



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ
ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ**

***«ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ
ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ
ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΥΣΙΜΩΝ»***

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΙΔΕΡΗ ΙΖΑΜΠΕΛΑ-ΝΕΛΛΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΑΝΤΩΝΗΣ ΚΟΚΟΣΗΣ

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2011



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ
ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ**

***«ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ
ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ
ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΥΣΙΜΩΝ»***

ΣΙΔΕΡΗ ΙΖΑΜΠΕΛΑ-ΝΕΛΛΗ

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΑΝΤΩΝΗΣ ΚΟΚΟΣΗΣ
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ**

ΕΓΚΡΙΘΗΚΕ ΑΠΟ ΤΗΝ ΤΡΙΜΕΛΗ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

.....
Α.ΚΟΚΟΣΗΣ
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

.....
Ν.ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΑΚΟΣ
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

.....
Γ.ΑΝΔΡΟΥΤΣΟΠΟΥΛΟΣ
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2011

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία αποτελεί τη Διπλωματική μου Εργασία στα πλαίσια των σπουδών μου στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ υπό την επίβλεψη του καθηγητή του τομέα Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων, Αντώνη Κοκόση, στον οποίο οφείλω ιδιαίτερες ευχαριστίες για την ανάθεση της εργασίας. Επίσης, με την ευκαιρία αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Μαρινέλλα Τσακάλοβα, για τη βοήθεια, τις πολύτιμες συμβουλές, την υποστήριξη και την καθοδήγηση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και τον αδερφό μου που με στήριζαν και με συμβούλευαν σε κάθε βήμα της φοιτητικής μου ζωής.

Ιζαμπέλα-Νέλλη Σιδέρη

Αθήνα, 2011

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	9
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	10
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ	10
ΒΙΟΜΑΖΑ.....	11
ΣΥΝΘΕΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΥΓΡΑΣΙΑ ΒΙΟΜΑΖΑΣ.....	13
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ.....	15
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟ-ΕΛΑΙΟΥ	17
ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΠΥΡΟΛΥΣΗ	17
ΤΑΧΕΙΑ ΠΥΡΟΛΥΣΗ (FAST PYROLYSIS)	19
ΕΙΔΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΓΙΑ ΕΠΙΤΕΥΞΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΤΑΧΕΙΑΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ.....	20
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΒΙΟ-ΕΛΑΙΟΥ(ΒΙΟ-ΟΙΛ).....	26
ΧΗΜΙΚΗ ΦΥΣΗ ΒΙΟ ΕΛΑΙΟΥ.....	28
ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΒΙΟ-ΕΛΑΙΟΥ.....	29
ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ	34
ΑΝΑΒΑΘΜΙΣΗ ΤΟΥ ΒΙΟ-ΕΛΑΙΟΥ ΣΕ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΥΨΗΛΗΣ ΑΞΙΑΣ.....	35
ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	37
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΡΟΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ	38
ΑΝΑΛΥΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ WOOD CHIPS (PROXIMATE, ULTIMATE AND SULFUR ANALYSIS)	39
ΠΥΡΟΛΥΣΗ	40
ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	42
ΣΥΛΛΟΓΗ ΒΙΟ-ΕΛΑΙΟΥ.....	43
ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ	44
ΚΑΥΣΗ	44
ΑΝΑΒΑΘΜΙΣΗ ΕΛΑΙΟΥ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ- ΥΔΡΟΓΟΝΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ (UPGRADING BIO-OIL).....	45
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ.....	46
STEAM REFORMING OF HYDROCARBONS.....	46
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ (REFORMING REACTOR)	46
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ (HYDROPROCESS REACTOR).....	46
ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ	48

ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ	48
ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ	48
ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ASPEN.....	48
ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	53
ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ- ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΛΛΟΓΗ ΒΙΟΕΛΑΙΟΥ	53
ΥΔΡΟΓΟΝΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ (HYDROPROCESSING).....	55
ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	60
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ	60
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ	60
ΘΕΡΜΙΚΗ ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗ	61
ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	63
ΚΟΣΤΟΣ ΕΠΕΝΔΥΣΗΣ (INVESTMENT COST).....	63
ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ	64
ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ WOOD TO BIO-OIL.....	64
ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ BIO-OIL TO FUELS	66
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ (OPERATING COSTS).....	68
ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	71
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	72
ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ-ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΟΥ ΑΠΟ ΣΤΕΡΕΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΥΛΛΟΓΗ ΒΙΟ-ΕΛΑΙΟΥ	75
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΡΕΥΜΑΤΩΝ (ΜΕ ΤΗ ΒΑΣΗ ΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟ NRTL).....	76
BIO-OIL REFORMING AND HYDROPROCESSING (UPGRADING).....	84

ΣΥΝΟΨΗ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Κατηγοριοποίηση των τεχνολογιών μετατροπής βιομάζας	15
Εικόνα 2: Διεργασία του αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης για την πυρόλυση	21
Εικόνα 3: Διεργασία του αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης ανακύκλωσης για την πυρόλυση	22
Εικόνα 4: NREL Vortex Reactor Fast Pyrolysis.....	24
Εικόνα 5: Διάγραμμα Ροής Πυρόλυσης Βιομάζας, Καθαρισμού στερεών σωματιδίων και συλλογής Βιο-ελαίου.....	38
Εικόνα 6: Διάγραμμα Ροής Αναβάθμισης Βιο-ελαίου (Bio-oil Upgrading).....	38
Εικόνα 7: Αντιδραστήρας Πυρόλυσης	41
Εικόνα 8: Κυκλώνας.....	42
Εικόνα 9: Εναλλάκτης θερμότητας, διαχωριστήρες και συλλογή βιο-ελαίου	43
Εικόνα 10: Καυστήρας	44
Εικόνα 11: Αναβάθμιση ελαίου σε προϊόντα νάφθας και ντίζελ (naphtha -range, diesel -range).....	45
Εικόνα 12: Προσομοίωση διεργασίας ASPEN για τη συλλογή βιο-ελαίου.....	51
Εικόνα 13: Προσομοίωση διεργασίας ASPEN αναβάθμισης του βιο-ελαίου για την παραγωγή καυσίμων	52
Εικόνα 14: Σύνθετο Γράφημα	61
Εικόνα 15: Μεγάλο Σύνθετο Γράφημα.....	62
Εικόνα 16: Σχέση κόστους επένδυσης και απώλειας ενέργειας	63
Εικόνα 17: Διάγραμμα ροών στη διεργασία μετατροπής της βιομάζας σε βιο-έλαιο	64

ΣΥΝΟΨΗ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Σύσταση ορισμένων βιοκαυσίμων χωρίς ακαθαρσίες(ash-free)	13
Πίνακας 2: Συνθήκες λειτουργίας διεργασίας Υγροποίησης και Πυρόλυσης	16
Πίνακας 3: Κατηγορίες Πυρόλυσης	18
Πίνακας 4: Αποδόσεις που επιτυγχάνονται από διαφορετικά είδη πυρόλυσης βιομάζας	18
Πίνακας 5: Ιδιότητες Ελαίου Πυρόλυσης	26
Πίνακας 7: Σύγκριση Βιο-ελαίου και Πετρελαϊκού καυσίμου	32
Πίνακας 8: Μη επιθυμητά χαρακτηριστικά Βιο-ελαίου	33
Πίνακας 9: Σύγκριση Υδρογονοκατεργασίας και Καταλυτικής Διάσπασης	36
Πίνακας 10: Wood chips Ultimate, Proximate and Sulfur Analysis	39
Πίνακας 11: Σύσταση Προϊόντων Πυρόλυσης	40
Πίνακας 12: Σχεδιαστικές Παράμετροι	50
Πίνακας 13: Αντιδραστήρας Πυρόλυσης (PYROLYSI).....	53
Πίνακας 14: Κυκλώνας (CYCLONE).....	53
Πίνακας 15: Εναλλάκτης Θερμότητας (EXCHANG).....	53
Πίνακας 16: Διαχωριστήρας (SEPARAT)	54
Πίνακας 17: Διαχωριστήρας 2 (SEPARAT2)	54
Πίνακας 18: Mixer.....	54
Πίνακας 19: Splitter.....	55
Πίνακας 20: Αντλία 1 (PUMPI)	55
Πίνακας 21: Αντλία 2 (PUMP2)	55
Πίνακας 22: Αντλία 3 (PUMP3)	55
Πίνακας 23: Εναλλάκτης Θερμότητας (EXCH).....	56
Πίνακας 24: Εναλλάκτης Θερμότητας 1 (EXHANG1)	56
Πίνακας 25: Εναλλάκτης Θερμότητας 2 (EXCHANG2).....	56
Πίνακας 26: Εναλλάκτης Θερμότητας 3 (EXCHANG3).....	56

Πίνακας 27: <i>Εναλλάκτης Θερμότητας 4 (EXCHANG4)</i>	57
Πίνακας 28: <i>Εναλλάκτης Θερμότητας 5 (EXCHANG5)</i>	57
Πίνακας 29: <i>Συμπιεστής 1 (COMPR1)</i>	57
Πίνακας 30: <i>Συμπιεστής 2 (COMPR2)</i>	57
Πίνακας 31: <i>Καυστήρας (COMBUST)</i>	58
Πίνακας 32: <i>Αντιδραστήρας Υδρογονοκατεργασίας (HYDROPRO)</i>	58
Πίνακας 33: <i>Αντιδραστήρας Prereformer (PREREFOR)</i>	58
Πίνακας 34: <i>Αντιδραστήρας Αναμόρφωσης (REFORMER)</i>	58
Πίνακας 35: <i>Διαχωριστήρας 1 (SEPARAT1)</i>	59
Πίνακας 36: <i>Διαχωριστήρας 2 (SEPARAT2)</i>	59
Πίνακας 37: <i>Διαχωριστήρας 3 (SEPARAT3)</i>	59
Πίνακας 38: <i>Θερμοκρασίες εισόδου και εξόδου και ειδική θερμότητα ρευμάτων</i>	61
Πίνακας 39: <i>Τιμές LHV για κάθε συστατικό</i>	64
Πίνακας 40: <i>Συνολική ροή εισερχόμενων</i>	65
Πίνακας 41: <i>Συνολική ροή εξερχόμενων</i>	65
Πίνακας 42: <i>Απώλεια ενέργειας και συνολικό κόστος επένδυσης</i>	65
Πίνακας 43: <i>Τιμές LHV για κάθε συστατικό</i>	66
Πίνακας 44: <i>Συνολική ροή εισερχόμενων</i>	67
Πίνακας 45: <i>Συνολική ροή εξερχόμενων</i>	67
Πίνακας 46: <i>Απώλεια ενέργειας και συνολικό κόστος επένδυσης</i>	67
Πίνακας 47: <i>Συνολικό λειτουργικό κόστος της διεργασίας στο μοντέλο ASPEN και μιας αντίστοιχης του NEW HAMPSHIRE'S INDUSTRIAL RESEARCH CENTER (NHIRC)</i>	69
Πίνακας 48: <i>Συνολικό λειτουργικό κόστος της διεργασίας στο μοντέλο ASPEN και μιας αντίστοιχης του National Renewable Energy Laboratory (NREL)</i>	70

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Υπάρχουν πολλές εναλλακτικές τεχνολογίες γύρω από την πυρόλυση, με διαφορετικές συνθήκες, αποδόσεις και εναλλακτικά προϊόντα. Είναι δύσκολο να εξηγήσει κανείς τη δυνατότητα της κάθε τεχνολογίας τόσο σε μεμονωμένες μορφές όσο και σε μορφές ολοκληρωμένες και συνδυασμένες με άλλες τεχνολογίες.

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία αποτυπώνει την υπάρχουσα γνώση στο αντικείμενο και προσφέρει μια συστηματική προσέγγιση του προβλήματος χρησιμοποιώντας υπολογιστικά πρότυπα (μοντέλα) για να γενικεύσει τις διεργασίες και παράλληλα να ενσωματώσει τις υπάρχουσες τεχνολογίες σε ένα κοινό πλαίσιο.

Σκοπός είναι το πλαίσιο να είναι διαμορφωμένο έτσι ώστε να καλύπτει τόσο τις υπάρχουσες όσο και άλλες τεχνολογίες που ενδέχεται να εμφανιστούν στο μέλλον. Πρόσθετα, επιδιώκεται η διαμόρφωση προοπτικών που να διευκολύνει την ολοκληρωμένη ανάλυση, ειδικά σε θέματα ενεργειακής ολοκλήρωσης. Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας έχουν αναπτυχθεί υπολογιστικά πρότυπα για την παραγωγή βιο-ελαίου και στη συνέχεια καυσίμων, δείγματα ολοκλήρωσης, οικονομικά μοντέλα που περιλαμβάνουν το κόστος επένδυσης και τεchnο-οικονομική ανάλυση κλίμακας με συγκρίσεις από ερευνητικά κέντρα του εξωτερικού (NREL, NHIRC).

Με βάση τα επιλεγμένα παραδείγματα και εφαρμογές έγινε η προσομοίωση της διεργασίας της ταχείας πυρόλυσης της βιομάζας για τη μετατροπή της σε βιο-έλαιο και στη συνέχεια σε προϊόντα υψηλής αξίας (καύσιμα) μέσω της αναβάθμισης του βιο-ελαίου. Στη συνέχεια, έγινε μια παραμετρική ανάλυση εξετάζοντας διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας των αντιδραστήρων αναμόρφωσης, και υδρογονοκατεργασίας και εξετάζοντας δυο διαφορετικά θερμοδυναμικά μοντέλα (NRTL, RKS-BM). Επιπλέον, έγινε η θερμική ολοκλήρωση της διεργασίας για το κομμάτι της αναβάθμισης του βιο-ελαίου και τέλος, παρουσιάστηκε η οικονομική ανάλυση.

Οι προοπτικές που έχει αυτή η μελέτη είναι η πιθανή προσομοίωση ή η επέκταση της διεργασίας με άλλες χημείες και με παρόμοιες διεργασίες, η ανάπτυξη και στήριξη πολυ-επίπεδων υπολογιστικών σχημάτων, άλλοτε για ανάλυση στρατηγικών επιλογών και άλλοτε για τη διαμόρφωση λεπτομερών τεχνικών λύσεων και η ολοκλήρωση με άλλες τεχνολογίες (π.χ. αεριοποίηση, βιοαέριο, άλγες).

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Λόγω της έλλειψης πηγών πετρελαίου και λόγω της προσπάθειας μείωσης των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου, γίνεται μια προσπάθεια αύξησης των ανανεώσιμων μορφών ενέργειας, βελτιώνοντας παράλληλα την ενεργειακή απόδοση και αυξάνοντας την παραγωγή βιοκαυσίμων. Διάφορα παραδείγματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αποτελούν :

- Η ηλιακή ενέργεια, η οποία αξιοποιείται μέσω τεχνολογιών που εκμεταλλεύονται άμεσα την ηλιακή ακτινοβολία
- Η αιολική ενέργεια, που στηρίζεται στην εκμετάλλευση της κινητικής ενέργειας των ανέμων
- Η γεωθερμική ενέργεια, μέσω της οποίας αξιοποιούνται τα θερμά νερά και οι ατμοί που υπάρχουν σε υπόγειους ταμιευτήρες της γης
- Η βιομάζα, δηλαδή ενέργεια που πηγάζει από την αξιοποίηση του βιοαποικοδομησιμου κλάσματος κάθε υλικού που προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από το φυτικό ή ζωικό κόσμο
- Η υδροηλεκτρική ενέργεια, η οποία στηρίζεται στην εκμετάλλευση της μηχανικής ενέργειας του νερού και της μετατροπής της σε ηλεκτρική ενέργεια με τη βοήθεια στροβίλων και ηλεκτρογεννητριών

[14]

Οι μεγάλες ποσότητες βιομάζας που είναι διαθέσιμες έχουν τη δυνατότητα να παράγουν σημαντικές ποσότητες καυσίμων, τα οποία μέχρι στιγμής παράγονται κυρίως από πηγές πετρελαίου. Το κυριότερο ερώτημα είναι ποια είναι η καλύτερη λύση μετατροπής της βιομάζας σε προϊόντα υψηλής αξίας.

Η πυρόλυση αποτελεί ένα από τα πολλά πιθανά μονοπάτια για την μετατροπή της βιομάζας σε προϊόντα υψηλής αξίας. Αυτή η τεχνολογία μπορεί να αξιοποιηθεί σημαντικά σε ένα μοντέλο βιοδιωλιστηρίου¹ (biorefinery) προκειμένου να αυξήσει την παραγωγή ανάλογων προϊόντων που μπορούν να διατεθούν από τη βιομάζα.

ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Ο παγκόσμιος κλάδος της έρευνας, τα τελευταία είκοσι πέντε χρόνια, έχει αναπτύξει ένα μεγάλο μέρος γνώσης που αφορά την πυρόλυση. Τα πιο σημαντικά θέματα αφορούν τις παρακάτω κατηγορίες:

1. Τεχνικές απαιτήσεις για την μετατροπή της βιομάζας σε υψηλές αποδόσεις υγρού βιο-ελαίου
2. Σχεδιασμός κατάλληλων αντιδραστήρων για την ικανοποίηση των τεχνικών αναγκών
3. Σταθερότητα βιο-ελαίου και πρόσφατες διαπιστώσεις για τη βελτίωση αυτού του θέματος
4. Προδιαγραφές προϊόντων και πρότυπα που πρέπει να θεσπιστούν

¹ Με την έννοια βιοδιωλιστήριο εννοείται μια εγκατάσταση που ενσωματώνει διαδικασίες μετατροπής της βιομάζας για την παραγωγή καυσίμων, ενέργειας και χημικών ουσιών. Η έννοια του βιοδιωλιστηρίου είναι ανάλογη με τα σημερινά διωλιστήρια πετρελαίου που παράγουν καύσιμα και άλλα προϊόντα από το πετρέλαιο.

5. Δυνατότητα για τη χρήση του βιο-ελαίου σε ήδη υπάρχουσες ή σε διαφοροποιημένες συσκευές για την τελική χρήση.
6. Περιβάλλον, ασφάλεια και θέματα υγείας.

Όσον αφορά στις τεχνικές απαιτήσεις μετατροπής της βιομάζας για την παραγωγή βιο-ελαίου σε υψηλές αποδόσεις υψηλών προδιαγραφών, γίνεται αναφορά σαν βασική τεχνική η μετάδοση ενός πολύ υψηλού ποσού θέρμανσης με την αντίστοιχη υψηλή ροή θερμότητας στην βιομάζα. Εκτεθειμένη σε αυτό το περιβάλλον, η θερμική ενέργεια διασπά τους χημικούς δεσμούς του αρχικού μακρο-πολυμερούς, της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης για να παράγει ως επί το πλείστον οξυγονωμένα μοριακά θραύσματα της αρχικής βιομάζας.

Μια σειρά αντιδραστήρων σχεδιάζονται προκειμένου να επιτύχουν τις απαιτήσεις της μεταφοράς θερμότητας. Αυτοί περιλαμβάνουν:

1. Αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης, φουσαλίδων και κυκλοφορίας (Fluidized beds)
 2. Αντιδραστήρες πεπλατυσμένοι, για την κίνηση των σωματιδίων της βιομάζας σε όλη την επιφάνεια (Ablative)
 3. Αντιδραστήρες κενού (Vacuum)
 4. Αντιδραστήρες χωρίς φέρον αέριο (Transported beds without a carrier gas)
- [5]

BIOMAZA

Ως βιομάζα ορίζεται η ύλη που έχει βιολογική (οργανική) προέλευση. Πρακτικά, στον όρο βιομάζα εμπεριέχεται οποιοδήποτε υλικό προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από το φυτικό κόσμο. Πιο συγκεκριμένα, σ' αυτήν περιλαμβάνονται:

- Οι φυτικές ύλες που προέρχονται είτε από φυσικά οικοσυστήματα, όπως π.χ. τα αυτοφυή φυτά και δάση, είτε από τις ενεργειακές καλλιέργειες (έτσι ονομάζονται τα φυτά που καλλιεργούνται ειδικά με σκοπό την παραγωγή βιομάζας για παραγωγή ενέργειας) γεωργικών και δασικών ειδών, όπως π.χ. το σόργο, το σακχαρούχο, το καλάμι, ο ευκάλυπτος κ.ά.,
- Τα υποπροϊόντα και κατάλοιπα της φυτικής, ζωικής, δασικής και αλιευτικής παραγωγής, όπως π.χ. τα άχυρα, στελέχη αραβόσιτου, στελέχη βαμβακιάς, κλαδοδέματα, κλαδιά δένδρων, φύκι, κτηνοτροφικά απόβλητα, οι κληματίδες κ.ά.,
- Τα υποπροϊόντα που προέρχονται από τη μεταποίηση ή επεξεργασία των υλικών αυτών, όπως π.χ. τα ελαιοπυρηνόξυλα, υπολείμματα εκκοκκισμού βαμβακιού, το πριονίδι κ.ά., καθώς και το βιολογικής προέλευσης μέρος των αστικών λυμάτων και σκουπιδιών.

Η βιομάζα αποτελεί μία δεσμευμένη και αποθηκευμένη μορφή της ηλιακής ενέργειας και είναι αποτέλεσμα της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας των φυτικών οργανισμών. Κατ' αυτήν, η

χλωροφύλλη των φυτών μετασχηματίζει την ηλιακή ενέργεια με μια σειρά διεργασιών, χρησιμοποιώντας ως βασικές πρώτες ύλες διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα καθώς και νερό και ανόργανα συστατικά από το έδαφος.

Η διεργασία αυτή μπορεί να παρασταθεί σχηματικά ως εξής:

Νερό + Διοξείδιο του άνθρακα + Ηλιακή ενέργεια (φωτόνια) + Ανόργανα στοιχεία

⇒ Βιομάζα + Οξυγόνο

Από τη στιγμή που σχηματίζεται η βιομάζα, μπορεί πλέον κάλλιστα να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας. Η βιομάζα αποτελεί μια σημαντική και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας, η οποία είναι δυνατό να συμβάλλει σημαντικά στην ενεργειακή επάρκεια, αντικαθιστώντας τα συνεχώς εξαντλούμενα αποθέματα ορυκτών καυσίμων (πετρέλαιο, άνθρακας, φυσικό αέριο κ.ά.). Η χρήση της βιομάζας ως πηγής ενέργειας δεν είναι νέα. Σ' αυτήν, εξάλλου, συγκαταλέγονται τα καυσόξυλα και οι ξυλάνθρακες που, μέχρι το τέλος του περασμένου αιώνα, κάλυπταν το 97% των ενεργειακών αναγκών της χώρας. [9]

Η βιομάζα μπορεί να μετατραπεί σε υγρά, στερεά, αέρια προϊόντα με τη βοήθεια φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Η μετατροπή της έχει σαν στόχο να μετατρέψει ένα ανθρακούχο στερεό υλικό με χαμηλή συγκέντρωση ενέργειας, σε καύσιμο με φυσικο-χημικά χαρακτηριστικά που επιτρέπουν την οικονομική αποθήκευση και μεταφορά.[3]

Επιπλέον, η βιομάζα είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για να καλυφθούν διάφορες ανάγκες ενέργειας, συμπεριλαμβανομένης της ηλεκτρικής ενέργειας, της θερμικής ενέργειας για τα σπίτια, της ενέργειας καυσίμων για τον εφοδιασμό οχημάτων και της ενέργειας για την παροχή θερμότητας σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Το δυναμικό της περιλαμβάνει το ξύλο και τα ζωικά και φυτικά απόβλητα. Επίσης, αποτελεί το μοναδικό οργανικό πετρελαϊκό υποκατάστατο που είναι ανανεώσιμο. Κυρίως με τη μορφή ξύλου, αποτελεί την παλαιότερη μορφή ενέργειας που χρησιμοποιούνταν από τους ανθρώπους και έχει μεγάλη σημασία ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας τόσο για τις ανεπτυγμένες χώρες, όσο και για τις αναπτυσσόμενες.

ΣΥΝΘΕΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΥΓΡΑΣΙΑ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Τα κυριότερα οργανικά συστατικά της βιομάζας είναι η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη.

Η αναλογία αυτών των συστατικών στο ξύλο (wood) (σε επί τις εκατό ξηρή βιομάζα) είναι:

- Κυτταρίνη 40-45% (ομοίως σε softwood, hardwood)
- Λιγνίνη 25-35% (στα softwoods)
- Ημικυτταρίνη 20% (στα hardwoods)

Η κυτταρίνη συντίθεται από τα μόρια γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) που συνδέονται σε μεγάλες αλυσίδες. Η σύνδεση οποιοδήποτε δυο μορίων γλυκόζης συνοδεύεται από την αποβολή ενός μορίου νερού, καθότι η εμπειρική τύπος της κυτταρίνης είναι $(C_6H_{10}O_5)_n$ όπου n ο βαθμός του πολυμερισμού. Η κυτταρίνη είναι ένα γραμμικό πολυμερές και έχει μια ισχυρή τάση να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου. Ο μέσος βαθμός πολυμερισμού είναι 9000 με 12000 units γλυκόζης.

Η ημικυτταρίνη αποτελείται από μόριο που συνδέονται επίσης σε αλυσίδες. Αντίθετα με την κυτταρίνη, που περιέχει μόνο γλυκόζη, η ημικυτταρίνη συντίθεται από ορισμένους μονοσακχαρίτες. Έχει χαμηλούς βαθμούς πολυμερισμού (γύρω στα 10-100 μονομερή) και είναι διαλυτές στα αλκάλια, ακόμα και στο νερό.

Η λιγνίνη είναι ένα βασικό στοιχείο που δεν περιέχει υδατάνθρακες. Χημικά είναι αρκετά διαφορετική από την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη, στο ότι είναι πιο περίπλοκο μακρομόριο, αποτελούμενο από ενώσεις φαινυλοπροπανίου. Η αρωματική φύση των φαινολών καθιστά τη λιγνίνη υδρόφοβη. Διαφορετικά είδη βιομάζας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε ομάδες λιγνίνης ανάλογα με το περιεχόμενό τους σε guaiacyl (G), syringyl (S), p-hydroxyphenyl (H). Για παράδειγμα, το softwood περιέχει κυρίως G-λιγνίνη, ενώ το hardwood G S-λιγνίνη. [16]

Πίνακας 1: Σύσταση ορισμένων βιοκαυσίμων χωρίς ακαθαρσίες(ash-free)

	C	H	N	O
Wood fuels	52,4±3,9	6,1±0,5	0,32±0,3	41,8±3,9
Agricultural fuels	50,0±0,8	6,2±0,1	0,94±0,38	42,8±0,9
European agrofuels	49,4±0,5	6,1±0,1	0,58±0,28	43,7±0,5

Η βιομάζα νεότερης γενιάς, που συλλέγεται περιέχει στο 50% του βάρους της υγρασία. Το μεγαλύτερο μέρος αυτής θα εξατμιστεί κατά τη διάρκεια κάποιων μηνών, μέχρι να επιτευχθεί κάποιο σημείο που δεν επιτρέπει περαιτέρω μείωση της υγρασίας. Τότε η βιομάζα θεωρείται «air-dried»: ανάλογα με τη σχετική υγρασία, η υγρασία ισορροπίας μπορεί να κυμαίνεται ανάμεσα σε 10% με 26%.

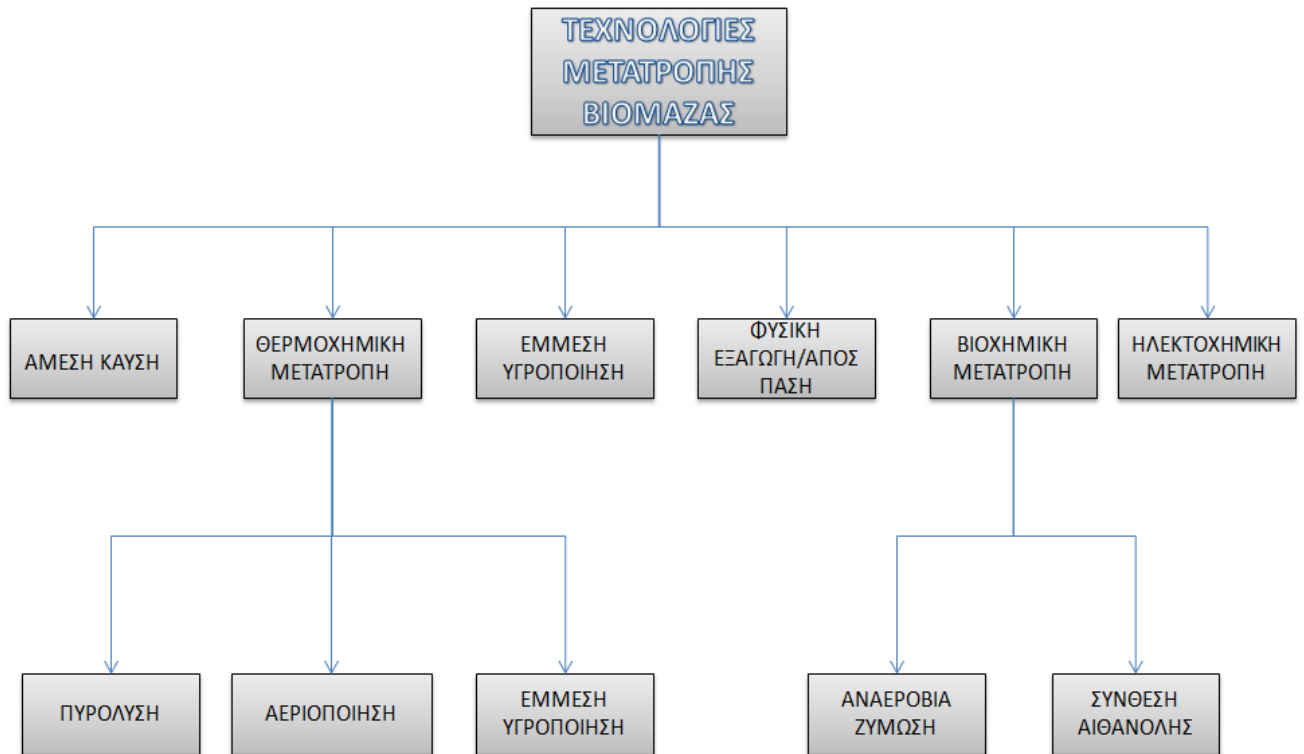
Ο βασικός λόγος εισόδου της υγρασίας στη βιομάζα είναι η έλξη μορίων νερού από ομάδες-OH των χημικών συστατικών. Έτσι, σαν αποτέλεσμα, ένα στρώμα νερού σχηματίζεται και στηρίζεται από αυτές τις ομάδες με ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου. Στην κυτταρίνη, ο σχηματισμός αυτού του

στρώματος έχει σαν αποτέλεσμα να ωθεί πέρα τις αλυσίδες των μορίων κυτταρίνης σε άμορφες περιοχές και ανάμεσα στους κρυσταλλίτες μικροϊνιδίων, έτσι ώστε η βιομάζα να αρχίζει να διογκώνεται. Μετά τον κορεσμό των τοιχωμάτων, το υγρό νερό μπορεί να εισέλθει σε διάφορες κοιλότητες. Το νερό που βρίσκεται στα τοιχώματα της βιομάζας ονομάζεται “bound water” και αυτό που υπάρχει στις κοιλότητες ονομάζεται “free water”. Οι θεωρητικές συνθήκες στις οποίες τα τοιχώματα είναι σε κορεσμό, αλλά οι κοιλότητες είναι άδειες, ονομάζεται «σημείο κορεσμού των ιών (fibre saturation point)». Η υγρασία που περιέχεται στο ξύλο (wood) στο σημείο κορεσμού των ιών ποικίλει ανάλογα με το είδος, αλλά κατά μέσο όρο είναι περίπου 30% του ξηρού βάρους της βιομάζας.

Το περιεχόμενο της υγρασίας επηρεάζει και τη θερμοκρασία μετάπτωσης (glass transition temperature). Η θερμοκρασία μετάπτωσης T_g , είναι μια θεμελιώδης παράμετρος για το φυσικό χαρακτηρισμό άμορφων πολυμερών υλικών. Υποδεικνύει τη θερμοκρασιακή περιοχή όπου τα υλικά μετατρέπονται από υαλώδη σε ελαστική μορφή. Η αλλαγή αυτή σε ελαστική μορφή, συνοδεύεται με μείωση της ακαμψίας, έτσι ώστε υλικά αρκετά πιο υψηλά από το σημείο T_g , σε συνθήκες δωματίου να έχουν αλλαγές στις μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τα υλικά που βρίσκονται χαμηλότερα από το σημείο T_g . Για ξηρά υλικά, το T_g για την κυτταρίνη είναι περίπου 230° C, 180° C για την ημικυτταρίνη και 200° C για τη λιγνίνη.

Στην απόλυτα ξηρή βιομάζα όλα τα συστατικά είναι αρκετά χαμηλότερα από το σημείο T_g . Στο σημείο κορεσμού των ιών, ή πάνω από αυτό το σημείο, η λιγνίνη βρίσκεται ακόμα χαμηλότερα από το T_g , ενώ η ημικυτταρίνη και το μη-κρυσταλλικό μέρος της κυτταρίνης είναι υψηλότερα από αυτό. [25]

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ



Εικόνα 1: Κατηγοριοποίηση των τεχνολογιών μετατροπής βιομάζας [16]

Η χρήση της βιομάζας σαν πηγή ενέργειας, μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε έξι κύριες διεργασίες, όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 2**. Μια από αυτές τις διεργασίες αποτελεί η θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας, η οποία αποτελείται από τρεις υποκατηγορίες: την πυρόλυση, την αεριοποίηση και την έμμεση υγροποίηση.

Η θερμοχημική μετατροπή, είναι μια χημική διεργασία αναμόρφωσης οργανικών υλών σε θερμαινόμενο θάλαμο συνήθως σε περιβάλλον απουσίας οξυγόνου ή σε περιβάλλον με πολύ χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου.

Η πυρόλυση και η υγροποίηση αποτελούν διαδικασίες που ορισμένες φορές συγχέονται μεταξύ τους.

Και οι δύο διαδικασίες είναι θερμοχημικές όπου οι οργανικά ενώσεις της τροφοδοσίας μετατρέπονται σε υγρά προϊόντα. Στην περίπτωση της υγροποίησης, ενώσεις μακρο-μορίων διασπώνται σε κομμάτια ελαφριών μορίων με την παρουσία ενός κατάλληλου καταλύτη. Ταυτόχρονα, αυτά τα κομμάτια, τα οποία είναι ασταθή και δραστικά, επαναπολυμερίζονται σε λιπαρές ενώσεις που φέρουν κατάλληλο μοριακό βάρος. Στην πυρόλυση, από την άλλη πλευρά, συνήθως δεν υπάρχει καταλύτης, και τα ελαφριά αποσυντεθειμένα θραύσματα μετατρέπονται σε λιπαρές ενώσεις μέσω ομοιογενών αντιδράσεων στην αέρια φάση. Οι διαφορές στις συνθήκες λειτουργίας για την υγροποίηση και την πυρόλυση παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2**. [16]

Πίνακας 2: Συνθήκες λειτουργίας διεργασίας Υγροποίησης και Πυρόλυσης [9]

Διεργασία	Θερμοκρασία (K)	Πίεση (MPa)	Ξήρανση
Υγροποίηση	525-600	5-20	Όχι απαραίτητη
Πυρόλυση	650-800	0,1-0,5	Απαραίτητη

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟ-ΕΛΑΙΟΥ

Με την πυρόλυση της βιομάζας επιτυγχάνονται τρία πρωτογενή κύρια προϊόντα. Αυτά είναι ο στερεός άνθρακας (char), αέρια (permanent gases) και ατμοί (vapors), οι οποίοι σε ανάλογη θερμοκρασία συμπυκνώνονται σε ένα σκουρόχρωμο, ιξώδες υγρό προϊόν.

Σε συνθήκες αργής πυρόλυσης (slow pyrolysis) τα ποσά προϊόντων που επιτυγχάνονται ανάμεσα στο υγρό, το στερεό άνθρακα και το αέριο, σε ξηρή μάζα είναι αντίστοιχα 30%, 35% και 35%. Αντίθετα, σε συνθήκες ταχείας πυρόλυσης (fast pyrolysis) η κατανομή των προϊόντων αλλάζει αρκετά και φτάνει σε ένα υγρό προϊόν βιο-ελαίου. Σε αυτές τις συνθήκες τα ποσοστά του υγρού, στερεού άνθρακα και αερίου είναι αντίστοιχα 75%, 12% και 13%.

Δύο βασικά βήματα επεξεργασίας απαιτούνται για να επιτυγχανθούν οι συνθήκες της ταχείας πυρόλυσης. Αυτά είναι:

- Πολύ υψηλή ροή θερμότητας στη βιομάζα με το αντίστοιχο υψηλό ποσοστό θέρμανσης των σωματιδίων βιομάζας
- Η μεταφορά θερμότητας με τη βιομάζα πρέπει να γίνει σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα

ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΠΥΡΟΛΥΣΗ

Η πυρόλυση αποτελεί τη θερμική αποσύνθεση οργανικών ενώσεων, απουσία οξυγόνου για την επίτευξη μιας σειράς στερεών, υγρών και αέριων προϊόντων. Η μέθοδος της πυρόλυσης χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή μεγάλου φάσματος καυσίμων, διαλυτών, χημικών και άλλων προϊόντων που έχουν σαν πρώτη ύλη τη βιομάζα. [15]

Η πυρόλυση αποτελεί και το πρώτο βήμα στην διεργασία της καύσης και της αεριοποίησης, όπου ακολουθείται ολική ή μερική οξείδωση των πρωτογενών προϊόντων. Χαμηλότερη θερμοκρασία και μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής των ατμών ευνοούν την παραγωγή char coal (στερεού άνθρακα). Υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλοι χρόνοι παραμονής αυξάνουν την μετατροπή της βιομάζας σε αέριο. Από την άλλη, μέσες θερμοκρασίες και μικροί χρόνοι παραμονής ευνοούν την παραγωγή υγρών προϊόντων. Στον **Πίνακα 5** παρουσιάζονται οι αποδόσεις που επιτυγχάνονται για διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας στην διεργασία της πυρόλυσης. [3]

Ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας η πυρόλυση μπορεί να διαχωριστεί σε [15]

- **Συμβατική Πυρόλυση- Ανθρακοποίηση (Conventional Pyrolysis)**
- **Ταχεία Πυρόλυση (Fast Pyrolysis)**
- **Flash Πυρόλυση**

Πίνακας 3: Κατηγορίες Πυρόλυσης [4]

	Συμβατική Πυρόλυση	Ταχεία Πυρόλυση	Flash Πυρόλυση
Θερμοκρασία Πυρόλυσης (K)	550-950	850-1250	1050-1300
Ταχύτητα Θέρμανσης (K/s)	0,1-1	10-200	>1000
Μέγεθος Σωματιδίου (mm)	5-50	<1	<0.2
Χρόνος Παραμονής Στερεού (s)	450-550	0.5-10	<0.5

Όπως αναφέρθηκε, από την πυρόλυση βιομάζας παραλαμβάνονται τρία βασικά προϊόντα:

1. Υγρό
2. Άνθρακας
3. Αέριο

οι αποδόσεις των οποίων ποικίλλουν, ανάλογα με το είδος της πυρόλυσης, όπως φαίνεται παρακάτω στον **Πίνακα 4**.

Πίνακας 4: Αποδόσεις που επιτυγχάνονται από διαφορετικά είδη πυρόλυσης βιομάζας

	Συνθήκες	Υγρό	Άνθρακας	Αέριο
Αργή Πυρόλυση	Χαμηλή Θερμοκρασία, Πολύ μεγάλος χρόνος παραμονής	30%	35%	35%
Ταχεία Πυρόλυση	Μέτρια Θερμοκρασία, Μικρός χρόνος παραμονής	75%	12%	13%
Αεριοποίηση	Υψηλή Θερμοκρασία, Μεγάλος χρόνος παραμονής	5%	10%	85%

TAXEIA PYROLΥΣΗ (FAST PYROLYSIS)

Η βιομάζα, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είναι ένα μίγμα ημικυτταρίνης, κυτταρίνης, λιγνίνης και άλλων οργανικών ενώσεων που το καθένα απ' αυτά πυρολύεται ή αποσυντίθεται σε διαφορετική κλίμακα και ανάλογα με διαφορετικούς μηχανισμούς. Η λιγνίνη αποσυντίθεται σε ένα μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών σε σχέση με την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη, οι οποίες γρήγορα αποσυντίθενται σε μικρότερα θερμοκρασιακά εύρη. Το εύρος και ο βαθμός, που καθορίζονται από αυτές τις ενώσεις αποσυντίθενται, εξαρτάται από παραμέτρους όπως η θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα, την ταχύτητα θέρμανσης και από την πίεση.

Παρόλο που έχουν γίνει διάφορες έρευνες για το διαχωρισμό των συστατικών της βιομάζας και για την ύπαρξη αυτών ξεχωριστά, σε μεγαλύτερο ποσοστό οι έρευνες έχουν επικεντρωθεί στην εξέταση του συνόλου της βιομάζας, καθώς το κόστος διαχωρισμού αυτής είναι αρκετά υψηλό.

Η ταχεία πυρόλυση της βιομάζας (biomass fast pyrolysis) είναι μια διεργασία κατά την οποία η πρώτη ύλη θερμαίνεται ταχύτατα σε θερμοκρασίες 450-500 °C, σε συνθήκες έλλειψης αέρα (οπότε και οξυγόνου). Σε αυτές τις συνθήκες παράγονται, ατμοί οργανικών ενώσεων, μη συμπυκνώσιμα αέρια και ρευστή πίσσα. Οι ατμοί των οργανικών ενώσεων στη συνέχεια συμπυκνώνονται, παράγοντας το έλαιο πυρόλυσης (pyrolysis oil) ή βιοέλαιο (bio-oil). Στις συνήθεις περιπτώσεις, περίπου 50-75% κατά βάρος της τροφοδοτούμενης βιομάζας μετατρέπεται σε έλαιο πυρόλυσης.

Η βιομάζα αποσυντίθεται δημιουργώντας ατμούς, αερολύματα και κάρβουνο. Η παραγωγή υγρού απαιτεί πολύ χαμηλό χρόνο παραμονής των ατμών για να ελαχιστοποιήσουν τη δευτερεύουσα αντίδραση σε 1s, παρόλο που ικανοποιητικές αποδόσεις επιτυγχάνονται και σε χρόνους παραμονής άνω των 5s, εάν η θερμοκρασία κρατηθεί στους 400° C.

Μετά την ψύξη και τη συμπύκνωση, σχηματίζεται ένα σκούρο καφέ υγρό το οποίο έχει περίπου τη μισή θερμική αξία σε σχέση με αυτή των συμβατικών καύσιμων ελαίων. [2]

ΕΙΔΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΓΙΑ ΕΠΙΤΕΥΞΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΤΑΧΕΙΑΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ

Τα τελευταία είκοσι πέντε χρόνια έρευνας πάνω στο θέμα της ταχείας πυρόλυσης, μια σειρά διαφόρων αντιδραστήρων αναπτύχθηκε για την ικανοποίηση τόσο των αναγκών της μεταφοράς θερμότητας όσο και των οικονομικών αναγκών της μείωσης του μεγέθους της τροφοδοσίας και της μείωσης της υγρασίας της τροφοδοσίας. Συγκεκριμένα οι κατηγορίες των αντιδραστήρων που αναπτύχθηκαν για τη διεργασία ταχείας πυρόλυσης είναι:

- Αντιδραστήρας Αναβράζουσας Ρευστοστερεάς Κλίνης (Bubbling Fluidized Bed)
- Αντιδραστήρας Ρευστοστερεάς Κλίνης Ανακύκλωσης (Circulating Fluidizing Bed)
- Αντιδραστήρας Ablative Pyrolysis
- Αντιδραστήρας Vacuum Pyrolysis
- Αντιδραστήρας Rotating Cone Pyrolysis Reactor

Οι αντιδραστήρες Ablative Pyrolysis και Rotating Cone Pyrolysis δεν απαιτούν σύστημα φέροντος αερίου για τη διεργασία. Όταν η ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος και όταν η συλλογή ατμών προϊόντος είναι αρκετά σημαντικές, η έλλειψη φέροντος αερίου στην ταχεία πυρόλυση μπορεί να αποτελέσει ένα σημαντικό πλεονέκτημα. Και αυτό γιατί το φέρον αέριο τείνει να αραιώνει τη συγκέντρωση των κλασμάτων του βιο-ελαίου και εντείνει το σχηματισμό αερολυμάτων. Συνεπώς, αυτό καθιστά τη συλλογή του υγρού βιο-ελαίου ακόμα πιο δύσκολη. Ένα άλλο μειονέκτημα του φέροντος αερίου είναι το γεγονός ότι υψηλές ταχύτητες αυτού, οδηγούν στην είσοδο σωματιδίων στερεού άνθρακα από τον αντιδραστήρα, στο βιο-έλαιο που συλλέγεται.

Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες πληροφορίες για κάθε ένα αντιδραστήρα ταχείας πυρόλυσης.

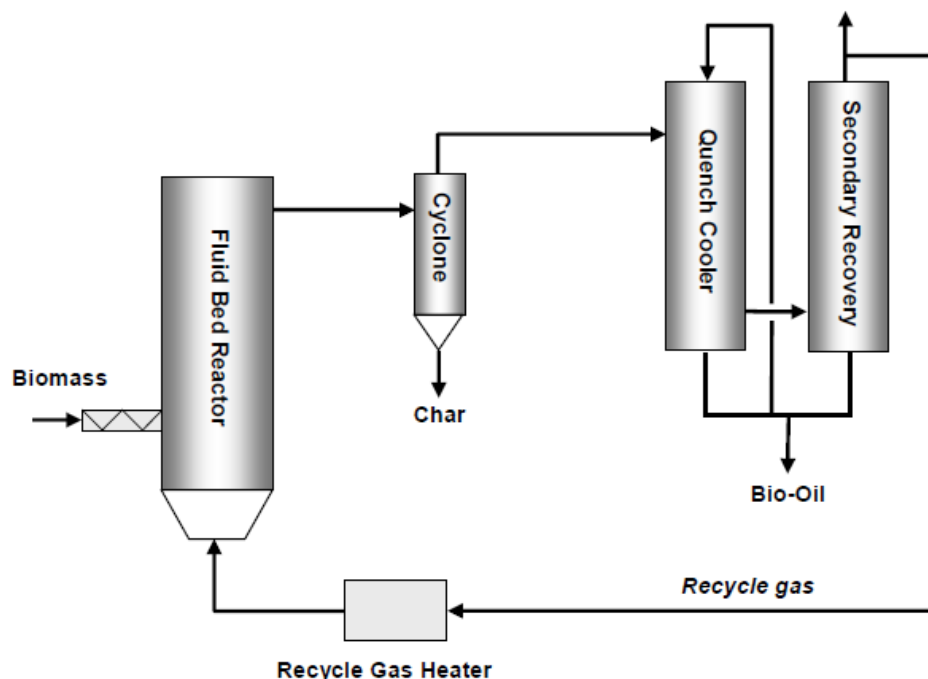
1. Αντιδραστήρας Αναβράζουσας Ρευστοστερεάς Κλίνης (Bubbling Fluidized Bed)

Ο αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε διεργασίες επεξεργασίας πετρελαίου και σε χημικές διεργασίες για πάνω από πενήντα χρόνια και συνεπώς έχουν μια μακρά ιστορία που αφορά τη λειτουργία τους. Σχεδιαστικά, ως αντιδραστήρες, χαρακτηρίζονται από υψηλά ποσοστά μεταφοράς θερμότητας σε συνδυασμό με ομοιόμορφες θερμοκρασίες στην κλίνη, ιδιότητες απαραίτητες για τη ταχεία πυρόλυση. Επιλέγοντας το κατάλληλο μέγεθος της ρευστοστερεάς κλίνης, η ταχύτητα ροής του αερίου μπορεί να καθορίζεται με τέτοιο τρόπο ώστε ο χρόνος παραμονής του αερίου/ατμού στην κλίνη να κυμαίνεται μεταξύ 0,5 έως 2 δευτερόλεπτα.

Σε θερμοκρασίες λειτουργίας 500-550 °C στην κλίνη, δίνονται αποτελέσματα υψηλότερα σε απόδοση υγρού, με 0,5 δευτερόλεπτα σαν χρόνο παραμονής, παρόλα αυτά μεγαλύτερα συστήματα μπορούν να λειτουργήσουν σε μια κάπως πιο χαμηλή θερμοκρασία και σε μεγαλύτερο χρόνο παραμονής. Ανάλογα βέβαια με το είδος της βιομάζας, οι θερμοκρασίες μπορεί να ποικίλουν.

Σαν τύπος αντιδραστήρα, θεωρείται αρκετά αξιόπιστος, λόγω της ευρείας χρήσης του και λόγω του απλού σχεδίου λειτουργίας του. Ωστόσο, υπάρχουν κάποια πρακτικά εμπόδια που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την εξέταση αυτού του σχεδιασμού για μεγαλύτερης κλίμακας αντιδραστήρες. Η απόδοση του αντιδραστήρα εξαρτάται από την ποσότητα και την αποτελεσματικότητα της παροχής

θερμότητας. Ορισμένες κλίνες λειτουργούν σε αδιαβατικές συνθήκες με όλη τη θερμότητα που παρέχεται στη διαδικασία από το προθερμασμένο ρευστοποιημένο αέριο, η οποία σε πολλές περιπτώσεις ανακυκλώνεται από το αέριο της πυρόλυσης. Αυτό το γεγονός, απλοποιεί το σχεδιασμό των αντιδραστήρων, αλλά οδηγεί συνήθως σε μικρότερη απόδοση. Καλύτερη απόδοση επιτυγχάνεται όταν η άμμος του αντιδραστήρα θερμαίνεται έμμεσα από τη χρήση των σωλήνων καύσης.[17]



Εικόνα 2: Διεργασία του αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης για την πυρόλυση

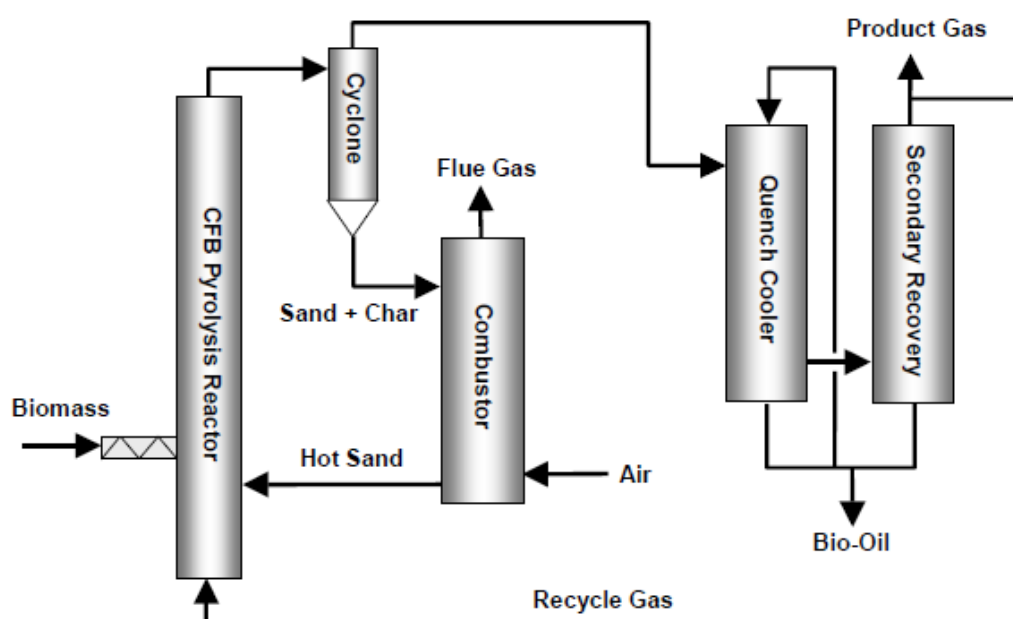
Συνοπτικά μπορούν να επισημανθούν τα παρακάτω σχεδιαστικά σημεία στα συστήματα ρευστοστερεάς κλίνης:

- Η θερμότητα μπορεί να προσφερθεί στις κλίνες με μια σειρά διαφορετικών τρόπων, προσφέροντας έτσι ευελιξία στη συγκεκριμένη διαδικασία
- Ο χρόνος παραμονής του ατμού ελέγχεται από την ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου
- Ο άνθρακας (char) μπορεί να λειτουργήσει καταλυτικά στις αντιδράσεις του ατμού και συνεπώς πρέπει να αφαιρεθεί/καθαριστεί γρήγορα από την κλίνη
- Απαιτεί μικρό μέγεθος σωματιδίων βιομάζας στην τροφοδοσία (< 2-3mm)
- Καλή μεταφορά θερμότητας και μάζας

2. Αντιδραστήρας Ρευστοστερεάς Κλίνης Ανακύκλωσης (Circulating Fluidizing Bed)

Ο σχεδιασμός του συγκεκριμένου αντιδραστήρα χαρακτηρίζεται από υψηλούς ρυθμούς μεταφοράς θερμότητας και χαμηλό χρόνο παραμονής ατμού, κάτι το οποίο τον καθιστά κατάλληλο για την πραγματοποίηση της ταχείας πυρόλυσης της βιομάζας. Εξαιτίας ωστόσο της μεταφοράς μεγάλης ποσότητας άμμου (και άλλων ρευστοποιητικών μέσων), καθίσταται σχετικά περίπλοκος.

Τα σωματίδια τροφοδοσίας στον συγκεκριμένο αντιδραστήρα πρέπει να είναι ακόμα μικρότερα από αυτά της ρευστοστερεάς κλίνης. Επιπλέον, σε αυτού του τύπου αντιδραστήρα το σωματίδιο έχει 0,5 έως 1,0 δευτερόλεπτο χρόνο παραμονής στην υψηλή ζώνη μεταφοράς θερμότητας, πριν εισέλθει στο τμήμα καύσης άνθρακα, σε αντίθεση με τον αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης, που έχει χρόνο παραμονής 2-3 δευτερόλεπτα. Για σχετικά μεγάλα σωματίδια, αυτός ο χρόνος δεν θα ήταν αρκετός για τη μεταφορά θερμότητας στο εσωτερικό του σωματιδίου. Αυτό ισχύει κυρίως και λόγω του ότι αναπτύσσεται ένα στρώμα άνθρακα στην εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου, το οποίο δρα ως μονωτικό στρώμα, αποτρέποντας την περαιτέρω διείσδυση της θερμότητας.[17]



Εικόνα 3: Διεργασία του αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης ανακύκλωσης για την πυρόλυση

Συνοπτικά παρουσιάζονται παρακάτω ορισμένα χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα:

- Η ζεστή άμμος κυκλοφορεί ανάμεσα στον καυστήρα και στον πυρολύτη
- Η θερμότητα που προσφέρεται προέρχεται από την καύση του άνθρακα
- Υψηλά ποσοστά μεταφοράς θερμότητας και μικρός χρόνος παραμονής του ατμού
- Μέγεθος σωματιδίων 1-2 mm

[17]

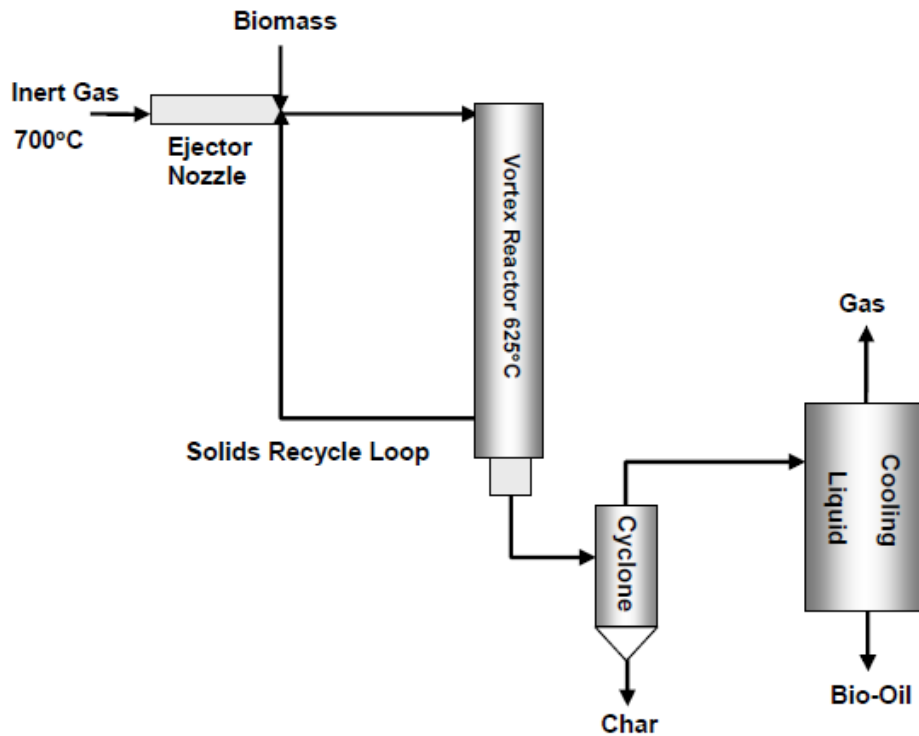
3. Αντιδραστήρας Ablative Pyrolysis

Ο συγκεκριμένος αντιδραστήρας αναπτύχθηκε από τη SERI (σημερινή NREL) από το 1980 μέχρι το 1996. Σε αυτή τη σχεδιαστική προσέγγιση μπορούν να χρησιμοποιηθούν σωματίδια μεγέθους μέχρι 20 mm σε αντίθεση με τα σωματίδια της ρευστοποιημένης κλίνης, που είναι μέχρι 2 mm. Τα σωματίδια βιομάζας επιταχύνονται σε πολύ υψηλές ταχύτητες από ένα αδρανές φέρον αέριο (ατμός ή άζωτο) και στη συνέχεια εισάγονται εφαπτομενικά στη δίνη του αντιδραστήρα. Η φυγόκεντρος δύναμη υψηλών ταχυτήτων εφαρμόζεται ως δύναμη που ασκείται από το σωματίδιο στο τοίχος του αντιδραστήρα. Η θερμοκρασία των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα διατηρείται στους 650° C, λιώνοντας έτσι το σωματίδιο. Οι ατμοί που παράγονται στην επιφάνεια οδηγούνται έξω από τον αντιδραστήρα από τα φέροντα αέρια οδηγώντας σε χρόνους παραμονής της τάξεως των 50-100 χιλιοστά του δευτερολέπτου. Έτσι, αυτός ο σχεδιασμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διεργασία της ταχείας πυρόλυσης, οδηγώντας και σε αποδόσεις 65% υγρών.

Η ενσωμάτωση της ανακύκλωσης των στερεών έχει σαν στόχο τον αναπροσανατολισμό των μεγαλύτερων σωματιδίων, ελλιπώς πυρολυμένων, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η πλήρης πυρόλυση της βιομάζας. Τα σωματίδια μπορούν να αποφύγουν την είσοδό τους στον αντιδραστήρα μόνο όταν είναι αρκετά μικρά προκειμένου να παρασυρθούν από τον ατμό και τα αέρια που εξέρχονται από τον αντιδραστήρα.

Καθώς γίνεται η ανακύκλωση των στερεών και διασφαλίζεται ότι όλα τα σωματίδια θα είναι πλήρως πυρολυμένα, σαν επιπρόσθετο αποτέλεσμα εμφανίζεται η ανακύκλωση μιας μικρής μερίδας ατμών στη ζώνη υψηλής θερμοκρασίας του αντιδραστήρα.

Αυτοί οι ατμοί έχουν μεγαλύτερο χρόνο παραμονής στη θερμοκρασία πυρόλυσης του αντιδραστήρα και έχουν σαν αποτέλεσμα να διασπών το προϊόν σε αέρια οδηγώντας σε σχετικά χαμηλότερη απόδοση σε σύγκριση με άλλους σχεδιασμούς, όπως αυτό της ρευστοποιημένης κλίνης.
[17]



Εικόνα 4: NREL Vortex Reactor Fast Pyrolysis

Ορισμένα βασικά σημεία του αντιδραστήρα φαίνονται παρακάτω:

- Υψηλή πίεση των σωματιδίων στο θερμό τοίχωμα αντιδραστήρα, που επιτυγχάνεται με φυγόκεντρη ή μηχανική δύναμη
- Μπορεί να χρησιμοποιήσει και μεγαλύτερα σωματίδια μεγέθους >20 mm
- Είναι πολύπλοκος και δεν λειτουργεί καλά για μεγάλες κλίμακες (scale up) [17]

4. Αντιδραστήρας Vacuum Pyrolysis

Η διεργασία σε αυτόν τον αντιδραστήρα, παρόλο που είναι αργής πυρόλυσης (χαμηλότερος ρυθμός μεταφοράς θερμότητας), μπορεί να παράγει ένα παρόμοιο χημικό υγρό προϊόν, καθώς η μείωση του χρόνου παραμονής των ατμών μειώνει με τη σειρά του τις δευτερεύουσες αντιδράσεις. Ωστόσο, οι χαμηλοί ρυθμοί θέρμανσης, μπορούν να οδηγήσουν σε χαμηλότερες αποδόσεις βιο-ελαίου (30-35% κ.β.) σε σύγκριση με την απόδοση του 70% κ.β. που αναφέρθηκε στον αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης. Η διαδικασία αυτή είναι πολύ πολύπλοκη μηχανικά, καθώς συμμετέχει ένας κινούμενος ιμάντας από μέταλλο που φέρει τη βιομάζα σε θάλαμο κενού, υψηλής θερμοκρασίας. Επίσης, σ' αυτά τα

σχεδιαστικά χαρακτηριστικά αναμένεται να υπάρχει υψηλό κόστος επένδυσης και συντήρησης. Η λειτουργία υπό κενό απαιτεί ιδιαίτερη στερεή τροφοδοσία και αποφόρτιση των συσκευών για την καλή διατήρηση του θαλάμου έτσι ώστε και η αποδοτικότητα της θέρμανσης είναι χαμηλή.

Παρόλο, βέβαια, αυτά τα μειονεκτήματα που υπάρχουν στην υπό κενό πυρόλυση, υπάρχουν και διάφορα πλεονεκτήματα:

- Παράγεται καθαρό έλαιο (με καθόλου ή με πολύ λίγο στερεό άνθρακα) χωρίς τη χρήση διήθησης ζεστών ατμών
- Η συμπύκνωση του υγρού προϊόντος είναι πιο εύκολη απ' ό,τι στη ρευστοστερεά κλίνη (υψηλότερη συγκέντρωση υδρατμών)
- Μπορεί να γίνει χρήση σωματιδίων μεγαλύτερου μεγέθους (<2-5 mm)
- Η έλλειψη φέροντος αερίου αποτελεί βασικό παράγοντα για την ελαχιστοποίηση σχηματισμού αερολύματος.

Άλλα σημαντικά μειονεκτήματα:

- Είναι μια αργή διαδικασία πυρόλυσης που δεν είναι σε θέση να παρέχει αποδόσεις ελαίου τόσο υψηλές όσο οι γρήγορες διαδικασίες θέρμανσης
- Παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα νερού σε σχέση με άλλες γρήγορες διαδικασίες πυρόλυσης. [10]
- Παράγει υγρά απόβλητα και πτητικά υλικά

5. Αντιδραστήρας Rotating Cone Paralysis Reactor

Η τεχνολογία του συγκεκριμένου αντιδραστήρα είναι ανάλογη με αυτή της ρευστότερες κλίνης, υπό την έννοια ότι αναμιγνύει την καυτή άμμο με την τροφοδοσία βιομάζας έτσι ώστε να επηρεαστούν οι θερμικές αντιδράσεις της πυρόλυσης. Η κύρια διαφορά είναι ότι η φυγόκεντρος δύναμη που προκύπτει από έναν περιστροφικό κώνο, χρησιμοποιείται για τη μεταφορά και όχι για το φέρον αέριο. Η τροφοδοσία της βιομάζας και η άμμος εισέρχονται στη βάση του κώνου και περιστρεφόμενος προκαλεί μια φυγόκεντρη δύναμη που μετακινεί τα στερεά προς το χείλος του κώνου. Τα στερεά διαρρέονται πάνω στο χείλος του κώνου και οι ατμοί της πυρόλυσης οδηγούνται σε συμπυκνωτήρα. Ο στερεός άνθρακας και η άμμος αποστέλλονται σε καυστήρα όπου η άμμος θερμαίνεται εκ νέου πριν εισαχθεί στη βάση του κώνου η νέα τροφοδοσία βιομάζας. Αυτός ο σχεδιασμός παρουσιάζει μια απόδοση 70%. Τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνολογίας φαίνονται παρακάτω:

- Δεν απαιτείται κάποιο φέρον αέριο για την πυρόλυση (αλλά απαιτείται για τη μεταφορά της άμμου), κάτι το οποίο καθιστά το βίο-έλαιο ευκολότερο στην ανάκτηση
- Η δυναμική μεταφορά άμμου δεν είναι τόσο απότομη όσο στη ρευστοστερεά κλίνη και κατά συνέπεια μειώνονται κάποια προβλήματα

Όσον αφορά τα μειονεκτήματα του συγκεκριμένου σχεδιασμού:

- Παρουσιάζει μια πολύπλοκη ολοκληρωμένη διαδικασία, που περιλαμβάνει έναν περιστρεφόμενο κώνο, μια κλίνη ανάδευσης για την καύση του στερεού άνθρακα και μια συσκευή για τη μεταφορά της άμμου πίσω στον αντιδραστήρα
- Η βαθμονόμηση είναι ελλιπής [17]

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΒΙΟ-ΕΛΑΙΟΥ(BIO-OIL)

Το Βιο-έλαιο που προέρχεται από την πυρόλυση της βιομάζας είναι ένα καφέ-κόκκινο υγρό και με ορισμένες φυσικές ιδιότητες, όπως φαίνονται στον παρακάτω **Πίνακα 5**.

Πίνακας 5: *Ιδιότητες Ελαίου Πυρόλυσης [1]*

Ιδιότητες	Τιμή
Υγρασία	25%
Πυκνότητα (kg/l)	1.15-1.2
Ιξώδες (cP) at 40 °C	40-100
Ποσοστό νερού (%-wt.)	20-30
Οξύτητα (pH)	2-3
Σημείο Ανάφλεξης (°C)	40-65
Χημική Σύνθεση (%-wt.)	
C	~52
H	~6.4
O	~40
N	~0.2
Τέφρα (%-wt.)	0.1
Heating value (MJ/kg) LHV	13-19
Εμφάνιση	Συνήθως σκουρόχρωμο υγρό

Το βιο-έλαιο, περιέχει πάνω από 35 με 45% wt οξυγόνο σε ξηρή βάση και έχει σχετικά χαμηλή θερμογόνο δύναμη σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα, είναι όξινο (pH=3) και σχετικά ασταθές, οδηγώντας σε περιορισμένη σταθερότητα κατά την αποθήκευση.

Αποτελείται από ένα μίγμα συστατικών και έτσι καθίσταται σχετικά δύσκολο να αναλυθεί και να χαρακτηριστεί.

Τα παρακάτω χημικά στοιχεία έχουν αναφερθεί ότι παρουσιάζονται στο έλαιο:

- Νερό
- Διαλύματα νερού (οξέα, αλκοόλες)
- Διαλύματα αιθέρα (αλδεΐδες, κετόνες, μονομερή λιγνίνη, κτλ)
- Αδιάλυτοι αιθέρες (ζάχαρη, υδροξυλικά οξέα)
- Διαλύματα ν-εξανίου (οξέα λιπιδίων, κτλ)
- Διγλωρομεθάνιο (D C M) (λιγνίνη χαμηλού μοριακού βάρους (LMM λιγνίνη)
- Αδιάλυτο διγλωρομεθάνιο (λιγνίνη υψηλού μοριακού βάρους (HMM λιγνίνη), στερεά)

Οι ιδιότητες του βιο-ελαίου μπορούν να καλύψουν ένα ευρύ φάσμα παραμέτρων, λόγω της πολύπλοκης φύσης του υλικού αυτού. Ακόμη και εάν κάποιος είναι σε θέση να αναπαράγει τέλεια όλες τις προϋποθέσεις επεξεργασίας που απαιτούνται για την παραγωγή βιο-ελαίου, η τροφοδοσία βιομάζας, από μόνη της μπορεί να επηρεάσει στη φύση του τελικού προϊόντος. Δεν είναι μόνο οι διαφορές μεταξύ των τύπων των ειδών της βιομάζας, αλλά και το που ένα συγκεκριμένο είδος καλλιεργείται μπορεί να επηρεάσει τη σύνθεση ορυκτών υλών. Δεδομένης αυτής της ανομοιομορφίας στην πρώτη ύλη και της υψηλής θερμοκρασίας περιβάλλοντος, στην οποία τα θραύσματα ατμών της βιομάζας που εκτίθενται κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, μπορεί να εμφανίσουν παραλλαγές στις φυσικοχημικές ιδιότητες του βιο-ελαίου.

ΧΗΜΙΚΗ ΦΥΣΗ ΒΙΟ ΕΛΑΙΟΥ

Με βάση την απόλυτη (ultimate) ανάλυση, ο χημικός τύπος για το ξύλο μπορεί να γραφεί ως $\text{CH}_{1,4}\text{O}_{0,6}$. Δηλαδή, αυτό σημαίνει ότι σε ένα ξύλο το 42% αποτελείται από οξυγόνο. Κατά τη διάρκεια της διεργασίας της πυρόλυσης οι δεσμοί παράγουν τα μακροπολυμερή κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη και το οξυγόνο διατηρείται στα θραύσματα που αποτελούν το βιο-έλαιο. Σύμφωνα με έρευνες, το βιο-έλαιο περιέχει 45-50% κατά βάρος οξυγόνο, αλλά αυτό το ποσοστό σχετίζεται και με την περιεκτικότητα σε νερό. Με βάση την κατά προσέγγιση (proximate) ανάλυση το βιο-έλαιο έχει σαν χημικό τύπο $\text{CH}_{1,9}\text{O}_{0,7}$, που αντιπροσωπεύει περίπου 46% οξυγόνο. Η διαφορά στην ποσότητα του οξυγόνου ανάμεσα στην βιομάζα και στο βιο-έλαιο σχετίζεται στο πώς το οξυγόνο συνδέεται με διάφορες ενώσεις στα μόνιμα αέρια και στο ποσό που ενώνεται ως νερό στο έλαιο. Το οξυγόνο στο βιο-έλαιο ενσωματώνεται σε περισσότερα από 300 ενώσεις που έχουν εντοπιστεί σε αυτό.

Αυτές οι ενώσεις ταξινομούνται σε πέντε μεγάλες κατηγορίες: στις υδροξυαλδευδείς, στις υδροξυκετόνες, τα σάκχαρα, τα καρβοξυλικά οξέα και στις φαινόλες. Οι φαινολικές ενώσεις είναι παράγοντες ολιγομερών με χαμηλό μοριακό βάρος που κυμαίνεται από 900 έως 2500. Αυτά τα φαινολικά προέρχονται κατά κύριο λόγο από τη λιγνίνη που υπάρχει στη βιομάζα. Σε μια πιο λεπτομερή ταξινόμηση των ενώσεων, μπορούμε να έχουμε τις εξής κατηγορίες : οξέα, αλκοόλες, αλδεύδες, εστέρες, κετόνες, φαινόλες, guaiacols, syringols, σάκχαρα, φουράνια, αλκένια, αρωματικά, αζωτούχες ενώσεις και οξυγονούχες ενώσεις. Ενώ υπάρχει ένα πλούσιο μίγμα γνωστών ενώσεων στο βιο-έλαιο, η συντριπτική πλειοψηφία βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Η υψηλότερη συγκέντρωση σε ένα χημικό στοιχείο (μετά το νερό) είναι η υδροξυαλκεταλδεύδη, που εμφανίζεται σε επίπεδα του 10% κ.β. Ακολουθείται από τις ενώσεις του οξικού οξέος και του μυρμηκικού οξέος σε ποσοότητες 5% κ.β. και 3% κ.β. αντίστοιχα. Αυτός είναι ο κύριος λόγος για τον οποίο τα βιολογικά λάδια εμφανίζουν pH της τάξεως των 2,0 έως 3,0.

Η χημεία του βιο-ελαίου μπορεί να κατευθυνθεί και με την αλλαγή στις θερμικές συνθήκες στις οποίες παράγεται αυτό στην πυρόλυση με την παρουσία καταλυτών. Αυξάνοντας τον λόγο χρόνου και θερμοκρασίας (cracking severity) είναι δυνατό να αλλάξει και το προφίλ των χημικών των παραγόμενων ελαίων. [17]

ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΒΙΟ-ΕΛΑΙΟΥ

Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά μετατροπής της στερεής βιομάζας σε υγρό βιο-ελαίου, είναι η ικανότητα να αποθηκευτεί το βιο-έλαιο μέχρι να χρειαστεί για άμεση χρήση ενέργειας. Στα αρχικά στάδια ανάπτυξης αυτής της τεχνολογίας η μακροπρόθεσμη αποθήκευση των ελαίων είχε σοβαρά προβλήματα. Το κυριότερο απ' αυτά είναι η αργή αλλά σταδιακή αύξηση του ιξώδους στα παραγόμενα έλαια. Το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται επίσης σε παράγωγα πετρελαίου και σε καύσιμα, αλλά συμβαίνει με πολύ βραδύτερο ρυθμό. Τα καύσιμα υδρογονανθράκων μπορούν να αποθηκευτούν για χρονικό διάστημα έως και έξι μηνών, ενώ τα βιο-έλαια παρουσιάζουν διάρκεια ζωής από εβδομάδες ή το πολύ μερικούς μήνες, ανάλογα με τις ιδιότητες του ελαίου. Ωστόσο, πρόσφατες έρευνες έχουν αποδείξει ότι αυτή η διάρκεια ζωής μπορεί να επεκταθεί σε μεγάλο βαθμό. Ένα άλλο σημαντικό ζήτημα που εμφανίστηκε στον τομέα των βιο-ελαίων ήταν οι αλλαγές φάσεων που φάνηκαν να συμπίπτουν με την αύξηση του ιξώδους. Αυτές οι αλλαγές μπορεί να οδηγήσουν σε προϊόντα πολυφασικά (πίσσες, λάσπες, κεριά και νερό) με υψηλά μοριακά βάρη τα οποία αρχικά ξεκίνησαν ως μονοφασικά.

Σημαντικό μέρος της προσπάθειας που γίνεται για την αντιμετώπιση του ανεπιθύμητου φαινομένου των βιο-ελαίων, πραγματοποιήθηκε από την NREL, διερευνώντας δυο βασικούς μηχανισμούς και κάνοντας ελεγχόμενες μελέτες για τη μέτρηση των ποσοστών της αλλαγής του ιξώδους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Ταυτόχρονα, έγιναν μελέτες για την ανάπτυξη μεθόδων απομάκρυνσης του char από τους ατμούς της πυρόλυσης πριν από τη συμπύκνωση αυτών σε υγρό βιο-έλαιο. Οι προσπάθειες αυτές έδωσαν μια σημαντική βάση γνώσεων σχετικά με τη σταθερότητα των βιο-ελαίων και αποκάλυψαν μεθόδους για την αντιμετώπιση του προβλήματος.

Η παραγωγή βιο-ελαίων μέσω της ταχείας πυρόλυσης είναι μια θερμοδυναμική μη-ισορροπημένη διεργασία. Οι σύντομοι χρόνοι παραμονής της διεργασίας σε συνδυασμό με υψηλές θερμοκρασίες, ακολουθούμενοι από ταχεία θερμικά έκπλυση αποτελέσματα σε ένα υγρό προϊόν, δεν βρίσκεται επίσης σε ισορροπία. Οι οξυγονωμένες ενώσεις που υπάρχουν στα βιο-έλαια προσπαθούν να φέρουν την ισορροπία κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, με αποτέλεσμα την αύξηση των χημικών αντιδράσεων. Αυτές οι αντιδράσεις αυξάνουν το μέσο μοριακό βάρος και επομένως αυξάνουν και το ιξώδες στο έλαιο. Όπως προκύπτει με τις περισσότερες χημικές αντιδράσεις η θερμοκρασία αυξάνει το ρυθμό με τον οποίο συμβαίνουν αυτές οι αντιδράσεις. Η συν-διαλυτότητα πολλών ενώσεων επηρεάζεται επίσης από αυτές τις αντιδράσεις, οι οποίες με τη σειρά τους επηρεάζουν αρνητικά το ιξώδες. Με όλη αυτή την ποσότητα των διάφορων χημικών ενώσεων που υπάρχουν στο βιο-έλαιο και το χαμηλό pH, προκύπτει ότι οι χημικές αντιδράσεις συμβαίνουν στο εσωτερικό του βιο-ελαίου.

Πολύ σημαντικό, βέβαια, αποτελεί το εύρημα της επιρροής του char σε αυτές τις αντιδράσεις. Ανακαλύφθηκε ότι τα ποσά του char που παρουσιάζονται στο βιο-έλαιο, έχουν βασική επίπτωση στο ρυθμό με τον οποίο αυξάνεται το ιξώδες. Σε πρόσφατο πείραμα παρατηρήθηκε δείγμα πυρόλυσης ελαίου που εμπλουτίστηκε με 5% κατά βάρος του char που παράγεται από την ίδια τροφοδοσία βιομάζα. Μέσα σε λίγες μέρες παρατηρήθηκε δραματική αύξηση του ιξώδους σε αυτό το δείγμα και μέσα σε ένα μήνα αυτό είχε στερεοποιηθεί.

Σύμφωνα με μελέτες που έγιναν από το NREL, αναπτύχθηκαν τεχνικές ζεστών ατμών για το φιλτράρισμα των ατμών της πυρόλυσης της βιομάζας πριν από την ψύξη και τη συμπύκνωση αυτών. Η μελέτη αυτή είχε σαν αποτέλεσμα την παραγωγή βιο-ελαίων που είχαν πολύ χαμηλά επίπεδα στερεού άνθρακα-char και κατά συνέπεια περιεχόμενο μετάλλων αλκαλίου, της τάξεως μερικών ppm της συνολικής ποσότητας αλκαλίων. Αυτό το έλαιο, χωρίς αποθέματα char, εμφανίστηκε αξιολογικά σταθερό σε σύγκριση με άλλα που παράγονται με την ίδια πρώτη ύλη, αλλά κάνουν τη χρήση κυκλώνων για την

απομάκρυνση του char. Τα δείγματα αυτής της έρευνας, αποδείχθηκαν ότι μετά από αποθήκευση σε κλειστά δοχεία, σε θερμοκρασία δωματίου, ήταν ακόμη υγρά.

Μια άλλη ιδιότητα των βιο-ελαίων που είναι στενά συνδεδεμένη με την πολύπλοκη χημική σύνθεση, είναι η ανικανότητα της επανεξάτμισης των ελαίων από μια υγρή κατάσταση. Δεδομένου ότι τα βιο-έλαια θερμαίνονται σε όλο και υψηλότερες θερμοκρασίες, οι πτητικές ουσίες απομακρύνονται αρχικά και ακολουθείται η απομάκρυνση του νερού και αρχίζει ο πολυμερισμός των υπόλοιπων ενώσεων. Το αποτέλεσμα είναι ότι το 40%-60% της αρχικής πρώτης ύλης θα παραμείνει στερεό. Αυτή η ιδιότητα του ελαίου προκαλεί προβλήματα στον εξοπλισμό επεξεργασίας των καυσίμων που απαιτούν προ-θέρμανση. Σε ένα κλειστό σύστημα, όπως ο βρόγχος έγχυσης ντίζελ, οι πτητικές ουσίες και το νερό θα πρέπει να διατηρηθούν καθώς μπορούν να ελαχιστοποιήσουν το πρόβλημα που αναφέρθηκε, αλλά κάθε υπόλειμμα στερεού άνθρακα στο έλαιο θα επιδεινώσει αυτή την κατάσταση. [17]

Ανάλογα, βέβαια, με το είδος της βιομάζας η σύσταση αυτής αλλάζει σχετικά, όπως φαίνεται και παρακάτω.

Πίνακας 6: Σύσταση διαφορετικών τύπων βιομάζας (%-wt.) [1]

ΕΙΔΟΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ	Κυτταρίνη (%-wt.)	Ημικυτταρίνη (%-wt.)	Λιγνίνη (%-wt.)	Ελίσματα (%-wt.)	Τέφρα (%-wt.)
Soft Wood	41	24	28	20	0,4
Hard Wood	39	35	20	3	0.3
Pine bark	34	16	34	14	2
Straw	40	28	17	11	7
Rice Husk	30	25	12	18	16
Peat	10	32	44	11	6

Τα βιοκαύσιμα έχουν μοναδικά χαρακτηριστικά που τα διακρίνουν από τα προϊόντα με βάση το πετρέλαιο (με υδρογονάνθρακες). Ο παρακάτω **Πίνακας 7** δείχνει τις βασικές διαφορές μεταξύ του βιοελαίου και του πετρελαϊκού καυσίμου.

Τα ακριβή χαρακτηριστικά του βιο-ελαίου ενδέχεται να διαφέρουν ανάλογα με τις πρώτες ύλες και την επεξεργασία αυτών. Ο **Πίνακας 7** δείχνει τα χαρακτηριστικά του βιο-ελαίου που βασίζεται στην μέθοδο της ταχείας πυρόλυσης, όπου γίνεται χρήση ως πρώτη ύλη 53% πεύκο (pine) και 47% (spruce) έλατο. [10]

Πίνακας 7: Σύγκριση Βιο-ελαίου και Πετρελαϊκού καυσίμου [14]

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΒΙΟ-ΕΛΑΙΟ ΑΠΟ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΓΡΗΓΟΡΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΥΓΡΟ-ΞΗΡΟ	ΒΑΡΥ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΟ ΚΑΥΣΙΜΟ
ΠΟΣΟΣΤΟ ΝΕΡΟΥ wt%	15-20	0.1
ΜΗ ΔΙΑΛΥΤΑ ΣΤΕΡΕΑ	0,5-0,8%	0.01%
ΑΝΘΡΑΚΑΣ %	39,5-55,8	85.2
ΥΔΡΟΓΟΝΟ %	7,5-6,1	11.1
ΟΞΥΓΟΝΟ %	52,6-37,9	1.0
ΝΑΤΡΙΟ %	<0,1	0.3
ΘΕΙΟ %	<0,05	2.3
ΠΙΣΣΑ	0,2-0,3	
MJ/kg	16,5-17,5	40
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ g/ml	1,23	0.94
ΙΞΩΔΕΣ cp	10-150→50 ⁰ C	180→50 ⁰ C

Συγκεκριμένα, το βιο-έλαιο πρέπει να παρουσιάζει κάποια συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, καθώς σε αντίθετη περίπτωση εμφανίζονται διάφορα προβλήματα και χρειάζεται κατάλληλη μεταχείριση για να επιλυθούν αυτά. Τέτοιες πληροφορίες μη επιθυμητών χαρακτηριστικών με τις ενδεχόμενες λύσεις τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 8 παρακάτω.

Πίνακας 8: Μη επιθυμητά χαρακτηριστικά Βιο-ελαίου [14]

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΠΡΟΒΛΗΜΑ	ΕΠΙΛΥΣΗ
<i>ΧΑΜΗΛΟ pH</i>	ΔΙΑΒΡΩΣΗ	ΚΑΤΑΛΛΗΛΑ ΥΛΙΚΑ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ(NEUTRALIZATION) ΑΝΑΒΑΘΜΙΣΗ (UPGRADING)
<i>ΥΨΗΛΟ ΙΞΩΔΕΣ</i>	ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΑΝΤΛΗΣΗΣ	ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΝΕΡΟΥ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΔΙΑΛΥΤΟΥ
<i>ΑΣΤΑΘΕΙΑ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑ</i>	ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΦΑΣΕΩΝ ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗ ΑΥΞΗΣΗΣ ΙΞΩΔΟΥΣ	ΑΠΟΦΥΓΗ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΖΕΣΤΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ Η ΔΙΥΛΗΣΗ ΜΕΣΩ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΝΕΡΟΥ Η ΔΙΑΛΥΤΩΝ
<i>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΩΝ</i>	ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΚΑΥΣΗΣ ΜΠΛΟΚΑΡΙΣΜΑ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	ΔΙΗΘΗΣΗ ΥΓΡΟΥ ΔΙΗΘΗΣΗ ΖΕΣΤΟΥ ΑΕΡΙΟΥ
<i>ΑΛΚΑΛΙΜΕΤΑΛΛΑ</i>	Εναπόθεση των στερεών σε λέβητες, μηχανές και τουρμπίνες	Προκατεργασία Βιομάζας Διήθηση ζεστού αερίου Καταλυτική αναβάθμιση
<i>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΝΕΡΟΥ</i>	Σύνθετη επίδραση της αξίας θέρμανσης, του ιξώδους, του pH, της ομοιογένειας και άλλων χαρακτηριστικών	Αναγνώριση προβλήματος Βελτιστοποίηση και έλεγχος του περιεχομένου του νερού, ανάλογα με την κάθε εφαρμογή

ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ

Λόγω του μεγάλου αριθμού ενώσεων βιο-ελαίου, θέτονται ανησυχίες για τις επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον. Όπως προαναφέρθηκε, στο βιο-έλαιο έχουν εντοπιστεί πάνω από 300 συγκεκριμένες ουσίες και ορισμένες από αυτές τις ενώσεις είναι γνωστές ως καρκινογόνες (για παράδειγμα το βενζόλιο και το φαινανθρένιο). Επιπλέον, υπάρχουν πολλές ενώσεις στο βιο-έλαιο οι οποίες δεν έχουν εντοπιστεί και η τοξικότητά τους και οι επιπτώσεις τους για την υγεία δεν είναι ακόμα γνωστές. Αυτό το ζήτημα προκάλεσε προβλήματα για την ενδεχόμενη εμπορική αξιοποίηση της τεχνολογίας, και έτσι οι ερευνητές άρχισαν να ερευνούν τις επιπτώσεις του βιο-ελαίου στην υγεία.

Σύμφωνα με έρευνες, με τη χαμηλή θερμοκρασία παραγωγής «πρωτογενών» ελαίων (500° - 600°) δεν παρατηρήθηκε κάποια μεταλλαξιογόνος δράση. Ωστόσο, όταν τα βακτήρια εξετέθηκαν στο παραγόμενο έλαιο υπό υψηλότερες συνθήκες (high severity), παρατηρήθηκε μια μεταλλαξιογόνος δράση. Διάφορες άλλες μελέτες που διεξήχθησαν σε δείγματα βιο-ελαίου που παράγονται από διαφορετική πρώτη ύλη βιομάζας και διαφορετικές διαδικασίες, παρατηρήθηκαν ανάμεικτα αποτελέσματα.

Έλαια τα οποία παράγονται σε χαμηλότερες συνθήκες διάσπασης (low cracking severity) και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες εμφανίστηκαν σχετικά ήπια, αλλά καθώς ο λόγος χρόνου και θερμοκρασίας (cracking severity) αυξάνεται, οι καρκινογόνες συνέπειες αυξάνονται επίσης. Μεγάλη επικινδυνότητα εμφανίζουν οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) που εμφανίζονται αρκετά στα προϊόντα του βιο-ελαίου της πυρόλυσης.

Κατά τη διερεύνηση των επιπτώσεων στην υγεία των διεργασιών της ταχείας πυρόλυσης, το επίκεντρο ήταν εξ ολοκλήρου στο υγρό προϊόν που παράγεται, καθώς υπήρχαν ενώσεις που είναι γνωστές ως καρκινογόνες. Ο στερεός άνθρακας από τη διεργασία εμφανίζεται σε πολύ μικρά σωματίδια και προκαλούν κυρίως κινδύνους στο αναπνευστικό σύστημα.

Το χαμηλό pH των βιο-ελαίων αποτελεί επίσης ένα σημαντικό θέμα για την ασφάλεια του περιβάλλοντος. Έρευνες έδειξαν ότι χαμηλό pH=2-2,5 στο έλαιο προκαλεί επιβλαβείς συνέπειες και στα μάτια. Οι τιμές αυτές του pH έχουν και αρνητικές συνέπειες σε περίπτωση διαρροής του βιο-ελαίου σε ποτάμια και λίμνες.

Επιπλέον, σημαντικό θέμα αποτελεί και ο κατάλληλος σχεδιασμός των εγκαταστάσεων των βιοδιυλιστηρίων για την παραγωγή βιο-ελαίων καθώς θα πρέπει να ελέγχονται οι εκπομπές διάφορων αερίων (όπως για παράδειγμα CO,CO₂,CH₄) κατά τη συλλογή, μεταφορά και την περαιτέρω επεξεργασία των ελαίων. Γι'αυτό και θα πρέπει να εφαρμόζεται η ανάλυση προκειμένου να αποφευχθούν αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. [17]

ΑΝΑΒΑΘΜΙΣΗ ΤΟΥ ΒΙΟ-ΕΛΑΙΟΥ ΣΕ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΥΨΗΛΗΣ ΑΞΙΑΣ

Η ποιότητα του βιο-ελαίου μπορεί να βελτιωθεί και να αναβαθμιστεί. Η πιο απλή και λιγότερο δαπανηρή μέθοδος για να συμβεί αυτό περιλαμβάνει την προσθήκη διαλυτών ή περιορισμένων ποσοτήτων νερού για να βρεθεί το βιο-έλαιο στο επιθυμητό εύρος ιξώδους. Εάν χρησιμοποιηθούν διαλύτες, όπως αλκοόλες, προκύπτουν πρόσθετα οφέλη από την αναπροσαρμογή του θερμικού περιεχομένου (heating value) και τη βελτίωση των μακροπρόθεσμων ιδιοτήτων αποθήκευσης. Στερεά σε μορφή τέφρας και ρευστοστερεά μέσα μπορούν να απομακρυνθούν με διήθηση, είτε ως ατμοί είτε μετά την υγροποίηση του ελαίου. Αυτό το στάδιο της επεξεργασίας καθιστά τη διεργασία πιο πολύπλοκη και προσθέτει λειτουργικές δαπάνες για το προϊόν. Οι φυσικές τεχνικές αναβάθμισης του ελαίου μπορούν να επιφέρουν βελτίωση στην ποιότητά του, όπως παράγεται το βιο-έλαιο, αλλά θα απαιτούνται ακόμα σημαντικές αλλαγές στο σχεδιασμό του εξοπλισμού τελικής χρήσης έτσι ώστε να αντιμετωπιστούν οι χημικές ιδιότητες του βιο ελαίου, συμπεριλαμβανομένων της οξύτητας και της χαμηλής τιμής θέρμανσης, λόγω υψηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο.

Εάν το βιο-έλαιο μπορούσε να αναβαθμιστεί χημικά για την παραγωγή ενός προϊόντος που μοιάζει περισσότερο με τους υδρογονάνθρακες του πετρελαίου τότε ο εξοπλισμός τελικής χρήσης του βιο-ελαίου δεν θα απαιτούσε κάποια τροποποίηση.

Δύο προσεγγίσεις έχουν διευρυνθεί για τη χημική αναβάθμιση του ελαίου. Αυτές είναι:

- **Η καταλυτική διάσπαση (Catalytic Cracking)**
- **Η καταλυτική υδρογονοκατεργασία (Catalytic Hydrotreating)** [17]

Η καταλυτική υδρογονοκατεργασία είναι μια σημαντική διαδικασία όπου κατά τη διύλιση του πετρελαίου απομακρύνεται περίπου το 90% των ρύπων, όπως το άζωτο, το θείο, το οξυγόνο και μέταλλα από υγρά κλάσματα πετρελαίου. Αυτές οι προσμίξεις από τα κλάσματα πετρελαίου απαιτείται να αφαιρεθούν καθώς μπορεί να προκαλέσουν αρνητικές συνέπειες στον εξοπλισμό των μονάδων διύλισης, στους καταλύτες καθώς και στην ποιότητα του τελικού προϊόντος. Γενικά, η υδρογονοκατεργασία γίνεται πριν από κάθε διεργασία, όπως για παράδειγμα αυτή της καταλυτικής αναμόρφωσης, έτσι ώστε να είναι βέβαιο ότι ο καταλύτης να μην περιέχει μη επεξεργασμένη τροφοδοσία. Επίσης, η υδρογονοκατεργασία χρησιμοποιείται πριν από την καταλυτική πυρόλυση για τη μείωση του θείου και για τη βελτίωση των αποδόσεων των προϊόντων και την αναβάθμιση των μεσαίων αποσταγμάτων κλασμάτων πετρελαίου σε τελικά προϊόντα κηροζίνης, ντίζελ, μαζούτ. [11]

Το καταλυτικό σπάσιμο (cracking) σπάει σύνθετους υδρογονάνθρακες σε απλούστερα μόρια υδρογονανθράκων και μετατρέπουν τους βαρείς υδρογονάνθρακες σε ελαφρύτερα κλάσματα. Η διεργασία αυτή λαμβάνει μέρος σε συνθήκες 800-900° C ακολουθώντας την παρακάτω αντίδραση



Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες διαφορές ανάμεσα στη διεργασία υδρογονοκατεργασίας και στη διεργασία της καταλυτικής διάσπασης.

Πίνακας 9: Σύγκριση Υδρογονοκατεργασίας και Καταλυτικής Διάσπασης[14]

ΥΔΡΟΓΟΝΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ (CATALYTIC CRACKING)
ΥΨΗΛΗ ΠΙΕΣΗ	ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΠΙΕΣΗ
ΑΠΑΙΤΕΙ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	ΔΕΝ ΑΠΑΙΤΕΙ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ
ΑΝΘΡΑΚΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΙΣΩΣ ΕΙΝΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑ	ΥΨΗΛΗ ΑΠΟΔΟΣΗ ΑΝΘΡΑΚΑ (COKE)
ΠΑΡΑΓΕΙ ΑΛΟΙΦΑΤΙΚΟΥΣ ΚΑΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΥΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ	ΠΑΡΑΓΕΙ ΚΥΡΙΩΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΥΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Πρόσφατες έρευνες έχουν ασχοληθεί με την βελτίωση των καταλυτών υδρογονοκατεργασίας σύμφωνα με τα παρακάτω σημεία:

- Βελτιστοποίηση της καταλυτικής επεξεργασίας για τις ιδιότητες ενός συγκεκριμένου βιο-ελαίου ή ενός κλάσματος βιο-ελαίου στην τροφοδοσία
- Εξερεύνηση της αποτελεσματικότητας και της επιλεκτικότητας των μη-θειικών καταλυτών που μπορούν να λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.
- Άμεση επιλεκτικότητα για την παραγωγή μη-οξυγονωμένου υψηλής αξίας (αλλά λιγότερου αρωματικού) καυσίμου κίνησης εκτός από τα χημικά παραπροϊόντα
- Βελτίωση της αξιοποίησης του υδρογόνου για τη διαδικασία
- Καθιέρωση της διαδικασίας οικονομικών με βελτιωμένους καταλύτες

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

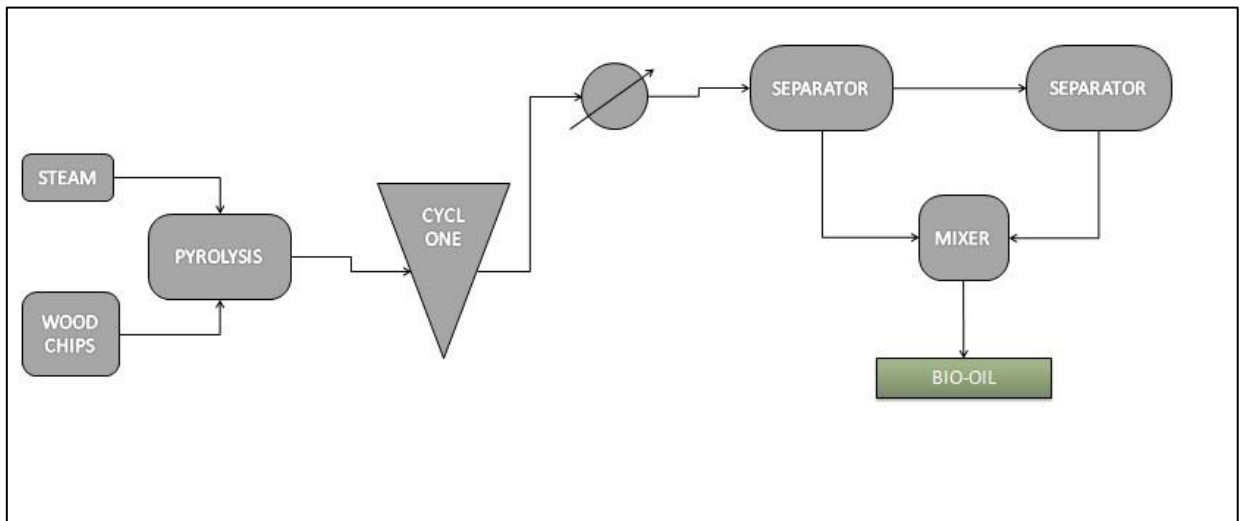
Το μοντέλο αυτό βασίστηκε στην μετατροπή του wood chips σε κλάσματα απόσταξης νάφθας (naphtha-range distillation fractions) και κλάσματα απόσταξης ντίζελ (diesel-range distillation fractions). Για τη μοντελοποίηση, το αναβαθμισμένο έλαιο της πυρόλυσης ως προϊόν παρουσιάζεται σαν υδρογονάνθρακες C₈ και C₁₀. Η διεργασία της βιομάζας έγινε με 85000 kg/hr wood chips στην τροφοδοσία και έγινε χρήση απλού εξοπλισμού που χρησιμοποιείται στις θερμοχημικές μετατροπές. Γενικά τα βήματα που ακολουθήθηκαν στην διεργασία της πυρόλυσης περιλαμβάνουν τα εξής στάδια:

- *Ταχεία Πυρόλυση*
- *Καθαρισμός Στερεών Σωματιδίων*
- *Σύλλογή του βιο-ελαίου*
- *Καύση στερεού άνθρακα (char)*
- *Αναβάθμιση βιο-ελαίου*

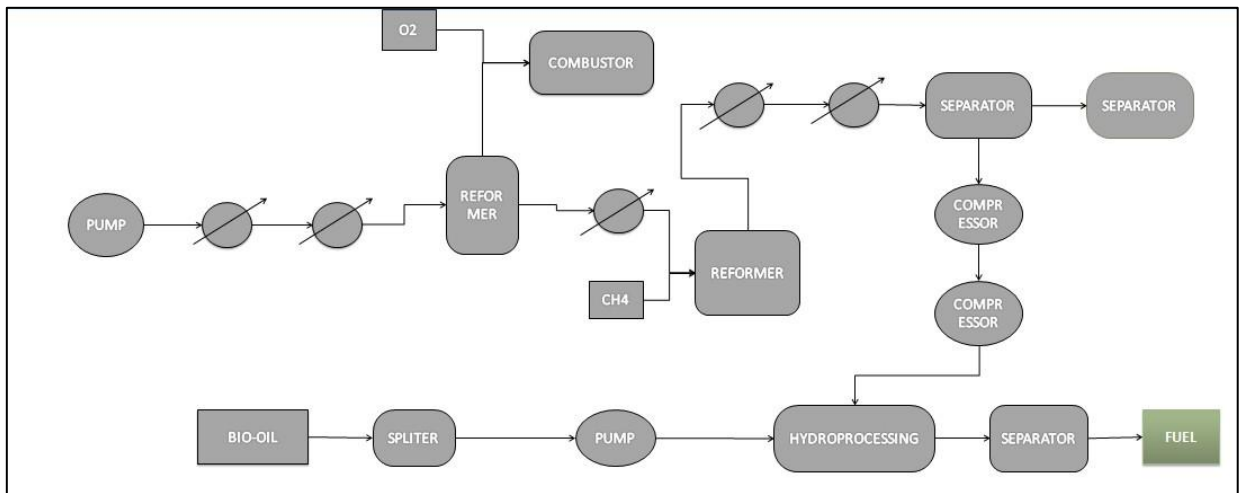
Πριν την επεξεργασία της βιομάζας στη διεργασία της πυρόλυσης απαιτείται και μια προεπεξεργασία αυτής προκειμένου να αφαιρεθούν στερεά τα οποία βρίσκονται στην τροφοδοσία. Τα στερεά αυτά μειώνουν την θερμική αξία της βιομάζας και προκαλούν δυσκολίες συντήρησης του εξοπλισμού της καύσης. Το περιεχόμενο σε στερεό άνθρακα μπορεί να προκαλέσει έμφραξη σε εξοπλισμό που γίνεται χρήση υψηλών θερμοκρασιών. Τα ορυκτά καταλύουν τις αντιδράσεις θερμικής αποσύνθεσης που παράγουν έλαιο ποιότητας από τη διεργασία της πυρόλυσης. Η βιομάζα με χρήση νερού ή τεχνικών αφαίρεσης οξέων μπορεί να μειώσει το περιεχόμενο σε αλκάλια.

Η διεργασία αναβάθμισης του ελαίου περιλαμβάνει την υδρογονοκατεργασία και τη διάσπαση μέσω υδρογόνου (hydrocracking). Αυτές οι διεργασίες συνήθως χρησιμοποιούνται σε βιομηχανίες πετρελαίου προκειμένου να αφαιρεθούν μη επιθυμητά στοιχεία όπως το θείο από το αργό πετρέλαιο και να διασπαστούν τα μεγάλα μόρια υδρογονανθράκων προκειμένου να παραχθεί καθαρή νάφθα και καθαρό ντίζελ. Επίσης η υδρογονοκατεργασία μπορεί να μετατρέψει το οξυγόνο που βρίσκεται στο βιο-έλαιο σε μόρια νερού και μόρια διοξειδίου του άνθρακα, αφήνοντας του υδρογονάνθρακες που είναι σημαντικοί για ολοκληρωμένες μηχανές καύσης. Πολύπλοκα στοιχεία υδρογονανθράκων βρίσκονται στο βιο-έλαιο, αλλά με τη διεργασία του hydrocracking είναι δυνατό να αποσυντεθούν σε άλλα στοιχεία, όπως νάφθα και ντίζελ.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΡΟΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ



Εικόνα 5: Διάγραμμα Ροής Πυρόλυσης Βιομάζας, Καθαρισμού στερεών σωματιδίων και συλλογής Βιο-ελαίου



Εικόνα 6: Διάγραμμα Ροής Αναβάθμισης Βιο-ελαίου (Bio-oil Upgrading)

ΑΝΑΛΥΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ WOOD CHIPS (PROXIMATE, ULTIMATE AND SULFUR ANALYSIS)

Η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε στην τροφοδοσία βασίστηκε στην ultimate, proximate και sulfur ανάλυση. Σύμφωνα με βιβλιογραφία, υπάρχουν οι κατάλληλες πληροφορίες ειδικά για τη βιομάζα *Wood chips*. [17]

Οι ποσότητες των στοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία φαίνονται παρακάτω στον **Πίνακα 10**.

Πίνακας 10: *Wood chips Ultimate, Proximate and Sulfur Analysis*

ULTIMATE ANALYSIS (DRY BASIS)	
Στοιχείο	Ποσότητα (wt%)
Ash	0.92
Carbon	50.93
Hydrogen	6.05
Nitrogen	0.17
Chlorine	0
Sulfur	0
Oxygen	41.93
PROXIMATE ANALYSIS (WET BASIS)	
Στοιχείο	Ποσότητα (wt%)
Moisture	0
Fixed Content	45.1
Volatile Matter	45.1
Ash	0.92
SULFUR ANALYSIS	
Pyritic	0.6
Sulfate	0.1
Organic	0.6

Η πυρόλυση της βιομάζας δημιουργεί μια μεγάλη ποικιλία οργανικών και ανόργανων στοιχείων, το οποίο καθιστά τη μοντελοποίηση της διεργασίας πιο δύσκολη.

Στη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκε σαν βιομάζα wood chips και προκειμένου να προσομοιωθεί η διεργασία στην AspenPlus χρησιμοποιήθηκαν τα ποσοστά του κάθε συστατικού που παράγεται μέσα στον αντιδραστήρα πυρόλυσης (βιβλιογραφικά δεδομένα NREL).

ΠΥΡΟΛΥΣΗ

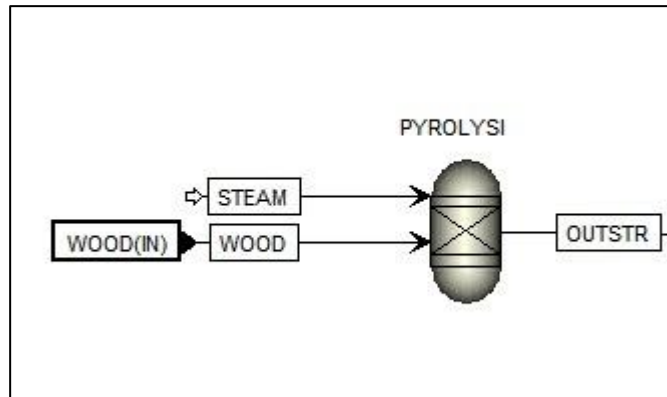
Ο παρακάτω Πίνακας 11 παρουσιάζει τις αρχικές αποδόσεις των προϊόντων της πυρόλυσης, που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία.

Πίνακας 11: Σύσταση Προϊόντων Πυρόλυσης

Ενώσεις Αερίων	Αποδόσεις (%)
Διοξείδιο του Άνθρακα CO_2	31,5
Μονοξείδιο του άνθρακα CO	38,1
Μεθάνιο CH_4	00,2
Υδρογόνο H_2	03,4
Προπάνιο	0,039
Αμμωνία NH_3	01,19
Ενώσεις Βιο-ελαίου	
Οξικό Οξύ $C_2H_4O_2$	1,5
Προπιονικό Οξύ $C_3H_6O_2$	1,9
Μεθοξυφαινόλη $C_7H_8O_2$	0,16
Αιθυλοφαινόλη $C_8H_{10}O$	0,99
Φορμικό Οξύ CH_2O_2	0,89
Προπυλο-Βενζοϊκό $C_{10}H_{12}O_2$	4,27
Φαινόλη C_6H_6O	0,12
Τολουένιο C_7H_8	0,59
Φουρφουράλη $C_5H_4O_2$	4,96
Βενζένιο C_6H_6	0,2
Άλλες ενώσεις	
Πίσσα /Τέφρα	4,23

Τα συστατικά του βιο-ελαίου επιλέγονται με βάση τη διαθεσιμότητα στην AspenPlus.

Η πυρόλυση της βιομάζας πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα στοιχειομετρικό RYieds, σε συνθήκες πίεσης $P=1,013$ bar και θερμοκρασίας $T=450^\circ$ C.



Εικόνα 7: Αντιδραστήρας Πυρόλυσης

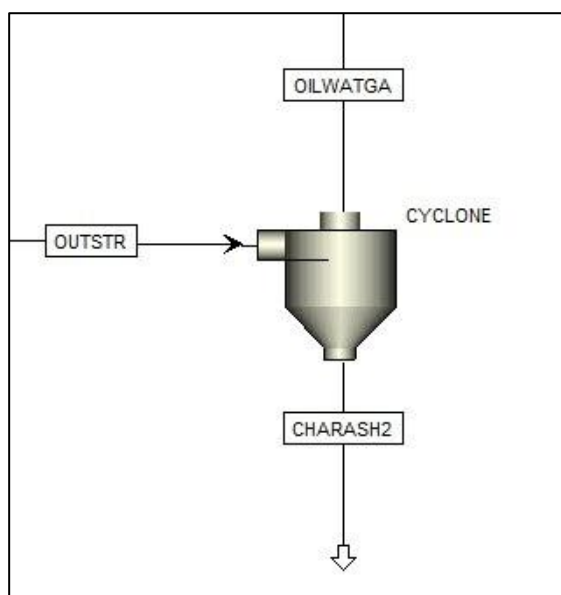
Σαν εισερχόμενο ρεύμα εισήλθε η βιομάζα (wood chips) σε σύσταση με βάση την ανάλυση που παρουσιάστηκε στον παραπάνω **Πίνακα 10**, σε ποσότητα 85000 kg/h και μια ποσότητα ατμού (steam) ίση με 75000kg/h.

Στο ρεύμα εξόδου περιλαμβάνονται όλα τα προϊόντα που προκύπτουν από την πυρόλυση της βιομάζας σε ανάλογες αποδόσεις που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 11**.

ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Τα αέρια που παρασύρονται στην έξοδο του αντιδραστήρα, μετά την πυρόλυση, περιέχουν σωματίδια διάφορων μεγεθών. Σε σχέση με τα σωματίδια που παράγονται από τη διεργασία της αεριοποίησης, τα σωματίδια της πυρόλυσης μπορεί να είναι πολύ μικρότερα, κοντά στα 25 μικρόμετρα. Το μέγεθος των σωματιδίων αυτών είναι σημαντικό καθώς επηρεάζει το σχεδιασμό του εξοπλισμού (για παράδειγμα κυκλώνες και φίλτρα) και την απόδοση του καθαρισμού. Στο συγκεκριμένο μοντέλο που αναπτύχθηκε, γίνεται χρήση του κυκλώνα για την αφαίρεση του 90% των σωματιδίων άνθρακα (char particles). Διάφορα φίλτρα αέρος, μπορούν να θεωρηθούν σαν μια δευτερεύουσα μονάδα συλλογής σωματιδίων, αλλά και τα συμβατικά φίλτρα, φίλτρων αέρος, με κάποιες τροποποιήσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές της πυρόλυσης. Ακόμα και τότε, όμως, μπορεί να προκαλέσουν μείωση της απόδοσης και απαιτείται δαπανηρή συντήρηση λόγω της παραγωγής οπτάνθρακα και υδρατμών στην επιφάνεια του φίλτρου.

Ο άνθρακας που συλλέγεται από το τμήμα του καθαρισμού αποστέλλεται στο τμήμα καύσης, για την παραγωγή θερμότητας. Ένα μέρος αυτού του άνθρακα καίγεται, ενώ το υπόλοιπο συλλέγεται και πωλείται ως υποπροϊόν. [18]

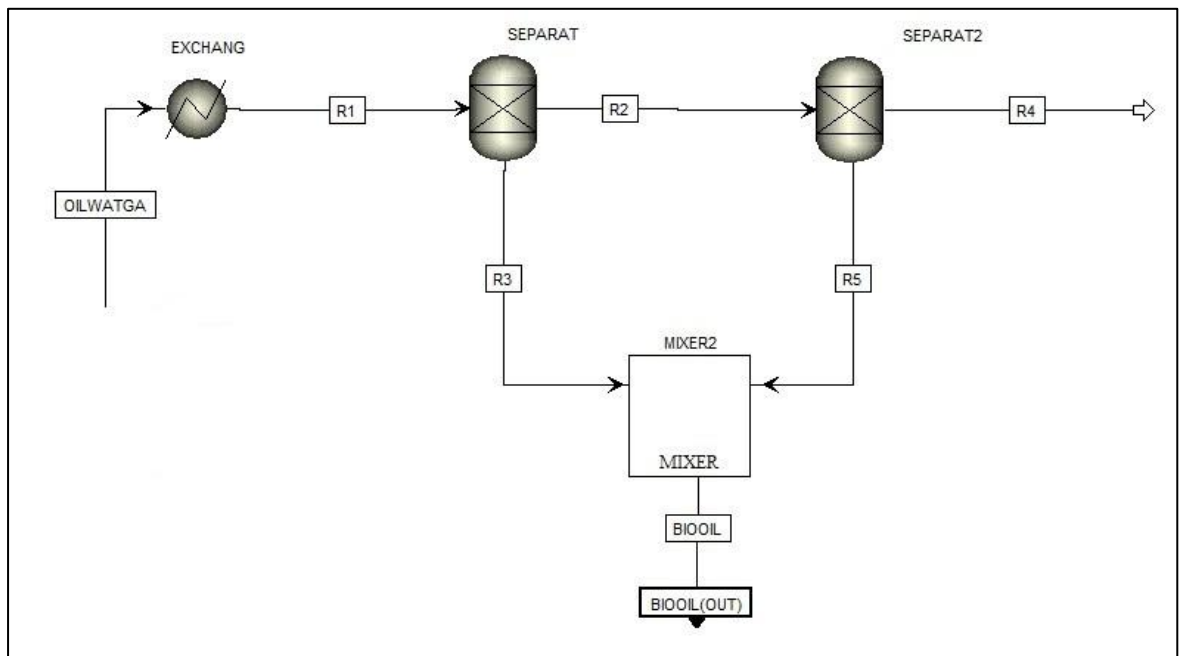


Εικόνα 8: Κυκλώνας

ΣΥΛΛΟΓΗ ΒΙΟ-ΕΛΑΙΟΥ

Για τη συλλογή του ελαίου της πυρόλυσης υπάρχουν διάφορες προσεγγίσεις. Για τη συλλογή υψηλής ποιότητας ελαίου και τη διατήρηση υψηλών αποδόσεων, οι ατμοί πρέπει να συμπυκνώνονται σε κλάσματα δευτερολέπτου μετά την έξοδό τους από τον αντιδραστήρα πυρόλυσης. Μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής επιτρέπουν αντιδράσεις δεύτερης τάξεως στη φάση του αερίου και μειώνουν την ποσότητα του ελαίου που συλλέγεται.

Για την επίτευξη ταχείας συμπύκνωσης των ατμών πυρόλυσης, το συγκεκριμένο μοντέλο που αναπτύχθηκε σε αυτή την εργασία, χρησιμοποιεί έναν έμμεσο εναλλάκτη θερμότητας για την μεταφορά θερμότητας από τους ατμούς στη ροή νερού. Με αυτό τον τρόπο επιτρέπει την παραγωγή περίσσιας ποσότητας ατμού. Στη συνέχεια, έγινε χρήση δύο διαχωριστήρων στη σειρά για καλύτερη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης σωματιδίων που έχουν απομείνει, προκειμένου να γίνει η συλλογή όσον το δυνατό καθαρότερου βιο-ελαίου. [18]



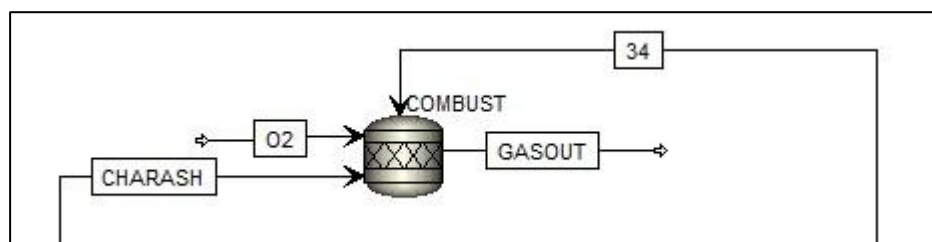
Εικόνα 9: Εναλλάκτης θερμότητας, διαχωριστήρες και συλλογή βιο-ελαίου

ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ

Το βιο-έλαιο και ο άνθρακας συλλέγονται στο τμήμα αποθήκευσης, η οποία μπορεί να αποθηκεύσει το προϊόν έως και 4 εβδομάδες. Ο εξοπλισμός αποθήκευσης του βιο-ελαίου πρέπει να είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο υλικό χάλυβα για την πρόληψη της διάβρωσης από τα οξέα του βιο-ελαίου. Ο άνθρακας περιέχει πτητικά υλικά και με ανάλογη χρήση μπορεί να αποτελέσει κίνδυνο πυρκαγιάς. Επιπλέον, λόγω του μικρού μεγέθους σωματιδίων του άνθρακα, τίθεται κίνδυνος εισπνοής αυτών από τα άτομα που χειρίζονται αυτό το υλικό. Η αποθήκευση για τα προϊόντα νάφθας και ντίζελ, υπολογίζεται στις 4 βδομάδες. [18]

ΚΑΥΣΗ

Η διεργασία καύσης είναι απαραίτητη για τη λειτουργία του αντιδραστήρα πυρόλυσης. Η θερμότητα μπορεί να παρασχεθεί σε μικρής κλίμακας αντιδραστήρες με τη χρήση θερμαντήρων με μόνωση για να αποφεύγονται οι απώλειες θερμότητας. Οι μεγάλης κλίμακας αντιδραστήρες απαιτούν μια άμεση μορφή θερμότητας, η οποία συνίσταται στη χρήση θερμών αερίων σαν ρευστοστερεό μέσο. Μια πιθανή εκδοχή είναι να γίνει καύση των αερίων της πυρόλυσης στον καυστήρα και να ανακυκλωθούν πίσω στον αντιδραστήρα πυρόλυσης. [18]



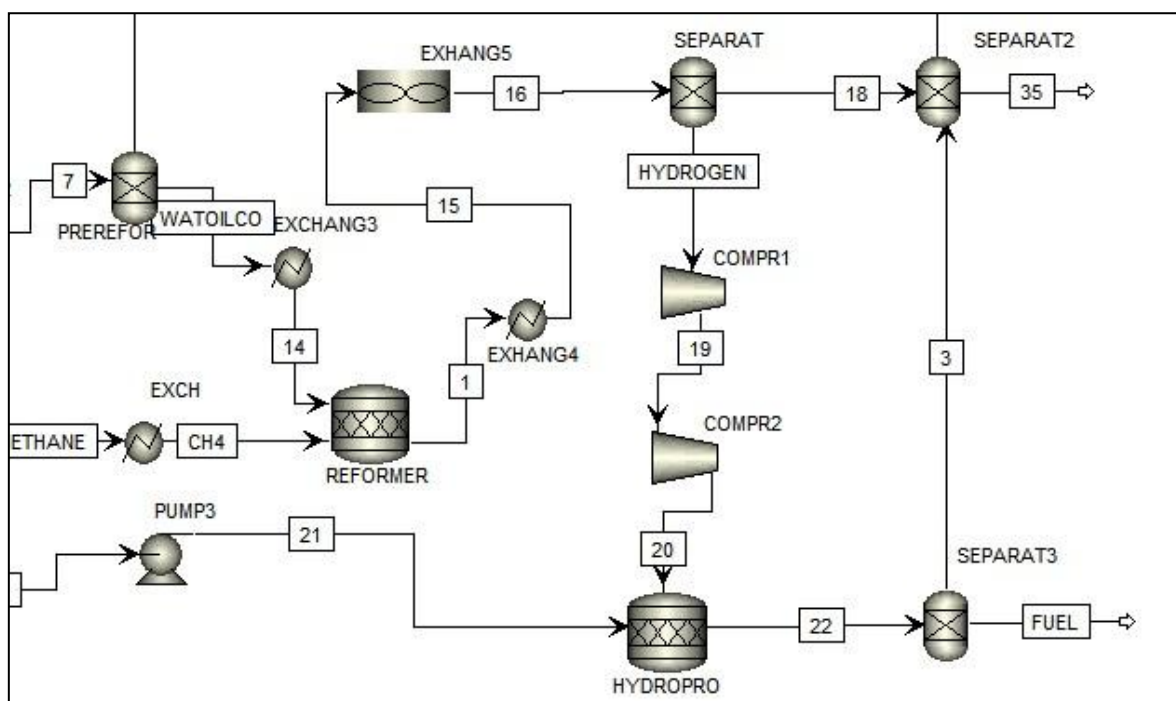
Εικόνα 10: Καυστήρας

ΑΝΑΒΑΘΜΙΣΗ ΕΛΑΙΟΥ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ- ΥΔΡΟΓΟΝΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ (UPGRADING BIO-OIL)

Η υδρογονοκατεργασία αποτελεί μια εξώθερμη διεργασία, που χρησιμοποιείται συχνά στη βιομηχανία ελαίου και έχει σαν σκοπό την απομάκρυνση προσμίξεων που θα μπορούσαν να επηρεάσουν τον εξοπλισμό. Η διεργασία αυτή παίρνει μέρος σε ένα περιβάλλον πλούσιο σε υδρογόνο (περίπου 95 mol %) και οι συνήθεις συνθήκες λειτουργίας είναι πίεση 7-10 MPa και θερμοκρασία 300°-400° C, με πιθανή χρήση και ενός καταλύτη (cobalt-molybdenum catalyst).

Στη συγκεκριμένη εργασία δεν χρησιμοποιήθηκε κάποιος καταλύτης για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων.

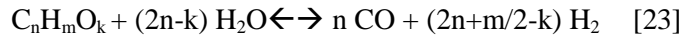
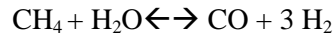
Η υδρογονοδιάσπαση (hydrocracking) σπάει μεγάλα μόρια σε μικρότερα και έτσι για παράδειγμα, μόρια υδρογονανθράκων με 30 ή και παραπάνω άτομα άνθρακα μπορούν να χωριστούν σε μόρια ντίζελ (C_{12}) και βενζίνης (C_8). [18]



Εικόνα 11: Αναβάθμιση ελαίου σε προϊόντα νάφθας και ντίζελ (naphtha -range, diesel -range)

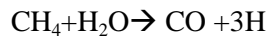
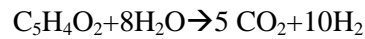
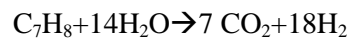
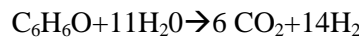
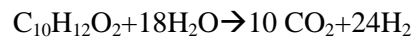
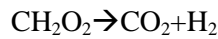
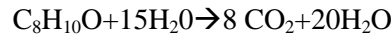
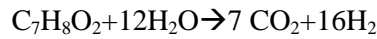
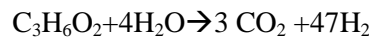
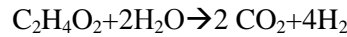
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

STEAM REFORMING OF HYDROCARBONS

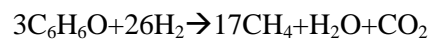
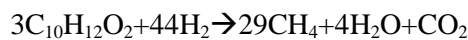
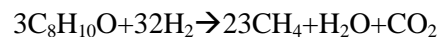
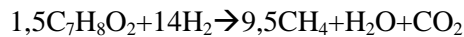
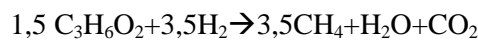
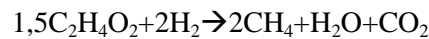


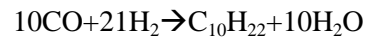
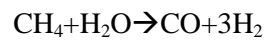
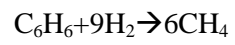
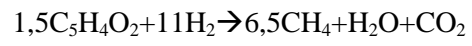
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ (REFORMING REACTOR)

Σύμφωνα με τη γενικευμένη σχέση που παρουσιάστηκε παραπάνω για την αναμόρφωση των ατμών υδρογονανθράκων, έγινε χρήση των παρακάτω αντιδράσεων στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης:



ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ (HYDROPROCESS REACTOR)





ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ

1. Οι αποδόσεις του βιο-ελαίου και των αερίων που προκύπτουν από τον αντιδραστήρα πυρόλυσης, βασίζονται σε βιβλιογραφικά δεδομένα της NREL. [10]
2. Για την προσομοίωση της βιομάζας στην είσοδο της διεργασίας θεωρήσαμε ως μη συμβατικό συστατικό (non-conventiona) wood.
3. Θεωρήθηκε ότι η βιομάζα δεν περιέχει ποσοστό υγρασίας και δεν απαιτείται το στάδιο προεπεξεργασίας για την ξήρανση της βιομάζας.
4. Κατά την διεργασία της πυρόλυσης παράγεται πίσσα και τέφρα (char-ash) τα οποία προσομοιώνονται στην Aspen σαν στερεός άνθρακας (carbon-graphit).

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Τα θερμοδυναμικά μοντέλα που μελετήθηκε ήταν αυτό της μεθόδου NRTL και της μεθόδου RKS-BM. Η επιλογή της μεθόδου NRTL έγινε λόγω του ότι είναι μέθοδος που προτιμάται από ερευνητικά κέντρα και η επιλογή της μεθόδου RKS-BM έγινε λόγω του ότι είναι κατάλληλη για διεργασίες διυλιστηρίων. Συγκεκριμένα:

Η μέθοδος NRTL (*Electrolyte Non-Random Two Liquid*) αποτελεί ένα μοντέλο που βοηθά στον υπολογισμό των συντελεστών ενεργότητας (activity coefficients). Με τη χρήση δυαδικών παραμέτρων και ζευγών παραμέτρων (binary and pair parameters), το μοντέλο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναπαράσταση ενός υδατικού συστήματος ηλεκτρολυτών, καθώς επίσης και για την αναπαράσταση συστήματος με μίγμα διαλύτη ηλεκτρολυτών σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων των ηλεκτρολυτών.

Η μέθοδος RKS-BM (*Redlich-Kwong-Soave cubic equation of state with Boston-Mathias alpha function*) χρησιμοποιείται για διεργασίες διυλιστηρίων επεξεργασίας αερίου και για πετροχημικές εφαρμογές. Επίσης, η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μη πολικά ή ελαφρώς πολικά μείγματα, όπως για παράδειγμα οι υδρογονάνθρακες και ελαφριά αέρια (διοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο, υδρογόνο). Μπορεί να δώσει λογικά αποτελέσματα σε όλες τις θερμοκρασίες και πιέσεις, όμως παρουσιάζει λιγότερο ακριβή αποτελέσματα στην περιοχή του μίγματος στο κρίσιμο σημείο.

Τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων φαίνονται παρακάτω στην παραμετρική ανάλυση.

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ASPEN

Η βιομάζα wood (WOOD), χωρίς αρχική υγρασία, εισέρχεται στον αντιδραστήρα πυρόλυσης (PYROLYSI). Για την προσομοίωση του αντιδραστήρα πυρόλυσης χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας μετατροπής (yields) μαζί με ποσότητα ατμού (STEAM) 75000 kg/h. Στον αντιδραστήρα πυρόλυσης οι συνθήκες λειτουργίας είναι 450° C και 1,013 bar. Το ρεύμα εξόδου (OUTSTR) του αντιδραστήρα πυρόλυσης αποτελείται από αέρια (CO₂, H₂), νερό, στερεό άνθρακα (char-ash) και συστατικά βιο-ελαίου με προσμίξεις (bio crude constituents). Στη συνέχεια το ρεύμα OUTSTR οδηγείται στον κυκλώνα (CYCLONE) όπου απομακρύνονται ο στερεός άνθρακας και τα μη συμβατά στερεά

(CHARASH2) κατά 90%. Το καθαρό ρεύμα (OILWATGA) οδηγείται σε έναν εναλλάκτη θερμότητας (EXCHANG) για την αλλαγή θερμοκρασίας του ρεύματος σε 150° C. Για τον καλύτερο καθαρισμό του ρεύματος R1 και για τη συλλογή καθαρότερου βιο-ελαίου το ρεύμα R1 οδηγείται σε δυο διαχωριστήρες στη σειρά (SEPARAT και SEPARAT2). Τα ρεύματα εξόδου (R3,R5) των διαχωριστήρων ενώνονται σε έναν mixer (MIXER) και τελικά συλλέγεται το καθαρό βιο-έλαιο (BIOOIL).

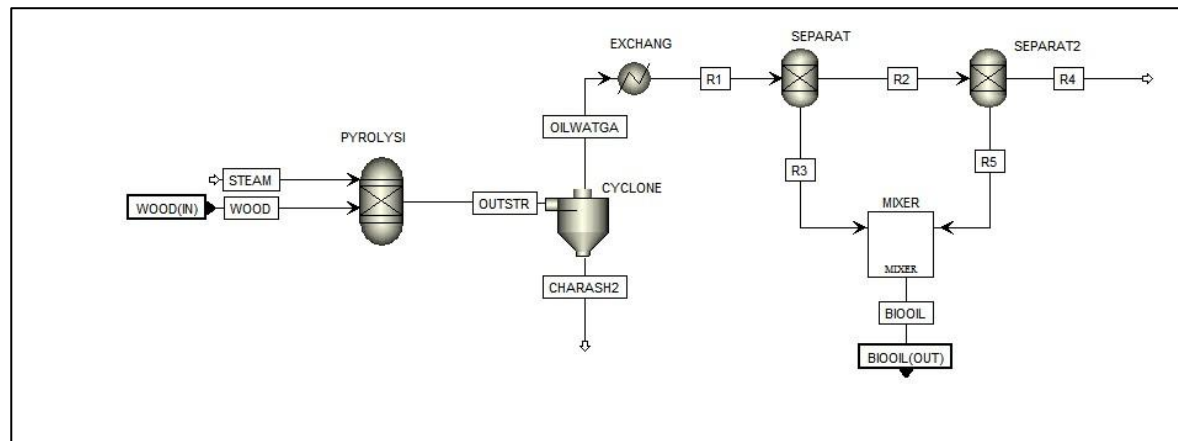
Για τη διεργασία αναβάθμισης του βιο-ελαίου, το ρεύμα εξόδου από τον mixer (BIOOIL) οδηγείται σε ένα splitter (SPLITER) όπου το βιο-έλαιο διαχωρίζεται σε δύο ρεύματα που αποτελούνται από 38% βιο-έλαιο το ένα (38BIOOIL) και 62% βιο-έλαιο το άλλο (62BIOOIL). Η επιλογή αυτή έγινε με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα. Επιπλέον, ένα εισερχόμενο ρεύμα νερού (WATER) οδηγείται σε αντλία (PUMP1) και στη συνέχεια σε δυο εναλλάκτες σε σειρά (EXCHAN1, EXCHANG2).

Το ρεύμα 38BIOOIL περνά επίσης από μια αντλία (PUMP2) και τον εναλλάκτη (EXCHANG2) και εξέρχεται το ρεύμα 7, το οποίο εισέρχεται σε διαχωριστήρα (PREREFOR) για την απομάκρυνση των σωματιδίων στερεού άνθρακα (CHARASH). Για την προσομοίωση του αντιδραστήρα καύσης χρησιμοποιήθηκε στοιχειομετρικός αντιδραστήρας (RSTOIC). Τα σωματίδια στερεού άνθρακα εισέρχονται σε αντιδραστήρα καύσης (COMBUST), μαζί με ένα ρεύμα οξυγόνου (O2) και εξέρχεται το ρεύμα GASOUT με CO2, O2. Ο αντιδραστήρας καύσης λειτουργεί σε συνθήκες αδιαβατικού αντιδραστήρα.

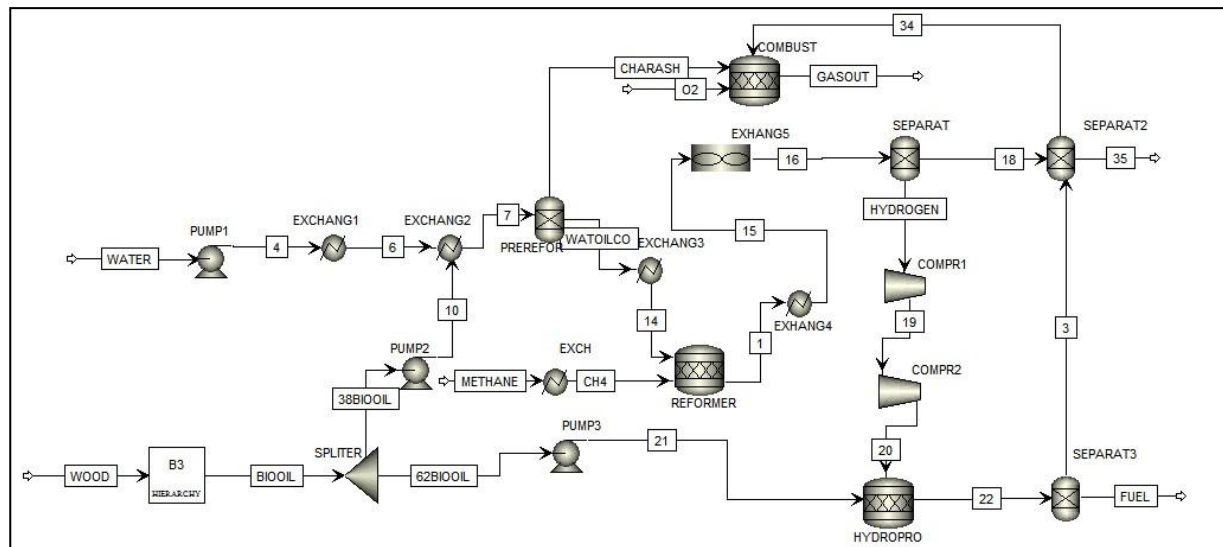
Το άλλο από τα εξερχόμενα ρεύματα του διαχωριστήρα PREREFOR (WATOILCO) οδηγείται στη συνέχεια στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης (REFORMER), ενώ περάσει πρώτα από έναν εναλλάκτη (EXCHANG3) για την αύξηση της θερμοκρασίας του ρεύματος. Για την προσομοίωση του αντιδραστήρα αναμόρφωσης χρησιμοποιήθηκε ο στοιχειομετρικός αντιδραστήρας (RSTOIC). Έτσι, στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης εισέρχεται το ρεύμα 14 καθώς και ένα ρεύμα μεθανίου (CH4) και με την πραγματοποίηση κατάλληλων αντιδράσεων (βλ. ANTIΔΡΑΣΕΙΣ-Steam Reforming of Hydrocarbons), παράγεται ποσότητα υδρογόνου στο εξερχόμενο ρεύμα 1. Ο αντιδραστήρας αυτός λειτουργεί σε συνθήκες 700° C και 14 bar. Το ρεύμα 1 αυτό περνά από δυο εναλλάκτες (EXCHANG4, EXCHANG5) και διαχωρίζεται σε διαχωριστήρα (SEPARAT) σε δυο ρεύματα καθαρού υδρογόνου (HYDROGEN) και CO, CO2, H2O, CH4, H3N (18). Το υδρογόνο (HYDROGEN) περνά από δυο συμπιεστές (COMPR1, COMPR2) και εισέρχεται στον αντιδραστήρα υδρογονοκατεργασίας (HYDROPRO). Στον αντιδραστήρα αυτόν εισέρχεται και το ρεύμα 21 που αποτελείται από το 62% του αρχικού βιο-ελαίου. Οι συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα είναι 450° C και 69 bar και με την πραγματοποίηση ορισμένων αντιδράσεων (βλ. ANTIΔΡΑΣΕΙΣ-Αντιδραστήρας Υδρογονοτακεργασίας) παράγεται το τελικό καύσιμο. Το ρεύμα 22 διαχωρίζεται (SEPARAT3) και έτσι εξέρχεται το καθαρό καύσιμο diesel-range, naphtha-range (FUEL). Το ρεύμα 3 του διαχωρισμού αυτού που περιέχει H2,CO,CO2,H2O,CH4,H3N,C οδηγείται στον διαχωριστήρα SEPARAT2 όπου διαχωρίζεται ο στερεός άνθρακας C και τα H2,CO,CO2,H2O,CH4,H3N. Ο στερεός άνθρακας C ανακυκλώνεται και οδηγείται στον αντιδραστήρα καύσης.

Πίνακας 12: Σχεδιαστικές Παράμετροι

Τροφοδοσία	
Είδος Βιομάζας	Wood Chips
Περιεχόμενο υγρασίας	0 % wt
Τροφοδοσία	85000 kg/h
Κόστος τροφοδοσίας	18\$/ton
Σύσταση Τροφοδοσίας	
Carbon	50,93%
Hydrogen	6,05%
Oxygen	41,93%
Nitrogen	0,17%
Sulfur	0%
Chlorine	0%
Ash	0,92%
Σχεδιασμός Πυρόλυσης	
Pyrolysis Type	Fast Pyrolysis
Temperature	450° C
Συστατικά Ελαίου	
$C_2H_4O_2$	1,5%
$C_3H_6O_2$	1,9%
$C_7H_8O_2$	0,16%
$C_8H_{10}O$	0,99%
CH_2O_2	0,89%
$C_{10}H_{12}O_2$	4,27%
C_6H_6O	0,12%
C_7H_8	0,596%
$C_5H_4O_2$	4,95%
C_6H_6	0,2%
Σύσταση Αερίου	
CO_2	31,5%
CO	38,1%
CH_4	0,2%
H_2	3,4%
Προπάνιο	0,039%
NH_3	1,19%
Char-Ash	
C solid	4,23%



Εικόνα 12: Προσομοίωση διεργασίας ASPEN για τη συλλογή βιο-ελαίου



Εικόνα 13: Προσομοίωση διεργασίας ASPEN αναβάθμισης του βιο-ελαίου για την παραγωγή καυσίμων

ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας για κάθε συσκευή παρουσιάζονται παρακάτω, σύμφωνα με τα αποτελέσματα που έδωσε η διεργασία της πυρόλυσης στην AspenPlus.

ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ- ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΛΛΟΓΗ ΒΙΟΕΛΑΙΟΥ

Total	In	Out	Generated	Rel.Diff.
Mole-flow (kmol/hr)	4163,13	7493,25	3330,12	-2,202E-16
Mass-flow (kg/hr)	159999,9	159999,9		1,6502E-16
Enthalpy (kW)	-464742,9	-211244,7		-0,545
Conventional Components				
Mole-flow (kmol/hr)	4163,13	7493,25	3330,12	-2,202E-16
Mass-flow (kg/hr)	74999,9	159999,9		-0,53
Non-Conventional Components				
Mass-flow (kg/hr)	84999,9	0		1

Πίνακας 13: Αντιδραστήρας Πυρόλυσης (PYROLYSI)

Total	In	Out	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	7493,25	7493,25	0
Mass-flow (kg/hr)	159999,9	159999,9	1,6502E-16
Enthalpy (kW)	-50454944	-50454944	2,2989E-14

Πίνακας 14: Κυκλώνας (CYCLONE)

Total	In	Out	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	6985,67	6985,67	0
Mass-flow (kg/hr)	153909,45	153903,45	0
Enthalpy (kW)	-212170,71	-234607,96	0,0956

Πίνακας 15: Εναλλάκτης Θερμότητας (EXCHANG)

Total	In	Out	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	6985,67	6985,67	2,3622E-16
Mass-flow (kg/hr)	153903,45	153903,45	0
Enthalpy (kW)	-234607,96	-234899,69	0,00124

Πίνακας 16: Διαχωριστήρας (SEPARAT)

Total	In	Out	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	6342,76	6342,76	0
Mass-flow (kg/hr)	125419,6	125419,6	0
Enthalpy (kW)	-197306,8	-197306,8	0

Πίνακας 17: Διαχωριστήρας 2 (SEPARAT2)

Total	In	Out	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	647,42	647,43	-1,593E-16
Mass-flow (kg/hr)	28537,9	28537,9	0
Enthalpy (kW)	-37591,22	-37591,2	1,4932E-07

Πίνακας 18: Mixer

ΥΔΡΟΓΟΝΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ (HYDROPORCESSING)

Total	In	Out	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	647,43	647,43	1,593E-16
Mass-flow (kg/hr)	28537,97	28537,97	1,1565E-16
Enthalpy (kW)	-37591,22	-37591,22	0

Πίνακας 19: *Splitter*

Total	In	Out	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	44406,7	44406,7	0
Mass-flow (kg/hr)	799999,9	799999,9	0
Enthalpy (kW)	-3523957,5	-3523958,7	3,417E-07

Πίνακας 20: *Αντλία 1 (PUMP1)*

Total	In	Out	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	246,022	246,022	0
Mass-flow (kg/hr)	10844,43	10844,43	0
Enthalpy (kW)	-14284,66	-1502,36	-0,895

Πίνακας 21: *Αντλία 2 (PUMP2)*

Total	In	Out	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	401,4	401,4	0
Mass-flow (kg/hr)	17693,5	17693,5	-1,865E-16
Enthalpy (kW)	-23306,6	4478,9	-1,19

Πίνακας 22: *Αντλία 3 (PUMP3)*

Total	In	Out	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	124,6	124,6	0
Mass-flow (kg/hr)	1999,9	1999,9	0
Enthalpy (kW)	-616366,5	-319044,8	-0,48

Πίνακας 23: *Εναλλάκτης Θερμότητας (EXCH)*

Total	In	Out	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	44406,7	44406,7	0
Mass-flow (kg/hr)	799999,9	799999,9	0
Enthalpy (kW)	-3523958,7	-2914056	-0,17

Πίνακας 24: *Εναλλάκτης Θερμότητας 1 (EXHANG1)*

Total	In	Out	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	44652,7	44652,7	0
Mass-flow (kg/hr)	810844,4	810844,4	-2,605E-16
Enthalpy (kW)	-696369407	-691836107	-0,0065

Πίνακας 25: *Εναλλάκτης Θερμότητας 2 (EXCHANG2)*

Total	In	Out	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	44638,19	44638,19	0
Mass-flow (kg/hr)	810669,4	810669,4	0
Enthalpy (kW)	-2896591	-2688539,6	-0,072

Πίνακας 26: *Εναλλάκτης Θερμότητας 3 (EXCHANG3)*

Total	In	Out	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	45564,04	45564,04	0
Mass-flow (kg/hr)	812669,4	812669,4	0
Enthalpy (kW)	-2673038,9	-2675048,4	0,00075

Πίνακας 27: Εναλλάκτης Θερμότητας 4 (EXCHANG4)

Total	In	Out	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	45564,04	45564,04	0
Mass-flow (kg/hr)	812669,4	812669,4	0
Enthalpy (kW)	-2675048,4	-3513620,5	0,238

Πίνακας 28: Εναλλάκτης Θερμότητας 5 (EXCHANG5)

Total	In	Out	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	1246,93	1246,93	0
Mass-flow (kg/hr)	2513,66	2513,66	0
Enthalpy (kW)	149,745	-71,59	1,478

Πίνακας 29: Συμπιεστής 1 (COMPR1)

Total	In	Out	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	1246,93	1246,93	0
Mass-flow (kg/hr)	2513,66	2513,66	0
Enthalpy (kW)	-71,59	1205,65	-1,059

Πίνακας 30: Συμπιεστής 2 (COMPR2)

Total	In	Out	Generated	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	147,73	109,38	-38,35	0
Mass-flow (kg/hr)	3960,63	3960,63		-2,083E-16
Enthalpy (kW)	13,26	-4192,03		1,0032

Πίνακας 31: Καυστήρας (COMBUST)

Total	In	Out	Generated	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	1648,34	1481,23	-167,106	-3,754E-16
Mass-flow (kg/hr)	20207,21	20207,18		1,4831E-06
Enthalpy (kW)	5684,55	-25770,98		1,2206

Πίνακας 32: Αντιδραστήρας Υδρογονοκατεργασίας (HYDROPRO)

)

Total	In	Out	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	44652,77	44652,77	0
Mass-flow (kg/hr)	810844,42	810844,42	0
Enthalpy (kW)	-2896579,3	-2896579,3	0

Πίνακας 33: Αντιδραστήρας Prereformer (PREREFOR)

Total	In	Out	Generated	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	44762,86	45564,04	801,18	-1,449E-16
Mass-flow (kg/hr)	812669,38	812669,36		2,5991E-16
Enthalpy (kW)	-2689865,2	-2673038,9		-0,0062554

Πίνακας 34: Αντιδραστήρας Αναμόρφωσης (REFORMER)

Total	In	Out	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	45564,04	45564,04	0
Mass-flow (kg/hr)	812669,38	81,2669,38	-1,3E-16
Enthalpy (kW)	-3513620,5	-3514254,3	0,000180

Πίνακας 35: Διαχωριστήρας 1 (SEPARAT1)

Total	In	Out	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	45785,76	45785,76	1,4416E-16
Mass-flow (kg/hr)	828612,15	828612,15	3,8236E-16
Enthalpy (kW)	-845664784	-845664798	2,1311E-08

Πίνακας 36: Διαχωριστήρας 2 (SEPARAT2)

Total	In	Out	Rel.diff.
Mole-flow (kmol/hr)	1481,23	1481,23	0
Mass-flow (kg/hr)	20207,18	20207,18	-1,633E-16
Enthalpy (kW)	-25770,98	-25786,27	0,00059

Πίνακας 37: Διαχωριστήρας 3 (SEPARAT3)

ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ

Θερμοδυναμική Μέθοδος NRTL

Με το μοντέλο NRTL ο αντιδραστήρας υδρογονοκατεργασίας λειτουργεί σε συνθήκες θερμοκρασίας $T=450^{\circ}\text{C}$ και πίεσης $P=69\text{ bar}$.

Για την παραμετρική ανάλυση έγινε η μελέτη αλλαγής στις συνθήκες λειτουργίας και στην μετατροπή των αντιδράσεων προκειμένου να εξετασθεί πιθανή αλλαγή αποτελέσματος στην ποσότητα του εξερχόμενου καυσίμου. Τελικά, παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας, και της πίεσης λειτουργίας δεν αλλάζει τελικά η εξερχόμενη ποσότητα καυσίμου.

Θερμοδυναμική Μέθοδος RKS-BM

Με το μοντέλο **RKS-BM** ο αντιδραστήρας υδρογονοκατεργασίας λειτουργεί σε συνθήκες θερμοκρασίας $T=450^{\circ}\text{C}$ και πίεσης $P=69\text{ bar}$ (όπως και με την παραπάνω μέθοδο).

Στην παραμετρική ανάλυση, με αλλαγή στις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα δεν παρουσιάζεται κάποια αλλαγή στην ποσότητα του καυσίμου. Όμως, μπορεί να επιτυγχανθεί μετατροπή των αντιδράσεων 100% και τελικά να υπάρχει σχετικά μεγαλύτερη ποσότητα εξερχόμενου καυσίμου. Συγκεκριμένα, παράγεται C_8H_{18} : 175,83126 kg/hr και $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$: 1752,0736 kg/hr

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ

Θερμοδυναμικοί Μέθοδοι NRTL και RKS-BM

Και στις δυο μεθόδους ο αντιδραστήρας αναμόρφωσης λειτουργεί σε συνθήκες θερμοκρασίας $T=700^{\circ}\text{C}$ και πίεσης $P=14\text{ bar}$.

Παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της ποσότητας του εισερχόμενου μεθανίου CH_4 , αυξάνεται και η εξερχόμενη ποσότητα υδρογόνου που χρησιμοποιείται στην υδρογονοκατεργασία, αλλά η τελική ποσότητα καυσίμου δεν επηρεάζεται.

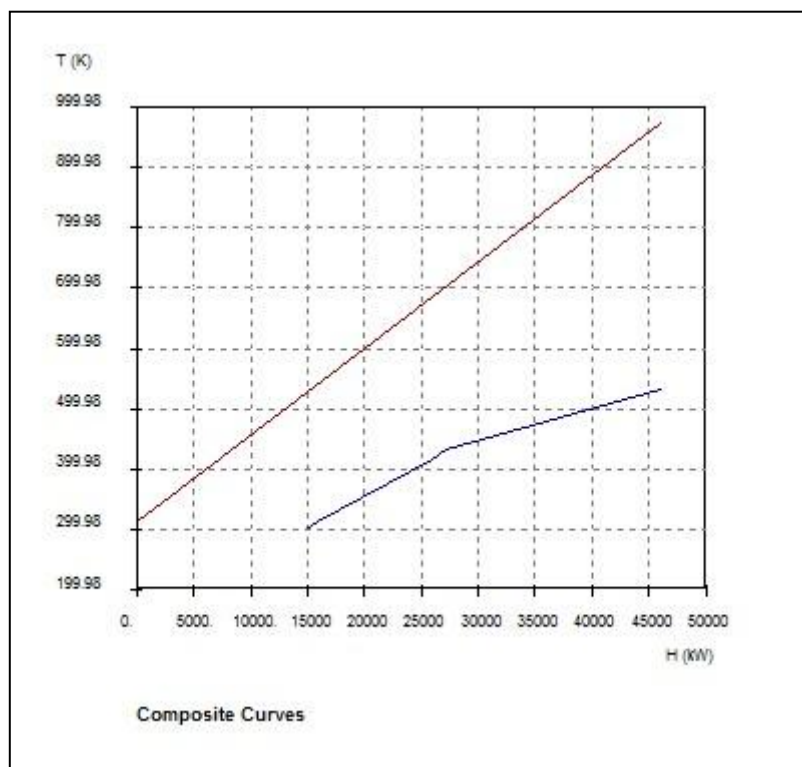
Επίσης, με αλλαγή στις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα (θερμοκρασία, πίεση), δεν αλλάζει η εξερχόμενη ποσότητα υδρογόνου.

ΘΕΡΜΙΚΗ ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗ

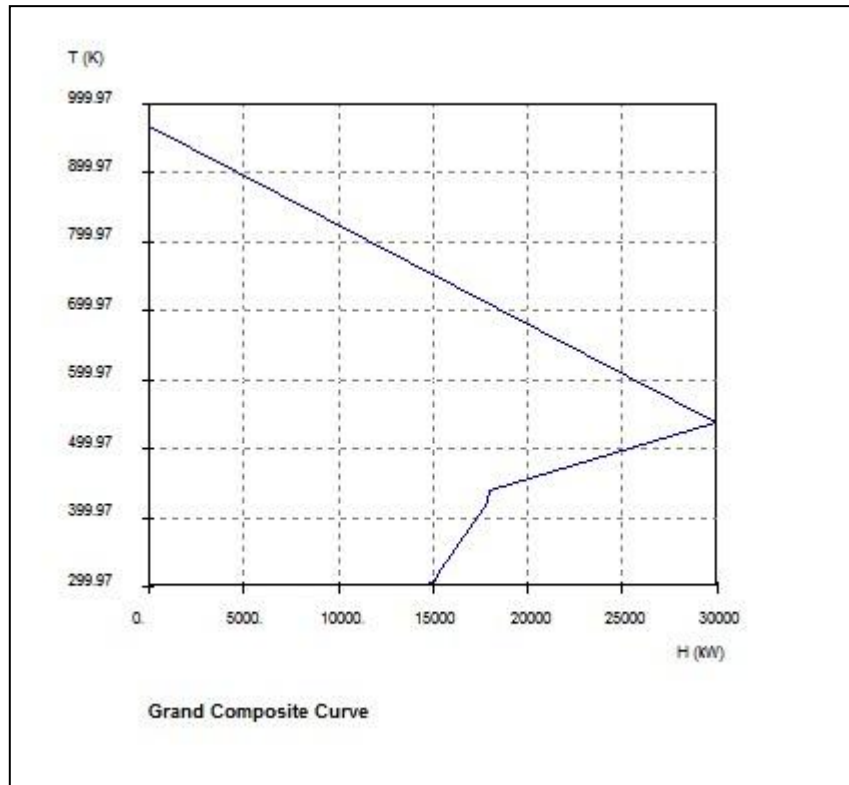
Στην εξέταση της ενεργειακής ολοκλήρωσης της διεργασίας, έγινε η αποτύπωση των ρευμάτων με τις θερμοκρασίες εισόδου και εξόδου και στη συνέχεια έγινε η κατασκευή του Σύνθετου Γραφήματος και του Μεγάλου Σύνθετου Γραφήματος, όπως φαίνονται παρακάτω στην **Εικόνα 14** και στην **Εικόνα 15**, αντίστοιχα.

Πίνακας 38: Θερμοκρασίες εισόδου και εξόδου και ειδική θερμότητα ρευμάτων

	Θερμοκρασία Εισόδου(K)	Θερμοκρασία Εξόδου(K)	Ειδική Θερμότητα Ρεύματος (kW/K)
Cold	289	533	76,6
Cold	433	533	112,5
Hot	973	313	70
Cold	313	417	19,2



Εικόνα 14: Σύνθετο Γράφημα



Εικόνα 15: Μεγάλο Σύνθετο Γράφημα

Με βάση τα γραφήματα που προέκυψαν, βλέπουμε ότι το πρόβλημα αποτελεί πρόβλημα Ουδού (Threshold Problem), δηλαδή πρόβλημα όπου μπορεί να γίνει χρήση μόνο θερμών ή ψυχρών παροχών. Στο πρόβλημα Ουδού, υπάρχει σημαντικό δυναμικό για μεταφορά ενέργειας στην διεργασία και στόχος είναι η βελτιστοποίηση του ΔT_{\min} . Συνεπώς, θα μπορούσε ο συμπιεστής που χρησιμοποιείται για τη συμπίεση του υδρογόνου (COMPR1, COMPR2) να δουλέψει σε ακόμα υψηλότερη θερμοκρασία, καθώς αυτή η ενέργεια που απαιτείται προκύπτει από τον αντιδραστήρα αναμόρφωσης.

ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

ΚΟΣΤΟΣ ΕΠΕΝΔΥΣΗΣ (INVESTMENT COST)

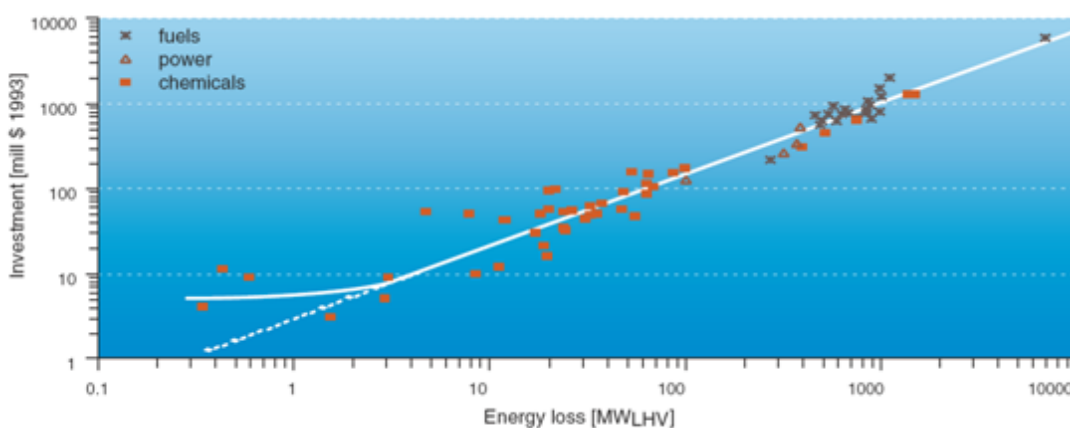
Το κόστος επένδυσης (investment cost) σε χιλιάδες δολάρια για το 1993, υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση 1, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [7]

$$\text{Invest [mill\$ 1993]} = 3.0 * (\text{energy losses [MW]})^{0.84} \quad (1)$$

$$\text{Όπου Energy losses} = \text{LHV}_{(\text{feed} + \text{fuel})} - \text{LHV}_{(\text{product})} \quad (2)$$

Ως $\text{LHV}_{(\text{feed} + \text{fuel})}$, $\text{LHV}_{(\text{product})}$ είναι η χαμηλότερη τιμή θέρμανσης της τροφοδοσίας και του καυσίμου της διεργασίας και του προϊόντος αντίστοιχα, πολλαπλασιασμένα με τις ωριαίες ροές των υλικών.

Το παρακάτω διάγραμμα της **Εικόνας 36** ακολουθεί την εξίσωση 1, με $R^2=0.94$. Ο ετήσιος παράγοντας μετατροπής κόστους από το 1993 για το 2009 είναι $af=1,34689$. Η αντιστοιχία των δολαρίων σε ευρώ είναι $1\$=0,706 \text{ €}$.

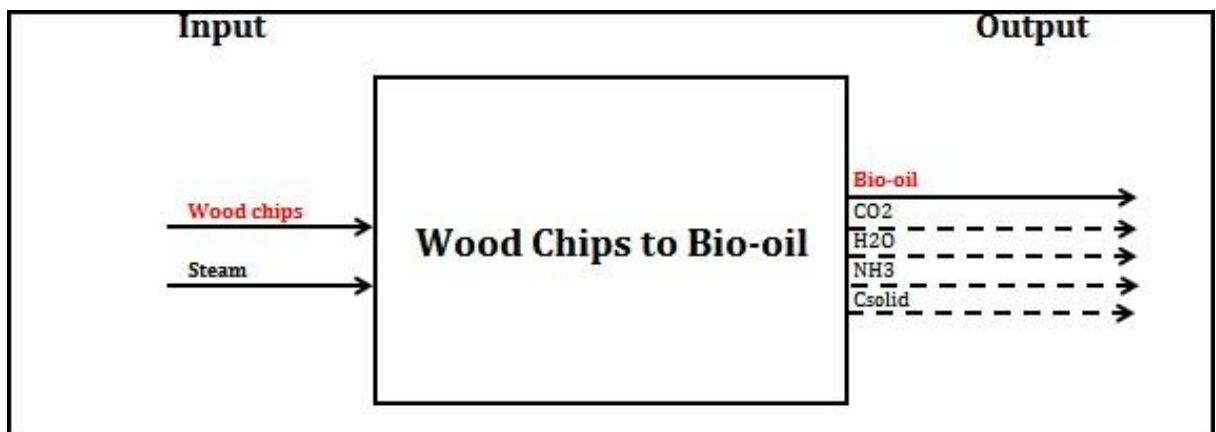


Εικόνα 16: Σχέση κόστους επένδυσης και απώλειας ενέργειας

ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ WOOD TO BIO-OIL

Στην παρακάτω **Εικόνα 14** παρουσιάζονται οι εισερχόμενες και εξερχόμενες ροές για τη διεργασία μετατροπής της βιομάζας wood σε βιο-έλαιο (bio-oil).



Εικόνα 17: Διάγραμμα ροών στη διεργασία μετατροπής της βιομάζας σε βιο-έλαιο

Πίνακας 39: Τιμές LHV για κάθε συστατικό

COMPOSITION	LHV (MJ/KG)
Wood Chips	17,06
H ₂ O	0
CO ₂	0
H ₂ O	0
NH ₃	18,646
Csolid	32,808
Bio-oil	18

Πίνακας 40: Συνολική ροή εισερχόμενων

MASS BALANCES					
Input Stream					
Composition	Notes	Flowrate (kg/hr)	LHV (MJ/hr)	LHV (MW)	
Wood Chips		85000,00	1450100,00	402,81	TOTAL IN (kg/hr)
Steam		75000,00	0,00	0,00	160000,00

Πίνακας 41: Συνολική ροή εξερχόμενων

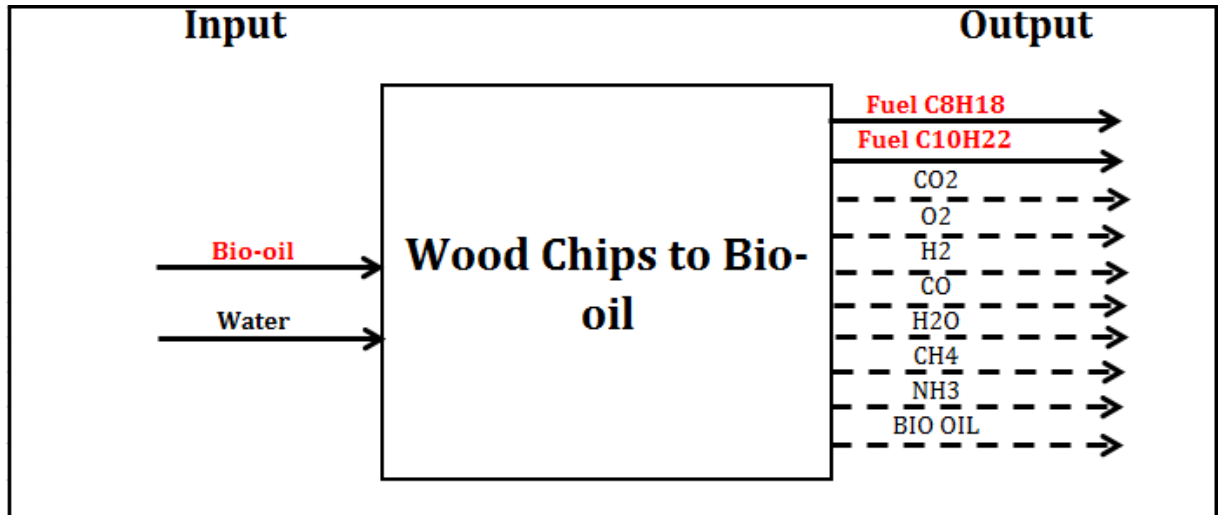
Output Stream					
Composition	Notes	Flowrate (kg/hr)	LHV (MJ/hr)	LHV (MW)	
CO2		50445,72	0,00	0,00	
H2O		7680,67354	0,00	0,00	
NH3		1919,86718	12529,2452	3,48034589	
Csolid		6096,54522	200015,4556	55,55984877	TOTAL OUT (kg/hr)
Bio-oil		26439,04294	222103,8241	61,69550671	92581,85

Πίνακας 42: Απώλεια ενέργειας και συνολικό κόστος επένδυσης

ECONOMIC EVALUATION		
LHV (MW) IN	LHV (MW) OUT	ENERGY LOSS (MW)
402,81	120,74	282,07
Investment (mill\$ 1993)		Investment (mill\$ 2009)
343,10		462,12
Annual factor		1,34689

ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ BIO-OIL TO FUELS

Στην παρακάτω **Εικόνα 15** παρουσιάζονται οι εισερχόμενες και εξερχόμενες ροές για τη διεργασία μετατροπής του βιο-ελαίου σε καύσιμο.



Εικόνα 18: Διάγραμμα ροών στη διεργασία μετατροπής του βιο-ελαίου σε καύσιμο

Πίνακας 43: Τιμές LHV για κάθε συστατικό

COMPOSITION	LHV (MJ/KG)
Wood Chips	17,06
H ₂ O	0
CO ₂	0
H ₂ O	0
NH ₃	18,646
Csolid	32,808
Bio-oil	18
H ₂	121
CO	10,112
CH ₄	50,009
C ₈ H ₁₈ (naphtha range)	44,42
C ₁₀ H ₂₂ (diesel range)	44,24

Πίνακας 44: Συνολική ροή εισερχόμενων

MASS BALANCES					
Input Stream					
Composition	Notes	Flowrate (kg/hr)	LHV (MJ/hr)	LHV (MW)	
Bio-Oil		26439,04294	475902,77	132,20	TOTAL IN (kg/hr)
H2O		800000,00	0,00	0,00	826439,04

Πίνακας 45: Συνολική ροή εξερχόμενων

Output Stream					
Composition	Notes	Flowrate (kg/hr)	LHV (MJ/hr)	LHV (MW)	
CO2		22417,10	0,00	0,00	
O2		2272,82997	0,00	0,00	
H2		1500,03489	181504,2217	50,41783936	
CO		3177,57392	32131,62748	8,925452078	
CH4		4851,07463	242597,3912	67,38816421	
NH3		1919,86718	35797,84344	9,9438454	
Bio-Oil		3857,155309	69428,79555	19,28577654	
Fuel C8H18		159,673789	7092,709707	1,970197141	TOTAL OUT (kg/hr)
Fuel C10H22		1591,07227	70389,03722	19,55251034	41746,38

Πίνακας 46: Απώλεια ενέργειας και συνολικό κόστος επένδυσης

ECONOMIC EVALUATION		
LHV (MW) IN	LHV (MW) OUT	ENERGY LOSS (MW)
132,20	177,48	-45,29
Investment (mill\$ 1993)		Investment (mill\$ 2009)
73,82		99,42
Annual factor	1,34689	

Επομένως το **συνολικό κόστος επένδυσης** (Total Capital Investment (TCI)) προκύπτει

$$TCi = 462,12 + 99,42 = 561,540 \text{ mil } \$ = \mathbf{561.540 \$}$$

ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ (OPERATING COSTS)

Για τον υπολογισμό του λειτουργικού κόστους στη διεργασία της πυρόλυσης χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω εξισώσεις [19,20]:

Συνολικό Κόστος Εγκατάστασης (Total Equipment Cost): $TEC = 0,6115 * TCI$

Κόστος Ασφάλειας και Φόρων (Insurance and tax Costs): $ITC = 0,015 * TEC$

Κόστος Συντήρησης (Maintenance Cost): $MC = 0,02 * TEC$

Γενικά Έξοδα (Overhead Cost): $OVC = 0,6 * LC$

Κόστος Εργασίας, Scale up (Labor Cost): $LC2 = LC1 * (S2/S1)^{0,25}$

Σταθερό Λειτουργικό Κόστος (Fixed Operating Cost): $FOC = LC + OVC + MC + ITC$

Μεταβλητό Λειτουργικό Κόστος, Scale up (Variable Operating Cost): $VOC2 = VOC1 * (S2/S1)^1$

Συνολικό Λειτουργικό Κόστος (Total Operating Cost): $TOC = VOC + FOC$

Παρακάτω στον **Πίνακα 46** και στον **Πίνακα 47**, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του συνολικού λειτουργικού κόστους της διεργασίας σε σύγκριση με αντίστοιχα στοιχεία από ερευνητικό κέντρο new Hampshire's Industrial Research Center (NHIRC) και το ερευνητικό κέντρου National Renewable Energy Laboratory (NREL), αντίστοιχα.

Πίνακας 47: Συνολικό λειτουργικό κόστος της διεργασίας στο μοντέλο ASPEN και μιας αντίστοιχης του NEW HAMPSHIRE'S INDUSTRIAL RESEARCH CENTER (NHIRC)

	ASPEN SIMULATION	NEW HAMPSHIRE S INDUSTRIAL RESEARCH CENTER (NHIRC)
ΗΜΕΡΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ	330 DAYS	330 DAYS
ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΕΣ ΩΡΕΣ ΑΝΑ ΕΤΟΣ	7920 HRS/YEAR	7920 HRS/YEAR
ΚΟΣΤΟΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ	18 \$/ton	18 \$/ton
ΕΤΗΣΙΑ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΠΟΥ ΕΠΕΞΕΡΓΑΖΕΤΑΙ	740.520 ton/year	145.505,00 ton/year
ΚΟΣΤΟΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΑΝΑ ΕΤΟΣ	13.329.360 \$/year	2.619.089,00 \$/year
ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΣ	1.278.902,95 \$/year	920.462,00 \$/year
ΚΟΣΤΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ (LABOUR COST) (LC)	1.220.312,29 \$/year	812.468 \$/year
TOTAL CAPITAL INVESTMENT (TCI)	561.540 \$/year	
TOTAL EQUIPMENT COST (TEC)	345.347,10 \$/year	
INSURANCE AND TAX COSTS (ITC)	5.150,73 \$/year	
MAINTENANCE COST (MC) (OVERHEAD COST (OVC)	6.867,63 \$/year	1.430.000 \$/year
FIXED OPERATING COST (FOC)	732.187,37 \$/year	
VARIABLE OPERATING COST (VOC)	1.964.518,02 \$/year	
TOTAL OPERATING COST (TOC)	6.461.077,39 \$/year	8.789.383 \$/year
	8.425.595,40 \$/year	

Πίνακας 48: Συνολικό λειτουργικό κόστος της διεργασίας στο μοντέλο ASPEN και μιας αντίστοιχης του National Renewable Energy Laboratory (NREL)

	ASPEN SIMULATION	NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY (NREL)
ΗΜΕΡΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ	330 DAYS	330 DAYS
ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΕΣ ΩΡΕΣ ΑΝΑ ΕΤΟΣ	7920 HRS/YEAR	7920 HRS/YEAR
ΚΟΣΤΟΣ ΤΡΟΦΟΛΟΣΙΑΣ	18 \$/ton	30 \$/ton
ΕΤΗΣΙΑ ΤΡΟΦΟΛΟΣΙΑ ΠΟΥ ΕΠΕΞΕΡΓΑΖΕΤΑΙ	740.520 ton/year	181.500 ton/year
ΚΟΣΤΟΣ ΤΡΟΦΟΛΟΣΙΑΣ ΑΝΑ ΕΤΟΣ	13.329.360 \$/year	5.445.000 \$/year
ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΣ	1.278.902,95 \$/year	
ΚΟΣΤΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ (LABOUR COST) (LC)	1.904.451,16 \$/year	1.340.000 \$/year
TOTAL CAPITAL INVESTMENT (TCI)	561.540 \$/year	43.901.497 \$/year
TOTAL EQUIPMENT COST (TEC)	345.347,10 \$/year	28.140.567 \$/year
INSURANCE AND TAX COSTS (ITC)	5.150,73 \$/year	426.458,51 \$/year
MAINTENANCE COST (MC)	6.867,63 \$/year	568.211,34 \$/year
OVERHEAD COST (OVC)	1.142.670,69 \$/year	804.000 \$/year
FIXED OPERATING COST (FOC)	3.059.140,21 \$/year	3.138.369,85 \$/year
VARIABLE OPERATING COST (VOC)	8.059.417,52 \$/year	6.130.000 \$/year
TOTAL OPERATING COST (TOC)	11.118.557,73 \$/year	9.213.601,79 \$/year

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Υπάρχουν πολλές εναλλακτικές τεχνολογίες γύρω από την πυρόλυση, όπως έχει αναφερθεί, με διαφορετικές συνθήκες, αποδόσεις και εναλλακτικά προϊόντα. Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία αποτυπώθηκε η υπάρχουσα γνώση στο αντικείμενο, μέσω μιας συστηματικής προσέγγισης του προβλήματος χρησιμοποιώντας υπολογιστικά πρότυπα (μοντέλα) για να γενικεύσει τις διεργασίες και παράλληλα να ενσωματώσει τις υπάρχουσες τεχνολογίες σε ένα κοινό πλαίσιο.

Με βάση τα επιλεγμένα παραδείγματα και τις εφαρμογές έγινε η προσομοίωση της διεργασίας της ταχείας πυρόλυσης της βιομάζας για τη μετατροπή της σε βιο-έλαιο και στη συνέχεια σε προϊόντα υψηλής αξίας (καύσιμα) μέσω της αναβάθμισης του βιο-ελαίου. Η ταχεία πυρόλυση της βιομάζας έγινε μέσω στοιχειομετρικού αντιδραστήρα, όπου τα ποσοστά των προϊόντων πυρόλυσης προέκυψαν από αντίστοιχες μελέτες. Για την καλύτερη αξιοποίηση του βιο-ελαίου ως καύσιμο, έγινε η αναβάθμιση του βιο-ελαίου μέσω της υδρογονοκατεργασίας και έτσι προέκυψαν κλάσματα νάφθας και ντίζελ. Επιπλέον, έγινε και μια παραμετρική ανάλυση στους αντιδραστήρες αναμόρφωσης και υδρογονοκατεργασίας δοκιμάζοντας διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρων και διαφορετικά θερμοδυναμικά μοντέλα, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται αναλυτικά στο προηγούμενο μέρος.

Πραγματοποιήθηκε θερμική ολοκλήρωση της διεργασίας αναβάθμισης του βιο-ελαίου. Από την ανάλυση προέκυψε ότι υψηλότερες θερμοκρασίες συμπιεστών για την συμπίεση του υδρογόνου που παράγεται για τον αντιδραστήρα υδρογονοκατεργασίας, θα μπορούσαν να βελτιώσουν τη διεργασία, χωρίς να έχουν ιδιαίτερο οικονομικό κόστος.

Στη συνολική διεργασία που μελετήθηκε έγινε προσεγγιστική οικονομική ανάλυση. Στα αποτελέσματά μας, η διεργασία της πυρόλυσης για την παραγωγή βιο-ελαίου προέκυψε περισσότερο δαπανηρή σε σχέση με αυτή της αναβάθμισης βιο-ελαίου, κάτι το οποίο αντιτίθεται με άλλες μελέτες. Στο σύνολό της, όμως, η διεργασία παραγωγής καυσίμων από βιομάζα, βρίσκεται κοντά οικονομικά με άλλες ερευνητικές μελέτες. Η αναβάθμιση του βιο-ελαίου, από μόνη της, είναι πιο δαπανηρή, γι' αυτό το λόγο μελλοντικές μελέτες για την παραγωγή καλύτερης ποιότητας βιο-ελαίου, που δεν θα απαιτεί στον ίδιο βαθμό περαιτέρω διεργασία αναβάθμισης, θα μπορούσαν να βελτιώσουν οικονομικά τη διεργασία και να την κάνουν πιο ελκυστική στην αγορά.

Άλλες προοπτικές βελτίωσης θα μπορούσαν να γίνουν μέσω της καλύτερης κατανόησης του αντιδραστήρα πυρόλυσης, κάνοντας χρήση άλλων, πιο αποτελεσματικών μοντέλων (π.χ. μέσω κινητικών) προς αντικατάσταση των στοιχειομετρικών μοντέλων που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία.

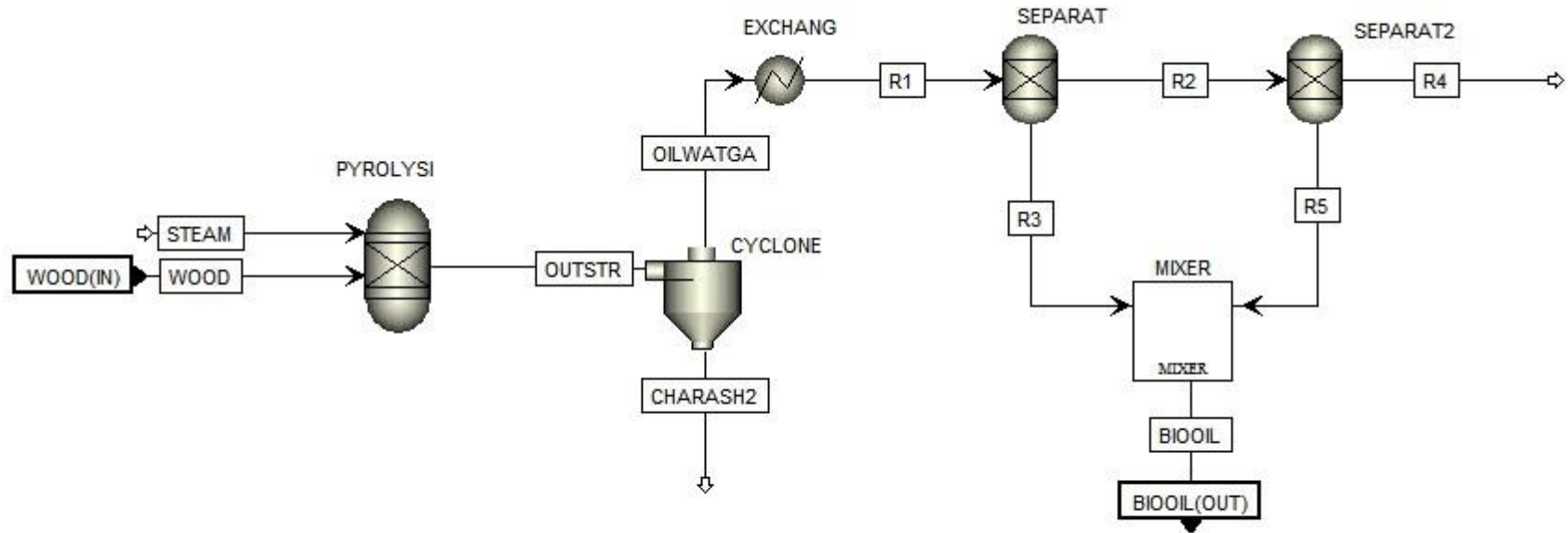
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. An introduction to the Hydro processing of Biomass Derived Pyrolysis oil
(<http://dissertations.ub.rug.nl/FILES/faculties/science/2009/j.wildschut./03c1.pdf>)
2. An overview of fast pyrolysis of biomass, A.V. Bridgwater a,*, D. Meier b, D. Radlein c
3. Biomass Fast Pyrolysis, Anthony V.Bridgwater
4. Conventional Pyrolysis of Spruce Wood and Hazelnut Shell delivering oily products, U.Desideri, Gh.Lazaroiu,C.Stroe, University of Study Perugia, Faculty of Power Engineering, Politecnica University od Bucharest.
5. Disturbed Reforming of Biomass Pyrolysis Oils DOE Bio-Derived Liquids to Hydrogen Distributed Reforming Working Group Meeting, November 6 and 7 2007, R.J. Evans, NREL D.M. Steward, NREL
6. Fast Pyrolysis and Bio-oil Upgrading, Robert C.Brown, Iowa State University and Jennifer Holmgren UOP
7. Fuels and chemicals manufacturing, guidelines for understanding and minimizing the production costs, Jean-Paul Lange
8. http://en.wikipedia.org/wiki/Heat_of_combustion
9. http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass_guide.pdf
10. <http://www.dynamotive.com/technology/fast-pyrolysis/>
11. http://www.eoearth.org/article/Catalytic_hydrotreating_in_petroleum_refining
12. http://www.woodgas.com/fuel_densities.htm
13. <http://www.ypan.gr/ape/index.php>
14. Hydro processing of Pyrolysis Bio-oil to Fuels and Chemicals, Madison, Wisconsin, 2008

15. Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes, Part 1: Reactions of Pyrolysis, M.Balat, University Mah,Trabzon,Turkey
16. Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes, Part 3: Reactions of Liquefaction, M.Balat, University Mah,Trabzon,Turkey
17. NREL, Large-Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis
18. NREL, Techno-Economic Analysis of Biomass Fast Pyrolysis to Transportation Fuels, November 2010
19. NREL, Thermo chemical Ethanol via Direct Gasification and Mixed Alcohol Synthesis of Lignocellulosic Biomass
20. NREL, Thermo chemical Ethanol via Indirect Gasification and Mixed Alcohol Synthesis of Lignocellulosic Biomass
21. Production of high grade fuels and chemicals from catalytic Pyrolysis of biomass, A.V.Bridgwater
22. Syngas and Bio-oil Upgrading, Robert C.Brown, Iowa State University Ames, IA, University of Sao Paulo, Brazil
23. Syngas Cleaning with Catalytic Tar Reforming, Tim Schulzke, Stockholm 2009
24. Technical, Environmental and Economic Feasibility of Bio-Oil in New Hampshire's North Country, by the New Hampshire Industrial Research Center (NHIRC)
25. Thermo chemical and Catalytic Upgrading in a Fuel Context: Peat, Biomass and Alkenes, Christina Hornell Royal Institute of Technology, Stockholm 2001

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ-ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΟΥ ΑΠΟ ΣΤΕΡΕΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ
ΣΥΛΛΟΓΗ ΒΙΟ-ΕΛΑΙΟΥ



ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΡΕΥΜΑΤΩΝ (ΜΕ ΤΗ ΒΑΣΗ ΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟ NRTL)

Πίνακας Π1: Αποτελέσματα ρευμάτων ταχείας πυρόλυσης για τη συλλογή βιο-ελαίου

Stream	BIOOIL	CHARASH2	H2O	OLIWATGAS	OUTSTR	R1	R2
Mass Flow kg/hr							
H2	0	0	0	5505,56155	5505,56155	5505,56155	5505,56155
CO	0	0	0	60910,7544	60910,7544	60910,7544	60910,7544
CO2	504,457228	0	0	50445,7228	50445,7228	50445,7228	49941,2655
H2O	4915,63107	0	74999,9994	7680,67354	7680,67354	7680,67354	2765,04247
CH4	0	0	0	324,436797	324,436797	324,436797	324,436797
C2H4	0	0	0	1323,89279	1323,89279	1323,89279	1323,89279
C3H6	0	0	0	63,7615996	63,7615996	63,7615996	63,7615996
C2H4O2	1884,2163	0	0	2479,23198	2479,23198	2479,23198	595,015672
C3H6O2	2792,41997	0	0	3058,51037	3058,51037	3058,51037	266,090402
C7H8O2	256,451198	0	0	256,451198	256,451198	256,451198	0
C8H10O	1586,54997	0	0	1591,00479	1591,00479	1591,00479	4,4548134
CH2O2	820,837776	0	0	1425,06559	1425,06559	1425,06559	604,227806
C10H12O2	6817,2236	0	0	6839,10875	6839,10875	6839,10875	21,8851479

Συνέχεια Πίνακα Π1

Stream	BIOOIL	CHARASH2	H2O	OLIVWATGAS	OUTSTR	R1	R2
Mass Flow kg/hr							
C5H4O2	6324,90947	0	0	7933,90553	7933,90553	7933,90553	1608,99604
C6H6	0	0	0	322,425597	322,425597	322,425597	322,425597
C	0	0	0	0	0	0	0
O2	0	0	0	0	0	0	0
C8H18	0	0	0	0	0	0	0
C10H22	0	0	0	0	0	0	0
H3N	1919,86718	0	0	1919,86718	1919,86718	1919,86718	0
N2	0	0	0	0	0	0	0
Total Flow kmol/hr	609,074795	0	4163,13259	6929,27484	6929,27484	6929,27484	6320,20004
Total Flow kg/hr	28077,3496	0	74999,9994	153226,059	153226,059	153226,059	125148,71
Total Flow l/min	340147,298	0	30821322,2	6964613,58	6854609,8	4075331,86	3717115,17
Temperature K	423,523622		373,150007	723,150021	723,150021	423,15001	423,15001

Συνέχεια Πίνακα Π1

Pressure atm	0,9997533		0,06893056	0,98396253	0,9997533	0,98396253	0,98396253
Vapor Frac	0,96380134		1	1	1	1	1
Liquid Frac	0,03619866		0	0	0	0	0
	BIOOIL	CHARASH2	H2O	OLIVWATGAS	OUTSTR	R1	R2
Solid Frac	0	0	0	0	0	0	0
Enthalpy cal/mol	-53088,314		-57151,139	-26340,772	-26340,772	-29114,779	-26844,157
Substream: CISOLID							
C	460,627863	6096,54522	0	677,393914	6773,93914	677,393914	270,957565
Total Flow kmol/hr	38,3505005	507,580152	0	56,3977948	563,977948	56,3977948	22,5591179
Total Flow kg/hr	460,627863	6096,54522	0	677,393914	6773,93914	677,393914	270,957565
Total Flow l/min	3,41202693	45,15918	0	5,01768667	50,1768667	5,01768667	2,00707467
Temperature K	423,523623	723,150021		723,150021	723,150021	423,15001	423,15001
Pressure atm	0,99975334	0,98396253	0,9997533	0,98396253	0,9997533	0,98396253	0,98396253
Substream: NC							
WOOD	0	0	0	0	0	0	0

Συνέχεια Πίνακα Π1

Total Flow kg/hr	0	0	0	0	0	0	0
Temperature							
Pressure atm	0,99975334	0,9997533	0,9997533	0,9997533	0,9997533	0,9997533	0,98396253

Πίνακας Π2: Αποτελέσματα ρευμάτων ταχείας πυρόλυσης για τη συλλογή βιο-ελαίου

Stream	R3	R4	R5	WOOD
Mass Flow kg/hr				
H2	0	5505,56155	0	0
CO	0	60910,7544	0	0
CO2	504,457228	49941,2655	0	0
H2O	4915,63107	2765,04247	0	0
CH4	0	324,436797	0	0
C2H4	0	1323,89279	0	0
C3H6	0	63,7615996	0	0
C2H4O2	1884,2163	595,015672	0	0
C3H6O2	2792,41997	266,090402	0	0
C7H8O2	256,451198	0	0	0
C8H10O	1586,54997	4,4548134	0	0
CH2O2	820,837776	604,227806	0	0
C10H12O2	6817,2236	21,8851479	0	0
C6H6O	189,249277	5,25152157	0	0

Συνέχεια Πίνακα Π2

Stream	R3	R4	R5	WOOD
Mass Flow kg/hr				
C7H8	65,5365768	885,647415	0	0
C5H4O2	6324,90947	1608,99604	0	0
C6H6	0	322,425597	0	0
C	0	0	0	0
O2	0	0	0	0
C8H18	0	0	0	0
C10H22	0	0	0	0
H3N	1919,86718	0	0	0
N2	0	0	0	0

Total Flow kmol/hr	609,074795	6320,20004	0	0
Total Flow kg/hr	28077,3496	125148,71	0	0
Total Flow l/min	345516,325	3717115,17	0	0
Temperature K	423,15001	423,15001		

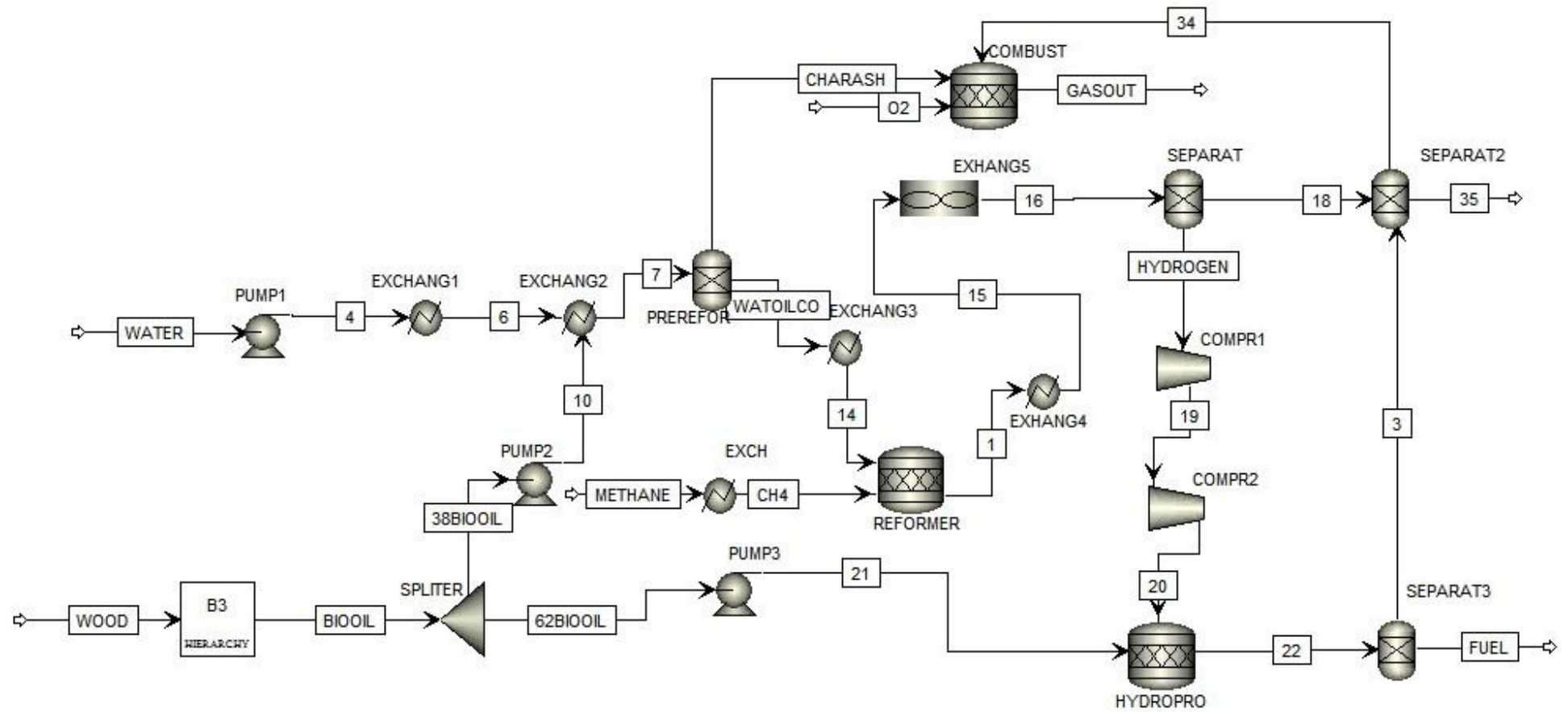
Συνέχεια Πίνακα Π2

Pressure atm	0,98396253	0,98396253	0,983963	0,9997533
Vapor Frac	0,96440641	1		
Stream	R3	R4	R5	WOOD
Liquid Frac	0,03559358	0		
Solid Frac	0	0		
Enthalpy cal/mol	-53088,235	-26844,157		
Substream: CISOLID				
C (kg/hr)	406,436348	216,766052	54,191513	0
Total Flow kmol/hr	33,8386769	18,0472943	4,51182358	0
Total Flow kg/hr	406,436348	216,766052	54,191513	0
Total Flow l/min	3,010612	1,60565973	0,40141493	0
Temperature K	423,15001	423,15001	423,15001	0
Pressure atm	0,98396253	0,98396253	0,98396253	0,9997533
Substream: NC				
WOOD (kg/hr)	0	0	0	84999,999
Total Flow kg/hr	0	0	0	84999,999

Συνέχεια Πίνακα Π2

Temperature				373,15001
Pressure atm				0,9997533

BIO-OIL REFORMING AND HYDROPROCESSING (UPGRADING)



Πίνακας Π3: Αποτελέσματα ρευμάτων αναβάθμισης βιο-ελαίου

Stream	1	3	4	6	7	10	14	15	16	18
Mass Flow kg/hr										
H2	2513,664	1500,035	0	0	0	0	0	2513,664	2513,664	0
CO	3142,771	34,80301	0	0	0	0	0	3142,771	3142,771	3142,771
CO2	18142,39	2586,912	0	0	191,6938	191,6938	191,6938	18142,39	18142,39	18142,39
H2O	787941	4350,548	800000	800000	801868	1867,94	801868	787941	787941	787941
CH4	200	4651,075	0	0	0	0	0	200	200	200
C2H4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C3H6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C2H4O2	0	350,4642	0	0	716,0022	716,0022	716,0022	0	0	0
C3H6O2	0	519,3901	0	0	1061,12	1061,12	1061,12	0	0	0
C7H8O2	0	47,69992	0	0	97,45146	97,45146	97,45146	0	0	0
CH2O2	0	295,0983	0	0	602,889	602,889	602,889	0	0	0
C10H12O2	0	152,6758	0	0	311,9184	311,9184	311,9184	0	0	0
C6H6O	0	1268,004	0	0	2590,545	2590,545	2590,545	0	0	0
C7H8	0	35,20037	0	0	71,91473	71,91473	71,91473	0	0	0

Συνέχεια Πίνακα Π3

Stream	1	3	4	6	7	10	14	15	16	18
Mass Flow kg/hr										
C5H4O2	0	12,1898	0	0	24,9039	24,9039	24,9039	0	0	0
C6H6	0	1176,433	0	0	2403,466	2403,466	2403,466	0	0	0
C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C8H18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C10H22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H3N	729,5495	1190,318	0	0	729,5495	729,5495	729,5495	729,5495	729,5495	729,5495
N2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total flow (kmol/hr)	45564,04	1444,871	44406,75	44406,75	44638,2	231,4484	44638,2	45564,04	45564,04	44317,11
Total flow (kg/hr)	812669,4	18170,84	800000	800000	810669,4	10669,39	810669,4	812669,4	812669,4	810155,7

Total flow (l/min)	4388843	20983,81	13414,38	29871018	2391486	12860,87	4347621	4437821	55718,96	13762,77
Temperature K	973,15	723,15	298,1486	461,5389	533,15	2088,083	969,25	969,25	313,15	313,15
Pressure atm	13,81693	68,09771	0,938354	0,938354	13,60967	51,32001	13,60967	13,60967	13,60967	13,60967

Συνέχεια Πίνακα Π3

Vapor frac	1	1	0	1	1	0,99847	0,999994	1	0,029303	0
Stream	1	3	4	6	7	10	14	15	16	18
Liquid frac	0	0	1	0	0	0,00153	6,09E-06	0	0,970697	1
Solid frac	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Enthalpy cal/mol	-50443,3	-15632,4	-68234,2	-56424,7	-55795,7	-6602,01	-51788,1	-50481,2	-66306	-68186,8
C SOLID (kg/hr)										
C	0	285,5893	0	0	175,0386	175,0386	0	0	0	0
Substream: NC										
WOOD (kg/hr)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total Flow kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Temperature K										
Pressure atm	13,81693	68,09771	0,938354	0,938354	13,60967	51,32001	13,60967	13,60967	13,60967	13,60967

Πίνακας Π4: Αποτελέσματα ρευμάτων αναβάθμισης βιο-ελαίου

Stream	19	20	21	22	34	35	38BIOOIL	62BIOOIL	BIOIL
Mass Flow kg/hr									
H2	2513,664	2513,664	0	1500,035	0	1500,035	0	0	0
CO	0	0	0	34,80301	0	3177,574	0	0	0
CO2	0	0	312,7635	2586,912	0	20729,3	191,693746	312,763481	504,4572
H2O	0	0	3047,691	4350,547	0	792291,6	1867,9398	3047,69125	4915,631
CH4	0	0	0	4651,075	0	4851,075	0	0	0
C2H4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C3H6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C2H4O2	0	0	1168,214	350,4642	0	350,4642	716,002194	1168,21411	1884,216
C3H6O2	0	0	1731,3	519,3901	0	519,3901	1061,11959	1731,30038	2792,42
C7H8O2	0	0	158,9997	47,69992	0	47,69992	97,451455	158,999743	256,4512
CH2O2	0	0	983,661	295,0983	0	295,0983	602,888988	983,660982	1586,55
C10H12O2	0	0	508,9194	152,6758	0	152,6758	311,918356	508,919424	820,8378
C6H6O	0	0	4226,679	1268,004	0	1268,004	2590,54496	4226,67862	6817,224
C7H8	0	0	117,3346	35,20037	0	35,20037	71,914725	117,334551	189,2493

Συνέχεια Πίνακα Π4

Stream	19	20	21	22	34	35	38BIOOIL	62BIOOIL	BIOIL
Mass Flow kg/hr									
C5H4O2	0	0	40,63268	12,1898	0	12,1898	24,9038993	40,6326777	65,53658
C6H6	0	0	3921,444	1176,433	0	1176,433	2403,4656	3921,44388	6324,909
C	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C8H18	0	0	0	159,673789	0	0	0	0	0
C10H22	0	0	0	1591,07227	0	0	0	0	0
H3N	0	0	1190,318	1190,318	0	1919,867	729,549529	1190,31765	1919,867
N2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total flow (kmol/hr)	1246,931	1246,931	377,6264	1457,451	0	45761,98	231,448421	377,626371	609,0748
Total flow (kg/hr)	2513,664	2513,664	17407,96	19921,59	0	828326,6	10669,3929	17407,9568	28077,35
Total flow (l/min)	52195,86	28886,78	19345,38	21165,38	0	46724,32	129255,973	210891,325	340147,3
Temperature K	290,9605	417,9464	2552,628	723,15		323,9534	423,523622	423,523622	423,5236
Pressure atm	9,506045	24,67308	68,04639	68,09771	13,60967	13,60967	0,9997533	0,9997533	0,999753

Συνέχεια Πίνακα Π4

Vapor frac	1	1	0,998401	0,999918		0,021859	0,96380134	0,96380134	0,963801
Liquid frac	0	0	0,001599	8,22E-05		0,978141	0,03619866	0,03619866	0,036199
Stream	19	20	21	22	34	35	38BIOOIL	62BIOOIL	BIOIL
Solid frac	0	0	0	0		0	0	0	0
Enthalpy cal/mol	-49,3729	831,3766	8659,827	-15229,6		-66526,7	-53088,314	-53088,314	-53088,3
C SOLID (kg/hr)									
C	0	0	285,5893	285,5893	285,5893	0	175,038587	285,589274	460,6279
Substream: NC									
WOOD	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total Flow kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Temperature K									
Pressure atm	9,506045	24,67308	68,04639	68,09771	13,60967	13,60967	0,9997533	0,9997533	0,999753

Πίνακας Π5: Αποτελέσματα ρευμάτων αναβάθμισης βιο-ελαίου

Stream	CH4	CHARASH	FUEL	GASOUT	HYDROGEN	O2	WAT-OIL	WATER	WOOD
Mass Flow kg/hr									
H2	0	0	0	0	2513,66378	0	0	0	0
CO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	0	0	0	1687,798	0	0	191,6937	0	0
H2O	0	0	0	0	0	0	801867,9	800000	0
CH4	2000	0	0	0	0	0	0	0	0
C2H4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C3H6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C2H4O2	0	0	0	0	0	0	716,0022	0	0
C3H6O2	0	0	0	0	0	0	1061,12	0	0
C7H8O2	0	0	0	0	0	0	97,45146	0	0
CH2O2	0	0	0	0	0	0	602,889	0	0
C10H12O2	0	0	0	0	0	0	311,9184	0	0
C6H6O	0	0	0	0	0	0	2590,545	0	0

Συνέχεια Πίνακα Π5

Stream	CH4	CHARASH	FUEL	GASOUT	HYDROGEN	O2	WAT-OIL	WATER	WOOD
Mass Flow kg/hr									
C7H8	0	0	0	0	0	0	71,91473	0	0
C5H4O2	0	0	0	0	0	0	24,9039	0	0
C6H6	0	0	0	0	0	0	2403,466	0	0
C	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O2	0	0	0	2272,83	0	0	0	0	0
C8H18	0	0	159,673789	0	0	3500	0	0	0
C10H22	0	0	1591,07227	0	0	0	0	0	0
H3N	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N2	0	0	0	0	0	0	729,5495	0	0
Total flow (kmol/hr)	124,6668	0	12,58034	109,3791	1246,93126	0	0	0	0

Temperature K	969,25		723,15	298,15	313,150005	44566,37	2391486	13414,4	0
Pressure atm	13,60967	13,6096723	68,09771	1,00074	13,6096723	298,15	533,15	298,15	
Vapor frac	1		1	1	1	1,00074	13,60967	0,999753	0,999753

Συνέχεια Πίνακα Π5

Liquid frac	0		0	0	0	1	1	0	
Stream	CH4	CHARASH	FUEL	GASOUT	HYDROGEN	O2	WAT-OIL	WATER	WOOD
Solid frac	0		0	0	0	0	0	1	
Enthalpy cal/mol	-9143,13		29994,93	-32954,2	103,259527	0	0	0	
C SOLID (kg/hr)									
C	0	175,038587	0	0	0	0	0	0	0
Substream: NC									
WOOD									
Total Flow kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	85000
Temperature K									373,15
Pressure atm	13,60967	13,6096723	68,09771	1,00074	13,6096723	1,00074	13,60967	0,999753	0,999753