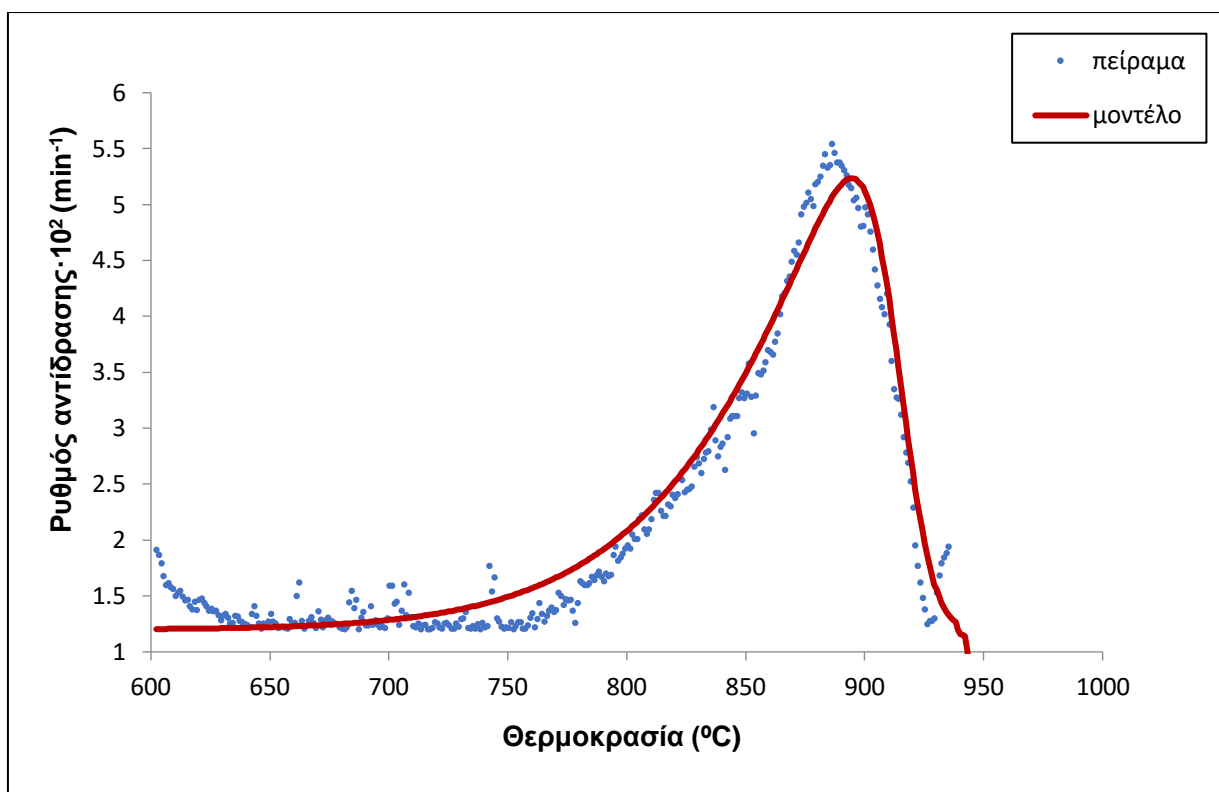
Σχήμα 4.22: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του ηλίανθου με τη χρήση του μοντέλου DAEM



Σχήμα 4.23: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του ηλιάνθου παρουσία CaO 10% με τη χρήση του μοντέλου DAEM

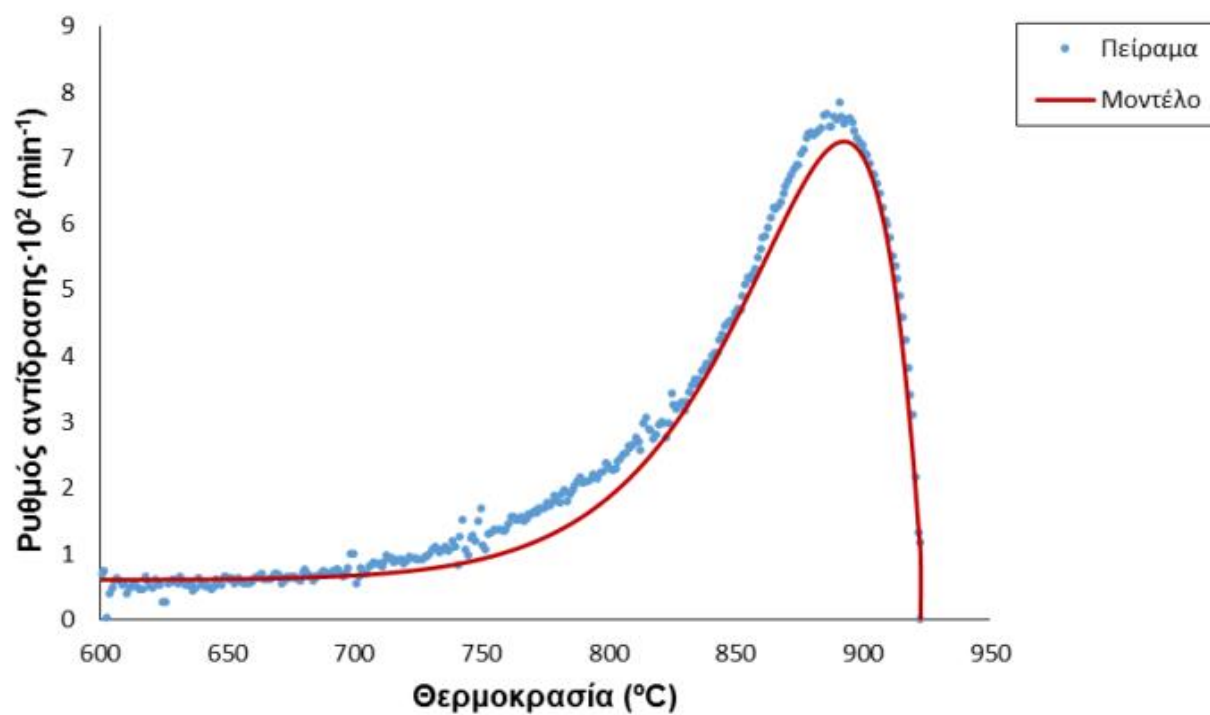


Σχήμα 4.24: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος ΗΑΙ/ΠΙΙ 70:30 με τη χρήση του μοντέλου DAEM

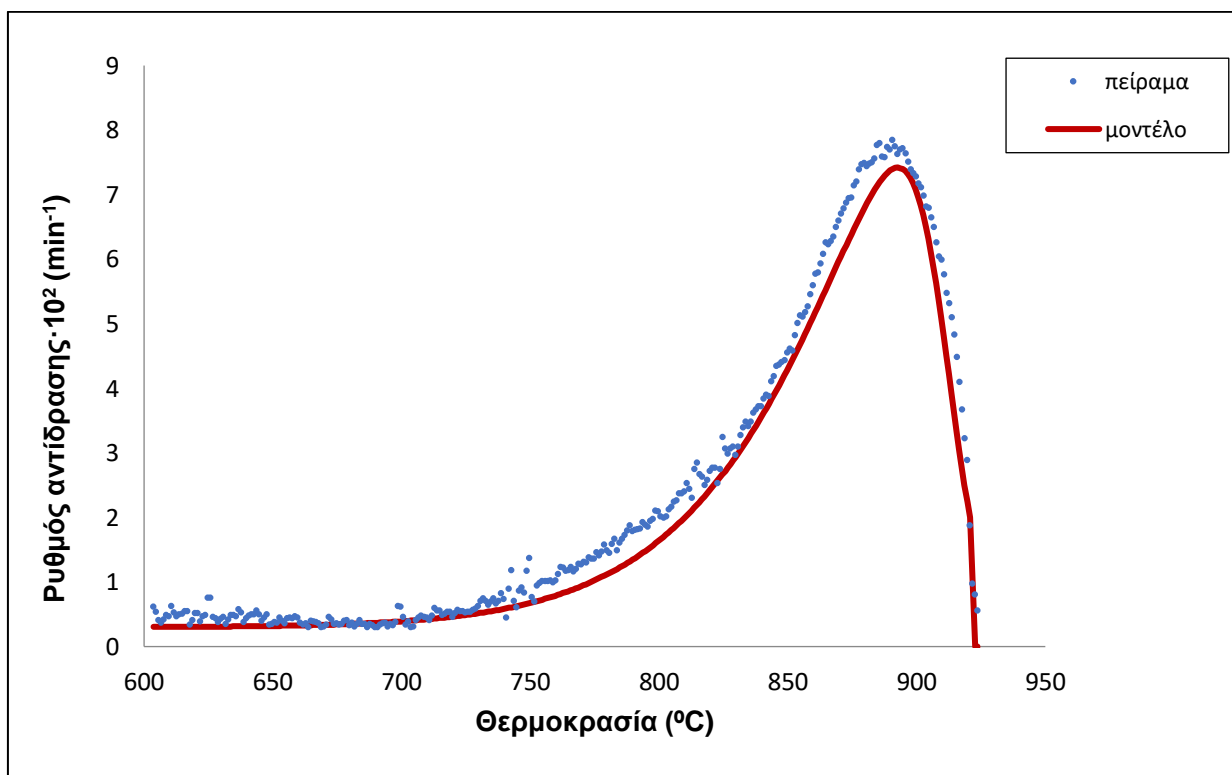


Σχήμα 4.25: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος ΗΛΙ/ΠΙΙ παρουσία CaO 10% με τη χρήση του μοντέλου DAEM

4.3.4. Σύγκριση εφαρμογής μοντέλων IPR και DAEM



Σχήμα 4.26: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του βαμβακιού με τη χρήση του μοντέλου IPR



Σχήμα 4.27: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του βαμβακιού με τη χρήση του μοντέλου DAEM

Όπως φαίνεται και από τα Σχήματα 4.26 και 4.27, τα δύο μοντέλα κάνουν παρόμοια προσαρμογή των δεδομένων. Η τάξη της αντίδρασης είναι όμοια ($n=0.28$) και για τα δύο δείγματα, ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης διαφέρει κατά 59 kJ/mole με την υψηλότερη να την κατέχει το μοντέλο DAEM. Για το ίδιο μοντέλο παρατηρείται ότι ο ρυθμός αντίδρασης είναι μεγαλύτερος. Το γεγονός αυτό επαληθεύεται και από τους Πίνακες 4.8 και 4.9, όπου ο προεκθετικός παράγοντας του μοντέλου DAEM είναι μεγαλύτερος για το δείγμα του βαμβακιού. Τέλος για το μοντέλο DAEM οι τιμές των κινητικών παραμέτρων είναι πιο αυξημένες. Ο προεκθετικός παράγοντας και η ενέργεια ενεργοποίησης έχουν υψηλότερες τιμές, λόγω της μαθηματικής φύσης που εκφράζει το μοντέλο, όπως αναλύθηκε και προηγουμένως.

Γενικότερα, αμφότερα και τα δύο μοντέλα τόσο κατά την αεριοποίηση των αρχικών δειγμάτων, όσο και κατά την αεριοποίηση των βιοεξανθρακωμάτων τους, πέτυχανε μια πολύ καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα. Το γεγονός όμως ότι το μοντέλο DAEM είναι πολύ ευάλωτο στον κίνδυνο μειωμένης ευαισθησίας των κινητικών παραμέτρων, ως προς το τελικό αποτέλεσμα, και την παρουσία του μαθηματικώς λεγόμενου αντισταθμιστικού φαινομένου, σύμφωνα με το οποίο το προφίλ θερμικής διάσπασης δύναται να το περιγράψουν παραπάνω από ένα ζευγάρι τιμών με την ίδια ακρίβεια, είναι εγγενώς προβληματικό. Οι απαιτήσεις στην παραμετροποίηση των αρχικών τιμών, λόγω των αυξημένων πιθανοτήτων για εξαγωγή δεδομένων χωρίς φυσικό νόημα, σε συνδυασμό με τον αυξημένο χρόνο εκτέλεσης που απαιτείται να δαπανηθεί για τα μοντέλα DAEM (ο χρόνος εκτέλεσης ενός αλγορίθμου μπορεί να ανέλθει μέχρι και σε μονοψήφιο αριθμό ωρών), καθιστούν το μοντέλο IPR αποτελεσματικότερο και ειδικότερα σε περιπτώσεις κινητικής αξιολόγησης ενός μεμονωμένου δείγματος βιομάζας, ανεξαρτήτως της χημικής του πολυπλοκότητας.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όλα τα αρχικά δείγματα παρουσίασαν υψηλά ποσοστά πτητικών συστατικών (73-85%). Τα ποσοστά του θείου ήταν χαμηλά για όλα τα δείγματα, ενώ το άζωτο ήταν σχετικά υψηλό στον ηλίανθο. Η μέγιστη θερμογόνος δύναμη κυμάνθηκε από 17.4 MJ/kg έως 21.1 MJ/kg, με τις πευκοβελόνες να παρουσιάζουν την υψηλότερη τιμή.

Από τη μελέτη των χαρακτηριστικών των δειγμάτων, κατά τη διεργασία της πυρόλυσης παρουσία CO_2 , συμπεραίνεται ότι τα υπολείμματα βάμβακος παρουσίασαν την υψηλότερη απόδοση σε αέριο πυρόλυσης, ενώ ο ηλίανθος και το πριονίδι σε εξανθράκωμα και έλαιο, αντίστοιχα. Όσον αφορά τα εξανθράκωματα, το περιεχόμενό τους σε άνθρακα αυξήθηκε, ενώ το υδρογόνο και το οξυγόνο μειώθηκαν. Ο μέγιστος ρυθμός πυρόλυσης βρισκόταν εντός του θερμοκρασιακού εύρους 322°C-365 °C, με το μέγιστο ρυθμό αντίδρασης να αντιστοιχεί στο δείγμα του πριονιδιού. Το πριονίδι παρουσίασε επίσης την μεγαλύτερη απόδοση σε CO (93%). Τέλος η σειρά αντιδραστικότητας ήταν η εξής: ΠΡΙ>ΗΛΙ>ΒΑΜ>ΠΕΒ. Όσον αφορά στα μείγματα με το πριονίδι, παρατηρήθηκε μια μικρή αύξηση σε σχέση με τα αρχικά δείγματα στο μέγιστο ρυθμό της αποπτητικοποίησης, ενώ αυξήθηκε και η απόδοση σε σχέση με τα μεμονωμένα δείγματα κατά 7-32%. Με την προσθήκη CaO σε ποσοστό 10%, ο μέγιστος ρυθμός της θερμικής διάσπασης του ηλίανθου μειώθηκε αισθητά (κατά 16%), ενώ στα υπόλοιπα δείγματα ελάχιστα. Η απόδοση των δειγμάτων σημείωσε αύξηση.

Αναφορικά με τα κινητικά μοντέλα για τη διεργασία της πυρόλυσης παρατηρήθηκε ότι κατά την εκτέλεση του μοντέλου των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων (IPR) η ενέργεια ενεργοποίησης των δειγμάτων κυμάνθηκε από 97 (kJ/mole) έως 165 (kJ/mole). Όσο αφορά τα μίγματα, παρατηρήθηκαν μικρές μεταβολές στην τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης τους. Στα δείγματα με CaO μειώθηκε γενικά η ενέργεια ενεργοποίησης των δειγμάτων. Η τάξη της αντίδρασης ήταν σε όλα τα δείγματα μοναδιαία και η τυπική απόκλιση ήταν μεταξύ 1.63%-2.92%, γεγονός που αποδεικνύει πως το μοντέλο έκανε μια πολύ καλή προσαρμογή των δεδομένων. Κατά την εκτέλεση του μοντέλου DAEM η τάξη της αντίδρασης παρέμεινε η ίδια, ενώ η μέγιστη ενέργεια ενεργοποίησης αυξήθηκε μέχρι τα 201 kJ/mol για το δείγμα των πευκοβελόνων. Όσο αφορά τα μίγματα αλλά και τα δείγματα παρουσία καταλύτη, η ενέργεια ενεργοποίησης μειώθηκε σημαντικά.

Από τη μελέτη των χαρακτηριστικών των δειγμάτων, κατά τη διεργασία της αεριοποίησης, συμπεραίνεται ότι ο μέγιστος ρυθμός αεριοποίησης βρισκόταν εντός του θερμοκρασιακού εύρους 877°C-949°C, με το μέγιστο ρυθμό αντίδρασης να έχει το δείγμα του υπολείμματος βάμβακος και το χαμηλότερο οι πευκοβελόνες. Το δείγμα του βαμβακιού είχε την υψηλότερη απόδοση σε CO, ίση με 94.1%. Η σειρά αντιδραστικότητας ήταν η εξής: BA>ΠΡΙ>ΗΛΙ>ΠΕΒ. Κατά την ανάμειξη των δειγμάτων με πριονίδι παρατηρήθηκε μια αύξηση, σε σχέση με τα αρχικά δείγματα, στο μέγιστο ρυθμό της αεριοποίησης, εκτός από το δείγμα του βαμβακιού και αυξήθηκε η απόδοση έως και 100%. Με την προσθήκη του CaO σε ποσοστό 10% η μέγιστη θερμοκρασία της αεριοποίησης μεταβλήθηκε ελαφρά για όλα τα δείγματα και ο μέγιστος ρυθμός αεριοποίησης μειώθηκε.

Αναφορικά με τα κινητικά μοντέλα για τη διεργασία της αεριοποίησης, παρατηρήθηκε ότι κατά την εκτέλεση του μοντέλου IPR η ενέργεια ενεργοποίησης των δειγμάτων κυμάνθηκε από 148 (kJ/mole) έως 298 (kJ/mole). Όσο αφορά τα μίγματα, παρατηρήθηκε αύξηση στην τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης, ιδιαίτερα του υπολείμματος βάμβακος. Στα δείγματα με CaO μειώθηκε αισθητά η ενέργεια ενεργοποίησης. Η τάξη της αντίδρασης κυμάνθηκε σε όλα τα δείγματα μεταξύ 0.28 και 1.13 και η τυπική απόκλιση ήταν 2.30-4.96%, γεγονός που αποδεικνύει πως το μοντέλο έκανε μια πολύ καλή προσαρμογή των δεδομένων. Για το μοντέλο DAEM η τάξη της αντίδρασης παρέμεινε η ίδια, ενώ η μέγιστη ενέργεια ενεργοποίησης αυξήθηκε στα 345 (kJ/mole) για το δείγμα του πριονιδιού. Στα μείγματα με πριονίδι παρατηρήθηκε επίσης αύξηση στην ενέργεια ενεργοποίησης του υπολείμματος βάμβακος κατά 47 kJ/mole. Στα δείγματα με CaO μειώθηκε αισθητά η ενέργεια ενεργοποίησης. Η τυπική απόκλιση ήταν 3.06-6.24%, γεγονός που αποδεικνύει πως το μοντέλο έκανε μια καλή προσαρμογή των δεδομένων.

Τέλος, οι απαιτήσεις στην παραμετροποίηση των αρχικών τιμών, λόγω των αυξημένων πιθανοτήτων για εξαγωγή δεδομένων χωρίς φυσικό νόημα, σε συνδυασμό με τον αυξημένο χρόνο εκτέλεσης που απαιτείται να δαπανηθεί για το μοντέλο DAEM (ο χρόνος εκτέλεσης ενός αλγορίθμου μπορεί να ανέλθει μέχρι και σε μονοψήφιο αριθμό ωρών), καθιστούν το μοντέλο IPR αποτελεσματικότερο και ειδικότερα σε περιπτώσεις κινητικής αξιολόγησης ενός μεμονωμένου δείγματος βιομάζας, ανεξαρτήτως της χημικής του πολυπλοκότητας.

Βιβλιογραφία

- [1] Βάμβουκα Δ., Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιόλα (2009)
- [2] Γραμματέα Α.(2014) Ενεργειακά φυτά και ο ρόλος τους στην επίλυση του ενεργειακού ζητήματος
- [3] Ετήσια έκθεση Κέντρου Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (2009)
- [4] Χρήστου Μ (2017) Δυναμικό βιομάζας στην Ελλάδα και προοπτικές, Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας
- [5] Eurostat (2013) Παραγωγή υπολειμμάτων για το έτος 2013
- [6] Χρήστου Μ (2017) Δυναμικό βιομάζας στην Ελλάδα, Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας
- [7] Χρήστου Μ (2010) Δυναμικό βιομάζας στην Ελλάδα, Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας
- [8] ΕΛΣΤΑΤ (2018) απόβλητα στην Ελλάδα.
- [9] Ετήσια έκθεση Κέντρου Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (2016)
- [10] Skoulou, V. and Zabaniotou, A. (2007) Investigation of Agricultural and Animal Wastes in Greece and Their Allocation to Potential Application for Energy Production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 1698-1719.
- [11] Dibble CJ, Shatova TA, Jorgenson JL, Stickel JJ (2011) Particle morphology characterization and manipulation in biomass slurries and the effect on rheological properties and enzymatic conversion. *Biotechnology Progress* 27 (6):1751–1759. doi:10.1002/btpr.669
- [12] Akhtar J, Amin NAS (2011) A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (3):1615–1624. doi:10.1016/j.rser.2010.11.054
- [13] Jazrawi C, Biller P, Ross AB, Montoya A, Maschmeyer T, Haynes BS (2013) Pilot plant testing of continuous hydrothermal liquefaction of microalgae. *Algal Research* 2 (3):268–277. doi:10.1016/j.algal.2013.04.006

- [14] Demirbas A (2004) Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72 (2):243–248. doi:10.1016/j.jaap.2004.07.003
- [15] Spliethoff H, Hein K (1998) Effect of co-combustion of biomass on emissions in pulverized fuel furnaces. *Fuel Processing Technology* 54 (1):189–205
- [16] Brownell HH, Yu EKC, Saddler JN (1986) Steam-explosion pretreatment of wood: effect of chip size, acid, moisture content and pressure drop. *Biotechnology and Bioengineering* 28 (6):792–801. doi:10.1002/bit.260280604
- [17] Bridgwater A, Meier D, Radlein D (1999) An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry* 30 (12):1479–1493
- [18] Bridgwater A, Meier D, Radlein D (1999) An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry* 30 (12):1479–1493
- [19] Toor SS, Rosendahl L, Rudolf A (2011) Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies. *Energy* 36 (5):2328–2342. doi:10.1016/j.energy.2011.03.013
- [20] Tumuluru JS, Hess JR, Boardman RD, Wright CT, Westover TL (2012) Formulation, pretreatment, and densification options to improve biomass specifications for co-firing high percentages with coal. *Industrial Biotechnology*. 8 (3):113–132
- [21] Jenkins BM, Bakker RR, Wei JB (1996) On the properties of washed straw. *Biomass and Bioenergy* 10 (4):177–200. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0961-9534(95)00058-5
- [22] . qvist E, Hahn-Hägerdal B (2000) Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. I: inhibition and detoxification. *Bioresource Technology* 74 (1):17–24. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00160-1
- [23] Carpenter D, Westover TL, Czernik S, Jablonski W (2014) Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. *Green Chemistry* 16 (2):384. doi:10.1039/c3gc41631c
- [24] Sun Y, Cheng J (2002) Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology* 83 (1):1–11

- [25] Fahmi R, Bridgwater AV, Donnison I, Yates N, Jones JM (2008) The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. *Fuel* 87 (7):1230–1240. doi:10.1016/j.fuel.2007.07.026
- [26] Jenkins B, Baxter L, Miles Jr T, Miles T (1998) Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology* 54 (1):17–46
- [27] Rodríguez-Olalde, N.E.; Mendoza-Chávez, E.; Castro-Montoya, A.J.; Saucedo-Luna, J.; Maya-Yescas, R.; Rutiaga-Quñones, J.G.; Ponce Ortega, J.M. Simulation of syngas production from lignin using guaiacol as a model compound. *Energies* 2015, 8(7), 6705-6714, doi: 10.3390/en8076705.
- [28] Encyclopaedia of Forensic Sciences, 2013
- [29] Asadullah, M. Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014, 29, 201–215, doi:10.1016/j.rser.2013.08.074.
- [30] McKee DW. Gasification of graphite in carbon dioxide and water vapour e the catalytic effect of alkali metal salts. *Carbon* 1982;20:59e66
- [31] Sueyasu T, Oike T, Mori A, Kudo S, Norinaga K, Hayashi J. Simultaneous steam reforming of tar and steam gasification of char from the pyrolysis of potassium-loaded woody biomass. *Energy Fuels* 2012;26:199e208
- [32] Huang Y, Yin X, Wu C, Wang C, Xie J, Zhou Z. Effects of metal catalysts on CO₂ gasification reactivity of biomass char. *Biotechnol Adv* 2009;27:568e72.
- [33] Τεφτίκη Α (2016) Παραμετρική μελέτη για την αύξηση της απόδοσης σε αέριο σύνθεσης από αεριοποίηση στερεών καυσίμων, μέσω ανακύκλωσης των παραπροϊόντων και καταλυτών. Θερμική ανάλυση και μοντελοποίηση
- [34] Αγγελάκης Φ. (2012) Παραμετρική βελτιστοποίηση και σχεδιασμός διεργασιών για την παραγωγή «πράσινου» αερίου σύνθεσης
- [35] Clean Electricity Through Advanced Coal Technologies, Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production, Nicholas P Cheremisinoff
- [36] . Frances C., Biomass IGCC at Varnamo, Sweden-Past and Future, GCEP Energy Workshop, Arrilaga Alumni Center, Stanford University, CA, USA, April 2004.

- [37] Demirbas, A.(2011) Competitive liquid biofuels from biomass. *Appl. Energy*, 88, 17–28, doi:10.1016/j.apenergy.2010.07.016.
- [38] Demirbas, A. Progress and recent trends in biofuels. *Prog. Energy Combust. Sci.* 2007, 33, 1–18.
- [39] . Matas Güell, B.; Sandquist, J.; Sørum, L. Gasification of Biomass to Second Generation Biofuels: A Review. *J. Energy Resour. Technol.* 2012, 135, 14001, doi:10.1115/1.4007660.
- [40] Lens, P.; Westermann, P.; Haberbauer, M.; Moreno, A. *Biofuels for Fuel Cells: Renewable Energy from Biomass Fermentation*; IWA Publishing: London, UK, 2005.
- [41] Adachi, Y.; Komoto, M.; Watanabe, I.; Ohno, Y.; Fujimoto, K (2000)Effective utilization of remote coal through dimethyl ether synthesis. *Fuel*, 79, 229–234, doi:10.1016/S0016-2361(99)00156-8.
- [42] Sardesai, A.; Tartamella, T.; Lee, S. CO₂/dimethyl ether (DME) feed mixtures in the DME-to-hydrocarbons (DTH) process. In *Proceedings of the 12th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, Pittsburgh, PA, USA, 11–15 September 1995.
- [43] Caldeira-Pires, A.; da Luz, S.M.; Palma-Rojas, S.; Rodrigues, T.O.; Silverio, V.C.; Vilela, F.; Barbosa, P.C.; Alves, A.M. Sustainability of the biorefinery industry for fuel production. *Energies* 2013, 6(1), 329-350, doi:10.3390/en6010329.
- [44] RENEW, 2008
- [45] . Spath, P.L.; Dayton, D.C. Preliminary Screening—Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas; National Renewable Energy Laboratory: Golden, CO, USA, 2003.
- [46] Zhang, W. Automotive fuels from biomass via gasification. *Fuel Process. Technol.* 2010, 91, 866–876, doi:10.1016/j.fuproc.2009.07.010.
- [47] Sauciuc, A.; Abosteif, Z.; Weber, G.; Potetz, A.; Rauch, R.; Hofbauer, H.; Schaub, G.; Dumitrescu, L. Influence of operating conditions on the performance of biomass-based Fischer-Tropsch synthesis. *Biomass Convers. Biorefin.* 2012, 2, 253–263, doi:10.1007/s13399-012-0060-4.

- [48] Ciferno, J.P.; Marano, J.J. Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels, Chemicals and Hydrogen Production; US Department of Energy, National Energy Technology Laboratory: Albany, OR, USA, 2002
- [49] Dowaki, K.; Genchi, Y. Life cycle inventory analysis on Bio-DME and/or Bio-MeOH products through BLUE tower process. *Int. J. Life Cycle Assess.* 2009, 14, 611–620, doi:10.1007/s11367-009-0092-6.
- [50] Srinivas, S.; Malik, R.K.; Mahajani, S.M. Fischer-Tropsch synthesis using bio-syngas and CO₂. *Energy Sustain. Dev.* 2007, 11, 66–71, doi:10.1016/S0973-0826(08)60411-1.
- [51] Riedel, T.; Schulz, H.; Schaub, G.; Jun, K.W.; Hwang, J.S.; Lee, K.W. Fischer-Tropsch on iron with H₂/CO and H₂/CO₂ as synthesis gases: The episodes of formation of the Fischer-Tropsch regime and construction of the catalyst. *Top. Catal.* 2003, 26, 41–54, doi:10.1023/B:TOCA.0000012986.46680.28
- [52] Visconti, C.G.; Martinelli, M.; Falbo, L.; Fratalocchi, L.; Lietti, L. CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over Co and Fe-based Fischer-Tropsch catalysts. *Catal. Today* 2016, 277, 161–170, doi:10.1016/j.cattod.2016.04.010.
- [53] Gassner, M.; Maréchal, F. Thermo-economic optimisation of the polygeneration of synthetic natural gas (SNG), power and heat from lignocellulosic biomass by gasification and methanation. *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 5768, doi:10.1039/c1ee02867g.
- [54] Duret, A.; Friedli, C.; Maréchal, F. Process design of Synthetic Natural Gas (SNG) production using wood gasification. *J. Clean. Prod.* 2005, 13, 1434–1446, doi:10.1016/j.jclepro.2005.04.009
- [55] Gassner, M.; Maréchal, F. Thermo-economic process model for thermochemical production of Synthetic Natural Gas (SNG) from lignocellulosic biomass. *Biomass Bioenergy* 2009, 33, 1587–1604, doi:10.1016/j.biombioe.2009.08.004.
- [56] Centi, G.; Perathoner, S. (2009) Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catal. Today* 2009, 148, 191–205, doi:10.1016/j.cattod.2009.07.075.
- [57] Molino, A.; Braccio, G (2015) Synthetic natural gas SNG production from biomass gasification— Thermodynamics and processing aspects. *Fuel* 2015, 139, 425–429, doi:10.1016/j.fuel.2014.09.005.

- [58] . Gassner, M.; Maréchal, F. (2009) Thermo-economic process model for thermochemical production of Synthetic Natural Gas (SNG) from lignocellulosic biomass. *Biomass Bioenergy* 2009, 33, 1587–1604, doi:10.1016/j.biombioe.2009.08.004.
- [59] Mills, G.A.; Steffgen, F.W. Catalytic methanation. *Catal. Rev.* 1974, 8, 159–210, doi:10.1080/01614947408071860.
- [60] Dayton, D (2002) Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction: Milestone Completion Report; National Renewable Energy Laboratory: Golden, CO, USA
- [61] Vitasari C.R, Jurascik M., Ptasinski, K.J. (2011) Exergy analysis of biomass-to-synthetic natural gas (SNG) process via indirect gasification of various biomass feedstock. *Energy* 2011, 36, 3825–3837, doi:10.1016/j.energy.2010.09.026.
- [62] John E. White, James Catallo, Benjamin L. Legendre (2011) Journal of analytical and Applied pyrolysis . Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies.
- [63] Jordy Kim, Ung Ling, Jobrun Nandong, Yen San Chan (2022) Generalized multi-scale kinetic model for data-driven modelling: *Mangifera pajang* antioxidant degradation in choline chloride/ascorbic acid natural deep eutectic solvent
- [64] Vyazovkin S., Sbirrazzuoli N. (2006) Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. *Macromol. Rapid Commun.* 2006;27:1515–1532. doi: 10.1002/marc.200600404.
- [65] Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Pérez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. (2011) ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim. Acta.* 2011;520:1–19. doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034.
- [66] Vyazovkin S. (2015) *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*. Springer; Berlin, Germany
- [67] , H. Boerrigter, K. Hemmes (2004) Bio-Syngas: Key intermediate for large scale production of green fuels & chemicals
- [67b] S. Vyazovkin (2015) *Isoconversional methodology: Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*, Springer International Publishing, Switzerland

- [68] Machairas E. (2019) Παραγωγή βελτιωμένων βιοεξανθρακωμάτων για περιβαλλοντική χρήση
- [69] Demirbas, MF (2010) Microalgae as a feedstock for biodiesel, *Energy Educ. Sci Technol Part A*
- [70] S. Vyazovkin, A.K.Burnham, L.Favergeon, N.Koga, E.Moukhina, L.A. Perez-Maqueda, et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics
- [71] Z.H. Chen, M.Hu, X.L. Zhu, D.B. Guo, S.M. Liu, Z.Q. Hu, et al. Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis
- [72] Σφακιωτάκης Σ (2016) Μελέτη για την αξιοποίηση των στερεών αγροτικών, αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων της Κρήτης για παραγωγή ενέργειας – θερμικές και κινητικές αναλύσεις
- [73] Várhegyi G, Bobály B, Jakab E, H Chen (2011) *Energy & Fuels*, Thermogravimetric study of biomass pyrolysis kinetics. A distributed activation energy model with prediction tests
- [74] Gupta A., Thengane S.K., Mahajani S. CO₂ gasification of char from lignocellulosic garden waste: Experimental and kinetic study, *Bioresour. Technol.* 263 (2018) 180-191
- [75] Bouraoui Z., Jeguirim M., Guizani C., Limousy L., Dupont C., Gadiou R., Thermogravimetric study on the influence of structural, textural and chemical properties of biomass chars on CO₂ gasification reactivity, *Energy* 88 (2015) 703-710
- [76] Li R., Zhang J., Wang G., Ning X., Wang H., Wang P., Study on CO₂ gasification reactivity of biomass char derived from high-temperature rapid pyrolysis, *Appl. Therm. Engineering* 121 (2017) 1022-1031
- [77] Vamvuka D., Karouki E., Sfakiotakis S., Gasification of waste biomass chars by carbon dioxide via thermogravimetry. Part I: Effect of mineral matter, *Fuel* 90 (2011) 1120-1127
- [78] Vamvuka D., Sfakiotakis S., Gasification Reactivity and Mass Spectrometric Analysis of Gases of Energy Crop Chars under CO₂ Atmosphere, *Energy Fuels* 29 (2015) 3215-3223
- [79] Ramos A., Monteiro E., Silva V., Rouboa A., Co-gasification and recent developments on waste-to-energy conversion: A review, *Renew. Sustain. Energ. Rev.* 81 (2018) 380-396
- [80] Municipal Solid Waste Energy Conversion in Developing Countries. Technologies, Best practices, Challenges and Policy. 1st Edition.
- [81] (IEA) Bioenergy Task 33E—Thermal Gasification

[82] T. Vittee, N.J. Wagner, S. Kauchali (2016) Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy vol. 116 issue 1 (2016) pp: 55-63 ,Published by The Southern African Institute of Mining and Metallurgy

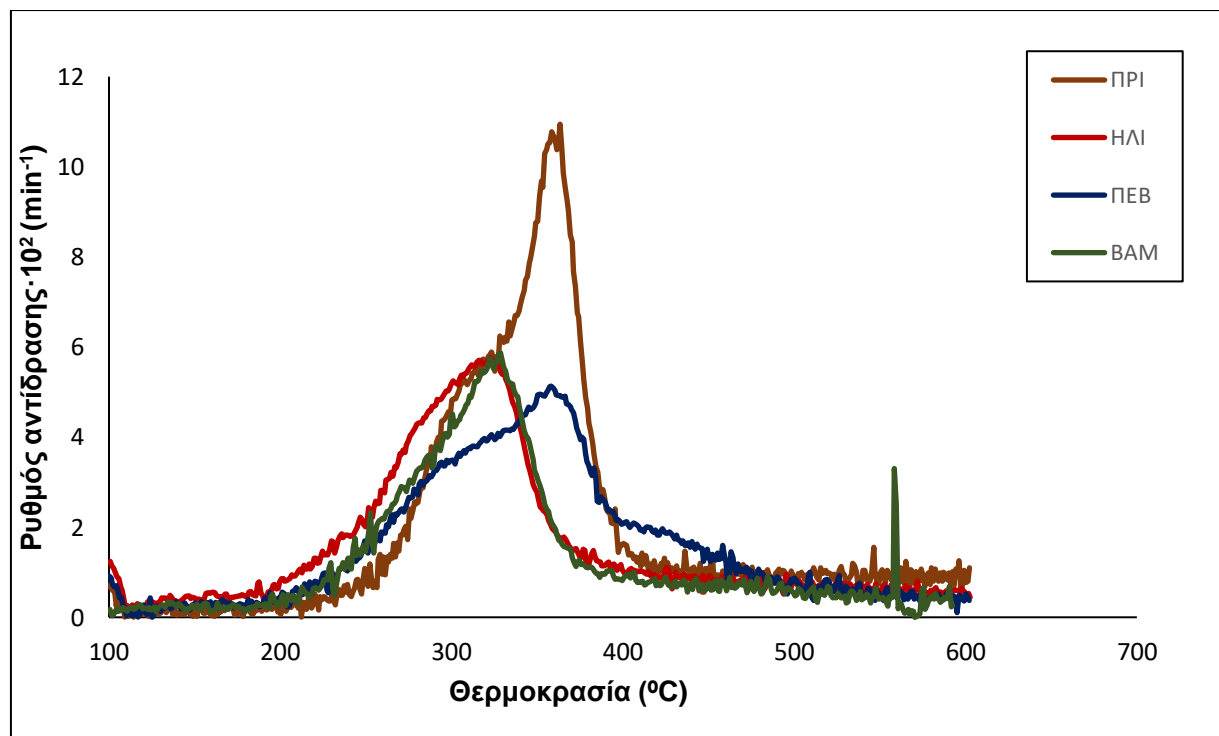
[83] David Sutton, Brian Kelleher, Julian R.H. Ross, Review of literature on catalysts for biomass gasification, Fuel Processing Technology, Volume 73, Issue 3, 2001

[84] electricity and heat production from biogas CHP – BiogasWorld

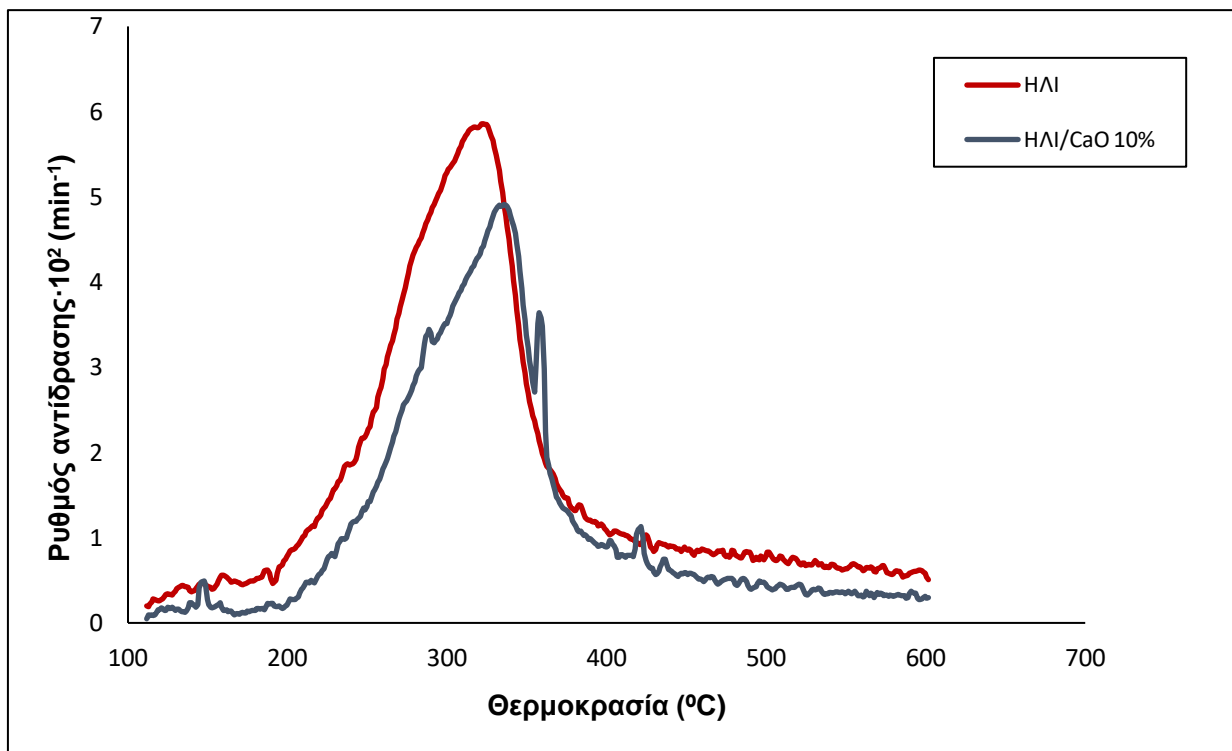
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4.4

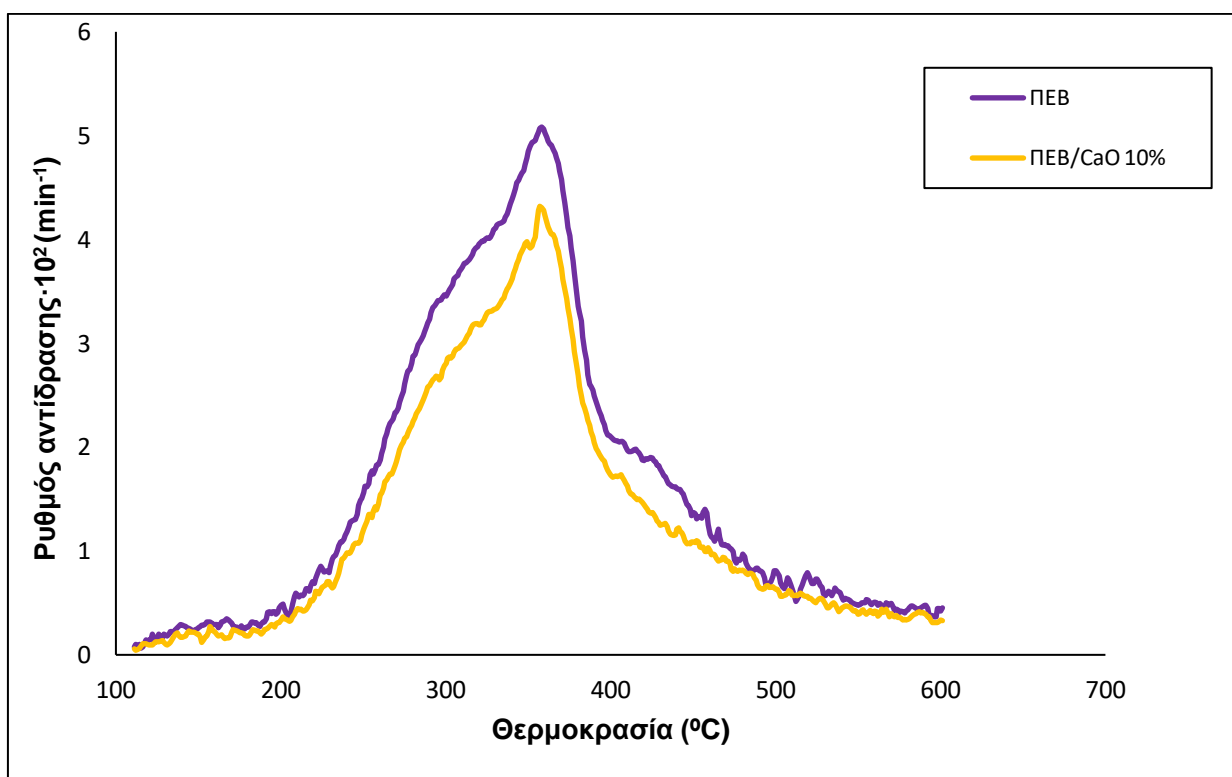
4.4.1 ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΜΕ ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ IPR



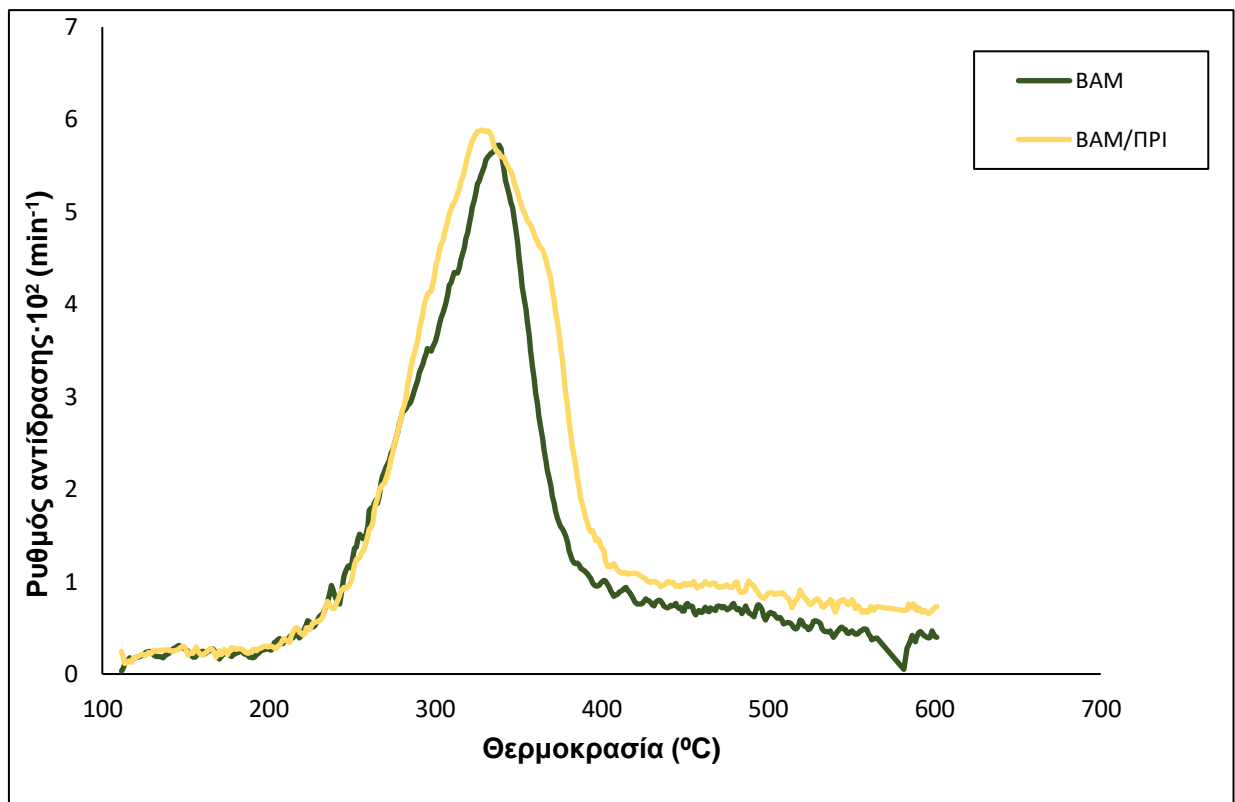
Σχήμα Π1 : Διάγραμμα DTG της πυρόλυσης των δειγμάτων ηλίανθος, πευκοβελόνα και υπόλειμμα βάμβακος και πριονίδι



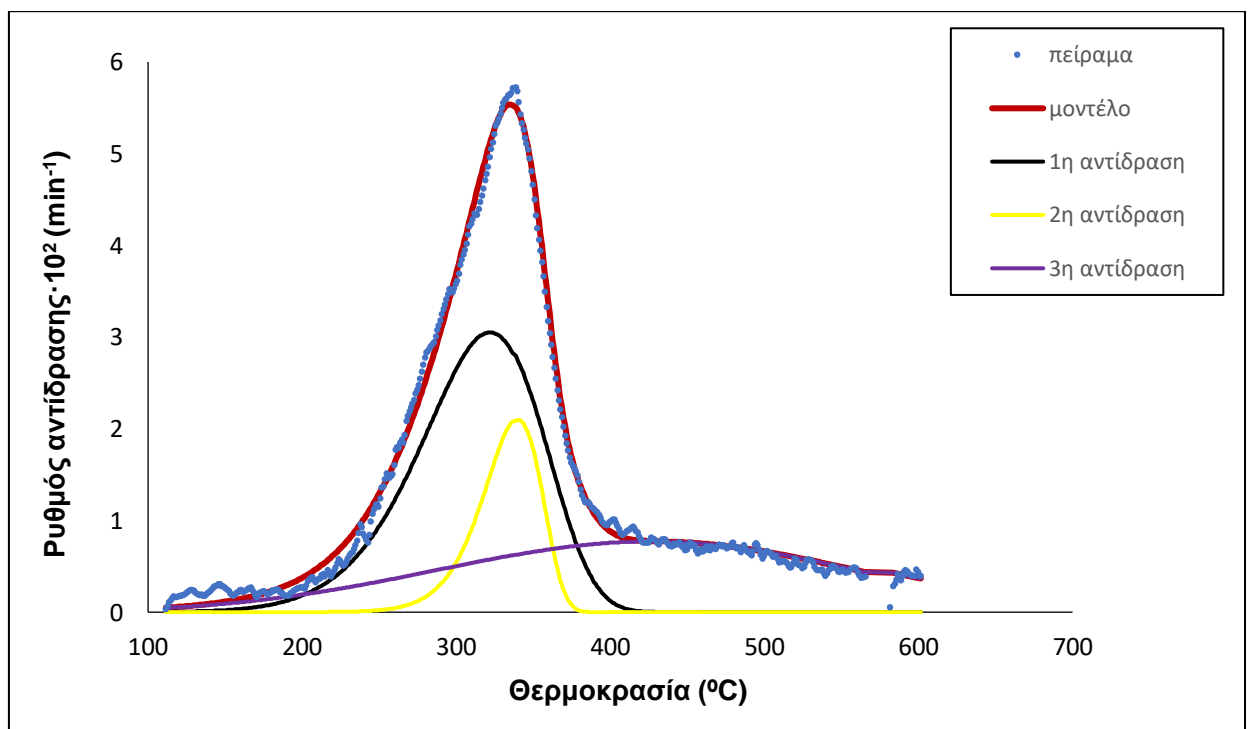
Σχήμα Π2: Διαγράμματα DTG της πυρόλυσης του ηλιάνθου παρουσία καταλύτη CaO 10%



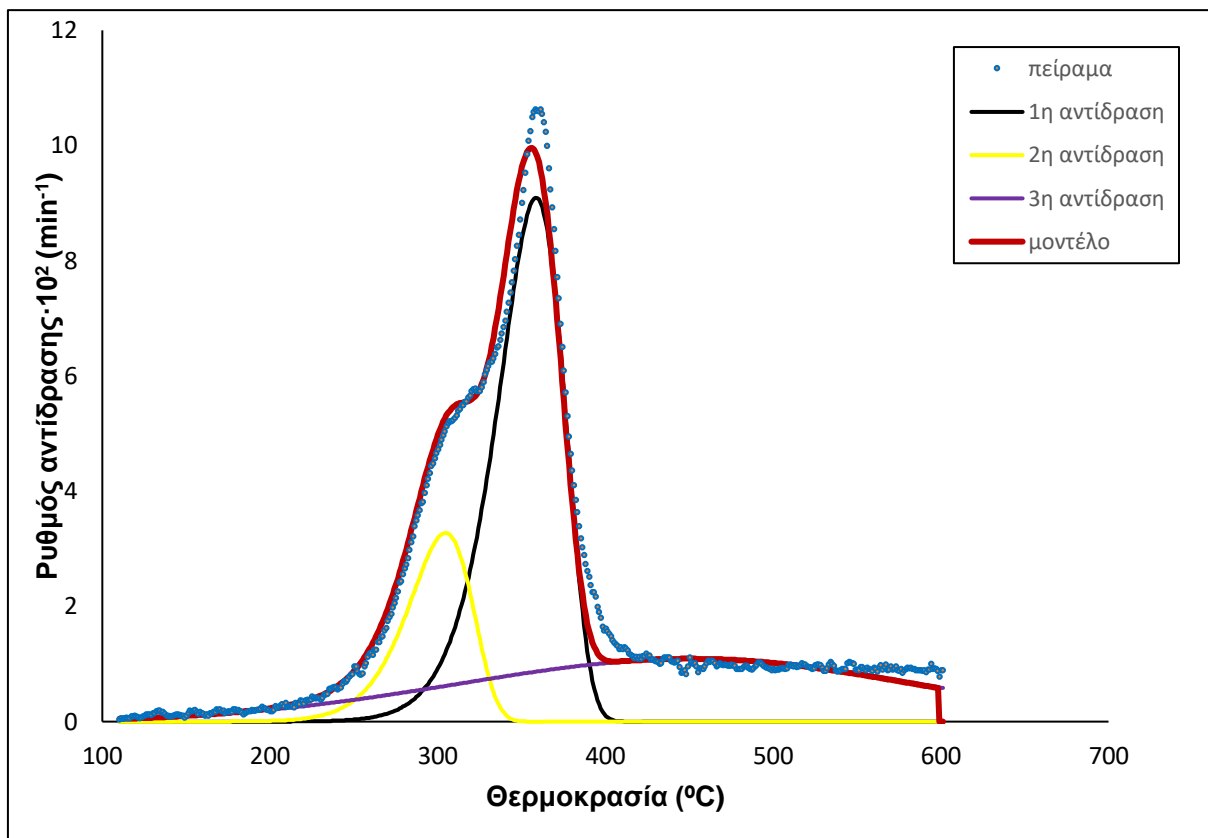
Σχήμα Π3: Διαγράμματα DTG της πυρόλυσης των πευκοβελόνων παρουσία καταλύτη CaO 10%



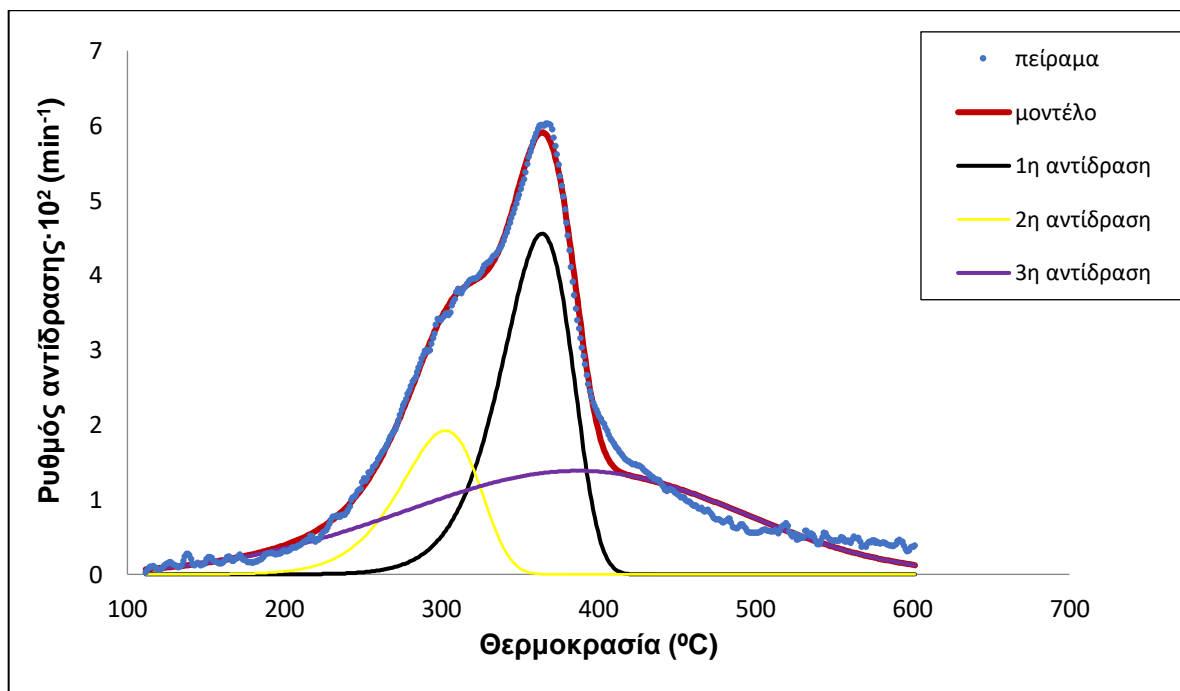
Σχήμα Π4: Διαγράμματα DTG της πυρόλυσης του βαμβακιού παρουσία καταλύτη CaO 10%



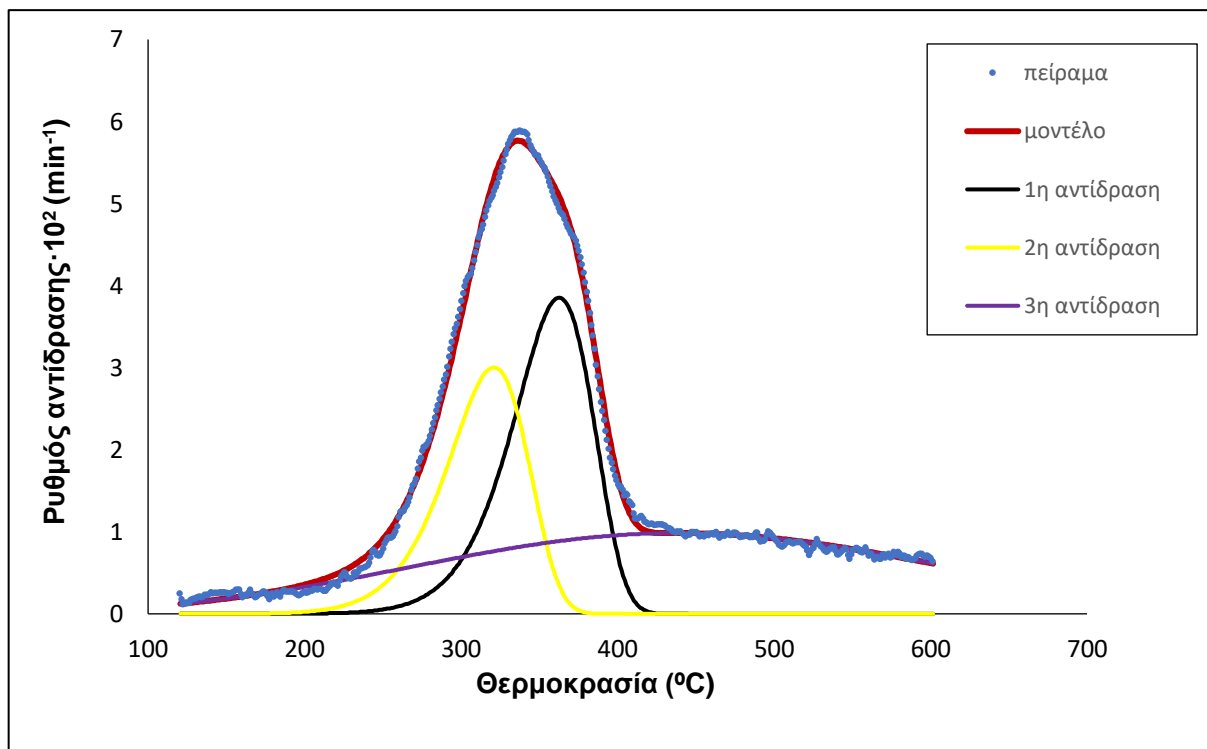
Σχήμα Π5: Κινητική αποτίμηση της πυρόλυσης του υπολείμματος βαμβακιού με τη χρήση του μοντέλου IPR



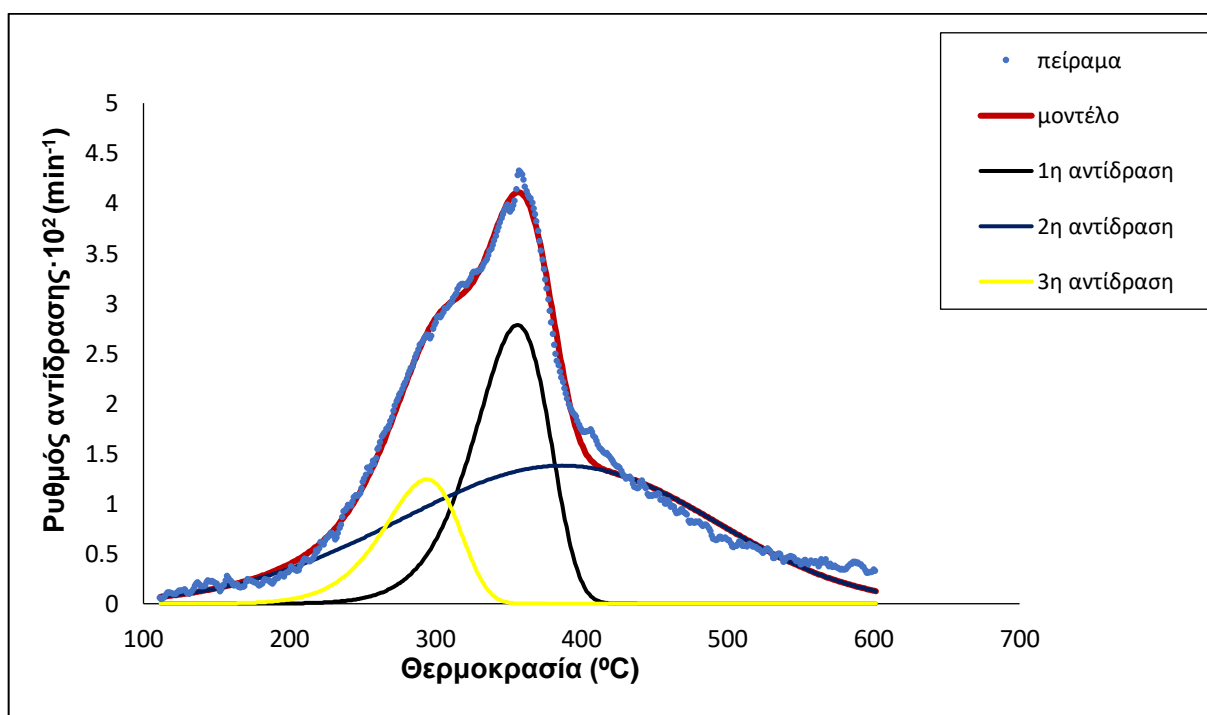
Σχήμα Π6: Κινητική αποτίμηση της πυρόλυσης του πριονιδιού με τη χρήση του μοντέλου IPR



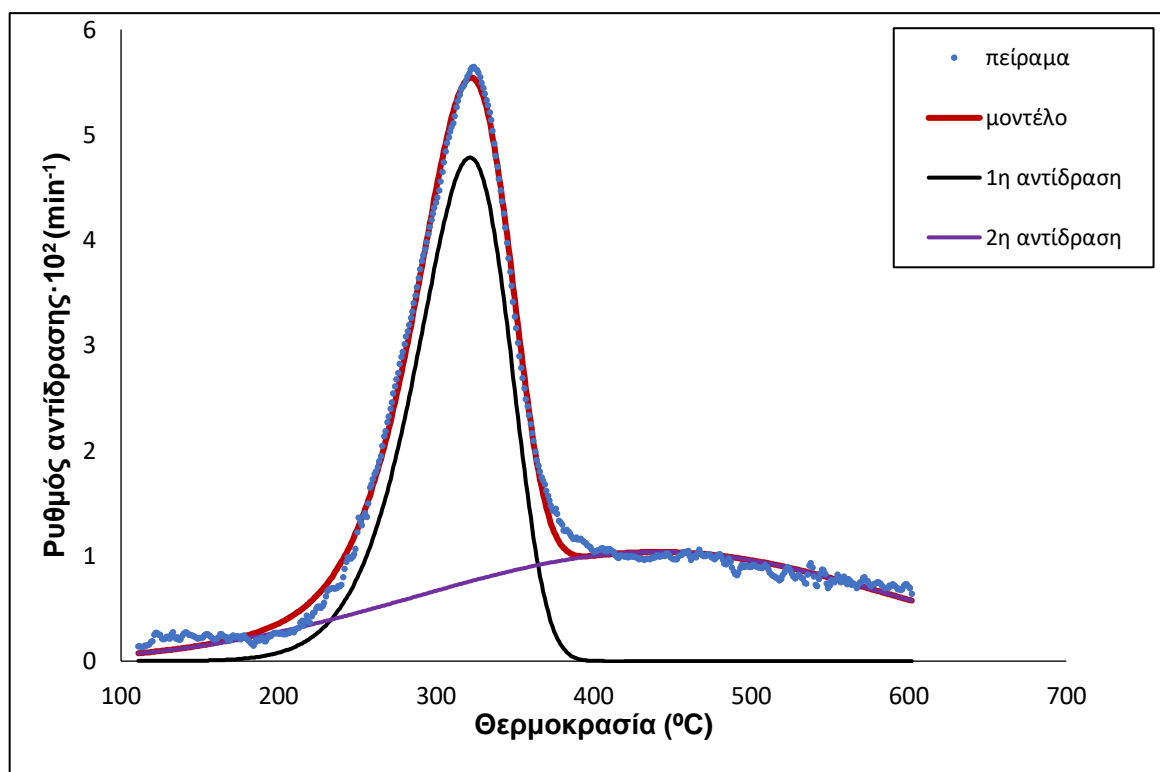
Σχήμα Π7: Κινητική αποτίμηση της πυρόλυσης του μίγματος ΠΕΒ/ΠΙΠΙ 70:30 με τη χρήση του μοντέλου IPR



Σχήμα Π8 : Κινητική αποτίμηση της πυρόλυσης του μίγματος BA/PIPI 70:30 με τη χρήση του μοντέλου IPR

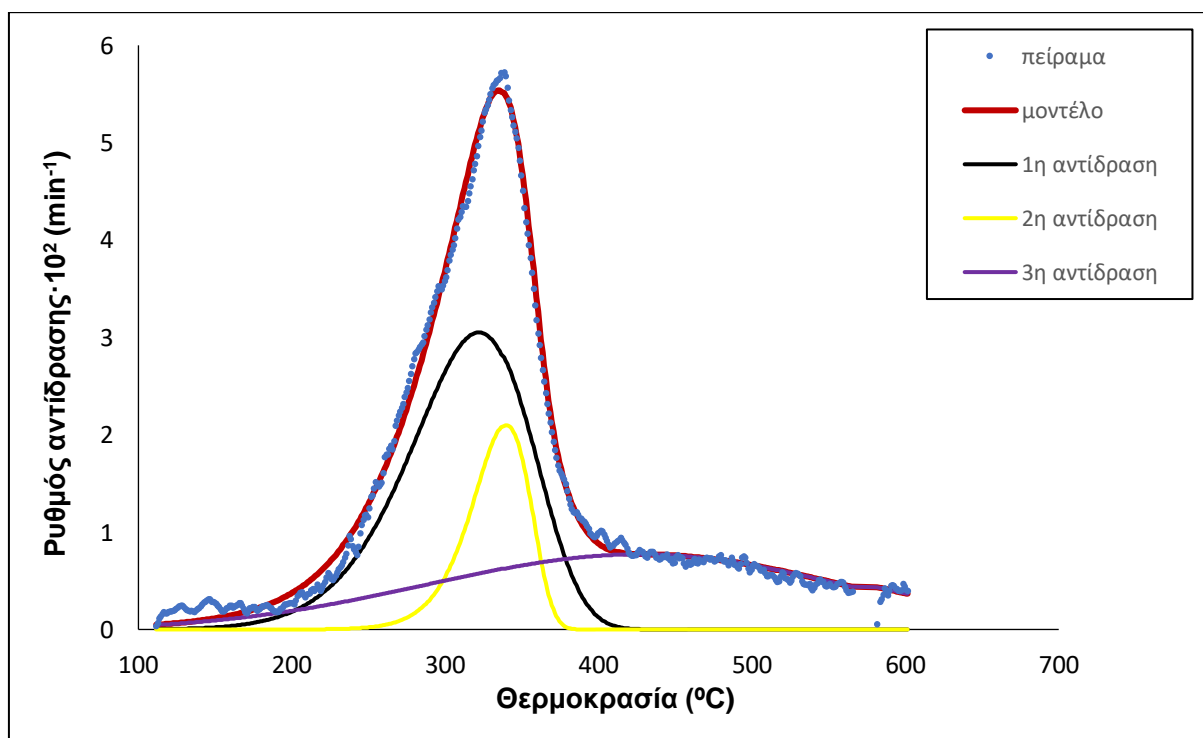


Σχήμα Π9: Κινητική αποτίμηση της πυρόλυσης του πεύκου παρουσία CaO 10% με τη χρήση του μοντέλου IPR

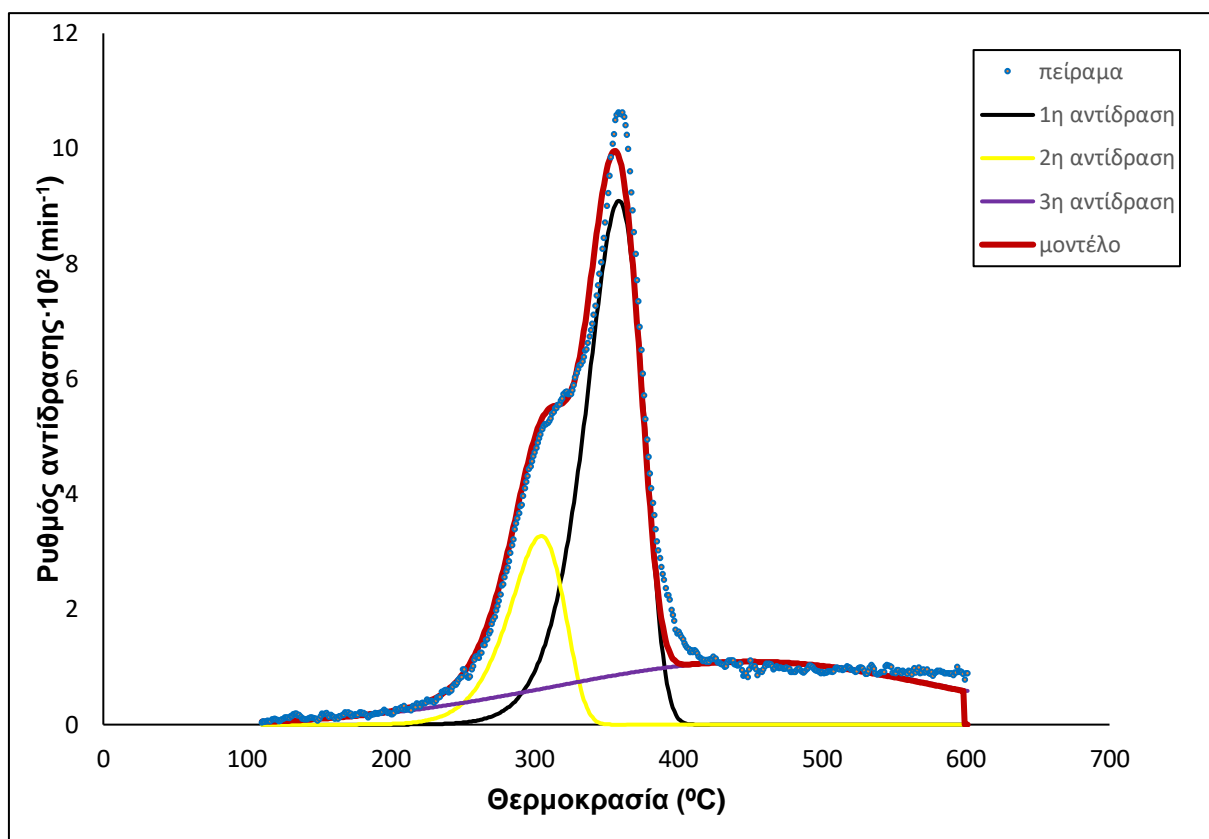


Σχήμα Π10: Κινητική αποτίμηση της πυρόλυσης του υπολείμματος βαμβακιού παρουσία CaO 10% με τη χρήση του μοντέλου IPR

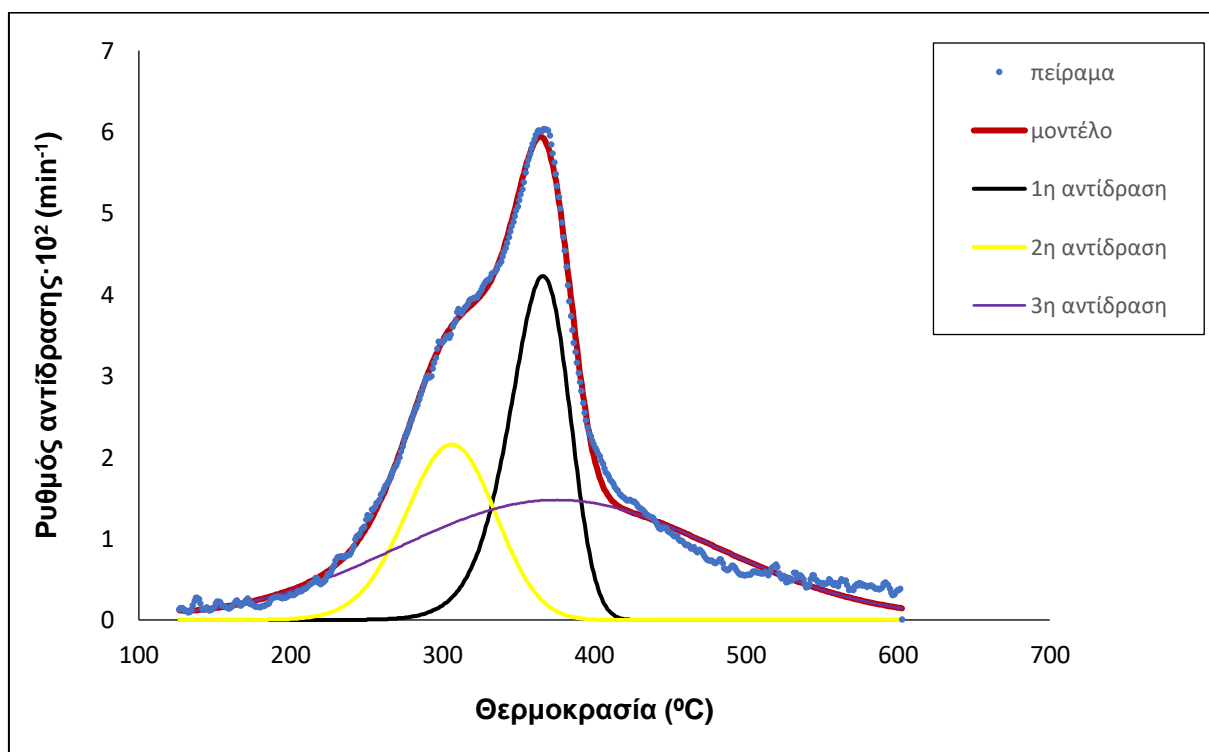
4.4.2 ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΜΕ ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ DAEM



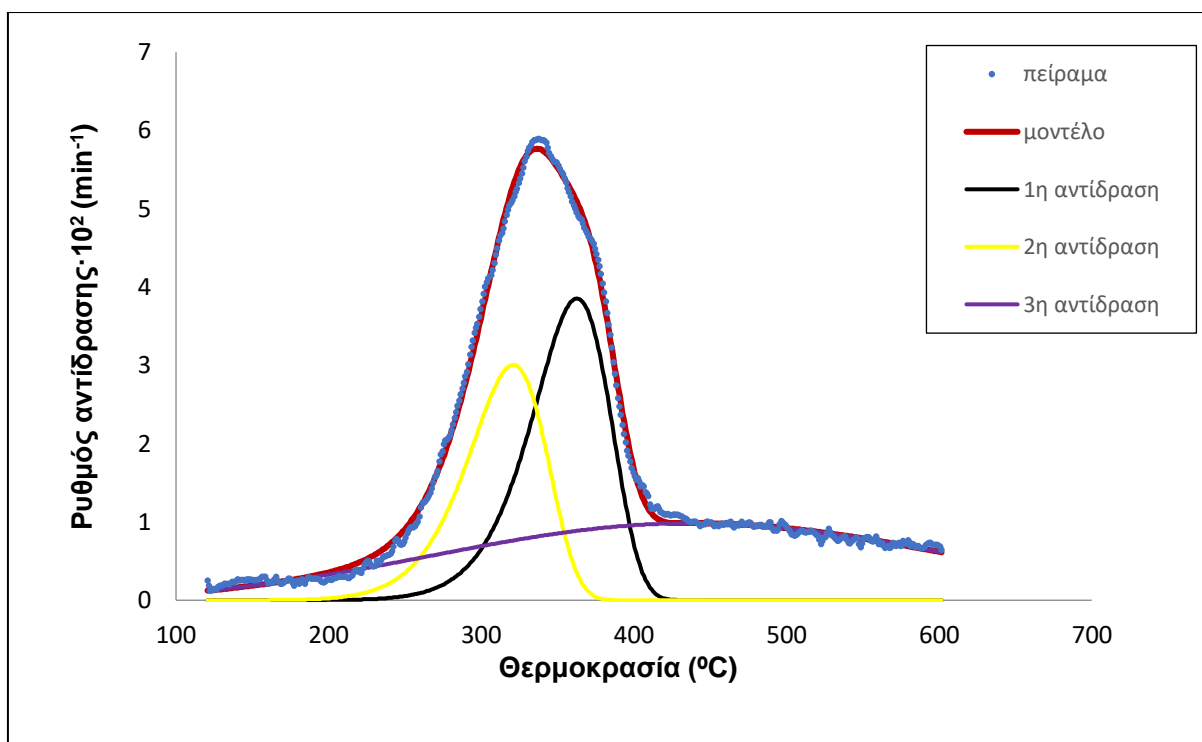
Σχήμα Υ1: Κινητική αποτίμηση της πυρόλυσης του βαμβακιού με τη χρήση του μοντέλου DAEM



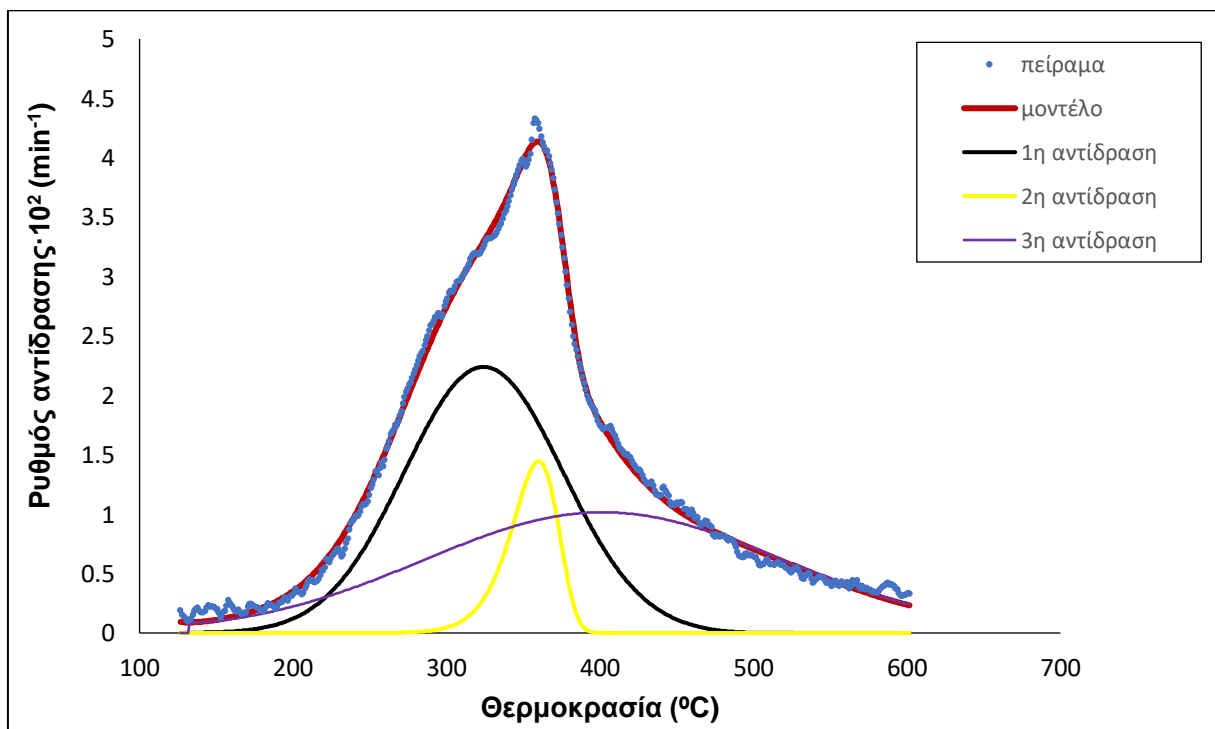
Σχήμα Y2: Κινητική αποτίμηση της πυρόλυσης του βαμβακιού με τη χρήση του μοντέλου DAEM



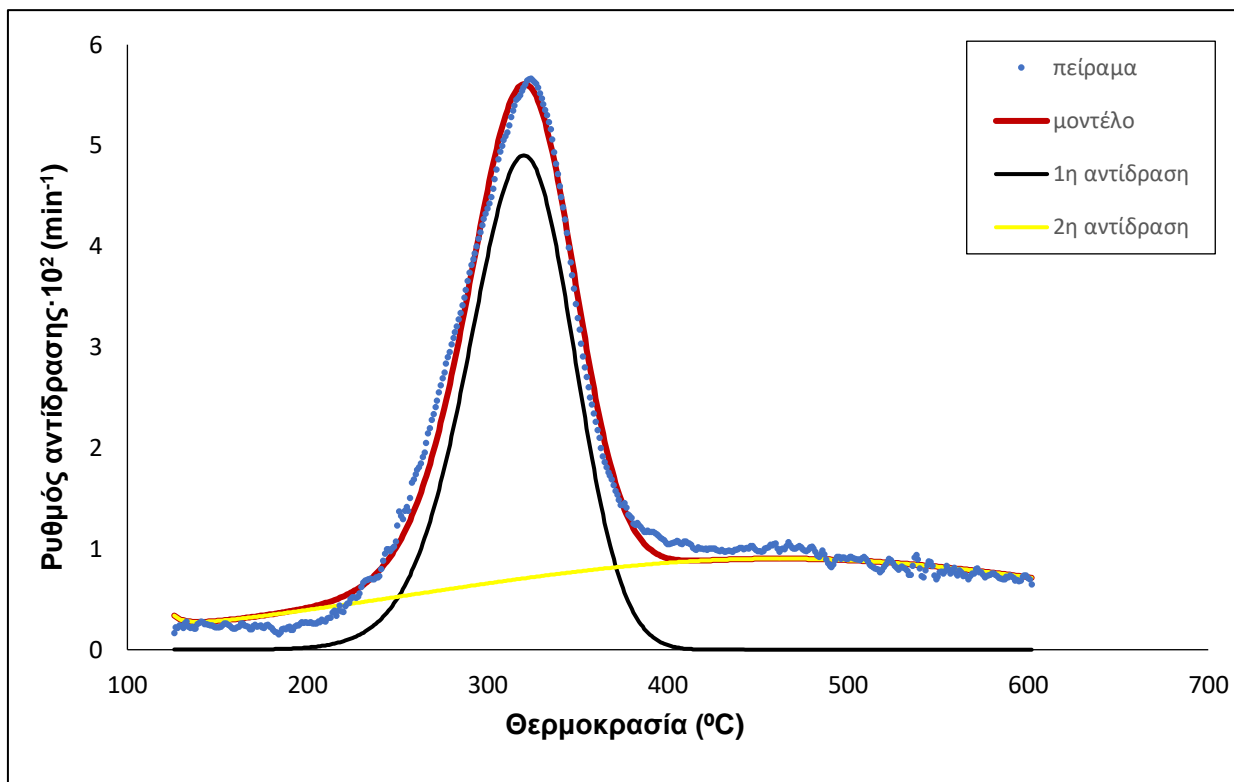
Σχήμα Y3: Κινητική αποτίμηση της πυρόλυσης του μίγματος ΠΕΒ/ΠΙΠΙ 70:30 με τη χρήση του μοντέλου DAEM



Σχήμα Y4: Κινητική αποτίμηση της πυρόλυσης του μίγματος BAM/ΠΡΙ 70:30 με τη χρήση του μοντέλου DAEM

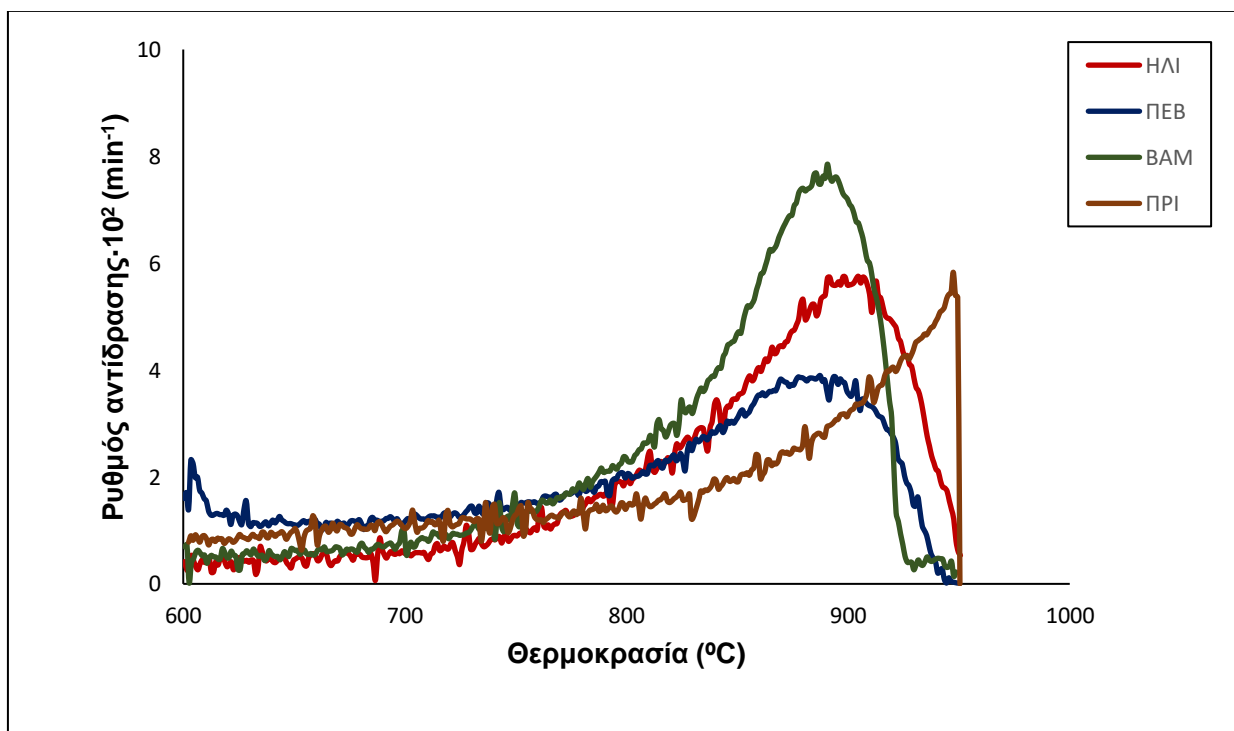


Σχήμα Y5: Κινητική αποτίμηση της πυρόλυσης του πεύκου παρουσία CaO 10% με τη χρήση του μοντέλου DAEM

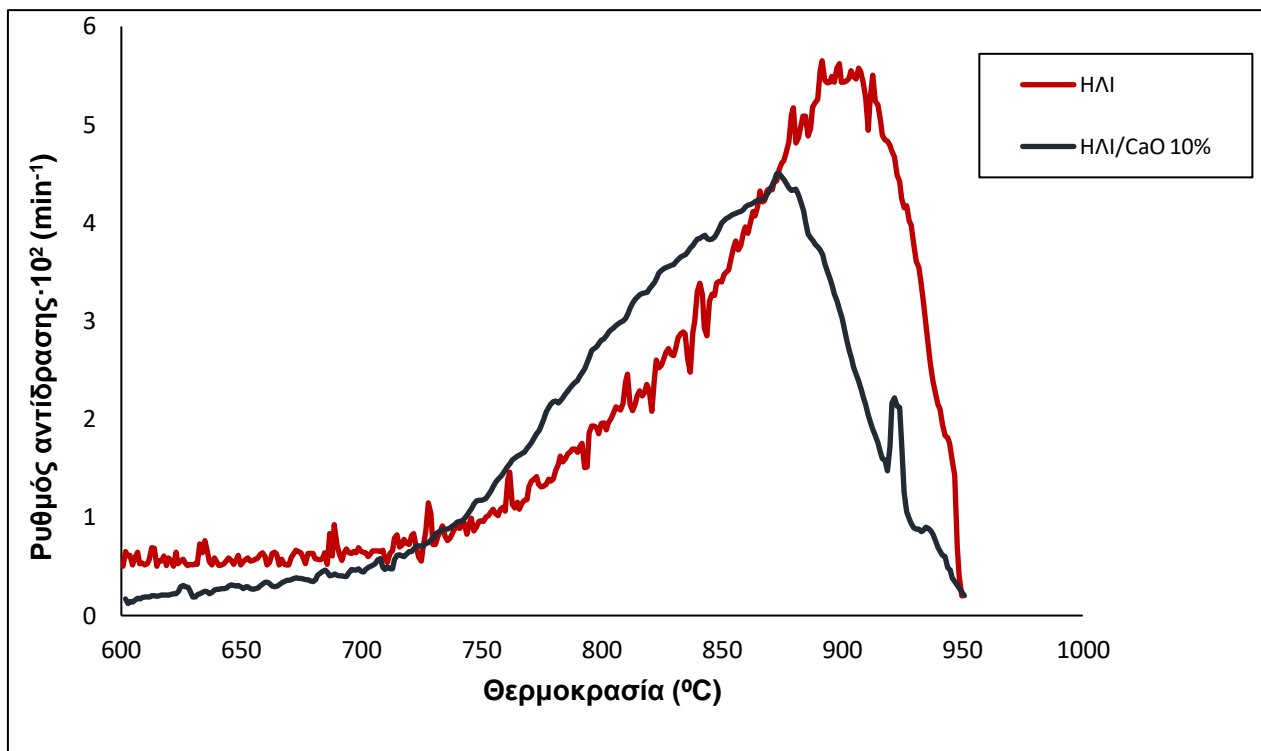


Σχήμα Y6: Κινητική αποτίμηση της πυρόλυσης του υπολείμματος βαμβακιού παρουσία CaO 10% με τη χρήση του μοντέλου DAEM

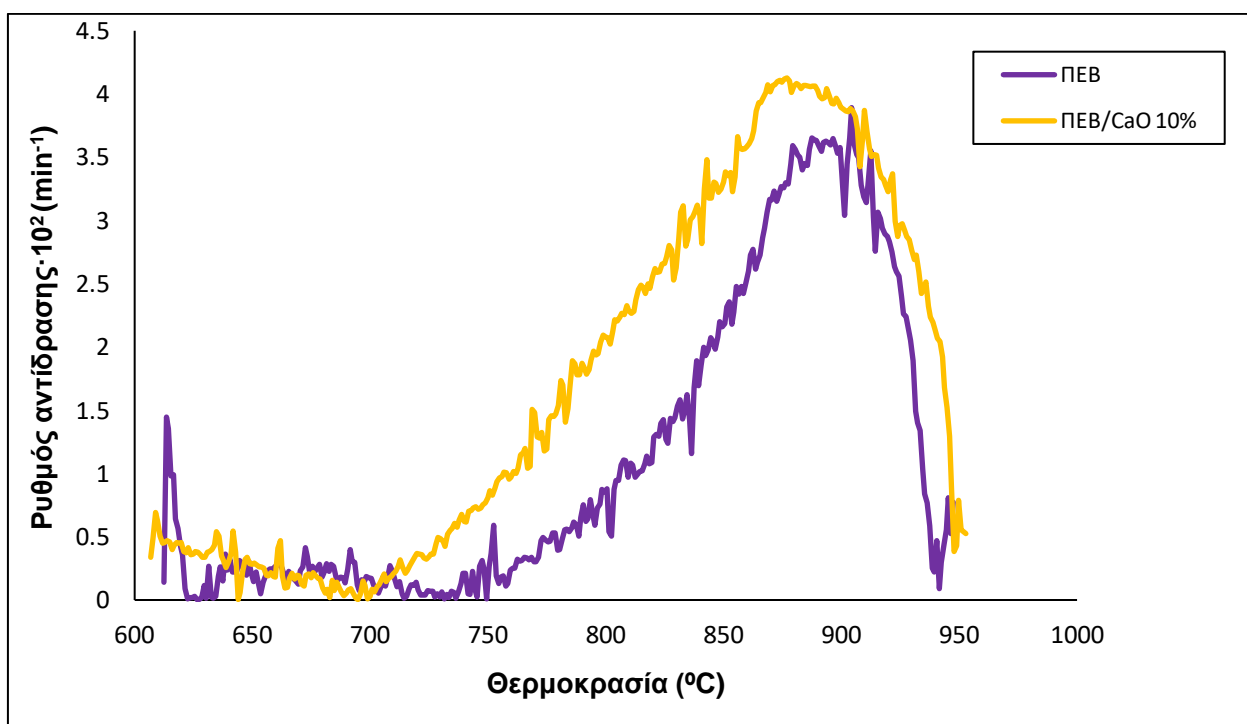
4.4.3 ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ IPR



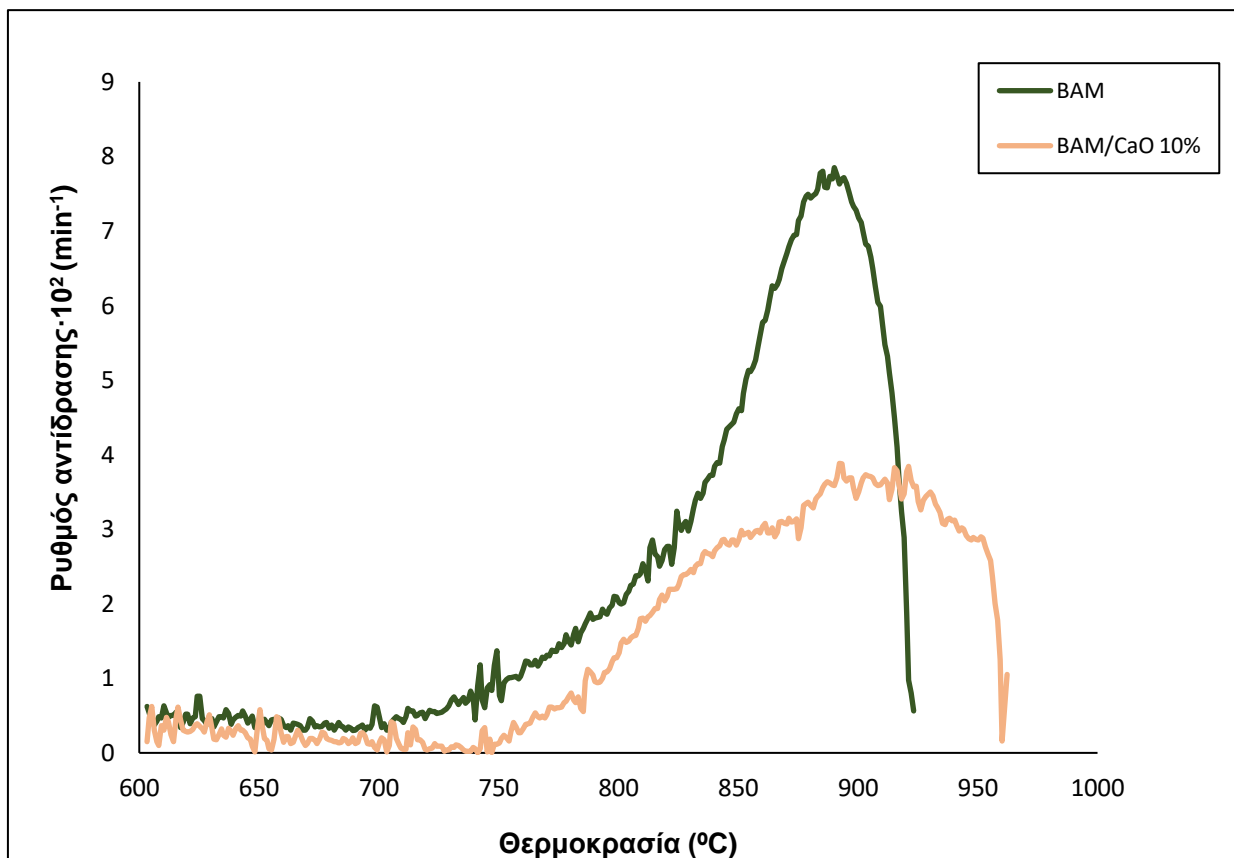
Σχήμα A1: Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης των δειγμάτων ηλίανθος, πευκοβελόνα υπόλειμμα βάμβακος και πριονίδι.



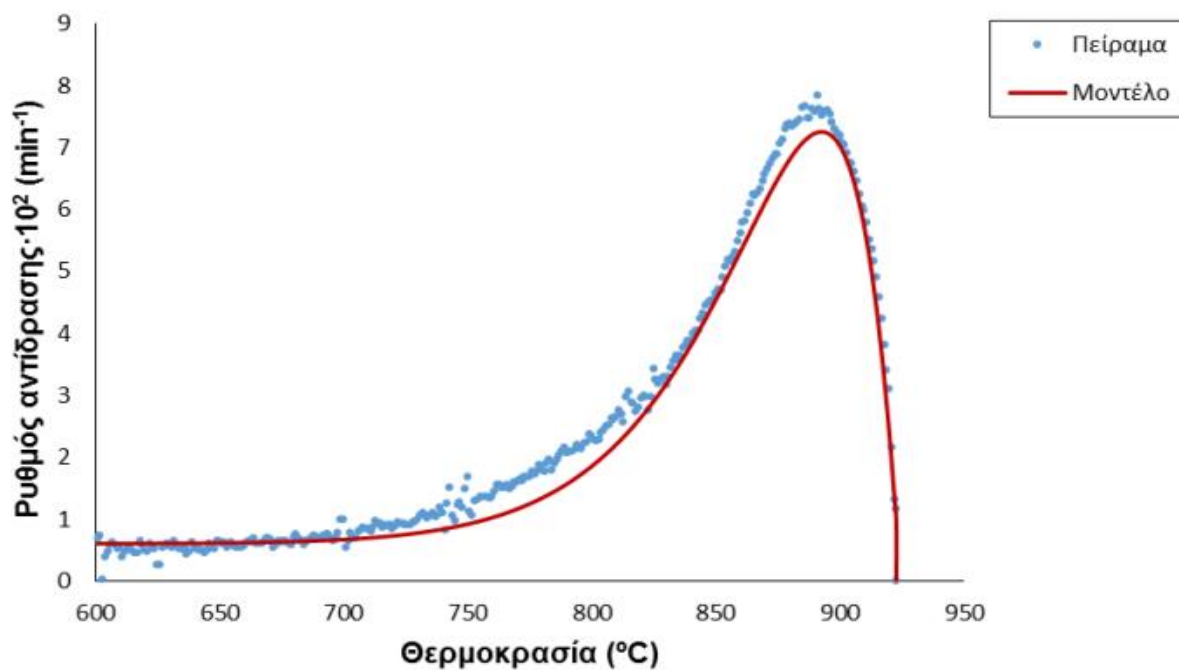
Σχήμα Α2 : Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του ηλιάνθου παρουσία καταλύτη CaO 10%



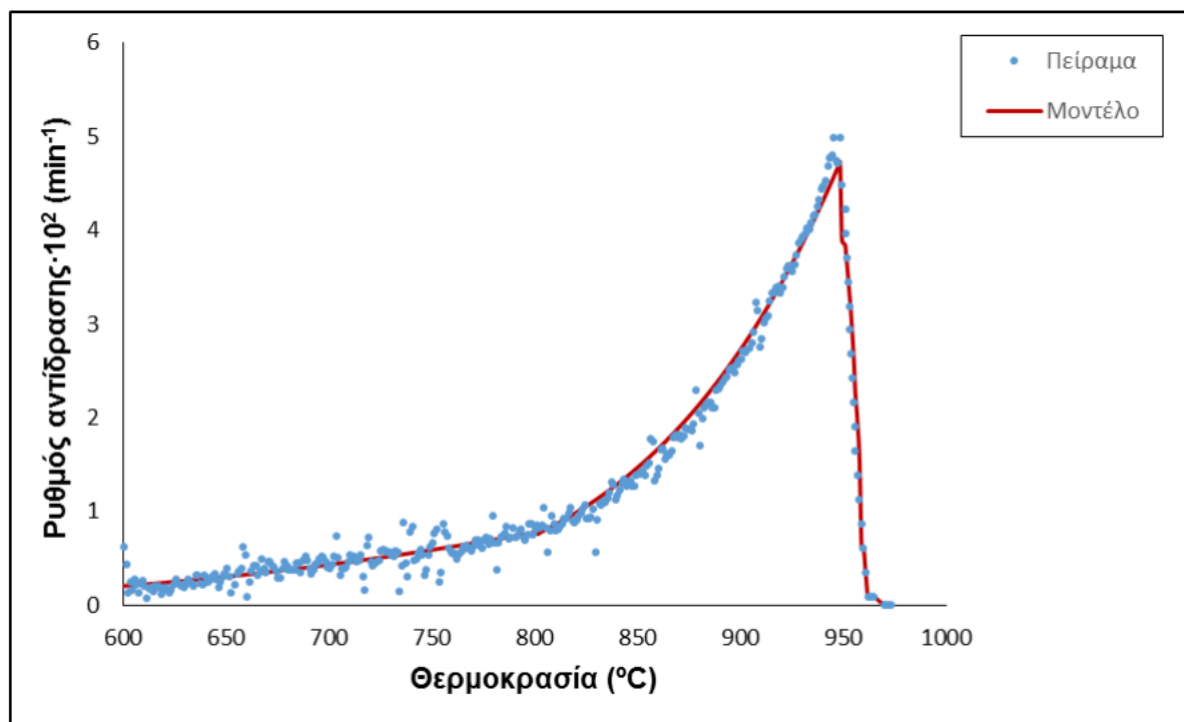
Σχήμα Α3: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των πευκοβελόνων παρουσία καταλύτη CaO 10%



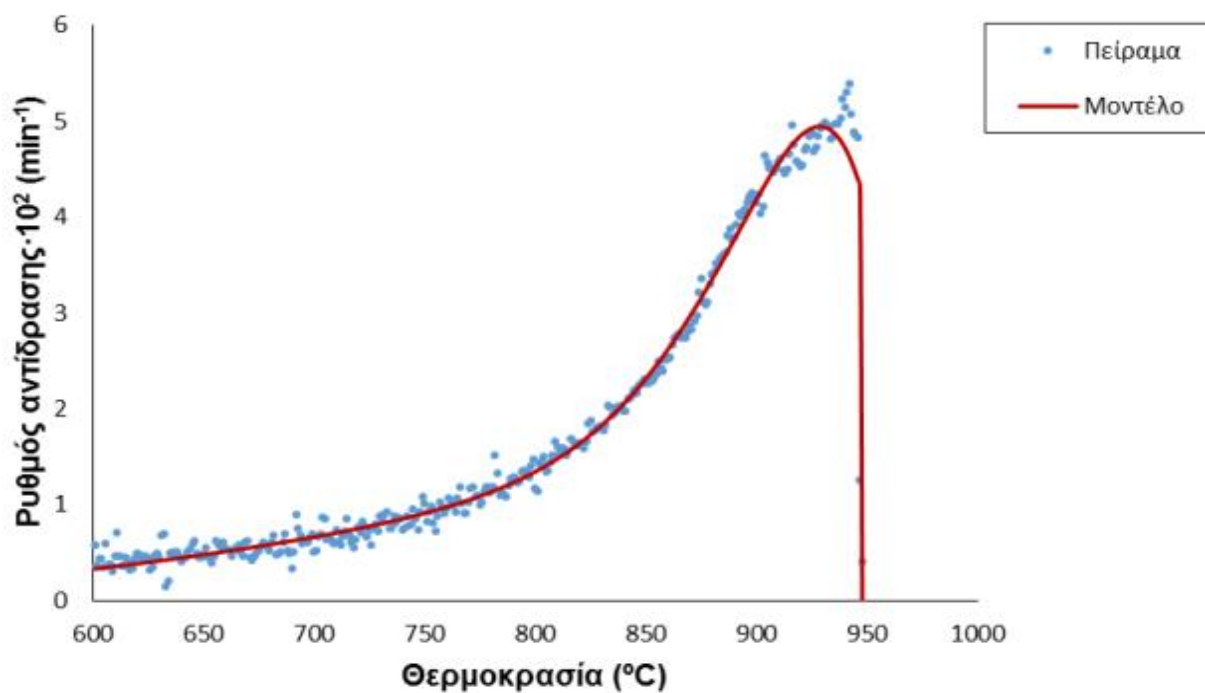
Σχήμα Α4: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του βαμβακιού παρουσία καταλύτη CaO 10%



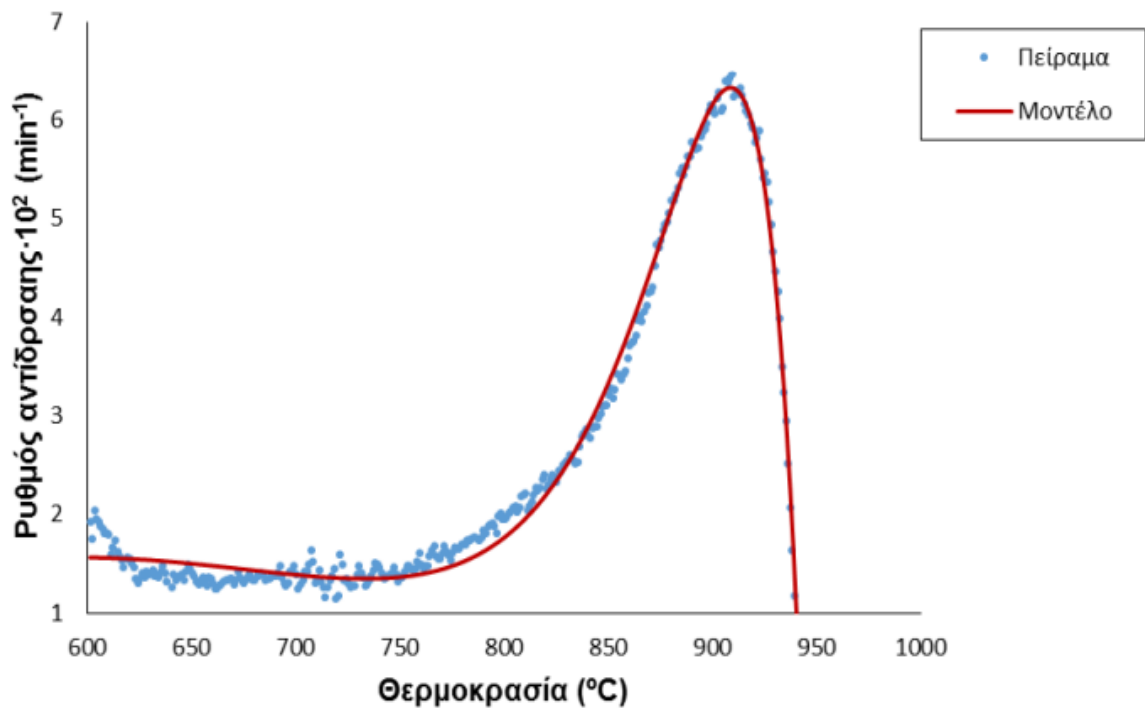
Σχήμα Α5: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του βαμβακιού με τη χρήση του μοντέλου IPR



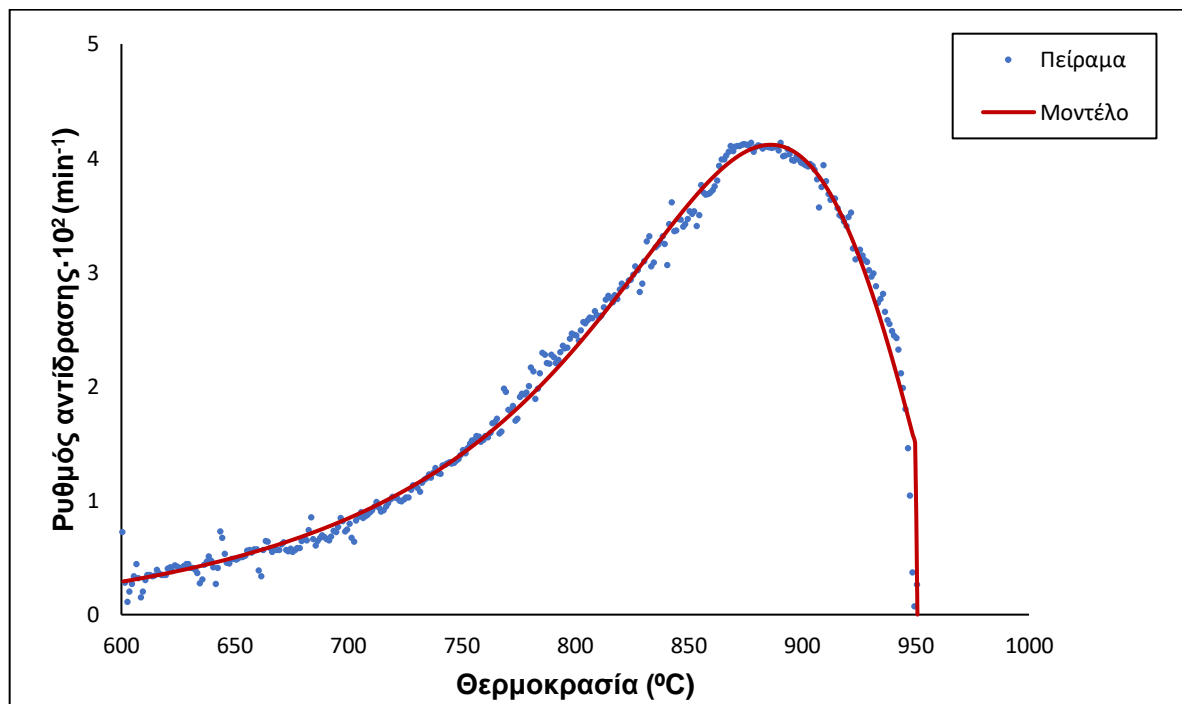
Σχήμα Α6: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του προπινιδιού με τη χρήση του μοντέλου IPR



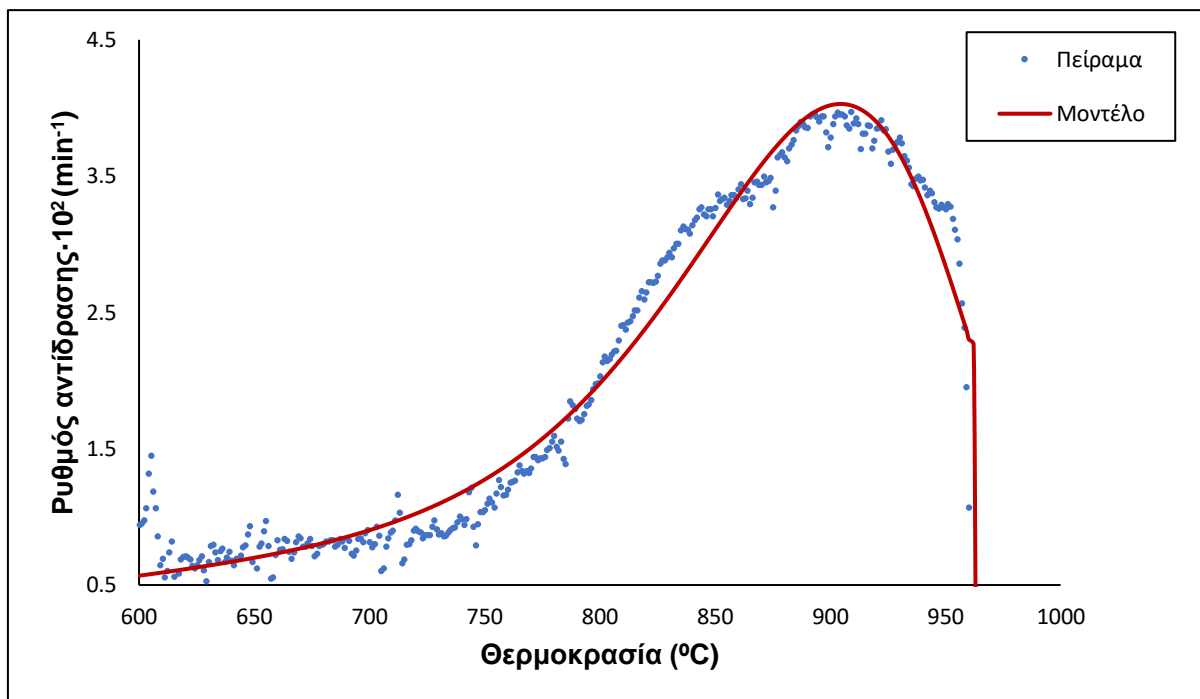
Σχήμα Α7: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος ΠΕΒ/ΠΡΙ 70:30 με τη χρήση του μοντέλου IPR



Σχήμα A8: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος BAM/PIPI 70:30 με τη χρήση του μοντέλου IPR

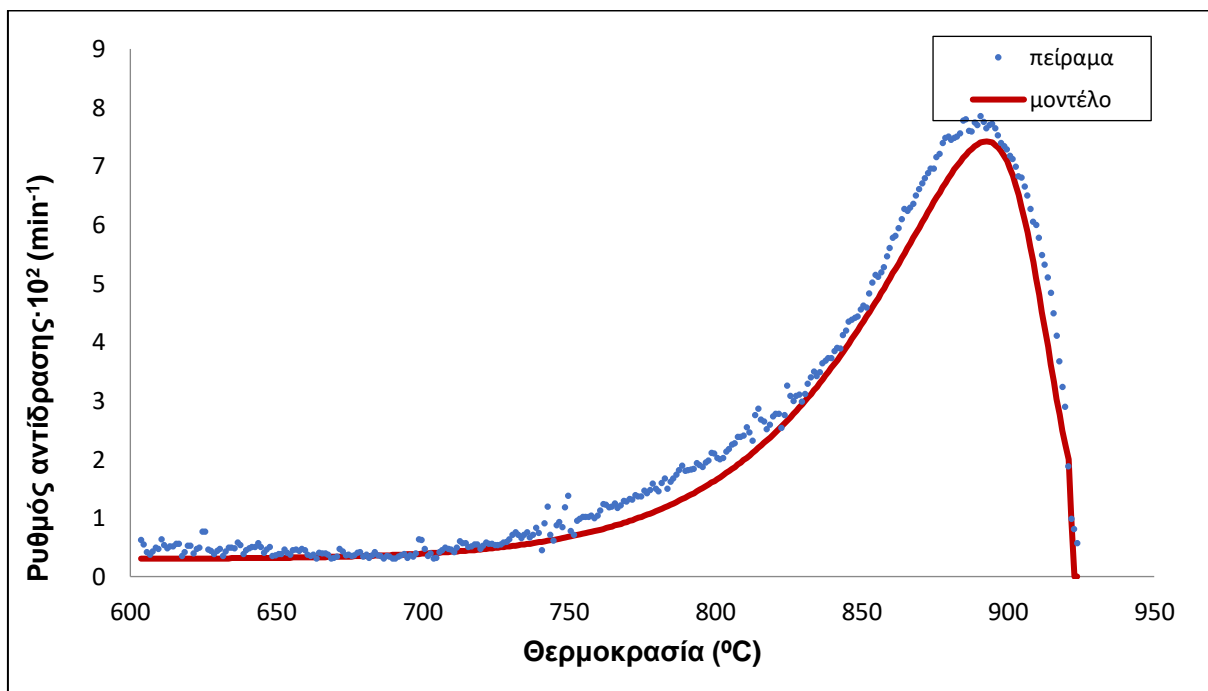


Σχήμα A9: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης των πευκοβελόνων παρουσία CaO 10% με τη χρήση του μοντέλου IPR

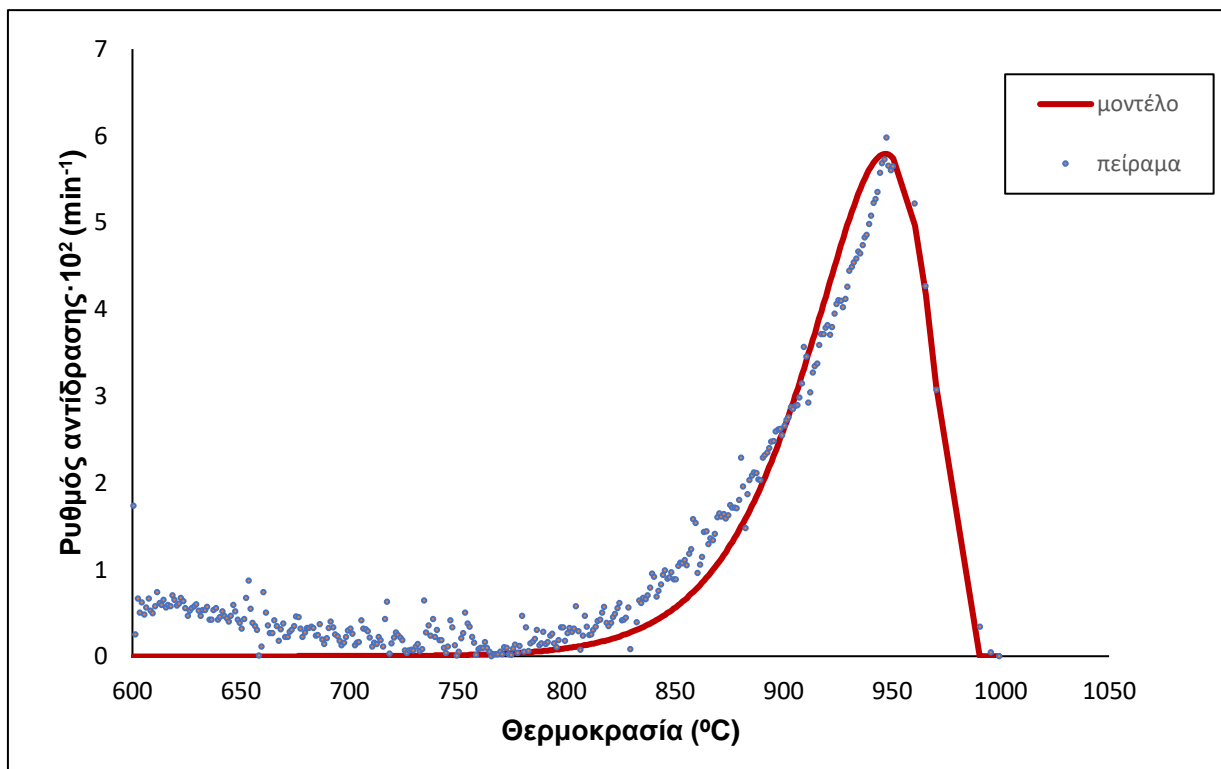


Σχήμα A10: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του βαμβακιού παρουσία CaO 10% με τη χρήση του μοντέλου IPR

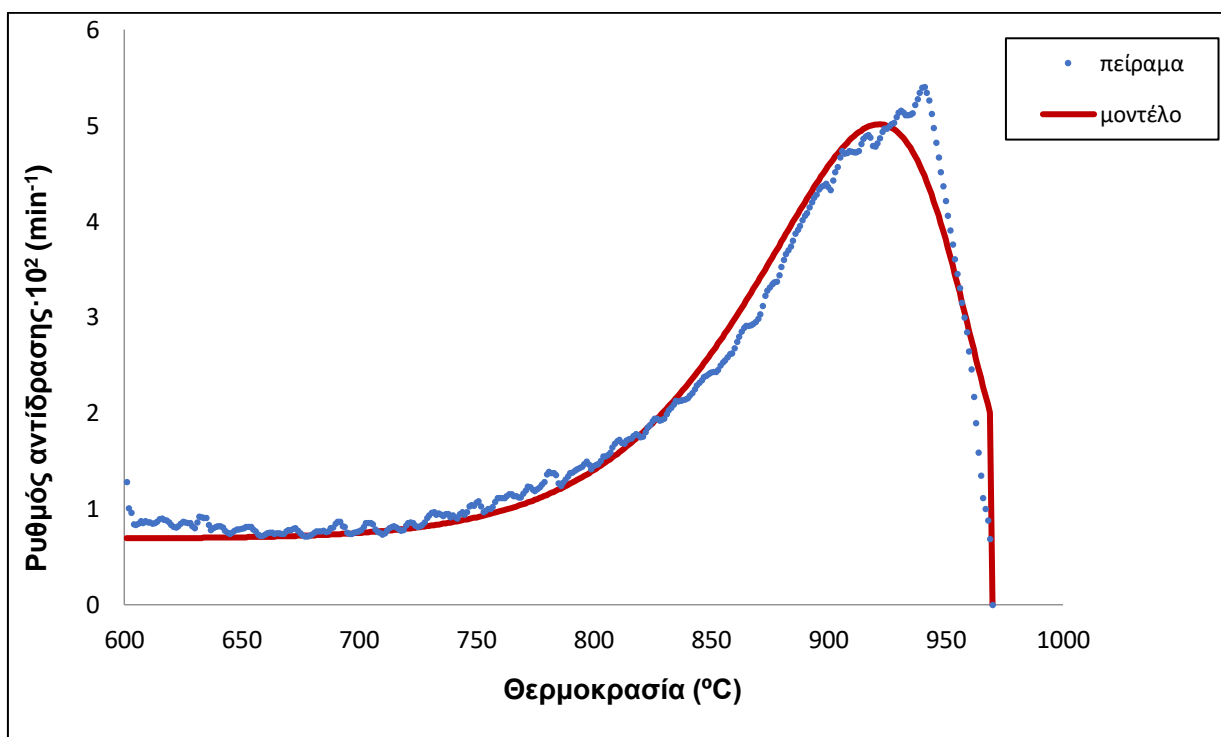
4.4.4 ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ DAEM



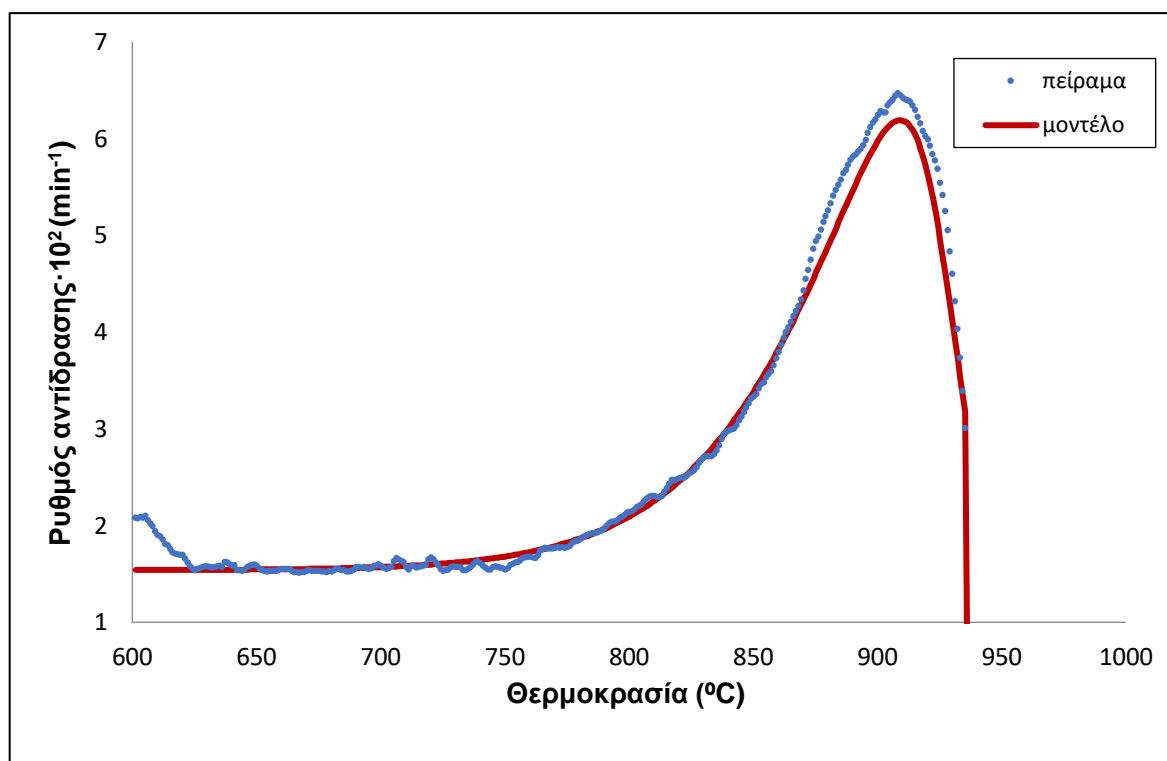
Σχήμα E1: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του βαμβακιού με τη χρήση του μοντέλου DAEM



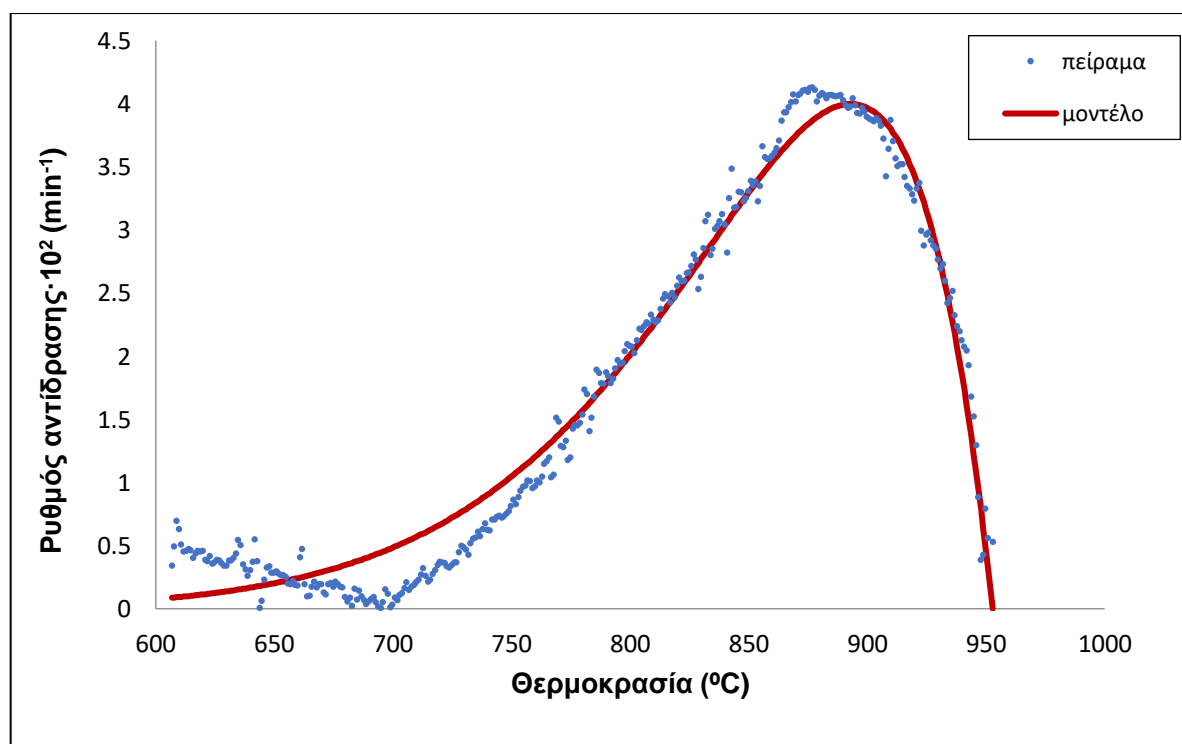
Σχήμα E2: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του βαμβακιού με τη χρήση του μοντέλου DAEM



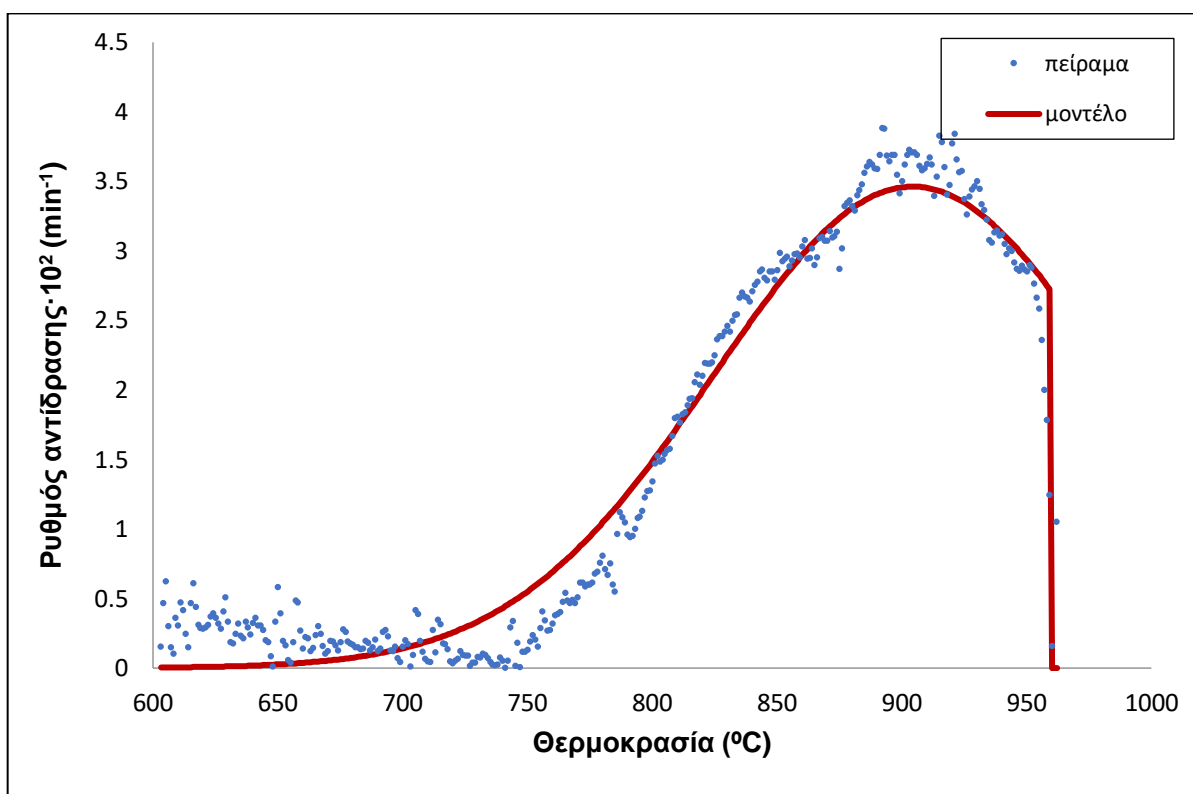
Σχήμα E3: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος ΠΕΒ/ΠΙΡΙ 70:30 με τη χρήση του μοντέλου DAEM



Σχήμα E4: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος BAM/PIPI 70:30 με τη χρήση του μοντέλου DAEM



Σχήμα E5: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης των πευκοβελόνων παρουσία CaO 10% με τη χρήση του μοντέλου DAEM



Σχήμα Ε6: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του βαμβακιού παρουσία CaO 10% με τη χρήση του μοντέλου DAEM