



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ : ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ
ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

**Συστηματική Ανάλυση και Προτυποποίηση Διεργασιών Υδροθερμικής
Επεξεργασίας (HTL) Οργανικών Παραπροϊόντων**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

ΕΝΤΒΙΝ ΜΑΜΟ

Επιβλέπων Καθηγητής :

Αντώνιος Κοκόσης

Αθήνα

Σεπτέμβριος 2019

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το πειραματικό σκέλος της παρούσας διπλωματικής εκπονήθηκε στο Πανεπιστήμιο του Ώρχους της Δανίας υπό την επίβλεψη του επίκουρου καθηγητή Ίμπ Γιόχανσεν και την συν επίβλεψη του καθηγητή Αντώνη Κοκόση απο τη Σχολή Χημικών Μηχανικών. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κύριο Αντώνη Κοκόση που με προέτρεψε και μου έδωσε την ευκαιρία να εκπονήσω την διπλωματική μου στη Δανία, όπως και επίσης για την πολύτιμη βοήθεια του, χωρίς την οποία δεν θα μπορούσα να ανταπεξέλθω στις απαιτήσεις της ερευνητικής διαδικασίας, στην επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων και στην εξαγωγή των αποτελεσμάτων που αποτελούν πολύ σημαντικό κομμάτι αυτής της διπλωματικής. Θα ήθελα να ευχαριστήσω εξίσου θερμά τους Ίμπ Γιόχανσεν, Πάτρικ Μπίλερ και Κωνσταντίνο Αναστασάκη για την θερμή υποδοχή, την καθοδήγηση στο εργαστήριο και την ευκαιρία και τους πόρους να ασχοληθώ με ένα θέμα που ακουμπούσε τα ενδιαφέροντα και τις γνώσεις μου . Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου για την στήριξη τους και την ευκαιρία που μου δίνουν να κυνηγήσω τα όνειρα μου.

Περίληψη

Η υδροθερμική ρευστοποίηση (**HydroThermal Liquefaction**) είναι μια αρκετά υποσχόμενη και ελπιδοφόρα τεχνολογία για την αναβάθμιση υπολειμμάτων από διάφορες πηγές (γεωργική βιομάζα, απόβλητα, διαλυμένα οργανικά κ.λπ.). Το οργανικό περιεχόμενο της τροφοδοσίας στη διεργασία κατανέμεται κυρίως στα δύο ρεύματα υγρών προϊόντων, στην οργανική και υδατική φάση, καθώς και σε αέρια και στερεά παραπροϊόντα με μικρότερη οικονομική δυνατότητα εκμετάλλευσης τους. Η οργανική φάση, ένα βίο-αργό καύσιμο, επιδέχεται περαιτέρω αναβάθμισης σε καύσιμα κίνησης μέσω υδρογόνοκατεργασίας. Η υδατική φάση που περιέχει ένα σημαντικό κλάσμα οργανικού φορτίου, θα μπορούσε να επεξεργασθεί με αναερόβια χώνευση ή εναλλακτικά να ανακυκλωθεί στην υδροθερμική μονάδα έτσι ώστε να ενισχύσει το οργανικό περιεχόμενο και την ποιότητα του βίο-αργού προϊόντος. Στη συγκεκριμένη εργασία, τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από τη διεργασία επανακυκλοφορούν στη μονάδα και εξηγούνται τα ταυτόχρονα οφέλη για την εξοικονόμηση νερού χωρίς συμβιβασμό στην ποιότητα του βίο-αργού. Η αποδοτικότητα της υδροθερμικής επεξεργασίας δοκιμάζεται από μια σειρά προκλήσεων και εμπειρικών αποφάσεων για την ανάπτυξη ενός αποδοτικού σχεδιασμού, όπως η άφθονη χρήση ενέργειας στον χημικό αντιδραστήρα, η χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα στο παραγόμενο βιοκαύσιμο λόγω της απώλειας οργανικών στην υδατική φάση και μια συστηματική προσέγγιση για τη βελτίωση της χημικής πολυπλοκότητας χωρίς υπερβολική εξάρτηση από τον πειραματισμό. Αυτή η εργασία παρουσιάζει μια προσέγγιση βασισμένη σε μοντέλο για την ανάλυση και την μελέτη του HTL παρουσιάζοντας άριστη τεκμηρίωση με τα πειραματικά αποτελέσματα. Το παραγόμενο μοντέλο αντιμετωπίζει προκλήσεις για να συλλάβει τη σύνθετη κινητική της αντίδρασης της χημικής διεργασίας, τα διάφορα υποστρώματα που τροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα και τις μεταγενέστερες διαδικασίες διαχωρισμού. Ένα νέο κινητικό μοντέλο εισάγεται για να συλλάβει τη μετατροπή του άνθρακα στο υγρό ρεύμα της διεργασίας και την οργανική φάση. Το μοντέλο βασίζεται σε μια συνολική αναπαράσταση της περιεκτικότητας σε άνθρακα και επικυρώνεται πειραματικά με επιτυχία. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε πειραματικό αντιδραστήρα HTL πιλοτικής κλίμακας συνεχούς έργου με δυναμικότητα τροφοδοσίας μέχρι 100 λίτρα / ώρα και συνολικού όγκου επεξεργασίας περίπου 20 λίτρων. Πολλοί βιομάζας με ξηρό περιεχόμενο μέχρι 20% κ.β. επεξεργάστηκαν με επιτυχία στη μονάδα. Έγιναν υπολογισμοί σχετικά με την ενεργειακή απόδοση της πιλοτικής εγκατάστασης για τον προσδιορισμό του επιπέδου ανάκτησης θερμότητας και της βιωσιμότητάς της. Η σκόνη πεύκου που έχει υποστεί προεπεξεργασία εκβολής επελέγη ως τροφοδοσία για να συμβάλει στην ανάπτυξη ενός τέτοιου μοντέλου. Σε αυτό το κινητικό πρότυπο μέσω του δικτύου αντιδράσεων ένα κλάσμα των διαλυμένων οργανικών στην ανακυκλωμένη υδατική φάση μετατρέπεται σε βίο-αργό καύσιμο και το υπόλοιπο στην καινούργια υδατική φάση. Η προσέγγιση βασισμένη στο μοντέλο χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω για την ανάλυση των επιλογών σχεδιασμού που εμπεριέχουν ανακύκλωση της υδατικής φάσης. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν έχουν ελεγχθεί και επικυρωθεί με πειράματα για την εύρεση της ανακύκλωσης του υγρού ρεύματος της διεργασίας που τροποποιεί την μετατροπή από τα υδατοδιαλυτά οργανικά, βελτιώνοντας έτσι τις αποδόσεις και τις ιδιότητες του παραγόμενου βιοκαυσίμου. Τα πειράματα περιλάμβαναν την επαναχρησιμοποίηση της υδατικής φάσης της μονάδας για την κατάλληλη προετοιμασία του πολτού βιομάζας που τροφοδοτήθηκε στην κάθε αλληλουχία πειραμάτων στη μονάδα. Η ανακυκλοφορία αυτή οδηγεί σε αύξηση του χρόνου παραμονής στη διεργασία. Έτσι αναπτύχθηκε ένα κινητικό μοντέλο με στόχο την περιγραφή της κινητικής του αντιδραστήρα. Το μοντέλο καταγράφει επιτυχώς τις κύριες τάσεις του πειραματικού έργου και έχει χρησιμοποιηθεί για την διαμόρφωση και την υποβολή εναλλαγών μεταξύ χρόνων παραμονής, όγκων και αποδόσεων που παρατηρήθηκαν πειραματικά.

Abstract

Hydrothermal liquefaction (HTL) is a promising and hopeful technology to upgrade residues from various sources (agricultural biomass, wastewater, dissolved organics from MSW etc.). The organic content primarily splits in the two liquid product streams, an organic and water phase, as well as gaseous and solid by-products of less economic potential. The organic phase, noted as bio-crude, can be upgraded with hydrogen; the water phase that includes organic content that could process to anaerobic digestion or alternatively recycle to the hydrothermal unit so that to improve the organic content and quality of the bio-crude. Recent work on wastewater effluents explains the simultaneous benefits in saving water without compromise in the quality of bio-crude. The HTL is challenged by a series of empirical decisions to develop an efficient design, the abundant use of energy in the chemical reactor, the low carbon efficiencies in letting carbon to the water phase and a systematic approach to improve sophistication without excessive experimentation at the rig.

This work presents a model-based approach to analyze and study the HTL presenting excellence evidence with the experimental results. The model work addressed challenges to capture the complex reaction kinetics of the chemical process, the varying substrates fed to the reactor, and downstream separation processes. A novel kinetic model is introduced to capture the conversion of carbon into the water and the organic phases. The model is based on an aggregate representation of the carbon content and is validated experimentally with great success. Models and experiments are based on pilot-scale continuous flow experimental HTL reactor with a feed capacity of up to 100 L/h and a process volume of approximately 20 L. Biomass slurries with up to 20 w.t% dry matter content were successfully processed at the HTL plant. Energy efficiency calculations were done for the pilot plant to determine heat recovery level and its sustainability. Extruded pine sawdust powder was selected as a feed to contribute the development of such a model. In this reaction network a fraction of the dissolved organics in the recycled aqueous phase are converted into bio-crude oil and the remainder to new aqua phase products. The model-based approach has been further used to analyze design options that recycle the water phase; the work has been tested and validated by experiments to test the recycle to which the process aqueous stream amends conversion from the water-soluble organics, eventually enhancing yields and qualities of the bio-fuel product. Experiments included the re-use of the process aqueous phase to the biomass slurry fed to each HTL plant run, with subsequent recirculation of the phase to consider different residence times. A kinetic model for the reaction kinetics involved has been developed and validated. The model has captured successfully the major trends in the experimental work and has been used to extrapolate and suggest trade-offs between residence times, volumes and yields that were observed by experiments.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: Βιομάζα και Βιοενέργεια - Διεργασία Υδροθερμικής Ρευστοποίησης (Hydrothermal Liquefaction).....	13
1.1 Εισαγωγή.....	13
1.2 Μετατροπή Βιομάζας σε Βιοκαύσιμα και Βιοενέργεια.....	14
1.2.1 Επιλογή βιομάζας για παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων.....	14
1.2.2 Μορφές Βιοενέργειας.....	15
1.2.3 Απόβλητα ως Πρώτη Ύλη.....	15
1.2.4 Βιοχημικές και Θερμικές Μέθοδοι Επεξεργασίας.....	15
1.2.5 Διεργασία Υδροθερμικής Ρευστοποίησης (Hydro Thermal Liquefaction).....	16
1.2.6 Επίδραση των Συνθηκών Λειτουργίας σε μια Μονάδα Υδροθερμικής Ρευστοποίησης Βιομάζας.....	17
1.2.6.1 Επίδραση του είδους και τύπου βιομάζας.....	17
1.2.6.2 Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης.....	17
1.2.6.3 Επίδραση του ρυθμού ροής θερμότητας.....	18
1.2.6.4 Επίδραση του χρόνου παραμονής.....	18
1.2.6.5 Επίδραση της αναλογίας βιομάζας / νερού.....	19
1.2.6.6 Επίδραση του είδους των καταλυτών.....	20
1.2.6.7 Επίδραση της πίεσης.....	20
1.2.6.8 Επίδραση της ατμόσφαιρας όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις.....	21
1.2.6.9 Επίδραση άλλων παραγόντων.....	21
1.2.7 Παραγωγή βιοκαυσίμων από μικροφύκη μέσω της διεργασίας.....	22
1.2.8 Λυματολάσπη (SewageSludge) ως τροφοδοσία στη Μονάδα Επεξεργασίας.....	22
1.2.9 Χρήση βοηθητικών φίλτρων φυτικής βιομάζας για την ενίσχυση του ξηρού περιεχομένου (DryMatter) πρωτογενούς λυματολάσπης.....	24
1.2.10 Ο κρίσιμος ρόλος του νερού στην διεργασία.....	24
1.2.11 Καταλύτες στη διεργασία.....	27

1.3 Υδροθερμική Επεξεργασία Σήμερα.....	27
1.3.1 Διαθέσιμες Μονάδες Υδροθερμικής Επεξεργασίας ανά το Κόσμο	27
Κεφάλαιο 2: Αξιοποίηση Υδατικού Υπολείμματος - Ανακύκλωση και Ανακυκλοφορία της Υδατικής Φάσης Υδροθερμικής Επεξεργασίας	
2.1 Προκλήσεις και Προοπτικές.....	28
2.2 Πολλαπλή Ανακύκλωση της Υδατικής Φάσης στην Υδροθερμική Επεξεργασία.....	30
2.2.1 Λόγοι που καθιστούν απαραίτητη την ανακύκλωση του νερού της διεργασίας.....	30
2.2.2 Επίδραση της ανακύκλωσης στη σύσταση της υδατικής φάσης της διεργασίας καθώς και στη διεργασία καθαυτή	30
2.2.3 Επίδραση της ανακυκλωμένης υδατικής φάσης στην απόδοση και τη σύσταση του βιοαργού καυσίμου.....	31
2.3 Αναβάθμιση Βιοαργού Καυσίμου από Υδροθερμική Ρευστοποίηση (H.T.L) με Υδρογόνοκατεργασία	32
Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος και Πειραματική Διάταξη - Παρουσίαση Προβλήματος	
3.1 Υλικά και Μέθοδοι Επεξεργασίας.....	33
3.1.1 Υλικά.....	33
3.1.2 Προεπεξεργασία Τροφοδοσίας	34
3.1.3 Πειραματική Διάταξη Εναλλακτικών Τροφοδοσιών -Αντιδραστήρας Παρτίδας	36
3.1.4 Νέα Δοκιμαστική Πιλοτική Μονάδα Υδροθερμικής Επεξεργασίας Συνεχούς Έργου με Ανάκτηση Θερμότητας και Σύστημα Υδραυλικής και Δυνατότητα Ταλάντωσης της Τροφοδοσίας	37
3.1.5 Περιγραφή του Συστήματος Υδροθερμικής Ρευστοποίησης. Συνθήκες Λειτουργίας και Πειραματική Διαδικασία.....	42
3.2 Δειγματοληψία και Ανάλυση.....	45
3.2.1 Συλλογή Δειγμάτων Βιοαργού Καυσίμου	45
3.2.2 Ανάλυση Δειγμάτων Βιοαργού και Υδατικής Φάσης.....	46

Κεφάλαιο 4: Αξιολόγηση Δεδομένων - Εξαγωγή Αποτελεσμάτων

4.1 Αποτελέσματα Αναλύσεων Πρώτων Υλών, Προϊόντων και Δεδομένων της Διεργασίας..	46
4.1.1 Ανάλυση και Χαρακτηριστικά Πολτού Τροφοδοσίας Βιομάζας.....	46
4.1.2 Αποδόσεις της Διάταξης σε Βιοαργό Καύσιμο	48
4.1.3 Στοιχειακή Ανάλυση και Μέτρηση Ποιοτικών Χαρακτηριστικών Βιοαργού Προϊόντος.....	50
4.1.4 Ανάλυση της Υδατικής Φάσης της Διεργασίας	56
4.1.5 Υπολογισμοί Ενεργειακής Αποδοτικότητας της Μονάδας	58
4.1.6 Συνδυαστικοί Πίνακες και Διαγράμματα	64
4.2 Υπολογισμοί - Επεξεργασία και Αξιοποίηση Πειραματικών Δεδομένων.....	68
4.2.1 Προτυποποίηση Ρευμάτων - Συνδυασμός Πειραματικών Δεδομένων με Αντίστοιχων στην Επιστημονική Βιβλιογραφία για τον Προσδιορισμό της Σύστασης του Βιοαργού Καυσίμου	68
4.2.2 Συνδυασμός Πειραματικών Δεδομένων με Αντίστοιχων στην Επιστημονική Βιβλιογραφία για τη Δημιουργία Μοντέλου Πρόβλεψης Διαλυτότητας του Βιοαργού στην Υδατική Φάση	73
4.2.3 Υπολογισμός Χρόνου Παραμονής στη Μονάδα	76
4.2.4 Προτυποποίηση Κινητικών - Υπολογισμός Κινητικών Παραμέτρων για την Ανακυκλοφορία της Υδατικής Φάσης στην Υδροθερμική Ρευστοποίηση Βιομάζας.....	77
Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα - Μελλοντική Εργασία	
5.1 Μελλοντική Έρευνα - Προτεινόμενες Βελτιώσεις	85
5.2 Σύνοψη.....	85
Βιβλιογραφία.....	87
Παράρτημα Α: Αναλυτικός Υπολογισμός Απόδοσης σε Βιοαργό των Δειγμάτων	92
Παράρτημα Β: Αναλυτικός Υπολογισμός Περιεκτικότητας σε Τέφρα των Δειγμάτων Βιοαργού ..	95
Παράρτημα Γ: Αναλυτικός Υπολογισμός Περιεκτικότητας σε Υγρασία και Φαινολικών των Δειγμάτων Βιοαργού	98

Κεφάλαιο 1: Βιομάζα και Βιοενέργεια - Διεργασία Υδροθερμικής Ρευστοποίησης (Hydrothermal Liquefaction)

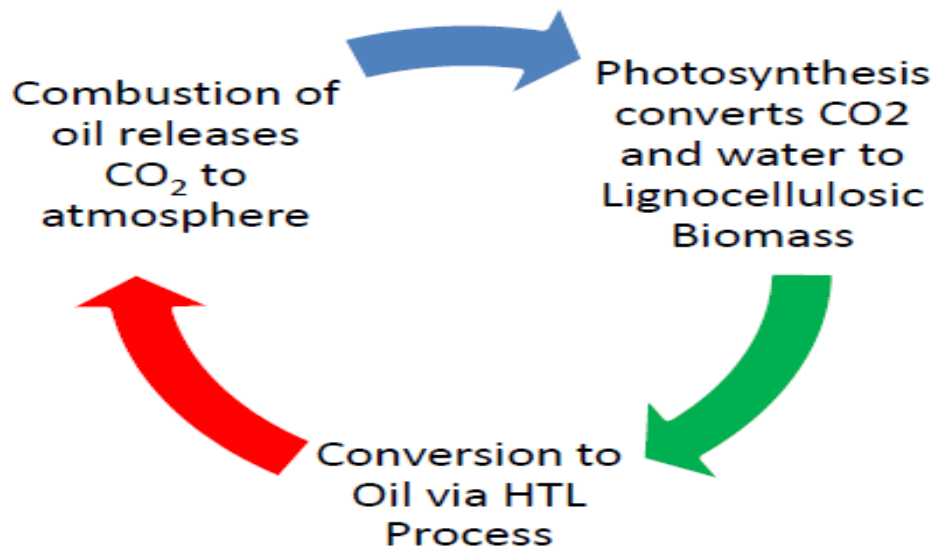
1.1 Εισαγωγή

Η παγκόσμια βιομηχανική ανάπτυξη τον προηγούμενο αιώνα βασίστηκε σε μεγάλο βαθμό στα ορυκτά καύσιμα, γεγονός το οποίο όχι μόνο δημιουργεί ανησυχίες σχετικά με την εξάντληση αυτής της μη ανανεώσιμης πηγής ενέργειας αλλά επίσης συνέβαλε καθοριστικά στην αύξηση των αερίων του θερμοκηπίου. Δεδομένου ότι σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες η παγκόσμια ζήτηση για ενέργεια σχεδόν θα διπλασιασθεί έως το 2050 ενώ ταυτόχρονα σύμφωνα με διεθνείς συμφωνίες η εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου δεν πρέπει να αυξηθεί. Οι όροι αυτοί καθιστούν μια αρκετά δύσκολη εξίσωση για την επίλυση της οποίας είναι αναγκαία η χρήση βιοκαυσίμων. Ως αποτέλεσμα η ανάπτυξη ανανεώσιμων μορφών ενέργεια είναι απαραίτητη, όπως η βιοενέργεια προερχόμενη από βιοκαύσιμα. Η βιομάζα καλύπτει ήδη περίπου το 10% της παγκόσμιας ενεργειακής ζήτησης. Τα βιοκαύσιμα μπορούν να ορισθούν ως ουσίες που προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές βιομάζας και μπορεί να είναι σε αέρια, υγρή ή αέρια μορφή. Η χρήση ως τροφοδοσία βιομάζας η οποία είναι βρώσιμη, όπως το καλαμπόκι ή οι καρποί σόγιας, αποτελεί την πρώτη γενιά υγρών βιοκαυσίμων. Αντίθετα τα δεύτερης γενιάς βιοκαύσιμα προέρχονται από μη βρώσιμες πρώτες ύλες όπως η λίγνινοκυτταρινούχα βιομάζα. Τα τρίτης γενιάς βιοκαύσιμα και δεν προέρχονται από βρώσιμες πρώτες ύλες και έχουν την δυνατότητα είτε με κάποια περεταίρω επεξεργασία είτε μη, μπορούν να υποκαταστήσουν άμεσα τα συμβατικά καύσιμα δίχως να χρειαστεί κάποια ειδική μετατροπή στα συστήματα καύσης. Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία βιοκαυσίμων που παράγονται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και εν δυνάμει μπορούν να μειώσουν την υπάρχουσα εξάρτηση μας από τα μη ανανεώσιμα και εξαντλήσιμα, ορυκτά καύσιμα ως την κύρια πηγή ενέργειας. Μέχρι σήμερα η παραγωγή βιοκαυσίμων σε μεγάλη κλίμακα είναι περιορισμένη λόγω οικονομικών προκλήσεων. Η βιοενέργεια είναι ενέργεια αποθηκευμένη σε οργανικά υλικά ή στην βιομάζα. Η πλειοψηφία των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι κυμαινόμενες και η παραγωγή τους εξαρτάται από τις καιρικές συνθήκες, όπως οι ανεμογεννήτριες και τα ηλιακά πάνελ. Επιπλέον δεν είναι δυνατή η αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας σε μεγάλες ποσότητες. Αντίθετα υπάρχει η δυνατότητα αποθήκευσης βιοενέργεια και χρήσης αυτής σε περιόδους υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων. Ως εκ τούτου η βιοενέργεια μπορεί να παίξει έναν κρίσιμο ρόλο στην διασφάλιση επαρκούς παροχής ανανεώσιμης ενέργειας σε ένα μελλοντικό ενεργειακό σύστημα. [13]

1.2 Μετατροπή Βιομάζας σε Βιοκαύσιμα και Βιοενέργεια

1.2.1 Επιλογή βιομάζας για παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων

Η βιομάζα αποτελείται κυρίως από υδατάνθρακες, κυτταρίνη, λιγνίνη, λιπίδια και πρωτεΐνες και είναι μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που υπάρχει σε αφθονία, οπότε θα αποτελέσει σημαντικό παράγοντα για την δημιουργία ενός πιο βιώσιμου ενεργειακού συστήματος στο μέλλον. Πιο συγκεκριμένα η φυτική βιομάζα αποτελείται από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη και η σύνθεση της ποικίλλει ανάλογα με το είδος. Η λιγνίνη και η ημικυτταρίνη αποτελούν συστατικά του κυτταρικού τοιχώματος και είναι τα στοιχεία που προσδίδουν την απαραίτητη ακαμψία [18]. Η χρήση της βιομάζας ως πηγή ενέργειας έχει την δυνατότητα να επηρεάσει σημαντικά την προμήθεια καυσίμων και είναι εν δυνάμει ελκυστική για δύο κυρίως λόγους. Πρώτον είναι μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και δεύτερον το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) που παράγεται από την καύση βιοκαυσίμων ανακυκλώνεται μέσω της φωτοσύνθεσης.



Εικ.1 Η ανακύκλωση του Διοξειδίου του Άνθρακα από Βιοκαύσιμα που Παράγονται με H.T.L

Εκτός από την άμεση καύση, υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον για την μετατροπή της βιομάζας σε βιοκαύσιμα υγρής μορφής. Οι μέθοδοι μετατροπής χωρίζονται σε βιοχημικές/βιοτεχνικές [1-4] και θερμοχημικές μέθοδοι, όπως η πυρόλυση, η αεριοποίηση και η ρευστοποίηση (Liquefaction) και άλλες [5-7]. Στη μονάδα υδροθερμικής επεξεργασίας ως πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοκαυσίμων έχουν χρησιμοποιηθεί πριονίδι από πεύκο (Pine), πριονίδι από ιτιά (Willow), μίσχανθός (Miscanthus) καθώς και μικροάλγη όπως Spirulina.

1.2.2 Μορφές Βιοενέργειας

Οι πιο κοινοί τύποι βιοενέργειας που χρησιμοποιούνται είναι :

1. Καύση Στερεής Βιομάζας : Συνδυασμός θέρμανσης και ενέργειας σε κατάλληλες μονάδες επεξεργασίας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θέρμανσης.
2. Βιοαέριο : Παράγεται από αναερόβια χώνευση οργανικών, όπως κοπριά, λυματολάσπη ή οργανικά απόβλητα.
3. Αεριοποίηση : Θέρμανση της βιομάζας με περιορισμένη ποσότητα οξυγόνου για την μετατροπή της σε εύφλεκτα αέρια, τα οποία στη συνέχεια είτε καίγονται είτε αναβαθμίζονται συνήθως για παραγωγή μεθανίου.
4. Υγρά Βιοκαύσιμα : Κατάλληλη επεξεργασία της βιομάζας για παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων, όπως για παράδειγμα το βιοντίζελ ή η βιοαιθανόλη.

1.2.3 Απόβλητα ως Πρώτη Ύλη

Η μετατροπή της βιομάζας σε βιοκαύσιμα αποτελεί μια βιώσιμη επιλογή για τη διαχείριση αποικοδομήσιμων οργανικών αποβλήτων, όπως τα γεωργικά και ζωικά απόβλητα, λυματολάσπη, υπολείμματα τροφίμων κ.α. Αυτού του είδους η επεξεργασία της βιομάζας μπορεί να προσφέρει ανταλλακτικά οφέλη όπως η αποστείρωση των αποβλήτων, η μείωση του όγκου τους και η ευκολότερη μεταφορά και αποθήκευσή τους. Τρία είδη βιοκαυσίμων μπορούν να παραχθούν από τη βιομάζα, υγρά (αιθανόλη, βιοντίζελ, βιοαργό), αέρια (βιοαέριο, υδρογόνο) και στερεά (βιοτέφρα, ξηρή βιομάζα). Από την επεξεργασία της βιομάζας μπορούν να παραχθούν χημικά (μεθανόλη, λιπάσματα), ενέργεια υπό μορφή θερμότητας, ηλεκτρική ενέργεια και καύσιμα μεταφοράς.

1.2.4 Βιοχημικές και Θερμικές Μέθοδοι Επεξεργασίας

Υπάρχουν διάφορες βιοχημικές και θερμικές διεργασίες για τη μετατροπή της βιομάζας σε βιοκαύσιμα. Η θερμοχημική μετατροπή εμπεριέχει την καύση, την καταλυτική ή μη πυρόλυση, την αεριοποίηση και την καταλυτική ή μη υδροθερμική ρευστοποίηση. Η βιοχημική μετατροπή ενσωματώνει την αναερόβια επεξεργασία και άλλες διεργασίες όπως η ζύμωση και η εστεροποίηση. Η καύση της βιομάζας ουσιαστικά είναι η καύση οργανικού υλικού σε θερμοκρασίες από 700 έως 1400 °C. Η πυρόλυση είναι μια τεχνολογία για την θερμική επεξεργασία της βιομάζας για την ανάκτηση νέων στοιχείων και ενέργειας σε θερμοκρασίες από 380 έως 530 °C. Βασίζεται στην θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας απουσία οξυγόνου. Η αεριοποίηση της βιομάζας πραγματοποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες από 500 έως 1300 °C παρουσία οξυγόνου ή αέρα. Μια μέθοδος που ξεκίνησε πρόσφατα να κερδίζει έδαφος, η υδρογονοαεριοποίηση, πραγματοποιείται με προσθήκη υδρογόνου στον άνθρακα με σκοπό την παραγωγή βιοκαυσίμων υψηλότερης περιεκτικότητας σε υδρογόνο. Μια εναλλακτική στην θερμική επεξεργασία αποτελούν οι βιοχημικές διεργασίες που περιλαμβάνουν την χρήση βακτηρίων, μικροοργανισμών και ενζύμων για τη διάσπαση

της βιομάζας σε αέρια ή υγρά καύσιμα, όπως το βιοαέριο ή η βιοαιθανόλη. Η πιο γνωστές και ευρέως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι είναι η αναερόβια χώνευση και η ζύμωση. Η αναερόβια χώνευση είναι η φυσική βιολογική διαδικασία που σταθεροποιεί τα οργανικά απόβλητα απουσία αέρα και οδηγεί στην μετατροπή τους σε βιολίπασμα και βιοαέριο. Η αναερόβια χώνευση είναι μια αξιόπιστη τεχνολογία για την επεξεργασία υγρών οργανικών αποβλήτων. Τα οργανικά απόβλητα από διάφορες πηγές υποβαθμίζονται βιοχημικά σε εξαιρετικά ελεγχόμενες συνθήκες χωρίς οξυγόνο, οι οποίες οδηγούν στην παραγωγή βιοαερίου που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας. Σχεδόν οποιοδήποτε οργανικό υλικό μπορεί να υποβληθεί σε επεξεργασία με αναερόβια χώνευση.

1.2.5 Διεργασία Υδροθερμικής Ρευστοποίησης (HydroThermalLiquefaction)

Η υδροθερμική ρευστοποίηση (HTL), ή αλλιώς ένυδρη πυρόλυση, περιλαμβάνει απευθείας ρευστοποίηση και μετατροπή της βιομάζας ή ακόμη και αποβλήτων, με την παρουσία νερού και πιθανόν κάποιων συγκεκριμένων καταλυτών, σε βιοκαύσιμα υγρής μορφής και θερμοκρασία αντίδρασης χαμηλότερη των 400 °C. Είναι μια διεργασία που πραγματοποιείται κάτω από υψηλές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης για την μετατροπή της βιομάζας σε βιοαργό καύσιμο διατηρώντας ταυτόχρονα την υγρή φάση καταργώντας με αυτό τον τρόπο την κατανάλωση ενέργειας που συνεπάγεται η εξαέρωση, μιμείται δηλαδή τις φυσικές γεωλογικές διαδικασίες που πιστεύεται ότι εμπλέκονται στην παραγωγή ορυκτών καυσίμων. Ουσιαστικά είναι μια διεργασία για την αποσύνθεση πολύπλοκων οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα βιοάποβλητα ή στη βιομάζα προς βιοαργό καύσιμο ή χημικές ενώσεις. Τα προϊόντα της διεργασίας περιλαμβάνουν το βιοαργό καύσιμο, την υδατική φάση της ίδιας της διεργασίας που περιέχει πολικές οργανικές ενώσεις, ένα στερεό υπόλειμμα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα και η αέρια φάση η οποία αποτελείται κυρίως από διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Η πλειοψηφία των ανόργανων ενώσεων συγκεντρώνεται στο στερεό υπόλειμμα και στην υδατική φάση της διεργασίας. Έως 80% της ποσότητας του άνθρακα είναι κλασματωμένο στο βιοαργό καύσιμο, το οποίο ουσιαστικά είναι ένα μίγμα υδρόφοβων οργανικών ενώσεων. Η σύσταση του μίγματος όπως είναι λογικό ποικίλει και εξαρτάται από την βιοχημική σύσταση της τροφοδοσίας. Έχει πολύ υψηλές τιμές ιξώδους και έχει την μορφή πίσσας σε θερμοκρασία δωματίου. Επιπλέον η συγκεκριμένη διεργασία προσφέρει την δυνατότητα ρευστοποίησης ακόμη και βιομάζας που περιέχει υψηλή υγρασία δίχως να χρειάζεται επιπλέον κατανάλωση ενέργειας για την ξήρανση της, όπως απαιτούν άλλες διεργασίες μετατροπής όπως η πυρόλυση. Υπό τις υδροθερμικές συνθήκες τα υγρά αποκτούν τις κατάλληλες ιδιότητες για την ρευστοποίηση της βιομάζας όπως η υψηλή δυνατότητα γρήγορης αποσύνθεσης [19]. Σε αυτές τις συνθήκες η βιομάζα οξειδώνεται με οξυγόνο σχηματίζοντας παραπροϊόντα όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) ή το νερό (H₂O). Το κλειδί στην επεξεργασία βιομάζας με υδροθερμική υγροποίηση είναι η μετατόπιση του οξυγόνου, περίπου το 85% του οξυγόνου που περιέχεται στη βιομάζα μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και νερό (H₂O) [29]. Επίσης ετεροάτομα αζώτου που περιέχονται στη βιομάζα μετατρέπονται κυρίως σε ατομικό άζωτο (N₂) και άλλα στοιχεία

όπως το θείο, το χλώριο και ο φώσφορος οξειδώνονται κυρίως στα αντίστοιχα ανόργανα οξέα τους, τα οποία με την προσθήκη της κατάλληλης βάσης εξουδετερώνονται και σχηματίζουν άλατα[20].

1.2.6 Επίδραση των Συνθηκών Λειτουργίας σε μια Μονάδα Υδροθερμικής Ρευστοποίησης Βιομάζας

Οι τελικοί στόχοι σε μια διεργασία υδροθερμικής ρευστοποίησης βιομάζας είναι η μείωση της ποσότητας των αερίων και των στερών υπολειμμάτων που παράγει, η εξασφάλιση της μέγιστης δυνατής απόδοσης και ποιότητας σε βιοαργό προϊόν και η εμπορική προώθηση και η προαγωγή της παραγωγής βιοαργού σε βιομηχανική κλίμακα.

1.2.6.1 Επίδραση του είδους και τύπου βιομάζας

Το είδος της βιομάζας είναι μια σημαντική παράμετρος για τον έλεγχο της υδροθερμικής επεξεργασίας της βιομάζας. Η βιομάζα αποτελείται από διάφορα χημικά στοιχεία και το καθένα από αυτά αντιδρά διαφορετικά σε υδροθερμικές συνθήκες. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες και η απόδοση του βιοαργού από τη διεργασία φαίνεται να είναι ισχυρά εξαρτώμενη από την τροφοδοσία. Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα αποτελείται κυρίως από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Όπως είναι φυσικό διαφορετικά είδη βιομάζας θα έχουν διαφορετική σύσταση και αυτό έχει μια αξιοσημείωτη επίδραση στις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε υδροθερμικές συνθήκες. Σε μια πρόσφατη μελέτη ελέγχθηκε με πειραματικά η επίδραση διαφορετικών τύπων βιομάζας στην απόδοση σε βιοκαύσιμο. Επεξεργάστηκαν υπό υδροθερμικές συνθήκες πριονίδι από πεύκο, έλατο και σημύδα και η απόδοση σε βιοκαύσιμο ήταν 36%, 58% και 67% αντίστοιχα [37]. Η κυτταρίνη παρουσιάζει μεγαλύτερη μετατροπή σε βιοκαύσιμο σε σύγκριση με την λιγνίνη [38]. Αυτό συμβαίνει κυρίως για δύο λόγους. Πρώτον διότι η λιγνίνη είναι το πιο σταθερό μόριο από τα τρία κύρια συστατικά και η μοριακή του αλυσίδα είναι δύσκολο να διασπαστεί και να υγροποιηθεί αλλά είναι εύκολο να μετατραπεί σε ανθρακική τέφρα. Δεύτερον η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη έχουν απλούστερη δομή και οι χημικοί δεσμοί που συγκρατούν το μόριο τους είναι ασθενέστεροι εν σύγκριση με την λιγνίνη οπότε είναι ευκολότερο να αποδομηθούν [39]. Επομένως επειδή η διάσπαση της λιγνίνης είναι δύσκολη, αυτή κυρίως συναντάται στο στερεό υπόλειμμα.

1.2.6.2 Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης

Η θερμοκρασία που λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις στη διεργασία είναι βαρύνουσας σημασίας για την απόδοση σε βιοαργό καύσιμο καθώς και για την ποιότητα του. Όταν η θερμοκρασία βρίσκεται σε εύρος υποκρίσιμων τιμών, μια αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση στον αριθμό διασπάσεων των χημικών δεσμών και άρα στον βαθμό αποπολυμερισμού της βιομάζας. Κατά συνέπεια αυξάνεται η συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών και ο επαναπολυμερισμός των κατακερατισμένων μορίων ενισχύοντας με αυτόν τον τρόπο το κλάσμα απόδοσης σε βιοαργό καύσιμο. Ωστόσο όταν η θερμοκρασία πλησιάζει ή ξεπερνά την κρίσιμη τιμή του νερού τότε, η απόδοση σε στερεό υπόλειμμα και αέριο προϊόν παρουσιάζει αύξηση με την τιμή της θερμοκρασίας. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει ότι οι υπερκρίσιμες θερμοκρασίες

προάγουν την αποσύνθεση των ενδιάμεσων προϊόντων, οδηγώντας έτσι στη μείωση της ποσότητας βιοαργού. Γενικά η απόδοση σε βιοκαύσιμο ακολουθεί ανοδική πορεία για τιμές της θερμοκρασίας από 280°C έως 320°C, ενώ περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μια σταδιακή μείωση της απόδοσης βιοαργού [34]. Μια άλλη σημαντική παρατήρηση είναι ότι η απόδοση σε στερεό υπόλειμμα παρουσιάζει μείωση όσο η απόδοση σε βιοαργό αυξάνεται. Επιπλέον και η σύσταση του βιοαργού δείχνει να σχετίζεται με την θερμοκρασία στην οποία αντιδρά η βιομάζα. Αν και η περιεκτικότητα σε υδρογόνο (Hcontentwt.%) δεν επηρεάζεται σημαντικά με την αλλαγή της θερμοκρασίας, η περιεκτικότητα του βιοαργού σε οξυγόνο (O contentwt.%) μειώνεται ενώ αυτή σε άνθρακα αυξάνεται (Ccontentwt.%) για ένα εύρος τιμών θερμοκρασίας από 280°C μέχρι 400°C. Η αύξηση στη θερμοκρασία συνεπάγεται και αύξηση στην τιμή της ανώτατης θερμογόνου δύναμης του βιοαργού κάτι που είναι συνεπές με την μείωση στην περιεκτικότητα σε οξυγόνο κατά βάρος και την αύξηση στην περιεκτικότητα σε άνθρακα κατά βάρος.

1.2.6.3 Επίδραση του ρυθμού ροής θερμότητας

Ο ρυθμός ροής θερμότητας έχει κάποια επίδραση όταν η υδροθερμική επεξεργασία βιομάζας πραγματοποιείται σε καθορισμένη θερμοκρασία. Σε αντίθεση με την αύξηση στην θερμοκρασία, οι υψηλοί ρυθμοί ροής θερμότητας παρουσιάζουν μικρή επίδραση στην αύξηση απόδοσης σε βιοκαύσιμο. Μια αύξηση του ρυθμού ροής θερμότητας σε υδροθερμική ρευστοποίηση βιομάζας από 5 °C/λεπτό σε 140 °C/λεπτό μπορεί να προκαλέσει μια αύξηση στην απόδοση σε βιοκαύσιμο μέχρι και 13% [40]. Οι χαμηλοί ρυθμοί ροής θερμότητας ευνοούν συνήθως τον σχηματισμό υπολείμματος ανθρακικής τέφρας, λόγω του ότι τα σχηματιζόμενα ενδιάμεσα έχουν τον χρόνο να επαναπολυμερισθούν, ενώ οι πολύ υψηλοί ρυθμοί ροής θερμότητας ευνοούν τον σχηματισμό αερίου λόγω του μεγάλου αριθμού αντιδράσεων αποσύνθεσης που λαμβάνουν χώρα. Οπότε η εφαρμογή κατάλληλων ρυθμών ροής θερμότητας είναι μια σημαντική παράμετρος για ένα σύστημα υδροθερμικής επεξεργασίας.

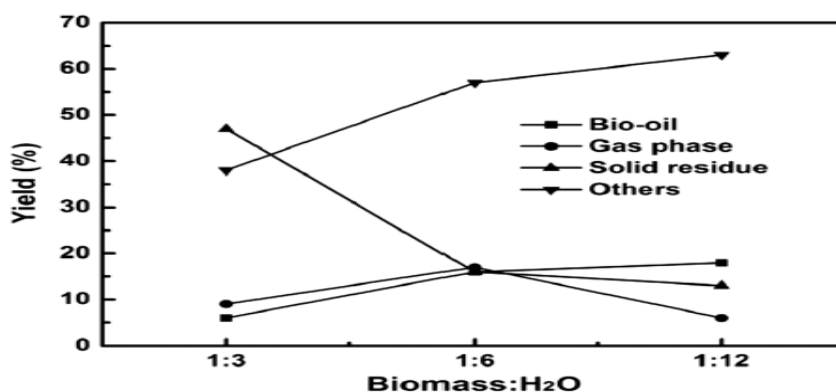
1.2.6.4 Επίδραση του χρόνου παραμονής

Ως χρόνος παραμονής ορίζεται η περίοδος αντίδρασης στη μέγιστη θερμοκρασία, αποκλείοντας τον χρόνο προθέρμανσης και ψύξης του πολτού βιομάζας και του βιοαργού αντίστοιχα. Πολλοί ερευνητές έχουν εξετάσει τα επακόλουθα του χρόνου παραμονής στην υδροθερμική ρευστοποίηση και έχει βρεθεί ότι η απόδοση σε βιοκαύσιμο είναι στενά συνδεδεμένη με την διάρκεια του χρόνου παραμονής. Κατά την υδροθερμική ρευστοποίηση βιομάζας βραχείς χρόνοι παραμονής συνήθως συνεπάγονται μεγάλες ποσότητες βιοαργού καυσίμου, δίχως να μπορεί να αντιδράσει ολόκληρη η ποσότητα της διαθέσιμης βιομάζας [41]. Από την άλλη πλευρά μεγάλοι χρόνοι παραμονής προκαλούν τον επαναπολυμερισμό των ενδιάμεσων στοιχείων με αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης σε βιοαργό. Οπότε είναι ιδιαίτερα σημαντικό να εξασφαλισθεί ένας κατάλληλος χρόνος παραμονής. Μελέτες που έχουν διεξαχθεί για τον καθορισμό της συνάρτησης χρόνου παραμονής και απόδοσης σε βιοκαύσιμο δείχνουν ότι η απόδοση σε βιοκαύσιμο αυξάνεται από το 53,6% και για χρόνο παραμονής 30 λεπτά (min) σε 56,9% για χρόνο παραμονής 60 λεπτά (min) [42]. Επιπλέον αύξηση του χρόνου παραμονής θα επηρεάσει αρνητικά την απόδοση σε βιοαργό λόγω των αντιδράσεων πυρόλυσης και πολυμερισμού. Σύμφωνα με την

παραπάνω έρευνα και για του ίδιους χρόνους παραμονής η απόδοση σε στερεό υπόλειμμα μειώθηκε από 15,6% σε 13,2%, η απόδοση στα αέρια προϊόντα της διεργασίας έδειξε αυξητικές τάσεις με την αύξηση του χρόνου παραμονής. Επίσης η απόδοση σε βιοαργό εξαρτάται και από την θερμοκρασία στον κάθε χρόνο παραμονής που εφαρμόζεται, με το γενικό συμπέρασμα ότι οι υψηλές θερμοκρασίες απαιτούν μικρότερους χρόνους παραμονής. Τέλος όπως είναι λογικό και η σύσταση του βιοαργού επηρεάζεται άμεσα από τον χρόνο παραμονής.

1.2.6.5 Επίδραση της αναλογίας βιομάζας / νερού

Όπως έχει ειπωθεί και παραπάνω η παρουσία του νερού στην υδροθερμική ρευστοποίηση προωθεί αντιδράσεις πυρόλυσης και ενυδάτωσης, οι οποίες συμβάλλουν στην ενίσχυση της διάλυσης των ενδιάμεσων και στον επαναπολυμερισμό των μικρών μορίων. Το νερό επίσης κατέχει ένα καταλυτικό ρόλο στη σταθεροποίηση των ελεύθερων ριζών συμβάλλοντας έτσι στη βελτίωση της ποιότητας του βιοαργού καυσίμου. Σε μια πρόσφατη μελέτη ερευνήθηκε η επίδραση της αναλογίας βιομάζας / νερού στην κατανομή των προϊόντων στην υδροθερμική ρευστοποίηση. Όταν η αναλογία βιομάζας / νερού αυξήθηκε από 1:3 σε 1:6, τότε η συνολική απόδοση σε βιοκαύσιμο από 6% σε 16% και περαιτέρω αύξηση της αναλογίας αυτής σε 1:12 αύξησε την απόδοση στο 18% [43]. Το στερεό υπόλειμμα μειώθηκε με την αύξηση της αναλογίας βιοκαυσίμου / νερού. Ωστόσο μια αύξηση της ποσότητας του νερού δεν οδηγεί πάντα σε αύξηση στην παραγόμενη ποσότητα βιοκαυσίμου. Σε μια άλλη έρευνα μελετήθηκε πάλι η επίδραση της αναλογίας αυτής με διαφορετική βιομάζα και πιο συγκεκριμένα με μίσχο καλαμποκιού. Στην έρευνα αυτή η μείωση της αναλογίας από 1:10 σε 1:6 σχεδόν διπλασίασε την απόδοση σε βιοκαύσιμο. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι η περίσσεια νερού αρχικά εμπόδιζε τον σχηματισμό χημικών ενώσεων που αποτελούν την ανθρακική τέφρα, λόγω των σταυροδεσμών μεταξύ των αρωματικών ενώσεων και των υδρογονανθράκων [44]. Όταν η αναλογία βιομάζας / νερού προσεγγίζει ή ξεπερνά ένα όριο, η μεγάλη περίσσεια της ποσότητας του νερού οδηγεί στη μείωση της ποσότητας του παραγόμενου βιοκαυσίμου το οποίο πιθανόν να οφείλεται στον ανταγωνισμό ανάμεσα σε αντιδράσεις υδρόλυσης και επαναπολυμερισμού. Επιπλέον η χρήση παραπάνω ποσότητας νερού θα αυξήσει το κόστος της διεργασίας. Η αναλογία βιομάζας / νερού επηρεάζει την σύσταση και συνεπώς την ποιότητα του βιοκαυσίμου, αρά και την θερμογόνο δύναμη του που θα εμπεριέχει κάθε φορά. Στο παρακάτω διάγραμμα αποτυπώνεται η συνολική επίδραση της αναλογίας βιομάζας / νερού στη απόδοση στα προϊόντα της υδροθερμικής επεξεργασίας βιομάζας.



Εικ.2 Η Επίδραση αναλογίας Βιομάζας/Νερού στο Η.Τ.Λ [43]

1.2.6.6 Επίδραση του είδους των καταλυτών

Η χρήση καταλυτών μπορεί να μειώσει την θερμοκρασία και την πίεση αντίδρασης, να ενισχύσει τον ρυθμό αντίδρασης, να αναστείλει και να περιορίσει δευτερεύουσες αντιδράσεις, να μειώσει την ποσότητα του παραγόμενου στερεού παραπροϊόντος και να αυξήσει την απόδοση σε βιοκαύσιμο. Οι κύριοι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην υδροθερμική ρευστοποίηση είναι τόσο ομογενείς όσο και ετερογενείς καταλύτες. Οι ομογενείς καταλύτες αποτελούνται από αλκαλικούς και όξινους καταλύτες, οι οποίοι χρησιμοποιούνται ευρέως στην υδροθερμική ρευστοποίηση βιομάζας. Φωσφορικό, μυρμηκικό, οξικό, υπερχλωρικό, υδροχλωρικό καθώς και τα θειικά οξέα θεωρούνται συνήθως κατάλληλοι καταλύτες για υδροθερμική ρευστοποίηση βιομάζας. Κατά την διεργασία αυτή το μυρμηκικό και το οξικό οξύ, αλλά και άλλα ασθενή οξέα προτιμώνται να είναι διαλύτες για την βιομάζα παρά καταλύτες οδηγώντας στο σχηματισμό βιοαργού με υψηλήπεριεκτικότητα σε οξυγόνο. Αν και τα ισχυρά οξέα είναι αποτελεσματικοί καταλύτες για τη διεργασία, η υψηλή διαβρωτικότητα τους παρεμποδίζει σοβαρά βιομηχανικές εφαρμογές τους. Οι αλκαλικοί καταλύτες θεωρούνται μια καλύτερη λύση για την κατάλυση της διεργασίας, ειδικότερα υπό τη μορφή αλκαλικών αλάτων όπως Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH ή KOH [45]. Η χρήση αλκαλικού καταλύτη προωθεί αποτελεσματικά την ενίσχυση της απόδοσης σε βιοαργό και τη μείωση της ποσότητας της ανθρακικής τέφρας που σχηματίζεται στη διεργασία. Οι αλκαλικοί καταλύτες μπορούν να αναστείλουν την αφυδάτωση των βιομοριών και να προωθήσει της διαδικασία της αποκαρβοξυλίωσης λόγω του υψηλού pH που διαμορφώνει στην υδατική φάση και ενισχύσουν το σχηματισμό υδρογόνου (H_2) το οποίο μπορεί να βελτιώσει την θερμογόνο δύναμη και την ποιότητα του βιοαργού καυσίμου. Άρα η προσθήκη κατάλληλου καταλύτη μπορεί να ενισχύσει την εκλεκτικότητα σε βιοκαύσιμο. Οι ετερογενείς καταλύτες είναι κυρίως μεταλλικοί καταλύτες. Τέτοιοι καταλύτες είναι το παλλάδιο (Pd), ο λευκόχρυσος (Pt), το νικέλιο (Ni), το ρουθίνιο (Ru), το κοβάλτιο (Co) και ο μόλυβδος (Mo). Για να χρησιμοποιηθούν αυτοί οι μεταλλικοί καταλύτες θα πρέπει να υποστηρίζονται από SiO_2 , Al_2O_3 και ζεόλιθο. Οι ετερογενείς καταλύτες έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως στην αεριοποίηση της βιομάζας. Αρκετά μειονεκτήματα τους όπως ο δηλητηριασμός ή οι περιορισμοί στην διάχυση των ενδοσωματιδίων έχουν περιορίσει την εφαρμογή τους.

1.2.6.7 Επίδραση της πίεσης

Κατά την διεργασία υδροθερμικής ρευστοποίησης βιομάζας η υψηλή τιμή της πίεσης διατηρεί το νερό σε υγρή φάση κάτω από υποκρίσιμες ή υπερκρίσιμες συνθήκες, αποφεύγοντας με αυτόν τον τρόπο την κατανάλωση ενέργειας που θα απαιτούνταν για

την αλλαγή στην αέρια φάση. Η πίεση επίσης ελέγχει τον ρυθμό υδρόλυσης και διάλυσης της βιομάζας και οι υψηλή πίεση ενισχύει την αποσύνθεση και τη διάλυση της βιομάζας [46]. Ωστόσο η επίδραση της πίεσης στην απόδοση σε βιοαργό καύσιμο πρακτικά θεωρείται αμελητέα λόγω των ασήμαντων επιπτώσεων που έχει η πίεση στις ιδιότητες του νερού σε υποκρίσιμες συνθήκες. Οι υπερβολικά υψηλές τιμές πιέσεων οδηγούν σε τοπικές αυξήσεις στη πυκνότητα του νερού με συνέπεια να μειώνεται η διάσπαση των δεσμών άνθρακα- άνθρακα (C - Cbonds) στη βιομάζα. Συμπερασματικά μπορεί να ειπωθεί ότι η υψηλή τιμή πίεσης σε συνδυασμό με μια υψηλή τιμή θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της ποσότητας του σχηματιζόμενου βιοκαυσίμου λόγω της υπολογίσιμης μετατροπής των ενδιάμεσων σε στερεό υπόλειμμα, ενώ χαμηλές τιμές πιέσεων μπορούν να οδηγήσουν στη μειωμένη απόδοση σε βιοαργό λόγω των μη-ολοκληρωμένων αντιδράσεων.

1.2.6.8 Επίδραση της ατμόσφαιρας όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις

Η ατμόσφαιρα αυτή ή καλύτερα το περιβάλλον αντίδρασης αναφέρεται κυρίως στην εισαγωγή αερίων όπως υδρογόνο (H_2) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Η εισαγωγή τέτοιων αερίων μπορεί να σταθεροποιήσει κατακερματισμένα προϊόντα της υδροθερμικής ρευστοποίησης αποφεύγοντας έτσι την συμπύκνωση τους, τον σχηματισμό φαινολικών δακτυλίων και τον επαναπολυμερισμό των ελεύθερων και δραστικών ριζών, μειώνοντας έτσι τον σχηματισμό υπολείμματος ανθρακικής τέφρας, ενισχύοντας έτσι την απόδοση και την ποιότητα του παραγόμενου βιοαργό [47]. Η ομοιόμορφη κατανομή των αερίων αυτών στην επιφάνεια των ετερογενών καταλυτών μπορεί να αυξήσει την πιθανότητα αντίδρασης αυτών με ελεύθερες ρίζες και να περιορίσει τον επαναπολυμερισμό των μικρών μορίων, αυξάνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο της απόδοση σε βιοαργό προϊόν.

1.2.6.9 Επίδραση άλλων παραγόντων

Επιπλέον των κύριων παραγόντων επίδρασης που αναφέρθηκαν παραπάνω, υπάρχουν και αρκετοί δευτερεύοντες παράγοντες όπως το μέγεθος των σωματιδίων ή τα μέσα εκχύλισης. Μια μείωση στο μέγεθος των σωματιδίων οδηγεί σε βελτίωση της απόδοσης σε βιοκαύσιμο και στη μείωση της ποσότητας του στερεού υπολείμματος. Ωστόσο η επεξεργασία που χρειάζεται να υποστεί η βιομάζα για την μείωση του μεγέθους των σωματιδίων ορισμένες φορές απαιτεί υψηλή τεχνολογία και συνεπάγεται επιπλέον κόστος και η επίδραση της στην υδροθερμική ρευστοποίηση δεν είναι απολύτως διακριτή. Ένα μέγεθος σωματιδίων μεταξύ 4 και 10 mm θεωρείται ως η βέλτιστη διάσταση για υδροθερμικές διεργασίες [48]. Σε μια διεργασία υδροθερμικής ρευστοποίησης χρειάζεται πάντα να διαχωρίζεται το βιοαργό καύσιμο από την υδατική φάση και στην συνέχεια να διαχωριστεί από αυτήν το στερεό υπόλειμμα. Συνήθως για

τους διαχωρισμούς αυτούς γίνεται χρήση οργανικών όπως το δίχλωρομεθάνιο, το χλωροφόρμιο, το εξάνιο και η ακετόνη διαλυτών αλλά και φυσικές μέθοδοι που δεν απαιτούν την χρήση τους όπως η διαδικασία της φυγοκέντρωσης. Ωστόσο είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η χρήση διαλυτών για διαχωρισμούς αυξάνει το συνολικό κόστος της διεργασίας και αυτό είναι ένα υπολογίσιμο πρόβλημα ιδιαίτερα στην περίπτωση που επεξεργαζόμαστε μεγάλες ποσότητες βιομάζας και αντίστοιχα έχουμε παραγωγή υψηλών κλασμάτων σε προς διαχωρισμό προϊόντα γιατί τότε θα χρειάζονται πολύ μεγάλες ποσότητες από τον διαλύτη. Επιπλέον αρκετά μόρια από το ελαφρύ κλάσμα του βιοκαυσίμου κυρίως παρασύρονται από τον διαλύτη και στη συνέχεια εξατμίζονται μειώνοντας έτσι την ποσότητα του επιθυμητού βιοαργού καυσίμου.

1.2.7 Παραγωγή βιοκαυσίμων από μικροφύκη μέσω της διεργασίας

Επίσης ως μια τέτοια πηγή τα τελευταία χρόνια έχουν χρησιμοποιηθεί και τα μικροφύκη. Τα μικροφύκη είναι μια εξαιρετικά ποικίλη ομάδα ευκαριωτικών οργανισμών που ευδοκούν σε ένα ευρύ φάσμα οικοτόπων. Είναι ταχέως αναπτυσσόμενοι μικροοργανισμοί και μπορούν να αναπτυχθούν σε διάφορες πηγές νερού, όπως το γλυκό νερό, το θαλασσινό, τα λύματα και το υφάλμυρο νερό. Είναι βιομηχανικά πολύτιμοι, ιδιαίτερα ως τροφοδοσία για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Τα μικροφύκη είναι επίσης ικανά να συσσωρεύουν υψηλή περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες εντός των κυττάρων τους, το γεγονός αυτό τα καθιστά ως μια κατάλληλη πρώτη ύλη για βιοκαύσιμα. Ο υδατάνθρακας που συντίθεται από μικροφύκη είναι συνήθως με τη μορφή αμύλου, απουσία λιγνίνης, γεγονός που καθιστά αυτά καλύτερη πρώτη ύλη για παραγωγή βιοκαυσίμων από την λίγνινοκυτταρινούχα μάζα. Ωστόσο, υπάρχουν ακόμη διάφοροι βιολογικοί περιορισμοί και περιορισμοί του συστήματος καλλιέργειας που έχουν ως αποτέλεσμα την χαμηλή παραγωγικότητα καλλιέργειών μικροφυκών. Με την πρόοδο όμως της μοριακής βιολογίας και της μηχανικής, οι περιορισμοί αυτοί μπορούν πλέον να κατανοηθούν καλύτερα και να αρθούν μέσω προσεγγίσεων με την συνδρομή της γενετικής μηχανικής και με βελτίωση στο σχεδιασμό του συστήματος καλλιέργειας. Αναμένεται ότι αυτές οι βιοτεχνολογικές πρόοδοι δύναται να αυξήσουν την παραγωγικότητα των καλλιέργειών μικροφυκών και να μεταμορφώσουν την τεχνολογία καλλιέργειας μικροφυκών σε μια βιώσιμη βιομηχανία με περιβαλλοντικά και κοινωνικά οφέλη.

1.2.8 Λυματολάσπη ως Τροφοδοσία στη Μονάδα Επεξεργασίας

Η υδροθερμική επεξεργασία (Hydrothermal Liquefaction - HTL) είναι μια αρκετά υποσχόμενη τεχνολογία τόσο για την παραγωγή βιοκαυσίμων όσο και για την διαχείριση και επεξεργασία λυματολάσπης. Η σύγχρονη επιστήμη επιδιώκει να αντιλαμβάνεται τα υγρά λύματα περισσότερο ως μια πηγή για την παραγωγή ενέργειας και χρήσιμων

χημικών πρώτων υλών παρά ως ένα απόβλητο. Η μετατροπή των αστικών λυμάτων σε ενεργειακά προϊόντα με φιλικές στο περιβάλλον διαδικασίες μετατροπής και με ταυτόχρονη ανάκτηση ενέργειας και περιβαλλοντικά οφέλη κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική. Ως τροφοδοσία για την διεργασία υδροθερμικής ρευστοποίησης (H.T.L) επιλέγονται απόβλητα ιλύος από τη μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων τα οποία έχουν υποστεί πρωτοβάθμια επεξεργασία. Το χαμηλό ξηρό περιεχόμενο (Dry Matter) της λυματολάσπης, συνήθως από 5% έως 8%, δεν αποτελεί βέλτιστη επιλογή για την διεργασία σε όρους ενεργειακής απόδοσης, καθώς υπάρχει περίσσεια νερού που χρειάζεται να θερμανθεί και να αντληθεί, και της απόδοσης σε βιοκαύσιμο. Ωστόσο για πειραματικούς σκοπούς διεξάγονται πειράματα ακόμη και με τόσες χαμηλές τιμές ξηρού περιεχομένου καθώς είναι αρκετά δύσκολο να αφυδατωθούν τέτοιες μεγάλες ποσότητες λυματολάσπης σε πιο κατάλληλες τιμές περιεκτικότητας ξηρής ουσίας, δηλαδή 15% με 20%, συνήθως όσο υψηλότερες είναι αυτές οι τιμές αυξάνεται αντίστοιχα η απόδοση της διεργασίας στην παραγωγή βιοκαυσίμου. Η εισαγωγή του πολτού λυματολάσπης στη διεργασία δεν απαιτεί κάποια προεπεξεργασία αλλά ούτε και την χρήση καταλύτη. Η θερμική αποικοδόμηση της λυματολάσπης μπορεί να μετατρέψει το εσωτερικό ενεργειακό της περιεχόμενο σε μια χρήσιμη πηγή ενέργειας. Για το σκοπό αυτό προς το παρόν έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως δύο τεχνικές, η πυρόλυση χαμηλής θερμοκρασίας και η απευθείας θερμοχημική υγροποίηση, οι δύο παραπάνω τεχνολογίες αποτελούν τις δημοφιλέστερες μεθόδους για αποτελεσματική ανάκτηση βιοκαυσίμων από λύματα[25]. Η δεύτερη τεχνική κατέχει ένα σημαντικό πλεονέκτημα σε σύγκριση με την πρώτη καθώς δεν απαιτείται πλήρης ξήρανση της τροφοδοσίας η οποία φυσικά απαιτεί μεγάλα ποσά εξωτερικής ενέργειας.

Χαρακτηριστικά Πρωτογενούς Λυματολάσπης	
Στοιχείο	Wt (%)
C	46.5
H	6.1
N	3.3
S	0.4
O*	31.2
P	0.7
Ash	12.5
HHV (MJ/Kg)	19.8

Πίν.1 Στοιχειακή Ανάλυση Πρωτογενούς Λυματολάσπης

(* Υπολογισμένο μέσω τύπου διαφοράς)

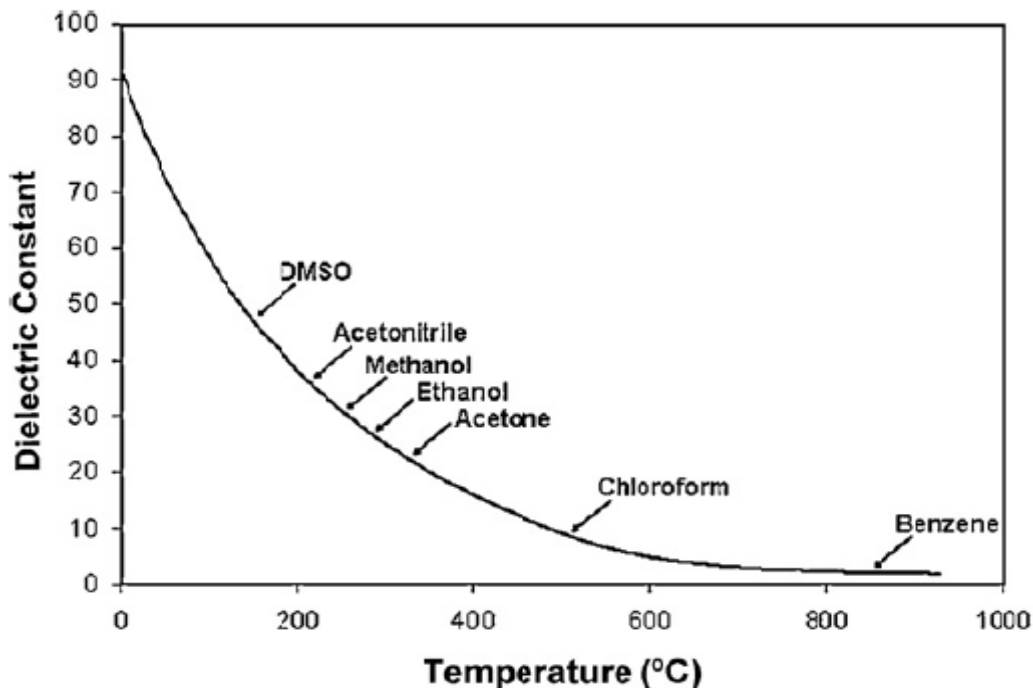
1.2.9 Χρήση βοηθητικών φίλτρων φυτικής βιομάζας για την ενίσχυση του ξηρού περιεχομένου (DryMatter) πρωτογενούς λυματολάσπης

Όπως προαναφέρθηκε οι χαμηλές τιμές ξηρού περιεχομένου της λυματολάσπης αποτελούν πρόβλημα για την απευθείας αξιοποίηση της στη διεργασία αφού αυξάνουν τις ενεργειακές απαιτήσεις της και μειώνουν την απόδοση της σε βιοκαύσιμο. Γι' αυτό το λόγο επιλέγεται ως λύση να μην γίνει απευθείας χρήση της λυματολάσπης ως τροφοδοσία αλλά να διέλθει πρώτα μέσα από κάποια κατάλληλα κατεργασμένα φίλτρα φυτικής βιομάζας και στη συνέχεια να γίνει χρήση των φίλτρων αυτών ως τροφοδοσία. Ο συνδυασμός αυτός βιομάζας και λυματολάσπης μπορεί να αυξήσει το ξηρό περιεχόμενο της τροφοδοσίας σε τιμή μέχρι και 25% από 5% που έχει η πρωτογενώς επεξεργασμένη λυματολάσπη [26]. Σε μια πρόσφατη τεχνοοικονομική ανάλυση εκτιμάται πως μια αύξηση της τάξης του 12 % έως 20% στη συγκέντρωση των στερεών στη λυματολάσπη μπορεί να επιτευχθεί μια μείωση μέχρι και 30% στην τιμή του βιοκαυσίμου που θα παραχθεί μέσω της διεργασίας και κατατάσσοντας την πιο ανταγωνιστική προς τη συμβατική διύλιση [27]. Πιο συγκεκριμένα σε μονάδες συνεχούς έργου η αύξηση της περιεκτικότητας στερεών στην τροφοδοσία επηρεάζει θετικά την απόδοση σε βιοκαύσιμο [28], επιπροσθέτως κάνει την μονάδα πιο αποδοτική ενεργειακά καθώς μειώνεται η ποσότητα του νερού που χρειάζεται να θερμανθεί και να αντληθεί, οπότε μειώνεται και το λειτουργικό κόστος της μονάδας [27]. Για την παρασκευή των φίλτρων βιομάζας επιλέγονται νιφάδες πεύκου (σωματίδια 2-12 mm), σκόνη από αλεσμένο πεύκο (σωματίδια 0.2-3 mm) και σκόνη ιτιάς που προήλθε από εκβολή (σωματίδια 0,1-8 mm). Κατά την διαδικασία του φιλτραρίσματος το είδος της φυτικής βιομάζας δεν είχε κάποια επίδραση, σε αντίθεση με την τύπο της προεπεξεργασίας της φυτικής βιομάζας ο οποίος έχει μια επίδραση στο φιλτράρισμα [26]. Τα πειραματικά αποτελέσματα πράγματι έδειξαν ότι ο συνδυασμός βιομάζα λυματολάσπης για αξιοποίηση με υδροθερμική ρευστοποίηση έχει ως αποτέλεσμα μια ανάκτηση ενέργειας 75% από 47% στη βιομάζα και 67% στη λυματολάσπη ξεχωριστά [26]. Επίσης παρατηρήθηκε αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα από 70% σε 73,8% και υδρογόνου από 7% σε 9,8% στο παραγόμενο βιοαργό καύσιμο [26].

1.2.10 Ο κρίσιμος ρόλος του νερού στην διεργασία

Η συγκεκριμένη εργασία επικεντρώνεται στην επεξεργασία της βιομάζας με υδροθερμική ρευστοποίηση (HydrothermalLiquefaction). Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 280°C έως 380°C ή και παραπάνω και πιέσεις από 10 MPa μέχρι 25 MPa [8]. Σε αυτές τις συνθήκες το νερό βρίσκεται στην υγρή φάση και έχει ορισμένες αρκετά διαφορετικές ιδιότητες από αυτές που έχει σε συνήθεις πιέσεις και θερμοκρασία έως 100°C. Η παρουσία του νερού στον πολτό βιομάζας που εισάγεται στη διεργασία έχει τριπλή δράση. Δρα ταυτοχρόνως ως διαλύτης, συμμετέχει στις αντιδράσεις ως αντιδρών και έχει και τον ρόλο του καταλύτη για να αποσυνθέσει τις πολύπλοκες οργανικές ενώσεις με υδρόλυση. Το νερό μεταξύ των θερμοκρασιών 100°C και 360°C και πίεση μέχρι 220 bar ορίζεται ως υποκρίσιμο, και είναι ένας αποτελεσματικός διαλύτης τόσο για πολικές

όσο και μη-πολικές ενώσεις [9]. Η ευελιξία του αυτή ως διαλύτης σχετίζεται με την ρυθμιζόμενη πολικότητα του υποκρίσιμου νερού, η οποία εξαρτάται άμεσα από την θερμοκρασία. Η πολικότητα του νερού καθορίζεται από την τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται σε τιμές άνω των 100°C η διηλεκτρική σταθερά παίρνει τιμές παρόμοιες με αυτές οργανικών διαλυτών, όπως το DMSO σε συνθήκες περιβάλλοντος.

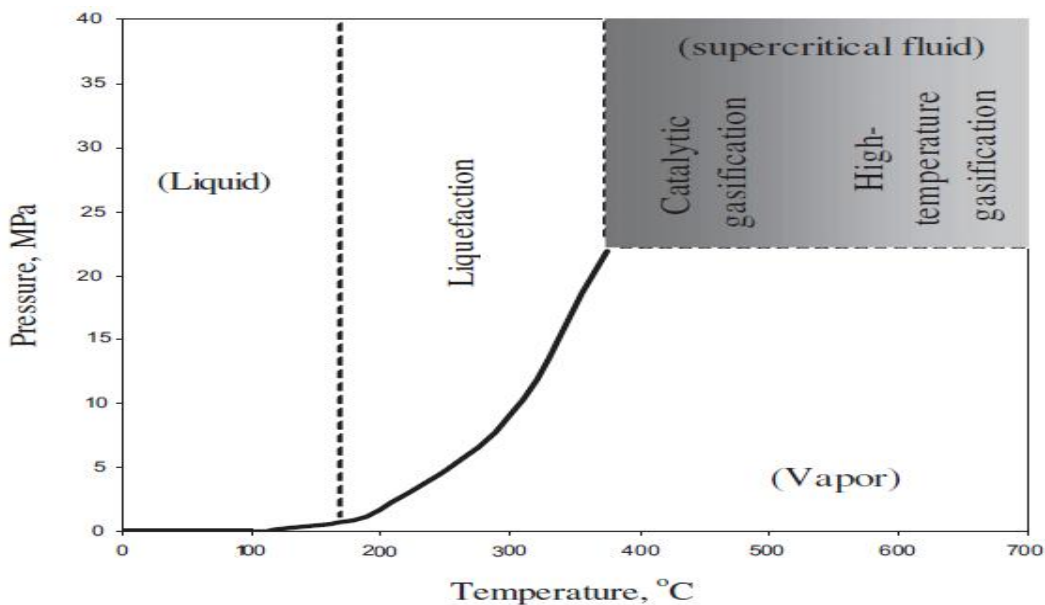


Εικ.3 Σύγκριση Τιμών Διηλεκτρικής Σταθεράς Νερού με Αυτές Οργανικών Διαλυτών Σε Συνθήκες Περιβάλλοντος [10]

Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται μείωση της πολικότητας του. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διαλυτότητας των μη-πολικών οργανικών ενώσεων και την μείωση της διαλυτότητας των πολικών οργανικών ενώσεων [11].

Επιπλέον η διάσταση των μορίων του νερού στα ιόντα του H^+ και OH^- αυξάνεται δραματικά με την αύξηση της θερμοκρασίας [24]. Όσο για την επίδραση της πίεσης μπορεί να ειπωθεί ότι υπάρχει, έστω και μικρή, αύξηση της διάστασης των μορίων του νερού [12]. Οι δραματικές αλλαγές τόσο στις φυσικές όσο και στις χημικές ιδιότητες του νερού με την αύξηση της θερμοκρασίας υποδεικνύουν τη δυνατότητα πραγματοποίησης οργανικών χημικών αντιδράσεων. Ορισμένες κατηγορίες οργανικών μορίων στη βιομάζα αποδείχθηκαν πολύ ευαίσθητες στην επίδραση του νερού. Το υπέρθερμο νερό δρα ως αντιδρών και καταλύτης που πιθανώς δημιουργεί μια δεύτερη οδό για τον καταρράκτη των μοριακών μετασχηματισμών που οδηγεί στο σχηματισμό βιοαργού καυσίμου. Σε αυτή τη διαδρομή, το νερό προκαλεί την αποσύνθεση και την αναμόρφωση του οργανικού υλικού, με την προσθήκη H^+ στον ανοικτό δεσμό άνθρακα, σε μοριακά θραύσματα που στη συνέχεια μετατρέπονται σε υδρογονάνθρακες. Αυτό σημαίνει ότι το θερμό νερό γίνεται καταλύτης για μια σειρά ιοντικών αντιδράσεων. Η όξινη και βασική φύση του

θερμού νερού, συν την θερμότητα, οδηγεί στην πραγματοποίηση αυτού του καταρράκτη αντιδράσεων. Για παράδειγμα το νερό μπορεί αρχικά να λειτουργήσει ως βάση ροκανίζοντας ορισμένους οργανικούς δεσμούς στη βιομάζα. Καθώς τα νέα μοριακά θραύσματα δημιουργούν και τροποποιούν το περιβάλλον αντίδρασης, το νερό μπορεί να αλλάξει τον καταλυτικό χαρακτήρα του. Μπορεί να λειτουργήσει ως οξύ, επιταχύνοντας διάφορες αντιδράσεις. Τα προκύπτοντα προϊόντα προσβάλλουν τμήματα των υπολοίπων μορίων, επιταχύνοντας με αυτό τον τρόπο περαιτέρω την αποσύνθεση της βιομάζας σε χρήσιμα προϊόντα [24]. Στον συγκεκριμένο πιλοτικό αντιδραστήρα μεγάλης κλίμακας στον οποίο διεξήχθησαν τα πειράματα το προϊόν, βίο-αργό καύσιμο, εξέρχεται από την διάταξη παρουσία νερού. Στη συνέχεια συλλέγεται σε κωνικό κύλινδρο όπου το νερό καθιζάνει και το επιθυμητό προϊόν επιπλέει. Έτσι το νερό διαχωρίζεται από το βίο-αργό και συλλέγεται σε ένα κατάλληλο δοχείο. Το νερό αυτό ανακυκλώνεται και στην συνέχεια χρησιμοποιείται για την προκατεργασία και κατάλληλη προετοιμασία της πρώτης ύλης για μελλοντική χρήση στην διάταξη. Η διαδικασία αυτή της ανακύκλωσης έχει δοκιμαστεί μέχρι και επτά (7) φορές και διάφορες αναλύσεις έχουν πραγματοποιηθεί κάθε φορά στο ανακυκλώμενο νερό για να μελετηθούν οι ιδιότητες του. Με την ανακύκλωση του νερού καθ' αυτόν τον τρόπο μειώνεται η ποσότητα φρέσκου νερού που απαιτείται κάθε φορά για την προεπεξεργασία της βιομάζας για την εισαγωγή της στο σύστημα και την περαιτέρω μετατροπή αυτής σε βιοκαύσιμα, γεγονός που συμβάλλει στην ενίσχυση της βιωσιμότητας της διεργασίας.



Εικ.4 Διάγραμμα Φάσης Νερού [7]

1.2.11 Καταλύτες στη διεργασία

Εάν και το νερό δρα σαν καταλύτης στις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται, και άλλοι καταλύτες προστίθενται στο αντιδρών σύστημα για να βελτιστοποιήσουν την απόδοση

της. Έχει βρεθεί ότι η χρήση βάσεων, αλκαλικών και ουδέτερων αλάτων συμβάλλει στην αποσύνθεση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας [21-22]. Καταλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί για αυτό τον σκοπό είναι διαλυτές στο νερό ανόργανες ενώσεις και άλατα, όπως το υδροξείδιο του καλίου (KOH) και του νατρίου (NaOH), το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) και το ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3). Επίσης έχουν δοκιμασθεί ως καταλύτες και διάφορα μέταλλα μετάπτωσης όπως το νικέλιο (Ni) και ο λευκόχρυσος (Pt). Η προσθήκη αυτών των καταλυτών είναι δυνατόν να οδηγήσει σε μια αύξηση στην απόδοση της διεργασίας της τάξης έως και 20% ή και ακόμη μεγαλύτερη, εξ 'αιτίας της αύξησης της καταλυτικής μετατροπής των υδατανθράκων, της κυτταρίνης και των πρωτεϊνών σε βίο-αργό καύσιμο. Αυτή η ικανότητα των καταλυτών για μετατροπή των βιολικών σε βιοκαύσιμα, δίνει την δυνατότητα για να διεκρινθεί η βάση των υλικών που χρησιμοποιούνται ως τροφοδοσία για την παραγωγή βιοκαυσίμων [14]. Επίσης οι καταλύτες δρουν σαν ρυθμιστικοί παράγοντες για το pH της διεργασίας που ελέγχουν τις αποκλίσεις στο pH μειώνοντας έτσι αντιδράσεις αποσύνθεσης που καταλύονται από όξινο περιβάλλον και οδηγούν στον σχηματισμό ανθρακικής τέφρας και ευνοώντας χρήσιμες αντιδράσεις όπως συμπύκνωση αλδολών. Με βάση πειράματα που έχουν ήδη διεξαχθεί και λαμβάνοντας υπόψη την απόδοση σε βιοκαύσιμο καθώς και τη μετατροπή οι καταλύτες μπορούν να ταξινομηθούν με βάση την συγκεκριμένη σειρά δραστηριότητας : $\text{K}_2\text{CO}_3 > \text{KOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaOH}$ [23].

1.3 Υδροθερμική Επεξεργασία Σήμερα

1.3.1 Διαθέσιμες Μονάδες Υδροθερμικής Επεξεργασίας ανά τον Κόσμο

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον και εντατικότερη έρευνα για τον σχεδιασμό και την κατασκευή μονάδων υδροθερμικής επεξεργασίας μεγάλης κλίμακας, προσπάθεια δηλαδή για κλιμάκωση από τους εργαστηριακούς αντιδραστήρες διαλείποντος έργου σε μονάδες πιλοτικής κλίμακας οι οποίες θα έχουν συνεχή λειτουργία. Πιο συγκεκριμένα τα τελευταία 5 χρόνια ένας αριθμός ερευνητικών ομάδων ανά τον κόσμο αναπτύξει και έχει επιδείξει τέτοιες μονάδες συνεχούς λειτουργίας. Το Εθνικό Εργαστήριο Βορειοδυτικού Ειρηνικού στις Η.Π.Α (PacificNorthwestNationalLaboratory (PNNL), USA) δημιούργησε μια μονάδα συνεχούς λειτουργίας η οποία συνδυάζει τη λειτουργία ενός αντιδραστήρα αναδεδυόμενης δεξαμενής συνεχούς ροής και έναν οριζόντιο σωληνοειδή αντιδραστήρα [56]. Το συγκεκριμένο σύστημα έχει χρησιμοποιηθεί για την υδροθερμική επεξεργασία μικρο-άλγων [57], μακρο-άλγων [56], απορριμμάτων τροφίμων [58], λυματολάσπης [59] και στερεών που έχουν υποστεί χώνευση [60]. Τα κύρια κομμάτια του συστήματος είναι ένας οριζόντιος προθερμαντήρας χωρητικότητας 210 mL, μια αναδεδυόμενη δεξαμενή χωρητικότητας 415 mL που λειτουργεί ως αντιδραστήρας και θερμαίνει την τροφοδοσία στους 350 °C, ένας οριζόντιος αντιδραστήρας με χιτώνιο λαδιού χωρητικότητας 300 mL που χρησιμοποιείται για να διατηρεί την θερμοκρασία της τροφοδοσίας και ένα φίλτρο ειδικά κατασκευασμένο για να λειτουργεί στις συγκεκριμένες υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις για την απομάκρυνση των στερεών. Ο συνολικός όγκος της μονάδας είναι περίπου 1.6 λίτρα (1.6 Liters). Στο Πανεπιστήμιο του Σίδνεϋ της Αυστραλίας έχουν σχεδιάσει και κατασκευάσει ένα διαφορετικό σύστημα υδροθερμικής επεξεργασίας συνεχούς λειτουργίας [61]. Σε αυτήν την εκδοχή η υπό πίεση τροφοδοσία προθερμαίνεται από δύο εναλλάκτες θερμότητας προτού εισέλθει εντός του αντιδραστήρα ο οποίος αποτελείται από τέσσερις σπείρες

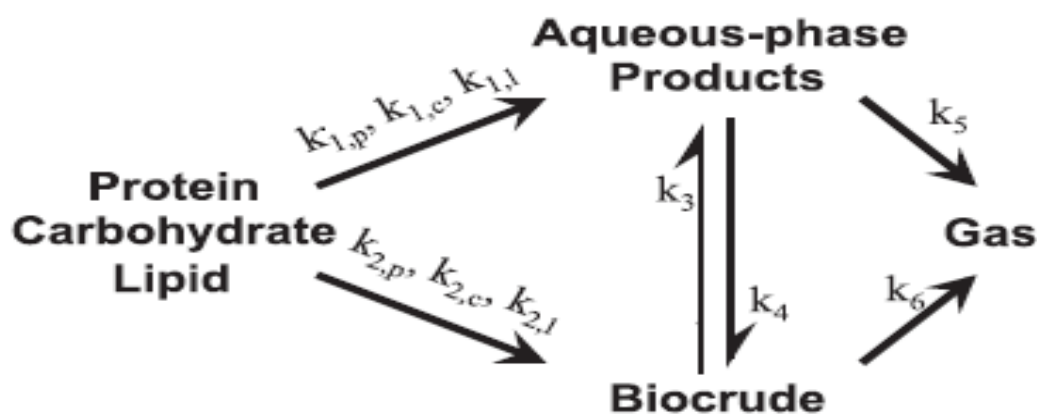
ανοξείδωτου χάλυβα βυθισμένες σε μια ρευστοποιημένη κλίνη. Ο συνολικός όγκος του συστήματος είναι περίπου 2 λίτρα (2 Liters). Η μονάδα έχει χρησιμοποιήσει ως τροφοδοσία άγλη σε μείγματα τόσο με νερό όσο και με νερό σε συνδυασμό οργανικών διαλυτών. Και στις δύο περιπτώσεις που αναφέρονται πιο πάνω η υδροθερμική επεξεργασία πραγματοποιείται στους 350 °C περίπου και σε πίεση 220 bar, σε συνθήκες δηλαδή κάτω από το κρίσιμο σημείο του νερού. Μια διαφορετική προσέγγιση ακολουθείται στο Πανεπιστήμιο του Άαλμποργκ της Δανίας. Σε συνεργασία με την SteeperEnergy έχει αναπτυχθεί ένα σύστημα υδροθερμικής επεξεργασίας που λειτουργεί σε συνθήκες πάνω από το κρίσιμο σημείο του νερού, δηλαδή στους 400 °C και 300 bar. Η μονάδα έχει τη δυνατότητα να επεξεργάζεται 30 κιλά τροφοδοσίας ανά ώρα [62]. Υπάρχουν ορισμένα ακόμη παραδείγματα μονάδων υδροθερμικής επεξεργασίας που είναι είτε υπό κατασκευή είτε σε πλήρη λειτουργία, αλλά πληροφορίες για την χωρητικότητα τους, το σχεδιασμό του αντιδραστήρα και τις συνθήκες λειτουργίας είναι περιορισμένες. Εταιρίες όπως η Licella (NorthSydney, NewSouthWales, Australia), η SteeperEnergyApS (Aalborg, Jutland, Denmark) και η SilvaGreenFuel (Norwegian-SwedishCorporation) είναι ορισμένα τέτοια παραδείγματα. Η Licella έχει αναπτύξει μια τεχνολογία καταλυτικής υδροθερμικής επεξεργασίας, που ονομάζεται CAT-HTR. Έχει κατασκευάσει μια μονάδα ικανή να επεξεργάζεται 7500 τόνους τον χρόνο [63]. Η SteeperEnergy έχει αναπτύξει μια τεχνολογία που ονομάζει Hydrofraction. Σε συνεργασία με το Πανεπιστήμιο του Άαλμποργκ και με εταίρο την SilvaGreenFuel επιχειρεί την κατασκευή μονάδας υδροθερμικής επεξεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα που θα έχει τη δυνατότητα να επεξεργάζεται 4000 λίτρων βιομάζας ανά μέρα [64].

Κεφάλαιο 2: Αξιοποίηση Υδατικού Υπολείμματος - Ανακύκλωση και Ανακυκλοφορία της Υδατικής Φάσης Υδροθερμικής Επεξεργασίας

2.1 Προκλήσεις και Προοπτικές

Η αποδοτικότητα και η αξιοπιστία της μονάδας υδροθερμικής επεξεργασίας δοκιμάζεται από μια σειρά προκλήσεων και εμπειρικών αποφάσεων για την ανάπτυξη ενός αποδοτικού σχεδιασμού. Τέτοιες προκλήσεις αποτελούν η άφθονη χρήση ενέργειας στον χημικό αντιδραστήρα, η χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα στο παραγόμενο βιοκαύσιμο από την απώλεια οργανικών στην υδατική φάση, έχουν και ως συνέπεια την παραγωγή ακριβού βιοαργού, και μια συστηματική προσέγγιση για τη βελτίωση της πολυπλοκότητας χωρίς υπερβολική εξάρτηση από τον πειραματισμό. Για παράδειγμα σε μια πρόσφατη έρευνα θεωρώντας δεδομένο ότι τα μικροάγλη αποτελούνται από πρωτεΐνες, λιπίδια και υδατάνθρακες υπολογίζονται οι κινητικές σταθερές για την μετατροπή του καθενός από τα τρία στοιχεία της τροφοδοσίας σε βιοαργό και στα προϊόντα της υδατικής φάσης και στη συνέχεια σε αέριο. Για να πραγματοποιηθούν αυτοί οι υπολογισμοί χρειάστηκαν τρία

διαφορετικού είδους και σύστασης μικροάλγη καθώς και η υδροθερμική επεξεργασία τους στους 250 °C, 300 °C, 350 °C και 400 °C. Απο την υδροθερμική επεξεργασία των τριών ειδών μικροάλγων σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες προέκυψαν πειραματικά δεδομένα για την απόδοση σε βιοαργό, σε υδατική φάση και αέριο, δεδομένα βάση των οποίων πραγματοποιήθηκαν οι υπολογισμοί των επιμέρους κινητικών σταθερών. Τα διαφορετικά είδη βιομάζας καθώς και η επεξεργασία τους σε διάφορες θερμοκρασίες συμβάλλουν στην δημιουργία ενός πιο γενικευμένου και όσο το δυνατόν πιο αξιόπιστου υπολογιστικού μοντέλου για τροφοδοσίες με παρόμοια σύσταση. Το μοντέλο συσχέτισης που προτάθηκε απο την παραπάνω έρευνα μπορεί να περιγράψει συνοπτικά απο την παρακάτω εικόνα.



Εικ.19 Δίκτυο Αντιδράσεων που Ενσωματώνει το Βιοχημικό Περιεχόμενο της Τροφοδοσίας για την Υδροθερμική Επεξεργασία Μικροάλγων [86]

Επίσης αρκετά προβλήματα και αστοχίες στον μηχανολογικό εξοπλισμό δεν επιτρέπουν την συνεχή και απρόσκοπτη λειτουργία της μονάδας. Η αδυναμία της μονάδας να δεχτεί μεγαλύτερους ρυθμούς τροφοδοσίας θέτει σαφή όρια στον πειραματισμό και αποτελεί ένα σημαντικό μειονέκτημα. Ορισμένα ακόμη βήματα για την βελτίωση της μονάδας είναι η τοποθέτηση ειδικά σχεδιασμένου φίλτρου που θα συγκρατεί την παραγόμενη τέφρα συμβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο στην αύξηση της ανάκτησης ενέργειας και στον ευκολότερο διαχωρισμό βιοαργού και υδατικής φάσης. Εφόσον κάποια από τα παραπάνω προαναφερθέντα προβλήματα αντιμετωπισθούν αποτελεσματικά τότε θα μπορεί να ειπωθεί με μια σχετική ασφάλεια ότι η υδροθερμική ρευστοποίηση αποτελεί μια τεχνολογία επεξεργασίας της βιομάζας που θα μπορεί να παράγει βιοκαύσιμα που αρχικά θα μπορούν να ανταγωνιστούν και μετέπειτα να υποκαταστήσουν αποτελεσματικά τα συμβατικά καύσιμα κίνησης τόσο σε απόδοση όσο και σε τιμή.

2.2 Πολλαπλή Ανακύκλωση της Υδατικής Φάσης στην Υδροθερμική Επεξεργασία

2.2.1 Λόγοι που καθιστούν απαραίτητη την ανακύκλωση του νερού της διεργασίας

Η υδροθερμική επεξεργασία είναι μια αρκετά υποσχόμενη θερμοχημική τεχνολογία για την παραγωγή βιοκαυσίμων, που ωστόσο απαιτεί και παράγει μεγάλες ποσότητες νερού διεργασίας. Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω το νερό κατέχει έναν ιδιαίτερα κρίσιμο ρόλο για την μετατροπή της βιομάζας και την χημεία της διεργασίας αλλά είναι και απαραίτητο για την κατάλληλη προετοιμασία ενός πολτού βιομάζας που θα μπορεί να αντληθεί εντός του αντιδραστήρα, ιδιαίτερα στην περίπτωση λιγνοκυτταρινούχων τροφοδοσιών και πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση που εφαρμόζεται μέθοδος προεπεξεργασίας για την μείωση του μεγέθους των σωματιδίων η οποία απαιτεί ξηρή βιομάζα. Επομένως η χρήση κάθε φορά φρέσκου νερού ως μέσο για τις αντιδράσεις της διεργασίας είναι ανεπιθύμητη λόγω του επιπλέον κόστους και του περιβαλλοντολογικού αποτυπώματος που θα είχε. Γι' αυτό το λόγο η επαναχρησιμοποίηση της υδατικής φάσης από την υδροθερμική επεξεργασία, που ουσιαστικά θεωρείται παραπροϊόν της διεργασίας, θα πρέπει να αποτελεί το μέσο για την κατάλληλη προετοιμασία της τροφοδοσίας για τις επόμενες διαδοχικές λειτουργίες της μονάδας. Συνήθως οι πλειοψηφία των τροφοδοσιών για χρήση στη μονάδα έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία μέχρι και 50%, οπότε είναι αναπόφευκτη η παραγωγή ενός ρεύματος υπολείμματος υγρής φάσης. Λόγω της υψηλών τιμών υγρασίας της βιομάζας στην τροφοδοσία δεν είναι εφικτό να ανακυκλωθεί όλη η ποσότητα της υδατικής φάσης που παράγεται από την μονάδα, καθώς η τροφοδοσία θα πρέπει να έχει συγκεκριμένο εύρος τιμών σε ξηρό περιεχόμενο, παρόλ'αυτά όπως είναι λογικό η ανακύκλωση οδηγεί σε μείωση της ποσότητας του υδατικού υπολείμματος της διεργασίας. Το γεγονός αυτό αναμένεται να έχει τόσο οικονομικά όσο και περιβαλλοντικά οφέλη. Επιπλέον η διαδικασία ανακύκλωσης της υδατικής φάσης είναι αναγκαία την προσομοίωση της συνεχούς λειτουργίας της μονάδας όπου η υγρή φάση θα διαχωρίζεται και θα επαναχρησιμοποιείται δίχως να φιλτράρεται για τον καθαρισμό της και για την διερεύνηση εφαρμογής επέκτασης της μονάδας σε μεγαλύτερη βιομηχανική κλίμακα. Με την ανακυκλοφορία της υγρής φάσης παρατείνεται ο χρόνος παραμονής του αντιδρώντος νερού στη διεργασία. Συμπερασματικά λοιπόν είναι λογικό να ειπωθεί ότι η ανακύκλωση της υδατικής φάσης μιας μονάδας υδροθερμικής επεξεργασίας κρίνεται απαραίτητη για την βιωσιμότητα και την ανταγωνιστικότητα της διεργασίας.

2.2.2 Επίδραση της ανακύκλωσης στη σύσταση της υδατικής φάσης της διεργασίας καθώς και στη διεργασία καθ' αυτή

Η ικανότητα του νερού τόσο να πραγματοποιεί όσο και να καταλύει τον αποπολυμερισμό και τον επαναπολυμερισμό της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης σε βιοαργό καύσιμο, υδατική φάση, στερεό υπόλειμμα και αέριο οφείλεται στις ιδιότητες που έχει σε υποκρίσιμες και υπερκρίσιμες συνθήκες [33]. Η ανακυκλοφορία της υδατικής φάσης μπορεί να μειώσει την κατανάλωση φρέσκου νερού και το κόστος επεξεργασίας του υδατικού υπολείμματος που είναι απαραίτητο προτού αυτό απορριφθεί στο περιβάλλον. Όταν ως τροφοδοσία γίνεται χρήση λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας η υδατική φάση αποτελείται κυρίως από χαμηλού μοριακού βάρους οργανικά οξέα και πολυόλες, όπως η ξυλιτόλη, και λιγότερα

φαινοτικά [34]. Συνεπώς η πολλαπλή ανακύκλωση της υδατικής φάσης υποτίθεται ότι θα επιφέρει το σταδιακό κορεσμό αυτής στα συγκεκριμένα μόρια με στόχο να επιτευχθεί μείωση της διάλυσης άνθρακα στην υδατική φάση από τη βιομάζα. Επιπλέον η συσσώρευση και η αύξηση της περιεκτικότητας τέτοιων οργανικών μορίων στην υδατική φάση την καθιστούν χρήσιμη ως τροφοδοσία σε άλλες διεργασίες, όπως η υδροθερμική καταλυτική αεριοποίηση και η αναερόβια χώνευση για την παραγωγή αερίου μεθανίου και υδρογόνου [55]. Ιδιαίτερα όταν στην τροφοδοσία χρησιμοποιούνται μικροάλγη, η συσσώρευση χρήσιμων θρεπτικών συστατικών στην υδατική φάση την καθιστά κατάλληλη ως λίπασμα για την καλλιέργεια της ίδιας της τροφοδοσίας [35]. Η ανάκτηση ενέργειας στη διεργασία είναι μια εξίσωση της μεταξύ της ανώτερης θερμογόνου δύναμης της τροφοδοσίας και της απόδοσης αλλά και της ανωτέρας θερμογόνου δύναμης του βιοαργού προϊόντος. Είναι προφανές ότι η ανακύκλωση της υδατικής φάσης οδηγεί σε μια αύξηση της ανάκτησης ενέργειας. Αυτό οφείλεται στην χημική ενέργεια η οποία περνά από τη βιομάζα στην υδατική φάση στο πρωταρχικό πείραμα δίχως ανακύκλωση, η οποία στη συνέχεια είναι διαθέσιμη στη διεργασία της υδροθερμικής ρευστοποίησης στα επόμενα πειράματα που εμπεριέχουν ανακύκλωση και μετατρέπεται σε κάποιο ποσοστό σε βιοαργό καύσιμο αυξάνοντας την απόδοση της διεργασίας σε αυτό [36]. Το ρεύμα της υδατικής φάσης δεν παρουσιάζει ενδιαφέρον για τη μετατροπή του σε καύσιμα μεταφοράς λόγω της συνολικής χαμηλής του περιεκτικότητας σε οργανικά και το υψηλό ποσοστό καρβοξυλικών οξέων που περιέχει. Επιπλέον με την ανακύκλωση της υγρής φάσης προκύπτει ένα πιο συμπυκνωμένο στερεό υπόλειμμα, ή αλλιώς βιουπόλειμμα, στην ανακυκλοφορούμενη υδατική φάση. Αυτό το βιουπόλειμμα είναι αρκετά διαφορετικό από το στερεό υπόλειμμα που παράγεται από την πυρόλυση υψηλής θερμοκρασίας βιομάζας. Το στερεό υπόλειμμα από υδροθερμική ρευστοποίηση βιομάζας έχει εξετασθεί ως προς την ικανότητα του να αφαιρεί μόλυβδο από υδατικά διαλύματα (Pb). Το βιουπόλειμμα περιέχει μεγάλη ποσότητα οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια του. Οι οξυγονούχες ομάδες αυτές είναι αρκετά αποτελεσματικές στην δέσμευση του μόλυβου και μάλιστα παρατηρήθηκε ότι δεσμεύονται 4.25 mg μολυβδου από κάθε γραμμάριο βιουπολείμματος. Υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν την ικανότητα απομάκρυνσης του μόλυβου που σημαίνει ότι η προσρόφηση ήταν μια ενδοθερμική διαδικασία [54].

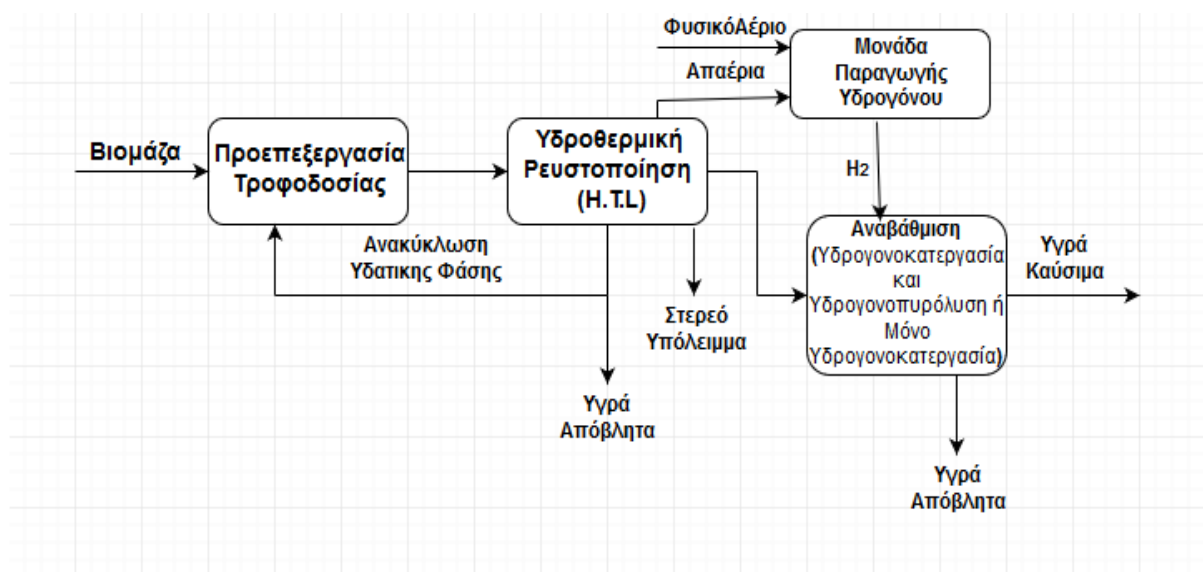
2.2.3 Επίδραση της ανακυκλωμένης υδατικής φάσης στην απόδοση και τη σύσταση του βιοαργού καυσίμου

Έχει παρατηρηθεί ότι η ανακύκλωση της υδατικής φάσης, με βάση κάποιες μελέτες, οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης σε βιοκαύσιμο και στο φορτίο οργανικού άνθρακα στην υδατική φάση [34-36]. Μάλιστα μια σειρά οκτώ ανακυκλώσεων της υδατικής φάσης μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση μέχρι και 9% περίπου της απόδοσης στο επιθυμητό προϊόν της διεργασίας που είναι το βιοαργό καύσιμο και να διπλασιάσει σχεδόν την ανώτερη θερμογόνο δύναμη αυτού [34]. Επιπλέον με τη διαδικασία της ανακύκλωσης αυξάνεται σημαντικά η περιεκτικότητα του παραγόμενου βιοαργού σε άνθρακα και υδρογόνο. Ωστόσο ένα μειονέκτημα της ανακύκλωσης είναι μικρή αύξηση στην περιεκτικότητα του βιοαργού σε οξυγόνο και άζωτο, γεγονός που δυσχεραίνει την μετέπειτα υδρογόνοκατεργασία του και αυξάνει το κόστος της, καθώς αυξάνεται η κατανάλωση υδρογόνου σε αυτή. Η ανακύκλωση της υδατικής φάσης της διεργασίας είναι απολύτως

απαραίτητη σύμφωνα και με τεχνοοικονομικά στοιχεία για την παραγωγή ενός βιοαργού σε μια τιμή που θα μπορεί να ανταγωνίζεται αυτή των συμβατικών καυσίμων. Ουσιαστικά η ανακυκλοφορία της υγρής φάσης που προέρχεται από το διαχωρισμό βιοαργού υδατικής φάσης της διεργασίας δεν είναι μια απλή ανακύκλωση αλλά λειτουργεί σαν ένα είδος πρόσθετου που επηρεάζει τις χημικές αντιδράσεις και ευνοεί την αύξηση στην μετατροπή βιοαργού καυσίμου.

2.3 Αναβάθμιση Βιοαργού Καυσίμου από Υδροθερμική Ρευστοποίηση με Υδρογονοκατεργασία

Η υδρογόνοκατεργασία για την απομάκρυνση του αζώτου και του θείου στο πετρέλαιο είναι μια κοινή και καθιερωμένη διαδικασία δτύλισης. Το βιοκαύσιμο που παράγεται από την συγκεκριμένη διεργασία μπορεί να αναβαθμιστεί και να χρησιμοποιηθεί ως συμβατικό καύσιμο κίνησης με σχεδόν εξ' ολοκλήρου αφαίρεση της ποσότητας οξυγόνου που περιέχει και μείωση του μοριακού βάρους με υδρογόνοκατεργασία και υδρογονοπυρόλυση. Επιπλέον η αναβάθμιση του βιοκαυσίμου έχει και ως στόχο τον κορεσμό των διπλών δεσμών [30]. Το παραγόμενο βιοκαύσιμο έχει περιεκτικότητα οξυγόνου από 13% έως 25% οπότε η υδρογόνοκατεργασία του κρίνεται απαραίτητη. Το αναβαθμισμένο βιοκαύσιμο μπορεί στη συνέχεια να κλασματωθεί μέσω απόσταξης όπως τα συμβατικά καύσιμα όπως βενζίνη, ντίζελ, καύσιμα αεροπορίας και προϊόντα πυθμένα. Άλλος ένας κρίσιμος παράγοντας για την υδρογόνοκατεργασία του βιοαργού καυσίμου είναι η περιεκτικότητα του σε ενώσεις που περιέχουν άζωτο, καθώς τέτοιες ενώσεις προκαλούν το σχηματισμό ημιάκαυστου άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη, οδηγώντας έτσι στην πλήρη ή μερική απενεργοποίηση του [31]. Πειράματα υδρογόνοκατεργασίας που έχουν πραγματοποιηθεί έδειξαν ότι η υδρογόνοκατεργασία απομακρύνει σε μεγάλο βαθμό τις φαινολικές ενώσεις και μειώνει δραματικά την περιεκτικότητα σε αλκένιο [32]. Η διεργασία της αναβάθμισης μπορεί να γίνει είτε με την χρήση καταλύτη είτε απουσία καταλύτη.



Εικ.12 Απλοποιημένο Διάγραμμα Υδροθερμικής Ρευστοποίησης Βιομάζας με Σύστημα Αναβάθμισης

Το παραγόμενο βιοαργό καύσιμο μπορεί να επεξεργαστεί με υδρογόνο σε μια διεργασία δύο σταδίων για το σχηματισμό υδρογονανθράκων. Συνήθως τα κλάσματα που προκύπτουν από την υδρογόνοκατεργασία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως έχουν ως συστατικά ανάμειξης στα συμβατικά καύσιμα ή μπορούν να αναβαθμιστούν περαιτέρω με τη μέθοδο της καταλυτικής πυρόλυσης.



Εικ.13 Βιοαργό Καύσιμο (Αριστερά) , Βιοκαύσιμο που έχει υποστεί Υδρογόνοκατεργασία (Δεξιά)

Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος και Πειραματική Διάταξη - Παρουσίαση Προβλήματος

3.1 Υλικά και Διαθέσιμοι Μέθοδοι Επεξεργασίας

3.1.1 Υλικά

Για να ελεγχθεί η απόδοση και οι δυνατότητες της νέας μονάδας υδροθερμικής ρευστοποίησης στην επεξεργασία βιομάζας χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία σκόνη πριονίσματος πεύκου η οποία συλλέχθηκε στη Δανία τους πρώτους μήνες του 2018. Η σκόνη φυτικής βιομάζας που χρησιμοποιήθηκε στην τροφοδοσία έχει πυκνότητα 390 kg/m^3 , υγρασία 8% και η στοιχειακή του ανάλυση έδειξε περιεκτικότητα σε άνθρακα 50,7% (Cwt.%), 6,7 σε υδρογόνο (Hwt.%), 0,1 σε άζωτο (Nwt.%), 0,0044 σε θείο (Swt.%), 42,6 σε οξυγόνο (Owt.%) υπολογισμένο μέσω διαφοράς, 0,4 σε τέφρα (ashwt.%) και ανώτατη θερμογόνο δύναμη ίση με 20,2 MJ/kg [49]. Επιπλέον η χημική σύσταση του είναι 28,9% λιγνίνη (28,9 wt.% lignin), 66,5% κυτταρίνη (66,5 wt.% cellulose) και 23,6% ημικυτταρίνη (23,6 wt.% hemicelluloses) [50-51]. Για τον προσδιορισμό του ποσοστού

της υγρασίας δείγματα από την τροφοδοσία αναλύθηκαν εις τριπλούν με χρήση ενός MettlerToledoHE53 αναλυτή υγρασίας. Η περιεκτικότητα σε τέφρα προσδιορίστηκε τοποθετώντας δείγματα στο φούρνο για 5 ώρες στους 550°C. Η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε έναν ElementarvarioMacroCube (Langensfeld, Hesse, Germany) στοιχειακό αναλυτή. Η ανώτατη θερμογόνο δύναμη των δειγμάτων υπολογίστηκε έχοντας υπόψιν τη στοιχειακή ανάλυση και την περιεκτικότητα σε τέφρα με χρήση μιας εξίσωσης που βρέθηκε στη βιβλιογραφία [52]. Όλα τα δείγματα αναλύθηκαν εις διπλούν και αναφέρεται μια μέση τιμή κάθε φορά. Ως καταλύτης και για να εξασφαλισθεί ένα αλκαλικό περιβάλλον στη διεργασία επιλέχθηκε το υδροξείδιο του καλίου (KOH, 46%) σε ποσότητα 1% περίπου της συνολικής μάζας του πολτού τροφοδοσίας. Ο συγκεκριμένος καταλύτης αγοράστηκε σε μορφή άλατος από την εταιρεία SigmaAldrich. Το νερό που χρησιμοποιήθηκε για την ανάμιξη της βιομάζας ήταν απλό νερό δικτύου. Η πυκνότητα του νερού στη διεργασία θεωρείται ίση με 1000 Kg/ m³.

3.1.2 Προεπεξεργασία Τροφοδοσίας

Η προεπεξεργασία της τροφοδοσίας είναι ιδιαιτέρως σημαντική για την κατάλληλη προετοιμασία του πολτού βιομάζας που θα εισαχθεί στη μονάδα μετατροπής. Για να επιτευχθεί η απρόσκοπτη συνεχής λειτουργία της μονάδας υδροθερμικής ρευστοποίησης αλλά και για να αποφευχθούν φαινόμενα απόφραξης στο σύστημα χρειάζεται η προετοιμασία ενός ομογενούς, σταθερού και εύκολα αντλήσιμου πολτού βιομάζας. Ανάλογα με τη φύση της τροφοδοσίας, αν δηλαδή για παράδειγμα είναι υγρή ή ξηρή τροφοδοσία ή αν υπάρχει απουσία ή παρουσία λιγνίνης, απαιτείται διαφορετική μέθοδος προεπεξεργασίας κάθε φορά. Για παράδειγμα η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό σκληρών σφαιρικών σωματιδίων κατά τη διαδικασία άλεσης ή λείανσης της. Ο σχηματισμός τέτοιων σωματιδίων μπορεί να προκαλέσει προβλήματα κατά την εισαγωγή του πολτού τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα, όπως για παράδειγμα μπλοκάρισμα στην κεφαλή της αντλίας. Ένα επιπλέον πρόβλημα αποτελεί η τάση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας να επικάθεται εντός των αυλών του αντιδραστήρα εφόσον ένας μη ομογενής πολτός εισαχθεί στο σύστημα [53]. Και τα δύο παραπάνω προβλήματα εάν δεν αντιμετωπισθούν αποτελεσματικά θα οδηγήσουν σε μπλοκάρισμα του πιστονιού της αντλίας στον άξονα της οπότε θα χρειαστεί αποσυναρμολόγηση της με το χέρι και ο καθαρισμός της. Η διαδικασία αυτή εκτός του ότι είναι μια αρκετά χρονοβόρα και απαιτητική επισκευή, έχει και ως αποτέλεσμα την μη λειτουργία για το διάστημα επισκευής ολόκληρης της μονάδας καθώς υπάρχει μόνο μια αντλία που τροφοδοτεί το σύστημα. Προκειμένου να ξεπεραστούν τέτοιου είδους προβλήματα στη διεργασία, η σκόνη πριονίσματος πεύκου επεξεργάζεται και σε έναν εκβολέα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος προτού πραγματοποιηθεί η ανάμιξη της με νερό. Πρόκειται για έναν εκβολέα διπλού κοχλία και μήκος κυλίνδρου 2000 mm (Xinda, 65 mmtwinscrewextruderwith 2000 mm BarrellLength). Με την εκβολή της βιομάζας επιτυγχάνεται ο σχηματισμός μακρών και μαλακών ινών, αντί για σκληρά και σφαιρικά

σωματίδια που σχηματίζονται με το άλεσμα. Μετά την εκβολή προκύπτουν ίνες με μήκος από 0.1 έως 8 mm, με μια αναλογία μήκους προς διάμετρο 5 με 25 [26]. Η σκόνη πριονίσματος πεύκου αναμειγνύεται με την κατάλληλη ποσότητα νερού σε έναν αναμικτήρα πτερυγίων χωρητικότητας 500 λίτρων περίπου. Στη συνέχεια γίνεται προσθήκη του καταλύτη, υδροξειδίου του καλίου (KOH), σε ποσότητα ίση με 1.4% της συνολικής ποσότητας του πολτού βιομάζας με στόχο τη δημιουργία ενός πολτού τροφοδοσίας με ξηρό περιεχόμενο σε βιομάζα περίπου 15 wt.% (DryMatterContent). Η παρουσία ομογενούς καταλύτη, όπως το KOH, είναι απαραίτητη κατά την επεξεργασία λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας για να συμβάλλει στην αποσύνθεση της, για να μειώσει την ποσότητα της σχηματιζόμενης τέφρας και γενικά των στερεών που σχηματίζονται κατά την υδροθερμική επεξεργασία. Γενικά σε κάθε λειτουργία της μονάδας προετοιμάζεται περίπου 250 Kg με 300 Kg ομογενούς πολτού ίδιας σύστασης που θα χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία. Κατά την διάρκεια λειτουργίας της μονάδας δεν εισάγεται ολόκληρη η ποσότητα της τροφοδοσίας στη μονάδα, καθώς δεν υπάρχει τέτοια δυνατότητα στο σύστημα, και γι' αυτό ο πολτός διατηρείται εντός του αναμικτήρα πτερυγίων με σκοπό την διατήρηση της ομοιογένειας του. Σε τακτά χρονικά διαστήματα και με την χρήση μιας μικρής αντλίας εισάγονται ποσότητες του ομοιογενούς πολτού στη χοάνη τροφοδοσίας και από κει εντός του συστήματος με τη βοήθεια της κύριας αντλίας τροφοδοσίας. Η εισαγωγή του αναμικτήρα στη διεργασία αποδείχθηκε χρήσιμη καθώς δεν θα ήταν λειτουργικό αλλά ούτε και εύκολο να παράγονται μικρές ποσότητες πολτού που θα εισάγονται σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα στο σύστημα αφού με αυτόν τον τρόπο δεν θα μπορούσε να εξασφαλισθεί η ομοιογένεια στη σύσταση του των διάφορων παρτίδων αλλά ούτε και αυτή η συνολική ποσότητα παραγόμενου πολτού να παραμένει αδρανής ωστόσο τροφοδοτηθεί στο σύστημα καθώς όπως είναι αναμενόμενο θα παρατηρούνταν μερικώς διαχωρισμός των σωματιδίων της βιομάζας και του νερού αφού υπάρχει σημαντική διαφορά στην πυκνότητα. Συνεπώς ο εισαγόμενος στη διεργασία πολτός δεν θα ήταν ομογενής και αυτό θα αποτελούσε σημαντικό πρόβλημα για την λειτουργία της μονάδας καθώς και για την ποιότητα των παραγόμενων προϊόντων.



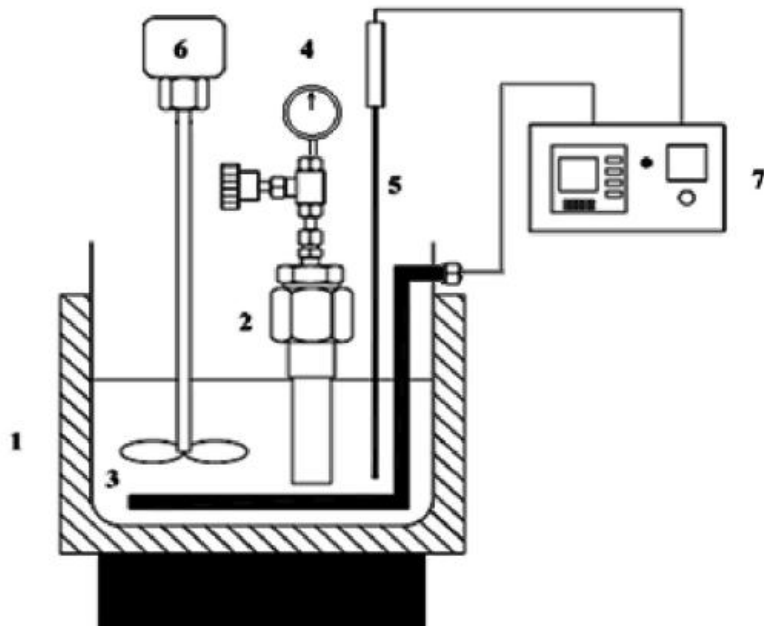
Εικ.14 Πριονίδι Πεύκου Πριν και Μετά τον Εκβολέα (Αριστερά), Διεργασία Εκβολής (Δεξιά)

3.1.3 Πειραματική Διάταξη Εναλλακτικών Τροφοδοσιών - Αντιδραστήρας Παρτίδας

Για την εξέταση εναλλακτικών τροφοδοσιών και πρώτων υλών αλλά και γενικότερα για την μελέτη της διεργασίας υπάρχει μια δοκιμαστική διάταξη μικρής κλίμακας με την οποία μπορούν να διεξαχθούν πολλαπλά πειράματα σε σχετικά μικρό χρόνο. Ουσιαστικά πρόκειται για έναν αντιδραστήρα σε μορφή κλειστού σωλήνα που τοποθετείται εντός μια θερμαινόμενης ρευστοποιημένης κλίνης άμμου η οποία μπορεί να φτάσει θερμοκρασία έως και 400 °C.



Εικ.5 Σωληνοειδής Αντιδραστήρας Διαλείποντος Έργου Μικρής Κλίμακας [14]



1. Salt bath
2. Micro-scale tubing reactor
3. Heater
4. Pressure meter
5. Thermocouple
6. Stirrer
7. PID temperature controller

Εικ.6 Περιγραφή Πειραματικής Διάταξης [15]

3.1.4 Νέα Δοκιμαστική Πιλοτική Μονάδα Υδροθερμικής Επεξεργασίας Συνεχούς Έργου με Ανάκτηση Θερμότητας και Σύστημα Υδραυλικής με Δυνατότητα Ταλάντωσης της Τροφοδοσίας

Η συγκεκριμένη διάταξη βρίσκεται στο Πανεπιστήμιο του Ωρχους και έχει την δυνατότητα να επεξεργάζεται 100 λίτρα (lt) κατάλληλα προ επεξεργασμένης βιομάζας ανά ώρα. Ο αντιδραστήρας αυτός ουσιαστικά αποτελείται από επτά τμήματα. Το σύστημα εισαγωγής τροφοδοσίας (1), τον εναλλάκτη θερμότητας (2), τον θερμαντήρα (3), τον αντιδραστήρα (4), το σύστημα εξαγωγής (5), την ζώνη συλλογής του προϊόντος(6) και το σύστημα ταλάντευσης της τροφοδοσίας(7). Η διάταξη αυτή είναι πλήρως συνδεδεμένη και ελέγχεται σχεδόν εξ 'ολοκλήρου με ένα ειδικά σχεδιασμένο πρόγραμμα σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Μέσω αυτού του προγράμματος ελέγχονται οι κινούμενες βαλβίδες στο σύστημα καθώς και οι ηλεκτρικές αντιστάσεις στον θερμαντήρα και τον αντιδραστήρα. Επιπλέον μέσω αισθητήρων που βρίσκονται σε διάφορα κρίσιμα σημεία στο σύστημα αποκτάται μια ζωντανή εικόνα για τις τιμές θερμοκρασίας και πίεσης που επικρατούν σε αυτό.



Εικ.7 Αντιδραστήρας H.T.L στο Πανεπιστήμιο του Ωρχους

Το σύστημα τροφοδοσίας αποτελείται από την δεξαμενή τροφοδοσίας, που είναι σε σχήμα χοάνης, και δύο αντλίες. Η πρώτη αντλία χρησιμοποιείται για την συνεχή ανακυκλοφορία πολλού βιομάζας εντός της δεξαμενής, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η ομοιογένεια του

πολτού πριν αυτός εισαχθεί στο σύστημα. Η δεύτερη αντλία που είναι και η κύρια αντλία ονομάζεται αντλία τροφοδοσίας και τελικά χρησιμοποιείται για την εισαγωγή του πολτού εντός του αντιδραστήρα. Πρόκειται για μια ειδικής κατασκευής αντλία η οποία έχει την δυνατότητα να μεταφέρει υλικά υψηλού ιξώδους. Η συγκεκριμένη αντλία μπορεί να μεταφέρει έως και 10 λίτρα ανά λεπτό (lt/min) και σε πιέσεις έως και 475 bar. Όταν η διάταξη είναι σε πλήρη λειτουργία συνήθως χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία 1 λίτρο ανά λεπτό (60 lt/hr) πιέσεις περίπου έως και 230 bar. Ο ομογενοποιημένος πολτός στη συνέχεια μέσω της κύριας αντλίας εισάγεται στο σύστημα μετατροπής, το οποίο ουσιαστικά είναι σειρά σωλήνων, και αποτελείται από τον εναλλάκτη θερμότητας, τον θερμαντήρα και τον αντιδραστήρα με συνολικό μήκος 140 m και συνολικό όγκο περίπου 20 λίτρα (L). Το υλικό από το οποίο αποτελούνται οι σωλήνες στο σύστημα είναι Inconel με εξωτερική διάμετρο 25.4 mm, εσωτερική 7.1 mm και πάχος 5.6 mm.



Εικ.8 Δεξαμενή Τροφοδοσίας με Σύστημα Ανακυκλοφορίας και Αντλία Τροφοδοσίας

Το υλικό αυτό είναι ένα κράμα υψηλής αντοχής με βάση το νικέλιο, επιδεικνύει εξαιρετική αντοχή στην διάβρωση, αντοχή στην οξείδωση και σκληρότητα. Έχει πολύ υψηλή αντοχή στην κόπωση και μπορεί να λειτουργήσει σε ένα αρκετό μεγάλο φάσμα τιμών πιέσεων και θερμοκρασιών, από κρυογενικές έως και 1000 °C [17]. Ο εναλλάκτης θερμότητας αποτελείται από οχτώ (8) σωλήνες που κάνουν τέσσερεις (4) περιελίξεις. Η κάθε μια περιέλιξη αποτελείται από δύο (2) σωλήνες των έξι (6) μέτρων, ο κάθε σωλήνας αποτελεί το "θερμό" και το "ψυχρό" κομμάτι του εναλλάκτη θερμότητας. Ο εισερχόμενος πολτός βιομάζας αρχικά θερμαίνεται στο "ψυχρό" κομμάτι του εναλλάκτη θερμότητας από την θερμότητα που προσφέρει σε αυτό το ρεύμα του προϊόντος που εξέρχεται του

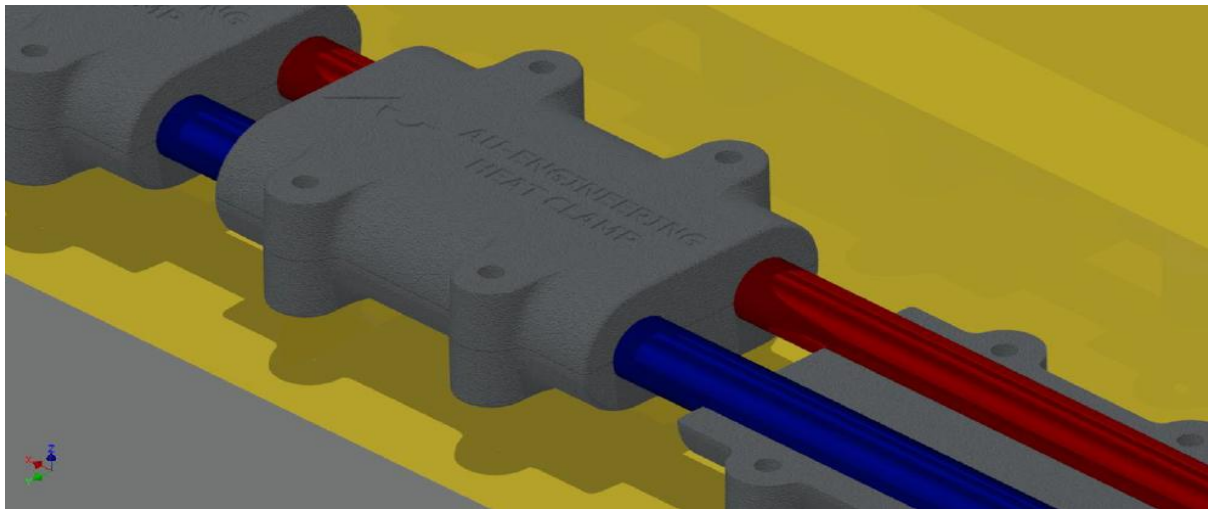
αντιδραστήρα. Στην συνέχεια οδηγείται εντός του θερμοαντήρα. Ο θερμοαντήρας χρησιμοποιείται για την αύξηση της θερμοκρασίας τροφοδοσίας που εξέρχεται του εναλλάκτη θερμότητας ώστε αυτή να φτάσει την επιθυμητή τιμή θερμοκρασίας προτού εισαχθεί στον αντιδραστήρα. Είναι εξοπλισμένος με τριάντα δύο (32) ανεξάρτητες ηλεκτρικές αντιστάσεις. Η κάθε αντίσταση έχει θερμική ικανότητα 1 Kw. Ο θερμοαντήρας ουσιαστικά αυξάνει την θερμοκρασία έως το τελική επιθυμητή τιμή (FinalSetPoint H.T.L) για την διεργασία, δηλαδή 350 °C. Αμέσως μετά την έξοδο από τον θερμοαντήρα ο πολτός βιομάζας οδηγείται στον αντιδραστήρα όπου λαμβάνουν χώρα οι πληθώρα χημικών αντιδράσεων και φυσικά το βασικό κομμάτι της μετατροπής της βιομάζας σε βίο-αργό καύσιμο. Οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα είναι σταθερές. Αποτελείται από δέκα (10) σωλήνες Inconel και έχει συνολικό μήκος εξήντα (60) μέτρων. Επίσης στον αντιδραστήρα βρίσκονται πέντε (5) ανεξάρτητες ηλεκτρικές αντιστάσεις χωρητικότητας 1 Kw που μπορούν να ρυθμιστούν η κάθε μια ξεχωριστά. Και τα τρία (3) παραπάνω στοιχεία της διάταξης είναι θερμικά μονωμένα σε μια προσπάθεια να εκμηδενισθούν οι απώλειες θερμότητας στο περιβάλλον. Για αυτό τον σκοπό έχουν χρησιμοποιηθεί ινώδες μονωτικές ύλες όπως κεραμικές ίνες και ίνες πέτροβάμβακα.



Εικ.9 Βασικά Στοιχεία Μονάδας H.T.L

Το προϊόν που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα οδηγείται στη συνέχεια στον εναλλάκτη για δύο κυρίως λόγους. Ο πρώτος λόγος για την θέρμανση της τροφοδοσίας που εισάγεται στο σύστημα, άρα για να πραγματοποιηθεί προθέρμανση της εισαγόμενης τροφοδοσίας και για ανάκτηση της ενέργειας που προσφέρεται. Οπότε κατά αυτόν τον τρόπο ελαττώνεται και η θερμοκρασία του προϊόντος που είναι ιδιαίτερα υψηλή, περίπου 350°C, και δεν είναι δυνατόν να εξαχθεί σε τέτοια θερμοκρασία από το σύστημα. Λόγω των υψηλών πιέσεων τόσο στο ψυχρό όσο και στο θερμό κομμάτι στον εναλλάκτη θερμότητας πολλοί τύποι κοινών εναλλακτών όπως ο εναλλάκτης διπλού σωλήνα ή ο εναλλάκτης αυλών κελύφους δεν θα

είχαν επαρκή μεταφορά θερμότητας. Για αυτόν τον λόγο σχεδιάστηκε ένας νέου τύπου εναλλάκτης σφικτήρες θερμότητας από όλκιμο χυτοσίδηρο χρησιμοποιούνται για να συγκρατήσουν σε επαφή τον θερμό με τον ψυχρό αυλό του εναλλάκτη θερμότητας της διεργασίας. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής τόσο του χυτοσιδήρου, από τον οποίο είναι φτιαγμένοι οι σφικτήρες, όσο και του Inconel, υλικό από το οποίο αποτελούνται οι σωλήνες, έχουν αρκετά κοντινές τιμές, γεγονός που εξασφαλίζει ότι οι δύο αυλοί θα συνταιριάζουν κατάλληλα εντός του σφικτήρα και σε υψηλές τιμές θερμοκρασιών. Η συνολική πίεση στο σύστημα ρυθμίζεται από μια κύρια αντλία ενώ ο ρυθμός ροής του αντιδρώντος συστήματος καθορίζεται από την ταχύτητα κίνησης των πιστονιών που είναι επιφορτισμένα να οδηγούν το μίγμα εκτός της κύριας διεργασίας μετατροπής.



Εικ.10 Διαμόρφωση Εναλλάκτη Θερμότητας

Το τελικό προϊόν, δηλαδή ουσιαστικά το μείγμα βίο-αργού καυσίμου, υδατικής φάσης και αερίων, οδηγείται στο σύστημα απομάκρυνσης που αποτελείται από μια σειρά σωλήνων και δύο υδραυλικών πιστονιών για εκτόνωση της πίεσης μέχρι την ατμοσφαιρική. Η ζώνη περισυλλογής αποτελείται από έναν υδροκυκλώνα ο οποίος διευκολύνει τον διαχωρισμό αέριων και υγρών προϊόντων της διεργασίας. Το εξερχόμενο υγρό μίγμα συλλέγεται σε μια κωνική δεξαμενή χωρητικότητας 90 λίτρων, εντός της οποίας δημιουργούνται δύο φάσεις, στο κάτω κωνικό κομμάτι της δεξαμενής συλλογής βρίσκεται η υδατική φάση η οποία και μπορεί να αφαιρείται ανά τακτά χρονικά διαστήματα μέσω μιας βάνας που βρίσκεται στον πάτο της δεξαμενής ενώ το επιθυμητό προϊόν αποτελεί την πάνω φάση και ουσιαστικά επιπλέει στο άνω κομμάτι της υδατικής φάσης. Αν και η διαδικασία αυτή αποτελεί τη συνήθη τακτική για τον διαχωρισμό των δύο φάσεων και την παραλαβή του βιοκαυσίμου χρειάζεται περαιτέρω έρευνα για τη βελτιστοποίηση της τεχνολογίας διαχωρισμού με στόχο να λυθούν τα ήδη υπάρχοντα προβλήματα και να καταστεί πιο αποτελεσματική και γρήγορη ώστε να υπάρχει η δυνατότητα ο διαχωρισμός να πραγματοποιείται και σε συνεχείς συνθήκες λειτουργίας. Τέλος μια καινοτομία στη συγκεκριμένη μονάδα αποτελεί το σύστημα ταλάντωσης της τροφοδοσίας που εισάγεται

στο σύστημα. Ουσιαστικά πρόκειται για ένα ζεύγος πιστονιών προκαλεί την εμπρός πίσω κίνηση του προς επεξεργασία πολτού βιομάζας εντός του αντιδραστήρα με στόχο την αύξηση του στροβιλισμού εντός του σωληνοειδούς αντιδραστήρα και τη βελτίωση της ανάμιξης και την ενίσχυση της μεταφοράς θερμότητας. Το αντιδρών σύστημα εντός του αντιδραστήρα λόγω της σύστασης του και των υψηλών τιμών θερμοκρασίας και πίεσης έχει τη συμπεριφορά μη νευτωνικού ρευστού οπότε μέσω της άσκησης δύναμης επιτυγχάνεται μείωση του ιξώδους.

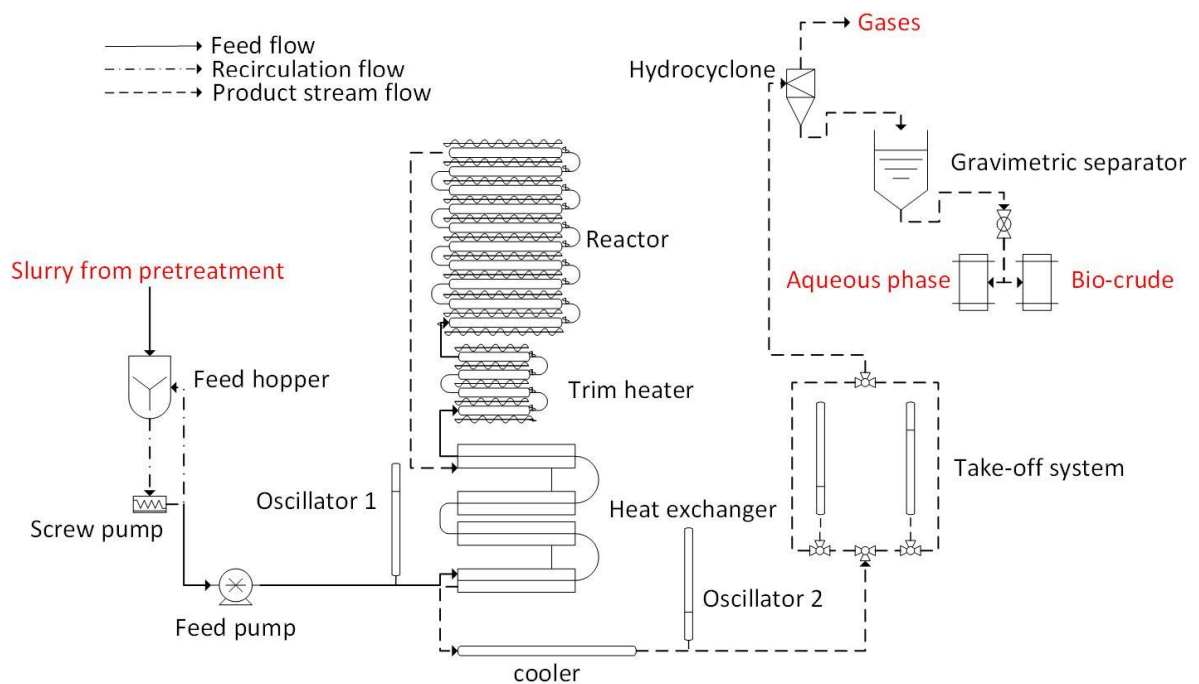


Εικ.11 Ζώνη Περισυλλογής Βιοπροϊόντος

Πριν από κάθε χρήση που πρόκειται να πραγματοποιηθεί στη μονάδα αντλείται νερό σε υψηλή τιμή πίεσης εντός αυτής με σκοπό την προθέρμανση της και την κατάλληλη προετοιμασία του συστήματος προτού εισαχθεί ο πολτός βιομάζας. Όταν επιτευχθεί η κατάλληλη τιμή θερμοκρασίας εντός του αντιδραστήρα, δηλαδή 350 °C, αρχίζει σταδιακά η εισαγωγή της τροφοδοσίας πολτού βιομάζα εντός του συστήματος. Αρχικά τα προϊόντα από τη μονάδα υδροθερμικής επεξεργασίας οδηγούνται σε μια δεξαμενή υπερχείλισης μέχρι να παρατηρηθεί οπτικά ο σχηματισμός βιοαργού καυσίμου. Απ' αυτό το σημείο και μετά τα προϊόντα της διεργασίας οδηγούνται στη ζώνη περισυλλογής για να ακολουθήσει ο διαχωρισμός τους. Όταν τελειώσει η ποσότητα της τροφοδοσίας και η διεργασία ολοκληρωθεί εντός του συστήματος όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις μετατροπής αντλείται ένα διάλυμα νερού, ΚΟΗ και υπεροξειδίου του υδρογόνου, 1 % κατά βάρος περίπου, για τον καθαρισμό του. Στη συνέχεια νερό ανακυκλοφορεί εντός του συστήματος για ώρες σταδιακά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις.

3.1.5 Περιγραφή του Συστήματος Αντιδραστήρα Υδροθερμικής Ρευστοποίησης. Συνθήκες Λειτουργίας και Πειραματική Διαδικασία

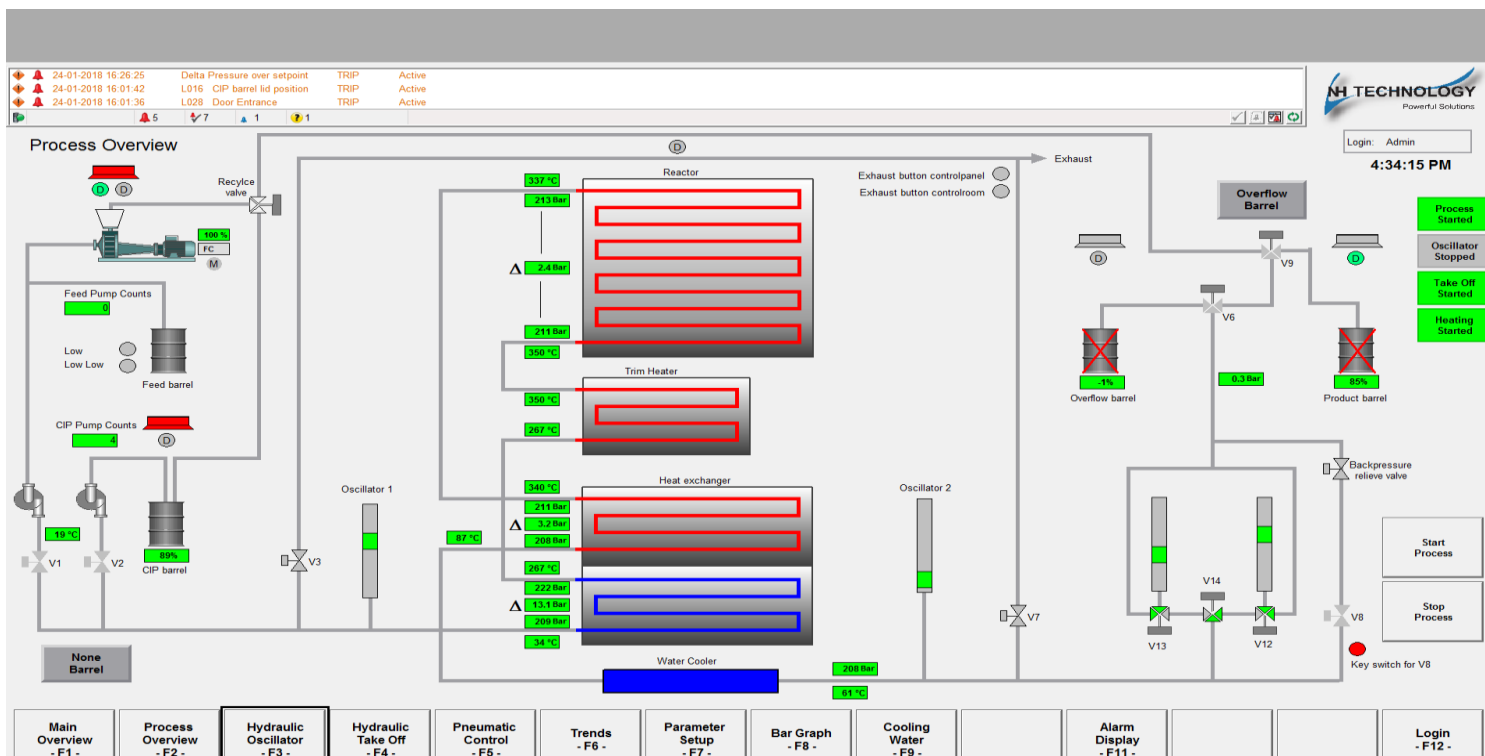
Τα τελευταία 10 χρόνια, η πλειονότητα των ερευνών στην υδροθερμική επεξεργασία έχει πραγματοποιηθεί σε μικρούς αντιδραστήρες διαλείποντος έργου χωρητικότητας κάποιων κυβικών μιλιμέτρ (cubicmillimeters. Η μονάδα υδροθερμικής ρευστοποίησης που χρησιμοποιήθηκε για τους σκοπούς της παρούσας διπλωματικής μελετήθηκε και κατασκευάστηκε σχεδόν εξ' ολοκλήρου στο Πανεπιστήμιο του Ωρχους της Δανίας (AarhusUniversity, Denmark), και είναι ο μεγαλύτερος αντιδραστήρας στο είδος του από τις υπάρχουσες αναφορές στην επιστημονική βιβλιογραφία. Η συγκεκριμένη μονάδα έχει αρκετές καινοτομίες, με τον ειδικά σχεδιασμένο εναλλάκτη θερμότητας να λειτουργεί αποτελεσματικά και σε υψηλές πιέσεις και το πατενταρισμένο σύστημα ταλάντευσης της τροφοδοσίας να είναι οι σημαντικότερες. Έχει ένα σύστημα σωλήνων συνολικού μήκους 140 μέτρων (140 m) και συνολική χωρητικότητα περίπου 20 λίτρων (20 L). Η μονάδα αυτή ουσιαστικά αποτελείται από επτά τμήματα. Το σύστημα εισαγωγής τροφοδοσίας (1), τον εναλλάκτη θερμότητας (2), τον θερμαντήρα (3), τον αντιδραστήρα (4), το σύστημα εξαγωγής (5), την ζώνη συλλογής του προϊόντος(6) και το σύστημα ταλάντευσης της τροφοδοσίας(7). Η διάταξη αυτή είναι πλήρως συνδεδεμένη και ελέγχεται σχεδόν εξ' ολοκλήρου με ένα ειδικά σχεδιασμένο πρόγραμμα σε ηλεκτρονικό υπολογιστή οπότε υπάρχει ζωντανή εικόνα για κάθε κομμάτι της μονάδας κάθε στιγμή. Το διάγραμμα ροής της διαδικασίας υδροθερμικής ρευστοποίησης παρουσιάζεται παρακάτω.



Εικ.15 Διάγραμμα Ροής της Μονάδας Υδροθερμικής Ρευστοποίησης στο Πανεπιστήμιο του Ωρχους

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων που διεξήχθησαν στη συγκεκριμένη διάταξη λόγω τεχνικού προβλήματος δεν ήταν δυνατή η λειτουργία του φίλτρου της μονάδας. Το φίλτρο είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τη διεργασία καθώς συγκρατεί τα στερεά που δημιουργούνται κατά τη μετατροπή της βιομάζας στο σύστημα ενισχύοντας με αυτόν τον τρόπο την εναλλαγή θερμότητας στη μονάδα. Η συγκεκριμένη μονάδα λειτουργεί στους 350 °C και 220 bar, δηλαδή κάτω από το κρίσιμο σημείο του νερού της διεργασίας που είναι 374 °C και 221 bar. Ένα ισχυρό πλεονέκτημα της υδροθερμικής ρευστοποίησης βιομάζας έναντι αντίστοιχων διεργασιών είναι ότι επιτυγχάνει τη μετατροπή και των τριών συστατικών που απαρτίζουν τη βιομάζα, δηλαδή τόσο της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης όσο και της πιο ανθεκτικής στη διάσπαση λιγνίνης. Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία. Μια μέρα πριν από την διεξαγωγή των πειραμάτων ξεκινά η προθέρμανση της μονάδας με στόχο αυτή σταδιακά να φτάσει στην κατάλληλη θερμοκρασία και πίεση που απαιτείται για την διεξαγωγή των πειραμάτων. Το σύστημα προθερμαίνεται κατά τη διάρκεια της νύχτας στους 250 με 275 °C με ανακυκλοφορία καθαρού νερού για να εξοικονομηθεί χρόνος από την επόμενη μέρα που θα διεξαχθεί το πείραμα. Τόσο κατά τη διάρκεια της προθέρμανσης όσο και κατά τη διάρκεια της διαδικασίας η μονάδα να φτάσει την θερμοκρασία στόχο, δηλαδή τους 350 °C, ακολουθούνται τα ίδια ακριβώς βήματα και μόλις η διάταξη φτάσει στη θερμοκρασία στόχο τότε σταματά η ανακυκλοφορία του νερού και ξεκινά η εισαγωγή της τροφοδοσίας στο σύστημα. Επιπλέον η προετοιμασία αυτή της μονάδας λειτουργεί και ως έλεγχος σε πλήρη λειτουργικότητα που θα αναδείξει τυχόν προβλήματα με στόχο την εξασφάλιση μιας ομαλής πειραματικής διαδικασίας. Ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη προετοιμασία της μονάδας είναι περίπου 5 ώρες. Η θερμοκρασία της διάταξης, και πιο συγκεκριμένα η θερμοκρασία στον θερμοαντήρα και τον αντιδραστήρα, κατά την διάρκεια των πειραμάτων διατηρείται σταθερή στους 350 °C περίπου. Κατάλληλα προεπεξεργασμένη σκόνη από πριονίδι πεύκου αναμειχτήρα περυγίων με την απαραίτητη ποσότητα νερού και καταλύτη για να παραχθεί ένας πολτός βιομάζας με επιθυμητό ξηρό περιεχόμενο σε βιομάζα από 10 % μέχρι 20 %. Ο παραγόμενος πολτός βιομάζα παραμένει στον αναμεικτήρα ωσότου εισαχθεί στο σύστημα για να εξασφαλισθεί η ομοιογένεια του. Τέσσερα δείγματα με το κάθε δείγμα να λαμβάνεται ανά μία ώρα από τον πολτό τροφοδοσίας, συλλέγονται προτού αυτός εισαχθεί στο σύστημα για να προσδιορισθεί το ξηρόπεριεχόμενο της τροφοδοσίας. Όταν το ξηρό περιεχόμενο της τροφοδοσίας από την πρώτη μέτρηση είναι στα επιθυμητά όρια και η μονάδα είναι σε πλήρη λειτουργικότητα τότε ξεκινά η μεταφορά του πολτού στη δεξαμενή τροφοδοσίας και η εισαγωγή του στη μονάδα. Ο πολτός βιομάζας στη δεξαμενή τροφοδοσίας είναι σε συνεχή ανακυκλοφορία και εισάγεται στο σύστημα μέσω της ειδικής αντλίας τροφοδοσίας. Η στιγμή που ξεκινά η λειτουργία της αντλίας είναι και η στιγμή που θεωρείται για το πείραμα η αρχή λειτουργίας της μονάδας. Συνολικά διεξήχθησαν 5 σειρές πειραμάτων στη συγκεκριμένη μονάδα. Κατά το πρώτο πείραμα για την προετοιμασία του πολτού βιομάζας χρησιμοποιήθηκε σκόνη πριονίσματος πεύκου και φρέσκο νερό από το δίκτυο. Στο δεύτερο πείραμα το υγρό που προκύπτει από το διαχωρισμό του βιοαργού καυσίμου και της υδατικής φάσης που παράγονται από τη

διεργασία στο πρώτο πείραμα χρησιμοποιείται για την προετοιμασία του πολτού τροφοδοσίας με την ίδια φυτική βιομάζα και καταλύτη. Αντίστοιχα και στο τρίτο πείραμα το υγρό που προέρχεται από το διαχωρισμό των δύο φάσεων χρησιμοποιείται για την προετοιμασία της νέας τροφοδοσίας. Πραγματοποιήθηκαν ακόμη δύο πειράματα με την ακριβώς ίδια λογική. Άρα συνολικά διεξήχθησαν τέσσερα πειράματα με ανακύκλωση της υδατικής φάσης και ανακυκλοφορία της στη μονάδα κατά την διεξαγωγή του επόμενου πειράματος και ένα πείραμα, το αρχικό, δίχως ανακύκλωση. Κατά τη διάρκεια του κύκλου αυτών των 5 πειραμάτων επεξεργάστηκαν συνολικά 2100 kg πολτού βιομάζας και 25 Kg καταλύτη KOH. Καταναλώθηκαν 290 Kg της συγκεκριμένης λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας και ο συνολικός χρόνος λειτουργίας της μονάδας ήταν 29 ώρες. Συλλέχθηκαν συνολικά 41 δείγματα μίγματος βιοαργού καυσίμου και υδατικής φάσης, από την ανάλυση των οποίων προέκυψαν και η πλειονότητα των δεδομένων που επεξεργάζονται σε αυτήν τη διπλωματική. Επιπλέον μέσω του προγράμματος που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της λειτουργίας της μονάδας καταγράφονται δεδομένα για τις τιμές θερμοκρασίας και πίεσης σε διάφορα σημεία του συστήματος, για την παροχή θερμότητας στον θερμαντήρα και τον αντιδραστήρα και την θέση που έχουν τα πιστόνια του συστήματος εξαγωγής.



Εικ.16 Γραφικό Περιβάλλον Αλληλεπίδρασης του Χρήστη Με την Μονάδα Επεξεργασίας

Το συγκεκριμένο πρόγραμμα έχει επίσης τη δυνατότητα τόσο να θέτει σε λειτουργία όσο και να απενεργοποιεί το σύστημα ταλάντευσης της τροφοδοσίας (OscillationSystem) και να κατευθύνει τη ροή των προϊόντων στην έξοδο της μονάδας είτε στη δεξαμενή υπερχειλίσης είτε στη δεξαμενή περισυλλογής και που λειτουργεί ως χοάνη διαχωρισμού των προϊόντων. Ωστόσο δεν είναι εφικτός ο εξ 'ολοκλήρου έλεγχος της διάταξης μέσω του συγκεκριμένου προγράμματος και ορισμένες ενέργειες χρειάζεται να γίνουν χειροκίνητα στη μονάδα, όπως για παράδειγμα η εκτόνωση του συστήματος σε περίπτωση που η τιμή της υπερβεί τα 300 bar ή απεμπλοκή του άξονα στην αντλία τροφοδοσίας και ρύθμιση της πίεσης ανακυκλοφορίας στην χοάνη τροφοδοσίας.

3.2 Δειγματοληψία και Ανάλυση - Συλλογή Δεδομένων

3.2.1 Συλλογή Δειγμάτων Βιοαργού Καυσίμου

Τα δείγματα συλλέχθηκαν εις διπλούν σε διάφορα χρονικά διαστήματα, κάθε 60 με 90 λεπτά περίπου, στο κάθε πείραμα χωριστά. Το κάθε δείγμα συλλέχθηκε μετά τον υδροκυκλώνα και πριν την χοάνη διαχωρισμού σε πλαστικά μπουκάλια των 500 mL και το κάθε δείγμα περιείχε περίπου 500 mL. Ο όγκος αυτός αντιστοιχεί στην χωρητικότητα του κάθε πιστονιού από το σύστημα εξαγωγής. Το κάθε υπό ανάλυση δείγμα αποτελείται από μια διακριτή υδατική φάση, το παραγόμενο βιοαργό καύσιμο καθώς και κάποια στερεά. Τα δείγματα αφού συλλεχθούν αποθηκεύονται στους 5 °C και παραμένουν εκεί για τουλάχιστον 3 μέρες. Σε αυτή την θερμοκρασία το βιοαργό προϊόν έχει υψηλό ιξώδες και η υδατική φάση μπορεί να διαχωρισθεί εύκολα μόνο με την επίδραση της βαρύτητας και με απλή απόχυση της σε ένα άλλο δοχείο παρασύροντας έτσι και κάποια στερεά που υπάρχουν σε αυτήν. Με τον τρόπο αυτό αίρεται η ανάγκη για την χρήση οργανικών διαλυτών όπως το δίχλωρομεθάνιο για την ανάκτηση του βιοαργού προϊόντος. Έπειτα από την αφαίρεση της υδατικής φάσης από το κάθε δείγμα, η απόδοση σε βιοαργό προσδιορίστηκε βαρυμετρικά με ζύγιση του δείγματος, και αφού σε προηγούμενο χρόνο έχει ζυγισθεί το μπουκάλι που περιέχει το δείγμα άδειο, λαμβάνοντας υπόψιν το ξηρό περιεχόμενο βιομάζας του κάθε πολτού που εισήχθη στη διάταξη ως τροφοδοσία στο κάθε πείραμα με χρήση της παρακάτω εξ. (IA) :

$$\text{Απόδοση Βιο-αργού} = \frac{\text{Μάζα Βιοαργού Καυσίμου}}{(\text{Μάζα Δείγματος}) \times (\text{Ξηρό Περιεχόμενο Πολτού Βιμάζας \%})} \quad (\text{IA})$$

3.2.2 Ανάλυση Δειγμάτων Βιοαργού και Υδατικής Φάσης

Το βιοαργό καύσιμο υπόκειται σε στοιχειακή ανάλυση ως προς άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο και θείο (CHN-SUltimateAnalysis), μέτρηση της περιεκτικότητας σε υγρασία και ανάλυση τέφρας. Η στοιχειακή ανάλυση και η ανάλυση τέφρας πραγματοποιήθηκαν με τη διαδικασία που περιγράφεται στην ενότητα 3.1.1 ενώ προσδιορισμός της υγρασίας πραγματοποιήθηκε με μια πρόσφατη και καινοτόμα μέθοδο μέσω FT-IR σε έναν αναλυτή TechnoNicolet 380 με εξασθενημένη ολική ανακλαστικότητα [65]. Όλα τα δείγματα αναλύθηκαν εις διπλούν με χρήση μιας σταγόνας από το βιοαργό. Πολλαπλά δείγματα από την διαχωρισθείσα υδατική φάση, περίπου 50 mL από το κάθε δείγμα, φιλτράρονται με διηθητικό χαρτί και στη συνέχεια αναλύονται για ολικό οργανικό άνθρακα (TotalOrganicCarbon) με την χρήση των κυψελίδων Hach-Lange ως δοκίμια. Τα φίλτρα αφού τοποθετούνται σε φούρνο για ξήρανση στους 100 °C για 20 λεπτά και αφού έχουν προ ζυγιστεί, ζυγίζονται εκ νέου για να προσδιορισθεί η περιεκτικότητα των στερεών στην υδατική φάση. Η ανάλυση των δειγμάτων της υδατικής φάσης πραγματοποιήθηκε σε μονά δείγματα.

Κεφάλαιο 4: Αξιολόγηση Δεδομένων - Εξαγωγή Αποτελεσμάτων

4.1 Αποτελέσματα Αναλύσεων Πρώτων Υλών, Προϊόντων και Δεδομένων της Διεργασίας - Σκοπός Έρευνας

Τόσο η συλλογή κρίσιμων δεδομένων από τη μονάδα επεξεργασίας όσο και η εκτενής ποιοτική ανάλυση των προϊόντων της διεργασίας έχουν ως στόχο τη διαπίστωση της αποδοτικότητας της μονάδας επεξεργασίας και την διαμόρφωση ενός αξιόπιστου σχεδιαστικού πρότυπου πρόβλεψης των κινητικών.

4.1.1 Ανάλυση και Χαρακτηριστικά Πολτού Τροφοδοσίας Βιομάζας

Το υλικό που επιλέχθηκε ως τροφοδοσία για την παρούσα διπλωματική είναι η λιγνοκυτταρινούχα σκόνη λευκού πεύκου. Θεωρείται μια κατάλληλη πρώτη ύλη για την διεργασία αφού έχει υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα (Cwt.%) οπότε μπορεί να προσφέρει ικανοποιητικές αποδόσεις σε βιοαργό καύσιμο, και πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο (Swt.%), άρα παραγόμενο βιοκαύσιμο μπορεί να υποβληθεί σε διεργασίες αναβάθμισης πιο εύκολα και με χαμηλότερο κόστος. Ένα μειονέκτημα της είναι ότι πρέπει προτού χρησιμοποιηθεί για λόγους που αναφέρθηκαν στην ενότητα 3.1.2 να υποστεί προεπεξεργασία. Για την παραγωγή του πολτού τροφοδοσίας έγινε ανάμειξη σε κατάλληλες ποσότητες βιομάζας, νερού και καταλύτη. Ο υπολογισμός της πυκνότητας του πολτού τροφοδοσίας έγινε με χρήση της παρακάτω εξ. (IB) δίχως να ληφθεί υπόψιν η πυκνότητα της μικροποσότητας του καταλύτη στη συνολική ποσότητα του παραγόμενου πολτού :

$$\rho_{\text{πολτού}} = \left(\frac{\% \text{ Ποσότητα Νερού}}{100}\right) \times \rho_{\text{νερού}} + \left(\frac{\% \text{ Ποσότητα Βιομάζας}}{100}\right) \times \rho_{\text{βιομάζας}} \text{ (IB)}$$

Η μέτρηση του ξηρού περιεχομένου του πολτού μετρήθηκε σε διάφορα χρονικά διαστήματα και προτού η τροφοδοσία εισαχθεί στο σύστημα.



Εικ.17 Πολτός Βιομάζας στην Χοάνη Τροφοδοσίας

Τα δείγματα λήφθηκαν από το σύστημα ανακυκλοφορίας στην χοάνη τροφοδοσίας. Λαμβάνονται 4 δείγματα ανά πείραμα και η μέση τιμή αυτών θεωρήθηκε το συνολικό ξηρό περιεχόμενο για ολόκληρη την τροφοδοσία. Οι αναλύσεις για κάθε τροφοδοσία πραγματοποιήθηκαν σε έναν αυτόματο αναλυτή ξηρού περιεχομένου που λειτουργεί με υπέρυθρες ακτίνες. Τα κρίσιμα χαρακτηριστικά καθώς και η ποσότητες πολτού, βιομάζας και καταλύτη αλλά και οι ώρες λειτουργίας της μονάδας διάταξης για κάθε πείραμα παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα:

<i>Πείραμα</i>	<i>Base</i>	<i>1-WPR</i>	<i>2-WPR</i>	<i>3-WPR</i>	<i>4-WPR</i>	<i>5 WPR</i>
Ξηρό Περιεχόμενο Πολτού % (Dry Matter)	16.1	17.5	19.7	21.3	20.2	19.3
Πυκνότητα Πολτού (kg/ m³)	902.4	896.3	878	878	878	884.1
Ποσότητα Πολτού (Kg)	324.8	320.9	178	198	650	165
Ποσότητα Βιομάζας (Kg)	52.3	56.2	33.6	39.3	130.2	43.2
Ποσότητα Καταλύτη (Kg)	9.3	8.8	8.9	8.9	8.9	8.2
Διάρκεια Λειτουργίας Μονάδας (min)	395	265	215	180	320	195
Ρυθμός Ροής (L / min)	0.8	1	1.1	1.2	1.8	0.9

Πίν. 2 Ποιοτικά και Ποσοτικά Χαρακτηριστικά Πολτού Τροφοδοσίας (WPR - Water Phase Recirculation)

Η ποσότητα του πολτού τροφοδοσίας αρχικά υπολογίζεται σε λίτρα λαμβάνοντας υπόψιν τις ώρες λειτουργίας της μονάδας και τη ροή τροφοδοσίας για κάθε πείραμα. Στη συνέχεια και αφού η πυκνότητα του πολτού μπορεί να υπολογιστεί, υπολογίζεται η μάζα του πολτού που τροφοδοτείται στο σύστημα κατά τη διάρκεια κάθε πειράματος. Ο καταλύτης είναι σε μορφή κρυσταλλικού άλατος και προστίθεται τελευταία στον παραγόμενο πολτό, μετά δηλαδή την ανάμιξη βιομάζας νερού. Ο χρόνος λειτουργίας της μονάδας υπολογίζεται από την χρονική στιγμή όπου ξεκινά η τροφοδοσία του πολτού βιομάζας εντός του συστήματος αντιδραστήρα. Αφού το ξεκίνημα της μονάδας έχει γίνει περίπου 5 με 6 ώρες πριν καθώς είναι απαραίτητη η προθέρμανση της για να φτάσει την θερμοκρασία στόχο, δηλαδή τους 350 °C.

4.1.2 Αποδόσεις της Διάταξης σε Βιοαργό Καύσιμο

Η απόδοση σε βιοαργό καύσιμο υπολογίστηκε από τη μάζα του συλλεχθέντος βιοαργού σε κάθε μπουκαλάκι δείγματος ύστερα από το βαρυμετρικό διαχωρισμό του με την υδατική φάση και το στερεό υπόλειμμα. Το βιοαργόπροϊόν είναι εμφανίζεται σαν ένα μαύρο, υψηλού ιξώδους υγρό. Τα δείγματα συλλέχθηκαν πριν την διαχωριστική χοάνη για να υπάρχει και δείγμα της υδατικής φάσης της διεργασίας, ωστόσο στον πάτο της διαχωριστικής χοάνης το βιοαργό διαχωρίζεται βαρυμετρικά από την υδατική φάση και εκρέει όπου και συλλέγεται σε πλαστικούς κουβάδες για να αποθηκευτεί.



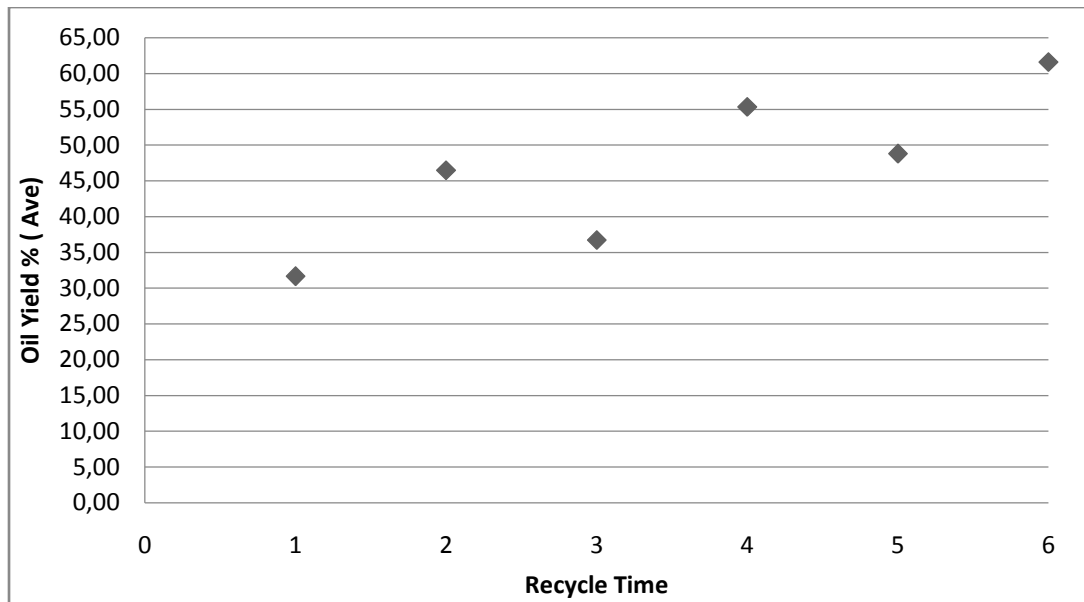
Εικ.18 Εκροή Βιοαργού Προϊόντος από τη Διαχωριστική Χοάνη

Πολλές φορές κατά τη διάρκεια των πειραμάτων λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών αυξάνεται το ιξώδες του βιοαργού με αποτέλεσμα να σταματά η ροή από τη διαχωριστική χοάνη και για να αντιμετωπισθεί αυτό το πρόβλημα και να επαναξεκινήσει η ροή θερμαίνεται ο μεταλλικός σωλήνας στο τέλος της χοάνης με θερμαντικό φυσητήρα. Και κατά τη διάρκεια των έξι πειραμάτων παράχθηκε παραπάνω από 5 Kg βιοαργού καυσίμου κάθε φορά που έτρεξε η μονάδα και συνολικά 27 Kg βιοαργού συνολικά. Στον κύκλο των 6 πειραμάτων συλλέχθηκαν 41 δείγματα και έχει υπολογιστεί απόδοση για κάθε δείγμα με τη μέθοδο που αναφέρεται παραπάνω. Οι αποδόσεις και για το 82 δείγματα συνολικά παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα. Σε αυτήν την ενότητα θα παρουσιασθούν ενδεικτικά και στοχευμένα οι υψηλότερες αποδόσεις από 4 δείγματα από κάθε κύκλο πειραμάτων καθώς και οι αποδόσεις από κάθε κύκλο πειραμάτων χωριστά στον παρακάτω πίνακα.

<i>Απόδοση / Δείγμα</i>	<i>Base</i>	<i>1-WPR</i>	<i>2-WPR</i>	<i>3-WPR</i>	<i>4-WPR</i>	<i>5 WPR</i>
<i>1^ο</i>	35,7	72,9	45,1	56,7	55,3	53,7
<i>2^ο</i>	51,7	66,5	36,7	62,9	55,8	55,4
<i>3^ο</i>	31,4	35,0	22,4	50,0	50,2	62,2
<i>4^ο</i>	30,3	39,3	56,7	51,7	48,8	64,7
<i>Συνολική</i>	31,6	46,5	36,7	55,3	48,8	61,6

Πίν. 3 Αποδόσεις σε Βιοαργό Προϊόν και Συνολική Απόδοση για Κάθε Κύκλο Πειραμάτων

Η συνολική απόδοση στον παραπάνω πίνακα 3 αναφέρεται σε ολόκληρο τον αριθμό δειγμάτων για κάθε κύκλο πειραμάτων και όχι μόνο στα τέσσερα που παρουσιάζονται. Όπως είναι φανερό παρατηρείται αύξηση της απόδοσης σε βιοαργό. Με την ανακύκλωση της υδατικής φάσης της διεργασίας η απόδοση αυξάνεται, ωστόσο δείχνει μια μείωση από την πρώτη στη δεύτερη ανακύκλωση και από την τρίτη στην τέταρτη χωρίς όμως να μειώνεται ποτέ κάτω από την αρχική απόδοση όπου δεν υπάρχει ανακύκλωση. Οι μειώσεις αυτές πιθανόν να οφείλονται στις δυσχέρειες που παρουσιάστηκαν κατά την δειγματοληπτική διαδικασία αφού πολλές φορές κατά την πειραματική διαδικασία το πιστόνι στο σύστημα εξαγωγής απορυθμίζεται με συνέπεια να αλλάζει η χωρητικότητα του και το μπουκάλι των 500 mL που χρησιμοποιείται για δειγματοληψία δεν επαρκεί με αποτέλεσμα να χάνεται ποσότητα δείγματος. Άλλο ένα πρόβλημα που παρατηρήθηκε κατά την δειγματοληψία ήταν ότι αξιοσημείωτης μικροποσότητας βιοαργού επικάθονται περιφερειακά του σωλήνα μέσω του οποίου εξέρχονται τα προϊόντα από τη μονάδα. Μια εικόνα για τις αποδόσεις συναρτήσει του κάθε κύκλου ανακυκλοφορίας της υδατικής φάσης παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 1. Απόδοση σε Βιοαργό Συναρτήσει Κύκλου Πειραμάτων

Το 1 στο παραπάνω διάγραμμα αναφέρεται στο αρχικό πείραμα δίχως ανακύκλωση της υδατικής φάσης της διεργασίας. Αυτό που παρατηρείται είναι η αύξηση της απόδοσης σχεδόν σε ίδιο ποσοστό κάθε φορά, περίπου 15%, με ανακύκλωση της υδατικής φάσης από το αρχικό πείραμα στο πρώτη ανακύκλωση, από τη δεύτερη στην τρίτη ανακυκλοφορία της υγρής φάσης και από την τέταρτη στην πέμπτη και τελευταία ανακύκλωση. Ενώ η μεγαλύτερη αύξηση στην απόδοση σημειώθηκε από τη δεύτερη στην τρίτη ανακυκλοφορία σε ποσοστό περίπου 20 % και η μικρότερη κατά τον τελευταίο κύκλο των πειραμάτων ανακύκλωσης. Επίσης αξιοσημείωτο είναι ότι η απόδοση σε βιοαργό καύσιμο σχεδόν διπλασιάστηκε προχωρώντας από το αρχικό χωρίς ανακυκλοφορία πείραμα στην τελευταία ανακύκλωση. Συνεπώς η ανακύκλωση εκτός των άλλων που προσφέρει στη διεργασία είναι μια διαδικασία που αυξάνει σημαντικά την απόδοση σε βιοαργό καύσιμο, που αποτελεί και το βασικό προϊόν της συγκεκριμένης μονάδας υδροθερμικής ρευστοποίησης.

4.1.3 Στοιχειακή Ανάλυση και Μέτρηση Ποιοτικών Χαρακτηριστικών Βιοαργού Προϊόντος

Η στοιχειακή ανάλυση έγινε για κάθε δείγμα εις διπλούν και όλα τα δείγματα αναλύθηκαν ως προς την περιεκτικότητα τους κατά βάρος σε άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο και θείο. Το κατά βάρος ποσοστό του οξυγόνου υπολογίστηκε μέσω τύπου διαφοράς με τα τέσσερα παραπάνω στοιχεία σε ποσοστό 100 % (CHNS-OUltimateAnalysis). Τα δείγματα που τοποθετούνται στον αναλυτή ζυγίζονται με ζυγαριά ακριβείας και πρέπει να είναι από 20 μέχρι 60 mg. Τα προς ανάλυση δείγματα λαμβάνονται αφού έχει προηγηθεί ο διαχωρισμός της υδατικής φάσης και έχει γίνει προσπάθεια να αφαιρεθεί σχεδόν όλη η υγρασία από το δοχείο τροφοδοσίας και διατηρούνται στους 5 °C. Το δείγμα βιοαργού καυσίμου τοποθετείται εντός μιας κάβουλας από αλουμίνιο και αφού ελεγχθεί για διαρροές τοποθετείται στον αναλυτή. Για να εξασφαλισθεί η ορθότητα των αναλύσεων στην αρχή κάθε ανάλυσης τοποθετούνται 5 τυφλά δείγματα και 5 ζυγισμένα δείγματα από πρότυπη ουσία (Sulfanilamide) που περιέχει 41.81 wt.% άνθρακα, 4.65 wt.% υδρογόνο, 16.25 wt.% άζωτο και 18.62 wt.% θείο. Επίσης για να γίνει έλεγχος και κατά τη διάρκεια των αναλύσεων, αφού ο αναλυτής έχει τη δυνατότητα να αναλύσει 60 δείγματα κάθε φορά και η ανάλυση για κάθε δείγμα παίρνει περίπου 5 λεπτά, τοποθετούνται και πρότυπα δείγματα μεταξύ 20 δειγμάτων περίπου. Λόγω όμως αυτής της διαδικασίας των εμβόλιμων πρότυπων δειγμάτων τα αμέσως επόμενα δείγματα βιοαργού πιθανόν λόγω μη επαρκούς καθαρισμού του θαλάμου καύσης εντός του αναλυτή εμφανίζονται να έχουν υψηλό ποσοστό σε θείο και άζωτο. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε σε όλες τις αναλύσεις και οι τιμές αυτές σε θείο για τα συγκεκριμένα δείγματα δεν λήφθηκαν υπόψιν. Αφού τα δείγματα αναλύθηκαν εις διπλούν συνολικά έγιναν 82 αναλύσεις, οπότε έτσι όπως και με τις αποδόσεις σε βιοαργό έτσι και με την στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων θα παρουσιασθούν ενδεικτικά οι στοιχειακές αναλύσεις από τέσσερα δείγματα ενώ η στοιχειακή σύσταση για όλα τα δείγματα παρουσιάζεται αναλυτικά στο Παράρτημα. Οι στοιχειακές αναλύσεις αποτελούν τη βάση σχεδόν για την πλειοψηφία τόσο των υπολογισμών που έγιναν σε αυτή τη διπλωματική τόσο και των εκτιμήσεων που γίνονται για την λειτουργία της μονάδας. Συνεπώς είναι ένα πολύ σημαντικό κομμάτι και για αυτόν τον λόγο δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή η αναλυτική διαδικασία να γίνει με τρόπο μεθοδικό και ορθό ώστε να προκύψουν πιστά αποτελέσματα. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα από τη στοιχειακή ανάλυση 4 δειγμάτων από κάθε κύκλο πειραμάτων παρουσιάζονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα.

Δείγμα / Στοιχειακή Ανάλυση (wt. %)	C %	H %	N %	S %	O* %	Ash %	±
Base							
1 ^η	64,0	7,1	0,3	0,008	30,8	0,5	0,1
2 ^η	58,9	6,9	0,2	0,004	25,7	0,3	0,1
3 ^η	69,8	7,5	0,1	0,002	21,2	1,6	0,2
4 ^η	60,4	7,3	0,3	0,02	24,8	1,5	0,4
Μέσος Όρος	63,3	7,2	0,2	0,0085	25,6	1,0	
1-WPR							
1 ^η	63,1	6,7	0,2	0,013	29,	0,4	0,1
2 ^η	62,4	6,5	0,1	0,008	29,9	0,5	0,1
3 ^η	64,4	6,3	0,2	0,01	31,8	0,4	0,1
4 ^η	62,9	6,2	0,2	0,008	28,0	0,5	0,1
Μέσος Όρος	63,2	6,4	0,2	0,0097	29,8	0,5	
2-WPR							
1 ^η	63,9	7,8	0,2	0,025	29,7	0,8	0,3
2 ^η	61,5	7,9	0,2	0,015	32,1	1,3	0,1
3 ^η	63,5	6,5	0,3	0,014	28,0	0,6	0,1
4 ^η	65,6	6,5	0,3	0,011	28,0	0,6	0,1
Μέσος Όρος	63,6	7,2	0,3	0,016	29,5	0,8	
3-WPR							
1 ^η	62,7	6,8	0,2	0,012	30,4	0,6	0,6
2 ^η	61,0	6,7	0,3	0,016	29,3	0,7	1,5
3 ^η	63,2	6,8	0,3	0,004	31,8	1,5	0,5
4 ^η	61,6	6,9	0,3	0,014	29,2	1,6	1,0
Μέσος Όρος	62,1	6,8	0,3	0,011	30,2	1,1	
4-WPR							
1 ^η	60,3	6,7	0,3	0,023	31,1	1,9	1,7
2 ^η	59,4	6,8	0,2	0,012	30,1	1,6	2,1
3 ^η	60,4	6,5	0,3	0,016	32,8	1,9	4,5
4 ^η	60,9	6,7	0,2	0,004	31,4	2,4	2,1
Μέσος Όρος	60,3	6,7	0,3	0,013	31,4	1,9	
5-WPR							
1 ^η	65,0	7,1	0,2	0,011	34,2	2,2	0,2
2 ^η	59,3	7,5	0,2	0,01	33,0	1,8	0,1
3 ^η	60,9	6,8	0,3	0,008	34,6	1,8	0,1
4 ^η	55,9	6,7	0,3	0,009	34,2	1,7	0,2
Μέσος Όρος	60,3	7,0	0,3	0,009	34,0	1,8	

Πίν. 3 Στοιχειακή Ανάλυση και Προσδιορισμός Τέφρας Δειγμάτων Βιοαργού ανά Κύκλο Πειραμάτων

(* Υπολογισμός μέσω διαφοράς σε συνολικό ποσοστό 100 %)

Η ανάλυση (AshAnalysis) τέφρας πραγματοποιήθηκε σε δείγματα βιοαργού βάρους περίπου 3 gr και έγινε και αυτή εις διπλούν. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε προ ζυγισμένες πυρίμαχες κάψες και αφού ζυγίστηκαν, ξανά τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους

550 °C για μια ώρα. Μετά το πέρας της 1 ώρας γίνεται και μια τελευταία ζύγιση για να προσδιορισθεί μέσω διαφοράς η μάζα της τέφρας στο κάθε δείγμα. Τόσο στη στοιχειακή ανάλυση όσο και στον προσδιορισμό τέφρας οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν οπότε στον πίνακα 3 ως τιμή παρουσιάζεται ο μέσος όρος από την ανάλυση δύο δειγμάτων. Από τα δεδομένα στον πίνακα 3 φαίνεται ότι η περιεκτικότητα του βιοαργού σε οξυγόνο και τέφρα αυξάνεται με την ανακυκλοφορία της υδατικής φάσης. Οι δύο μεγαλύτερες ενδείξεις και για τις δύο παραπάνω παραμέτρους παρατηρούνται στην τέταρτη και πέμπτη ανακύκλωση. Οι παρατηρήσεις αυτές συμβαδίζουν με αντίστοιχες που έχουν γίνει σε σχετικά επιστημονικά άρθρα. Ωστόσο αξίζει να αναφερθεί ότι στην υπάρχουσα επιστημονική βιβλιογραφία υπάρχουν αναφορές για ανακυκλοφορία της υδατικής φάσης στην υδροθερμική ρευστοποίηση μόνο για ασυνεχείς διεργασίες ενώ στη συγκεκριμένη διπλωματική η ανακύκλωση της υδατικής φάσης στην υδροθερμικής επεξεργασία πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας. Οι αυξήσεις αυτές υποβαθμίζουν σημαντικά την ποιότητα του προϊόντος. Επιπλέον τα υψηλά ποσοστά του οξυγόνου καθιστούν την μετέπειτα διεργασία αναβάθμισης του βιοαργού δυσκολότερη και πιο ακριβή και η αύξηση στο περιεχόμενο τέφρας υποβαθμίζει σημαντικά την ανώτατη θερμογόνο δύναμη του προϊόντος. Αντίθετα οι κατά βάρος περιεκτικότητες σε άνθρακα (**Cwt.%**), σε υδρογόνο (**H wt.%**), άζωτο (**N wt.%**) και θείο (**Swt.%**) δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτες μεταβολές συναρτήσει της ανακυκλοφορίας της υδατικής φάσης της διεργασίας. Η ανώτατη θερμογόνος δύναμη (HHV) των δειγμάτων υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξ. (II) :

$$HHV = 0,3491*(C \text{ wt. \%})+1,1783*(H \text{ wt. \%})+0,1005*(S \text{ wt. \%})-0,1034*(O \text{ wt. \%})-0,0151*(N \text{ wt. \%})-0,0211*(Ash \text{ wt. \%}) \quad \text{(II)} \quad [52]$$

Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή η ανώτατη θερμογόνος δύναμη υπολογίζεται με βάση τη στοιχειακή σύσταση και το περιεχόμενο σε τέφρα (AshContent) των δειγμάτων και έχει ένα συνολικό απόλυτο σφάλμα 1.45 %. Η τιμή της ανώτατης θερμογόνου δύναμης του βιοαργού είναι ιδιαίτερα σημαντική παράμετρος για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο καθώς ένα προϊόν με χαμηλή θερμογόνο ισχύ θα έχει πολύ χαμηλή αξία και πολύ περιορισμένο εύρος εφαρμογών. Ένα βιοαργό προϊόν με ανώτατη θερμογόνο δύναμη τουλάχιστον 30 MJ/Kg θεωρείται ικανοποιητικό. Οι παραπάνω στοιχειακές συστάσεις αναφέρονται σε ξηρή βάση περιεχομένου, οπότε για τον υπολογισμό της ανώτατης θερμογόνου δύναμης θα πρέπει να επαναυπολογισθεί η στοιχειακή σύσταση των δειγμάτων σε ξηρά βάση (Drybase). Η σύσταση ενός στοιχείου υπό ξηρή βάση υπολογίζεται με βάση την παρακάτω εξ. (IA) :

$$\text{Συγκέντρωση σε Ξηρή Βάση} = \text{Συγκέντρωση ως έχει} \times \frac{100}{100 - \text{Ποσοστό Υγρασίας}} \quad \text{(IA)}$$

Επομένως αφού προσδιορίστηκε η υγρασία των δειγμάτων είναι εφικτό να υπολογισθεί η στοιχειακή σύσταση των δειγμάτων σε ξηρή βάση της παραπάνω εξίσωσης. Η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων σε ξηρή βάση καθώς και η τιμή της ανώτατης θερμογόνου δύναμης για κάθε και κάθε κύκλο ανακυκλοφορίας της υδατικής φάσης παρουσιάζονται αναλυτικά στο παρακάτω πίνακα.

<i>Δείγμα / Στοιχειακή Ανάλυση (wt. %) [db.]</i>	<i>C % [db.]</i>	<i>H % [db.]</i>	<i>N % [db.]</i>	<i>S %[db.]</i>	<i>O* %[db.]</i>	<i>Ash %[db.]</i>	<i>Moisture Content %</i>	<i>HHV (MJ /Kg)</i>
Base								
<i>1^ο</i>	72,5	6,2	0,3	0,016	20,5	0,5	15,1	30,5
<i>2^ο</i>	79,9	6,6	0,2	0,006	11,3	1,9	18,5	34,4
<i>3^ο</i>	78,9	6,8	0,3	0,001	12,4	1,4	11,5	34,4
<i>4^ο</i>	76,3	6,7	0,2	0,002	13,3	3,3	15,1	33,1
<u>Μέσος Όρος</u>	76,9	6,6	0,2	0,007	14,4	1,8	15,1	33,1
1-WPR								
<i>1^ο</i>	75,3	5,5	0,3	0,011	18,3	0,6	15,8	30,6
<i>2^ο</i>	75,4	5,2	0,2	0,318	18,2	0,6	16,7	29,9
<i>3^ο</i>	72,8	5,6	0,3	0,098	20,7	0,3	16,3	32,7
<i>4^ο</i>	74,1	7,3	0,2	0,144	16,8	1,2	15,5	31,9
<u>Μέσος Όρος</u>	74,4	5,9	0,3	0,14	18,5	0,7	16,1	31,3
2-WPR								
<i>1^ο</i>	75,4	5,2	0,2	0,318	18,2	1,2	15,5	30,9
<i>2^ο</i>	72,8	5,6	0,3	0,098	20,7	0,7	16,6	29,9
<i>3^ο</i>	74,1	7,3	0,3	0,144	16,8	1,1	16,4	32,7
<i>4^ο</i>	77,4	5,6	0,4	0,035	15,8	0,7	16,8	31,9
<u>Μέσος Όρος</u>	74,9	5,9	0,3	0,15	17,9	0,9	16,4	31,3
3-WPR								
<i>1^ο</i>	74,3	5,8	0,3	0,024	18,6	0,7	16,8	30,9
<i>2^ο</i>	73,9	6,1	0,3	0,014	17,7	1,8	15,6	31,1
<i>3^ο</i>	66,5	6,3	0,3	0,253	25,4	0,7	19,7	32,7
<i>4^ο</i>	65,7	8,3	0,3	0,056	25,3	1,2	15,5	30,0
<u>Μέσος Όρος</u>	70,1	6,6	0,3	0,087	21,8	1,1	16,9	31,2
4-WPR								
<i>1^ο</i>	70,8	8,2	0,3	0,032	20,5	1,7	20,4	32,3
<i>2^ο</i>	71,8	8,0	0,3	0,016	19,3	2,5	15,5	32,4
<i>3^ο</i>	71,9	8,1	0,4	0,011	19,7	5,4	18,5	32,5
<i>4^ο</i>	78,1	6,3	0,3	0,017	12,4	2,5	19,7	33,3
<u>Μέσος Όρος</u>	73,2	7,7	0,3	0,002	18,0	3,1	18,5	32,6
5-WPR								
<i>1^ο</i>	78,1	6,3	0,3	0,016	12,4	2,5	20,4	33,3
<i>2^ο</i>	71,7	6,8	0,3	0,512	19,6	2,1	18,5	30,9
<i>3^ο</i>	69,9	8,3	0,4	0,060	22,1	1,6	18,6	31,9
<i>4^ο</i>	71,1	7,9	0,4	0,081	20,3	2,6	18,5	32,0
<u>Μέσος Όρος</u>	72,7	7,3	0,3	0,17	18,6	2,2	18,9	32,0

Πίν 4. Στοιχειακή Ανάλυση και Προσδιορισμός Τέφρας Δειγμάτων Βιοαργού ανά Κύκλο Πειραμάτων σε Ξηρή Βάση

(* Υπολογισμός μέσω διαφοράς σε συνολικό ποσοστό 100 %)

Σε αυτόν τον πίνακα φαίνεται πιο ξεκάθαρα ότι οι αυξήσεις στην περιεκτικότητα του βιοαργού σε τέφρα και οξυγόνο προκαλούν μειώσεις στην ανώτατη θερμογόνο ισχύ του βιοκαυσίμου. Στο αρχικό πείραμα που υπάρχει φρέσκια υδατική φάση παράγεται το βιοαργό με την υψηλότερη θερμογόνο δύναμη που είναι 33,12 MJ/Kg και τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Οι δύο αυτοί παράγοντες αποτελούν κρίσιμες παραμέτρους που καθορίζουν την ποιότητα ενός καυσίμου. Στη στοιχειακή ανάλυση που παρουσιάζεται στον πίνακα 4 τα ποσοστά του βιοαργού σε υδρογόνο και οξυγόνο σε ξηρή βάση δεν υπολογίστηκαν κατευθείαν από τα ποσοστά του πίνακα 3 που λήφθηκαν χωρίς επεξεργασία από τον αναλυτή με χρήση της εξίσωσης υπολογισμού της ξηρής βάσης, αλλά είναι αυτά που διορθώθηκαν και επαναυπολογίστηκαν με βάση το ποσοστό υγρασίας του κάθε δείγματος. Ο επαναυπολογισμός αυτός έγινε χωριστά για το υδρογόνο και το οξυγόνο με βάση το μοριακό τους βάρος και χρησιμοποιήθηκαν οι δύο παρακάτω εξισώσεις :

$$\text{Διορθωμένο Ποσοστό Υδρογόνου \%} = \text{Αρχικό Ποσοστό\%} - (2 \times \text{Ποσοστό Υγρασίας\%}/18) \text{ (IE)}$$

$$\text{Διορθωμένο Ποσοστό Οξυγόνου \%} = \text{Αρχικό Ποσοστό\%} - (16 \times \text{Ποσοστό Υγρασίας\%}/18) \text{ (IZ)}$$

Ουσιαστικά με τις δύο παραπάνω εξισώσεις αφαιρείται από τα ποσοστά υδρογόνου και οξυγόνου του βιοαργού τα αντίστοιχα ποσοστά που περιέχονται στο νερό. Τα διορθωμένα ποσοστά υπολογίστηκαν σε κάθε δείγμα και για κάθε κύκλο πειραμάτων και χρησιμοποιήθηκαν αυτά για να υπολογισθούν τα αντίστοιχα ποσοστά σε ξηρή βάση. Τα διορθωμένα ποσοστά παρουσιάζονται αναλυτικά στους δύο παρακάτω πίνακες.

<i>H₂Water Corrected / Δείγμα</i>	<i>Base</i>	<i>1-WPR</i>	<i>2-WPR</i>	<i>3-WPR</i>	<i>4-WPR</i>	<i>5 WPR</i>
<i>1^o</i>	5,3	4,7	4,3	4,9	6,9	5,0
<i>2^o</i>	5,4	4,3	4,7	5,1	6,8	6,8
<i>3^o</i>	6,1	4,7	6,2	4,6	6,6	6,8
<i>4^o</i>	5,7	6,2	4,6	5,3	5,0	6,4
<i>Συνολική</i>	5,6	4,9	4,9	5,0	6,3	6,2

Πίν 5. Στοιχειακό Ποσοστό Υδρογόνου Διορθωμένο ως Προς την Υγρασία των Δειγμάτων

Και ο αντίστοιχος πίνακας για το διορθωμένο ποσοστό οξυγόνου στα δείγματα βιοαργού προϊόντος για κάθε κύκλο πειραμάτων.

<i>O₂Water Corrected / Δείγμα</i>	<i>Base</i>	<i>1-WPR</i>	<i>2-WPR</i>	<i>3-WPR</i>	<i>4-WPR</i>	<i>5 WPR</i>
<i>1^o</i>	17,4	15,4	15,1	15,5	17,3	10,1
<i>2^o</i>	9,2	15,1	17,4	14,9	16,3	15,9
<i>3^o</i>	11,0	17,4	14,2	21,4	16,1	18,0
<i>4^o</i>	11,3	14,2	13,1	13,2	10,1	16,5
<i>Συνολική</i>	12,2	15,5	15,0	16,2	14,9	15,2

Πίν 6. Στοιχειακό Ποσοστό Οξυγόνου Διορθωμένο ως Προς την Υγρασία των Δειγμάτων

Η περιεκτικότητα σε οξυγόνο στο βιοντίζελ είναι από 10 μέχρι 12 % ενώ στα συμβατικά καύσιμα, όπως το ντίζελ κίνησης, είναι ακόμη χαμηλότερη. Η αύξηση των οξυγονούχων στα συμβατικά καύσιμα έχει ως αποτέλεσμα πιο πλήρεις καύσεις και άρα μειώνει σημαντικά τις εκπομπές ρύπων [66].

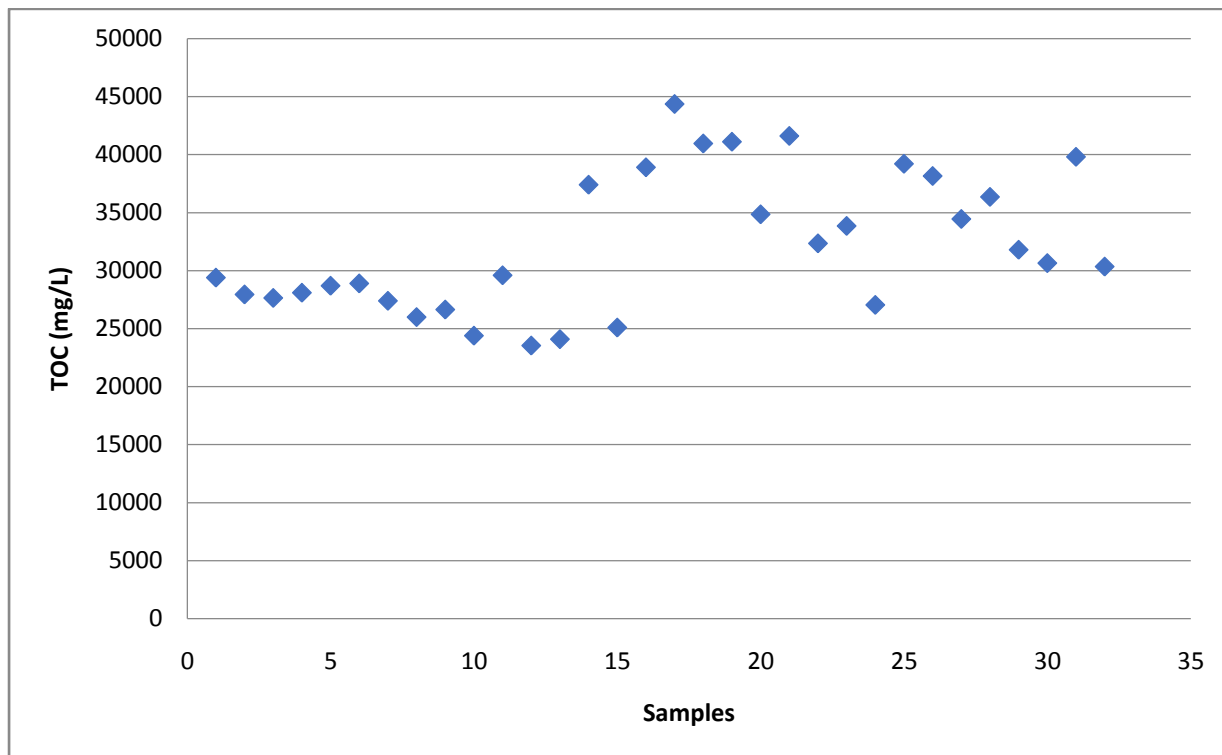
4.1.4 Ανάλυση της Υδατικής Φάσης της Διεργασίας

Το υγρό που χρησιμοποιήθηκε για ανακυκλοφορία στα πειράματα στη διεργασία προέρχεται από το διαχωρισμό φάσεων, του βιοαργού και της υδατικής φάσης. Οπότε δεν είναι μια απλή ανακύκλωση αλλά επιπλέον ένα είδος πρόσθετου που επηρεάζει τις χημικές αντιδράσεις και κατά συνέπεια τη μετατροπή της βιομάζας. Κατά την διάρκεια και των έξι κύκλων των πειραμάτων παράχθηκε γύρω στα 350 L υδατικής φάσης. Σε κάθε πείραμα συλλέγονται δείγματα που περιέχουν δύο φάσεις το βιοαργό προϊόν και την υδατική φάση. Η υδατική φάση αφού διαχωρισθεί με τη μέθοδο που έχει περιγράψει παραπάνω συλλέγεται σε πλαστικά φιαλίδια και αποθηκεύεται στους 5 °C. Η υδατική φάση της διεργασίας έχει ένα ελαφρύ σκούρο καφέ χρώμα το οποίο δεν παρουσίασε αλλαγές στον χρωματισμό συναρτήσει της ανακύκλωσης του στη διεργασία. Τα δείγματα της υδατικής φάσης αναλύθηκαν ως προς το περιεχόμενο τους σε ολικό οργανικό άνθρακα (TOC). Η υδατική φάση εμπεριέχει κυρίως χαμηλού μοριακού βάρους οργανικά οξέα και αλκοόλες, πολυόλες και λιγότερες φαινολικές ενώσεις [67]. Επίσης μπορεί να περιέχει μικρές ποσότητες σακχάρων όπως η D-ριβόζη. Τα σάκχαρα προέρχονται από την υδρόλυση και αφυδάτωση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης που είναι συστατικά της βιομάζας και θεωρούνται ενδιάμεσα προϊόντα της διεργασίας. Έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία οργανικών ενώσεων στην υδατική φάση ενισχύει τον ρυθμό αποσύνθεσης της φρουκτόζης και της γλυκόζης, που είναι ενδιάμεσα συστατικά από υδροθερμική ρευστοποίηση λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας [68]. Επομένως μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η παρουσία αυτών των ενώσεων διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις αντιδράσεις μετατροπής και στη χημεία της διεργασίας κατά τη διαδικασία της ανακυκλοφορίας της υδατικής φάσης στη μονάδα υδροθερμικής επεξεργασίας. Μέσα από τις αναλύσεις διαπιστώθηκε ότι σημαντικό κομμάτι του άνθρακα που περιέχει η τροφοδοσία, περίπου 50 % της βιομάζας που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα, περνά στην υδατική φάση της διεργασίας. Άρα με την ανακυκλοφορία της υδατικής φάσης στη μονάδα δίνεται η δυνατότητα για αξιοποίηση της ποσότητας αυτής οργανικού άνθρακα και τη μετατροπή ενός ποσοστού του σε βιοαργό προϊόν αυξάνοντας έτσι την απόδοση της μονάδας. Οι αναλύσεις οργανικού άνθρακα που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα έδειξαν ότι το ποσοστό οργανικού άνθρακα της υδατικής φάσης της διεργασίας αυξάνεται συναρτήσει της φοράς της ανακύκλωσης της υδατικής φάσης στη μονάδα. Τα δείγματα για να αναλυθούν διαλύθηκαν σε συγκεκριμένα ποσοστά σε νερό. Τα ποσοστά ολικού οργανικού άνθρακα της υδατικής φάσης της διεργασίας παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα.

<i>Δείγμα / Total Organic Carbon (TOC)</i> (mg/l)	<i>Dry Matter</i> %	<i>TOC</i> (Experimental) (mg/l)	<i>Dilution</i>	<i>TOC</i> (Actual) (mg/l)
Base				
1 ^ο	16	588	50 (:) 1	29400
2 ^ο	16,5	559	50 (:) 1	27950
3 ^ο	16,2	553	50 (:) 1	27650
4 ^ο	15,8	562	50 (:) 1	28100
<u>Μέσος Όρος</u>	16,12	565,5		28275
1-WPR				
1 ^ο	16,8	578	50 (:) 1	28900
2 ^ο	17,3	592	50 (:) 1	29600
3 ^ο	17,00	613	50 (:) 1	30650
4 ^ο	17,1	620	50 (:) 1	31000
<u>Μέσος Όρος</u>	17,05	600		30037,5
2-WPR				
1 ^ο	17,1	748	50 (:) 1	37400
2 ^ο	17,00	502	50 (:) 1	25100
3 ^ο	16,7	563	50 (:) 1	28150
4 ^ο	17,3	611	50 (:) 1	30550
<u>Μέσος Όρος</u>	17,00	606		30300
3-WPR				
1 ^ο	21,00	607	50 (:) 1	30350
2 ^ο	20,8	819	50 (:) 1	40950
3 ^ο	21,2	822	50 (:) 1	41100
4 ^ο	20,1	587	50 (:) 1	29350
<u>Μέσος Όρος</u>	20,8	708		35400
4-WPR				
1 ^ο	20,00	697	50 (:) 1	34850
2 ^ο	21,00	832	50 (:) 1	41600
3 ^ο	21,00	647	50 (:) 1	32350
4 ^ο	20,00	813	50 (:) 1	40650
<u>Μέσος Όρος</u>	20,5	747		37350
5-WPR				
1 ^ο	20,1	796	50 (:) 1	39800
2 ^ο	19,00	727	50 (:) 1	36350
3 ^ο	18,8	803	50 (:) 1	40150
4 ^ο	19,3	681	50 (:) 1	34050
<u>Μέσος Όρος</u>	19,3	752		37600

Πίν 7. Ποσοστό Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) Δειγμάτων ανά Κύκλο Πειραμάτων

Η μεγαλύτερη αύξηση στο δείκτη TOC σημειώθηκε από τη δεύτερη στην τρίτη ανακυκλοφορία της υδατικής φάσης και ήταν περίπου 100 mg/L. Η αύξηση αυτή πιθανόν να οφείλεται και στην αύξηση κατά 3 % του ξηρού περιεχομένου βιομάζας του πολτού τροφοδοσίας. Μια εικόνα για τις τιμές του ολικού οργανικού άνθρακα συναρτήσει των δειγμάτων δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 2 . TOC (mg/L) Συναρτήσει Όλων των Δειγμάτων

4.1.5 Υπολογισμοί Ενεργειακής Αποδοτικότητας της Μονάδας

Η μονάδα υδροθερμικής επεξεργασίας διαθέτει εναλλάκτη θερμότητας για καλύτερη αξιοποίηση της διαθέσιμης ενέργειας και υπάρχουν δεδομένα για την ενέργεια που προσφέρεται στο σύστημα σε κάθε κύκλο λειτουργίας, δεδομένα από την επεξεργασία των οποίων βγαίνουν χρήσιμα συμπεράσματα για την λειτουργία της διάταξης. Αφού πραγματοποιήθηκαν 6 κύκλοι πειραματικών διαδικασιών επιλέχθηκε ο πειραματικός κύκλος όπου η μονάδα λειτούργησε καλύτερα και με τα λιγότερα προβλήματα και με βάση τον οποίον θα πραγματοποιηθούν οι ενεργειακοί υπολογισμοί για τη μονάδα. Αυτός ήταν ο πέμπτος κύκλος πειραμάτων ή η τέταρτη ανακύκλωση της υδατικής φάσης. Η ανάκτηση θερμότητας (**HeatRecovery**) από τον εναλλάκτη θερμότητας υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση (**IH**) λαμβάνοντας υπόψιν την θερμοκρασία εντός του αντιδραστήρα ($T_{reactor}$) και την θερμοκρασία της ροής τροφοδοσίας στην έξοδο του εναλλάκτη θερμότητας (T_{HEX}) λίγο πριν την είσοδο της στον θερμαντήρα.

$$HR = \frac{T_{HEX}}{T_{reactor}} \times 100 \quad (IH)$$

Ο συντελεστής θερμικής αποτελεσματικότητας (n_{th}) υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση **(IΘ)** και λαμβάνοντας υπόψιν το ενεργειακόπεριεχόμενο του βιοαργού προϊόντος ($Q_{bio-crude}$) και το ενεργειακό περιεχόμενο της βιομάζας τροφοδοσίας ($Q_{feedstock}$) σε όρους ως προς την ανώτατη θερμογόνο δύναμη (HHV).

$$n_{th} = \frac{Q_{bio-crude} (KW)}{Q_{feedstock} (KW)} \times 100 \quad (I\Theta)$$

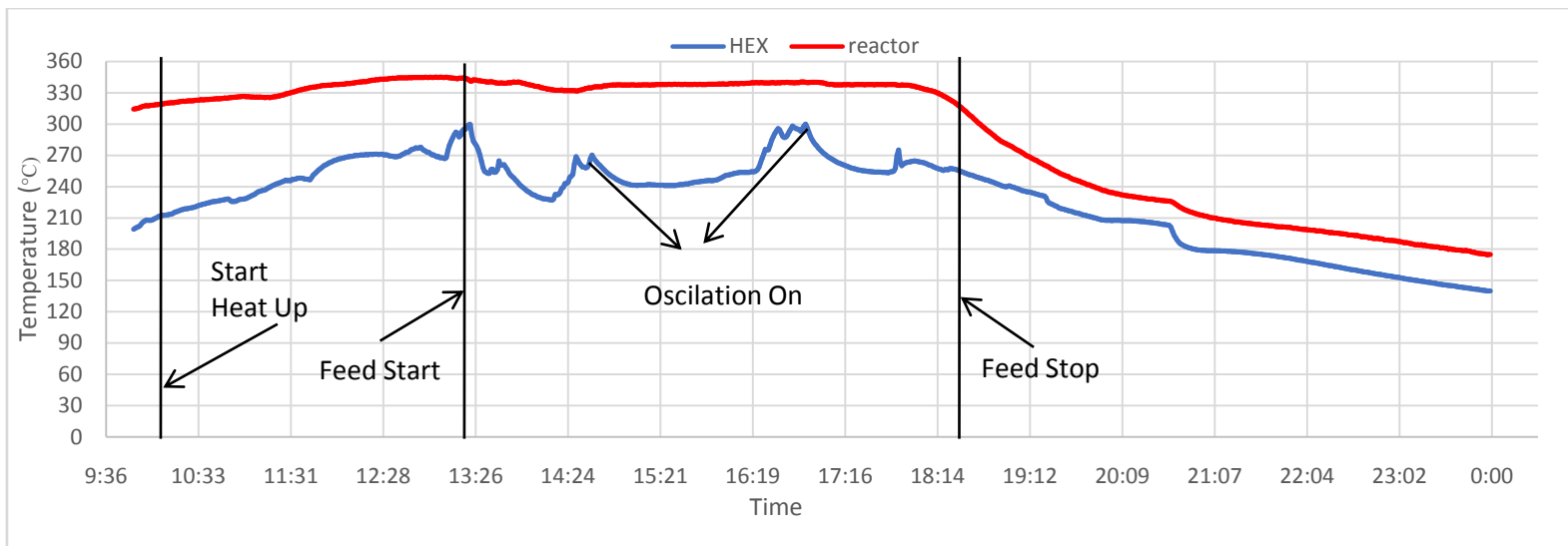
Η ολική ενεργειακή αποδοτικότητα του συστήματος (n_{tot}) υπολογίστηκε, με την ίδια διαδικασία όπως πριν, σύμφωνα με την εξίσωση **(II)** και λαμβάνοντας υπόψιν το ενεργειακόπεριεχόμενο του βιοαργού προϊόντος ($Q_{bio-crude}$), το ενεργειακό περιεχόμενο της βιομάζας τροφοδοσίας ($Q_{feedstock}$) και η ηλεκτρική ενέργεια (P_{el}) που καταναλώνεται από τις βασικές μονάδες της διάταξης, δηλαδή τον θερμαντήρα, τον αντιδραστήρα και την αντλία τροφοδοσίας.

$$n_{tot} = \frac{Q_{bio-crude} (KW)}{Q_{feedstock} + P_{el} (KW)} \times 100 \quad (II)$$

Τελικά ο δείκτης EROI (EnergyReturnOnInvestment) [69] υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση **(IK)** λαμβάνοντας πάλι υπόψιν την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας μόνο σε κύριες μονάδες της διάταξης, παραλείποντας έτσι μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις του συστήματος, όπως και την ενέργεια που καταναλώθηκε για την επεξεργασία της βιομάζας ή τη μεταφορά της. Ουσιαστικά ο δείκτης αυτός αντιπροσωπεύει ένα κλάσμα με αριθμητή εξαγωγή ενέργεια από το σύστημα και παρονομαστή την εισαγωγή ενέργεια σε αυτήν.

$$EROI = \frac{Q_{bio-crude} (KW)}{P_{el} (KW)} \times 100 \quad (IK)$$

Για να διαπιστωθεί η αποδοτικότητα του σχεδιασμού του αντιδραστήρα και του εναλλάκτη θερμότητας το θερμοκρασιακό προφίλ εντός του αντιδραστήρα και στην έξοδο του εναλλάκτη αναλύεται. Το θερμοκρασιακό προφίλ για τη συγκεκριμένη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα μαζί με πληροφορίες για την αρχή και το τέλος της εισαγωγής τροφοδοσίας στη μονάδα και τη κατανάλωση ενέργεια στον θερμαντήρα απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα.



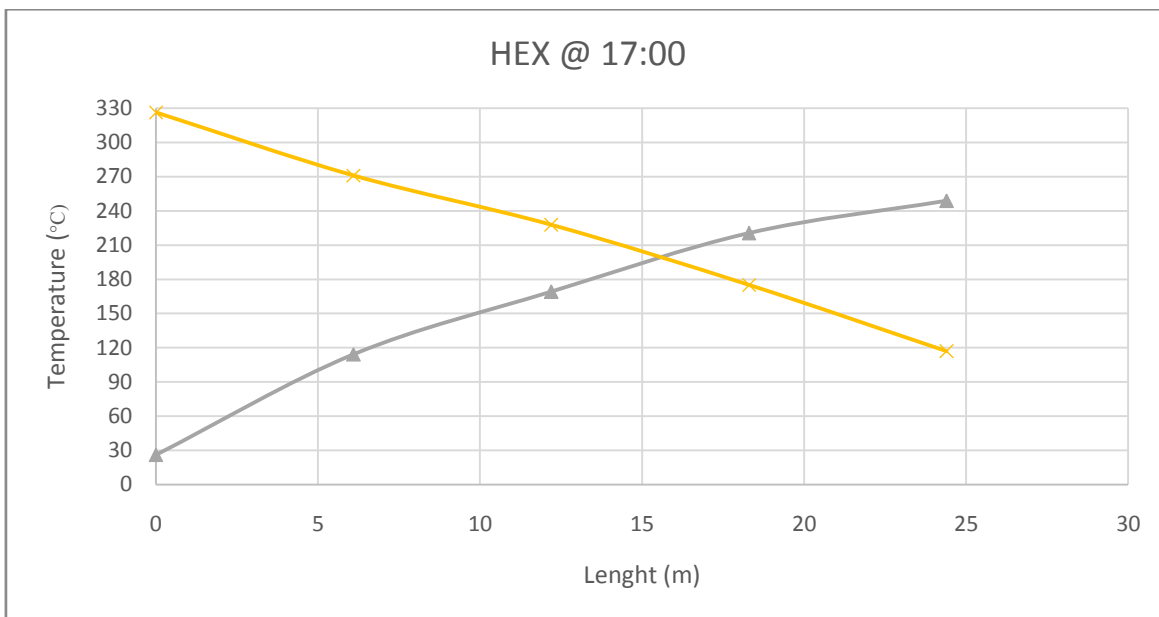
Διάγραμμα 3 . Θερμοκρασιακό Προφίλ στην Έξοδο του Εναλλάκτη και Εντός του Αντιδραστήρα κατά τη Διάρκεια της Διεργασίας

Η θερμοκρασία στην έξοδο του εναλλάκτη αυξάνεται συνεχώς μέχρι το τέλος της τροφοδοσίας δίχως να σταθεροποιείται σε κάποια τιμή και παρουσιάζει τις μέγιστες τιμές όταν το σύστημα ταλάντωσης της τροφοδοσίας ενεργοποιείται. Για τεχνικούς λόγους δεν ήταν εφικτό το σύστημα να είναι ενεργοποιημένο καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας. Το φαινόμενο αυτό είχε άμεση επίδραση στην ανάκτηση θερμότητας. Η ανάκτηση θερμότητας (HR) κατά την λειτουργία της μονάδας απεικονίζεται στον παρακάτω πίνακα.

<i>Time</i>	<i>T_{HEX} (°C)</i>	<i>T_{Reactor} (°C)</i>	<i>HR (%)</i>
<i>10:00-11:00</i>	219,4	313,0	68,10
<i>11:00-12:00</i>	245,5	316,4	74,2
<i>12:00-13:00</i>	271,1	319,6	79,1
<i>13:00-14:00</i>	266,0	326,6	77,8
<i>14:00-15:00</i>	246,3	321,9	73,5
<i>15:00-16:00</i>	242,9	326,9	71,9
<i>16:00-17:00</i>	273,9	319,5	80,6
<i>17:00-18:00</i>	260,6	325,4	77,1
<i>18:00-19:00</i>	252,5	308,1	81,0
<i>19:00-20:00</i>	222,5	257,9	87,2
<i>Average</i>	250,1	313,5	77,1

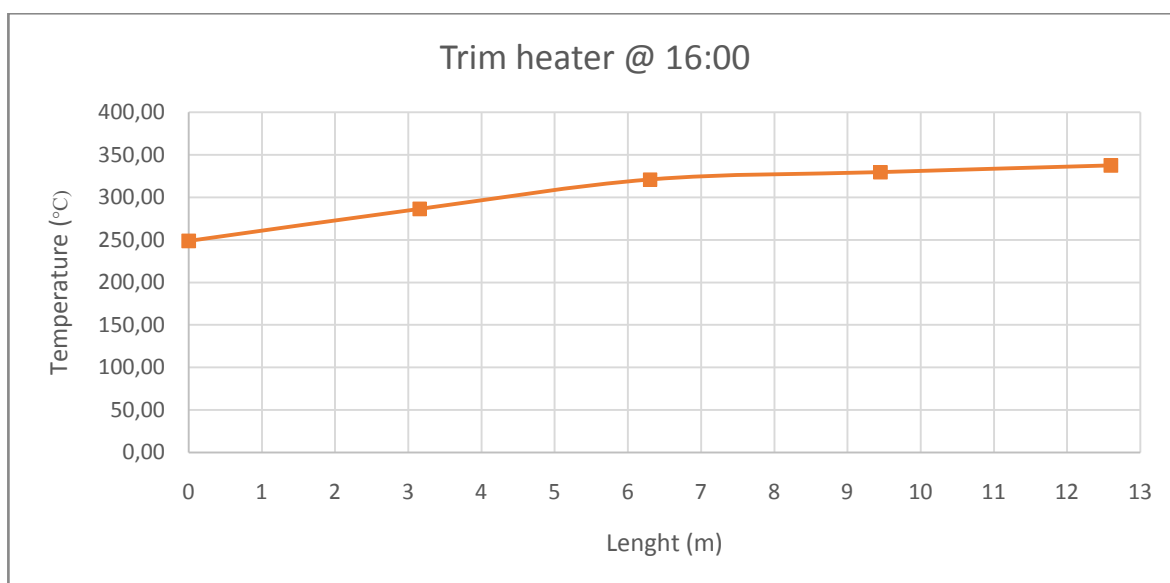
Πίν 8. Ανάκτηση Θερμότητας (HR) στον Εναλλάκτη Θερμότητας κατά τη Διάρκεια Λειτουργίας της Μονάδας

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα η ανάκτηση θερμότητας για πολτούς λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας με υψηλό ξηρό περιεχόμενο είναι χαμηλότερη απο 70% στην αρχή της τροφοδοσίας στη μονάδα και αυξάνεται σταθερά για να φτάσει μέχρι το τέλος λειτουργίας της διάταξης να προσεγγίζει το 80%. Στη συνέχεια ακολουθούν τρία διαγράμματα που απεικονίζουν το θερμοκρασιακό προφίλ σε μια συγκεκριμένη ώρα κατά μήκος των αυλών και κατά την φορά ροής της τροφοδοσίας στον εναλλάκτη θερμότητας στο ψυχρό και στο θερμό κομμάτι, στον θερμοαντήρα και στον αντιδραστήρα.

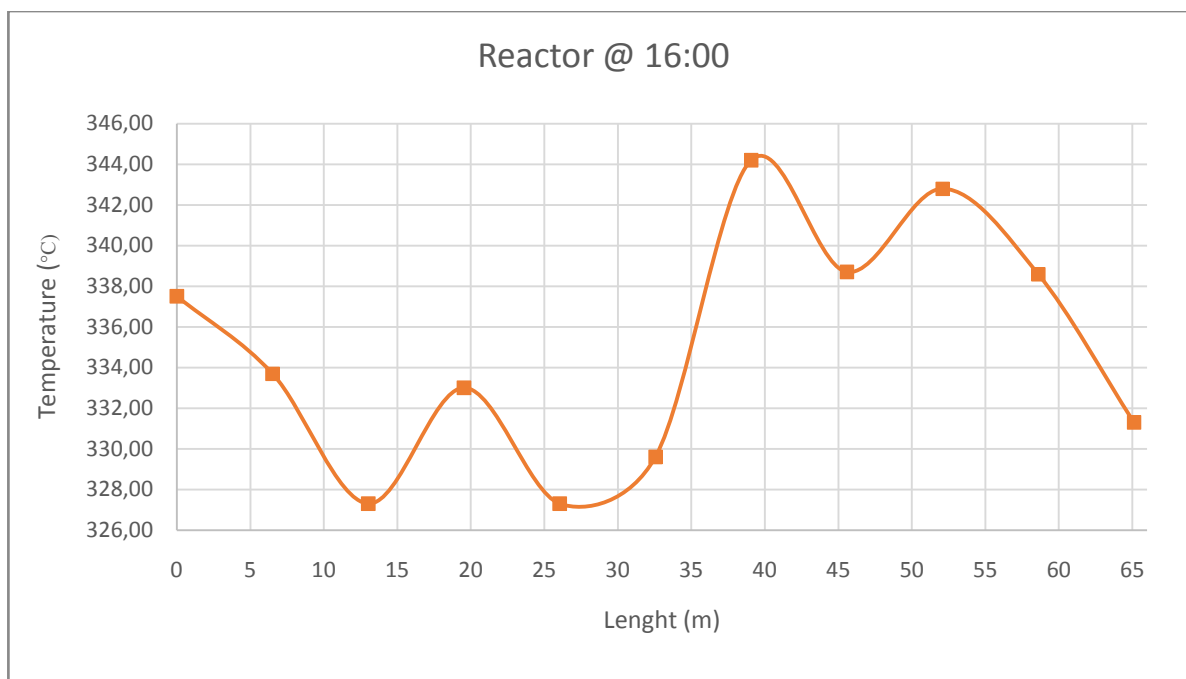


Διάγραμμα 4. Θερμοκρασιακό Προφίλ κατά Μήκος των Αυλών του Συστήματος εντός του Εναλλάκτη Θερμότητας

Μώβ (Ροή επιστροφής απο τον Αντιδραστήρα) - Πράσινο (Ροή Τροφοδοσίας)



Διάγραμμα 5. Θερμοκρασιακό Προφίλ κατά Μήκος των Αυλών του Συστήματος εντός του Θερμαντήρα



Διάγραμμα 6. Θερμοκρασιακό Προφίλ κατά Μήκος των Αυλών του Συστήματος εντός του Αντιδραστήρα

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα η τροφοδοσία στην είσοδο του εναλλάκτη έχει θερμοκρασία 30 °C και στην έξοδο 240 °C, αρά υπάρχει αποτελεσματική εναλλαγή θερμότητας και η τροφοδοσία θερμαίνεται επαρκώς στον εναλλάκτη. Ενώ η ροή επιστροφής από τον εναλλάκτη θερμότητας μειώνεται από τους 330 °C στους 120 °C, δίχως αυτή η θερμοκρασία να είναι αρκετά χαμηλή για να εξέλθει από το σύστημα και ακολουθεί η ψύξη του ρεύματος των προϊόντων μέχρι τους 70 °C. Η θερμοκρασία εντός του θερμαντήρα διατηρείται σταθερή και μετά την μέση προσεγγίζει σταθερά τους 350 °C. Η θερμοκρασία εντός και κατά μήκος του αντιδραστήρα παρουσιάζει μεταβολές χωρίς όμως να πέφτει κάτω από τους 325 °C και με μέγιστη τιμή τους 345 °C. Πιο συγκεκριμένα μετά τη μέση της διαδρομής στον αντιδραστήρα η θερμοκρασία αυξάνεται απότομα κατά 15 °C και διατηρείται σε αυτή την τιμή για τα επόμενα 20 μέτρα. Για τη συγκεκριμένη ώρα που σχεδιάστηκαν τα τρία παραπάνω διαγράμματα η εναλλαγή θερμότητας φτάνει το 80 % και επομένως όπως είναι λογικό η κατανάλωση ενέργειας στον θερμαντήρα μειώνεται. Μεγαλύτερες χρονικά λειτουργίες της μονάδας έχει παρατηρηθεί ότι οδηγούν σε περαιτέρω αύξηση της ανάκτησης ενέργεια από τον εναλλάκτη θερμότητας σε τιμές πάνω από 80 %, οδηγώντας με αυτόν τον τρόπο σε περαιτέρω μείωση στην κατανάλωση ενέργεια στον θερμαντήρα [70]. Στη συνέχεια λαμβάνοντας υπόψιν συγκεκριμένα δεδομένα της διεργασίας και τις εξισώσεις (IΘ), (II) και (IK) πραγματοποιούνται οι αντίστοιχοι υπολογισμοί.

Flow Rate (L/Hr)	99	Bio-crude Produced (Kg)	8,5	Feedstock Consumed (kg)	19,8	Energy Consumed in Trim Heater (kW)	8,1
Dry Matter (%)	0,2	HHV of Bio-crude (MJ/kg)	30,6	HHV of Pine (dry) (MJ/kg)	31,3	Energy Consumed in Reactor (kW)	2
Duration (Hr)	1	Energy in Bio-crude (MJ)	259,4	Energy in Pine (MJ)	619,7	Energy Consumed in Feed Pump (kW)	1,3
Bio-crude yield (%)	0,4281	Energy in Bio-crude (W)	72049,2	Energy in Pine (W)	172150	Total (P_{el}) (kW)	11,4
		Energy in Bio-crude (kW)	72,1	Energy in Pine (kW)	172,1		

Πίν 9. Ενεργειακά Δεδομένα και Υπολογισμοί στη Διάταξη

Οι δείκτες που υπολογίζονται στον παρακάτω πίνακα τόσο και τα δεδομένα στον παραπάνω πίνακα υπολογίζονται για κάθε ώρα λειτουργίας χωριστά αφού υπάρχουν και τα αντίστοιχα δεδομένα. Οι συγκεκριμένοι υπολογισμοί που παρουσιάζονται έχουν υπολογισθεί μια ώρα περίπου πριν το τέλος εισαγωγής τροφοδοσίας στη μονάδα αφού όπως αναφέρθηκε πιο πάνω όσο περισσότερο λειτουργεί η μονάδα τόσο η εναλλαγή θερμότητας όσο και η απόδοση σε βιοαργό προϊόν δείχνουν αυξητικές τάσεις. Επομένως το σημείο αυτό θεωρείται το καταλληλότερο για να πραγματοποιηθούν οι σχετικοί υπολογισμοί.

Thermal efficiency η_{th}	41,8	EROI -Energy Balance	
Total efficiency η_{tot}	39,2		6,3

Πίν 10. Ενεργειακοί Δείκτες της Διάταξη

Οι τιμές των δύο πρώτων δεικτών θεωρούνται ικανοποιητικές για μια πιλοτική μονάδα λειτουργίας ωστόσο στην περίπτωση που η μονάδα επεκταθεί σε βιομηχανική κλίμακα χρειάζεται να πραγματοποιηθούν η απαραίτητη έρευνα και οι αντίστοιχες ενέργειες για να βελτιωθούν οι δείκτες αυτοί. Ο δείκτης ανταποδοτικότητας της μονάδας EROI έχει την

τιμή 6,3. Η τιμή αυτή υστερεί αρκετά αν συγκριθεί με αυτή του αντίστοιχου δείκτη για την παραγωγή των συμβατικών καυσίμων που έχει ένα εύρος από 18 μέχρι 31 [71]. Επομένως για να ανταγωνισθεί το βιοαργό προϊόν συμβατικά καύσιμα χρειάζεται να γίνει περαιτέρω έρευνα που θα βελτιώσει τη διεργασία. Αν όμως η τιμή αυτή συγκριθεί με την αντίστοιχη τιμή του δείκτη για άλλες ανανεώσιμες μορφές ενέργειας τότε το σενάριο λειτουργίας για την διεργασία είναι αρκετά αισιόδοξο. Για παράδειγμα ο δείκτης EROI είναι 18 για την αιολική ενέργεια, από 6 μέχρι 12 για τα φωτοβολταϊκά, και 1.3 για το βιοντίζελ [72]. Επομένως σε σύγκριση με άλλες διεργασίες που έχουν ως πρώτη ύλη βιομάζα για την παραγωγή βιοκαυσίμων η συγκεκριμένη μονάδα υδροθερμικής επεξεργασίας βιομάζας υπερέχει ενεργειακά. Η τιμή του δείκτη EROI επηρεάζεται άμεσα από το ξηρό περιεχόμενο της τροφοδοσίας και υψηλότερες τιμές ξηρού περιεχομένου θα αυξήσουν την τιμή του δείκτη EROI.

4.1.6 Συνδυαστικοί Πίνακες και Διαγράμματα

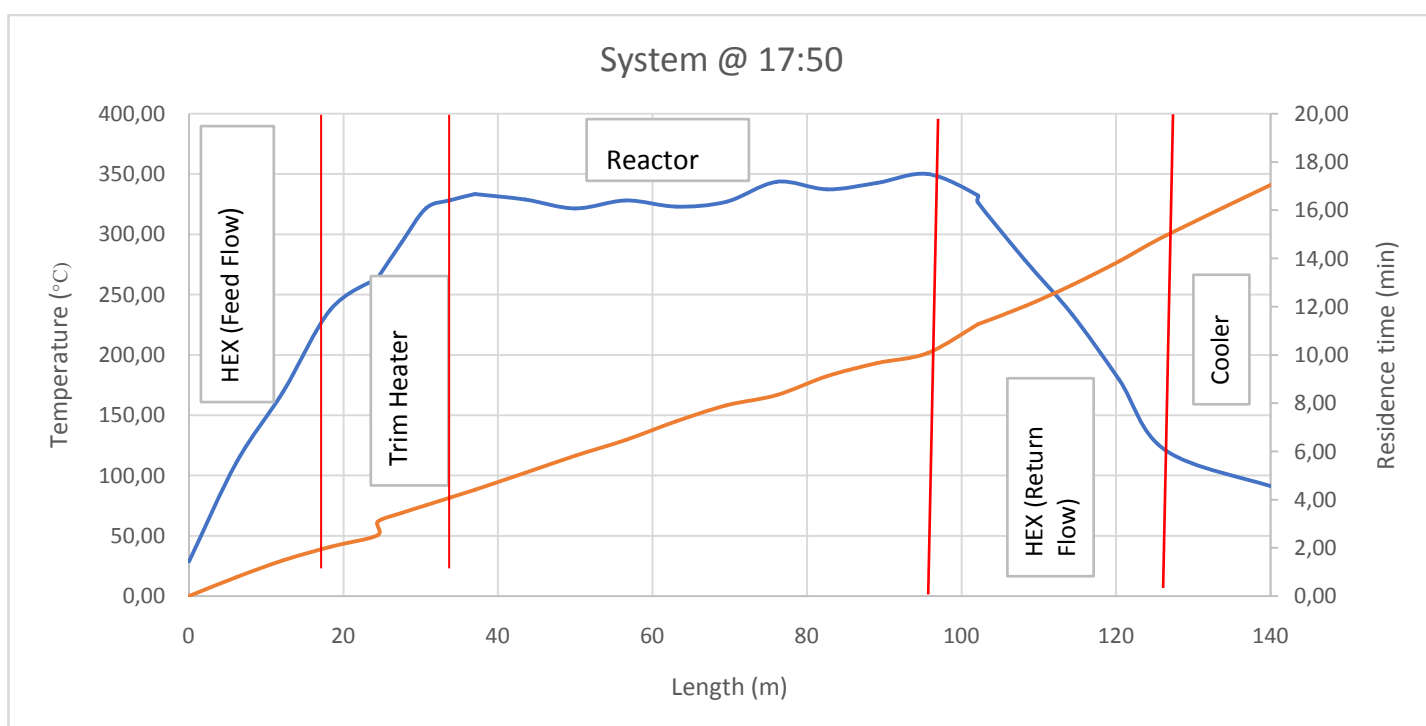
Ο συνδυασμός κρίσιμων από τα παραπάνω δεδομένα και η κατάλληλη απεικόνιση τους μπορεί να δώσει μια αρκετά καλύτερη και πιο εύστοχη εικόνα για την διεργασία στο σύνολο της. Μια πιο συγκεντρωμένη εικόνα για την συνολική απόδοση της διεργασίας με τροφοδοσία τη συγκεκριμένη τροφοδοσία μπορεί να δώσει ο παρακάτω πίνακας.

<i>Feedstock</i>	Pine Sawdust
Flow Rate (L/Hr)	99
Dry Matter (%)	20
Duration (Hr)	1
Feedstock Consumed (kg)	19,8
Energy in Feedstock [Dry] (kW)	172,15 (HHV = 31,3 MJ/Kg)
Bio-crude yield (%)	42,81
Energy in Bio-crude [Dry] (kW)	72,05 (HHV = 30,6 MJ/Kg)
Thermal efficiency - η_{th}(%)	41,85
Trim Heater Energy Requirement (kW)	8,11
Reactor Energy Requirement (kW)	2
Main Feed Pump Energy Requirement (kW)	1,3
Total efficiency - η_{tot}(%)	39,2
EROI -Energy Balance (%)	6,3

Πίν 11. Απόδοση Υδροθερμικής Επεξεργασίας Λιγνοκυτταρινούχας Βιομάζας

Η υδροθερμική ρευστοποίηση είναι μια εντατική διεργασία καθώς περιλαμβάνει την θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες μεγάλων ποσοτήτων νερού, το οποίο έχει υψηλή θερμοχωρητικότητα. Συνεπώς είναι εξαιρετικά σημαντική η εκτέλεση ενός ενεργειακού ισοζυγίου για τη διεργασία. Η συνολική αποδοτικότητα της μονάδας υδροθερμικής

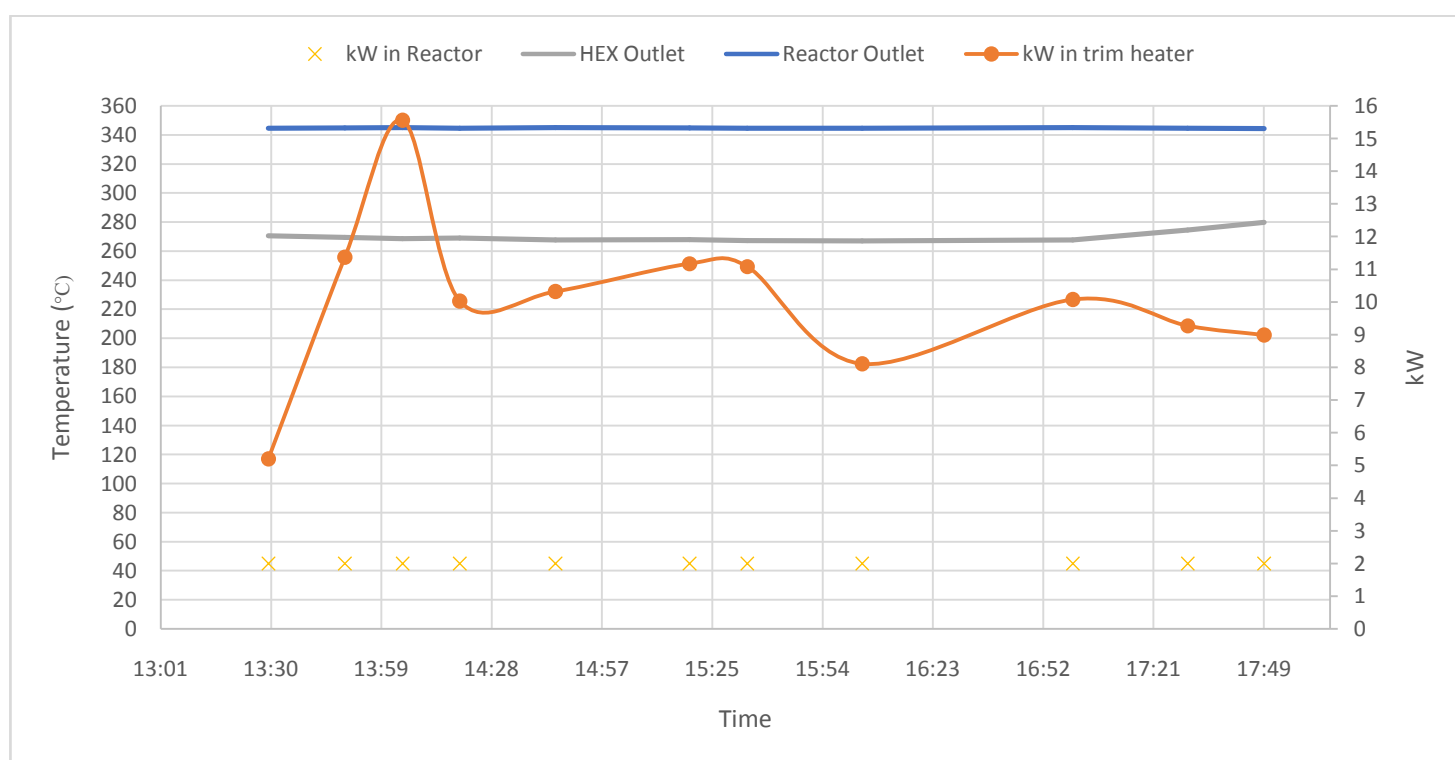
επεξεργασίας στο Πανεπιστήμιο του Ώργους αξιολογήθηκε με τους όρους της θερμικής αποδοτικότητας ή της ανάκτησης ενέργεια στο βιοαργό προϊόν n_{th} , της συνολικής ενεργειακής αποδοτικότητας n_{tot} και του δείκτη EROI συναρτήσει της συγκεκριμένης τροφοδοσίας. Η θερμική αποδοτικότητα υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη τη μέση απόδοση και την θερμική αξία του βιοαργού προϊόντος μαζί με το ξηρό περιεχόμενο σε βιομάζα του πολτού τροφοδοσίας και τον ρυθμό ροής στο σύστημα. Η συνολική ενεργειακή αποδοτικότητα της διάταξης υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας στον θερμαντήρα, τον αντιδραστήρα και την αντλία τροφοδοσίας. Τα δεδομένα για την κατανάλωση του θερμαντήρα και του αντιδραστήρα λήφθηκαν μέσω του προγράμματος αλληλεπίδρασης του χρήστη με τη μονάδα ενώ η κατανάλωση της αντλίας υπολογίστηκε μέσω του προγράμματος AspenPlus. Το προφίλ θέρμανσης στη διεργασία μαζί με τον χρόνο παραμονής της τροφοδοσίας στις διάφορες μονάδες του συστήματος απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 7. Θέρμανση και Χρόνος Παραμονής σε Κάθε Μονάδα της Διεργασίας

Η εισερχόμενη τροφοδοσία θερμαίνεται εντός του εναλλάκτη από τους 30 °C στους 250 °C σε 3.2 min. Στη συνέχεια θερμαίνεται μέχρι την θερμοκρασία αντίδρασης τους 350 °C στον θερμαντήρα σε 1.5 min. Αυτή η θερμοκρασία διατηρείται εντός του αντιδραστήρα για 9.3 min. Η τροφοδοσία στη συνέχεια οδηγείται στο ψυχρό κομμάτι του εναλλάκτη θερμότητας όπου πραγματοποιείται μεταφορά θερμότητας στην τροφοδοσία όπου η θερμοκρασία πέφτει στους 100 °C σε 3 min. Τελικά οδηγείται στον ψύκτη για να φτάσει τους 65 °C προτού οδηγηθεί εκτός του συστήματος επεξεργασίας. Οι πολτοί τροφοδοσίας θερμαίνονται με έναν ρυθμό ροής θερμότητας περίπου 100 °C/ min εντός του εναλλάκτη θερμότητας, στη συνέχεια με ένα υψηλότερο ρυθμό στον θερμαντήρα αλλά κατά μέσο όρο με 75 °C/ min ωστόσο φτάσει την θερμοκρασία των 350 °C. Αυτός είναι ένα σχετικά υψηλός ρυθμός ροής θερμότητας σε σύγκριση με τα πειράματα που πραγματοποιούνται

ρευστοποιημένες κλίνες άμμου σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Έχει διαπιστωθεί ότι οι υψηλοί ρυθμοί παροχής θερμότητας, περίπου 300 °C, στην υδροθερμική επεξεργασία μικροάλγων έχουν ως αποτέλεσμα μέγιστες αποδόσεις σε βιοαργό προϊόν σε ασυνεχείς διεργασίες [73]. Όσο για διεργασίες συνεχούς ροής στην υπάρχουσα βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι υψηλότεροι ρυθμοί ροής τροφοδοσίας, που έχουν ως λογικό αποτέλεσμα υψηλούς ρυθμούς παροχής θερμότητας και μικρότερους χρόνους παραμονής στο σύστημα οδηγούν σε αυξημένες αποδόσεις σε βιοαργό καύσιμο [74]. Ταυτόχρονα ο βαθμός αποξυγόνωσης του βιοαργού ήταν χαμηλότερος όταν εφαρμόζονταν υψηλοί ρυθμοί ροής στη διεργασία. Επίσης άλλο ένα χρήσιμο συνδυαστικό διάγραμμα είναι το παρακάτω, όπου απεικονίζονται τα θερμοκρασιακά προφίλ στην έξοδο του εναλλάκτη και του αντιδραστήρα συνδυασμένα με την ταυτόχρονη κατανάλωση ενέργειας στον θερμαντήρα και τον αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 8. Θερμοκρασιακό Προφίλ στην Έξοδο του Εναλλάκτη Θερμότητας και Αντιδραστήρα και Κατανάλωση Ενέργειας στον Θερμαντήρα και Αντιδραστήρα

Επομένως διαπιστώνεται ότι όσο περισσότερο χρόνο λειτουργεί η μονάδα επεξεργασίας μειώνεται η κατανάλωση ενέργειας στον θερμαντήρα και σταθεροποιείται σε κάποια τιμή. Ένας συγκεντρωτικός πίνακας με τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά από την αναλυτική διαδικασία των δειγμάτων απεικονίζεται παρακάτω.

<i>Δείγμα / Κρίσιμα Μεγέθη</i>	<i>C in Bio-crude (wt. %)</i>	<i>C in Process Water (wt. %)</i>	<i>Bio-crude Yield (wt. %)</i>	<i>Energy Recovery (%)</i>	<i>O* (%) [db.]</i>	<i>Ash (%) [db.]</i>	<i>Moisture Content (%)</i>	<i>HHV in Bio-crude (MJ /Kg)</i>
Base								
<i>1^ο</i>	64,0	29,4	24,6	24,0	20,5	0,5	15,1	30,5
<i>2^ο</i>	58,9	27,9	35,7	34,8	11,3	1,9	18,5	34,4
<i>3^ο</i>	69,8	27,6	51,7	50,6	12,4	1,4	11,5	34,3
<i>4^ο</i>	60,4	28,1	31,4	30,7	13,4	3,3	15,1	33,1
<u>Μέσος Όρος</u>	63,3	28,3	35,8	35,0	14,4	1,8	15,1	33,1
1-WPR								
<i>1^ο</i>	63,1	26,6	66,5	65	18,3	0,6	15,8	30,6
<i>2^ο</i>	62,3	24,4	35,0	34,2	18,2	0,6	16,8	29,9
<i>3^ο</i>	64,4	29,6	39,3	38,4	20,7	0,3	16,3	32,7
<i>4^ο</i>	62,9	23,5	60,2	58,9	16,8	1,2	15,4	31,9
<u>Μέσος Όρος</u>	63,2	26	50,2	49,1	18,5	0,7	16,1	31,3
2-WPR								
<i>1^ο</i>	63,9	24,	36,7	35,9	18,2	1,2	15,5	30,9
<i>2^ο</i>	61,4	37,4	22,8	21,8	20,7	0,7	16,6	29,9
<i>3^ο</i>	63,5	25,1	56,7	55,4	16,8	1,1	16,4	32,7
<i>4^ο</i>	65,6	38,9	62,9	61,5	15,8	0,7	16,8	31,9
<u>Μέσος Όρος</u>	63,6	31,4	44,7	43,7	17,9	0,9	16,3	31,3
3-WPR								
<i>1^ο</i>	62,7	40,9	56,7	55,4	18,6	0,7	16,8	30,9
<i>2^ο</i>	61,0	41,1	62,9	61,5	17,7	1,8	15,6	31,1
<i>3^ο</i>	63,2	34,8	50,0	48,9	25,4	0,6	19,7	32,7
<i>4^ο</i>	61,6	41,6	51,7	50,5	25,3	1,2	15,5	30,0
<u>Μέσος Όρος</u>	62,1	39,4	55,3	54,1	21,8	1,1	16,9	31,2
4-WPR								
<i>1^ο</i>	60,3	39,2	55,3	54,1	20,5	1,7	20,4	32,3
<i>2^ο</i>	59,4	38,1	55,8	54,9	19,3	2,5	15,5	32,4
<i>3^ο</i>	60,4	34,4	46,2	45,2	19,7	5,4	18,5	32,5
<i>4^ο</i>	60,8	36,3	50,5	49,4	12,4	2,5	19,7	33,3
<u>Μέσος Όρος</u>	60,2	37	52	50,9	18,0	3,1	18,5	32,6
5-WPR								
<i>1^ο</i>	65,0	39,8	53,7	52,5	12,4	2,5	20,4	33,3
<i>2^ο</i>	59,3	41,6	55,4	54,2	19,6	2,1	18,5	30,9
<i>3^ο</i>	60,8	34,5	62,2	60,8	22,1	1,6	18,6	31,9
<i>4^ο</i>	55,9	36,5	64,7	63,3	20,3	2,6	18,5	32,0
<u>Μέσος Όρος</u>	60,3	37,8	59,1	57,7	18,6	2,2	18,9	32,1

Πίν 9. Κρίσιμα Χαρακτηριστικά Βιοαργού Προϊόντος

Αυτό που αναφέρθηκε παραπάνω ότι σε υψηλούς ρυθμούς ροής θερμότητας στη μονάδα, που έχουν ως αποτέλεσμα αυξημένες αποδόσεις σε βιοαργό καύσιμο, μειώνει τον ρυθμό αποξυγόνωσης του βιοαργού επιβεβαιώνεται πλήρως από το παραπάνω διάγραμμα. Αφού μια αύξηση στην απόδοση σε βιοαργό οδηγεί σίγουρα σε μια αύξηση της περιεκτικότητας του οξυγόνου στο βιοαργό προϊόν. Επιπλέον η αυξημένη στοιχειακή σύσταση σε οξυγόνο στο βιοαργό συνεπάγεται ταυτόχρονα και υψηλό ποσοστό τέφρας και υγρασίας στο συγκεκριμένο δείγμα.

4.2 Υπολογισμοί - Επεξεργασία και Αξιοποίηση Πειραματικών Δεδομένων

4.2.1 Προτυποποίηση Ρευμάτων - Συνδυασμός Πειραματικών Δεδομένων με Αντίστοιχα στην Επιστημονική Βιβλιογραφία για τον Προσδιορισμό της Σύστασης του Βιοαργού Καυσίμου

Το βιοαργό προϊόν που παράγεται από την διεργασία υδροθερμικής ρευστοποίησης (HydroThermalLiquefaction) αποτελείται από ένα πιο ελαφρύ και ένα βαρύτερο κλάσμα υδρογονανθράκων, με την κάθε φάση να αποτελείται από ορισμένες κυρίαρχες λειτουργικές ομάδες [75]. Η σύνθεση του βιοαργού θεωρήθηκε ότι αντιπροσωπεύεται από τα κυρίαρχα στοιχεία των διαφορετικών λειτουργικών ομάδων (FunctionalGroups) που υπάρχουν σε καθεμία από τις δύο φάσεις σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα που υπάρχουν στην αντίστοιχη επιστημονική βιβλιογραφία [76]. Οι κυρίαρχες ενώσεις για κάθε κλάσμα και λειτουργική ομάδα περιγράφονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα.

<i>Phase / Functional Group</i>	<i>Representative Group</i>
Bio - Crude Oil	
Light Fraction	
<i>Ketones (ω_1 %)</i>	2-Methyl-2-Cyclopentene-1-one
<i>Aliphatic Acids (ω_2 %)</i>	Nonanoic Acid
<i>Aromatics (ω_3 %)</i>	Trimethoxy methylbenzene
<i>Furans (ω_4 %)</i>	2,2,4 - Trimethylpentane
<i>Phenols (ω_5 %)</i>	Guaiacol
Heavy Fraction (ω_6 %)	9-Octadecenoic Acid

Πίν 10.Κυρίαρχες Ενώσεις για τη Σύσταση Βιοαργού Καυσίμου

Επομένως αφού μελετήθηκε η σχετική επιστημονική βιβλιογραφία γίνεται η υπόθεση εργασίας ότι το βιοαργό καύσιμο που παράχθηκε από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για τους σκοπούς αυτής της διπλωματικής αποτελείται από δύο κλάσματα, το ελαφρύ και το βαρύ, και έξι λειτουργικές ομάδες. Δηλαδή το βιοαργό

αποτελείται από κετόνες, αλιφατικά οξέα, αρωματικά, φουράνια, φαινόλες και το κλάσμα βαρύτερων υδρογονανθράκων. Επιπλέον οι έξι λειτουργικές ομάδες αντιπροσωπεύονται αντιπροσωπεύονται από μια χημική ένωση [77]. Οι χημικές ενώσεις καθώς και ο αντίστοιχος χημικός τύπος όπως και το μοριακό βάρος απεικονίζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι αποτελείται και από άλλες ουσίες αλλά οι παρακάτω έξι χημικές ενώσεις είναι οι κυρίαρχες στη σύσταση του βιοαργού και γι' αυτόν τον λόγο λαμβάνονται μόνο αυτές υπόψη για να πραγματοποιηθούν οι υπολογισμοί.

<i>Representative Group</i>	<i>Molecular Formula</i>	<i>Molecular Mass (gr/moles)</i>
<i>2-Methyl-2-Cyclopentene-1-one</i>	CH ₃ C ₅ H ₅ (=O)	96.1
<i>Nonanoic Acid</i>	CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	158.2
<i>Trimethoxy methylbenzene</i>	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	182.2
<i>2,2,4 - Trimethylpentane</i>	C ₈ H ₁₈	114.2
<i>Guaiacol</i>	C ₇ H ₈ O ₂	124.1
<i>9-Octadecenoic Acid</i>	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.5

Πίν 11.Κυρίαρχες Χημικές Ενώσεις που Αποτελούν το ΒιοαργόΚαύσιμο

Η αμέσως επόμενη λογική υπόθεση είναι ότι η κάθε χημική ένωση κατέχει ένα ποσοστό στη συνολική σύσταση του βιοαργού. Οπότε έστω ω_1 , ω_2 , ω_3 , ω_3 , ω_4 , ω_5 και ω_6 το ποσοστό των κετονών, των αλιφατικών οξέων, των αρωματικών, των φουρανίων, των φαινολών και το βαρύ κλάσμα αντίστοιχα. Επομένως εάν το βιοαργό καύσιμο αντιπροσωπεύεται από μια ουσία με μοριακό τύπο C_xH_yO_z τότε οι τιμές των x, y και z και με βάση τα 100 Kg βιοαργού θα δίνονται από τις παρακάτω εξισώσεις :

$$x = 6 \cdot \omega_1 / 96.13 + 9 \cdot \omega_2 / 158.24 + 10 \cdot \omega_3 / 182.22 + 8 \cdot \omega_4 / 114.23 + 7 \cdot \omega_5 / 124.14 + 18 \cdot \omega_6 / 282.47 \quad (\text{IA})$$

$$y = 8 \cdot \omega_1 / 96.13 + 18 \cdot \omega_2 / 158.24 + 14 \cdot \omega_3 / 182.22 + 18 \cdot \omega_4 / 114.23 + 8 \cdot \omega_5 / 124.14 + 34 \cdot \omega_6 / 282.47 \quad (\text{IM})$$

$$z = 1 \cdot \omega_1 / 96.13 + 2 \cdot \omega_2 / 158.24 + 3 \cdot \omega_3 / 182.22 + 0 \cdot \omega_4 / 114.23 + 2 \cdot \omega_5 / 124.14 + 2 \cdot \omega_6 / 282.47 \quad (\text{IN})$$

Όπου ω_1 , ω_2 , ω_3 , ω_3 , ω_4 , ω_5 και ω_6 το ποσοστό της κάθε χημικής ένωσης αντίστοιχα. Το κάθε μέλος της εξίσωσης διαιρείται με το μοριακό βάρος της αντίστοιχης χημικής ένωσης αφού τα πειραματικά δεδομένα είναι σε ποσοστό μάζας κατά βάρος, επομένως για να είναι άμεσα συγκρίσιμα τα πειραματικά δεδομένα με αυτά στη βιβλιογραφία. Αφού υπάρχουν πειραματικά δεδομένα για το κατά βάρος ποσοστό του άνθρακα (Cwt.%), του υδρογόνου (Hwt.%) και του οξυγόνου (Owt.%) μπορούν να συγκριθούν με τα x, y και z αντίστοιχα για να προσδιορισθεί η σύσταση του βιοαργού ως έξι ποσοστά έξι χημικών ενώσεων. Αν x_{exp} , y_{exp} και z_{exp} τα κατά βάρος ποσοστά άνθρακα, υδρογόνου και οξυγόνου αντίστοιχα από τα πειραματικά δεδομένα, τότε από τη λύση των τριών

παρακάτω εξισώσεων θα προκύψει η σύσταση στις έξι χημικές ενώσεις του βιοαργού καυσίμου.

$$\sum_{i=1}^6 (X_{exp} - X)^2 = 0 \quad (\text{I}\Xi)$$

$$\sum_{i=1}^6 (Y_{exp} - Y)^2 = 0 \quad (\text{I}\Theta)$$

$$\sum_{i=1}^6 (Z_{exp} - Z)^2 = 0 \quad (\text{I}\Pi)$$

Οι παραπάνω σχέσεις χρησιμοποιούνται για την ελαχιστοποίηση σφαλμάτων. Ενώ επιλέγονται τα πειραματικά δεδομένα από 6 δείγματα για σύγκριση. Όπως είναι αναμενόμενο θα προκύψουν τρεις πολύπλοκες εξισώσεις, με τις δύο πρώτες να είναι συναρτήσεις 6 μεταβλητών δηλαδή των ποσοστών $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_3, \omega_4, \omega_5$ και ω_6 και την τρίτη συνάρτηση 5 μεταβλητών. Οι συναρτήσεις αυτές είναι δευτέρου βαθμού ως προς το κάθε ποσοστό και επομένως για να λυθεί η εξίσωση χρειάζεται να μηδενισθούν οι 6 μερικοί παράγωγοι της κάθε εξίσωσης. Επομένως 6 εξισώσεις για το x, έξι εξισώσεις για το y και 5 εξισώσεις για το z. Οι ανεπτυγμένες εξισώσεις 14, 15 και 16 αν και υπολογίσθηκαν αναλυτικά λόγω της πολυπλοκότητας του και του μεγάλου μήκους δεν αναγράφονται αλλά οι μερικοί παράγωγοι τους ως προς το κάθε ποσοστό από την κάθε εξίσωση αναφέρονται παρακάτω. Οπότε από την ανάπτυξη της εξίσωσης 14 με ταυτόχρονο μηδενισμό των έξι μερικών παραγώγων που θα προκύψουν για κάθε ποσοστό είναι :

$$\frac{\partial x}{\partial \omega_1} = 0.8 \cdot \omega_1 + 0.7 \cdot \omega_2 + 0.7 \cdot \omega_3 + 0.9 \cdot \omega_4 + 0.7 \cdot \omega_5 + 0.8 \cdot \omega_6 - 8$$

$$\frac{\partial x}{\partial \omega_2} = 0.7 \cdot \omega_1 + 0.6 \cdot \omega_2 + 0.6 \cdot \omega_3 + 0.8 \cdot \omega_4 + 0.6 \cdot \omega_5 + 0.7 \cdot \omega_6 - 7$$

$$\frac{\partial x}{\partial \omega_3} = 0.7 \cdot \omega_1 + 0.6 \cdot \omega_2 + 0.6 \cdot \omega_3 + 0.8 \cdot \omega_4 + 0.6 \cdot \omega_5 + 0.7 \cdot \omega_6 - 7$$

$$\frac{\partial x}{\partial \omega_4} = 0.9 \cdot \omega_1 + 0.8 \cdot \omega_2 + 0.8 \cdot \omega_3 + 1 \cdot \omega_4 + 0.8 \cdot \omega_5 + 0.9 \cdot \omega_6 - 9$$

$$\frac{\partial x}{\partial \omega_5} = 0.7 \cdot \omega_1 + 0.6 \cdot \omega_2 + 0.6 \cdot \omega_3 + 0.8 \cdot \omega_4 + 0.6 \cdot \omega_5 + 0.7 \cdot \omega_6 - 7$$

$$\frac{\partial x}{\partial \omega_6} = 0.8 \cdot \omega_1 + 0.7 \cdot \omega_2 + 0.7 \cdot \omega_3 + 0.9 \cdot \omega_4 + 0.7 \cdot \omega_5 + 0.8 \cdot \omega_6 - 8$$

Αντίστοιχα από την εξίσωση 15 θα προκύψουν οι παρακάτω σχέσεις :

$$\frac{\partial y}{\partial \omega_1} = 1 \cdot \omega_1 + 2 \cdot \omega_2 + 1 \cdot \omega_3 + 3 \cdot \omega_4 + 1 \cdot \omega_5 + 2 \cdot \omega_6 - 1.2$$

$$\frac{\partial y}{\partial \omega_2} = 2 \cdot \omega_1 + 3 \cdot \omega_2 + 2 \cdot \omega_3 + 3 \cdot \omega_4 + 1 \cdot \omega_5 + 3 \cdot \omega_6 - 1.6$$

$$\frac{\partial y}{\partial \omega_3} = 1 \cdot \omega_1 + 2 \cdot \omega_2 + 1 \cdot \omega_3 + 2 \cdot \omega_4 + 1 \cdot \omega_5 + 2 \cdot \omega_6 - 1$$

$$\frac{\partial y}{\partial \omega_4} = 2 \cdot \omega_1 + 4 \cdot \omega_2 + 2 \cdot \omega_3 + 5 \cdot \omega_4 + 2 \cdot \omega_5 + 4 \cdot \omega_6 - 2.2$$

$$\frac{\partial y}{\partial \omega_5} = 1 \cdot \omega_1 + 1 \cdot \omega_2 + 1 \cdot \omega_3 + 2 \cdot \omega_4 + 1 \cdot \omega_5 + 2 \cdot \omega_6 - 0.9$$

$$\frac{\partial y}{\partial \omega_6} = 2 \cdot \omega_1 + 3 \cdot \omega_2 + 2 \cdot \omega_3 + 4 \cdot \omega_4 + 2 \cdot \omega_5 + 3 \cdot \omega_6 - 1.7$$

Και από την τελευταία εξίσωση 16 οι σχέσεις :

$$\frac{\partial z}{\partial \omega_1} = 0.2 \cdot \omega_1 + 0.3 \cdot \omega_2 + 0.3 \cdot \omega_3 + 0.3 \cdot \omega_5 + 0.1 \cdot \omega_6 - 3$$

$$\frac{\partial z}{\partial \omega_2} = 0.3 \cdot \omega_1 + 0.3 \cdot \omega_2 + 0.4 \cdot \omega_3 + 0.4 \cdot \omega_5 + 0.2 \cdot \omega_6 - 3$$

$$\frac{\partial z}{\partial \omega_3} = 0.3 \cdot \omega_1 + 0.4 \cdot \omega_2 + 0.5 \cdot \omega_3 + 0.5 \cdot \omega_5 + 0.2 \cdot \omega_6 - 5$$

$$\frac{\partial z}{\partial \omega_4} = 0.3 \cdot \omega_1 + 0.4 \cdot \omega_2 + 0.5 \cdot \omega_3 + 0.5 \cdot \omega_5 + 0.06 \cdot \omega_6 - 4$$

$$\frac{\partial z}{\partial \omega_5} = 0.1 \cdot \omega_2 + 0.2 \cdot \omega_2 + 0.2 \cdot \omega_3 + 0.06 \cdot \omega_5 + 0.1 \cdot \omega_6 - 2$$

Οπότε για να βρεθούν τα ποσοστά $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4, \omega_5$ και ω_6 θα πρέπει να μηδενιστεί το κάθε σενεξίσωσεων χωριστά. Για να πραγματοποιηθούν οι λύσεις των παραπάνω εξίσωσεων και να προκύψουν τα ποσοστά έγινε χρήση του προγράμματος Matlab. Οπότε πραγματοποιήθηκε μια σειρά υπολογισμών για κάθε από τους 6 κύκλους πειραμάτων και προσδιορίστηκε η σύσταση του βιοαργού που παράχθηκε σε κάθε πείραμα. Τα δεδομένα για τη σύσταση του βιοαργού τόσο για το αρχικό πείραμα όσο και για κάθε έναν από τους πέντε κύκλους ανακυκλοφορίας της υδατικής φάσης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν ότι η σύσταση του βιοαργού προϊόντος τόσο στο αρχικό πείραμα όσο και στους τρεις πρώτους κύκλους της ανακυκλοφορίας διατηρείται σταθερή. Στον τέταρτο κύκλο ανακυκλοφορίας αυξάνεται κατά 2% το ποσοστό των αρωματικών και μειώνεται το ίδιο το ποσοστό των

φαινολών. Ενώ στον τελευταίο κύκλο ανακυκλοφορίας της υδατικής φάσης ενισχύεται επιπλέον 2% το ποσοστό των αρωματικών που περιέχει το βιοαργό της διεργασίας και μειώνεται κατά το ίδιο το ποσοστό των κετονών που περιέχει το βιοαργό προϊόν.

<i>Sample / Functional Group</i>	<i>Ketones</i> (ω_1 %) (wt. %)	<i>Aliphatic Acids</i> (ω_2 %) (wt. %)	<i>Aromatics</i> (ω_3 %) (wt. %)	<i>Furans</i> (ω_4 %) (wt. %)	<i>Phenols</i> (ω_5 %) (wt. %)	<i>Heavy Fraction</i> (ω_6 %) (wt. %)
Base						
<i>1^o</i>	13	12	15	11	41	8
<i>2^o</i>	13	12	15	11	41	8
<i>3^o</i>	13	12	15	11	41	8
<i>4^o</i>	13	12	15	11	41	8
<u>Μέσος Όρος</u>	13	12	15	11	41	8
1-WPR						
<i>1^o</i>	13	12	15	11	41	8
<i>2^o</i>	13	12	15	11	41	8
<i>3^o</i>	13	12	15	11	41	8
<i>4^o</i>	13	12	15	11	41	8
<u>Μέσος Όρος</u>	13	12	15	11	41	8
2-WPR						
<i>1^o</i>	13	12	15	11	41	8
<i>2^o</i>	13	12	15	11	41	8
<i>3^o</i>	13	12	15	11	41	8
<i>4^o</i>	13	12	15	11	41	8
<u>Μέσος Όρος</u>	13	12	15	11	41	8
3-WPR						
<i>1^o</i>	13	12	15	12	40	9
<i>2^o</i>	13	12	15	12	40	9
<i>3^o</i>	13	12	15	12	40	9
<i>4^o</i>	13	12	15	12	40	9
<u>Μέσος Όρος</u>	13	12	15	12	40	9
4-WPR						
<i>1^o</i>	13	12	17	12	40	9
<i>2^o</i>	13	12	17	12	40	9
<i>3^o</i>	13	12	17	12	40	9
<i>4^o</i>	13	12	17	12	40	9
<u>Μέσος Όρος</u>	13	12	17	12	40	9
5-WPR						
<i>1^o</i>	11	12	19	12	40	10
<i>2^o</i>	11	12	19	12	40	10
<i>3^o</i>	11	12	19	12	40	10
<i>4^o</i>	11	12	19	12	40	10
<u>Μέσος Όρος</u>	11	12	19	12	40	10

Πίν 12. Ποσοστιαίος Προσδιορισμός Σύστασης Βιοαργού από Έξι Λειτουργικές Ομάδες

Ο προσδιορισμός της σύστασης του βιοαργού είναι ιδιαίτερα σημαντικός για την ανακύκλωση της υδατικής φάσης, αφού οι αλλαγές στη σύσταση του βιοαργού ως συνέπεια της ανακυκλοφορίας της υδατικής φάσης μπορεί να καθορίσει τις φορές που είναι δυνατόν να ανακυκλωθεί η υδατική φάση της διεργασίας στη μονάδα. Με βάση τους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν σε αυτή τη διπλωματική μπορεί να ειπωθεί ότι η ανακυκλοφορία της υδατικής φάσης δεν μπορεί να ξεπεράσει τις 9 φορές αφού μετά την 3 ανακυκλοφορία της υδατικής φάσης η περιεκτικότητα του βιοαργού σε αρωματικά αυξάνεται με σταθερό ρυθμό και υψηλό ποσοστό αρωματικών στο βιοαργό θα υποβάθμιζε την ποιότητα που παραγόμενου βιοαργού καυσίμου. Ωστόσο μετά την τρίτη ανακυκλοφορία της υδατικής φάσης αυξάνεται σταθερά το περιεχόμενο του βιοαργού σε βαρείς υδρογονάνθρακες.

4.2.2 Συνδυασμός Πειραματικών Δεδομένων με Αντίστοιχα στην Επιστημονική Βιβλιογραφία για την Δημιουργία Μοντέλου Πρόβλεψης της Διαλυτότητας του Βιοαργού στην Υδατική Φάση

Το παραγόμενο βιοαργό στη μονάδα από τη στιγμή που θα αρχίσει να σχηματίζεται ωστόσο τον ολικό διαχωρισμό βιοαργού και υδατικής φάσης στην χοάνη διαχωρισμού είναι συνεχώς σε επαφή με την υδατική φάση σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις που επικρατούν στη μονάδα. Επομένως φυσικό επόμενο είναι απώλεια κάποιου ποσοστού του βιοαργού μέσω της διάλυσης του στην υδατική φάση. Βάση τεχνοοικονομικών μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί για την υδροθερμική επεξεργασία βιομάζας, η μείωση της διαλυτότητας των οργανικών στην υδατική φάση της διεργασίας και άρα η απώλεια οργανικού φορτίου στην υγρή φάση, είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας που μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του κόστους της παραγωγής του βιοαργού προϊόντος και η μείωση του κόστους παραγωγής του βιοαργού αποτελεί παράγοντα κλειδί για την ανάπτυξη της διεργασίας [78]. Επομένως η δημιουργία ενός μοντέλου που θα προβλέπει την απώλεια οργανικών στοιχείων στην υδατική φάση που θα οδηγεί στην καλύτερη κατανόηση της αλληλεπίδρασης βιοαργού υδατικής φάσης στη διεργασία θα είναι εξαιρετικά χρήσιμη και σημαντική. Δηλαδή η δημιουργία μιας συσχέτισης που θα διασαφηνίζει την ισορροπία στις αντιδράσεις μεταξύ των δύο φάσεων. Για το χτίσιμο αυτού του μοντέλου καταρχήν η σύσταση υιοθετείται αυτούσια όπως προσδιορίστηκε στην ενότητα 4.2.1. Η γενική αρχή είναι ότι όσο αυξάνεται το μέγεθος μιας χημικής ένωσης η αντίστοιχη διαλυτότητα του ακολουθεί αντίστροφη πορεία και το αντίστροφο [79]. Μια από τις χημικές ενώσεις που περιέχονται στο βιοαργό είναι το 2,2,4 - Τριμέθυλοπεντάνιο (2,2,4 - Trimethylpentane) ή ισοκτάνιο. Η διαλυτότητα του ισοκτανίου σε διάφορες τιμών θερμοκρασιών στο νερό και σε πίεση 1 Μρα έχει βρεθεί πειραματικά και υπάρχει στη βιβλιογραφία [80]. Στη συνέχεια με χρήση γραμμικής παρεμβολής και ταυτόχρονα μέσω σύγκρισης της διαλυτότητας και με άλλων παρεμφερών χημικών ενώσεων με το ισοκτάνιο σε θερμοκρασίες μέχρι και τους 350 °C που είναι η θερμοκρασία εντός του αντιδραστήρα βρέθηκε η τιμή της διαλυτότητας του ισοκτανίου στην θερμοκρασία των 350 °C. Αφού πραγματοποιήθηκαν οι αντίστοιχοι υπολογισμοί και συλλέχθηκαν τα απαραίτητα δεδομένα από τη σχετική

βιβλιογραφία, προέκυψαν ορισμένα δεδομένα, τα οποία παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα [81].

<i>Iso-Octane (C₈H₁₈)</i>		
<i>Temperature (°C)</i>	<i>Pressure (MPa)</i>	<i>Solubility (wt% Hydrocarbon×10⁴)</i>
15	1	4,2
30	1	4,7
45	1	7,1
55	1	9,4
350	1	84,2

Πίν 13. Διαλυτότητα Ίσο-Οκτανίου σε Διάφορες Θερμοκρασίες και Πίεση 1 MPa

Η υδροθερμική επεξεργασία πραγματοποιείται σε πίεση 220 bar και επηρεάζει και αυτή την διαλυτότητα του βιοαργού. Για να διαπιστωθεί η επίδραση της πίεσης στη διαλυτότητα, βρέθηκε στη βιβλιογραφία η διαλυτότητα ενός παρόμοιου μορίου ως προς τη χημική σύσταση και δομή με το ισοκτάνιο, του επτανίου στους 350 °C και σε διάφορες τιμές πίεσης. Επομένως με βάση την επίδραση που έχει η πίεση στη διαλυτότητα του επτανίου στους 350 °C θα προσαρμοστεί στη διαλυτότητα του ισο-οκτανίου στους 350 °C που έχει βρεθεί στον πίνακα 13. Οι διαλυτότητες του επτανίου στους 350 °C και για διάφορες πιέσεις καθώς και η συνεισφορά της πίεσης στη διαλυτότητα του ισοκτανίου στους 350 °C που υπολογίστηκε παραπάνω στην ενότητα παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα.

<i>n - Heptane (C₇H₁₆)</i>		
<i>Temperature (°C)</i>	<i>Pressure (Atm)</i>	<i>Solubility (wt% Hydrocarbon)</i>
350	210	5,7
	260	9,6
	280	10,0
	310	9,6
	370	8,1
<i>Iso-Octane (C₈H₁₈)</i>		
<i>Temperature (°C)</i>	<i>Pressure (Atm)</i>	<i>Solubility (wt% Hydrocarbon×10⁴)</i>
350	220	0,4

Πίν 14. Διαλυτότητες Επτανίου στους 350 °C και σε Διάφορες Τιμές Πιέσεων και Διαλυτότητα Ίσο-Οκτανίου σε Θερμοκρασία και Πίεση που Επικρατούν στη Διεργασία

Στη συνέχεια και με σύγκριση των υπόλοιπων 5 χημικών μορίων που περιέχονται στο βιοαργό με το ισοκτάνιο σε σχέση με τη δομή και το μέγεθος τους προσδιορίστηκαν οι

διαλυτότητες και των υπόλοιπων 5 χημικών ενώσεων που περιέχονται στο βιοαργό προϊόν και αφού μας ενδιαφέρει κυρίως το ποσοστό της απώλειας του άνθρακα στην υδατική φάση, για τον υπολογισμό της συνολικής διαλυτότητας του βιοαργού στο νερό χρησιμοποιήθηκε η εξ. (IP) :

$$x = 6 \cdot \omega_1 / 96.13 + 9 \cdot \omega_2 / 158.24 + 10 \cdot \omega_3 / 182.22 + 8 \cdot \omega_4 / 114.23 + 7 \cdot \omega_5 / 124.14 + 18 \cdot \omega_6 / 282.47 \quad (\text{IP})$$

αλλά το κάθε μέλος της εξίσωσης θα πολλαπλασιαστεί με την αντίστοιχη διαλυτότητα. Οι διαλυτότητες για κάθε χημική ένωση καθώς και η συνολική διαλυτότητα του βιοαργού για τις συνθήκες λειτουργίας της μονάδας παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

<i>Functional Group</i>	<i>Temperature (°C)</i>	<i>Pressure (Atm)</i>	<i>Solubility (wt% Hydrocarbon)</i>
<i>Ketones</i>	350	220	0,01
<i>Aliphatic Acids</i>	350	220	0,008
<i>Aromatics</i>	350	220	0,008
<i>Furans</i>	350	220	0,008
<i>Phenols</i>	350	220	0,008
<i>Heavy Fraction</i>	350	220	0,0063
<i>Bio-Crude</i>			
<i>Total</i>	350	220	0,0692
<i>T.O.C_{model} (mg/L)</i>			30391
<i>T.O.C_{experim} (mg/L)</i>			28300

Πίν 15. Διαλυτότητες Όλων των Χημικών Ενώσεων που Συνιστούν το Βιοαργό στις Συνθήκες Διεργασίας

Για να υπολογιστεί η συνολική διαλυτότητα του βιοαργού καυσίμου χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω σχέση, που προκύπτει ως γινόμενο του αριθμού των μοριών άνθρακα, της διαλυτότητας και της επι της εκατό περιεκτικότητας της κάθε λειτουργικής ομάδας.

$$Sol_{biocrude} = 6 \cdot sol_{ket} \cdot 0,13 + 9 \cdot sol_{aliphac} \cdot 0,12 + 10 \cdot sol_{arot} \cdot 0,15 + 8 \cdot sol_{fur} \cdot 0,11 + 7 \cdot sol_{phe} \cdot 0,41 + 18 \cdot sol_{heavyhydrocarb} \cdot 0,08 \quad (\text{IΣ})$$

Αφού έχει υπολογισθεί η συνολική διαλυτότητα του βιοαργού στην υδατική φάση μπορεί να υπολογισθεί η περιεκτικότητα του ολικού οργανικού άνθρακα (T.O.C) που θα περιέχει η υδατική φάση σύμφωνα με το μοντέλο υπολογισμού της διαλυτότητας του βιοαργού και να συγκριθεί με τις αντίστοιχες ενδείξεις από την πειραματική διαδικασία. Οι πράξεις που πραγματοποιήθηκαν με βάση το μοντέλο οδήγησαν στον υπολογισμό ολικού οργανικού άνθρακα στην υδατική φάση σε περιεκτικότητα 30391 mg/L που είναι μεγαλύτερη κατά 2000 mg/L από την πειραματική τιμή. Η απόκλιση αυτή είναι εντός του πειραματικού σφάλματος και ως εκ τούτου το μοντέλο που δημιουργήθηκε κρίνεται ότι μπορεί να κάνει ικανοποιητικούς υπολογισμούς για την πρόβλεψη της διαλυτότητας βιοαργού καυσίμου που έχει παραχθεί με πρώτη ύλη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα στην υδατική φάση της

υδροθερμικής επεξεργασίας. Μάλιστα στο εργαστήριο που πραγματοποιήθηκε η διπλωματική υπάρχουν πειραματικά δεδομένα για τον ολικό οργανικό άνθρακα στην υδατική φάση απο την παραγωγή βιοαργού με πρώτη ύλη μίσχανθο. Απο την σύγκριση επιβεβαιώθηκε η αρκετά καλή ικανότητα του μοντέλου να προβλέπει το ποσοστό του ολικού διαλυμένου οργανικού άνθρακα στην υδατική φάση απο το βιοαργό αφού η πειραματική τιμή για το T.O.C είναι 22400 mg/L ενώ το μοντέλο προέβλεψε ολικό οργανικό άνθρακα στην υδατική φάση ίσο με 24276 mg/L. Αρά και αυτές οι τιμές είναι αρκετά κοντά. Επιπλέον και η τιμή της διαλυτότητας του βιοαργού στην υδατική φάση στις συνθήκες διαχωρισμού υπολογίστηκε με βάση το μοντέλο ίση με 7 mg/L. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται στους 60 °C και σε ατμοσφαιρική πίεση.

4.2.3 Υπολογισμός Χρόνου Παραμονής στη Μονάδα

Ο χρόνος παραμονής (τ) του πολτού βιομάζας στα διάφορα τμήματα της μονάδας υποθέτοντας εξειδανικευμένο αντιδραστήρα μπορεί να υπολογισθεί απο την παρακάτω εξίσωση :

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} \quad (\text{IT})$$

Όπου V είναι ο εσωτερικός όγκος του κάθε τμήματος της διεργασίας, δηλαδή του εναλλάκτη θερμότητας, του θερμαντήρα και του αντιδραστήρα και \dot{V} η ογκομετρική ροή της τροφοδοσίας στο σύστημα. Ωστόσο, η πυκνότητα της τροφοδοσίας του πολτού αλλάζει καθ'όλη τη διάρκεια της διεργασίας αφού τα διάφορα τμήματα της μονάδας έχουν διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ. Οπότε η εξίσωση (IY) μπορεί να ξαναγραφεί σε όρους μήκους (L) και επιφάνειας εγκάρσιας διατομής (A) των αυλών των τριών διάφορων τμημάτων της μονάδας σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση.

$$\tau = \frac{A \cdot L \cdot \rho}{\dot{m}} \quad (\text{IY})$$

Όπου \dot{m} η μαζική παροχή της τροφοδοσίας και ρ η πυκνότητα του πολτού βιομάζας. Λαμβάνοντας υπόψη την αλλαγή της πυκνότητας εντός των αυλών στα διάφορα τμήματα της διεργασίας λόγω των διαφορετικών θερμοκρασιακών προφίλ της κάθε μονάδας η εξ. (IΦ) μπορεί να προσδιορισθεί εκ νέου και να προκύψει η παρακάτω σχέση [82].

$$\tau = \frac{A}{\dot{m}} \cdot \int_0^L \rho \cdot dL \quad (\text{I}\Phi)$$

Η πυκνότητα του πολτού τροφοδοσίας υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό της ξηρής βιομάζας στον πολτό τροφοδοσίας θεωρώντας την πυκνότητα της στερεάς βιομάζας

ίση με 390 kg/m^3 . Ακόμη θεωρήθηκε ότι η πυκνότητα του πολτού τροφοδοσίας ακολουθεί τις αλλαγές που ακολουθεί η πυκνότητα του νερού σε κάθε θερμοκρασία και πίεση. Τα δεδομένα για την πυκνότητα του νερού στις αντίστοιχες θερμοκρασίες και πιέσεις αποκτήθηκαν από τη βάση δεδομένων NIST [83]. Οι χρόνοι παραμονής υπολογίστηκαν για κάθε κύκλο πειραμάτων και σε κάθε ένα από τα τρία διαφορετικά τμήματα της μονάδας και παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα.

<i>Residence Time τ (min) / Cycle of Experiments</i>	<i>Base Experiment</i>	<i>1st Water Phase Recirculation</i>	<i>2nd Water Phase Recirculation</i>	<i>3rd Water Phase Recirculation</i>	<i>4th Water Phase Recirculation</i>	<i>5th Water Phase Recirculation</i>
<i>Process Plant Section</i>						
<i>Heat Exchanger (Feed Flow)</i>	3,8	3,3	3,6	3,3	3,2	3,4
<i>Heat Exchanger (Return Flow)</i>	3,7	3,1	3,5	3,2	3,2	3,4
<i>Trim Heater</i>	1,9	1,6	1,9	1,8	1,6	1,7
<i>Reactor</i>	9,1	8,9	8,8	8,9	8,6	8,9
<i>Cooler</i>	1,9	2,1	2,1	2,1	2,0	2,0
<i>Total</i>	20,5	19,1	20,0	19,5	18,8	19,5

Πίν 16. Υπολογισμός Χρόνων Παραμονής σε Κάθε Τμήμα της Μονάδας και στη Διεργασία Συνολικά

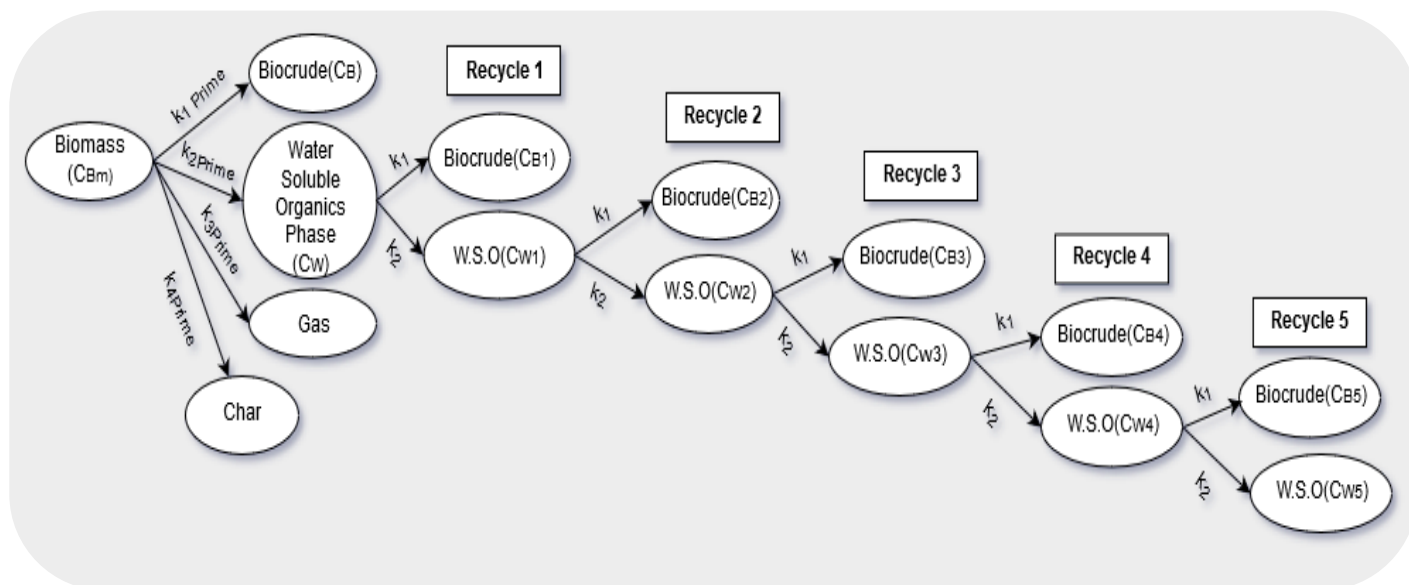
4.2.4 Προτυποποίηση Κινητικών - Υπολογισμός Κινητικών Παραμέτρων για την Ανακυκλοφορία της Υδατικής Φάσης στην Υδροθερμική Ρευστοποίηση Βιομάζας

Τα δεδομένα που υπάρχουν στην υπάρχουσα βιβλιογραφία για την περιγραφή του δικτύου των αντιδράσεων και της κινητικής στην υδροθερμική επεξεργασία είναι ελάχιστα και περιγράφουν αποκλειστικά ασυνεχείς διεργασίες τροφοδοσία μικροάλγη [84]. Ενώ κινητικοί παράμετροι με πρώτη ύλη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα δεν υπάρχουν, οπότε η δημιουργία ενός ποσοτικού κινητικού μοντέλου κρίνεται εξαιρετικά χρήσιμη και σημαντική. Μια ψευδό αντίδραση που θα μπορούσε να περιγράψει συνοπτικά τη μετατροπή στη συνεχή διεργασία υδροθερμικής ρευστοποίησης ως προς τις πρώτες ύλες και τα προϊόντα αυτής περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση.



Το αέριο προϊόν καθώς και το στερεό υπόλειμμα είναι παραπροϊόντα της διεργασίας που δεν λαμβάνονται υπόψη στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής καθώς το αέριο που παράγεται έχει την χαμηλότερη απόδοση από τα υπόλοιπα προϊόντα που δεν ξεπερνά το 10% ενώ το στερεό υπόλειμμα μειώνεται σχεδόν εκθετικά συναρτήσει του χρόνου παραμονής και για χρόνο παραμονής 15 min η απόδοση σε στερεό υπόλειμμα δεν ξεπερνά το 5% [84]. Επίσης στην χημεία της διεργασίας συμμετέχει και ο καταλύτης που προστίθεται κάθε φορά αλλά δεν θα γραφεί στην παραπάνω χημική αντίδραση ως συνήθης πρακτική. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για τους σκοπούς αυτής της διπλωματικής εμπεριείχαν ανακυκλοφορία της υδατικής φάσης και από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων καταστρώθηκε ένα διάγραμμα που περιγράφει το δίκτυο των αντιδράσεων της πολλαπλής ανακυκλοφορίας της υδατικής φάσης στη διεργασία και με βάση αυτό προτείνεται ένα ποσοτικό μοντέλο κινητικής για την ανακύκλωση της υδατικής φάσης. Με βάση το κινητικό μοντέλο και τις πειραματικές ενδείξεις πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός των κινητικών παραμέτρων για κάθε ανακύκλωση. Μια προσέγγιση για τη μοντελοποίηση της χημείας της υδροθερμικής διεργασίας είναι η χρήση μοριακά ρητών μοντέλων, αλλά τέτοια μοντέλα θα απαιτούσαν ενδελεχή γνώση της μοριακής σύστασης τόσο της τροφοδοσίας όσο και του βιοαργού που παράγεται. Η κατανόηση της σύστασης παρέχει ένα μέσο για τον προσδιορισμό μερικών από τις πολυάριθμες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη διεργασία. Ωστόσο τα πειραματικά αποτελέσματα έχουν αποκαλύψει την παρουσία αρκετών χιλιάδων μοναδικών ενώσεων στο βιοαργό και στην υδατική φάση [32,85]. Ο μεγάλος αριθμός των χημικών στοιχείων στο βιοαργό καθώς και η ατελής απαρίθμηση και ποσοτικοποίηση τους καθιστά μη εφικτή τη δημιουργία ενός μοντέλου με βάση τη μοριακή σύσταση. Οπότε μια πιο απλή προσέγγιση είναι αναγκαία. Τέτοιες απλούστερες προσεγγίσεις που έχουν πραγματοποιηθεί ουσιαστικά συσχετίζουν τη μετατροπή των στοιχείων που αποτελούν την τροφοδοσία στα προϊόντα της υδροθερμικής επεξεργασίας. Ουσιαστικά είναι ένα δίκτυο αντιδράσεων που ενσωματώνει το βιοχημικό περιεχόμενο της τροφοδοσίας στην χημεία της υδροθερμικής επεξεργασίας [86]. Μόνο ένα μικρό κλάσμα της βιομάζας μετατρέπεται σε αέριο παραπροϊόν, 5% με 10% του άνθρακα που περιέχει η τροφοδοσία, που αποτελείται κυρίως από διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Το ισοζύγιο άνθρακα για την υδροθερμική επεξεργασία πραγματοποιείται κυρίως για τα διαλυμένα οργανικά στο ρεύμα του παραπροϊόντος της υγρής φάσης και στο βιοαργό προϊόν. Ένα παρόμοιο δίκτυο αντιδράσεων υιοθετήθηκε στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής για να ερμηνεύσει την αλληλεπίδραση υδατικής φάσης - βιοαργού και την κινητική των αντίστοιχων αντιδράσεων κατά την ανακυκλοφορία της υδατικής φάσης. Η ανακυκλοφορία της υδατικής φάσης και η χρήση της ως διαλύτη για την προετοιμασία του πολτού τροφοδοσίας φαίνεται να διευκολύνει τη μετατροπή των υδατοδιαλυτών οργανικών της ανακυκλωμένης υδατικής φάσης σε βιοαργό προϊόν, συμβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο στην ενίσχυση της απόδοσης της υδροθερμικής ρευστοποίησης στο βιοαργό προϊόν [87]. Ουσιαστικά δηλαδή ένα κλάσμα από τα διαλυμένα οργανικά της υδατικής φάσης που ανακυκλώνεται κάθε φορά μετατρέπεται σε βιοαργό ενώ το υπόλοιπο διαλύεται ξανά στην καινούργια υδατική φάση που θα προκύψει. Επομένως μέσα στα πλαίσια των πειραμάτων ανακυκλοφορίας της υδατικής φάσης στη μονάδα συνεχούς υδροθερμικής ρευστοποίησης με τροφοδοσία λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα πραγματοποιήθηκαν

υπολογισμοί των κινητικών παραμέτρων που αντιστοιχούν στην μετατροπή των διαλυμένων στην υδατική φάση οργανικών σε βιοαργό και καινούργια υδατική φάση για κάθε κύκλο πειραμάτων. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά έξι κύκλοι πειραμάτων, ο πρώτος δίχως ανακύκλωση της υδατικής φάσης αλλά με χρήση φρέσκου νερού για την προετοιμασία του πολτού βιομάζας και οι υπόλοιποι με χρήση της υδατικής φάσης απο το ακριβώς προηγούμενο πείραμα για την κατάλληλη προετοιμασία του πολτού τροφοδοσίας. Ο υπολογισμός αυτών των κινητικών σταθερών δίνει μια πιο καθαρή εικόνα για τον τρόπο που η ανακυκλοφορία της υδατικής φάσης στη μονάδα επηρεάζει την χημεία και τις μετατροπές στη διεργασία. Ουσιαστικά με την ανακυκλοφορία της υδατικής φάσης αυξάνεται ο χρόνος παραμονής και κατά συνέπεια επεξεργασίας αυτής εισάγοντας κάθε φορά φρέσκια βιομάζα στη τροφοδοσία. Συνεπώς με τον υπολογισμό αυτών των κινητικών σταθερών σε κάθε ανακύκλωση της υδατικής φάσης μπορεί να γίνει μια εκτίμηση για το ποσοστό μετατροπής των διαλυμένων οργανικών της υγρής φάσης σε βιοαργό και νέα διαλυμένα οργανικά στην καινούργια υδατική οργανική φάση. Το ποσοτικό δίκτυο αντιδράσεων και οι κινητικές σταθερές για τη μετατροπή των οργανικών της ανακυκλούμενης υδατικής φάσης για κάθε κύκλο πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για τους στόχους αυτής της διπλωματικής παρουσιάζονται συνοπτικά στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 9. Ποσοτικό Δίκτυο Αντιδράσεων, Πειραματική Διαδικασία και οι Αντίστοιχες Κινητικές Σταθερές

Κατά τη διαδικασία διεξαγωγής των πειραμάτων δεν συλλέχθηκαν δείγματα αέριου προϊόντος (Gas), ενώ η υδατική φάση περιέχει στερεό υπόλειμμα σε πολύ μικρές ποσότητες που δεν ήταν δυνατόν να μετρηθούν με ακρίβεια με φιλτράρισμα μέσω διηθητικού χαρτιού. Επομένως οι κινητικές σταθερές k_{3Prime} , k_{4Prime} δεν υπολογίζονται στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής. Εξάλλου το αέριο και το στερεό υπόλειμμα

αποτελούν μόνο το 11% περίπου της συνολικής μετατροπής. Τα δείγματα που συλλέχθηκαν είναι μείγματα βιοαργού υδατικής φάσης, οπότε απο την ανάλυση των δειγμάτων και την μετέπειτα επεξεργασία των δεδομένων πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί για τον προσδιορισμό των κινητικών σταθερών $k_{1 \text{ Prime}}$, $k_{2 \text{ Prime}}$ καθώς και των σταθερών k_1 , k_2 που καθορίζουν και περιγράφουν την ισορροπία βιοαργού υδατικής φάσης σε κάθε κύκλο ανακυκλοφορίας της υδατικής φάσης στη διεργασία. Επίσης ως C_B ορίζεται η συγκέντρωση των οργανικών στο βιοαργό προϊόν, C_{Biomass} η συγκέντρωση οργανικών της βιομάζας στην τροφοδοσία και C_W η αντίστοιχη συγκέντρωση οργανικών στην υδατική φάση. Επομένως οι αντίστοιχοι ρυθμοί μετατροπής για το αρχικό πείραμα όπου γίνεται χρήση φρέσκου νερού για την προετοιμασία της τροφοδοσίας καθώς και για την κάθε ανακυκλοφορία της υδατικής φάσης στη διεργασία υποθέτοντας κινητική πρώτης τάξης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Για τον υπολογισμό της μετατροπής στα πειράματα ανακυκλοφορίας λήφθηκε υπόψη το οργανικό φορτίο της ανακυκλούμενης υδατικής φάσης που χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία του πολλού τροφοδοσίας στη μονάδα και πάντα με βάση το παραπάνω **διάγραμμα 9**. Δεδομένου ότι τα πειράματα έχουν διεξαχθεί υπο τις ίδιες συνθήκες στη μονάδα επεξεργασίας θεωρούμε ότι θα έχουμε την ίδια μετατροπή σε βιοαργό με το αρχικό πείραμα οπότε οι αυξήσεις στην απόδοση θα οφείλονται στο οργανικό φορτίο που συσσωρεύεται στην υδατική φάση. Γι' αυτό ακριβώς το λόγο εμφανίζεται το C_W και στους δύο ρυθμούς μετατροπής. Οι κινητικές σταθερές k_1 και k_2 για τον κάθε κύκλο ανακύκλωσης θεωρούνται ότι θα έχουν την ίδια τιμή και αφού υπολογισθούν αναμένεται η επαλήθευση της υπόθεσης αυτής.

Reaction Rates

<i>Base Experiment</i>	
Conversion to Biocrude	Conversion to Water Phase
$\frac{dC_{\text{Biomass}}}{dt} = -k_{1 \text{ Prime}} \cdot C_B$	$\frac{dC_{\text{Biomass}}}{dt} = -k_{2 \text{ Prime}} \cdot C_W$
<i>Water Phase Recirculation Experiments</i>	
Conversion to Biocrude	Conversion to New Water Phase
$\frac{dC_{W_i}}{dt} = -k_1 \cdot C_{B,i}$	$\frac{dC_{W_i}}{dt} = -k_2 \cdot C_{W_i}$

Πίν 17. Ρυθμοί Μετατροπής και οι Αντίστοιχες Κινητικές Σταθερές για Κάθε Πείραμα

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής συνεχούς έργου, συνεπώς με την ολοκλήρωση των παραπάνω σχέσεων που περιγράφουν τους αντίστοιχους ρυθμούς μπορεί να γίνει ο υπολογισμός για την κάθε κινητική σταθερά απο κάθε κύκλο πειραμάτων. Η διαδικασία για τον υπολογισμό της κάθε κινητικής σταθεράς περιγράφεται παρακάτω, οπότε ξεκινώντας με τη γενική έκφραση του ρυθμού μετατροπής θα είναι :

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \cdot C \rightarrow$$

$$\frac{dC_A}{C} = -k \cdot dt \rightarrow$$

$$\int \frac{dC_A}{C} = \int -k \cdot dt \rightarrow$$

$$\ln(C_A / C_{A0}) = -k \cdot t + c_1$$

Στην παραπάνω σχέση για $t=0$ ισχύει ότι $C_A=C_{A0}$, οπότε θα ισχύει ότι $c_1=0$ και αφού έχουμε συνεχή διεργασία θα ισχύει ότι $t = \tau$, όπου τ είναι ο χρόνος παραμονής που έχει υπολογιστεί για κάθε κύκλο πειραμάτων στην προηγούμενη ενότητα. Επομένως η γενική σχέση θα είναι :

$$\ln(C_A / C_{A0}) = -k \cdot \tau \quad \text{ή} \quad k = -\frac{\ln(C_A / C_{A0})}{\tau}$$

Επομένως για το αρχικό πείραμα και για τον υπολογισμό της $k_{1 \text{ Prime}}$ ο παρονομαστής C_{A0} θα είναι ίσος με τη συγκέντρωση, σε mg / L , των οργανικών στη βιομάζα. Άρα θα είναι $C_{A0} = C_{\text{Biomass},o}$. Όπου η συγκέντρωση $C_{\text{Biomass},o}$ θα προκύψει ως το γινόμενο του βάρους της βιομάζας σε mg που επεξεργάστηκε στο κάθε πείραμα επί την περιεκτικότητα της βιομάζας σε άνθρακα. . Άρα συνοπτικά :

$$C_{\text{Biomass},o} = (\text{Βάρος Βιομάζας}) \cdot (\text{Περιεκτικότητα του Βιομάζας σε Άνθρακα wt\%})$$

Ενώ ο αριθμητής C_A θα είναι ίσος με τη συγκέντρωση, σε mg / L , των οργανικών στο βιοαργό προϊόν από τη διεργασία. Άρα θα είναι $C_A = C_{B0}$, όπου C_{B0} θα προκύψει από το γινόμενο του βάρους της βιομάζας σε mg που επεξεργάστηκε στο κάθε πείραμα επί την επί την περιεκτικότητα της βιοαργού σε άνθρακα όπως αυτή προέκυψε από τις αναλύσεις επί την συνολική απόδοση σε βιοαργό για τον κάθε κύκλο πειραμάτων. Άρα συνοπτικά :

$$C_{B0} = (\text{Βάρος Βιομάζας}) \cdot (\text{Περιεκτικότητα του Βιοαργού σε Άνθρακα wt\%}) \cdot (\text{Απόδοση σε Βιοαργό})$$

Αντίστοιχα για τον υπολογισμό της σταθεράς $k_{2 \text{ Prime}}$ ο παρονομαστής C_{A0} θα είναι ίσος με $C_{\text{Biomass},o}$ όπως προηγουμένως ενώ ο αριθμητής C_A θα είναι ίσος με την συγκέντρωση των οργανικών στην υδατική φάση σε mg / L όπως αυτές προέκυψαν από τις αναλύσεις T.O.C για το κάθε κύκλο πειραμάτων. Αντίστοιχα για τους επόμενους πέντε κύκλους πειραμάτων με ανακύκλωση του αμέσως προηγούμενου κύκλου υδατικής φάσης και χρήση αυτής ως διαλύτη για την προετοιμασία του πολτού τροφοδοσίας βιομάζας για το τρέχον πείραμα. Θα θεωρηθεί ότι η μετατροπή του οργανικού φορτίου της βιομάζας σε βιοαργό θα είναι ίδια με το πρώτο πείραμα που δεν περιέχει ανακύκλωση του υγρού ρεύματος της διεργασίας, καθώς όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στην ίδια διάταξη σε παρόμοιες συνθήκες και με ακριβώς την ίδια πρώτη ύλη, και η αύξηση της απόδοσης

της διεργασίας σε βιοαργό οφείλεται αποκλειστικά στη μετατροπή των διαλυμένων στην υδατική φάση οργανικών σε βιοαργό. Οπότε για τον υπολογισμό της κινητικής σταθεράς k_1 που χαρακτηρίζει την μετατροπή των διαλυμένων οργανικών στην υγρή φάση σε βιοαργό ο παρονομαστής C_{A0} θα είναι ίσος με τη συγκέντρωση, σε mg / L, των ολικών οργανικών (T.O.C) στην υδατική φάση για το πρώτο πείραμα ανακύκλωσης, ενώ για τα επόμενα πειράματα θα ισούται με την διαφορά της συγκέντρωσης απο το πιο πρόσφατο κύκλο πειραμάτων με τον ακριβώς προηγούμενο. Συνεπώς για το δεύτερο κύκλο ανακύκλωσης θα ισχύει ότι :

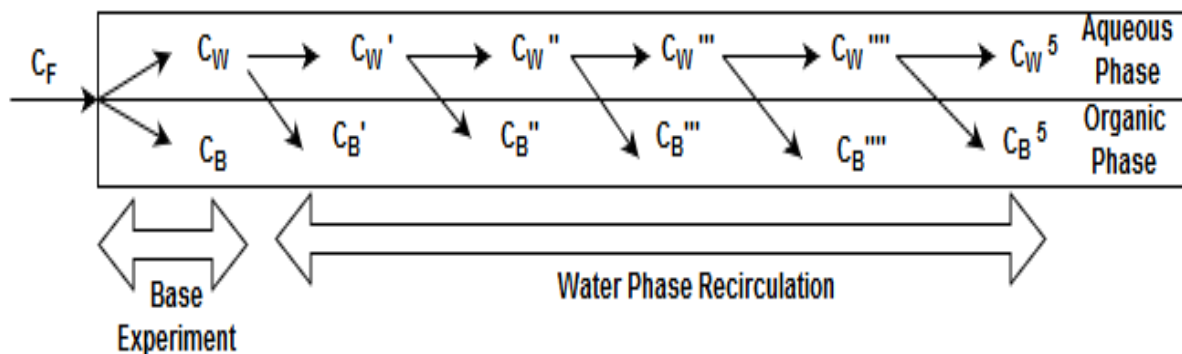
$$C_{A0,2} = T.O.C_1 - T.O.C_2 \text{ ή γενικά } C_{A0,v} = T.O.C_{v-1} - T.O.C_v$$

Αντίστοιχα για τους επόμενους κύκλους θα ισχύει ο γενικός τύπος. Συνεπώς με την ενσωμάτωση των πειραματικών δεδομένων στους παραπάνω τύπους και ύστερα απο την πραγματοποίηση των κατάλληλων πράξεων υπολογίστηκαν οι τιμές των κινητικών παραμέτρων k_1 και k_2 . Τα πειράματα για τον υπολογισμό των σταθερών αυτών πραγματοποιήθηκαν για 350 °C και 220 bar σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής συνεχούς λειτουργίας με ανάκτηση θερμότητας και υδραυλικό σύστημα ταλάντευσης της τροφοδοσίας. Οι τιμές που προέκυψαν για τις σταθερές αυτές παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 18.

Recirculation Kinetic Parameters / Cycle of Experiment	Base	1 st Recycle	2 nd Recycle	3 rd Recycle	4 th Recycle	5 th Recycle
K_1 (min ⁻¹)	0.09	0.009	0.01	0.01	0.01	0.01
K_2 (min ⁻¹)	0.06	0.004	0.003	0.004	0.004	0.002

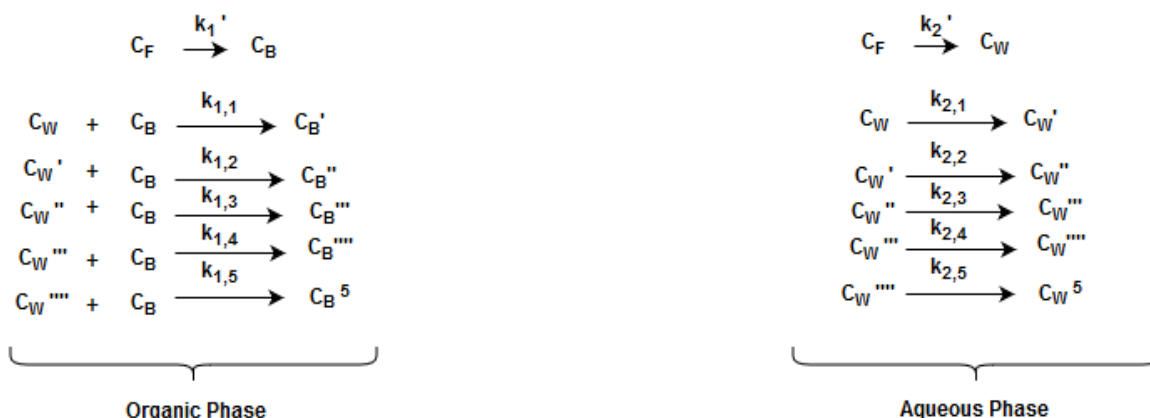
Πίν 18. Υπολογισμός Κινητικών Παραμέτρων για Πολλαπλή Ανακυκλοφορία της Υδατικής Φάσης

Καθ' όλη τη διάρκεια και των πέντε κύκλων ανακύκλωσης της υδατικής φάσης της διεργασίας οι τιμές των k_1 και k_2 είναι αρκετά κοντά με μικρές αποκλίσεις. Επιπλέον οι αριθμητικές τιμές της σταθεράς k_1 είναι μεγαλύτερες απο αυτές της k_2 για όλους τους κύκλους ανακυκλοφορίας της υγρής φάσης. Επομένως, συμπεραίνεται ότι η πρώτη αντίδραση πραγματοποιείται ταχύτερα από τη δεύτερη, σύμφωνα πάντα και με το **Διάγραμμα 9**. Ως εκ τούτου, ένα σημαντικό κλάσμα των διαλυμένων οργανικών ουσιών που περιέχει η υδατική φάση που ανακυκλοφορείται στη διεργασία μετατρέπεται σε βιοαργό προϊόν, ενισχύοντας έτσι την απόδοση της διεργασίας στο πιο πολύτιμο προϊόν της. Πιο παραστατικά η διαδρομή που ακολουθείται και απεικονίζει τη μετατροπή του οργανικού άνθρακα της υδατικής φάσης σε βιοαργό καύσιμο κατά την ανακυκλοφορία παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω.



Εικ.20 Διαδρομή Μετατροπής Οργανικού Άνθρακα απο την Ανακυκλοφορούμενη Υδατική Φάση

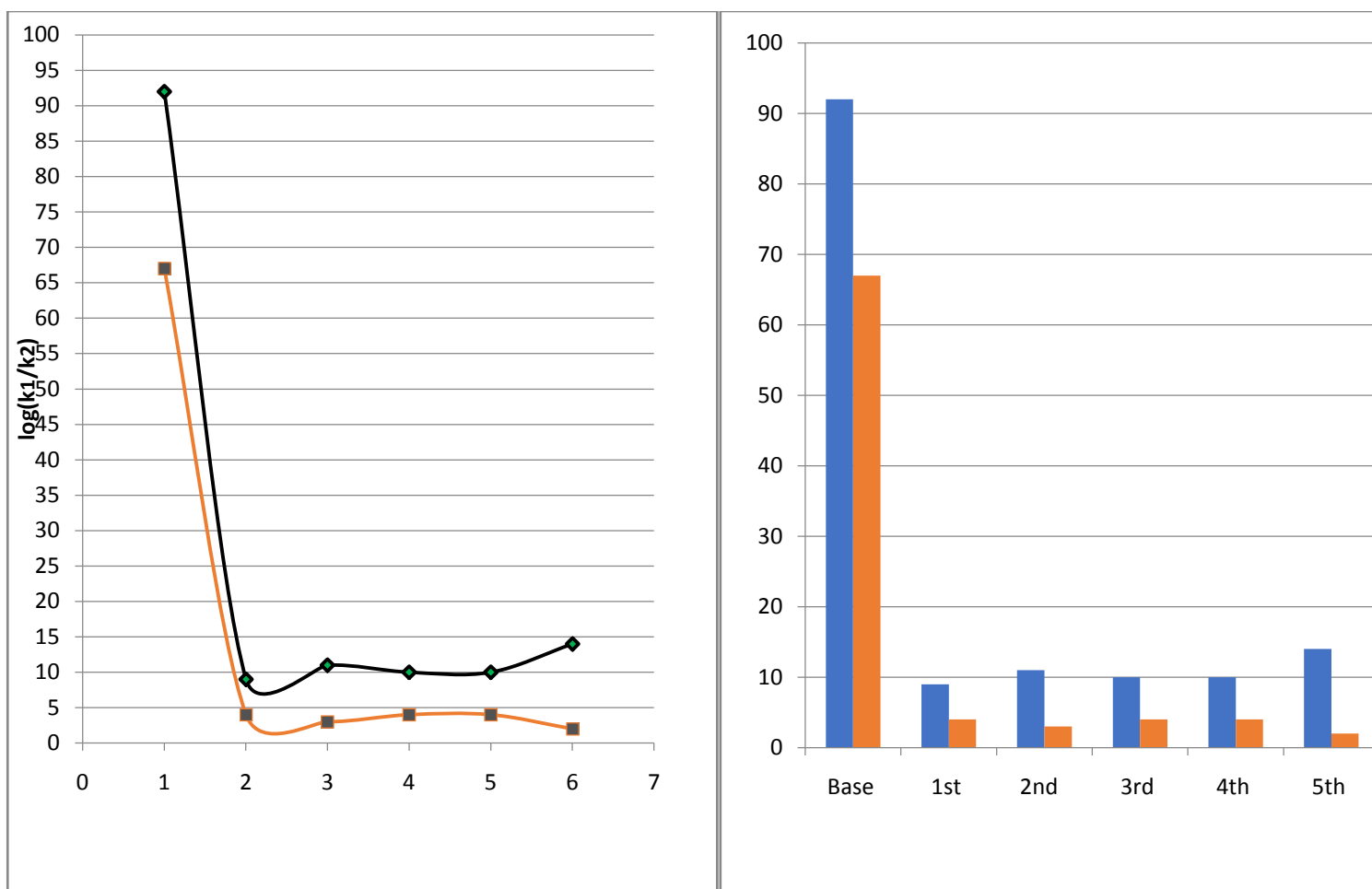
Συγκεντρωτικά οι αντιδράσεις που θα μπορούσαν να προσεγγίσουν αρκετά καλά τις πολυάριθμες και άγνωστες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται για τη μεταφορά οργανικού φορτίου απο την υδατική φάση σε βιοαργό παρουσιάζονται για κάθε πειραματικό κύκλο στο παρακάτω διάγραμμα. Οι παρακάτω αντιδράσεις είναι μια προσπάθεια προσέγγισης του διαμοιρασμού του διαλυμένου οργανικού άνθρακα στο νερό που ανακυκλοφορεί σε βιοαργό και σε καινούργια υδατική φάση.



Εικ.21 Υποκατάστατη Κινητική για τη Μετατροπή των Οργανικών στην Ανακυκλοφορία της Υδατικής Φάσης

Οι κινητικές σταθερές που περιγράφουν τις αντιδράσεις μεταφοράς οργανικού άνθρακα απο την ανακυκλοφορία της υδατικής φάσης είναι περίπου 10 φορές μικρότερες απο τις αντίστοιχες για την μετατροπή του άνθρακα που περιέχεται στην λιγνοκυτταρινούχα τροφοδοσία. Επιπλέον, προκύπτει ότι η ισορροπία μεταξύ των οργανικών που περιέχονται στο υγρό ρεύμα και το βιοαργό επιτυγχάνεται ταχύτερα σε σύγκριση με το αντίστοιχο οργανικό φορτίο της τροφοδοσίας και το καύσιμο που παράγεται. Η γνώση τέτοιων παραμέτρων μπορεί να συμβάλει στο σχεδιασμό πιο αποδοτικών στρατηγικών που αφορούν την ανακυκλοφορία της υδατικής φάσης και γενικότερα στην καλύτερη

κατανόηση των συνεπειών της ανακύκλωσης στη διεργασία και στην ποιότητα των προϊόντων της. Καθώς η ανακυκλοφορία της υδατικής φάσης είναι απαραίτητη για την χρήση της συγκεκριμένης τεχνολογίας και σε μεγαλύτερη βιομηχανική κλίμακα, η εύρεση τέτοιου είδους κινητικών συμβάλει θετικά προς την κατεύθυνση αυτή. Η απώλεια των οργανικών της τροφοδοσίας στην υδατική φάση αποτελεί μια από τις σημαντικότερες προκλήσεις για την βελτιστοποίηση της διεργασίας και ο πιο καθοριστικός παράγοντας που επηρεάζει την τιμή του βιοαερίου καυσίμου και το καθιστά μέχρι τώρα ως μη ανταγωνιστικό απέναντι στα συμβατικά καύσιμα κίνησης. Μια καλύτερη εικόνα για το εύρος των τιμών καθώς και οι επιμέρους διαφορές στις κινητικές παραμέτρους του παρουσιάζεται καλύτερα στα δύο παρακάτω διαγράμματα.



Διάγραμμα 9-10. Αναλυτικά οι Τιμές των Κινητικών Παραμέτρων για τον Κάθε Κύκλο Ανακυκλοφορίας της Υδατικής Φάσης στην Υδροθερμική Ρευστοποίηση

Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα - Μελλοντική Εργασία

5.1 Μελλοντική Έρευνα - Προτεινόμενες Βελτιώσεις

Αν και η παραπάνω εργασία μπορεί να συμβάλλει σημαντικά για την ορθότερη προσέγγιση της διεργασίας με σκοπό τον καθορισμό και τον έλεγχο σημαντικών παραμέτρων για τη βελτιστοποίηση της, υπάρχουν ακόμη αρκετά σημαντικά βήματα που θα μπορούσαν να συμβάλλουν προς την κατεύθυνση αυτή. Τα πιο σημαντικά από αυτά παρουσιάζονται παρακάτω :

- Δοκιμή εναλλακτικών τροφοδοσιών με διαφορετική βιοχημική σύσταση και ανακυκλοφορία της αντίστοιχης υδατικής φάσης και μελέτη της κινητικής
- Περαιτέρω επιβεβαίωση της κινητικής που προέκυψε μέσω εναλλακτικών τροφοδοσιών
- Εναλλακτικοί μέθοδοι προεπεξεργασίας της τροφοδοσίας
- Δοκιμή διαφορετικών χρόνων παραμονής στη μονάδα επεξεργασίας για την ενίσχυση δέσμευσης του άνθρακα της υδατικής φάσης
- Βελτιστοποίηση των στρατηγικών ανακυκλοφορίας της υδατικής φάσης
- Έρευνα για εξασφάλιση βιοαργού προϊόντος σε υψηλή απόδοση και ποιότητα
- Εμπορία και εκβιομηχάνιση της παραγωγής βιοαργού καυσίμου από υδροθερμική ρευστοποίηση
- Περαιτέρω έρευνα και μελέτη του μηχανολογικού εξοπλισμού της μονάδας επεξεργασίας
- Έλεγχος περισσοτέρων λειτουργιών της πειραματικής διάταξης μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή και πλήρης έλεγχος της λειτουργίας της από απόσταση

5.2 Σύνοψη

Η υδροθερμική ρευστοποίηση είναι μια ελπιδοφόρα και αρκετά υποσχόμενη τεχνολογία για την αναβάθμιση υπολειμμάτων βιομάζας σε βιοαργό καύσιμο, με δυνατότητα επεξεργασίας αρκετών διαφορετικών μορφών τροφοδοσίας. Στη συγκεκριμένη εργασία επελέγη ως τροφοδοσία σκόνη πεύκου που έχει προ επεξεργαστεί μέσω εκβολής και πραγματοποιήθηκε πολλαπλή ανακυκλοφορία της υδατικής φάσης με εισαγωγή φρέσκιας τροφοδοσίας κάθε φορά. Η συγκεκριμένη τροφοδοσία επελέγη με στόχο την

προσομοίωση της μονάδας επεξεργασίας σε λιγνοκυτταρινούχες τροφοδοσίες. Πραγματοποιήθηκε ανάλυση του πολτού τροφοδοσίας ως προς το ξηρό περιεχόμενο κάθε φορά. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε πιλοτική μονάδα υδροθερμικής ρευστοποίησης συνεχούς λειτουργίας που έχει τη δυνατότητα ανάκτησης ενέργειας και ταλάντωσης της τροφοδοσίας εντός του αντιδρώντος συστήματος. Οι συνθήκες λειτουργίας της μονάδας είναι 350 °C και 220 Bar. Προσδιορίστηκαν οι παράμετροι που επηρεάζουν την λειτουργία της μονάδας καθώς και την ποιότητα των παραγόμενων προϊόντων. Το παραγόμενο βιοαργό προϊόν μπορεί να αναβαθμιστεί σε καύσιμα κίνησης μέσω υδρογόνοκατεργασίας. Η ανακύκλωση της υδατικής φάσης της διεργασίας και η ανακυκλοφορία της στη μονάδα μέσω της προετοιμασίας του πολτού τροφοδοσίας καθίσταται απαραίτητη για τη μείωση της ποσότητας του υδατικού υπολείμματος και τη δέσμευση του άνθρακα που περιέχεται σε αυτή με στόχο την ενίσχυση της ολικής απόδοσης της μονάδας σε βιοαργό προϊόν, δίχως να υποβαθμίζεται η ποιότητα του. Συλλέχθηκε μεγάλος αριθμός δειγμάτων από κάθε πειραματικό κύκλο και τα δείγματα είναι μίγματα βιοαργού και υδατικής φάσης, τα οποία υποβλήθηκαν σε στοιχειακή ανάλυση, προσδιορισμό ποσοστού υγρασίας και τέφρας και υπολογίστηκε η ανώτατη θερμογόνο δύναμη. Η υδατική φάση υποβλήθηκε σε ανάλυση ολικού οργανικού άνθρακα. Προσδιορίστηκε η απόδοση σε βιοαργό τόσο για κάθε δείγμα όσο και για κάθε κύκλο συνολικά. Ως προς την ενεργειακή απόδοση της μονάδας επεξεργασίας υπολογίστηκε το επί τις εκατό ποσοστό ανάκτησης θερμότητας (HR), το οποίο φτάνει μέχρι και 80%. Ο συντελεστής θερμικής αποτελεσματικότητας (η_{th}) υπολογίστηκε ίσος με 41 και η ολική ενεργειακή αποδοτικότητα του συστήματος (η_{tot}) ίση με 39. Στη συνέχεια μέσω ενός μοντέλου που κάνει σύγκριση πειραματικών δεδομένων και αντίστοιχων στη βιβλιογραφία έγινε ο ποσοτικός χαρακτηρισμός του παραγόμενου βιοαργού σε κυρίαρχες λειτουργικές ομάδες. Βρέθηκε ότι το βιοαργό αποτελείται κυρίως από φαινολικά, αρωματικές ενώσεις και σε μικρότερο ποσοστό από κετόνες, αλιφατικά οξέα και ένα βαρύ κλάσμα υδρογονανθράκων. Πραγματοποιήθηκε υπολογισμός της τιμής της διαλυτότητας του βιοαργού στο νερό τόσο στις συνθήκες του αντιδραστήρα όσο και σε συνθήκες διαχωρισμού. Βρέθηκε ο συνολικός χρόνος παραμονής αλλά και στο κάθε τμήμα της μονάδας για κάθε πειραματικό κύκλο. Τέλος με επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων προσδιορίστηκαν οι τιμές των κινητικών παραμέτρων που σχετίζονται με την μετατροπή οργανικών της υδατικής φάσης σε βιοαργό καύσιμο. Συμπερασματικά διαπιστώθηκε ότι η ανακύκλωση της υδατικής φάσης ενισχύει την απόδοση της διεργασίας σε βιοαργό χωρίς να υποβαθμίζει την ποιότητα του παραγόμενου καυσίμου. Τα αποτελέσματα που δίνουν τα μοντέλα που δημιουργήθηκαν για να υποκαταστήσουν την κινητική της διεργασίας είναι αρκετά καλά για την προσέγγιση της. Τα αποτελέσματα της πειραματικής κινητικής καταδεικνύουν την ανάγκη δοκιμή διαφορετικών χρόνων παραμονής λόγω βραδύτερων αντιδράσεων που εμφανίστηκαν κατά τη διάρκεια ανακυκλοφορίας της υδατικής φάσης και σχετίζονται με τη δέσμευση οργανικού άνθρακα της υδατικής φάσης σε βιοαργό προϊόν

Βιβλιογραφία

- [1] Hahn-Hägerdal B, Galbe M, Gorwa-Grauslund MF, Lidén G, Zacchi G. Bioethanol the fuel of tomorrow from the residues of today. *Trends in Biotechnology* 2006.
- [2] Lin Y, Tanaka S. Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects. *Applied Microbiology and Biotechnology* 2006;69:627e42.
- [3] Wheals AE, Basso LC, Alves DMG, Amorim HV. Fuel ethanol after 25 years. *Trends in Biotechnology* 1999.
- [4] Mata-Alvarez J, Macé S, Llabrés P. Anaerobic digestion of organic solid wastes: an overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology* 2000.
- [5] Elliott DC, Beckman D, Bridgwater AV, Diebold JP, Gevert SB, Solantausta Y. Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983e1990. *Energy & Fuels* 1991.
- [6] Matsumura Y, Minowa T, Potic B, Kersten SRA, Prins W, van Swaaij WPM, et al. Biomass gasification in near- and super-critical water: status and prospects. *Biomass and Bioenergy* 2005.
- [7] Peterson AA, Vogel F, Lachance RP, Fröling M, Antal MJ, Tester JW. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies. *Energy and Environmental Science* 2008.
- [8] Behrendt F, Neubauer Y, Oevermann M, Wilmes B, Zobel N. Direct liquefaction of biomass e review. *Chemical Engineering Technology* 2008.
- [9] M.S.S. Curren, J.W. King, Solubility of triazine pesticides in pure and modified subcritical water, *Analytical Chemistry* 73 (4) 2001.
- [10] IAPWS, Release on the static dielectric constant of ordinary water substance for temperatures from 238 K to 873 K and pressures up to 1000 MPa. www.iapws.org/, 1997.
- [11] R.J. Fernández-Prini, H.R. Corti, M.L. Japas, *High-Temperature Aqueous Solutions: Thermodynamic Properties*, CRC Press, Boca Raton, 1991.
- [12] D.J. Miller, S.B. Hawthorne, A.M. Gizir, A.A. Clifford, Solubility of polycyclic aromatic hydrocarbons in subcritical water from 298 K to 498 K, *Journal of Chemical and Engineering Data* 43 (6) 1998.
<http://www.nordicbioenergy.dk/>
- [13] Danish Energy Agency
- [14] Peigao Duan, Phillip E. Savage. *Hydrothermal Liquefaction of a Microalga with Heterogeneous Catalysts*. Chemical Engineering Department, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan. 2011.
- [15] The Ky Vo, Seung-Soo Kim, Hoang Vu Ly, Eun Yeol Lee, Choul-Gyun Lee, Jinsoo Kim.
A general reaction network and kinetic model of the hydrothermal liquefaction of microalgae *Tetraselmis* sp, 2017.
- [16] www.au.dk
- [17] www.magellanmetals.com
- [18] Goyal HB, Seal D, Saxena RC. Biofuel from thermochemical conversion of renewable resources: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2008:504–17.

- [19] Wen D, Jiang H, Zhang K. Supercritical fluids technology for clean biofuel production. *Prog Natural Sci* 2009;19:273–84.
- [20] Peterson AA, Vogel F, Lachance RP, Froling M, Antal MJ, Tester JW. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies. *Energy Environ Sci* 2008;1:32–65.
- [21] T. Minowa, F. Zhen, T. Ogi, Cellulose decomposition in hot compressed water with alkali or nickel catalyst, *J. Supercrit. Fluid* 13 (1998) 253–259.
- [22] B.-I. Park, J.W. Bozzelli, M.R. Booty, Pyrolysis and oxidation of cellulose in a continuous-feed and -flow reactor: effects of NaCl, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 3526–3539.
- [23] Selhan Karagoz , Thallada Bhaskar, Akinori Muto, Yusaku Sakata, Toshiyuki Oshiki , Tamiya Kishimoto. Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products. *Chemical Engineering Journal* 108 (2005) 127–137.
- [24] Yuanhui Zhang, *Hydrothermal Liquefaction to Convert Biomass into Crude Oil*, Biofuels from Agricultural Wastes and Byproducts, 2010 Blackwell Publishing.
- [25] Yan Wang, Guanyi Chen, Yanbin Li, Beibei Yan, Donghui Pan, Experimental study of the bio-oil production from sewage sludge by supercritical conversion process, *Waste Management*, 2013.
- [26] Patrick Biller, Ib Johannsen, Juliano Souza dos Passos, Lars Ditlev Mørck Ottosen, Primary sewage sludge filtration using biomass filter aids and subsequent hydrothermal co-liquefaction, 2017.
- [27] Snowden-Swan, L.J., Hallen, R., Zhu, Y., Billing, J., Jones, S., Hart, T., Elliott, D., Fox, S., 2016. Hydrothermal Liquefaction and Upgrading of Municipal Wastewater Treatment Plant Sludge: a Preliminary Techno-economic Analysis. Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Richland, WA (US).
- [28] Jazrawi, C., Biller, P., Ross, A.B., Montoya, A., Maschmeyer, T., Haynes, B.S., 2013. Pilot plant testing of continuous hydrothermal liquefaction of microalgae. *Algal Res.* 2 (3), 268e277.
- [29] Goudriaan F, van de Beld B, Boerefijn FR, Bos GM, Naber JE, van der Wal S, et al. Thermal efficiency of the HTU process for biomass liquefaction. In: Bridgwater AV, editor. *Thermochemical biomass conversion*. Oxford (England): Blackwell Science, Ltd.; 2001. p. 1312–25.
- [30] Yunhua Zhu, Mary J. Bidy, Susanne B. Jones , Douglas C. Elliott , Andrew J. Schmidt, 2014. Techno-economic analysis of liquid fuel production from woody biomass via hydrothermal liquefaction (HTL) and upgrading.
- [31] Geoffrey C. Klein, Ryan P. Rodgers, Alan G. Marshall, 2006. Identification of hydrotreatment-resistant heteroatomic species in a crude oil distillation cut by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry.
- [32] Nilusha Sudasinghe, John R. Cort, Richard Hallen, Mariefel Olarte, Andrew Schmidt, Tanner Schaub, 2014. Hydrothermal liquefaction oil and hydrotreated product from pine feedstock characterized by heteronuclear two-dimensional NMR spectroscopy and FT-ICR mass spectrometry.
- [33] Kruse A, Dinjus E. Hot compressed water as reaction medium and reactant: properties and synthesis reactions. *J Supercrit Fluids* 2007;39:362–80.
- [34] Zhe Zhu, Lasse Rosendahl, Saqib Sohail Toor, Donghong Yu, Guanyi Chen. Hydrothermal liquefaction of barley straw to bio-crude oil: Effects of reaction temperature and aqueous phase recirculation 2014.

- [35] P. Biller, A.B. Ross, S.C. Skill, A. Lea-Langton, B. Balasundaram, C. Hall, R. Riley, C.A. Llewellyn. Nutrient recycling of aqueous phase for microalgae cultivation from the hydrothermal liquefaction process 2011.
- [36] Patrick Biller, René B. Madsen, Maika Klemmer, Jacob Becker, Bo B. Iversen, Marianne Glasius. Effect of hydrothermal liquefaction aqueous phase recycling on biocrude yields and composition 2016.
- [37] Panisko E, Wietsma T, Lemmon T, Albrecht K, Howe D. Characterization of the aqueous fractions from hydrotreatment and hydrothermal liquefaction of lignocellulosic feedstocks. *Biomass and Bioenergy* 2015; 74:162–171.
- [38] Karagöz S, Bhaskar T, Muto A, Sakata Y. Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment. *Fuel* 2005; 84:875–884.
- [39] Sun XF, Sun R, Fowler P, Baird MS. Extraction and characterization of original lignin and hemicellulose from wheat straw. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2005; 53:860–870.
- [40] Zhang B, von Keitz M, Valentas K. Thermochemical liquefaction of high-diversity grassland perennials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2009; 84:18–24.
- [41] Eboibi B, Lewis D, Ashman P, Chinnasamy S. Effect of operating conditions on yield and quality of biocrude during hydrothermal liquefaction of halophytic microalga *Tetraselmis* sp. *Bioresource Technology* 2014; 170:20–29.
- [42] Wang F, Chang Z, Duan P, Yan W, Xu Y, Zhang L, Miao J, Fan Y. Hydrothermal liquefaction of *Litsea cubeba* seed to produce bio-oils. *Bioresource Technology* 2013; 149:509–515.
- [43] Singh R, Balagurumurthy B, Prakash A, Bhaskar T. Catalytic hydrothermal liquefaction of water hyacinth. *Bioresource Technology* 2015; 178:157–165.
- [44] Liu HM, Li MF, Sun RC. Hydrothermal liquefaction of cornstalk: 7-lump distribution and characterization of products. *Bioresource Technology* 2013; 128:58–64.
- [45] Chen Y, Wu Y, Ding R, et al. Catalytic hydrothermal liquefaction of *D. tertiolecta* for the production of bio-oil over different acid/base catalysts. *AIChE Journal* 2015; 61(4):1118–1128.
- [46] Mosteiro-Romero M, Vogel F, Wokaun A. Liquefaction of wood in hot compressed water: part 1—experimental results. *Chemical Engineering Science* 2014; 109:111–122.
- [47] Singh R, Chaudhary K, Biswas B, et al. Hydrothermal liquefaction of rice straw: effect of reaction environment. *The Journal of Supercritical Fluids* 2015; 104:70–75.
- [48] Zhang ZJ, Li HY, Zhu J. Review and perspective on waste biomass liquefaction for bio-fuel. *Environmental Pollution & Control* 2014; 9:87–93.
- [49] www.phyllis.nl/Biomass/View/3160
- [50] J.Y. Zhu, X.J. Pan. Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: Technology and energy consumption evaluation. *Bioresource Technology* 101 (2010) 4992–5002
- [51] www.openi.nlm.nih.gov
- [52] Channiwala, S.A.; Parikh, P.P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* 2002.
- [53] Berglin, E.J.; Enderlin, C.W.; Schmidt, A.J. Review and Assessment of Commercial Vendors/Options for Feeding and Pumping Biomass Slurries for Hydrothermal Liquefaction; PNNL-21981; Pacific Northwest National Laboratory: Richland, WA, USA, 2012.
- [54] Zhengang Liu, Fu-Shen Zhang. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass. *Journal of Hazardous Materials* Volume 167, Issues 1–3, 15 August 2009, Pages 933–939

- [55] Elliott, D.C., Neuenschwander, G.G, Hart, T.R. 2013c. Combined hydrothermal liquefaction and catalytic hydrothermal gasification system and process for conversion of biomass feedstocks, U.S. Patent Application 2013/041412.
- [56] Elliott, D.C.; Hart, T.R.; Neuenschwander, G.G.; Rotness, L.J.; Roesijadi, G.; Zacher, A.H.; Magnuson, J.K. Hydrothermal processing of macroalgal feedstocks in continuous-flow reactors. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2014.
- [57] Elliott, D.C.; Hart, T.R.; Schmidt, A.J.; Neuenschwander, G.G.; Rotness, L.J.; Olarte, M.V.; Zacher, A.H.; Albrecht, K.O.; Hallen, R.T.; Holladay, J.E. Process development for hydrothermal liquefaction of algae feedstocks in a continuous-flow reactor. *Algal Res.* 2013.
- [58] Elliott, D.C.; Schmidt, A.J.; Hart, T.R.; Billing, J.M. Conversion of a wet waste feedstock to biocrude by hydrothermal processing in a continuous-flow reactor: Grape pomace. *Biomass Convers. Biorefinery* 2017, 7, 455–465.
- [59] Marrone, P.A. Genifuel Hydrothermal Processing Bench-Scale Technology Evaluation Project; The Water Research Foundation: Denver, CO, USA, 2016; ISBN 9781780408408.
- [60] Marrone, P.A.; Elliott, D.C.; Billing, J.M.; Hallen, R.T.; Hart, T.R.; Kadota, P.; Moeller, J.C.; Randel, M.A.; Schmidt, A.J. Bench-scale evaluation of hydrothermal processing technology for conversion of wastewater solids to fuels. *Water Environ. Res.* 2018, 90, 329–342.
- [61] He, Y.; Liang, X.; Jazrawi, C.; Montoya, A.; Yuen, A.; Cole, A.J.; Neveux, N.; Paul, N.A.; de Nys, R.; Maschmeyer, T.; et al. Continuous hydrothermal liquefaction of macroalgae in the presence of organic co-solvents. *Algal Res.* 2016.
- [62] Jensen, C.U.; Rodriguez Guerrero, J.K.; Karatzos, S.; Olofsson, G.; Iversen, S.B. Fundamentals of Hydrofaction™: Renewable crude oil from woody biomass. *Biomass Convers. Biorefinery* 2017, 7, 495–509.
- [63] Nabi, M.N.; Rahman, M.M.; Islam, M.A.; Hossain, F.M.; Brooks, P.; Rowlands, W.N.; Tulloch, J.; Ristovski, Z.D.; Brown, R.J. Fuel characterisation, engine performance, combustion and exhaust emissions with a new renewable Licella biofuel. *Energy Convers. Manag.* **2015**, 96, 588–598
- [64] The Silver in Silva: The Story of Steeper Energy and SGF's's \$59M Advanced Biofuels Project in Norway: *Biofuels Digest*. Available online: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2018/01/16/the-silver-in-silvathe-story-of-steeper-energys-59m-advanced-biofuels-project-in-norway>
- [65] Madsen, R.B.; Anastasakis, K.; Biller, P.; Glasius, M. Rapid determination of water, total acid number and phenolics content in bio-crude from hydrothermal liquefaction of biomass using FT-IR. *Energy Fuels* 2018, 32, 7660–7669.
- [66] Influence of fuel oxygen content on diesel engine exhaust emissions. E. Sendzikiene, V. Makareviciene, P. Janulis. *Renewable Energy*, 2006.
- [67] Chen, K.; Lyu, H.; Hao, S.; Luo, G.; Zhang, S.; Chen, J. Separation of phenolic compounds with modified adsorption resin from aqueous phase products of hydrothermal liquefaction of rice straw. *Bioresour. Technol.* **2015**, 182, 160–168.
- [68] Li Y, Lu X, Yuan L, Liu X. Fructose decomposition kinetics in organic acids enriched high temperature liquid water. *Biomass Bioenergy* 2009;33:1182–7.
- [69] <https://www.investopedia.com/terms/e/energy-return-on-investment.asp>
- [70] Konstantinos Anastasaki, Patrick Biller, René B. Madsen, Marianne Glasius and Ib Johannsen. Article Continuous Hydrothermal Liquefaction of Biomass in a Novel Pilot Plant with Heat Recovery and Hydraulic Oscillation, *Energies*, 2018.
- [71] Charles A.S. Hall, Jessica G. Lambert, Stephen B. Balogh. EROI of different fuels and the implications for society. *Energy Policy* 2014.

- [72] MarcoRaugei, PereFullana-i-Palmer, VasilisFthenakis. The energy return on energy investment (EROI) of photovoltaics: Methodology and comparisons with fossil fuel life cycles. *Energy Policy* 2012.
- [73] Faeth, J.L.; Valdez, P.J.; Savage, P.E. Fast hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp. to produce biocrude. *Energy Fuels* **2013**.
- [74] Biller, P.; Sharma, B.K.; Kunwar, B.; Ross, A.B. Hydroprocessing of bio-crude from continuous hydrothermal liquefaction of microalgae. *Fuel* **2015**.
- [75] P.J. Valdez, M.C. Nelson, H.Y. Wang, X.N. Lin, P.E. Savage, Hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp.: systematic study of process variables and analysis of the product fractions, *Biomass Bioenergy* 46 (2012) 317e331
- [76] P. Sun, M. Heng, S. Sun, J. Chen, Direct liquefaction of paulownia in hot compressed water: influence of catalysts, *Energy* 35 (2010) 5421e5429.
- [77] Konstantinos F. Tzanetis, John A. Posada, Andrea Ramirez. Analysis of biomass hydrothermal liquefaction and biocrude-oil upgrading for renewable jet fuel production: The impact of reaction conditions on production costs and GHG emissions performance. *Renewable Energy*, 2017.
- [78] Mohamed Magdeldin, Thomas Kohl, Mika Järvinen. Techno-economic Assessment of Integrated Hydrothermal Liquefaction and Combined Heat and Power Production from Lignocellulose Residues. *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, 2018, Volume 6, Issue 1, pp 89-113.
- [79] PAUL LEINONEN, DONALD MACKRY. The Multicomponent Solubility of Hydrocarbons in Water. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 51, April, 1973.
- [80] Selva Pereda, Javeed A. Awan, Amir H. Mohammadi, Alain Valtz, Christophe Coquelet, Esteban A. Brignole, Dominique Richon. Solubility of hydrocarbons in water: Experimental measurements and modeling using a group contribution with association equation of state (GCA-EoS). *Fluid Phase Equilibria* 275 (2009) 52–59.
- [81] J. F. CONNOLLY, American Oil Company, Whiting, Industry. Solubility of Hydrocarbons in Water Near the Critical Solution Temperatures. *JOURNAL OF CHEMICAL AND ENGINEERING*. 1989. [82] Onursal Yakaboylu, Ivo Albrecht, John Harinck, K.G. Smit, Georgios-Archimidis Tsalidis, Manuela Di Marcello, Konstantinos Anastasakis, Wiebren de Jong. Supercritical water gasification of biomass in fluidized bed: First results and experiences obtained from TU Delft/Gensos semi-pilot scale setup. *Biomass and Bioenergy* 111 2018
- [83] https://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?P=220&TLow=100&THigh=355&TInc=10&Applet=on&Digits=5&ID=C7732185&Action=Load&Type=IsoBar&TUnit=C&PUnit=bar&DUUnit=kg%2Fm3&HUnit=kJ%2Fmol&WUnit=m%2Fs&VisUnit=uPa*s&STUnit=N%2Fm&RefState=DEF
- [84] The Ky Vo, Seung-Soo Kim, Hoang Vu Ly, Eun Yeol Lee, Choul-Gyun Lee, Jinsoo Kim. A general reaction network and kinetic model of the hydrothermal liquefaction of microalgae *Tetraselmis* sp. *Bioresource Technology* 241 (2017) 610–619.
- [85] The Ky Vo, Ok Kyung Lee, Eun Yeol Lee, Chul Ho Kim, Jeong-Woo Seo, Jinsoo Kim, Seung-Soo Kim. Kinetics study of the hydrothermal liquefaction of the microalga *Aurantiochytrium* sp. KRS101. *Chemical Engineering Journal* 306 (2016) 763–771.
- [86] Nilusha Sudasinghe, Barry Dungan, Peter Lammers, Karl Albrecht, Doug Elliott, Rich Hallen, Tanner Schaub. High resolution FT-ICR mass spectral analysis of bio-oil and residual water soluble organics produced by hydrothermal liquefaction of the marine microalga *Nannochloropsis salina*. *Fuel* 119 (2014) 47–56.
- [87] Peter J. Valdez, Vincent J. Tocco, Phillip E. Savage. A general kinetic model for the hydrothermal liquefaction of microalgae. *Bioresource Technology* 163 (2014) 123–127.

[88] D. C. Elliott, S. L. McDonald, G. G. Neuenschwander, G. Dassar, T. R. Hart, L. J. Rotness
A. H. Zacher. Hydrothermal Liquefaction of Agricultural and Biorefinery Residues. Pacific Northwest National Laboratory. US Department of Energy. April 2010.

Παράρτημα Α: Αναλυτικός Υπολογισμός Απόδοσης σε Βιοαργό των Δειγμάτων

									Sample Bottle	Sample Bottle	Sample Bottle	Comments
Date	time	Code	Biomass	Water type	Catalyst	Catalyst	Dry matter conten	Flow	empty	full	after decant	
			Pine	No recycle	KOH	1%	16%	L/min	g	g	g	
12/10/2017	12:45	B-2-1-1					16	0,6	46,74	449,24	63,52	
		B-2-1-2							47,42	472,33	64,13	
	15:15	B-2-2-1					16,1	0,6	47,21	517,3	74,04	
		B-2-2-2							47,47	346,65	72,24	
	18:20	B-2-3-1						0,6	47,06	355,61	62,57	
		B-2-3-2							47,3	509,78	69,7	
	20:45	B-2-4-1						1,2	47,18	523,33	63,78	
29/11/2017	12:20	B3-1-1	Pine	R1			17,5	1	59,973	505,45	80,66	
		B3-1-2		R1					59,3825	399,18	71,51	
	14:20	B3-2-1		R1				1,2	59,815	264,61	83,71	
		B3-2-2		R1					59,3057	346,58	89,87	
	16:15	B-3-3-1		R1				0,8	59,3057	500,73	86,34	
		B-3-3-2		R1					59,6508	515,59	91	
30/11/2017	13:45	B4-1-1		R1					59,87	461,41	98,58	
		B4-1-2		R1					59,07			
12/12/2017	15:00	B5-1-1	Pine	R2			?	?	59,6	406,28	84,63	
	16:30	B-5-1-2		R2					59,44	426,45	81	
	17:30	B5-1-3		R2					60,04	371,46	71,19	
13/12/2017	16:20	B6-1-1		R3			21,3	1-1,2	59,854	548,25	104,17	
		B6-1-2		R3					60,28	410,62	95,57	
	18:05	B6-2-1		R3					58,99	576,56	100,4	
		B-6-2-2		R3					58,96	442,2	90,67	

18/4/2018	14:05	B7-1-1	Pine	R4			20,2	3,4	58,391	564,27	86
		B7-1-2		R4					58,6967	429,78	85
	14:40	B7-2-1		R4				3,2	59,1585	502,74	102,1
		B7-2-2		R4					58,5	385,62	90,46
	15:20	B7-3-1		R4				2,4	57,5334	431,1	87,52
		B7-3-2		R4					58,78	540,08	96,35
	16:05	B7-4-1		R4				1,6	58,8077	430,77	91,27
		B7-4-2		R4					58,6191	534,82	90,59
	17:00	B7-5-1		R4				1,8	59,3119		89,69
		B7-5-2		R4					59,1		102,79
	17:30	B7-6-1		R4				1,8	58,6175	547,43	94,78
		B7-6-2		R4					59,4925	535,97	98,01
	14:00	B8-1-1	Pine	R5				0,6	59,2133	547,53	119,82
		B8-1-2		R5					59,4925	535,97	111,96
	15:00	B8-2-1		R5			19,3		59,195	516,19	77,49
		B8-2-2		R5				1,2	59,1754	444,95	97,19
	16:00	B8-3-1		R5					59,3614	568,89	103,19
		B8-3-2		R5				1,2	59,413	487,23	97,35
	17:00	B8-4-1		R5					59,5107	473,39	103,27
		B8-4-2		R5					59,8196	548,9	113,66

Παράρτημα Β: Αναλυτικός Υπολογισμός Περιεκτικότητας σε Τέφρα των Δειγμάτων Βιοαργού

Ash	Empty	With Sample	After 550°C	Ash	Ash %	Averages	Stdv
Pine							
Pine							
B-2-1-1	29660,5	30282	29667,8	0,011746	1,174578	1,05	0,17
B-2-1-1	33004,8	33627,2	33010,6	0,009319	0,931877		
B-2-1-2	28338,5	28865,4	28340,3	0,003416	0,341621	0,36	0,03
B-2-1-2	35539,1	36031,8	35541	0,003856	0,38563		
B-2-2-1	35870,9	36471,5	35873,9	0,004995	0,4995	0,41	0,13
B-2-2-1	35613,9	36427,7	35616,5	0,003195	0,319489		
B-2-2-2	32763,8	33262,2	32772	0,016453	1,645265	1,60	0,07
B-2-2-2	35867,2	36550,4	35877,8	0,015515	1,551522		
B-2-3-1	35964	36671	35973,9	0,014003	1,400283	1,26	0,20
B-2-3-1	34878,8	35666,3	34887,6	0,011175	1,11746		
B-2-3-2	34684,5	35006,5	34694,6	0,031366	3,136646	2,83	0,44
B-2-3-2	35881,6	36275,1	35891,5	0,025159	2,515883		
B-2-4-1	33002,8	33618,2	33004,6	0,002925	0,292493	0,42	0,18
B-2-4-1	35964,6	36497,3	35967,5	0,005444	0,544396		
B-3-1-1	32197,1	32765,1	32200,9	0,00669	0,669014	0,56	0,15
B-3-1-1	32766,7	33253,9	32768,9	0,004516	0,45156		
B-3-1-2	36334,9	36985,5	36338,5	0,005533	0,553335	0,50	0,08
B-3-1-2	36639,4	37065,4	36641,3	0,00446	0,446009		
B-3-2-1	34872,1	35255,2	34874,1	0,005221	0,522057	0,51	0,02
B-3-2-1	36547,8	37373,8	36551,9	0,004964	0,496368		
B-3-2-2	32624	33126,4	32625,8	0,003583	0,35828	0,29	0,10

B-3-2-2	29016,5	29602,4	29017,8	0,002219	0,221881			
B-3-3-1	34688,7	35387,3	34694,5	0,008302	0,830232	1,06	0,32	1,25134268
B-3-3-1	36115,1	36550,8	36120,7	0,012853	1,285288			
B-3-3-2	33119,9	33847,4	33124,4	0,006186	0,618557	0,60	0,03	0,718607247
B-3-3-2	36139,1	36846,6	36143,2	0,005795	0,579505			
B-4-1-1	34342,7	34952,9	34348,1	0,00885	0,884956	0,91	0,04	1,092480877
B-4-1-1	29742,5	30146,6	29746,3	0,009404	0,940361			
B-5-1-1	36079,3	36946	36084,4	0,005884	0,588439	0,63	0,06	0,76145722
B-5-1-1	36016,9	36517,8	36020,3	0,006788	0,678778			
B-5-1-2	32631,9	33233,8	32640,8	0,014787	1,478651	1,56	0,12	1,854684328
B-5-1-2	33424,2	33975,4	33433,3	0,016509	1,650943			
B-5-1-3	36506,4	37083,3	36508,9	0,004334	0,433351	0,54	0,15	0,672901616
B-5-1-3	33427,3	33983,2	33430,9	0,006476	0,647598			
B-6-1-1	35881,8	36213,1	35885,7	0,011772	1,177181	1,06	0,16	1,259356403
B-6-1-1	34686,1	35295,9	34691,9	0,009511	0,951132			
B-6-1-2	29010,3	30032,2	29031,5	0,020746	2,074567	2,00	0,11	1,999609454
B-6-1-2	36503,1	37235,7	36517,2	0,019247	1,924652			
B-6-2-1	28332,8	29148,5	28348,2	0,018879	1,887949	1,76	0,18	1,763897872
B-6-2-1	36008,3	37313,3	36029,7	0,016398	1,639847			
B-6-2-2	36545,2	37419,9	36562,3	0,01955	1,954956	2,16	0,29	2,559572529
B-6-2-2	35075	36424,8	35107	0,023707	2,370722			
B-7-1-1	36540,5	37383	36582,1	0,049377	4,937685	4,54715	0,5523	5,38124307
B-7-1-1	33000,1	33539	33022,5	0,041566	4,156615			
B-7-1-2	36142,8	36828,2	36157,8	0,021885	2,188503	2,014497	0,246082	2,531729208

B-7-1-2	35616,4	36447,7	35631,7	0,018405	1,840491			
B-7-2-1	36070,4	37448,1	36094,7	0,017638	1,763809	1,712365	0,072753	2,100803943
B-7-2-1	34337	34975,2	34347,6	0,016609	1,660921			
B-7-2-2	36136	37036,3	36147,5	0,012774	1,277352	1,340102	0,088742	1,644095486
B-7-2-2	32191	33046,4	32203	0,014029	1,402852			
B-7-3-1	35610,7	35986,5	35618,3	0,020224	2,022352	2,137877	0,163376	2,622839943
B-7-3-1	33422,1	34127,7	33438	0,022534	2,253401			
B-7-3-2	36337,5	37273,4	36349,2	0,012501	1,250134	1,343786	0,132445	1,648615082
B-7-3-2	33119,2	34037,5	33132,4	0,014374	1,437439			
B-7-4-1	35962,3	36724	35972,3	0,013129	1,312853	1,412928	0,141527	1,7351438
B-7-4-1	33004,7	33850,7	33017,5	0,01513	1,513002			
B-7-4-2	36631	37913	36644,1	0,010218	1,021841	1,033845	0,016977	1,268366422
B-7-4-2	36325,5	37520,7	36338	0,010459	1,04585			
B-7-5-1	35530,1	36692,5	35544,6	0,012474	1,247419	1,210913	0,051627	1,485600668
B-7-5-1	29731	31042,3	29746,4	0,011744	1,174407			
B-7-5-2	32627	33432,5	32637,9	0,013532	1,353197	1,311037	0,059623	1,608437151
B-7-5-2	33120,4	34405	33136,7	0,012689	1,268877			
B-7-6-1	35869,9	36494,3	35880,5	0,016976	1,69763	2,07695	0,53644	2,548092663
B-7-6-1	36640,4	37715,2	36666,8	0,024563	2,456271			
B-7-6-2	32623,6	33579,9	32644,4	0,02175	2,17505	1,80304	0,526101	2,212047276
B-7-6-2	34347	35451,1	34362,8	0,01431	1,43103			
B8-1-1						9,58		
B8-1-2								
B8-2-1						7,24		

Παράρτημα Γ: Αναλυτική Παρουσίαση Περιεκτικότητας σε Υγρασία και Φαινολικά των Δειγμάτων Βιοαργού

Mositure		
Mositure %	Average % (3 Samples)	RSD - % (3 Samples)
15,43	15,56	5,57
16,48		
14,86	14,96	3,72
15,56		
14,92	15,13	1,3
15,31		
18,5	18,5	
18,5		
11,5	11,5	
11,5		
15,1	15,1	
15,1		
15,93	16,2	1,44
16,34		
14,68	14,36	3,49
13,78		
17,4	15,79	8,84
15,11		
16,92	16,69	2,17
16,87		
16,25	16,32	3,09

16,86		
15,68	15,47	1,36
15,47		
18,27	16,64	8,47
15,88		
15,79	16,46	3,56
16,89		
16,79	16,79	3,54
17,38		
15,67	15,63	1,71
15,88		
18,33	19,68	13,52
22,74		
16,45	15,5	5,6
15,3		
20,47	20,43	2,97
21,01		

Sample	Moisture - %	Average - %	RSD - %	Phenolics - mg/g (Gallic acid)	Average - %	RSD - %
Pine-2-1-1-A	14,76	15,56	5,57	165,7	166,0	2,1
Pine-2-1-1-B	15,43			169,6		
Pine-2-1-1-C	16,48			162,8		
Pine-2-1-2-A	14,86	14,96	3,72	165,1	167,8	1,4
Pine-2-1-2-B	15,56			169,5		
Pine-2-1-2-C	14,46			168,8		
Pine-2-2-1-A	14,92	15,13	1,30	173,8	173,2	0,3
Pine-2-2-1-B	15,31			173,1		
Pine-2-2-1-C	15,15			172,7		
Pine-2-4-1-A	15,93	16,20	1,44	162,1	164,8	1,6
Pine-2-4-1-B	16,34			165		
Pine-2-4-1-C	16,33			167,2		
Pine-3-1-1-A	14,68	14,36	3,49	174,7	172,3	1,3
Pine-3-1-1-B	13,78			170,4		
Pine-3-1-1-C	14,61			171,9		
Pine-3-1-2-A	17,4	15,79	8,84	170,8	172,1	0,7
Pine-3-1-2-B	15,11			172,3		
Pine-3-1-2-C	14,87			173,2		
Pine-3-2-1-A	16,92	16,69	2,17	162,4	162,1	3,2
Pine-3-2-1-B	16,87			167,2		

Pine-3-2-1-C	16,27				156,8		
Pine-3-2-2-A	15,86	16,32	3,09		174,5	165,5	6,1
Pine-3-2-2-B	16,25				154,5		
Pine-3-2-2-C	16,86				167,5		
Pine-3-3-1-A	15,68	15,47	1,36		181,6	178,7	1,9
Pine-3-3-1-B	15,47				179,6		
Pine-3-3-1-C	15,26				175		
Pine-3-3-2-A	18,27	16,64	8,47		165,2	164,1	4,4
Pine-3-3-2-B	15,78				170,6		
Pine-3-3-2-C	15,88				156,4		
Pine-4-1-1-A	15,79	16,46	3,56		171,4	170,8	0,5
Pine-4-1-1-B	16,89				171,2		
Pine-4-1-1-C	16,69				169,9		
Pine-5-1-1-A	16,79	16,79	3,54		165,9	164,2	2,2
Pine-5-1-1-B	17,38				166,6		
Pine-5-1-1-C	16,19				160		
Pine-5-1-2-A	15,67	15,63	1,71		169,5	167,0	1,5
Pine-5-1-2-B	15,88				164,5		
Pine-5-1-2-C	15,35				166,9		
Pine-5-1-3-A	17,96	19,68	13,52		159,3	160,8	1,7
Pine-5-1-3-B	18,33				164		

Pine-5-1-3-C	22,74				159,1		
Pine-6-1-1-A	14,75	15,50	5,60		168,2	168,9	0,4
Pine-6-1-1-B	16,45				168,8		
Pine-6-1-1-C	15,3				169,7		
Pine-7-1-2-A	20,47	20,43	2,97		149,7	153,1	1,9
Pine-7-1-2-B	21,01				155,3		
Pine-7-1-2-C	19,8				154,2		
Pine-7-3-2-A	18,48	18,49	5,27		159,7	163,6	2,1
Pine-7-3-2-B	19,47				165,6		
Pine-7-3-2-C	17,52				165,5		
Pine-7-4-1-A	18,76	18,57	1,93		166,4	166,3	1,6
Pine-7-4-1-B	18,16				169		
Pine-7-4-1-C	18,8				163,6		
Pine-7-6-2-A	18,31	18,49	4,44		165,7	163,7	1,9
Pine-7-6-2-B	19,39				165,2		
Pine-7-6-2-C	17,78				160,2		

