



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΤΜΟΚΙΝΗΤΗΡΩΝ ΚΑΙ
ΛΕΒΗΤΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ
ΒΙΟΜΑΖΑΣ**

ΧΡΗΣΤΟΣ ΤΣΕΚΟΣ

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:
ΚΑΡΕΛΛΑΣ ΣΩΤΗΡΙΟΣ**

ΑΘΗΝΑ, ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2013

Σύνοψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη ενός υπολογιστικού μοντέλου για τον προσδιορισμό της χημικής κινητικής της θερμοχημικής διεργασίας της πυρόλυσης για διάφορα είδη βιομάζας. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν έξι βιοκαύσιμα: ενεργειακές καλλιέργειες (γιγαντιαίο καλάμι και switchgrass) και υπολείματα καρπών, μετά την εξαγωγή του ελαίου, από ελιές, γιατρόφα, ρετινολαδιά και ηλίανθο. Για τα παραπάνω καύσιμα πραγματοποιήθηκε πειραματική θερμοβαρυμετρική ανάλυση με δύο διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης (10 και 100°C/min). Εν συνεχεία τα πειραματικά αποτελέσματα, αποτέλεσαν τη βάση για την κατάστροψη ενός υπολογιστικού μοντέλου. Το μοντέλο το οποίο υιοθετήθηκε ήταν αυτό των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων, προκειμένου να προσδιοριστούν οι σταθερές της χημικής κινητικής της πυρόλυσης. Μέσω του μοντέλου αυτού κατέστη δυνατός ο υπολογισμός του ποσοστού συμμετοχής του κάθε συστατικού της βιομάζας (ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη) στη συνολική θερμοχημική μετατροπή του στερεού καυσίμου καθώς και της ενέργειας ενεργοποίησης (E) και του προ-εκθετικού παράγοντα (A) της αντίδρασης πρώτου βαθμού κάθε συστατικού για κάθε τύπο βιομάζας. Η προσέγγιση των παραμέτρων του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση προγράμματος γραμμένου σε γλώσσα προγραμματισμού C, ενώ η βελτιστοποίηση με χρήση του λογισμικού EASY (Evolutionary Algorithm System).

Abstract

The work undertaken within this thesis is focused on the development of a computational model for the determination of a kinetic model and its parameters, in order to describe several biomasses pyrolysis process. In particular, six biofuels were examined: energy crops (Arundo donax and switchgrass) and residual cakes, after oil has been extracted, from olives, castor, jatropha and sunflower seeds. Experimental thermogravimetric analysis was performed on these fuels, employing two different heating rates (10 and 100°C/min). To describe the mass loss, an independent parallel reaction model was adopted and mathematically fitted, in order to determine its constants. Within the model it was possible to determine the contribution of each of each component (hemicellulose, cellulose and lignin) to the overall mass loss as well as the activation energy (E) and pre-exponential factor (A) of the first law reaction of each of these components in each type of biomass. The fitting of the model parameters into the experimental data was performed using a program in C programming language, while the optimization was performed using the EASY (Evolutionary Algorithm System) platform.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Από τη θέση αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επίκουρο καθηγητή Ε.Μ.Π. κ. Καρέλλα Σωτήριο για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με τη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία. Η ενασχόλησή μου με τη μελέτη της πυρόλυσης από τη σκοπιά της κινητικής της ανάλυσης, με εφοδίασε με πολύτιμες γνώσεις και εμπειρίες τόσο σε ερευνητικό όσο και σε ακαδημαϊκό επίπεδο.

Ευχαριστώ θερμά, το Δρ. Πανόπουλο Κυριάκο και τους υποψήφιους διδάκτορες Ε.Μ.Π. Κουτσούμπα Εφηγιάννα και Χριστοδούλου Χρήστο, για τις γνώσεις που μου μετέδωσαν και τη σημαντική τους βοήθεια καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Ακόμα, ευχαριστώ ιδιαίτερα τον καθηγητή Ε.Μ.Π. κ. Κυριάκο Γιαννάκογλου και τη Δρ. Βαρβάρα Ασούτη για την προσφορά του λογισμικού EASY, καθώς και για τη βοήθειά τους στην κατανόηση της λειτουργίας του.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τους φίλους και συναδέλφους Μιχάλη Κουγιουμτζή, Γιάννη Νικιφοράκη, Κώστα Σοπασουδάκη, Γεώργιο Μόσχο και Δημήτρη Γριμμέκη καθώς και τους φίλους Τάσο Νταλαχάνη και Αιμίλιο Κακλαμάνο για την υποστήριξη τους κατά τη διάρκεια της συγγραφής της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ τους γονείς και την αδελφή μου για τη συμπαράσταση που μου παρείχαν και τη δυνατότητα που μου έδωσαν να ασχοληθώ απερίσπαστα με τη συγκεκριμένη εργασία.

Περιεχόμενα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Βιομάζα.....	1
1.2 Πηγές προέλευσης της βιομάζας	2
1.3 Αγορές βιομάζας	4
1.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα από την ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας	4
1.5 Σχηματισμός και συστατικά βιομάζας	5
1.6 Τεχνολογίες αξιοποίησης βιομάζας	10
1.7 Είδη βιομάζας που μελετήθηκαν	13
2. ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ	17
2.1 Εισαγωγή	17
2.2 Προϊόντα πυρόλυσης	19
2.3 Τύποι πυρόλυσης	21
2.4 Τελικό προϊόν πυρόλυσης.....	23
2.4.1 Επίδραση της σύστασης της βιομάζας.....	23
2.4.2 Επίδραση της θερμοκρασία πυρόλυσης.....	24
2.4.3 Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης.....	24
3. ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ.....	25
3.1 Εισαγωγή	25
3.2 Η έκφραση του Arrhenius για τη σταθερά του ρυθμού αντίδρασης και η σημασία των κινητικών παραμέτρων	26
3.3 Ισομετατροπικές τεχνικές.....	27
3.3.1 Μοντέλο KAS (Kissinger – Akahira – Sunose model) για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης	27
3.3.2 Μοντέλο OFW (Ozawa – Flynn – Wall model) για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης	28
3.3.3 Μέθοδος Coats –Redfern για τον υπολογισμό του προ-εκθετικού παράγοντα ...	28
3.4 Μοντέλο ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων (independent parallel reaction model –IPR)	29
3.4.1 Μέθοδος τοπική βελτιστοποίησης	30
3.4.2 Μέθοδος ολικής βελτιστοποίησης.....	31
4. Πειραματικές τεχνικές κινητικής ανάλυσης.....	34
5. Επίλυση.....	37
5.1 Λογισμικό βελτιστοποίησης (EASY).....	37
5.1 Οργάνωση υπόθεσης (case organization)[60]	38
5.2 Μεταβλητές σχεδίασης και περιορισμοί (Design variables and constraints)[60]	40
5.3 Μηχανές Αναζήτησης, Πολυεπίπεδες (Search Engines, Multilevel) [60]:.....	42

5.4 Αρχείο εντολών αξιολόγησης (Evaluation scripts) [60]:.....	49
5.2 Μεθοδολογία επίλυσης	50
Δοκιμή 1: Μείωση του αριθμού των μεταβλητών.....	53
Δοκιμή 2: Μεταβολή των ορίων των μεταβλητών της αντίδρασης της λιγνίνης	55
Δοκιμή 3: Μεταβολή των ορίων των μεταβλητών της αντίδρασης της ημικυτταρίνης .	57
Δοκιμή 4: Προσθήκη σημείων στην αρχή της πειραματικής καμπύλης.....	62
Δοκιμή 5: Αλλαγή της μάζας αδιαστατοποίησης.....	63
Δοκιμή 6: Μοντέλο τεσσάρων υποαντιδράσεων.....	65
6. Αποτελέσματα	67
6.1 Γιγαντιαίο καλάμι (Giant reed).....	68
6.2 Υπολείμματα καρπού ρετινολαδιάς (Castor).....	71
6.3 Υπολείμματα καρπού γιατρόφας.....	74
6.4 Πυρηνόξυλο.....	78
6.5 Άχυρο (switchgrass).....	82
6.6 Υπολείμματα καρπού ηλίανθου (sunflower)	85
6.7 Συμπεράσματα – Προτάσεις	89
6.7.1 Συμπεράσματα	89
6.7.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	96
7. Βιβλιογραφία.....	97
Παράρτημα Α.....	I
Παράρτημα Β.....	I

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Βιομάζα

Η διαφαινόμενη εξάντληση των αποθεμάτων των συμβατικών καυσίμων, σε συνδυασμό με την ανάγκη των κρατών για μεγαλύτερη ενεργειακή αυτοδυναμία, αλλά και την παγκόσμια ανησυχία για τις επιπτώσεις της χρήσης αυτών των καυσίμων σε οικολογικό επίπεδο, έχουν καταστήσει επιβεβλημένη την ανάπτυξη των ανανεώσιμων και εναλλακτικών πηγών ενέργειας.

Η βιομάζα αποτελεί μια σημαντική, ανεξάντλητη και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας, η οποία δύναται να συμβάλει σημαντικά στην ενεργειακή επάρκεια, αντικαθιστώντας τα εξαντλούμενα αποθέματα ορυκτών καυσίμων (πετρέλαιο, άνθρακας, φυσικό αέριο κ.ά.). Πρόκειται για τη μόνη πηγή ενέργειας με άνθρακα της οποίας υπάρχουν αρκετά αποθέματα ώστε να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο των ορυκτών καυσίμων. Εν αντιθέσει μάλιστα με αυτά, η βιομάζα είναι ανανεώσιμη. Διάφορα είδη βιομάζας χρησιμοποιούνται ανέκαθεν ως πηγή ενέργειας στην Ελλάδα και στον κόσμο. Σε αυτήν εξάλλου συγκαταλέγονται τα καυσόξυλα και οι ξυλάνθρακες που, μέχρι το τέλος του περασμένου αιώνα, κάλυπταν το 97% των ενεργειακών αναγκών της χώρας.

Σύμφωνα με την οδηγία 2009/28/EK του ευρωπαϊκού κοινοβουλίου βιομάζα είναι: «το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων βιολογικής προέλευσης από τη γεωργία (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών ουσιών), τη δασοκομία και τους συναφείς κλάδους, συμπεριλαμβανομένης της αλιείας και της υδατοκαλλιέργειας, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών αποβλήτων και των οικιακών απορριμμάτων». Γενικά, ως βιομάζα ορίζεται η ύλη που έχει βιολογική (οργανική) προέλευση. Πρακτικά, στον όρο βιομάζα εμπεριέχεται οποιοδήποτε υλικό προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από ζωντανούς οργανισμούς όπως τα δασικά προϊόντα, τα υπολείμματα καλλιεργειών, τα κτηνοτροφικά απόβλητα, τα απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων κ.λπ.. Εκτός από μια πηγή τροφής και ινών, η βιομάζα καλύπτει πάνω από το 10% της παγκόσμιας πρωτογενούς παροχής ενέργειας και είναι η τέταρτη μεγαλύτερη πηγή ενέργειας του κόσμου (μετά από το πετρέλαιο, τον άνθρακα και το φυσικό αέριο). Η βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε στερεή, αέρια και υγρή μορφή και να μετατραπεί μέσω διάφορων τεχνολογιών ώστε να παρέχει θέρμανση, ηλεκτρισμό και καύσιμα μεταφορών [1].



Εικόνα 1.1: Προέλευση βιομάζας και δυνατότητες εκμετάλλευσής της [2]

Η παγκόσμια ζήτηση για βιομάζα για το 2012 υπολογίστηκε περίπου στα 53ΕJ. Το 86% αυτού του ποσού χρησιμοποιήθηκε για θέρμανση και ψύξη, για μαγείρεμα και για βιομηχανικές εφαρμογές. Περίπου τα τρία τέταρτα των παραπάνω εφαρμογών αξιοποιούν τη βιομάζα μέσω απευθείας καύσης σε εγκαταστάσεις χαμηλής απόδοσης. Από το υπολειπόμενο 14%, τα τρία τέταρτα χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και σε μονάδες συμπαραγωγής και το υπόλοιπο για την παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων για οδικές μεταφορές [2].

1.2 Πηγές προέλευσης της βιομάζας

Βιομάζα θεωρείται κάθε οργανικό υλικό που προέρχεται από τη φύση. Επομένως πηγές βιομάζας δεν είναι μόνο τα φυτά και τα δέντρα, αλλά και η ζωική κοπριά, το άχυρο και άλλα αντίστοιχα υλικά. Επίσης, απόβλητα και παραπροϊόντα των βιομηχανιών χάρτου, των σφαγείων, των βιομηχανιών τροφίμων και τα απόβλητα φυτικά λάδια και τα υπολείμματα τροφών θεωρούνται βιομάζα. Γενικά η κατηγοριοποίηση της βιομάζας γίνεται με βάση την προέλευσή της και υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες: η βιομάζα υπολειμματικών μορφών και η προερχόμενη από ενεργειακές καλλιέργειες.

Βιομάζα υπολειμματικών μορφών [3]:

- Υλοτομία και βιομηχανία επεξεργασίας ξύλου
Το πριονίδι, το ροκανίδι, τα θρύμματα ξύλου και τα υπόλοιπα ξυλώδη υπολείμματα που προέρχονται από την επεξεργασία του ξύλου και την υλοτόμηση των δέντρων, όταν δεν γίνεται να αξιοποιηθούν περαιτέρω, μπορούν να χρησιμοποιηθούν, κατόπιν κατάλληλης επεξεργασίας, για την παραγωγή βιοενέργειας, ηλεκτρικού ρεύματος και για την κάλυψη αναγκών θέρμανσης.
- Γεωργία
Τα υποπροϊόντα της γεωργικής παραγωγής όπως το άχυρο, τα στελέχη αραβοσίτου, τα στελέχη βαμβακιάς, τα ελαιοπυρηνόξυλα κ.ά., αλλά και τα

κλαδέματα από τις δενδρώδεις καλλιέργειες , μπορούν να αξιοποιηθούν και να μετατραπούν σε στερεά βιοκαύσιμα.

- Κτηνοτροφία
Τα απόβλητα που προκύπτουν κατά τη μαζική εκτροφή ζώων (κυρίως βοοειδών, χοίρων και πουλερικών) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοενέργειας. Συγκεκριμένα με τη χρήση της τεχνολογίας της αναερόβιας χώνευσης τα ζωικά απόβλητα μετατρέπονται σε βιοαέριο.
- Βιομηχανία παραγωγής τροφίμων
Διάφορα απόβλητα όπως το τυρόγαλο, ο κασίγαρος και τα απόβλητα χυμοποιείων, ζυθοποιείων και βιομηχανιών επεξεργασίας φρούτων και λαχανικών, τα οποία προκαλούν έντονη ρύπανση μπορούν να αξιοποιηθούν ενεργειακά.
- Αστικά απόβλητα
Τα αστικά λύματα και τα σκουπίδια μπορούν κατόπιν ειδικής επεξεργασίας και αφού διατηρηθεί μόνο το βιολογικό κομμάτι τους να αξιοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας.

Ενεργειακές καλλιέργειες:

Οι ενεργειακές καλλιέργειες περιλαμβάνουν είτε φυτά που δεν καλλιεργούνται εμπορικώς και το τελικό προϊόν τους προορίζεται για την παραγωγή ενέργειας, είτε παραδοσιακές καλλιέργειες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Βασικό τους πλεονέκτημα είναι η σταθερή τους παραγωγή. Αυτό σημαίνει ότι εξασφαλίζεται μεγάλης κλίμακας και μακροπρόθεσμη προμήθεια πρώτης ύλης, η οποία θα έχει ομοιόμορφα ποιοτικά χαρακτηριστικά. Τέλος, οι ενεργειακές καλλιέργειες μπορεί να είναι είτε βρώσιμα φυτά (ηλίανθος) προς τον άνθρωπο, είτε μη βρώσιμα (γιατρόφα). Γενικά τα βιοκαύσιμα που προέρχονται από υλικά βιομάζας τα οποία είναι μη βρώσιμα, ονομάζονται βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς. Παρακάτω αναφέρονται τα είδη των ενεργειακών καλλιεργειών [4]:

- Δασικές ενεργειακές καλλιέργειες
 - Ευκάλυπτος (*Eucalyptus globulus* Labill., *Eucalyptus camaldulensis* Dehnh.)
 - Ψευδακακία (*Robinia pseudoacacia* L.)
- Γεωργικές ενεργειακές καλλιέργειες
 - Πολυετείς
 - Καλάμι (*Arundo donax* L.)
 - Μίσχανθος (*Miscanthus x giganteus* GREEF et DEU)
 - Αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus* L.)
 - Switchgrass (*Panicum virgatum* L.)
 - Ετήσιες
 - Γλυκό και κυτταρινούχο σόργο (*Sorghum bicolor* L.)
 - Κενάφ (*Hibiscus cannabinus* L.)
 - Ελαιοκράμβη (*Brassica napus*, *Brassica carinata*)

1.3 Αγορές βιομάζας

Σύμφωνα με την έκθεση της REN21 για το 2012, η ζήτηση για καύσιμα βιομάζας έχει αυξηθεί, ανταποκρινόμενη στην πολιτική μείωσης των αερίων του θερμοκηπίου και διαφοροποίησης των πηγών ενέργειας. Η αυξανόμενη χρήση βιομάζας για θέρμανση, ηλεκτρισμό και καύσιμα μεταφορών έχει οδηγήσει σε άνοδο το διεθνές εμπόριο καυσίμων βιομάζας. Οι πελλέτες ξύλου, το βιοντίζελ και η αιθανόλη είναι τα καύσιμα για τα οποία υπάρχει το μεγαλύτερο εμπορικό ενδιαφέρον, ωστόσο και οι αγορές μεθανίου, κάρβουνου και αγροτικών υπολειμμάτων εμφανίζουν κινητικότητα. Το 2010 η ποσότητα στερεών καυσίμων βιομάζας που διακινήθηκε έφτασε τα 18 εκατομμύρια τόνους. Πάνω από το 90% αυτής της ποσότητας αποτελείται από πέλλετ, υπολείμματα ξύλου και καυσόξυλα. Σε ότι αφορά την αιθανόλη και το βιοντίζελ, διακινήθηκαν περίπου 20 εκατομμύρια ισοδύναμα βαρέλια πετρελαίου το 2009, με ενεργειακό περιεχόμενο της ίδιας κλίμακας με τις πέλλετες.

Οι πελλέτες ξύλου αντιπροσωπεύουν ένα μικρό κομμάτι της σύγχρονης ενέργειας από βιομάζα, αλλά έχουν γνωρίσει ταχύτερη ανάπτυξη από τα μέσα της δεκαετίας του 1990, με κάποιες εκτιμήσεις να δείχνουν διπλασιασμό της παραγωγής από το 2008. Η ζήτηση για πελλέτες ξύλου αυξήθηκε γρήγορα λόγω του ότι μεταφέρονται εύκολα και με μικρό κόστος σε μεγάλες αποστάσεις. Η υψηλή τους πυκνότητα και το μικρό, τυποποιημένο τους σχήμα τις καθιστούν ιδανικές για χρήση σε αυτοματοποιημένα συστήματα ανάφλεξης. Περίπου το 65% της συνολικής παραγωγής τους χρησιμοποιείται σε μικρές μονάδες παραγωγής θερμικής ενέργειας και το υπόλοιπο 35% σε μεγαλύτερες μονάδες παραγωγής ενέργειας.

Οι κυρίαρχες αγορές για ενέργεια από βιομάζα είναι διαφορετικές για κάθε είδος καυσίμου. Στην Ευρώπη καταναλώνεται το 85% της παγκόσμιας παραγωγής πελλετών κάθε χρόνο, με τη Σουηδία μόνο να καταναλώνει περίπου το 20% αυτής της ποσότητας. Αν και η παραγωγή πελλετών περιορίζεται κυρίως στην Ευρώπη, τη βόρεια Αμερική και τη Ρωσία μέχρι στιγμής, πολλές χώρες στη Νότια Αμερική και την Ασία (Αργεντινή, Βραζιλία, Χιλή, Ινδία, Ιαπωνία και Κορέα), καθώς και η Νέα Ζηλανδία, έχουν αρχίσει να επενδύουν στην κατανάλωση και παραγωγή πελλετών. Σε ότι αφορά το βιοαέριο, η μεγαλύτερη αγορά είναι επίσης η Ευρώπη, όπου η Γερμανία κατανάλωσε σχεδόν το 61% της συνολικής πρωτογενούς ενέργειας από βιοαέριο για το 2010. Τέλος για τα υγρά βιοκαύσιμα στον τομέα των μεταφορών, η περιοχή όπου παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη κατανάλωση αιθανόλης το 2011 ήταν η Βόρεια Αμερική, ακολουθούμενη από τη Λατινική Αμερική, με την Ευρώπη να έχει τη μεγαλύτερη κατανάλωση βιοντίζελ [2].

1.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα από την ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας

Πλεονεκτήματα [1, 5]:

- Η χρησιμοποίηση βιομάζας για παραγωγή ενέργειας, δύναται να συμβάλει σημαντικά στην αποτροπή του φαινομένου του θερμοκηπίου. Σε μεγάλο βαθμό το φαινόμενο του θερμοκηπίου οφείλεται στο διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) που παράγεται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων. Η βιομάζα, εμφανίζει μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα και θεωρείται καύσιμο ουδέτερο ως προς το CO₂, καθώς η ποσότητα του ρύπου αυτού που εκλύεται στην ατμόσφαιρα κατά την καύση της, ισούται με την

ποσότητα η οποία δεσμεύεται από τα φυτά, κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, για την ανάπτυξή τους.

- Εξαιτίας της σχεδόν αμελητέας περιεκτικότητας της βιομάζας σε θείο, με τη χρήση της αποφεύγεται η ρύπανση της ατμόσφαιρας με διοξείδιο του θείου (SO_2), το οποίο συντελεί στην εμφάνιση του φαινομένου της όξινης βροχής.
- Επενδύοντας στην παραγωγή ενέργειας από βιομάζα, τα κράτη επιτυγχάνουν μείωση της ενεργειακής τους εξάρτησης λόγω της εισαγωγής καυσίμων από άλλες χώρες.
- Η ανάπτυξη της αγοράς βιομάζας, συμβάλλει σημαντικά στην δημιουργία νέων θέσεων εργασίας στον αγροτικό τομέα, επομένως και στην αποκέντρωση της οικονομική δραστηριότητας από τα μεγάλα αστικά κέντρα, αλλά και στην συγκράτηση των πληθυσμών στην περιφέρεια.
- Δίνεται μια οικολογικά «φιλική» λύση στο πρόβλημα της αξιοποίησης των αστικών απορριμμάτων.

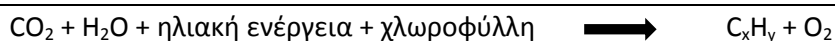
Μειονεκτήματα [1, 5]:

- Σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα, η συλλογή της βιομάζας αλλά και η μεταποίηση, η μεταφορά και η αποθήκευσή της εμφανίζει μεγαλύτερες δυσκολίες.
- Η μεγάλη περιεκτικότητά της σε υγρασία ανά μονάδα παραγόμενης ενέργειας.
- Το χαμηλό ενεργειακό της περιεχόμενο σε σύγκριση με ίση μάζα ορυκτών καυσίμων.
- Οι εγκαταστάσεις και ο εξοπλισμός που απαιτούνται για την επεξεργασία και τη μετατροπή της βιομάζας σε ενέργεια, είναι σαφώς ακριβότερες από ότι για τις συμβατικές πηγές ενέργειας.
- Η μεγάλη διασπορά και η εποχιακή παραγωγή της βιομάζας, προκαλούν δυσκολίες στην σταθερή τροφοδοσία των μονάδων παραγωγής ενέργειας με πρώτη ύλη.

Λαμβάνοντας υπόψη τα μειονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρήση της βιομάζας, γίνεται αντιληπτό ότι το κόστος της, σε σύγκριση με το πετρέλαιο, είναι υψηλό. Ωστόσο το πρόβλημα αυτό τείνει να εξλειφθεί, λόγω της ολοένα αυξανόμενης τιμής του πετρελαίου.

1.5 Σχηματισμός και συστατικά βιομάζας

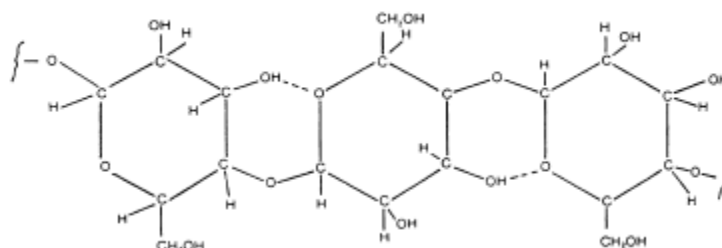
Η βιομάζα προκύπτει από την ηλιακή ενέργεια την οποία δεσμεύουν και αποθηκεύουν οι φυτικοί οργανισμοί με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει τον μετασχηματισμό της ηλιακής ενέργειας από την χλωροφύλλη, μέσω μιας σειράς διεργασιών, όπου χρησιμοποιούνται ως βασικές πρώτες ύλες το διοξείδιο του άνθρακα που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα, καθώς και νερό και ανόργανα συστατικά που βρίσκονται στο έδαφος. Παρακάτω παρουσιάζεται μια σχηματική απεικόνιση αυτής της διεργασίας [1]:



Όπως παρατηρείται προϊόντα της αντίδρασης είναι το οργανικό προϊόν καρβουδρίδιο (C_xH_y) και το οξυγόνο. Το καρβουδρίδιο είναι βασικό δομικό συστατικό των σύνθετων λιγνοκυτταρινικών συστατικών της βιομάζας, δηλαδή της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης. Τα τρία συστατικά αυτά αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό της δομής της βιομάζας. Σε μικρότερο ποσοστό περιλαμβάνονται σε αυτή και διάφορα άλλα συστατικά όπως πρωτεΐνες, οξέα, άλατα και ανόργανα συστατικά [6]. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα τρία προαναφερθέντα βασικά συστατικά της βιομάζας.

Κυτταρίνη

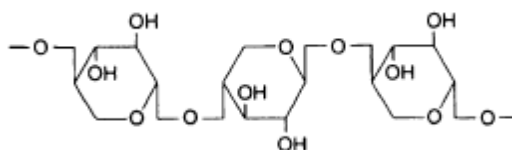
Η κυτταρίνη είναι το πιο κοινό οργανικό υλικό στη Γή και είναι το κύριο δομικό υλικό των κυτταρικών τοιχωμάτων της βιομάζας. Το ποσοστό της κυμαίνεται από το 90% (του βάρους) στο βαμβάκι, έως το 33% στα περισσότερα φυτά. Η κυτταρίνη αποτελείται από μακριά πολυμερή τα οποία έχουν ως βάση ένα C_6 – μονομερές και συνήθως αντιπροσωπεύεται από τον τύπο $(C_6H_{10}O_5)_n$. Επίσης, ο βαθμός πολυμεροποίησής της είναι μεγάλος (περίπου 10.000), όπως και το μοριακό της βάρος (περίπου 500.000) και εμφανίζει δυνατή κρυσταλλική δομή η οποία αποτελείται από χιλιάδες μονάδες που διαμορφώνονται από πολλά μόρια γλυκόζης (κυρίως γλυκόζη – d). Η ισχυρή δομή της, της επιτρέπει να αποτελεί τη σκελετική δομή των περισσότερων ειδών βιομάζας. Τέλος σημειώνεται ότι η κυτταρίνη είναι σε μεγάλο βαθμό αδιάλυτη και παρόλο που είναι καρβουδρίδιο δεν είναι δυνατή η πέψη της από τον άνθρωπο [7, 8].



Σχήμα 1.2 Μοριακή δομή κυτταρίνης [7]

Ημικυτταρίνη

Η ημικυτταρίνη μαζί με την κυτταρίνη, συμβάλλει στην διαμόρφωση των κυτταρικών τοιχωμάτων του φυτού. Σε αντίθεση με την κυτταρίνη, η δομή της ημικυτταρίνης είναι τυχαία και άμορφη, κάτι το οποίο έχει ως συνέπεια, η δομή της να μην είναι ισχυρή. Αποτελείται από μια ομάδα καρβουδριδίων με διακλαδωμένη δομή αλυσίδας με χαμηλό βαθμό πολυμεροποίησης (περίπου 100-200) και συμβολίζεται με τον γενικό τύπο $(C_5H_8O_4)_n$. Οι κύριοι τύποι ημικυτταρίνης είναι οι ξυλάνες (xylans), οι μαννάνες (mannans) και οι ξυλογλυκάνες (xyloglucans). Υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στη δομή και στη σύνθεση της ημικυτταρίνης για διάφορα είδη βιομάζας, ωστόσο στις περισσότερες περιπτώσεις περιέχει μερικά απλά υπολείμματα ζάχαρης όπως η d-ξυλόζη, d-γλυκόζη, d-γαλακτόζη, d-μανόζη κ.α. [7, 9].

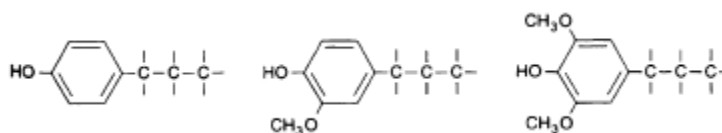


Σχήμα 1.3 Μοριακή δομή της ξυλάνης [7]

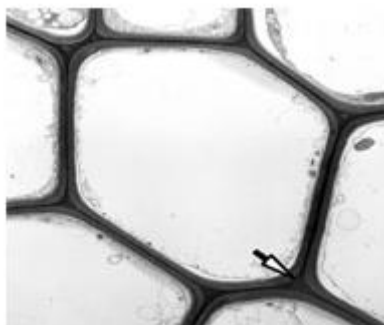
Λιγνίνη

Η λιγνίνη είναι ένα σύνθετο πολυμερές φαινυλοπροπανίου (phenylpropane), με πολλές διακλαδώσεις και αποτελεί βασικό δομικό στοιχείο των δευτερευόντων κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών. Πρόκειται για ένα τρισδιάστατο πολυμερές από 4-propenyl phenol, 4-propenyl-2-methoxy phenol και 4-propenyl-2,5-dimethoxy phenol (σχήμα 1.4). Είναι ένα από τα πιο κοινά οργανικά πολυμερή στον πλανήτη, με την ποσότητά της να ξεπερνιέται μόνο από αυτή της κυτταρίνης και αποτελεί το τρίτο σημαντικό συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων της ξυλώδους βιομάζας.

Η κύρια λειτουργία της λιγνίνης είναι η δράση της ως συνδετικός παράγοντας για τις ίνες κυτταρίνης, καθώς κρατάει τα γειτονικά κύτταρα ενωμένα. Περιέχεται στο κυτταρικό στρώμα που ονομάζεται μεσαίο φύλλο (middle lamella), το οποίο όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.5 βρίσκεται ανάμεσα στα διάφορα κύτταρα. Επίσης η λιγνίνη είναι σε μεγάλο βαθμό αδιάλυτη, ακόμα και σε θειικό οξύ και ένα τυπικό σκληρό ξύλο την περιέχει σε ποσοστό 18 – 25 %, ενώ ένα μαλακό ξύλο σε ποσοστό 25 – 35 % επί ξηρού [7].



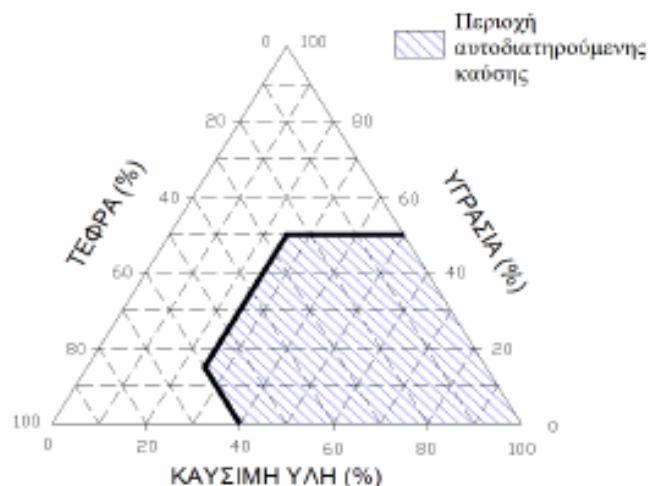
Σχήμα 1.4 Δομικές μονάδες της λιγνίνης [7]



Εικόνα 1.1 Θέση του μεσαίου φύλλου μεταξύ των κυττάρων

Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση

Προκειμένου να προσδιοριστούν πλήρως τα συστατικά της βιομάζας χρησιμοποιούνται δύο τύποι αναλύσεων: η προσεγγιστική ανάλυση (proximate analysis) και η στοιχειακή ανάλυση (ultimate analysis). Μέσω της προσεγγιστικής ανάλυσης προσδιορίζεται η περιεκτικότητα του βιοκαυσίμου σε υγρασία, πτητικά, δεσμευμένη ποσότητα άνθρακα και τέφρα. Κατόπιν με χρήση του διαγράμματος Tanner (σχήμα 1.6) μπορεί να καθοριστεί η διαθέσιμη καύσιμη ύλη της βιομάζας, γνωρίζοντας μόνο την περιεκτικότητά της σε τέφρα και υγρασία. Με τη στοιχειακή ανάλυση προσδιορίζονται τα ποσοστά της βιομάζας σε άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο, θείο και οξυγόνο. Προκειμένου να αποφευχθεί σύγχυση, η στοιχειακή ανάλυση πραγματοποιείται επί ξηρού, καθώς σε αντίθετη περίπτωση η υγρασία εμφανίζεται ως επιπλέον υδρογόνο και οξυγόνο [10].



Σχήμα 1.6 Διάγραμμα Tanner [11]

Προκειμένου να αξιολογηθεί κάθε βιομάζα ως καύσιμο είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός των φυσικών και χημικών της ιδιοτήτων. Η γνώση αυτών των ιδιοτήτων είναι πολύ σημαντική τόσο για την ίδια την απόδοση της βιομάζας ως καύσιμο, όσο και για τα τεχνικά χαρακτηριστικά της εγκατάστασης που θα την αξιοποιεί. Οι πλέον καθοριστικές ιδιότητες της βιομάζας είναι η περιεκτικότητά της σε υγρασία και τέφρα και η θερμογόνο δύναμή της, οι οποίες αναλύονται στη συνέχεια.

Περιεκτικότητα σε υγρασία

Πρόκειται ουσιαστικά για την ποσότητα νερού που περιέχεται στη βιομάζα και υπολογίζεται ως ποσοστό επί του βάρους του υλικού. Η επίδρασή της στην διεργασία ενεργειακής μετατροπής της βιομάζας είναι καταλυτική, είτε αυτή είναι θερμοχημική είτε βιοχημική. Το γεγονός αυτό γίνεται αντιληπτό, αν ληφθεί υπόψη ότι για αύξηση της περιεκτικότητας σε υγρασία μιας βιομάζας από το 0 έως το 40%, η θερμογόνο δύναμή της μειώνεται κατά 66%. Συνήθεις τιμές της υγρασίας είναι λιγότερο του 10% για κάποια αγροτικά υπολείμματα όπως το άχυρο και τα σόφλια, μέχρι πάνω από 60% π.χ. για την βαγγάση, ενώ η υγρασία του ξύλου κυμαίνεται μεταξύ 40 και 50%. Υψηλές τιμές περιεκτικότητας σε υγρασία συναντώνται στις βιομάζες που προέρχονται από κτηνοτροφικά απόβλητα ή οργανικά υγρά απόβλητα, γεγονός που διευκολύνει τη μεταφορά τους με χρήση αντλιών. Η περιεκτικότητα σε υγρασία της βιομάζας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις καιρικές συνθήκες κατά την περίοδο συλλογής της και το τοπικό κλίμα γενικά, τη φυσιολογία του εδάφους και από τον τρόπο συλλογής, μεταφοράς, αποθήκευσης και επεξεργασίας της.

Η επίδραση της υγρασίας στη διεργασία ενεργειακής μετατροπής της βιομάζας εξαρτάται από το είδος της διεργασίας. Για τις βιοχημικές διεργασίες (π.χ. αναερόβια χώνευση) απαιτούνται υλικά με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, σε αντίθεση με τις θερμοχημικές όπου η υψηλή υγρασία επιδρά αρνητικά στην ενεργειακή τους απόδοση. Αυτό συμβαίνει καθώς απαιτείται περισσότερη ενέργεια για την εξάτμιση της υγρασίας που περιέχεται στο καύσιμο. Στον πίνακα που ακολουθεί, αναφέρονται οι συνήθεις περιεκτικότητες σε υγρασία μερικών ειδών βιομάζας [12].

Πίνακας 1.1: Συνήθης υγρασία για διάφορες πηγές βιομάζας (σε υγρή βάση)

Πηγή Βιομάζας	Περιεκτικότητα σε υγρασία (wb)
Θρύμματα ξύλου	10 – 60 %
Πελλέτες ξύλου	8 – 12 %
Άχυρό	20 – 30 %
Πριονίδι	15 – 60 %
Υπολείμματα βαμβακιού	10 – 20 %
Τυρόγαλα	93 – 97 %
Ενσίρωμα καλαμποκιού	65 – 75 %
Αγριαγκινάρα	15 – 20 %

Περιεκτικότητα σε τέφρα

Πρόκειται για τα ανόργανα συστατικά της καύσιμης ύλης τα οποία παραμένουν ως υπόλειμμα μετά την πλήρη καύση της βιομάζας και αποτελείται από τα εξής στοιχεία: SiO₂, Al₂O₅, Fe₂O₅, CaO, Na₂O, K₂O, MgO, P₂O₅, TiO₂. Η περιεκτικότητα της βιομάζας σε τέφρα εξαρτάται από τον τρόπο συλλογής, μεταφοράς, αποθήκευσης και επεξεργασίας της, επομένως μπορεί να μεταβάλλεται αρκετά από την μια πηγή βιομάζας στην άλλη. Εξίσου σημαντικό ρόλο στην ποιότητα της τέφρας παίζουν οι τεχνικές που ακολουθήθηκαν κατά την καλλιέργεια, όπως για παράδειγμα αν χρησιμοποιήθηκε λίπασμα ή όχι.

Η υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα επιδρά αρνητικά στην ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας, καθώς αποτελεί όπως και η υγρασία, μη καύσιμη ύλη. Γενικά αυτοί οι δύο παράμετροι επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό το ενεργειακό περιεχόμενο της βιομάζας . Προκειμένου να γίνει κατανοητό το μέγεθος της επίδρασης των δύο αυτών παραγόντων, μπορούμε να αναλογιστούμε, ότι για φυτική βιομάζα με μηδενική τέφρα και υγρασία, το ενεργειακό της περιεχόμενο είναι περίπου 4.7 kWh/kg. Αν η υγρασία αυξηθεί στο 15% και η τέφρα παραμείνει στο μηδέν, το ενεργειακό περιεχόμενο μειώνεται στις 4.2 kWh/kg, ενώ αν αυξηθεί και η τέφρα στο 2% παρατηρείται περαιτέρω μείωση του ενεργειακού περιεχομένου στις 3.9 kWh/kg. Σε αυτό το σημείο οφείλει να σημειωθεί ότι η περιεκτικότητα σε τέφρα πρέπει να συγκρίνεται για υλικά τα οποία έχουν την ίδια περιεκτικότητα σε υγρασία ή επί ξηρού.

Η ποσότητα της τέφρας δεν είναι το μόνο που έχει σημασία, καθώς και η χημική της σύσταση επηρεάζει την παραγωγή του αποβλήτου που σχηματίζεται. Κατά τις θερμοχημικές διεργασίες μετατροπής (καύση, αεριοποίηση, πυρόλυση, κ.α.), λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται, η τέφρα λιώνει και δημιουργούνται επικαθίσεις σε τμήματα του μηχανολογικού εξοπλισμού. Αυτό οδηγεί σε αύξηση του κόστους λειτουργίας και συντήρησης του εξοπλισμού. Πέραν αυτών των τεχνικών προβλημάτων που προκύπτουν, η ύπαρξη τέφρας μειώνει την ποσότητα και την ποιότητα του παραγόμενου καυσίμου. Μόνο για συγκεκριμένες συνθήκες και πρώτες ύλες, μπορεί να προκύψει τέφρα η οποία να μπορεί να αξιοποιηθεί ως χρήσιμο παραπροϊόν. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες σε τέφρα κάποιων ειδών βιομάζας [13].

Πίνακας 1.2: Περιεκτικότητα σε τέφρα διάφορων πηγών βιομάζας

Πηγή βιομάζας	Περιεκτικότητα σε τέφρα (%κ.β. , db)
Υπολείμματα βαμβακιού	7 %
Άχυρο σιταριού	4 %
Ξύλο λεύκας	1 %
Switchgrass	4 %
Ξύλο ελάτης	1 %
Άχυρό κριθαριού	6 %
Υπολείμματα ρυζιού	13 %
Υπολείμματα σακχαροκάλαμου	11 %

Θερμογόνος δύναμη

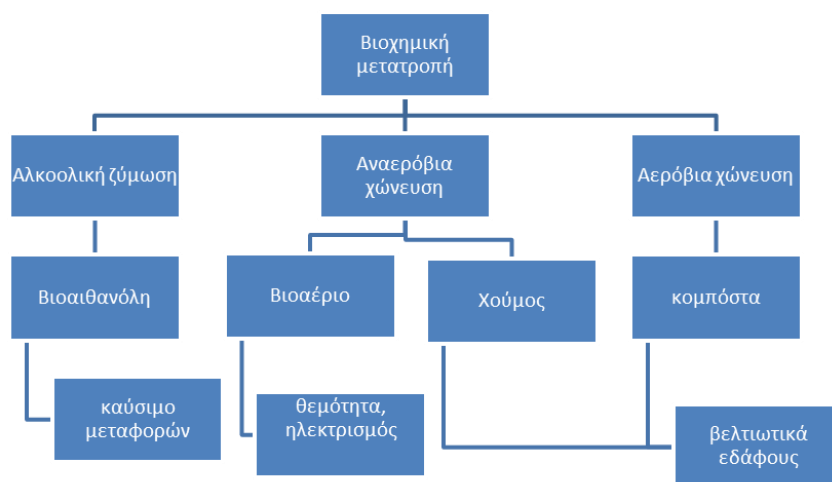
Η θερμογόνος δύναμη διακρίνεται σε ανώτερη (Higher Heating Value, HHV) και κατώτερη (Lower Heating Value, LHV) ανάλογα με την φάση στην οποία βρίσκεται το νερό στα προϊόντα της καύσης, υγρή ή αέρια αντίστοιχα. Πρόκειται ουσιαστικά για τη θερμική ενέργεια που εκλύεται κατά την καύση 1 kg καυσίμου (ή 1m³ εάν αυτό βρίσκεται σε αέρια μορφή) σε αδιαβατικές συνθήκες [14]. Για τα περισσότερα είδη λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, η θερμογόνος δύναμή τους κυμαίνεται μεταξύ 15 και 19MJ/kg [10].

1.6 Τεχνολογίες αξιοποίησης βιομάζας

Η βιομάζα μπορεί να μετατραπεί σε διάφορες μορφές ενέργειας, μέσω πολλών τεχνολογικών διεργασιών, οι οποίες επιλέγονται με βάση τα χαρακτηριστικά του πρωτογενούς υλικού και το είδος της ενέργειας που είναι επιθυμητό να παραχθεί. Οι διεργασίες αυτές χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τις βιοχημικές και τις θερμοχημικές, οι οποίες και παρουσιάζονται στη συνέχεια.

1.6.1 Βιοχημικές διεργασίες μετατροπής βιομάζας

Στην εικόνα που ακολουθεί απεικονίζονται σε διάγραμμα οι βιοχημικές διεργασίες μετατροπής της βιομάζας σε βιοκαύσιμο, το τελικό τους προϊόν, καθώς και οι χρήσεις αυτού.



Σχήμα 1.6: Βιοχημικές διεργασίες μετατροπής βιομάζας [1]

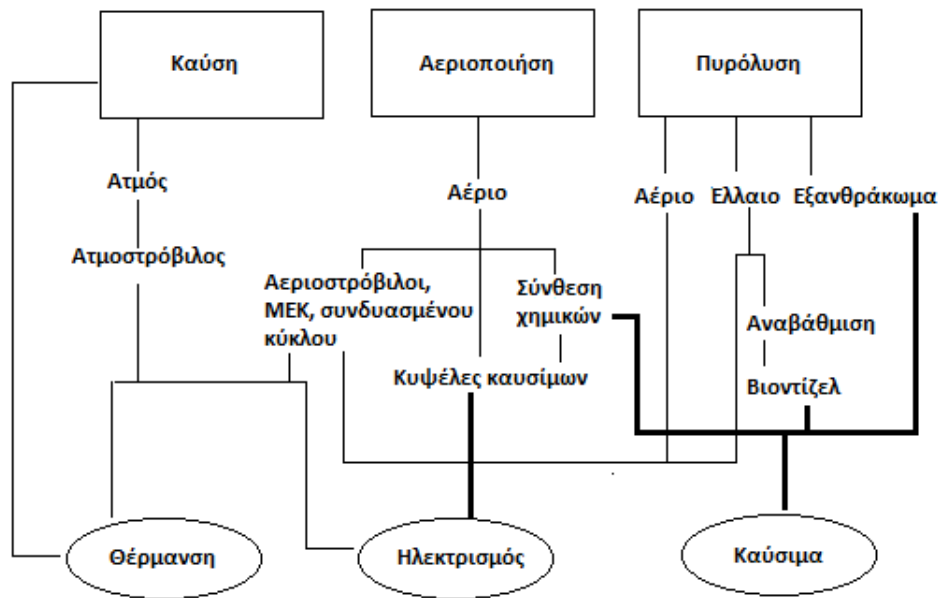
Η παραγωγή βιοαιθανόλης, μέσω αλκοολικής ζύμωσης των σακχάρων, του αμύλου των κυτταρινών και των ημικυτταρινών που προέρχονται από διάφορα είδη βιομάζας, αποτελεί την σημαντικότερη εφαρμογή των βιοχημικών διεργασιών μετατροπής βιομάζας. Η βιοαιθανόλη που παράγεται, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο κίνησης σε κινητήρες οχημάτων είτε ως πρόσμιξη στη βενζίνη είτε ως έχει. Εξαιρουμένης της περίπτωσης της αεροπορικής κηροζίνης, το κόστος της βιοαιθανόλης είναι υψηλότερο από το κόστος της βενζίνης. Ωστόσο το γεγονός ότι είναι περιβαλλοντικά καθαρότερο καύσιμο και ταυτόχρονα η παραγωγή της κινητοποιεί τη γεωργική δραστηριότητα, έχουν οδηγήσει στην αύξηση της χρήσης της ανά το κόσμο και κυρίως στη Βραζιλία και στις ΗΠΑ [1].

Αναερόβια χώνευση είναι η βιολογική διεργασία κατά την οποία ο οργανικός άνθρακας, μέσω διαδοχικών οξειδώσεων και αναγωγών μετατρέπεται στην πιο οξειδωμένη (CO_2) και την πιο ανοιγμένη του μορφή (CH_4), υπό την καταλυτική δράση διαφόρων μικροοργανισμών σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Το κύριο προϊόν της διεργασίας αυτής είναι το βιοαέριο, το οποίο είναι ένα μείγμα αερίων και αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (CH_4), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), άζωτο (N_2) και σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις υδρογόνο, αμμωνία, υδρόθειο και πολλά άλλα αέρια. Το αέριο αυτό χαρακτηρίζεται εξαιρετικά ρυπογόνο, καθώς μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία και επιδρά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Το παραγόμενο βιοαέριο μπορεί να καεί σε ΜΕΚ για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Άλλες πιθανές χρήσεις του είναι να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή θερμότητας μέσω άμεση καύσης ή και ως καύσιμο οχημάτων αφού πρώτα αναβαθμιστεί (απομάκρυνση του CO_2) [15].

Πέραν του βιοαερίου, μέσω της αναερόβιας χώνευσης παράγεται και οργανικό προϊόν (χούμος). Το χούμος και η κομπόστα που προκύπτει από την αερόβια χώνευση, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λιπάσματα.

1.6.2 Θερμοχημικές διεργασίες μετατροπής βιομάζας

Οι θερμοχημικές διεργασίες μετατροπής της βιομάζας πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες της τάξης των εκατοντάδων βαθμών κελσίου. Σε αυτές τις θερμοκρασίες, οι θερμοχημικές διεργασίες συμβαίνουν πολύ γρήγορα είτε είναι παρόντες καταλύτες είτε όχι. Γενικά οι διεργασίες αυτές δίνουν τη δυνατότητα γρήγορης μετατροπής της βιομάζας, η οποία μπορεί να προέρχεται από ποικίλες πηγές, με απώτερο σκοπό την παραγωγή ενέργειας (θερμικής και ηλεκτρικής), καυσίμων και χημικών. Οι πλέον διαδεδομένες διεργασίες μετατροπής της βιομάζας είναι η καύση, η αεριοποίηση και η πυρόλυση. Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται οι διεργασίες της καύσης και της αεριοποίησης, ενώ η διεργασία της πυρόλυσης, που αφορά άμεσα την παρούσα διπλωματική εργασία, αναλύεται εκτενώς στο Κεφάλαιο 2.



Σχήμα 1.7: Θερμοχημική μετατροπή βιομάζας [16]

Καύση

Ως καύση ορίζεται η ακαριαία αντίδραση καυσίμου και οξυγόνου που οδηγεί στην παραγωγή θερμικής ενέργειας και αερίου, το οποίο αποτελείται κυρίως από διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Ανάλογα με τη θερμική ικανότητα και την υγρασία του καυσίμου, την ποσότητα του αέρα και την κατασκευή της διάταξης, η θερμοκρασία που αναπτύσσεται κατά την διεργασία μπορεί να υπερβεί τους 1650°C [17]. Οι θερμοκρασίες στις οποίες συνήθως επιτυγχάνεται η καύση της βιομάζας είναι 1000-1350°C. Τέλος σε ότι αφορά τους αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται για την καύση, οι πιο διαδεδομένες τεχνολογίες είναι η καύση σε εσχάρα, σε ρευστοποιημένες κλίνες, καθώς και οι λέβητες κονιοποιημένου καυσίμου [15].

Ιστορικά, αλλά και μέχρι σήμερα, η καύση αποτελεί την πιο διαδεδομένη μέθοδο μετατροπής της βιομάζας, αλλά και όλων των υδρογονανθράκων. Η χημική ενέργεια του καυσίμου μετατρέπεται σε θερμική, η οποία είτε αξιοποιείται ως έχει, είτε μετατρέπεται μέσω θερμικών μηχανών σε μηχανική και από κει σε ηλεκτρική. Σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι χρησιμοποιείται ευρέως διαδεδομένη τεχνολογία. Επομένως η μετατροπή ήδη υπάρχοντων μονάδων παραγωγής ενέργειας σε μονάδες εκμετάλλευσης βιομάζας είναι πιο γρήγορη και σίγουρα πιο οικονομική σε σύγκριση με την κατασκευή ενός καινούργιου βιοδιυλιστηρίου [18].

Ωστόσο η καύση παρουσιάζει τρία πολύ σημαντικά μειονεκτήματα. Αυτά περιλαμβάνουν τα προβλήματα που συνεπάγεται η καύση καυσίμων υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία, τα προβλήματα τήξης της τέφρας και της δημιουργίας συσσωματωμάτων λόγω της παρουσίας αλκαλίων (κυρίως όταν αξιοποιείται σε ρευστοποιημένες κλίνες) στην βιομάζα και τη δυσκολία που υπάρχει στην συνεχή τροφοδοσία και τη διαχείριση βιομάζας υψηλής πυκνότητας στις σύγχρονες μονάδες παραγωγής ενέργειας [18].

Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση ορίζεται ως η θερμοχημική μετατροπή ενός στερεού ή υγρού οργανικού υλικού, σε καύσιμο αέριο προϊόν με τη βοήθεια κάποιου μέσου αεριοποίησης (αέριας μορφής). Η χημική δομή του υλικού τροφοδότησης αλλάζει μέσω της θερμοχημικής αυτής μετατροπής με τη βοήθεια των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται. Το τελικό αέριο προκύπτει από μια σειρά ομογενών και ετερογενών αντιδράσεων και αποτελείται από CO₂, CO, H₂, CH₄, H₂O, μικρές ποσότητες από υψηλότερους υδρογονάνθρακες, αδρανή αέρια τα οποία εμπεριέχονται στο μέσο αεριοποίησης (N₂) και διάφορους ρυπαντές όπως εξανθράκωμα, τέφρα και πίσσες [15].

Η απλούστερη εφαρμογή της αεριοποίησης αφορά την παραγωγή θερμικής ενέργειας για καμίνια ή βραστήρες. Πολύ συχνά το αέριο σύνθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε τέτοιες διατάξεις, χωρίς να προηγηθεί εκτεταμένος καθαρισμός του, καθώς μεγάλο μέρος των πισσών ή άλλων ανεπιθύμητων συστατικών απομακρύνονται με την καύση του αερίου και επίσης οι διατάξεις αυτές είναι αρκετά ανθεκτικές στη διάβρωση από το μη καθαρό αέριο. Γενικά το αέριο σύνθεσης είναι ιδιαίτερα εύχρηστο καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αεριοστρόβιλους, σε MEK, σε συστήματα συνδυασμένου κύκλου με αρκετά υψηλό βαθμό απόδοσης (περίπου 50%) και για την παραγωγή χημικών καυσίμων. Ωστόσο πριν τη χρησιμοποίησή του σε τέτοιες διατάξεις το αέριο οφείλει να καθαρίζεται επαρκώς προκειμένου να μην εμφανιστούν προβλήματα στην λειτουργία τους. Επίσης το αέριο σύνθεσης αξιοποιείται και για τη σύνθεση μεγάλου εύρους χημικών, όπως οργανικά οξέα, αλκοόλες, εστέρες και καύσιμα υδρογονανθράκων, αλλά οι καταλύτες που απαιτούνται για την επίτευξη αυτής της σύνθεσης είναι ακόμα πιο ευαίσθητοι σε ρυπαντές από ότι οι MEK και οι αεριοστρόβιλοι. Τέλος ως μειονεκτήματα της αεριοποίησης μπορούν να θεωρηθούν το γεγονός ότι το κόστος μια τέτοιας εγκατάστασης είναι αρκετά υψηλό και το ότι ως τεχνολογία δεν είναι ακόμα ευρέως εμπορικά διαθέσιμη [15, 17].

1.7 Είδη βιομάζας που μελετήθηκαν

1.7.1 Γιγαντιαίο καλάμι (*Giant reed – Arundo donax*)



Εικόνα 1.3: Γιγαντιαίο καλάμι

Το γιγαντιαίο καλάμι (*Arundo donax*) είναι ένα εποχιακό, βοτανώδες φυτό που ανήκει στην οικογένεια των Poaceae. Αρχικά η καλλιέργειά του ήταν περιορισμένη στην Ασία, τη Βόρεια Αφρική και την Ανατολική Ευρώπη, ωστόσο αργότερα εξαπλώθηκε στην

Αμερική και την Αυστραλία. Γενικά συναντάται κοντά σε νερό και σε πολλές περιοχές είναι επιδρομικό φυτό .

Το γιγαντιαίο καλάμι, θεωρείται ως ένα από τα πλέον υποσχόμενα είδη βιοκαυσίμων 2^{ης} γενιάς για την παραγωγή ενέργειας, κυρίως μέσω θερμοχημικής μετατροπής, καθώς είναι εποχιακό φυτό, προσαρμόζεται εύκολα σε διαφορετικές κλιματικές συνθήκες, παράγει μεγάλες ποσότητες βιομάζας και απαιτεί πολύ λίγη φροντίδα αφού αναπτύσσεται ακόμα και σε μολυσμένα εδάφη [19, 20]. Την παραπάνω θέση ενισχύει η υψηλή του θερμική αξία, η οποία σύμφωνα με μελέτες είναι περίπου 17MJ/kg [21]. Μάλιστα η πρώτη εμπορικής κλίμακας μονάδα παραγωγής κυτταρινούχας αιθανόλης στον κόσμο (Crescentino plant) στην Ιταλία, χρησιμοποιεί ως κύρια πρώτη ύλη το γιγαντιαίο καλάμι.

Η καλλιέργειά του είναι δύσκολο να ελεγχθεί καθώς αναπτύσσεται πολύ γρήγορα τόσο πάνω όσο και κάτω από το έδαφος (μεγαλώνει κατά 5cm τη μέρα σε ευνοϊκές συνθήκες) και διαδίδεται πολύ εύκολα τόσο από το ριζικό του σύστημα όσο και από τα στελέχη του. Μεγάλο μέρος της βιομάζας που περιέχει βρίσκεται στις ρίζες του, οι οποίες είναι μεγάλες και δύσκολο να αφαιρεθούν από το υπέδαφος [22].

1.7.2 Ρετινολαδιά (*castor oil plant*)



Εικόνα 1.4: Φύλλα και καρποί ρετινολαδιάς

Η ρετινολαδιά (*Ricinus communis*) είναι πολυετές φυτό της οικογένειας των Ευφορβιοειδών και αποτελεί μια καλλιέργεια ιδιαίτερα σημαντική τόσο για τα φύλλα της που αποτελούν πηγή βιομάζας, όσο και για το έλαιο που παράγεται από τον καρπό της. Ευδοκίμει σε άγονες και ημι-άγονες περιοχές και η Ινδία αποτελεί την κύρια παραγωγό χώρα, με 0.8 εκατομμύρια εκτάρια καλλιεργειών και περίπου 1MT παραγωγής. Πέραν της αξιοποίησης των φύλλων της ως πηγή βιομάζας, ο καρπός της ρετινολαδιάς περιέχει έλαιο το οποίο χρησιμοποιείται τόσο σε βιομηχανικές εφαρμογές, όσο και για την παραγωγή βιοντίζελ. Επίσης μέσω πυρόλυσης του καρπού του φυτού παράγεται έλαιο πυρόλυσης με καλές θερμικές ιδιότητες, ικανό να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο [23]. Με το μεγαλύτερο μέρος της καλλιέργειας ρετινολαδιάς να περιορίζεται σε περιοχές της Ινδίας, της Κίνας και της Βραζιλίας (περίπου το 95% της παγκόσμιας παραγωγής), παρουσιάζεται ανάγκη επέκτασης της παραγωγής βιομάζας από τα φύλλα της αλλά και καρπού [24].

Το κόστος της καλλιέργειας της ρετινολαδιάς είναι χαμηλό και το φυτό είναι γνωστό ότι αναπτύσσεται υπό διάφορες καιρικές συνθήκες και εμφανίζει μεγάλη ανθεκτικότητα στην ξηρασία. Ωστόσο, για να αποδώσει τη μέγιστη ποσότητα προϊόντος απαιτεί θερμοκρασίες μεταξύ 20 και 26°C και χαμηλή υγρασία. Οι καιρικές συνθήκες που ευνοούν την καλλιέργειά της, περιορίζουν την παραγωγή της σε περιοχές με τροπικά

κλίματα. Επίσης το γεγονός ότι οι καρποί της είναι δηλητηριώδεις, θέτουν επιπλέον περιορισμούς στην καλλιέργειά της [25].

1.7.3 Γιατρόφα (*Jatropha curcas*)



Εικόνα 1.5: Δέντρο γιατρόφας, φύλλα και καρποί

Το φυτό γιατρόφα ανήκει στην οικογένεια των Ευφορβιοειδών και προέρχεται από το Μεξικό και την ευρύτερη περιοχή της στερεάς κεντρικής Αμερικής. Εμφανίζεται τόσο ως μεγάλος θάμνος, όσο και ως δέντρο και ζει ως και 50 χρόνια. Το σύνηθες ύψος της είναι κοντά στα 3 μέτρα, ωστόσο υπό συνθήκες που ευνοούν την ανάπτυξή της μπορεί να φτάσει και τα 5 με 6 μέτρα. Η γιατρόφα είναι ένα εξαιρετικά ανθεκτικό φυτό, καθώς μπορεί να αναπτυχθεί ακόμα και σε ξηρά κλίματα και φτωχά από θρεπτικές ουσίες χώματα, σε άγονες και ημι-άγονες περιοχές. Επίσης, την καλλιέργεια της ευνοεί το γεγονός, πως δεν είναι άμεσα ανταγωνιστική με καλλιέργειες τροφίμων και επομένως μπορεί να συνυπάρξει με αυτές [26].

Η γιατρόφα κατατάσσεται στα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς, αφού ο καρπός της δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για βρώση καθώς είναι δηλητηριώδης. Ο καρπός της περιέχει σε ποσοστό 25 – 35% έλαιο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοντίζελ, αλλά και σε άλλες εφαρμογές (παραγωγή φαρμάκων, καύσιμο φωτισμού, βιο – φυτοφάρμακο, κ.α.) [26]. Τα υπολείμματα των παραπάνω διαδικασιών, δηλαδή το κέλυφος των καρπών της γιατρόφας, αλλά και τα φύλλα και άλλα τμήματα του φυτού, μπορούν να αξιοποιηθούν για την παραγωγή βιοελαίου μέσω της διεργασίας της πυρόλυσης. Πέραν του βιοελαίου, από την διεργασία της πυρόλυσης των υπολειμμάτων της γιατρόφας, προκύπτει εξανθράκωμα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα και στερεό προϊόν το οποίο χρησιμεύει στην παραγωγή χημικών [27, 28].

1.7.4 Πυρήνας ελιάς (*olive kernel*)



Εικόνα 1.6: Πυρήνες ελιάς

Οι πυρήνες ελιάς αποτελούν τα κύρια στερεά υπολείμματα της βιομηχανίας παραγωγής ελαιόλαδου και παράγονται ετησίως και σε μεγάλες ποσότητες. Συγκεκριμένα η Ελλάδα αποτελεί την τρίτη μεγαλύτερη παραγωγό ελαιόλαδου στον κόσμο και η ετήσια παραγωγή πυρήνων ελιάς υπολογίζεται περίπου στους 400.000 τόνους. Οι πυρήνες αυτοί χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό για την παραγωγή ενέργειας, κυρίως μέσω συμβατικής καύσης, αλλά η έρευνα επεκτείνεται και σε άλλους τομείς όπως στην καύση τους μαζί με άνθρακα, στην αναερόβια χώνευσή τους και στην κομποστοποίησή τους μαζί με άλλα γεωργικά υπολείμματα. Επίσης ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και η θερμοχημική αξιοποίησή τους μέσω πυρόλυσης και αεριοποίησης, λόγω των καλών θερμικών τους ιδιοτήτων (κατώτερη θερμογόνος ικανότητα: 20.398MJ/kg) και του πολύ χαμηλού τους κόστους [29]. Το αέριο σύνθεσης που προκύπτει από την αεριοποίηση των πυρήνων ελιάς μπορεί να χαρακτηριστεί ως μεσαίου επιπέδου κατώτερης θερμογόνου ικανότητας αέριο ($LHV=8.6MJ/Nm^3$)[29] και μπορεί να αξιοποιηθεί σε εγκαταστάσεις συνδυασμένου κύκλου μαζί με MEK ή και σε κυψέλες καυσίμου. Σε ότι αφορά την πυρόλυση αυτού του είδους βιομάζας, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η παραγωγή βιοελαίου μέσω αυτής, καθώς η σύστασή του ευνοεί την παραγωγή υδρογονανθράκων και φαινολών [30]. Επίσης το εξανθράκωμα που προκύπτει από την πυρόλυση των πυρήνων ελιάς, μπορεί να αξιοποιηθεί ως καύσιμο, είτε άμεσα (μπριγκέτες), είτε ως πολτός εξανθρακώματος – ελαίου και εξανθρακώματος - νερού αλλά και για την παραγωγή ενεργού άνθρακα [31].

1.7.5 Ηλιάνθος (*sunflower*)



Εικόνα 1.7: Ο ανθός και οι καρποί του ηλιάνθου

Ο ηλιάνθος (*Helianthus annuus*) είναι ένα ετήσιο φυτό που ανήκει στην οικογένεια των Asteraceae. Το στέλεχος του φυτού μπορεί να φτάσει σε ύψος τριών μέτρων, με την διάμετρο της κεφαλής του κοντά στα τριάντα εκατοστά. Μπορεί να αναπτυχθεί σε περιοχές με περιορισμένη διαθεσιμότητα νερού και είναι ανθεκτικό τόσο σε ψηλές όσο και σε χαμηλές θερμοκρασίες, ωστόσο προτιμά τις χαμηλές. Καλλιεργείται σε πολλές χώρες, μεταξύ των οποίων και η Ελλάδα, για την παραγωγή ηλιέλαιου που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση. Επίσης το ηλιέλαιο χρησιμοποιείται και για την παραγωγή βιοντίζελ. Τα υπολείμματα αυτής της διεργασίας και συγκεκριμένα το κέλυφος των καρπών και το στέλεχος του φυτού, μπορούν να αξιοποιηθούν για την παραγωγή βιοενέργειας μέσω θερμοχημικής μετατροπής. Επομένως ο ηλιάνθος κατατάσσεται για αυτό το λόγο στα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς. Εκτός από τα παραπάνω υπολείμματα του φυτού, για την παραγωγή βιοενέργειας χρησιμοποιούνται και παραπροϊόντα όπως το κέικ και η βγάσση

ηλιέλαιου. Από την πυρόλυση των παραπροϊόντων αυτών προκύπτει βιοέλαιο που χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοντίζελ και διάφορων χημικών [32].

1.7.6 Switchgrass



Εικόνα 2.8: Φυτεία switchgrass (αριστερά) και το ριζικό του σύστημα (δεξιά)

Το switchgrass (*Panicum virgatum*) είναι εποχιακό είδος γρασιδιού, της οικογένειας των Poaceae και είναι γηγενές είδος της Βόρειας Αμερικής. Σε ύψος μπορεί να φτάσει περίπου τα 3m και τα φύλλα του έχουν μήκος 30 – 90cm. Στα χαρακτηριστικά του συγκαταλέγονται, η υψηλή ανθεκτικότητά του στη ζέστη, το κρύο και την ξηρασία. Υπάρχουν δύο είδη switchgrass: το πεδινό, το οποίο είναι ψηλό, με χοντρό στέλεχος και προσαρμόζεται σε συνθήκες υψηλής υγρασίας και το ορεινό το οποίο είναι πιο κοντό και λεπτό και προσαρμόζεται σε πιο ξηρές συνθήκες. Παραδοσιακά το switchgrass χρησιμοποιείται ως τροφή ζώων [33].

Οι λόγοι για τους οποίους το switchgrass είναι μια πολλά υποσχόμενη ενεργειακή καλλιέργεια είναι η υψηλή καθαρή παραγωγή ενέργειας ανά εκτάριο, το χαμηλό κόστος παραγωγής, οι χαμηλές απαιτήσεις σε θρεπτικά συστατικά και νερό, η χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα, το γεγονός ότι μπορεί να προσαρμοστεί σε διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές, η εύκολη σπορά του και το γεγονός ότι μπορεί να ευδοκιμήσει και σε σχετικά ακατάλληλα εδάφη [34]. Συγκεκριμένα η παραγωγή βιοαιθανόλης από switchgrass είναι ιδιαίτερα δημοφιλής, ιδίως στις ΗΠΑ. Ακόμα πελλέτες switchgrass μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη σε μονάδες αεριοποίησης για την παραγωγή αερίου σύνθεσης και πυρόλυσης για την παραγωγή βιοελαίου [33]. Σύμφωνα με μελέτη των Boateng κ.α., το παραγόμενο βιοέλαιο από switchgrass μπορεί να έχει βαθμό απόδοσης ενεργειακής μετατροπής από 52% έως 81% [35]. Τέλος, το switchgrass μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως καύσιμο για διεργασίες καύσης με σκοπό την παραγωγή θερμότητας και ενέργειας [36].

2. ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

2.1 Εισαγωγή

Πυρόλυση είναι η θερμοχημική διεργασία αποσύνθεσης της βιομάζας σε διάφορα χρήσιμα προϊόντα, είτε εν τη πλήρη απουσία οξειδωτικών μέσων, είτε με μία μικρή παρουσία αυτών που δεν επιτρέπει την πραγματοποίηση αεριοποίησης σε αξιολογήσιμη κλίμακα. Αποτελεί ένα από τα αρχικά βήματα που συντελούνται σε έναν αεριοποιητή. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, μεγάλα και σύνθετα μόρια υδρογονανθράκων βιομάζας σπάνε

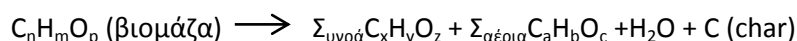
σε σχετικά μικρότερα και απλούστερα μόρια αερίων, υγρών και στερεών. Επίσης, η πυρόλυση της βιομάζας πραγματοποιείται συνήθως σε σχετικά χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος (300°C-650°C), σε αντίθεση με το θερμοκρασιακό εύρος της αεριοποίησης (800°C-1000°C) [7].

Η διαδικασία της πυρόλυσης περιλαμβάνει τη θέρμανση της βιομάζας ή του οποιοδήποτε καυσίμου με ένα συγκεκριμένο ρυθμό, εν τη πλήρη απουσία αέρα ή οξυγόνου, σε μια μέγιστη θερμοκρασία, γνωστή ως θερμοκρασία πυρόλυσης και τη διατήρησή της εκεί για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Η φύση των προϊόντων της εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων της θερμοκρασίας πυρόλυσης, του ρυθμού θέρμανσης και την πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα. Οι γενικές λειτουργίες που συμβαίνουν κατά την πυρόλυση αναφέρονται παρακάτω:

- Μεταφορά θερμότητας από μια πηγή, ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία του καυσίμου και να απομακρυνθεί η υγρασία.
- Η έναρξη της κυρίας αντίδρασης πυρόλυσης στην μέγιστη θερμοκρασία, οδηγεί στην απελευθέρωση των πτητικών και στη δημιουργία εξανθρακώματος.
- Η ροή των θερμών πτητικών προς τα λιγότερο θερμά στερεά, οδηγεί στη μεταφορά θερμότητας μεταξύ των πτητικών και του τμήματος του καυσίμου που δεν έχει υποστεί πυρόλυση.
- Το συμπύκνωμα μερικών πτητικών στα κρύα κομμάτια του καυσίμου, ακολουθούμενο από δευτερεύουσες αντιδράσεις μπορεί να δημιουργήσει πίσσες.
- Πραγματοποιούνται αυτοκαταλυτικές δευτερεύουσες αντιδράσεις πυρόλυσης, ενώ πρωτεύουσες αντιδράσεις πυρόλυσης δρουν ανταγωνιστικά.
- Μπορεί να υπάρξει περαιτέρω θερμική αποσύνθεση, αντίδραση μετατόπισης (water – gas shift) νερού-αερίου, αφυδάτωση, κ.α. τα οποία εξαρτώνται από τη χρονική διάρκεια της διεργασίας, τη θερμοκρασία και τη πίεση.[37]

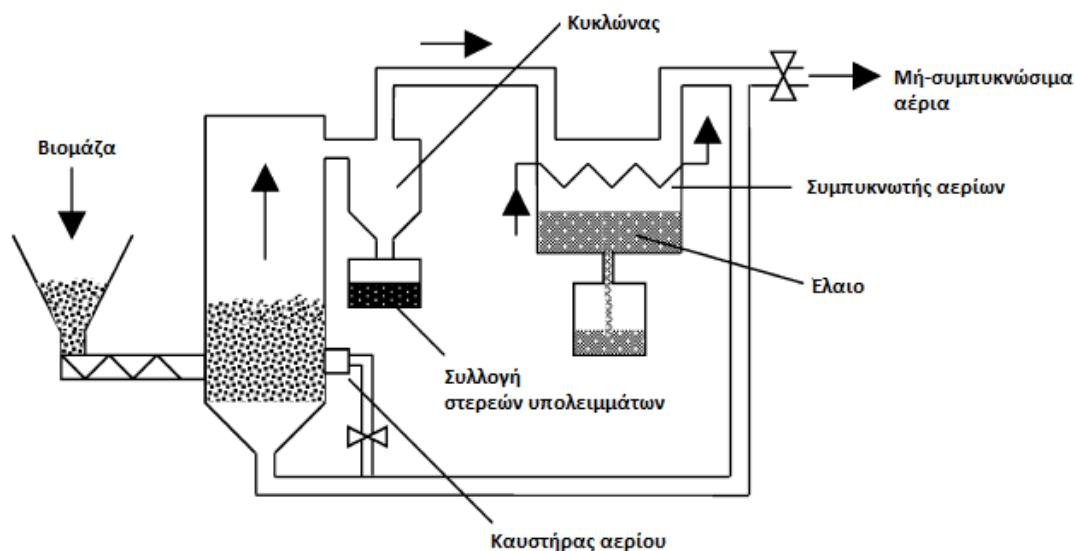
Τα αρχικά προϊόντα της πυρόλυσης αποτελούνται από συμπυκνώσιμα αέρια και εξανθρακώματα (char). Το συμπυκνώσιμο αέριο μπορεί να διασπαστεί περαιτέρω σε μη-συμπυκνώσιμα αέρια (CO, CO₂, H₂ και CH₄), υγρά και στο στερεό υπόλειμμα το εξανθράκωμα. Αυτή η διάσπαση συμβαίνει μερικώς μέσω ομογενών αντιδράσεων αέριας φάσης και μερικώς μέσω ετερογενών θερμικών αντιδράσεων αέριας-στερεής φάσης. Στις αντιδράσεις αέριας φάσης, ο συμπυκνώσιμος υδρατμός αντιδρά με υδρογονάνθρακες με συνέπεια την αναμόρφωσή τους προς μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και υδρογόνο.

Η διεργασία της πυρόλυσης μπορεί να περιγραφεί από μια γενική αντίδραση όπως η ακόλουθη:



Στο σχήμα 2.1 παρουσιάζεται η διαδικασία της πυρόλυσης μέσω ενός σχεδιαγράμματος μια τυπικής τέτοιας μονάδας. Η βιομάζα τροφοδοτείται στο θάλαμο πυρόλυσης που περιέχει θερμά στερεά (ρευστοποιημένη κλίνη), όπου θερμαίνεται ως τη θερμοκρασία πυρόλυσης, στην οποία αρχίζει η αποσύνθεση. Τα συμπυκνώσιμα και μη-συμπυκνώσιμα αέρια που απελευθερώνονται από τη βιομάζα φεύγουν από το θάλαμο, ενώ τα εξανθρακώματα που παράγονται παραμένουν μερικώς στο θάλαμο και μερικώς στο αέριο με μορφή αεροζόλ. Το αέριο διαχωρίζεται από τους άνθρακες και ψύχεται κατάντι του αντιδραστήρα. Τα συμπυκνώσιμα αέρια υγροποιούνται ως βιοέλαιο ή έλαιο

πυρόλυσης, ενώ το μη-συμπυκνώσιμο αέριο φεύγει από το θάλαμο ως παραγόμενο αέριο. Αυτό το αέριο μπορεί να καεί σε ένα λέβητα για τη θέρμανση του θαλάμου πυρόλυσης, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1, ή να χρησιμοποιηθεί για άλλους σκοπούς. Παρομοίως, τα εξανθρακώματα μπορούν να αξιοποιηθούν ως εμπορικό προϊόν ή να καούν σε διαφορετικό θάλαμο για την παραγωγή θερμότητας. Καθώς το αέριο δεν περιέχει οξυγόνο μπορεί να ανακυκλωθεί στον θάλαμο πυρόλυσης ως φορέας θερμότητας ή ως μέσο ρευστοποίησης [7].



Σχήμα 2.1: Απλοποιημένο διάγραμμα μονάδας πυρόλυσης [7]

2.2 Προϊόντα πυρόλυσης

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η πυρόλυση περιλαμβάνει τη διάσπαση μεγάλων συμπλεγμάτων μορίων σε αρκετά μικρότερα μόρια. Τα προϊόντα της ανήκουν σε τρεις κατηγορίες, οι οποίες παρουσιάζονται στη συνέχεια:

Στερεά προϊόντα (κυρίως εξανθράκωμα ή άνθρακας):

Τα εξανθρακώματα είναι το στερεό προϊόν της πυρόλυσης. Αποτελείται κυρίως από άνθρακα (περίπου 85%), αλλά μπορεί να περιέχει και μικρές ποσότητες οξυγόνου και υδρογόνου. Σε σχέση με τα υπόλοιπα στερεά καύσιμα, η βιομάζα περιέχει πολύ μικρή ποσότητα ανόργανης τέφρας. Η κατώτερη θερμογόνος ικανότητα των στερεών υπολειμμάτων βιομάζας είναι περίπου 32 MJ/kg και είναι σημαντικά μεγαλύτερη της βιομάζας από την οποία προήλθαν ή του υγρού προϊόντος της [7]. Γενικά η θερμογόνος ικανότητα των εξανθρακωμάτων που προέρχονται από βιομάζα είναι συγκρίσιμη με του λιγνίτη και των κοκ. Τα στερεά προϊόντα της βιομάζας μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως ενεργοί άνθρακες, εξαιτίας της πορώδους δομής τους και της καταλληλότητας της επιφάνειάς τους [38].

Υγρά προϊόντα (πίσσες, βαρύτεροι υδρογονάνθρακες και νερό):

Τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης δημιουργούνται από την ακαριαία και ταυτόχρονη αποπολυμεροποίηση και τεμαχισμό της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της

λιγνίνης με ραγδαία αύξηση της θερμοκρασίας. Στη συνέχεια η ραγδαία απόσβεση της διαδικασίας αυτής, παγιδεύει πολλά προϊόντα που θα μπορούσαν να αντιδράσουν περαιτέρω, αν ο χρόνος παραμονής σε υψηλή θερμοκρασία ήταν μεγαλύτερος [37]. Το υγρό προϊόν, γνωστό ως πίσσα, βιοέλαιο ή biocrude είναι ένα μαύρο πηχό ρευστό που περιέχει μέχρι 20% νερό και αποτελείται από ομόλογα φαινολικά συστατικά. Το βιοέλαιο είναι ένα μείγμα σύνθετων υδρογονανθράκων με μεγάλες ποσότητες οξυγόνου και νερού. Ενώ η βιομάζα από την οποία προήλθε έχει κατώτερη θερμογόνο ικανότητα μεταξύ 19.5 και 21 MJ/kg επί ξηρού, το υγρό προϊόν της έχει χαμηλότερη κατώτερη θερμογόνο ικανότητα της τάξεως των 13-18 MJ/Kg επί υγρού [7]. Η θερμογόνο ικανότητα των υγρών προϊόντων είναι συγκρίσιμη με αυτή των οξυγονωμένων καυσίμων όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη, που είναι αρκετά μικρότερη από των καυσίμων πετρελαίου. Έρευνες δείχνουν ότι τα έλαια αυτά καίγονται αποτελεσματικά σε τυπικού ή ελαφρά τροποποιημένους καυστήρες και μηχανές με απόδοση παρόμοια με αυτή των εμπορικών καυσίμων. Ωστόσο, η καύση αυτών των καυσίμων χωρίς να έχει προηγηθεί αναβάθμισή τους μπορεί να προκαλέσει προβλήματα. Για παράδειγμα, η υψηλή περιεκτικότητά τους σε νερό εμποδίζει την εύκολη ανάφλεξη, τα οργανικά οξέα που περιέχουν διαβρώνουν τα υλικά και εξανθράκωματα που δεν έχουν απομακρυνθεί μπορεί να βουλώσουν ψεκαστήρες ή να διαβρώσουν πτερύγια στροβίλου. Εκτός από τη χρήση τους ως καύσιμα, τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση χημικών, κολλών, λιπασμάτων, κ.α. [38].

Το βιοέλαιο είναι ένα μικρογαλάκτωμα, στο οποίο η συνεχής φάση είναι ένα υδατικό διάλυμα των προϊόντων της αποσύνθεσης της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης και μικρά μόρια που προέρχονται από την αποσύνθεση της λιγνίνης. Η ασυνεχής φάση αποτελείται κυρίως από πυρολυτικά μακρο-μόρια λιγνίνης [39]. Το βιοέλαιο αποτελείται από μοριακά κλάσματα πολυμερών κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης που απέδρασαν του περιβάλλοντος της πυρόλυσης και το μοριακό του βάρος όντας συμπυκνωμένο μπορεί να ξεπερνά τα 500 Daltons. Τα συστατικά που εντοπίζονται στο βιοέλαιο ανήκουν στις ακόλουθες ευρύτερες κατηγορίες: οξέα, αλκοόλες, αλδεύδες, κετόνες, εστέρες, ετεροκυκλικά παράγωγα και φαινολικά συστατικά [38, 39].

Αέρια προϊόντα (αλδεΐδες, κετόνες, σάκχαρα, καρβοξυλικά οξέα, φαινόλες, κ.α.)

Η κυρίως αποσύνθεση της βιομάζας παράγει τόσο συμπυκνώσιμα αέρια (υδρατμός) όσο και μη συμπυκνώσιμα αέρια (πρωτεύων αέριο). Οι υδρατμοί, οι οποίοι αποτελούνται από βαριά μόρια, συμπυκνώνονται με ψύξη και προστίθενται στο υγρό προϊόν της πυρόλυσης. Το μείγμα των μη συμπυκνώσιμων αερίων περιέχει αέρια χαμηλότερου μοριακού βάρους όπως διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, αιθάνιο και αιθυλένιο, τα οποία δεν συμπυκνώνονται κατά την ψύξη. Επιπλέον μη συμπυκνώσιμα αέρια παράγονται από τη δευτερεύουσα διάσπαση (cracking) του υδρατμού και ονομάζονται δευτερεύοντα αέρια. Το τελικό μη συμπυκνώσιμο αέριο προϊόν είναι επομένως ένα μείγμα πρωτευόντων και δευτερευόντων αερίων. Η θερμική ικανότητα των αερίων προϊόντων της βιομάζας είναι συγκρίσιμη με αυτές του αερίου σύνθεσης και του αερίου από άνθρακα, ωστόσο είναι πολύ χαμηλότερη από αυτή του φυσικού αερίου [38]. Η κατώτερη θερμογόνο ικανότητα των πρωτευόντων αερίων είναι συνήθως 11 MJ/Nm³, αλλά αυτή των δευτερευόντων αερίων μετά από διάσπαση (cracking) είναι αρκετά υψηλότερη (20 MJ/Nm³) [7].

2.3 Τύποι πυρόλυσης

Ταχεία πυρόλυση (fast pyrolysis):

Η ταχεία πυρόλυση συμβαίνει σε ένα χρονικό διάστημα μερικών δευτερολέπτων, ή και ακόμα λιγότερο. Επομένως, όχι μόνο η κινητική των χημικών αντιδράσεων, αλλά και οι διαδικασίες μεταφορές θερμότητας και μάζας παίζουν σημαντικό ρόλο. Το μείζον ζήτημα είναι να βρεθούν τα σωματίδια βιομάζας που αντιδρούν στη βέλτιστη θερμοκρασία και να ελαχιστοποιηθεί η έκθεσή τους σε ενδιάμεσες (χαμηλότερες) θερμοκρασίες, που ευνοούν τον σχηματισμό εξανθρακώματος. Ένας τρόπος για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος είναι με τη χρήση μικρών σωματιδίων. Μια άλλη μέθοδος περιλαμβάνει την ταχύτερη μεταφορά θερμότητας, μόνο στην επιφάνεια των σωματιδίων που έρχεται σε επαφή με την πηγή θερμότητας.

Στην ταχεία πυρόλυση η βιομάζα αποσυντίθεται για να παράγει κυρίως υδρατμούς, αερολύματα και κάρβουνο. Μετά την ψύξη και τη συμπύκνωση, δημιουργείται ένα σκούρο καφέ ρευστό, το οποίο έχει περίπου τη μισή θερμική ικανότητα ενός συμβατικού ελαιώδους καυσίμου (fuel oil). Παρόλο που έχει σχέση με την παραδοσιακή μέθοδο πυρόλυσης για την παραγωγή εξανθρακώματος, η γρήγορη πυρόλυση είναι μία προχωρημένη μέθοδος, με προσεκτικά ελεγχόμενες παραμέτρους, ώστε να αποδώσει μεγάλες ποσότητες υγρού. Τα βασικά στοιχεία μιας διαδικασίας γρήγορης πυρόλυσης για την παραγωγή υγρών είναι:

- Μεγάλος ρυθμός θέρμανσης και μεταφοράς θερμότητας στην διεπαφή της αντίδρασης,
- προσεκτικά ελεγχόμενη θερμοκρασία της αντίδρασης της πυρόλυσης περίπου στους 500°C και θερμοκρασία της φάσης υδρατμού μεταξύ 400°C και 450°C
- μικρός χρόνος παραμονής των υδρατμών, συνήθως μικρότερος των 2 s,
- ακαριαία ψύξη των υδρατμών της πυρόλυσης, ώστε να δώσουν το βιοέλαιο.

Το κυρίως προϊόν, το βιοέλαιο, συλλέγεται σε ποσότητες έως 75% επί ξηρού, μαζί με εξανθράκωμα και αέρια, τα οποία χρησιμοποιούνται στη διαδικασία, επομένως δεν θεωρούνται απόβλητα.

Η διαδικασία της γρήγορης πυρόλυσης περιλαμβάνει τη ξήρανση της βιομάζας, ώστε να περιέχει λιγότερο από 10% νερό, τη λείανσή της (περίπου στα 2 mm σε περίπτωση που χρησιμοποιούμε ρευστοποιημένη κλίνη), καθώς απαιτούνται μικρά σωματίδια για να είναι ακαριαία η αντίδραση, την αντίδραση της πυρόλυσης, τον διαχωρισμό των στερεών υπολειμμάτων και τη συλλογή του βιοελαίου [40].

Αργή πυρόλυση (Slow pyrolysis):

Η εξανθράκωση είναι μια διεργασία αργής πυρόλυσης, κατά την οποία κυρίαρχος στόχος είναι η παραγωγή εξανθρακώματος ή στερεών υπολειμμάτων. Είναι η παλαιότερη μέθοδος πυρόλυσης και χρησιμοποιείται εδώ και χιλιάδες χρόνια. Η βιομάζα θερμαίνεται αργά, εν τη απουσία οξυγόνου σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (περίπου 400°C) για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα [7].

Η συμβατική πυρόλυση περιλαμβάνει και τους τρεις τύπους προϊόντων πυρόλυσης (αέριο, υγρό και εξανθράκωμα). Επομένως η βιομάζα θερμαίνεται με ένα σχετικά μικρό ρυθμό σε θερμοκρασία περίπου 600°C [7]. Η διάρκεια παραμονής του υδρατμού είναι πολύ μεγάλη (5 – 30 λεπτά) και τα συστατικά στην φάση υδρατμού συνεχίζουν να αντιδρούν

μεταξύ τους, κάτι το οποίο οδηγεί στον σχηματισμό στερεών υπολειμμάτων και άλλων υγρών [41]. Ωστόσο η αργή πυρόλυση έχει ορισμένους τεχνολογικούς περιορισμούς, που καθιστούν τη χρήση της για παραγωγή καλής ποιότητας βιοελαίου εξαιρετικά δύσκολη. Το σπάσιμο (cracking) του κυρίως προϊόντος που προκύπτει εξαιτίας του μεγάλου χρόνου παραμονής μπορεί να επιδράσει αρνητικά στην ποσότητα και την ποιότητα του παραγόμενου βιοελαίου. Επιπλέον, ο μεγάλος χρόνος παραμονής σε συνδυασμό με τον χαμηλό ρυθμό μεταφοράς θερμότητας απαιτεί επιπλέον πρόσδοση ενέργειας [42, 43].

Ακαριαία πυρόλυση (Flash pyrolysis):

Στην ακαριαία πυρόλυση η βιομάζα θερμαίνεται ακαριαία, εν απουσία οξυγόνου, σε ένα σχετικά μέτριο θερμοκρασιακό εύρος της τάξης των 450°C – 600°C. Το προϊόν, που περιέχει συμπυκνώσιμα και μη συμπυκνώσιμα αέρια, απομακρύνεται από τη διάταξη μετά από ένα μικρό χρόνο παραμονής σε αυτή (30 – 1500 ms). Αφού ψυχθεί, ο υδρατμός συμπυκνώνεται σε βιοέλαιο. Συνήθως η ποσότητα βιοελαίου που παράγεται με την ακαριαία πυρόλυση ανέρχεται στο 70 – 75% του συνολικού προϊόντος της πυρόλυσης [7]. Ωστόσο αυτή η διεργασία έχει ορισμένους τεχνολογικούς περιορισμούς, για παράδειγμα: κακή θερμική σταθερότητα και διάβρωση του βιοελαίου, την πρόσμιξη στερεών στο βιοέλαιο, την αύξηση του ιξώδους με το χρόνο εξαιτίας της καταλυτικής δράσης των στερεών υπολειμμάτων και τέλος, τα αλκάλια που βρίσκονται στο εξανθράκωμα διαλύονται στο έλαιο και οδηγούν στην παραγωγή νερού πυρόλυσης [44].

Υπέρ – ακαριαία πυρόλυση (Ultra – rapid pyrolysis):

Η διεργασία αυτή περιλαμβάνει την πολύ γρήγορη πρόσμιξη βιομάζας με ένα θερμό στερεό, που οδηγεί σε πολύ υψηλούς ρυθμούς μεταφοράς θερμότητας και επομένως σε πολύ υψηλό ρυθμό θέρμανσης. Τη διαδικασία αυτή ακολουθεί η ακαριαία ψύξη του κυρίως προϊόντος, που πραγματοποιείται μέσα στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια γίνεται ο διαχωρισμός των θερμών στερεών, από τα μη συμπυκνώσιμα αέρια και τους υδρατμούς που αποτελούν το κυρίως προϊόν. Τα θερμά στερεά μεταφέρονται στη συνέχεια στο μίκτη από ένα μη οξειδωτικό αέριο (συνήθως άζωτο), ενώ τα αέρια και οι υδρατμοί θερμαίνονται σε έναν ξεχωριστό αντιδραστήρα. Για τη σωστή πραγματοποίηση της υπέρ-ακαριαίας πυρόλυσης είναι απαραίτητος ο ακριβής έλεγχος του χρόνου παραμονής. Η μεγιστοποίηση του αέριου προϊόντος απαιτεί θερμοκρασία πυρόλυσης περίπου 1000°C για αέρια και περίπου 650°C για υγρά [7].

Πυρόλυση με την παρουσία μέσου:

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν δύο διαφορετικές μέθοδοι πυρόλυσης, η υδροπυρόλυση και η ένυδρη πυρόλυση, οι οποίες και παρουσιάζονται παρακάτω:

Στην **υδροπυρόλυση (Hydropyrolysis)**, η θερμική αποσύνθεση της βιομάζας συμβαίνει σε ένα περιβάλλον που περιέχει υδρογόνο υπό υψηλή πίεση. Η διεργασία αυτή μπορεί να αυξήσει την ποσότητα των παραγόμενων πτητικών και το ποσοστό των υδρογονανθράκων χαμηλότερης μοριακής μάζας [45]. Η υδροπυρόλυση διαφέρει από την υδροαεριοποίηση (hydrogasification) του εξανθράκωματος και η μεγαλύτερη ποσότητα πτητικών που παράγονται αποδίδεται στην υδρογόνωση των κλασμάτων, η οποία είναι

αρκετή ώστε να τα σταθεροποιήσει πριν πολυμεριστούν και δημιουργήσουν εξανθράκωμα [7].

Η **ένυδρη πυρόλυση (Hydrous pyrolysis)** είναι η θερμική διάσπαση της βιομάζας σε νερό υψηλής θερμοκρασίας. Ως διαδικασία περιλαμβάνει δύο στάδια: το πρώτο λαμβάνει χώρα σε νερό θερμοκρασίας 200-300°C υπό πίεση, ενώ στο δεύτερο οι υδρογονάνθρακες που παράγονται διασπώνται σε ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες σε μια θερμοκρασία κοντά στους 500°C. Σημαντικό μειονέκτημα αυτής της διαδικασίας είναι η υψηλή περιεκτικότητα του παραγόμενου βιοελαίου σε υδρογόνο, σε αντίθεση με την υδροπυρόλυση, με τη οποία μπορεί να παραχθεί βιοέλαιο με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε υδρογόνο [7].

2.4 Τελικό προϊόν πυρόλυσης

Το προϊόν της πυρόλυσης εξαρτάται από τους εξής παράγοντες [7]:

- Τη σύσταση της βιομάζας
- Το σχεδιασμό της μονάδας πυρόλυσης
- Τον ρυθμό θέρμανσης
- Την τελική θερμοκρασία
- Τον χρόνο παραμονής στη ζώνη της αντίδρασης
- Την πίεση
- Την σύνθεση του αερίου σε συνθήκες περιβάλλοντος
- Την παρουσία μεταλλικών καταλυτών

Οι κυριότεροι από αυτούς τους παράγοντες εξετάζονται παρακάτω:

2.4.1 Επίδραση της σύστασης της βιομάζας

Η ανάλυση δεδομένων από θερμοβαρυμετρικές συσκευές (TGA), που αφορούν διάφορα είδη βιομάζας, δίνουν τα ακόλουθα θερμοκρασιακά εύρη για την εκκίνηση της πυρόλυσης για κάθε συστατικό [46]:

- Ημικυτταρίνη: 225 – 325 °C
- Κυτταρίνη: 325 – 375 °C
- Λιγνίνη: 250 – 500 °C

Όπως γίνεται αντιληπτό, τα τρία αυτά συστατικά δεν αποσυντίθεται την ίδια χρονική στιγμή. Η ημικυτταρίνη πυρολύεται πιο εύκολα από τα τρία και ακολουθούν η κυτταρίνη και η λιγνίνη. Το βιοέλαιο προκύπτει κυρίως από την κυτταρίνη, ενώ το εξανθράκωμα (bio-char) από την λιγνίνη, κάτι που αποδεικνύεται και από τη σύστασή του, η οποία είναι πολύ κοντά σε αυτή της λιγνίνης [44]. Η ημικυτταρίνη συνεισφέρει κυρίως στη δημιουργία των πτητικών, ενώ παράγει λιγότερες πίσσες και εξανθράκωμα από ότι η κυτταρίνη [37].

Η σύσταση, το μέγεθος, το σχήμα και η φυσική δομή της βιομάζας, επιδρούν στην πυρόλυσή της, μέσω της επίδρασής τους στον ρυθμό θέρμανσης. Όταν τα σωματίδια της βιομάζας έχουν μικρό μέγεθος, είναι πολύ πιο εύκολο να αποφευχθεί η δευτερογενής διάσπασή τους (secondary cracking), καθώς δραπετεύουν πιο εύκολα. Αυτό οδηγεί σε

μεγαλύτερη ποσότητα υγρού προϊόντος. Το αντίθετο συμβαίνει για βιομάζα που αποτελείται από μεγαλύτερα σωματίδια [7].

2.4.2 Επίδραση της θερμοκρασία πυρόλυσης

Κατά τη διεργασία της πυρόλυσης, τα σωματίδια του καυσίμου θερμαίνονται με έναν προκαθορισμένο ρυθμό από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος σε μία μέγιστη τελική θερμοκρασία, γνωστή και ως θερμοκρασία πυρόλυσης. Η θερμοκρασία αυτή επιδρά τόσο στη σύσταση όσο και στην ποσότητα του τελικού προϊόντος της διεργασίας.

Κρατώντας σταθερό το ρυθμό θέρμανσης και αυξάνοντας τη θερμοκρασία πυρόλυσης παρατηρείται μείωση της τελικής ποσότητας του εξανθρακώματος και αύξηση της ποσότητας του παραγόμενου βιοελαίου και των αερίων προϊόντων. Κυριότερη ωστόσο θεωρείται η επίδραση της θερμοκρασίας πυρόλυσης στην τελική ποσότητα εξανθρακώματος [47].

2.4.3 Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης

Ο ρυθμός θέρμανσης των σωματιδίων της βιομάζας επιδρά σημαντικά στην ποσότητα και τη σύσταση του τελικού προϊόντος. Οι αντιδράσεις πυρόλυσης συμβαίνουν σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, επομένως τα προϊόντα που σχηματίζονται νωρίς, υφίστανται περαιτέρω αποσύνθεση και μετασχηματισμό μέσω μια σειράς διαδοχικών αντιδράσεων. Η ακαριαία θέρμανση της βιομάζας τείνει να μειώσει αυτές τις δευτερογενείς αντιδράσεις, οδηγώντας έτσι στην αύξηση της παραγωγής των πτητικών και επομένως του υγρού προϊόντος και στη μείωση του παραγόμενου εξανθρακώματος.

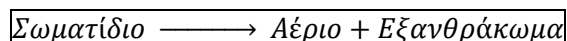
Ωστόσο ο ρυθμός θέρμανσης δεν καθορίζει από μόνος του το τελικό προϊόν. Αυτό συμβαίνει με τη συνδυασμένη επίδραση του ρυθμού θέρμανσης, της τελικής θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής. Συνοπτικά μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα για τη σχέση ρυθμού θέρμανσης – τελικού προϊόντος [48, 49]:

- Η παραγωγή υγρού προϊόντος ευνοείται από την πυρόλυση μικρών σωματιδίων, με υψηλό ρυθμό θέρμανσης σε μεσαίες τελικές θερμοκρασίες (450 – 600°C) και μικρό χρόνο παραμονής του αερίου.
- Η παραγωγή εξανθρακώματος ευνοείται από την πυρόλυση μεγαλύτερων σωματιδίων, με χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης σε χαμηλές τελικές θερμοκρασίες και μεγάλο χρόνο παραμονής του αερίου.
- Η παραγωγή αερίου προϊόντος ευνοείται από την πυρόλυση με χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης σε υψηλές τελικές θερμοκρασίες (700 – 900°C) και μεγάλο χρόνο παραμονής του αερίου.

3. ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

3.1 Εισαγωγή

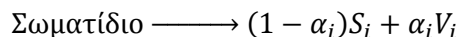
Η ταχύτητα της πυρόλυσης μικρών σε μέγεθος σωματιδίων εξαρτάται από τη χημική αντίδραση, με την έννοια της ταχύτητας με την οποία διασπάται η χημική δομή του υλικού, ώστε να σχηματιστούν αέρια προϊόντα. Η εξίσωση που χαρακτηρίζει αυτή τη διαδικασία έχει τη μορφή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1 [50].



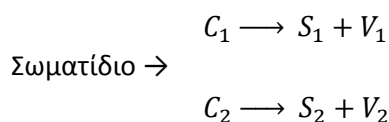
Σχήμα 3.1: Εξίσωση διάσπασης υλικού προς το σχηματισμό προϊόντων [50]

Τα πολυάριθμα μοντέλα πυρόλυσης λιγνοκυταρρινούχων καυσίμων μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κύριες κατηγορίες [51]:

- **Μοντέλα μονοβηματικής παγκόσμιας αντίδρασης (one step global reaction models).** Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, το υλικό αποσυντίθεται μέσω ενός βήματος και μετατρέπεται σε στερεό υπόλειμμα και σε πτητικά συστατικά. Γενικά, ο συγκεκριμένος τύπος μοντέλων βασίζεται σε εμπειρικές εκφράσεις των κινητικών φαινομένων και δεν περιγράφουν τα φυσικά και χημικά φαινόμενα που συμβαίνουν κατά την πυρόλυση [50]. Επίσης, δεν επιτρέπουν την πρόβλεψη της εξάρτησης της ποσότητας των προϊόντων από τις συνθήκες της αντίδρασης, καθώς ορίζεται ένας σταθερός λόγος πτητικών – εξανθρακώματος. Τα μοντέλα αυτά σε πολλές περιπτώσεις προσεγγίζουν πολύ ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα, ωστόσο ο σταθερός λόγος μάζας των προϊόντων που ορίζεται περιορίζει την χρησιμότητά τους [52]. Ακόμα δεν αναδεικνύουν τη σχέση μεταξύ της τελικής θερμοκρασίας πυρόλυσης και της απελευθέρωσης των πτητικών [50].
- **Μοντέλα πολλαπλών αντιδράσεων (multi-reaction models).** Σε αυτή την κατηγορία μοντέλων διακρίνονται δύο κύριες υποκατηγορίες, τα μοντέλα πολλαπλών ανταγωνιστικών αντιδράσεων και τα μοντέλα πολλαπλών παράλληλων αντιδράσεων. Σύμφωνα με το μοντέλο πολλαπλών ανταγωνιστικών αντιδράσεων η πυρόλυση πραγματοποιείται μέσω δύο ανταγωνιστικών αντιδράσεων ($i = 1,2$):



Όπου το α είναι το κλάσμα μετατροπής σύμφωνα με την αντίδραση i , το S είναι το εξανθράκωμα της i αντίδρασης και V η αντίστοιχη ποσότητα των πτητικών που εκλύθηκαν. Αντίθετα, σύμφωνα με το μοντέλο πολλαπλών παράλληλων αντιδράσεων, η πυρόλυση μπορεί να εκφραστεί ως το άθροισμα i αντιδράσεων που πραγματοποιούνται παράλληλα, αλλά είναι μεταξύ τους ανεξάρτητες. Για δύο αντιδράσεις ισχύει:



Όπου το C_i είναι το κλάσμα του αρχικού υλικού που παράγει εξανθράκωμα S_i και πτητικά V_i [50].

- **Ημι-παγκόσμια μοντέλα (semi-global models)**, όπου οι κινητικοί μηχανισμοί περιλαμβάνουν τόσο πρωτογενείς όσο και δευτερογενείς αντιδράσεις, με τα προϊόντα της πυρόλυσης να ανήκουν σε τρεις κατηγορίες (πίσσες, αέρια και εξανθράκωμα). Αυτή η τεχνική αποτελεί ένα επαρκές εργαλείο για το συσχετισμό και την αξιολόγηση κινητικών δεδομένων από διάφορους τύπους βιομάζας κάτω από παρόμοιες συνθήκες αντίδρασης, αλλά δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύγκριση δεδομένων θερμικής αποσύνθεσης που προέρχονται από αντιδράσεις που συμβαίνουν υπό διαφορετικές συνθήκες. Τα μοντέλα αυτά επιτρέπουν επίσης τη σύνδεση παραμέτρων φαινομένων μεταφοράς με τις δευτερογενείς αντιδράσεις αποσύνθεσης. Αυτή η διαδικασία έχει χρησιμοποιηθεί για την σωστή πρόβλεψη των τάσεων των τελικών προϊόντων, ως συνάρτηση του χρόνου παραμονής των πτητικών .
- Εκτός από τις τρεις παραπάνω κατηγορίες μοντέλων πυρόλυσης, αξίζει να αναφερθούμε και στις **ισομετατροπικές τεχνικές (isoconversional methods)**, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης. Οι μέθοδοι αυτοί δεν περιλαμβάνουν μοντέλο και βασίζονται στην υπόθεση ότι η κινητική της αντίδρασης δεν εξαρτάται από το ρυθμό θέρμανσης. Επομένως αυτές οι μέθοδοι λαμβάνουν υπόψη τους τη μετατροπή του υλικού σε προϊόντα ως μια μονοβηματική διεργασία [52].

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των ανεξαρτήτων παράλληλων αντιδράσεων (independent parallel reaction model – IPR) η οποία παρουσιάζεται στη συνέχεια μαζί με τις ισομετατροπικές τεχνικές.

3.2 Η έκφραση του Arrhenius για τη σταθερά του ρυθμού αντίδρασης και η σημασία των κινητικών παραμέτρων

Τα περισσότερα κινητικά μοντέλα χρησιμοποιούν την παρακάτω έκφραση που έχει εισαχθεί από τον Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

Όπου T είναι η απόλυτη θερμοκρασία, R η παγκόσμια σταθερά του αερίου, $k(T)$ η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης που εξαρτάται από τη θερμοκρασία, A ο συντελεστής συχνότητας ή προ-εκθετικός παράγοντας και E είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. Η κύρια εξάρτηση από τη θερμοκρασία στην εξίσωση του Arrhenius, προέρχεται από το εκθετικό της μέρος παρόλο που ο προεκθετικός παράγοντας A επίσης παρουσιάζει μια μικρή εξάρτηση από αυτή. Για ομογενής αντιδράσεις που συμπεριλαμβάνουν αέρια, η φυσική σημασία των παραμέτρων της εξίσωσης (A , E), μπορεί να εξηγηθεί μέσω της θεωρίας της μοριακής σύγκρουσης.

Η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να θεωρηθεί ως το ενεργειακό όριο που πρέπει να ξεπεραστεί, ώστε τα μόρια να έρθουν αρκετά κοντά και να αντιδράσουν σχηματίζοντας τα προϊόντα. Μόνο τα μόρια με αρκετή κινητική ενέργεια, μπορούν να ξεπεράσουν αυτό το ενεργειακό φράγμα και να αντιδράσουν. Εναλλακτικά, η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να περιγραφεί ως η διαφορά μεταξύ της μέσης ενέργειας των μορίων που αντιδρούν και της μέσης ενέργειας όλων των αντιδρώντων μορίων. Από την άλλη μεριά, ο συντελεστής

συχνότητας δίνει ένα μέτρο της συχνότητας, με την οποία συμβαίνουν όλες οι μοριακές συγκρούσεις ανεξαρτήτως του επιπέδου ενέργειάς τους. Σε ότι αφορά τον εκθετικό παράγοντα στην παραπάνω εξίσωση, αυτός μπορεί να θεωρηθεί ως το κλάσμα των συγκρούσεων που έχουν αρκετή κινητική ενέργεια ώστε να οδηγήσουν σε αντίδραση. Επομένως η σταθερά ρυθμού, $k(T)$, όντας το γινόμενο του συντελεστή συχνότητας και του εκθετικού παράγοντα $\exp(-E/RT)$, δίνει τη συχνότητα των επιτυχών συγκρούσεων [52].

3.3 Ισομετατροπικές τεχνικές

Λαμβάνοντας υπόψη μας ότι η θερμοκρασία είναι συνάρτηση του χρόνου και ότι αυξάνεται με ένα σταθερό ρυθμό θέρμανσης β , προκύπτει η ακόλουθη έκφραση:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (3.1)$$

Συνδυάζοντας την εξ. (3.1) με το ρυθμό αντίδρασης όπως εκφράζεται παρακάτω:

$$\frac{da}{dt} = k(T)f(a) \quad (3.2)$$

προκύπτει:

$$g(a) = \int_0^a \frac{da}{f(a)} = \int_0^T \frac{A}{\beta} e^{(-\frac{E}{RT})} dT = \frac{AE}{\beta R} \int_x^\infty u^{-2} e^{-u} du = \frac{AE}{\beta R} P(x) \quad (3.3)$$

όπου $x=E/RT$. Ο όρος $P(x)$ είναι το ολοκλήρωμα της θερμοκρασίας και δεν έχει αναλυτική μορφή. Επομένως η εξίσωση (3.3) μπορεί να λυθεί είτε με χρήση αριθμητικής ολοκλήρωσης, είτε με χρήση προσεγγίσεων, για τον υπολογισμό αυτού του σύνθετου ολοκληρώματος. Οι διαφορές μεταξύ των ποικίλων ισομετατροπικών μεθόδων έγκειται στο είδος της προσέγγισης που θα χρησιμοποιηθεί για την λύση αυτής της εξίσωσης [53].

3.3.1 Μοντέλο KAS (Kissinger – Akahira – Sunose model) για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης

Με την εισαγωγή της προσέγγισης:

$$P(x) = x^{-2} e^{-x} \quad (3.4)$$

στην εξίσωση (3.3) η σχέση μεταξύ του ρυθμού θέρμανσης και της θερμοκρασίας γίνεται:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AE}{Rg(a)}\right) - \frac{E}{R} T \quad (3.5)$$

Η κλίση της καμπύλης $\ln(\beta/T^2) - 1/T$ δίνει την ενέργεια ενεργοποίησης για συγκεκριμένη τιμή του ποσοστού μετατροπής. Εφαρμόζοντας την ίδια διαδικασία για όλο το εύρος της μετατροπής (0-1), προκύπτει η ενέργεια ενεργοποίησης για τα διάφορα στάδια της μετατροπής [53].

3.3.2 Μοντέλο OFW (Ozawa - Flynn - Wall model) για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης

Άλλη μια από τις πιο συνήθεις μεθόδους για τον υπολογισμό κινητικών παραμέτρων που βασίζονται σε θερμοβαρυμετρικές αναλύσεις είναι η μέθοδος OFW. Σε αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιείται μια συσχέτιση του ρυθμού θέρμανσης των δειγμάτων, της ενέργειας ενεργοποίησης και του αντίστροφου της θερμοκρασίας. Η απόκλιση αυτής της συσχέτισης βασίζεται στην προσέγγιση του Doyle:

$$\log(p(x)) \cong -2.315 + 0.457x \quad (3.6)$$

Η τελική μορφή της εξίσωσης της μεθόδου είναι:

$$\log\beta = \log\left(\frac{AE}{Rg(a)}\right) - 2.315 - 0.457\frac{E}{RT} \quad (3.7)$$

Είναι φανερό ότι η γραμμική απεικόνιση του $\log\beta$ συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας, επαρκεί για την εύρεση της ενέργειας ενεργοποίησης για κάθε βήμα της μετατροπής [53].

3.3.3 Μέθοδος Coats -Redfern για τον υπολογισμό του προ-εκθετικού παράγοντα

Από τη στιγμή που οι μέθοδοι KAS και OFW δίνουν μια ακριβή τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης, η μέθοδος Coats - Redfern χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του προ-εκθετικού παράγοντα και της τάξης της αντίδρασης, ενώ ταυτόχρονα ταιριάζει την εκτιμώμενη ενέργεια ενεργοποίησης με την τιμή που προέκυψε από τις προηγούμενες μεθόδους. Οι εξισώσεις της μεθόδου Coats - Redfern είναι οι ακόλουθες:

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-a)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}, \quad n = 1 \quad (3.8)$$

$$\ln\left[\frac{(1-a)^{1-n} - 1}{(n-1)T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}, \quad n \neq 1 \quad (3.9)$$

όπου n είναι η τάξη της αντίδρασης και β ο ρυθμός θέρμανσης. Η τάξη της αντίδρασης λειτουργεί ως παράμετρος που χρησιμοποιείται για το ταίριασμα της ενέργειας ενεργοποίησης με την τιμή που υπολογίστηκε με τις μεθόδους KAS και OFW και επομένως δεν έχει φυσική σημασία.

Η κλίση της καμπύλης του $\ln\left[\frac{-\ln(1-a)}{T^2}\right]$ ή του $\ln\left[\frac{(1-a)^{1-n}-1}{(n-1)T^2}\right]$ και της αντίστροφης θερμοκρασίας δίνουν το $-E/R$. Η τομή b είναι το $\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right]$ και υποθέτωντας ότι $2RT \ll E$, γίνεται $b = \ln(AR/\beta E)$ από όπου και προκύπτει το A [53].

3.4 Μοντέλο ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων (independent parallel reaction model -IPR)

Στην παρούσα εργασία, η κινητική ανάλυση της πυρόλυσης διαφόρων καυσίμων βιομάζας πραγματοποιείται με τη βοήθεια ενός μοντέλου πολλαπλών παράλληλων αντιδράσεων. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό πραγματοποιείται η ομαδοποίηση των αντιδράσεων και κάθε ομαδοποιημένο σύνολο περιγράφεται από μια συνολική αντίδραση πρώτης τάξης. Οι συνολικές αντιδράσεις είναι μεταξύ τους ανεξάρτητες και παράλληλες. Στην παρούσα εργασία θα χρησιμοποιηθούν τρεις ή τέσσερις αντιδράσεις, οι οποίες αντιστοιχούν στην θερμική διάσπαση των κυρίων συστατικών της βιομάζας, της ημικυτταρίνης, της κυτταρίνης και της λιγνίνης.

Το μοντέλο αυτό έχει χρησιμοποιηθεί και στο παρελθόν για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων μη – συμβατικών καυσίμων και κυρίως ειδών βιομάζας [51, 53-58]. Σύμφωνα με το μοντέλο, η πυρόλυση των υλικών αυτών πραγματοποιείται μέσω πολλαπλών και παραλλήλων αντιδράσεων πρώτης τάξεως, οι οποίες είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους και εκφράζονται από την παρακάτω εξίσωση [50]:

$$\frac{da}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(a) \quad (3.2)$$

- όπου :
- A = προ-εκθετικός παράγοντας (min^{-1})
 - E = Ενέργεια ενεργοποίησης (kJ mol^{-1})
 - R = παγκόσμια σταθερά των αερίων ($\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
 - T= θερμοκρασία (K)
 - f(a) = συνάρτηση του βαθμού μετατροπής α [$f(a) = 1-a$]

Όταν κατά τη θερμοσταθμική ανάλυση χρησιμοποιείται σταθερός ρυθμός θέρμανσης β (K min^{-1}), η παραπάνω εξίσωση παίρνει τη μορφή:

$$\int_0^a \frac{da}{1-a} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (3.10)$$

Με ολοκλήρωση της παραπάνω σχέσης προκύπτει:

$$-\ln(1-a) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = I \quad (3.11)$$

Ή αλλιώς:

$$\alpha = 1 - \exp[-I] \quad (3.12)$$

Η συνολική εξίσωση αποσύνθεσης του υλικού, εκφράζεται ως το άθροισμα των εξισώσεων των επιμέρους συστατικών. Η συνολική απώλεια βάρους για N αριθμό αντιδράσεων δίνεται από τον τύπο που ακολουθεί:

$$m = 1 - \sum_i \gamma_i \alpha_i, \quad i = 1, 2, 3 \dots, N \quad (3.13)$$

όπου, i οι αντιδράσεις που συμβαίνουν και γ_i η συμμετοχή του κάθε συστατικού στη συνολική απώλεια μάζας.

Ακόμα ο συνολικός ρυθμός ελάττωσης βάρους για N αντιδράσεις δίνεται από τον τύπο:

$$-\frac{dm}{dt} = \sum_i \gamma_i \frac{da_i}{dt} \quad (3.14)$$

Ο συντελεστής γ_i μας δίνει τη συμμετοχή του κάθε συστατικού στη συνολική απώλεια μάζας και περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\gamma_i = \frac{m_{0,i} - m_{\text{εξανθρ},i}}{m_0 - m_{\text{εξανθρ}}} \quad (3.15)$$

- Όπου:
- $m_{0,i}$ = αρχικό βάρος του συστατικού i (mg),
 - m_0 = αρχικό βάρος του δείγματος (mg),
 - $m_{\text{εξανθρ},i}$ = βάρος του εξανθρακώματος που προέρχεται από το συστατικό i (mg),
 - $m_{\text{εξανθρ}}$ = βάρος του τελικού εξανθρακώματος (mg)

3.4.1 Μέθοδος τοπική βελτιστοποίησης

Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, για τον υπολογισμό των κινητικών παραμέτρων χρησιμοποιείται το λογαριθμικό διάγραμμα του $\ln [-(dm/dt)/(m-m_{\text{εξανθρ}})]$ συναρτήσεως του $1/T$, το οποίο αποτελείται από μια ευθεία με κλίση $-E_i/R$ και αποτέμνουσα $\ln(A_i)$. Στη συνέχεια θεωρείται η θερμοκρασιακή περιοχή αποσύνθεσης του κάθε υλικού και προσδιορίζεται από το διάγραμμα η αρχική ενέργεια ενεργοποίησης και ο αρχικός προεκθετικός παράγοντας για κάθε αντίδραση. Το ποσοστό συμμετοχή του κάθε συστατικού στη έκλυση των πτητικών βρίσκεται από την εξίσωση:

$$m = 1 - \gamma_i a_i \quad (3.16)$$

και από την εξίσωση (3.12). Το ολοκλήρωμα της (3.12) μπορεί να υπολογιστεί με χρήση του κανόνα του τραπεζίου. Στη συνέχεια ακολουθεί η βελτιστοποίηση των σταθερών που υπολογίστηκαν, με ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης:

$$A.S. = \sum \left[\left(\frac{dm}{dt} \right)_{\text{πειρ}} - \left(\frac{dm}{dt} \right)_{\text{θεωρ}} \right] \quad (3.17)$$

Με αυτόν τον τρόπο υπολογίζονται οι βέλτιστες τιμές των A , E και γ για την κάθε μια από τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την πυρόλυση. Οι τιμές των κινητικών σταθερών της συνολικής αντίδρασης υπολογίζονται από το σταθμισμένο άθροισμα των κινητικών σταθερών των υποαντιδράσεων που την αποτελούν. Ωστόσο οι τιμές των παραμέτρων που υπολογίζονται με αυτή τη μέθοδο, δεν είναι οι βέλτιστες για την συνολική αντίδραση. Γι αυτό το λόγο επιλέχθηκε η χρήση μια μεθόδου ολικής βελτιστοποίησης για των υπολογισμό των κινητικών παραμέτρων, έτσι ώστε η καμπύλη πυρόλυσης των υλικών να αποδίδεται όσο το δυνατόν με μεγαλύτερη ακρίβεια.

3.4.2 Μέθοδος ολικής βελτιστοποίησης

Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει αναφορά στις εξισώσεις και στις παραμέτρους που αποτελούν το κινητικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Για κάθε αντίδραση, η εξαρτημένη μεταβλητή της είναι το διαφορικό του βαθμού μετατροπής, το οποίο εκφράζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{da[i,j]}{dt} = A[i] \exp\left[-\frac{E[i]}{R \cdot T[j]}\right] \cdot (1 - a[i,j]) \quad (3.18)$$

- όπου:
- i = αριθμός αντίδρασης,
 - j = αριθμός πειραματικού σημείου,
 - $a[i,j]$ = μητρώο του βαθμού μετατροπής της i αντίδρασης κατά το πειραματικό σημείο j (mg),
 - $T[j]$ = διάνυσμα στήλη της θερμοκρασίας κατά το πειραματικό σημείο j ,
 - $E[j]$ = διάνυσμα γραμμή της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης i (kJ mol^{-1}),
 - $A[i]$ = διάνυσμα γραμμή του προ-εκθετικού παράγοντα της αντίδρασης i (min^{-1}).

Η εξίσωση (3.18) πολλαπλασιάζεται με το διαφορικό dt/dT και έχοντας ρυθμό θέρμανσης β σταθερό προκύπτει:

$$a[i,j] = 1 - \exp\left(-\frac{A[i]}{\beta} \int_{T[1]}^{T[j]} \exp[-E[i]/(R \cdot T[j])]\right) \quad (3.19)$$

όπου $T[1]$ η θερμοκρασία έναρξης της αντίδρασης i .

Ωστόσο το ολοκλήρωμα που περιέχεται στην εξίσωση (3.19) δεν είναι δυνατόν να επιλυθεί αναλυτικά. Επομένως είναι αναγκαία η χρήση προσεγγίσεων ή μεθόδων αριθμητικής ανάλυσης για την επίλυσή του. Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας, επιχειρήθηκε η επίλυση του ολοκληρώματος αυτού με τρεις διαφορετικούς τρόπους: με χρήση της έκφρασης Hastings, της μεθόδου των Junmeng, Fang, Weiming και Fusheng και της μεθόδου Simpson 1/3. Τελικά επιλέχθηκε η χρήση της έκφρασης Hastings. Οι μέθοδοι αυτοί παρουσιάζονται στη συνέχεια:

Μέθοδος Hastings

Για το εκθετικό ολοκλήρωμα ισχύει η εξίσωση της γενικής μορφής:

$$\int \exp\left(-\frac{\sigma\alpha\theta.}{x}\right) = x \cdot \exp\left(-\frac{\sigma\alpha\theta.}{x}\right) + \sigma\alpha\theta. \cdot E_1\left(\frac{\sigma\alpha\theta.}{x}\right) \quad (3.20)$$

όπου:

$$E_1(x) = \int_1^{\infty} \frac{\exp(-z \cdot x)}{z} dz \quad (3.21)$$

Για τιμές του x μεγαλύτερες ή ίσες της μονάδας ($x \geq 1$), ισχύει η έκφραση του Hastings για το $E_1(x)$, η οποία είναι:

$$x \cdot \exp(x) \cdot E_1(x) = \frac{x^4 + f_1 \cdot x^3 + f_2 \cdot x^2 + f_3 \cdot x + f_4}{x^4 + g_1 \cdot x^3 + g_2 \cdot x^2 + g_3 \cdot x + g_4} \quad (3.22)$$

όπου $x = E/RT$ και οι τιμές των σταθερών f και g λαμβάνονται από τη βιβλιογραφία:

$f_1 = 8.5733287401$ $f_2 = 18.0590169730$ $f_3 = 8.6347608925$ $f_4 = 0.2677737343$ $g_1 = 9.5733223454$ $g_2 = 25.6329561486$ $g_3 = 21.0996530827$ $g_4 = 3.9584969228$

Με τη χρησιμοποίηση της εξίσωσης (3.22) οι υπολογισμοί απλοποιούνται αρκετά. Στην περίπτωση που ο περιορισμός για τον λόγο E/RT δεν ικανοποιείται, δηλαδή αν είναι μικρότερος της μονάδας, χρησιμοποιούνται πολύπλοκες σειρές πολυωνυμικών εξισώσεων. Ωστόσο στην παρούσα εργασία ο λόγος E/RT δεν πήρε ποτέ τιμές μεγαλύτερες της μονάδας. Επιπλέον για υψηλές τιμές του λόγου E/RT , έχει βρεθεί ότι η $E_1(x)$ προσεγγίζεται ικανοποιητικά και χωρίς να έχει μικρότερη ακρίβεια από την εξίσωση $\exp(-x)/x$ [50].

Βελτιωμένη έκδοση της προσέγγισης των Junmeng-Fang-Weiming-Fusheng

Το ολοκλήρωμα της θερμοκρασίας μπορεί να γραφτεί και με τον παρακάτω τρόπο:

$$\int_0^T e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} dT = \frac{RT^2}{E} e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} h(x) \quad (3.23)$$

όπου:

$$x = \frac{E}{RT}$$

$$h(x) = x^2 e^x \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx \quad (3.24)$$

Για τον υπολογισμό της $h(x)$ χρησιμοποιείται η ακόλουθη προσέγγιση, όπως αυτή διατυπώθηκε από τους Junmeng και Liu [2007] [59]:

$$h_1(x) = \frac{p_1 \cdot x + p_2 \cdot \ln x + p_3}{x + p_4 \cdot \ln x + p_5} \quad (3.25)$$

όπου:

$p_1 = 0.999940083636437$ $p_2 = 0.278603058646963$ $p_3 = 0.367233903690375$ $p_4 = 0.264770161932887$ $p_5 = 2.4383269069336$
--

Μέθοδος Simpson 1/3

Η Simpson 1/3 είναι μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους αριθμητικής ολοκλήρωσης λόγω της απλής εφαρμογής της. Ωστόσο στην παρούσα εργασία, λόγω της μη ύπαρξης των σταθερών υποδιαστημάτων που απαιτούνται για την εφαρμογή της, τα

υποδιαστήματα πρέπει να οριστούν για κάθε τιμή της θερμοκρασίας. Επομένως με χρήση κώδικα, γίνεται η επιλογή των υποδιαστημάτων στα οποία θα χωριστεί η περιοχή ολοκλήρωσης και για τις αντίστοιχες τιμές της θερμοκρασίας T, υπολογίζεται η τιμή της προς ολοκλήρωση συνάρτησης. Σε αυτό το σημείο υπενθυμίζεται η έκφραση της μεθόδου Simpson 1/3 :

$$I = (b - a) \frac{f(x_0) + f(x_n) + 4 \sum_{i=1,3,5}^{n-1} f(x_i) + 2 \sum_{i=2,4,6}^{n-2} f(x_i)}{3n} \quad (3.26)$$

όπου $f(x) = \exp(-E/RT)$.

Έχοντας πλέον υπολογίσει το ολοκλήρωμα της (3.19), η διαδικασία συνεχίζεται με τον υπολογισμό του συνολικού ρυθμού ελάττωσης βάρους για τις n αντιδράσεις και για k πειραματικά σημεία, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$\left(-\frac{dm[j]}{dt}\right)_{υπολογ} = \sum_{i=1}^n \gamma_i \frac{da[i,j]}{dt} \quad (3.27)$$

όπου: - γ_i = το διάνυσμα γραμμής της συμμετοχής της αντίδρασης i στην απώλεια μάζας
 - $(-dm[j]/dt)_{υπολογ}$ = το διάνυσμα k-στηλών του συνολικού ρυθμού μεταβολής του βάρους που υπολογίστηκε

Ανάλογα με τον αριθμό των αντιδράσεων (n), ο υπολογισμός των τιμών των κινητικών σταθερών αποτελεί ένα πρόβλημα με 3·n μεταβλητές, του οποίου γίνεται προσπάθεια επίλυσης με τέτοιο τρόπο, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η παρακάτω αντικειμενική συνάρτηση, η οποία εκφράζει το τετράγωνο της διαφοράς μεταξύ του διανύσματος των πειραματικών και των υπολογισθέντων τιμών:

$$(A. \Sigma) = \sum_{j=1}^K \left[\left(-\frac{dm[j]}{dt}\right)_{πειρ} - \left(-\frac{dm[j]}{dt}\right)_{θεωρητ} \right]^2 \quad (3.28)$$

όπου το κλάσμα $\left(-\frac{dm[j]}{dt}\right)_{πειρ}$ είναι το πειραματικό διάνυσμα k-στηλών του συνολικού ρυθμού μεταβολής του βάρους.

Η αντικειμενική συνάρτηση χρησιμοποιείται και για τον καθορισμό της απόκλισης μεταξύ της υπολογισθείσας και της πειραματικής καμπύλης των σημείων. Πέραν της αντικειμενικής συνάρτησης, βασική παράμετρος της απόκλισης είναι η μέγιστη τιμή του ρυθμού ελάττωσης βάρους της πειραματικής καμπύλης. Η εξίσωση για τον υπολογισμό της απόκλισης αυτής έχει τη μορφή:

$$\text{Απόκλιση}(\%) = \frac{100}{\max \left[\left(-\frac{dm[j]}{dt}\right)_{πειραμ} \right]} \cdot \sqrt{\frac{(A. \Sigma)}{(k - 3n)}} \quad (3.29)$$

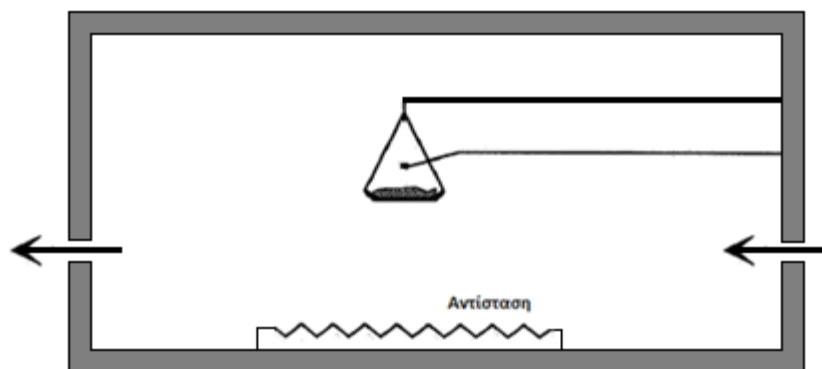
4. Πειραματικές τεχνικές κινητικής ανάλυσης

Μεγάλο εύρος πειραματικών τεχνικών χρησιμοποιούνται για την μελέτη της πυρόλυσης. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες τεχνικές για τη μελέτη της συγκεκριμένης διεργασίας είναι οι εξής: η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA), η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και η διαφορική θερμιδομέτρηση (DSC), ο μηχανισμός θερμαινόμενου πλέγματος και οι προηγμένες μέθοδοι ανάλυσης αερίου [58]. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) έξι καυσίμων βιομάζας (γιγαντιαίο καλάμι, υπολείμματα καρπών ρετινολαδιάς, υπολείμματα καρπών γιατρόφας, πυρηνόξυλο, switchgrass και υπολείμματα καρπών ηλίανθου), σε ρυθμούς θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Τα αποτελέσματα της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης παρουσιάζονται μαζί με τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης που πραγματοποιήθηκε στο Κεφάλαιο 6. Στην ενότητα αυτή θα παρουσιαστούν η τεχνική της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης, καθώς και άλλες πειραματικές τεχνικές κινητικής ανάλυσης.

Θερμοβαρυμετρική (ή θερμοσταθμική) ανάλυση (TGA):

Η συσκευή θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης είναι ένα αυτοματοποιημένο όργανο το οποίο συλλέγει συνεχώς δεδομένα την απώλεια μάζας του δείγματος συναρτήσει είτε της θερμοκρασίας είτε του χρόνου, ενώ το δείγμα θερμαίνεται με έναν προκαθορισμένο ρυθμό. Οι βασικές απαιτήσεις για την πραγματοποίηση μιας τέτοιας ανάλυσης είναι ένας θερμοζυγός ακριβείας και ένας φούρνος, ο οποίος να μπορεί να προγραμματιστεί έτσι, ώστε είτε να διατηρεί σταθερή θερμοκρασία (ισοθερμική ή στατική), είτε να προκαλεί γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας, ή και έναν συνδυασμό των δύο παραπάνω. Τα αποτελέσματα μιας θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης μπορούν να παρουσιαστούν ως καμπύλη μάζας – θερμοκρασίας. Επίσης τα αποτελέσματα μπορούν να απεικονιστούν και από μια καμπύλη του ρυθμού μεταβολής της μάζας ως προς την θερμοκρασία ή τον χρόνο, η οποία ονομάζεται διαφορική θερμοβαρυμετρική καμπύλη (DTG curve). Από τη στιγμή που η μάζα του δείγματος καταγράφεται συνεχώς, η πραγματική θερμοκρασία του δείγματος καταγράφεται από ένα θερμοστοιχείο το οποίο βρίσκεται κοντά στο δείγμα. Ωστόσο ακόμα και για ένα καλά ρυθμισμένο όργανο, η καταγραφόμενη θερμοκρασία, συχνά υπολείπεται ή προπορεύεται της πραγματικής θερμοκρασίας του δείγματος. Άλλοι παράγοντες που δύναται να επηρεάσουν τα δεδομένα που εξάγει η συσκευή TGA είναι: ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας, η πίεση, η ταχύτητα της ροής του αερίου εκκαθάρισης, τα χαρακτηριστικά του δοχείου στο οποίο τοποθετείται το δείγμα καθώς και το μέγεθος και η πυκνότητα του δείγματος [58]. Η τυπική διάταξη που χρησιμοποιείται για την εφαρμογή της μεθόδου παρουσιάζεται στο σχήμα 3.1

Εικόνα 4.1: Τυπική διάταξη μηχανισμού μέτρησης απώλειας βάρους υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου

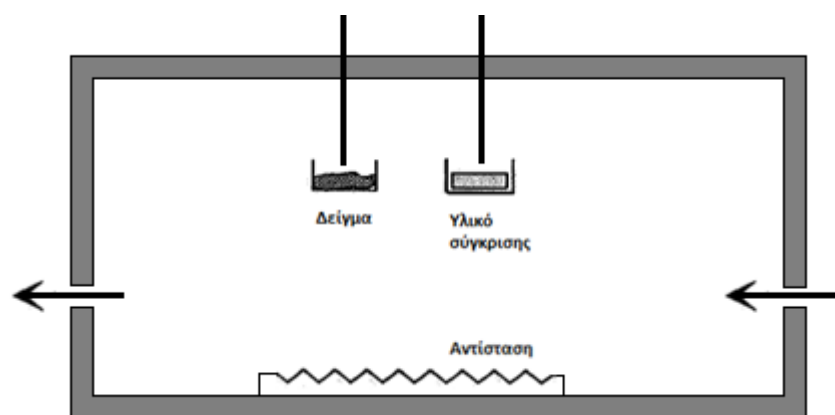


Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA)

Η διαφορική θερμική ανάλυση είναι μια μέθοδος στην οποία η θερμοκρασία ενός δείγματος συγκρίνεται με τη θερμοκρασία ενός θερμικά αδρανούς υλικού. Η θερμοκρασιακή διαφορά καταγράφεται ως μια συνάρτηση της θερμοκρασίας που μετριέται στον φούρνο, ο οποίος θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό. Οι αλλαγές στην θερμοκρασία του δείγματος οφείλονται σε ενδόθερμες ή εξώθερμες ενθαλπικές μεταβολές ή αντιδράσεις, όπως αυτές που γίνονται κατά τις αντιδράσεις εξάτμισης, συμπύκνωσης και αποσύνθεσης. Επομένως, η διαφορική θερμική ανάλυση δίνει μια ποιοτική μέτρηση του ίχνους και του μεγέθους της απορρόφησης ή της εξέλιξης της ενέργειας.

Οι πλέον κρίσιμες μεταβλητές στη διαφορική θερμική ανάλυση, σχετίζονται με το μέγεθος και τη μορφή του δείγματος και του υλικού αναφοράς. Το δείγμα πρέπει να είναι αρκετά μικρό ώστε οι επιδράσεις των θερμοκρασιακών κλίσεων μέσα σε αυτό να μπορούν να αμεληθούν. Σε ότι αφορά το βέλτιστο υλικό αναφοράς, αυτό θα πρέπει να έχει θερμικά χαρακτηριστικά παρόμοια με αυτά του δείγματος, να μην υφίσταται σημαντικές θερμικές μεταβολές, να μην αντιδρά με το δείγμα και να έχει ομοιόμορφο πορώδες [58]. Μια τυπική διάταξη διαφορικής θερμικής ανάλυσης απεικονίζεται στο σχήμα που ακολουθεί:

Σχήμα 4.2: Τυπική διάταξη διαφορικής θερμικής ανάλυσης



Διαφορική θερμιδομέτρηση (DSC)

Έχουν αναπτυχθεί τουλάχιστον δύο τύποι οργάνων διαφορικής θερμιδομέτρησης, οι οποίοι βασίζονται σε εντελώς διαφορετικό σχεδιασμό: ο διαφορικός θερμιδομετρητής με ροή θερμότητας (heat flux DSC), που είναι ουσιαστικά μια συσκευή διαφορικής θερμικής ανάλυσης και ο διαφορικός θερμιδομετρητής ανταπόδοσης ενέργειας (power compensation DSC). Σε ότι αφορά το δεύτερο, το κυρίως λειτουργικό του μέρος αποτελείται από τη θέση του δείγματος και του υλικού αναφοράς, με το καθένα να έχει μια ανεξάρτητη ελεγχόμενη πλατινένια αντίσταση θερμότητας ενσωματωμένη στη βάση του. Η κύρια αρχή λειτουργίας του διαφορικού θερμιδομετρητή είναι η διατήρηση και των δύο υλικών και των βάσεων τους στην ίδια θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της ανάλυσης προσδίδοντας ή αφαιρώντας θερμότητα από το δείγμα. Έτσι λαμβάνεται ως έξοδος η διαφορά στην ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται ώστε να διατηρηθούν τα δύο υλικά στην ίδια θερμοκρασία. Η μέθοδος αυτή δίνει πιο ποιοτικές πληροφορίες σχετικά με τις αλλαγές στην ενθαλπία σε σύγκριση με τη διαφορική θερμική ανάλυση [58].

Προηγμένες μέθοδοι ανάλυσης αερίου (EGA)

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό προσδιορισμό των αερίων που παράγονται κατά τη διαδικασία της διάσπασης. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους όπως η TGA ή η DSC, επιτρέποντας έτσι την ύπαρξη και ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης. Η ανάλυση των αερίων γίνεται είτε συνεχώς είτε με διακοπές, με χρήση διάφορων αναλυτικών τεχνικών όπως η χρωματογραφία αερίων (GC), η χρωματογραφία υγρών υψηλής απόδοσης (HPLC), η φασματομέτρηση μάζας (MS) και η υπέρυθη φασματομέτρηση (IR). Μερικές φορές είναι δύσκολο να μετρηθούν προϊόντα υψηλού μοριακού βάρους, γνωστά ως πίσσες, καθώς υπάρχουν αποθέσεις στις συσκευές. Αν η γραμμή μεταφοράς είναι πολύ θερμή, θα συμβούν δευτερογενείς αντιδράσεις. Αν η γραμμή μεταφοράς δεν θερμανθεί αρκετά, οι πίσσες δεν θα φτάσουν στον αναλυτή [58].

Μηχανισμός θερμαινόμενου πλέγματος

Ο μηχανισμός θερμαινόμενου πλέγματος είναι μια συσκευή η οποία αναπτύχθηκε για τη μελέτη της αποπτητικοποίησης του άνθρακα, σε πολύ υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης (100-100000°C/s). Το δείγμα τοποθετείται σε ένα συρμάτινο παραπέτασμα που θερμαίνεται σε μια προκαθορισμένη θερμοκρασία με συνεχές ή εναλλασσόμενο ρεύμα. Η απώλεια μάζας μετριέται ζυγίζοντας το δείγμα πριν και μετά το πείραμα. Σε συνδυασμό με τη μέθοδο EGA, ο μηχανισμός αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της σύνθεσης των προϊόντων, αλλά και της απόδοσης των κοκ, των αερίων και της πίσσας ως συνάρτηση της τελικής θερμοκρασίας του δείγματος, του ρυθμού θέρμανσης και του χρόνου παραμονής [58].

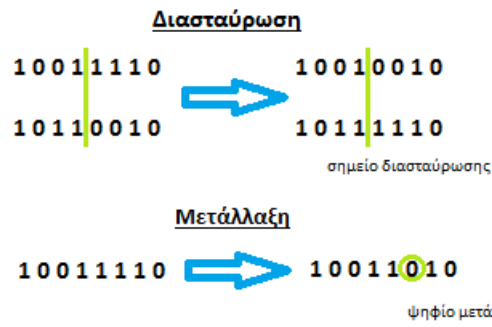
5 Επίλυση

5.1 Λογισμικό βελτιστοποίησης (EASY)

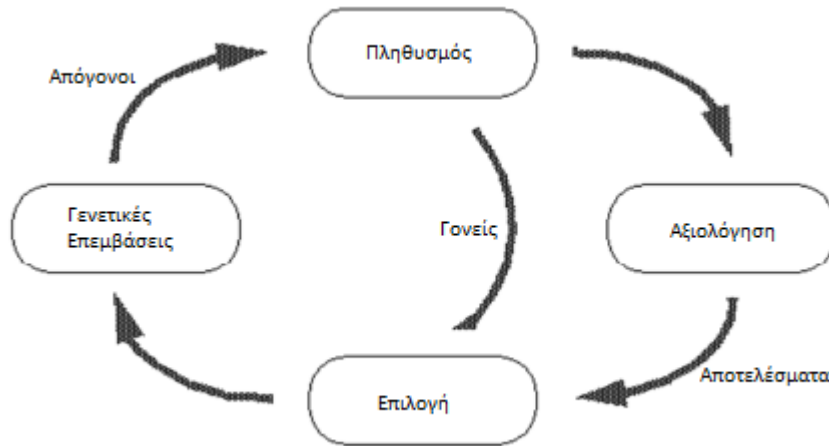
Το υπολογιστικό πρόγραμμα EASY είναι μια πλατφόρμα βελτιστοποίησης γενικού σκοπού, η οποία αναπτύχθηκε στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο από το εργαστήριο Θερμικών Στροβιλομηχανών. Υποστηρίζει την επίλυση προβλημάτων βελτιστοποίησης, με ένα ή περισσότερα αντικείμενα και με ή χωρίς περιορισμούς. Επίσης προσφέρει μια ποικιλία εργαλείων βελτιστοποίησης, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ξεχωριστά, είτε σε συνδυασμούς, με στόχο τη μείωση του υπολογιστικού κόστους. Γενικά, η μέθοδος των εξελικτικών αλγορίθμων δεν είναι η μόνη μέθοδος που χρησιμοποιεί, καθώς υποστηρίζει και στοχαστικές και ντετερμινιστικές μεθόδους, καθώς και κάποια υβρίδια των παραπάνω. Ακόμα, το EASY μπορεί να λειτουργήσει σε περιβάλλον παράλληλης επεξεργασίας (παράλληλες ταυτόχρονες αξιολογήσεις σε διασυνδεδεμένους επεξεργαστές) και να αναγνωρίσει υπολογιστικά πλέγματα χρησιμοποιώντας την βιβλιοθήκη DRMAA.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την επίλυση προβλημάτων βελτιστοποίησης με το EASY, είναι η ύπαρξη ενός λογισμικού ανάλυσης, το οποίο θα αξιολογεί τις υποψήφιες λύσεις και θα ποσοτικοποιεί τις τιμές των αντικειμενικών συναρτήσεων και των περιορισμών. Όπως συμβαίνει για όλα τα εργαλεία γενικού σκοπού, το λογισμικό αξιολόγησης παρέχεται και συνδέεται με το EASY από τον χρήστη. Τέλος, ο πυρήνας του λογισμικού είναι γραμμένος σε C++ για μέγιστη απόδοση, ενώ το γραφικό περιβάλλον χρήστη γράφτηκε σε Java ώστε να εξασφαλιστεί η φορητότητα [60].

Ο εξελικτικός αλγόριθμος αρχικοποιεί τον πληθυσμό του σε τυχαίες ή μη τιμές. Στη συνέχεια ακολουθεί η αξιολόγηση του πληθυσμού, αποδίδοντας αντίστοιχες τιμές ποιότητας (fitness) σε κάθε άτομο (λύση - χρωμόσωμα) του πληθυσμού. Η αξιολόγηση γίνεται βάση της αντικειμενικής συνάρτησης που έχει ορίσει ο χρήστης. Το επόμενο στάδιο είναι η δημιουργία των απογόνων, οι οποίοι προκύπτουν είτε από διασταύρωση, είτε από μετάλλαξη των γονέων, οι οποίοι προκύπτουν από τη διαδικασία της επιλογής με τον μηχανισμό της ρουλέτας. Κάθε άτομο – χρωμόσωμα αποτελείται από διάφορα στοιχεία, τα οποία ονομάζονται γονίδια. Η διασταύρωση είναι η διαδικασία με την οποία συνδυάζονται τα στοιχεία των χρωμοσωμάτων των γονέων, για τη δημιουργία απογόνων με την ανταλλαγή αντίστοιχων κομματιών από τους γονείς, ενώ με τη μετάλλαξη αλλάζουν αυθαίρετα ένα ή περισσότερα γονίδια ενός συγκεκριμένου χρωμοσώματος. Στην εικόνα 5.1 δίνεται ένα παράδειγμα σε δυαδική κωδικοποίηση για το πως λειτουργούν οι διαδικασίες της διασταύρωσης και της μετάλλαξης. Ακολουθεί η χρήση της αντικειμενικής συνάρτησης για την αξιολόγηση των απογόνων και τελικά η επιλογή των ατόμων που θα επιβιώσουν στην επόμενη γενιά. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται εξελικτικός κύκλος και παρουσιάζεται σχηματικά στο σχήμα 5.1 [61].



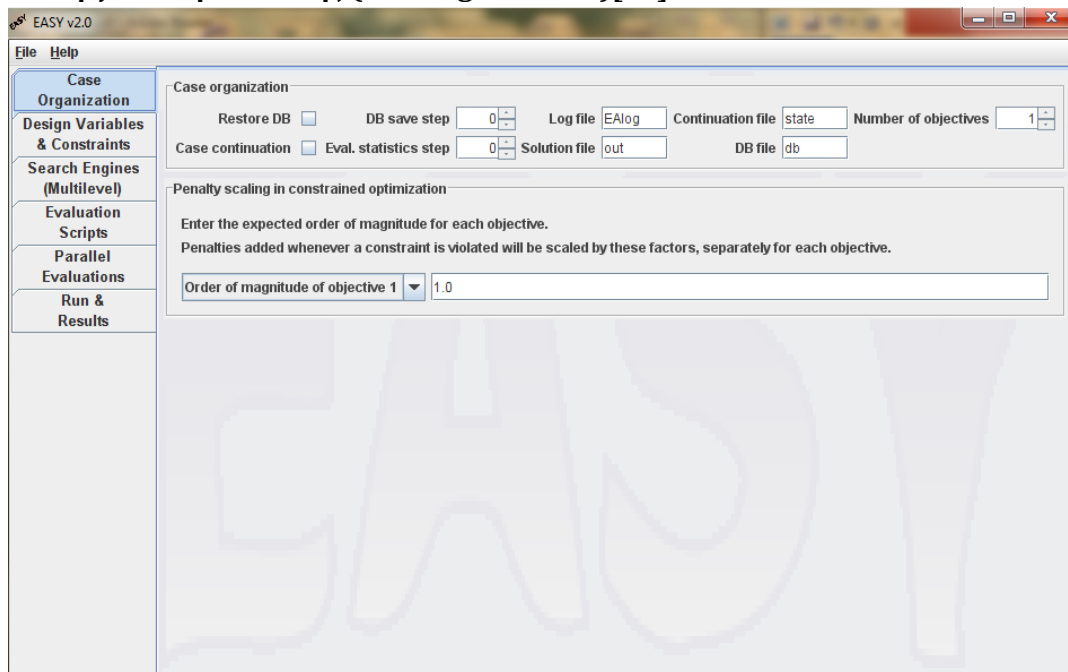
Εικόνα 5.1: Παράδειγμα των διαδικασιών διασταύρωσης και μετάλλαξης [61]



Σχήμα 5.1: Ο βασικός εξελικτικός κύκλος [61]

Στη συνέχεια ακολουθεί μια παρουσίαση των ρυθμίσεων των παραμέτρων βελτιστοποίησης του EASY, όπως αυτές έγιναν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

5.1 Οργάνωση υπόθεσης (case organization)[60]

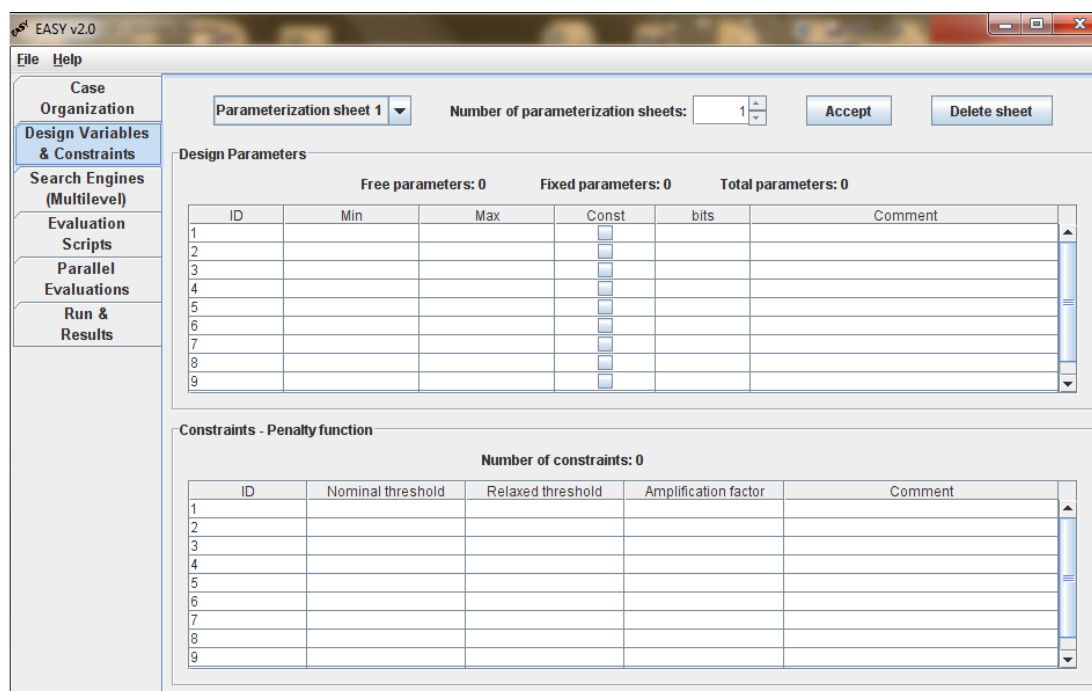


Εικόνα 5.2: Καρτέλα οργάνωσης υπόθεσης λογισμικού EASY

- Επαναφορά βάσης δεδομένων (Restore DB):
 Επιλέγοντας την επαναφορά βάσης δεδομένων εισάγεται στη νέα εκτέλεση, μια υπάρχουσα βάση δεδομένων που περιέχει τα αποτελέσματα της προηγούμενης αναζήτησης. Ο σκοπός της διατήρησης της βάσης δεδομένων λύσεων που έχουν αξιολογηθεί αμέσως πριν, είναι διττός: Πρώτον, αποφεύγεται η επαναξιολόγηση πιθανών λύσεων στην επόμενη εκτέλεση, κάτι που οδηγεί σε εξοικονόμηση στον αριθμό αξιολογήσεων που απαιτείται και σε κέρδος του υπολογιστικού κόστους, ιδίως αν το εργαλείο αξιολόγησης απαιτεί αρκετό χρόνο. Δεύτερον, η ίδια βάση δεδομένων χρησιμοποιείται για την «προπόνηση» (training) των μεταμοντέλων, στα πλαίσια της λειτουργίας των εξελικτικών αλγορίθμων βοηθούμενων από μεταμοντέλα (Metamodel Assisted Evolutionary Algorithm – MAEA).
- Συνέχιση Υπόθεσης (Case continuation):
 Η επιλογή αυτή δίνει τη δυνατότητα να συνεχιστεί σαν να μη σταμάτησε ποτέ η προηγούμενη εκτέλεση, ωστόσο αποδίδει παρόμοια αποτελέσματα και σύγκλιση. Επομένως εάν η λύση συγκλίνει στην πρώτη εκτέλεση, δεν έχει χρησιμότητα η επιλογή συνέχισης της υπόθεσης. Απαραίτητη είναι η ύπαρξη μιας βάσης δεδομένων και των αρχείων κατάστασης της εκτέλεσης από το οποίο θα συνεχιστεί η διαδικασία.
- Βήμα αποθήκευσης βάσης δεδομένων (DB save step):
 Εδώ απαιτείται η εισαγωγή του αριθμού των γενεών μετά το πέρας των οποίων θα αποθηκεύεται η τρέχουσα βάση δεδομένων.
- Βήμα στατιστικών αξιολόγησης (Evaluator statistics step):
 Σε αυτό το πεδίο εισάγεται η τιμή του βήματος (αριθμός γενεών), για την απόδοση στον χρήστη, στατιστικών του αξιολογητή που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε επίπεδο βελτιστοποίησης. Με την εισαγωγή της τιμής μηδέν τα στατιστικά αυτά παραλείπονται.
- Αρχείο καταγραφής (Log file):
 Εισαγωγή του ονόματος του αρχείου στο οποίο θα αποθηκεύονται όλες οι στατιστικές πληροφορίες σχετικές με την εξελικτική διαδικασία.
- Αρχείο λύσης (Solution file):
 Εισαγωγή του ονόματος του αρχείου όπου αποθηκεύεται η βέλτιστη λύση.
- Αρχείο συνέχισης (Continuation file):
 Εισαγωγή του ονόματος του αρχείου στο οποίο θα αποθηκεύεται η κατάσταση του EASY, ώστε να συνεχιστεί αργότερα η διαδικασία από αυτό το σημείο.

- Αρχείο βάσης δεδομένων (DB file):
Εισαγωγή του ονόματος του αρχείου της υπάρχουσας βάσης δεδομένων (εάν υπάρχει), ή της νέας βάσης δεδομένων που θα δημιουργηθεί κατά τη διάρκεια αυτής της εκτέλεσης.
- Αριθμός αντικειμένων (Number of objectives):
Εισαγωγή του αριθμού των προς ελαχιστοποίηση κριτηρίων. Σε αυτό το σημείο οφείλει να σημειωθεί ότι το EASY χειρίζεται μόνο προβλήματα ελαχιστοποίησης. Οποιοδήποτε πρόβλημα μεγιστοποίησης, πρέπει να αναχθεί σε ελαχιστοποίηση από τον χρήστη. Στην παρούσα εργασία στόχος ήταν η ελαχιστοποίηση της τιμής της σχέσης 3.28, επομένως στο συγκεκριμένο κουτί εισήχθη η τιμή 1.
- Τάξη μεγέθους του αντικειμένου (Order of magnitude of objective):
Εδώ εισάγεται η τάξη μεγέθους για κάθε αντικείμενο. Αυτή είναι μια πρόβλεψη που μπορεί να γίνει από τον χρήστη. Οι τιμές που εισάγονται σε αυτό το πεδίο χρησιμοποιούνται για τον ορισμό της αντικειμενικής συνάρτησης - με ποινή σε περίπτωση που παραβιαστεί κάποιος περιορισμός. Στην προκειμένη περίπτωση δεν ορίστηκαν περιορισμοί μέσω του EASY, επομένως σε αυτό το κουτί δόθηκε η τιμή 1.

5.2 Μεταβλητές σχεδίασης και περιορισμοί (Design variables and constraints)[60]



Εικόνα 5.3: Καρτέλα μεταβλητών σχεδίασης και περιορισμών

Στην καρτέλα αυτή ορίζονται όλα τα δεδομένα που σχετίζονται με τις μεταβλητές σχεδίασης και τους περιορισμούς του προβλήματος. Ο χρήστης οφείλει να ορίσει έναν αριθμό παραμετρικών ρυθμίσεων για κάθε επίπεδο βελτιστοποίησης. Οι στήλες που περιέχονται στον πρώτο πίνακα, εξηγούνται παρακάτω.

- ID
Σε κάθε παράμετρο σχεδίασης δίνεται αυτόματα ένας σειριακός αριθμός.
- Min (ελάχιστο)
Η ελάχιστη επιτρεπτή τιμή (κάτω όριο) για αυτή την παράμετρο.
- Max (μέγιστο)
Η μέγιστη επιτρεπτή τιμή (άνω όριο) για αυτή την παράμετρο.
- Const (Constant – σταθερά)
Η δυνατότητα αυτής της επιλογής προσφέρει ευελιξία στο στήσιμο του προβλήματος. Ορίζοντας μια μεταβλητή ως σταθερά, ουσιαστικά δεν της επιτρέπεται να αλλάξει τιμή κατά τη διάρκεια της βελτιστοποίησης. Αυτός είναι ένας εύκολος τρόπος να ορίσουμε μια σταθερά, χωρίς να αλλάξουμε κάτι στο εργαλείο αξιολόγησης. Επίσης διευκολύνει ιδιαίτερα την διεξαγωγή αναλύσεων ευαισθησίας.
- Bits:
Εδώ γίνεται η εισαγωγή του αριθμού των bits για κάθε μεταβλητή. Σε περίπτωση που η μεταβλητή δεν είναι ελεύθερη, η τιμή των bits πρέπει να είναι μηδέν. Σε περίπτωση που στον εξελικτικό αλγόριθμο δεν χρησιμοποιείται δυαδική κωδικοποίηση, αλλά πραγματική, οποιαδήποτε μη – μηδενική τιμή έχει ακριβώς το ίδιο νόημα, ότι αυτή η μεταβλητή μπορεί να αλλάξει κατά την αξιολόγηση.

Ο δεύτερος πίνακας σε αυτή την καρτέλα, συμπληρώνεται μόνο εάν το πρόβλημα προς επίλυση περιέχει περιορισμούς. Το EASY μπορεί να διαχειριστεί μόνο περιορισμούς της μορφής $C_i(\text{μεταβλητή σχεδίασης}) \leq C_{\text{όριο},i}$, όπου η τιμή του $C_{\text{όριο},i}$ ορίζεται από τον χρήστη. Οποιοδήποτε περιορισμοί με την αντίθετη ανισότητα ή με ισότητα πρέπει να αναχθούν στην παραπάνω μορφή. Οι στήλες που περιέχονται στον πίνακα αυτό παρουσιάζονται στη συνέχεια.

- Ονομαστικό όριο (nominal threshold):
Εδώ γίνεται η εισαγωγή της μέγιστης τιμής $C_{\text{όριο},i}$ που μπορεί να πάρει η κάθε μεταβλητή. Οι λύσεις που ξεπερνούν το αντίστοιχο ονομαστικό όριο δεν θεωρούνται βιώσιμες.
- Χαλαρωμένο όριο (relaxed threshold):
Πολλές φορές είναι συμφέρον να χαλαρώνουν οι περιορισμοί του προβλήματος, προκειμένου να επιτρέπεται σε υποσχόμενες λύσεις να εξελιχθούν, ακόμα και αν παραβιάζουν τους περιορισμούς στο αρχικό στάδιο της εξέλιξης. Αυτή η στρατηγική έχει ιδιαίτερη σημασία, καθώς επιτρέπει στη μέθοδο βελτιστοποίησης να προσεγγίσει τη βέλτιστη λύση είτε από την βιώσιμη, είτε από τη μη βιώσιμη περιοχή. Γι' αυτό το λόγο εισάγεται μια τιμή

$C_{DEATH_PENALTY,i}$, όπου $C_{DEATH_PENALTY,i} \geq C_{THRESHOLD,i}$. Έτσι οποιαδήποτε τιμή ανάμεσα σε αυτές τις δύο, επιτρέπεται να επιζήσει, αλλά αντί για την κανονική αντικειμενική συνάρτηση χρησιμοποιείται μια εκθετικά επιβαρυνμένη.

- Παράγοντας ενίσχυσης (Amplification factor):

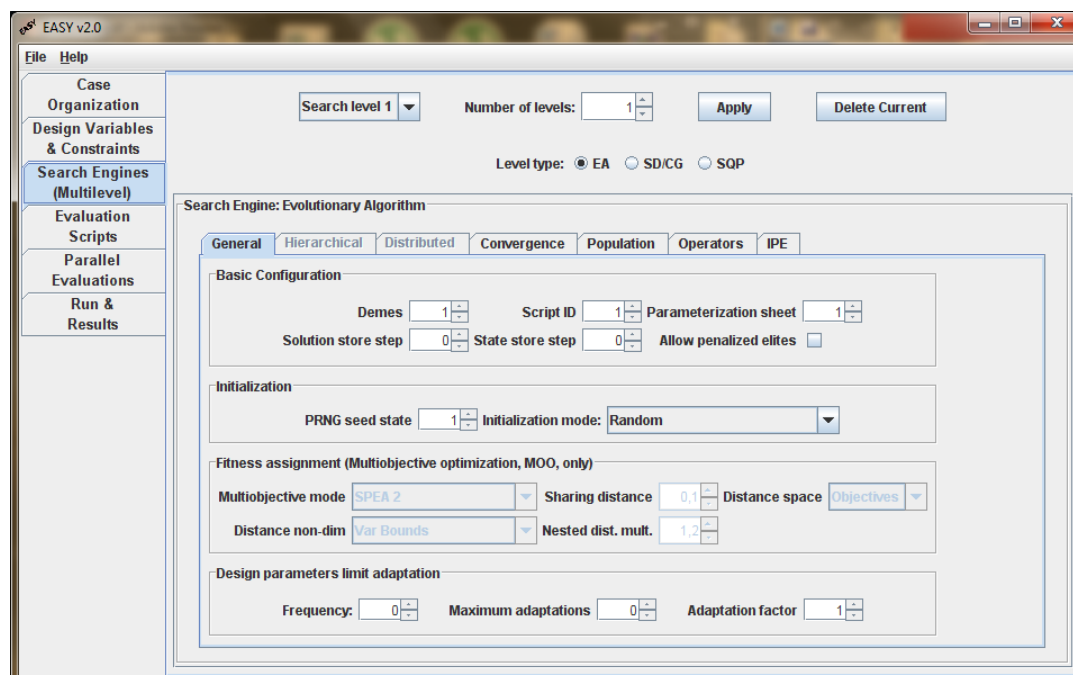
Εδώ εισάγεται μια μη-αρνητική πραγματική τιμή, για τον έλεγχο της εκθετικής ποινής που επιβάλλεται σε λύσεις που βρίσκονται ανάμεσα στο $C_{DEATH_PENALTY,i}$ και το $C_{THRESHOLD,i}$.

5.3 Μηχανές Αναζήτησης, Πολυεπίπεδες (Search Engines, Multilevel) [60]:

Σε αυτήν την καρτέλα, ο χρήστης ορίζει τον αριθμό των επιπέδων βελτιστοποίησης, τον τύπο τους (εξελικτικός αλγόριθμος, απότομης καθόδου/συζευγμένης κλίσης (Steepest Descent/Conjugate Gradient), SQP) και ελέγχει τις ρυθμιστικές παραμέτρους κάθε επιπέδου. Στην εργασία αυτή, η βελτιστοποίηση έγινε με χρήση εξελικτικών αλγορίθμων, οπότε χάριν συντομίας θα παρουσιαστούν μόνο οι καρτέλες που αφορούν αυτή τη μέθοδο. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι αυτή του συμβατικού εξελικτικού αλγορίθμου, ωστόσο το λογισμικό παρέχει τη δυνατότητα χρησιμοποίησης και των διανεμημένων παραλλαγών της (DEA,MAEA,DMAEA). Όλες οι παράμετροι προς ρύθμιση, περιλαμβάνονται σε εφτά καρτέλες (General, Convergence, Population, Operators, Hierarchical, Distributed και IPE). Από αυτές θα παρουσιαστούν οι πέντε πρώτες, καθώς δεν εφαρμόστηκε μεταμοντέλο μη-ακριβούς προ-αξιολόγησης.

Γενικές ρυθμίσεις (General settings)

Σε αυτήν την καρτέλα δίνεται η δυνατότητα στον χρήστη, να διαμορφώσει όλες τις ρυθμίσεις του εξελικτικού αλγορίθμου που δεν εμπίπτουν σε οποιαδήποτε άλλη κατηγορία. Χωρίζεται σε τέσσερα κομμάτια τα οποία παρουσιάζονται στην συνέχεια:



Εικόνα 5.4: Καρτέλα γενικών ρυθμίσεων

(α) Βασική διαμόρφωση (Basic configuration)

- Δήμοι (Demes):
Εδώ γίνεται η εισαγωγή του αριθμού των δήμων που θα χρησιμοποιηθούν. Με τον όρο αυτό αναφερόμαστε σε ένα πληθυσμό, τα μέλη του οποίου αλληλοδιασταυρώνονται και μοιράζονται κοινά γενετικά δεδομένα. Επομένως τιμές μεγαλύτερες της μονάδας αντιστοιχούν σε διανεμημένο εξελικτικό αλγόριθμο (DEA) και γι' αυτό στη μελέτη μας επιλέχθηκε η χρησιμοποίηση ενός μόνο δήμου.
- Ταυτότητα κειμένου (script ID):
Εδώ εισάγεται ο αριθμός ταυτότητας του κειμένου που θα σχετιστεί με αυτό το επίπεδο, σύμφωνα με τους σειριακούς αριθμούς όπως αυτοί ορίζονται στην καρτέλα Evaluation scripts.
- Φύλο παραμετροποίησης (Parameterization sheet):
Εδώ δηλώνουμε τον αριθμό του φύλου παραμετροποίησης που σχετίζεται με αυτό το επίπεδο, σύμφωνα με τον αριθμό που ορίστηκε στην καρτέλα των μεταβλητών σχεδίασης και περιορισμών.
- Βήμα αποθήκευσης λύσης (Solution store step):
Εδώ γίνεται η εισαγωγή της συχνότητας (σε γενιές), με την οποία θα αποθηκεύεται η λύση που προκύπτει.
- Βήμα αποθήκευσης κατάστασης (State store step):
Εδώ ορίζεται η συχνότητα (σε γενιές) με την οποία θα ενημερώνεται το αρχείο συνέχισης (continuation file).
- Επέτρεψε ελίτ που έχουν υποστεί ποινή (Allow penalized elites):
Με την επιλογή αυτού του κουτιού επιτρέπεται σε τιμές που έχουν υποστεί ποινή (δηλαδή παραβιάζουν κάποιον περιορισμό), να περιληφθούν στην ομάδα των ελίτ και στην τελική λύση.

(β) Έναρξη (Initialization):

- PRNG seed state:
Σε αυτό το πεδίο εισάγεται ένας τυχαίος αριθμός για να ξεκινήσει η ψευδό-τυχαία γεννήτρια αριθμών (PRNG). Με την αλλαγή του αριθμού αυτού προκύπτει μια διαφορετική σειρά τυχαίων αριθμών που επηρεάζει την εξέλιξη και επομένως την τελική λύση. Ωστόσο, με σωστές ρυθμίσεις και επαρκή αριθμό αξιολογήσεων, η ποιότητα του τελικού αποτελέσματος δεν επηρεάζεται από την αρχικοποίηση της συγκεκριμένης τιμής .

- Τρόπος έναρξης (initialization mode):

Εδώ προσφέρονται τρεις διαφορετικοί τρόποι για την επιλογή των τιμών με τις οποίες θα ξεκινήσει η διαδικασία. Ο χρήστης έχει τη δυνατότητα να επιλέξει την έναρξη της διαδικασίας με τυχαίους αριθμούς, ή να ορίσει ο ίδιος τις αρχικές τιμές μέσω ενός αρχείου ASCII. Σε αυτό το αρχείο θα περιέχονται οι τιμές που θα εισαχθούν, είτε πρόκειται για όλες τις μεταβλητές σχεδίασης, είτε μόνο για τις ελεύθερες μεταβλητές, ανάλογα με την επιλογή που θα κάνει στο συγκεκριμένο κουτί.

(γ) Εκχώρηση ποιότητας (Fitness assignment):

Ο πίνακας αυτός ενεργοποιείται μόνο όταν γίνεται διαχείριση πολυκριτηριακών προβλημάτων. Επομένως στα πλαίσια της παρούσας μελέτης δεν συμπληρώνεται κάτι στα πεδία που περιέχει.

(δ) Προσαρμογή ορίων παραμέτρων σχεδίασης (Design parameters limits adaptation):

Με την προσαρμογή των ορίων, δίνεται στις μεταβλητές η δυνατότητα να λάβουν τιμές πέραν των ορίων που τους έχουν τεθεί στην προηγούμενη καρτέλα.

- Συχνότητα (Frequency):

Εδώ ο χρήστης συμπληρώνει τη συχνότητα (σε γενιές), με την οποία θα γίνεται η προσαρμογή των ορίων. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, η προσαρμογή των ορίων ανά 10 γενιές έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα όποτε χρησιμοποιήθηκε.

- Μέγιστος αριθμός προσαρμογών (Maximum adaptations):

Σε αυτό το κουτί συμπληρώνεται ο μέγιστος αριθμός προσαρμογών που θα γίνονται. Ανάλογα με τον αριθμό των μεταβλητών (9 ή 12), ορίζεται αντίστοιχος αριθμός προσαρμογών των ορίων.

- Παράγοντας προσαρμογής (Adaptation factor):

Εδώ γίνεται η επιλογή του παράγοντα με τον οποίο θα πολλαπλασιάζεται το εύρος της κάθε μεταβλητής (άνω και κάτω όριο). Προφανώς για τιμές μικρότερες του 1 μειώνεται το εύρος και επομένως αυξάνεται η ακρίβεια. Από τους προγραμματιστές του λογισμικού προτείνεται μια τιμή κοντά στο 0.8, η οποία επιλέχθηκε και στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας στις περισσότερες περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκε προσαρμογή των παραμέτρων σχεδίασης.

Ιεράρχηση (Hierarchical)

Σε αυτή τη καρτέλα ρυθμίζονται οι παράμετροι που σχετίζονται με την επικοινωνία μεταξύ των επιπέδων (υψηλότερο και χαμηλότερο). Η συγκεκριμένη λειτουργία παρατηρήθηκε ότι απαιτεί μεγαλύτερο αριθμό αξιολογήσεων από ότι η λειτουργία σε ένα επίπεδο (περίπου διπλάσιο), προκειμένου να βελτιώσει την τιμή

της απόκλισης, όπου αυτό ήταν δυνατό (βλ. Παράρτημα Α, υπολείμματα καρπών ηλίανθου).

	Higher	Lower
First communication (gens)	<input type="text" value="1"/>	<input type="text" value="2"/>
Communication step (gens)	<input type="text" value="20"/>	<input type="text" value="10"/>
Imported elites (first time)	<input type="text" value="5"/>	<input type="text" value="4"/>
Imported elites	<input type="text" value="10"/>	<input type="text" value="10"/>
Immigrants (% 0-1) to re-evaluate	<input type="text" value="1"/>	<input type="text" value="0,5"/>

Inefficient migrations to tolerate:

Εικόνα 5.5: Καρτέλα ιεράρχησης

- Πρώτη επικοινωνία (First communication):
Εισαγωγή της γενιάς στην οποία πραγματοποιείται η πρώτη επικοινωνία μεταξύ των επιπέδων (συνήθως επιλέγεται η πρώτη και η δεύτερη για το υψηλότερο και το χαμηλότερο επίπεδο αντίστοιχα).
- Βήμα επικοινωνίας (Communication step):
Εισαγωγή του αριθμού των γενεών ανά τον οποίο θα γίνεται η επικοινωνία μεταξύ των επιπέδων.
- Ελίτ που εισάγονται την πρώτη φορά (Imported elites, first time):
Ο αριθμός των μεταναστών (immigrants) κατά την πρώτη επικοινωνία μεταξύ των επιπέδων.
- Ελίτ που εισάγονται (Imported elites):
Ο αριθμός των μεταναστών για όλες τις ακόλουθες επικοινωνίες.
- Μετανάστες που επαναξιολογούνται (Immigrants to re-evaluate):
Το ποσοστό των μεταναστών που θα επαναξιολογηθούν με χρήση του αρχείου εντολών αξιολόγησης του κάθε επιπέδου. Αυτοί που δεν επαναξιολογούνται μπορούν να αντικαταστήσουν μόνο μη ακριβή άτομα, για παράδειγμα αυτά που εκτιμήθηκαν από μεταμοντέλα.
- Ανεκτός αριθμός μη αποδοτικών μεταναστεύσεων (Inefficient migrations to tolerate):
Ο μέγιστος αριθμός μη αποδοτικών μεταναστεύσεων που μπορεί να συμβούν. Η εξέλιξη των χαμηλότερων επιπέδων μπορεί να διακοπεί εάν αποτύχουν να ενημερώσουν το υψηλότερο επίπεδο αν ξεπεραστεί αυτό το όριο.

Σύγκλιση (Convergence)

Σε αυτή την καρτέλα ορίζονται οι παράμετροι οι οποίες είναι υπεύθυνες για τον τερματισμό του εξελικτικού αλγορίθμου. Ο όρος αδρανής (idle) γενιά αναφέρεται στις γενιές για τις οποίες δεν ανανεώνεται η ομάδα των ελίτ τιμών. Σε

αυτό το σημείο οφείλουμε να αναφέρουμε ότι η εξελικτική διαδικασία για το κάθε επίπεδο τερματίζεται εάν ο αριθμός των αξιολογήσεων ξεπεράσει τον αριθμό που έχει οριστεί στην καρτέλα Evaluation scripts. Στην παρούσα εργασία έχει επιλεγθεί να γίνεται ο τερματισμός της διαδικασίας με την πάροδο ενός συγκεκριμένου αριθμού αξιολογήσεων, επομένως στα κουτιά που περιέχονται σε αυτή την καρτέλα δίνονται πολύ μεγάλες τιμές (π.χ. 700,000).

Convergence criteria			
Maximum generations	700.000	Maximum idle generations	700.000
Maximum evaluations	700.000	Maximum idle evaluations	700.000

Εικόνα 5.6: Καρτέλα κριτηρίων σύγκλισης

- Μέγιστος αριθμός γενεών (Maximum generations):
Εισαγωγή του μέγιστου αριθμού γενεών που θα εξελιχθούν για κάθε deme (μηδενική τιμή για απεριόριστο).
- Μέγιστος αριθμός αξιολογήσεων (Maximum evaluations):
Εισαγωγή του μέγιστου αριθμού των αξιολογήσεων που επιτρέπεται να τυπώσει το κάθε deme (μηδενική τιμή για απεριόριστο).
- Μέγιστος αριθμός αδρανών γενεών (Maximum idle generations):
Εισαγωγή του αριθμού των αδρανών γενεών που επιτρέπονται για κάθε deme (μηδενική τιμή για απεριόριστο).
- Μέγιστος αριθμός αδρανών αξιολογήσεων (Maximum idle evaluations):
Εισαγωγή του αριθμού των αδρανών αξιολογήσεων που επιτρέπονται για κάθε deme (μηδενική τιμή για απεριόριστο).

Πληθυσμός (Population)

Parents and offspring			
Parent population size	20	Offspring population size	60
Max life span	0	Parents of one offspring	3

Elitism	
Elite archive size	1
Elite indiv. to force as new offspring	1
Probability to select an elite	0,15

Parent Selection	
Tournament size	3
Tournament prob.	0,9

Εικόνα 5.7: Καρτέλα πληθυσμού

Σε αυτήν την καρτέλα γίνονται οι ρυθμίσεις που αφορούν το μέγεθος των πληθυσμών των απογόνων, των γονέων και των ελίτ, καθώς και οι τελεστές ελιτισμού και επιλογής γονέων.

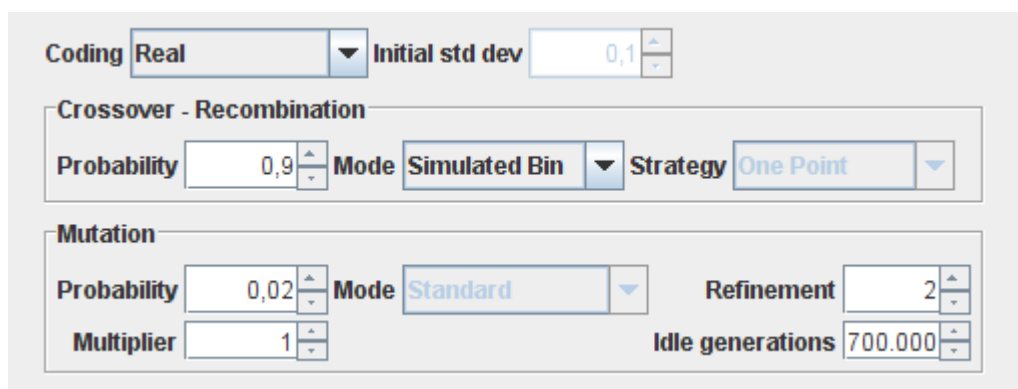
- Πληθυσμός γονέων (Parent population size):
Εδώ εισάγεται ο πληθυσμός των γονέων. Από τους προγραμματιστές του EASY προτείνεται ο λόγος μεταξύ του πληθυσμού γονέων και απογόνων να είναι μεταξύ του $1/3$ και του $1/7$, ανάλογα με την πίεση υπό την οποία είναι επιθυμητό να γίνει η διαδικασία της επιλογής.
- Πληθυσμός απογόνων (Offspring population size):
Εισαγωγή του πληθυσμού των απογόνων.
- Μέγιστη διάρκεια ζωής (Max life span):
Εδώ συμπληρώνεται ο αριθμός των γενεών που επιτρέπεται στο γονέα να επιβιώσει. Σε αυτήν την εργασία επιλέχθηκε να μην επιβιώνει ο γονέας στην επόμενη γενιά.
- Γονείς ενός απογόνου (Parents of one offspring):
Σε αυτό το κουτί, επιλέγεται από τον χρήστη ο αριθμός των γονέων από τους οποίους θα προκύψει ένας απόγονος (προτείνεται 2 έως 5). Στα πλαίσια αυτής της μελέτης έγινε η επιλογή ο απόγονος να προκύπτει από τρεις γονείς.
- Μέγεθος αρχείου ελίτ (Elite archive size):
Εδώ εισάγεται το μέγεθος του αρχείου των ελίτ. Αυτό είναι επίσης ο αριθμός των εισαγωγών στο αρχείο της λύσης. Εδώ επιλέχθηκε να συγκρατείται μόνο μια ομάδα τιμών ως ελίτ.
- Άτομα της ελίτ που θα γίνουν αναγκαστικά απόγονοι (Elite indiv. to force as new offspring):
Εδώ, όπως δηλώνει ακριβώς ο τίτλος του κουτιού, επιλέγεται το πόσα άτομα που ανήκουν στην ελίτ, θα μετατραπούν κατευθείαν σε απογόνους. Στη παρούσα μελέτη προκειμένου να εξερευνηθούν όσο το δυνατόν περισσότερες λύσεις επιλέχθηκε μόνο ένα από αυτά τα άτομα να γίνεται απόγονος.
- Πιθανότητα επιλογής ατόμου που ανήκει στην ελίτ (Probability to select an elite):
Εδώ προτείνονται τιμές κοντά στο διάστημα 0.01 – 0.1. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε η τιμή 0.15.
- Μέγεθος τουρνουά (Tournament size):
Εδώ ορίζεται ο τελεστής για επιλογή γονέων (η τιμή 0 αντιστοιχεί σε τυχαίο τελεστή). Επιλέγοντας την διεξαγωγή «τουρνουά», ένας γονέας είναι ο νικητής ανταγωνιζόμενος άλλους γονείς, με βάση την ποιότητα που τους αποδίδεται μέσω της αντικειμενικής συνάρτησης. Στη παρούσα μελέτη επιλέχθηκε το «τουρνουά» να περιλαμβάνει 3 γονείς.

- Πιθανότητα τουρνουά (Tournament prob.):

Εδώ ορίζεται η πιθανότητα να επιλεγθεί ο νικητής από το παραπάνω «τουρνουά». Προτείνονται τιμές μεταξύ του 0.8 και του 1 και στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε η τιμή 0.9. Επιλέγοντας τιμές μικρότερες της μονάδας, δεν αποκλείεται ο σχηματισμός καλών συνδυασμών που μπορεί να προκύψει από άτομα που δεν έχουν τόσο καλή ποιότητα όσο άλλα.

Τελεστές (Operators):

Σε αυτήν την καρτέλα ορίζονται ο τρόπος κωδικοποίησης των μεταβλητών και οι παράμετροι που ελέγχουν τις διαδικασίες της διασταύρωσης και της μετάλλαξης.



The image shows a software interface for configuring operators. It is divided into three main sections: Coding, Crossover - Recombination, and Mutation. In the Coding section, 'Coding' is set to 'Real' and 'Initial std dev' is 0,1. The Crossover - Recombination section has 'Probability' at 0,9, 'Mode' set to 'Simulated Bin', and 'Strategy' set to 'One Point'. The Mutation section has 'Probability' at 0,02, 'Mode' set to 'Standard', 'Refinement' at 2, 'Multiplier' at 1, and 'Idle generations' at 700.000.

Εικόνα 5.8: Καρτέλα τελεστών

- Κωδικοποίηση (Coding):

Οι διαθέσιμες επιλογές είναι πραγματική, πραγματική με στρατηγική, δυαδική και δυαδική – γκρι κωδικοποίηση. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε πραγματική κωδικοποίηση, στην οποία η αναπαράσταση ενός ατόμου είναι απλά ένα διάνυσμα που περιέχει τις πραγματικές τιμές των μεταβλητών. Η ακρίβεια κάθε μεταβλητής εξαρτάται από το λειτουργικό σύστημα που χρησιμοποιείται. Σε αυτήν την περίπτωση απαιτούνται περισσότερες αξιολογήσεις, καθώς αυξάνεται το εύρος της αναζήτησης.

- Πιθανότητα διασταύρωσης (Crossover probability):

Εδώ εισάγεται η πιθανότητα να γίνει διασταύρωση χρωμοσωμάτων μεταξύ των γονέων. Στην εργασία αυτή επιλέχθηκε πιθανότητα 0.9.

- Τρόπος διασταύρωσης (Crossover mode):

Στην περίπτωση της πραγματικής κωδικοποίησης δίνονται έξι επιλογές για τον τελεστή που θα χρησιμοποιηθεί: ενός σημείου, δύο σημείων, γενικευμένος ενδιάμεσου σημείου, ενδιάμεσου σημείου, διακριτός, χωρίς μέσο όρο, simulated bin. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ο τελεστής simulated bin.

- Πιθανότητα μετάλλαξης (mutation probability):

Εδώ γίνεται η επιλογή της πιθανότητας μετάλλαξης. Στην προκειμένη περίπτωση επιλέχθηκε χαμηλή πιθανότητα μετάλλαξης στις περισσότερες

περιπτώσεις (0.02). Ωστόσο και στις περιπτώσεις που επιλέχθηκε μεγαλύτερη πιθανότητα δεν παρατηρήθηκε βελτίωση της ακρίβειας της προσέγγισης.

- Τρόπος μετάλλαξης (mutation mode):
Εδώ επιλέγεται ο τρόπος που γίνεται η μετάλλαξη. Στην περίπτωση πραγματικής κωδικοποίησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο η πρότυπη μέθοδος.
- Αδρανείς γενιές (Idle generations):
Εδώ γίνεται η εισαγωγή του αριθμού των διαδοχικών γενεών που πρέπει να περάσουν χωρίς να βρεθεί καλύτερη λύση. Εάν αυτός ο αριθμός ξεπεραστεί μεταβάλλεται η πιθανότητα μετάλλαξης. Ο αριθμός που επιλέχθηκε στις περισσότερες των περιπτώσεων (700,000), ουσιαστικά εμποδίζει την αλλαγή της πιθανότητας μετάλλαξης. Όταν είναι επιθυμητή η πραγματοποίηση της συγκεκριμένης αλλαγής, επιλέγεται η μεταβολή της πιθανότητας μετάλλαξης ανά 10 γενιές.
- Πολλαπλασιαστής (Multiplier):
Με αυτόν τον αριθμό πολλαπλασιάζεται η πιθανότητα μετάλλαξης μετά το πέρας των αδρανών γενεών που ορίστηκε προηγουμένως. Με πολλαπλασιαστή 1, η πιθανότητα δεν μεταβάλλεται.
- Ραφινάρισμα (Refinement):
Η παράμετρος αυτή, ορίζει το πόσο θα αλλάξει μια μεταβλητή εάν μεταλλαχθεί. Μεγαλύτερες τιμές οδηγούν σε μεγαλύτερες αλλαγές. Η τιμή που προτείνεται είναι κοντά στο 0.2.

5.4 Αρχείο εντολών αξιολόγησης (Evaluation scripts) [60]:

Scripts (for evaluation and interlevel data exchange in Multilevel Parameterization)					
Number of scripts: 1					
Script ID	Script Filename	Maximum evaluations	Aux file (grid)	Cost unit (estim.)	Comment
1	task.bat	10000		1.0	null
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					

Εικόνα 5.9: Πίνακας αρχείων εντολών αξιολόγησης

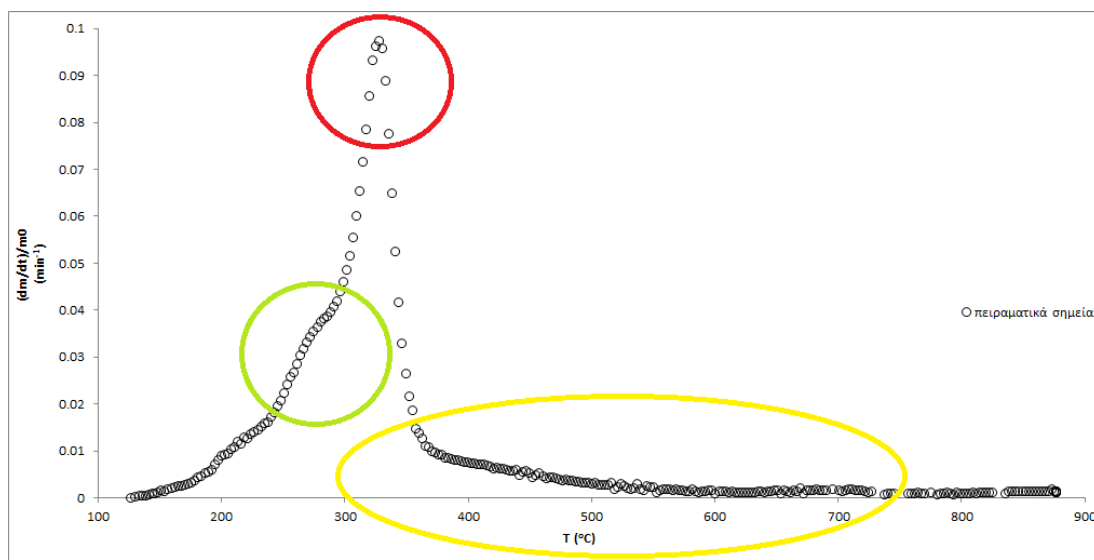
Σε αυτόν τον πίνακα ορίζονται όλα τα αρχεία εντολών αξιολόγησης που χρησιμοποιούνται κατά τη βελτιστοποίηση. Ο αριθμός ταυτότητας κάθε αρχείου εντολών (Script ID), συσχετίζει το κάθε επίπεδο με το αντίστοιχο αρχείο. Επίσης στην ίδια καρτέλα περιέχεται και ο πίνακας σύνδεσης παραμετροποίησης (parameterization linking), του οποίου η παρουσίαση παραλείπεται καθώς αφορά πολυεπίπεδη παραμετροποίηση. Οι στήλες που περιέχει ο πρώτος πίνακας συμπληρώνονται ως εξής:

- Όνομα αρχείου εντολών (Script filename)
- Μέγιστος αριθμός αξιολογήσεων (Maximum evaluations):
 Σε αυτή τη στήλη ορίζεται ο μέγιστος αριθμός αξιολογήσεων που θα πραγματοποιήσει το EASY. Στην παρούσα εργασία αυτός ο αριθμός είναι 10,000, και μέσω αυτού τερματίζεται συνολικά η διαδικασία. Ανάλογα με την περίπτωση, ο αριθμός αυτός μπορεί να μεταβληθεί. Για παράδειγμα, αν επιλεγθεί να διεξαχθούν 5,000 αξιολογήσεις και παρατηρηθεί ότι καθώς η διαδικασία επίλυσης πλησιάζει στο τέλος, η λύση συνεχίζει να βελτιώνεται, είναι φρόνιμο να αυξηθεί ο αριθμός των αξιολογήσεων (π.χ. 7,000) και να επαναληφθεί η εκτέλεση.
- Βοηθητικό αρχείο (πλέγμα) (Aux file (grid)):
 Εισαγωγή του ονόματος του αρχείου που περιέχει τις παραμέτρους εκτέλεσης της DRMAA. Στην παρούσα εργασία δεν χρησιμοποιήθηκε η συγκεκριμένη βιβλιοθήκη, επομένως η στήλη αυτή μένει κενή.
- Μονάδα κόστους (Cost unit):
 Εδώ εισάγεται το σχετικό κόστος μεταξύ των αρχείων εντολών αξιολόγησης, ώστε να υπολογισθεί το ολικό κόστος της αξιολόγησης.

5.2 Μεθοδολογία επίλυσης

Από τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε, προέκυψε για κάθε καύσιμο, η τιμή του βάρους του σε κάθε χρονική στιγμή της διεργασίας. Επομένως, αρχικά υπολογίστηκε η παράγωγος του βάρους συναρτήσει του χρόνου (dm/dt), η οποία αδιαστατοποιήθηκε διαιρώντας με την αρχική μάζα του καυσίμου, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.1 για την περίπτωση του γιγαντιαίου καλαμιού. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η απώλεια μάζας αποδίδεται στην εξάτμιση της υγρασίας [62, 63], γι αυτό και η συγκεκριμένη θερμοκρασιακή περιοχή δεν εξετάστηκε σε όλα τα καύσιμα. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, επιχειρήθηκε η προσέγγιση της καμπύλης του ρυθμού μεταβολής μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας, με τη χρήση του κινητικού μοντέλου των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων και τη μέθοδο της ολικής βελτιστοποίησης, που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, η θερμική αποσύνθεση της βιομάζας περιγράφεται από τρεις ή περισσότερες ανεξάρτητες παράλληλες αντιδράσεις, κάθε μια από τις οποίες αντιστοιχεί στην αποσύνθεση των συστατικών στοιχείων της βιομάζας, δηλαδή της ημικυτταρίνης, της κυτταρίνης και της λιγνίνης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [64-67], και όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 5.1 για το γιγαντιαίο καλάμι, η ημικυτταρίνη εμφανίζεται συνήθως ως “ώμος” ή και ως ξεκάθαρο τοπικό μέγιστο σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (πράσινη κύκλωση), ενώ η περιοχή θερμικής αποσύνθεσης της κυτταρίνης χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση του μεγίστου της καμπύλης (κόκκινη κύκλωση). Για τη λιγνίνη, αναμένεται η αποσύνθεσή της σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος και σε αυτήν αποδίδεται η “ουρά” που παρατηρείται μετά το σημείο εμφάνισης του μεγίστου ρυθμού ελάττωσης μάζας (κίτρινη κύκλωση). Για την πραγματοποίηση της επιθυμητής προσέγγισης προσδιορίστηκαν οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης (E), του προ-εκθετικού παράγοντα (A) και του ποσοστού συμμετοχής (c) του

κάθε συστατικού στη συνολική απώλεια μάζας, με χρήση των εξισώσεων που παρατέθηκαν στο Κεφάλαιο 3.4.2 και της μεθόδου Hastings για τον υπολογισμό του αντίστοιχου ολοκληρώματος. Για την επίτευξη αυτού του σκοπού, χρησιμοποιήθηκαν επίσης ένας κώδικας που αναπτύχθηκε σε γλώσσα προγραμματισμού C και η πλατφόρμα βελτιστοποίησης EASY. Στη συνέχεια θα περιγραφεί ο τρόπος με τον οποίο υπολογίζονται οι τιμές του ρυθμού μεταβολής μάζας.



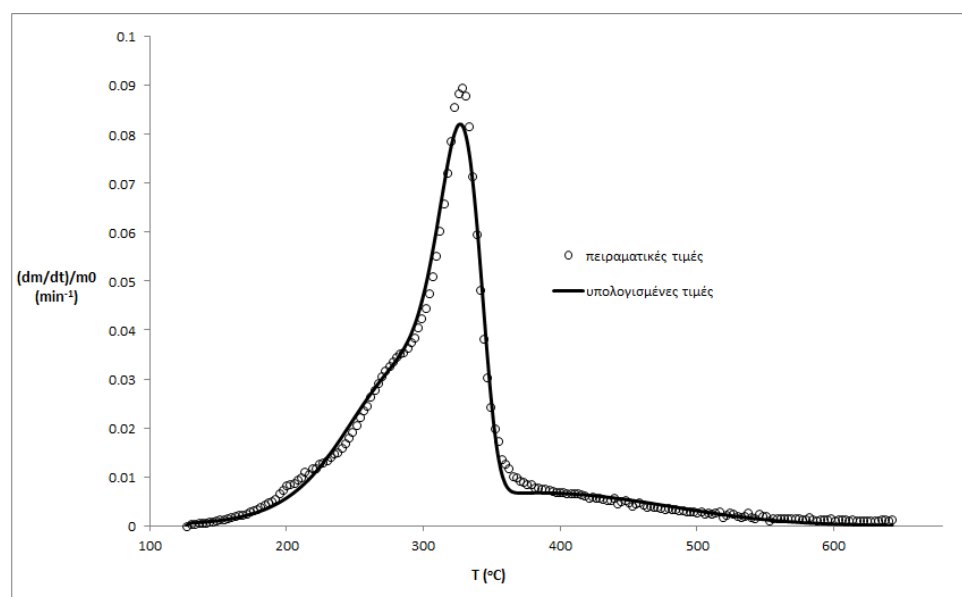
Διάγραμμα 5.1: Καμπύλη ρυθμού μεταβολής μάζας – θερμοκρασίας για το γιγαντιαίο καλάμι, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, όπως προέκυψε από τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση.

Αρχικά, γίνεται ο ορισμός των παραμέτρων του EASY όπως περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην επιλογή των ορίων των 9 ή 12 μεταβλητών (ανάλογα με το αν θα χρησιμοποιηθεί μοντέλο τριών ή τεσσάρων υποαντιδράσεων), καθώς είναι η παράμετρος που επηρεάζει περισσότερο από κάθε άλλη την ποιότητα του τελικού αποτελέσματος, όπως θα φανεί και στη συνέχεια. Ξεκινώντας η εκτέλεση, το EASY καλεί το πρόγραμμα (TGArprogram) που αναπτύχθηκε ειδικά για αυτή τη διαδικασία (Παράρτημα Β) και το οποίο είναι επιφορτισμένο με τον υπολογισμό του ρυθμού μεταβολής μάζας σε διάφορες θερμοκρασίες της διεργασίας και της τιμής της αντικειμενικής συνάρτησης. Το πρόγραμμα αυτό, δέχεται ως πρώτη είσοδο τις τιμές των πειραματικών αποτελεσμάτων, δηλαδή τον ρυθμό μεταβολής της μάζας σε κάθε θερμοκρασία, από τον χρήστη και ως δεύτερη είσοδο τις υποψήφιες τιμές των κινητικών σταθερών από το EASY. Χρησιμοποιώντας τις παραπάνω εισόδους, το πρόγραμμα δίνει ως έξοδο στο EASY την τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης που αντιστοιχεί σε κάθε ομάδα μεταβλητών, ώστε αυτός με τη σειρά του να αποδώσει στη κάθε μια την αντίστοιχη τιμή ποιότητας. Η διαδικασία ολοκληρώνεται όταν το EASY επιτελέσει τον επιθυμητό αριθμό αξιολογήσεων και επαναλαμβάνεται με μεταβολές στις παραμέτρους του εάν το αποτέλεσμα δεν είναι ικανοποιητικό. Σημειώνεται επίσης ότι, η κινητική σταθερά A (προεκθετικός παράγοντας), μελετήθηκε ως εκθέτης δύναμης του δέκα, προκειμένου το πρόγραμμα και το EASY να διαχειρίζονται μικρότερης τάξης αριθμούς, αλλά και για τη διευκόλυνση του προγραμματισμού. Επομένως σε ότι αφορά τις τιμές των ορίων των μεταβλητών που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια, η μεταβλητή A αφορά δύναμη του 10. Οι εκτελέσεις για κάθε βιοκαύσιμο, πραγματοποιήθηκαν σε υπολογιστή με επεξεργαστή Intel Core i3 στα 2.40GHz, και η διάρκεια κάθε εκτέλεσης ήταν 16 – 74 min.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η πορεία που ακολουθήθηκε μέχρι να καταλήξουμε στην τελική μεθοδολογία επίλυσης του προβλήματος, μέσα από τη μελέτη περίπτωσης της πυρόλυσης γιγαντιαίου καλαμιού (*Arundo donax*) με ρυθμό μεταβολής θερμοκρασίας 10°C/min.

Μελέτη περίπτωσης για το γιγαντιαίο καλάμι ($dT = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$)

Μετά από δοκιμαστικές εκτελέσεις του EASY, η καλύτερη απόκλιση δόθηκε για τις τιμές των μεταβλητών που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1, με χρήση των ορίων του Πίνακα 5.1. Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν περιελάμβαναν τη μεταβολή των ορίων των κινητικών σταθερών με στόχο τη βελτίωση της απόκλισης μεταξύ των πειραματικών και των υπολογισμένων σημείων.



Διάγραμμα 5.2: Καμπύλες ρυθμού μεταβολής μάζας - θερμοκρασίας πειραματικών και υπολογισμένων σημείων

Η τιμές της απόκλισης, των κινητικών σταθερών και των ορίων τους για αυτήν την περίπτωση συμπεριλαμβάνονται στους επόμενους πίνακες:

Πίνακας 5.1: Τιμές των κινητικών σταθερών και της απόκλισης

$E_1 = 76524.455 \text{ J/mol}$	$A_1 = 7243692.17 \text{ min}^{-1}$	$c_1 = 0.171$
$E_2 = 175201.73 \text{ J/mol}$	$A_2 = 1016503108153772.2 \text{ min}^{-1}$	$c_2 = 0.333$
$E_3 = 31250.75 \text{ J/mol}$	$A_3 = 26.625986 \text{ min}^{-1}$	$c_3 = 0.164$
Απόκλιση = 2.181764%		

Πίνακας 5.2: Τιμές των ορίων των κινητικών σταθερών

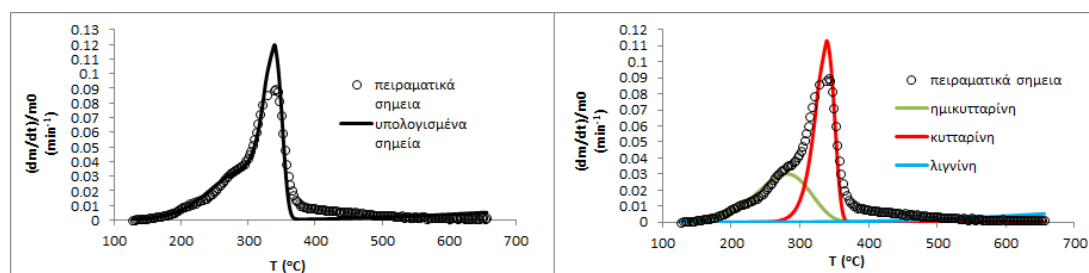
Min	Max	Variable
50000	108800	E1
100000	228000	E2
10000	598800	E3
3	10.45	A1
15	19.45	A2
1	1.45	A3
0.1	0.3	c1
0.2	0.7	c2
0.1	0.3	c3

Ξεκινώντας με βάση αυτήν την προσέγγιση, πραγματοποιήθηκε μια σειρά δοκιμών με στόχο την ελαχιστοποίηση της τιμής της απόκλισης.

Δοκιμή 1: Μείωση του αριθμού των μεταβλητών

Η συγκεκριμένη δοκιμή έγινε προσεγγίζοντας πειραματικά σημεία τα οποία στην πορεία μεταβλήθηκαν. Επομένως η μορφή της προς προσέγγιση καμπύλης δεν είναι η σωστή και η τιμή της απόκλισης μεγαλύτερη από την αναμενόμενη. Ωστόσο τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από αυτή τη διαδικασία μπορούν με ασφάλεια να χρησιμοποιηθούν και για τη νέα πειραματική μας καμπύλη, αφού το φαινόμενο που εξετάζεται είναι η συμπεριφορά της τιμής της απόκλισης υπό την επίδραση διάφορων αλλαγών.

Αρχικά επιχειρήθηκε η μείωση του αριθμού των μεταβλητών από 9 σε 8, εκφράζοντας την c_2 ως εξής: $c_2 = 1 - c_1 - c_3$. Η συγκεκριμένη προσέγγιση επιλέχθηκε επειδή παρατηρήθηκε έντονη απόκλιση στην περιοχή επίδρασης της δεύτερης αντίδρασης που συνιστά και την περιοχή με τον υψηλότερο ρυθμό μεταβολής μάζας. Τα όρια των υπόλοιπων μεταβλητών είναι αυτά που περιέχονται στον πίνακα 5.1. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5.3 και στον Πίνακα 5.3.



Διάγραμμα 5.3: Καμπύλες ρυθμού μεταβολής μάζας - θερμοκρασίας πειραματικών και υπολογισμένων σημείων / καμπύλες ρυθμού μεταβολής μάζας των πτητικών συστατικών της βιομάζας (για καύσιμο γιγαντιαίο καλάμι, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min)

Πίνακας 5.3: Τιμές των κινητικών σταθερών και της απόκλισης για τις καμπύλες των αντιδράσεων του Διαγράμματος 5.2

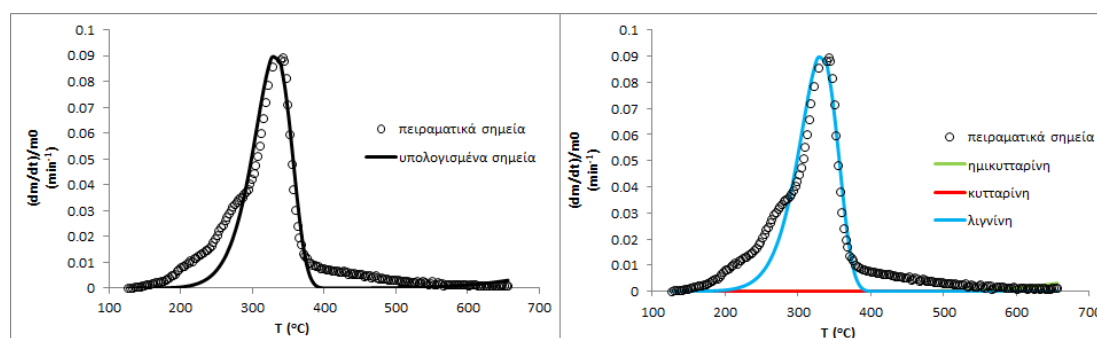
$E_1 = 61457.945 \text{ J/mol}$	$A_1 = 10^5.175 \text{ min}^{-1}$	$c_1 = 0.299$
$E_2 = 228800 \text{ J/mol}$	$A_2 = 10^{19.41} \text{ min}^{-1}$	$c_2 = 0.40$
$E_3 = 48477.11 \text{ J/mol}$	$A_3 = 10^{1.086} \text{ min}^{-1}$	$c_3 = 0.30$
Απόκλιση = 6.395640%		

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5.3 η τιμή της απόκλισης αυξήθηκε κατά 4.2 % περίπου. Όπως γίνεται αντιληπτό, με αυτήν την επιλογή, το c_2 οδηγήθηκε στο να πάρει μια μεγάλη τιμή. Έτσι αναγκαστικά η συνδρομή της τρίτης αντίδρασης (λιγνίνη) στην επαλληλία θα έπρεπε να είναι μικρή. Αντίστοιχα η πρώτη αντίδραση (ημικυτταρίνη) μετατοπίστηκε προς τα αριστερά προκειμένου να μειωθεί η επίδρασή της στην δεύτερη αντίδραση. Πιθανό συμπέρασμα από αυτή τη διαδικασία είναι ότι οι τιμές των c δεν πρέπει να εγκλωβιστούν ώστε να ικανοποιείται η σχέση $c_1 + c_2 + c_3 = 1$, καθώς παρόλο που μας αφαιρεί μία μεταβλητή προς υπολογισμό, φαίνεται πως μας εγκλωβίζει σε μη βέλτιστες λύσεις. Ωστόσο για να υποστηριχτεί αυτό το συμπέρασμα θα εκφραστούν με τον ίδιο τρόπο και οι μεταβλητές c_3 και c_1 αντίστοιχα.

Εκφράζοντας αρχικά τη μεταβλητή c_3 ως $c_3 = 1 - c_1 - c_2$, η τιμή της απόκλισης που προέκυψε ήταν πολύ μεγάλη (12.287138%). Επίσης οι τιμές των c_1 , c_2 και c_3 ήταν αντίστοιχα 0.3, 0 και 0.7. Παρατηρείται ότι εκφράζοντας μια από τις μεταβλητές c μέσω των άλλων δύο, αυτές τείνουν να κινηθούν προς τις άνω οριακές τους τιμές ή προς το 0. Για να υποστηριχτεί αυτή η παρατήρηση, πραγματοποιήθηκε εκτέλεση του EASY με τα παρακάτω διευρυμένα όρια (Πίνακας 5.4) σε σχέση με τον Πίνακα 5.2, με διατήρηση της προηγούμενης έκφραση της c_3 . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5.4 και στον Πίνακα 5.5.

Πίνακας 5.4: Τιμές των ορίων των κινητικών σταθερών

Min	Max	Variable
10000	250000	E1
10000	250000	E2
10000	250000	E3
1	20	A1
1	20	A2
1	20	A3
0.1	1	c1
0.1	1	c2

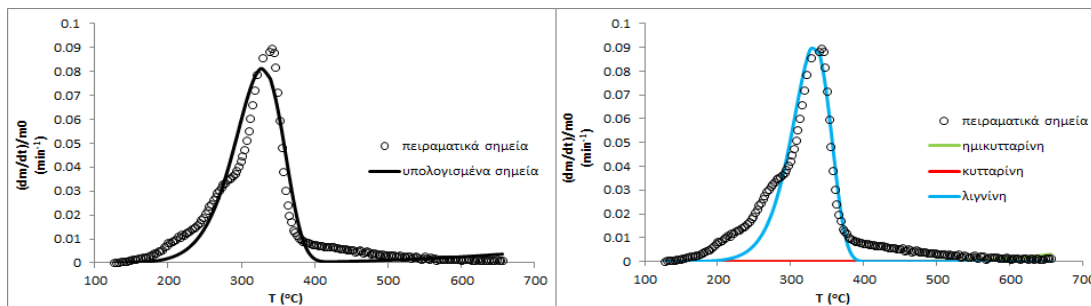


Διάγραμμα 5.4: Καμπύλες ρυθμού μεταβολής μάζας - θερμοκρασίας πειραματικών και υπολογισμένων σημείων / καμπύλες ρυθμού μεταβολής μάζας των πτητικών συστατικών της βιομάζας, που αντιστοιχούν στα όρια των μεταβλητών του Πίνακα 5.4 (για καύσιμο γιγαντιαίο καλάμι, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min)

Πίνακας 5.5: Τιμές των κινητικών σταθερών και της απόκλισης για τις αντιδράσεις του Διαγράμματος 5.3

$E_1 = 110259.95 \text{ J/mol}$	$A_1 = 10^4.134 \text{ min}^{-1}$	$c_1 = 0.38$
$E_2 = 92587.53 \text{ J/mol}$	$A_2 = 10^{16.01} \text{ min}^{-1}$	$c_2 = 0$
$E_3 = 111562.33 \text{ J/mol}$	$A_3 = 10^9.197 \text{ min}^{-1}$	$c_3 = 0.62$
Απόκλιση = 7.194162%		

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.5, η τιμή της απόκλισης αυξήθηκε κατά περίπου 5 % και η μεταβλητή c_2 μηδενίστηκε πάλι. Στη συνέχεια αφού έγινε επαναφορά των αρχικών ορίων για τις μεταβλητές (Πίνακας 5.1), εκφράστηκε αυτή τη φορά η μεταβλητή c_1 συναρτήσει των άλλων δυο (δηλ. $c_1 = 1 - c_2 - c_3$) και τα αποτελέσματα ήταν τα ακόλουθα:



Διάγραμμα 5.5: Καμπύλες ρυθμού μεταβολής μάζας - θερμοκρασίας πειραματικών και υπολογισμένων σημείων / καμπύλες ρυθμού μεταβολής μάζας των πτητικών συστατικών της βιομάζας, με $c_1 = 1 - c_2 - c_3$ (για καύσιμο γιγαντιαίο καλάμι, με ρυθμό θέρμανσης $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

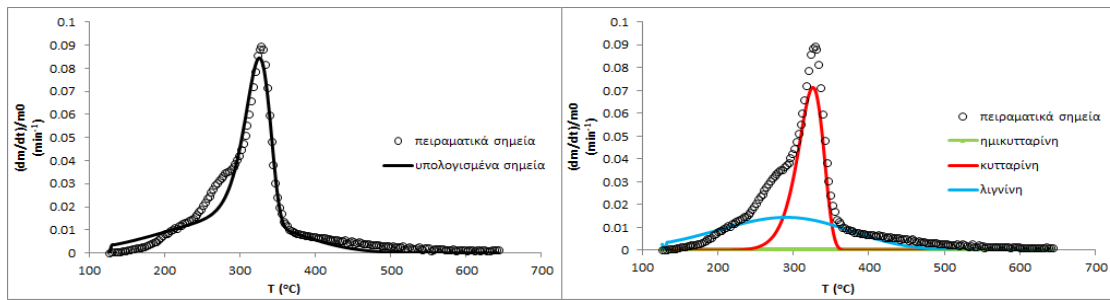
Πίνακας 5.6: Τιμές των κινητικών σταθερών και της απόκλισης για τις αντιδράσεις του Διαγράμματος 5.4

$E_1 = 85727.53 \text{ J/mol}$	$A_1 = 10^{6.897} \text{ min}^{-1}$	$c_1 = 0.7$
$E_2 = 100000 \text{ J/mol}$	$A_2 = 10^{15.22} \text{ min}^{-1}$	$c_2 = 0$
$E_3 = 50557.385 \text{ J/mol}$	$A_3 = 10^{1.0005} \text{ min}^{-1}$	$c_3 = 0.3$
Απόκλιση = 6.877504%		

Με βάση το Διάγραμμα 5.5 και τον Πίνακα 5.6 παρατηρείται, πέραν του γεγονότος ότι η τιμή της απόκλισης πάλι αυξάνεται (κατά περίπου 4.7%) και ότι η συμπεριφορά των αποτελεσμάτων είναι παρόμοια με όταν εκφράστηκε η μεταβλητή c_3 συναρτήσει των άλλων δύο μεταβλητών c . Η αντίδραση της κυτταρίνης και στις δυο περιπτώσεις μηδενίστηκε, ενώ και αυτή της ημικυτταρίνης τείνει προς το μηδέν. Επίσης διαπιστώνεται πάλι η τάση των μεταβλητών να κινηθούν προς τις οριακές τιμές τους. Ακόμα και στις δύο δοκιμές, το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο συντελείται η αποπτητικοποίηση της λιγνίνης (περίπου $200 - 400^\circ\text{C}$) δεν συμφωνεί με τις αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας [53-57]. Αυτό συμβαίνει πιθανότατα, γιατί εγκλωβίζεται τη λύση του προβλήματος σε ένα τοπικό μέγιστο προκειμένου να ικανοποιείται πάντα η συνθήκη $c_1+c_2+c_3=1$, η οποία ωστόσο από τη θεωρία, δεν είναι απαραίτητο να ικανοποιείται πάντα ($c_1+c_2+c_3 \leq 1$). Επομένως δε συντρέχει κάποιος λόγος να μειωθεί ο αριθμός των μεταβλητών με αυτόν τον τρόπο, καθώς η απόκλιση δεν βελτιώνεται, η μορφή της καμπύλης ρυθμού ελάττωσης μάζας – θερμοκρασίας δεν είναι αποδεκτή και το κέρδος σε υπολογιστικό χρόνο δεν είναι σημαντικό. Άλλωστε η εξάρτηση της c της κάθε αντίδρασης από τις αντίστοιχες μεταβλητές των άλλων αντιδράσεων καταλύει την αρχή των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων.

Δοκιμή 2: Μεταβολή των ορίων των μεταβλητών της αντίδρασης της λιγνίνης

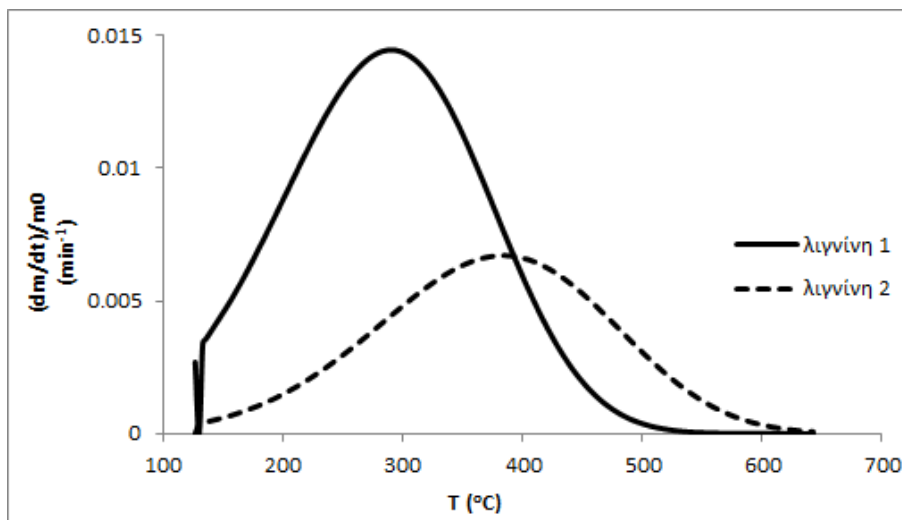
Στα πλαίσια αυτής της δοκιμής δοκιμάστηκε η μεταβολή των ορίων της μεταβλητής E_3 (ενέργεια ενεργοποίησης). Τα όρια της μεταβλητής E_3 θα μειωθούν, με σκοπό την αύξηση του πλάτους της αντίδρασης σε συνδυασμό με την παράλληλη επίδραση και των άλλων μεταβλητών. Στόχος είναι η καλύτερη προσέγγιση της πειραματικής καμπύλης στην περιοχή επίδρασης της αντίδρασης της κυτταρίνης, που αποτελεί και την περιοχή με τον υψηλότερο ρυθμό μεταβολής μάζας. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω αύξησης του πλάτους της αντίδρασης της λιγνίνης και της μετατόπισής της προς τα αριστερά, ώστε η συνολική αντίδραση που προκύπτει από την επαλληλία των τριών να προσεγγίσει καλύτερα την πειραματική καμπύλη. Τα όρια των υπόλοιπων μεταβλητών θα διατηρηθούν σταθερά (Πίνακας 5.2), ενώ το άνω όριο για την E_3 θα γίνει 30000. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5.6 και τον Πίνακα 5.7.



Διάγραμμα 5.6: Καμπύλες ρυθμού μεταβολής μάζας - θερμοκρασίας πειραματικών και υπολογισμένων σημείων / καμπύλες ρυθμού μεταβολής μάζας των πτητικών συστατικών της βιομάζας (για καύσιμο γιγαντιαίο καλάμι, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min)

Πίνακας 5.7: Τιμές των κινητικών σταθερών και της απόκλισης για τις αντιδράσεις του Διαγράμματος 5.5

$E_1 = 50600.56 \text{ J/mol}$	$A_1 = 266687273.46 \text{ min}^{-1}$	$c_1 = 0.3$
$E_2 = 174755.51 \text{ J/mol}$	$A_2 = 1013011086768640.5 \text{ min}^{-1}$	$c_2 = 0.32$
$E_3 = 25691.56 \text{ J/mol}$	$A_3 = 24.26 \text{ min}^{-1}$	$c_3 = 0.3$
Απόκλιση = 4.245367%		

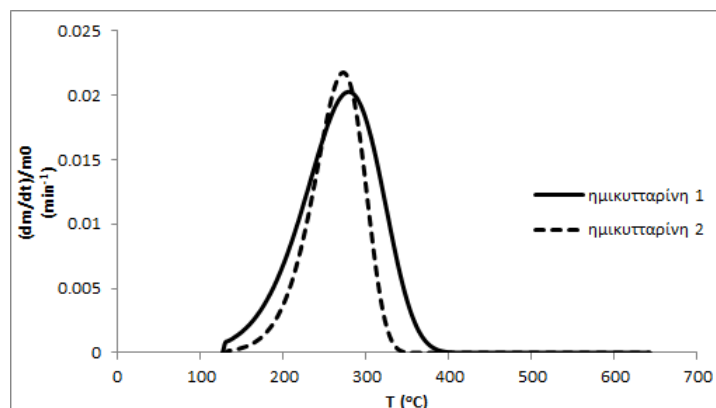


Διάγραμμα 5.7: Καμπύλες ρυθμού μεταβολής μάζας - θερμοκρασίας της λιγνίνης για $E_3 = 25691.56$ (λιγνίνη 1) και για $E_3 = 31250.75$ (λιγνίνη 2) για καύσιμο γιγαντιαίο καλάμι, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min

Όπως διακρίνεται στο Διάγραμμα 5.7, παρόλο που το πλάτος της αντίδρασης της λιγνίνης αυξήθηκε και ολόκληρη η αντίδραση μετατοπίστηκε προς τα αριστερά, η προσέγγιση δεν βελτιώθηκε. Η αύξηση του πλάτους συνοδεύτηκε και από αύξηση του ύψους λόγω της αντίστοιχης αύξησης της μεταβλητής c_3 (0.164 για τη λιγνίνη 2 και 0.3 για τη λιγνίνη 1). Αντίθετα η αντίδραση της ημικυτταρίνης μηδενίστηκε και η τιμή της απόκλισης, προφανώς, αυξήθηκε κατά περίπου 2 %. Για λόγους πληρότητας δοκιμάστηκε η περαιτέρω μείωση του άνω ορίου της E_3 σε 28000. Η συμπεριφορά της καμπύλης που προέκυψε ήταν η ίδια, επομένως, το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι μέσω της μεταβολής των ορίων μόνο για τις μεταβλητές της αντίδρασης της λιγνίνης, δεν είναι δυνατή η βελτίωση της προσέγγισης των πειραματικών δεδομένων.

Δοκιμή 3: Μεταβολή των ορίων των μεταβλητών της αντίδρασης της ημικυτταρίνης

Με την ίδια λογική με την Δοκιμή 2, επιχειρήθηκε η αύξηση του πλάτους της αντίδρασης της ημικυτταρίνης, μειώνοντας την τιμή του άνω ορίου της μεταβλητής E_1 σε τιμή χαμηλότερη από αυτήν της καλύτερης προσέγγισης (76524.455 J/mol). Επιλέχθηκε τιμή του άνω ορίου της μεταβλητής $E_{1MAX} = 76000$. Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 5.8 το πλάτος της αντίδρασης της ημικυτταρίνης όντως μειώθηκε με την παράλληλη μεταβολή των τριών μεταβλητών ($E_1 = 50458.051$, $A_1 = 10^4.07$, $c_1 = 0.238$), ωστόσο η τιμή της απόκλισης που προέκυψε (2.547728 %) αυξήθηκε σε σχέση με τη μέχρι τώρα βέλτιστη (2.181764 %) κατά περίπου 0.37 %.



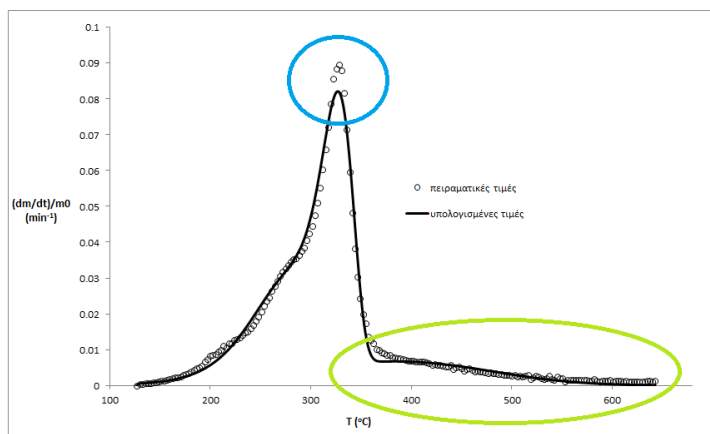
Διάγραμμα 5.8: Καμπύλες ρυθμού μεταβολής μάζας - θερμοκρασίας της κυτταρίνης για $E_1 = 76524.455099$ kJ/kmol (ημικυτταρίνη 1) και για $E_1 = 50458.050513$ kJ/kmol (ημικυτταρίνη 2), για καύσιμο γιγαντιαίο καλάμι, με ρυθμό θέρμανσης $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Μέσα από τις Δοκιμές 1 και 2 προκύπτει το συμπέρασμα ότι είναι αδύνατη η βελτίωση της προσέγγισης με την μεταβολή των ορίων των μεταβλητών μόνο μίας αντίδρασης. Αυτό οφείλεται κατά πολύ στη φύση του τρόπου επίλυσης που χρησιμοποιείται. Μεταβάλλοντας τις τιμές των ορίων μόνο μιας μεταβλητής και οδηγώντας την στο να πάρει διαφορετικές τιμές, αυτόματα μεταβάλλονται και οι τιμές των υπόλοιπων μεταβλητών. Με αυτόν τον τρόπο αναιρείται η επίδραση της αλλαγής της εκάστοτε αντίδρασης στην συνολική προσέγγιση.

Για αυτό το λόγο έγινε απόπειρα βελτιστοποίησης μόνο της πρώτης αντίδρασης με τις τιμές των μεταβλητών των άλλων δύο αντιδράσεων να διατηρούνται σταθερές (Πίνακας 5.1), με τιμές αυτές για τις οποίες έχει προκύψει η καλύτερη μέχρι στιγμής τιμή της απόκλισης (Απόκλιση = 2.181764%). Μια άλλη επιλογή θα ήταν να διατηρούνται σταθερές και οι δύο εκ των τριών μεταβλητών της εν λόγω αντίδρασης. Ωστόσο η δοκιμή αυτή δεν απέδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα, καθώς με αυτόν τον τρόπο αναιρείται η αλληλεπίδραση των τριών μεταβλητών στα πλαίσια της αντίδρασης. Οι λόγοι για τους οποίους γίνεται αυτή η διαδικασία για την πρώτη αντίδραση (ημικυτταρίνη) είναι οι εξής:

- Η αντίδραση της λιγνίνης προσεγγίζει οπτικά, πολύ ικανοποιητικά το κάτω δεξιά κομμάτι της καμπύλης, στο οποίο δεν εμπλέκεται άλλη αντίδραση(βλ. πράσινη κύκλωση στο Διάγραμμα 5.9).

- Για την αντίδραση της κυτταρίνης, παρόλο που εκεί εμφανίζεται η μεγαλύτερη απόσταση πειραματικών και υπολογισμένων σημείων, το ύψος της μπορεί να αυξηθεί εμμέσως με αύξηση του πλάτους της αντίδρασης της λιγνίνης (βλ. μπλε κύκλωση στο Διάγραμμα 5.9).

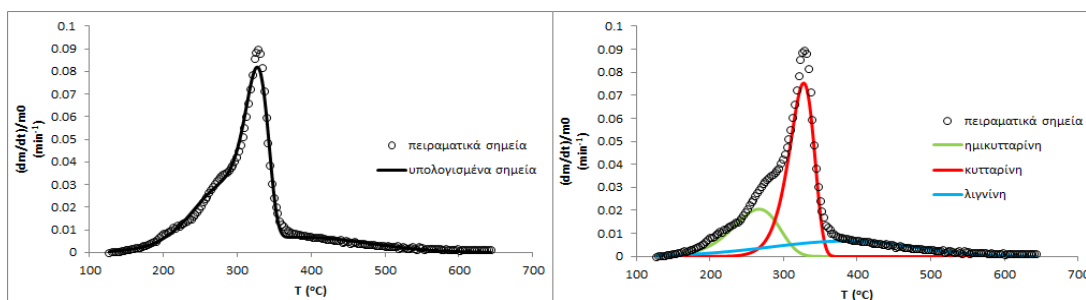


Διάγραμμα 5.9: Καμπύλες ρυθμού μεταβολής μάζας - θερμοκρασίας πειραματικών και υπολογισμένων σημείων με τη βέλτιστη μέχρι στιγμής τιμή της απόκλισης (2.181764 %), για καύσιμο γιγαντιαίο καλάμι, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min

Με βάση τα όρια του Πίνακα 5.2 για τα οποία είχε επιτευχθεί η βέλτιστη τιμή της απόκλισης, πραγματοποιήθηκαν μεταβολές στο άνω και κάτω όριο των τριών μεταβλητών της αντίδρασης της ημικυτταρίνης. Αρχικά, επιλέχθηκε η μείωση του κάτω ορίου της μεταβλητής E στην τιμή 40000 με σκοπό την αναζήτηση καλύτερης λύσης σε μεγαλύτερο εύρος τιμών, με τις υπόλοιπες τιμές των ορίων των μεταβλητών να παραμένουν οι ίδιες. Αυτή η επιλογή απέδωσε βελτίωση της τιμής της απόκλισης στην τιμή 2.1053 %. Με την ίδια λογική ακολούθησε αύξηση του άνω ορίου της E στην τιμή 110000, διατηρώντας την αμέσως προηγούμενη αλλαγή για το κάτω όριο της, με την οποία η τιμή της απόκλισης δεν μεταβλήθηκε σημαντικά (2.1065 %). Στη συνέχεια, με τη μεταβολή του άνω ορίου της A στην τιμή 11, η απόκλιση μεταβλήθηκε επίσης πολύ λίγο στην τιμή 2.1045 %. Οι αλλαγές που επιχειρήθηκαν στη συνέχεια, δηλαδή η διαδοχική επιλογή τιμών των ορίων $A_{1MIN} = 2.75$, $c_{1MIN} = 0.08$ και $c_{1MAX} = 0.32$, δεν κατέστη δυνατό να βελτιώσουν περαιτέρω την τιμή της απόκλισης, όπως και η περαιτέρω διεύρυνση των τριών ορίων που μεταβλήθηκαν. Στον Πίνακα 5.8 παρουσιάζονται τα όρια των τριών μεταβλητών (E_1 , A_1 , c_1) για τα οποία επιτεύχθηκε η βέλτιστη τιμή της απόκλισης.

Πίνακας 5.8: Τιμές των ορίων των κινητικών σταθερών για την αντίδραση της ημικυτταρίνης

Min	Max	Variable
40000	110000	E1
3	11	A1
0.1	0.3	c1



Διάγραμμα 5.10: Καμπύλες ρυθμού μεταβολής μάζας - θερμοκρασίας πειραματικών και υπολογισμένων σημείων / καμπύλες ρυθμού μεταβολής μάζας των πηκτικών συστατικών της βιομάζας, με βελτιστοποίηση μόνο της αντίδρασης της ημικυτταρίνης, για καύσιμο γιγαντιαίο καλάμι, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min

Πίνακας 5.9: Τιμές των κινητικών σταθερών της αντίδρασης της ημικυτταρίνης και της συνολικής απόκλισης για τη νέα και την παλιά βέλτιστη τιμή της απόκλισης.

$E_{1\text{νέο}} = 73485.975 \text{ J/mol}$	$A_{1\text{νέο}} = 3904720.93 \text{ min}^{-1}$	$c_{1\text{νέο}} = 0.166$
Απόκλιση_{νέα} = 2.1045%		
$E_{1\text{παλιό}} = 76524.455 \text{ J/mol}$	$A_{1\text{παλιό}} = 7243692.17 \text{ min}^{-1}$	$c_{1\text{παλιό}} = 0.171$
Απόκλιση_{παλιό} = 2.181764%		

Τα αποτελέσματα, τα οποία παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5.10 και τον Πίνακα 5.9, έδειξαν βελτίωση της τιμής της απόκλισης (μείωση της τιμής της κατά 0.077% περίπου). Επίσης οι τιμές των κινητικών σταθερών δεν μεταβλήθηκαν πολύ σε σχέση με τις αντίστοιχες για τις οποίες είχαμε την αμέσως προηγούμενη καλύτερη τιμή απόκλισης.

Στη συνέχεια, διερευνήθηκε η πιθανότητα εύρεσης καλύτερης προσέγγισης από την παραπάνω σε περιοχές τιμών της κάθε μεταβλητής οι οποίες βρίσκονται χαμηλότερα και υψηλότερα της βέλτιστης τιμής. Κρατώντας σταθερά τα υπόλοιπα όρια των μεταβλητών, σύμφωνα με τις τιμές του Πίνακα 5.8 και αλλάζοντας κάθε φορά μόνο ένα εκ των ορίων της κάθε μεταβλητής, προέκυψαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.10.

Πίνακας 5.10: Τιμές των μεταβλητών της αντίδρασης της ημικυτταρίνης και της απόκλισης για γιγαντιαίο καλάμι με ρυθμό θέρμανση 10°C/min, για κάθε μεταβολή των ορίων των μεταβλητών.

Εκτέλεση	Μεταβολή ορίου	$E_1 \text{ (J/mol)}$	$A_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$c_1 \text{ (%)}$	Απόκλιση (%)
1	$E_{1\text{MAX}} = 75000$	69163.764	$10^{6.16}$	0.170	2.1239 (+ 0.0194)
2	$E_{1\text{MIN}} = 72000$	85501.439	$10^{7.79}$	0.156	2.1722 (+ 0.0677)
3	$c_{1\text{MIN}} = 0.16$	63688.924	$10^{5.59}$	0.177	2.1936 (+ 0.0891)
4	$c_{1\text{MAX}} = 0.18$	46371.307	$10^{3.81}$	0.180	2.8663 (+ 0.7618)
5	$A_{1\text{MIN}} = 6$	94111.476	$10^{8.65}$	0.148	2.2950 (+ 0.1905)
6	$A_{1\text{MAX}} = 7$	75907.570	$10^{6.83}$	0.164	2.1051 (+ 0.0006)
Βέλτιστη Προσέγγιση	-	73485.975	$10^{6.59}$	0.166	2.1045

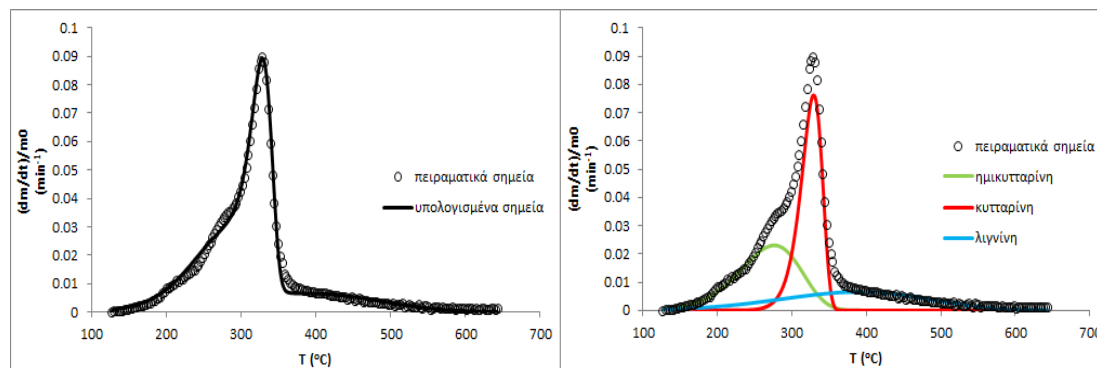
Όπως προκύπτει και από τον Πίνακα 5.10, η απόκλισή δεν βελτιώθηκε αισθητά στην προσπάθεια βελτιστοποίησης της προσέγγισης μόνο για την πρώτη αντίδραση. Αυτή η

συμπεριφορά ήταν σε κάποιο βαθμό αναμενόμενη, καθώς το γεγονός ότι οι άλλες δυο αντιδράσεις παραμένουν σταθερές στερούν από την αντίδραση που εξετάζεται, έναν μεγάλο αριθμό πιθανών λύσεων. Επομένως στη συνέχεια οι όποιες αλλαγές δοκιμάστηκαν στη μελέτη αυτή για το γιγαντιαίο καλάμι, έγιναν σε περιβάλλον επίλυσης του συστήματός και για τις εννέα μεταβλητές. Επίσης τα παραπάνω συμπεράσματα μπορούν να γενικευτούν και για τις μεταβλητές των αντιδράσεων της κυτταρίνης και της λιγνίνης.

Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις συνεχίστηκε η μεταβολή των ορίων όλων των μεταβλητών στο EASY με στόχο τη βελτίωση της τιμής της απόκλισης. Ως αρχική τιμή των ορίων για τις κινητικές σταθερές της αντίδρασης της ημικυτταρίνης επιλέχθηκαν οι τιμές του Πίνακα 5.9 για τις οποίες προέκυψε η βέλτιστη μέχρι στιγμής τιμή της απόκλισης (2.1045%). Η διαδικασία αυτή κατέληξε σε μικρή βελτίωση της τιμής της απόκλισης κατά 0.077 % (Διάγραμμα 5.11 – Πίνακας 5.12), για τις τιμές των ορίων που περιέχονται στον Πίνακα 5.11.

Πίνακας 5.11: Τιμές των ορίων των κινητικών σταθερών για τη βέλτιστη τιμή της απόκλισης (2.027213%)

Min	Max	Variable
52000	80000	E1
100000	228000	E2
10000	598800	E3
3	5	A1
15	19.45	A2
1	1.45	A3
0.1	0.3	c1
0.28	0.7	c2
0.15	0.3	c3



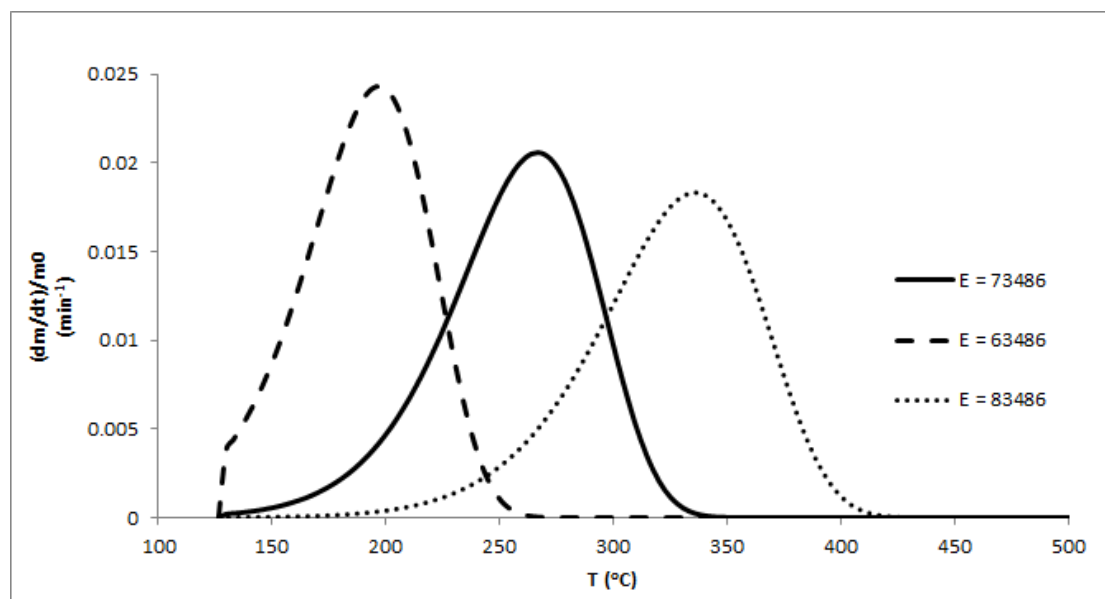
Διάγραμμα 5.11: Καμπύλες ρυθμού μεταβολής μάζας - θερμοκρασίας πειραματικών και υπολογισμένων σημείων / καμπύλες ρυθμού μεταβολής μάζας των πτητικών συστατικών της βιομάζας, για τη βέλτιστη τιμή της απόκλισης (2.027213%), για καύσιμο γιγαντιαίο καλάμι, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min

Πίνακας 5.12: Τιμές των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων και της τιμής της απόκλισης για τις καμπύλες του Διαγράμματος 5.11

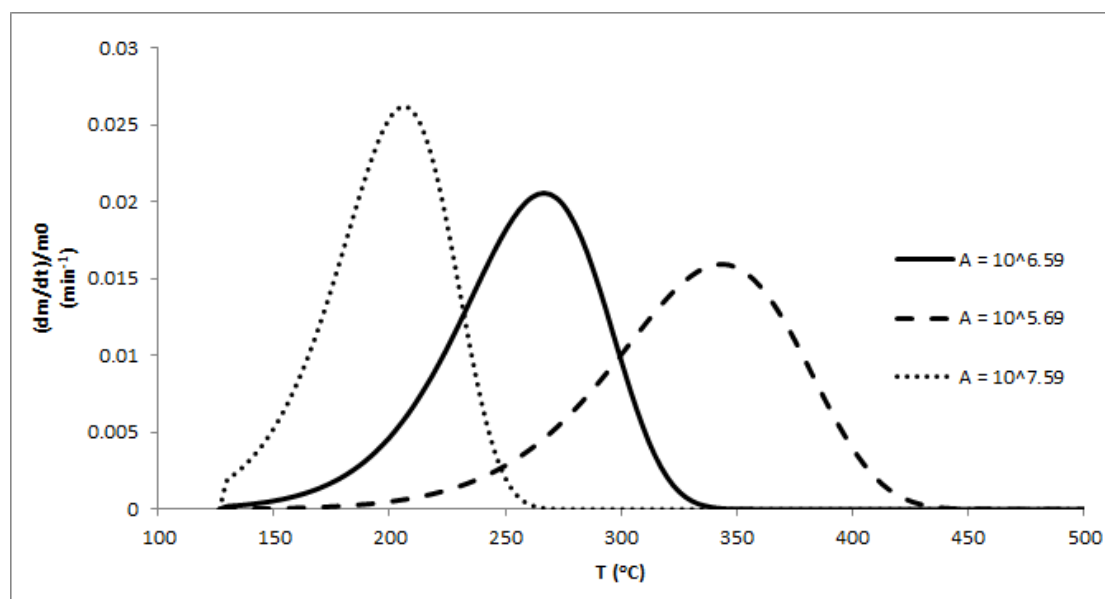
$E_1=57290.61 \text{ J/mol}$	$A_1=10^4 4.81 \text{ min}^{-1}$	$c_1=0.239$
$E_2=213863.02 \text{ J/mol}$	$A_2=10^4 18.397 \text{ min}^{-1}$	$c_2=0.28$
$E_3=31510.16 \text{ J/mol}$	$A_3=10^4 1.42 \text{ min}^{-1}$	$c_3=0.16$
Απόκλιση = 2.027215%		

Συμπερασματικά, με τη συγκεκριμένη διαδικασία η τιμή της απόκλισης μειώθηκε συνολικά περίπου κατά 0.155% (από 2.181764% σε 2.027215%). Πέραν του γεγονότος ότι η μείωση της απόκλισης ήταν μικρή, η διαδικασία για την επίτευξή της ήταν πολύ χρονοβόρα.

Σε αυτό το σημείο, με την ολοκλήρωση της σειράς των δοκιμών που αφορούσαν τη μεταβολή των ορίων των μεταβλητών E, A και c για κάθε μία από τις αντιδράσεις της κυτταρίνης της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης, παρουσιάζεται στα διαγράμματα που ακολουθούν, το πώς επηρεάζεται η καμπύλη ρυθμού ελάττωσης μάζας – θερμοκρασίας της κάθε αντίδρασης με τη μεταβολή των τιμών των μεταβλητών E και A. Η επίδραση της αύξησης της τιμής της c, όπως προκύπτει και από τις εξισώσεις 3.18 και 3.27, είναι η αύξηση του ύψους και του εύρους της καμπύλης και αντίστροφα. Έτσι, για την αντίδραση της ημικυτταρίνης, διατηρώντας σταθερές τις τιμές των υπόλοιπων οκτώ μεταβλητών και μεταβάλλοντας την τιμή αρχικά της E και εν συνεχεία της A, προέκυψαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 5.12 και 5.13.



Διάγραμμα 5.12: Μεταβολή της καμπύλης ελάττωσης μάζας – θερμοκρασίας της αντίδρασης της ημικυτταρίνης του γιγαντιαίου καλαμιού (ρυθμός θέρμανσης 10°C/min) για διαφορετικές τιμές της E.



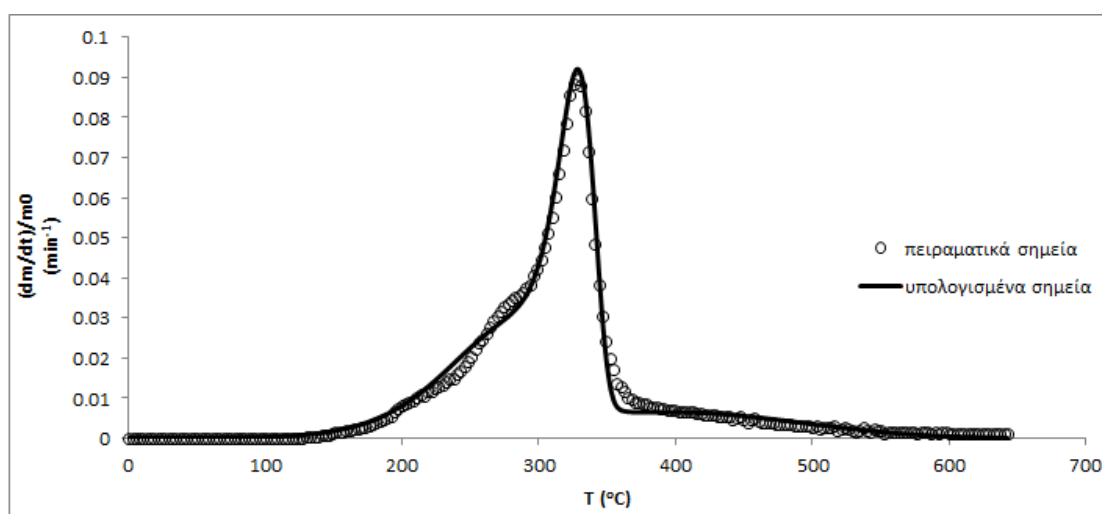
Διάγραμμα 5.13: Μεταβολή της καμπύλης ελάττωσης μάζας – θερμοκρασίας της αντίδρασης της ημικυτταρίνης του γιγαντιαίου καλαμιού (ρυθμός θέρμανσης 10°C/min) για διαφορετικές τιμές της A.

Το συμπέρασμα που εξάγεται από τα παραπάνω διαγράμματα είναι ότι με την αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης (E), η καμπύλη της αντίδρασης μετακινείται προς τα δεξιά, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται το ύψος της και αντίστροφα. Αντίθετα με την αύξηση του προεκθετικού παράγοντα (A), η αντίδραση μετακινείται προς τα αριστερά, μεταβολή που συνοδεύεται και από ταυτόχρονη αύξηση του ύψους της. Η αντίστροφη συμπεριφορά παρατηρείται με τη μείωση του A.

Δοκιμή 4: Προσθήκη σημείων στην αρχή της πειραματικής καμπύλης

Στα πλαίσια αυτής της δοκιμής επιλέχθηκε να προστεθούν κάποια σημεία στην πειραματική καμπύλη. Από τη θερμοκρασία 0°C έως τη θερμοκρασία 126.5983°C, από όπου και αρχίζουν τα δεδομένα, με σταθερό βήμα 2.65716°C δημιουργήθηκαν 48 καινούργια σημεία, στα οποία δόθηκε μηδενική τιμή για το $dm/dt(i)$. Με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζεται ότι οι καμπύλες που θα υπολογιστούν θα έχουν την επιθυμητή μορφή και πριν από τις θερμοκρασίες στις οποίες αρχίζουν να πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις. Θεωρητικά στις χαμηλές θερμοκρασίες δεν πρέπει να υπάρχει κάποια αντίδραση και το μοντέλο που χρησιμοποιείται οφείλει να το διασφαλίζει αυτό. Πρακτικά οι τιμές για τα $dm/dt(i)$ είναι λίγο μεγαλύτερες του μηδενός, ωστόσο εδώ έγινε η παραδοχή ότι μέχρι κάποια θερμοκρασία (126.5983°C) δεν υπάρχει απώλεια μάζας.

Τρέχοντας τον κώδικα με τα ίδια όρια για τις τιμές των μεταβλητών στο EASY, για τα οποία προέκυψε η καλύτερη τιμή για την απόκλιση (βλ. Δοκιμή 3), προσδιορίστηκε μια καμπύλη η οποία εμφανίζει σχεδόν την ίδια τιμή απόκλισης (Διάγραμμα 5.14).



Διάγραμμα 5.14: Καμπύλες ρυθμού μεταβολής μάζας - θερμοκρασίας πειραματικών και υπολογισμένων σημείων, με την προσθήκη σημείων στην αρχή της πειραματικής καμπύλης, για καύσιμο γιγαντιαίο καλάμι, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min

Πίνακας 5.13: Συγκριτικός πίνακας των τιμών των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων και της τιμής της απόκλισης για τις περιπτώσεις προσέγγισης με και χωρίς επιπλέον σημεία

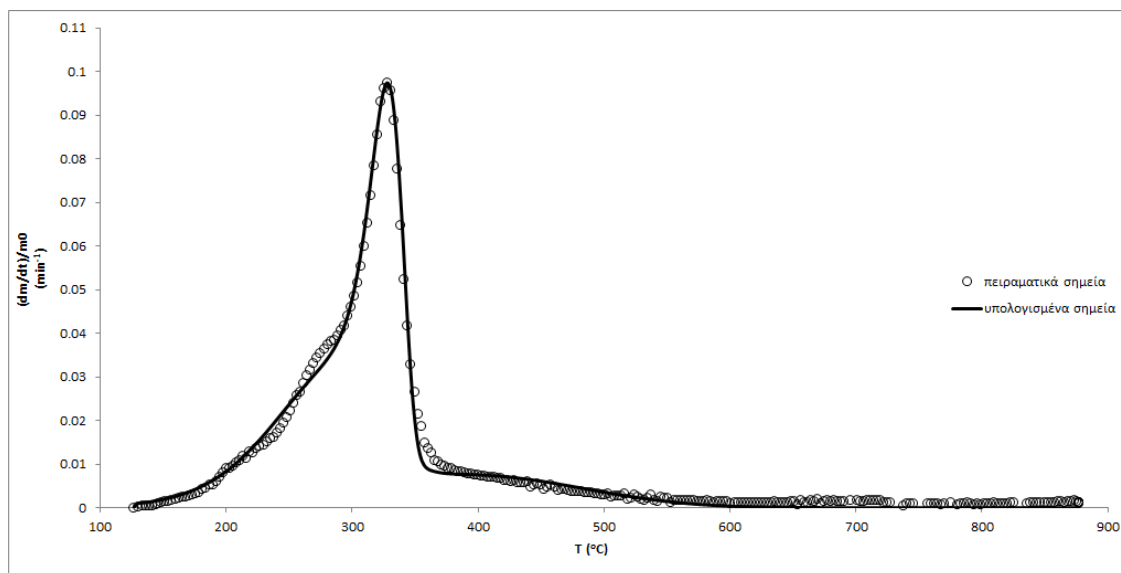
	Με προσθήκη σημείων	Χωρίς προσθήκη σημείων
E_1 (J/mol)	57290.42	57290.61
A_1 (min^{-1})	$10^{4.81}$	$10^{4.81}$
c_1 (%)	0.248	0.239
E_2 (J/mol)	222356.06	213863.02
A_2 (min^{-1})	$10^{19.15}$	$10^{18.397}$
c_2 (%)	0.28	0.28
E_3 (J/mol)	32190.94	31510.16
A_3 (min^{-1})	$10^{1.45}$	$10^{1.42}$
c_3 (%)	0.161	0.16
Απόκλιση (%)	2.009226	2.027215

Με τη βοήθεια του Πίνακα 5.13 παρατηρούμε ότι οι τιμές των κινητικών σταθερών δεν μεταβλήθηκαν παρά ελάχιστα με την προσθήκη των επιπλέον σημείων στην αρχή της πειραματικής καμπύλης. Επομένως ήταν αναμενόμενο το να μη βελτιωθεί αρκετά η τιμή της απόκλισης (μείωση κατά περίπου 0.018 %).

Δοκιμή 5: Αλλαγή της μάζας αδιαστατοποίησης

Στα διαγράμματα που παρουσιάζονται σε αυτήν την εργασία, στον άξονα των x βρίσκεται η θερμοκρασία και στον άξονα των y η μεταβολή της μάζας αδιαστατοποιημένη με την αρχική τιμή της μάζας ($-d(m/m_0)/dt$). Η αρχική τιμή της μάζας στην περίπτωση που προαναφέρθηκε, είναι η τιμή της μάζας στην θερμοκρασία $T_0=21.05128^\circ\text{C}$ από όπου και αρχίζουν τα πειραματικά δεδομένα. Επίσης σημειώνεται ότι τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται, δηλαδή οι τιμές της μεταβολής της μάζας για κάθε θερμοκρασία, είναι αδιαστατοποιημένα με την ίδια μάζα m_0 . Επομένως αλλάζοντας την τιμή με την οποία αδιαστατοποιούνται τα δεδομένα, γίνεται κατανοητό ότι θα αλλάζει και η ποιότητα της προσέγγισης. Γι' αυτό στην συνέχεια παρουσιάζεται η δοκιμή της χρησιμοποίησης ως τιμή m_0 , της τιμής για την οποία ξεκινάει η μελέτη της αντίδρασης. Στην περίπτωση που εξετάζεται στο παρόν κεφάλαιο (γιγαντιαίο καλάμι – $DT/dt = 10^\circ\text{C/s}$), η τιμή αυτή είναι $m_0=12.38212$ mg που αντιστοιχεί στην θερμοκρασία $T=126.5983^\circ\text{C}$. Επίσης θα προστεθούν τα σημεία που αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από την $T=642.7072^\circ\text{C}$, η οποία μέχρι στιγμής είχε οριστεί ως θερμοκρασία λήξης της αντίδρασης.

Με αυτές τις αλλαγές και με τις τιμές των ορίων των μεταβλητών του Πίνακα 5.14, για τις οποίες προέκυψε η βέλτιστη τιμή της απόκλισης έως τώρα (βλ. Δοκιμή 3), έγινε μια εκτέλεση του EASY το οποίο μείωσε αρκετά την απόκλιση στην τιμή 1.655710% (Διάγραμμα 5.15 – Πίνακας 5.14).

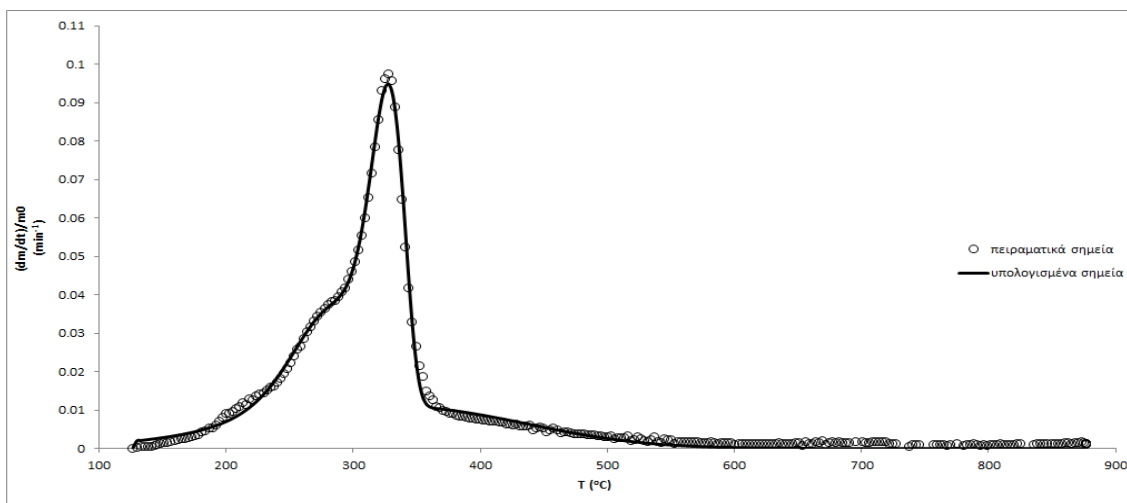


Διάγραμμα 5.15: Καμπύλες ρυθμού μεταβολής μάζας - θερμοκρασίας πειραματικών και υπολογισμένων σημείων, με αλλαγή της μάζας αδιαστατοποίησης, για καύσιμο γιγαντιαίο καλάμι, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min

Πίνακας 5.14: Τιμές των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων και της τιμής της απόκλισης για την καμπύλη των υπολογισμένων σημείων του Διαγράμματος 5.15

$E_1 = 57406.94 \text{ J/mol}$	$A_1 = 10^{4.77} \text{ min}^{-1}$	$c_1 = 0.271$
$E_2 = 225037.96 \text{ J/mol}$	$A_2 = 10^{19.395} \text{ min}^{-1}$	$c_2 = 0.28$
$E_3 = 31663.354040 \text{ J/mol}$	$A_3 = 10^{1.45} \text{ min}^{-1}$	$c_3 = 0.186$
Απόκλιση = 1.655710 %		

Η τιμή της απόκλισης του Πίνακα 5.14 μειώθηκε περαιτέρω μετά από κάποιες εκτελέσεις του EASY. Αυτό επιτεύχθηκε με σταδιακές αλλαγές στα όρια των τιμών των μεταβλητών. Η διαδικασία έχει ως εξής: η πρώτη εκτέλεση του EASY γίνεται με τις μεταβλητές να έχουν μεγάλο εύρος τιμών. Στη συνέχεια αυξάνεται και μειώνεται αντίστοιχα το κάτω και το άνω όριο κάθε μεταβλητής, με τέτοιο τρόπο ώστε η τιμή που έχει υπολογιστεί στην προηγούμενη εκτέλεση για κάθε μεταβλητή, να περιλαμβάνεται στο διάστημα αυτό. Με αυτόν τον τρόπο επιχειρείται τόσο η αύξηση της ακρίβειας της λύσης, σε ότι αφορά τις τιμές των κινητικών σταθερών, όσο και η μείωση της τιμής της απόκλισης μέσω της βελτίωσης της προσέγγισης. Η διαδικασία αυτή σταματάει όταν παύει να μειώνεται η τιμή της απόκλισης. Οι τιμές των κινητικών σταθερών καθώς και η καμπύλη ρυθμού μεταβολής μάζας – θερμοκρασίας των υπολογισμένων σημείων παρατίθενται αντίστοιχα στο Πίνακα 5.15 και στο Διάγραμμα 5.16.



Διάγραμμα 5.16: Καμπύλες ρυθμού μεταβολής μάζας - θερμοκρασίας πειραματικών και υπολογισμένων σημείων, όπου εμφανίζεται η βέλτιστη τιμή της απόκλισης, για καύσιμο γιγαντιαίο καλάμι, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min

Πίνακας 5.15: Τιμές των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων και της τιμής της απόκλισης για την καμπύλη των υπολογισμένων σημείων του Διαγράμματος 5.16

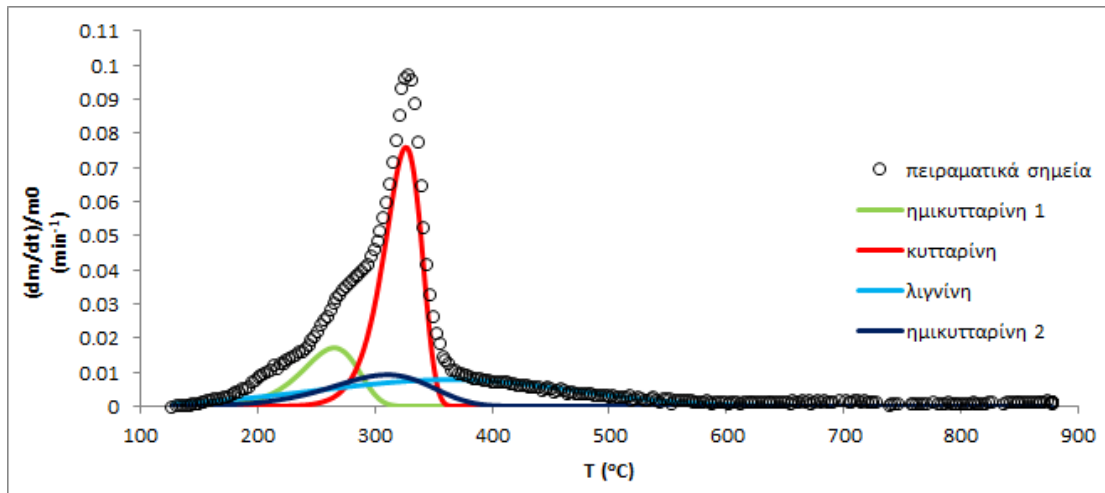
$E_1 = 99788.85 \text{ J/mol}$	$A_1 = 10^{9.14} \text{ min}^{-1}$	$c_1 = 0.134$
$E_2 = 204552.94 \text{ J/mol}$	$A_2 = 10^{17.62} \text{ min}^{-1}$	$c_2 = 0.319$
$E_3 = 24281.56 \text{ J/mol}$	$A_3 = 10^{1.0002} \text{ min}^{-1}$	$c_3 = 0.278$
Απόκλιση = 1.382895%		

Η συγκεκριμένη μεθοδολογία αποδείχθηκε η πιο αποτελεσματική από όσες χρησιμοποιήθηκαν μέχρι τώρα, καθώς οδήγησε σε μεγάλη μείωση της τιμής της απόκλισης (περίπου 0.644 %). Γι' αυτό το λόγο για κάθε καύσιμο που θα μελετηθεί στη συνέχεια, ο ρυθμός μεταβολής της μάζας για τα πειραματικά σημεία, θα αδιαστατοποιείται με τη μάζα που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία έναρξης της συνολικής αντίδρασης και όχι με τη μάζα που αντιστοιχεί στην πρώτη μέτρηση που πάρθηκε κατά τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση.

Δοκιμή 6: Μοντέλο τεσσάρων υποαντιδράσεων

Στα πλαίσια αυτής της δοκιμής θα προστεθεί στο κινητικό μοντέλο που χρησιμοποιείται, ακόμη μία αντίδραση ημικυτταρίνης (ημικυτταρίνη 2). Με αυτόν τον τρόπο θα διερευνηθεί η πιθανότητα βελτίωσης της προσέγγισης με μια τέταρτη αντίδραση η οποία αναμένεται να λαμβάνει χώρα στη θερμοκρασιακή περιοχή 125 – 250°C. Ωστόσο οφείλει να σημειωθεί ότι και σε αντίστοιχες μελέτες του γιγαντιαίου καλαμιού [65, 66] χρησιμοποιήθηκε μοντέλο τριών υποαντιδράσεων.

Με τον τρόπο που περιγράφηκε στην Δοκιμή 5, έγινε προσπάθεια προσέγγισης των πειραματικών αποτελεσμάτων με τέσσερις αντιδράσεις. Τα όρια των τιμών των μεταβλητών που προϋπήρχαν έμειναν ίδια με αυτά για τα οποία είχαμε την καλύτερη ως τώρα προσέγγιση, ενώ για τις νεοεισαχθείσες μεταβλητές (E_4 , A_4 , c_4) δόθηκαν νέες τιμές ορίων. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν στην πρώτη εκτέλεση που πραγματοποιήθηκε (Διάγραμμα 5.17 – Πίνακας 5.16), ήταν αυτά που έδωσαν την καλύτερη τιμή της απόκλισης με αυτήν την μεθοδολογία, καθώς στη συνέχεια δεν κατέστη δυνατό να βελτιωθεί αυτή η τιμή.



Διάγραμμα 5.17: Καμπύλες ρυθμού μεταβολής μάζας των πτητικών συστατικών της βιομάζας με την προσθήκη 4^{th} υποαντίδρασης, για καύσιμο γιγαντιαίο καλάμι, με ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Πίνακας 5.16: Τιμές των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων και της τιμής της απόκλισης για την καμπύλη των υπολογισμένων σημείων του Διαγράμματος 5.17

$E_1 = 97362.33 \text{ J/mol}$	$A_1 = 10^{9.05} \text{ min}^{-1}$	$c_1 = 0.107$
$E_2 = 186440.09 \text{ J/mol}$	$A_2 = 10^{16.03} \text{ min}^{-1}$	$c_2 = 0.315$
$E_3 = 26298.06 \text{ J/mol}$	$A_3 = 10^{1.05} \text{ min}^{-1}$	$c_3 = 0.206$
$E_4 = 62100.78 \text{ J/mol}$	$A_4 = 10^{4.89} \text{ min}^{-1}$	$c_4 = 0.101$
Απόκλιση = 1.629235%		

Όπως προκύπτει από το παραπάνω διάγραμμα και πίνακα η τιμή της απόκλισης αυξήθηκε κατά περίπου 0.246 % και η συμπεριφορά της ημικυτταρίνης 2 δεν ήταν η αναμενόμενη. Το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο εμφανίζεται ($185 - 400^{\circ}\text{C}$) αντιστοιχεί σε αντιδράσεις κυτταρίνης. Πιθανότατα λόγω του γεγονότος ότι η συγκεκριμένη αντίδραση δεν έχει κάποια θεωρητική χημική υπόσταση, οδηγεί τον κώδικα στο να την αντιμετωπίσει ως τρόπο για να καλύψει τα “κενά” των υπόλοιπων αντιδράσεων. Σε κάθε περίπτωση πάντως η συγκεκριμένη μεθοδολογία δεν βοήθησε στη βελτίωση της τιμής της απόκλισης, επομένως δεν θα χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια.

6. Αποτελέσματα

Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής, της στοιχειακής και της ICP ανάλυσης για την τέφρα, που πραγματοποιήθηκαν για κάθε βιοκαύσιμο που εξετάστηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Πίνακας 6.1: Προσεγγιστική, στοιχειακή και ICP ανάλυση των καυσίμων που εξετάστηκαν

	Γιγανταίο καλάμι	Switchgrass	Πυρήνες ελλιάς	Πελλέτες κέικ ηλιανθού	Κάπσουλα ρετινολαδιάς	Κάπσουλα γιατρόφας
Προσεγγιστική %wt - ar						
Τέφρα %	3	2	10.7	9.61	8	3.5
Υγρασία %	8.03	7.31	7.85	9.69	7.27	12.94
Πηκτικά %	76.14	80.96	74.17	75.9	77.47	68.74
FC %	12.83	9.73	7.28	4.8	7.26	14.82
Προσεγγιστική %wt - db						
Τέφρα %	3.26	2.16	11.61	10.64	8.63	4.02
Πηκτικά %	82.78	87.35	80.49	84.04	83.54	78.96
FC %	13.95	10.49	7.9	5.32	7.83	17.02
Θερμογόνος ικανότητα						
HHV dry (cal/gr) - calorimeter	4530.35	5346.55	5015.05	4577.9	5246.75	4017.5
HHV (MJ/kg)	18.95	22.37	20.98	19.15	21.95	16.81
LHV (MJ/kg)	17.65	21.04	19.63	18.03	20.63	15.73
Στοιχειακή - db						
C	47.89	47.89	49.48	43.68	47.86	43.75
H	5.99	6.11	6.2	5.17	6.06	4.94
N	0.45	0.18	1.71	2.3	2.6	1.85
S	0.21	0.41	0.16	0.37	0.25	0.17
O	42.2	43.26	30.85	37.84	34.6	45.46
Στοιχειακή - daf						
C	49.5	48.95	55.97	48.88	52.38	45.39
H	6.19	6.24	7.01	5.79	6.63	5.14
N	0.47	0.19	1.93	2.57	2.85	1.93
S	0.21	0.41	0.18	0.41	0.27	0.17
O	43.62	44.21	34.91	42.34	37.87	47.36
ICP (ppm) -ar						
Al	154(+8)	290(+15)	2875(+145)	187(+9)	1495(+80)	210(+11)
Ca	610(+31)	1165(+60)	22350(+1150)	13840(+700)	5300(+300)	5800(+300)
Fe	92(+4)	87.5(+4)	5150(+250)	184(+9)	540(+25)	127(+6)
K	8380(+420)	1020(+60)	13350(+700)	2610(+130)	21600(+1100)	55200(+2800)
Na	170(+10)	95(+7)	2480(+140)	6830(+340)	380(+20)	525(+30)
Mg	460(+25)	400(+20)	3400(+180)	7950(+400)	1950(+100)	3850(+200)
As	0	0	0	0	0	0
Cd	0	0	0	0.085(+0.005)	0	0
Cr	11(+0.6)	9.7(+0.5)	81(+4)	0.992(+0.05)	29.7(+1.5)	5.1(+0.3)
Co	0	0	0	0	0	0
Cu	8(+0.4)	6.5(+0.4)	47(+2.3)	25.3(+1.3)	19(+1)	9(+0.5)
Mn	5(+0.2)	6.8(+0.3)	98(+4)	20.3(+1)	31(+1.5)	98(+4)
Ni	5.8(+0.3)	5.1(+0.3)	43.7(+2.2)	2.7(+0.2)	13.5(+0.8)	0
Pb	0	0	0	0	0	0
Sb	0	0	0	0	0	0
Se	0	0	0	0	0	0
Ti	5(+0.3)	7.3(+0.4)	279(+14)	8.3(+0.4)	55(+2.8)	14(+0.7)
V	0	0	0	0.65(+0.03)	0	0

6.1 Γιγαντιαίο καλάμι (Giant reed)

Η μεθοδολογία για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων του συγκεκριμένου βιοκαυσίμου για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min παρουσιάστηκε αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο. Για τον προσδιορισμό τους χρησιμοποιήθηκε μοντέλο τριών ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων, που αντιστοιχούν στην αποπτητικοποίηση της ημικυτταρίνης, της κυτταρίνης και της λιγνίνης. Αντίστοιχη διαδικασία ακολουθήθηκε και για τους 100°C/min. Στον Πίνακα 6.1.1. παρουσιάζονται τα δεδομένα της θερμοβαρυμετρικής (TGA) και της κινητικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκαν και για τους δύο ρυθμούς θέρμανσης. Οι τιμές των κινητικών σταθερών και της απόκλισης αναφέρονται στους Πίνακες 6.1.2 και 6.1.3 για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και 100°C/min αντίστοιχα. Τα όρια των κινητικών σταθερών όπως τέθηκαν στην πλατφόρμα του EASY για κάθε εκτέλεση του λογισμικού που πραγματοποιήθηκε αναφέρονται στο Παράρτημα Α.

Πίνακας 6.1.1: Δεδομένα TGA – κινητικής ανάλυσης, για γιγαντιαίο καλάμι και ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και 100°C/min

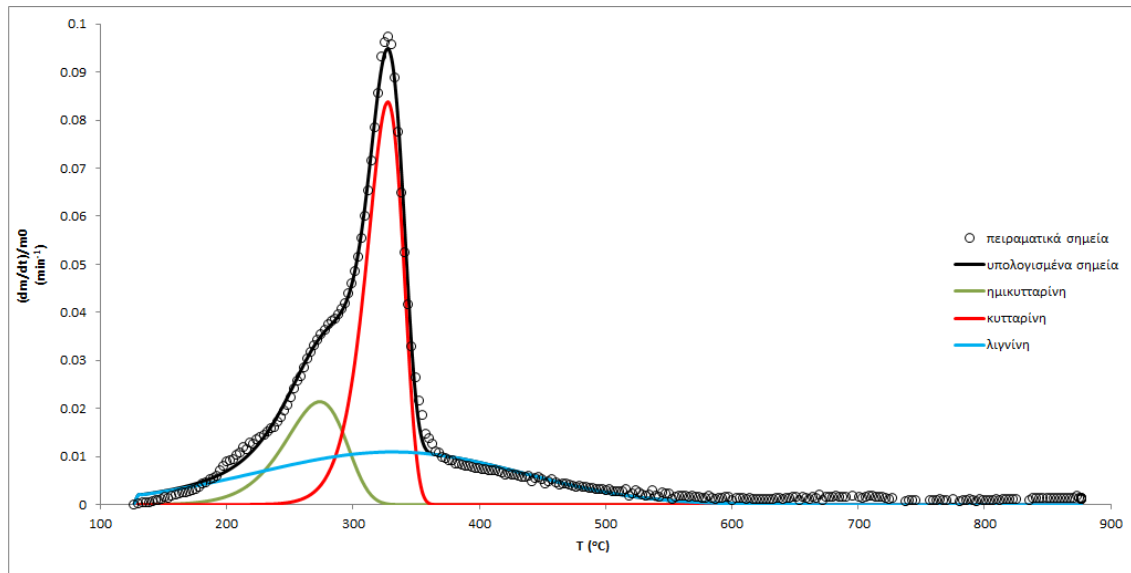
Καύσιμο	Γιγαντιαίο καλάμι	
	Άζωτο (N ₂)	Άζωτο (N ₂)
Αέριο εκκαθάρισης	10	100
Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	10	100
Θερμοκρασιακό εύρος TGA (°C)	21.05 – 876.79	38.89 – 872
Αρχική μάζα TGA (mg)	13.46	17.3
Τελική μάζα TGA (mg)	2.8	3.78
Πτητικά (%)	79	78
Θερμοκρασιακό εύρος κινητικής ανάλυσης (°C)	126.6 – 876.79	150.5 – 851
Μάζα αδιαστατοποίησης (mg)	12.38	16.19

Πίνακας 6.1.2: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης γιγαντιαίου καλάμιού με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min

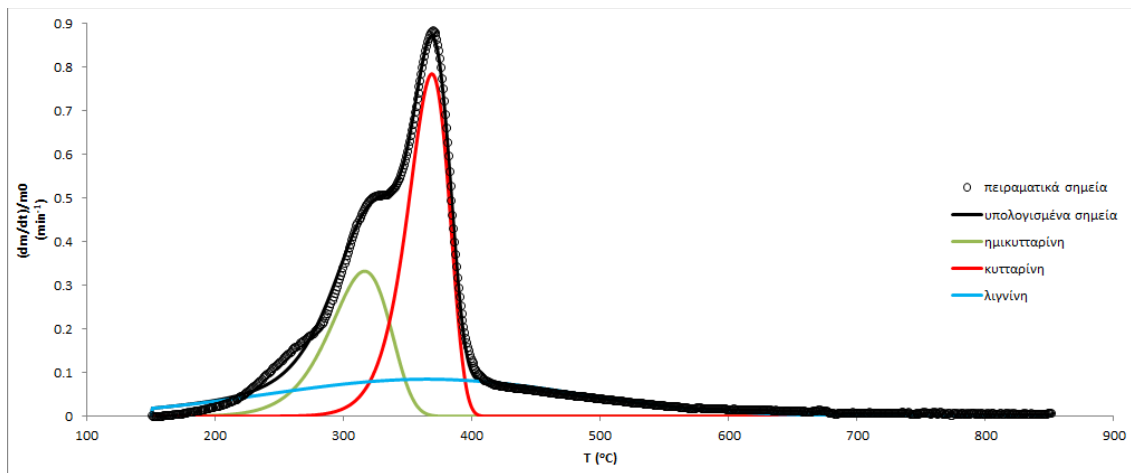
Ημικυτταρίνη			Απόκλιση (%) 1.383
E ₁ (J/mol)	A ₁ (min ⁻¹)	c ₁	
99788.85	1.36E+09	0.134	
Κυτταρίνη			
E ₂ (J/mol)	A ₂ (min ⁻¹)	c ₂	
204552.94	4.19E+17	0.319	
Λιγνίνη			
E ₃ (J/mol)	A ₃ (min ⁻¹)	c ₃	
24281.56	1.00E+01	0.278	

Πίνακας 6.1.3: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης γιγαντιαίου καλάμιού με ρυθμό θέρμανσης 100 °C/min

Ημικυτταρίνη			Απόκλιση (%) 1.245
E ₁ (J/mol)	A ₁ (min ⁻¹)	c ₁	
120202.76	1.85E+11	0.202	
Κυτταρίνη			
E ₂ (J/mol)	A ₂ (min ⁻¹)	c ₂	
210484.57	8.18E+17	0.331	
Λιγνίνη			
E ₃ (J/mol)	A ₃ (min ⁻¹)	c ₃	
23204.26	5.44E+01	0.244	



Διάγραμμα 6.1.1: Κινητικό μοντέλο πυρόλυσης γιγαντιαίου καλαμιού (10 °C/min) με χρήση τριών παράλληλων αντιδράσεων



Διάγραμμα 6.1.2: Κινητικό μοντέλο πυρόλυσης γιγαντιαίου καλαμιού (100 °C/min) με χρήση τριών παράλληλων αντιδράσεων

Όπως προκύπτει από το Διάγραμμα 6.1.1, για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, η ημικυτταρίνη αποσυντίθεται στη θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ 140 – 330 °C, η κυτταρίνη μεταξύ 240 – 370°C και η λιγνίνη καλύπτει σχεδόν ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος της πυρόλυσης (126 – 750 °C). Επίσης ο μέγιστος ρυθμός μεταβολής μάζας και για τα πειραματικά δεδομένα (0.096 min⁻¹) και για τα υπολογισμένα (0.095 min⁻¹), εντοπίζεται στους 328°C. Τα παραπάνω αποτελέσματα συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με αυτά σε άλλες μελέτες [46, 65, 66].

Στην περίπτωση της πυρόλυσης του γιγαντιαίου καλαμιού με ρυθμό θέρμανσης 100°C/min, η αποσύνθεση της ημικυτταρίνης πραγματοποιήθηκε στο θερμοκρασιακό διάστημα 200 – 365°C, της κυτταρίνης στο 270 – 410°C και της λιγνίνης στο 150 – 650°C, καλύπτοντας σχεδόν όλο το θερμοκρασιακό εύρος της πυρόλυσης. Τα παραπάνω διαστήματα φαίνονται και στο Διάγραμμα 6.1.2. Επίσης ο μέγιστος ρυθμός μεταβολής μάζας και για τα πειραματικά δεδομένα (0.88 min⁻¹) και για τα υπολογισμένα (0.87 min⁻¹), εντοπίζεται περίπου στους 369°C.

Συγκρίνοντας τα παραπάνω δεδομένα με αυτά που προέκυψαν για τη μελέτη της πυρόλυσης του ίδιου καυσίμου για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, παρατηρήθηκε αρχικά, ότι με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, καθυστέρησε η έναρξη της θερμικής αποσύνθεσης

της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης σε ότι αφορά τη θερμοκρασία (140 – 200 °C για την ημικυτταρίνη και 240 – 270°C για την κυτταρίνη). Ακόμα όπως παρατηρούμε και από τα Διαγράμματα 6.1.1 και 6.1.2, ο ρυθμός θερμικής αποσύνθεσης συνολικά αυξήθηκε, με την παράλληλη αύξηση του ρυθμού θέρμανσης. Αυτά τα αποτελέσματα συμφωνούν με αυτά αντίστοιχων μελετών για το γιγαντιαίο καλάμι [65, 66]. Επίσης, παρουσιάστηκε μείωση του εύρους αποσύνθεσης κατά 25°C για την ημικυτταρίνη και αύξηση του κατά 10°C για την κυτταρίνη, με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης.

Στον Πίνακα 6.1.6 παρουσιάζονται οι κινητικές σταθερές που προέκυψαν από τη μοντελοποίηση της πυρόλυσης. Με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, αυξήθηκε και η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για την ημικυτταρίνη και την κυτταρίνη, ενώ μειώθηκε για τη λιγνίνη. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά παρατηρήθηκε και σε άλλες μελέτες [53, 65]. Σε ότι αφορά τον προεκθετικό παράγοντα η τιμή του αυξήθηκε μόνο για την ημικυτταρίνη, ενώ παρέμεινε στα ίδια επίπεδα για τις άλλες δύο αντιδράσεις. Το ίδιο ισχύει και για τις τιμές της συμμετοχής του κάθε συστατικού στην συνολική αντίδραση.

Η απόκλιση μεταξύ των πειραματικών και των υπολογισμένων δεδομένων είναι αρκετά χαμηλή και στις δύο περιπτώσεις που εξετάστηκαν (1.383 % και 1.245 % αντίστοιχα για 10°C/min και 100°C/min). Επίσης, οι μεγαλύτερες τιμές των κινητικών σταθερών εμφανίστηκαν για την αντίδραση της κυτταρίνης. Μεταξύ της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης, η πρώτη εμφάνισε υψηλότερες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης και προ-εκθετικού παράγοντα, ενώ το αντίθετο συνέβη για την τιμή της συμμετοχής του κάθε συστατικού στην αντίδραση. Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνονται σε πολύ μεγάλο βαθμό, από αρκετές άλλες μελέτες που αφορούν τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας [54-56, 62, 65, 68, 69]. Ακόμα, η τάξη μεγέθους των κινητικών παραμέτρων συμφωνεί με την αντίστοιχη που υπολογίστηκε από τους Βάμβουκα Δ. και Σφακιωτάκη Σ. [65]. Μεταξύ των δύο μελετών εμφανίζονται σημαντικές διαφορές για τις κινητικές σταθερές A_2 , c_2 και E_3 , ωστόσο οι υπόλοιπες τιμές είναι παραπλήσιες.

Πίνακας 6.1.6: Κινητικές σταθερές για την πυρόλυση γιγαντιαίου καλάμιού

Καύσιμο	Γιγαντιαίο καλάμι		Φύλλα γιγαντιαίου καλαμιού[65]	Στελέχη γιγαντιαίου καλαμιού[65]
	10	100	10	10
Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)				
E_1 (J/mol)	99788.85	120202.76	120600	117700
A_1 (min⁻¹)	1.36E+09	1.85E+11	1.8E+10	3.1E+10
c_1 (%)	0.134	0.202	0.299	0.189
E_2 (J/mol)	204552.94	210484.57	202700	176000
A_2 (min⁻¹)	4.19E+17	8.18E+17	7.9E+15	2.5E+14
c_2 (%)	0.319	0.331	0.498	0.448
E_3 (J/mol)	24281.56	23204.26	45900	32500
A_3 (min⁻¹)	1.00E+01	5.44E+01	3.5E+02	4.7E+01
c_3 (%)	0.278	0.244	0.203	0.363
Απόκλιση(%)	1.383	1.245	< 4.8	< 4.8

6.2 Υπολείμματα καρπού ρετινολαδιάς (Castor)

Για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων του συγκεκριμένου βιοκαυσίμου χρησιμοποιήθηκε μοντέλο τεσσάρων ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων. Αυτό κρίθηκε αναγκαίο, καθώς στην καμπύλη των πειραματικών σημείων για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, στη θερμοκρασιακή περιοχή 345 – 380°C εμφανίζεται ένας “ώμος” στην καμπύλη των πειραματικών δεδομένων. Η επιπλέον αυτή αντίδραση αποδίδεται στην θερμική αποσύνθεση της κυτταρίνης, λόγω της θερμοκρασιακής περιοχής στην οποία εμφανίζεται και της μορφής της καμπύλης στην περιοχή αυτή [64]. Τα δεδομένα της θερμοβαρυμετρικής (TGA) και της κινητικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκαν, για τους δύο ρυθμούς θέρμανσης, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2.1. Στους Πίνακες 6.2.2 και 6.2.3 περιέχονται οι τιμές των κινητικών σταθερών και της απόκλισης για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και 100°C/min αντίστοιχα. Τα όρια των κινητικών σταθερών όπως τέθηκαν στην πλατφόρμα του EASY για κάθε εκτέλεση του λογισμικού που πραγματοποιήθηκε αναφέρονται στο Παράρτημα Α.

Πίνακας 6.2.1: Δεδομένα TGA – κινητικής ανάλυσης, για υπολείμματα καρπού ρετινολαδιάς και ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και 100°C/min

Καύσιμο	Υπολείμματα καρπού ρετινολαδιάς	
	Άζωτο (N ₂)	Άζωτο (N ₂)
Αέριο εκκαθάρισης		
Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	10	100
Θερμοκρασιακό εύρος TGA (°C)	18.2 – 877.51	20.86 – 871.63
Αρχική μάζα TGA (mg)	19.66	17.698
Τελική μάζα TGA (mg)	4.77	4.15
Πτητικά (%)	75.7	76.6
Θερμοκρασιακό εύρος κινητικής ανάλυσης (°C)	151 – 877.51	150.54 – 850.9
Μάζα αδιαστατοποίησης (mg)	18.17	16.34

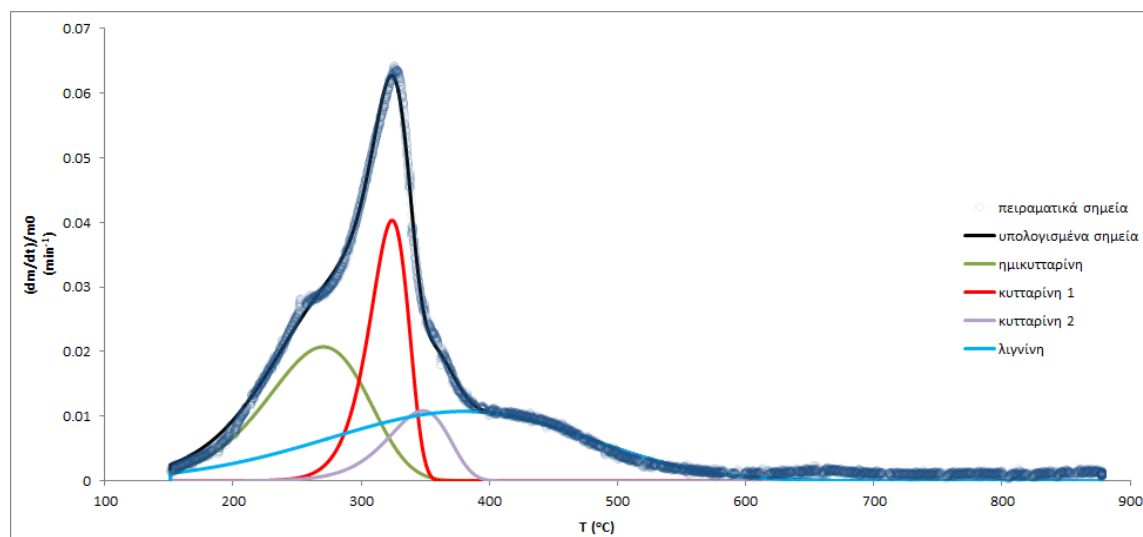
Πίνακας 6.2.2: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης υπολειμμάτων καρπού ρετινολαδιάς, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min

Ημικυτταρίνη			Απόκλιση (%) 1.615
E ₁ (J/mol)	A ₁ (min ⁻¹)	c ₁	
57854.26	8.53E+04	0.208	
Κυτταρίνη 1			
E ₂ (J/mol)	A ₂ (min ⁻¹)	c ₂	
192702.20	4.62E+16	0.161	
Κυτταρίνη 2			
E ₃ (J/mol)	A ₃ (min ⁻¹)	c ₃	
130855.29	4.08E+10	0.067	
Λιγνίνη			
E ₄ (J/mol)	A ₄ (min ⁻¹)	c ₄	
29758.60	2.01E+01	0.268	

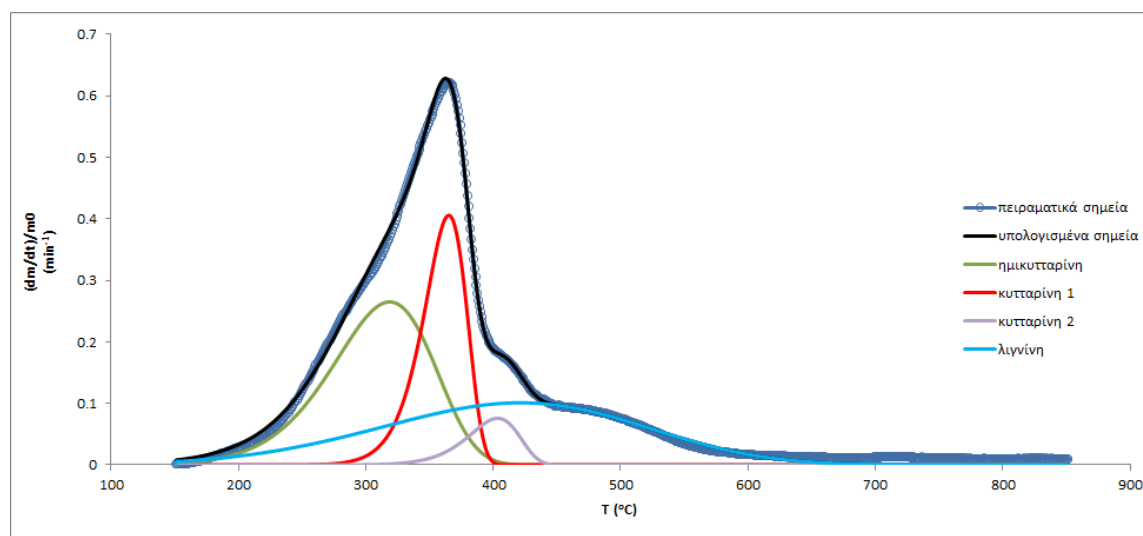
Πίνακας 6.2.3: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης υπολειμμάτων καρπού ρετινολαδιάς, με ρυθμό θέρμανσης 100°C/min

Ημικυτταρίνη		
E_1 (J/mol)	A_1 (min^{-1})	c_1
68729.29	2.75E+06	0.271
Κυτταρίνη 1		
E_2 (J/mol)	A_2 (min^{-1})	c_2
199560.18	1.27E+17	0.178
Κυτταρίνη 2		
E_3 (J/mol)	A_3 (min^{-1})	c_3
186276.13	1.18E+15	0.040
Λιγνίνη		
E_4 (J/mol)	A_4 (min^{-1})	c_4
33190.64	2.60E+02	0.260

Απόκλιση (%)
1.31



Διάγραμμα 6.2.1: Κινητικό μοντέλο πυρόλυσης υπολειμμάτων καρπού ρετινολαδιάς (10 °C/min) με χρήση τεσσάρων παράλληλων αντιδράσεων



Διάγραμμα 6.2.2: Κινητικό μοντέλο πυρόλυσης υπολειμμάτων καρπού ρετινολαδιάς (100 °C/min) με χρήση τεσσάρων παράλληλων αντιδράσεων

Από το Διάγραμμα 6.2.1, προκύπτουν τα θερμοκρασιακά εύρη της θερμικής αποσύνθεσης του κάθε συστατικού του βιοκαυσίμου για ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Η θερμική αποσύνθεση της ημικυτταρίνης συμβαίνει στο θερμοκρασιακό διάστημα $150 - 360^{\circ}\text{C}$, της κυτταρίνης 1 στο $220 - 360^{\circ}\text{C}$, της κυτταρίνης 2 στο $230 - 400^{\circ}\text{C}$ και της λιγνίνης στο $150 - 650^{\circ}\text{C}$. Τα συγκεκριμένα εύρη βρίσκονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα που παρατηρήθηκαν για την πυρόλυση του γιγαντιαίου καλαμιού στο προηγούμενο κεφάλαιο. Σε αυτό το σημείο σημειώνεται, ότι η προσθήκη της αντίδρασης της κυτταρίνης 2, οφείλεται στην αδυναμία του μαθηματικού μοντέλου που χρησιμοποιήθηκε, να παράγει καμπύλη με περισσότερες από μία κορυφές. Αυτή η προσθήκη της επιπλέον αντίδρασης συναντάται και σε άλλες μελέτες [54, 56], για την αντίδραση όμως της ημικυτταρίνης. Επομένως στην ουσία δεν πρόκειται για δύο ξεχωριστές αντιδράσεις, αλλά για τη συνολική θερμική αποσύνθεση της κυτταρίνης που περιέχει η βιομάζα. Σε ότι αφορά το μέγιστο ρυθμό ελάττωσης της μάζας για $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, αυτός συναντάται στους 325°C για τα πειραματικά σημεία και είναι 0.064min^{-1} και στους 324°C για τα υπολογισμένα σημεία με τιμή περίπου 0.063min^{-1} .

Με βάση το Διάγραμμα 6.2.2, τα θερμοκρασιακά εύρη θερμικής αποσύνθεσης του κάθε συστατικού για ρυθμό θέρμανσης $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, είναι για την ημικυτταρίνη το $150 - 410^{\circ}\text{C}$, για την κυτταρίνη 1 το $260 - 405^{\circ}\text{C}$, για την κυτταρίνη 2 το $300 - 450^{\circ}\text{C}$ και για τη λιγνίνη το $150 - 710^{\circ}\text{C}$. Σε ότι αφορά το ρυθμό ελάττωσης μάζας, η μέγιστη τιμή του (0.623min^{-1}) παρατηρήθηκε στους 364°C , δεδομένο το οποίο προσέγγισε αρκετά ικανοποιητικά και το μοντέλο (0.628min^{-1} στους 362°C). Γενικά, ο μέγιστος ρυθμός ελάττωσης μάζας σχεδόν δεκαπλασιάστηκε με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης (0.064min^{-1} για $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) και η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται αυξήθηκε κατά περίπου 40°C .

Σε σύγκριση με τη μελέτη της πυρόλυσης του ίδιου καυσίμου με ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, παρατηρείται αρχικά, αύξηση του θερμοκρασιακού εύρους της αντίδρασης της ημικυτταρίνης κατά 50°C . Για την κυτταρίνη 1, το θερμοκρασιακό της εύρος αυξήθηκε κατά 5°C περίπου ενώ για την κυτταρίνη 2, το εύρος της μειώθηκε κατά 20°C . Η αντίδραση της λιγνίνης καλύπτει και για τους δύο ρυθμούς θέρμανσης όλο το θερμοκρασιακό εύρος της αντίδρασης. Τέλος, με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, παρατηρήθηκε καθυστέρηση στην έναρξη της αντίδρασης της κυτταρίνης 1 κατά 40°C . Οι αντιδράσεις της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης δεν παρουσίασαν διαφορές σε αυτό το κομμάτι.

Στον Πίνακα 6.2.4 παρουσιάζονται οι κινητικές σταθερές που προέκυψαν κατά τη μοντελοποίηση της πυρόλυσης και για τους δύο ρυθμούς θέρμανσης. Η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης οδήγησε σε αύξηση των τιμών των κινητικών σταθερών για την αντίδραση της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης 1. Για την κυτταρίνη 2 η ενέργεια ενεργοποίησης και ο προ-εκθετικός της παράγοντας αυξήθηκαν, ενώ το ποσοστό συμμετοχής της στη συνολική αντίδραση μειώθηκε. Τέλος για την αντίδραση της λιγνίνης παρατηρήθηκε αύξηση του προ-εκθετικού της παράγοντα και της ενέργειας ενεργοποίησης και μείωση του ποσοστού συμμετοχής της στη συνολική αντίδραση.

Συνολικά για το συγκεκριμένο καύσιμο, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη παρουσιάζουν τα μεγαλύτερα ποσοστά συμμετοχής στη συνολική αντίδραση. Ακόμα, για τις τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης και του προ-εκθετικού παράγοντα οι μεγαλύτερες τιμές εμφανίστηκαν για την κυτταρίνη 1, ακολουθούμενες κατά σειρά από την κυτταρίνη 2, την ημικυτταρίνη και τη λιγνίνη.

Πίνακας 6.2.4: Κινητικές σταθερές για την πυρόλυση υπολειμμάτων καρπού ρετινολαδιάς

Καύσιμο	Υπολείμματα καρπού ρετινολαδιάς	
	10	100
Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)		
E_1 (J/mol)	57854.26	68729.29
A_1 (min ⁻¹)	8.53E+04	2.75E+06
c_1 (%)	0.208	0.270
E_2 (J/mol)	192702.20	199560.18
A_2 (min ⁻¹)	4.62E+16	1.27E+17
c_2 (%)	0.161	0.178
E_3 (J/mol)	130855.29	186276.13
A_3 (min ⁻¹)	4.08E+10	1.18E+15
c_3 (%)	0.067	0.040
E_4 (J/mol)	29758.60	33190.64
A_4 (min ⁻¹)	2.01E+01	2.60E+02
c_4 (%)	0.268	0.260
Απόκλιση(%)	1.615	1.310

6.3 Υπολείμματα καρπού γιατρόφας

Για τον υπολογισμό των κινητικών παραμέτρων του συγκεκριμένου βιοκαυσίμου χρησιμοποιήθηκε επίσης μοντέλο τεσσάρων αντιδράσεων. Ο λόγος για τον οποίο επιλέχθηκε η συγκεκριμένη προσέγγιση, είναι ότι ο ρυθμός ελάττωσης της μάζας που προέκυψε από τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση, παρουσιάζει έντονες αυξομειώσεις στην περιοχή από τους 540°C μέχρι το τέλος των μετρήσεων και για τους δύο ρυθμούς θέρμανσης που εξετάστηκαν. Έτσι, για να προσεγγιστεί καλύτερα η συγκεκριμένη περιοχή από το μοντέλο που χρησιμοποιείται, έγινε η εισαγωγή μιας ακόμα αντίδρασης, η οποία λόγω της θερμοκρασιακής περιοχής στην οποία εξελίσσεται, αποδίδεται στην θερμική αποσύνθεση της λιγνίνης [62, 64]. Στην πραγματικότητα η άνοδος του ρυθμού ελάττωσης μάζας στη συγκεκριμένη περιοχή, οφείλεται πιθανότατα σε δευτερεύουσες αντιδράσεις υπολειμμάτων βιομάζας που περιέχουν άνθρακα [63]. Όπως και με την κυτταρίνη στο παραπάνω καύσιμο, έτσι και σε αυτή την περίπτωση, σημειώνεται ότι οι δύο αντιδράσεις της λιγνίνης περιγράφουν τη συνολική διεργασία της θερμικής αποσύνθεσης της λιγνίνης.

Στον Πίνακα 6.3.1 βρίσκονται τα δεδομένα της θερμοβαρυμετρικής και της κινητικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκαν για τους δύο ρυθμούς θέρμανσης.

Πίνακας 6.3.1: Δεδομένα TGA – κινητικής ανάλυσης, για υπολείμματα καρπών γιατρόφας και ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και 100°C/min

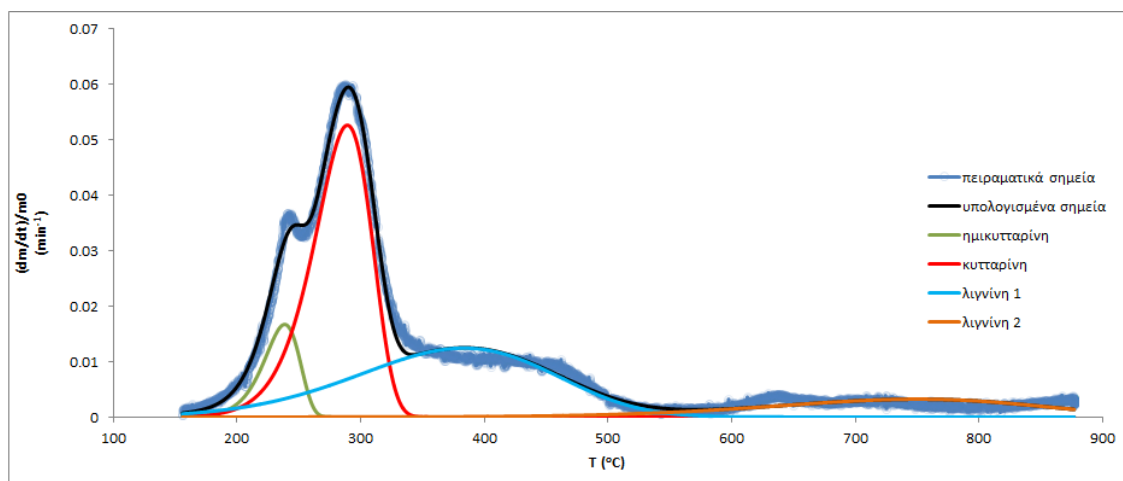
Καύσιμο	Υπολείμματα καρπών γιατρόφας	
Αέριο εκκαθάρισης	Άζωτο (N ₂)	
Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	10	100
Θερμοκρασιακό εύρος TGA (°C)	28.4 – 877	14 – 871.69
Αρχική μάζα TGA (mg)	17.05	19.36
Τελική μάζα TGA (mg)	4.18	5.21
Πτητικά (%)	75.5	73
Θερμοκρασιακό εύρος κινητικής ανάλυσης (°C)	155.75 – 877	150.1 – 850.6
Μάζα αδιαστατοποίησης (mg)	14.94	16.98

Πίνακας 6.3.2: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης υπολειμμάτων καρπών γιατρόφας, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min

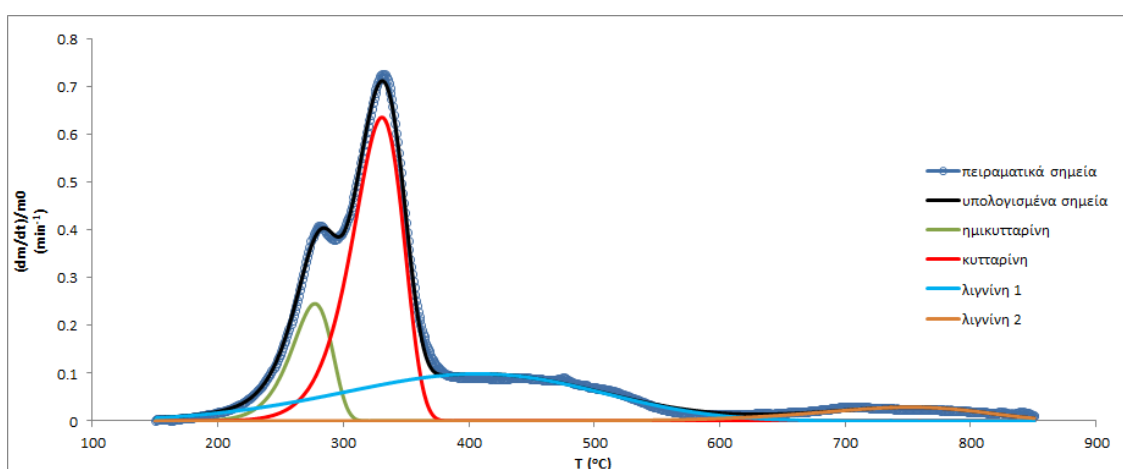
Ημικυτταρίνη			Απόκλιση (%) 1.866
E ₁ (J/mol)	A ₁ (min ⁻¹)	c ₁	
149108.78	1.15E+15	0.063	
Κυτταρίνη			
E ₂ (J/mol)	A ₂ (min ⁻¹)	c ₂	
110461.32	7.69E+09	0.316	
Λιγνίνη 1			
E ₃ (J/mol)	A ₃ (min ⁻¹)	c ₃	
39774.56	1.62E+02	0.248	
Λιγνίνη			
E ₄ (J/mol)	A ₄ (min ⁻¹)	c ₄	
73185.16	1.77E+04	0.088	

Πίνακας 6.3.6: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης υπολειμμάτων καρπών γιατρόφας με ρυθμό θέρμανσης 100°C/min

Ημικυτταρίνη			Απόκλιση (%) 0.949
E ₁ (J/mol)	A ₁ (min ⁻¹)	c ₁	
154124.66	2.58E+15	0.103	
Κυτταρίνη			
E ₂ (J/mol)	A ₂ (min ⁻¹)	c ₂	
146885.50	2.46E+13	0.335	
Λιγνίνη 1			
E ₃ (J/mol)	A ₃ (min ⁻¹)	c ₃	
32273.25	2.51E+02	0.251	
Λιγνίνη 2			
E ₄ (J/mol)	A ₄ (min ⁻¹)	c ₄	
123602.55	2.79E+06	0.050	



Διάγραμμα 6.3.1: Κινητικό μοντέλο πυρόλυσης υπολειμμάτων καρπών γιατρόφας (10 °C/min) με χρήση τεσσάρων παράλληλων αντιδράσεων



Διάγραμμα 6.3.2: Κινητικό μοντέλο πυρόλυσης υπολειμμάτων καρπών γιατρόφας (100 °C/min) με χρήση τεσσάρων παράλληλων αντιδράσεων

Από το Διάγραμμα 6.3.1 προκύπτουν τα θερμοκρασιακά εύρη αποσύνθεσης του κάθε συστατικού των υπολειμμάτων του καρπού γιατρόφας για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min. Η ημικυτταρίνη αποσυντίθεται στο θερμοκρασιακό διάστημα 150 – 270°C, η κυτταρίνη στο 160 – 350°C, η λιγνίνη 1 στο 150 – 600°C και η λιγνίνη 2 στο 400 – 870°C. Παρατηρούμε σε αυτό το σημείο ότι οι αντιδράσεις της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης ξεκινούν σχεδόν ταυτόχρονα, με την πρώτη να καλύπτει μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος. Το γεγονός ότι η αντίδραση της κυτταρίνης ξεκινάει σε χαμηλή θερμοκρασία, οφείλεται και στη σχετικά χαμηλή τιμή της ενέργειας ενεργοποίησής της σε σχέση με την αντίστοιχη της ημικυτταρίνης (110461.32 J/mol και 149108.78J/mol αντίστοιχα). Γενικά όσο χαμηλότερη είναι η τιμή αυτής της κινητικής σταθεράς, τόσο πιο εύκολη είναι η έναρξη της εκάστοτε αντίδρασης [70, 71]. Από την άλλη, η αποσύνθεση της λιγνίνης καλύπτει μέσω των δύο αντιδράσεων που την αποτελούν, όλο το θερμοκρασιακό εύρος της συνολικής αντίδρασης και η αντίδραση της λιγνίνης 2 ξεκινάει σχεδόν εκεί που τελειώνει αυτή της λιγνίνης 1. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά της αντίδρασης της λιγνίνης έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες μελέτες [72, 73]. Ο μέγιστος ρυθμός ελάττωσης μάζας σύμφωνα με τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση ήταν 0.06 min⁻¹ στους 287°C και από το μοντέλο προέκυψε μέγιστος ρυθμός ελάττωσης μάζας: 0.0595 min⁻¹ στους 290°C.

Όπως παρατηρούμε και στο Διάγραμμα 6.3.2, για ρυθμό θέρμανσης $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, το θερμοκρασιακό εύρος αποσύνθεσης της ημικυτταρίνης είναι $200 - 310^{\circ}\text{C}$, της κυτταρίνης: $210 - 375^{\circ}\text{C}$, της λιγνίνης 1: $150 - 675^{\circ}\text{C}$ και της λιγνίνης 2: $480 - 850^{\circ}\text{C}$. Σε σύγκριση με ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, στους $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ καθυστέρησε η έναρξη όλων των αντιδράσεων πλην αυτής της λιγνίνης 1. Επίσης, το θερμοκρασιακό εύρος της αντίδρασης της ημικυτταρίνης μειώθηκε κατά 10°C και της κυτταρίνης κατά 25°C με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης. Από τις δύο αντιδράσεις της λιγνίνης καλύπτεται ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος της αντίδρασης και στις δύο περιπτώσεις. Παρατηρούμε ότι και για ρυθμό θέρμανσης $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, οι αντιδράσεις της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης ξεκινούν σχεδόν ταυτόχρονα, όπως παρατηρήθηκε και για ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Γενικά για τα υπολείμματα καρπών γιατρόφας που μελετήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η ημικυτταρίνη που περιέχει παρουσιάζει έντονη αντιδραστικότητα, καθώς οι τιμές του προ-εκθετικού παράγοντα είναι αρκετά υψηλές και για τους δύο ρυθμούς θέρμανσης. Το συμπέρασμα αυτό υποστηρίζεται και από τη μορφή που έχουν οι καμπύλες των πειραματικών και υπολογισμένων σημείων στην περιοχή επίδρασης κυρίως της ημικυτταρίνης ($200 - 310^{\circ}\text{C}$), όπου εμφανίζεται ένα αρκετά σαφές μέγιστο [54, 56].

Ο μέγιστος ρυθμός ελάττωσης μάζας που υπολογίστηκε με το μοντέλο (0.711 min^{-1}), είναι σχεδόν ο ίδιος με αυτόν που προέκυψε πειραματικά (0.716 min^{-1}), ενώ και οι δύο εμφανίζονται σε πολύ κοντινές θερμοκρασίες (331.4°C και 330.5°C αντίστοιχα), για ρυθμό θέρμανσης $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ο ρυθμός ελάττωσης μάζας αυξήθηκε κάτι παραπάνω από δέκα φορές με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης ($\sim 0.06 \text{ min}^{-1}$ για $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), όπως και η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται (287°C και 290°C για τα πειραματικά και τα υπολογισμένα σημεία αντίστοιχα για $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Στον Πίνακα 6.3.6 παρουσιάζονται οι κινητικές σταθερές που προέκυψαν κατά τη μοντελοποίηση της πυρόλυσης της γιατρόφας και για τους δύο ρυθμούς θέρμανσης. Με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης αυξήθηκαν και οι περισσότερες από τις τιμές των κινητικών σταθερών. Συγκεκριμένα, οι κινητικές σταθερές που μειώθηκαν ήταν η ενέργεια ενεργοποίησης και το ποσοστό συμμετοχής στη συνολική αντίδραση για τη λιγνίνη 1 και το ποσοστό συμμετοχής στη συνολική αντίδραση της λιγνίνης 2.

Γενικά για το συγκεκριμένο καύσιμο, τα ποσοστά συμμετοχής στη συνολική αντίδραση της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης 2, είναι αρκετά μικρά και για τους δύο ρυθμούς θέρμανσης. Για την ημικυτταρίνη αυτό σημαίνει ότι η βιομάζα που εξετάστηκε περιέχει μικρή ποσότητά της. Σε αυτό το γεγονός οφείλεται το ότι παρά την υψηλή της αντιδραστικότητα όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η καμπύλη ελάττωσης της μάζας της δεν είναι τόσο υψηλή. Για τη λιγνίνη δε μπορεί να εξαχθεί το ίδιο συμπέρασμα καθώς η αποσύνθεσή της αντιπροσωπεύεται από δύο αντιδράσεις και το συνολικό ποσοστό συμμετοχής της στην κύρια αντίδραση είναι αρκετά υψηλό. Το μεγαλύτερο μέρος της αντίδρασης αποδίδεται στην αποσύνθεση της κυτταρίνης και της λιγνίνης 1. Σε ότι αφορά την ενέργεια ενεργοποίησης και τον προ-εκθετικό παράγοντα οι μεγαλύτερες τιμές τους εμφανίζονται για την αντίδραση της ημικυτταρίνης. Ακολουθούν κατά σειρά η κυτταρίνη, η λιγνίνη 2 και η λιγνίνη 1.

Στις τελευταίες στήλες του Πίνακα 6.3.6 περιέχονται τα στοιχεία αντίστοιχης κινητικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια άλλης μελέτης [70]. Οι μεγάλες διαφορές που παρατηρούνται τόσο στις τιμές των κινητικών σταθερών, όσο και στη συμπεριφορά τους στην αλλαγή του ρυθμού θέρμανσης, οφείλονται στο γεγονός ότι στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε διαφορετικό κινητικό μοντέλο και αριθμός υπό-

αντιδράσεων. Ακόμα, πιθανότατα υπήρχαν διαφορές και στη σύσταση της γιατρόφας που μελετήθηκε και στη θερμοβαρυμετρική διάταξη.

Πίνακας 6.3.4: Κινητικές σταθερές για την πυρόλυση υπολειμμάτων καρπών γιατρόφας

Καύσιμο	Υπολείμματα καρπών γιατρόφας		Γιατρόφα[70]	Γιατρόφα[70]
Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	10	100	5	90
E_1 (J/mol)	149108.78	154124.66	68000	40900
A_1 (min ⁻¹)	1.15E+15	2.58E+15	5.93E+03	2.06E+02
c_1	0.063	0.103	0.342	0.342
E_2 (J/mol)	110461.32	146885.50	235300	186500
A_2 (min ⁻¹)	7.69E+09	2.46E+13	8.35E+14	1.92E+15
c_2	0.316	0.335	0.450	0.450
E_3 (J/mol)	39774.56	32273.25	149500	97300
A_3 (min ⁻¹)	1.62E+02	2.51E+02	5.81E+16	1.56E+15
c_3 (%)	0.248	0.251	0.208	0.208
E_4 (J/mol)	73185.16	123602.55	-	-
A_4 (min ⁻¹)	1.77E+04	2.79E+06	-	-
c_4	0.088	0.050	-	-
Απόκλιση(%)	1.866	0.949	-	-

6.4 Πυρηνόξυλο

Για τον υπολογισμό των κινητικών παραμέτρων και αυτού του βιοκαυσίμου, χρησιμοποιήθηκε μοντέλο τεσσάρων παράλληλων αντιδράσεων. Η συγκεκριμένη προσέγγιση επιλέχθηκε για του ίδιους λόγους με τη μελέτη της πυρόλυσης της υπολειμμάτων των καρπών της γιατρόφας. Επομένως και σε αυτή τη περίπτωση η 4^η αντίδραση αφορά τη θερμική αποσύνθεση της λιγνίνης. Υπενθυμίζεται ότι οι δύο αντιδράσεις της λιγνίνης περιγράφουν τη συνολική διαδικασία θερμικής αποσύνθεσης της λιγνίνης που περιέχεται στο καύσιμο. Στον Πίνακα 6.4.1 βρίσκονται τα δεδομένα της θερμοβαρυμετρικής και της κινητικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκαν. Επίσης στους Πίνακες 6.4.2 και 6.4.3 παρουσιάζονται οι τιμές των κινητικών σταθερών και τις απόκλισης για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και 100°C/min αντίστοιχα. Τα όρια των κινητικών σταθερών όπως τέθηκαν στην πλατφόρμα του EASY για κάθε εκτέλεση του λογισμικού που πραγματοποιήθηκε αναφέρονται στο Παράρτημα Α.

Πίνακας 6.4.1: Δεδομένα TGA – κινητικής ανάλυσης, για πυρηνόξυλο και ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και 100°C/min

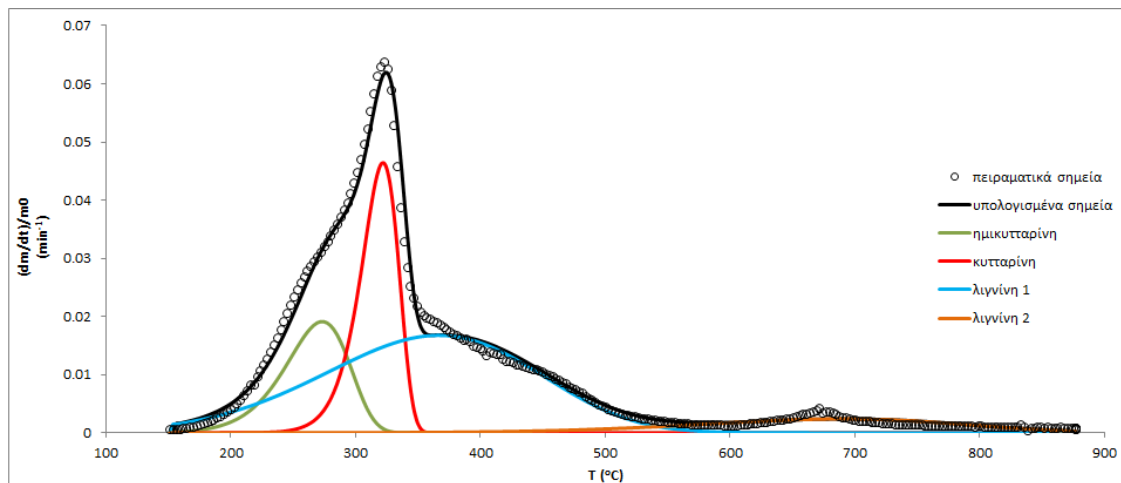
Καύσιμο	Πυρηνόξυλο	
	Άζωτο (N ₂)	Άζωτο (N ₂)
Αέριο εκκαθάρισης	10	100
Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	10	100
Θερμοκρασιακό εύρος TGA (°C)	24.05 – 876.6	13.8 – 872.2
Αρχική μάζα TGA (mg)	21.94	19.1
Τελική μάζα TGA (mg)	5.48	4.75
Πτητικά (%)	75	75
Θερμοκρασιακό εύρος κινητικής ανάλυσης (°C)	150.8 – 876.6	160.2 – 850.35
Μάζα αδιαστατοποίησης (mg)	20.14	17.5

Πίνακας 6.4.3: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης πυρηνόξυλου με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min

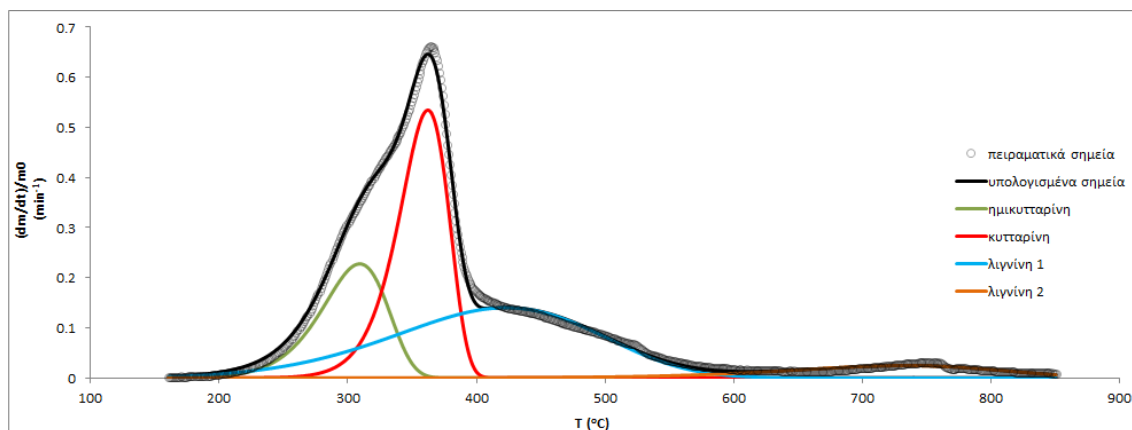
Ημικυτταρίνη			Απόκλιση (%) 1.427
E_1 (J/mol)	A_1 (min^{-1})	c_1	
94382.90	4.01E+08	0.126	
Κυτταρίνη			
E_2 (J/mol)	A_2 (min^{-1})	c_2	
194986.22	8.66E+16	0.182	
Λιγνίνη 1			
E_3 (J/mol)	A_3 (min^{-1})	c_3	
34617.70	6.83E+01	0.356	
Λιγνίνη 2			
E_4 (J/mol)	A_4 (min^{-1})	c_4	
65655.09	3.11E+02	0.064	

Πίνακας 6.4.5: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης πυρηνόξυλου με ρυθμό θέρμανσης 100 °C/min

Ημικυτταρίνη			Απόκλιση (%) 1.1
E_1 (J/mol)	A_1 (min^{-1})	c_1	
106986.53	1.50E+10	0.150	
Κυτταρίνη			
E_2 (J/mol)	A_2 (min^{-1})	c_2	
171798.51	6.83E+14	0.268	
Λιγνίνη 1			
E_3 (J/mol)	A_3 (min^{-1})	c_3	
45079.55	2.70E+03	0.281	
Λιγνίνη 2			
E_4 (J/mol)	A_4 (min^{-1})	c_4	
95263.14	9.83E+04	0.052	



Διάγραμμα 6.4.1: Κινητικό μοντέλο πυρόλυσης πυρηνόξυλου (10 °C/min), με χρήση τεσσάρων παράλληλων αντιδράσεων



Διάγραμμα 6.4.2: Κινητικό μοντέλο πυρόλυσης πυρηνόξυλου (100 °C/min), με χρήση τεσσάρων παράλληλων αντιδράσεων

Στο Διάγραμμα 6.4.1 φαίνονται τα θερμοκρασιακά εύρη για την αντίδραση αποσύνθεσης του κάθε συστατικού της βιομάζας για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min. Η ημικυτταρίνη αποσυντίθεται στο διάστημα 150 – 330°C, η κυτταρίνη στο 220 – 350°C, η λιγνίνη 1 στο 150 – 600°C και η λιγνίνη 2 στο 420 – 870°C. Οι δύο αντιδράσεις της λιγνίνης καλύπτουν ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος, όπως αναμενόταν. Σε ότι αφορά τον μέγιστο ρυθμό ελάττωσης μάζας, αυτός που υπολογίστηκε από το μοντέλο (0.062 min⁻¹ στους 322.5°C) προσεγγίζει ικανοποιητικά αυτόν που προέκυψε πειραματικά (0.0638 min⁻¹ στους 322.5°C).

Από το Διάγραμμα 6.4.2 προκύπτουν και τα θερμοκρασιακά εύρη της κάθε αντίδρασης για ρυθμό θέρμανσης 100°C/min. Η ημικυτταρίνη αποσυντίθεται στο διάστημα 170 – 360°C, η κυτταρίνη στο 240 – 410°C, η λιγνίνη 1 στο 150 – 630°C και η λιγνίνη 2 στο 450 – 850°C. Σε σύγκριση με τα τις αντίστοιχες τιμές για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, παρατηρείται καθυστέρηση στην έναρξη των αντιδράσεων για ρυθμό 100°C/min. Επίσης, με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης παρουσιάστηκε και αύξηση του εύρους αποσύνθεσης για την ημικυτταρίνη και την κυτταρίνη κατά 10°C και 40°C αντίστοιχα. Ο μέγιστος ρυθμός ελάττωσης μάζας για ρυθμό θέρμανσης 100°C/min είναι 0.65min⁻¹ και εμφανίζεται στους 361°C σύμφωνα με τα στοιχεία της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης. Το μοντέλο που αναπτύχθηκε προσέγγισε ικανοποιητικά αυτό το δεδομένο, αποδίδοντας μέγιστο ρυθμό ελάττωσης μάζας επίσης 0.65min⁻¹, στους 362°C. Σε σχέση με τα αντίστοιχα μεγέθη για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min παρατηρείται, πέραν της προφανούς αύξησης του ρυθμού

ελάττωσης μάζας ο οποίος σχεδόν δεκαπλασιάστηκε, αύξηση της θερμοκρασίας εμφάνισης του μέγιστου του κατά περίπου 40°C.

Στον Πίνακα 6.4.4 παρουσιάζονται οι κινητικές σταθερές που προέκυψαν κατά τη μοντελοποίηση της πυρόλυσης πυρηνόξυλου και για τους δύο ρυθμούς θέρμανσης. Η συμπεριφορά που παρατηρήθηκε στη για τα υπολείμματα καρπού ρετινολαδιάς, παρατηρείται και εδώ, καθώς η μεταβολή των κινητικών σταθερών με την αλλαγή του ρυθμού θέρμανσης δεν παρουσιάζει κάποια συγκεκριμένη τάση. Οι κινητικές σταθερές που μειώθηκαν ήταν η ενέργεια ενεργοποίησης και ο προεκθετικός παράγοντας για την αντίδραση της κυτταρίνης και τα ποσοστά συμμετοχής των αντιδράσεων της λιγνίνης 1 και 2. Οι υπόλοιπες τιμές των κινητικών σταθερών αυξήθηκαν.

Γενικά για το συγκεκριμένο καύσιμο, η αντίδραση με το μικρότερο ποσοστό συμμετοχής στη συνολική αντίδραση ήταν η λιγνίνη 2. Το μεγαλύτερο ποσοστό αποδίδεται στη λιγνίνη 1, με την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη να ακολουθούν κατά σειρά. Οι μεγαλύτερες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης και του προ-εκθετικού παράγοντα, εμφανίζονται για την αντίδραση της κυτταρίνης. Αμέσως μικρότερες είναι οι τιμές της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης 2 και 1 αντίστοιχα. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρήθηκε και σε άλλες αντίστοιχες μελέτες για το ίδιο καύσιμο [56, 69].

Στον παρακάτω πίνακα περιέχονται επίσης τα δεδομένα από τις δύο μελέτες που αναφέρθηκαν παραπάνω. Η κυριότερη διαφορά στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι πέραν της διαφορετικής μοντελοποίησης που πραγματοποιήθηκε, η χρησιμοποίηση μοντέλου τεσσάρων αντιδράσεων για την περιγραφή της διεργασίας της πυρόλυσης του πυρηνόξυλου. Επίσης, η σύσταση της βιομάζας που αναλύθηκε στην κάθε περίπτωση, είναι πιθανότατα διαφορετική. Ωστόσο τα αποτελέσματα που εξήχθησαν είναι παραπλήσια.

Πίνακας 6.4.4: Κινητικές σταθερές για την πυρόλυση πυρηνόξυλου

Καύσιμο	Πυρηνόξυλο		Πυρηνόξυλο	Πυρηνόξυλο	Πυρηνόξυλο
	10	100	A [56]	A [56]	B [69]
Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	10	100	10	100	10
E₁ (J/mol)	94382.90	106986.53	92900	96300	92800
A₁ (min⁻¹)	4.01E+08	1.50E+10	2.5E+08	1.8E+09	1.42+08
c₁	0.126	0.150	0.182	0.29	0.191
E₂ (J/mol)	194986.22	171798.51	210600	200300	201700
A₂ (min⁻¹)	8.66E+16	6.83E+14	1.4E+18	3.3E+17	1.66E+12
c₂	0.182	0.268	0.275	0.308	0.358
E₃ (J/mol)	34617.70	45079.55	30600	34300	30800
A₃ (min⁻¹)	6.83E+01	2.70E+03	2.8E+01	5.1E+02	1.37 ^E +02
c₃	0.356	0.281	0.285	0.209	0.333
E₄ (J/mol)	65655.09	95263.14	-	-	-
A₄ (min⁻¹)	3.11E+02	9.83E+04	-	-	-
c₄	0.064	0.052	-	-	-
Απόκλιση(%)	1.427	1.1	1.54	-	1.67

6.5 Άχυρο (switchgrass)

Για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων της πυρόλυσης του switchgrass, χρησιμοποιήθηκε μοντέλο τριών παράλληλων αντιδράσεων. Στον Πίνακα 6.5.1 παρουσιάζονται τα δεδομένα της θερμοβαρυμετρικής και της κινητικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκαν για τους δύο ρυθμούς θέρμανσης. Στους Πίνακες 6.5.3 και 6.5.4 περιέχονται οι τιμές των κινητικών σταθερών για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και 100°C/min αντίστοιχα. Τα όρια των κινητικών σταθερών όπως τέθηκαν στην πλατφόρμα του EASY για κάθε εκτέλεση του λογισμικού που πραγματοποιήθηκε αναφέρονται στο Παράρτημα Α.

Πίνακας 6.5.1: Δεδομένα TGA – κινητικής ανάλυσης, για switchgrass και ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και 100°C/min

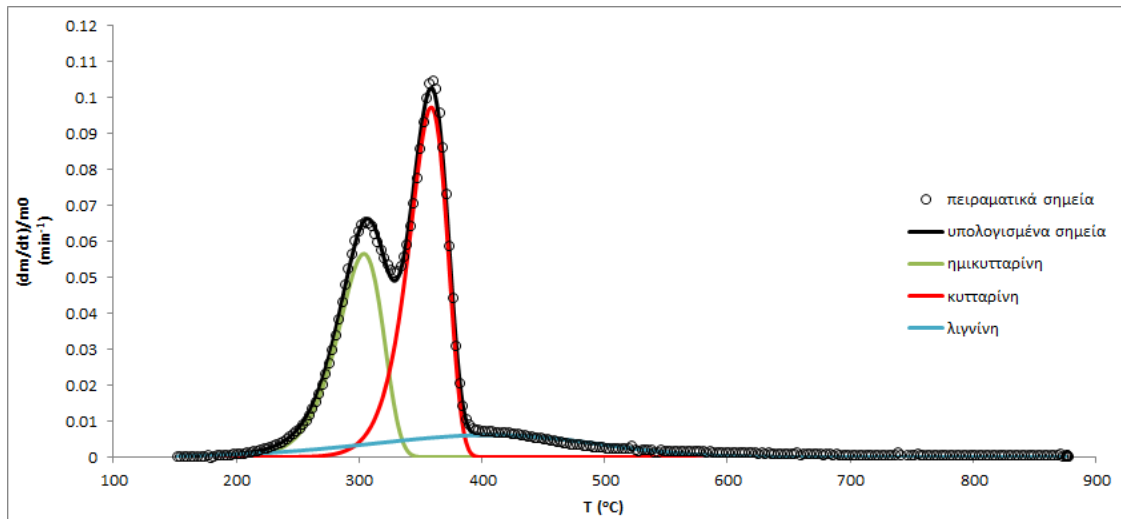
Καύσιμο	Switchgrass	
	Άζωτο (N ₂)	Άζωτο (N ₂)
Αέριο εκκαθάρισης	10	100
Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	28 – 876.6	47.6 – 872.2
Θερμοκρασιακό εύρος TGA (°C)	17.4	18
Αρχική μάζα TGA (mg)	2.48	2.62
Τελική μάζα TGA (mg)	85.8	85.4
Πτητικά (%)	151.7 – 876.6	151 – 850.8
Θερμοκρασιακό εύρος κινητικής ανάλυσης (°C)	16	16.9
Μάζα αδιαστατοποίησης (mg)		

Πίνακας 6.5.2: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης switchgrass με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min

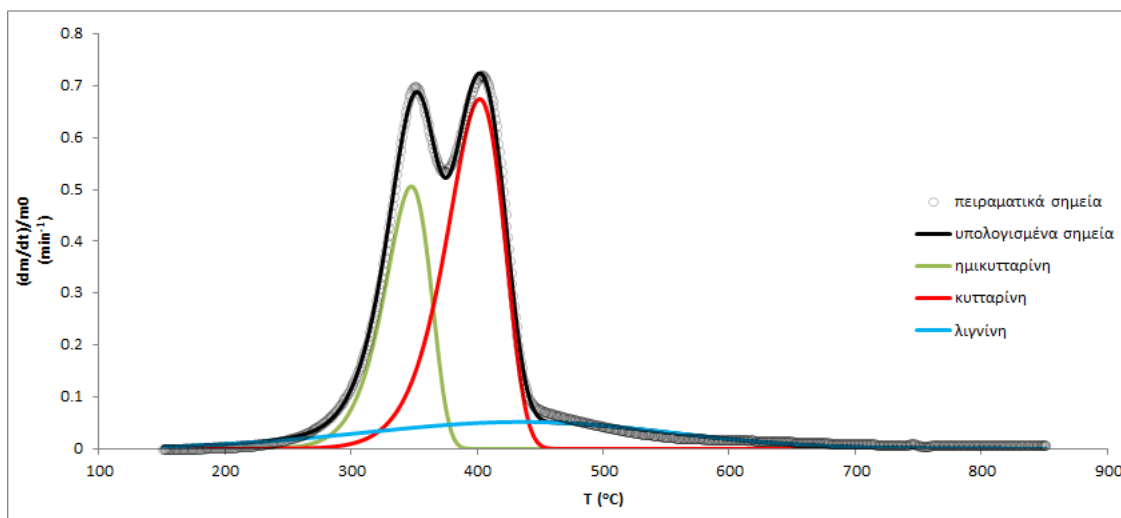
Ημικυτταρίνη			Απόκλιση (%) 0.940
E ₁ (J/mol)	A ₁ (min ⁻¹)	c ₁	
146668.15	1.00E+13	0.274	
Κυτταρίνη			
E ₂ (J/mol)	A ₂ (min ⁻¹)	c ₂	
210138.28	1.49E+17	0.399	
Λιγνίνη			
E ₃ (J/mol)	A ₃ (min ⁻¹)	c ₃	
36883.82	6.50E+01	0.140	

Πίνακας 6.5.5: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης switchgrass με ρυθμό θέρμανσης 100 °C/min

Ημικυτταρίνη			Απόκλιση (%) 1.054
E ₁ (J/mol)	A ₁ (min ⁻¹)	c ₁	
172854.56	1.87E+15	0.241	
Κυτταρίνη			
E ₂ (J/mol)	A ₂ (min ⁻¹)	c ₂	
163493.58	1.92E+13	0.399	
Λιγνίνη			
E ₃ (J/mol)	A ₃ (min ⁻¹)	c ₃	
28803.76	9.27E+01	0.154	



Διάγραμμα 6.5.1: Κινητικό μοντέλο πυρόλυσης switchgrass (10 °C/min), με χρήση τριών παράλληλων αντιδράσεων



Διάγραμμα 6.5.2: Κινητικό μοντέλο πυρόλυσης switchgrass (100 °C/min), με χρήση τριών παράλληλων αντιδράσεων

Στο Διάγραμμα 6.5.1 (ρυθμός θέρμανσης 10°C/min) διακρίνονται τα ακόλουθα θερμοκρασιακά εύρη αποσύνθεσης για το κάθε συστατικό: 200 – 350°C για την ημικυτταρίνη, 260 – 400°C για την κυτταρίνη και 150 – 600°C για τη λιγνίνη. Παρατηρείται ότι όπως και σε όλα τα καύσιμα που έχουν εξεταστεί μέχρι στιγμής η αντίδραση της λιγνίνης καλύπτει σχεδόν ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος. Ο μέγιστος ρυθμός ελάττωσης μάζας παρατηρήθηκε και για τα πειραματικά και για τα υπολογισμένα σημεία στους 360°C, με τιμή 0.105min⁻¹ και 0.103min⁻¹ αντίστοιχα.

Στο Διάγραμμα 6.5.2, διακρίνονται τα ακόλουθα θερμοκρασιακά εύρη των αντιδράσεων κάθε συστατικού του βιοκαυσίμου για ρυθμό θέρμανσης 100°C/min: 240 – 390°C για την ημικυτταρίνη, 280 – 450°C για την κυτταρίνη και 150 – 780°C για τη λιγνίνη. Με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης παρατηρείται καθυστέρηση στην έναρξη των αντιδράσεων της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης. Παρόμοια θερμοκρασιακά εύρη με τα παραπάνω και για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, προέκυψαν σε αντίστοιχες κινητικές μελέτες για switchgrass [65, 74]. Επίσης, παρουσιάστηκε αύξηση του θερμοκρασιακού εύρους της κυτταρίνης κατά 30°C για ρυθμό θέρμανσης 100°C/min, ενώ για την ημικυτταρίνη το εύρος δεν μεταβλήθηκε. Ωστόσο σε αυτήν την περίπτωση, αυτό το φαινόμενο είναι πιο έντονο για την κυτταρίνη και τη λιγνίνη, καθώς για την αντίδραση της ημικυτταρίνης, το θερμοκρασιακό εύρος δεν μεταβλήθηκε ιδιαίτερα. Ο μέγιστος ρυθμός

ελάττωσης μάζας για ρυθμό θέρμανσης $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ είναι 0.72min^{-1} και εμφανίζεται στους 404°C , σύμφωνα με τα στοιχεία της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης. Ο παραπάνω ρυθμός είναι σχεδόν ο ίδιος με αυτόν που υπολογίστηκε από το μοντέλο (0.724min^{-1}) στους 402°C . Συγκρίνοντας τα παραπάνω μεγέθη με τα αντίστοιχα για ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, παρατηρείται αύξηση του μέγιστου ρυθμού ελάττωσης μάζας και της θερμοκρασίας εμφάνισής του, με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, όπως και για τα προηγούμενα καύσιμα που εξετάστηκαν. Συγκεκριμένα για $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ο μέγιστος ρυθμός ελάττωσης μάζας ήταν σχεδόν επτά φορές μεγαλύτερος, ενώ η θερμοκρασία εμφάνισής του ήταν μεγαλύτερη κατά περίπου 40°C .

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 6.5.6, η μεταβολή των κινητικών σταθερών για τους δύο ρυθμούς θέρμανσης δεν παρουσιάζει κάποια συγκεκριμένη τάση. Παρόμοια συμπεριφορά είχε παρατηρηθεί και για τα υπολείμματα καρπού ρετινολαδιάς και για το πυρηνόξυλο. Οι τιμές που αυξήθηκαν με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης ήταν η ενέργεια ενεργοποίησης και ο προ-εκθετικός παράγοντας της αντίδρασης της ημικυτταρίνης και ο προ-εκθετικός παράγοντας και το ποσοστό συμμετοχής στη συνολική αντίδραση της λιγνίνης. Οι υπόλοιπες τιμές των κινητικών σταθερών μειώθηκαν.

Το μεγαλύτερο ποσοστό συμμετοχής στη συνολική αντίδραση αποδίδεται και για τους δύο ρυθμούς θέρμανσης στην κυτταρίνη, με την ημικυτταρίνη και τη λιγνίνη να ακολουθούν. Σε ότι αφορά τις υπόλοιπες κινητικές σταθερές, η ενέργεια ενεργοποίησης και ο προ-εκθετικός παράγοντας έχουν μεγαλύτερες τιμές για την αντίδραση της κυτταρίνης για ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και για την ημικυτταρίνη για ρυθμό θέρμανσης $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Αυτή η μεταβολή γίνεται αντιληπτή και από τα Διαγράμματα 6.5.1 και 6.5.2, όπου η αντίδραση της ημικυτταρίνης στο δεύτερο εμφανίζει μέγιστο ακόμα πιο κοντά σε αυτό της κυτταρίνης σε σχέση με το πρώτο. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο ότι οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης και του προεκθετικού παράγοντα, είναι αρκετά μεγάλες και για τις δύο αντιδράσεις, επομένως και τα δύο συστατικά εμφανίζουν μεγάλη αντιδραστικότητα. Αντίθετα η αντίδραση της λιγνίνης εμφανίζει σταθερά και στις δύο περιπτώσεις, τις μικρότερες τιμές των κινητικών σταθερών. Γενικά η μορφή των καμπύλων και στις δύο περιπτώσεις παρουσιάζει παρόμοια αποτελέσματα με αυτές που παρουσιάζονται στις μελέτες των Lee και Fasina [74] και Βάμβουκα και Σφακιωτάκη [65], κάποια από τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5.7. Οι τιμές των κινητικών σταθερών που προέκυψαν από την παρούσα διπλωματική εργασία μοιάζουν αρκετά με αυτές των άλλων μελετών, αν αναλογιστεί κανείς τις διαφορές τόσο στα μαθηματικά μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν και στα αντίστοιχα λογισμικά βελτιστοποίησης, όσο και στην εκάστοτε σύσταση του switchgrass και στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.

Πίνακας 6.5.4: Κινητικές σταθερές για την πυρόλυση switchgrass

Καύσιμο	Switchgrass		Switchgrass [74]	Φύλλα switchgrass [65]	Στελέχη switchgrass [65]
Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	10	100	10	10	10
E_1 (J/mol)	146668.15	172854.56	126467	159000	121600
A_1 (min ⁻¹)	1.00E+13	1.87E+15	3.80E+09	1.30E+14	5.60E+10
c_1	0.274	0.241	0.18187	0.269	0.293
E_2 (J/mol)	210138.28	163493.58	138576	139700	175300
A_2 (min ⁻¹)	1.49E+17	1.92E+13	2.92E+09	1.10E+11	1.70E+14
c_2	0.399	0.399	0.4973	0.489	0.554
E_3 (J/mol)	36883.82	28803.76	42616	36600	39900
A_3 (min ⁻¹)	6.50E+01	9.27E+01	6.99E+00	6.50E+01	1.70E+02
c_3	0.140	0.154	0.33083	0.242	0.153
Απόκλιση(%)	0.940	1.054	-	< 4.8	< 4.8

6.6 Υπολείμματα καρπού ηλίανθου (sunflower)

Για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων των κινητικών παραμέτρων της πυρόλυσης των υπολειμμάτων καρπού ηλίανθου, χρησιμοποιήθηκε αρχικά μοντέλο τριών παράλληλων αντιδράσεων που απέδωσε ικανοποιητικές τιμές της απόκλισης για τους δύο ρυθμούς θέρμανσης (2.41% και 2.09% για 10 και 100°C/min αντίστοιχα). Ωστόσο, στη συνέχεια δοκιμάστηκε μοντέλο τεσσάρων παραλλήλων αντιδράσεων το οποίο απέδωσε καλύτερη προσέγγιση. Η αντίδραση η οποία προστέθηκε αντιπροσωπεύει την αποσύνθεση της λιγνίνης (λιγνίνη 2) με τρόπο αντίστοιχο όπως και για τα υπολείμματα καρπών γιατρόφας και το πυρηνόξυλο (Διαγράμματα 6.6.1 -6.6.2). Στο Πίνακα 6.6.1 παρουσιάζονται τα δεδομένα της θερμοβαρυμετρικής και της κινητικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκαν. Στους πίνακες 6.6.2 και 6.6.2 περιέχονται οι τιμές των κινητικών σταθερών και της απόκλισης για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και 100°C/min αντίστοιχα. Τα όρια των κινητικών σταθερών όπως τέθηκαν στην πλατφόρμα του EASY για κάθε εκτέλεση του λογισμικού που πραγματοποιήθηκε αναφέρονται στο Παράρτημα Α.

Πίνακας 6.6.1: Δεδομένα TGA – κινητικής ανάλυσης, για υπολείμματα καρπών ηλίανθου και ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και 100°C/min

Καύσιμο	Ηλίανθος	
	Άζωτο (N ₂)	Άζωτο (N ₂)
Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	10	100
Θερμοκρασιακό εύρος TGA (°C)	21.8 – 875.9	18.3 – 872.5
Αρχική μάζα TGA (mg)	25.14	19.9
Τελική μάζα TGA (mg)	6.48	5
Πτητικά (%)	74	74.8
Θερμοκρασιακό εύρος κινητικής ανάλυσης (°C)	151.1 – 875.9	175.6 – 850.4
Μάζα αδιαστατοποίησης (mg)	22.8	18.12

Πίνακας 6.6.2: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης υπολειμμάτων καρπών ηλίανθου με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min

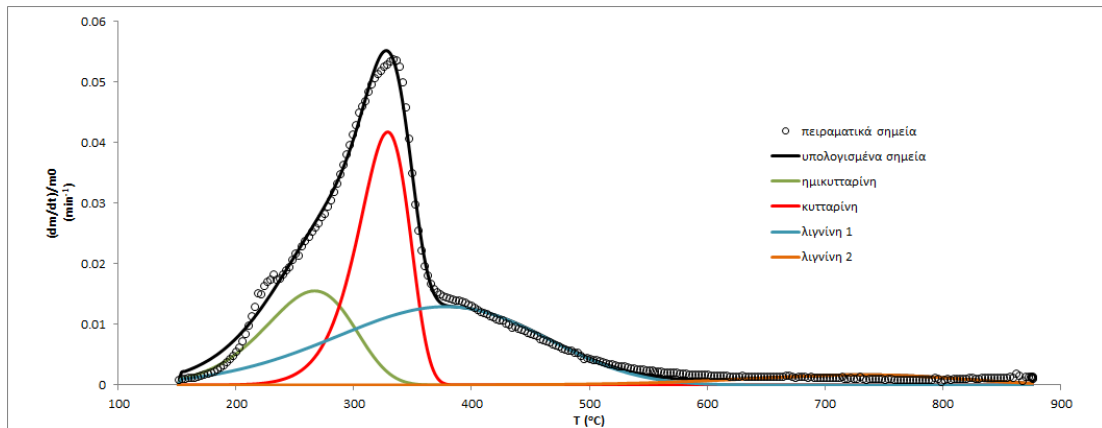
Ημικυτταρίνη		
E_1 (J/mol)	A_1 (min^{-1})	c_1
59714.39	1.47E+05	0.149
Κυτταρίνη		
E_2 (J/mol)	A_2 (min^{-1})	c_2
135530.55	2.59E+11	0.236
Λιγνίνη 1		
E_3 (J/mol)	A_3 (min^{-1})	c_3
34433.63	5.64E+01	0.286
Λιγνίνη 2		
E_4 (J/mol)	A_4 (min^{-1})	c_4
85162.76	2.67E+03	0.039

Απόκλιση (%)
1.937

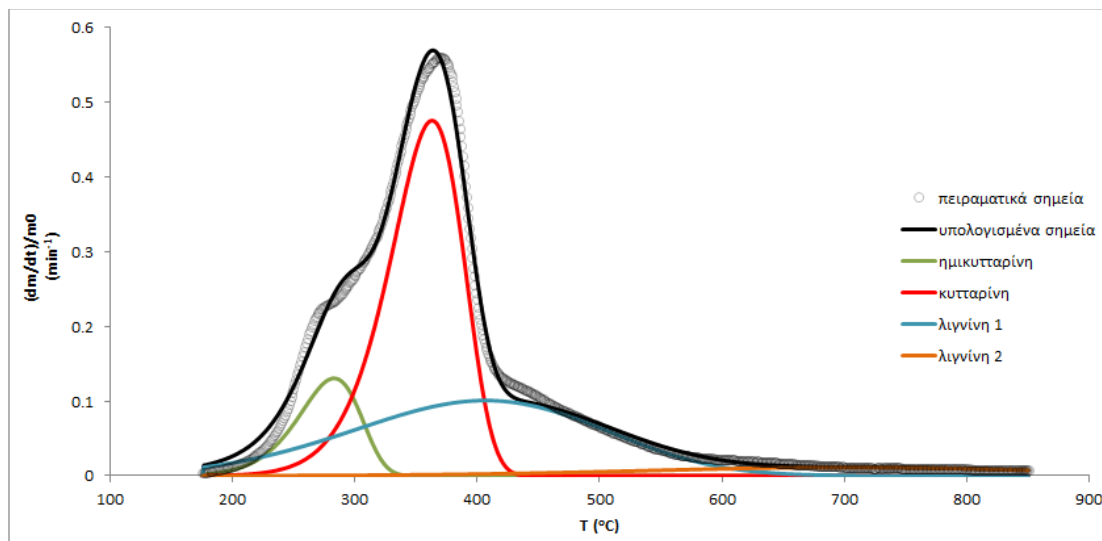
Πίνακας 6.6.3: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης υπολειμμάτων καρπών ηλίανθου με ρυθμό θέρμανσης 100 °C/min

Ημικυτταρίνη		
E_1 (J/mol)	A_1 (min^{-1})	c_1
97751.58	5.76E+09	0.086
Κυτταρίνη		
E_2 (J/mol)	A_2 (min^{-1})	c_2
108200.71	2.46E+09	0.369
Λιγνίνη 1		
E_3 (J/mol)	A_3 (min^{-1})	c_3
32193.69	2.49E+02	0.253
Λιγνίνη 2		
E_4 (J/mol)	A_4 (min^{-1})	c_4
41779.47	8.95E+01	0.045

Απόκλιση (%)
1.782



Διάγραμμα 6.6.1: Κινητικό μοντέλο πυρόλυσης υπολειμμάτων καρπών ηλίανθου (10 °C/min), με χρήση τεσσάρων παράλληλων αντιδράσεων



Διάγραμμα 6.6.2: Κινητικό μοντέλο πυρόλυσης υπολειμμάτων καρπών ηλίανθου (100 °C/min), με χρήση τεσσάρων παράλληλων αντιδράσεων

Στο Διάγραμμα 6.6.1 παρατηρούνται τα ακόλουθα θερμοκρασιακά εύρη για την αποσύνθεση του κάθε συστατικού για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min: 150 – 360°C για την ημικυτταρίνη, 210 – 380°C για την κυτταρίνη, 150 – 620°C για τη λιγνίνη 1 και 430 – 870°C για τη λιγνίνη 2. Και για αυτό το καύσιμο, η αποσύνθεση της λιγνίνης καλύπτει σχεδόν ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος μέσω των δύο αντιδράσεων από τις οποίες εκφράζεται. Για τα πειραματικά σημεία ο μέγιστος ρυθμός ελάττωσης μάζας (0.0537 min^{-1}) εμφανίζεται στους 333°C, ενώ για τα υπολογισμένα στους 327°C, με την τιμή του να είναι αρκετά κοντά στην πειραματική (0.0552 min^{-1}).

Στο Διάγραμμα 6.6.2, διακρίνονται τα ακόλουθα θερμοκρασιακά εύρη των αντιδράσεων του κάθε συστατικού για ρυθμό θέρμανσης 100°C/min: 175 – 335°C για την ημικυτταρίνη, 210 – 430°C για την κυτταρίνη, 175 – 680°C για τη λιγνίνη 1 και 430 – 850°C για τη λιγνίνη 2. Συγκρίνοντας αυτά τα δεδομένα με τα αντίστοιχα για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, παρατηρείται καθυστέρηση στην έναρξη των αντιδράσεων της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης για ρυθμό θέρμανσης 100°C/min. Η αντίδραση της κυτταρίνης ξεκινάει περίπου στην ίδια θερμοκρασία. Ακόμα, το θερμοκρασιακό εύρος της αντίδρασης της ημικυτταρίνης μειώθηκε κατά 50°C ενώ για την κυτταρίνη, το εύρος της αυξήθηκε κατά 50°C για ρυθμό θέρμανσης 100°C/min. Η αντίδραση της λιγνίνης, όπως και για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min καλύπτει ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος της συνολικής αντίδρασης.

Για ρυθμό θέρμανσης 100°C/min, ο μέγιστος ρυθμός ελάττωσης μάζας είναι 0.56min⁻¹ και εμφανίζεται στους 369°C, σύμφωνα με τις τιμές που προέκυψαν από τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση. Από το μοντέλο, για τον ίδιο ρυθμό θέρμανσης, προέκυψε μέγιστος ρυθμός ελάττωσης μάζας 0.57min⁻¹ στους 363.5°C, που προσεγγίζει ικανοποιητικά τον πειραματικό. Σε σχέση με τα αντίστοιχα δεδομένα για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, αυξήθηκαν τόσο ο μέγιστος ρυθμός ελάττωσης μάζας (περίπου 10 φορές) όσο και η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται κατά 30°C περίπου.

Από τον Πίνακα 6.6.4 προκύπτει ότι η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης οδήγησε σε αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης και του προ-εκθετικού παράγοντα για την αντίδραση της ημικυτταρίνης, του ποσοστού συμμετοχής της κυτταρίνης και της λιγνίνης 2 και του προεκθετικού παράγοντα της λιγνίνης 1. Όπως και για τη μελέτη των υπολειμμάτων καρπών ρετινολαδιάς, του πυρηνόξυλου και του switchgrass, δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα για τη συμπεριφορά των κινητικών παραμέτρων με τη μεταβολή του ρυθμού θέρμανσης.

Γενικά και για τις δύο περιπτώσεις ρυθμών θέρμανσης, οι μεγαλύτερες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης παρατηρήθηκαν για την αντίδραση της κυτταρίνης. Οι συσχετισμοί σε ότι αφορά τα ποσοστά συμμετοχών της κάθε αντίδρασης στη συνολική άλλαξαν με τη μεταβολή του ρυθμού θέρμανσης. Και στις δύο περιπτώσεις η ημικυτταρίνη εμφανίζει το μικρότερο ποσοστό, ωστόσο στην πρώτη περίπτωση το μεγαλύτερο ποσοστό το εμφανίζει η λιγνίνη (1 και 2) και στη δεύτερη η κυτταρίνη. Για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, ο προ-εκθετικός παράγοντας είναι μεγαλύτερος για την αντίδραση της κυτταρίνης, με αμέσως μικρότερη τιμή για την ημικυτταρίνη. Οι τιμές των προ-εκθετικών παραγόντων των δύο αντιδράσεων είναι περίπου ίσες για ρυθμό θέρμανσης 100°C/min.

Πίνακας 6.6.4: Κινητικές σταθερές για την πυρόλυση υπολειμμάτων καρπών ηλίανθου

Καύσιμο	Υπολείμματα καρπών ηλίανθου	
	10	100
Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)		
E ₁ (J/mol)	59714.39	97751.58
A ₁ (min ⁻¹)	1.47E+05	5.76E+09
c ₁ (%)	0.149	0.086
E ₂ (J/mol)	135530.55	108200.71
A ₂ (min ⁻¹)	2.59E+11	2.46E+09
c ₂ (%)	0.236	0.369
E ₃ (J/mol)	34433.63	32193.69
A ₃ (min ⁻¹)	5.64E+01	2.49E+02
c ₃ (%)	0.286	0.253
E ₄ (J/mol)	85162.76	41779.47
A ₄ (min ⁻¹)	2.67E+03	8.95E+01
c ₄ (%)	0.039	0.045
Απόκλιση(%)	1.937	1.782

6.7 Συμπεράσματα – Προτάσεις

6.7.1 Συμπεράσματα

Σχολιασμός των κινητικών σταθερών των λιγνοκυτταρινικών συστατικών

Πίνακας 6.7.1: Σύγκριση μεταξύ των τιμών των κινητικών σταθερών για κάθε συστατικό της βιομάζας

	Ενέργεια ενεργοποίησης (E)	Προ-εκθετικός παράγοντας (A)	Ποσοστό συμμετοχής στη συνολική απώλεια μάζας (c)
Ημικυτταρίνη	**	**	*
Κυτταρίνη	***	***	***
Λιγνίνη	*	*	**

Στον παραπάνω πίνακα γίνεται σύγκριση μεταξύ των τιμών των κινητικών σταθερών του κάθε συστατικού της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, που προέκυψαν από τη μελέτη της πυρόλυσης και των έξι βιοκαυσίμων σε ρυθμούς θέρμανσης 10°C/min και 100°C/min. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι υψηλότερες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης και του προ-εκθετικού παράγοντα εμφανίστηκαν για την αντίδραση της κυτταρίνης. Εξάιρεση αποτέλεσαν το switchgrass για ρυθμό θέρμανσης 100°C/min και τα υπολείμματα καρπών γιατρόφας, όπου οι μεγαλύτερες τιμές των δύο αυτών κινητικών σταθερών παρατηρήθηκαν για την αντίδραση της ημικυτταρίνης. Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι η ενέργεια που απαιτείται για να ξεκινήσει η αντίδραση του κάθε συστατικού, επομένως όσο μεγαλύτερη είναι, τόσο μεγαλύτερη είναι και η θερμοκρασία έναρξης της εκάστοτε αντίδρασης [71]. Η κυτταρίνη απαιτεί μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης σε σχέση με τα άλλα δύο συστατικά (λιγνίνη, ημικυτταρίνη) των λιγνοκυτταρινούχων βιομαζών, καθώς οι ισχυροί μοριακοί της δεσμοί, εμποδίζουν την εύκολη (σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία) αποσύνθεσή της [75]. Η υψηλή τιμή του προ-εκθετικού παράγοντα, υποδεικνύει ότι πραγματοποιούνται πολλές μοριακές συγκρούσεις που είτε οδηγούν είτε όχι σε αντίδραση. Ο αριθμός των μοριακών συγκρούσεων δίνεται από τον τύπο $k = Ae^{-E/RT}$, επομένως μεγαλύτερη τιμή του A οδηγεί σε περισσότερες μοριακές συγκρούσεις. Οπότε, η υψηλή τιμή του προ-εκθετικού παράγοντα για την αντίδραση της κυτταρίνης επιβεβαιώνει το συμπέρασμα που εξάγεται και από τις καμπύλες ρυθμού ελάττωσης μάζας – θερμοκρασίας, ότι για την αντίδραση της κυτταρίνης παρατηρούνται οι υψηλότερες τιμές του ρυθμού ελάττωσης μάζας. Αντίθετα, η αντίδραση της λιγνίνης παρουσίασε τις χαμηλότερες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης και προ-εκθετικού παράγοντα, κάτι που υποδηλώνεται και από το γεγονός ότι η αντίδρασή της ξεκινά σε χαμηλές θερμοκρασίες και ότι ο ρυθμός ελάττωσης της μάζας της είναι χαμηλότερος από ότι των άλλων αντιδράσεων. Τα παραπάνω συμπεράσματα επιβεβαιώνονται και από άλλες παρόμοιες μελέτες πυρόλυσης υλικών λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας [51, 54, 56, 62, 65, 69, 74, 75]. Γενικά, οι μέσες τιμές για την ενέργεια ενεργοποίησης και τον προ-εκθετικό παράγοντα για όλες τις βιομάζες και για τους δύο ρυθμούς θέρμανσης ήταν: 109.94kJ/mol και 4.68E+14min⁻¹ για την ημικυτταρίνη, 165.1kJ/mol και 1.27E+17min⁻¹ για την κυτταρίνη και 32.449kJ/mol και 3.20E+02min⁻¹ για τη λιγνίνη και είναι συγκρίσιμες με αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για διάφορα είδη βιομάζας [56, 76].

Σε ότι αφορά το ποσοστό συμμετοχής του κάθε συστατικού στη συνολική απώλεια μάζας, η ημικυτταρίνη είχε τη μικρότερη συνεισφορά στη συνολική αντίδραση, με εξαίρεση τις περιπτώσεις του switchgrass και των υπολειμμάτων καρπών ρετινολαδιάς, όπου το μικρότερο ποσοστό εμφανίστηκε για τη λιγνίνη και την κυτταρίνη αντίστοιχα. Η κυτταρίνη είχε το μεγαλύτερο ποσοστό συνεισφοράς για το switchgrass και το γιγαντιαίο καλάμι, ενώ η λιγνίνη για το πυρηνόξυλο. Για τα υπολείμματα καρπών γιατρόφας και ηλίανθου, παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, αυξήθηκε η συνεισφορά της κυτταρίνης και μειώθηκε αυτή της λιγνίνης. Έτσι, για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min η μεγαλύτερη συνεισφορά στη συνολική αντίδραση αποδίδεται στη λιγνίνη και για 100°C/min στην κυτταρίνη και για τα δύο βιοκαύσιμα. Από αυτή την παρατήρηση προκύπτει ότι η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης ευνόησε την αποσύνθεση της κυτταρίνης, ενώ είχε το αντίθετο αποτέλεσμα για τη λιγνίνη. Επίσης, για τα υπολείμματα καρπών ρετινολαδιάς, παρατηρήθηκε αύξηση της συνεισφοράς της ημικυτταρίνης και μείωση αυτής της λιγνίνης με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης. Επομένως, για το συγκεκριμένο καύσιμο, η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης ευνόησε την αποσύνθεση της ημικυτταρίνης, σε αντίθεση με αυτή της λιγνίνης. Το ποσοστό συμμετοχής του κάθε συστατικού στη συνολική απώλεια μάζας είναι ανάλογο της ποσότητάς του που περιέχεται στην εκάστοτε βιομάζα που εξετάζεται. Επομένως τα παραπάνω μεγέθη δίνουν μια εικόνα της λιγνοκυτταρινικής σύνθεσης του κάθε βιοκαυσίμου. Στον Πίνακα 6.7.2 παρουσιάζονται για λόγους πληρότητας οι τιμές των κινητικών σταθερών και της απόκλισης που αφορούν την πυρόλυση του κάθε βιοκαυσίμου.

Πίνακας 6.7.2: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης των έξι βιοκαυσίμων που μελετήθηκαν. Με πράσινο χρώμα είναι οι κινητικές σταθερές της ημικυτταρίνης, με κόκκινο της κυτταρίνης και με κίτρινο της λιγνίνης.

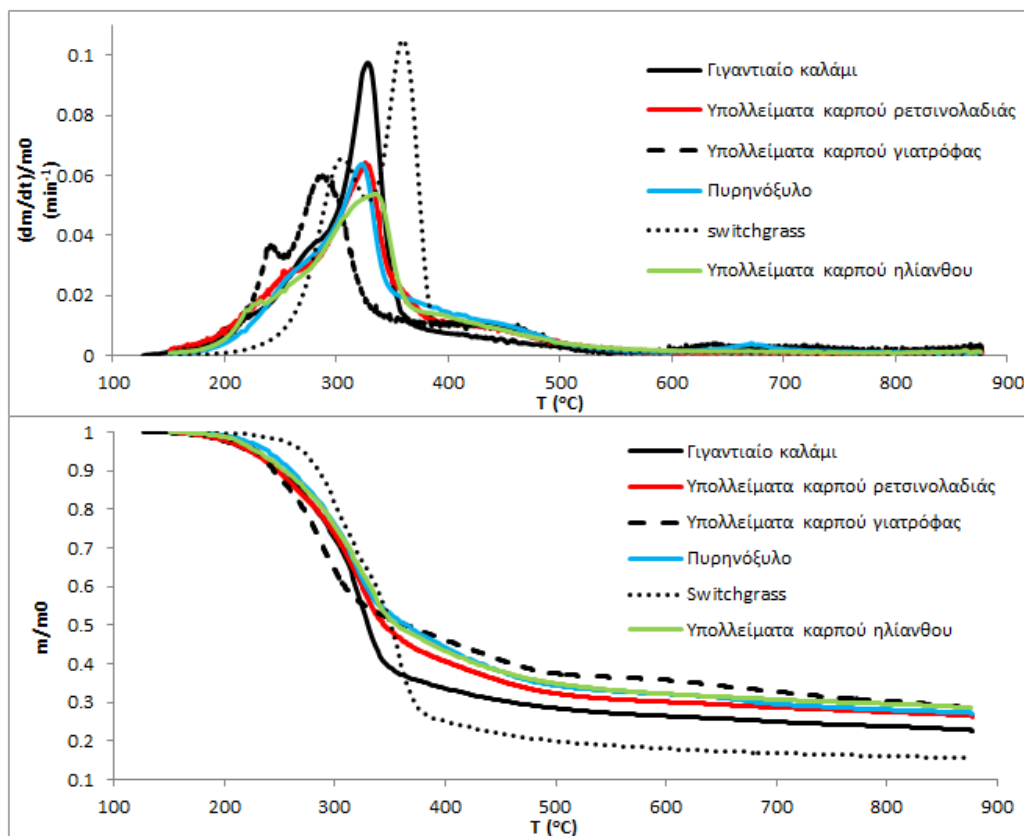
Καύσιμο	Υπολείμματα καρπών ηλίανθου	Υπολείμματα καρπών ηλίανθου	Switchgrass	Switchgrass	Πυρηνόξυλο	Πυρηνόξυλο	Υπολείμματα καρπών γιατρόφας	Υπολείμματα καρπών γιατρόφας	Υπολείμματα καρπών ρετινολαδιάς	Υπολείμματα καρπών ρετινολαδιάς	Γιγαντιαίο καλάμι	Γιγαντιαίο καλάμι
Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	10	100	10	100	10	100	10	100	10	100	10	100
E_1 (J/mol)	59714.39	97751.58	146668.15	172854.56	94382.9	106986.53	149108.78	154124.66	57854.26	68729.29	99788.85	120202.76
A_1 (min ⁻¹)	1.47E+05	5.76E+09	1.00E+13	1.87E+15	4.01E+08	1.50E+10	1.15E+15	2.58E+15	8.53E+04	2.75E+06	1.36E+09	1.85E+11
c_1	0.149	0.086	0.274	0.241	0.126	0.15	0.063	0.103	0.208	0.27	0.134	0.202
E_2 (J/mol)	135530.55	108200.71	210138.28	163493.58	194986.22	171798.51	110461.32	146885.5	192702.2	199560.18	204552.94	210484.57
A_2 (min ⁻¹)	2.59E+11	2.46E+09	1.49E+17	1.92E+13	8.66E+16	6.83E+14	7.69E+09	2.46E+13	4.62E+16	1.27E+17	4.19E+17	8.18E+17
c_2	0.236	0.369	0.399	0.399	0.182	0.268	0.316	0.335	0.161	0.178	0.319	0.331
E_3 (J/mol)	34433.63	32193.69	36883.82	28803.76	34617.7	45079.55	39774.56	32273.25	130855.29	186276.13	24281.56	23204.26
A_3 (min ⁻¹)	5.64E+01	2.49E+02	6.50E+01	9.27E+01	6.83E+01	2.70E+03	1.62E+02	2.51E+02	4.08E+10	1.18E+15	1.00E+01	5.44E+01
c_3	0.286	0.253	0.14	0.154	0.356	0.281	0.248	0.251	0.067	0.04	0.278	0.244
E_4 (J/mol)	85162.76	41779.47	-	-	65655.09	95263.14	73185.16	123602.55	29758.6	33190.64	-	-
A_4 (min ⁻¹)	2.67E+03	8.95E+01	-	-	3.11E+02	9.83E+04	1.77E+04	2.79E+06	2.01E+01	2.60E+02	-	-
c_4	0.039	0.045	-	-	0.064	0.052	0.088	0.05	0.268	0.26	-	-
Απόκλιση (%)	1.937	1.782	0.94	1.054	1.427	1.1	1.866	0.949	1.615	1.31	1.383	1.245

Θερμική συμπεριφορά λιγνοκυτταρινικών συστατικών

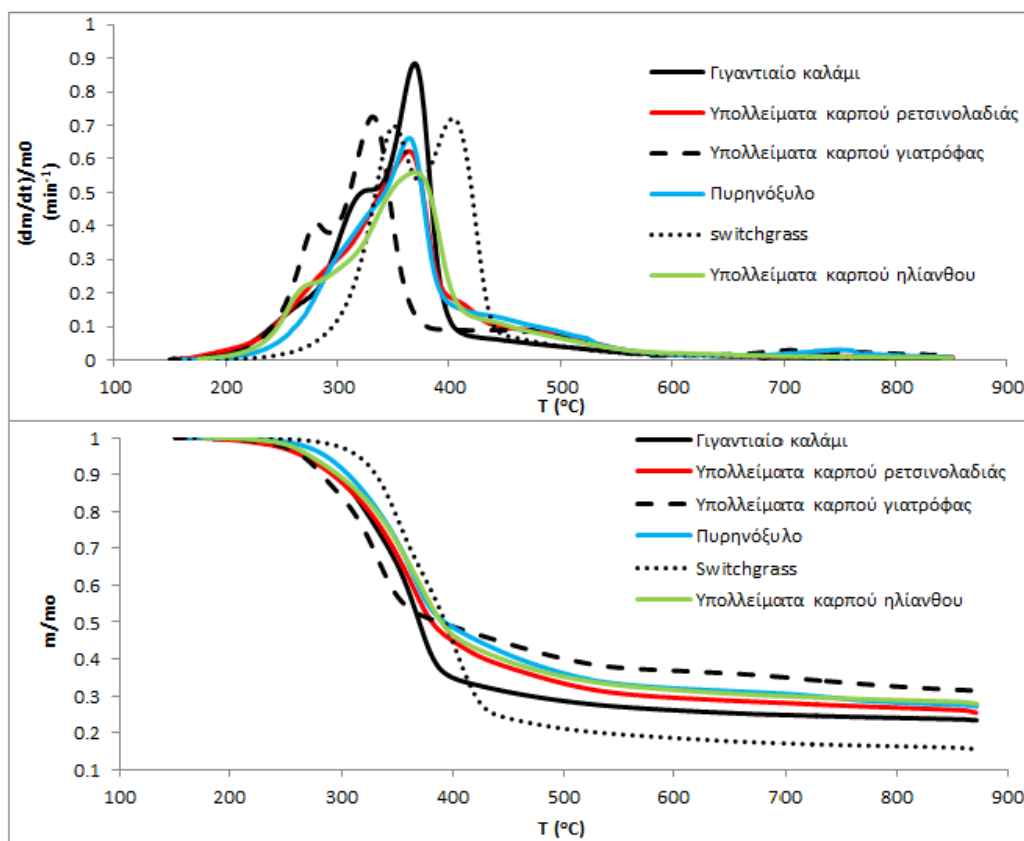
Η λιγνίνη αποδεικνύεται η πιο θερμικά σταθερή ουσία καθώς σε όλες τις περιπτώσεις των βιοκαυσίμων που εξετάστηκαν, έχει το μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος αποσύνθεσης από τις τρεις αντιδράσεις, καθώς είναι πιο δύσκολο να διασπαστεί [62]. Συγκεκριμένα η θερμική της αποσύνθεση καλύπτει ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος το οποίο εξετάζεται στην κάθε περίπτωση βιοκαυσίμου. Η ημικυτταρίνη, είναι το λιγότερο θερμικά σταθερό συστατικό της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, για αυτό και στις περισσότερες των περιπτώσεων αποσυνθίζεται γρήγορα, δηλαδή σε χαμηλές θερμοκρασίες και πρώτη, συγκριτικά με τις άλλες δύο αντιδράσεις. Εξαίρεση στην παρούσα μελέτη αποτελεί η περίπτωση των υπολειμμάτων καρπών ρετινολαδιάς, όπου η αντίδραση της ημικυτταρίνης ολοκληρώνεται σχεδόν ταυτόχρονα με αυτή της κυτταρίνης για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και 100°C/min (αν δεν ληφθεί υπόψη η αντίδραση της κυτταρίνης 2) .

Η συμπεριφορά αυτή διαφαίνεται και από τις τιμές του ποσοστού συμμετοχής της ημικυτταρίνης στη συνολική απώλεια μάζας, που είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τα υπόλοιπα βιοκαύσιμα. Η παραπάνω παρατήρηση οδηγεί στο πιθανό συμπέρασμα ότι τα υπολείμματα καρπών ρετινολαδιάς περιέχουν περισσότερη ημικυτταρίνη συγκριτικά με τα άλλα βιοκαύσιμα (εξαιρουμένου το switchgrass που επίσης εμφανίζει υψηλές τιμές της συγκεκριμένης κινητικής σταθεράς για την ημικυτταρίνη). Η μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα που επιδεικνύει η ημικυτταρίνη του συγκεκριμένου βιοκαυσίμου, συγκριτικά με των υπόλοιπων, αποδίδεται πέραν των προαναφερθέντων και σε διαφορές της σύστασής της ανάμεσα στα υπόλοιπα βιοκαύσιμα και στα υπολείμματα καρπών ρετινολαδιάς. Τέλος, η αντίδραση της κυτταρίνης ξεκινάει τελευταία, όπως είναι αναμενόμενο από τις υψηλές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης που έχει. Ακόμα και στις περιπτώσεις που η ενέργειας ενεργοποίησης της ημικυτταρίνης είναι μεγαλύτερη (υπολείμματα καρπών γιατρόφας και switchgrass με ρυθμό θέρμανσης 100°C/min), η αντίδραση της κυτταρίνης ξεκινάει πάλι τελευταία, ωστόσο όχι με τόσο μεγάλη διαφορά από τη θερμοκρασία έναρξης της ημικυτταρίνης. Η θερμοκρασιακή περιοχή της χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση του μέγιστου ρυθμού αποσύνθεσης της συνολικής αντίδρασης. Γενικά, οι διαφορές στη θερμική συμπεριφορά των τριών συστατικών, οφείλονται στις διαφορετικές χημικές δομές τους. Η ημικυτταρίνη είναι λιγότερο θερμικά σταθερή εξαιτίας της άμορφης φύσης της και η κυτταρίνη παρουσιάζει τη συγκεκριμένη θερμική συμπεριφορά εξαιτίας των ισχυρών ενδομοριακών της δεσμών. Η λιγνίνη είναι ένα σύνθετο, ισχυρά συνδεδεμένο και διακλαδωμένο πολυμερές, που εκφράζει τα βαρύτερα πτητικά και γι' αυτό είναι πιο σταθερή θερμικά συγκριτικά με την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη [7, 75, 77]. Τα γενικά συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα εργασία για τη θερμική συμπεριφορά του κάθε συστατικού είναι σε συμφωνία με άλλες σχετικές μελέτες [54, 56, 65-69, 74, 78].

Σχολιασμός καμπυλών θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης



Διάγραμμα 6.7.1: Διαφορικές θερμοβαρυμετρικές καμπύλες (πάνω) και θερμοβαρυμετρικές καμπύλες (κάτω), για πυρόλυση με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, για τα έξι βιοκαύσιμα που μελετήθηκαν



Διάγραμμα 6.7.2: Διαφορικές θερμοβαρυμετρικές καμπύλες (πάνω) και θερμοβαρυμετρικές καμπύλες (κάτω), για πυρόλυση με ρυθμό θέρμανσης 100°C/min, για τα έξι βιοκαύσιμα που μελετήθηκαν

Εξετάζοντας τις καμπύλες των Διαγραμμάτων 6.71 και 6.7.2, προκύπτει ότι οι αντιδράσεις του γιγαντιαίου καλαμιού, των υπολειμμάτων καρπών ρετινολαδιάς, του πυρηνόξυλου και των υπολειμμάτων καρπών ηλίανθου παρουσιάζουν παρόμοια θερμική συμπεριφορά, παρόλο που ο μέγιστος ρυθμός ελάττωσης και η απώλεια μάζας είναι εμφανώς μεγαλύτερες για το γιγαντιαίο καλάμι. Για όλα τα βιοκαύσιμα η θερμική αποσύνθεση ξεκινάει περίπου στους 200°C, ακολουθεί η αποσύνθεση του μεγαλύτερου μέρους της μάζας στην περιοχή 200 – 400°C και η διαδικασία ουσιαστικά ολοκληρώνεται περίπου στους 500°C, για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min. Για ρυθμό 100°C/min, η θερμική αποσύνθεση ξεκινάει περίπου στους 240°C, η αποσύνθεση του μεγαλύτερου μέρους της μάζας συμβαίνει στη θερμοκρασιακή περιοχή 240 – 450°C και η διαδικασία ουσιαστικά ολοκληρώνεται στους 550°C. Για τα υπολείμματα καρπών γιατρόφας παρατηρήθηκε και στις δύο περιπτώσεις ρυθμών θέρμανσης, ότι το κύριο μέρος της θερμικής αποσύνθεσης λαμβάνει χώρα αρκετά νωρίτερα σε σχέση με τα υπόλοιπα βιοκαύσιμα. Αυτό γίνεται φανερό και από τη θερμοκρασία εμφάνισης τού μέγιστου ρυθμού ελάττωσης μάζας, ο οποίος κυμαίνεται μεταξύ 322°C και 328°C για το γιγαντιαίο καλάμι, τα υπολείμματα καρπών ρετινολαδιάς, το πυρηνόξυλο και τα υπολείμματα καρπών ηλίανθου, ενώ για τα υπολείμματα καρπών γιατρόφας εμφανίζεται σε θερμοκρασία 287°C, για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min. Παρομοίως για ρυθμό θέρμανσης 100°C/min, ο μέγιστος ρυθμός ελάττωσης μάζας για τα τέσσερα βιοκαύσιμα κυμαίνεται μεταξύ 364°C και 369°C, ενώ για τα υπολείμματα καρπών γιατρόφας, εμφανίζεται στη θερμοκρασία των 328.7°C. Αυτή η συμπεριφορά του συγκεκριμένου βιοκαυσίμου αποδίδεται στην υψηλή περιεκτικότητά του σε κάλλιο (K), το οποίο όπως έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες μελέτες [65, 67], επηρεάζει την ευαισθησία της αντίδρασης σε περιβάλλον αζώτου, προκαλώντας την έναρξη της θερμικής αποσύνθεσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης τα υπολείμματα καρπών γιατρόφας περιέχουν τα λιγότερα πτητικά συγκριτικά με τις υπόλοιπες βιομάζες που εξετάστηκαν και σε συνδυασμό με τη χαμηλή περιεκτικότητά τους σε τέφρα, επίσης εξηγούν τη μετατόπιση της θερμοβαρυμετρικής καμπύλης τους σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [36]. Αντίθετα, το switchgrass εμφάνισε μέγιστο ρυθμό ελάττωσης μάζας στη θερμοκρασία των 360°C για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και στους 404°C για 100°C/min. Αυτό οφείλεται πιθανότατα, πέραν της χαμηλής του περιεκτικότητας σε κάλλιο (η χαμηλότερη σε σύγκριση με τις άλλες βιομάζες) και στην υψηλή περιεκτικότητά του σε ημικυτταρίνη, γεγονός που διακρίνεται και από την παρουσία έντονων κορυφών που αντιστοιχούν στην αντίδραση του συγκεκριμένου συστατικού και για τους δύο ρυθμούς θέρμανσης. Επίσης η περιεκτικότητα του switchgrass σε πτητικά είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τις άλλες βιομάζες, επομένως η αντίδρασή του απαιτεί περισσότερη ενέργεια για να πραγματοποιηθεί [65].

Γενικά τα βιοκαύσιμα που προέρχονται από ενεργειακές καλλιέργειες (γιγαντιαίο καλάμι, switchgrass) παρουσίασαν μεγαλύτερο ρυθμό ελάττωσης μάζας σε σχέση με αυτά που προέρχονται από υπολείμματα καρπών (γιατρόφας, ρετινολαδιάς, ελιάς και ηλίανθου). Συνεπώς και η συνολική ελάττωση μάζας είναι μεγαλύτερη για αυτά τα καύσιμα. Το φαινόμενο αυτό είναι περισσότερο έντονο για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, καθώς για 100°C/min τα υπολείμματα καρπού γιατρόφας παρουσιάζουν περίπου τον ίδιο ρυθμό θέρμανσης με το switchgrass. Γενικά η αντιδραστικότητα ενός καυσίμου είναι ευθέως ανάλογη του μέγιστου ρυθμού αποσύνθεσης και αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας εμφάνισής του [56, 67]. Με βάση τα παραπάνω για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, το γιγαντιαίο καλάμι εμφανίζει τη μεγαλύτερη αντιδραστικότητα, με το switchgrass, τα

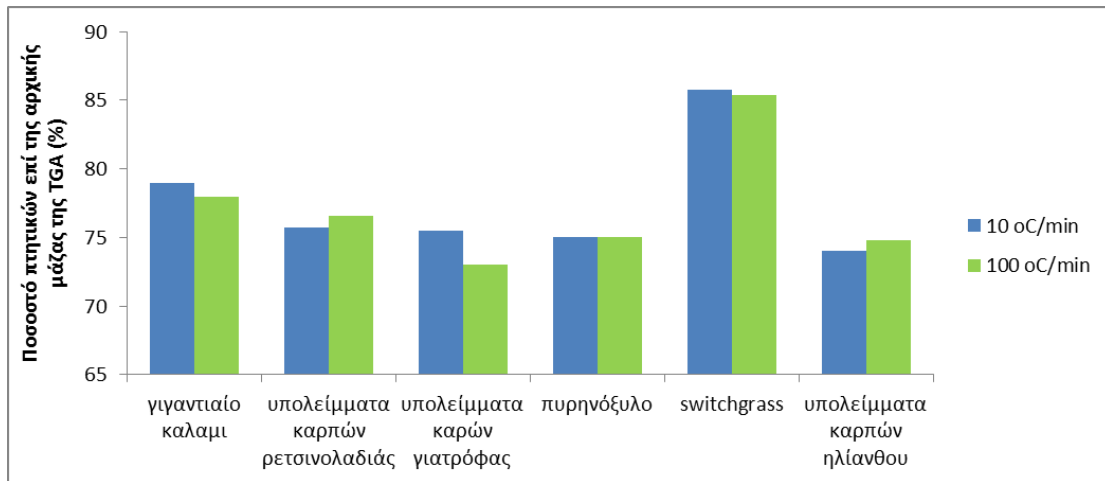
υπολείμματα καρπών γιατρόφας, το πυρηνόξυλο, τα υπολείμματα καρπών ρετινολαδιάς και τα υπολείμματα καρπών ηλίανθου να ακολουθούν κατά σειρά. Αντίστοιχα για τους 100°C/min τη μεγαλύτερη αντιδραστικότητα εμφανίζει το γιγαντιαίο καλάμι και ακολουθούν κατά σειρά τα υπολείμματα καρπών γιατρόφας, το πυρηνόξυλο, το switchgrass, τα υπολείμματα καρπών ρετινολαδιάς και τα υπολείμματα καρπού ηλίανθου. Οι διαφορές που παρατηρούνται ανάμεσα στους δύο ρυθμούς θέρμανσης οφείλονται στο γεγονός ότι το κάθε βιοκαύσιμο ανταποκρίνεται με διαφορετικό τρόπο στην αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, αφού τα σωματίδια που τα αποτελούν έχουν διαφορετικές θερμικές ιδιότητες. Ωστόσο και για τις δύο περιπτώσεις το γιγαντιαίο καλάμι εμφανίζει τη μεγαλύτερη αντιδραστικότητα και τα υπολείμματα καρπών ρετινολαδιάς και ηλίανθου τη χαμηλότερη (Πίνακας 6.7.3).

Πίνακας 6.7.3: Αντιδραστικότητα βιοκαυσίμων

Βιοκαύσιμο	Ρυθμός θέρμανσης		Συνολική αξιολόγηση αντιδραστικότητας
	10°C/min	100°C/min	
Γιγαντιαίο καλάμι	*****	*****	*****
Υπολείμματα καρπών ρετινολαδιάς	**	**	**
Υπολείμματα καρπών γιατρόφας	****	*****	*****
Πυρηνόξυλο	***	****	***
Switchgrass	*****	***	****
Υπολείμματα καρπών ηλίανθου	*	*	*

Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης

Με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης παρατηρείται για όλα τα δείγματα, πέραν της αύξησης του ρυθμού ελάττωσης μάζας, αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης των αντιδράσεων (της συνολική και επομένως και του κάθε συστατικού) και της θερμοκρασίας εμφάνισης του μέγιστου ρυθμού ελάττωσης μάζας. Ωστόσο και στις δύο περιπτώσεις η πυρόλυση ολοκληρώνεται στο ίδιο θερμοκρασιακό πεδίο. Οι συγκεκριμένες μεταβολές με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, είναι συνεπείς με αυτές που παρατηρήθηκαν σε αντίστοιχες μελέτες πυρόλυσης βιομάζας με χρήση θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης [53-56, 66, 67, 79]. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται κυρίως στη θερμική υστέρηση των δειγμάτων βιομάζας που εξετάζονται και όχι σε αλλαγές του μηχανισμού της αντίδρασης [54]. Το δείγμα παρουσιάζει μια καθυστέρηση στο να “αντιληφθεί” την αύξηση της θερμοκρασίας εξαιτίας της θερμικής αντίστασης που προβάλλουν τα σωματίδιά του [67]. Επομένως η μεταφορά θερμότητας σε υψηλότερους ρυθμούς θέρμανσης δεν είναι το ίδιο αποδοτική σε σχέση με τους χαμηλότερους [79]. Τέλος η συνολική απώλεια μάζας δεν επηρεάστηκε σημαντικά από την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 6.7.3. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές για την πυρόλυση κοτσανιών καλαμποκιού [63] και του γιγαντιαίου καλαμιού [66].



Διάγραμμα 6.7.3: Συνολική απώλεια μάζας για τα έξι βιοκαύσιμα που μελετήθηκαν για πυρόλυση με ρυθμό θέρμανσης 10 και 100°C/min.

Σε ότι αφορά τη μεταβολή των κινητικών σταθερών με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, παρατηρήθηκε αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης και του προ-εκθετικού παράγοντα της ημικυτταρίνης για όλα τα βιοκαύσιμα [53, 65]. Οι τιμές αυτών των κινητικών σταθερών για την κυτταρίνη, αυξήθηκαν με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, στις περιπτώσεις των υπολειμμάτων καρπών γιατρόφας, του γιγαντιαίου καλαμιού και των υπολείμματα των καρπών ρετινολαδιάς. Για τα υπόλοιπα βιοκαύσιμα παρατηρήθηκε μείωση τόσο της ενέργειας ενεργοποίησης όσο και του προ-εκθετικού παράγοντα με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης. Επίσης, για την αντίδραση της λιγνίνης, η τιμή του προ-εκθετικού παράγοντα αυξήθηκε με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, με εξαίρεση την αντίδραση της λιγνίνης 2 για τα υπολείμματα καρπών ηλίανθου. Ακόμα, η ενέργεια ενεργοποίησης αυξήθηκε για το πυρηνόξυλο, τα υπολείμματα καρπών ρετινολαδιάς και τη δεύτερη αντίδραση της λιγνίνης (λιγνίνη 2) για τα υπολείμματα καρπών γιατρόφας. Τέλος το ποσοστό συμμετοχής του κάθε συστατικού στην απώλεια μάζας, δεν παρουσίασε κάποια συγκεκριμένη τάση με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, για κανένα από τα βιοκαύσιμα. Επομένως δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα για τη συμπεριφορά της συγκεκριμένης κινητικής σταθεράς στα πλαίσια αυτής της μελέτης.

6.7.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

- Διεξαγωγή πειραμάτων πυρόλυσης σε μονάδες μεγαλύτερης κλίμακας για την περαιτέρω αξιολόγηση της θερμικής συμπεριφοράς της πυρόλυσης των συγκεκριμένων βιοκαυσίμων και της ενεργειακής απόδοσης των προϊόντων τους.
- Διεξαγωγή πειραμάτων πυρόλυσης μειγμάτων των συγκεκριμένων βιομαζών με ανθρακούχα καύσιμα χαμηλής ποιότητας, προκειμένου να διερευνηθεί το κατά πόσο μπορούν να βελτιώσουν τη θερμοχημική επεξεργασία τους.
- Διεξαγωγή θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης της πυρόλυσης των βιοκαυσίμων που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, σε ρυθμούς θέρμανσης μεταξύ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, προκειμένου να εξεταστεί σε μεγαλύτερο βάθος η επίδρασή του στη θερμική συμπεριφορά της βιομάζας και στις κινητικές σταθερές της πυρόλυσης.
- Προτείνεται το πλύσιμο με νερό των προς ανάλυση βιοκαυσίμων, προκειμένου να απομακρυνθούν ανόργανα συστατικά (K, P, S, Cl, κ.α.) και μεταλλικά στοιχεία που περιέχουν. Με αυτόν τον τρόπο θα γίνει δυνατή η αξιολόγηση της επίδρασης των συγκεκριμένων στοιχείων στην θερμική συμπεριφορά των διαφόρων ειδών βιομάζας.
- Διεξαγωγή θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης απομονωμένων συστατικών λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας (ημικυτταρίνη, κυτταρίνη, λιγνίνη), που να προέρχονται από τα είδη που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία. Με αυτόν τον τρόπο θα μπορέσουν να ελεγχθούν τα συμπεράσματα που εξήχθησαν για την πυρόλυσή των συστατικών αυτών.
- Πραγματοποίηση κινητικής ανάλυσης των ίδιων βιοκαυσίμων, με χρήση υπαρχόντων δεδομένων θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης που διεξήχθη σε περιβάλλον αέρα και σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα για περιβάλλον αζώτου. Επίσης, προτείνεται η θερμοβαρυμετρική ανάλυση των βιοκαυσίμων αυτών με διαφορετική κοκκομετρία δείγματος, προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση αυτής της παραμέτρου στη διαδικασία της πυρόλυσης.
- Μελέτη των προϊόντων της πυρόλυσης (αέριων, υγρών και στερεών) των συγκεκριμένων βιοκαυσίμων, με σκοπό τον χαρακτηρισμό του κάθε ενός ανάλογα με το προϊόν την παραγωγή του οποίου ευνοεί, καθώς και την ποιότητα και τις θερμικές ικανότητες των προϊόντων αυτών. Με αυτόν τον τρόπο θα μπορέσει να διερευνηθεί και η επίδραση της σύστασης της βιομάζας (περιεκτικότητα σε υγρασία, τέφρα, πτητικά, μεταλλικά και ανόργανα στοιχεία, κ.α.) και των συνθηκών πυρόλυσης (ρυθμός θέρμανσης, θερμοκρασία πυρόλυσης, χρόνος παραμονής καυσίμων και προϊόντων, είδος αερίου εκκαθάρισης, μέγεθος δείγματος, κ.α.) στο τελικό προϊόν.
- Προσδιορισμός των κινητικών σταθερών με χρήση διαφορετικού κινητικού μοντέλου περιγραφής της πυρόλυσης ή ισομετατροπικών τεχνικών. Με αυτόν τον τρόπο θα μπορέσει να γίνει αξιολόγηση των διαφορετικών μεθόδων κινητικής περιγραφής της διαδικασίας της πυρόλυσης, αν και το μοντέλο των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων θεωρείται, όπως προαναφέρθηκε, ιδιαίτερα αξιόπιστο.

7. Βιβλιογραφία

- [1] http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass_guide.pdf. Available from: <http://www.cres.gr>.
- [2] REN21, *Renewables 2012 Global Status Report*. 2012.
- [3] <http://www.biomassenergy.gr/articles/technology/biomass/16-biomass-resources>. Available from: www.biomassenergy.gr.
- [4] <http://www.cres.gr/services/istos.chtm?prnbr=24819&locale=el>. Available from: <http://www.cres.gr>.
- [5] Ινστιτούτο Τεχνολογίας & Εφαρμογών Στερεών Καυσίμων (ΙΤΕΣΚ): *Ενέργεια Βιομάζας*. Available from: <http://www.allaboutenergy.gr/Paragogi325.html>.
- [6] DoKyoung Lee, et al., *Composition of Herbaceous Biomass Feedstocks*, 2007, South Dakota State University.
- [7] Prabir Basu, *Biomass Gasification and Pyrolysis, Practical Design and Theory* 2010.
- [8] M.W. van de Weerdhof, *Modeling the pyrolysis process of biomass particles*, in *Department of mechanical engineering - Section Combustion Technology*, Eindhoven University of Technology.
- [9] Eero Kontturi. *Hemicellulose: structure and characterization*. 2012; Available from: <http://www.google.gr/url?sa=t&rct=j&q=hemicellulose%20structure&source=web&cd=9&ved=0CF4QFjAI&url=https%3A%2F%2Fnoppa.aalto.fi%2Fnoppa%2Fkurssi%2Fpuu-0.4100%2Fluennot%2FPuu-0.4100%2Flecture%2Fslides%2F5.pdf&ei=3OwHUpKVC83IsbwYGYAQ&usq=AFOjCNE6lCevLQ5hoqG9NqEzniH7AM7lfg&bvm=bv.50500085.d.Yms>.
- [10] R.Stahl, et al., *Definition of a standard biomass*, in *RENEW – Renewable fuels for advanced power trains* 2004.
- [11] Τομαράς Δημήτριος, *Πειραματική Διερεύνηση της Επίδρασης της Θερμοκρασίας στο Παραγόμενο Αέριο από Αεριοποίηση Βιομάζας σε Ρευστοποιημένη Κλίνη*, 2012, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Εργαστήριο Ατμοκινητήρων & Λεβήτων.
- [12] *Τα βασικά χαρακτηριστικά της βιομάζας. Μέρος 1: Περιεκτικότητα σε υγρασία*. Available from: <http://www.biomassenergy.gr/articles/technology/biomass/251-significant-biomass-properties-part-1-moisture-content>.
- [13] *Τα βασικά χαρακτηριστικά της βιομάζας. Μέρος 2: Περιεκτικότητα σε τέφρα*. Available from:

<http://www.biomassenergy.gr/articles/technology/biomass/315-significant-biomass-properties-part-2-ash-content>.

- [14] Φούντη Μ., *Θεωρία Καύσης και Συστήματα Καύσης* 2005, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών.
- [15] Ε. Κακαράς and Σ. Καρέλλας, *Αντιρρυπαντική τεχνολογία θερμικών σταθμών. Σημειώσεις - παρουσιάσεις μαθήματος.*, ed. Ε.Μ.Π.Σ.Μ. Μηχανικών 2011.
- [16] Faalj, A., *Modern Biomass Conversion Technologies*. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, 2006. **11**: p. 343-375.
- [17] Robert C. Brown, *Introduction to Thermochemical Processing of Biomass into Fuels, Chemicals, and Power*. Wiley Series in Renewable Resources, (Thermochemical Processing of Biomass): p. 1-10.
- [18] Bryan M. Jenkins, Larry L. Baxter, and Jaap Koppejan, *Biomass Combustion*. Wiley Series in Renewable Resources, (Thermochemical Processing of Biomass).
- [19] Salvatore Luciano Cosentino, et al., *First results on evaluation of Arundo donax L. clones collected in Southern Italy*. Industrial Crops and Products 2006. **23**: p. 212-222.
- [20] L.E. Fryda, K.D. Panopoulos, and E. Kakaras, *Agglomeration in fluidised bed gasification of biomass*. Powder Technology, 2008. **181**: p. 307-320.
- [21] L.G. Angelinia, L. Ceccarini, and E. Bonari, *Biomass yield and energy balance of giant reed (Arundo donax L.) cropped in central Italy as related to different management practices*. Europ. J. Agronomy, 2005. **22**: p. 375-389.
- [22] David Thornby, et al., *L-DONAX, a growth model of the invasive weed species, Arundo donax L*. Aquatic Botany, 2007. **87**: p. 275-284.
- [23] Singh, R.K. and K.P. Shadangi, *Liquid fuel from castor seeds by pyrolysis*. Fuel, 2011. **90**(7): p. 2538-2544.
- [24] M.C. Sarmah, et al., *Evaluation of promising castor genotype in terms of agronomical and yield attributing traits, biochemical properties and rearing performance of eri silkworm, Samia ricini (Donovan)*. Industrial Crops and Products, 2011. **34**: p. 1439-1446.
- [25] D.S. Ogunniyi, *Castor oil: A vital industrial raw material*. Bioresource Technology 2006. **97**: p. 1086-1091.
- [26] Nicla Contran, et al., *State-of-the-art of the Jatropha curcas productive chain: From sowing to biodiesel and by-products*. Industrial Crops and Products, 2013. **42**: p. 202-215.

- [27] R. Manurung, et al., *Valorisation of Jatropha curcas L. plant parts: Nut shell conversion to fast pyrolysis oil*. Food and bioproducts processing, 2009. **87**: p. 187-196.
- [28] Sung Won Kim, et al., *Bio-oil from the pyrolysis of palm and Jatropha wastes in a fluidized bed*. Fuel Processing Technology, 2013. **108**: p. 118-124.
- [29] Skoulou, V., et al., *Syngas production from olive tree cuttings and olive kernels in a downdraft fixed-bed gasifier*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(4): p. 1185-1194.
- [30] Zabaniotou, A., et al., *Experimental study of pyrolysis for potential energy, hydrogen and carbon material production from lignocellulosic biomass*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(10): p. 2433-2444.
- [31] Zabaniotou, A.A., et al., *Olive residues (cuttings and kernels) rapid pyrolysis product yields and kinetics*. Biomass and Bioenergy, 2000. **18**(5): p. 411-420.
- [32] Zabaniotou, A.A., E.K. Kantarelis, and D.C. Theodoropoulos, *Sunflower shells utilization for energetic purposes in an integrated approach of energy crops: Laboratory study pyrolysis and kinetics*. Bioresource Technology, 2008. **99**(8): p. 3174-3181.
- [33] Deepak R. Keshwani and Jay J. Cheng, *Switchgrass for bioethanol and other value-added applications: A review*. Bioresource Technology, 2009. **100**: p. 1515-1523.
- [34] E. Alexopoulou, et al., *Biomass yields for upland and lowland switchgrass varieties grown in the Mediterranean region*. Biomass and Bioenergy, 2008. **32**: p. 926-933.
- [35] A.A. Boateng, K.B. Hicks, and K.P. Vogel, *Pyrolysis of switchgrass (Panicum virgatum) harvested at several stages of maturity*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2006. **75**: p. 55-64.
- [36] D. Vamvuka, V. Topouzi, and S. Sfakiotakis, *Evaluation of production yield and thermal processing of switchgrass as a bio-energy crop for the Mediterranean region*. Fuel Processing Technology, 2010. **91**: p. 988-996.
- [37] Dinesh Mohan, Charles Pittman Jr., and Philip H. Steele,, *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review*. Energy & Fuels 2006: p. 848-889.
- [38] Yaman, S., *Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks*. Energy Conversion and Management, 2004. **45**(651-671).
- [39] Piskorz J. and et al., *Composition of Oils Obtained by Fast Pyrolysis of Different Woods*, in ACS Symposium Series 376: Washington, DC. p. 167-178.

- [40] Anthony V. Bridgwater., *Biomass fast pyrolysis*. Thermal science, 2004. **8**: p. 21-49.
- [41] Bridgwater A.V., Czernik S., and Piskorz J., *An overview of fast pyrolysis*. Prog. Thermochem.Biomass Convers. 2001. **2**: p. 977-997.
- [42] Dermibas A.H., *Yields and heating values of liquids and chars from spruce trunkbark pyrolysis*. Energy Source Part A 2005., **27**: p. 1367-1373.
- [43] Tippayawong N., Kinorn J., and Thavornun S., *Yields and gaseous composition from slow pyrolysis of refuse-derived fuels*. Energy Source Part A 2008., **30**: p. 1572-1578.
- [44] Mohammad I. Jahirul, et al., *Biofuels Production through Biomass Pyrolysis—A Technological Review*. Energies 2012, 2012.
- [45] Rocha, J.D., et al., *Hydropyrolysis: a versatile technique for solid fuel liquefaction, sulphur speciation and biomarker release*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1997. **40-41**(0): p. 91-103.
- [46] Di Blasi, C., *Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis*. Progress in Energy and Combustion Science, 2008. **34**(1): p. 47-90.
- [47] Stenseng, M., *Pyrolysis and Combustion of Biomass*, 2001, Technical University of Denmark.
- [48] Dr. Samy Sadaka. *Pyrolysis*. Available from: <http://bioweb.sungrant.org/>.
- [49] Demirbas, A., *Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004. **71**: p. 803-815.
- [50] Μπασινάς Παναγιώτης, *Μελέτη της συνδυασμένης πυρόλυσης και καύσης ανθράκων, βιομάζας και αποβλήτων*, 2011, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ).
- [51] Di Blasi, C., *Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1998. **47**(1): p. 43-64.
- [52] White, J.E., W.J. Catallo, and B.L. Legendre, *Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011. **91**(1): p. 1-33.
- [53] Damartzis, T., et al., *Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (Cynara cardunculus) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA)*. Bioresource Technology, 2011. **102**(10): p. 6230-6238.

- [54] Pantoleonos, G., et al., *A global optimization study on the devolatilisation kinetics of coal, biomass and waste fuels*. Fuel Processing Technology, 2009. **90**(6): p. 762-769.
- [55] Skreiberg, A., et al., *TGA and macro-TGA characterisation of biomass fuels and fuel mixtures*. Fuel, 2011. **90**(6): p. 2182-2197.
- [56] D. Vamvuka, et al., *Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite*. Fuel, 2003. **82**: p. 1949-1960.
- [57] Grammelis, P., et al., *Pyrolysis kinetics and combustion characteristics of waste recovered fuels*. Fuel, 2009. **88**(1): p. 195-205.
- [58] Morten Gunnar Gronli, *A Theoretical and Experimental Study of the Thermal Degradation of Biomass*, 1996, The Norwegian University of Science and Technology.
- [59] Junmeng Cai and Ronghou Liu, *An improved version of Junmeng-Fang-Weiming-Fusheng approximation for the temperature integral*. Journal of Mathematical Chemistry,, 2008. **43**.
- [60] *The Evolutionary Algorithm SYstem (EASY), User's Manual* . 2008, NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS, School of Mechanical Engineering, Parallel CFD & Optimisation Unit.
- [61] Maria Mimikou and Christos Makropoulos. *Βελτιστοποίηση: Προχωρημένες Μέθοδοι*. Available from: http://mycourses.ntua.gr/courses/CIVIL1086/document/Optimisation_Advanced.pdf.
- [62] Luisa Burhenne, et al., *The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013. **101**: p. 177-184.
- [63] Ajay Kumar, et al., *Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock*. Biomass and Bioenergy, 2008. **32**: p. 460-467.
- [64] Morten Gunnar Grønli, Gabor Varhegyi, and Colomba Di Blasi, *Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood*. Ind. Eng. Chem. Res., 2002. **41**: p. 4201-4208.
- [65] Vamvuka, D. and S. Sfakiotakis, *Effects of heating rate and water leaching of perennial energy crops on pyrolysis characteristics and kinetics*. Renewable Energy, 2011. **36**(9): p. 2433-2439.
- [66] Jeguirim, M. and G. Trouvé, *Pyrolysis characteristics and kinetics of Arundo donax using thermogravimetric analysis*. Bioresource Technology, 2009. **100**(17): p. 4026-4031.

- [67] George Skodras, et al., *Pyrolysis and Combustion Characteristics of Biomass and Waste-Derived Feedstock*. Ind. Eng. Chem. Res., 2006. **45**: p. 3791-3799.
- [68] P. Grammelis, et al., *Pyrolysis kinetics and combustion characteristics of waste recovered fuels*. Fuel, 2009. **88**: p. 195-205.
- [69] E. Kastanaki, et al., *Thermogravimetric studies of the behavior of lignite-biomass blends during devolatilization*. Fuel Processing Technology, 2002. **77-78**: p. 159-166.
- [70] Viboon Sricharoenchaikul and Duangduen Atong, *Thermal decomposition study on *Jatropha curcas* L. waste using TGA and fixed bed reactor*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009. **85**: p. 155-162.
- [71] Siti Shawalliah Idris, et al., *Investigation on thermochemical behaviour of low rank Malaysian coal, oil palm biomass and their blends during pyrolysis via thermogravimetric analysis (TGA)*. Bioresource Technology, 2010. **101**: p. 4584-4592.
- [72] Juan A. Conesa and A. Domene, *Biomasses pyrolysis and combustion kinetics through n-th order parallel reactions*. Thermochemica Acta, 2011. **523**: p. 176-181.
- [73] Haiping Yang, et al., *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. Fuel, 2007. **86**: p. 1781-1788.
- [74] Seong-Beom Lee and Oladiran Fasina, *TG-FTIR analysis of switchgrass pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009. **86**: p. 39-43.
- [75] Vamsee Pasangulapati, et al., *Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass*. Bioresource Technology, 2012. **114**: p. 663-669.
- [76] Wan Xin-yun, et al., *Kinetic Model of Biomass Pyrolysis Based on Three-component Independent Parallel First-order Reactions*. The Chinese Journal of Process Engineering, 2012. **12**(6).
- [77] L. Sanchez-Silva, et al., *Thermogravimetric-mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis*. Bioresource Technology, 2012. **109**: p. 163-172.
- [78] Gang Wang, et al., *TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas*. Fuel, 2008. **87**: p. 552-558.
- [79] Thilakavathi Mani, et al., *Pyrolysis of wheat straw in a thermogravimetric analyzer: Effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics*. Chemical Engineering Research and Design, 2010. **88**: p. 952-958.

Παράρτημα Α

Στο παράρτημα Α θα παρουσιαστούν τα όρια των κινητικών σταθερών, όπως αυτά ορίστηκαν στην πλατφόρμα του EASY για κάθε βιοκαύσιμο που εξετάστηκε. Για κάθε βιοκαύσιμο πραγματοποιήθηκε μια σειρά από διαδοχικές εκτελέσεις του λογισμικού EASY, μεταξύ των οποίων μεταβάλλονταν τα όρια των κινητικών σταθερών, καθώς και άλλες παράμετροι, όπως ο αριθμός των επιπέδων έρευνας και η προσαρμογή των ορίων των παραμέτρων σχεδίασης.

Γιγαντιαίο καλάμι

Για την περίπτωση του ρυθμού θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, η διαδικασία που οδήγησε στις τιμές των κινητικών σταθερών που αναφέρονται στον Πίνακα 2 περιγράφηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 5. Επομένως σε αυτό το σημείο παρουσιάζονται τα όρια των κινητικών σταθερών για τα οποία υπολογίστηκε η βέλτιστη τιμή της απόκλισης. Στους Πίνακες 3 και 4 περιέχονται αντίστοιχα τα όρια των κινητικών σταθερών για κάθε εκτέλεση που πραγματοποιήθηκε και οι τιμές των κινητικών σταθερών που προέκυψαν, για ρυθμό θέρμανσης $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Σημειώνεται ότι για ρυθμό θέρμανσης $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, η βέλτιστη προσέγγιση, προέκυψε με προσαρμογή των ορίων το πολύ 9 παραμέτρων σχεδίασης ανά 10 γενιές, με συντελεστή προσαρμογής 0.8.

Πίνακας 1: Όρια των τιμών των κινητικών σταθερών της πυρόλυσης γιγαντιαίου καλάμιού με ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

E_1	95000 – 110000
E_2	180000 – 228000
E_3	20000 – 30000
A_1	8 – 10
A_2	15 – 18
A_3	1 – 1.4
c_1	0.1 – 0.2
c_2	0.28 – 0.5
c_3	0.2 – 0.3

Πίνακας 2: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης γιγαντιαίου καλάμιού με ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

	Ενέργεια ενεργοποίησης, E (J/mol)	Προ-εκθετικός παράγοντας, A (min^{-1})	Συμμετοχή συστατικού στη συνολική αντίδραση (%)	Απόκλιση (%)
Ημικυτταρίνη	99788.85	$10^{\wedge} 9.135$	0.134	1.382894
Κυτταρίνη	204552.94	$10^{\wedge} 17.62$	0.319	
Λιγνίνη	24281.56	$10^{\wedge} 1.000198$	0.278	

Πίνακας 3: Μεταβολή των ορίων των μεταβλητών στο EASY, για καύσιμο γιγαντιαίο καλάμι και ρυθμό θέρμανσης 100°C/min

	E ₁		E ₂		E ₃	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	10000	150000	50000	240000	10000	50000
Εκτέλεση 2	9000	150000	49000	240000	9000	50000
Εκτέλεση 3	10000	144900	50000	234900	10000	44900
Εκτέλεση 4	80000	144900	150000	234900	10000	44900
Εκτέλεση 5	100000	130000	190000	234900	10000	30000
Βέλτιστη προσέγγιση	120000	130000	210000	220000	20000	30000
	A ₁		A ₂		A ₃	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	3	12	14	20	1	3
Εκτέλεση 2	2.5	12	13.5	20	0.8	3
Εκτέλεση 3	3	11.49	14	19.49	1	2.49
Εκτέλεση 4	7	11.49	14	19.49	1	2.49
Εκτέλεση 5	9	12	16	19	1	2.49
Βέλτιστη προσέγγιση	11	12	17	18	1	2
	C ₁		C ₂		C ₃	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	0.1	0.3	0.3	0.7	0.1	0.3
Εκτέλεση 2	0.1	0.3	0.3	0.7	0.1	0.3
Εκτέλεση 3	0.1	0.3	0.3	0.7	0.1	0.3
Εκτέλεση 4	0.15	0.3	0.3	0.5	0.15	0.3
Εκτέλεση 5	0.15	0.25	0.3	0.4	0.2	0.28
Βέλτιστη προσέγγιση	0.15	0.25	0.3	0.4	0.2	0.28

Πίνακας 4: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης γιγαντιαίου καλαμιού με ρυθμό θέρμανσης 100 °C/min, για κάθε εκτέλεση που πραγματοποιήθηκε

	Ημικυτταρίνη			Απόκλιση (%)
	E_1 (J/mol)	A_1 (min ⁻¹)	c_1	
Εκτέλεση 1	36272.88	2.19E+03	0.300	4.6944
Εκτέλεση 2	75645.14	1.78E+07	0.219	2.5448
Εκτέλεση 3	111621.37	2.63E+10	0.243	1.5144
Εκτέλεση 4	106128.01	9.58E+09	0.223	1.3688
Εκτέλεση 5	122894.77	3.09E+11	0.197	1.2761
Βέλτιστη προσέγγιση	120202.76	1.85E+11	0.202	1.245008
	Κυτταρίνη			Απόκλιση (%)
	E_2 (J/mol)	A_2 (min ⁻¹)	c_2	
Εκτέλεση 1	196293.27	6.07E+16	0.315	4.6944
Εκτέλεση 2	171802.36	5.04E+14	0.371	2.5448
Εκτέλεση 3	223686.85	9.43E+18	0.314	1.5144
Εκτέλεση 4	214457.86	1.75E+18	0.321	1.3688
Εκτέλεση 5	211341.87	9.59E+17	0.326	1.2761
Βέλτιστη προσέγγιση	210484.57	8.18E+17	0.331	1.245008
	Λιγνίνη			Απόκλιση (%)
	E_3 (J/mol)	A_3 (min ⁻¹)	c_3	
Εκτέλεση 1	16884.14	1.10E+01	0.202	4.6944
Εκτέλεση 2	26901.82	9.11E+01	0.199	2.5448
Εκτέλεση 3	28257.54	1.22E+02	0.193	1.5144
Εκτέλεση 4	29905.12	2.10E+02	0.219	1.3688
Εκτέλεση 5	23117.26	5.56E+01	0.253	1.2761
Βέλτιστη προσέγγιση	23204.26	5.44E+01	0.244	1.245008

Υπολείμματα καρπών ρετινολαδιάς

Στους Πίνακες 5 και 7 παρουσιάζονται τα όρια των κινητικών σταθερών για κάθε εκτέλεση του λογισμικού EASY που πραγματοποιήθηκε. Οι παραπάνω πίνακες βρίσκονται σε αντιστοιχία με τους Πίνακες 6 και 8, οι οποίοι περιέχουν τις τιμές των κινητικών σταθερών που προέκυψαν για κάθε εκτέλεση. Για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min χρησιμοποιήθηκε προσαρμογή των ορίων το πολύ 12 παραμέτρων σχεδίασης ανά 10 γενιές, με συντελεστή προσαρμογής 0.8. Παρομοίως, για ρυθμό θέρμανσης 100°C/min εφαρμόστηκε προσαρμογή των ορίων το πολύ 12 παραμέτρων σχεδίασης ανά 10 γενιές, με συντελεστή προσαρμογής 0.8.

Πίνακας 5: Μεταβολή των ορίων των μεταβλητών στο EASY, για καύσιμο υπολείμματα καρπού ρετινολαδιάς και ρυθμό θέρμανσης 10°C/min

	E ₁		E ₂		E ₃		E ₄	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	10000	90000	100000	250000	100000	250000	10000	100000
Εκτέλεση 2	30000	90000	130000	250000	100000	200000	10000	100000
Εκτέλεση 3	30000	90000	160000	250000	100000	200000	10000	60000
Εκτέλεση 4	50000	70000	180000	210000	130000	160000	20000	40000
Βέλτιστη προσέγγιση	50000	60000	190000	200000	130000	140000	30000	40000
	A ₁		A ₂		A ₃		A ₄	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	1	9	8	19	7	19	7	19
Εκτέλεση 2	1	9	9	19	7	16	1	6
Εκτέλεση 3	1	9	10	20	7	16	1	3
Εκτέλεση 4	3	7	14	18	10	14	1	2
Βέλτιστη προσέγγιση	4	5	16	17	10	11	1	2
	c ₁		c ₂		c ₃		c ₄	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	0.01	0.3	0.01	0.4	0.01	0.3	0.2	0.4
Εκτέλεση 2	0.01	0.3	0.01	0.4	0.01	0.3	0.2	0.4
Εκτέλεση 3	0.1	0.3	0.1	0.3	0.01	0.2	0.2	0.4
Εκτέλεση 4	0.15	0.25	0.1	0.2	0.01	0.1	0.2	0.3
Βέλτιστη προσέγγιση	0.15	0.25	0.1	0.2	0.01	0.1	0.2	0.3

Πίνακας 6: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης υπολειμμάτων καρπού ρετινολαδιάς, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, για κάθε εκτέλεση που πραγματοποιήθηκε

	Ημικυτταρίνη			Απόκλιση (%)
	E_1 (J/mol)	A_1 (min ⁻¹)	c_1	
Εκτέλεση 1	71370.67	2.77E+05	0.300	7.955085
Εκτέλεση 2	67510.36	1.57E+06	0.156	2.348664
Εκτέλεση 3	68200.46	1.27E+06	0.183	1.824333
Εκτέλεση 4	54867.79	4.34E+04	0.229	1.667359
Βέλτιστη απόκλιση	57854.26	8.53E+04	0.208	1.615179
	Κυτταρίνη 1			Απόκλιση (%)
	E_2 (J/mol)	A_2 (min ⁻¹)	c_2	
Εκτέλεση 1	214013.36	2.75E+18	0.062	7.955085
Εκτέλεση 2	219085.20	1.00E+19	0.078	2.348664
Εκτέλεση 3	227060.70	5.72E+19	0.116	1.824333
Εκτέλεση 4	190906.65	3.14E+16	0.173	1.667359
Βέλτιστη απόκλιση	192702.20	4.62E+16	0.161	1.615179
	Κυτταρίνη 2			Απόκλιση (%)
	E_3 (J/mol)	A_3 (min ⁻¹)	c_3	
Εκτέλεση 1	110019.96	4.65E+09	0.164	7.955085
Εκτέλεση 2	106967.85	9.46E+08	0.240	2.348664
Εκτέλεση 3	106127.16	5.55E+08	0.156	1.824333
Εκτέλεση 4	134695.58	7.31E+10	0.065	1.667359
Βέλτιστη απόκλιση	130855.29	4.08E+10	0.067	1.615179
	Λιγνίνη			Απόκλιση (%)
	E_4 (J/mol)	A_4 (min ⁻¹)	c_4	
Εκτέλεση 1	13572.45	9.61E+09	0.400	7.955085
Εκτέλεση 2	57373.03	4.15E+03	0.200	2.348664
Εκτέλεση 3	42504.73	2.33E+02	0.230	1.824333
Εκτέλεση 4	33946.80	4.16E+01	0.234	1.667359
Βέλτιστη απόκλιση	29758.60	2.01E+01	0.268	1.615179

Πίνακας 7: Μεταβολή των ορίων των μεταβλητών στο EASY, για καύσιμο υπολείμματα καρπού ρετινολαδιάς και ρυθμό θέρμανσης 100°C/min

	E ₁		E ₂		E ₃		E ₄	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	40000	80000	150000	220000	150000	200000	10000	50000
Εκτέλεση 2	40000	70000	180000	210000	180000	200000	10000	40000
Εκτέλεση 3	50000	70000	190000	210000	180000	200000	10000	35000
Εκτέλεση 4	60000	70000	190000	210000	180000	200000	20000	35000
Εκτέλεση 5	60000	70000	195000	205000	180000	190000	20000	35000
Βέλτιστη απόκλιση	60000	70000	195000	205000	180000	190000	25000	35000
	A ₁		A ₂		A ₃		A ₄	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	2	10	10	20	10	20	1	3
Εκτέλεση 2	3	7	14	20	13	15.5	1	3
Εκτέλεση 3	5	7	15	19	14	15.5	1	3
Εκτέλεση 4	5	7	16	18	14	15.5	1	3
Εκτέλεση 5	5	7	16	18	14	15.5	1	3
Βέλτιστη απόκλιση	6	7	16.5	17.5	14	15.5	2	3
	C ₁		C ₂		C ₃		C ₄	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	0.1	0.3	0.1	0.3	0.01	0.1	0.2	0.4
Εκτέλεση 2	0.2	0.3	0.1	0.2	0.01	0.1	0.2	0.35
Εκτέλεση 3	0.2	0.3	0.1	0.2	0.01	0.1	0.2	0.35
Εκτέλεση 4	0.2	0.3	0.1	0.2	0.01	0.1	0.2	0.35
Εκτέλεση 5	0.2	0.3	0.1	0.2	0.01	0.1	0.2	0.35
Βέλτιστη απόκλιση	0.2	0.3	0.1	0.2	0.01	0.1	0.2	0.35

Πίνακας 8: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης υπολειμμάτων καρπού ρετινολαδιάς, με ρυθμό θέρμανσης 100°C/min, για κάθε εκτέλεση που πραγματοποιήθηκε

	Ημικυτταρίνη			Απόκλιση (%)
	E ₁ (J/mol)	A ₁ (min ⁻¹)	c ₁	
Εκτέλεση 1	52471.40	7.19E+04	0.270	2.083514
Εκτέλεση 2	68599.93	2.92E+06	0.231	1.979224
Εκτέλεση 3	68976.70	3.09E+06	0.241	1.871555
Εκτέλεση 4	62532.73	6.63E+05	0.293	1.461553
Εκτέλεση 5	68567.80	2.47E+06	0.262	1.400002
Βέλτιστη προσέγγιση	68729.29	2.75E+06	0.271	1.310227
	Κυτταρίνη 1			Απόκλιση (%)
	E ₂ (J/mol)	A ₂ (min ⁻¹)	c ₂	
Εκτέλεση 1	173057.79	9.39E+14	0.145	2.083514
Εκτέλεση 2	196458.17	7.47E+16	0.196	1.979224
Εκτέλεση 3	200094.52	1.77E+17	0.123	1.871555
Εκτέλεση 4	201539.04	1.85E+17	0.167	1.461553
Εκτέλεση 5	199665.65	1.30E+17	0.167	1.400002
Βέλτιστη προσέγγιση	199560.18	1.27E+17	0.178	1.310227
	Κυτταρίνη 2			Απόκλιση (%)
	E ₃ (J/mol)	A ₃ (min ⁻¹)	c ₃	
Εκτέλεση 1	193598.15	3.10E+16	0.034	2.083514
Εκτέλεση 2	185639.25	1.10E+15	0.054	1.979224
Εκτέλεση 3	181495.73	2.13E+15	0.082	1.871555
Εκτέλεση 4	185242.56	7.99E+14	0.035	1.461553
Εκτέλεση 5	189988.02	2.52E+15	0.028	1.400002
Βέλτιστη προσέγγιση	186276.13	1.18E+15	0.040	1.310227
	Λιγνίνη			Απόκλιση (%)
	E ₄ (J/mol)	A ₄ (min ⁻¹)	c ₄	
Εκτέλεση 1	35164.98	4.68E+02	0.303	2.083514
Εκτέλεση 2	21669.75	2.72E+01	0.293	1.979224
Εκτέλεση 3	34508.21	3.82E+02	0.301	1.871555
Εκτέλεση 4	30464.82	1.51E+02	0.263	1.461553
Εκτέλεση 5	33213.03	2.96E+02	0.290	1.400002
Βέλτιστη προσέγγιση	33190.64	2.60E+02	0.260	1.310227

Υπολείμματα καρπών γιατρόφας

Στους Πίνακες 9 και 11 βρίσκονται τα όρια των μεταβλητών για κάθε εκτέλεση και στους Πίνακες 10 και 12 οι τιμές των κινητικών σταθερών και της απόκλισης που προέκυψαν από αυτά, για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και 100°C/min αντίστοιχα. Για τις δύο περιπτώσεις ρυθμών θέρμανσης, η βέλτιστη προσέγγιση επιτεύχθηκε με προσαρμογή των ορίων το πολύ 12 και 9 παραμέτρων σχεδίασης για 10 και 100°C/min αντίστοιχα, κάθε 10 γενιές, με παράγοντα προσαρμογής 0.8.

Πίνακας 9: Μεταβολή των ορίων των μεταβλητών στο EASY, για υπολείμματα καρπών γιατρόφας και ρυθμό θέρμανσης 10°C/min

	E ₁		E ₂		E ₃		E ₄	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	100000	250000	50000	150000	10000	100000	30000	130000
Εκτέλεση 2	120000	250000	80000	150000	10000	80000	50000	130000
Εκτέλεση 3	130000	220000	90000	150000	10000	60000	70000	130000
Εκτέλεση 4	130000	220000	90000	150000	10000	60000	70000	130000
Εκτέλεση 5	130000	160000	90000	120000	10000	40000	70000	100000
Εκτέλεση 6	130000	150000	90000	120000	10000	40000	70000	90000
Εκτέλεση 7	140000	150000	110000	120000	30000	40000	80000	90000
Βέλτιστη προσέγγιση	140000	150000	110000	120000	30000	40000	80000	90000
	A ₁		A ₂		A ₃		A ₄	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	12	22	5	15	1	7	1	7
Εκτέλεση 2	12	22	5	13	1	7	1	7
Εκτέλεση 3	14	22	7	13	1	6	2	7
Εκτέλεση 4	14	22	7	13	1	6	2	7
Εκτέλεση 5	14	19	7	12	1	3	2	4
Εκτέλεση 6	14	17	7	11	1	3	2	4
Εκτέλεση 7	14	17	7	11	1	3	2	4
Βέλτιστη προσέγγιση	15	16	9	10	2	3	3	4
	C ₁		C ₂		C ₃		C ₄	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	0.01	0.2	0.1	0.5	0.1	0.4	0.01	0.2
Εκτέλεση 2	0.01	0.1	0.1	0.4	0.1	0.3	0.01	0.1
Εκτέλεση 3	0.01	0.1	0.1	0.4	0.1	0.3	0.01	0.1
Εκτέλεση 4	0.01	0.1	0.1	0.4	0.1	0.35	0.01	0.1
Εκτέλεση 5	0.01	0.1	0.1	0.4	0.1	0.35	0.01	0.1
Εκτέλεση 6	0.01	0.1	0.1	0.4	0.1	0.35	0.01	0.1
Εκτέλεση 7	0.01	0.1	0.1	0.4	0.1	0.35	0.01	0.1
Βέλτιστη προσέγγιση	0.01	0.1	0.1	0.4	0.1	0.35	0.01	0.1

Πίνακας 10: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης υπολειμμάτων καρπών γιατρόφας με ρυθμό θέρμανσης 100°C/min

	Ημικυτταρίνη			Απόκλιση (%)
	E_1 (J/mol)	A_1 (min ⁻¹)	c_1	
Εκτέλεση 1	182252.04	2.03E+12	0.037	4.151734
Εκτέλεση 2	191805.07	2.50E+19	0.061	2.693774
Εκτέλεση 3	211106.09	2.54E+21	0.058	2.524145
Εκτέλεση 4	140998.73	1.64E+14	0.049	2.239974
Εκτέλεση 5	139851.08	1.26E+14	0.060	1.992166
Εκτέλεση 6	147195.77	6.90E+14	0.062	1.972044
Εκτέλεση 7	148715.52	1.04E+15	0.063	1.944605
Βέλτιστη προσέγγιση	149108.78	1.15E+15	0.063	1.865583
	Κυτταρίνη			Απόκλιση (%)
	E_2 (J/mol)	A_2 (min ⁻¹)	c_2	
Εκτέλεση 1	117081.85	2.92E+10	0.139	4.151734
Εκτέλεση 2	135586.81	1.91E+12	0.260	2.693774
Εκτέλεση 3	137469.27	2.89E+12	0.256	2.524145
Εκτέλεση 4	112577.00	1.33E+10	0.285	2.239974
Εκτέλεση 5	110532.50	7.76E+09	0.318	1.992166
Εκτέλεση 6	113492.80	1.47E+10	0.300	1.972044
Εκτέλεση 7	110041.93	6.96E+09	0.319	1.944605
Βέλτιστη προσέγγιση	110461.32	7.69E+09	0.316	1.865583
	Λιγνίνη 1			Απόκλιση (%)
	E_3 (J/mol)	A_3 (min ⁻¹)	c_3	
Εκτέλεση 1	63189.50	2.43E+05	0.295	4.151734
Εκτέλεση 2	27684.30	1.76E+01	0.300	2.693774
Εκτέλεση 3	27561.04	1.78E+01	0.300	2.524145
Εκτέλεση 4	29104.89	2.27E+01	0.306	2.239974
Εκτέλεση 5	34806.77	5.75E+01	0.263	1.992166
Εκτέλεση 6	29802.89	2.26E+01	0.283	1.972044
Εκτέλεση 7	38943.77	1.33E+02	0.248	1.944605
Βέλτιστη προσέγγιση	39774.56	1.62E+02	0.248	1.865583
	Λιγνίνη			Απόκλιση (%)
	E_4 (J/mol)	A_4 (min ⁻¹)	c_4	
Εκτέλεση 1	63623.25	1.82E+04	0.152	4.151734
Εκτέλεση 2	128123.78	1.06E+06	0.057	2.693774
Εκτέλεση 3	79862.51	1.10E+03	0.084	2.524145
Εκτέλεση 4	76970.42	3.46E+04	0.084	2.239974
Εκτέλεση 5	79395.08	5.03E+04	0.082	1.992166
Εκτέλεση 6	80634.46	6.22E+04	0.081	1.972044
Εκτέλεση 7	84978.67	1.49E+05	0.080	1.944605
Βέλτιστη προσέγγιση	73185.16	1.77E+04	0.088	1.865583

Πίνακας 11: Όρια των σταθερών στο EASY, για υπολλείματα καρπών γιατρόφας και ρυθμό θέρμανσης 100°C/min

	E ₁		E ₂		E ₃		E ₄	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	80000	180000	70000	170000	20000	70000	70000	130000
Εκτέλεση 2	150000	160000	140000	150000	30000	40000	120000	130000
βέλτιστη προσέγγιση	152000	158000	140000	147000	30000	35000	120000	125000
	A ₁		A ₂		A ₃		A ₄	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	11	17	8	15	1	4	2	8
Εκτέλεση 2	14	16	12	14	1	3	5	7
βέλτιστη προσέγγιση	15	16	13	14	2	3	6	7
	c ₁		c ₂		c ₃		c ₄	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	0.05	0.2	0.2	0.4	0.1	0.3	0.01	0.15
Εκτέλεση 2	0.05	0.2	0.2	0.4	0.1	0.3	0.01	0.2
βέλτιστη προσέγγιση	0.05	0.1	0.3	0.4	0.2	0.3	0.01	0.1

Πίνακας 12: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης υπολειμμάτων καρπών γιατρόφας με ρυθμό θέρμανσης 100°C/min

	Ημικυτταρίνη			Απόκλιση (%)
	E ₁ (J/mol)	A ₁ (min ⁻¹)	c ₁	
Εκτέλεση 1	155113.16	3.40E+15	0.103	1.021128
Εκτέλεση 2	154332.56	2.78E+15	0.099	0.963484
Βέλτιστη απόκλιση	154124.66	2.58E+15	0.103	0.948522
	Κυτταρίνη			Απόκλιση (%)
	E ₂ (J/mol)	A ₂ (min ⁻¹)	c ₂	
Εκτέλεση 1	143872.81	1.36E+13	0.345	1.021128
Εκτέλεση 2	143014.99	1.12E+13	0.341	0.963484
Βέλτιστη απόκλιση	146885.50	2.46E+13	0.335	0.948522
	Λιγνίνη 1			Απόκλιση (%)
	E ₃ (J/mol)	A ₃ (min ⁻¹)	c ₃	
Εκτέλεση 1	37359.39	6.41E+02	0.234	1.021128
Εκτέλεση 2	31461.15	2.13E+02	0.251	0.963484
Βέλτιστη απόκλιση	32273.25	2.51E+02	0.251	0.948522
	Λιγνίνη 2			Απόκλιση (%)
	E ₄ (J/mol)	A ₄ (min ⁻¹)	c ₄	
Εκτέλεση 1	125722.67	3.91E+06	0.050	1.021128
Εκτέλεση 2	118084.84	1.37E+06	0.051	0.963484
Βέλτιστη απόκλιση	123602.55	2.79E+06	0.050	0.948522

Πυρηνόξυλο

Στους Πίνακες 13 και 15 βρίσκονται τα όρια των κινητικών σταθερών που ορίστηκαν στην πλατφόρμα του EASY για κάθε εκτέλεση και στους Πίνακες 14 και 16 οι τιμές των κινητικών σταθερών που προέκυψαν από αυτά, αντίστοιχα. Για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και την εκτέλεση που απέδωσε τη βέλτιστη τιμή της απόκλισης χρησιμοποιήθηκαν δύο επίπεδα αναζήτησης στην πλατφόρμα του EASY, καθώς και προσαρμογή των ορίων το πολύ 2 παραμέτρων σχεδίασης ανά 10 γενιές με συντελεστή προσαρμογής 0.8. Στην περίπτωση του ρυθμού θέρμανσης 100°C/min εφαρμόστηκε μόνο προσαρμογή των ορίων το πολύ 12 παραμέτρων σχεδίασης ανά 10 γενιές με συντελεστή προσαρμογής 0.8 για την τελευταία εκτέλεση.

Πίνακας 13: Μεταβολή των ορίων των μεταβλητών στο EASY, για καύσιμο πυρηνόξυλο και ρυθμό θέρμανσης 10°C/min

	E1		E2		E3		E4	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	50000	150000	100000	200000	10000	70000	10000	100000
Εκτέλεση 2	80000	150000	120000	200000	10000	50000	30000	100000
Βέλτιστη προσέγγιση	80000	100000	180000	200000	30000	50000	55000	80000
	A1		A2		A3		A4	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	5	15	10	20	1	5	1	5
Εκτέλεση 2	5	13	12	20	1	4	1	4
Βέλτιστη προσέγγιση	7	10	15	17	1	4	1	4
	c1		c2		c3		c4	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	0.05	0.2	0.1	0.4	0.1	0.5	0.01	0.15
Εκτέλεση 2	0.05	0.15	0.1	0.3	0.1	0.4	0.01	0.15
Βέλτιστη προσέγγιση	0.05	0.1	0.1	0.3	0.1	0.4	0.01	0.15

Πίνακας 14: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης πυρηνόξυλου με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min, για κάθε εκτέλεση που πραγματοποιήθηκε

	Ημικυτταρίνη			Απόκλιση (%)
	E ₁ (J/mol)	A ₁ (min ⁻¹)	c ₁	
Εκτέλεση 1	139554.77	1.45E+13	0.097	2.503811
Εκτέλεση 2	86577.08	7.50E+07	0.142	1.560577
Βέλτιστη προσέγγιση	94382.90	4.01E+08	0.126	1.427054
	Κυτταρίνη			Απόκλιση (%)
	E ₂ (J/mol)	A ₂ (min ⁻¹)	c ₂	
Εκτέλεση 1	181502.17	6.15E+15	0.201	2.503811
Εκτέλεση 2	187828.23	2.08E+16	0.191	1.560577
Βέλτιστη προσέγγιση	194986.22	8.66E+16	0.182	1.427054
	Λιγνίνη 1			Απόκλιση (%)
	E ₃ (J/mol)	A ₃ (min ⁻¹)	c ₃	
Εκτέλεση 1	42190.49	3.35E+02	0.337	2.503811
Εκτέλεση 2	42847.16	3.60E+02	0.318	1.560577
Βέλτιστη προσέγγιση	34617.70	6.83E+01	0.356	1.427054
	Λιγνίνη 2			Απόκλιση (%)
	E ₄ (J/mol)	A ₄ (min ⁻¹)	c ₄	
Εκτέλεση 1	99862.17	4.75E+04	0.055	2.503811
Εκτέλεση 2	74811.12	1.38E+03	0.062	1.560577
Βέλτιστη προσέγγιση	65655.09	3.11E+02	0.064	1.427054

Πίνακας 15: Μεταβολή των ορίων των μεταβλητών στο EASY, για καύσιμο πυρηνόξυλο και ρυθμό θέρμανσης 100°C/min

	E1		E2		E3		E4	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	70000	170000	100000	200000	10000	70000	40000	140000
Εκτέλεση 2	100000	120000	150000	170000	30000	50000	80000	100000
Εκτέλεση 3	105000	115000	160000	170000	35000	45000	90000	100000
Εκτέλεση 4	100000	110000	3000	170000	32000	45000	90000	100000
Βέλτιστη προσέγγιση	100000	110000	160000	175000	32000	45000	90000	100000
	A1		A2		A3		A4	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	5	15	10	20	1	7	1	10
Εκτέλεση 2	8	13	12	160	2	4	2	6
Εκτέλεση 3	9	11	13	15	3	4	3	5
Εκτέλεση 4	9	11	12	15	2	4	3	6
Βέλτιστη προσέγγιση	9	11	12	15	2	4	3	6
	c1		c2		c3		c4	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	0.1	0.3	0.2	0.5	0.25	0.5	0.01	0.2
Εκτέλεση 2	0.05	0.15	0.15	0.3	0.2	0.35	0.01	0.1
Εκτέλεση 3	0.1	0.15	0.2	0.3	0.25	0.35	0.01	0.1
Εκτέλεση 4	0.1	0.15	0.2	0.3	0.25	0.35	0.01	0.1
Βέλτιστη προσέγγιση	0.1	0.15	0.2	0.3	0.25	0.35	0.01	0.1

Πίνακας 16: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης πυρηνόξυλου με ρυθμό θέρμανσης 100 °C/min, για κάθε εκτέλεση που πραγματοποιήθηκε

	Ημικυτταρίνη			Απόκλιση (%)
	E ₁ (J/mol)	A ₁ (min ⁻¹)	c ₁	
Εκτέλεση 1	70080.16	8.65E+11	0.117	3.717893
Εκτέλεση 2	111029.43	3.76E+10	0.114	1.536336
Εκτέλεση 3	105000.00	1.01E+10	0.147	1.196811
Εκτέλεση 4	106642.87	1.40E+10	0.146	1.138081
Βέλτιστη προσέγγιση	106986.53	1.50E+10	0.150	1.100365
	Κυτταρίνη			Απόκλιση (%)
	E ₂ (J/mol)	A ₂ (min ⁻¹)	c ₂	
Εκτέλεση 1	166179.13	2.67E+14	0.200	3.717893
Εκτέλεση 2	160314.00	7.67E+13	0.273	1.536336
Εκτέλεση 3	165754.72	2.12E+14	0.276	1.196811
Εκτέλεση 4	169279.89	4.19E+14	0.269	1.138081
Βέλτιστη προσέγγιση	171798.51	6.83E+14	0.268	1.100365
	Λιγνίνη 1			Απόκλιση (%)
	E ₃ (J/mol)	A ₃ (min ⁻¹)	c ₃	
Εκτέλεση 1	50081.49	2.86E+04	0.379	3.717893
Εκτέλεση 2	33983.86	3.68E+02	0.331	1.536336
Εκτέλεση 3	45000.00	2.63E+03	0.277	1.196811
Εκτέλεση 4	43412.41	2.02E+03	0.286	1.138081
Βέλτιστη προσέγγιση	45079.55	2.70E+03	0.281	1.100365
	Λιγνίνη 2			Απόκλιση (%)
	E ₄ (J/mol)	A ₄ (min ⁻¹)	c ₄	
Εκτέλεση 1	88800.23	2.52E+06	0.135	3.717893
Εκτέλεση 2	99999.75	1.58E+05	0.048	1.536336
Εκτέλεση 3	95398.98	1.00E+05	0.051	1.196811
Εκτέλεση 4	90600.99	6.18E+04	0.052	1.138081
Βέλτιστη προσέγγιση	95263.14	9.83E+04	0.052	1.100365

Switchgrass

Στους Πίνακες 17 και 19 παρουσιάζονται τα όρια των κινητικών σταθερών που τέθηκαν στην πλατφόρμα του EASY και στους Πίνακες 18 και 20, οι τιμές των κινητικών σταθερών που προέκυψαν, για κάθε εκτέλεση. Για την τελευταία εκτέλεση και για τους δύο ρυθμούς θέρμανσης επιλέχθηκε να γίνεται προσαρμογή των ορίων το πολύ 9 κινητικών σταθερών κάθε 10 γενιές, με παράγοντα προσαρμογής 0.8.

Πίνακας 17: Μεταβολή των ορίων των μεταβλητών στο EASY, για καύσιμο switchgrass και ρυθμό θέρμανσης 10°C/min

	E ₁		E ₂		E ₃	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	100000	180000	150000	250000	10000	70000
Εκτέλεση 2	120000	160000	170000	230000	20000	50000
Εκτέλεση 3	130000	160000	180000	230000	30000	50000
Εκτέλεση 4	150000	160000	200000	230000	30000	50000
Εκτέλεση 5	150000	160000	200000	210000	30000	40000
βέλτιστη προσέγγιση	145000	155000	200000	210000	30000	40000
	A ₁		A ₂		A ₃	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	8	16	10	20	1	4
Εκτέλεση 2	9	14	14	19	1	3
Εκτέλεση 3	10	14	15	19	1	3
Εκτέλεση 4	11	14	15	18	1	3
Εκτέλεση 5	12	14	15	18	1	3
βέλτιστη προσέγγιση	13	14	16	17	1	2
	c ₁		c ₂		c ₃	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	0.2	0.4	0.3	0.6	0.1	0.25
Εκτέλεση 2	0.2	0.4	0.3	0.6	0.1	0.25
Εκτέλεση 3	0.25	0.4	0.4	0.6	0.1	0.2
Εκτέλεση 4	0.25	0.4	0.4	0.5	0.1	0.2
Εκτέλεση 5	0.25	0.3	0.4	0.5	0.1	0.2
βέλτιστη προσέγγιση	0.25	0.3	0.4	0.5	0.1	0.2

Πίνακας 18: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης switchgrass με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min, για κάθε εκτέλεση

	Ημικυτταρίνη			Απόκλιση (%)
	E ₁ (J/mol)	A ₁ (min ⁻¹)	c ₁	
Εκτέλεση 1	100000.00	4.06E+08	0.309	3.75594
Εκτέλεση 2	142877.67	4.73E+12	0.261	1.572094
Εκτέλεση 3	157263.82	1.00E+14	0.259	1.218915
Εκτέλεση 4	154379.07	5.30E+13	0.262	1.068715
Εκτέλεση 5	153043.19	3.95E+13	0.263	1.073377
Βέλτιστη προσέγγιση	146668.15	1.00E+13	0.274	0.940461
	Κυτταρίνη			Απόκλιση (%)
	E ₂ (J/mol)	A ₂ (min ⁻¹)	c ₂	
Εκτέλεση 1	170747.46	6.65E+13	0.437	3.75594
Εκτέλεση 2	186716.14	1.60E+15	0.432	1.572094
Εκτέλεση 3	201976.99	3.13E+16	0.408	1.218915
Εκτέλεση 4	205873.67	6.63E+16	0.401	1.068715
Εκτέλεση 5	204380.72	4.92E+16	0.406	1.073377
Βέλτιστη προσέγγιση	210138.28	1.49E+17	0.399	0.940461
	Λιγνίνη			Απόκλιση (%)
	E ₃ (J/mol)	A ₃ (min ⁻¹)	c ₃	
Εκτέλεση 1	43353.11	1.09E+02	0.100	3.75594
Εκτέλεση 2	28492.98	1.00E+01	0.136	1.572094
Εκτέλεση 3	41429.27	1.75E+02	0.138	1.218915
Εκτέλεση 4	36392.60	6.48E+01	0.149	1.068715
Εκτέλεση 5	36402.26	5.95E+01	0.143	1.073377
Βέλτιστη προσέγγιση	36883.82	6.50E+01	0.140	0.940461

Πίνακας 19: Μεταβολή των ορίων των μεταβλητών στο EASY, για καύσιμο switchgrass και ρυθμό θέρμανσης 100°C/min

	E ₁		E ₂		E ₃	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	100000	200000	100000	200000	10000	70000
Εκτέλεση 2	120000	200000	120000	200000	20000	70000
Εκτέλεση 3	140000	200000	140000	200000	20000	60000
Εκτέλεση 4	160000	200000	150000	200000	20000	60000
Εκτέλεση 5	170000	200000	160000	200000	20000	60000
Εκτέλεση 6	168000	190000	160000	190000	20000	50000
βέλτιστη προσέγγιση	170000	180000	160000	170000	20000	30000
	A ₁		A ₂		A ₃	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	10	20	8	16	1	5
Εκτέλεση 2	12	20	10	16	1	5
Εκτέλεση 3	12	18	10	14	1	4
Εκτέλεση 4	14	18	12	14	1	4
Εκτέλεση 5	14	17	12	14	1	3
Εκτέλεση 6	14	17	12	14	1	3
βέλτιστη προσέγγιση	15	16	13	14	1	2
	C ₁		C ₂		C ₃	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	0.1	0.4	0.3	0.6	0.1	0.3
Εκτέλεση 2	0.1	0.4	0.3	0.6	0.1	0.3
Εκτέλεση 3	0.1	0.3	0.3	0.5	0.1	0.2
Εκτέλεση 4	0.2	0.3	0.4	0.5	0.1	0.2
Εκτέλεση 5	0.2	0.3	0.4	0.5	0.1	0.2
Εκτέλεση 6	0.2	0.3	0.35	0.5	0.1	0.2
βέλτιστη προσέγγιση	0.2	0.3	0.35	0.45	0.1	0.2

Πίνακας 20: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης switchgrass με ρυθμό θέρμανσης 100 °C/min, για κάθε εκτέλεση που πραγματοποιήθηκε

	Ημικυτταρίνη			Απόκλιση (%)
	E_1 (J/mol)	A_1 (min^{-1})	c_1	
Εκτέλεση 1	187644.81	3.90E+16	0.205	1.713906
Εκτέλεση 2	173735.33	2.33E+15	0.240	1.446359
Εκτέλεση 3	188130.80	3.97E+16	0.218	1.299221
Εκτέλεση 4	187808.74	3.57E+16	0.226	1.206245
Εκτέλεση 5	170000.00	1.04E+15	0.253	1.134176
Εκτέλεση 6	170894.17	1.26E+15	0.243	1.064164
βέλτιστη προσέγγιση	172854.56	1.87E+15	0.241	1.054103
	Κυτταρίνη			Απόκλιση (%)
	E_2 (J/mol)	A_2 (min^{-1})	c_2	
Εκτέλεση 1	141488.87	3.71E+11	0.450	1.713906
Εκτέλεση 2	154341.33	3.58E+12	0.438	1.446359
Εκτέλεση 3	154079.56	3.52E+12	0.420	1.299221
Εκτέλεση 4	161545.10	1.36E+13	0.403	1.206245
Εκτέλεση 5	168840.77	4.99E+13	0.400	1.134176
Εκτέλεση 6	164654.26	2.37E+13	0.395	1.064164
βέλτιστη προσέγγιση	163493.58	1.92E+13	0.399	1.054103
	Λιγνίνη			Απόκλιση (%)
	E_3 (J/mol)	A_3 (min^{-1})	c_3	
Εκτέλεση 1	37523.61	4.19E+02	0.126	1.713906
Εκτέλεση 2	32283.58	1.21E+02	0.108	1.446359
Εκτέλεση 3	21365.86	2.22E+01	0.167	1.299221
Εκτέλεση 4	25071.05	4.90E+01	0.170	1.206245
Εκτέλεση 5	29155.64	8.83E+01	0.140	1.134176
Εκτέλεση 6	30245.08	1.28E+02	0.157	1.064164
βέλτιστη προσέγγιση	28803.76	9.27E+01	0.154	1.054103

Υπολείμματα καρπών ηλίανθου

Στους Πίνακες 21 και 23 παρουσιάζονται τα όρια των κινητικών σταθερών που τέθηκαν στην πλατφόρμα του EASY για κάθε ρυθμό θέρμανσης και στους Πίνακες 22 και 24 οι τιμές των κινητικών σταθερών που προέκυψαν για κάθε εκτέλεση, αντίστοιχα. Αρχικά η βελτιστοποίηση πραγματοποιήθηκε με χρήση μοντέλου τριών παράλληλων αντιδράσεων. Για αυτό το μοντέλο και για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, η βέλτιστη προσέγγιση προέκυψε με τη χρήση δύο επιπέδων αναζήτησης και με προσαρμογή το πολύ 9 εκ των ορίων των παραμέτρων σχεδίασης ανά 10 γενιές, με συντελεστή προσαρμογής 0.8. Ανάμεσα στις εκτελέσεις 2 και 3, η διαφορά έγκειται στη χρήση της ίδιας μεθοδολογίας για την οποία προέκυψε η βέλτιστη προσέγγιση, αλλά με την προσαρμογή το πολύ 2 μεταβλητών σχεδίασης. Για ρυθμό θέρμανσης 100°C/min χρησιμοποιήθηκαν δύο επίπεδα αναζήτησης και προσαρμογή των ορίων το πολύ 2 παραμέτρων σχεδίασης ανά 10 γενιές και συντελεστή προσαρμογής 0.8, για την επίτευξη της βέλτιστης προσέγγισης. Στη συνέχεια, με χρήση των ίδιων ορίων για τις μεταβλητές των τριών αντιδράσεων που προϋπήρχαν και με νέα όρια για την αντίδραση της λιγνίνης 2 που εισήχθη, πραγματοποιήθηκαν δύο επιπλέον εκτελέσεις του EASY για 12 μεταβλητές (4 αντιδράσεις), τα οποία απέδωσαν καλύτερες τιμές της απόκλισης. Όπως και για το μοντέλο τριών μεταβλητών, έτσι και εδώ

χρησιμοποιήθηκε και για τους δύο ρυθμούς θέρμανσης προσαρμογή το πολύ 12 και 2 παραμέτρων σχεδίασης για 10 και 100°C/min αντίστοιχα, ανά 10 γενιές, με συντελεστή προσαρμογής 0.8

Πίνακας 21: Μεταβολή των ορίων των μεταβλητών στο EASY, για καύσιμο υπολείμματα καρπών ηλίανθου και ρυθμό θέρμανσης 10°C/min

	E ₁		E ₂		E ₃		E ₄	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	30000	120000	80000	200000	10000	120000	-	-
Εκτέλεση 2	30000	100000	80000	180000	10000	100000	-	-
Εκτέλεση 3	30000	100000	80000	180000	10000	100000	-	-
Εκτέλεση 4	50000	60000	130000	140000	30000	40000	-	-
Εκτέλεση 5	50000	60000	130000	140000	30000	40000	20000	100000
Βέλτιστη προσέγγιση	50000	60000	130000	140000	30000	40000	70000	100000
	A ₁		A ₂		A ₃			
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	3	14	7	18	1	6	-	-
Εκτέλεση 2	3	12	7	16	1	5	-	-
Εκτέλεση 3	3	12	7	16	1	5	-	-
Εκτέλεση 4	5	6	11	12	1	2	-	-
Εκτέλεση 5	5	6	11	12	1	2	1	15
Βέλτιστη προσέγγιση	5	6	11	12	1	2	1	8
	C ₁		C ₂		C ₃			
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	0.1	0.3	0.1	0.5	0.1	0.5	-	-
Εκτέλεση 2	0.1	0.3	0.1	0.5	0.1	0.5	-	-
Εκτέλεση 3	0.1	0.3	0.1	0.5	0.1	0.5	-	-
Εκτέλεση 4	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	-	-
Εκτέλεση 5	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.01	0.5
Βέλτιστη προσέγγιση	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.01	0.2

Πίνακας 22: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης υπολειμμάτων καρπών ηλιανθου με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/μήν, για κάθε εκτέλεση που πραγματοποιήθηκε

	Ημικυτταρίνη			Απόκλιση(%)
	E ₁ (J/mol)	A ₁ (min ⁻¹)	c ₁	
Εκτέλεση 1	84997.43	4.75E+07	0.118	2.748484
Εκτέλεση 2	60145.29	1.02E+05	0.188	2.536569
Εκτέλεση 3	59150.80	1.11E+05	0.170	2.426207
Εκτέλεση 4	62055.61	2.41E+05	0.154	2.410715
Εκτέλεση 5	57742.21	8.61E+04	0.150	1.984912
Βέλτιστη προσέγγιση	59714.39	1.47E+05	0.149	1.936816
	Κυτταρίνη			Απόκλιση (%)
	E ₂ (J/mol)	A ₂ (min ⁻¹)	c ₂	
Εκτέλεση 1	151664.25	6.94E+12	0.229	2.748484
Εκτέλεση 2	140741.67	6.73E+11	0.190	2.536569
Εκτέλεση 3	139974.45	6.10E+11	0.221	2.426207
Εκτέλεση 4	138838.00	4.99E+11	0.231	2.410715
Εκτέλεση 5	135260.34	2.36E+11	0.231	1.984912
Βέλτιστη προσέγγιση	135530.55	2.59E+11	0.236	1.936816
	Λιγνίνη 1			Απόκλιση (%)
	E ₃ (J/mol)	A ₃ (min ⁻¹)	c ₃	
Εκτέλεση 1	26148.39	1.10E+01	0.335	2.748484
Εκτέλεση 2	30038.06	2.27E+01	0.301	2.536569
Εκτέλεση 3	34179.64	5.11E+01	0.284	2.426207
Εκτέλεση 4	33530.26	4.58E+01	0.289	2.410715
Εκτέλεση 5	32307.32	3.70E+01	0.294	1.984912
Βέλτιστη προσέγγιση	34433.63	5.64E+01	0.286	1.936816
	Λιγνίνη 2			Απόκλιση (%)
	E ₄ (J/mol)	A ₄ (min ⁻¹)	c ₄	
Εκτέλεση 1	-	-	-	2.748484
Εκτέλεση 2	-	-	-	2.536569
Εκτέλεση 3	-	-	-	2.426207
Εκτέλεση 4	-	-	-	2.410715
Εκτέλεση 5	81296.10	1.43E+03	0.041	1.984912
Βέλτιστη προσέγγιση	85162.76	2.67E+03	0.039	1.936816

Πίνακας 23: Μεταβολή των ορίων των μεταβλητών στο EASY, για καύσιμο υπολείμματα καρπών ηλίανθου και ρυθμό θέρμανσης 100°C/min

	E ₁		E ₂		E ₃		E ₄	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	80000	110000	90000	120000	20000	50000	-	-
Εκτέλεση 2	90000	100000	100000	110000	30000	40000	-	-
Εκτέλεση 3	90000	100000	100000	110000	30000	40000	-	-
Εκτέλεση 4	90000	100000	100000	110000	30000	40000	-	-
Εκτέλεση 5	90000	100000	100000	110000	30000	40000	20000	100000
Βέλτιστη προσέγγιση	90000	100000	100000	110000	30000	40000	20000	80000
	A ₁		A ₂		A ₃			
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	6	12	6	12	1	4	-	-
Εκτέλεση 2	8	10	8	10	1	3	-	-
Εκτέλεση 3	9	10	9	10	2	3	-	-
Εκτέλεση 4	9	10	9	10	2	3	-	-
Εκτέλεση 5	9	10	9	10	2	3	1	15
Βέλτιστη προσέγγιση	9	10	9	10	2	3	1	4
	C ₁		C ₂		C ₃			
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Εκτέλεση 1	0.01	0.15	0.25	0.45	0.15	0.35	-	-
Εκτέλεση 2	0.01	0.15	0.25	0.45	0.15	0.35	-	-
Εκτέλεση 3	0.01	0.15	0.25	0.45	0.15	0.35	-	-
Εκτέλεση 4	0.01	0.15	0.25	0.45	0.15	0.35	-	-
Εκτέλεση 5	0.01	0.15	0.25	0.45	0.15	0.35	0.01	0.5
Βέλτιστη προσέγγιση	0.01	0.15	0.25	0.45	0.15	0.35	0.01	0.2

Πίνακας 24: Κινητικές σταθερές της πυρόλυσης υπολειμμάτων καρπών ηλίανθου με ρυθμό θέρμανσης 100 °C/μήν, για κάθε εκτέλεση που πραγματοποιήθηκε

	Ημικυτταρίνη			Απόκλιση(%)
	E ₁ (J/mol)	A ₁ (min ⁻¹)	c ₁	
Εκτέλεση 1	98440.01	1.62E+07	0.111	3.821095
Εκτέλεση 2	97426.48	5.71E+09	0.083	2.160481
Εκτέλεση 3	96025.67	4.19E+09	0.095	2.13181
Εκτέλεση 4	99127.80	8.00E+09	0.093	2.088916
Εκτέλεση 5	94171.70	2.53E+09	0.090	1.827991
Βέλτιστη προσέγγιση	97751.58	5.76E+09	0.086	1.781833
	Κυτταρίνη			Απόκλιση (%)
	E ₂ (J/mol)	A ₂ (min ⁻¹)	c ₂	
Εκτέλεση 1	102958.22	7.82E+08	0.334	3.821095
Εκτέλεση 2	105281.28	1.42E+09	0.374	2.160481
Εκτέλεση 3	105207.93	1.39E+09	0.388	2.13181
Εκτέλεση 4	107732.16	2.26E+09	0.379	2.088916
Εκτέλεση 5	108935.15	2.84E+09	0.368	1.827991
Βέλτιστη προσέγγιση	108200.71	2.46E+09	0.369	1.781833
	Λιγνίνη			Απόκλιση (%)
	E ₃ (J/mol)	A ₃ (min ⁻¹)	c ₃	
Εκτέλεση 1	43012.15	9.19E+03	0.255	3.821095
Εκτέλεση 2	34332.46	3.53E+02	0.264	2.160481
Εκτέλεση 3	40000.00	9.04E+02	0.230	2.13181
Εκτέλεση 4	36368.88	4.76E+02	0.245	2.088916
Εκτέλεση 5	32780.88	2.62E+02	0.261	1.827991
Βέλτιστη προσέγγιση	32193.69	2.49E+02	0.253	1.781833
	Λιγνίνη 2			Απόκλιση (%)
	E ₄ (J/mol)	A ₄ (min ⁻¹)	c ₄	
Εκτέλεση 1	-	-	-	3.821095
Εκτέλεση 2	-	-	-	2.160481
Εκτέλεση 3	-	-	-	2.13181
Εκτέλεση 4	-	-	-	2.088916
Εκτέλεση 5	50720.36	6.71E+01	0.076	1.827991
Βέλτιστη προσέγγιση	41779.47	8.95E+01	0.045	1.781833

Παράρτημα Β

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται ο κώδικας που αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων στην περίπτωση της μελέτης της πυρόλυσης των υπολειμμάτων καρπών ρετινολαδιάς με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min. Ανάμεσα στις γραμμές του προγράμματος εμπεριέχονται σχόλια τα οποία διευκολύνουν την κατανόησή του. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, χρησιμοποιήθηκε μοντέλο τεσσάρων υποαντιδράσεων, ωστόσο η δομή του κώδικα είναι η ίδια και για τα βιοκαύσιμα για τα οποία χρησιμοποιήθηκε μοντέλο τριών υποαντιδράσεων. Για τη λειτουργία του προγράμματος, ο χρήστης οφείλει να παρέχει στον ίδιο φάκελο με το πρόγραμμα, τις τιμές των αποτελεσμάτων της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (ρυθμό ελάττωσης μάζας – θερμοκρασία) σε μορφή αρχείου .txt και το αρχείο task.dat που δημιουργείται από την πλατφόρμα του EASY και εμπεριέχει τις τιμές των κινητικών σταθερών για κάθε τρέξιμό του. Το EASY καλεί το πρόγραμμα μέσω του αρχείου task.bat και περιμένει τον τερματισμό του, ο οποίος συνοδεύεται από την απόδοση ενός αρχείου task.res το οποίο περιέχει την τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης που χρειάζεται το EASY για την αξιολόγηση των πιθανών λύσεων. Επιπλέον το πρόγραμμα τυπώνει στο τέλος τις τιμές του ρυθμού ελάττωσης μάζας που υπολογίστηκαν για κάθε αντίδραση και τη συνολική, καθώς και τις αντίστοιχες τιμές των κινητικών σταθερών. Οι τιμές των κινητικών σταθερών που απέδωσαν τη χαμηλότερη τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης για την εκάστοτε εκτέλεση, αποθηκεύονται από το EASY σε αρχείο .txt.

```
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <string.h>
#include <float.h>
double dm[10000];
double Tc[10000],T[10000];
double DTG[10000],SDTG[10000];
//Ορισμός ρυθμού θέρμανσης
int b=10;
//όνομα του αρχείου txt που περιέχει τα πειραματικά δεδομένα ( η πρώτη στήλη
αντιστοιχεί στο ρυθμό ελάττωσης μάζας και η δεύτερη στην αντίστοιχη θερμοκρασία)
char *inname="castor_10_m0.txt";
//όνομα του αρχείου όπου θα αποθηκευτούν τα αποτελέσματα (υπολογισμένος ρυθμός
ελάττωσης μάζας)
char *outname="results.txt";
int i,j,k,n,idmax,counter=0;
double maxdm;
double line,R,x;
int main()
{
//Ανοιγμα αρχείων εισόδου & εξόδου
FILE *input;
FILE *output;
input = fopen(inname,"r+");
```

```

output = fopen(outname, "w");
//Ελεγχος εγκυρότητας του αρχείου εισόδου
if (input == NULL)
{
    printf("Problem opening file %s for reading.\n", inname);
}
//Διάβασμα των τιμών από το αρχείο εισόδου
for (i=1;i<=10000;i++)
{
    fscanf(input, "%f %f\n", &dm[i], &Tc[i]);
}
//Μετατροπή σε Kelvin
for (i=1;i<=10000;i++)
{
    T[i]=273.15+Tc[i];
}
//Εύρεση της μέγιστης τιμής του ρυθμού ελάττωσης μάζας για τα πειραματικά σημεία
maxdm=dm[1];
idmax=1;
for (j=2;j<=10000;j++)
{
    if (dm[j]> maxdm)
    {
        maxdm=dm[j];
        idmax=j;
    }
}
printf("this is the maxdm %f\n", maxdm);
//Κλείσιμο αρχείου εισόδου
fclose(input);
//Ορισμός σταθερών παραμέτρων (παγκόσμια σταθερά των αερίων και σταθεροί
συντελεστές των εξισώσεων για τον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων, με χρήση της
μεθόδου Hastings)
R=8.314;
double f4=0.2677737343,f3=8.6347608925,f2=18.0590169730,f1=8.5733287401;
double g4=3.9584969228,g3=21.0996530827,g2=25.6329561486,g1=9.5733223454;
//Ορισμός μεταβλητών παραμέτρων
double r1[i],q1[i],a1[i],da1[i],da[i],OF[i],var[i];
double r2[i],q2[i],a2[i],da2[i];
double r3[i],q3[i],a3[i],da3[i];
double r4[i],q4[i],a4[i],da4[i];
double E1,A1,c1,E2,A2,c2,E3,A3,c3,E4,A4,c4,dev;
double M1;
double M2;
double M3;
double M4;
int maxj;

```

```

SDTG[1]=0;
OF[1]=0;
//Εισαγωγή τιμών των μεταβλητών από το EASY (στον πίνακα var[i])
char *iname="task.dat";
FILE *input2;
input2 = fopen(inname,"r+");
for (i=1;i<=20;i++)
{
    fscanf(input2," %lf\n",&var[i]);
}
fclose(input2);
E1=var[2];
E2=var[3];
E3=var[4];
A1=var[5];
A2=var[6];
A3=var[7];
c1=var[8];
c2=var[9];
c3=var[10];
E4=var[11];
A4=var[12];
c4=var[13];
M1=row(10,A1);
M2=row(10,A2);
M3=row(10,A3);
M4=row(10,A4);
//Υπολογισμός του ρυθμού ελάττωσης μάζας κάθε αντίδρασης για κάθε θερμοκρασία
for ( i=2;i<7844;i++)
{
    //Υπολογισμός ολοκληρώματος για την πρώτη αντίδραση (q1[i]) με χρήση της μεθόδου
    Hastings
    r1[1]=exp(-
    (E1/(R*T[1]))/(E1/(R*T[1]))*(pow((E1/(R*T[1])),4)+f1*pow((E1/(R*T[1])),3)+f2*pow((E1/(R*
    T[1])),2)+f3*pow((E1/(R*T[1])),1)+f4)/(pow((E1/(R*T[1])),4)+g1*pow((E1/(R*T[1])),3)+g2*po
    w((E1/(R*T[1])),2)+g3*pow((E1/(R*T[1])),1)+g4);
    r1[i]=exp(-
    (E1/(R*T[i]))/(E1/(R*T[i]))*(pow((E1/(R*T[i])),4)+f1*pow((E1/(R*T[i])),3)+f2*pow((E1/(R*T[i]
    )),2)+f3*pow((E1/(R*T[i])),1)+f4)/(pow((E1/(R*T[i])),4)+g1*pow((E1/(R*T[i])),3)+g2*pow((E1/
    (R*T[i])),2)+g3*pow((E1/(R*T[i])),1)+g4);
    q1[i]=(T[i]*exp(-E1/(R*T[i]))-E1*r1[i]/R)-(T[1]*exp(-E1/(R*T[1]))-E1*r1[1]/R);
    //Υπολογισμός του ρυθμού ελάττωσης μάζας της πρώτης αντίδρασης
    a1[i]=1-exp(-M1*q1[i]/b);
    da1[i]=M1*exp(-E1/(R*T[i]))*(1-a1[i]);
}

```

//Υπολογισμός ολοκληρώματος για την δεύτερη αντίδραση (q2[i]) με χρήση της μεθόδου

Hastings

r2[1]=exp(-
(E2/(R*T[1])))/(E2/(R*T[1]))*(pow((E2/(R*T[1])),4)+f1*pow((E2/(R*T[1])),3)+f2*pow((E2/(R*T[1])),2)+f3*pow((E2/(R*T[1])),1)+f4)/(pow((E2/(R*T[1])),4)+g1*pow((E2/(R*T[1])),3)+g2*pow((E2/(R*T[1])),2)+g3*pow((E2/(R*T[1])),1)+g4);

r2[i]=exp(-
(E2/(R*T[i])))/(E2/(R*T[i]))*(pow((E2/(R*T[i])),4)+f1*pow((E2/(R*T[i])),3)+f2*pow((E2/(R*T[i])),2)+f3*pow((E2/(R*T[i])),1)+f4)/(pow((E2/(R*T[i])),4)+g1*pow((E2/(R*T[i])),3)+g2*pow((E2/(R*T[i])),2)+g3*pow((E2/(R*T[i])),1)+g4);

q2[i]=(T[i]*exp(-E2/(R*T[i]))-E2*r2[i]/R)-(T[1]*exp(-E2/(R*T[1]))-E2*r2[1]/R);

//Υπολογισμός του ρυθμού ελάττωσης μάζας της δεύτερης αντίδρασης

a2[i]=1-exp(-M2*q2[i]/b);

da2[i]=M2*exp(-E2/(R*T[i]))*(1-a2[i]);

//Υπολογισμός ολοκληρώματος για την τρίτη αντίδραση (q3[i]) με χρήση της μεθόδου

Hastings

r3[1]=exp(-
(E3/(R*T[1])))/(E3/(R*T[1]))*(pow((E3/(R*T[1])),4)+f1*pow((E3/(R*T[1])),3)+f2*pow((E3/(R*T[1])),2)+f3*pow((E3/(R*T[1])),1)+f4)/(pow((E3/(R*T[1])),4)+g1*pow((E3/(R*T[1])),3)+g2*pow((E3/(R*T[1])),2)+g3*pow((E3/(R*T[1])),1)+g4);

r3[i]=exp(-
(E3/(R*T[i])))/(E3/(R*T[i]))*(pow((E3/(R*T[i])),4)+f1*pow((E3/(R*T[i])),3)+f2*pow((E3/(R*T[i])),2)+f3*pow((E3/(R*T[i])),1)+f4)/(pow((E3/(R*T[i])),4)+g1*pow((E3/(R*T[i])),3)+g2*pow((E3/(R*T[i])),2)+g3*pow((E3/(R*T[i])),1)+g4);

q3[i]=(T[i]*exp(-E3/(R*T[i]))-E3*r3[i]/R)-(T[1]*exp(-E3/(R*T[1]))-E3*r3[1]/R);

//Υπολογισμός του ρυθμού ελάττωσης μάζας της τρίτης αντίδρασης

a3[i]=1-exp(-M3*q3[i]/b);

da3[i]=M3*exp(-E3/(R*T[i]))*(1-a3[i]);

//Υπολογισμός ολοκληρώματος για την τέταρτη αντίδραση (q4[i]) με χρήση της μεθόδου

Hastings

r4[1]=exp(-
(E4/(R*T[1])))/(E4/(R*T[1]))*(pow((E4/(R*T[1])),4)+f1*pow((E4/(R*T[1])),3)+f2*pow((E4/(R*T[1])),2)+f3*pow((E4/(R*T[1])),1)+f4)/(pow((E4/(R*T[1])),4)+g1*pow((E4/(R*T[1])),3)+g2*pow((E4/(R*T[1])),2)+g3*pow((E4/(R*T[1])),1)+g4);

r4[i]=exp(-
(E4/(R*T[i])))/(E4/(R*T[i]))*(pow((E4/(R*T[i])),4)+f1*pow((E4/(R*T[i])),3)+f2*pow((E4/(R*T[i])),2)+f3*pow((E4/(R*T[i])),1)+f4)/(pow((E4/(R*T[i])),4)+g1*pow((E4/(R*T[i])),3)+g2*pow((E4/(R*T[i])),2)+g3*pow((E4/(R*T[i])),1)+g4);

q4[i]=(T[i]*exp(-E4/(R*T[i]))-E4*r4[i]/R)-(T[1]*exp(-E4/(R*T[1]))-E4*r4[1]/R);

//Υπολογισμός του ρυθμού ελάττωσης μάζας της τέταρτης αντίδρασης

a4[i]=1-exp(-M4*q4[i]/b);

da4[i]=M4*exp(-E4/(R*T[i]))*(1-a4[i]);

}

//Ελεγχος συνθήκης Σc<=1

double sumALL=1.e9;

if (c4+c3+c2+c1<=1)

{

```

sumALL=0.0;
//Υπολογισμός συνολικού ρυθμού ελάττωσης μάζας και της αντικειμενικής συνάρτησης
(τετράγωνο διαφοράς πειραματικών & υπολογισμένων σημείων)
for ( i=2;i<7844;i++)
{
da1[i]=c1*da1[i];
da2[i]=c2*da2[i];
da3[i]=c3*da3[i];
da4[i]=c4*da4[i];
da[i]=da1[i]+da2[i]+da3[i]+da4[i];
OF[i]=pow((dm[i]-da[i]),2);
sumALL += OF[i];
}
}
//Υπολογισμός της απόκλισης πειραματικής και υπολογισμένης καμπύλης
dev=(100/maxdm)*pow((sumALL/(7843-12)),0.5);
//Τύπωση των αποτελεσμάτων για κάθε αντίδραση και τη συνολική σε μορφή .txt
for ( i=1;i<=7843;i++)
{
fprintf(output,"%lf \n",da[i]);
}
fprintf(output,"%lf %lf %lf \n %lf %lf %lf \n %lf %lf %lf \n %lf %lf %lf \n %lf \n %lf
\n",E1,A1,c1,E2,A2,c2,E3,A3,c3,E4,A4,c4,dev,sumALL);
for ( i=1;i<=7843;i++)
{
fprintf(output,"%lf \n",da1[i]);
}
fprintf(output,"%lf %lf %lf \n %lf %lf %lf \n %lf %lf %lf \n %lf %lf %lf \n %lf \n %lf
\n",E1,A1,c1,E2,A2,c2,E3,A3,c3,dev,sumALL);
for ( i=1;i<=7843;i++)
{
fprintf(output,"%lf \n",da2[i]);
}
fprintf(output,"%lf %lf %lf \n %lf %lf %lf \n %lf %lf %lf \n %lf %lf %lf \n %lf \n %lf
\n",E1,A1,c1,E2,A2,c2,E3,A3,c3,dev,sumALL);
for ( i=1;i<=7843;i++)
{
fprintf(output,"%lf \n",da3[i]);
}
fprintf(output,"%lf %lf %lf \n %lf %lf %lf \n %lf %lf %lf \n %lf %lf %lf \n %lf \n %lf
\n",E1,A1,c1,E2,A2,c2,E3,A3,c3,dev,sumALL);
for ( i=1;i<=7843;i++)
{
fprintf(output,"%lf \n",da4[i]);
}
fprintf(output,"%lf %lf %lf \n %lf %lf %lf \n %lf %lf %lf \n %lf %lf %lf \n %lf \n %lf
\n",E1,A1,c1,E2,A2,c2,E3,A3,c3,E4,A4,c4,dev,sumALL);

```

```
//Απόδοση στο EASY της τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης  
char *outname="task.res";  
FILE *output2;  
output2 = fopen(outname,"w");  
fprintf(output2,"%lf \n",sumALL);  
return 0;  
}
```