



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ
ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

**Παραμετρική βελτιστοποίηση και σχεδιασμός διεργασιών για την
παραγωγή «πράσινου» αερίου σύνθεσης**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αγγελάκης Φ. Δημήτρης Αλέξανδρος

Επιβλέπων: Αντώνης Κοκόσης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Μάιος 2012



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ
ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

**Παραμετρική βελτιστοποίηση και σχεδιασμός διεργασιών για την
παραγωγή «πράσινου» αερίου σύνθεσης**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αγγελάκης Φ. Δημήτρης Αλέξανδρος

Επιβλέπων: Αντώνης Κοκόσης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 3^η Μαΐου 2012.

.....
Α. Κοκόσης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Χ. Κυρανούδης
Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Γ. Μαυρωτάς
Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Μάιος 2012

.....
Αγγελάκης Φ. Δημήτρης Αλέξανδρος

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

Copyright © Αγγελάκης Φ. Δημήτρης Αλέξανδρος, 2012

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή μελετάται η θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας σε αέριο σύνθεσης η οποία βασίζεται στην τεχνολογία της έμμεσης αεριοποίησης με υδρατμό ο οποίος αποτελεί το μέσο ρευστοποίησης της κλίνης, ενώ παράλληλα συμμετέχει στις αντιδράσεις αεριοποίησης.

Δίνεται μια ιστορική αναδρομή της διεργασίας της γενικότερης αεριοποίησης, ο ορισμός της βιομάζας και περιγράφεται η ανανεώσιμη της φύση. Παρουσιάζονται οι διαφορετικοί τύποι βιομάζας, γίνεται η περιγραφή των δύο βασικών μεθόδων αεριοποίησης, άμεσης ή έμμεσης και των κυρίαρχων χημικών αντιδράσεων που διεξάγονται στις τέσσερις διακριτές ζώνες σ' έναν αντιδραστήρα αεριοποίησης βιομάζας: ξήρανσης, πυρόλυσης, οξειδωσης και αναγωγής. Περιγράφονται οι τύποι αντιδραστήρων αεριοποίησης, ενώ παρουσιάζονται οι τεχνολογίες αεριοποίησης βιομάζας που εφαρμόζονται στη βιομηχανία και αναλύεται η επίδραση των συνθηκών λειτουργίας και των παραμέτρων της διεργασίας αεριοποίησης στην ποιότητα του παραγόμενου αερίου.

Τα αέρια προϊόντα της αεριοποίησης βιομάζας διακρίνονται σε αέριο σύνθεσης και αέριο προϊόν. Με αναφορά στις απαιτήσεις της παγκόσμιας αγοράς σε αέριο προϊόν και αέριο σύνθεσης παρουσιάζονται εκτενώς οι εφαρμογές τους στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, θερμότητας, καυσίμων και χημικών προϊόντων.

Η διεργασία έμμεσης αεριοποίησης βιομάζας προσομοιώνεται με το λογισμικό Aspen Plus Version 7.1 για την επίλυση των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας. Χρησιμοποιείται κώδικας Fortran όπου το Aspen αδυνατεί να διαχειριστεί μη συμβατικές ουσίες. Βασικές μονάδες της διεργασίας είναι ο αντιδραστήρας αεριοποίησης, η μονάδα καύσης του κωκ, που παρέχει την απαιτούμενη ενέργεια για τη διεξαγωγή των ενδόθερων αντιδράσεων της διεργασίας και ο καταλυτικός αντιδραστήρας αναμόρφωσης του παραγόμενου αερίου. Σ' αυτό το σύστημα δίδυμης κλίνης η μεταφορά της θερμότητας μεταξύ της μονάδας καύσης και του αντιδραστήρα αεριοποίησης μπορεί να γίνει μ' ένα στερεό υλικό μεταφοράς θερμότητας, μια συνθετική ολιβίνη για παράδειγμα. Υβρίδιο λεύκας αποτελεί την τυπική τροφοδοσία της διεργασίας, ενώ ο υπολογισμός της απόδοσης του παραγόμενου αερίου σύνθεσης, της περιεκτικότητας των συστατικών του σε CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, H₂ και C₂H₂ καθώς και της απόδοσης της παραγόμενης πίσσας γίνεται με τη χρήση εμπειρικών σχέσεων σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης. Αυτές οι εμπειρικές σχέσεις αναφέρονται στη βιβλιογραφία και έχουν εξαχθεί από πειραματικά δεδομένα αεριοποίησης βιομάζας ξυλώδους προέλευσης.

Ο υπολογισμός των θερμικών φορτίων των ενδόθερων αντιδράσεων που διεξάγονται στον αεριοποιητή και τον αντιδραστήρα αναμόρφωσης καθώς και του θερμικού φορτίου που αποδίδει η μονάδα καύσης κωκ δείχνει ότι σε θερμοκρασία αεριοποίησης 1.110 K η απαιτούμενη θερμότητα στον αεριοποιητή ισοσκελίζεται από την προσφερόμενη της μονάδας καύσης. Παράλληλα στους 1.020 K καλύπτεται η αθροιστική ενεργειακή

ανάγκη αεριοποιητή και αναμορφωτή από τη μονάδα καύσης. Η θερμοκρασία αυτή αποτελεί ένα ενεργειακό βέλτιστο της διεργασίας.

Η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας αεριοποίησης δείχνει υψηλές αποδόσεις, καλύτερη ποιότητα παραγόμενου αερίου και μεγαλύτερη μετατροπή του άνθρακα της βιομάζας σε υψηλές θερμοκρασίες αεριοποίησης. Παράλληλα όμως, δείχνει και μια ελάττωση του παραγόμενου κωκ σε αυξημένη θερμοκρασία αεριοποίησης και κατά συνέπεια μια μείωση της παραγόμενης θερμότητας στη μονάδα καύσης του κωκ.

Ο υπολογισμός του ποσού του διασπώμενου υδρατμού δείχνει την απαίτηση για συμμετοχή του στο χημικά αντιδρών σύστημα, ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες αεριοποίησης, για να καλύψει τις απαιτήσεις του παραγόμενου αερίου σε στοιχειακό οξυγόνο και υδρογόνο.

Δίνεται η θερμοδυναμική θεώρηση της διεργασίας αεριοποίησης και υπολογίζεται η περιεκτικότητα του αερίου σύνθεσης σε κατάσταση χημικής ισορροπίας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης.

Εξετάζεται η αεριοποίηση διαφορετικών τύπων βιομάζας από γεωργικές καλλιέργειες ή καλλιέργειες ενεργειακών φυτών καθώς και αποξηραμένων αστικών λυμάτων υπονόμων. Η προσομοίωσή τους δίνει ενδεικτικά αποτελέσματα και είναι δυνατή εφόσον η στοιχειακή ανάλυση της βιομάζας είναι συγκρίσιμη μ' αυτήν του υβριδίου λεύκας, για παράδειγμα, ζαχαροκάλαμου ή ενεργειακού φυτού. Αν η περιεκτικότητα στοιχειακού άνθρακα και υδρογόνου της βιομάζας είναι αρκετά χαμηλή, η προσομοίωση «καταρρέει» καθώς δεν «κλείνουν» τα ισοζύγια μάζας για τα στοιχεία αυτά, όπως για παράδειγμα συμβαίνει με τα αποξηραμένα αστικά λύματα υπονόμων.

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με πειραματικά δεδομένα έμμεσης αεριοποίησης, πιλοτικών ή και βιομηχανικών μονάδων με παρόμοιες ξυλώδεις τροφοδοσίες, κρίνεται ικανοποιητική. Οι διαφορές όμως που προκύπτουν μεταξύ των αποτελεσμάτων αυτής της προσομοίωσης με άλλα μαθηματικά μοντέλα της βιβλιογραφίας οφείλονται στο γεγονός ότι τα δεύτερα χρησιμοποιούν σύστημα χημικών αντιδράσεων που βρίσκεται σε κατάσταση χημικής ισορροπίας και κατά συνέπεια αγνοούν τυχόν περιορισμούς - αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας και θερμότητας, ενώ οι εμπειρικές σχέσεις αυτής της εργασίας τους εμπεριέχουν εκ' κατασκευής.

Υπολογίζεται το κέρδος που προκύπτει από το αέριο σύνθεσης εάν από την αξία του αφαιρεθεί το κόστος της βιομάζας της τροφοδοσίας. Η παραγωγή αερίου σύνθεσης αποτελεί μια οικονομικά συμφέρουσα διεργασία.

Βασικά θέματα στην αεριοποίηση της βιομάζας είναι ο σχηματισμός πίσσας και η διόρθωση του λόγου υδρογόνου προς μονοξείδιο του άνθρακα. Η διεργασία της καταλυτικής αεριοποίησης με καταλύτη και ως μέσο μεταφοράς θερμότητας θα αποτελέσει ένα σημαντικό πεδίο έρευνας στο μέλλον. Παράλληλα μια μελλοντική προσομοίωση ρευστομηχανικής προσέγγισης του αντιδραστήρα αεριοποίησης θα αποδώσει ακριβέστερα την πραγματικότητα και θα κερδηθεί γνώση για τους μηχανισμούς και τις λειτουργίες τους στη διεργασία της αεριοποίησης βιομάζας.

Λέξεις κλειδιά: βιομάζα, αέριο σύνθεσης, αεριοποίηση, ολιβίνη, Aspen, προσομοίωση, μαθηματικό μοντέλο, υβρίδιο λεύκας, δασικά προϊόντα, γεωργικά υπολείμματα, καλλιέργειες ενεργειακών φυτών

ABSTRACT

This work studies the thermochemical conversion of biomass into synthesis gas based on the indirect gasification technology with steam. Steam serves as the gasification as well as the fluidization medium in the gasifier fluidized bed.

A historical review of the gasification process, the definition of biomass material and its renewable nature description are given. Different types of biomass feedstock in terms of origin, chemical composition and morphology are presented. Direct and indirect gasification, the two basic methods, are described along with the major chemical reactions that take place in the four distinct zones of a biomass gasification reactor: drying, pyrolysis, oxidation and reduction. The gasifier types are described, and the industrial biomass gasification technologies are presented. The impact of the gasification operating conditions and parameters on the product gas properties are also analyzed.

Gasification process gas is distinguished in product gas, a low grade gas, and in synthesis gas a high grade counterpart. In this study both the applications of synthesis gas and product gas are extensively presented in the production of electrical power, fuels and chemicals, based on current and future requirements of the worldwide market.

The process of indirect gasification of biomass is simulated using Aspen Plus Version 7.1 software for solving mass and energy balances. Fortran code is used whenever Aspen software cannot manage non-conventional components like biomass or char particles in a chemically reactive system. The basic units simulated in this work are the biomass gasifier, the char combustor and the catalytic tar reformer. Char combustor provides the heat required for the realization of the endothermic reactions in the gasifier. This twin bed gasification system is energetically coupled due to the heat transport between the char combustor and the gasifier which is accomplished using a heat transfer medium, i.e. a synthetic olivine. Hybrid poplar is the typical feedstock of the simulated process. The estimation of the produced gas yield, the composition of its components: CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, H₂ and C₂H₂ and the produced tar yield are achieved using empirical correlations as a function of the gasification temperature. These correlations are referred in the literature and resulted via regression of experimental data of woody biomass particles in an indirect gasifier.

The thermal requirements of the endothermic reactions which take place in the gasifier and the catalytic tar reformer, as well as the heat provided by the char combustor, are calculated. At 1.110 K gasification temperature the thermal demand of the gasifier is counterbalanced by the heat provided from the char combustor. At 1.020 K gasification temperature the cumulative thermal requirements of the gasifier and the tar reformer are satisfied by the char combustor. Thus, this temperature is a thermal optimum of the overall process.

The impact of the gasification temperature in the process reveals that at high temperatures, high yields and a better quality of produced gas – higher hydrogen to carbon monoxide ratio, are achieved along with a higher biomass carbon conversion. In

parallel, a reduced amount of the produced char is observed and consequently a reduction of available produced heat in the char combustor.

Elemental oxygen and hydrogen mass balance closure objectives show that steam decomposition is mandatory revealing thus its participation in the chemically reactive system, especially at high gasification temperatures.

A thermodynamic consideration of the gasification process is applied demonstrating the composition of the produced synthesis gas as a function of the gasification temperature in chemical equilibrium state.

This work also studies the gasification of different type of biomass feedstock like agricultural residues, energy crops and dry sewage. The mathematical modeling of their gasification process is attainable, if the elemental analysis of the biomass feedstock is comparable to that of hybrid poplar, e.g. bagasse or switchgrass. If the elemental carbon or/and hydrogen content of biomass feedstock is quite low, then the simulation “collapses”, inasmuch as, mass balance closure fails for these elements, as is the case of dry sewage.

The comparison of the simulation results versus the experimental data from indirect gasification processes of pilot or industrial scale units using similar woody feedstock is found satisfactory. However, the results of this simulation significantly differ from those of other bibliographical mathematical models due to the fact that those models use a chemical reactive system in equilibrium. As a consequence these mathematical models ignore mass and heat transfer limitations due to various resistances, while the empirical correlations of this work encapsulated similar limitations during the experimental data regression process.

Preliminary economic analysis shows that synthesis gas production from hybrid poplar as a biomass feedstock is a profitable entrepreneurial venture. The annual profit is derived subtracting the cost of annual biomass feedstock demand from the value of the yearly produced synthesis gas tonnage. Further technical and economic ratifications are required before such a gasification technology is opt for commercialization targeting small and medium scale installations, more appropriate for small rural communities.

Main issues governing biomass gasification are tar formation and correction of the hydrogen to carbon monoxide ratio. Future research will focus on the catalytic gasification process, whereas the catalyst will also serve as the heat transfer medium between the gasifier and the char combustor. On the other hand, future simulation should be based further on the fluidmechanical aspects of the reactor scheme. Such a simulation of the gasification reactor will provide a more precise description and a better insight and understanding of the real process. Thus, knowledge will be gained in relation with the intricacy and peculiarities of the involved mechanisms of mass, heat transfer along with the intrinsic chemical reaction scheme.

Keywords: biomass, syngas, gasification, olivine, Aspen, simulation, mathematical model, hybrid poplar, forest products, agricultural residues, energy crops

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Αντώνη Κοκόση για την καθοδήγηση και τις υποδείξεις του. Ευχαριστώ επίσης την υποψήφια διδακτορικό Μαρινέλλα Τσακάλοβα για τις συμβουλές και τη βοήθεια που μου προσέφερε. Ευχαριστώ πολύ τους γονείς μου, Δέσποινα και Φίλιππο, για τη στήριξη και την αγάπη τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	20
2. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΤΗΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ	
2.1 Ανακάλυψη και πρώτοι πειραματισμοί.....	22
2.2 Σημαντικά ορόσημα για την αεριοποίηση την περίοδο της βιομηχανικής επανάστασης μέχρι και τον 1 ^ο παγκόσμιο πόλεμο.....	23
2.3 Αεριοποίηση και ανάπτυξη υγρών καυσίμων για τις μεταφορές πριν και κατά τη διάρκεια του 2 ^{ου} παγκοσμίου πολέμου.....	24
2.4 Πορεία της αεριοποίησης μετά το 2 ^ο παγκόσμιο πόλεμο μέχρι και σήμερα.....	25
3. ΒΙΟΜΑΖΑ	
3.1 Ορισμός βιομάζας.....	28
3.2 Βιομάζα ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.....	29
3.3 Τροφοδοσίες βιομάζας.....	30
3.4 Πλεονεκτήματα της αεριοποίησης βιομάζας.....	31
4. ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ	
4.1 Εισαγωγή στην αεριοποίηση βιομάζας.....	33
4.2 Άμεση και έμμεση αεριοποίηση.....	33
4.3 Αντιδράσεις αεριοποίησης.....	34
4.4 Τύποι αντιδραστήρων αεριοποίησης.....	35
4.5 Διεργασίες αεριοποίησης.....	37
4.5.1 Αεριοποίηση με ροή αερίου ρεύματος προς τα πάνω (Updraft Gasification).....	37
4.5.2 Αεριοποίηση με ροή αερίου ρεύματος προς τα κάτω (Downdraft Gasification).....	38
4.5.3 Αεριοποίηση σε ρευστοποιημένη κλίνη φυσαλίδας (Bubbling Fluidized – Bed).....	40
4.5.4 Αεριοποίηση σε ρευστοποιημένη κλίνη κυκλοφορίας	

(Circulating Fluidized – Bed).....	41
4.5.5 Αεριοποίηση ροής με παράσυρση (entrained flow – EF).....	42
4.5.6 Έμμεση αεριοποίηση – Αεριοποίηση δίδυμης κλίνης (Twin – Bed Gasification).....	45
4.6 Ζώνες της διεργασίας της αεριοποίησης.....	50
4.6.1 Οι τέσσερις διεργασίες που διεξάγονται σ' έναν αεριοποιητή κατά την αεριοποίηση της βιομάζας.....	50
4.6.2 Περιγραφή της διεργασίας της αεριοποίησης σ' έναν αεριοποιητή με ροή αερίου ρεύματος προς τα πάνω.....	52
4.7 Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας της αεριοποίησης στις ιδιότητες του παραγόμενου προϊόντος.....	54
4.7.1 Ρυθμός ροής, τύπος και ιδιότητες της βιομάζας.....	54
4.7.2 Ρυθμός ροής αέρα (λόγος ισοδυναμίας – equivalence ratio, ER ή επιφανειακή ταχύτητα – superficial velocity, SV).....	55
4.7.3 Ρυθμός ροής υδρατμού (λόγος υδρατμού προς βιομάζα, S/B).....	56
4.7.4 Θερμοκρασιακό προφίλ της αεριοποίησης.....	57
4.8 Συνδυασμένη αεριοποίηση λιθάνθρακα και βιομάζας (Co – Gasification).....	58
5. ΑΕΡΙΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ	
5.1 Αέριο προϊόν και αέριο σύνθεσης.....	61
5.2 Απαιτήσεις αγοράς σε αέριο.....	62
5.3 Παραγωγή αερίου προϊόντος μέσω διεργασίας αεριοποίησης.....	65
5.4 Παραγωγή αερίου σύνθεσης μέσω διεργασίας αεριοποίησης.....	65
6. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΑΕΡΙΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ	
6.1 Εφαρμογές του αερίου προϊόντος.....	67
6.1.1 Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.....	67
6.1.1.1 Συνδυασμένη καύση (Cofiring).....	67
6.1.1.2 Συνδυασμένη παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας (Combined heat and power, CHP).....	67
6.1.1.3 Ολοκληρωμένη αεριοποίηση συνδυασμένου κύκλου (Integrated	

Gasification Combined Cycle, IGCC).....	68
6.1.1.4 Κυψέλες καυσίμου (Fuel cells).....	69
6.1.2 Συνθετικό φυσικό αέριο (Synthetic Natural Gas, SNG).....	70
6.2 Εφαρμογές του αερίου σύνθεσης.....	71
6.2.1 Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.....	72
6.2.2 Καύσιμα για τις μεταφορές (Transportation fuels).....	73
6.2.2.1 Σύνθεση Fischer – Tropsch.....	73
6.2.2.2 Παραγωγή μεθανόλης.....	75
6.2.3 Σύνθεση χημικών.....	76
6.2.3.1 Αμμωνία για την παραγωγή λιπασμάτων.....	76
6.2.3.2 Υδροφορμυλίωση ολεφινών.....	77
6.2.3.3 Παραγωγή υδρογόνου.....	78
6.2.3.4 Συνθετικό φυσικό αέριο.....	79
6.2.3.5 Παραγωγή αλκοολών.....	79
6.2.3.6 Παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα.....	80
6.2.3.7 Παραγωγή ολεφινών και αρωματικών υδρογονανθράκων.....	81
7. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΕΜΜΕΣΗΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ	
ΒΙΟΜΑΖΑΣ	
7.1 Προσομοίωση της διεργασίας στο λογισμικό Aspen Plus Version 7.1.....	82
7.1.1 Τροφοδοσία βιομάζας της διεργασίας.....	85
7.1.2 Διαχείριση και ξήρανση της τροφοδοσίας.....	86
7.1.3 Αεριοποιητής βιομάζας.....	87
7.1.3.1 Προσομοίωση της αεριοποίησης στο λογισμικό Aspen.....	87
7.1.3.2 Χρήση εμπειρικών σχέσεων (correlations) στην επίλυση των ισοζυγίων μάζας στον αεριοποιητή.....	89
7.1.3.3 Κώδικας Fortran του αεριοποιητή.....	91
7.1.4 Μονάδα καύσης κωκ.....	96
7.1.4.1 Προσομοίωση της διεργασίας καύσης του κωκ στο λογισμικό Aspen.....	96
7.1.4.2 Κώδικας Fortran της μονάδας καύσης.....	98
7.1.5 Αναμορφωτής αερίου σύνθεσης.....	102

7.1.5.1 Προσομοίωση της διεργασίας αναμόρφωσης του αερίου σύνθεσης στο λογισμικό Aspen.....	102
8. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	
8.1 Παράμετροι προσομοίωσης.....	105
8.2 Θερμική ολοκλήρωση της διεργασίας.....	105
8.3 Θερμοδυναμική θεώρηση της αεριοποίησης.....	108
8.4 Επίδραση της θερμοκρασίας αεριοποίησης στο παραγόμενο αέριο.....	110
8.5 Προσομοίωση της αεριοποίησης διαφορετικών τύπων βιομάζας.....	124
8.6 Σύγκριση θεωρητικών αποτελεσμάτων και πειραματικών δεδομένων.....	129
8.7 Σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοίωσης με άλλα μαθηματικά μοντέλα προσομοίωσης.....	133
8.8 Αξία αερίου – κόστος τροφοδοσίας βιομάζας.....	141
9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	143
10. ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ	147
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	
Παράρτημα Α. Κώδικας Fortran της προσομοίωσης	
A.1 Κώδικας Fortran GASIFY του αεριοποιητή.....	149
A.2 Κώδικας Fortran COMBUST της μονάδας καύσης.....	160
Παράρτημα Β. Μεταβλητές διασύνδεσης του κώδικα Fortran με το λογισμικό Aspen Plus V7.1	
B.1 Μεταβλητές διασύνδεσης του κώδικα Fortran GASIFY του αεριοποιητή με το λογισμικό Aspen.....	167
B.2 Μεταβλητές διασύνδεσης του κώδικα Fortran COMBUST της μονάδας καύσης με το λογισμικό Aspen.....	169
Παράρτημα Γ. Αρχείο εκτύπωσης αποτελεσμάτων του κώδικα Fortran	

Γ.1 Αρχείο εκτύπωσης αποτελεσμάτων του κώδικα Fortran GASIFY του αεριοποιητή.....	172
Γ.2 Αρχείο εκτύπωσης αποτελεσμάτων του κώδικα Fortran COMBUST της μονάδας καύσης.....	176
 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	 178

ΕΙΚΟΝΕΣ

Εικόνα 1. Διεργασία άμεσης αεριοποίησης.....	21
Εικόνα 2. Πόλη της Αγγλίας στα χρόνια της βιομηχανικής επανάστασης.....	23
Εικόνα 3. Άποψη της εγκατάστασης IGCC στο Nakoso της Ιαπωνίας.....	26
Εικόνα 4. Διεργασίες άμεσης και έμμεσης αεριοποίησης.....	34
Εικόνα 5. Βήματα στην αεριοποίηση.....	35
Εικόνα 6. Βασικοί τύποι αεριοποιητών.....	36
Εικόνα 7. Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης με ροή αερίου ρεύματος προς τα πάνω (fixed-bed updraft).....	38
Εικόνα 8. Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης με ροή αερίου ρεύματος προς τα κάτω (fixed-bed downdraft).....	39
Εικόνα 9. Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδας (bubbling fluidized-bed).....	41
Εικόνα 10. Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης κυκλοφορίας (circulating fluidized-bed).....	42
Εικόνα 11. Αντιδραστήρας αεριοποίησης ροής με παράσυρση (entrained flow).....	45
Εικόνα 12. Διεργασία της αεριοποίησης δίδυμης κλίνης.....	46
Εικόνα 13. Τύπος αεριοποίησης δίδυμης κλίνης.....	48
Εικόνα 14. Σημαντικότερες χημικές αντιδράσεις της διεργασίας της αεριοποίησης.....	51
Εικόνα 15. Οι τέσσερις διαφορετικές ζώνες της αεριοποίησης σ' έναν αεριοποιητή με ροή αερίου ρεύματος προς τα πάνω (updraft gasifier).....	53
Εικόνα 16. Διάφορες επιλογές λιθάνθρακα και βιομάζας στη διεργασία της συνδυασμένης αεριοποίησης για την παραγωγή ενέργειας.....	60
Εικόνα 17. Διαφορές μεταξύ αερίου σύνθεσης και αερίου προϊόντος και οι συνήθειες τους εφαρμογές.....	61
Εικόνα 18. Εφαρμογές του αερίου σύνθεσης σε παγκόσμια κλίμακα.....	63
Εικόνα 19. Προβλεπόμενες εφαρμογές του αερίου σύνθεσης σε παγκόσμια κλίμακα το 2040.....	64
Εικόνα 20. Άποψη των εγκαταστάσεων του Varnamo στη Σουηδία.....	69
Εικόνα 21. Διάγραμμα ροής της προσομοίωσης στο λογισμικό Aspen.....	85

ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1. Δυνητικές τροφοδοσίες βιομάζας στον αεριοποιητή	29
Πίνακας 2. Ταξινόμηση των τεσσάρων πρώτων τύπων αεριοποιητών.....	36
Πίνακας 3. Τυπικές συνθέσεις αερίου σύνθεσης της άμεσης αεριοποίησης ξυλώδους βιομάζας από ρευστοποιημένη κλίνη και κλίνη EF.....	43
Πίνακας 4. Σύνθεση αερίου προϊόντος από τρεις τεχνολογίες αεριοποίησης δίδυμης...	47
Πίνακας 5. Σημαντικά χαρακτηριστικά της διεργασίας παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου (SNG) μέσω διαφόρων τεχνολογιών αεριοποίησης σε δίδυμη κλίνη.....	47
Πίνακας 6. Χαρακτηριστικά διαφόρων τεχνολογιών αεριοποίησης.....	49
Πίνακας 7. Χαρακτηριστικά διαφόρων τεχνολογιών αεριοποίησης.....	50
Πίνακας 8. Επιθυμητά χαρακτηριστικά του αερίου σύνθεσης για διάφορες εφαρμογές.....	71
Πίνακας 9. Συνθήκες λειτουργίας για τις συνθέσεις Fischer-Tropsch.....	74
Πίνακας 10. Περιεκτικότητες διαφόρων αλκοολών.....	80
Πίνακας 11. Συμβατικές και μη ουσίες της προσομοίωσης.....	83
Πίνακας 12. Τρεις τύποι αναλύσεων για τις μη συμβατικές ουσίες.....	83
Πίνακας 13. Τελική ανάλυση της τροφοδοσίας υβριδίου λεύκας.....	85
Πίνακας 14. Προσεγγιστική ανάλυση της τροφοδοσίας υβριδίου λεύκας.....	86
Πίνακας 15. Ανάλυση θείου της τροφοδοσίας υβριδίου λεύκας.....	86
Πίνακας 16. Παράμετροι δευτεροβάθμιων εμπειρικών σχέσεων.....	90
Πίνακας 17. Χημικές αντιδράσεις στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης πίσσας.....	103
Πίνακας 18. Συστάσεις αερίου σύνθεσης τεσσάρων τεχνολογιών έμμεσης αεριοποίησης ξυλώδους τροφοδοσίας.....	129
Πίνακας 19. Συστάσεις αερίου σύνθεσης της προσομοίωσης.....	130
Πίνακας 20. Σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοίωσης με το μαθηματικό μοντέλο NREL.....	133

ΣΧΗΜΑΤΑ

Σχήμα 1. Απαίτηση και προσφορά θερμότητας των αντιδραστήρων αεριοποίησης, καύσης κωκ και αναμόρφωσης, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης.....	107
Σχήμα 2. Αθροιστική απαίτηση θερμικού φορτίου των αντιδραστήρων αεριοποίησης και αναμόρφωσης και προσφερόμενο θερμικό φορτίο από τη μονάδα καύσης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης.....	108
Σχήμα 3. Συγκεντρώσεις ισορροπίας.....	109
Σχήμα 4. Απόδοση ξηρού αερίου σύνθεσης της διεργασίας αεριοποίησης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης.....	111
Σχήμα 5. Απόδοση H ₂ και CO σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης.....	112
Σχήμα 6. Σύσταση αερίου σύνθεσης % κβ από τη διεργασία αεριοποίησης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης.....	113
Σχήμα 7. Σύσταση αερίου σύνθεσης % κο από τη διεργασία αεριοποίησης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης.....	114
Σχήμα 8. Μετατροπή άνθρακα κατά τη διεργασία της αεριοποίησης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης.....	115
Σχήμα 9. Λόγος υδρογόνου προς μονοξείδιο του άνθρακα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης.....	116
Σχήμα 10. Λόγος μονοξειδίου προς διοξείδιο του άνθρακα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης.....	117
Σχήμα 11. Απόδοση πίσσας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης.....	118
Σχήμα 12. Απόδοση πίσσας στο αναμορφωμένο αέριο σύνθεσης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης.....	118
Σχήμα 13. Απόδοση κωκ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης.....	119
Σχήμα 14. Σύσταση κωκ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης.....	120
Σχήμα 15. Άνθρακας στο κωκ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης και του ποσοστού του οξυγόνου της βιομάζας που παραμένει στο κωκ.....	121

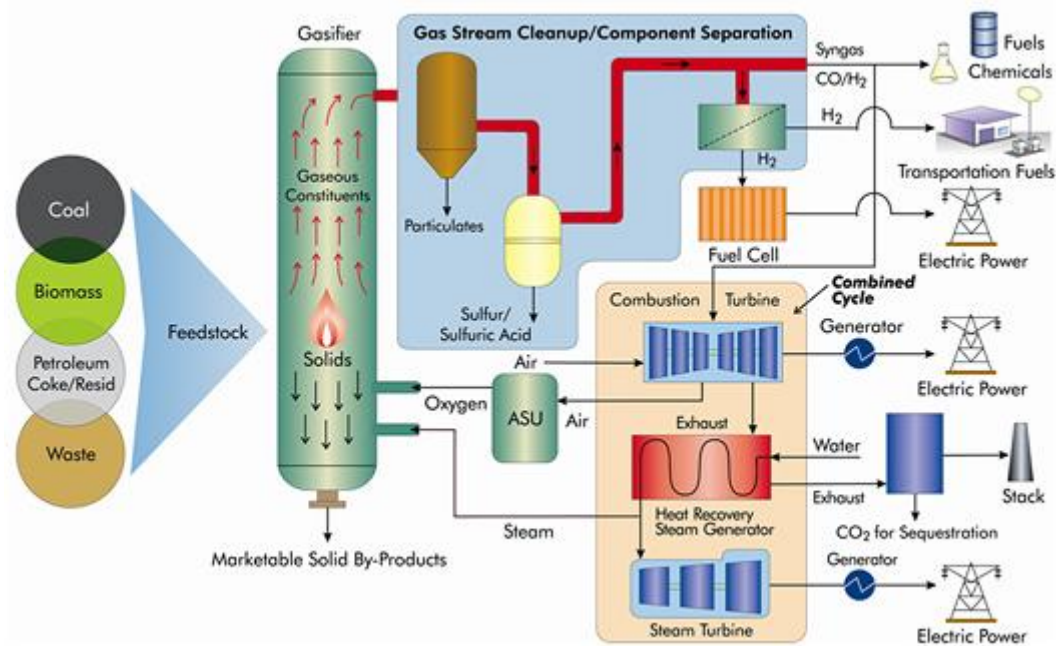
Σχήμα 16. Στοιχειακό οξυγόνο στο αέριο σύνθεσης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης.....	122
Σχήμα 17. Διάσπαση υδρατμού σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης και του ποσοστού του οξυγόνου της βιομάζας που παραμένει στο κωκ.....	123
Σχήμα 18. Στοιχειακό υδρογόνο στο αέριο σύνθεσης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης.....	124
Σχήμα 19. Απόδοση υδρογόνου για διαφορετικές τροφοδοσίες βιομάζας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης.....	126
Σχήμα 20. Σύσταση υδρογόνου για διαφορετικές τροφοδοσίες βιομάζας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης.....	127
Σχήμα 21. Απόδοση υδρογόνου σαν συνάρτηση του ποσοστού αζώτου και θείου της βιομάζας που παραμένει στο κωκ.....	129
Σχήμα 22. Συστάσεις υδρογόνου για διάφορες τεχνολογίες.....	131
Σχήμα 23. Συστάσεις μονοξειδίου του άνθρακα για διάφορες τεχνολογίες.....	132
Σχήμα 24. Λόγος υδρογόνου προς μονοξείδιο του άνθρακα για διάφορες τεχνολογίες.....	133
Σχήμα 25. Απόδοση υδρογόνου προσομοίωσης και μοντέλου Shen et al.....	134
Σχήμα 26. Σύσταση υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα προσομοίωσης και μοντέλου Shen et al.....	136
Σχήμα 27. Σύσταση υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα προσομοίωσης και μοντέλου Schuster et al.....	138
Σχήμα 28. Σύσταση μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα προσομοίωσης και μοντέλου Schuster et al.....	139
Σχήμα 29. Σύσταση υδρογόνου αερίου σύνθεσης προσομοίωσης, μοντέλου Nikoo et al. και πειραματικών δεδομένων Lv et al.....	140
Σχήμα 30. Μετατροπή άνθρακα βιομάζας προσομοίωσης, μοντέλου Nikoo et al. και πειραματικών δεδομένων Lv et al.....	141
Σχήμα 31. Κέρδος από την πώληση του αναμορφωμένου αερίου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης.....	142

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στα πλαίσια της ολοένα και μεγαλύτερης ενεργειακής αυτονομίας των χωρών, της απεξάρτησης από τα εισαγόμενα ορυκτά καύσιμα και της αειφόρου ανάπτυξης παρατηρείται μια στροφή προς τις ανανεώσιμες μορφές ενέργειας όπως η ενέργεια που προέρχεται από την επεξεργασία της βιομάζας, η ηλιακή και η αιολική ενέργεια, η γεωθερμία, καθώς και η ενέργεια που προέρχεται από τις υδατοπτώσεις, τα θαλάσσια κύματα και ρεύματα. Η βιομάζα είναι η μόνη ανανεώσιμη πηγή άνθρακα και περιλαμβάνει δασικά και γεωργικά υπολείμματα, καλλιέργειες δέντρων και ενεργειακών φυτών, καθώς και αστικά στερεά απόβλητα. Η θερμοχημική ή βιοχημική μετατροπή της βιομάζας χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, θερμότητας, καυσίμων και χημικών προϊόντων.

Η διεργασία της αεριοποίησης βιομάζας για την παραγωγή αερίου σύνθεσης γνωρίζει αξιοσημείωτη ανάπτυξη. Πολλές τεχνολογίες αεριοποίησης εφαρμόζονται, αναλόγως του τύπου και της μαζικής ροής της τροφοδοσίας, του κόστους παραγωγής και του κέρδους που αποφέρει το αέριο προϊόν της διεργασίας καθώς και της ποιότητας που απαιτείται για τις διάφορες εφαρμογές του παραγόμενου αερίου σύνθεσης, όπως της παραγωγής ενέργειας, καυσίμων και χημικών προϊόντων. Οι διαφορές μεταξύ των τεχνολογιών αεριοποίησης αφορούν τον τύπο του αντιδραστήρα, τις συνθήκες λειτουργίας του, το μέσο οξείδωσης και ρευστοποίησης της κλίνης και τον τρόπο προσφοράς της απαιτούμενης ενέργειας, άμεσα ή έμμεσα, για τη διεξαγωγή των ενδόθερμων αντιδράσεων της αεριοποίησης.

Στην Εικόνα 1 που ακολουθεί παρουσιάζονται σχηματικά, μια διεργασία άμεσης αεριοποίησης με μίγμα οξυγόνου-υδρατμού ως οξειδωτικό μέσο και μέσο ρευστοποίησης της κλίνης, οι πιθανοί τύποι τροφοδοσίας της διεργασίας, η επεξεργασία που υφίσταται το παραγόμενο αέριο καθώς και οι εφαρμογές του.



Εικόνα 1. Διεργασία άμεσης αεριοποίησης

Στην εργασία αυτή προσομοιώνεται με τη βοήθεια ενός μαθηματικού μοντέλου μια διεργασία έμμεσης αεριοποίησης βιομάζας υβριδίου λεύκας για την παραγωγή αερίου σύνθεσης. Ο συντροφοδοτούμενος υδρατμός αποτελεί το μέσο ρευστοποίησης της κλίνης, ενώ παράλληλα συμμετέχει και στις χημικές αντιδράσεις αεριοποίησης. Η απαιτούμενη ενέργεια για τη διεξαγωγή των ενδόθερων χημικών αντιδράσεων της αεριοποίησης προέρχεται από την καύση του στερεού υπολείμματος, του κωκ, της διεργασίας αεριοποίησης στη μονάδα καύσης. Η μεταφορά της θερμότητας μεταξύ της μονάδας καύσης και του αεριοποιητή μπορεί να επιτευχθεί με την ανακυκλοφορία ενός στερεού μέσου μεταφοράς θερμότητας, για παράδειγμα με συνθετική ολιβίνη. Η διεργασία αυτή περιλαμβάνει επίσης έναν καταλυτικό αντιδραστήρα αναμόρφωσης του αερίου που παράγεται κατά την αεριοποίηση της βιομάζας.

2. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΤΗΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ

Η αεριοποίηση έχει αναπτυχθεί από μια διεργασία μετατροπής λιθάνθρακα σε φωταέριο (town gas) για βιομηχανικό φωτισμό σε μια προηγμένη τεχνολογία για την παραγωγή μεγάλης ποικιλίας προϊόντων και καυσίμων που βασίζονται στον άνθρακα, του παρόντος και του μέλλοντος. Το φωταέριο έχει θερμογόνο δύναμη μεταξύ 18 – 21 MJ m⁻³ [1].

Η πρώτη εμπορική χρήση της αεριοποίησης έλαβε χώρα τον 19^ο αιώνα και αφορούσε στην παραγωγή θερμότητας που εξυπηρετούσε την βιομηχανία και την οικιακή θέρμανση και το φωτισμό. Καθώς η χρήση των υποδομών και του δικτύου διανομής ηλεκτρισμού και φυσικού αερίου αναπτύχθηκε, η χρήση του φωταερίου μειώθηκε και η ανάπτυξη της τεχνολογίας της αεριοποίησης σταμάτησε. Ωστόσο, η ιστορία έχει δείξει ότι πολλές φορές υπάρχει επιστροφή, ανάπτυξη και καινοτομία σε παλαιότερες και παραμελημένες τεχνολογίες, όταν η πρόσβαση στο φυσικό αέριο, το πετρέλαιο και στα προϊόντα τους περιορίζεται για διαφόρους λόγους.

Σήμερα, κάτω από ολοένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς περιορισμούς, η τεχνολογία της αεριοποίησης αναγεννάται και αναπτύσσεται ως μέσο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, συνθετικού φυσικού αερίου, υγρών/αερίων καυσίμων και χημικών προϊόντων που προέρχονται από λιθάνθρακα, βιομάζα ή άλλα ανθρακούχα υλικά.

2.1 Ανακάλυψη και πρώτοι πειραματισμοί [2]

Το 1609 ο Jan Baptista Van Helmont, ένας βέλγος χημικός και φυσικός, ανακάλυψε ότι μπορεί να παραχθεί αέριο από τη θέρμανση ξύλου ή λιθάνθρακα.

Μετά την ανακάλυψη αυτή, αρκετοί βοήθησαν στην ανάπτυξη και τη βελτίωση της διεργασίας της αεριοποίησης:

Το 1669 ο Thomas Shirley εκτελεί διάφορα πειράματα με «ανθρακούχο υδρογόνο».

Στα τέλη του 17^{ου} αιώνα, ο John Clayton πειραματίζεται με διατάξεις διαχωρισμού του αερίου που παράγεται από λιθάνθρακα.

Το 1788 ο Robert Gardner γίνεται ο πρώτος που αποκτά δίπλωμα ευρεσιτεχνίας που αφορά τη διεργασία της αεριοποίησης.

Το 1791 ο John Barber λαμβάνει το πρώτο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας στο οποίο χρησιμοποιήθηκε αέριο προϊόν για να κινήσει μια μηχανή εσωτερικής καύσης, η οποία περιλάμβανε όλα τα σημαντικά χαρακτηριστικά ενός επιτυχημένου αεριοστροβίλου.

Το 1798 για πρώτη φορά συλλαμβάνεται η ιδέα αεριοποίησης βιομάζας, όταν ο Philippe Lebon δοκιμάζει να αεριοποιήσει ξύλο.

2.2 Σημαντικά ορόσημα για την αεριοποίηση την περίοδο της βιομηχανικής επανάστασης μέχρι και τον 1^ο παγκόσμιο πόλεμο

Το 1792 ο σκωτσέζος μηχανικός William Murdoch πρώτος συνέλαβε την εμπορική δυνατότητα που προσέφερε η θέρμανση λιθάνθρακα απουσία αέρα, η πυρόλυση, για την παραγωγή αερίου. Ο Murdoch χρησιμοποίησε αυτό το αέριο για να παρέχει φωτισμό στο σπίτι του, καθώς βελτιώνει τις μεθόδους που εφήρμοζε. Συνεργάστηκε με τους υπαλλήλους του, Matthew Boulton και τον μετέπειτα διάσημο κατασκευαστή ατμομηχανών James Watt, ανέπτυξαν και εκμεταλλεύτηκαν εμπορικά συστήματα βιομηχανικού φωτισμού στην Αγγλία στο τέλος του 18^{ου} αιώνα.

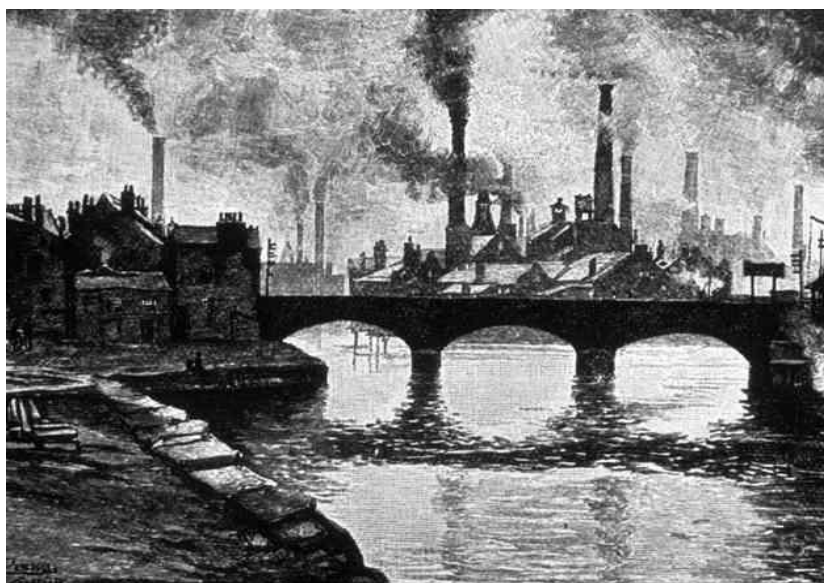
Το 1807 το φωταέριο πρωτοχρησιμοποιείται για τον φωτισμό των δρόμων του Λονδίνου και μέχρι το 1816 το μεγαλύτερο μέρος ήδη φωταγωγείται.

Το 1804 δόθηκε για πρώτη φορά δίπλωμα ευρεσιτεχνίας στον Friedrich Winzer για φωτισμό από αέριο προερχόμενο από λιθάνθρακα. Η εταιρεία London and Westminster Gas Light & Coke φωταγωγήσε τη γέφυρα του Westminster το βράδυ της παραμονής πρωτοχρονιάς του 1813 χρησιμοποιώντας φωταέριο μέσω ξύλινων αγωγών.

Η εταιρεία Baltimore Gas Company έγινε η πρώτη εταιρεία φωταερίου στις ΗΠΑ το 1816, παρέχοντας φωταέριο για το φωτισμό των δρόμων της Βαλτιμόρης.

Μετά την εισαγωγή του φωταερίου στη Βαλτιμόρη, ο φωτισμός των δρόμων με τη χρήση του εξαπλώθηκε σε όλες τις πόλεις των ανατολικών πολιτειών των ΗΠΑ συμπεριλαμβάνοντας της Βοστώνη το 1821, της Νέας Υόρκης το 1823 και της Φιλαδέλφειας το 1841 [2].

Την εποχή της βιομηχανικής επανάστασης και στις δυτικές χώρες, σχεδόν κάθε μεγάλη αστική περιοχή είχε το δικό της εργοστάσιο μετατροπής του λιθάνθρακα σε φωταέριο για την παροχή καυσίμου για το φωτισμό, τη θέρμανση και το μαγείρεμα, Εικόνα 2.



Εικόνα 2. Πόλη της Αγγλίας στα χρόνια της βιομηχανικής επανάστασης

Η αεριοποίηση συνέχιζε να παίζει ένα σημαντικό ρόλο ως μια τεχνολογία ενεργειακού εφοδιασμού μέχρι που η πρόοδος στον ασφαλέστερο ηλεκτρικό φωτισμό, που συντελέστηκε κυρίως από τον Nicolas Tesla και τον Thomas Edison στη δεκαετία του 1880, ώθησε το φωταέριο έξω από τον πυρήνα της αγοράς φωτισμού και θέρμανσης.

Η αύξηση των πηγών φυσικού αερίου και η βελτίωση των αντίστοιχων υποδομών στις αρχές του 20^{ου} αιώνα παρείχε μια χαμηλού κόστους εναλλακτική επιλογή για εφαρμογές σχετικές με τη θέρμανση και το μαγείρεμα, περιορίζοντας τη χρήση της αεριοποίησης σε τομείς που δεν είχαν πρόσβαση στο φυσικό αέριο.

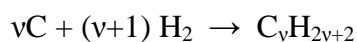
Πριν από το δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο μόνο στις ΗΠΑ λειτουργούσαν περίπου 20.000 αεριοποιητές [2].

2.3 Αεριοποίηση και ανάπτυξη υγρών καυσίμων για τις μεταφορές πριν και κατά τη διάρκεια του 2^{ου} παγκοσμίου πολέμου

Το επόμενο σημαντικό βήμα στην ανάπτυξη της αεριοποίησης έγινε στη Γερμανία τα χρόνια πριν το δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο, όταν αναπτύχθηκαν οι διεργασίες για την παραγωγή υγρών καυσίμων από αέριο σύνθεσης που έχει προκύψει από αεριοποίηση.

Τη δεκαετία του 1920, η Γερμανία είχε συνειδητοποιήσει την εξάρτησή της από το εισαγόμενο πετρέλαιο, ως αποτέλεσμα των αποκλεισμών που είχε υποστεί (εμπάργκο) λόγω του 1^{ου} παγκοσμίου πολέμου. Επιπλέον, ο πόλεμος είχε εξαντλήσει και κάθε οικονομική δυνατότητα της Γερμανίας να αγοράζει ξένο πετρέλαιο. Εν μέσω φημών παγκόσμιας εμβέλειας ότι τα αποθέματα πετρελαίου σύντομα θα εξαντληθούν, η Γερμανία αποφάσισε να αναπτύξει τις μεθόδους εκείνες που θα της επέτρεπαν να παράγει υγρά καύσιμα εκμεταλλευόμενη τα πλούσια αποθέματα λιθάνθρακα που είχε.

Κατά τη διάρκεια των ετών 1910 με 1925, ο γερμανός χημικός Friedrich Bergius ανέπτυξε μια διεργασία υδρογόνωσης ή υγροποίησης του λιθάνθρακα σε υψηλή πίεση 200 – 700 bar και θερμοκρασία 400°C – 500°C, γνωστή και ως διεργασία του Bergius, για να παράγει υγρά καύσιμα από τη μετατροπή του λιθάνθρακα:



Οι γερμανοί επιστήμονες Franz Fischer και Hans Tropsch ανέπτυξαν μια δεύτερη διεργασία υδρογόνωσης ή υγροποίησης του λιθάνθρακα, η οποία ονομάζεται και διεργασία Fischer-Tropsch, μέσω της οποίας αέριο σύνθεσης που έχει παραχθεί από την αεριοποίηση του λιθάνθρακα μετατρέπεται τελικά σε υγρά καύσιμα. Μέχρι το τέλος του δευτέρου παγκοσμίου πολέμου το 1945, στη Γερμανία έχουν ήδη κατασκευαστεί 12 μονάδες υδρογόνωσης λιθάνθρακα και 9 μονάδες Fischer – Tropsch [3].

2.4 Πορεία της αεριοποίησης μετά το 2^ο παγκόσμιο πόλεμο μέχρι και σήμερα

Τα χρόνια που ακολούθησαν το δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο, πολλές χώρες είχαν πρόσβαση σε μεγάλες προμήθειες βενζίνης και ντίζελ χαμηλού κόστους, που είχε ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση του ρόλου της αεριοποίησης ως μέσου παραγωγής ενέργειας. Ωστόσο, η πολιτική και γεωγραφική απομόνωση της Νοτίου Αφρικής οδήγησε στην ανάπτυξη μιας μεγάλης βιομηχανίας λιθάνθρακα σε υγρά καύσιμα (coal-to-liquid fuels) στη χώρα. Το 1950 η κυβέρνηση της Νοτίου Αφρικής χρηματοδότησε την κατασκευή βιομηχανικής εγκατάστασης αεριοποίησης, την SASOL I, η οποία χρησιμοποιούσε αμερικανικές και γερμανικές διεργασίες για την παραγωγή καυσίμου ντίζελ, βενζίνης μέσου αριθμού οκτανίου, υγραερίου και ποικιλίας χημικών, την οποία ανέλαβε η SASOL (South African Coal, Oil and Gas Corporation Limited). Μετά από λειτουργικές βελτιώσεις για την αύξηση της αποδοτικότητας και της οικονομίας της εγκατάστασης, αναπτύχθηκαν παράλληλα και διεργασίες για την παραγωγή συνθετικών ελαστικών, λιπασμάτων και άλλων δευτερευόντων χημικών.

Η Νότια Αφρική συνέχισε να επεκτείνει τις εγκαταστάσεις αεριοποίησης με την κατασκευή της SASOL II το 1980 και της SASOL III το 1982, ως αποτέλεσμα της πετρελαϊκής κρίσης που απειλούσε να μειώσει τις προμήθειες της χώρας σε πετρέλαιο από τη Μέση Ανατολή [2].

Στις ΗΠΑ, το ενδιαφέρον για την αεριοποίηση ανανεώθηκε τη δεκαετία του 1970, λόγω των ελλείψεων σε φυσικό αέριο και της μειωμένης πρόσβασης σε πετρέλαιο που προκλήθηκε από το αραβικό εμπάργκο πετρελαίου το 1973 και το 1979. Αποτέλεσμα αυτών ήταν η κυβέρνηση των ΗΠΑ να χρηματοδοτήσει την έρευνα στις τεχνολογίες αεριοποίησης για την παραγωγή ενέργειας και υγρών καυσίμων. Το 1983 η εταιρεία Eastman Chemicals εγκαινίασε μια πρώτη στο είδος της εμπορική βιομηχανική εγκατάσταση αεριοποίησης λιθάνθρακα που παρήγαγε χημικά. Το 1984 ξεκίνησε η λειτουργία της πρώτης βιομηχανικής εγκατάστασης ολοκληρωμένης αεριοποίησης συνδυασμένου κύκλου (IGCC) κοντά στο Barstow της California, η οποία παρήγαγε ηλεκτρική ενέργεια μέσω της αεριοποίησης λιθάνθρακα [2]. Το 1984 επίσης, μια κοινοπραξία εταιρειών παραγωγής ενέργειας κατασκεύασε μια μεγάλη βιομηχανική εγκατάσταση, η οποία παρήγαγε συνθετικό φυσικό αέριο από λιγνίτη. Ωστόσο, η κατάρρευση των τιμών του πετρελαίου παγκοσμίως στα μέσα της δεκαετίας του 1980 απομάκρυνε την προσοχή από την αεριοποίηση μιας και φθηνότερες προμήθειες πετρελαίου ήταν και πάλι διαθέσιμες [4].

Τη δεκαετία του 1990 με τις τιμές του πετρελαίου και πάλι σε άνοδο, η αυξανόμενη αστάθεια στη Μέση Ανατολή και η αυξανόμενη συνειδητοποίηση και το ενδιαφέρον για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της παραγωγής ενέργειας, η Ευρώπη και οι ΗΠΑ υποστηρίζουν «καθαρότερες» και εναλλακτικές τεχνολογίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Έτσι, αναβιώνει και αναπτύσσεται η τεχνολογία της αεριοποίησης προκειμένου να ικανοποιήσει τις σύγχρονες επιταγές για καθαρότερη παραγωγή ενέργειας και να συμμετάσχει μιας προσπάθειας για απεξάρτηση από τα εισαγόμενα ορυκτά καύσιμα και την ενεργειακή αυτονομία. Την περίοδο αυτή γνωρίζει μεγάλη αποδοχή και βιομηχανική εφαρμογή η τεχνολογία της ολοκληρωμένης αεριοποίησης

συνδυασμένου κύκλου (IGCC). Στις αρχές του 1990, η εταιρεία Texaco κατασκευάζει κοντά στο Mulberry της Florida ένα σταθμό παραγωγής ενέργειας IGCC. Το 1994 βασισμένη σε τεχνολογία της Shell κατασκευάζεται μια εγκατάσταση IGCC στο Buggenum της Ολλανδίας. Τέλος, το 1995 με τεχνολογία που αναπτύχθηκε από την εταιρεία Dow Chemical κατασκευάζεται βιομηχανική εγκατάσταση IGCC κοντά στο Terre Haute της Indiana των ΗΠΑ.

Ακολουθώντας την επιτυχημένη πορεία των βιομηχανιών της δεκαετίας του 1990, ολοένα και περισσότερες βιομηχανικές εγκαταστάσεις κατασκευάζονται σε παγκόσμια κλίμακα για την παραγωγή χημικών, συνθετικού φυσικού αερίου, υδρογόνου και υγρών καυσίμων. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η βιομηχανική εγκατάσταση IGCC στο Nakoso της Ιαπωνίας δυναμικότητας 250 MW, με τροφοδοσία λιθάνθρακα 1.700 t day^{-1} που ξεκίνησε τη λειτουργία της το 2007, Εικόνα 3. Περιλαμβάνει αεριοποιητή ροής με παράσυρση (entrained flow) δύο σταδίων, με εμφύσηση αέρα και ξηρής τροφοδοσίας [5].



Εικόνα 3. Άποψη της εγκατάστασης IGCC στο Nakoso της Ιαπωνίας

Η προσπάθεια για επιστροφή σε φιλικότερες περιβαλλοντικά τεχνολογίες, η ανάγκη για απεξάρτηση από τις εισαγωγές πετρελαίου και φυσικού αερίου, καθώς και η διάθεση για ενεργειακή αυτονομία συνεχίζει να αποτελεί σημαντικό ζήτημα της εποχής μας. Έτσι, η στροφή σε εναλλακτικές και ανανεώσιμες μορφές ενέργειας μπορεί να δώσει κάποιες λύσεις στις ενεργειακές απαιτήσεις των πληθυσμών.

Η στροφή προς την κατεύθυνση αεριοποίησης βιομάζας ή και συνδυασμένης αεριοποίησης λιθάνθρακα – βιομάζας μπορεί να καλύψει ενεργειακές ανάγκες και να παρέχει χρήσιμα προϊόντα, ενώ παράλληλα μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερη

ενεργειακή αυτονομία και σε μείωση της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος λόγω της ανανεώσιμης φύσης της βιομάζας.

3. BIOMAZA

3.1 Ορισμός βιομάζας

Βιομάζα είναι ένας ευρύς όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει κάθε υλικό οργανικής προέλευσης από φυτική ή ζωική ύλη. Η οργανική αυτή ύλη περιλαμβάνει ξύλο, ξυλώδη φυτά, γρασίδια, δασικά, αγροτικά και κτηνοτροφικά υπολείμματα, οργανικά συστατικά αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων. Από τη βιομάζα εξαιρούνται οργανικά υλικά τα οποία έχουν μετατραπεί μέσω γεωλογικών διεργασιών σε ορυκτά καύσιμα όπως λιθάνθρακας, πετρέλαιο και φυσικό αέριο.

Η βιομάζα μπορεί να ελαττώσει την εξάρτηση από την εισαγωγή ξένου πετρελαίου μέσω της παραγωγής βιοκαυσίμων και να δώσει ώθηση σε αγροτικές και δασικές βιομηχανίες μέσω της μετατροπής αποβλήτων χαμηλού κόστους σε καύσιμα υψηλής αξίας, χημικά προϊόντα και ηλεκτρική ενέργεια.

Η χημική σύσταση της βιομάζας ποικίλει ουσιαστικά λόγω του ευρέως φάσματος των συστατικών που περιέχει. Παρά ταύτα τα κύρια συστατικά της είναι οι υδατάνθρακες ή σάκχαρα, η λιγνίνη, τα άκαυστα και η υγρασία. Η βιομάζα στη φυσική της κατάσταση είναι ιδιαίτερος μη ομοιογενής και έχει θερμογόνο δύναμη μικρότερη από αυτή του λιθάνθρακα. Ο μη ομοιογενής χαρακτήρας των περισσότερων πηγών βιομάζας, όπως για παράδειγμα: φλοιός καλαμποκιού (cornhusks), χόρτο ενεργειακής καλλιέργειας (switchgrass), άχυρο κα, δημιουργεί δυσκολίες στη διατήρηση σταθερού ρυθμού τροφοδοσίας στις μονάδες αεριοποίησης. Η υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο και υγρασία έχει ως αποτέλεσμα τη χαμηλή θερμογόνο δύναμη για το παραγόμενο αέριο σύνθεσης, τυπικά $< 2,5 \text{ MJ m}^{-3}$ (67 Btu ft^{-3}). Αυτό θέτει πρόβλημα για τη μονάδα καύσης, που έπεται του αεριοποιητή, η οποία τυπικά σχεδιάζεται για καύσιμο μέσης ή υψηλής θερμογόνου δύναμης.

Η χρήση της βιομάζας σε αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων μπορεί να ελαττώσει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Η καύση της βιομάζας όντως εκλύει διοξείδιο του άνθρακα: ωστόσο η ίδια ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα επαναδεσμεύεται στην ανάπτυξη νέας βιομάζας μέσω της φωτοσύνθεσης. Έτσι από τη στιγμή που δεν απελευθερώνεται διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια παραγωγής της βιομάζας (ανάπτυξη, συγκομιδή και επεξεργασία) τελικά η συνολική επιβάρυνση της ατμόσφαιρας με διοξείδιο του άνθρακα είναι μηδενική. Επίσης, εάν βιομάζα αφηθεί να αποσυντεθεί φυσικά ή οξειδωθεί στον ανοικτό αέρα, ένα μεγάλο τμήμα του άνθρακα που περιέχεται σ' αυτήν μετατρέπεται σε μεθάνιο. Το ποσοστό του άνθρακα της βιομάζας που μετατρέπεται σε μεθάνιο είναι 50% στην περίπτωση σήψης της και 5% με 10% στην περίπτωση οξείδωσής της στον ανοικτό αέρα. Αυτές οι διεργασίες είναι πιο επιβαρυντικές, όσον αφορά την εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου, σε σχέση με τη διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας, κατά την οποία ένα σχετικά μεγάλο ποσοστό του άνθρακα της βιομάζας μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα και μικρότερο ποσοστό σε μεθάνιο, το οποίο αποτελεί μια πολύ πιο επιβαρυντική εκπομπή αερίου του θερμοκηπίου [2].

Ο Πίνακας 1 που ακολουθεί παρουσιάζει μερικούς κοινούς τύπους βιομάζας και τους συγκρίνει με το λιθάνθρακα. Επίσης παρουσιάζει την τελική (ultimate analysis) και την προσεγγιστική ανάλυση (proximate analysis) μερικών δυνητικών τροφοδοσιών του αεριοποιητή [6].

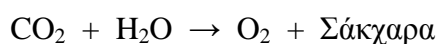
	Τελική ανάλυση (% κβ σε ξηρή βάση)						Προσεγγιστική Ανάλυση (% κβ σε ξηρή βάση)			
	C	H	N	O	S	Τέφρα	Υγρασία	Πτητικά	Σταθερή μορφή άνθρακα	HHV (MJ kg ⁻¹)
Γεωργικά Υπολείμματα										
Πριονίδια	50	6,3	0,8	43	0,03	0,03	7,8	74	25,5	19,3
Ζαχαροκάλαμο	48	6	-	42	-	4	1	80	15	17
Καλαμπόκι	49	5,4	0,4	44,6	-	1	5,8	76,5	15	17
Μικρού κύκλου ζωής δασικές καλλιέργειες										
Οξιά	50,4	7,2	0,3	41	0	1	19	85	14	18,4
Καλλιέργειες ενεργειακών φυτών										
Ενεργειακό χόρτο (Switchgrass)	43	5,6	0,5	46	0,1	4,5	8,4	73	13,5	15,4
Άχυρο	43,5	4,2	0,6	40,3	0,2	10,1	7,6	68,8	13,5	17
Μίσχανθος	49	4,6	0,4	46	0,1	1,9	7,9	79	11,5	12
Αστικά στερεά απόβλητα										
Ξηρά αστικά λύματα υπονόμων	20,5	3,2	2,3	17,5	0,6	56	4,7	41,6	2,3	8
Λιθάνθρακες										
Υποασφαλτούχοι (Subbituminous)	67,8	4,7	0,9	17,2	0,6	8,7	31	43,6	47,7	24,6
Ασφαλτούχοι (Bituminous)	61,5	4,2	1,2	6,0	5,1	21,9	8,7	36,1	42	27

οι συστάσεις είναι προσεγγιστικές και μπορεί να μην αθροίζουν ακριβώς 100%

Πίνακας 1. Δυνητικές τροφοδοσίες βιομάζας στον αεριοποιητή [4]

3.2 Βιομάζα ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας

Εξ' ορισμού η βιομάζα είναι ανανεώσιμο υλικό. Κατά την ανάπτυξη των φυτών το διοξείδιο του άνθρακα απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα και δεσμεύεται από τη βιομάζα ως χημική ενέργεια. Η ατμόσφαιρα αποτελεί την πηγή άνθρακα και ο ήλιος την πηγή ενέργειας που χρησιμοποιούν τα φυτά προκειμένου να παράγουν σάκχαρα και πολλά άλλα οργανικά μόρια με τη διεργασία της φωτοσύνθεσης:



Ο κύκλος του διοξειδίου του άνθρακα κλείνει, όταν αυτό απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα κατά τη μετατροπή της βιομάζας μέσω της διεργασίας της αεριοποίησης και της χρήσης των παραγόμενων προϊόντων από τη διεργασία αυτή. Η ανανεώσιμη και ουδέτερη, όσον αφορά το διοξείδιο του άνθρακα, φύση της βιομάζας αποτελεί το βασικό κίνητρο της χρήσης αυτού του υλικού για την παραγωγή ενέργειας, π.χ. «πράσινη» ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα.

Η ίδια θεώρηση ισχύει για τη χρήση της βιομάζας στην παραγωγή καυσίμων και χημικών προϊόντων. Μέχρι σήμερα, σχεδόν όλα τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στις μεταφορές, τα περισσότερα υλικά και χημικά παράγονται από αργό πετρέλαιο ή φυσικό αέριο. Στο μέλλον, η μείωση των αποθεμάτων αυτών των ορυκτών υλών θα προκαλέσει αύξηση των τιμών τους. Ως εκ τούτου, ένα επιπλέον κίνητρο προκειμένου να διατηρηθούν τα ίδια επίπεδα παραγωγής, αποτελεί η αξιοποίηση μιας εναλλακτικής πηγής άνθρακα και η βιομάζα είναι η μόνη πηγή άνθρακα η οποία είναι ανανεώσιμη. Η βιομάζα μπορεί να γίνει η μελλοντική πρώτη ύλη για την παραγωγή καυσίμων για τις μεταφορές και για την παραγωγή χημικών προϊόντων.

3.3 Τροφοδοσίες Βιομάζας

Η βιομάζα που τροφοδοτείται στον αεριοποιητή μπορεί να περιλαμβάνει:

1) Δασικά προϊόντα

Το ξύλο αποτελεί ένα συχνά χρησιμοποιούμενο καύσιμο. Η προμήθεια ξύλου προέρχεται από τρεις βασικές πηγές: 1) υπολείμματα από βιομηχανίες υλοτομίας και χαρτιού, 2) δέντρα ή υπολείμματά τους, όπως κλαδιά, φύλλα, φλοιοί δέντρων, νεκρά, άρρωστα και ξεριζωμένα δέντρα, για τα οποία αρμόδιες δασικές υπηρεσίες αποφασίζουν πως μπορούν να απομακρυνθούν προκειμένου να βελτιωθεί η υγεία του δάσους και 3) καλλιέργειες δέντρων, υβριδίων πολλές φορές, που αποτελούν εναλλακτικές μορφές καυσίμων. Παραδείγματα τέτοιων καλλιεργειών είναι: υβριδίου λεύκας, οξιάς κα. Το υβρίδιο λεύκας, που αποτελεί και την τυπική τροφοδοσία της διεργασίας που προσομοιώνεται σ' αυτήν την εργασία, προκύπτει από το συνδυασμό, φυσικό ή τεχνητό, διαφόρων ποικιλιών λεύκας σ' ένα υβρίδιο. Το υβρίδιο λεύκας αναπτύσσεται πολύ γρήγορα, φτάνει σε μεγάλο ύψος, ενώ είναι επιρρεπές σε ασθένειες. Ο χρόνος ζωής του κυμαίνεται μεταξύ 30 και 50 χρόνων. Οι οικονομικότερες πηγές ξύλου είναι τα υπολείμματα δραστηριοτήτων κατασκευαστικών εταιριών, υπολείμματα ξύλων από χώρους υγειονομικής ταφής και μη τοξικά υπολείμματα ξύλου από δραστηριότητες κατεδάφισης έργων [7].

2) Γεωργικά υπολείμματα

Εναπομείναντα στελέχη γεωργικών φυτών, φύλλα, άχυρο, καλάμια από καλλιέργειες καλαμποκιών και άλλων φυτών, υπολείμματα από καλλιέργειες σιτηρών, αραβοσίτου, βαμβακιού, καπνού, ηλίανθου, ζαχαροκάλαμου κα. Ένα τμήμα αυτών των γεωργικών υπολειμμάτων αφήνεται στο χωράφι προκειμένου να αναπληρωθούν απαραίτητα συστατικά, όμως το υπόλοιπο μπορεί να αξιοποιηθεί μέσω της αεριοποίησης. Στα γεωργικά υπολείμματα συμπεριλαμβάνονται και τα υπολείμματα κτηνοτροφικών

μονάδων τα οποία επίσης μπορούν να αξιοποιηθούν μέσω της διεργασίας της αεριοποίησης.

3) Καλλιέργειες ενεργειακών φυτών

Αυτά τα φυτά αναπτύσσονται γρήγορα, με μικρές ανάγκες σε λίπασμα και πότισμα (αντοχή στη ξηρασία), είναι εύκολης συγκομιδής και έχουν τη δυνατότητα γενετικής επεξεργασίας. Συνήθη παραδείγματα τέτοιων φυτών αποτελούν: χόρτο ενεργειακής καλλιέργειας (switchgrass), σόργο (sorghum), μίσχανθος (miscanthus), κα. Μερικά από αυτά τα φυτά όχι μόνο μπορούν να αναπτυχθούν σε εδάφη μολυσμένα με απόβλητα νερά ή βαρέα μέταλλα, αλλά μπορούν επίσης να τα εξυγιάνουν. Ενεργειακές καλλιέργειες γρήγορης ανάπτυξης, π.χ. σκληρών ξύλων, είναι πολλά υποσχόμενες μιας και συγκεντρώνουν πολλά από τα χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν παραπάνω.

4) Αστικά στερεά απόβλητα (Municipal Solid Waste – MSW)

Τα τελευταία χρόνια η ποσότητα των αστικών στερεών αποβλήτων έχει αυξηθεί σημαντικά εγείροντας ερωτήματα σχετικά με μια βιώσιμη στρατηγική διάθεσης και διαχείρισής τους. Οι αποδόσεις των αστικών στερεών αποβλήτων πλησιάζουν τους 900 εκατομμύρια τόνους παγκοσμίως κάθε χρόνο. Πολλή ενέργεια και μεγάλα χρηματικά ποσά διατίθενται για τη μεταφορά, την επεξεργασία και την τελική απόθεση των αστικών στερεών αποβλήτων. Έτσι, η διάθεσή τους αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά και επείγοντα ζητήματα στην περιβαλλοντική διαχείριση παγκοσμίως, λόγω της μείωσης του διαθέσιμου χώρου απόθεσής τους και της αυξανόμενης ανησυχίας σχετικά με την ποιότητα του αστικού περιβάλλοντος διαβίωσης. Τα συστήματα διαχείρισής τους είναι: επαναχρησιμοποίηση/ανακύκλωση, βιολογική επεξεργασία όπως κομποστοποίηση και υγειονομική ταφή, και θερμική επεξεργασία όπως αποτέφρωση, πυρόλυση και αεριοποίηση [8].

3.4 Πλεονεκτήματα της αεριοποίησης βιομάζας

Υπάρχουν δύο μέθοδοι για τη μετατροπή της βιομάζας σε τελικά προϊόντα υψηλής αξίας: βιοχημική και θερμοχημική μετατροπή. Η βιοχημική μετατροπή περιλαμβάνει τη χρήση βιολογικών διεργασιών προκειμένου να μετατραπεί η βιομάζα σε βιοκαύσιμα, χημικά προϊόντα και ηλεκτρική ενέργεια. Στην περίπτωση παραγωγής αιθανόλης, ένζυμα και/ή χημικές διεργασίες χρησιμοποιούνται για να αποσπάσουν σάκχαρα από τη βιομάζα, τα οποία στη συνέχεια μπορούν να μετατραπούν σε αιθανόλη μέσω ζύμωσης. Η θερμοχημική μετατροπή, είτε αεριοποίηση με τη χρήση λιγότερου από το στοιχειομετρικά απαιτούμενο οξυγόνο ή πυρόλυση, αεριοποίηση βιομάζας απουσία οξυγόνου, σε συνθήκες θέρμανσης και πίεσης μετατρέπει τη βιομάζα σε υγρά καύσιμα, χημικά προϊόντα και ηλεκτρική ενέργεια. Η καύση αποτελεί μια επιλογή για τη μετατροπή βιομάζας σε ηλεκτρική ενέργεια. Ωστόσο, το παραγόμενο κατά την αεριοποίηση αέριο σύνθεσης είναι οικονομικότερο και πολύ ευκολότερο να καθαριστεί απ' ό,τι τα καυσαέρια που παράγονται κατά την καύση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η αεριοποίηση να έχει καλύτερες περιβαλλοντικές επιδόσεις, συμπεριλαμβανομένης μιας οικονομικότερης μεθόδου δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα. Επιπλέον το αέριο

σύνθεσης που παράγεται κατά την αεριοποίηση μπορεί να υποστεί επεξεργασία δίνοντας μια ποικιλία εμπορεύσιμων προϊόντων, εκεί που η καύση περιορίζεται στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω κύκλου ατμού.

Δύο από τα κύρια πλεονεκτήματα που έχει η αεριοποίηση σε σχέση με τις διεργασίες βιοχημικής μετατροπής είναι η ταχύτητα με την οποία το τελικό προϊόν παράγεται, λεπτά της ώρας για αεριοποίηση σε σχέση με ημέρες για τη βιοχημική μετατροπή και η δυνατότητα της αεριοποίησης στην εξαγωγή της ενέργειας που βρίσκεται αποθηκευμένη στη λιγνίνη, το δυσκολότερο να διασπαστεί δομικό τμήμα της βιομάζας. Οι μέθοδοι ζύμωσης είναι αναποτελεσματικές, προς το παρόν, στην εξαγωγή της ενέργειας που βρίσκεται αποθηκευμένη στη λιγνίνη [2]. Επιπλέον, αποδεικνύεται πως η αεριοποίηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων για υλικά που δεν μπορούν να υποστούν ζύμωση σε μια μονάδα βιοχημικής μετατροπής.

4. ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

4.1. Εισαγωγή στην αεριοποίηση βιομάζας

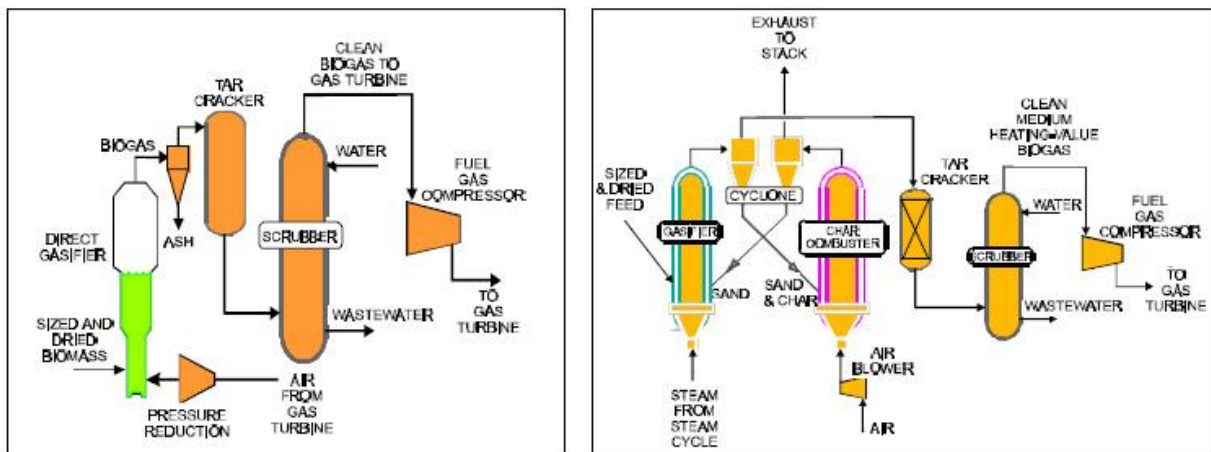
Η αεριοποίηση της βιομάζας είναι η μετατροπή μιας οργανικής προέλευσης ανθρακούχου τροφοδοσίας μέσω μερικής οξειδωσης σ' ένα αέριο προϊόν, το οποίο ονομάζεται αέριο σύνθεσης (synthesis gas ή syngas). Αυτό το αέριο προϊόν αποτελείται από άζωτο, στην περίπτωση άμεσης αεριοποίησης με αέρα, υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο και υδρατμό ενώ περιέχει επίσης μικρότερες ποσότητες ανώτερων υδρογονανθράκων (C_2+) όπως: C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_6H_6 , $C_{10}H_8$ κλπ. Οι χημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες, 750 K – 1.650 K και σε ατμοσφαιρική πίεση ή σε υψηλές πιέσεις μέχρι 33 bar (480 psia). Το οξειδωτικό μέσο, καθώς και το μέσο ρευστοποίησης της κλίνης που χρησιμοποιείται μπορεί να είναι αέρας, καθαρό οξυγόνο, υδρατμός ή μίγμα αυτών των αερίων. Οι αεριοποιητές που χρησιμοποιούν αέρα παράγουν ένα αέριο προϊόν το οποίο περιέχει μια σχετικά υψηλή συγκέντρωση αζώτου με μια χαμηλή θερμογόνο δύναμη μεταξύ 4 και 6 $MJ\ m^{-3}$ (107-161 Btu ft^{-3}). Οι αεριοποιητές που χρησιμοποιούν οξυγόνο ή εμπλουτισμένο αέρα, που προκύπτει με μερική απόρριψη αζώτου, ή υδρατμό παράγουν ένα αέριο προϊόν το οποίο περιέχει μια σχετικά υψηλή συγκέντρωση υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα με θερμογόνο δύναμη μεταξύ 10 και 20 $MJ\ m^{-3}$ (268-537 Btu ft^{-3}).

4.2 Άμεση και έμμεση αεριοποίηση

Η αεριοποίηση περιλαμβάνει την απομάκρυνση των πτητικών (devolatilization) και τη μετατροπή της βιομάζας σε ατμόσφαιρα υδρατμού και/ή οξυγόνου για την παραγωγή ενός αερίου μεσαίας θερμοδικής αξίας. Υπάρχουν δύο γενικές κατηγορίες αεριοποιητών. Μερικής οξειδωσης αεριοποιητές (POX, Partial Oxidation Gasifiers) άμεσης προσφοράς θερμότητας (directly-heated gasifiers) οι οποίοι χρησιμοποιούν την εξώθερμη αντίδραση μεταξύ οξυγόνου και οργανικών ενώσεων ώστε να παρέχουν την απαραίτητη θερμότητα για την απομάκρυνση των πτητικών της βιομάζας και τη μετατροπή του πλούσιου σε άνθρακα κωκ, που παράγεται κατά την αεριοποίηση. Στους αεριοποιητές μερικής οξειδωσης η θερμότητα που προωθεί τις διεργασίες της αεριοποίησης παράγεται εσωτερικά στον αεριοποιητή. Στη διεργασία της άμεσης αεριοποίησης το οξειδωτικό μέσο και παράλληλα το μέσο ρευστοποίησης της κλίνης μπορεί να είναι: ατμοσφαιρικός αέρας ή εμπλουτισμένος αέρας ή οξυγόνο ή μίγμα αέρα-υδρατμού ή μίγμα οξυγόνου-υδρατμού. Ένα μειονέκτημα των POX αεριοποιητών αφορά την παραγωγή του οξυγόνου η οποία είναι ακριβή και συνήθως απαιτεί εγκαταστάσεις μεγάλου μεγέθους ώστε η διεργασία της αεριοποίησης να είναι οικονομικά συμφέρουσα [9].

Η δεύτερη γενική κατηγορία περιλαμβάνει τους αεριοποιητές υδρατμού (steam gasifiers) έμμεσης προσφοράς θερμότητας (indirectly-heated gasifiers) οι οποίοι επιτυγχάνουν τη θέρμανση της βιομάζας και την αεριοποίηση μέσω της προσφοράς

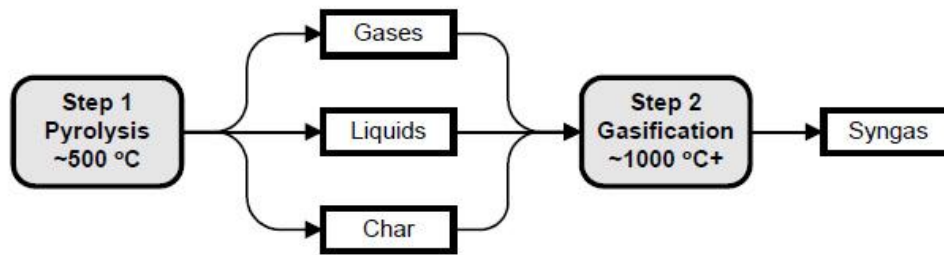
θερμότητας από ένα καυτό στερεό ή από μια επιφάνεια μεταφοράς θερμότητας. Είτε το παραγόμενο κατά την αεριοποίηση κωκ και/ή μια ποσότητα του παραγόμενου αερίου μπορούν να καούν με αέρα, εξωτερικά του αεριοποιητή σε μια μονάδα καύσης, προκειμένου να παρέχουν την ενέργεια που απαιτείται για τη διεξαγωγή των ενδόθερμων αντιδράσεων της αεριοποίησης. Στη διεργασία της έμμεσης αεριοποίησης ο υδρατμός αποτελεί το μέσο ρευστοποίησης της κλίνης ενώ παράλληλα συμμετέχει στις αντιδράσεις αεριοποίησης. Οι αεριοποιητές με υδρατμό έχουν το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτούν οξυγόνο. Στις περιπτώσεις όπου της διεργασίας αεριοποίησης έπονται ο καθαρισμός του αερίου σύνθεσης και διεργασίες σύνθεσης αλκοολών, απαιτείται η συμπίεση του παραγόμενου αερίου μιας και οι περισσότεροι αεριοποιητές έμμεσης προσφοράς θερμότητας λειτουργούν σε χαμηλές πιέσεις. Η διάβρωση που προκαλείται στον εξοπλισμό λόγω της ανακυκλοφορίας του καυτού στερεού μεταφοράς θερμότητας, μεταξύ του αεριοποιητή και της μονάδας καύσης, μπορεί επίσης να δημιουργήσει πρόβλημα στη διεργασία. Στην Εικόνα 4 φαίνονται οι διεργασίες της άμεσης και της έμμεσης αεριοποίησης.



Εικόνα 4. Διεργασίες άμεσης και έμμεσης αεριοποίησης

4.3 Αντιδράσεις αεριοποίησης

Η χημεία της αεριοποίησης της βιομάζας είναι περίπλοκη. Η αεριοποίηση της βιομάζας διενεργείται πρωτίστως μέσω μιας διεργασίας δύο βημάτων: της πυρόλυσης και της αεριοποίησης, Εικόνα 5. Η πυρόλυση συνιστά την αποσύνθεση της τροφοδοσίας της βιομάζας μέσω θερμότητας. Αυτό το βήμα, κατά το οποίο απομακρύνονται πτητικές ουσίες από τη βιομάζα, αποτελεί μια ενδόθερμη διεργασία που παράγει κατά 75% – 90% πτητικές ουσίες με τη μορφή αερίων και υγρών υδρογονανθράκων και μια μη πτητική ουσία, η οποία αναφέρεται ως κωκ (char) και έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα [6].



Εικόνα 5. Βήματα στην αεριοποίηση

Στη συνέχεια, οι πτητικοί υδρογονάνθρακες και το κωκ μετατρέπονται σε αέριο σύνθεσης στο δεύτερο βήμα, την αεριοποίηση. Οι κυρίαρχες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο βήμα της αεριοποίησης, καταγράφονται παρακάτω [6].

Εξώθερμες αντιδράσεις:

- | | |
|---------------------|---|
| (1) Καύση | $\{ \text{πτητικά βιομάζας} / \text{κωκ} \} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ |
| (2) Μερική οξείδωση | $\{ \text{πτητικά βιομάζας} / \text{κωκ} \} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ |
| (3) Μεθανίωση | $\{ \text{πτητικά βιομάζας} / \text{κωκ} \} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ |
| (4) Water-Gas Shift | $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ |

Ενδόθερμες αντιδράσεις:

- | | |
|---|--|
| (5) Αντίδραση υδρατμού - άνθρακα | $\{ \text{πτητικά βιομάζας} / \text{κωκ} \} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ |
| (6) Αντίδραση Boudouard | $\{ \text{πτητικά βιομάζας} / \text{κωκ} \} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ |
| (7) Αντίδραση αναμόρφωσης υδρατμού-μεθανίου | $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ |

Η θερμοότητα, όσον αφορά τις ενεργειακές απαιτήσεις των ενδόθερμων αντιδράσεων, παρέχεται είτε άμεσα ή έμμεσα.

4.4 Τύποι αντιδραστήρων αεριοποίησης

Οι περισσότεροι από τους κύριους τύπους αεριοποιητών σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να μπορούν να διαχειριστούν βιομάζα ή ένα συνδυασμό βιομάζας και λιθάνθρακα, αλλά ο κάθε τύπος έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα και η επιλογή εξαρτάται από τη συγκεκριμένη τροφοδοσία και από τα επιθυμητά προϊόντα. Έχει αναπτυχθεί μια ποικιλία τύπων αεριοποιητών βιομάζας οι οποίοι μπορούν να ταξινομηθούν σε πέντε μεγάλες κατηγορίες [6,10]:

- 1) αντιδραστήρες σταθερής κλίνης με ροή του αερίου ρεύματος προς τα πάνω (fixed bed updraft)
- 2) αντιδραστήρες σταθερής κλίνης με ροή του αερίου ρεύματος προς τα κάτω (fixed bed downdraft)
- 3) αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδας (bubbling fluidized bed)

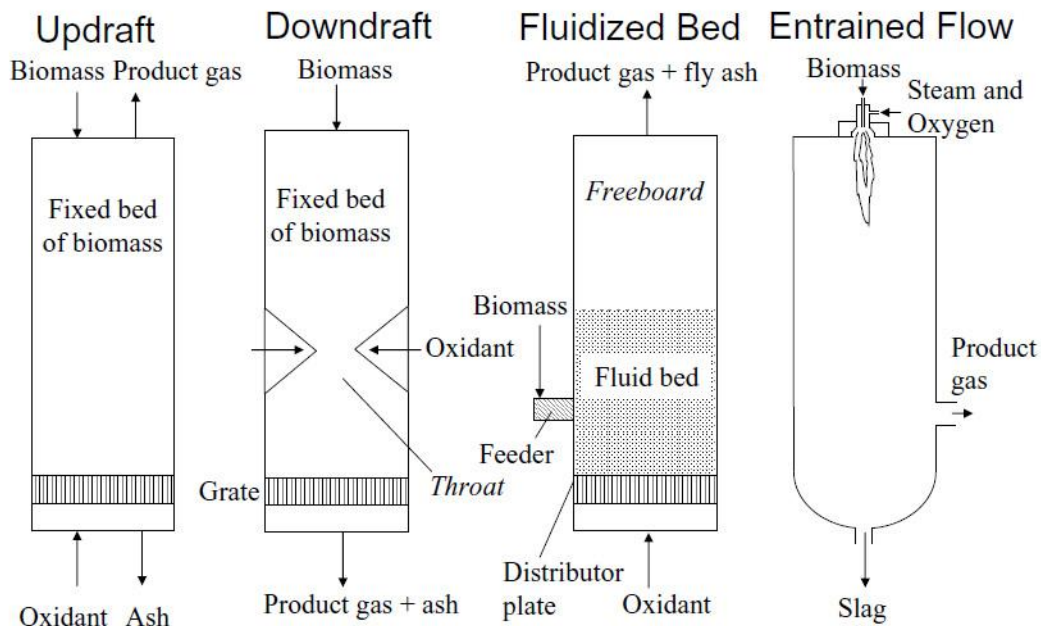
4) αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης κυκλοφορίας (circulating fluidized bed)

5) αντιδραστήρες ροής με παράσυρση (entrained flow)

Η διαφοροποίηση μεταξύ των αεριοποιητών βασίζεται στα μέσα υποστήριξης της βιομάζας στον αντιδραστήρα, στην κατεύθυνση της ροής τόσο της βιομάζας όσο και του οξειδωτικού μέσου και στον τρόπο που η θερμότητα παρέχεται στον αντιδραστήρα. Ο Πίνακας 2 παρουσιάζει τις συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες διατάξεις αεριοποιητών. Στην Εικόνα 6 παρουσιάζονται βασικοί τύποι αεριοποιητών.

Τύπος Αεριοποιητή	Κατεύθυνση Ροής		Στήριξη	Πηγή Θερμότητας
	Καύσιμο	Οξειδωτικό		
Σταθερή κλίνη με ροή προς τα πάνω	Κάτω	Πάνω	Σχάρα	Καύση κωκ
Σταθερή κλίνη με ροή προς τα κάτω	Κάτω	Κάτω	Σχάρα	Μερική καύση πτητικών
Ρευστοποιημένη κλίνη φουσαλίδα	Πάνω	Πάνω	-	Μερική καύση πτητικών και κωκ
Ρευστοποιημένη κλίνη κυκλοφορίας	Πάνω	Πάνω	-	Μερική καύση πτητικών και κωκ

Πίνακας 2. Ταξινόμηση των τεσσάρων πρώτων τύπων αεριοποιητών



Εικόνα 6. Βασικοί τύποι αεριοποιητών

4.5 Διεργασίες αεριοποίησης

Οι βασικές τεχνολογίες αεριοποίησης εξετάζονται χωριστά παρακάτω.

4.5.1 Αεριοποίηση με ροή αερίου ρεύματος προς τα πάνω (Updraft Gasification)

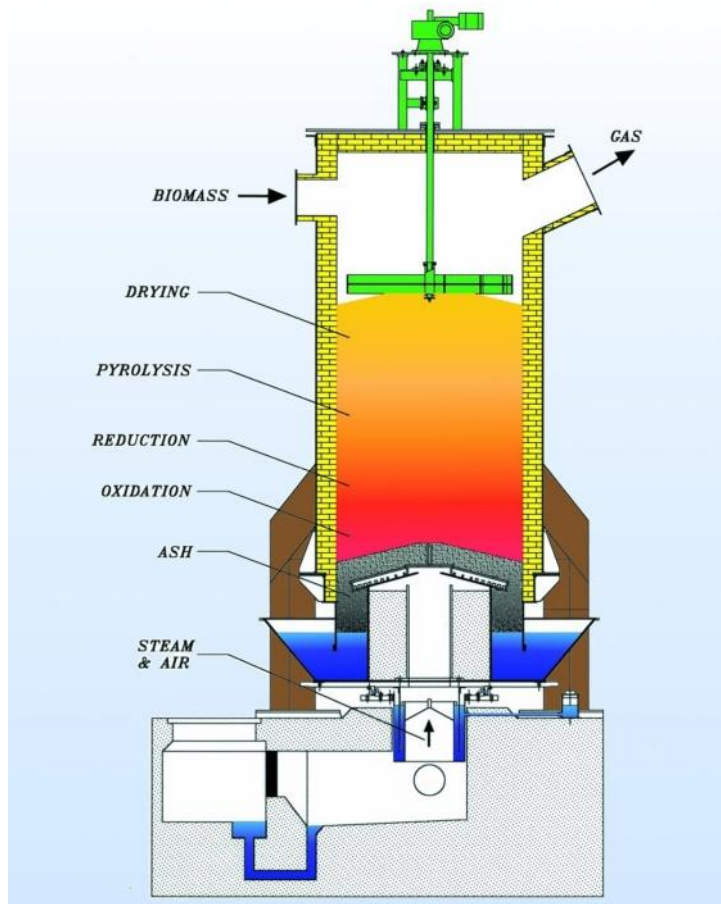
Η διάταξη αυτή, γνωστή επίσης ως κατ' αντιστροφή αεριοποίηση, αποτελεί τον παλαιότερο και απλούστερο τύπο αεριοποιητή και εξακολουθεί να χρησιμοποιείται στην αεριοποίηση λιθάνθρακα, Εικόνα 7. Η βιομάζα τροφοδοτείται στην κορυφή του αντιδραστήρα και μια σχάρα στο κάτω μέρος του υποστηρίζει την κλίνη. Αέρας ή οξυγόνο και/ή υδρατμός εισάγονται κάτω από τη σχάρα και μεταφέρονται προς τα πάνω διαμέσου της κλίνης βιομάζας και κωκ. Πλήρης καύση του κωκ λαμβάνει χώρα στο κάτω μέρος της κλίνης, απελευθερώνοντας διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα καθώς και υδρατμό. Τα θερμά αυτά αέρια (~1.000°C) περνούν διαμέσου της κλίνης που βρίσκεται από πάνω, ανάγονται σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα και ψύχονται στους 750°C. Προχωρώντας προς τα πάνω μέσα στον αντιδραστήρα το υδρογόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα πυρολύουν την ξηρή βιομάζα που κατέρχεται και όσο προχωρούν ακόμα πιο πάνω μέσα στον αντιδραστήρα τελικά ξηραίνουν την εισερχόμενη υγρή βιομάζα, εγκαταλείποντας τον αντιδραστήρα σε χαμηλότερη θερμοκρασία (~500°C) [6,11].

Τα πλεονεκτήματα της αεριοποίησης με ροή αερίου ρεύματος προς τα πάνω είναι:

- Απλή, χαμηλού κόστους διεργασία
- Δυνατότητα για διαχείριση βιομάζας με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία και ανόργανες ουσίες, π.χ. αστικά στερεά απόβλητα
- Αποδεδειγμένη τεχνολογία

Πρωταρχικό μειονέκτημα αυτού του τύπου αεριοποίησης είναι:

- Το παραγόμενο αέριο περιέχει 10 – 20% κβ πίσσα (tar) και κατά συνέπεια απαιτείται εκτεταμένος καθαρισμός ή αναμόρφωσή του πριν την περαιτέρω του χρήση σαν καύσιμο ή αέριο σύνθεσης.



Εικόνα 7. Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης με ροή αερίου ρεύματος προς τα πάνω (fixed-bed updraft)

4.5.2 Αεριοποίηση με ροή αερίου ρεύματος προς τα κάτω (Downdraft Gasification)

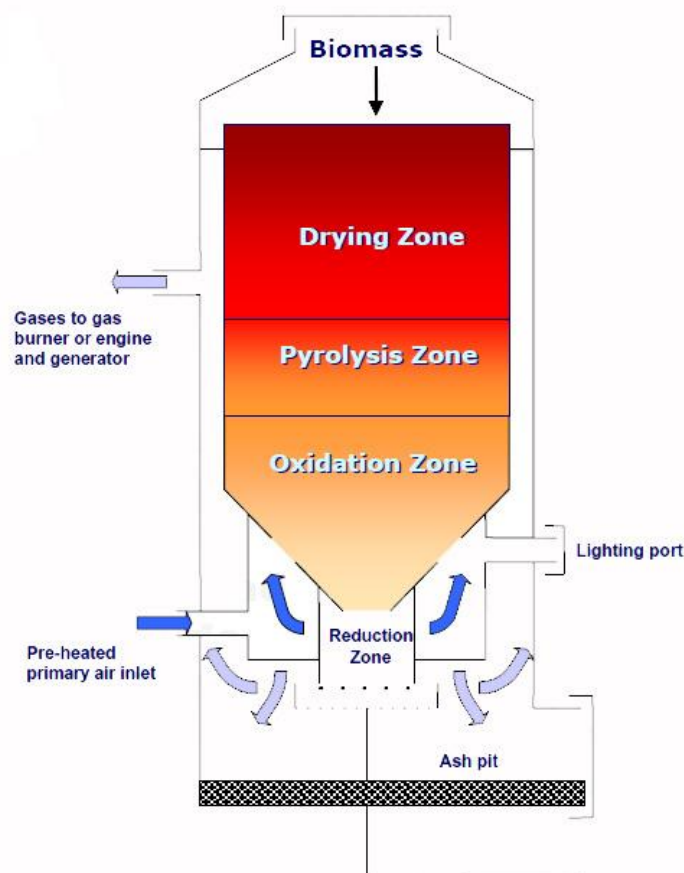
Γνωστή και ως αεριοποίηση ομοροής, Εικόνα 8. Αυτός ο τύπος αεριοποιητή έχει την ίδια μηχανική διάταξη με τον αεριοποιητή ροής αερίου ρεύματος προς τα πάνω με τη διαφορά ότι το οξειδωτικό μέσο και τα παραγόμενα αέρια ρέουν προς τα κάτω, με την ίδια δηλαδή κατεύθυνση ροής της βιομάζας. Μια ουσιώδης διαφορά αυτής της διάταξης είναι ότι η συντελούμενη σ' αυτή διεργασία μπορεί να καύσει μέχρι και το 99,9% της σχηματιζόμενης πίσσας. Βιομάζα με χαμηλή περιεκτικότητα υγρασίας (< 20%) και αέρας ή οξυγόνο αναφλέγονται στη ζώνη αντιδράσεων στο πάνω μέρος του αντιδραστήρα. Η φλόγα προωθεί την μετατροπή της βιομάζας στη ζώνη αυτή του αντιδραστήρα αφήνοντας ένα προϊόν 5% με 15% κβ κωκ και καυτά καυσαέρια. Το μίγμα των καυσαερίων ρέει προς τα κάτω και αντιδρά με το κωκ σε θερμοκρασίες μεταξύ 800°C και 1.200°C, παράγοντας περισσότερο μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, ενώ τα παραγόμενα αέρια ψύχονται σε θερμοκρασίες κάτω των 800°C. Τέφρα και κωκ που δεν έχει μετατραπεί περνούν μέσα από τη σχάρα στον πυθμένα της κλίνης και διατίθενται προς απόρριψη [6,11].

Τα πλεονεκτήματα της αεριοποίησης με ροή αερίου ρεύματος προς τα κάτω είναι:

- Μέχρι και το 99,9% της πίσσας που σχηματίζεται καταναλώνεται, με αποτέλεσμα να απαιτείται ελάχιστος ή και καθόλου καθαρισμός της πίσσας
- Μεταλλικά στοιχεία παραμένουν στο κωκ και στην τέφρα, μειώνοντας έτσι την ανάγκη για διαχωρισμό με κυκλώνα
- Δοκιμασμένη, απλή και χαμηλού κόστους διεργασία

Τα μειονεκτήματα της αεριοποίησης με ροή αερίου ρεύματος προς τα κάτω είναι:

- Απαιτείται ξήρανση της τροφοδοσίας έτσι ώστε η περιεκτικότητα σε υγρασία να είναι κάτω του 20%
- Το αέριο σύνθεσης που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να απαιτείται ένα δευτερεύον σύστημα ανάκτησης θερμότητας
- Το 4% – 7% του άνθρακα της τροφοδοσίας δεν μετατρέπεται



Εικόνα 8. Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης με ροή αερίου ρεύματος προς τα κάτω (fixed-bed downdraft)

4.5.3 Αεριοποίηση σε ρευστοποιημένη κλίνη φυσαλίδας (Bubbling Fluidized-Bed)

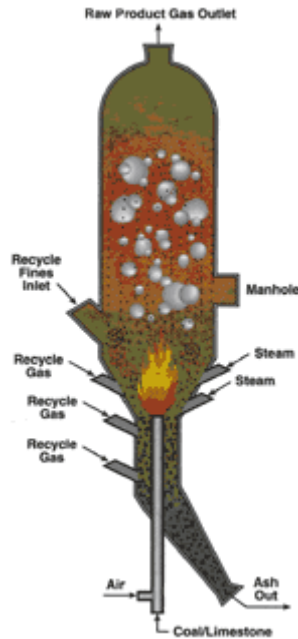
Οι περισσότεροι αεριοποιητές βιομάζας που βρίσκονται υπό ανάπτυξη υιοθετούν έναν εκ των δύο τύπων διατάξεων ρευστοποιημένης κλίνης: ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδας και ρευστοποιημένης κλίνης κυκλοφορίας. Ένας αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδας αποτελείται από ψιλά, αδρανή σωματίδια άμμου ή αλούμινας, τα οποία επιλέγονται με βάση το μέγεθος, την πυκνότητα και τα θερμικά τους χαρακτηριστικά. Καθώς όλο και περισσότερο αέριο (οξυγόνο, αέρας ή υδρατμός) ωθείται διαμέσου των αδρανών σωματιδίων, επιτυγχάνεται ένα σημείο όπου η δύναμη τριβής μεταξύ των σωματιδίων και του αερίου αντισταθμίζει το βάρος των στερεών σωματιδίων. Σ' αυτό το σημείο - κατάσταση ελάχιστης ρευστοποίησης - σχηματίζονται «φυσαλίδες» στη κλίνη και η ροή του αερίου γίνεται μέσω καναλιών, με συνέπεια τα σωματίδια να παραμένουν στον αντιδραστήρα. Τότε η κλίνη βρίσκεται σε «κατάσταση βρασμού» (“boiling state”) [12]. Τα σωματίδια σε ρευστοποιημένη κατάσταση τείνουν να τεμαχίζουν τη βιομάζα που τροφοδοτείται στην κλίνη και εξασφαλίζουν αποτελεσματική μεταφορά θερμότητας σ' όλη την έκταση του αντιδραστήρα. Η Εικόνα 9 παρουσιάζει μια τέτοια κλίνη σε «κατάσταση βρασμού».

Τα πλεονεκτήματα της αεριοποίησης σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδας είναι: [6,11]

- Παράγει ένα ομοιόμορφης σύστασης αέριο
- Παρουσιάζει μια σχεδόν ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας σ' όλη την έκταση του αντιδραστήρα
- Έχει τη δυνατότητα να δεχθεί ένα ευρύ φάσμα μεγεθών σωματιδίων καυσίμου, συμπεριλαμβανομένου των πολύ ψιλών
- Παρέχει υψηλούς ρυθμούς μεταφοράς θερμότητας μεταξύ αδρανών υλικών, καυσίμου και αερίου
- Επιτυγχάνονται υψηλές μετατροπές ταυτόχρονα με χαμηλή ποσότητα πίσσας και χαμηλή ποσότητα άνθρακα που δεν έχει μετατραπεί

Μειονέκτημα της αεριοποίησης σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδας:

- Μπορεί να προκύψει, λόγω μεγάλου μεγέθους φυσαλίδων, παράκαμψη του αερίου διαμέσου της κλίνης



Εικόνα 9. Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδας
(bubbling fluidized-bed)

4.5.4 Αεριοποίηση σε ρευστοποιημένη κλίνη κυκλοφορίας (Circulating Fluidized-Bed)

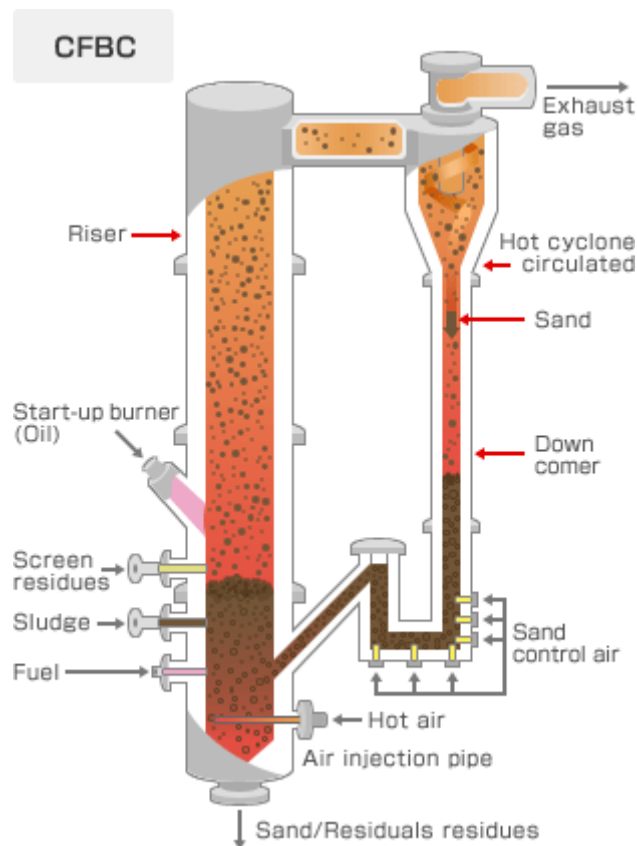
Οι αεριοποιητές αυτού του τύπου λειτουργούν σε ταχύτητες αερίου υψηλότερες από αυτή του ελάχιστου σημείου ρευστοποίησης, με αποτέλεσμα την παράσυρση των σωματιδίων στο αέριο ρεύμα εξόδου. Το αέριο μαζί με τα σωματίδια που συμπαρασύρει εξέρχεται από την κορυφή του αντιδραστήρα, τα σωματίδια διαχωρίζονται από το υπόλοιπο αέριο ρεύμα σ' έναν κυκλώνα και επιστρέφουν στον αντιδραστήρα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 10.

Τα πλεονεκτήματα αεριοποίησης σε ρευστοποιημένη κλίνη κυκλοφορίας είναι: [6,11]

- Κατάλληλη για ταχείες αντιδράσεις
- Δυνατότητα υψηλών ρυθμών μεταφοράς θερμότητας εξαιτίας της υψηλής θερμοχωρητικότητας του υλικού της κλίνης
- Επιτυγχάνονται υψηλοί ρυθμοί μετατροπής ταυτόχρονα με χαμηλή ποσότητα πίσσας και χαμηλή ποσότητα άνθρακα που δεν έχει μετατραπεί

Τα μειονεκτήματα αεριοποίησης σε ρευστοποιημένη κλίνη κυκλοφορίας είναι: [6,11]

- Δημιουργείται διαβάθμιση θερμοκρασίας στην κατεύθυνση ροής του στερεού
- Το μέγεθος των σωματιδίων του καυσίμου καθορίζει την ελάχιστη ταχύτητα μεταφοράς: υψηλές ταχύτητες μπορούν να οδηγήσουν σε διάβρωση του εξοπλισμού
- Ανταλλαγή θερμότητας λιγότερο αποδοτική απ' ό τι στην αεριοποίηση με ρευστοποιημένη κλίνη φυσαλίδας



Εικόνα 10. Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης κυκλοφορίας (circulating fluidized-bed)

4.5.5 Αεριοποίηση ροής με παράσυρση (entrained flow – EF)

Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι αντιδραστήρων ροής με παράσυρση:

- Επικαθίσεων, για τροφοδοσίες που περιέχουν τέφρα π.χ. βιομάζα
- Μη – επικαθίσεων, για τροφοδοσίες ουσιαστικά απαλλαγμένες από τέφρα

Οι αεριοποιητές ροής με παράσυρση, Εικόνα 11, τυπικά λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες, 1.200 – 1.500°C στις οποίες η τροφοδοσία μετατρέπεται σχεδόν πλήρως σε αέριο σύνθεσης, ακόμη και για μικρούς χρόνους παραμονής μερικών μόλις δευτερολέπτων. Σ' έναν αεριοποιητή επικαθίσεων σκουριάς τα συστατικά που σχηματίζουν την τέφρα τήκονται μέσα στον αεριοποιητή. Αυτά τα τηγμένα σωματίδια στερεοποιούνται πάνω στα πιο ψυχρά τοιχώματα και σχηματίζουν μια στρώση επικαθίσεων η οποία είναι σε στερεή κατάσταση κοντά στο τοίχωμα και σε υγρή στην εσωτερική της πλευρά. Αυτές οι επικαθίσεις σκουριάς χρησιμεύουν ως ένα προστατευτικό στρώμα για το τοίχωμα. Η υγρή σκουριά απομακρύνεται από το κάτω μέρος του αεριοποιητή. Γενικά, ένα «καθαριστικό» (fluxing) υλικό προστίθεται προκειμένου να παραχθεί υγρή σκουριά με το σωστό ιξώδες στη δοσμένη θερμοκρασία.

Σε εγκαταστάσεις καύσης λιθάνθρακα, το «καθαριστικό» αυτό υλικό είναι συνήθως ασβεστόλιθος ή κάποιο άλλο υλικό πλούσιο σε ασβέστιο.

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται τυπικές συνθέσεις αερίου σύνθεσης που παράγεται από αεριοποίηση ροής με παράσυρση τύπου επικαθίσεων. Για λόγους σύγκρισης, στον πίνακα περιέχονται επίσης συνθέσεις αερίου προϊόντος που προκύπτουν από τον πιο συνηθισμένο τύπο αεριοποιητή άμεσης αεριοποίησης, αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης κυκλοφορίας, CFB. Η επίδραση των υψηλότερων θερμοκρασιών αεριοποίησης στις αποδόσεις των συστατικών του αερίου σύνθεσης όπως στο υδρογόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα είναι εμφανής [10].

Αεριοποίηση		CFB	CFB	CFB	EF	EF
Πίεση (bar)		1	1	20	1	20
Μέσο αεριοποίησης		Αέρας	O ₂ /Υδρατμός	O ₂ /Υδρατμός	O ₂	O ₂
Υδρογόνο	% κο	14	32	19	33	27
Μονοξείδιο	% κο	21	27	20	53	53
Διοξείδιο	% κο	14	29	40	13	19
Μεθάνιο	% κο	5	8	15	0	0
C ₂ +	% κο	2	3	5	0	0
C ₆ H ₆	% κο	0,4	1	1	0	0
N ₂	% κο	44	0	0	0	0
Πίσσα (υγρό αέριο)	g m ⁻³	8	8	11	0	0
H ₂ O	% _{υγρό} κο	11	28	30	19	22
LHV (ξηρό αέριο)	MJ m ⁻³	7,7	12,4	14,9	10,3	9,6

Πίνακας 3. Τυπικές συνθέσεις αερίου σύνθεσης της άμεσης αεριοποίησης ξυλώδους βιομάζας από ρευστοποιημένη κλίνη και κλίνη EF

Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι αεριοποιητές ροής με παράσυρση (EF) λειτουργούν σε πιέσεις 20 με 50 bar, με καθαρό οξυγόνο και με δυναμικότητα της τάξης μερικών εκατοντάδων MW. Η παραγωγή αερίου σύνθεσης βασισμένη σε αεριοποίηση επικαθίσεων EF έχει τα ακόλουθα τεχνικά πλεονεκτήματα: [13]

- Παραγωγή αερίου σύνθεσης σε μεγάλη κλίμακα και με υψηλή απόδοση:
Υπάρχουν αρκετοί εμπορικοί αεριοποιητές EF που λειτουργούν σε μεγάλη κλίμακα ~700 MW. Οι αεριοποιητές αυτού του τύπου λειτουργούν σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες 1.200°C – 1.500°C προκειμένου να διασφαλιστεί ότι η βιομάζα μετατρέπεται πλήρως

(>99,5% μετατροπή του άνθρακα της βιομάζας) και παρουσιάζουν υψηλές μετατροπές της βιομάζας σε αέριο σύνθεσης.

- Ευελιξία στην τροφοδοσία:

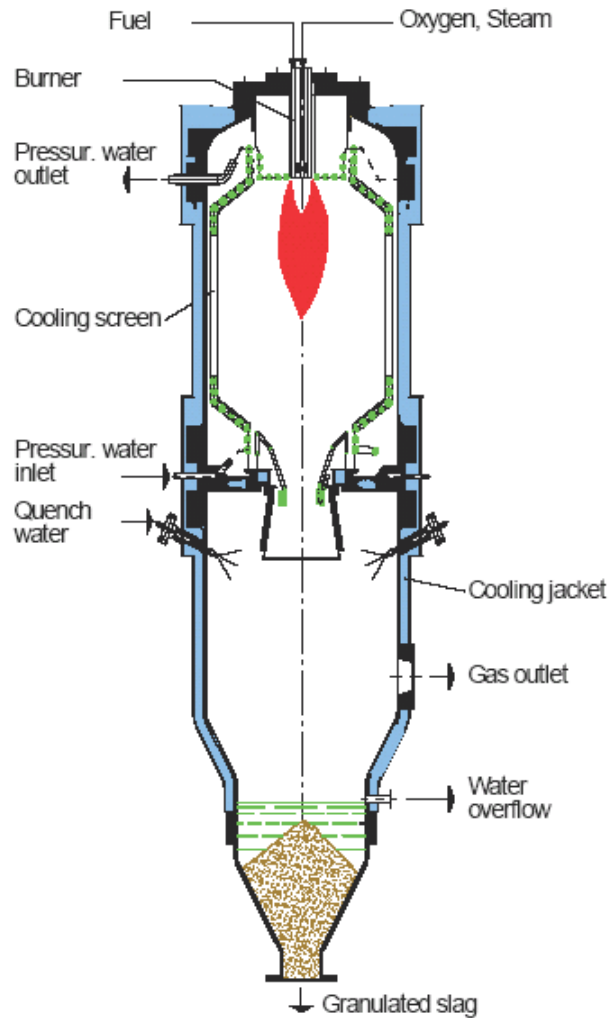
Οι αεριοποιητές επικαθίσεων EF μπορούν να μετατρέψουν όλους τους τύπους βιομάζας και η ευελιξία στο είδος της τροφοδοσίας επεκτείνεται από τα ορυκτά καύσιμα στο λιθάνθρακα και στα υπολείμματα πετρελαίου. Οι αεριοποιητές αυτού του τύπου είναι κατάλληλοι για τροφοδοσία ξύλου, βιομάζας πλούσιας σε αλκαλικά όπως άχυρο και πράσινα (χλωρά) χόρτα, ρευμάτων υψηλής περιεκτικότητας σε τέφρα όπως οργανικές λάσπες και κοπριές, απόβλητα όπως RDF και πλαστικά.

- Απλός καθαρισμός του αερίου:

Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν στον αεριοποιητή, το αέριο σύνθεσης είναι απολύτως καθαρό από οργανικές ακαθαρσίες, π.χ. πίσσα, και μπορεί εύκολα να καθαριστεί από μικρά ίχνη ανόργανων ακαθαρσιών με συμβατικές τεχνολογίες.

- Ελάχιστα απόβλητα και ανακύκλωση μεταλλικών στοιχείων:

Τα μεταλλικά στοιχεία από τη βιομάζα ανακτώνται στη σκουριά και στην ιπτάμενη τέφρα. Η σκουριά μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν δομικό υλικό σε αντίθεση με άλλες διεργασίες, π.χ. αεριοποίηση σε χαμηλές θερμοκρασίες, που ευνοούν τη δημιουργία τέφρας που περιέχει άνθρακα η οποία πρέπει να απορρίπτεται ως χημικό απόβλητο. Η ιπτάμενη τέφρα ελεύθερη από άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση των μεταλλικών στοιχείων και για τη γονιμοποίηση των εδαφών όπου παράγεται η βιομάζα.

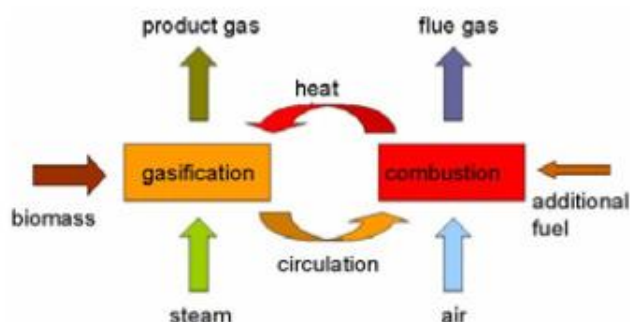


Εικόνα 11. Αντιδραστήρας αεριοποίησης ροής με παράσυρση (entrained flow)

4.5.6 Έμμεση αεριοποίηση – Αεριοποίηση δίδυμης κλίνης (Twin-Bed Gasification)

Η αεριοποίηση απαιτεί θερμότητα προκειμένου να παραχθεί αέριο, και αυτή προέρχεται συνήθως από την καύση τμήματος του καυσίμου που έχει αεριοποιηθεί. Με αέρα, ως μέσο καύσης, η άμεση αεριοποίηση παράγει ένα χαμηλής θερμογόνου δύναμης αέριο αραιωμένο σε άζωτο. Η έμμεση αεριοποίηση παράγει ένα μέσης θερμογόνου δύναμης αέριο μέσω διαχωρισμού των θερμικών απαιτήσεων της διεργασίας, σε κατανάλωση στην ενδόθερμη δράση της αεριοποίησης, και σε παραγωγή θερμότητας στην εξώθερμη δράση της καύσης (combustion). Η καύση δηλαδή προσφέρει την απαιτούμενη θερμότητα προκειμένου να διεξαχθεί η αεριοποίηση. Η μόνη υπάρχουσα ποσότητα αζώτου στο αέριο προϊόν της αεριοποίησης μπορεί να προέλθει από το άζωτο της βιομάζας της τροφοδοσίας. Στην έμμεση αεριοποίηση περιλαμβάνονται δύο αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης, Εικόνα 13. Η βιομάζα εισέρχεται στον πρώτο αντιδραστήρα όπου αεριοποιείται παρουσία υδρατμού και το κωκ που παράγεται μεταφέρεται στο δεύτερο αντιδραστήρα όπου καίγεται παρουσία αέρα προκειμένου να παραχθεί θερμότητα. Η θερμική ενέργεια μεταφέρεται μέσω του υλικού της κλίνης,

συνήθως άμμος, στον αντιδραστήρα όπου λαμβάνει χώρα η αεριοποίηση. Τα καυσαέρια και το αέριο προϊόν της αεριοποίησης εξέρχονται από διαφορετικές εξόδους. Η Εικόνα 12 περιγράφει σχηματικά το σκεπτικό της διαδικασίας.



Εικόνα 12. Διεργασία της αεριοποίησης δίδυμης κλίνης

Οι Xu et al. [14] πραγματοποίησαν μια μελέτη προκειμένου να αποκαλυφθεί ο πιο αποδοτικός συνδυασμός τύπων ρευστοποιημένων κλινών για τη διεργασία της αεριοποίησης δίδυμης κλίνης. Οι δοκιμές τους έδειξαν ότι ο συνδυασμός ενός αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδας (bubbling fluidized bed) και μιας μονάδας καύσης ρευστοποιημένης κλίνης κυκλοφορίας (circulating fluidized bed) είναι ο πλέον αποδοτικός.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τρία παραδείγματα πρακτικής εφαρμογής αεριοποίησης δίδυμης κλίνης. Ένα παράδειγμα αεριοποίησης δίδυμης κλίνης είναι η τεχνολογία SilvaGas. Η SilvaGas κατασκευάστηκε από την Battelle των ΗΠΑ με την υποστήριξη της FERCO και του NREL. Αποτελείται από δύο αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης κυκλοφορίας με δυναμικότητα αεριοποίησης βιομάζας 40 MW. Δεύτερο παράδειγμα αεριοποίησης δίδυμης κλίνης αποτελεί η τεχνολογία FICFB η οποία αναπτύχθηκε στο τεχνολογικό πανεπιστήμιο της Βιέννης. Η τεχνολογία αυτή αποτελείται από έναν αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδας και μια μονάδα καύσης ρευστοποιημένης κλίνης κυκλοφορίας. Η εγκατάσταση είναι δυναμικότητας 8 MW και λειτουργεί ως ολοκληρωμένη αεριοποίηση συνδυασμένου κύκλου. Τμήμα του παραγόμενου αερίου χρησιμοποιείται για την παραγωγή ντίζελ Fischer-Tropsch και συνθετικού φυσικού αερίου. Τρίτο παράδειγμα έμμεσης αεριοποίησης αποτελεί η τεχνολογία MILENA. Η τεχνολογία αυτή αποτελείται από έναν αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης κυκλοφορίας και μια μονάδα καύσης ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδας. Πρόκειται για μια εγκατάσταση εργαστηριακής κλίμακας, δυναμικότητας 24 kW, που αναπτύχθηκε από το κέντρο ενεργειακών ερευνών της Ολλανδίας (ECN). Η εφαρμογή αυτή αναπτύχθηκε για την παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου και προγραμματίζεται επίσης η δημιουργία μιας πιλοτικής μονάδας δυναμικότητας 800 kW. Ο Πίνακας 4 παρουσιάζει την περιεκτικότητα του παραγόμενου αερίου από τις τρεις τεχνολογίες έμμεσης αεριοποίησης που μόλις αναφέρθηκαν. Το 1% κο του C₂H₄ στην εφαρμογή της MILENA περιλαμβάνει και τα ποσοστά C₂H₂ και C₂H₆ [15].

Αέριο Προϊόν (% κο)	SilvaGas	FICFB	MILENA
H ₂	22	38,2	18
CO	44,4	22,9	44
CO ₂	12,2	21,9	11
CH ₄	15,6	9,2	15
C ₂ H ₂	-	0,1	
C ₂ H ₄	5,1	2,6	1
C ₂ H ₆	0,7	0,2	
N ₂	-	5,6	4
H ₂ O (υγρή βάση)	-	40	15

Πίνακας 4. Σύνθεση αερίου προϊόντος από τρεις τεχνολογίες αεριοποίησης δίδυμης κλίνης

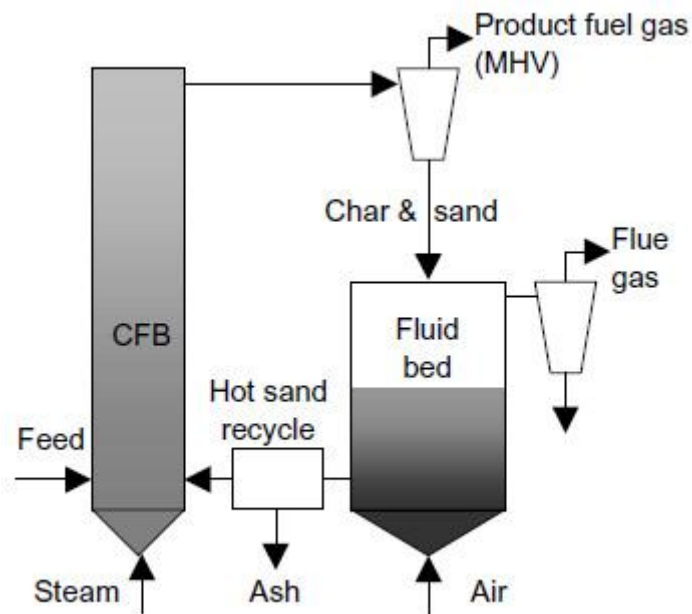
Ο Πίνακας 5 που ακολουθεί παρουσιάζει κάποια σημαντικά χαρακτηριστικά των διεργασιών παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου με τις τεχνολογίες αεριοποίησης SilvaGas, FICFB και MILENA. Η πρώτη στήλη για τη SilvaGas παρουσιάζει την αποδοτικότητα της διεργασίας χωρίς την παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου και με απώλειες θερμότητας.

	SilvaGas	SilvaGas	FICFB	MILENA
Μετατροπή Άνθρακα (%)	60	70	70	80
Αποτελεσματικότητα βιομάζας σε SNG	-	57	54	66,3
Αποτελεσματικότητα διεργασίας	75	83	97	82
Απόδοση Αερίου (Nm ³ kg ⁻¹)	0,66	0,77	1,02	0,82

Πίνακας 5. Σημαντικά χαρακτηριστικά της διεργασίας παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου (SNG) μέσω διαφόρων τεχνολογιών αεριοποίησης σε δίδυμη κλίνη

Κυριότερα χαρακτηριστικά της αεριοποίησης δίδυμης κλίνης [16]:

- Σχετικά πολύπλοκη κατασκευή και λειτουργία
- Αέριο προϊόν μέσης ανώτερης θερμογόνου δύναμης (HHV) και μέτριων επιπέδων πίσσας (tar), απαιτείται διάσπαση (cracking) ή καθαρισμός
- Απαιτείται καθαρισμός του παραγόμενου αερίου
- Καταλυτική μετατροπή μέσα στην κλίνη
- Καλή επαφή και ανάμειξη αερίου-στερεού
- Σχετικά χαμηλή αποδοτικότητα
- Κατάλληλη για υψηλές δυναμικότητες ($> 1\text{MW}$)
- Δυνατότητα για αύξηση της κλίμακας αλλά σχετικά σύνθετος σχεδιασμός



Εικόνα 13. Τύπος αεριοποίησης δίδυμης κλίνης

Στους Πίνακες 6, 7 που ακολουθούν παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα χαρακτηριστικά των έξι τεχνολογιών αεριοποίησης που περιγράφονται παραπάνω [16].

<i>Downdraft</i>	<i>Updraft</i>
<p>Απλή και δοκιμασμένη τεχνολογία</p> <p>Ιδιαιτερότητα του καυσίμου όσον αφορά τον τύπο και το μέγεθος</p> <p>Κατάλληλη για βιομάζες με χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία</p> <p>Παραγόμενο αέριο μέσης θερμογόνου δύναμης και χαμηλό περιεχόμενο πίσσας και τέφρας</p> <p>Υψηλή θερμοκρασία εξερχόμενου αερίου</p> <p>Κατάλληλη για δυναμικότητες 20-200 kW</p> <p>Υψηλός χρόνος παραμονής για τα στερεά</p> <p>Υψηλή συνολική μετατροπή άνθρακα</p> <p>Περιορισμένη δυνατότητα αύξησης της κλίμακας με μέγιστη δυναμικότητα στα 250 kW</p>	<p>Απλή και δοκιμασμένη τεχνολογία</p> <p>Χαμηλή θερμοκρασία εξερχόμενου αερίου</p> <p>Υψηλή θερμική απόδοση</p> <p>Παραγόμενο αέριο μέσης θερμογόνου δύναμης και υψηλό περιεχόμενο σε πίσσα και τέφρα</p> <p>Υψηλός χρόνος παραμονής για τα στερεά</p> <p>Υψηλή συνολική μετατροπή άνθρακα</p> <p>Απαιτείται εκτεταμένος καθαρισμός του αερίου πριν χρησιμοποιηθεί σε μηχανές εσωτερικής καύσης</p> <p>Κατάλληλη για δυναμικότητες μέχρι και 250 kW</p> <p>Περιορισμένη δυνατότητα για αύξηση της κλίμακας</p>
<i>Bubbling fluidized bed</i>	<i>Circulating fluidized bed</i>
<p>Μεγάλη ευελιξία καυσίμου όσον αφορά τον τύπο και το μέγεθος</p> <p>Ευελιξία λειτουργίας για φορτία μικρότερα από το φορτίο του σχεδιασμού</p> <p>Ευκολία στη λειτουργία</p> <p>Χαμηλό απόθεμα τροφοδοσίας</p> <p>Καλός έλεγχος της θερμοκρασίας και υψηλοί ρυθμοί αντίδρασης</p> <p>Καλή επαφή και ανάμειξη αερίου-στερεού</p> <p>Δυνατή η καταλυτική επεξεργασία στην κλίνη</p> <p>Παραγόμενο αέριο με μέση ανώτερη θερμογόνο δύναμη, χαμηλά επίπεδα πίσσας και υψηλά επίπεδα σωματιδίων</p> <p>Απώλεια άνθρακα με την τέφρα</p> <p>Υψηλή απόδοση μετατροπής</p> <p>Κατάλληλη για μεγάλης κλίμακας δυναμικότητες (μέχρι 1 MW ή ακόμα υψηλότερες)</p> <p>Καλή δυνατότητα για αύξηση της κλίμακας</p>	<p>Μεγάλη ευελιξία καυσίμου όσον αφορά τον τύπο και το μέγεθος</p> <p>Ευελιξία λειτουργίας για φορτία μικρότερα από το φορτίο του σχεδιασμού</p> <p>Ευκολία στη λειτουργία</p> <p>Χαμηλό απόθεμα τροφοδοσίας</p> <p>Καλός έλεγχος της θερμοκρασίας και υψηλοί ρυθμοί αντίδρασης</p> <p>Δυνατή η καταλυτική επεξεργασία στην κλίνη</p> <p>Παραγόμενο αέριο με μεσαίο επίπεδο πίσσας αλλά υψηλό περιεχόμενο σωματιδίων</p> <p>Υψηλή μετατροπή άνθρακα</p> <p>Καλή επαφή και ανάμειξη αερίου-στερεού</p> <p>Κατάλληλη για μεγάλης κλίμακας δυναμικότητες (μέχρι 1 MW ή ακόμα υψηλότερες)</p> <p>Υψηλή απόδοση μετατροπής</p> <p>Πολύ καλή δυνατότητα για αύξηση της κλίμακας</p>

Πίνακας 6. Χαρακτηριστικά διαφόρων τεχνολογιών αεριοποίησης

<i>Entrained flow bed</i>	<i>Twin fluidized bed</i>
Σχετικά πολύπλοκη κατασκευή και λειτουργία	Σχετικά πολύπλοκη κατασκευή και λειτουργία
Ιδιαιτερότητα του καυσίμου όσον αφορά το μέγεθος των σωματιδίων (δαπανηρή προετοιμασία της τροφοδοσίας)	Παραγόμενο αέριο μεσαίας ανώτερης θερμογόνου δύναμης και μεσαία επίπεδα πίσσας
Χαμηλό απόθεμα τροφοδοσίας	Απαιτείται καθαρισμός του αερίου πριν καεί σε μηχανές εσωτερικής καύσης
Υψηλή θερμοκρασία δίνει καλής ποιότητας παραγόμενο αέριο	Δυνατή καταλυτική μετατροπή στην κλίνη
Προβλήματα με τα υλικά κατασκευής σε υψηλές θερμοκρασίες	Καλή επαφή και ανάμειξη αερίου-στερεού
Καλή επαφή και ανάμειξη αερίου-στερεού	Σχετικά χαμηλή αποδοτικότητα
Παραγόμενο αέριο με μέση ανώτερη θερμογόνου δύναμη και χαμηλό περιεχόμενο σε πίσσα	Κατάλληλη για υψηλές δυναμικότητες (> 1 MW)
Υψηλή απόδοση μετατροπής	Καλή δυνατότητα για αύξηση της κλίμακας αλλά σχετικά περίπλοκος σχεδιασμός
Κατάλληλη για υψηλές δυναμικότητες (> 1 MW)	
Πολύ καλή δυνατότητα για αύξηση της κλίμακας	

Πίνακας 7. Χαρακτηριστικά διαφόρων τεχνολογιών αεριοποίησης

4.6 Ζώνες της διεργασίας της αεριοποίησης

4.6.1 Οι τέσσερις διεργασίες που διεξάγονται σ' έναν αεριοποιητή κατά την αεριοποίηση της βιομάζας

Τέσσερις διακριτές διεργασίες λαμβάνουν χώρα στον αεριοποιητή καθώς η βιομάζα αεριοποιείται. Οι τέσσερις αυτές διεργασίες διεξάγονται σε τέσσερις διαφορετικές ζώνες σ' έναν αντιδραστήρα αεριοποίησης. Αυτές οι ζώνες καθώς και οι σημαντικότερες χημικές αντιδράσεις που διεξάγονται σ' αυτές, περιγράφονται αναλυτικότερα παρακάτω για έναν αεριοποιητή με ροή αερίου ρεύματος προς τα πάνω [2,17].

1) Ξήρανση (Drying)

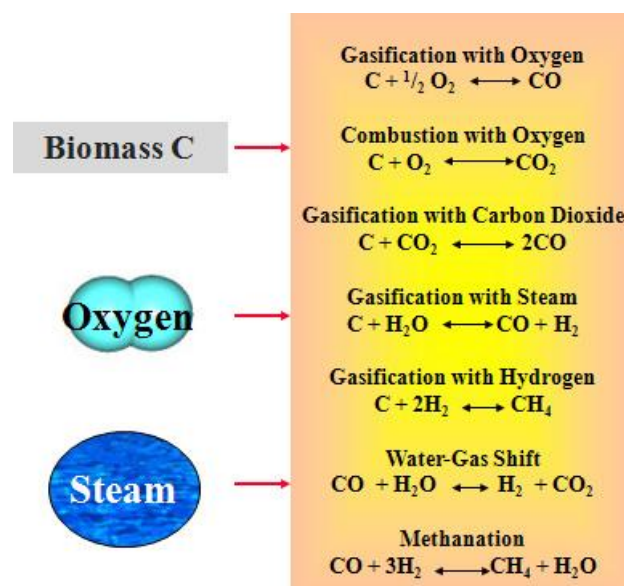
Η βιομάζα κατά την τροφοδότησή της στον αεριοποιητή, περιέχει υγρασία που κυμαίνεται μεταξύ 5% και 35%. Σε θερμοκρασίες πάνω από τους 100°C, η υγρασία της βιομάζας απομακρύνεται και μετατρέπεται σε υδρατμό. Κατά το στάδιο της ξήρανσης η βιομάζα δεν υφίσταται καμία αποσύνθεση.

2) Πυρόλυση (Pyrolysis)

Η πυρόλυση της βιομάζας είναι η θερμική της κατεργασία απουσία οξυγόνου. Κατά το στάδιο της πυρόλυσης, η βιομάζα αποσυντίθεται με διάσπαση των ασθενέστερων χημικών δεσμών της, με συνέπεια την απελευθέρωση πτητικών αερίων (devolatilization) και την παραγωγή κωκ υψηλού μοριακού βάρους. Η πυρόλυση περιλαμβάνει τη

δημιουργία τριών ειδών προϊόντων: στερεών, υγρών και αερίων. Η αναλογία αυτών των προϊόντων επηρεάζεται από τη χημική σύνθεση της βιομάζας και από τις συνθήκες λειτουργίας της αεριοποίησης. Η θερμογόνο δύναμη του αερίου που παράγεται κατά το στάδιο της πυρόλυσης, είναι χαμηλή και κυμαίνεται μεταξύ 3,5 και 8,9 MJ m⁻³. Το βασικό θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο λαμβάνει χώρα η πυρόλυση κυμαίνεται μεταξύ 280°C και 500°C. Μεταξύ 500°C και 700°C η απόδοση παραγωγής πτητικών είναι μικρότερη και το υδρογόνο είναι το κύριο συστατικό τους. Σημειώνεται ότι ανεξάρτητα από τον τύπο του αεριοποιητή, υπάρχει πάντα μια ζώνη χαμηλότερης θερμοκρασίας όπου λαμβάνει χώρα η πυρόλυση παράγοντας συμπυκνώσιμους υδρογονάνθρακες.

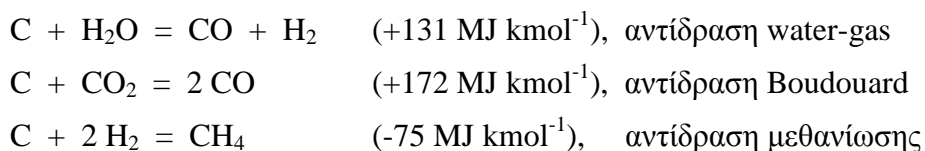
Οι σημαντικότερες χημικές αντιδράσεις της διεργασίας αεριοποίησης παρουσιάζονται σχηματικά στην Εικόνα 14 [2].



Εικόνα 14. Σημαντικότερες χημικές αντιδράσεις της διεργασίας της αεριοποίησης

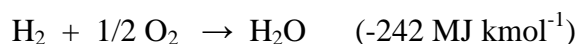
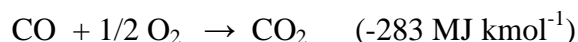
3) Αναγωγή (Reduction)

Τμήμα του άνθρακα που περιέχεται στο κωκ αντιδρά με διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμό προκειμένου να παραχθεί μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτό το στάδιο είναι:



4) Καύση – Οξείδωση (Oxidation)

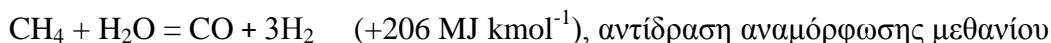
Στη ζώνη αυτή λαμβάνει χώρα μερική καύση ή οξείδωση. Τα πτητικά προϊόντα των παραπάνω σταδίων και μέρος του άνθρακα που περιέχεται στο κωκ αντιδρούν με οξυγόνο και σχηματίζουν διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα και με τον τρόπο αυτό παρέχουν την απαιτούμενη θερμότητα για τις αντιδράσεις που διεξάγονται κατά το στάδιο της αναγωγής-αεριοποίησης. Οι εξώθερμες αντιδράσεις καύσης-οξείδωσης είναι:



Ο αέρας που εισέρχεται στη ζώνη οξείδωσης περιέχει, εκτός από οξυγόνο και υδρατμούς, αδρανή αέρια όπως άζωτο και αργό. Αυτά τα αδρανή αέρια δεν αντιδρούν με τα συστατικά του καυσίμου της τροφοδοσίας.

Αντιδράσεις αναμόρφωσης μονοξειδίου του άνθρακα-υδρατμού (water-gas-shift) και αναμόρφωσης μεθανίου-υδρατμού κατά την αεριοποίηση

Καθοριστικό ρόλο στη σύσταση του αερίου σύνθεσης παίζουν και οι δύο ομογενείς αντιδράσεις στην αέρια φάση: η αντίδραση αναμόρφωσης μονοξειδίου του άνθρακα με υδρατμό, γνωστή σαν αντίδραση water gas shift και η αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με υδρατμό. Οι αντιδράσεις αυτές φθάνουν σε χημική ισορροπία και διαμορφώνουν τη σύσταση του αερίου σύνθεσης, ειδικά το λόγο υδρογόνου προς μονοξείδιο του άνθρακα.

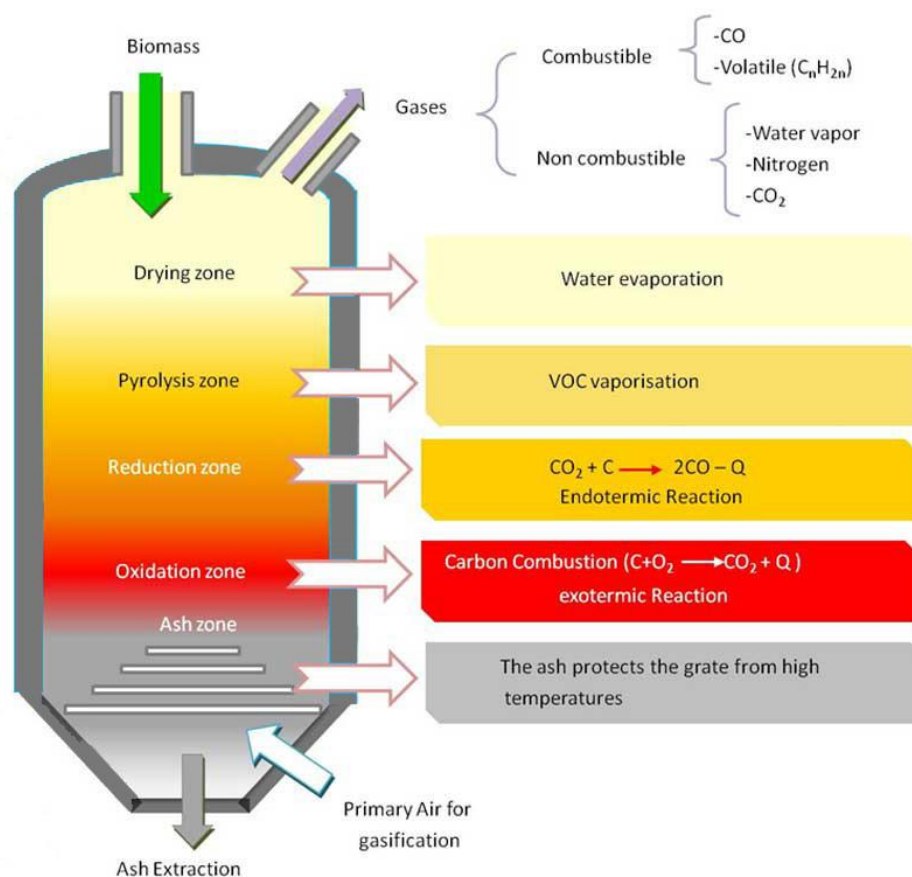


Η αντίδραση water gas shift (wgs) είναι εξώθερμη και ευνοείται στη ζώνη της αναγωγής, περιοχή χαμηλότερης θερμοκρασίας απ' αυτήν της ζώνης οξείδωσης. Αντίθετα, η αναμόρφωση του μεθανίου με υδρατμό σαν ενδόθερμη αντίδραση ευνοείται στη ζώνη της οξείδωσης.

4.6.2 Περιγραφή της διεργασίας της αεριοποίησης σε έναν αεριοποιητή με ροή αερίου ρεύματος προς τα πάνω

Η βιομάζα τροφοδοτείται στο πάνω μέρος του αεριοποιητή, κινείται προς τα κάτω και αποτελεί μια κινούμενη κλίνη σωματιδίων. Ο αέρας (οξειδωτικό) εισέρχεται από το κάτω μέρος του αεριοποιητή και κινείται προς τα πάνω. Καθώς η βιομάζα κατέρχεται μέσα στον αεριοποιητή περνά από τις τέσσερις ζώνες που προαναφέρθηκαν. Στην πρώτη ζώνη της κλίνης, η βιομάζα ξηραίνεται από το ρεύμα των ανερχόμενων καυτών αερίων και απελευθερώνει την υγρασία της. Καθώς η βιομάζα συνεχίζει να κινείται προς τα κάτω, η θερμοκρασία της αυξάνεται, πυρολύεται με αποτέλεσμα την

απελευθέρωση πτητικών αερίων και την μετατροπή της σε κωκ. Στο τρίτο στάδιο της αναγωγής, μέρος του άνθρακα του κωκ αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα και με υδρατμό για την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου. Σ' αυτή τη ζώνη του αντιδραστήρα γίνεται στην ουσία η αεριοποίηση της βιομάζας σε μίγμα υδρογόνου, υδρογονανθράκων και οξειδίων του άνθρακα. Τέλος, στην κατώτερη ζώνη, αυτή της οξείδωσης, ο υπόλοιπος άνθρακας του κωκ που δεν αντέδρασε αντιδρά με το οξυγόνο του αέρα που τροφοδοτεί το κάτω μέρος του αεριοποιητή και ανέρχεται, παράγοντας διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα. Λόγω της εξώθερμης φύσης των αντιδράσεων αυτών, είναι η μοναδική ζώνη στην οποία εκλύεται θερμότητα στον αντιδραστήρα. Το διοξείδιο του άνθρακα και η θερμότητα που απελευθερώνονται σε αυτό το στάδιο είναι αναγκαία για την διεξαγωγή των αντιδράσεων και των διεργασιών που γίνονται στις άλλες ζώνες του αεριοποιητή. Οι ενδόθερμες αντιδράσεις του σταδίου της αναγωγής, προκειμένου να διεξαχθούν, απαιτούν τη θερμότητα που απελευθερώνεται κατά τη διεξαγωγή των αντιδράσεων της οξείδωσης. Στην Εικόνα 15 που ακολουθεί φαίνονται οι ζώνες της διεργασίας της άμεσης αεριοποίησης με αέρα σ' έναν αντιδραστήρα με ροή αερίου ρεύματος προς τα πάνω.



Εικόνα 15. Οι τέσσερις διαφορετικές ζώνες της αεριοποίησης σ' έναν αεριοποιητή με ροή αερίου ρεύματος προς τα πάνω (updraft gasifier)

4.7 Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας της αεριοποίησης στις ιδιότητες του παραγόμενου προϊόντος [18]

Για να αποκτηθεί η επιθυμητή σύσταση στο παραγόμενο αέριο με το μικρότερο δυνατό ποσό προσμίξεων (ακαθαρσιών) και για να αυξηθεί η τελική (καθαρή) αποδοτικότητα μετατροπής ενέργειας πρέπει να βελτιστοποιηθούν οι συνθήκες λειτουργίας της αεριοποίησης. Η ενότητα που ακολουθεί περιγράφει τα αποτελέσματα των βασικών συνθηκών λειτουργίας πάνω στην ποσότητα και τη σύσταση του παραγόμενου αερίου και των προσμίξεών του.

4.7.1 Ρυθμός ροής, τύπος και ιδιότητες της βιομάζας

Η υπερτροφοδότηση βιομάζας οδηγεί σε μειωμένη ικανότητα μετατροπής της, ενώ αντίθετα η υποτροφοδότηση έχει σαν αποτέλεσμα τη μειωμένη απόδοση παραγωγής αερίου. Επομένως, ένας βέλτιστος ρυθμός ροής βιομάζας είναι επιθυμητός για το σύστημα αεριοποίησης, ώστε να μεγιστοποιηθεί η ενεργειακή του αποδοτικότητα. Ο βέλτιστος ρυθμός ροής βιομάζας εξαρτάται πρώτιστα από το σχεδιασμό του αεριοποιητή και τις ιδιότητες της βιομάζας.

Τα κύρια συστατικά της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας είναι η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη. Η κυτταρίνη είναι ένα γραμμικό πολυμερές της D-γλυκόζης (μια εξόζη) συνδεδεμένης με β-1,4 γλυκοζιτικούς δεσμούς. Η ημικυτταρίνη είναι ένα διακλαδισμένο πολυμερές αποτελούμενο από πεντόζες και εξόζες, και η λιγνίνη είναι ένα τυχαία δομημένο και πολυ-αρωματικό διακλαδισμένο μακρομόριο. Οι αροτραίες καλλιέργειες/σοδειές (herbaceous crops) και το ξύλο περιέχουν 60%–80%, σε ξηρή βάση, κυτταρίνης και ημικυτταρίνης και 10%-25% λιγνίνης [19]. Η σύσταση αυτών των πολυμερών στη βιομάζα επηρεάζει τη σύνθεση του αερίου προϊόντος. Ο Hanaoka [20] παρατηρεί ότι στους 900°C η αποτελεσματικότητα μετατροπής σε άνθρακα της κυτταρίνης, της σημύδας (xylan) και της λιγνίνης είναι 97,9%, 92,2% και 52,8% αντίστοιχα. Η σύσταση των αερίων προϊόντων από την αεριοποίηση της σημύδας και της λιγνίνης είναι παρόμοια. Η κυτταρίνη έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερες αποδόσεις σε μονοξείδιο του άνθρακα, 35 έναντι 25 mol% και σε μεθάνιο, 6 έναντι 5 mol%, ενώ παρουσιάζει χαμηλότερες αποδόσεις σε διοξείδιο του άνθρακα, 27 έναντι 36 mol% και σε υδρογόνο, 29 έναντι 33 mol% από αυτές της σημύδας και της λιγνίνης. Ο Barneto [21] παρατηρεί ότι η κομποστοποίηση της βιομάζας αυξάνει το περιεχόμενο της λιγνίνης στην κομπόστα, με αποτέλεσμα την κατά 20% αύξηση της παραγωγής υδρογόνου σε χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης σε σύγκριση με την κανονική βιομάζα που δεν κομποστοποιήθηκε και σε ταχείς ρυθμούς θέρμανσης.

Επίσης μελετάται η καύση βιομάζας μαζί με λιθάνθρακα. Ο Kumabe [22] παρατηρεί ότι μεταβάλλοντας το λόγο του λιθάνθρακα προς τη βιομάζα για την αεριοποίηση, η έκταση της αντίδρασης water gas shift ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$) είναι μέγιστη, όταν ο λόγος είναι 0,5 το οποίο αποδίδεται στη συνέργεια μεταξύ λιθάνθρακα και βιομάζας. Με αύξηση του λόγου της βιομάζας παρατηρούν μια αύξηση στις αποδόσεις αερίου και διοξειδίου, μειώσεις στις αποδόσεις του κωκ, της πίσσας (tar) και του υδρογόνου, ενώ οι

αποδόσεις σε μονοξειδίο και σε υδρογονάνθρακες (HC's) παραμένουν αμετάβλητες. Η αεριοποίηση του λιθάνθρακα μαζί με βιομάζα μειώνει τα προβλήματα που σχετίζονται με το υψηλό περιεχόμενο των άκαυστων (ash) και του θείου στο λιθάνθρακα [23].

4.7.2 Ρυθμός ροής αέρα (λόγος ισοδυναμίας – equivalence ratio, ER ή επιφανειακή ταχύτητα – superficial velocity, SV)

Ο λόγος ισοδυναμίας ER και η επιφανειακή ταχύτητα SV είναι μέτρα του ρυθμού ροής του αέρα ή του οξυγόνου ή του υδρατμού. Ο λόγος ισοδυναμίας ER είναι ο λόγος της ροής του αέρα προς την απαιτούμενη ροή αέρα για τη στοιχειομετρική καύση της βιομάζας. Ο λόγος αυτός υποδεικνύει την έκταση της μερικής καύσης της βιομάζας στον αεριοποιητή. Η επιφανειακή ταχύτητα SV είναι ο λόγος της ροής αέρα ή υδρατμού προς μια διατομή του αεριοποιητή, ενώ αφαιρεί την επίδραση της διάστασης του αεριοποιητή με κανονικοποίηση [24]. Ως εκ' τούτου, αμφότεροι οι λόγοι ER και SV είναι ευθέως ανάλογοι προς τη ροή αέρα ή υδρατμού. Η ροή αέρα επηρεάζει τα προϊόντα της αεριοποίησης με ποικίλους τρόπους. Ο αέρας παρέχει το οξυγόνο για την καύση, αποτελεί το μέσο ρευστοποίησης στην περίπτωση της ρευστοποιημένης κλίνης και καθορίζει το χρόνο παραμονής στον αντιδραστήρα. Μεταβάλλοντας το ρυθμό ροής αέρα ελέγχεται ο βαθμός καύσης ο οποίος με τη σειρά του επηρεάζει τη θερμοκρασία της αεριοποίησης. Υψηλότεροι ρυθμοί ροής αέρα έχουν σαν αποτέλεσμα υψηλότερη θερμοκρασία του αεριοποιητή η οποία οδηγεί σε υψηλότερη μετατροπή βιομάζας και υψηλότερης ποιότητας καύσιμο. Από την άλλη πλευρά, ένας υπερβολικός βαθμός καύσης έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή αερίου με μειωμένο ενεργειακό περιεχόμενο, επειδή ένα μέρος της ενέργειας της βιομάζας καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της καύσης. Υψηλότερος ρυθμός ροής αέρα επίσης μειώνει το χρόνο παραμονής και κατά συνέπεια μειώνεται ο βαθμός μετατροπής της βιομάζας [18].

Ο Narvaez [25] αυξάνοντας τον ER από 0,2 σε 0,45 παρατηρεί μια αύξηση στην απόδοση του αερίου, μια μείωση στην κατώτερη θερμογόνο δύναμη (LHV) του αερίου και μειωμένη περιεκτικότητα των H_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 και της πίσσας. Ο Lv [26] αναφέρει ότι με μια αύξηση του ER από 0,19 σε 0,27, το περιεχόμενο H_2 μεταβάλλεται λίγο, αλλά η απόδοση του αερίου αυξάνεται και στη συνέχεια ελαττώνεται με βέλτιστη τιμή 0,23 για τον ER. Ο Wang [27] βρίσκει ότι με μια αύξηση του ER από 0,16 σε 0,26, η θερμοκρασία της κλίνης αυξάνεται με αποτέλεσμα υψηλότερη απόδοση του αερίου από 57% σε 74%, υψηλότερη ανώτερη θερμογόνο δύναμη (HHV) του αερίου, μια αύξηση στο περιεχόμενο H_2 από 8,5% σε 13,9% και μια αύξηση στο περιεχόμενο CO από 12,3% σε 14%. Ο Kumar [28] παρατηρεί αυξήσεις στις αποδόσεις του αερίου, στη μετατροπή του άνθρακα και στην αποδοτικότητα της ενέργειας με μια αύξηση του ER από 0,07 σε 0,25. Όλοι οι παραπάνω ερευνητές αναφέρουν αύξηση της απόδοσης του παραγόμενου αερίου με μια παράλληλη αύξηση του ER από 0,0 σε 0,45.

Ωστόσο, έχουν αναφερθεί και αντιφατικά αποτελέσματα μείωσης στις αποδόσεις υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα με παράλληλη αύξηση του ER σε αντιδραστήρες άμεσης αεριοποίησης [29]. Η αύξηση στην απόδοση του παραγόμενου αερίου με την παράλληλη αύξηση του ER, οφείλεται στην αυξημένη ροή αέρα η οποία

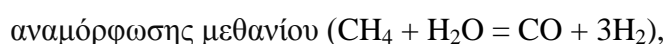
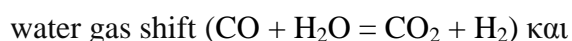
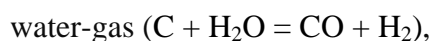
με τη σειρά της αυξάνει τον ρυθμό μετατροπής της βιομάζας. Εάν η αύξηση της απόδοσης του συνολικού αερίου είναι μεγαλύτερη από την αύξηση της απόδοσης ενός αερίου συστατικού, τότε η ποσοστιαία σύσταση του αερίου συστατικού μειώνεται, παρότι η απόδοσή του έχει αυξηθεί.

Κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης με υδρατμό, σε υψηλή θερμοκρασία, η αύξηση της απόδοσης σε υδρογόνο είναι μεγαλύτερη από την αύξηση της απόδοσης σε συνολικό αέριο, με αποτέλεσμα μια αύξηση της περιεκτικότητας υδρογόνου.

Η επίδραση του λόγου ER στη σύνθεση του παραγόμενου αερίου συναρτάται και από άλλους παράγοντες, όπως η θερμοκρασία αεριοποίησης και ο λόγος υδρατμού προς βιομάζα S/B.

4.7.3 Ρυθμός ροής υδρατμού (λόγος υδρατμού προς βιομάζα, S/B)

Χρησιμοποιώντας υδρατμό ως μέσο ρευστοποίησης, αυξάνεται η μερική του πίεση στον αεριοποιητή, η οποία ευνοεί τις αντιδράσεις:



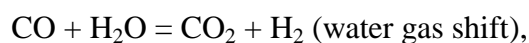
που οδηγούν σε αυξημένη παραγωγή υδρογόνου. Ωστόσο η θερμοκρασία αεριοποίησης χρειάζεται να είναι αρκετά υψηλή, άνω των 750°C με 800°C, ώστε να ευνοούνται η αναμόρφωση ατμού και οι αντιδράσεις water gas [28,30,31]. Καταλύτες μπορούν να μειώσουν τη θερμοκρασία λειτουργίας ώστε να ευνοούνται οι αντιδράσεις αεριοποίησης που αναφέρονται παραπάνω. Υψηλότερος λόγος υδρατμού προς βιομάζα οδηγεί επίσης, σε υψηλότερη μετατροπή βιομάζας [32].

Μείωση της πίεσης επίσης παρατηρείται σε υψηλότερους λόγους S/B, η οποία αποδίδεται στην αναμόρφωση της πίεσης από τον υδρατμό λόγω της αυξημένης μερικής πίεσης του υδρατμού. Ο Narvaez αναφέρει ότι με μια αύξηση του λόγου H/C (H και C από την εισερχόμενη βιομάζα, υγρασία και ατμό) από 1,6 σε 2,2, το παραγόμενο υδρογόνο αυξάνεται, η ελάχιστη θερμογόνος δύναμη LHV αυξάνεται από 4 σε 6 MJ Nm⁻³ και η παραγόμενη πίεση μειώνεται από 18 σε 2 g Nm⁻³. Ο Lv, μεταβάλλοντας το λόγο S/B από 0 σε 4,04, παρατηρεί ότι με λόγο S/B μεγαλύτερο από 2,7, η σύνθεση του παραγόμενου αερίου δεν αλλάζει σημαντικά, αλλά για λόγους S/B μεταξύ 0 και 1,35 η απόδοση του μονοξειδίου μειώνεται και οι αποδόσεις μεθανίου, διοξειδίου του άνθρακα και αιθυλενίου αυξάνονται. Για λόγους S/B από 1,35 σε 2,7 οι αποδόσεις μονοξειδίου και μεθανίου μειώνονται, ενώ του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα αυξάνονται, γεγονός το οποίο δείχνει ότι η αντίδραση wgs γίνεται σημαντική. Ο Turn [29] παρατηρεί ότι αυξάνοντας το λόγο S/B από 1,1 σε 4,7 μειώνονται οι αποδόσεις του μονοξειδίου, του μεθανίου, του ακετυλενίου και αυξάνονται οι αποδόσεις του υδρογόνου και του συνολικού αερίου. Η απόδοση υδρογόνου αυξάνει από 46 σε 83 g ανά kg βιομάζας χωρίς υγρασία και χωρίς άκαυστα (moisture and ash free biomass, maf). Μιας και η θερμοκρασία του παρεχόμενου ατμού

στον αεριοποιητή είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία της αεριοποίησης, ένα σημαντικό ποσό θερμότητας απαιτείται προκειμένου να αυξήσει τη θερμοκρασία του ατμού η οποία με τη σειρά της μπορεί να μειώσει τη θερμοκρασία της κλίνης του αεριοποιητή. Ως εκ τούτου, για λόγο S/B πάνω από κάποιο όριο, ο υδρατμός έχει αρνητικές συνέπειες στο προϊόν. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία των μέσων αεριοποίησης οδηγούμαστε σε μια αύξηση της θερμοαντικής αξίας του καυσίμου αερίου και σε μείωση της πίσσας και του κωκ [30]. Προθέρμανση (μέσω προθερμαντήρα) των μέσων αεριοποίησης (υδρατμός και αέρας) διευκολύνει τη διατήρηση της θερμοκρασίας στον αεριοποιητή σε υψηλά επίπεδα.

4.7.4 Θερμοκρασιακό προφίλ της αεριοποίησης

Η θερμοκρασία της αεριοποίησης είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη σύσταση του παραγομένου αερίου και τις ιδιότητές του. Υψηλότερη θερμοκρασία έχει ως αποτέλεσμα αυξημένη απόδοση αερίου, λόγω υψηλού βαθμού μετατροπής. Στις αντιδράσεις:

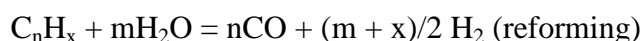
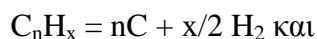


τα γραμμομοριακά κλάσματα των H_2 , CO , CO_2 και CH_4 στο παραγόμενο αέριο επηρεάζονται από τη θερμοκρασία αεριοποίησης και τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων.

Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των $750^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$, η ενδόθερμη φύση των αντιδράσεων παραγωγής H_2 (steam reforming και water-gas) έχει σαν αποτέλεσμα μια αύξηση της συγκέντρωσης H_2 και μια παράλληλη μείωση της συγκέντρωσης CH_4 με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των $850^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$, οι αντιδράσεις:



κυριαρχούν με αποτέλεσμα την αύξηση του παραγομένου CO . Η υψηλή θερμοκρασία ευνοεί επίσης, τη διάσπαση και τη μετατροπή της πίσσας σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



οδηγώντας σε μια μείωση της παραγόμενης πίσσας και σε μια αύξηση της απόδοσης αερίου [25, 28, 31, 33].

Οι Gupta και Cichonski [31] παρατηρούν σημαντικές αυξήσεις της περιεκτικότητας υδρογόνου πάνω από τους 800°C για λόγους υδρατμού βιομάζας (S/B) μεταξύ 0,5 και

1,08. Μέγιστη απόδοση υδρογόνου λαμβάνεται στους 1.000°C για μια τροφοδοσία χαρτιού και στους 900°C για μια τροφοδοσία από μίγμα χαρτονιού και πελλετών ξύλου. Ο Gonzalez [33] παρατηρεί ότι στην αεριοποίηση με αέρα τα ποσοστά υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα αυξάνονται για θερμοκρασίες αεριοποίησης μεταξύ 700°C και 900°C, ενώ οι περιεκτικότητες μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα μειώνονται. Επίσης, ο Gonzalez παρατηρεί ότι ο λόγος μονοξείδιο προς διοξείδιο του άνθρακα αυξάνεται γραμμικά από 0,85 στους 700°C σε 2,7 στους 900°C. Στους 700°C - 800°C η κλίση είναι 0,0067 και μετά σχεδόν διπλασιάζεται στο 0,113 σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 800°C, γεγονός ότι κυριαρχεί η αντίδραση Boudouard σε υψηλές θερμοκρασίες. Παρατηρήθηκε επίσης, ότι σε θερμοκρασίες από 700°C μέχρι 950°C, αυξάνεται η απόδοση του παραγόμενου αερίου και το συνολικό ενεργειακό του περιεχόμενο [32,34]. Ο Kumar παρατήρησε ότι μια αύξηση της θερμοκρασίας από 750°C σε 850°C οδηγεί σε αυξήσεις στην περιεχόμενη ενέργεια, στην απόδοση της μετατροπής του άνθρακα της βιομάζας και στην περιεκτικότητα υδρογόνου στο παραγόμενο αέριο αεριοποίησης.

Ο Turn διαπιστώνει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 750°C στους 950°C αυξάνει την απόδοση του συνολικού αερίου, το ποσοστό του υδρογόνου από 31% σε 45%, ενώ το ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα μειώνεται και τα ποσοστά μεθανίου και μονοξειδίου του άνθρακα παραμένουν σχεδόν σταθερά. Ο Boateng [35] αναφέρει ότι μια αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης από 700°C στους 800°C αυξάνει την απόδοση του παραγόμενου αερίου, την ανώτερη θερμογόνο του δύναμη HHV, την ενεργειακή απόδοση, την μετατροπή άνθρακα της βιομάζας σε αέριο και το ποσοστό υδρογόνου, ενώ μειώνονται τα ποσοστά μεθανίου, διοξειδίου και μονοξειδίου του άνθρακα. Η μείωση της περιεκτικότητας του μονοξειδίου του άνθρακα πιθανώς συμβαίνει λόγω της σχετικά χαμηλότερης θερμοκρασίας απ' ότι στους 850°C με 900°C, όπου η αντίδραση Boudouard κυριαρχεί.

4.8 Συνδυασμένη αεριοποίηση λιθάνθρακα και βιομάζας (Co-Gasification)

Η συνδυασμένη καύση λιθάνθρακα και βιομάζας αποτελεί μια σχετικά καινούργια περιοχή έρευνας. Τα πρώτα αποτελέσματα από διάφορες πιλοτικές έρευνες έχουν δώσει ενθαρρυντικά αποτελέσματα όσον αφορά την ποιότητα του παραγόμενου αερίου σύνθεσης και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις [6]. Μολονότι ο λιθάνθρακας είναι η πλέον άφθονη πηγή ορυκτού καυσίμου παγκοσμίως και χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, η χρήση του έχει σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον όπως αποδεικνύεται από την πρόκληση όξινης βροχής λόγω των εκπομπών SO_x και NO_x. Οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα που αποτελεί αέριο του θερμοκηπίου, κατά την καύση του λιθάνθρακα, έχουν επίσης εξελιχθεί σε σημαντική πηγή παγκόσμιας ανησυχίας. Η βιομάζα έχει μικρότερο ενεργειακό περιεχόμενο από τον λιθάνθρακα, ωστόσο η χρήση της για την παραγωγή ενέργειας μπορεί να συμβάλει σημαντικά στη μείωση της συνολικής καθαρής εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα. Τα δύο αυτά καύσιμα, κατά την συνδυασμένη τους καύση, εμφανίζουν συνέργεια όσον αφορά τις

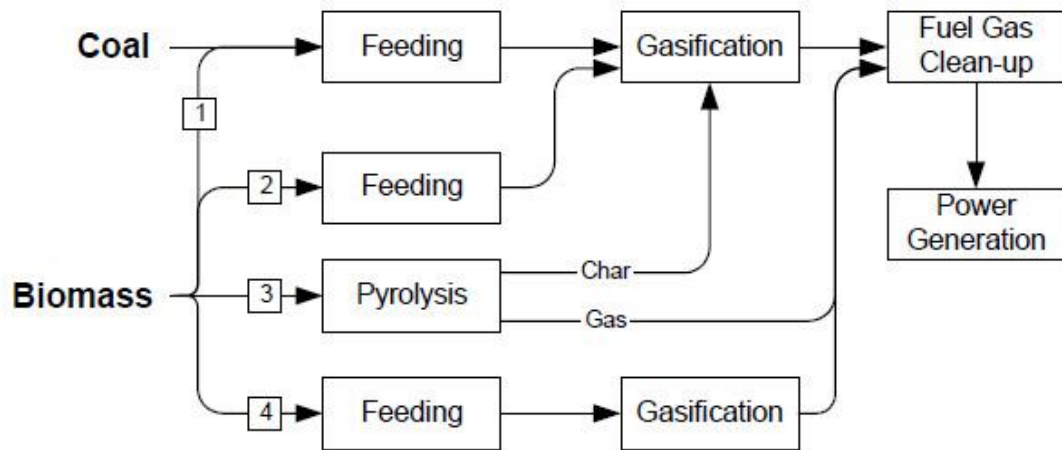
συνολικές εκπομπές, συμπεριλαμβάνοντας και τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, χωρίς να πλήττεται το ενεργειακό περιεχόμενο του παραγόμενου αερίου.

Η βιομάζα προερχόμενη, είτε από καλλιέργειες ή από απόβλητα υλικά, αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Ωστόσο, η διαθεσιμότητα μιας συνεχούς προμήθειας βιομάζας μπορεί να παρουσιάζει κάποια προβλήματα και δυσκολίες. Για παράδειγμα, η προμήθεια βιομάζας προερχόμενης από καλλιέργειες μπορεί να μειωθεί αναπάντεχα λόγω κακών καιρικών συνθηκών ή λόγω εναλλακτικών της χρήσεων. Επίσης, η διαθεσιμότητα αποβλήτων υλικών, όπως υπολείμματα τροφής, υπολείμματα κτηνοτροφικών μονάδων, μονάδων παραγωγής τροφών και αστικά απόβλητα, μπορεί να κυμαίνεται ανάλογα με τις μεταβολές των ανθρώπινων συνηθειών και συμπεριφορών. Με τη συνδυασμένη καύση λιθάνθρακα και βιομάζας, ρυθμίζοντας κατάλληλα την τροφοδοσία λιθάνθρακα στον αεριοποιητή, μπορούν να αμβλυθούν οι διακυμάνσεις στη διαθεσιμότητα της τροφοδοσίας βιομάζας. Η προσέγγιση αυτή επιτρέπει επίσης, στις τροφοδοσίες βιομάζας, να επωφεληθούν από την τεχνολογία της αεριοποίησης λιθάνθρακα, χάρη στην οποία μπορεί να επιτευχθεί οικονομικότερη παραγωγή καυσίμων, χημικών, υδρογόνου και άλλων προϊόντων.

Υπάρχουν διάφορες επιλογές για την παράλληλη χρήση λιθάνθρακα και βιομάζας σε μια διεργασία συνδυασμένης αεριοποίησης. Αυτές φαίνονται στην Εικόνα 16 που ακολουθεί [6].

- 1) Συνδυασμένη τροφοδοσία βιομάζας και λιθάνθρακα στον αεριοποιητή ως στερεό μίγμα
- 2) Συνδυασμένη τροφοδοσία βιομάζας και λιθάνθρακα στον αεριοποιητή με τη χρήση ξεχωριστών συστημάτων τροφοδοσίας για τα δύο καύσιμα
- 3) Συνδυασμένη τροφοδοσία λιθάνθρακα και κωκ βιομάζας στον αεριοποιητή μετά από πυρόλυση της βιομάζας.
- 4) Αεριοποίηση βιομάζας και λιθάνθρακα σε ξεχωριστούς αεριοποιητές

Κάθε προσέγγιση έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα και τελικά, η καλύτερη επιλογή θα εξαρτηθεί από τα αποτελέσματα της περαιτέρω έρευνας και από τις ανάγκες του διαχειριστή τέτοιων εγκαταστάσεων.

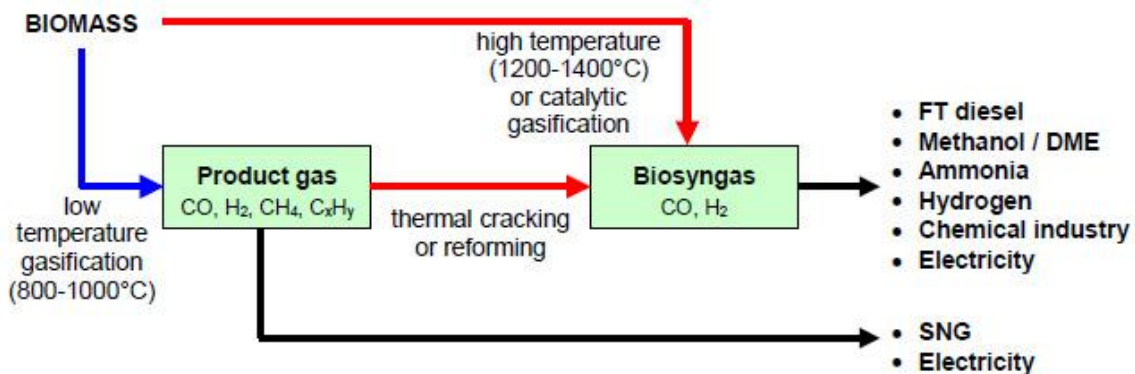


Εικόνα 16. Διάφορες επιλογές λιθάνθρακα και βιομάζας στη διεργασία της συνδυασμένης αεριοποίησης για την παραγωγή ενέργειας

5. ΑΕΡΙΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

5.1 Αέριο προϊόν και αέριο σύνθεσης

Η αεριοποίηση αποτελεί τη βασική τεχνολογία μετατροπής σε όλες τις διεργασίες για την παραγωγή ενέργειας, καυσίμων και διαφόρων χημικών προϊόντων από βιομάζα. Στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας η βιομάζα μετατρέπεται θερμικά μέσω αεριοποίησης σε καύσιμο αέριο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αεριοστρόβιλο προκειμένου να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια καθώς και θερμότητα. Το πλεονέκτημα της διεργασίας της αεριοποίησης είναι η υψηλότερη συνολική απόδοση ηλεκτρικής ενέργειας συγκρινόμενη με την εναλλακτική επιλογή της άμεσης καύσης βιομάζας. Στην παραγωγή καυσίμων προϊόντων και χημικών το καύσιμο αέριο προϊόν της αεριοποίησης, μέσω καταλυτικών διεργασιών, χρησιμοποιείται προκειμένου να συντεθούν τα επιθυμητά προϊόντα. Στη χρήση των αερίων προϊόντων της αεριοποίησης είναι σημαντικό να γίνει κατανοητό ότι οι προδιαγραφές του αερίου προϊόντος είναι διαφορετικές για τις διάφορες εφαρμογές του. Επιπλέον, η σύνθεση του αερίου προϊόντος της αεριοποίησης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο της διεργασίας της αεριοποίησης, το μέσο αεριοποίησης και τη θερμοκρασία της αεριοποίησης. Βασίζόμενοι σε μια γενική σύνθεση και στις τυπικές εφαρμογές του, δύο βασικοί τύποι αερίου αεριοποίησης μπορούν να διακριθούν: αέριο σύνθεσης (biosyngas) και αέριο προϊόν (product gas). Στην Εικόνα 17 παρουσιάζονται οι δύο τύποι αερίου προϊόντος της αεριοποίησης [10].



Εικόνα 17. Διαφορές μεταξύ αερίου σύνθεσης και αερίου προϊόντος και οι συνήθεις τους εφαρμογές

1) Αέριο προϊόν

Παράγεται μέσω αεριοποίησης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, κάτω των 1.000°C, και αποτελείται από CO₂, H₂O, CO, H₂, CH₄, C_xH_y αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, βενζόλιο, τολουόλιο και πίσσα. Τα συστατικά του αερίου σύνθεσης H₂ και CO περιέχουν περίπου το 50% της ενέργειας του αερίου, ενώ η υπόλοιπη περιέχεται στο CH₄ και στους ανώτερους αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

2) Αέριο σύνθεση

Παράγεται μέσω αεριοποίησης σε υψηλές θερμοκρασίες, πάνω από τους 1.200°C, ή μέσω καταλυτικής αεριοποίησης. Υπό αυτές τις συνθήκες η βιομάζα μετατρέπεται πλήρως σε H₂, CO, CO₂ και H₂O. Το αέριο σύνθεσης είναι από χημικής πλευράς παρόμοιο με το αέριο σύνθεσης που προέρχεται από ορυκτές πηγές και μπορεί να αντικαταστήσει το ορυκτό ισοδύναμό του σ' όλες τις εφαρμογές. Το αέριο σύνθεσης μπορεί επίσης να προέλθει από το αέριο προϊόν με μια διεργασία θερμικής του διάσπασης (thermal cracking) που ακολουθεί την αεριοποίηση ή με διεργασία καταλυτικής του αναμόρφωσης.

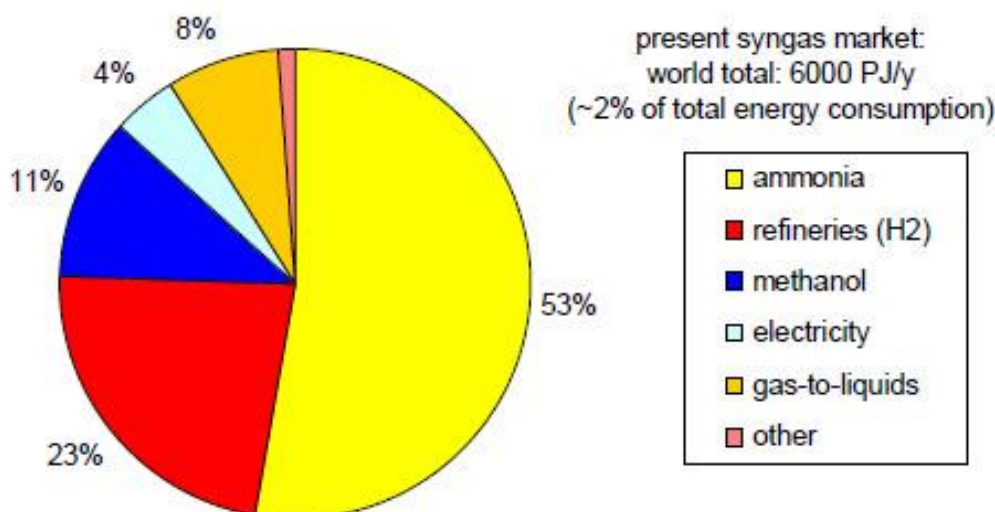
5.2 Απαιτήσεις αγοράς σε αέριο

Αέριο προϊόν

Κύρια εφαρμογή του αερίου προϊόντος είναι η άμεση χρήση του για την παραγωγή ενέργειας και θερμότητας. Κάτι τέτοιο μπορεί να πραγματοποιηθεί σε εγκαταστάσεις συνδυασμένης παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας (CHP) ή σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας παραγωγής ενέργειας με καύση του αερίου προϊόντος παράλληλα με κάποια άλλη δράση καύσης (co-firing). Η εγκατεστημένη δυναμικότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στην Ε.Ε. είναι περίπου 700 GW (2004) [36] και η οποία αναμένεται να αυξηθεί σε 1.040 GW το 2020, ο υπολογισμός βασίζεται σ' έναν υποτιθέμενο ρυθμό αύξησης της κατανάλωσης ενέργειας κατά 2% το χρόνο. Μπορεί να τεθεί ως στόχος το 10% της αύξησης της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας μέχρι το 2020 να καλύπτεται από εγκαταστάσεις αεριοποίησης βιομάζας. Η δεύτερη σημαντική εφαρμογή του αερίου προϊόντος είναι η παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου (synthetic natural gas – SNG). Οι ανάγκες της ευρωπαϊκής αγοράς για συνθετικό φυσικό αέριο είναι δύσκολο να προβλεφθούν.

Αέριο σύνθεση

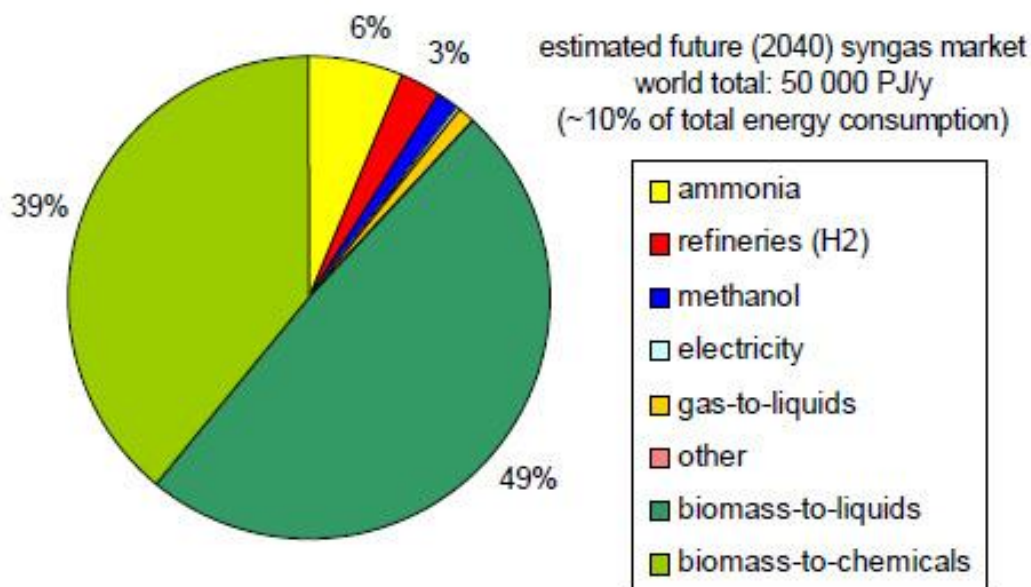
Το αέριο σύνθεσης αποτελεί ένα ευέλικτο δομικό στοιχείο της χημικής βιομηχανίας. Η συνολική ετήσια παγκόσμια χρήση αερίου σύνθεσης προερχόμενου από ορυκτά είναι περίπου 6.000 PJ, η οποία αντιστοιχεί στο 2% της συνολικής πρωτογενούς ενεργειακής κατανάλωσης [37]. Το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου αερίου σύνθεσης χρησιμοποιείται για τη σύνθεση αμμωνίας στην παραγωγή λιπασμάτων (~53%), το δεύτερο μεγαλύτερο μέρος αποτελεί το ποσό του υδρογόνου του αερίου σύνθεσης που καταναλώνεται σε διεργασίες διύλισης πετρελαίου (~23%), και το μικρότερο μέρος του χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεθανόλης (~11%). Η Εικόνα 18 παρουσιάζει την παρούσα κατανομή εφαρμογών του αερίου σύνθεσης [38]. Η παρούσα παγκόσμια χρήση του αερίου σύνθεσης για την παραγωγή καυσίμων για τις μεταφορές, οι επονομαζόμενες και “gas-to-liquids” (GTL) διεργασίες αντιστοιχούν περίπου στα 500 PJ το χρόνο.



Εικόνα 18 . Εφαρμογές του αερίου σύνθεσης σε παγκόσμια κλίμακα

Στο μέλλον, το αέριο σύνθεσης θα αποκτά ολοένα και μεγαλύτερη σημασία για την παραγωγή καθαρότερων καυσίμων που θα συμμορφώνονται με τις αυστηρότερες προδιαγραφές εκπομπών. Τα μελλοντικά βιοκαύσιμα, τα προερχόμενα από “gas-to-liquids” διεργασίες, θα είναι πολύ πιο καθαρά.

Η μεγάλη σημασία χρήσης του αερίου σύνθεσης φαίνεται από το γεγονός ότι 30% περίπου της παγκόσμιας πρωτογενούς ενεργειακής κατανάλωσης αφορά καύσιμα που προορίζονται για τις μεταφορές και χημικά [39]. Εφόσον η βιομάζα αποτελεί τη μόνη ανανεώσιμη πηγή που περιέχει άνθρακα, αναμένεται ότι το αέριο σύνθεσης θα αποτελέσει αποφασιστικό παράγοντα στη μελλοντική παραγωγή καυσίμων και χημικών από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Υποθέτοντας ότι αν αντικατασταθεί περίπου ένα 30% των ορυκτών καυσίμων από καύσιμα προερχόμενα από αέριο σύνθεσης, η συνολική ετήσια αγορά αερίου σύνθεσης θα αυξηθεί περίπου στα 50.000 PJ το 2040 παγκοσμίως, βασιζόμενοι στην προεκβολή των τρεχουσών οδηγιών της Ε.Ε. Η παγκόσμια αγορά αερίου σύνθεσης θα εμφανίζεται περίπου όπως στην Εικόνα 19, υποθέτοντας ότι δεν υπάρχουν αλλαγές για τις άλλες εφαρμογές. Το μεγαλύτερο μέρος του αερίου σύνθεσης θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή καυσίμων (biomass-to-liquids, BTL) και ένα άλλο μεγάλο τμήμα για την παραγωγή ανανεώσιμων χημικών (biomass-to-chemicals) [38].



Εικόνα 19. Προβλεπόμενες εφαρμογές του αερίου σύνθεσης σε παγκόσμια κλίμακα το 2040

Η μελλοντική ζήτηση σε αέριο σύνθεσης υπερβαίνει την παρούσα κατανάλωση με συντελεστή 8 [10]. Επομένως, προκειμένου να ικανοποιηθούν οι ευρωπαϊκοί και οι εθνικοί στόχοι για μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και ανανεώσιμη ενέργεια, είναι φανερό ότι θα απαιτείται μεγάλη παραγωγή αερίου σύνθεσης. Άρα φαίνεται η αναγκαιότητα ύπαρξης μεγάλης δυναμικότητας εγκαταστάσεων όπως επίσης και η επέκταση των υπάρχουσών εγκαταστάσεων επεξεργασίας βιομάζας. Τυπικά μεγέθη μελλοντικών εγκαταστάσεων για τις κυριότερες εφαρμογές του αερίου σύνθεσης:

1) Καύσιμα για μεταφορές σε εγκαταστάσεις τύπου biomass-to-liquids, BTL: λίγες εγκαταστάσεις των 100 MW σε αρκετές των 1.000 MW

2) Τομέας χημικών: 50 – 200 MW

Είναι προφανές ότι οι απαιτήσεις αυτές σε αέριο σύνθεσης, για την παραγωγή υγρών συνθετικών καυσίμων, αντιστοιχούν σε εγκαταστάσεις μεγέθους μεγαλύτερου από 1.000 MW, όπου θα γίνεται το σύνολο των διαδικασιών μετατροπής της βιομάζας σε τελικό προϊόν. Εναλλακτικά, μπορούν να υπάρχουν μερικές μονάδες μικρότερης δυναμικότητας, περίπου 500 MW, οι οποίες θα παράγουν μόνο ενδιάμεσα προϊόντα, π.χ. ακατέργαστα υγρά προϊόντα, και η τελική τους επεξεργασία θα γίνεται σε μια κεντρική μονάδα.

Οι τυπικές απαιτήσεις αερίου σύνθεσης για χημικές διεργασίες αντιστοιχούν σε 50 – 200 MW. Ακόμα και αν η κλίμακα μια αυτόνομης μονάδας είναι σχετικά μικρή, στις περισσότερες περιπτώσεις η μονάδα αυτή θα αποτελεί μέρος μιας μεγαλύτερης κεντρικής χημικής εγκατάστασης η οποία θα περιλαμβάνει και άλλες διεργασίες και

μονάδες προκειμένου να επιτευχθεί βελτιστοποίηση στην απαιτούμενη ενέργεια και το παραγόμενο προϊόν.

Υπάρχει περιορισμένη αγορά για μικρής κλίμακας αυτόνομες μονάδες παραγωγής αερίου σύνθεσης, αν και πάντα υπάρχουν εξαιρέσεις.

Για να εξασφαλισθεί αποδοτική, από άποψη κόστους, προμήθεια βιομάζας (π.χ. αποφυγή χειρσαίων μεταφορών) οι μονάδες παραγωγής αερίου σύνθεσης εγκαθίστανται συνήθως κοντά σε λιμάνια ή κοντά σε κομβικές υδάτινες οδούς. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις χημικών βιομηχανιών βρίσκονται σε τοποθεσίες που είναι εύκολα προσβάσιμες από υδάτινες οδούς, η αμερικανική Νέα Ορλεάνη – Μπατόν Ρουζ στον Μισισσιππή, η ολλανδική Maasvlakte κοντά στο Rotterdam και η γερμανική Ruhrgebiet.

5.3 Παραγωγή αερίου προϊόντος μέσω διεργασίας αεριοποίησης

Το αέριο προϊόν παράγεται μέσω αεριοποίησης χαμηλότερης θερμοκρασίας (< 1.000°C). Οι διεργασίες αεριοποίησης, όπως έχει ήδη αναφερθεί, χωρίζονται σε άμεσες και έμμεσες. Στις περισσότερες εφαρμογές αεριοποίησης βιομάζας οι αεριοποιητές λειτουργούν μ' αέρα ως μέσο ρευστοποίησης και οξείδωσης δίνοντας ένα αέριο προϊόν αραιωμένο με άζωτο. Στις πιο προηγμένες εφαρμογές απαιτείται αέριο προϊόν ελεύθερο αζώτου. Ένα τέτοιο προϊόν μπορεί να παραχθεί μέσω αεριοποίησης με οξυγόνο ή εναλλακτικά μέσω έμμεσης διεργασίας. Η άμεση αεριοποίηση με οξυγόνο απαιτεί παράλληλα και μια μονάδα διαχωρισμού του ατμοσφαιρικού αέρα ανεβάζοντας έτσι το κόστος εγκατάστασης και το λειτουργικό κόστος του εργοστασίου. Έτσι, η έμμεση αεριοποίηση αποτελεί πολύ ελκυστική διεργασία για την παραγωγή αερίου προϊόντος ελεύθερου αζώτου καθώς δεν απαιτείται μοριακό οξυγόνο για την αεριοποίηση. Στην άμεση αεριοποίηση η μετατροπή είναι γενικά πλήρης, ενώ στις διεργασίες έμμεσης αεριοποίησης παράγεται κωκ που περιέχει άνθρακα εξαιτίας της ατελούς μετατροπής (τυπικά 90-95%).

5.4 Παραγωγή αερίου σύνθεσης μέσω διεργασίας αεριοποίησης

Αέριο σύνθεσης παράγεται με αεριοποίηση σε υψηλές θερμοκρασίες (> 1.200°C). Κυρίως, η αεριοποίηση με ροή αερίου ρεύματος προς τα κάτω συνήθως με εμφύσηση οξυγόνου καθώς και η αεριοποίηση ροής με παράσυρση (entrained flow) είναι οι πιο κατάλληλες διεργασίες για την παραγωγή του. Ωστόσο οι αεριοποιητές σταθερής κλίνης με ροή αερίου ρεύματος προς τα κάτω (fixed bed downdraft gasifiers) είναι περιορισμένης δυναμικότητας και απαιτούν ένα καλά καθορισμένο καύσιμο και καθίστανται έτσι, μη ευέλικτοι στην επιλογή καυσίμου. Η προτιμότερη λοιπόν, διεργασία παραγωγής βιοαερίου σύνθεσης είναι αυτή της αεριοποίησης ροής με παράσυρση [13].

Τα δύο αέρια προϊόντα της αεριοποίησης που αναφέρθηκαν παραπάνω χρειάζεται στη συνέχεια να καθαριστούν και να οδηγηθούν στις κατάλληλες συνθήκες, ώστε να

προκύψει ένα αέριο με τη σωστή σύσταση και προδιαγραφές έτοιμο για την τελική εφαρμογή, όπως η σύνθεση αλκοολών. Όσον αφορά την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας υπάρχουν και άλλα ανανεώσιμου τύπου μέσα για την παραγωγή της, όπως άνεμος, ήλιος, νερά υδατοπτώσεων και θερμότητα υπεδάφους, αλλά η βιομάζα είναι το μοναδικό καύσιμο από ανανεώσιμη πηγή άνθρακα.

6. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΑΕΡΙΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΗΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

6.1 Εφαρμογές του αερίου προϊόντος

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

6.1.1 Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας

6.1.1.1 Συνδυασμένη καύση (Cofiring)

Η πιο απλή εφαρμογή του αερίου προϊόντος είναι η συνδυασμένη καύση του σε εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με λιθάνθρακα, όπου το αέριο προϊόν εισάγεται στη ζώνη καύσης του λέβητα λιθάνθρακα. Ποσοστά συνδυασμένης καύσης μέχρι 10%, σε ενεργειακή βάση, είναι εφικτά χωρίς την ανάγκη ουσιαστικών τροποποιήσεων του λέβητα λιθάνθρακα. Κρίσιμο ζήτημα στη συνδυασμένη καύση είναι η επίδραση της τέφρας που περιέχεται στη βιομάζα στην ποιότητα της ιπτάμενης τέφρας και αυτής που κατακάθεται στον πυθμένα του λέβητα. Η εφαρμογή της ιπτάμενης τέφρας και της τέφρας του πυθμένα στις κατασκευές και στην παραγωγή τσιμέντου θέτει τις προδιαγραφές για την ποσότητα και τον τύπο της βιομάζας που θα συμμετέχει στην συνδυασμένη καύση.

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

Στις εγκαταστάσεις συνδυασμένης παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας το αέριο προϊόν καίγεται σε μηχανές εσωτερικής καύσης. Τροποποιημένες μηχανές εσωτερικής καύσης μπορούν να λειτουργούν χωρίς προβλήματα με τα περισσότερα αέρια προϊόντα ακόμα και με αυτά που προέρχονται από αεριοποίηση με αέρα και έχουν θερμογόνο δύναμη περίπου 5–6 MJ m⁻³. Τυπικά, η ενεργειακή απόδοση είναι ένα τρίτο ηλεκτρική ενέργεια και δύο τρίτα θερμότητα. Η κύρια τεχνική πρόκληση στην εφαρμογή ολοκληρωμένης αεριοποίησης βιομάζας σε εγκαταστάσεις CHP αποτελεί πάντα η απομάκρυνση της πίσσας από το αέριο προϊόν. Η παρουσία πίσσας στο αέριο προϊόν αποτελεί σημαντική οικονομική επιβάρυνση της διεργασίας αεριοποίησης της βιομάζας. Η ύπαρξη αερολυμάτων πίσσας και επικαθίσεων απαιτεί πιο συχνή συντήρηση και επισκευή του εξοπλισμού καθαρισμού του αερίου, με αποτέλεσμα χαμηλότερες αποδόσεις της διεργασίας. Έτσι προκύπτουν μειώσεις στα έσοδα ή ανάγκες για περισσότερες επενδύσεις, μιας και μερικά τμήματα του εξοπλισμού πρέπει να εγκατασταθούν εις διπλούν για να αντιμετωπιστούν ενδεχόμενες διακοπές στη λειτουργία του. Επιπλέον, η απομάκρυνση της πίσσας από τα απόβλητα ύδατα της διεργασίας προϋποθέτει σημαντικούς κόστους επενδύσεις οι οποίες μπορούν να γίνουν

ακόμα πιο υψηλές καθώς μερικά συστατικά της πίσσας εμφανίζουν δηλητηριώδη συμπεριφορά και αποτελούν πρόβλημα για τα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας των αποβλήτων υδάτων.

6.1.1.3 Ολοκληρωμένη αεριοποίηση συνδυασμένου κύκλου (Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC)

Η θερμογόνος δύναμη του αερίου προϊόντος πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 11 MJ Nm^{-3} (300 Btu ft^{-3}), για να θεωρηθεί εναλλάξιμο με τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα, όπως φυσικό αέριο ή κλάσματα πετρελαίου, ώστε να εξασφαλιστεί η μέγιστη δυνατή ευελιξία σε βιομηχανικές εφαρμογές [40]. Η θερμογόνος δύναμη του φυσικού αερίου είναι περίπου 37 MJ Nm^{-3} ($1.020 \text{ Btu ft}^{-3}$). Ένα υψηλό περιεχόμενο υδρογονανθράκων όπως CH_4 , C_2H_6 , κλπ, προσδίδει μια υψηλότερη θερμογόνο δύναμη στο αέριο προϊόν.

Η τεχνολογία ολοκληρωμένης αεριοποίησης συνδυασμένου κύκλου βιομάζας (biomass IGCC) εφαρμόζεται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε βιομηχανίες επεξεργασίας ζαχαροκάλαμου, χαρτοπολτού – χαρτιού, για τη μετατροπή γεωργικών υπολειμμάτων και διαφόρων άλλων υπολειμμάτων ξύλου, ροκανίδια, κλαδιά κλπ, δασικής προέλευσης. Μια τυπική εφαρμογή ολοκληρωμένης αεριοποίησης συνδυασμένου κύκλου βιομάζας περιλαμβάνει καύση του αερίου προϊόντος σ' έναν στρόβιλο καύσης προκειμένου να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια. Τα ζεστά καυσαέρια διοχετεύονται σε ατμολέβητα ανάκτησης θερμότητας (heat recovery steam generator, HRSG) ο οποίος παράγει ατμό που στη συνέχεια κινεί ατμοστρόβιλο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και κατόπιν χρησιμοποιείται για προσφορά θερμότητας στην όλη διεργασία. Η πρώτη τέτοια βιομηχανική εγκατάσταση στην οποία εφαρμόστηκε η τεχνολογία ολοκληρωμένης αεριοποίησης συνδυασμένου κύκλου βιομάζας κατασκευάστηκε το 1993 στο Varnamo της Σουηδίας και παράγει 6 MW ηλεκτρικής ενέργειας και 9 MW θερμικής ενέργειας με τεχνολογία άμεσης αεριοποίησης με αέρα. Το βασικό σύστημα αποτελείται από έναν αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης κυκλοφορίας που λειτουργεί σε πίεση 18 barg, θερμοκρασία $950^\circ\text{C} - 1.000^\circ\text{C}$, έναν αεριοστρόβιλο και έναν ατμοστρόβιλο. Η συνολική απόδοση της εγκατάστασης του Varnamo είναι περίπου 83%, ενώ η ηλεκτρική της απόδοση είναι 33% [41].

Η κλίμακα εγκαταστάσεων συνδυασμένης παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας με αεριοποίηση βιομάζας περιορίζεται από τις τοπικές ανάγκες σε ενέργεια, π.χ. μέχρι περίπου 20 MW. Για μεγάλης κλίμακας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, είναι προτιμότερη η ολοκληρωμένη αεριοποίηση συνδυασμένου κύκλου με καύση του αερίου προϊόντος σε αεριοστρόβιλο. Καθώς ο αεριοστρόβιλος απαιτεί συμπιεσμένο αέριο, η αεριοποίηση της βιομάζας πρέπει να διενεργείται στην πίεση του αεριοστρόβιλου, 5 bar με 20 bar, διαφορετικά το αέριο προϊόν πρέπει να συμπιεστεί, αν έχει παραχθεί σε ατμοσφαιρική πίεση. Το λειτουργικό κόστος λόγω της κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας για τη συμπίεση του αέρα της αεριοποίησης αποτελεί μειονέκτημα γι' αυτόν τον τύπο αεριοποίησης.

Η πρώτη επιλογή έχει εφαρμοστεί στην εγκατάσταση Varnamo στη Σουηδία που περιλαμβάνει αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης κυκλοφορίας με συμπιεσμένο αέρα δυναμικότητας [41].



Εικόνα 20. Άποψη των εγκαταστάσεων του Varnamo στη Σουηδία

6.1.1.4 Κυψέλες καυσίμου (Fuel cells)

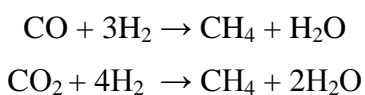
Η εφαρμογή του αερίου προϊόντος σε κυψέλες καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας βρίσκεται σε ανάπτυξη. Θεωρητικά, οι κυψέλες καυσίμου έχουν τη δυνατότητα να επιτυγχάνουν υψηλότερες αποδόσεις ηλεκτρικής ενέργειας σε σύγκριση με απλά συστήματα καύσης και μηχανές εσωτερικής καύσης αερίου (gas engines) [42]. Ωστόσο, στην πράξη αυτό ισχύει σε μικρή κλίμακα όπου καύση/κύκλοι ατμού παρουσιάζουν σχετικά υψηλές απώλειες. Ένας συνδυασμός που συχνά αναφέρεται για την ιδιαίτερα υψηλή του απόδοση σε ηλεκτρική ενέργεια, είναι αυτός μιας κυψέλης καυσίμου κατάντη του αεριοποιητή η οποία λειτουργεί όπως ο θάλαμος καύσης για ένα μικρο-αεριοστρόβιλο. Αυτό συνεπάγεται, ότι η κυψέλη καυσίμου πρέπει να λειτουργεί υπό πίεση. Σ' ένα απλούστερο σύστημα, η κυψέλη καυσίμου μπορεί να συνδεθεί με τον αεριοποιητή έτσι ώστε να επιτευχθεί υψηλή απόδοση ηλεκτρικής ενέργειας και υψηλή συνολική απόδοση του συστήματος συνδυασμένης παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, CHP.

Μία κυψέλη καυσίμου «καίει» υδρογόνο και παράγει ηλεκτρική ενέργεια άμεσα μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο και άλλα καύσιμα

μπορούν να μετατραπούν, ανάλογα με τον τύπο της κυψέλης καυσίμου. Ένα σύστημα κυψελών καυσίμου μπορεί να διαχειριστεί όλα αυτά τα μόρια και ως εκ τούτου θεωρείται ένας καλός συνδυασμός για τα αέρια προϊόντα τα προερχόμενα από την αεριοποίηση βιομάζας. Επιπλέον, το μεθάνιο και άλλοι υδρογονάνθρακες στο αέριο προϊόν αυξάνουν την απόδοση του συστήματος κυψελών καυσίμου μιας και αυτό αναμορφώνεται σε υδρογόνο στην άνοδο της κυψέλης καυσίμου. Μιας και η αναμόρφωση είναι ενδόθερμη αντίδραση, παρέχει αποτελεσματική ψύξη της κυψέλης καυσίμου, πράγμα το οποίο υπό άλλες συνθήκες θα μπορούσε να επιτευχθεί με τρόπο που θα προκαλούσε αύξηση της περιπλοκότητας και του κόστους της διεργασίας καθώς και μείωση της συνολικής απόδοσης.

6.1.2 Συνθετικό φυσικό αέριο (Synthetic Natural Gas, SNG)

Ενώ διεργασίες αεριοποίησης υψηλών θερμοκρασιών αποδίδουν αέρια σύνθεσης με υψηλές συγκεντρώσεις μονοξειδίου του άνθρακα και μικρές συγκεντρώσεις μεθανίου, το ενδιαφέρον στη διεργασία παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου εστιάζεται σε διεργασίες αεριοποίησης οι οποίες παράγουν αέρια προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα μεθανίου. Το συνθετικό φυσικό αέριο είναι ένα αέριο με παρόμοιες ιδιότητες μ' αυτές του φυσικού αερίου και παράγεται μέσω της αντίδρασης μεθανίωσης H_2 και CO . Η μεθανίωση είναι μια καταλυτική αντίδραση του μονοξειδίου του άνθρακα και/ή του διοξειδίου του άνθρακα με το υδρογόνο που παράγει μεθάνιο και νερό:



Διαδοχικές και παράπλευρες αντιδράσεις όπως η water shift μετατροπή, η ισορροπία Boudouard και η υδρογόνωση του άνθρακα κάνουν τους υπολογισμούς των συνθηκών ισορροπίας περίπλοκους. Οι αντιδράσεις μεθανίωσης του διοξειδίου και του μονοξειδίου του άνθρακα είναι έντονα εξώθερμες. Τέτοια υψηλή απελευθέρωση θερμότητας επηρεάζει σημαντικά το σχεδιασμό της διεργασίας στην μονάδα μεθανίωσης δεδομένου ότι είναι απαραίτητο να αποφευχθούν υπερβολικά υψηλές θερμοκρασίες προκειμένου να αποφευχθεί η απενεργοποίηση του καταλύτη και η εναπόθεση αιθάλης. Οι έντονα εξώθερμες αντιδράσεις γενικά δημιουργούν πρόβλημα στο σχεδιασμό εγκαταστάσεων σύνθεσης μεθανίου. Η αύξηση της θερμοκρασίας πρέπει είτε να περιοριστεί μέσω ανακύκλωσης του αερίου που έχει αντιδράσει ή μέσω αραίωσης με ατμό. Διαφορετικά, πρέπει να εφαρμοστούν ειδικές τεχνικές, όπως ισοθερμικοί αντιδραστήρες ή ρευστοποιημένες κλίνες έμμεσης ψύξης μέσω εξάτμισης νερού.

Η διεργασία της μεθανίωσης είναι ένα πολύ γνωστό και τεχνικά σημαντικό βήμα για τον καταλυτικό καθαρισμό προκειμένου να απομακρυνθούν μικρές ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα από τα αέρια της διεργασίας, ειδικά όταν μας ενδιαφέρει η παραγωγή

υδρογόνου. Η μεθανίωση αερίων με υψηλό περιεχόμενο σε μονοξειδίο του άνθρακα, όπως το αέριο προϊόν της αεριοποίησης, δεν είναι επαρκώς εδραιωμένη και δεν υπάρχουν εμπορικά διαθέσιμοι καταλύτες.

Καταλύτες με μικρότερο του 15 % κβ νικέλιο, χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο, για την απομάκρυνση του μονοξειδίου του άνθρακα από τα αέρια σύνθεσης. Για την παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου, προτιμούνται καταλύτες με υψηλό περιεχόμενο σε νικέλιο, παρόμοιοι με αυτούς που χρησιμοποιούνται στην αναμόρφωση νάφθας σε αέριο πλούσιο σε μεθάνιο. Καταλύτες με βάση το ρουθίνιο έχουν δοκιμαστεί επανειλημμένα για τη μεθανίωση, αλλά δεν έχουν τύχει της ευρύτερης αποδοχής των καταλυτών με βάση το νικέλιο. Η καταλυτική δράση επηρεάζεται σοβαρά ακόμη και από πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις δηλητηρίων των καταλυτών στα αέρια που πρόκειται να αναμορφωθούν. Τέτοια δηλητήρια καταλυτών θεωρούνται το θείο, το αρσενικό, ο χαλκός, το βανάδιο, ο μόλυβδος, το χλώριο ή τα αλογόνα γενικότερα. Προφυλάξεις πρέπει να λαμβάνονται με τους καταλύτες που περιέχουν νικέλιο για την πρόληψη σχηματισμού του ιδιαίτερα δηλητηριώδους καρβονυλίου του νικελίου [Ni(CO)₄]. Κατά τη λειτουργία μονάδων μεθανίωσης, θερμοκρασίες κάτω των 200°C στους καταλύτες νικελίου, πρέπει να αποφεύγονται.

6.2 Εφαρμογές του αερίου σύνθεσης

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται επιθυμητά χαρακτηριστικά του αερίου σύνθεσης που προορίζεται για διάφορες εφαρμογές. Όπως φαίνεται, η σύσταση του αερίου σύνθεσης που προορίζεται για εφαρμογές καυσίμου αερίου είναι διαφορετική από εκείνη που απαιτείται για παραγωγή συνθετικών καυσίμων ή σύνθεση χημικών [6]. Για παραγωγή χημικών και καυσίμων απαιτείται υψηλό περιεχόμενο σε υδρογόνο και χαμηλό περιεχόμενο σε διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο. Αντίθετα, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, δεν απαιτείται υψηλό περιεχόμενο σε υδρογόνο, από τη στιγμή που μια σχετικά υψηλή θερμογόνος δύναμη παρέχεται μέσω του μεθανίου και των C₂+ υδρογονανθράκων.

Προϊόν	Συνθετικά καύσιμα	Μεθανόλη	Υδρογόνο	Αέριο καύσιμο	
	FT Βενζίνη & Ντίζελ			Λέβητας	Τουρπίνα
H ₂ /CO	0,6 ^a	~ 2,0	Υψηλή	Ασήμαντη	Ασήμαντη
CO ₂	Χαμηλή	Χαμηλή ^c	Ασήμαντη ^b	Όχι κρίσιμη	Όχι κρίσιμη
Υδρογονάνθρακες	Χαμηλή ^d	Χαμηλή ^d	Χαμηλή ^d	Υψηλή	Υψηλή
N ₂	Χαμηλή	Χαμηλή	Χαμηλή	Υποσημείωση ^e	Υποσημείωση ^e
H ₂ O	Χαμηλή	Χαμηλή	Υψηλή ^f	Χαμηλή	Υποσημείωση ^g

Προσμίξεις	< 1 ppm θείο Χαμηλή συγκέντρωση σωματιδίων	< 1 ppm θείο Χαμηλή συγκέντρωση σωματιδίων	< 1 ppm θείο Χαμηλή συγκέντρωση σωματιδίων	Υποσημείωση ^k	Χαμηλή συγκέντρωση σωματιδίων και μετάλλων
Θερμογόνος Δύναμη	Ασήμαντη ^h	Ασήμαντη ^h	Ασήμαντη ^h	Υψηλή ⁱ	Υψηλή ⁱ
Πίεση, bar	20-30	~ 50 υγρή φάση ~ 140 αέρια φάση	~ 28	Χαμηλή	~ 400
Θερμοκρασία, °C	200-300 ^j 300-400	100-200	100-200	250	500-600

Πίνακας 8. Επιθυμητά χαρακτηριστικά του αερίου σύνθεσης για διάφορες εφαρμογές

(a) Εξαρτάται από τον τύπο του καταλύτη. Για καταλύτη σιδήρου, η τιμή που εμφανίζεται είναι ικανοποιητική. Για καταλύτη κοβαλτίου, θα πρέπει να χρησιμοποιείται μια τιμή κοντά στο 2.

(b) Η αντίδραση water gas shift πρέπει να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να μετατραπεί το CO σε H₂. Το CO₂ στο αέριο σύνθεσης μπορεί να απομακρύνεται την ίδια στιγμή που παράγεται μέσω της water gas shift αντίδρασης.

(c) Κάποια ποσότητα CO₂ μπορεί να γίνει ανεκτή εάν ο λόγος H₂/CO είναι μεγαλύτερος από 2 (όπως μπορεί να συμβεί με αναμόρφωση ατμού του φυσικού αερίου). Εάν περισσευούμενο H₂ είναι διαθέσιμο, το CO₂ θα μετατραπεί σε μεθανόλη.

(d) Μεθάνιο και βαρύτεροι υδρογονάνθρακες πρέπει να ανακυκλώνονται για να μετατραπούν σε αέριο σύνθεσης και αντιπροσωπεύουν την αναποτελεσματικότητα του συστήματος.

(e) Το N₂ μειώνει τη θερμογόνο δύναμη, αλλά τα επίπεδά του είναι ασήμαντα από τη στιγμή που το αέριο σύνθεσης μπορεί να καεί με μια σταθερή φλόγα.

(f) Απαιτείται νερό για την αντίδραση water gas shift.

(g) Μπορούν να γίνουν ανεκτά σχετικά υψηλά επίπεδα νερού. Μερικές φορές προστίθεται υδρατμός προκειμένου να μετριαστεί η θερμοκρασία καύσης για να ελεγχθεί η παραγωγή NO_x.

(h) Από τη στιγμή που ο λόγος H₂/CO και τα επίπεδα προσμίξεων είναι στα επιθυμητά πλαίσια, η θερμογόνος δύναμη δεν είναι κρίσιμη.

(i) Η απόδοση βελτιώνεται όσο η θερμογόνος δύναμη γίνεται υψηλότερη.

(j) Εξαρτάται από τον τύπο του καταλύτη. Τυπικά, οι καταλύτες σιδήρου ενεργούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τους καταλύτες κοβαλτίου.

(k) Μικρές μόνο ποσότητες ρύπων μπορούν να γίνουν ανεκτές.

6.2.1 Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας

Το αέριο σύνθεσης είναι ένα καύσιμο αέριο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με όλους τους κύριους τρόπους παραγωγής της με καύση: με κύκλο ατμού, με μηχανές εσωτερικής καύσης, με αεριοστροβίλους, όπως επίσης και με κυψέλες καυσίμου. Βασίζόμενοι ωστόσο, σε ενεργειακές εκτιμήσεις, αυτές δεν είναι ιδιαίτερα ελκυστικές μέθοδοι αξιοποίησης του αερίου σύνθεσης. Είναι

πιο λογικό να χρησιμοποιηθεί αέριο προϊόν αντί αερίου σύνθεσης για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτό προκύπτει από τη χαμηλότερη καθαρή ενεργειακή αποδοτικότητα του αερίου σύνθεσης σε σύγκριση με αυτήν του αερίου προϊόντος, λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας αεριοποίησης και της αυξημένης ηλεκτρικής κατανάλωσης για την επιτόπια (in-situ) παραγωγή οξυγόνου. Επομένως, είναι κατανοητό ότι για την αξιοποίηση αερίου βιομάζας σε θερμικές διεργασίες καύσης, προτιμάται το αέριο προϊόν έναντι του αερίου σύνθεσης.

Ωστόσο, ένα κίνητρο για τη λειτουργία ενός αεριοστροβίλου σε συνδυασμένο κύκλο με αέριο σύνθεσης είναι η δυνατότητα χρήσης τεχνολογιών μεγάλης κλίμακας που είναι ήδη διαθέσιμες από την αεριοποίηση λιθάνθρακα. Μ' αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται μεγάλης κλίμακας εφαρμογή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα χωρίς την απαίτηση ανάπτυξης τεχνολογίας αεριοποίησης μικρής κλίμακας. Για παράδειγμα, στο Buggenum της Ολλανδίας σε εργοστάσιο ηλεκτροπαραγωγής 253 MW με αντιδραστήρα ροής με παράσυρση (entrained flow) που καίει λιθάνθρακα σε διεργασία ολοκληρωμένης αεριοποίησης συνδυασμένου κύκλου είναι δυνατή η συμμετοχή βιομάζας μέχρι και 18 % κβ. Η βασική τεχνολογία είναι επίσης κατάλληλη για καύση τροφοδοσίας εξ' ολοκλήρου από βιομάζα. Έτσι, με τη μετατροπή μιας μονάδας λιθάνθρακα σε μονάδα βιομάζας σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα μπορεί να παραχθεί μεγάλο ποσό «πράσινης» ηλεκτρικής ενέργειας.

Μια πολιτική αποκέντρωσης της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με μικρότερες μονάδες και με παράλληλα υψηλότερες ενεργειακές αποδόσεις συμβάλλει στην ανάπτυξη των τοπικών κοινωνιών, στην ενεργειακή ανεξάρτηση και αυτονομία.

6.2.2 Καύσιμα για τις μεταφορές (Transportation fuels)

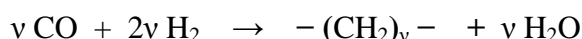
Στο άμεσο μέλλον, το αέριο σύνθεσης θα αποκτά ολοένα και μεγαλύτερη σημασία για την παραγωγή πολύ καθαρών καυσίμων από διεργασίες τύπου αέρια σε υγρά (GTL processes), με κυριότερα παραδείγματα αυτά των Fisher-Tropsch ντίζελ και μεθανόλης/DME.

6.2.2.1 Σύνθεση Fisher – Tropsch

Συνθετικά καύσιμα όπως βενζίνη και ντίζελ μπορούν να παραχθούν από αέριο σύνθεσης μέσω της διεργασίας Fischer – Tropsch (FT). Παραδείγματα πρακτικής εφαρμογής αυτής της διεργασίας αποτελούν αρκετές εμπορικές βιομηχανικές εγκαταστάσεις στη Νότια Αφρική που μέσω της διεργασίας Fischer-Tropsch παράγεται βενζίνη και ντίζελ, χρησιμοποιώντας λιθάνθρακα και φυσικό αέριο και η βιομηχανία Shell στη Μαλαισία που χρησιμοποιεί φυσικό αέριο.

Η διεργασία σύνθεσης Fischer – Tropsch περιλαμβάνει την καταλυτική αντίδραση μεταξύ υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα προκειμένου να σχηματιστούν αλυσίδες υδρογονανθράκων ποικίλων μηκών, όπως CH₄, C₂H₆, C₃H₈, κλπ. Μίγμα υδρογόνου H₂ και μονοξειδίου του άνθρακα CO σε αναλογία 2:1 αντιδρά για να

σχηματιστούν κυρίως, παραφινικοί υδρογονάνθρακες (C_nH_{2n+2}) ευθείας αλυσίδας και σε μικρές ποσότητες διακλαδισμένοι και ακόρεστοι υδρογονανθράκες, π.χ. 2-μέθυλο παραφίνες και α-ολεφίνες, καθώς και πρωτοταγείς αλκοόλες. Ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις περιλαμβάνουν τη μεθανίωση, την αντίδραση Boudouard, τον σχηματισμό κωκ, την οξειδωση του καταλύτη ή το σχηματισμό καρβιδίου. Τυπικές συνθήκες λειτουργίας για τη σύνθεση FT είναι θερμοκρασίες 200°C με 350°C και πιέσεις μεταξύ 25 bar και 60 bar [43]. Κατά την εξώθερμη αντίδραση FT περίπου το 20 % της χημικής ενέργειας απελευθερώνεται ως θερμότητα:



Οι διεργασίες FT μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να παραχθεί, είτε ένα ελαφρύ συνθετικό αργό πετρέλαιο (light synthetic crude oil - syncrude) και ελαφριές ολεφίνες ή βαρείς κηρώδεις υδρογονάνθρακες (heavy waxy hydrocarbons). Το ελαφρύ συνθετικό αργό πετρέλαιο μπορεί μετά από διύλιση να μετατραπεί σ' ένα υψηλής ποιότητας θειούχο, αρωματικό υγρό προϊόν και ειδικούς κηρούς (waxes), το οποίο μετά από επεξεργασία υδρογονοδιάσπασης (hydrocracked) και ισομερίωσης παράγει ένα εξαιρετικής ποιότητας καύσιμο ντίζελ, λιπαντικά έλαια και νάφθα, μια ιδανική τροφοδοσία για την παραγωγή ολεφινών μετά από θερμική κατεργασία. Για την άμεση παραγωγή βενζίνης και ελαφριών ολεφινών, η διεργασία FT λειτουργεί σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες 330°C με 350°C, ενώ για την παραγωγή κηρών ή καυσίμου ντίζελ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες 220°C με 250°C. Τα παραπάνω συνοψίζονται στον Πίνακα 9 που ακολουθεί.

Παράμετρος	Διεργασία FT χαμηλής θερμοκρασίας	Διεργασία FT υψηλής θερμοκρασίας
Προϊόντα	Κηροί (waxes) και/ή καύσιμα ντίζελ	Βενζίνη, ελαφριές ολεφίνες
Θερμοκρασία (°C)	220 – 250	330 – 350
Πίεση (bar)	25 – 60	25
Μετατροπή CO + H ₂ (%)	60 – 93	85

Πίνακας 9. Συνθήκες λειτουργίας για τις συνθέσεις Fischer – Tropsch

Διάφοροι τύποι καταλυτών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τις FT συνθέσεις. Οι πιο σημαντικοί βασίζονται στον σίδηρο (Fe) ή το κοβάλτιο (Co). Οι καταλύτες κοβαλτίου έχουν το πλεονέκτημα υψηλότερων ρυθμών μετατροπής και μεγαλύτερου χρόνου ζωής, πάνω από πέντε χρόνια. Οι καταλύτες αυτοί είναι γενικά πιο ενεργοί για αντιδράσεις υδρογόνωσης και ως εκ τούτου παράγουν λιγότερες ολεφίνες, ή άλλους ακόρεστους υδρογονάνθρακες καθώς και αλκοόλες, συγκρινόμενοι με τους καταλύτες που

βασίζονται στο σίδηρο. Οι καταλύτες σιδήρου όμως, παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανοχή στο θείο, είναι φτηνότεροι και παράγουν προϊόντα ολεφινών και αλκοολών με μεγαλύτερη απόδοση. Εντούτοις, ο χρόνος ζωής των καταλυτών σιδήρου είναι μικρός και στις ήδη υπάρχουσες εγκαταστάσεις παραγωγής εμπορικών προϊόντων περιορίζεται συνήθως στις 8 εβδομάδες [10].

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στις συνθέσεις FT απενεργοποιούνται από προσμίξεις όπως NH_3 , HCN , H_2S και COS . Το HCl προκαλεί διάβρωση των καταλυτών. Αλκάλια εναποτίθενται στον καταλύτη. Πίσσα επικάθεται στον εξοπλισμό, προκαλεί δηλητηρίαση του καταλύτη και ρυπαίνει τα προϊόντα. Σωματίδια σκόνης, αιθάλης, και τέφρας προκαλούν συσσωματώματα (fouling) στον αντιδραστήρα. Το όριο απομάκρυνσης των ουσιών αυτών, ρύπων και δηλητηρίων του καταλύτη, καθορίζεται από το κόστος του καταλύτη και τις επενδύσεις που απαιτούνται για τον καθαρισμό του αερίου σύνθεσης. Κατά κανόνα, όλες αυτές οι προσμίξεις πρέπει να απομακρύνονται, ώστε η συγκέντρωσή τους να είναι κάτω από 1 ppm(v) στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα FT [10].

Αέρια προϊόντα διεργασιών αεριοποίησης βιομάζας με λόγο $\text{H}_2 : \text{CO}$ μεταξύ 0,5 και 0,7 συνιστώνται ως τροφοδοσία για τη διεργασία Fischer – Tropsch, όταν χρησιμοποιείται καταλύτης σιδήρου. Οι καταλύτες σιδήρου είναι επίσης ενεργοί για την αντίδραση wgs. Η αντίδραση wgs ρυθμίζει το λόγο $\text{H}_2 : \text{CO}$ έτσι ώστε να ταιριάζει με τις απαιτήσεις της σύνθεσης υδρογονανθράκων και παράγει διοξείδιο του άνθρακα ως σημαντικότερο παραπροϊόν. Συνεπώς διευκολύνεται η χρήση αερίου σύνθεσης με χαμηλό λόγο υδρογόνου προς μονοξείδιο του άνθρακα $\text{H}_2 : \text{CO}$.

Αντίθετα οι καταλύτες κοβαλτίου δεν εμφανίζουν ενεργότητα έναντι της αντίδρασης wgs και ο λόγος $\text{H}_2 : \text{CO}$ που απαιτείται σ' αυτήν την περίπτωση είναι 2:1.

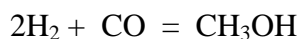
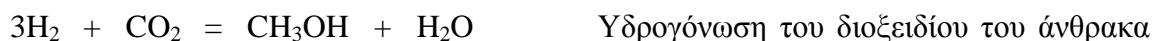
6.2.2.2 Παραγωγή μεθανόλης

Παλαιότερη διαδικασία βιομηχανικής παραγωγής μεθανόλης ή καρβινόλης ή ξυλοπνεύματος είναι η ξηρή απόσταξη ξύλου.

Η σύγχρονη παραγωγή μεθανόλης γίνεται μέσω των καταλυτικών αντιδράσεων του μονοξειδίου ή/και του διοξειδίου του άνθρακα με το υδρογόνο. Η παρουσία μιας ορισμένης ποσότητας διοξειδίου του άνθρακα στις αντιδράσεις σχηματισμού μεθανόλης είναι απαραίτητη προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση των αντίστοιχων αντιδράσεων. Οι αντιδράσεις σχηματισμού μεθανόλης είναι εξώθερμες και κατά τη διεξαγωγή τους παρουσιάζεται συρρίκνωση όγκου του αντιδρώντος μίγματος. Σε θερμοδυναμικούς όρους, χαμηλή θερμοκρασία και υψηλή πίεση ευνοούν τις αντιδράσεις αυτές.

Εμπορική σύνθεση μεθανόλης περιλαμβάνει αντίδραση μονοξειδίου του άνθρακα, υδρογόνου και ατμού με καταλύτη οξειδίου χαλκού - ψευδαργύρου, παρουσία μικρής ποσότητας διοξειδίου του άνθρακα, σε θερμοκρασία περίπου 260°C και σε πίεση περίπου 70 bar [6]. Η εγγενής χημική αντίδραση σύνθεσης της μεθανόλης ελέγχεται από την χημική ισορροπία και η τροφοδοσία του μονοξειδίου του άνθρακα και του υδρογόνου που δεν αντέδρασε πρέπει να ανακυκλώνεται, μετά από διαχωρισμό,

προκειμένου η διαδικασία να είναι οικονομικά αποδοτική. Ο σχηματισμός μεθανόλης από αέριο σύνθεσης προχωρεί μέσω των αντιδράσεων water-gas-shift και υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα:



Παραγωγή μεθανόλης επιτυγχάνεται επίσης, μέσω της απευθείας υδρογόνωσης του μονοξειδίου του άνθρακα, αλλά με πολύ πιο αργό ρυθμό αντίδρασης [6].



Παράπλευρες αντιδράσεις, επίσης έντονα εξώθερμες, οδηγούν στο σχηματισμό υποπροϊόντων όπως μεθάνιο, ανώτερες αλκοόλες, ή διμεθυλαιθέρα (DME).

Στην παραγωγή μεθανόλης ο περιορισμός της περαιτέρω επεξεργασίας του αερίου σύνθεσης και της απαίτησης αναμόρφωσής του με υδρατμό, επιβάλλει να διατηρηθούν [6]:

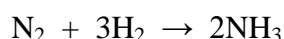
- Ένας λόγος $\text{H}_2:\text{CO}$ τουλάχιστον 2
- Ένας λόγος $\text{CO}_2:\text{CO}$ περίπου στο 0,6 προκειμένου να αποφευχθεί η απενεργοποίηση του καταλύτη
- Χαμηλές συγκεντρώσεις N_2 , CH_4 , C_2^+ , κλπ. προκειμένου να αποτραπεί η συσσώρευση αδρανών εντός του βρόχου ανακυκλοφορίας μονοξειδίου/υδρογόνου
- Χαμηλές συγκεντρώσεις CH_4 και C_2^+ προκειμένου να περιοριστεί η αναμόρφωσή τους με υδρατμό.

6.2.3 Σύνθεση χημικών

6.2.3.1 Αμμωνία για την παραγωγή λιπασμάτων

Το 85% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής αμμωνίας χρησιμοποιείται στη βιομηχανία λιπασμάτων [44], ενώ το υπόλοιπο 15% χρησιμοποιείται σ' ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Κάθε άτομο αζώτου στα βιομηχανικά χημικά προϊόντα προέρχεται είτε άμεσα, ή έμμεσα από την αμμωνία ή από κάποιο παράγωγό της, όπως το νιτρικό οξύ. Η αμμωνία χρησιμοποιείται για την παραγωγή πολυμερών όπως πολυουρεθάνης, πολυαμιδίων και πολυακρυλονιτριλίων. Επιπλέον, η αμμωνία χρησιμοποιείται για την παραγωγή εκρηκτικών υλών.

Η σύνθεση της αμμωνίας είναι μια καταλυτική αντίδραση που πραγματοποιείται σε πιέσεις μεταξύ 100 bar και 250 bar και θερμοκρασίες μεταξύ 350°C και 550°C, σύμφωνα με την αντίδραση:

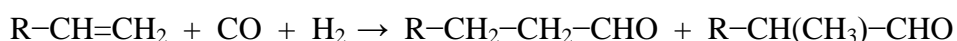


Τυπικοί καταλύτες στη σύνθεση της αμμωνίας έχουν βάση το σίδηρο. Επειδή η εγγενής χημική αντίδραση ελέγχεται θερμοδυναμικά, η μετατροπή του αζώτου περιορίζεται σε 20% – 30% ανά περασιά. Για να επιτευχθούν λοιπόν, υψηλότερες μετατροπές το παραγόμενο αέριο προϊόν διαχωρίζεται και τα αντιδρώντα σώματα που δεν έχουν μετατραπεί ανακυκλοφορούν στον καταλυτικό αντιδραστήρα. Παράλληλα, ένα τμήμα αυτού του ρεύματος ανακυκλοφορίας εξέρχεται από το σύστημα προκειμένου να αποφευχθεί η συσσώρευση αδρανών αερίων στο βρόγχο ανακυκλοφορίας. Η αμμωνία ανακτάται από το μίγμα του αερίου προϊόντος σε υγρή μορφή μετά από ψύξη και συμπύκνωσή της.

Σε σύγκριση με άλλες διεργασίες που βασίζονται στο αέριο σύνθεσης από βιομάζα, η σύνθεση της αμμωνίας παρουσιάζει δύο σημαντικά χαρακτηριστικά. Πρώτον, μια υψηλή συγκέντρωση αερίου αζώτου είναι όχι μόνο αποδεκτή, αλλά και αναγκαία. Δεύτερον, οι προδιαγραφές συγκέντρωσης των οξυγονούχων αερίων, διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα, στο αέριο σύνθεσης, είναι πολύ αυστηρές, δηλαδή το άθροισμα των συγκεντρώσεών τους να μη ξεπερνά τα 20 ppm(v) [44].

6.2.3.2 Υδροφορμυλίωση ολεφινών (hydroformylation of olefins)

Οι ολεφίνες αντιδρούν με το αέριο σύνθεσης, μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, παρουσία καταλυτών προκειμένου να σχηματίσουν αλδεύδες οι οποίες περιέχουν ένα επιπλέον άτομο άνθρακα. Η υδροφορμυλίωση ή αλλιώς όξο – σύνθεση ή αντίδραση Roelen είναι μια εμπορικής κλίμακας διεργασία για την παραγωγή αλδευδών. Μέσω της καταλυτικής προσθήκης υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα σε μία ολεφίνη παράγεται μία αλδεύδη με επιμήκυνση αλυσίδας κατά ένα άτομο άνθρακα:



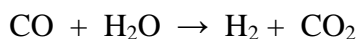
Η υδροφορμυλίωση είναι λοιπόν μία εξώθερμη ομοιογενής καταλυτική αντίδραση μιας ολεφίνης με υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα σε υγρή φάση. Η αντίδραση υδροφορμυλίωσης χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα για την παραγωγή αλδευδών και αλκοολών. Τα πιο σημαντικά προϊόντα αυτής της αντίδρασης, όσον αφορά των αριθμών των ατόμων άνθρακα, κυμαίνονται μεταξύ C₃ με C₁₉: με τη βουτανάλη να είναι το πιο σημαντικό προϊόν μ' ένα ποσοστό γύρω στο 75%. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη ολεφίνη είναι το προπένιο. Τα προϊόντα της υδροφορμυλίωσης μετατρέπονται σε αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα, προϊόντα αλδολικής συμπύκνωσης και πρωτοταγείς αμίνες.

Μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 1970 στις βιομηχανικές εφαρμογές, χρησιμοποιούνταν, σχεδόν αποκλειστικά, καταλύτες με βάση το κοβάλτιο. Από τότε που εισήχθησαν σε βιομηχανική κλίμακα καταλύτες με βάση το ρόδιο (Rh), οι

καταλύτες με βάση το κοβάλτιο αντικαταστάθηκαν από αυτούς του ροδίου, σε όλες σχεδόν τις μεγάλες εγκαταστάσεις, παρά την υψηλότερη τιμή του ευγενούς μετάλλου, ροδίου. Η διάρκεια ζωής του καταλύτη μπορεί να μειωθεί σημαντικά λόγω της επίδρασης δηλητηρίων όπως ισχυρά οξέα, υδροκυάνιο, θείο, υδρόθειο, COS, οξυγόνο και διένια. Επομένως, η τροφοδοσία πρέπει να είναι πολύ καθαρή. Μαζί με τη δραστικότητα και την εκλεκτικότητα του καταλύτη, ο χρόνος ζωής του είναι η σημαντικότερη παράμετρος της αντίδρασης.

6.2.3.3 Παραγωγή υδρογόνου

Το υδρογόνο παράγεται σε μεγάλες ποσότητες μέσω αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων με υδρατμό πάνω σε καταλύτη νικελίου στους 800°C περίπου [45]. Αυτή η διεργασία παράγει ένα αέριο σύνθεσης το οποίο πρέπει να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία προκειμένου να παραχθεί υψηλής καθαρότητας υδρογόνο. Η επεξεργασία του αερίου σύνθεσης που απαιτείται προκειμένου να βρίσκεται στις κατάλληλες συνθήκες για την αναμόρφωση με υδρατμό είναι παρόμοια με αυτήν που απαιτείται για αέριο σύνθεσης που έχει προέλθει από αεριοποίηση βιομάζας. Ωστόσο, η παρουσία πίσσας και σωματιδίων δεν προκαλεί μεγάλη ανησυχία. Για να αυξηθεί η περιεκτικότητα του υδρογόνου στο αέριο προϊόν σύνθεσης αυτό τροφοδοτεί έναν ή περισσότερους αντιδραστήρες water gas shift (wgs) σε σειρά. Η μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα σε υδρογόνο γίνεται μέσω της αντίδρασης:



Το αέριο ρεύμα που εξέρχεται από τον πρώτο αντιδραστήρα wgs έχει γύρω στο 2% μονοξείδιο του άνθρακα· μετά από πολλαπλά στάδια τέτοιας επεξεργασίας η περιεκτικότητα σε μονοξείδιο του άνθρακα μειώνεται περαιτέρω σε 5.000 ppm(v). Το μονοξείδιο του άνθρακα που παραμένει μπορεί να απομακρυνθεί μέσω ενός συστήματος ρόφησης με αιώρηση πίεσης (pressure swing adsorption - PSA).

Υδρογόνο σε διυλιστήρια

Το αέριο σύνθεσης είναι μια από τις βασικές πηγές υδρογόνου που χρησιμοποιείται στα διυλιστήρια. Το αέριο σύνθεσης παράγεται συνήθως με αναμόρφωση του φυσικού αερίου με υδρατμό ή σε κάποιες περιπτώσεις με αεριοποίηση βαριών κλασμάτων πετρελαίου. Στα διυλιστήρια, το υδρογόνο χρησιμοποιείται σε υδρογονοδιεργασίες (hydroprocessing) και υδρογονοεπεξεργασίες (hydrotreating). Οι υδρογονοεπεξεργασίες χρησιμοποιούνται στην απομάκρυνση θειούχων ή αζωτούχων προσμίξεων και στην υδρογόνωση των ολεφινών. Σε κάθε διυλιστήριο υπάρχουν αρκετές μονάδες υδρογονοεπεξεργασίας για την επεξεργασία των διαφόρων κλασμάτων όπως βενζίνης, κηροζίνης, ντίζελ και πετρελαίου θέρμανσης. Επιπλέον, η διεργασία αυτή χρησιμοποιείται για την προεπεξεργασία της τροφοδοσίας καταλυτικών διεργασιών διάσπασης. Η υδρογονοδιεργασία χρησιμοποιείται για την αναβάθμιση βαρύτερων

κλασμάτων πετρελαίου σε ελαφρύτερα προϊόντα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή καυσίμων για τις μεταφορές. Οι προδιαγραφές για το υδρογόνο στην βιομηχανία είναι σχετικά ήπιες: τυπικές απαιτήσεις για έναν υδρογονοδιασπαστή είναι: περιεχόμενο σε υδρογόνο > 98% κο, άθροισμα μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα μικρότερο από 10 με 50 ppm(v), οξυγόνο < 100 ppm(v) και αδρανή αέρια, όπως άζωτο, αργό και μεθάνιο, κάτω από 2% κο [44].

6.2.3.4 Συνθετικό φυσικό αέριο (SNG)

Η παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου από αέριο προϊόν έχει ήδη συζητηθεί στην παράγραφο 6.1.2. Συνθετικό φυσικό αέριο μπορεί να παραχθεί και από αέριο σύνθεσης, ωστόσο, σ' αυτήν την περίπτωση η απόδοση συνθετικού φυσικού αερίου από τη βιομάζα είναι χαμηλότερη, καθώς δεν υπάρχει εκμετάλλευση της ήδη υπάρχουσας ποσότητας μεθανίου [10].

6.2.3.5 Παραγωγή αλκοολών

Στη σύνθεση Fischer – Tropsch παράγεται ένα μίγμα υδρογονανθράκων ευθείας αλυσίδας με ποικίλα μήκη. Μέσω καταλυτικής διεργασίας στην οποία συμμετέχει το αέριο σύνθεσης μπορεί να παραχθεί μίγμα αλκοολών. Το μεγάλο ενδιαφέρον για την παραγωγή βιοαιθανόλης έχει ως αποτέλεσμα η εφαρμογή αυτή να κερδίζει ολοένα και περισσότερο έδαφος. Επίσης, σημαντική έρευνα σχετικά με τους καταλύτες για τη σύνθεση των αλκοολών γίνεται εδώ και δεκαετίες. Η συνολική αντίδραση για τη σύνθεση αλκοολών μπορεί να συνοψιστεί ως εξής:



Από τη στοιχειομετρία προκύπτει ένας βέλτιστος λόγος H₂:CO ίσος προς 2.

Τα παραγόμενα μίγματα αλκοολών συχνά παρουσιάζουν υψηλή περιεκτικότητα σε μεθανόλη, αλλά περιέχουν επίσης, ένα ευρύ φάσμα διαφορετικών αλκοολών. Οι περιεκτικότητες των διαφόρων αλκοολών που περιέχουν τα παραγόμενα μίγματα, σύμφωνα με Dow [46] και SRI [47] καθώς και αυτές που υπολογίζονται από το μοντέλο του NREL [9], παρουσιάζονται στον Πίνακα 10 που ακολουθεί. Στην εργασία του NREL χρησιμοποιήθηκε ένας τροποποιημένος Fischer – Tropsch καταλύτης με βάση το δισουλφίδιο του μολυβδαινίου (MoS₂).

Αλκοόλη	Dow (% κβ)	SRI (% κβ)	NREL Μοντέλο (% κβ)*
Μεθανόλη	30-70	30,77	5,01
Αιθανόλη	34,5	46,12	70,66
Προπανόλη	7,7	13,3	10,07
Βουτανόλη	1,4	4,14	1,25
Πεντανόλη +	1,5	2,04	0,17
Οξικοί εστέρες (C ₁ , C ₂)	2,5	3,63	
Άλλα			10,98
Νερό	2,4		1,86
Σύνολο	100	100	100

*πριν τον εξευγενισμό των αλκοολών και την ανακύκλωση της μεθανόλης

Πίνακας 10. Περιεκτικότητες διαφόρων αλκοολών

Οι πιο σημαντικές διαφορές στις κατανομές των προϊόντων μεταξύ του μοντέλου του NREL και αυτών που περιγράφονται στη βιβλιογραφία αφορούν τις περιεκτικότητες σε μεθανόλη και αιθανόλη. Αυτές οι διαφορές οφείλονται κυρίως στη σχεδόν πλήρη ανακύκλωση της μεθανόλης στις διεργασίες που παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία. Στο τμήμα της διεργασίας όπου λαμβάνει χώρα ο εξευγενισμός των αλκοολών, όλη σχεδόν η μεθανόλη ανακτάται μέσω απόσταξης, ανακυκλώνεται και αναμιγνύεται με το συμπιεσμένο αέριο σύνθεσης της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα παραγωγής αλκοολών. Έτσι αυξάνεται η απόδοση παραγωγής της αιθανόλης και των ανωτέρων αλκοολών. Αυτό το σκεπτικό έχει προταθεί στη βιβλιογραφία, αλλά δεν υποστηρίζεται μέχρι τώρα από πειραματικά δεδομένα σ' ένα ολοκληρωμένο σύστημα. Στη βιβλιογραφία τα πειράματα συχνά διεξάγονται σε κλειστά ή διαλείποντος έργου συστήματα και δεν εξετάζουν τις πιθανές επιπτώσεις της ανακύκλωσης ουσιών ή άλλα ζητήματα που αφορούν την ολοκλήρωση της διεργασίας. Οι επιπτώσεις της ανακύκλωσης μεθανόλης αποτελούν αντικείμενο μελλοντικής έρευνας.

6.2.3.6 Παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα

Ο όγκος της παραγωγής μονοξειδίου του άνθρακα από αέριο σύνθεσης είναι πολύ μικρός σε σχέση με άλλες εφαρμογές του αερίου σύνθεσης. Οι κυριότερες διεργασίες που καταναλώνουν μονοξείδιο του άνθρακα είναι αυτές της παραγωγής οξικού οξέος και φωσγενίου (COCl₂). Με την αυξανόμενη ζήτηση εναλλακτικών πηγών άνθρακα, διαφορετικών από το αργό πετρέλαιο, αναμένεται ότι η ζήτηση μονοξειδίου του άνθρακα θα αυξηθεί στο μέλλον.

6.2.3.7 Παραγωγή ολεφινών και αρωματικών υδρογονανθράκων

Σήμερα, οι πιο σημαντικές κατηγορίες βασικών χημικών ουσιών είναι οι ολεφίνες και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Ήδη, αρκετή έρευνα βρίσκεται σε εξέλιξη για την παραγωγή αυτών των ουσιών απευθείας από το αέριο σύνθεσης. Μέχρι στιγμής, οι προσπάθειες αυτές δεν ήταν επιτυχείς [10]. Διεργασίες στις οποίες τα χημικά αυτά παράγονται από μεθανόλη, δηλαδή από προϊόν του αερίου σύνθεσης, είναι περισσότερο υποσχόμενες. Η Mobil έχει αναπτύξει αρκετές διεργασίες στις οποίες η μεθανόλη μετατρέπεται με τη χρήση καταλυτών ζεολίθου. Στη διεργασία μεθανόλη σε βενζίνη (methanol-to-gasoline, MTG) η βενζίνη παράγεται από τη μεθανόλη. Το προϊόν περιέχει περίπου 15% κβ αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Με την εφαρμογή συμβατικών τεχνικών διαχωρισμού, οι αρωματικές ουσίες μπορούν να ανακτηθούν. Έτσι, μ' αυτόν τον τρόπο παράγονται αρωματικές ουσίες από τη βιομάζα, όταν η μεθανόλη έχει προέλθει από αέριο σύνθεσης. Στη διεργασία μετατροπής της μεθανόλης σε ολεφίνες (methanol-to-olefines, MTO), μια παραλλαγή της διεργασίας μετατροπής της μεθανόλης σε βενζίνη (MTG), οι ολεφίνες παράγονται από τη μεθανόλη. Είναι ήδη εγκατεστημένες διεργασίες MTG 14.500 βαρέλια την ημέρα (bbl day^{-1}) και MTO 100 βαρέλια την ημέρα (bbl day^{-1}) [10].

7. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΕΜΜΕΣΗΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

7.1 Προσομοίωση της διεργασίας στο λογισμικό Aspen Plus Version 7.1

Η έμμεση αεριοποίηση με υδρατμό είναι η τεχνολογία αεριοποίησης βιομάζας η οποία προσομοιώνεται στην εργασία αυτή. Η προσομοίωση της διεργασίας γίνεται σε λογισμικό Aspen Plus Version 7.1. Στο λογισμικό Aspen σχεδιάζεται το διάγραμμα ροής της διεργασίας. Κάθε μονάδα επεξεργασίας ή χημικού αντιδραστήρα (unit operation) απεικονίζεται μ' ένα λειτουργικό μπλοκ (operation block), το οποίο είναι συνδεδεμένο με τα κατάλληλα ρεύματα (streams). Τα ρεύματα αυτά απεικονίζουν, είτε υαρκτά υλικά ρεύματα (material streams) της διεργασίας, ή «θεωρητικά» ενεργειακά ρεύματα (energy streams) της διεργασίας. Όταν εξαλειφθούν όλοι οι βαθμοί ελευθερίας της προσομοίωσης, το Aspen μπορεί πλέον να επιλύσει τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας, μερικά και ολικά της διεργασίας.

Η προσομοίωση με το λογισμικό Aspen περιλαμβάνει 9 λειτουργικά μπλοκ, όπως αντιδραστήρες, διαχωριστές, κυκλώνες κα, 21 ρεύματα μάζας και θερμότητας και 2 μπλοκ υπολογισμών (calculator blocks). Τα λειτουργικά μπλοκ συνδέονται μεταξύ τους με τα ρεύματα της διεργασίας. Τα δύο μπλοκ υπολογισμών δίνουν τη δυνατότητα για δημιουργία κώδικα σε Fortran. Το πρώτο μπλοκ υπολογισμών ονομάζεται GASIFY και χρησιμοποιείται για την επίλυση των ισοζυγίων μάζας στον αεριοποιητή. Το δεύτερο ονομάζεται COMBUST και χρησιμοποιείται για την επίλυση των ισοζυγίων μάζας στη μονάδα καύσης. Επιπλέον, με τη χρήση του δεύτερου μπλοκ υπολογισμών προστίθεται στις διεργασίες της μονάδας καύσης ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας λόγω των αντιδράσεων οξείδωσης που διεξάγονται σε αυτή.

Στο λογισμικό Aspen οι ουσίες της όλης διεργασίας επιβάλλεται να ανήκουν σε τρεις κατηγορίες: τις συμβατικές αέριες ή υγρές (conventional), τις στερεές (solid) και τις μη συμβατικές (nonconventional). Ο τύπος των υλικών ρευμάτων της διεργασίας που επιλέγεται είναι MIXCINC. Ο τύπος αυτός ρεύματος αποτελείται από τρεις κλάσεις (substreams): MIXED, CISOLID και NC. Στην κλάση MIXED ανήκουν οι συμβατικές ουσίες που δηλώνονται και βρίσκονται σε αέρια ή υγρή φάση και οι οποίες υπάρχουν στις βάσεις δεδομένων του λογισμικού Aspen. Στην κλάση CISOLID ανήκουν οι συμβατικές ουσίες που βρίσκονται σε στερεή φάση που επίσης υπάρχουν στις βάσεις δεδομένων του Aspen. Τέλος, στην κλάση NC ανήκουν οι μη συμβατικές ουσίες που δεν υπάρχουν στις βάσεις δεδομένων του Aspen, όπως η βιομάζα ή το παραγόμενο κωκ ή η ιπτάμενη τέφρα. Στην εργασία αυτή δηλώνονται δύο μη συμβατικές ουσίες: το NCWOOD που αντιπροσωπεύει τη βιομάζα της τροφοδοσίας της διεργασίας και το CHAR που αντιπροσωπεύει το κωκ που δημιουργείται στη διεργασία της αεριοποίησης καθώς και την ιπτάμενη τέφρα (εξανθράκωμα) της μονάδας καύσης του κωκ.

Στον παρακάτω Πίνακα 11 παρουσιάζονται οι συμβατικές και μη ουσίες που δηλώνονται στο Aspen.

Συμβατικές ουσίες (conventional)	Μη συμβατικές ουσίες (nonconventional)
H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₆ H ₆ , C ₁₀ H ₈ , H ₂ S, NH ₃ , C, O ₂ , N ₂ , Ar, H ₂ O, SO ₂ , Cl ₂ , HCl, MGSIO-01 (solid)	NCWOOD, CHAR

Πίνακας 11. Συμβατικές και μη ουσίες της προσομοίωσης

Στην προσομοίωση Aspen επιλέγεται το SI ως σύστημα μέτρησης και σαν βασική μέθοδος υπολογισμού των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για τις συμβατικές ουσίες η NRTL. Το Aspen παρέχει διάφορα μοντέλα υπολογισμού των θερμοφυσικών ιδιοτήτων των μη συμβατικών ουσιών. Για τον υπολογισμό της ενθαλπίας των μη συμβατικών ουσιών NCWOOD και CHAR χρησιμοποιείται το μοντέλο HCOAL-R8, ενώ για τον υπολογισμό της πυκνότητας χρησιμοποιείται το μοντέλο DCOALIGT [48,49].

Το λογισμικό Aspen για τον υπολογισμό των θερμοφυσικών ιδιοτήτων των μη συμβατικών ουσιών απαιτεί τη γνώση της τελικής ανάλυσης (ultimate analysis), της προσεγγιστικής ανάλυσης (proximate analysis) και της ανάλυσης κατανομής θείου (sulfur analysis) αυτών.

Η τελική ανάλυση (ultanal) ορίζει την % κβ περιεκτικότητα της ουσίας, σε ξηρή βάση, έξι χημικών στοιχείων: άνθρακα, υδρογόνου, αζώτου χλωρίου, θείου και οξυγόνου καθώς και της τέφρας ή άκαυστων ή αδρανών (ash). Η προσεγγιστική ανάλυση (proxanal) ορίζει την % κβ περιεκτικότητα της υγρασίας της ουσίας και τις % κβ περιεκτικότητες, σε ξηρή βάση, της σταθερής μορφής άνθρακα (fixed carbon), της πτητικής μορφής (volatile matter) και της τέφρας ή ακαύστων (ash) της ουσίας. Η ανάλυση θείου (sulfanal) κατανέμει το ποσοστό του θείου της τελικής ανάλυσης στις τρεις διαφορετικές μορφές που μπορεί να βρίσκεται το θείο στη μη συμβατική ουσία: πυριτικό θείο, θείο σε θεικές ομάδες και οργανικό θείο. Το άθροισμα των τιμών των τριών διαφορετικών μορφών θείου ισούται με το ποσοστό του θείου της τελικής ανάλυσης. Στον Πίνακα 12 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τρεις τύποι αναλύσεων για τις μη συμβατικές ουσίες NCWOOD και CHAR.

Τύπος ανάλυσης	Στοιχεία ανάλυσης
Τελική ανάλυση ULTANAL	1. τέφρα (ξηρή βάση, % κβ) 2. άνθρακας (ξηρή βάση, % κβ) 3. υδρογόνο (ξηρή βάση, % κβ) 4. άζωτο (ξηρή βάση, % κβ) 5. χλώριο (ξηρή βάση, % κβ) 6. θείο (ξηρή βάση, % κβ)

	7. οξυγόνο (ξηρή βάση, % κβ)
Προσεγγιστική ανάλυση PROXANAL	1. υγρασία (υγρή βάση, % κβ) 2. σταθερή μορφή άνθρακα (ξηρή βάση, % κβ) 3. πτητική ύλη (ξηρή βάση, % κβ) 4. τέφρα (ξηρή βάση, % κβ)
Ανάλυση θείου SULFANAL	1. πυριτικό θείο (τμήμα του ποσοστού του θείου της τελικής ανάλυσης) 2. θείο σε θεικές ομάδες (τμήμα του ποσοστού του θείου της τελικής ανάλυσης) 3. οργανικό θείο (τμήμα του ποσοστού του θείου της τελικής ανάλυσης)

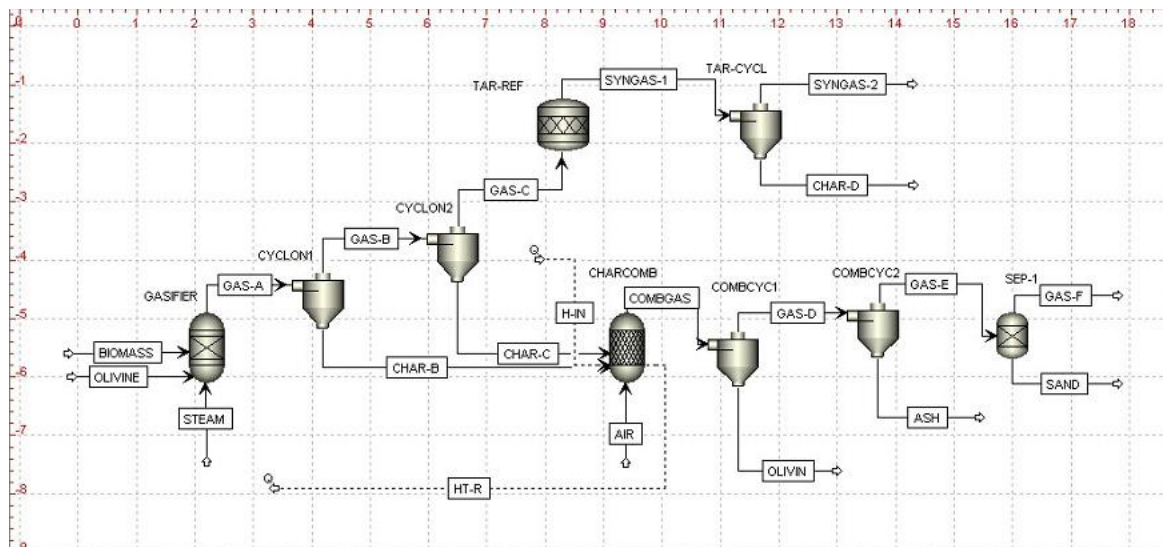
Πίνακας 12. Τρεις τύποι αναλύσεων για τις μη συμβατικές ουσίες

Οι αναλύσεις αυτές προκαθορίζονται για τη μη συμβατική ουσία NCWOOD, ενώ για την ουσία CHAR καθορίζονται με την επίλυση των ισοζυγίων μάζας του αεριοποιητή και της μονάδας καύσης κωκ.

Το λογισμικό Aspen κατά την «εκτέλεσή» του διατρέχει το διάγραμμα ροής της διεργασίας επιλύοντας τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας των μονάδων λειτουργίας που το αποτελούν.

Η αλληλουχία επίλυσης των λειτουργικών μπλοκ και των μπλοκ υπολογισμών του διαγράμματος ροής της διεργασίας, από το λογισμικό Aspen, είναι η εξής: GASIFIER (αντιδραστήρας αεριοποίησης), GASIFY (calculator του αεριοποιητή), CYCLON1 (κυκλώνας), CYCLON2 (κυκλώνας), TAR-REF (αντιδραστήρας καταλυτικής αναμόρφωσης), TAR-CYCL (κυκλώνας), CHARCOMB (αντιδραστήρας-μονάδα καύσης), COMBUST (calculator της μονάδας καύσης), COMBCYC1 (κυκλώνας), COMBCYC2 (κυκλώνας), SEP-1 (διαχωριστής-ηλεκτροστατικό φίλτρο).

Το διάγραμμα ροής της προσομοίωσης της διεργασίας έμμεσης αεριοποίησης στο λογισμικό Aspen, φαίνεται στην Εικόνα 21.



Εικόνα 21. Διάγραμμα ροής της προσομοίωσης στο λογισμικό Aspen

7.1.1 Τροφοδοσία βιομάζας της διεργασίας

Σ' αυτή την προσομοίωση, τυπική τροφοδοσία βιομάζας είναι ροκανίδια υβριδίου λεύκας (hybrid poplar wood chips) και αποτελεί δασικό προϊόν. Η τροφοδοσία αυτή έχει περίπου 50 % κβ υγρασία και μετά από ξήρανση τροφοδοτεί τον αεριοποιητή με περιεχόμενη υγρασία περίπου 5 % κβ. Η βιομάζα που τροφοδοτεί τον αντιδραστήρα αεριοποίησης δηλώνεται ως NCWOOD και αποτελεί μια μη συμβατική ουσία και κατά συνέπεια το λογισμικό Aspen απαιτεί τον καθορισμό των τριών αναλύσεων της, ώστε να μπορεί να υπολογίζει τις θερμοφυσικές της ιδιότητες. Η τελική ανάλυση, η προσεγγιστική ανάλυση και η ανάλυση κατανομής θείου της τροφοδοσίας παρουσιάζεται στους Πίνακες 13, 14, 15 αντίστοιχα.

Συστατικό (% κβ, σε ξηρή βάση)	
Ανθρακας	50,88
Υδρογόνο	6,04
Άζωτο	0,17
Θείο	0,09
Οξυγόνο	41,9
Τέφρα	0,92
Ανώτερη θερμογόνος δύναμη (kJ kg ⁻¹) ^a	20.168 HHV
Κατώτερη θερμογόνος δύναμη (kJ kg ⁻¹)	18.747 LHV

^a Υπολογισμένες (HHV και LHV) χρησιμοποιώντας την εξίσωση Boie του λογισμικού Aspen Plus

Πίνακας 13. Τελική ανάλυση της τροφοδοσίας υβριδίου λεύκας

Υγρασία	5
Σταθερή μορφή άνθρακα	19,04
Πτητική ύλη	80,04
Τέφρα	0,92

Πίνακας 14. Προσεγγιστική ανάλυση της τροφοδοσίας υβριδίου λεύκας

Πυριτικό θείο	0
Θεικό θείο	0
Οργανικό θείο	0,09

Πίνακας 15. Ανάλυση θείου της τροφοδοσίας υβριδίου λεύκας

Οι τρεις αναλύσεις που παρατίθενται παραπάνω αφορούν τροφοδοσία υβριδίου λεύκας. Σε περίπτωση που χρειαστεί να αλλάξει ο τύπος της τροφοδοσίας αρκεί να αλλάξουν κατάλληλα οι τρεις αναλύσεις που προηγήθηκαν ώστε να ανταποκρίνονται στη σύσταση της νέας τροφοδοσίας που επιλέγεται.

7.1.2 Διαχείριση και ξήρανση της τροφοδοσίας

Αυτό το στάδιο της συνολικής διεργασίας περιλαμβάνει την παραλαβή της βιομάζας, την επί τόπου προσωρινή αποθήκευση και την προετοιμασία της τροφοδοσίας προκειμένου να ακολουθήσει η διεργασία της αεριοποίησης. Ο σχεδιασμός βασίζεται σε μια ξυλώδη τροφοδοσία. Αναμένεται ότι το στάδιο της διαχείρισης της τροφοδοσίας θα είναι παρόμοιο για τροφοδοσία προερχόμενη από αγροτικά υπολείμματα ή ενεργειακές καλλιέργειες.

Τα ροκανίδια ξύλου παραδίδονται στην εγκατάσταση κυρίως μέσω φορτηγών. Ωστόσο, η μεταφορά θα μπορούσε να γίνει και μέσω τρένου. Υποθέτοντας ότι η χωρητικότητα του κάθε φορτηγού είναι περίπου 25 τόνοι [50], αυτό σημαίνει ότι εάν παραδίδεται το ξύλο, με υγρασία 50% κβ, μόνο μέσω μεταφοράς με φορτηγά, τότε θα απαιτούνταν 175 περίπου τέτοιες παραδόσεις ημερησίως. Καθώς τα φορτηγά εισέρχονται στην εγκατάσταση ζυγίζονται και τα ροκανίδια ξύλου εναποτίθενται σε αποθηκευτικούς σωρούς. Από τους αποθηκευτικούς σωρούς, τα ροκανίδια του ξύλου μεταφέρονται μέσα από έναν μαγνητικό διαχωριστή και στη συνέχεια κοσκινίζονται. Σωματίδια μεγαλύτερα από 5 cm στέλνονται σε σφυρόμυλο για περαιτέρω μείωση μεγέθους. Οχήματα φορτωτές μεταφέρουν τα ροκανίδια ξύλου σε αποθηκευτικό σύστημα που προηγείται του ξηραντήρα και τον τροφοδοτεί.

Η ξήρανση επιτυγχάνεται μέσω άμεσης επαφής της βιομάζας με θερμά καυσαέρια. Τα υγρά ροκανίδια του ξύλου εισέρχονται μέσω μηχανικής τροφοδοσίας σ' έναν περιστρεφόμενο ξηραντήρα. Η βιομάζα ξηραίνεται μέχρι υγρασίας 5% κβ περίπου, με τα καυσαέρια της μονάδας καύσης του κωκ (char combustor). Τα καυσαέρια εξέρχονται από τον ξηραντήρα στέλνονται σε κυκλώνα και σακκόφιλτρο, όπου απομακρύνονται τα στερεά σωματίδια, πριν την εκπομπή τους στην ατμόσφαιρα. Η βιομάζα τροφοδοτεί τον αεριοποιητή.

7.1.3 Αεριοποιητής βιομάζας

7.1.3.1 Προσομοίωση της αεριοποίησης στο λογισμικό Aspen

Σε μια πρακτική εφαρμογή ο αεριοποιητής (Gasifier) είναι συνήθως ένας αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης σε χαμηλή πίεση. Σ' αυτή την προσομοίωση ο αεριοποιητής θεωρείται ως ένας αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης με έμμεση προσφορά θερμότητας. Ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε μόνιμη κατάσταση. Τα ισοζύγια μάζας στον αεριοποιητή επιλύονται μέσω κώδικα Fortran ενώ το ισοζύγιο ενέργειας επιλύεται μέσω του λογισμικού Aspen.

Ο αεριοποιητής στην προσομοίωση ονομάζεται GASIFIER. Στο παράθυρο Specifications του Aspen για τον αεριοποιητή δηλώνεται η θερμοκρασία και η πίεση λειτουργίας του. Η θερμοκρασία και η πίεση λειτουργίας του αεριοποιητή παίρνουν τιμές σ' ένα εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων. Το εύρος αυτό καθορίζεται από την περιοχή στην οποία έχουν ισχύ οι εμπειρικές σχέσεις που χρησιμοποιούνται στην επίλυση των ισοζυγίων μάζας στον αεριοποιητή και οι οποίες αναφέρονται παρακάτω. Η πίεση λειτουργίας του αεριοποιητή ορίζεται στα 0,159 MPa (1,57 atm).

Η θερμότητα που απαιτεί ο αεριοποιητής, λόγω των ενδόθερμων χημικών αντιδράσεων, παρέχεται μέσω της ανακυκλοφορίας της συνθετικής ολιβίνης μεταξύ της μονάδας καύσης του παραγόμενου κωκ (char combustor) και του αεριοποιητή. Έτσι δημιουργείται μια θερμική γέφυρα μεταξύ του αεριοποιητή και της μονάδας καύσης του κωκ. Στην περίπτωση μας το μέσο μεταφοράς θερμότητας είναι μια συνθετική ολιβίνη που αποτελείται κυρίως από ενστατίτη ($MgSiO_3$) μια συμβατική ουσία κατά Aspen, MGSIO-01.

Στο λογισμικό Aspen ως αεριοποιητής επιλέγεται ένας αντιδραστήρας τύπου RGibbs. Η λειτουργία του RGibbs βασίζεται στην ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και αφορά συστήματα χημικής ή/και πολυφασικής ισορροπίας.

Η τροφοδοσία του αεριοποιητή αποτελείται από ένα ρεύμα βιομάζας BIOMASS με 5 % κβ υγρασία, ένα ρεύμα υδρατμού STEAM και ένα ρεύμα συνθετικής ολιβίνης OLIVINE και μετατρέπεται σε πρωτογενές αέριο σύνθεσης και κωκ. Το αέριο σύνθεσης, το κωκ και η συνθετική ολιβίνη εξέρχονται του αεριοποιητή στο ίδιο ρεύμα GAS-A.

Ο υδρατμός εισέρχεται στον αεριοποιητή με μαζική ροή $9,26 \text{ kg s}^{-1}$, σε θερμοκρασία 468 K (195 °C) και σε πίεση 0,172 MPa (1,7 atm). Το ρεύμα υδρατμού της τροφοδοσίας

χρησιμοποιείται κυρίως ως μέσο ρευστοποίησης της κλίνης. Παράλληλα το ρεύμα του υδρατμού συμμετέχει στις χημικές αντιδράσεις της αεριοποίησης, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες διασπάται παρέχοντας υδρογόνο και οξυγόνο.

Η συνθετική ολιβίνη εισέρχεται στον αεριοποιητή με μαζική ροή 625 kg s^{-1} , σε θερμοκρασία 1.268 K ($995 \text{ }^\circ\text{C}$) και σε πίεση $0,172 \text{ MPa}$ ($1,7 \text{ atm}$).

Η ροή μάζας της βιομάζας που εισέρχεται στον αεριοποιητή είναι $2.105,57$ τόνοι ανά ημέρα ή αλλιώς $24,37 \text{ kg s}^{-1}$. Η βιομάζα εισέρχεται στον αεριοποιητή σε θερμοκρασία 378 K ($105 \text{ }^\circ\text{C}$) και σε πίεση $0,172 \text{ MPa}$ ($1,7 \text{ atm}$). Η μαζική ροή, η θερμοκρασία, η πίεση και η σύσταση της βιομάζας επιλέχθηκε ίδια με αυτήν της εργασίας του NREL [9].

Η κλάση τύπου NC του ρεύματος BIOMASS περιέχει τη μη συμβατική ουσία NCWOOD η οποία αντιπροσωπεύει τη βιομάζα. Στο περιβάλλον Aspen, στο παράθυρο Specifications και στην κλάση NC του ρεύματος BIOMASS που εισέρχεται στον αεριοποιητή, καθορίζονται: θερμοκρασία, πίεση και μαζική ροή του ρεύματος. Η κλάση NC του ρεύματος BIOMASS περιέχει τις μη συμβατικές ουσίες NCWOOD και CHAR. Έτσι, μέσω καθορισμού του μαζικού κλάσματος της ουσίας NCWOOD στην τιμή 1 και του CHAR στην τιμή 0, δηλώνεται στο Aspen ότι το ρεύμα εισόδου BIOMASS περιέχει μόνο την ουσία NCWOOD. Στο παράθυρο Component Attr. καθορίζεται η τελική, η προσεγγιστική και η ανάλυση κατανομής θείου της μη συμβατικής ουσίας NCWOOD.

Οι άλλες δύο κλάσεις, MIXED και CISOLID, του ρεύματος BIOMASS δεν χρησιμοποιούνται μιας και δεν περιέχουν ουσίες που να απαιτούνται στον καθορισμό της σύστασης του συγκεκριμένου ρεύματος. Επομένως, δεν δίνονται τιμές στις μεταβλητές των κλάσεων αυτών ούτε μέσω Aspen ούτε μέσω κώδικα Fortran. Αφού «τρέξει» το λογισμικό Aspen και υπολογιστούν οι τιμές όλων των μεταβλητών του, εισόδου και εξόδου, στην επιλογή Results Summary που εμφανίζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, οι μεταβλητές των κλάσεων MIXED και CISOLID του ρεύματος εισόδου BIOMASS παίρνουν την τιμή μηδέν.

Η κλάση τύπου MIXED του ρεύματος STEAM περιέχει τη συμβατική ουσία H_2O . Οι δύο άλλες κλάσεις του ρεύματος αυτού δεν χρησιμοποιούνται. Η μαζική ροή του υδρατμού που εισέρχεται καθορίζεται μέσω κώδικα Fortran. Η θερμοκρασία και η πίεση της κλάσης MIXED του ρεύματος STEAM δηλώνονται μέσω Aspen στο παράθυρο Specifications. Στο ίδιο παράθυρο δηλώνεται και μαζικό κλάσμα με τιμή ίση με 1 για τη συμβατική ουσία H_2O , δεδομένο που υποδηλώνει ότι το ρεύμα STEAM περιέχει μόνο αυτή την ουσία.

Η κλάση τύπου CISOLID του ρεύματος OLIVINE περιέχει τη συμβατική ουσία MGSIO-01, σε στερεή φάση, η οποία αντιπροσωπεύει τη συνθετική ολιβίνη. Οι άλλες δύο κλάσεις του ρεύματος αυτού δεν χρησιμοποιούνται. Η μαζική ροή της συνθετικής ολιβίνης που εισέρχεται καθορίζεται μέσω κώδικα Fortran. Η θερμοκρασία και η πίεση της κλάσης CISOLID του ρεύματος OLIVINE δηλώνονται μέσω Aspen στο παράθυρο Specifications. Στο παράθυρο αυτό δηλώνεται επίσης μαζικό κλάσμα ίσο με 1 για τη

συμβατική ουσία MGSIO-01, δεδομένο που υποδηλώνει ότι το ρεύμα OLIVINE περιέχει μόνο αυτή την ουσία.

Το ρεύμα εξόδου του αεριοποιητή, GAS-A, είναι ένα μίγμα ουσιών που περιλαμβάνει τα συστατικά του πρωτογενούς αερίου σύνθεσης, όπως μονοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, αιθάνιο, αιθυλένιο, ακετυλένιο, βενζόλιο, αμμωνία, υδρόθειο, ενδεχομένως υδροχλώριο (στην περίπτωση που υπάρχει χλώριο στη βιομάζα) υδρατμούς και πίσσα (tar), η οποία στην εργασία αυτή δηλώνεται με C₁₀H₈. Περιλαμβάνει επίσης συνθετική ολιβίνη και κωκ. Το κωκ αποτελείται από άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο, θείο, ενδεχομένως χλώριο, εάν αυτό περιέχεται στη βιομάζα, και άκαυστα ή τέφρα.

Στην κλάση MIXED του ρεύματος εξόδου του αεριοποιητή GAS-A περιέχονται όλα τα συμβατικά συστατικά του πρωτογενούς αερίου σύνθεσης, στην κλάση CISOLID περιέχεται η συνθετική ολιβίνη, ενώ στην κλάση NC περιέχονται οι μη συμβατικές ουσίες CHAR και NCWOOD.

Κατά την «εκτέλεση» του λογισμικού Aspen, υπολογίζονται μέσω κώδικα Fortran και Aspen και εμφανίζονται στην επιλογή Streams του Results Summary του λογισμικού Aspen οι συνολικές ροές καθεμιάς από τις τρεις κλάσεις, MIXED, CISOLID και NC, του ρεύματος εξόδου GAS-A και των ρευμάτων εισόδου BIOMASS, STEAM και OLIVINE. Υπολογίζονται επίσης, οι γραμμομοριακές ροές, οι μαζικές ροές, η θερμοκρασία, η πίεση, το μέσο μοριακό βάρος, τα κλάσματα φάσης και θερμοφυσικές ιδιότητες όπως ενθαλπία, εντροπία και πυκνότητα των ουσιών των κλάσεων MIXED και CISOLID του ρεύματος εξόδου GAS-A και των ρευμάτων εισόδου BIOMASS, STEAM και OLIVINE. Για τις μη συμβατικές ουσίες της κλάσης NC του ρεύματος εξόδου και των ρευμάτων εισόδου του αεριοποιητή, υπολογίζονται η μαζική ροή, η θερμοκρασία, η πίεση, τα κλάσματα φάσης, η ενθαλπία, η πυκνότητα και οι αναλύσεις: τελική, προσεγγιστική και ανάλυση κατανομής θείου.

7.1.3.2 Χρήση εμπειρικών σχέσεων (correlations) στην επίλυση των ισοζυγίων μάζας στον αεριοποιητή

Η σύσταση του παραγόμενου αερίου σύνθεσης εξαρτάται από τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης του αεριοποιητή, την κινητική των χημικών αντιδράσεων που διεξάγονται και τα ρευστομηχανικά χαρακτηριστικά του αεριοποιητή, αν για παράδειγμα είναι ρευστοστερεά ή κινούμενη κλίνη σωματιδίων, τα οποία επηρεάζουν τις αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας και θερμότητας της διεργασίας. Η πολυπλοκότητα ενός τέτοιου μαθηματικού μοντέλου καθιστά σχεδόν απαγορευτική την προσομοίωση σε περιβάλλον Aspen ενός τέτοιου είδους αντιδραστήρα χωρίς την ενσωμάτωση ενός εξωτερικού μοντέλου ρευστομηχανικής. Σαν πρώτη προσέγγιση λοιπόν στη μαθηματική προσομοίωση χρησιμοποιούνται εμπειρικές σχέσεις απόδοσης αντιδράσεων.

Ο υπολογισμός της απόδοσης του παραγόμενου ξηρού αερίου σύνθεσης, των γραμμομοριακών κλασμάτων των συστατικών του: CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, H₂ και

C₂H₂ καθώς και της απόδοσης της παραγόμενης πίσσας, ως C₁₀H₈, γίνεται με τη χρήση εμπειρικών σχέσεων (correlations).

Οι εμπειρικές σχέσεις που χρησιμοποιούνται στην επίλυση των ισοζυγίων μάζας της διεργασίας της αεριοποίησης προκύπτουν από αυτές που βρίσκονται στην εργασία του Bain [51], μετά από κατάλληλη αλλαγή μονάδων, και βασίζονται σε πειραματικά δεδομένα του Battelle Columbus Laboratory για μια εγκατάσταση έμμεσης αεριοποίησης βιομάζας δυναμικότητας 9 τόνων ανά ημέρα. Οι πειραματικές μετρήσεις έγιναν για αρκετούς και διαφορετικούς τύπους ξύλου όπως κόκκινη δρυ (red oak), σημύδα (birch), σφένδαμο (maple), ροκανίδια πεύκου καθώς και ροκανίδια διαφόρων άλλων τύπων σκληρών και μαλακών ξύλων.

Οι εμπειρικές σχέσεις που χρησιμοποιούνται για τους υπολογισμούς του παραγόμενου αερίου δίνονται σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας του αεριοποιητή μέσω μιας δευτεροβάθμιας σχέσης της μορφής:

$$X = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

όπου T η θερμοκρασία του αεριοποιητή σε K. Στην εργασία του Bain οι παράμετροι α, β, γ και η συσχετιζόμενη μεταβλητή X των πρωτογενών εμπειρικών σχέσεων εκφράζονται σε μονάδες του αμερικανικού πρακτικού συστήματος. Στην εργασία αυτή, μετά από κατάλληλη μετατροπή μονάδων, εκφράζονται στο σύστημα μονάδων SI. Οι παράμετροι α, β και γ καθώς και οι μονάδες μέτρησης της συσχετιζόμενης μεταβλητής X φαίνονται στον Πίνακα 16.

Μεταβλητή X	α	β	γ	Μονάδες μεταβλητής X
Ξηρό αέριο σύνθεσης	0,140556144	-0,000296932	0,000000179008	kmol αερίου kg ⁻¹ maf βιομάζας
CO	186,8436921	-0,232865347	0,0000932861	mol %
CO ₂	-30,09555962	0,092901579	-0,0000483635	mol %
CH ₄	-37,54379159	0,106275546	-0,0000523811	mol %
C ₂ H ₄	-69,31685549	0,138060805	-0,0000643723	mol %
C ₂ H ₆	17,12438239	-0,026070944	0,00000992736	mol %
H ₂	34,15319507	-0,078931991	0,0000613332	mol %
C ₂ H ₂	-7,146389383	0,012392982	-0,00000505764	mol %
Πίσσα (C ₁₀ H ₈)	0,05457662	-0,0000355662	-	kg kg ⁻¹ ξηρής βιομάζας

Πίνακας 16. Παράμετροι δευτεροβάθμιων εμπειρικών σχέσεων

Παρότι υπάρχει εμπειρική σχέση για το σχηματισμό κωκ, αυτή δεν χρησιμοποιείται. Αντ' αυτής, η ποσότητα του παραγόμενου κωκ καθορίζεται από τη διαφορά μάζας μεταξύ του παραγόμενου πρωτογενούς αερίου σύνθεσης και της βιομάζας που μετατρέπεται κατά την αεριοποίηση.

Επειδή οι εμπειρικές σχέσεις προέρχονται από παλινδρόμηση πειραματικών δεδομένων σ' ένα εύρος θερμοκρασιών αεριοποίησης από 966 K (693 °C) μέχρι 1.287 K (1.014 °C), αυτό είναι και το εύρος θερμοκρασιών ισχύος αυτών των σχέσεων. Συνεπώς, η θερμοκρασία λειτουργίας του αεριοποιητή βρίσκεται σ' αυτό το εύρος θερμοκρασιών. Ομοίως, το εύρος των πιέσεων ισχύος αυτών των σχέσεων είναι από 1,16 atm μέχρι 1,98 atm.

7.1.3.3 Κώδικας Fortran του αεριοποιητή

Η επίλυση των ισοζυγίων μάζας στον αεριοποιητή γίνεται με τη χρήση γλώσσας προγραμματισμού Fortran μέσω του calculator GASIFY [Παράρτημα Α] του Aspen. Στην επιλογή define του calculator του Aspen ορίζονται οι μεταβλητές διασύνδεσης του Aspen με τον κώδικα Fortran [Παράρτημα Β]. Αυτές οι μεταβλητές είναι εισόδου (Import) ή εξόδου (Export) και αποτελούν μεταβλητές του κώδικα Fortran. Οι μεταβλητές εισόδου αντιστοιχούν σε μεταβλητές του Aspen που οι τιμές τους καθορίζονται από το λογισμικό Aspen, όπως ενδεικτικά αναφέρονται, η θερμοκρασία και η πίεση λειτουργίας του αεριοποιητή, η μαζική ροή της εισερχόμενης βιομάζας, τα μοριακά βάρη των ουσιών της διεργασίας, ενώ οι μεταβλητές εξόδου του κώδικα αντιστοιχούν σε μεταβλητές που οι τιμές τους «μεταφέρονται» στις αντίστοιχες μεταβλητές του λογισμικού Aspen, όπως για παράδειγμα οι γραμμομοριακές ροές των αερίων συστατικών του πρωτογενούς αερίου σύνθεσης, η μαζική ροή του υδρατμού που εισέρχεται στον αεριοποιητή και η μαζική ροή της συνθετικής ολιβίνης που εισέρχεται στον αεριοποιητή. Στο παράθυρο του calculator, Fortran Declarations, δηλώνεται ο τύπος των μεταβλητών του κώδικα και οι παράμετροι των δευτεροβαθμίων εμπειρικών σχέσεων. Οι παράμετροι α , β , γ των εμπειρικών σχέσεων δηλώνονται ως δεδομένα με την εντολή data. Στο παράθυρο Calculate του calculator GASIFY γράφεται ο κύριος κώδικας Fortran.

Οι μαζικές ροές της διεργασίας της αεριοποίησης υπολογίζονται σε kg s^{-1} ενώ οι γραμμομοριακές ροές σε kmol s^{-1} .

Υπολογίζεται η μαζική ροή της εισερχόμενης βιομάζας απαλλαγμένης από υγρασία καθώς και η μαζική ροή της εισερχόμενης βιομάζας απαλλαγμένης από υγρασία και άκαυστα (τέφρα). Υπολογίζεται επίσης η μαζική ροή της υγρασίας και η μαζική ροή των ακαύστων που εισέρχονται στον αεριοποιητή μέσω της βιομάζας. Υπολογίζεται η μαζική ροή του υδρατμού που εισέρχεται στον αεριοποιητή, μέσω του ρεύματος STEAM, σαν κλάσμα της μαζικής ροής ξηρής βιομάζας που εισέρχεται στον αεριοποιητή. Το κλάσμα αυτό δηλώνεται μέσω της μεταβλητής STEAMF. Μέσω της μεταβλητής αυτής ορίζεται ο λόγος μαζικής ροής υδρατμού προς μαζική ροή ξηρής βιομάζας. Ο λόγος αυτός τίθεται στο 0,4. Με τη χρήση της μεταβλητής STEAMF ο λόγος αυτός μπορεί να αλλάξει κατά βούληση και έτσι μπορεί να αποτελέσει παράμετρο της διεργασίας. Υπολογίζεται επίσης η μαζική ροή της συνθετικής ολιβίνης που εισέρχεται στον αεριοποιητή, μέσω του ρεύματος OLIVINE, σαν πολλαπλάσιο της μαζικής ροής της ξηρής βιομάζας που εισέρχεται στον αεριοποιητή και δηλώνεται με τη μεταβλητή OLIVIF. Μέσω της μεταβλητής αυτής ορίζεται ο λόγος μαζικής ροής

συνθετικής ολιβίνης προς τη μαζική ροή της ξηρής βιομάζας. Ο λόγος αυτός τίθεται ίσος προς 0, ενώ μπορεί να μεταβάλλεται κατά βούληση. Αυτός ο λόγος ροών επηρεάζει το «κλείσιμο» του ισοζυγίου θερμότητας του αεριοποιητή, δεδομένου ότι η ολιβίνη μεταφέρει τη θερμότητα από τη μονάδα καύσης κωκ στον αεριοποιητή.

Με τη χρήση της δευτεροβάθμιας σχέσης:

$$X = \alpha + \beta T + \gamma T^2,$$

υπολογίζεται η απόδοση του πρωτογενούς ξηρού αερίου σύνθεσης σε kmol ανά kg ξηρής και χωρίς άκαυστα (maf) βιομάζας. Υπολογίζονται επίσης τα γραμμομοριακά κλάσματα των CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, H₂ και C₂H₂ στο πρωτογενές αέριο σύνθεσης καθώς και η απόδοση της παραγόμενης πίσσας, ως C₁₀H₈, σε kg ανά kg ξηρής βιομάζας. Υπολογίζεται η γραμμομοριακή ροή του πρωτογενούς ξηρού αερίου σύνθεσης, GASFL, καθώς και οι γραμμομοριακές ροές των ουσιών που το αποτελούν. Το ρεύμα της παραγόμενης πίσσας χωρίζεται σε δύο ρεύματα, σ' ένα ρεύμα βενζολίου με μαζική ροή ίση προς το 25 % της αρχικά παραγόμενης πίσσας και σ' ένα ρεύμα πίσσας, ως C₁₀H₈, με μαζική ροή ίση προς το υπόλοιπο.

Επίλυση ισοζυγίου μάζας στοιχειακού θείου

Υπολογίζεται η γραμμομοριακή ροή του στοιχειακού θείου που εισέρχεται στον αεριοποιητή μέσω της βιομάζας. Ποσοστό 8,3 % κβ του οργανικού θείου της βιομάζας παραμένει στο τελικό στερεό προϊόν (κωκ). Το υπόλοιπο στοιχειακό θείο μετατρέπεται σε υδροθείο, αέριο συστατικό του πρωτογενούς αερίου σύνθεσης. Υπολογίζεται η γραμμομοριακή ροή του παραγόμενου υδροθείου και του οργανικού θείου της βιομάζας που παραμένει στο τελικό στερεό προϊόν. Για την παραγωγή υδροθείου καταναλώνεται στοιχειακό υδρογόνο. Από τη γραμμομοριακή ροή του παραγόμενου υδρογόνου του αερίου σύνθεσης αφαιρείται η γραμμομοριακή ροή του απαιτούμενου στοιχειακού υδρογόνου που καταναλώνεται για την παραγωγή υδροθείου.

Επίλυση ισοζυγίου μάζας στοιχειακού αζώτου

Υπολογίζεται η γραμμομοριακή ροή στοιχειακού αζώτου που εισέρχεται στον αεριοποιητή μέσω της βιομάζας. Ποσοστό 6,6 % κβ του στοιχειακού αζώτου της βιομάζας παραμένει στο τελικό στερεό προϊόν. Το υπόλοιπο στοιχειακό άζωτο μετατρέπεται σε αμμωνία η οποία αποτελεί συστατικό του πρωτογενούς αερίου σύνθεσης. Υπολογίζεται η γραμμομοριακή ροή της παραγόμενης αμμωνίας και του στοιχειακού αζώτου της βιομάζας που παραμένει στο τελικό στερεό προϊόν. Για την παραγωγή αμμωνίας καταναλώνεται στοιχειακό υδρογόνο. Από τη γραμμομοριακή ροή του παραγόμενου υδρογόνου του αερίου σύνθεσης αφαιρείται η γραμμομοριακή ροή του απαιτούμενου στοιχειακού υδρογόνου που καταναλώνεται για την παραγωγή αμμωνίας.

Επίλυση ισοζυγίου μάζας στοιχειακού χλωρίου

Το ισοζύγιο αυτό έχει ισχύ στην περίπτωση που περιέχεται χλώριο στη βιομάζα. Έτσι, δίνεται η δυνατότητα προσαρμογής του κώδικα σε τροφοδοσίες που περιέχουν χλώριο. Ποσοστό 10 % κβ του στοιχειακού χλωρίου της βιομάζας παραμένει στο τελικό στερεό

προϊόν. Το υπόλοιπο στοιχειακό χλώριο μετατρέπεται σε υδροχλώριο το οποίο αποτελεί συστατικό του πρωτογενούς αερίου σύνθεσης. Υπολογίζεται η γραμμομοριακή ροή του παραγόμενου υδροχλωρίου και του στοιχειακού χλωρίου της βιομάζας που παραμένει στο τελικό στερεό προϊόν. Για την παραγωγή υδροχλωρίου καταναλώνεται στοιχειακό υδρογόνο. Από τη γραμμομοριακή ροή του παραγόμενου υδρογόνου του αερίου σύνθεσης αφαιρείται η γραμμομοριακή ροή του απαιτούμενου στοιχειακού υδρογόνου που καταναλώνεται για την παραγωγή υδροχλωρίου.

Επίλυση ισοζυγίου μάζας στοιχειακού άνθρακα

Υπολογίζεται η γραμμομοριακή ροή στοιχειακού άνθρακα που εισέρχεται στον αεριοποιητή μέσω της βιομάζας και η γραμμομοριακή ροή του εξερχόμενου στοιχειακού άνθρακα των συστατικών, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, C₆H₆, C₁₀H₈, του πρωτογενούς αερίου σύνθεσης. Η γραμμομοριακή ροή του στοιχειακού άνθρακα στο τελικό στερεό προϊόν (κωκ), υπολογίζεται ως η διαφορά των παραπάνω γραμμομοριακών ροών στοιχειακού άνθρακα της μονάδας αεριοποίησης.

Επίλυση ισοζυγίου μάζας στοιχειακού οξυγόνου

Υπολογίζεται η γραμμομοριακή ροή στοιχειακού οξυγόνου της βιομάζας που εισέρχεται στον αεριοποιητή. Υπολογίζεται η γραμμομοριακή ροή του εξερχόμενου στοιχειακού οξυγόνου στο πρωτογενές αέριο σύνθεσης. Η διαφορά του εισερχόμενου στοιχειακού οξυγόνου της βιομάζας και του στοιχειακού οξυγόνου του αερίου σύνθεσης παραμένει ως στοιχειακό οξυγόνο στο τελικό στερεό προϊόν (κωκ). Θεωρούμε ότι ένα ποσοστό του στοιχειακού οξυγόνου της βιομάζας αποτελεί ανόργανο οξυγόνο, για παράδειγμα θειικά άλατα, και δεν είναι έτσι διαθέσιμο για αντιδράσεις καύσης. Τίθεται λοιπόν, ένα κατώφλι στο ποσοστό του στοιχειακού οξυγόνου του κωκ, ώστε τουλάχιστον το 4 % του οξυγόνου της βιομάζας να παραμένει στο κωκ. Αν δεν ικανοποιείται αυτό το κριτήριο, τότε διασπάται ικανή ποσότητα υδρατμού, ώστε να ισοσταθμιστεί η απαίτηση αυτή. Παράλληλα, όμοια συμπεριφορά αναμένεται και σε υψηλές θερμοκρασίες αεριοποίησης. Τότε το στοιχειακό οξυγόνο των αερίων προϊόντων CO και CO₂ του αερίου σύνθεσης είναι περισσότερο από αυτό της βιομάζας, ακόμα και για μηδενική περιεκτικότητα οξυγόνου στο κωκ. Υδρατμός και πάλι διασπάται για να ισοσταθμίσει τις ανάγκες σε στοιχειακό οξυγόνο των αερίων συστατικών του παραγόμενου αερίου σύνθεσης. Στην πραγματικότητα, η θερμοκρασιακή εξάρτηση των εμπειρικών σχέσεων επιβάλλει μια τέτοια αναγκαιότητα.

Στην περίπτωση που υπάρχει «περίσσεια» στοιχειακού οξυγόνου, στο κωκ υπάρχει στοιχειακό οξυγόνο περισσότερο ή ίσο από το κατώφλι που τέθηκε και ισοσκελίζεται η απαίτηση σε στοιχειακό οξυγόνο των αερίων προϊόντων του αερίου σύνθεσης, δεν απαιτείται διάσπαση υδρατμού. Ο κώδικας Fortran του calculator GASIFY ελέγχει αν πληρούνται τα παραπάνω κριτήρια διάσπασης του υδρατμού. Το ποσοστό του στοιχειακού οξυγόνου της βιομάζας που παραμένει στο τελικό στερεό προϊόν αποτελεί παράμετρο και μπορεί να αλλάζει κατά βούληση με τη μεταβλητή OXY_LIMIT του κώδικα Fortran.

Επίλυση ισοζυγίου μάζας στοιχειακού υδρογόνου

Υπολογίζεται η γραμμομοριακή ροή του εισερχόμενου στοιχειακού υδρογόνου της βιομάζας στον αεριοποιητή. Υπολογίζεται επίσης, η γραμμομοριακή ροή του στοιχειακού υδρογόνου στα αέρια προϊόντα, H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , $C_{10}H_8$, H_2S , NH_3 , HCl του εξερχόμενου πρωτογενούς αερίου σύνθεσης. Από τη γραμμομοριακή ροή του παραγόμενου υδρογόνου του αερίου σύνθεσης αφαιρείται το υδρογόνο που καταναλώνεται για την παραγωγή υδροθείου, αμμωνίας και υδροχλωρίου. Η διαφορά των παραπάνω γραμμομοριακών ροών του στοιχειακού υδρογόνου αποτελεί τη ροή του στοιχειακού υδρογόνου στο τελικό στερεό απανθράκωσης (κωκ).

Αξιοσημείωτο είναι ότι σε υψηλές θερμοκρασίες υπάρχει «έλλειμμα» τόσο στοιχειακού οξυγόνου, όσο και στοιχειακού υδρογόνου στα αέρια προϊόντα του αερίου σύνθεσης και η παραπάνω διαφορά είναι αφ' εαυτής αρνητική. Η απαίτηση στα αέρια προϊόντα είναι μεγαλύτερη από την ήδη διαθέσιμη ποσότητα στοιχειακού οξυγόνου ή στοιχειακού υδρογόνου της βιομάζας. Αυτή η παράλληλη «έλλειψη» οξυγόνου και υδρογόνου είναι ενδεικτική της συμμετοχής του υδρατμού στις χημικές αντιδράσεις αεριοποίησης σε υψηλές θερμοκρασίες.

Στην περίπτωση διάσπασης του υδρατμού, είτε για να ικανοποιηθεί η απαίτηση σε (ανόργανο) στοιχειακό οξυγόνο στο κωκ, ή για να ικανοποιηθεί η απαίτηση σε οξυγόνο των αερίων προϊόντων του αερίου σύνθεσης, λόγω υψηλής θερμοκρασίας, το ποσό του διασπώμενου υδρατμού ισοσκελίζει πρώτα τις απαιτήσεις σε στοιχειακό οξυγόνο. Παράλληλα, το παραγόμενο υδρογόνο από τη διάσπαση του υδρατμού καλύπτει πρώτα το έλλειμμα στοιχειακού υδρογόνου στα αέρια προϊόντα του αερίου σύνθεσης και το υπόλοιπο διατίθεται ως στοιχειακό υδρογόνο στο κωκ.

Επίλυση ισοζυγίου μάζας της τέφρας

Υπολογίζεται η μαζική ροή ακαύστων (τέφρας) που εισέρχεται στον αεριοποιητή λόγω της βιομάζας. Όλη αυτή η ποσότητα ακαύστων που εισέρχεται μέσω της βιομάζας παραμένει στο τελικό στερεό προϊόν απανθράκωσης (κωκ). Τα άκαυστα της βιομάζας, παραμένουν άκαυστα στο κωκ, είναι αδρανή και δεν συμμετέχουν στις χημικές αντιδράσεις στον αεριοποιητή.

Επίλυση ισοζυγίου μάζας υδρατμού

Υπολογίζεται η μαζική ροή υδρατμού που εισέρχεται στον αεριοποιητή από το ρεύμα υδρατμού και το ρεύμα υγρασίας της βιομάζας. Η μαζική ροή του υδρατμού στην έξοδο του αεριοποιητή προκύπτει με την αφαίρεση από τη ροή του εισερχόμενου υδρατμού στον αεριοποιητή της ροής του υδρατμού που διασπάται, ώστε να ικανοποιείται το κριτήριο ελαχίστου ποσοστού οξυγόνου της βιομάζας που παραμένει στο τελικό στερεό προϊόν (κωκ), 4 % κβ.

Επίλυση συνολικού ισοζυγίου μάζας

Υπολογίζεται η μαζική ροή του πρωτογενούς αερίου σύνθεσης και του κωκ που παράγεται κατά τη διεργασία της αεριοποίησης. Υπολογίζονται επίσης, οι μαζικές ροές όλων των συστατικών του πρωτογενούς αερίου σύνθεσης.

Ορίζεται επίσης η μαζική ροή εξόδου της συνθετικής ολιβίνης ίση με τη μαζική ροή εισόδου της.

Υπολογίζεται η συνολική μαζική ροή εισόδου στον αεριοποιητή που περιλαμβάνει τις μαζικές ροές της βιομάζας, του υδρατμού και της συνθετικής ολιβίνης. Υπολογίζεται η συνολική μαζική ροή εξόδου από τον αεριοποιητή που περιλαμβάνει τις μαζικές ροές του πρωτογενούς αερίου σύνθεσης, του κωκ και της συνθετικής ολιβίνης. Ζητείται μέσω της εντολής write η εκτύπωση της διαφοράς της συνολικής μαζικής ροής εξόδου του αεριοποιητή από τη συνολική μαζική ροή εισόδου του αεριοποιητή. Έτσι, ελέγχεται το «κλείσιμο» του συνολικού ισοζυγίου μάζας μέσω του κώδικα Fortran, πέραν του ελέγχου που διενεργεί και το λογισμικό Aspen κατά την «εκτέλεσή» του.

Διαχείριση μέσω κώδικα της μη συμβατικής ουσίας NCWOOD

Στην κλάση NC του ρεύματος εξόδου του αεριοποιητή GAS-A περιέχεται και η μη συμβατική ουσία NCWOOD. Μέσω ορισμού κατάλληλης μεταβλητής στη Fortran δηλώνεται μηδενική η μαζική ροή εξόδου από τον αεριοποιητή της ουσίας NCWOOD. Η ουσία NCWOOD αντιπροσωπεύει τη βιομάζα, η οποία μετατρέπεται πλήρως σε πρωτογενές αέριο σύνθεσης και κωκ κατά την αεριοποίηση. Έτσι, πρέπει να δηλωθεί μέσω κώδικα, μηδενική, η μαζική ροή εξόδου της. Η μαζική ροή εξόδου της ουσίας NCWOOD αποτελεί μεταβλητή εξόδου του κώδικα Fortran.

Τελική, προσεγγιστική και κατανομής θείου αναλύσεις

Υπολογίζεται η περιεκτικότητα των χημικών στοιχείων και των άκαυστων (τέφρας) που απαρτίζουν τη μη συμβατική ουσία κωκ που παράγεται κατά την αεριοποίηση. Οι κβ περιεκτικότητες των συστατικών που απαρτίζουν το κωκ συνθέτουν την τελική του ανάλυση. Υπολογίζονται επίσης η προσεγγιστική ανάλυση και η ανάλυση κατανομής θείου του κωκ. Όσον αφορά την προσεγγιστική ανάλυση το ποσοστό της τέφρας τίθεται ίσο με το ποσοστό της τέφρας της τελικής ανάλυσης του κωκ, το ποσοστό της σταθερής μορφής άνθρακα τίθεται ίσο με το ποσοστό στοιχειακού άνθρακα της τελικής ανάλυσης ενώ το ποσοστό της πτητικής ύλης ορίζεται ίσο με το ποσοστό που υπολείπεται. Το ποσοστό υγρασίας του κωκ τίθεται ίσο με μηδέν. Όσον αφορά την ανάλυση κατανομής θείου η τιμή της οργανικής μορφής θείου τίθεται ίση με το ποσοστό του στοιχειακού θείου της τελικής ανάλυσης. Οι τιμές των δύο άλλων μορφών θείου είναι ίσες με μηδέν. Μετά την «εκτέλεση» του λογισμικού Aspen οι τρεις αυτές αναλύσεις, των οποίων τα δεδομένα αποτελούν μεταβλητές εξόδου του κώδικα Fortran, εμφανίζονται στην επιλογή Streams του φακέλου Results Summary του Aspen στο ρεύμα εξόδου του αεριοποιητή GAS-A, στην κλάση NC, για τη μη συμβατική ουσία CHAR (κωκ).

Εκτύπωση αποτελεσμάτων του κώδικα σε αρχείο

Ο κώδικας Fortran, μέσω της εντολής write, εκτυπώνει σε αρχείο ASCII τις τιμές διαφόρων μεταβλητών και παραμέτρων του κατά τη ροή εκτέλεσής του [Παράρτημα Γ]. Οι τιμές των μεταβλητών και των παραμέτρων του κώδικα που εκτυπώνονται στο αρχείο χρησιμοποιούνται για παράδειγμα στην κατάστρωση διαγραμμάτων κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης, πχ παραμετρική ανάλυση. Επίσης, μέσω της εκτύπωσης των μεταβλητών του κώδικα, γίνεται έλεγχος εάν τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τον κώδικα Fortran συμπίπτουν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που δίνει το Aspen μετά την «εκτέλεσή» του.

7.1.4 Μονάδα καύσης κωκ

7.1.4.1 Προσομοίωση της διεργασίας καύσης του κωκ στο λογισμικό Aspen

Κατάντη της κλίνης αεριοποίησης βρίσκεται η μονάδα καύσης του παραγόμενου κωκ (Char Combustor), η οποία προσομοιώνεται επίσης ως ρευστοποιημένη κλίνη που λειτουργεί σε μόνιμη κατάσταση. Τα ισοζύγια μάζας της μονάδας καύσης επιλύονται μέσω κώδικα Fortran. Το ισοζύγιο ενέργειας επιλύεται μέσω λογισμικού Aspen. Μέσω κώδικα Fortran προστίθεται επίσης ένα εξωτερικό θερμικό ρεύμα στη μονάδα καύσης που αντιπροσωπεύει το ρυθμό έκλυσης θερμότητας λόγω των αντιδράσεων καύσης που διεξάγονται σε αυτή. Η μονάδα καύσης στην προσομοίωση ονομάζεται CHARCOMB.

Το ρεύμα εξόδου από τον αεριοποιητή, GAS-A, διέρχεται από ένα συρμό κυκλώνων-φίλτρων όπου διαχωρίζονται τα στερεά σωματίδια από το πρωτογενές αέριο σύνθεσης. Το 99,9 % κβ του κωκ και της συνθετικής ολιβίνης διαχωρίζεται στον πρώτο κυκλώνα που τροφοδοτεί μέσω βαρύτητας τη μονάδα καύσης. Το 90 % του εναπομείναντος κωκ και ολιβίνης που περιέχεται στο αέριο ρεύμα εξόδου του πρώτου κυκλώνα, διαχωρίζεται στο δεύτερο κυκλώνα και οδηγείται και αυτό στη μονάδα καύσης του κωκ.

Η τροφοδοσία της ρευστοστερεάς κλίνης καύσης του κωκ αποτελείται από τα ρεύματα στερεών σωματιδίων CHAR-B και CHAR-C των δύο κυκλώνων στα κατάντη του αεριοποιητή, τα οποία περιέχουν κωκ και συνθετική ολιβίνη, καθώς και από ένα ρεύμα ατμοσφαιρικού αέρα, AIR. Το ρεύμα ατμοσφαιρικού αέρα που εισέρχεται στη μονάδα καύσης είναι ταυτόχρονα το οξειδωτικό μέσο της διεργασίας καύσης και το μέσο ρευστοποίησης της κλίνης. Η καύση στην κλίνη προσομοιώνεται με περίσσεια αέρα, συνήθως 20%.

Στο λογισμικό Aspen ως μονάδα καύσης επιλέγεται ένας αντιδραστήρας τύπου RStoic. Στο παράθυρο Reactions του αντιδραστήρα τύπου RStoic στο λογισμικό Aspen, απαιτείται ο καθορισμός των αντιδράσεων που διεξάγονται στον αντιδραστήρα, της στοιχειομετρίας τους, καθώς και των βαθμών μετατροπής τους. Οι αντιδράσεις που διεξάγονται στη μονάδα καύσης δεν δηλώνονται στο περιβάλλον Aspen του αντιδραστήρα αλλά προσομοιώνονται μέσω κώδικα σε γλώσσα Fortran. Αυτό γίνεται επειδή το λογισμικό Aspen δεν δίνει τη δυνατότητα συμμετοχής στις χημικές

αντιδράσεις, συστατικών μη συμβατικών ουσιών, ενώ μπορούν να συμμετέχουν μόνο συμβατικά συστατικά. Ωστόσο, στις αντιδράσεις που διεξάγονται στη μονάδα καύσης συμμετέχουν τα συστατικά της μη συμβατικής ουσίας κωκ. Στο παράθυρο Reactions του αντιδραστήρα δηλώνεται μια ψεύτο-αντίδραση με μετατροπή μηδέν προκειμένου να «τρέχει» η προσομοίωση. Η επίλυση των ισοζυγίων μάζας στη μονάδα καύσης γίνεται με κώδικα Fortran σε calculator του Aspen. Στο παράθυρο Specifications του αντιδραστήρα καθορίζεται η θερμοκρασία λειτουργίας της μονάδας καύσης στους 1.268 K (995 °C), ενώ η πίεση λειτουργίας καθορίζεται στα 0,1475 MPa (1,456 atm).

Η κλάση τύπου NC των ρευμάτων CHAR-B και CHAR-C περιέχει τη μη συμβατική ουσία CHAR η οποία αντιπροσωπεύει το κωκ που παράγεται κατά την αεριοποίηση. Το κωκ που παράγεται κατά την αεριοποίηση καίγεται στη μονάδα καύσης προκειμένου να θερμάνει την ολιβίνη.

Οι κλάσεις τύπου CISOLID των ρευμάτων CHAR-B και CHAR-C περιέχουν το συμβατικό συστατικό MGSIO-01, το οποίο αντιπροσωπεύει τη συνθετική ολιβίνη. Οι κλάσεις τύπου MIXED των ίδιων ρευμάτων έχουν μηδενική μαζική ροή, καθόσον το παραγόμενο πρωτογενές αέριο σύνθεσης στον αεριοποιητή περνά εξολοκλήρου στα εξερχόμενα αέρια ρεύματα των κυκλώνων στα κατάντη του αεριοποιητή.

Ο εισερχόμενος ατμοσφαιρικός αέρας βρίσκεται στην κλάση MIXED του ρεύματος AIR και περιέχει άζωτο 75,679 % κο, οξυγόνο 20,289 % κο, αργό 0,9 % κο, διοξείδιο του άνθρακα 0,032 % κο και υγρασία 3,1 % κο. Οι δύο άλλες κλάσεις CISOLID και NC του ρεύματος AIR δεν χρησιμοποιούνται. Ο ατμοσφαιρικός αέρας εισέρχεται σε θερμοκρασία 478 K (205 °C), σε πίεση 0,151 MPa (1,49 atm) και με μαζική ροή 162,19 kg s⁻¹. Η θερμοκρασία, η πίεση καθώς και τα μαζικά κλάσματα των συστατικών του ρεύματος του ατμοσφαιρικού αέρα δηλώνονται στο παράθυρο Specifications στην κλάση MIXED του ρεύματος AIR στο λογισμικό Aspen και αποτελούν μεταβλητές εισόδου του κώδικα Fortran. Η μαζική ροή του ρεύματος AIR καθορίζεται μέσω κώδικα Fortran και αποτελεί συνάρτηση της περίσσειας ατμοσφαιρικού αέρα που επίσης δηλώνεται μέσω κώδικα Fortran.

Το ρεύμα εξόδου της μονάδας καύσης ονομάζεται COMBGAS. Το ρεύμα αυτό περιέχει τη συνθετική ολιβίνη που έχει αναθερμανθεί, λόγω των εξώθερμων αντιδράσεων της καύσης. Η συνθετική ολιβίνη, στη συνέχεια, μπορεί να μεταφερθεί στον αντιδραστήρα αεριοποίησης για να προσφέρει την απαιτούμενη θερμότητα για τη διεξαγωγή των ενδόθερμων δράσεων της αεριοποίησης. Η συνθετική ολιβίνη περιέχεται στην κλάση CISOLID του ρεύματος COMBGAS.

Τα συμβατικά αέρια που εξέρχονται της μονάδας καύσης περιέχονται στην κλάση MIXED του ρεύματος COMBGAS. Στην κλάση αυτή περιέχονται τα αέρια προϊόντα των αντιδράσεων καύσης: διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμός, διοξείδιο του θείου, η περίσσεια οξυγόνου και τα άκαυστα: άζωτο, αργό και χλώριο.

Στο ρεύμα COMBGAS περιέχεται επίσης ιπτάμενη τέφρα (flying ash), μια μη συμβατική ουσία, η οποία αποτελείται από άκαυστο υλικό (τέφρα), στοιχειακό άζωτο και χλώριο καθώς και από υπολείμματα στοιχειακού άνθρακα, υδρογόνου και θείου,

που διέφυγαν της καύσης. Η κλάση NC του ρεύματος COMBGAS περιέχει τη μη συμβατική ουσία CHAR που στην περίπτωση αυτή αντιπροσωπεύει την ιπτάμενη τέφρα που δημιουργείται κατά την καύση. Η περιεκτικότητα των συστατικών της ιπτάμενης τέφρας καθορίζεται στον κώδικα Fortran.

Κατά την «εκτέλεση» του λογισμικού Aspen, υπολογίζονται μέσω Aspen και κώδικα Fortran και εμφανίζονται στην επιλογή Streams του Results Summary του λογισμικού Aspen, οι συνολικές ροές καθεμίας από τις τρεις κλάσεις, MIXED, CISOLID και NC, του ρεύματος εξόδου COMBGAS και του ρεύματος εισόδου AIR. Εμφανίζονται επίσης, οι γραμμομοριακές ροές, οι μαζικές ροές, η θερμοκρασία, η πίεση, το μέσο μοριακό βάρος, τα κλάσματα φάσης και θερμοφυσικές ιδιότητες όπως ενθαλπία, εντροπία και πυκνότητα των ουσιών των κλάσεων MIXED και CISOLID του ρεύματος εξόδου COMBGAS και του ρεύματος εισόδου AIR. Για τη μη συμβατική ουσία CHAR της κλάσης NC του ρεύματος εξόδου COMBGAS, εμφανίζονται η μαζική ροή, η θερμοκρασία, η πίεση, η ενθαλπία, η πυκνότητα και οι αναλύσεις: τελική, προσεγγιστική και ανάλυση κατανομής θείου.

Μετά τη μονάδα καύσης ακολουθούν δύο κυκλώνες συνδεδεμένοι σε σειρά. Στον πρώτο κυκλώνα, διαχωρίζεται το 99,9 % της συνθετικής ολιβίνης που περιέχεται στα καυσαέρια, λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους των σωματιδίων της και μεταφέρεται, συνήθως μέσω βαρύτητας, στον αεριοποιητή. Όλα τα υπόλοιπα συστατικά του ρεύματος εξόδου της μονάδας καύσης περνούν στο αέριο ρεύμα εξόδου του πρώτου κυκλώνα. Στο δεύτερο κυκλώνα διαχωρίζονται τα μικρότερα στερεά σωματίδια των καυσαερίων. Εδώ, το 99,9 % της ιπτάμενης τέφρας και της υπολειπόμενης ολιβίνης διαχωρίζονται από τα καυσαέρια. Μετά το δεύτερο κυκλώνα υπάρχει ένας διαχωριστής - ηλεκτροστατικό φίλτρο που διαχωρίζει τα στερεά υπολείμματα ιπτάμενης τέφρας και ολιβίνης από τα καυσαέρια. Τα στερεά υπολείμματα που εξέρχονται από το διαχωριστή ψύχονται, βρέχονται, ώστε να είναι πιο εύκολα διαχειρίσιμα και τέλος θάβονται στη Γη.

7.1.4.2 Κώδικας Fortran της μονάδας καύσης

Ο κώδικας Fortran για τη μονάδα καύσης γράφεται με δεύτερο calculator του Aspen, που ονομάζεται COMBUST [Παράρτημα Α]. Στην επιλογή define του calculator COMBUST του Aspen ορίζονται οι μεταβλητές διασύνδεσης του Aspen με τον κώδικα Fortran [Παράρτημα Β]. Οι μεταβλητές διασύνδεσης είναι εισόδου ή εξόδου και αποτελούν μεταβλητές του κώδικα Fortran. Μεταβλητές εισόδου του κώδικα Fortran αποτελούν για παράδειγμα η θερμοκρασία και η πίεση λειτουργίας της μονάδας καύσης καθώς και τα μαζικά κλάσματα των συστατικών του ρεύματος ατμοσφαιρικού αέρα που εισέρχεται. Μεταβλητές εξόδου του κώδικα Fortran αποτελούν για παράδειγμα οι μαζικές ροές εισόδου των συστατικών του ρεύματος ατμοσφαιρικού αέρα που εισέρχεται στη μονάδα καύσης και οι μαζικές ροές των καυσαερίων που εξέρχονται από τη μονάδα καύσης. Στο κυρίως παράθυρο του calculator γράφεται ο κώδικας Fortran. Οι μαζικές ροές στον κώδικα υπολογίζονται σε kg s^{-1} .

Υπολογίζεται η συνολική μαζική ροή εισόδου κωκ στη μονάδα καύσης που προκύπτει με την άθροιση των μαζικών ροών του κωκ των ρευμάτων εισόδου CHAR-B και CHAR-C.

Επίλυση ισοζυγίου μάζας ακαύστων (τέφρας)

Υπολογίζεται η μαζική ροή ακαύστων που εισέρχεται στη μονάδα καύσης μέσω του κωκ που προκύπτει κατά την αεριοποίηση. Το σύνολο των ακαύστων που εισέρχονται παραμένει στο τελικό στερεό προϊόν, την ιπτάμενη τέφρα. Υπολογίζεται η μαζική ροή των ακαύστων που παραμένει στο στερεό υπόλειμμα της καύσης, την ιπτάμενη τέφρα.

Επίλυση ισοζυγίου μάζας στοιχειακού θείου

Υπολογίζεται η μαζική ροή στοιχειακού θείου που εισέρχεται στη μονάδα καύσης με το κωκ. Το στοιχειακό θείο οξειδώνεται μέσω της αντίδρασης με το οξυγόνο και παράγεται διοξείδιο του θείου. Έτσι, υπολογίζεται η μαζική ροή του παραγόμενου διοξειδίου του θείου. Το στοιχειακό θείο του κωκ που δεν οξειδώνεται παραμένει στο στερεό υπόλειμμα της καύσης, την ιπτάμενη τέφρα. Με ορισμό κατάλληλης μεταβλητής δηλώνεται το ποσοστό του στοιχειακού θείου του κωκ που παραμένει στην ιπτάμενη τέφρα. Στην εργασία η μεταβλητή αυτή τίθεται ίση προς μηδέν, αλλά μπορεί να αλλάζει κατά βούληση.

Επίλυση ισοζυγίου μάζας στοιχειακού χλωρίου

Υπολογίζεται η μαζική ροή στοιχειακού χλωρίου που εισέρχεται στη μονάδα καύσης με το κωκ. Με ορισμό κατάλληλης μεταβλητής δηλώνεται το ποσοστό του στοιχειακού χλωρίου του κωκ που παραμένει στην ιπτάμενη τέφρα. Στην εργασία η μεταβλητή αυτή τίθεται ίση προς 10 %. Το υπόλοιπο στοιχειακό χλώριο του κωκ μετατρέπεται σε μοριακό χλώριο στην αέρια φάση. Έτσι, υπολογίζεται η μαζική ροή του μοριακού χλωρίου στην αέρια φάση. Υπολογίζεται επίσης η μαζική ροή του στοιχειακού χλωρίου που παραμένει στο στερεό υπόλειμμα της καύσης, την ιπτάμενη τέφρα.

Επίλυση ισοζυγίου μάζας στοιχειακού αζώτου

Υπολογίζεται η μαζική ροή του εισερχόμενου στοιχειακού αζώτου του κωκ στη μονάδα καύσης. Το άζωτο του κωκ μπορεί να είναι οργανικής ή ανόργανης φύσης. Στις υψηλές θερμοκρασίες της καύσης, το άζωτο του κωκ μπορεί να ελευθερωθεί ως μοριακό άζωτο ή ως οξειδία ή ακόμα και να καεί με το οξυγόνο για το σχηματισμό οξειδίων. Οξειδία αζώτου μπορεί να σχηματίσει και το άζωτο του εισερχόμενου ατμοσφαιρικού αέρα με το οξυγόνο στις συνθήκες καύσης του αντιδραστήρα. Στην εργασία αυτή, ο σχηματισμός οξειδίων του αζώτου θεωρείται μη εφικτός. Επιπλέον, το στοιχειακό άζωτο του κωκ θεωρείται ότι ελευθερώνεται πλήρως και σχηματίζει μοριακό άζωτο. Το ποσοστό του στοιχειακού αζώτου στην ιπτάμενη τέφρα δηλώνεται με κατάλληλη μεταβλητή η οποία στην εργασία αυτή τίθεται ίση προς μηδέν. Έτσι υπολογίζεται η μαζική ροή του σχηματιζόμενου μοριακού αζώτου ως η διαφορά των μαζικών ροών του εισερχόμενου στοιχειακού αζώτου του κωκ και του εξερχόμενου στοιχειακού αζώτου της ιπτάμενης τέφρας.

Η μαζική ροή του αζώτου στην έξοδο του αντιδραστήρα υπολογίζεται ως το άθροισμα των μαζικών ροών του εισερχόμενου αζώτου του ατμοσφαιρικού αέρα και του σχηματιζόμενου μοριακού αζώτου από την καύση/αποδόμηση του κωκ.

Επίλυση ισοζυγίου μάζας στοιχειακού υδρογόνου

Υπολογίζεται η μαζική ροή στοιχειακού υδρογόνου που εισέρχεται στη μονάδα καύσης με το κωκ. Στοιχειακό υδρογόνο οξειδώνεται μέσω της αντίδρασης με το οξυγόνο και παράγεται υδρατμός. Το στοιχειακό υδρογόνο του κωκ που δεν οξειδώνεται παραμένει στην ιπτάμενη τέφρα. Με ορισμό κατάλληλης μεταβλητής δηλώνεται το ποσοστό του στοιχειακού υδρογόνου του κωκ που παραμένει στην ιπτάμενη τέφρα. Στην εργασία η μεταβλητή αυτή τίθεται ίση προς μηδέν, αλλά μπορεί να αλλάζει κατά βούληση. Υπολογίζεται η μαζική ροή του παραγόμενου υδρατμού.

Επίλυση ισοζυγίου μάζας στοιχειακού οξυγόνου

Υπολογίζεται η μαζική ροή του εισερχόμενου στοιχειακού οξυγόνου του κωκ στη μονάδα καύσης. Το οξυγόνο του κωκ μπορεί να είναι οργανικής ή ανόργανης φύσης. Στις υψηλές θερμοκρασίες της καύσης, το οξυγόνο του κωκ μπορεί να ελευθερωθεί ως μοριακό ή ατομικό οξυγόνο και να χρησιμοποιηθεί στις αντιδράσεις καύσης. Στην εργασία αυτή, το στοιχειακό οξυγόνο του κωκ θεωρείται ότι ελευθερώνεται πλήρως και είναι διαθέσιμο στις οξειδώσεις. Το ποσοστό του στοιχειακού οξυγόνου στην ιπτάμενη τέφρα δηλώνεται με κατάλληλη μεταβλητή η οποία στην εργασία αυτή τίθεται ίση προς μηδέν. Έτσι υπολογίζεται η μαζική ροή του σχηματιζόμενου ελεύθερου οξυγόνου, O₂_FORMED, ως η διαφορά των μαζικών ροών του εισερχόμενου στοιχειακού οξυγόνου του κωκ, OXYGENIN, και του εξερχόμενου στοιχειακού οξυγόνου της ιπτάμενης τέφρας, OXYGENOUT.

Η μαζική ροή του στοιχειομετρικά απαιτούμενου οξυγόνου, O₂STOIC, για την καύση του άνθρακα, του υδρογόνου και του θείου του κωκ υπολογίζεται ως η διαφορά των μαζικών ροών του οξυγόνου που απαιτείται για τις οξειδώσεις του άνθρακα, του υδρογόνου και του θείου του κωκ και της μαζικής ροής του ελεύθερου οξυγόνου που σχηματίζεται από το κωκ και διατίθεται πλέον για τις αντιδράσεις καύσης.

Στον κώδικα Fortran COMBUST δηλώνεται μια μεταβλητή, EXE, που καθορίζει την περίσσεια του ατμοσφαιρικού αέρα που εισέρχεται στη μονάδα καύσης, η οποία τίθεται στο 20 %, και μπορεί να αλλάζει κατά βούληση.

Έτσι, η μαζική ροή του εισερχόμενου ατμοσφαιρικού αέρα, AIRFL, υπολογίζεται σαν συνάρτηση της μαζικής ροής του στοιχειομετρικά απαιτούμενου οξυγόνου και της περισσειας αέρα. Υπολογίζονται επίσης οι μαζικές ροές των συστατικών του εισερχόμενου ατμοσφαιρικού αέρα: οξυγόνου, αζώτου, υγρασίας, διοξειδίου του άνθρακα και αργού ως μεταβλητές εξόδου του κώδικα.

Η μαζική ροή του οξυγόνου στην έξοδο του αντιδραστήρα υπολογίζεται ως το άθροισμα της μαζικής ροής του εισερχόμενου οξυγόνου του ατμοσφαιρικού αέρα και της μαζικής ροής του οξυγόνου που απελευθερώνεται από το κωκ και διατίθεται για τις αντιδράσεις οξείδωσης μείον το άθροισμα των μαζικών ροών οξυγόνου που απαιτούνται για την καύση του άνθρακα, του θείου και του υδρογόνου του κωκ.

Επίλυση ισοζυγίου μάζας στοιχειακού άνθρακα

Υπολογίζεται η μαζική ροή στοιχειακού άνθρακα που εισέρχεται στη μονάδα καύσης με το κωκ. Στον κώδικα Fortran COMBUST δηλώνεται μια μεταβλητή, CLIMIT, που καθορίζει το ποσοστό του στοιχειακού άνθρακα του κωκ που παραμένει στην ιπτάμενη τέφρα. Ο υπόλοιπος στοιχειακός άνθρακας αντιδρά με το οξυγόνο και παράγει διοξείδιο του άνθρακα. Η τιμή της μεταβλητής αυτής τίθεται ίση προς μηδέν, μπορεί όμως να αλλάξει κατά βούληση. Τιμή της μεταβλητής CLIMIT ίση με το μηδέν σημαίνει πως το σύνολο του στοιχειακού άνθρακα του κωκ καίγεται. Υπολογίζεται η μαζική ροή του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα. Υπολογίζεται επίσης, η μαζική ροή του διοξειδίου του άνθρακα στην έξοδο της μονάδας καύσης ως το άθροισμα της μαζικής ροής του εισερχόμενου διοξειδίου του άνθρακα του ατμοσφαιρικού αέρα και της μαζικής ροής του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα από την καύση του στοιχειακού άνθρακα του κωκ.

Επίλυση ισοζυγίου μάζας υδρατμού

Η μαζική ροή υδρατμού στην έξοδο της μονάδας καύσης υπολογίζεται ως το άθροισμα των μαζικών ροών του υδρατμού που παράγεται κατά την οξείδωση του στοιχειακού υδρογόνου του κωκ και της εισερχόμενης υγρασίας του ατμοσφαιρικού αέρα. Δεν προβλέπεται διάσπαση υδρατμού στη μονάδα καύσης.

Επίλυση ισοζυγίου μάζας ιπτάμενης τέφρας

Η μαζική ροή της ιπτάμενης τέφρας υπολογίζεται ως το άθροισμα των μαζικών ροών του ακαύστου υλικού (τέφρας), του άνθρακα, του θείου, του αζώτου, του οξυγόνου, του υδρογόνου και του χλωρίου που τη συνθέτουν. Υπολογίζεται επίσης η % κβ περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε αυτά τα συστατικά. Έτσι, προκύπτει η τελική της ανάλυση. Καθορίζεται στη συνέχεια, η προσεγγιστική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας. Το ποσοστό των άκαυστων (τέφρας) στην προσεγγιστική ανάλυση ορίζεται ίσο με το ποσοστό των ακαύστων στην τελική της ανάλυση. Το ποσοστό σταθερής μορφής άνθρακα ορίζεται ίσο με το ποσοστό άνθρακα της τελικής ανάλυσης. Το ποσοστό της πτητικής ύλης ορίζεται ίσο με το ποσοστό που υπολείπεται. Το ποσοστό υγρασίας της ιπτάμενης τέφρας είναι προφανώς μηδέν. Καθορίζεται επίσης η ανάλυση κατανομής θείου. Η τιμή της οργανικής μορφής θείου τίθεται ίση με το ποσοστό του στοιχειακού θείου της τελικής ανάλυσης. Οι τιμές των δύο άλλων μορφών θείου είναι ίσες με μηδέν.

Επίλυση συνολικού ισοζυγίου μάζας

Η μαζική ροή εισόδου στη μονάδα καύσης υπολογίζεται ως το άθροισμα των μαζικών ροών του εισερχόμενου ατμοσφαιρικού αέρα, της συνθετικής ολιβίνης και του κωκ. Η μαζική ροή του αερίου μίγματος του ρεύματος εξόδου του αντιδραστήρα υπολογίζεται ως το άθροισμα των μαζικών ροών των αερίων συστατικών του: οξυγόνου, αζώτου, αργού, διοξειδίου του άνθρακα, υδρατμού, διοξειδίου του θείου και χλωρίου. Η μαζική ροή εξόδου της μονάδας καύσης υπολογίζεται ως το άθροισμα των μαζικών ροών των συστατικών του αερίου μίγματος του ρεύματος εξόδου, της ιπτάμενης τέφρας που σχηματίζεται και της αναθερμασμένης ολιβίνης. Επίσης, υπολογίζεται η διαφορά της μαζικής ροής εξόδου από τη μαζική ροή εισόδου της μονάδας καύσης. Με τον τρόπο

αυτό ελέγχεται το «κλείσιμο» του συνολικού ισοζυγίου μάζας μέσω κώδικα Fortran, πέραν του ελέγχου που διεξάγει το λογισμικό Aspen.

Θερμότητα αντιδράσεων καύσης του κωκ

Στο λογισμικό Aspen ως μονάδα καύσης επιλέγεται ένας αντιδραστήρας τύπου RStoic. Ο τύπος αυτός αντιδραστήρα απαιτεί τον καθορισμό των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα και το βαθμό μετατροπής τους στο παράθυρο Reactions του λογισμικού Aspen. Στις αντιδράσεις αυτές συμμετέχουν μόνο συμβατικές ουσίες κατά Aspen. Στις αντιδράσεις καύσης που διεξάγονται στον αντιδραστήρα συμμετέχουν τα χημικά στοιχεία, άνθρακας, υδρογόνο και θείο της μη συμβατικής ουσίας κωκ, για τα οποία δεν δίνεται η δυνατότητα από το λογισμικό Aspen να συμμετέχουν στις αντιδράσεις που δηλώνονται στο περιβάλλον Aspen του αντιδραστήρα. Έτσι, το λογισμικό Aspen δεν μπορεί να υπολογίσει τη θερμότητα που εκλύεται λόγω των αντιδράσεων που διεξάγονται στη μονάδα καύσης. Συνεπώς, η θερμότητα που απελευθερώνεται κατά τις αντιδράσεις οξείδωσης του άνθρακα, του υδρογόνου και του θείου του κωκ, προστίθεται ως εξωτερικό ρεύμα θερμότητας, H-IN, στη μονάδα καύσης. Δηλώνεται μεταβλητή εξόδου του κώδικα Fortran, QIN, η τιμή της οποίας, καθορίζεται μέσω κώδικα, και αντιστοιχεί στο θερμικό φορτίο του ρεύματος H-IN του Aspen, σε Watt. Μέσω αυτής της μεταβλητής καθορίζεται ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας κατά τη διεξαγωγή των αντιδράσεων καύσης. Για τον υπολογισμό του ρυθμού παραγωγής θερμότητας κατά την καύση του κωκ, χρησιμοποιούνται οι πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού του υδρατμού ίση με $-241,82 \text{ kJ mol}^{-1}$, του διοξειδίου του θείου ίση με $-296,83 \text{ kJ mol}^{-1}$, και του διοξειδίου του άνθρακα ίση με $-393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$ [52].

Ο κώδικας Fortran, μέσω της εντολής write, εκτυπώνει σε αρχείο τις τιμές διαφόρων μεταβλητών και παραμέτρων του κατά τη ροή εκτέλεσής του [Παράρτημα Γ].

7.1.5 Αναμορφωτής αερίου σύνθεσης

7.1.5.1 Προσομοίωση της διεργασίας αναμόρφωσης του αερίου σύνθεσης στο λογισμικό Aspen

Σ' αυτό το στάδιο της διεργασίας το πρωτογενές αέριο σύνθεσης μετά τον διαχωρισμό των στερεών σωματιδίων κωκ και ολιβίνης εισέρχεται σ' ένα χημικό αντιδραστήρα αναμόρφωσης (Tar Reformer). Σκοπός ενός τέτοιου αντιδραστήρα είναι η μετατροπή όλων σχεδόν των υδρογονανθράκων και ιδιαίτερα της πίσσας σε μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα. Επειδή στόχος είναι η χρήση του παραγόμενου αερίου ως αερίου σύνθεσης, πρέπει να μεγιστοποιηθεί η παραγωγή υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα. Η συμπαραγωγή υδρογονανθράκων ελαττώνει την αποδοτικότητα του παραγόμενου αερίου.

Βασικό μειονέκτημα της αεριοποίησης της βιομάζας είναι η παραγωγή πίσσας. Η πίσσα προκαλεί προβλήματα στους πόρους των φίλτρων, συμπυκνώνεται σε περιοχές του εξοπλισμού με χαμηλότερη θερμοκρασία και απορροφά σημαντική ποσότητα της

χημικής ενέργειας της βιομάζας. Υψηλές συγκεντρώσεις πίσσας προκαλούν δυσλειτουργίες στον εξοπλισμό (πχ στροβίλους, μηχανές εσωτερικής καύσης) αυξάνοντας το κόστος συντήρησής του. Η πίσσα είναι επίσης, μια καρκινογόνος ουσία. Η πίσσα απομακρύνεται είτε με φυσική επεξεργασία όπως θερμική διάσπαση (thermal cracking) ή με χημική καταλυτική επεξεργασία σ' έναν καταλυτικό αντιδραστήρα στα κατάντη του αεριοποιητή. Η ελαχιστοποίηση της παραγόμενης πίσσας ή/και καταλυτική της μετατροπή μπορεί να γίνει στον αεριοποιητή με ταυτόχρονη τροφοδότηση καταλύτη και βιομάζας. Η διεργασία αυτή, της καταλυτικής αεριοποίησης, επιτυγχάνει παράλληλα με την αεριοποίηση και την απομάκρυνση της πίσσας στον αντιδραστήρα αεριοποίησης. Η καταλυτική μετατροπή της πίσσας είναι ένας ελκυστικός τρόπος καθαρισμού του αερίου σύνθεσης από οικονομικής και τεχνικής πλευράς. Η παρουσία καταλύτη, παράλληλα με την μετατροπή της πίσσας, αυξάνει την αποδοτικότητα του παραγόμενου αερίου σύνθεσης. Σημαντική έρευνα έχει γίνει τα τελευταία χρόνια προς την κατεύθυνση της καταλυτικής μετατροπής της πίσσας [53,54].

Εδώ, υιοθετείται ένα ιδανικό θεωρητικό μοντέλο μετατροπής πίσσας και υδρογονανθράκων όμοιο με εκείνο του NREL [9]. Σ' ένα λοιπόν αντιδραστήρα αναμόρφωσης, υδρογονάνθρακες όπως μεθάνιο, αιθάνιο, αιθυλένιο, πίσσα και βενζόλιο μετατρέπονται μέσω αντιδράσεων με υδρατμό σε μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, ενώ η αμμωνία αποδομείται σε άζωτο και υδρογόνο. Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης καθώς οι ενθαλπίες τους και οι επιθυμητές μετατροπές των αντιδρώντων ουσιών, φαίνονται στον Πίνακα 17.

Αντίδραση	Ενθαλπία (kJ mol ⁻¹)	Μετατροπή (%)
1. CH ₄ + H ₂ O → CO + 3H ₂	206,1	80
2. C ₂ H ₆ + 2H ₂ O → 2CO + 5H ₂	347,26	99
3. C ₂ H ₄ + 2H ₂ O → 2CO + 4H ₂	210,32	90
4. C ₁₀ H ₈ + 10H ₂ O → 10CO + 14H ₂	1234,37	99,9
5. C ₆ H ₆ + 6H ₂ O → 6CO + 9H ₂	704,81	99
6. 2NH ₃ → N ₂ + 3H ₂	92,22	90

Πίνακας 17. Χημικές αντιδράσεις στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης πίσσας

Οι μετατροπές των αντιδράσεων που χρησιμοποιούνται σ' αυτή την προσομοίωση αντιστοιχούν σ' αυτές των στόχων που έχει θέσει το NREL για το 2012 [9]. Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης είναι ενδόθερμες και κατά συνέπεια ο αντιδραστήρας αναμόρφωσης απαιτεί το ανάλογο θερμικό φορτίο από εξωτερική ή εσωτερική πηγή, ώστε να «κλείσει» το ισοζύγιο ενέργειάς του.

Ο αντιδραστήρας αναμόρφωσης σε μια πρακτική εφαρμογή μπορεί να προσομοιωθεί μ' έναν καταλυτικό αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδας. Σ' αυτήν την προσομοίωση ο αντιδραστήρας αναμόρφωσης θεωρείται ένας αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης που λειτουργεί ισοθερμοκρασιακά και σε μόνιμη κατάσταση. Η επίλυση των ισοζυγίων μάζας και του ισοζυγίου ενέργειας στον αντιδραστήρα γίνεται με το λογισμικό Aspen. Ο αντιδραστήρας αναμόρφωσης στην προσομοίωση αυτή ονομάζεται TAR-REF.

Στο λογισμικό Aspen ως αντιδραστήρας αναμόρφωσης επιλέγεται ένας αντιδραστήρας τύπου RStoic. Ο τύπος αυτός αντιδραστήρα επιλέγεται γιατί είναι γνωστή η στοιχειομετρία των αντιδράσεων και γνωστός (ή επιθυμητός) ο βαθμός μετατροπής των αντιδρώντων σωμάτων στον αναμορφωτή. Ένας αντιδραστήρας τύπου RStoic δεν απαιτεί τη γνώση της κινητικής των συντελούμενων χημικών αντιδράσεων. Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης, οι στοιχειομετρικοί τους συντελεστές και οι μετατροπές τους δηλώνονται στο παράθυρο Reactions του Aspen. Στο παράθυρο Specifications καθορίζονται οι συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα αναμόρφωσης, ο οποίος λειτουργεί στους 1163 K (890 °C) και σε πίεση 0,1475 MPa (1,456 atm).

Το αέριο ρεύμα, GAS-C, από την έξοδο του δεύτερου κυκλώνα του αεριοποιητή εισέρχεται στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης. Το ρεύμα αυτό περιέχει το πρωτογενές αέριο σύνθεσης και υπολείμματα κωκ και συνθετικής ολιβίνης. Η κλάση τύπου MIXED του ρεύματος GAS-C περιέχει τα συμβατικά συστατικά του πρωτογενούς αερίου σύνθεσης. Η κλάση τύπου CISOLID περιέχει υπολείμματα συνθετικής ολιβίνης που κατάφεραν να περάσουν στα αέρια ρεύματα εξόδου των κυκλώνων στα κατάντη του αεριοποιητή. Η κλάση τύπου NC περιέχει υπολείμματα κωκ που κατάφεραν και αυτά να περάσουν στα αέρια ρεύματα εξόδου των κυκλώνων.

Το εξερχόμενο αναμορφωμένο αέριο σύνθεσης του αντιδραστήρα δηλώνεται στο Aspen ως SYNGAS-1. Η κλάση τύπου MIXED του ρεύματος αυτού περιέχει τις συμβατικές, κατά Aspen, ουσίες του αναμορφωμένου αερίου σύνθεσης. Η κλάση τύπου CISOLID περιέχει τα υπολείμματα της συνθετικής ολιβίνης, ενώ η κλάση τύπου NC περιέχει τα υπολείμματα της μη συμβατικής ουσίας κωκ.

Οι μαζικές ροές συνθετικής ολιβίνης και κωκ στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα αναμόρφωσης είναι ίσες μιας και οι ουσίες αυτές είναι αδρανείς στη διεργασία της αναμόρφωσης. Κατά την «εκτέλεση» του λογισμικού Aspen υπολογίζονται: η συνολική ροή καθεμίας από τις τρεις κλάσεις, MIXED, CISOLID και NC του ρεύματος εξόδου SYNGAS-1, καθώς και οι γραμμομοριακές και μαζικές ροές, η θερμοκρασία, η πίεση, το μέσο μοριακό βάρος, τα κλάσματα φάσης και οι θερμοφυσικές ιδιότητες των ουσιών που περιέχει το ρεύμα SYNGAS-1.

Το ρεύμα SYNGAS-1 στη συνέχεια περνά από κυκλώνα όπου διαχωρίζονται πλήρως τα στερεά υπολείμματα κωκ και συνθετικής ολιβίνης, που πέρασαν από τον αεριοποιητή στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης.

8. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

8.1 Παράμετροι προσομοίωσης

Η τροφοδοσία της προσομοίωσης είναι ροκανίδια υβριδίου λεύκας με 5 % κβ υγρασία και με μαζική ροή $24,37 \text{ kg s}^{-1}$. Ο λόγος υδρατμού προς ξηρή βιομάζα είναι 0,4. Η μαζική ροή της συνθετικής ολιβίνης τίθεται ίση με μηδέν και δεν προβλέπεται η ανακυκλοφορία της μεταξύ αεριοποιητή και μονάδας καύσης. Αυτό γίνεται, σε πρώτη φάση, επειδή δεν ενδιαφέρει το «κλείσιμο» του ισοζυγίου ενέργειας, μέσω λογισμικού Aspen, μεταξύ του αεριοποιητή και της μονάδας καύσης.

Η θερμοκρασία λειτουργίας του αεριοποιητή παίρνει τιμές μεταξύ 966 K και 1.287 K, ενώ η πίεση λειτουργίας είναι 0,159 MPa. Η θερμοκρασία λειτουργίας της μονάδας καύσης είναι 1.268 K και η πίεση λειτουργίας 0,1475 MPa. Η θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα καταλυτικής αναμόρφωσης είναι 1.163 K και η πίεση λειτουργίας 0,1475 MPa.

Η επίλυση των ισοζυγίων μάζας στον αεριοποιητή για τα χημικά στοιχεία της βιομάζας άνθρακας, οξυγόνο, υδρογόνο, θείο, άζωτο και χλώριο καθώς και η επίλυση του ισοζυγίου μάζας για τα άκαυστα καθορίζει το ποσό των συστατικών αυτών που περνά στο παραγόμενο αέριο καθώς και το ποσό που παραμένει στο στερεό υπόλειμμα της αεριοποίησης, κωκ. Το 4% κβ τουλάχιστον, του στοιχειακού οξυγόνου της βιομάζας παραμένει στο κωκ, εκτός και αν αναφέρεται διαφορετικά σε αντίστοιχο διάγραμμα. Σημειώνεται επίσης πως ποσοστό 8,3 % κβ του στοιχειακού θείου της βιομάζας παραμένει στο κωκ, ενώ το υπόλοιπο μετατρέπεται σε υδρόθειο. Επίσης, ποσοστό 6,6 % κβ του στοιχειακού αζώτου της βιομάζας παραμένει στο κωκ, ενώ το υπόλοιπο στοιχειακό άζωτο μετατρέπεται σε αμμωνία. Η επίλυση των ισοζυγίων μάζας στον αεριοποιητή παρουσιάζεται στην παράγραφο 7.1.3.3. Η επίλυση των αντίστοιχων ισοζυγίων μάζας στη μονάδα καύσης του κωκ καθορίζει το ποσό των ίδιων συστατικών που περνά στα καυσαέρια καθώς και το ποσό που παραμένει στην ιπτάμενη τέφρα κατά τις διεργασίες καύσης που διεξάγονται στη μονάδα καύσης. Κατά τη διεξαγωγή των αντιδράσεων καύσης στη μονάδα καύσης θεωρείται πως καίγεται το σύνολο του άνθρακα, του υδρογόνου και του θείου του κωκ. Η μονάδα καύσης λειτουργεί με περίσσεια αέρα 20%. Η επίλυση των ισοζυγίων μάζας στη μονάδα καύσης του κωκ παρουσιάζεται στην παράγραφο 7.1.4.2.

Οι μετατροπές των αντιδρώντων κατά τη διεργασία καταλυτικής αναμόρφωσης παρουσιάζονται στην παράγραφο 7.1.5.1 και στον Πίνακα 17.

8.2 Θερμική ολοκλήρωση της διεργασίας

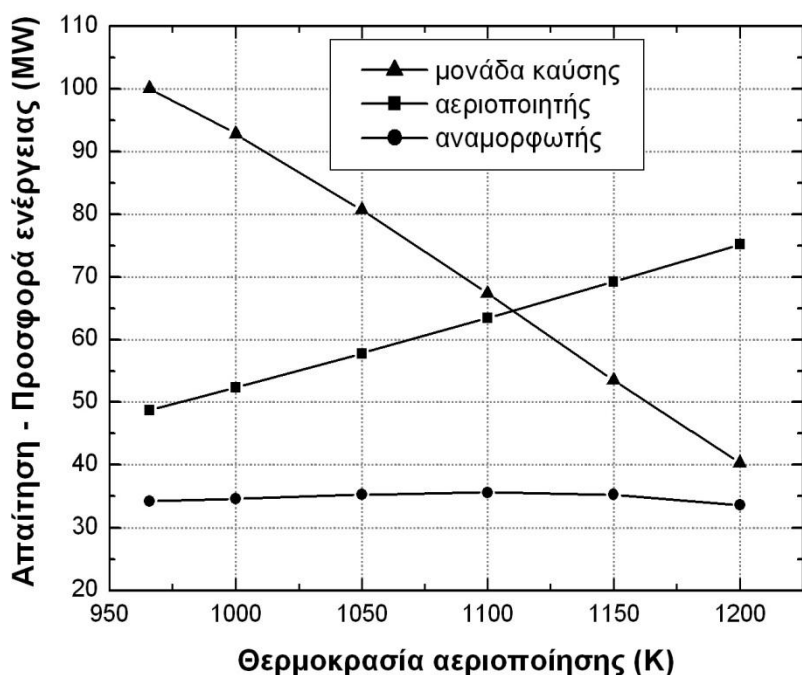
Η θερμική ολοκλήρωση του αεριοποιητή και της μονάδας καύσης υπαγορεύει τη διακύμανση στις θερμοκρασίες του αεριοποιητή και της μονάδας καύσης. Γενικά, όσο περισσότερο κωκ παράγεται στον αεριοποιητή έχει σαν συνέπεια υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας της μονάδας καύσης. Όμως όσο πιο υψηλή είναι η

θερμοκρασία λειτουργίας της μονάδας καύσης, τόσο πιο υψηλή είναι η θερμοκρασία λειτουργίας του αεριοποιητή με συνέπεια μικρότερη παραγωγή κωκ στον αεριοποιητή. Έτσι, οι θερμοκρασίες του αεριοποιητή και της μονάδας καύσης πρέπει να καταλήξουν σε κάποιες κατάλληλες τιμές ώστε το σύστημα να περιέλθει σε μια θέση «θερμικής» ισορροπίας. Η θερμότητα που παράγεται κατά τις εξώθερμες αντιδράσεις καύσης του κωκ στη μονάδα καύσης πρέπει να καλύπτει τις θερμικές απαιτήσεις των ενδόθερμων αντιδράσεων της αεριοποίησης. Οι θερμοκρασίες λειτουργίας αεριοποιητή και μονάδας καύσης αποτελούν σημαντικές παραμέτρους για τη βελτιστοποίηση της συνολικής διεργασίας της αεριοποίησης. Στην προσομοίωση αυτή η θερμοκρασία της μονάδας καύσης είναι σταθερή στους 1.268 K. Η θερμοκρασία του αεριοποιητή παίρνει τιμές μεταξύ 966 K και 1.200 K. Η θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα καταλυτικής αναμόρφωσης τίθεται στους 1.163 K.

Το λογισμικό Aspen επιλύει τα ισοζύγια ενέργειας κάθε μονάδας της διεργασίας, όπως του αεριοποιητή, της μονάδας καύσης και του αντιδραστήρα καταλυτικής αναμόρφωσης. Το θερμικό φορτίο που εκλύεται λόγω των αντιδράσεων καύσης του κωκ προστίθεται μέσω κώδικα Fortran, COMBUST, ως εξωτερικό ρεύμα θερμότητας στη μονάδα καύσης. Το λογισμικό Aspen υπολογίζει το θερμικό φορτίο που απαιτούν οι μονάδες αεριοποίησης και αναμόρφωσης προκειμένου να διεξαχθούν οι ενδόθερμες χημικές αντιδράσεις και το θερμικό φορτίο που αποδίδει η μονάδα καύσης κατά τη διεξαγωγή των εξώθερμων αντιδράσεων. Ουσιαστικά, υπολογίζει το θερμικό φορτίο που καταναλώνεται ή παράγεται κατά τη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα σε κάθε αντιδραστήρα. Τα θερμικά αυτά φορτία βρίσκονται στην επιλογή Unit Operation Summary του λογισμικού Aspen.

Στο Σχήμα 1 φαίνεται το θερμικό φορτίο που απαιτεί ο αεριοποιητής και ο καταλυτικός αντιδραστήρας αναμόρφωσης καθώς και το θερμικό φορτίο που αποδίδει η μονάδα καύσης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης το θερμικό φορτίο που εκλύεται από τη μονάδα καύσης ελαττώνεται από τα 100 MW στα 40 MW ενώ το θερμικό φορτίο που απαιτεί ο αεριοποιητής αυξάνει από τα 48 MW στα 75 MW. Στους 1.110 K (837 °C) περίπου, φαίνεται πως η απαίτηση σε θερμικό φορτίο του αεριοποιητή είναι ίση με το προσφερόμενο θερμικό φορτίο από τη μονάδα καύσης. Το σημείο αυτό αποτελεί ένα ενεργειακό βέλτιστο. Στο ενεργειακό βέλτιστο υπολογίζεται πως ο λόγος της μαζικής ροής της συνθετικής ολιβίνης, που απαιτείται για να μεταφέρει το θερμικό φορτίο από τη μονάδα καύσης του κωκ στον αεριοποιητή, προς τη μαζική ροή της ξηρής βιομάζας που εισέρχεται στον αεριοποιητή, είναι περίπου 11. Το θερμικό φορτίο που απαιτεί ο αναμορφωτής κυμαίνεται μεταξύ 33 MW και 35 MW.

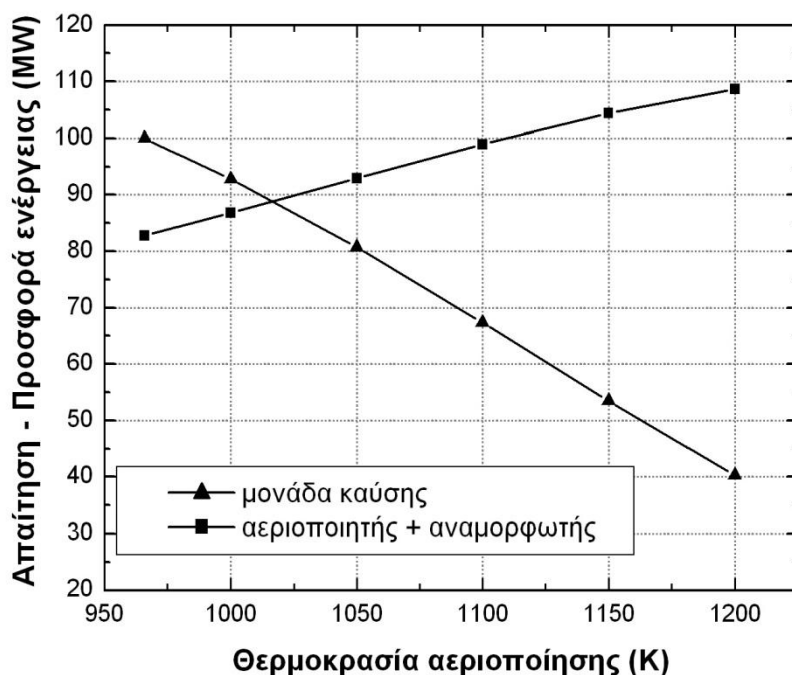


Σχήμα 1. Απαίτηση και προσφορά θερμότητας των αντιδραστήρων αεριοποίησης, καύσης κωκ και αναμόρφωσης, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης

Στο Σχήμα 2 φαίνεται η αθροιστική απαίτηση θερμικού φορτίου των αντιδραστήρων αεριοποίησης και αναμόρφωσης και το προσφερόμενο ποσό θερμότητας από τη μονάδα καύσης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης. Στους 1.020 K (747°C) περίπου, το προσφερόμενο θερμικό ποσό από τη μονάδα καύσης ισοσκελίζει τις απαιτήσεις σε θερμότητα του αεριοποιητή και του αντιδραστήρα αναμόρφωσης. Σε χαμηλές θερμοκρασίες αεριοποίησης: 966 – 1.020 K η μονάδα καύσης μπορεί να καλύψει τις θερμικές απαιτήσεις των ενδόθερων αντιδράσεων των διεργασιών της αεριοποίησης και της αναμόρφωσης. Έτσι, σ' αυτές τις θερμοκρασίες, αφού καλυφθεί η απαίτηση σε θερμότητα του αεριοποιητή, το υπόλοιπο ποσό θερμότητας της μονάδας καύσης που απομένει μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών του αναμορφωτή. Αυτό μπορεί να γίνει με την ανακυκλοφορία ενός δεύτερου ρεύματος συνθετικής ολιβίνης, μικρότερης μαζικής ροής, μεταξύ μονάδας καύσης και αναμορφωτή. Μια τέτοια επιλογή έχει το μειονέκτημα της ανάμειξης της συνθετικής ολιβίνης με τον καταλύτη που χρησιμοποιείται στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης. Πρέπει λοιπόν να γίνει ανάκτηση του καταλύτη.

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τους 1.020 K, οι θερμικές απαιτήσεις του αντιδραστήρα αναμόρφωσης δεν μπορούν πλέον να καλυφθούν από τη μονάδα καύσης. Μέρος του παραγόμενου αερίου από τη διεργασία της αεριοποίησης μπορεί να καεί προκειμένου να παρέχει το απαιτούμενο θερμικό φορτίο στον αναμορφωτή.

Διαφορετικά, οι ενεργειακές απαιτήσεις του αναμορφωτή πρέπει να καλυφθούν από μια εξωτερική πηγή θερμότητας.



Σχήμα 2. Αθροιστική απαίτηση θερμικού φορτίου των αντιδραστήρων αεριοποίησης και αναμόρφωσης και προσφερόμενο θερμικό φορτίο από τη μονάδα καύσης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης

8.3 Θερμοδυναμική θεώρηση της αεριοποίησης

Οι κυρίαρχες χημικές αντιδράσεις της διεργασίας αεριοποίησης βιομάζας διαχωρίζονται σε ενδόθερμες και εξώθερμες και είναι οι εξής:

Ενδόθερμες αντιδράσεις:

- $C + H_2O = CO + H_2$ (+131 MJ kmol⁻¹), αντίδραση water gas
- $C + CO_2 = 2 CO$ (+172 MJ kmol⁻¹), αντίδραση Boudouard
- $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ (+206 MJ kmol⁻¹), αντίδραση αναμόρφωσης μεθανίου

Εξώθερμες αντιδράσεις:

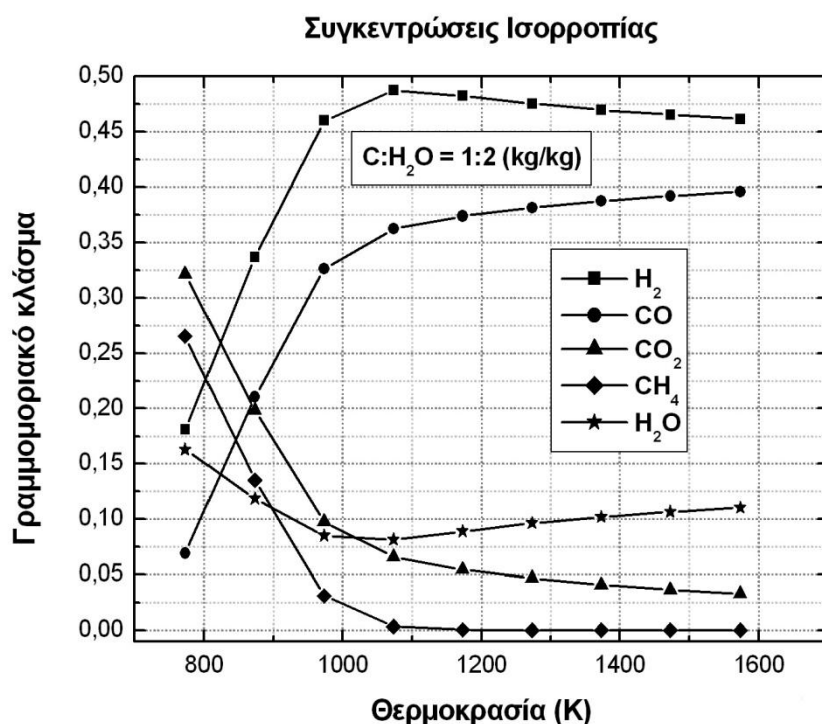
- $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ (-41 MJ kmol⁻¹), αντίδραση water gas shift
- $C + 2 H_2 = CH_4$ (-75 MJ kmol⁻¹), αντίδραση μεθανίωσης

Η θέση της χημικής ισορροπίας επηρεάζεται από ορισμένους παράγοντες: θερμοκρασία, πίεση και συγκέντρωση των ουσιών που συμμετέχουν στην ισορροπία.

Ο τρόπος με τον οποίο οι παραπάνω παράγοντες επιδρούν στη θέση της χημικής ισορροπίας καθορίζεται από την αρχή Le Chatelier, η οποία διατυπώνεται ως εξής: Όταν

σ' ένα σύστημα που βρίσκεται σε κατάσταση χημικής ισορροπίας μεταβληθεί ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση της χημικής ισορροπίας, τότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς τη κατεύθυνση εκείνη που τείνει να αναιρέσει την επιφερόμενη μεταβολή.

Η αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, ευνοεί τα αντιδρώντα σώματα στις εξώθερμες αντιδράσεις, ενώ ευνοεί τα προϊόντα στις ενδόθερμες αντιδράσεις. Η πίεση κατά τη διεργασία αεριοποίησης παραμένει σταθερή. Στις ενδόθερμες διεργασίες της αεριοποίησης ευνοείται ο σχηματισμός μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου. Λόγω των ενδόθερμων αντιδράσεων Boudouard και αναμόρφωσης μεθανίου προκύπτει επίσης μείωση στις αποδόσεις διοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου. Επίσης, προκύπτει μείωση στις αποδόσεις του διοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου λόγω των εξώθερμων αντιδράσεων της αεριοποίησης, ενώ παράλληλα ευνοείται ο σχηματισμός μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου. Σύμφωνα λοιπόν με την επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας αεριοποίησης στις χημικές ισορροπίες αναμένεται αύξηση στα γραμμομοριακά κλάσματα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα με παράλληλη ελάττωση στα γραμμομοριακά κλάσματα διοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου, όπως πιστοποιείται και από το Σχήμα 3.



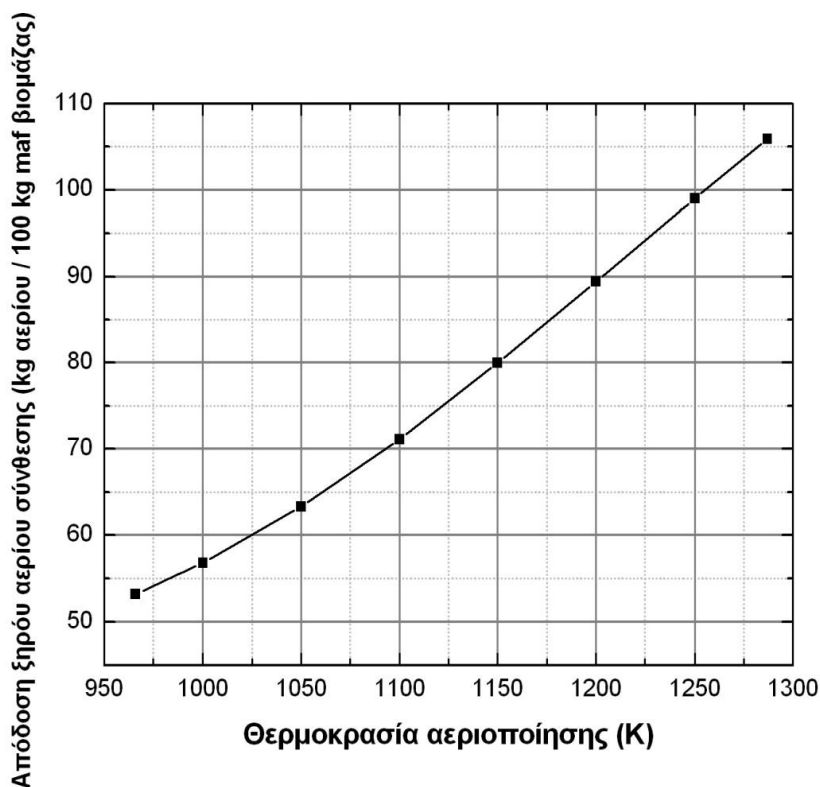
Σχήμα 3. Συγκεντρώσεις ισορροπίας

Το Σχήμα 3 δείχνει τα γραμμομοριακά κλάσματα των αερίων συστατικών σε κατάσταση χημικής ισορροπίας σε διάφορες θερμοκρασίες. Το σχήμα αυτό κατασκευάζεται σε λογισμικό Aspen θεωρώντας τις παραπάνω χημικές αντιδράσεις σε αντιδραστήρα REquil.

8.4 Επίδραση της θερμοκρασίας αεριοποίησης στο παραγόμενο αέριο

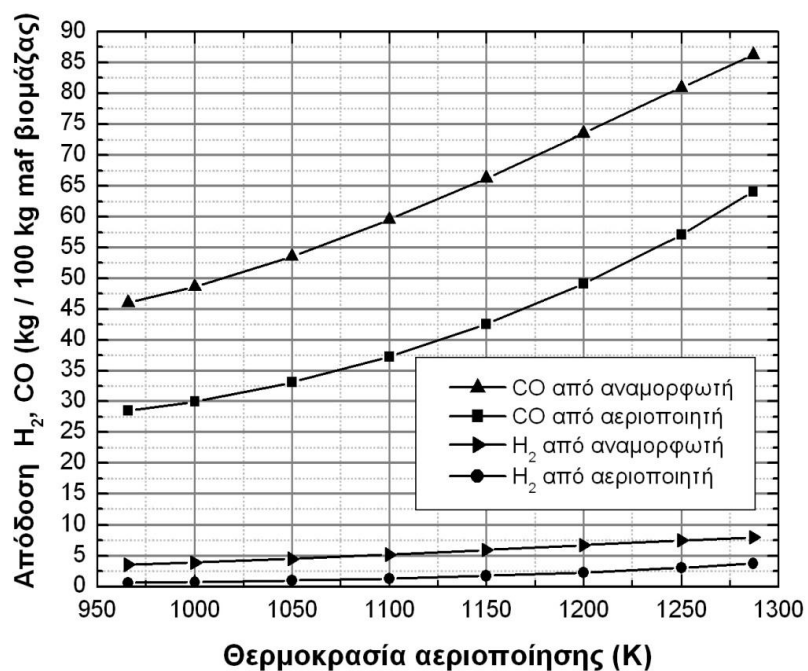
Τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών του αερίου σύνθεσης, η απόδοση του ξηρού αερίου σύνθεσης και της πίσσας, υπολογίζονται με τη χρήση εμπειρικών σχέσεων σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης. Το εύρος στο οποίο παίρνει τιμές η θερμοκρασία του αεριοποιητή είναι: 966 K – 1.287 K. Ο λόγος υδρατμού προς ξηρή βιομάζα τίθεται στο 0,4. Ο λόγος αυτός δεν αποτελεί παράμετρο των εμπειρικών σχέσεων και έτσι δεν επιδρά στους υπολογισμούς του αερίου σύνθεσης και των συστατικών του. Το αέριο προϊόν της διεργασίας αεριοποίησης περιέχει τις ουσίες: CO, H₂, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂, C₁₀H₈, C₆H₆, H₂S, NH₃ και H₂O.

Στο Σχήμα 4 φαίνεται η απόδοση του ξηρού αερίου σύνθεσης που παράγεται κατά τη διεργασία της αεριοποίησης. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης παρατηρείται αύξηση της απόδοσης του παραγόμενου αερίου από τα 54 kg 100⁻¹ kg⁻¹ maf βιομάζας στα 106 kg 100⁻¹ kg⁻¹ maf βιομάζας. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 1.167 K διασπάται υδρατμός προκειμένου να καλυφθούν οι απαιτήσεις του κωκ σε στοιχειακό οξυγόνο, μιας και μέρος του οξυγόνου της βιομάζας είναι ανόργανο και δεν μπορεί να συμμετέχει στις αντιδράσεις καύσης κατά τη διεργασία της αεριοποίησης με αποτέλεσμα να παραμένει στο τελικό στερεό προϊόν της αεριοποίησης, κωκ. Το 4% τουλάχιστον του στοιχειακού οξυγόνου της βιομάζας παραμένει στο κωκ. Διάσπαση υδρατμού συμβαίνει επίσης ώστε να ικανοποιηθούν οι απαιτήσεις του αερίου σύνθεσης σε στοιχειακό οξυγόνο και υδρογόνο. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των εμπειρικών σχέσεων επιβάλλει μια τέτοια αναγκαιότητα, μιας και το ποσό στοιχειακού οξυγόνου και υδρογόνου της βιομάζας δεν αρκεί για να καλύψει τις απαιτήσεις του παραγόμενου αερίου σύνθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες αεριοποίησης. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 1.250 K παρατηρούνται αποδόσεις αερίου σύνθεσης υψηλότερες από 100 kg 100⁻¹ kg⁻¹ maf βιομάζας. Αυτό συμβαίνει λόγω της διάσπασης του υδρατμού που παρέχει επιπλέον ποσότητες στοιχειακού οξυγόνου και υδρογόνου στο παραγόμενο αέριο.



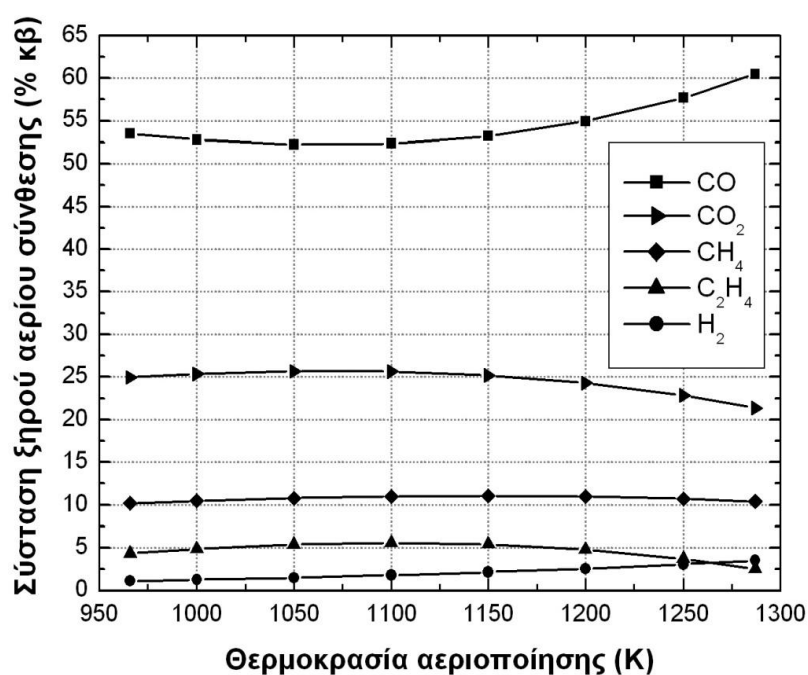
Σχήμα 4. Απόδοση ξηρού αερίου σύνθεσης της διεργασίας αεριοποίησης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης

Στο Σχήμα 5 παρουσιάζονται οι αποδόσεις του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα που προκύπτουν κατά τη διεργασία αεριοποίησης και τη διεργασία καταλυτικής αναμόρφωσης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης. Οι αποδόσεις μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης όπως είναι αναμενόμενο λόγω θερμοδυναμικής. Η απόδοση του μονοξειδίου του άνθρακα που προκύπτει κατά την αεριοποίηση αυξάνεται από $28 \text{ kg } 100^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ maf βιομάζας}$ σε $64 \text{ kg } 100^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ maf βιομάζας}$, ενώ η απόδοση του μονοξειδίου που προκύπτει κατά τη διεργασία αναμόρφωσης αυξάνεται από $46 \text{ kg } 100^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ maf βιομάζας}$ σε $86 \text{ kg } 100^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ maf βιομάζας}$. Η απόδοση του υδρογόνου που προκύπτει κατά την αεριοποίηση αυξάνεται από τα $0,6 \text{ kg } 100^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ maf βιομάζας}$ στα $3,75 \text{ kg } 100^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ maf βιομάζας}$, ενώ η απόδοση του υδρογόνου που προκύπτει κατά τη διεργασία αναμόρφωσης αυξάνεται από $3,6 \text{ kg } 100^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ maf βιομάζας}$ σε $8 \text{ kg } 100^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ maf βιομάζας}$. Σε θερμοκρασίες κοντά στους 1.110 K όπου οι ενεργειακές απαιτήσεις του αεριοποιητή καλύπτονται από τη μονάδα καύσης η απόδοση του μονοξειδίου του άνθρακα που προκύπτει κατά την αεριοποίηση και τη διεργασία αναμόρφωσης είναι 38 και $61 \text{ kg } 100^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ maf βιομάζας}$ αντίστοιχα. Στις ίδιες θερμοκρασίες η απόδοση του υδρογόνου που προκύπτει κατά την αεριοποίηση και τη διεργασία αναμόρφωσης είναι $1,4$ και $5,4 \text{ kg } 100^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ maf βιομάζας}$ αντίστοιχα.



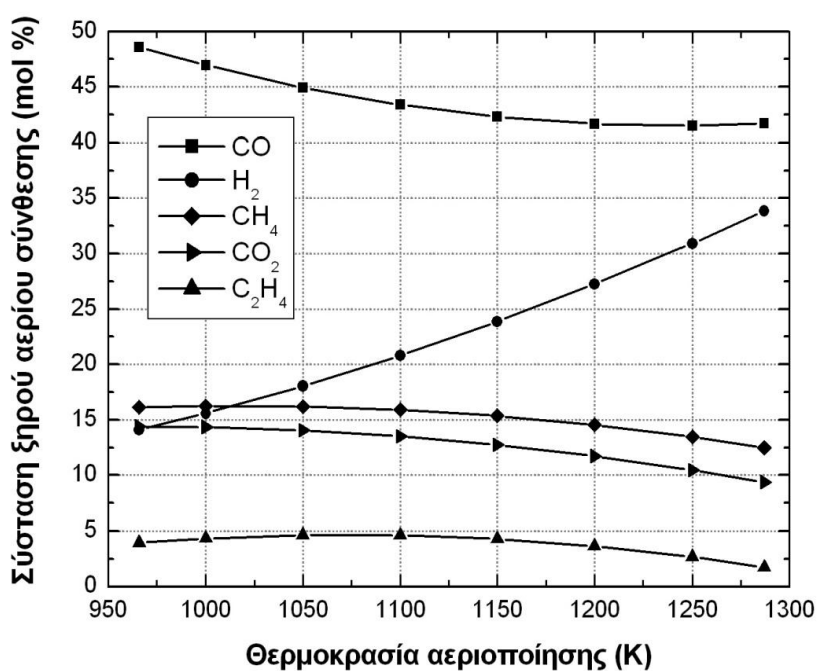
Σχήμα 5. Απόδοση H₂ και CO σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης

Στο Σχήμα 6 φαίνεται η % κβ σύσταση των αερίων προϊόντων της αεριοποίησης: CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ και H₂ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης. Σε θερμοκρασίες από 1.050 K και πάνω απεικονίζεται η αναμενόμενη λόγω θερμοδυναμικής συμπεριφορά για όλες τις ουσίες. Έτσι, εμφανίζεται μια αύξηση της περιεκτικότητας του μονοξειδίου του άνθρακα από το 52% στο 60,5%, και του υδρογόνου από το 1% στο 3,5%. Για το διοξείδιο του άνθρακα εμφανίζεται μια μείωση της περιεκτικότητας από το 26% στο 21%, για το μεθάνιο από το 11% στο 10% και για το αιθυλένιο από το 5,5% στο 2,5%.



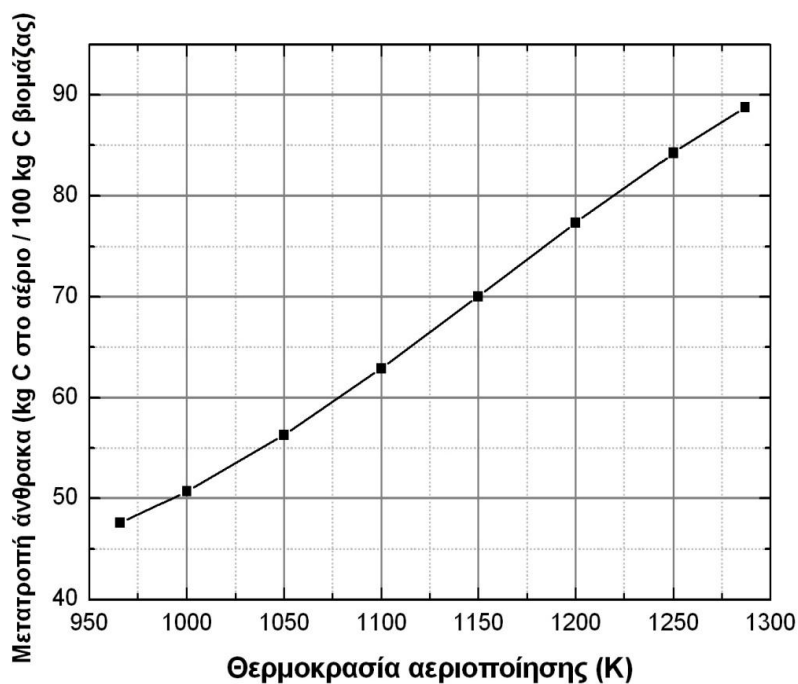
Σχήμα 6. Σύσταση αερίου σύνθεσης % κβ από τη διεργασία αεριοποίησης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης

Στο Σχήμα 7 φαίνεται η % κο σύσταση των αερίων προϊόντων της αεριοποίησης: CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ και H₂ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης. Η σύσταση του υδρογόνου αυξάνεται, όπως είναι αναμενόμενο λόγω θερμοδυναμικής, από το 14% στο 34%. Η σύσταση του διοξειδίου του άνθρακα μειώνεται από το 14,5% στο 9% και του μεθανίου από το 16% στο 12,5%. Η συμπεριφορά αυτή για το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο είναι επίσης αναμενόμενη λόγω θερμοδυναμικής. Η σύσταση του αιθυλενίου είναι κοντά στο 4% στις χαμηλές θερμοκρασίες αυξάνεται μέχρι το 4,7% στις μεσαίες θερμοκρασίες και τελικά ελαττώνεται ως το 1,7% στις υψηλές θερμοκρασίες. Η σύσταση του μονοξειδίου του άνθρακα βρίσκεται στο 48% στους 966 K ελαττώνεται στο 41,5% στους 1.250 K, ενώ στους 1.287 K εμφανίζει μικρή αύξηση μέχρι το 41,7%. Η συμπεριφορά αυτή φαινομενικά δε συνάδει με τη θερμοδυναμική που απαιτεί αύξηση της σύστασης του μονοξειδίου του άνθρακα. Η απόδοση όμως του μονοξειδίου του άνθρακα όπως φαίνεται στο Σχήμα 5 αυξάνει σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης, γεγονός που επιβεβαιώνει και η θερμοδυναμική. Η μικρή ελάττωση στη σύσταση του μονοξειδίου του άνθρακα οφείλεται στην μεγάλη αύξηση που εμφανίζει η σύσταση του υδρογόνου.



Σχήμα 7. Σύσταση αερίου σύνθεσης % κο από τη διεργασία αεριοποίησης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης

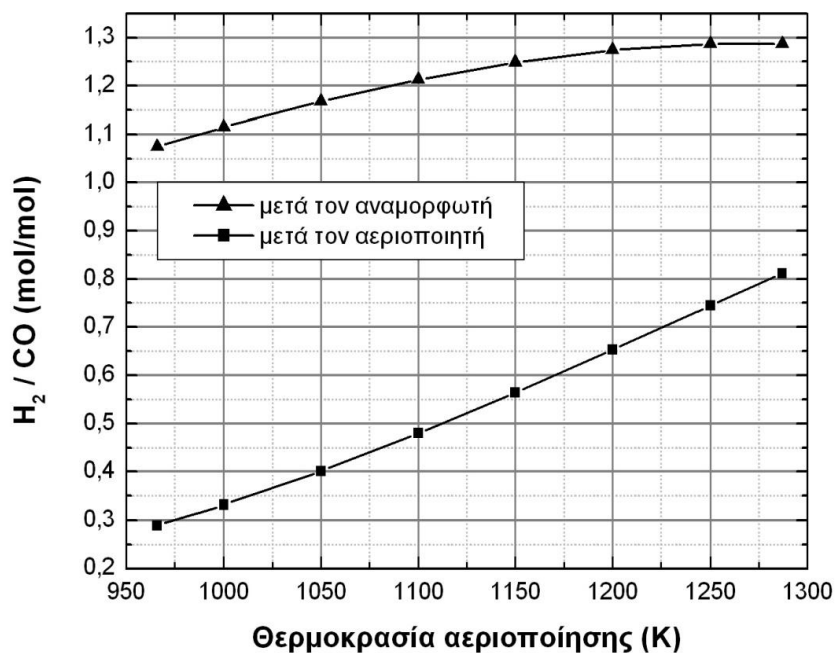
Στο Σχήμα 8 φαίνονται τα kg στοιχειακού άνθρακα που περιέχονται στο αέριο σύνθεσης ανά 100 kg στοιχειακού άνθρακα της βιομάζας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης το ποσό του στοιχειακού άνθρακα στο αέριο σύνθεσης αυξάνει από τα 47 kg 100⁻¹ kg⁻¹ άνθρακα βιομάζας στα 88 kg 100⁻¹ kg⁻¹ άνθρακα βιομάζας. Η μετατροπή του άνθρακα της βιομάζας αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης, λόγω της αύξησης των ρυθμών των χημικών αντιδράσεων κατανάλωσης του άνθρακα.



Σχήμα 8. Μετατροπή άνθρακα κατά τη διεργασία της αεριοποίησης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης

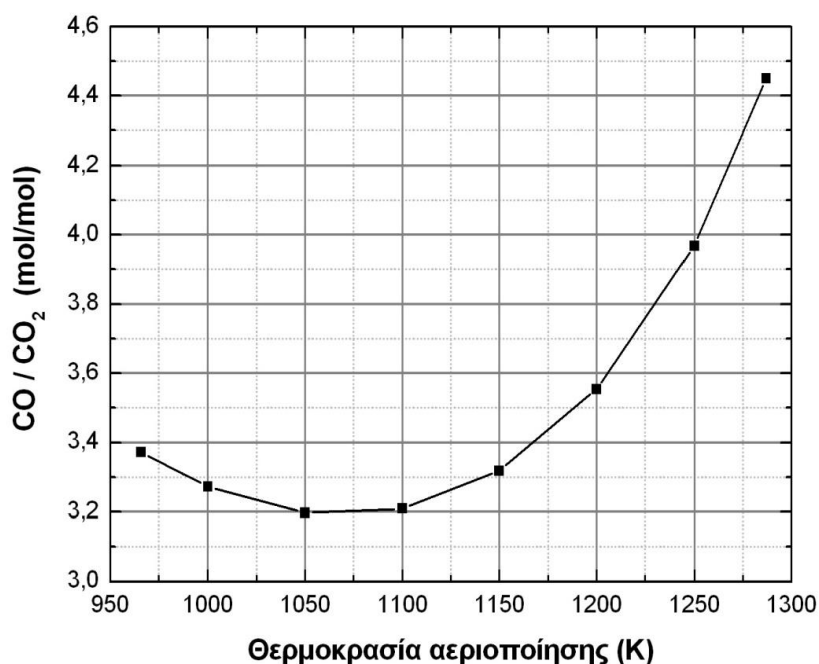
Στο Σχήμα 9 φαίνονται οι τιμές του λόγου υδρογόνου προς μονοξείδιο του άνθρακα στο αέριο σύνθεσης που προκύπτει κατά την αεριοποίηση και στο αναμορφωμένο αέριο σύνθεσης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης. Ο λόγος $H_2:CO$ του αερίου σύνθεσης που προκύπτει κατά τη διεργασία αεριοποίησης αυξάνει από 0,3 σε 0,8 με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης. Στους 1.170 K ο λόγος βρίσκεται στο 0,6. Αυτή είναι η καταλληλότερη θερμοκρασία αεριοποίησης, ώστε το παραγόμενο αέριο σύνθεσης να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή συνθετικών καυσίμων, όπως βενζίνης και ντίζελ μέσω της διεργασίας Fischer-Tropsch (FT). Σε θερμοκρασίες κοντά στους 1.110 K όπου οι απαιτήσεις σε ενέργεια του αεριοποιητή ισοσκελίζονται από την προσφορά ενέργειας της μονάδας καύσης ο λόγος βρίσκεται στο 0,5. Ο λόγος αυτός είναι επαρκής ώστε το αέριο σύνθεσης να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή συνθετικών καυσίμων με διεργασία FT.

Το αναμορφωμένο αέριο σύνθεσης που προκύπτει κατά τη διεργασία της καταλυτικής αναμόρφωσης έχει λόγο $H_2:CO$ που αυξάνει από 1,1 σε 1,3 με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης. Το αναμορφωμένο αέριο σύνθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή μίγματος αλκοολών.



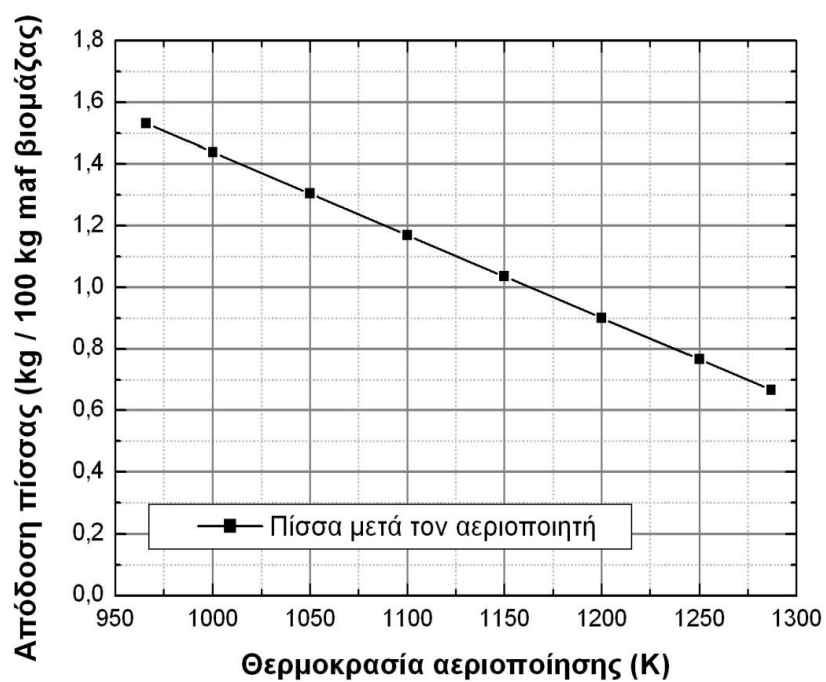
Σχήμα 9. Λόγος υδρογόνου προς μονοξείδιο του άνθρακα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης

Στο Σχήμα 10 φαίνεται ο λόγος μονοξειδίου προς διοξείδιο του άνθρακα στο παραγόμενο αέριο σύνθεσης κατά τη διεργασία της αεριοποίησης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης. Ο λόγος αυτός εμφανίζει μια μικρή ελάττωση στις χαμηλές θερμοκρασίες αεριοποίησης, μέχρι τους 1.050 K, ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από αυτή, αυξάνει όπως είναι αναμενόμενο λόγω της θερμοδυναμικής. Με την αύξηση της θερμοκρασίας ευνοούνται τα αντιδρώντα στις εξώθερμες χημικές αντιδράσεις, ενώ ευνοείται η παραγωγή των προϊόντων στις ενδόθερμες χημικές αντιδράσεις. Η αντίδραση Boudouard ως εξώθερμη, ευνοεί το σχηματισμό μονοξειδίου έναντι του διοξειδίου του άνθρακα. Η αντίδραση water gas shift ως ενδόθερμη ευνοεί επίσης το σχηματισμό μονοξειδίου έναντι διοξειδίου του άνθρακα. Έτσι, ευνοείται ο σχηματισμός του μονοξειδίου έναντι του διοξειδίου του άνθρακα με συνέπεια να αυξάνει ο λόγος CO:CO₂ με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης.

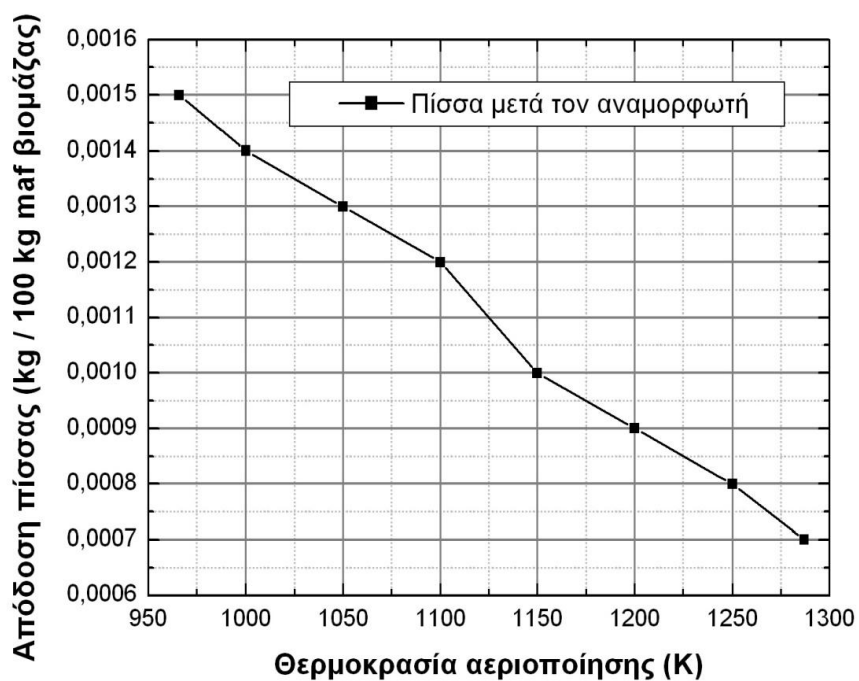


Σχήμα 10. Λόγος μονοξειδίου προς διοξείδιο του άνθρακα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης

Στο Σχήμα 11 φαίνεται η απόδοση της πίσσας, ως $C_{10}H_8$, που προκύπτει κατά τη διεργασία της αεριοποίησης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης. Η παραγωγή πίσσας αποτελεί μειονέκτημα της διεργασίας αεριοποίησης βιομάζας, μιας και προκαλεί προβλήματα στον εξοπλισμό λόγω της ρευστοστερεάς της φύσης. Η απόδοση της πίσσας μειώνεται από $1,5 \text{ kg } 100^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ maf}$ βιομάζας σε $0,65 \text{ kg } 100^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ maf}$ βιομάζας. Η απόδοση της πίσσας μειώνεται γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην εμπειρική σχέση υπολογισμού της απόδοσης της πίσσας (Bain 1992). Βασικός λόγος της ύπαρξης της διεργασίας καταλυτικής αναμόρφωσης του αερίου σύνθεσης, πέραν της αύξησης των αποδόσεων υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα, είναι η μετατροπή της πίσσας. Στο Σχήμα 12 φαίνεται η απόδοση της πίσσας, αφού έχει προηγηθεί η διεργασία της καταλυτικής αναμόρφωσης, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης η οποία μειώνεται από $0,0015 \text{ kg } 100^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ maf}$ βιομάζας σε $0,0007 \text{ kg } 100^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ maf}$ βιομάζας. Η απόδοση της πίσσας έχει υποστεί μείωση της τάξης του 10^3 .

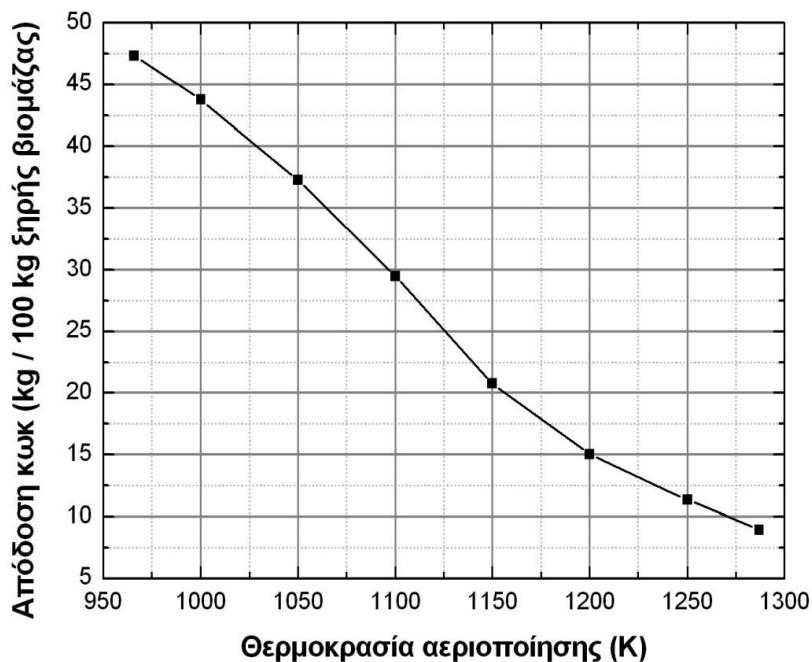


Σχήμα 11. Απόδοση πίσσας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης



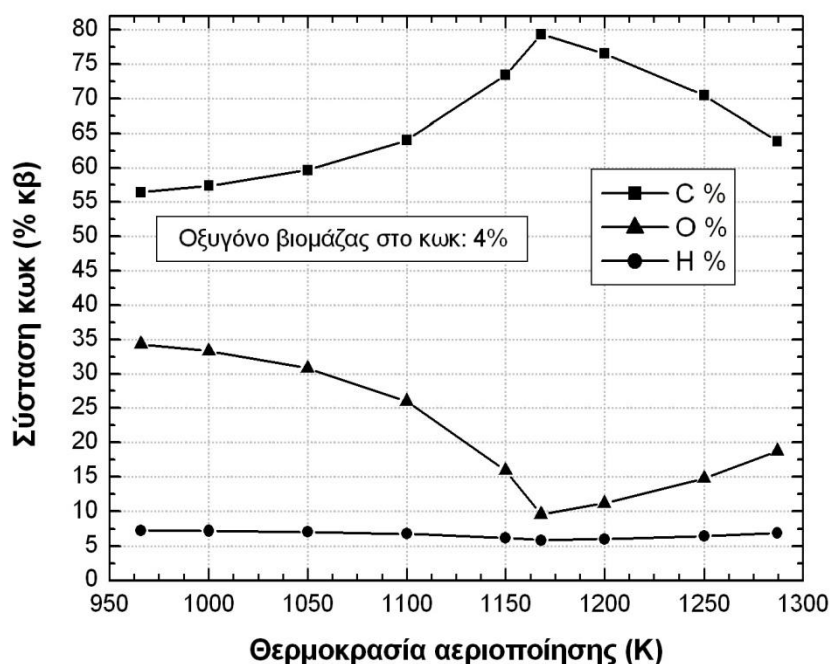
Σχήμα 12. Απόδοση πίσσας στο αναμορφωμένο αέριο σύνθεσης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης

Στο Σχήμα 13 παρουσιάζεται η απόδοση του στερεού υπολείμματος της διεργασίας της αεριοποίησης, του κωκ, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης. Όπως είναι αναμενόμενο, με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης η απόδοση του κωκ μειώνεται. Στους 966 K παρατηρείται απόδοση $47,5 \text{ kg } 100^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ maf}$ βιομάζας η οποία συνεχώς μειώνεται μέχρι την τιμή $8 \text{ kg } 100^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ maf}$ βιομάζας στους 1.287 K. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης, αυξάνονται οι ρυθμοί των αντιδράσεων κατανάλωσης του άνθρακα, επομένως ολοένα και περισσότερος στοιχειακός άνθρακας της βιομάζας περνά στο παραγόμενο αέριο, με αποτέλεσμα να μειώνεται το ποσό στοιχειακού άνθρακα που παραμένει στο στερεό υπόλειμμα της αεριοποίησης, κωκ. Έτσι, μειώνεται και η απόδοση του κωκ με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης. Οι ενδόθερμες αντιδράσεις της αεριοποίησης λαμβάνουν την απαραίτητη θερμότητα προκειμένου να διεξαχθούν από την καύση του κωκ στη μονάδα καύσης. Χαμηλές θερμοκρασίες αεριοποίησης δίνουν υψηλές αποδόσεις κωκ με συνέπεια να αυξάνεται υπερβολικά η θερμοκρασία στη μονάδα καύσης. Υψηλή όμως θερμοκρασία στη μονάδα καύσης έχει σαν συνέπεια υψηλή θερμοκρασία και στον αεριοποιητή με αποτέλεσμα μικρότερες αποδόσεις σε κωκ. Στις υψηλές θερμοκρασίες αεριοποίησης η απόδοση του κωκ είναι μικρή και η παραγόμενη θερμότητα κατά την καύση του στη μονάδα καύσης δεν επαρκεί για να καλύψει τις ενεργειακές ανάγκες της αεριοποίησης. Έτσι, αεριοποιητής και μονάδα καύσης πρέπει να βρεθούν στις κατάλληλες θερμοκρασίες ώστε να αντισταθμίζονται οι παραπάνω αντίθετες δράσεις. Στους 1.110 K περίπου, όπου η απαίτηση σε θερμικό φορτίο του αεριοποιητή ισοσκελίζεται με το προσφερόμενο θερμικό φορτίο από τη μονάδα καύσης, η απόδοση του κωκ είναι περίπου $27 \text{ kg } 100^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ maf}$ βιομάζας.



Σχήμα 13. Απόδοση κωκ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης

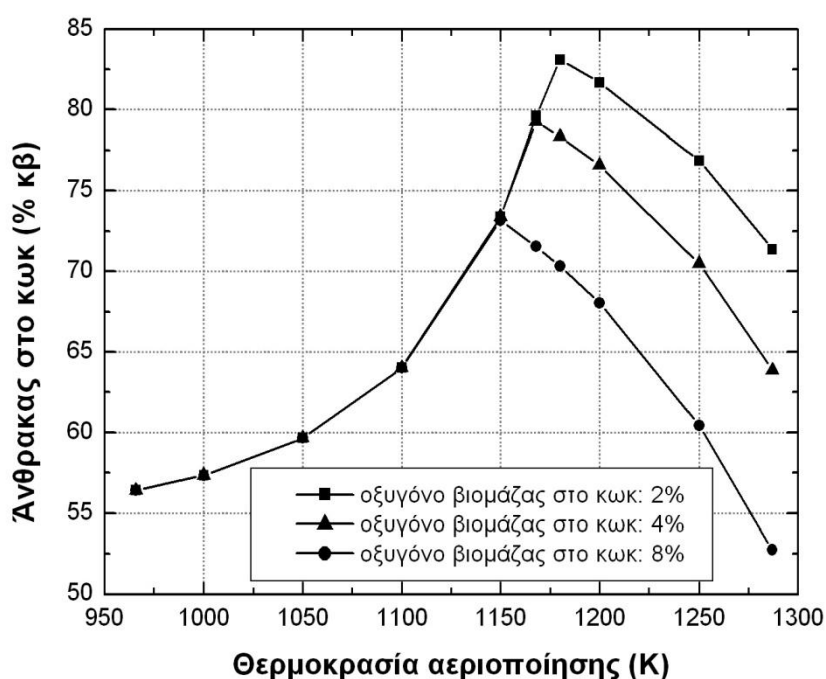
Στο Σχήμα 14 παρουσιάζεται η % κβ σύσταση του κωκ στα χημικά στοιχεία: άνθρακας, οξυγόνο και υδρογόνο, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης και με την προϋπόθεση ότι τουλάχιστον το 4% του στοιχειακού οξυγόνου της βιομάζας παραμένει στο κωκ. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα κυμαίνεται από 56% σε 79%. Η περιεκτικότητα του οξυγόνου κυμαίνεται μεταξύ 35% και 10%, ενώ του υδρογόνου μεταξύ 7,5% και 6%. Κοντά στους 1.170 K η σύσταση του άνθρακα εμφανίζει μέγιστο, ενώ του οξυγόνου και του υδρογόνου ελάχιστο. Σε κάθε θερμοκρασία αεριοποίησης το άθροισμα των περιεκτικότητων των τριών στοιχείων είναι σταθερό. Η περιεκτικότητα του υδρογόνου παραμένει σχεδόν σταθερή με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης. Το οξυγόνο της βιομάζας καταναλώνεται με μεγαλύτερο ρυθμό από τον άνθρακα της βιομάζας, επομένως με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης η περιεκτικότητα του κωκ σε οξυγόνο ελαττώνεται ενώ του άνθρακα αυξάνεται. Κοντά στους 1.170 K συμβαίνει διάσπαση υδρατμού με συνέπεια το ποσοστό του οξυγόνου της βιομάζας που παραμένει στο κωκ να σταθεροποιείται στο 4%, όπως προβλέπεται μέσω κώδικα Fortran για τον αεριοποιητή. Ο άνθρακας όμως, συνεχίζει να καταναλώνεται και σε θερμοκρασίες αεριοποίησης υψηλότερες των 1.170 K με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μείωση στην περιεκτικότητά του, ενώ παράλληλα εμφανίζεται αύξηση στην περιεκτικότητα του οξυγόνου.



Σχήμα 14. Σύσταση κωκ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης

Στο Σχήμα 15 παρουσιάζεται η % κβ σύσταση του κωκ σε άνθρακα στις περιπτώσεις που στο κωκ παραμένει τουλάχιστον το 2%, το 4% και το 8% του στοιχειακού οξυγόνου της βιομάζας. Μεταξύ 1.150 K και 1.180 K η σύσταση του άνθρακα εμφανίζει

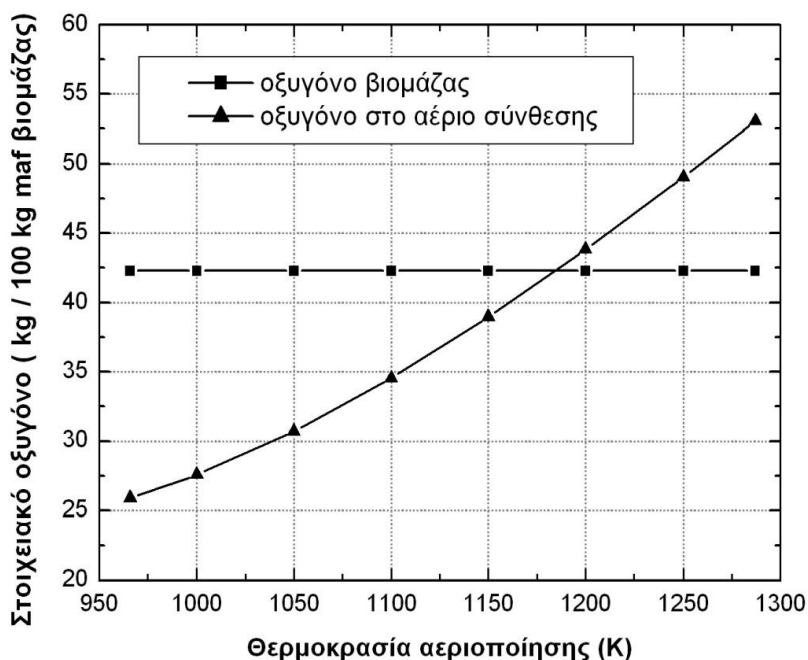
μέγιστο για όλες τις περιπτώσεις. Επιπλέον, όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του οξυγόνου της βιομάζας που παραμένει στο κωκ, τόσο μικρότερη είναι και η θερμοκρασία αεριοποίησης στην οποία εμφανίζεται το μέγιστο της περιεκτικότητας του άνθρακα. Αυτό συμβαίνει επειδή η διάσπαση του υδρατμού ξεκινά σε χαμηλότερη θερμοκρασία αεριοποίησης όταν απαιτείται να παραμείνει στο κωκ μεγαλύτερο ποσοστό του οξυγόνου της βιομάζας. Φαίνεται επίσης, πως όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του οξυγόνου της βιομάζας που παραμένει στο κωκ, τόσο μικρότερη είναι και η τιμή του μεγίστου της περιεκτικότητας του άνθρακα στο κωκ.



Σχήμα 15. Άνθρακας στο κωκ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης και του ποσοστού του οξυγόνου της βιομάζας που παραμένει στο κωκ

Στο Σχήμα 16 φαίνονται οι περιεκτικότητες του στοιχειακού οξυγόνου στη βιομάζα και στο αέριο προϊόν σε διάφορες θερμοκρασίες αεριοποίησης. Η διαφορά των δύο περιεκτικότητων αποτελεί το στοιχειακό οξυγόνο της βιομάζας που παραμένει στο απανθράκωμα, κωκ. Σε χαμηλές θερμοκρασίες αεριοποίησης, η απαίτηση του αερίου προϊόντος σε στοιχειακό οξυγόνο αντισταθμίζεται από το παρεχόμενο στοιχειακό οξυγόνο της εισερχόμενης βιομάζας στον αεριοποιητή. Σε θερμοκρασία 1.180 K περίπου υπάρχει μια αντιστροφή και η απαίτηση είναι μεγαλύτερη της προσφοράς στοιχειακού οξυγόνου μέσω της βιομάζας. Δεδομένου ότι οι εμπειρικές σχέσεις που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση προκύπτουν από την ανάλυση και επεξεργασία πειραματικών δεδομένων έμμεσης αεριοποίησης με υδρατμό, Bain [51], είναι φανερό ότι η επιπλέον απαίτηση σε στοιχειακό οξυγόνο προέρχεται από τη διάσπαση υδρατμού. Σ' αυτή τη θερμοκρασία και υψηλότερα, η διάσπαση του υδρατμού θα προσφέρει το

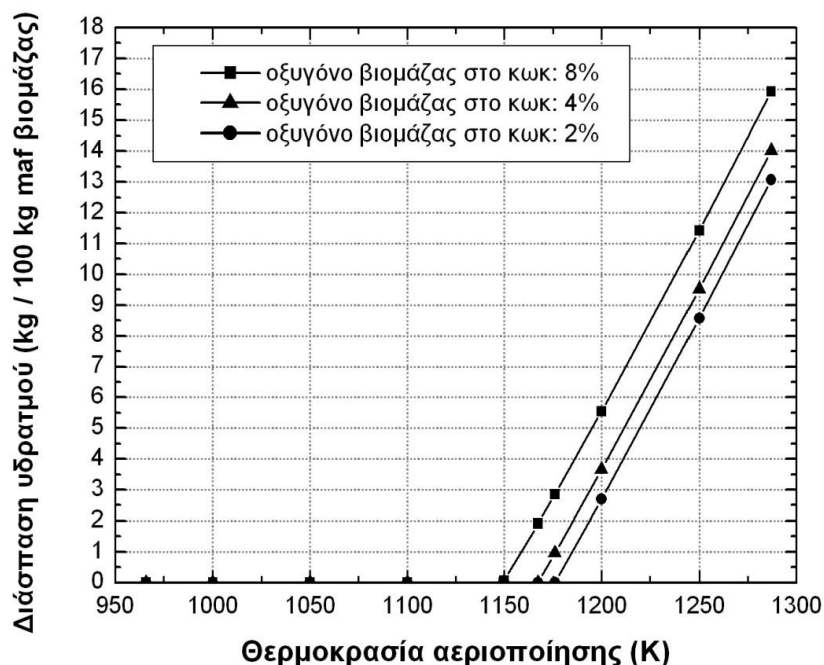
επιπλέον στοιχειακό οξυγόνο στις αντιδράσεις της αεριοποίησης. Αυτό το κατώφλι θερμοκρασίας είναι προφανώς συνάρτηση της απαίτησης εναπομείναντος στοιχειακού οξυγόνου από το κωκ και της απαίτησης στοιχειακού οξυγόνου από το αέριο σύνθεσης, έτσι όπως προβλέπεται από τις εμπειρικές σχέσεις.



Σχήμα 16. Στοιχειακό οξυγόνο στο αέριο σύνθεσης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης

Στο Σχήμα 17 φαίνεται το ποσό του υδρατμού που διασπάται, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης, για διάφορα ποσοστά οξυγόνου της βιομάζας που παραμένει στο κωκ. Για ποσοστό 8% η διάσπαση υδρατμού ξεκινά στους 1.150 K, για ποσοστό 4% στους 1.167 K, ενώ για ποσοστό 2% στους 1.176 K. Στην περίπτωση που το ποσοστό του οξυγόνου που παραμένει στο κωκ αντιστοιχεί τουλάχιστον στο 4% του οξυγόνου της βιομάζας, η διάσπαση του υδρατμού ξεκινά στους 1.167 K. Σε θερμοκρασίες από 1.180 K και πάνω φαίνεται πως η απαίτηση του αερίου σύνθεσης σε στοιχειακό οξυγόνο είναι μεγαλύτερη της προσφοράς οξυγόνου από τη βιομάζα, Σχήμα 16. Μεταξύ 1.167 K και 1.180 K η διάσπαση του υδρατμού καλύπτει την απαίτηση σε οξυγόνο του κωκ, ενώ από τους 1.180 K και πάνω καλύπτεται, μέσω της διάσπασης του υδρατμού και η απαίτηση σε οξυγόνο του κωκ (4%) και η απαίτηση σε οξυγόνο του αερίου σύνθεσης. Όμοια συμπεριφορά εμφανίζεται και στις δύο άλλες περιπτώσεις. Αν αυξήσουμε την απαίτηση στοιχειακού οξυγόνου στο κωκ στο 8% του οξυγόνου της βιομάζας, τότε η διάσπαση του νερού γίνεται σε θερμοκρασία 1.150 K περίπου, θερμοκρασία χαμηλότερη από τους 1.167 K, όταν η απαίτηση σε στοιχειακό οξυγόνο είναι 4% του ποσοστού της βιομάζας. Η συμπεριφορά αυτή δικαιολογείται από το

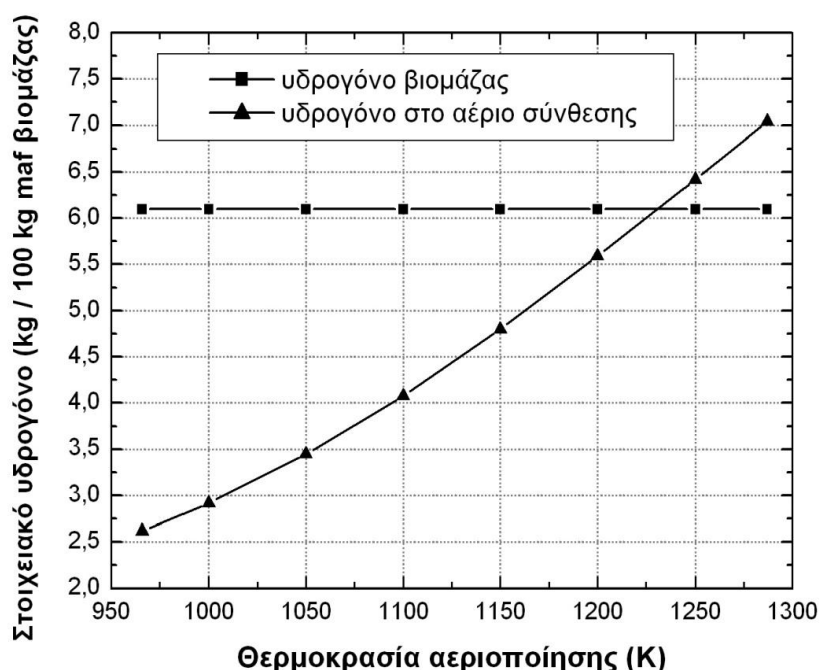
γεγονός ότι πρέπει να ισοσταθμιστεί η απαίτηση σε στοιχειακό οξυγόνο του κωκ, που εδώ είναι διπλάσια, καθώς και η απαίτηση σε στοιχειακό οξυγόνο του αερίου προϊόντος.



Σχήμα 17. Διάσπαση υδρατμού σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης και του ποσοστού του οξυγόνου της βιομάζας που παραμένει στο κωκ

Στο Σχήμα 18 φαίνονται οι περιεκτικότητες του στοιχειακού υδρογόνου στη βιομάζα και στο αέριο προϊόν σε διάφορες θερμοκρασίες αεριοποίησης. Η διαφορά των δύο περιεκτικότητων αποτελεί το στοιχειακό υδρογόνο της βιομάζας που παραμένει στο στερεό υπόλειμμα της αεριοποίησης, κωκ. Εδώ, εμφανίζεται μια όμοια συμπεριφορά της αεριοποίησης όπως και με το στοιχειακό οξυγόνο. Σε χαμηλές θερμοκρασίες αεριοποίησης, η απαίτηση του αερίου προϊόντος σε στοιχειακό υδρογόνο αντισταθμίζεται από το παρεχόμενο στοιχειακό υδρογόνο της εισερχόμενης βιομάζας στον αεριοποιητή. Σε θερμοκρασία 1.230 K περίπου υπάρχει μια αντιστροφή και η απαίτηση είναι μεγαλύτερη της προσφοράς στοιχειακού υδρογόνου μέσω της βιομάζας. Σ' αυτήν τη θερμοκρασία και υψηλότερα, η διάσπαση του υδρατμού θα προσφέρει και πάλι το επιπλέον στοιχειακό υδρογόνο για τις αντιδράσεις αεριοποίησης. Το υδρογόνο που προκύπτει από τη διάσπαση του υδρατμού πρώτα καλύπτει τις απαιτήσεις του αερίου σύνθεσης ενώ αυτό που υπολείπεται παραμένει στο κωκ. Αυτό το κατώφλι θερμοκρασίας είναι κατά τι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του στοιχειακού οξυγόνου. Η διαφορά πιθανώς οφείλεται στην περιεκτικότητα στοιχειακού υδρογόνου της συγκεκριμένης βιομάζας. Αυξημένη περιεκτικότητα στοιχειακού υδρογόνου στην

πρώτη ύλη απαιτεί και υψηλότερη θερμοκρασία διάσπασης του υδρατμού, ώστε να «κλείνει» το ισοζύγιο υδρογόνου στον αεριοποιητή.



Σχήμα 18. Στοιχειακό υδρογόνο στο αέριο σύνθεσης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης

8.5 Προσομοίωση της αεριοποίησης διαφορετικών τύπων βιομάζας

Στο μαθηματικό μοντέλο της εργασίας αυτής, ο υπολογισμός της απόδοσης του παραγόμενου αερίου σύνθεσης, των γραμμομοριακών κλασμάτων των συστατικών του καθώς και της απόδοσης της παραγόμενης πίσσας γίνεται με τη χρήση εμπειρικών σχέσεων. Οι εμπειρικές αυτές σχέσεις προκύπτουν από πειράματα αεριοποίησης που έγιναν για αρκετούς και διαφορετικούς τύπους ξύλου [51], γι' αυτό και τυπική τροφοδοσία της προσομοίωσης είναι βιομάζα ξυλώδους προέλευσης και πιο συγκεκριμένα ροκανίδια υβριδίου λεύκας. Το θερμοκρασιακό εύρος ισχύος των εμπειρικών σχέσεων είναι από 966 K έως 1.287 K. Στην παράγραφο αυτή εξετάζεται η αεριοποίηση διαφορετικών τύπων βιομάζας όπως ζαχαροκάλαμου (bagasse), ενεργειακού χόρτου (switchgrass) και αποξηραμένων αστικών λυμάτων υπονόμων (dry sewage). Οι τελικές και προσεγγιστικές αναλύσεις γι' αυτούς τους τύπους βιομάζας δίνονται στον Πίνακα 1 της παραγράφου 3.1. Πρέπει να σημειωθεί ότι χρησιμοποιούνται οι ίδιες εμπειρικές σχέσεις στην προσομοίωση της διεργασίας αεριοποίησης ανεξάρτητα από τον τύπο της βιομάζας. Παράλληλα, οι παράμετροι κατανομών στα στοιχειακά ισοζυγία μάζας, 6,6% του αζώτου, 8,3% του θείου και 4% του οξυγόνου παραμένουν οι ίδιες, παρόλο που η κατανομή αζώτου για παράδειγμα,

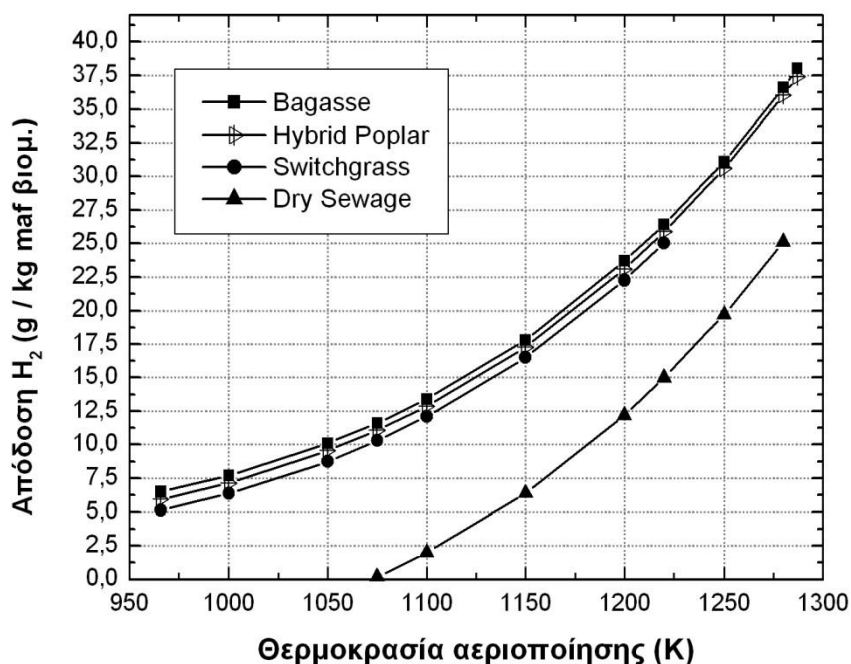
μεταξύ οργανικής και ανόργανης φάσης αναμένεται να είναι πολύ διαφορετική μεταξύ ξυλώδους βιομάζας και αποξηραμένων αστικών λυμάτων υπονόμων.

Υπολογίζονται λοιπόν, η απόδοση και η κατ' όγκο περιεκτικότητα του παραγόμενου υδρογόνου κατά την αεριοποίηση των διαφορετικών τύπων βιομάζας, συγκρίνονται τα αποτελέσματα μεταξύ τους καθώς και με τα αντίστοιχα που προκύπτουν από την αεριοποίηση του υβριδίου λεύκας, τη βάση αναφοράς βιομάζας αυτής της εργασίας.

Το Σχήμα 19 παρουσιάζει την απόδοση του παραγόμενου υδρογόνου για διαφορετικές τροφοδοσίες βιομάζας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης από 966 K έως 1.287 K. Η απόδοση για το ζαχαροκάλαμο αυξάνεται από 6,5 σε 38 g kg⁻¹ maf βιομάζας και είναι ελαφρώς υψηλότερη από την αντίστοιχη του υβριδίου λεύκας που αυξάνεται από 5,9 σε 37,4 g kg⁻¹ maf βιομάζας. Αντίθετα, η απόδοση για το ενεργειακό χόρτο είναι ελαφρώς μικρότερη από αυτή του υβριδίου λεύκας και αυξάνεται από 5,2 σε 25 g kg⁻¹ maf βιομάζας. Οι μικρές διαφορές που προκύπτουν στις αποδόσεις του παραγόμενου υδρογόνου κατά την αεριοποίηση αυτών των τύπων βιομάζας, οφείλονται στις παραπλήσιες περιεκτικότητες των στοιχείων που τους αποτελούν, όπως φαίνονται και στον Πίνακα 1.

Η απόδοση υδρογόνου για το ενεργειακό χόρτο υπολογίζεται έως τους 1.220 K περίπου καθώς σε υψηλότερη θερμοκρασία καταρρέει το ισοζύγιο μάζας στοιχειακού υδρογόνου. Το περιεχόμενο στοιχειακού υδρογόνου στο ενεργειακό χόρτο δεν επαρκεί για να ικανοποιήσει την απαίτηση του αερίου σύνθεσης σε υδρογόνο έτσι όπως αυτή καθορίζεται από τις εμπειρικές σχέσεις.

Η απόδοση υδρογόνου για αεριοποίηση βιομάζας αποξηραμένων αστικών λυμάτων υπονόμων παίρνει τιμές από 0,2 σε 25,1 g kg⁻¹ maf βιομάζας και είναι σαφώς μικρότερη από την αντίστοιχη απόδοση των άλλων τύπων βιομάζας και οφείλεται στη μικρότερη περιεκτικότητα αυτής της βιομάζας σε υδρογόνο καθώς και στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα αζώτου και θείου. Η υψηλότερη περιεκτικότητα αζώτου και θείου έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της απόδοσης υδρογόνου επειδή μέρος του παραγόμενου υδρογόνου καταναλώνεται για την παραγωγή αμμωνίας και υδροθείου. Η προσομοίωση σε θερμοκρασία μικρότερη από 1.075 K αστοχεί επειδή καταρρέει το ισοζύγιο του υδρογόνου καθώς το υδρογόνο της βιομάζας δεν επαρκεί. Αντίθετα, σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 1.280 K η προσομοίωση αστοχεί επειδή το ισοζύγιο του άνθρακα δεν «κλείνει».

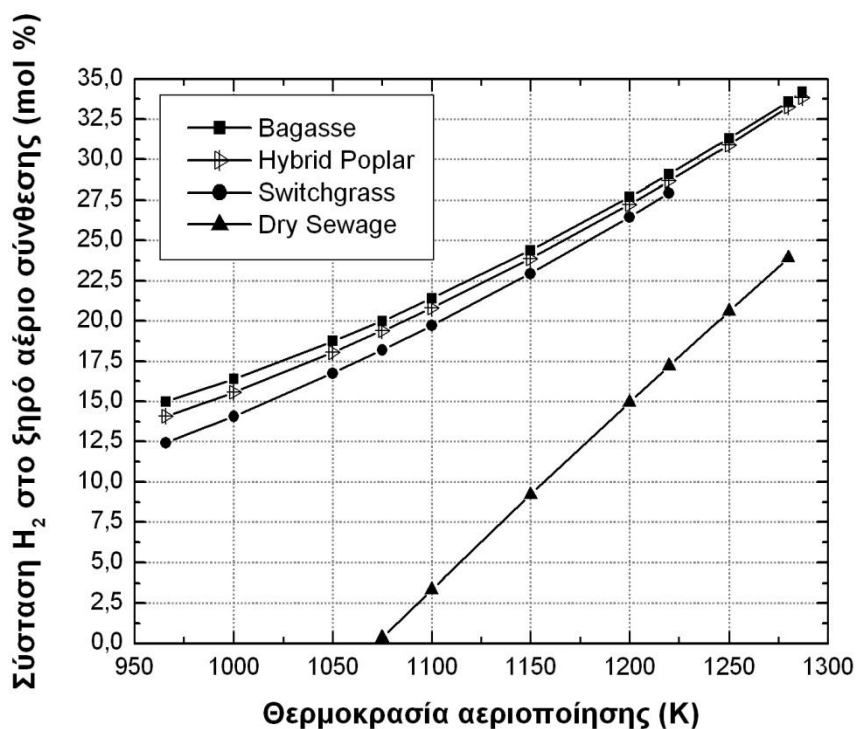


Σχήμα 19. Απόδοση υδρογόνου για διαφορετικές τροφοδοσίες βιομάζας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης

Το Σχήμα 20 παρουσιάζει την κατ' όγκο περιεκτικότητα του παραγόμενου υδρογόνου για τις διαφορετικές τροφοδοσίες βιομάζας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης από 966 K σε 1.287 K. Η περιεκτικότητα υδρογόνου που προκύπτει κατά την αεριοποίηση ζαχαροκάλαμου αυξάνεται από το 15% στο 34,2% και είναι ελαφρώς υψηλότερη από την αντίστοιχη του υβριδίου λεύκας που αυξάνεται από το 14% στο 33,8%. Οι μικρές διαφορές που προκύπτουν στις συστάσεις του παραγόμενου υδρογόνου κατά την αεριοποίηση αυτών των τύπων βιομάζας, οφείλονται στις παραπλήσιες περιεκτικότητες των στοιχείων που τους αποτελούν. Οι συστάσεις για το ενεργειακό χόρτο, που προέρχεται από ενεργειακές καλλιέργειες, είναι ελαφρώς μικρότερες από τις αντίστοιχες συστάσεις των δύο προηγούμενων τύπων βιομάζας και αυξάνονται από το 12,4% στο 28%. Οι συστάσεις για το ενεργειακό χόρτο υπολογίζονται έως τους 1.220 K περίπου, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες τα ισοζύγια μάζας του στοιχειακού υδρογόνου και άνθρακα καταρρέουν. Το περιεχόμενο στοιχειακού υδρογόνου και άνθρακα σ' αυτόν τον τύπο βιομάζας δεν επαρκεί για να ικανοποιήσει τις απαιτήσεις του αερίου σύνθεσης σ' αυτά τα στοιχεία, έτσι όπως αυτές καθορίζονται από τις εμπειρικές σχέσεις που χρησιμοποιούνται.

Οι περιεκτικότητες στα συστατικά άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο, θείο και άκαυστα των αποξηραμένων αστικών λυμάτων υπονόμων διαφέρουν σημαντικά από τις αντίστοιχες περιεκτικότητες των υπολοίπων τύπων βιομάζας που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση. Η προσομοίωση υπολογίζει τη σύσταση του παραγόμενου

υδρογόνου γι' αυτόν τον τύπο βιομάζας μεταξύ 1.075 K και 1.280 K. Σε θερμοκρασίες εκτός αυτού του εύρους τα ισοζύγια μάζας στοιχειακού άνθρακα και υδρογόνου καταρρέουν μιας και τα ποσά άνθρακα και υδρογόνου του τύπου αυτού βιομάζας δεν επαρκούν για να ικανοποιήσουν τις απαιτήσεις του αερίου σύνθεσης σ' αυτά τα στοιχεία. Η περιεκτικότητα υδρογόνου στο παραγόμενο αέριο, που προκύπτει κατά την αεριοποίηση αποξηραμένων αστικών λυμάτων υπονόμων, είναι σαφώς μικρότερη από την αντίστοιχη των υπολοίπων τύπων βιομάζας και αυξάνεται από το 0,4% στο 24%, και οφείλεται στη σαφώς μικρότερη περιεκτικότητα αυτού του τύπου βιομάζας σε υδρογόνο καθώς και τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άζωτο και θείο.

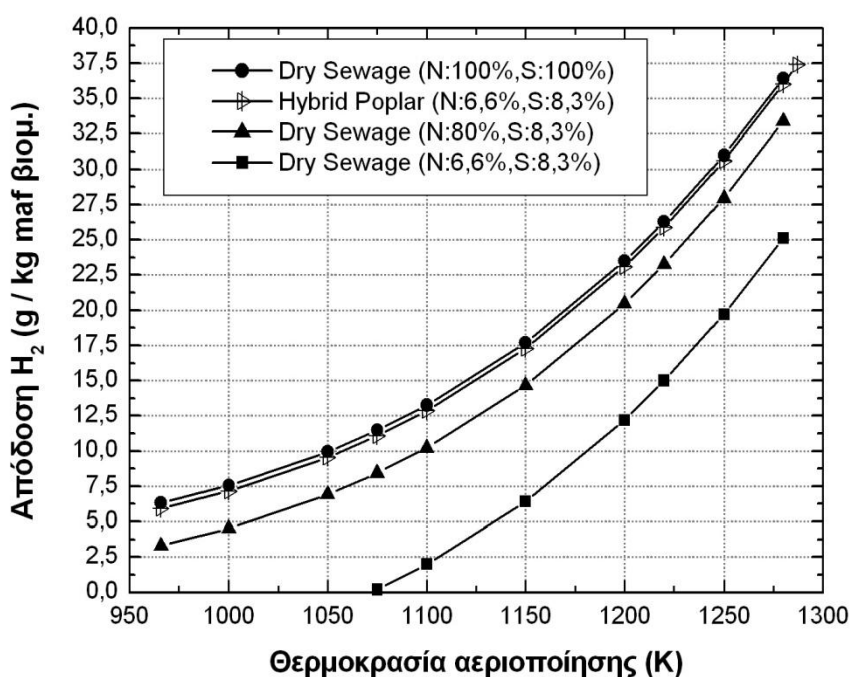


Σχήμα 20. Σύσταση υδρογόνου για διαφορετικές τροφοδοσίες βιομάζας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης

Κατά τον υπολογισμό των ροών των παραγόμενων CO, H₂, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂, C₁₀H₈ και C₆H₆ με τη βοήθεια των εμπειρικών σχέσεων, δεν υπεισέρχεται πουθενά η στοιχειακή ανάλυση της βιομάζας. Για να μην καταρρεύσουν τα ισοζύγια μάζας των στοιχείων (C, H, O, S, N) κατά την αεριοποίηση, πρέπει η ποσότητά τους, που εισέρχεται με τη βιομάζα, να μπορεί να καλύψει τις απαιτήσεις του παραγόμενου αερίου σε αυτά τα στοιχεία, έτσι όπως αυτές καθορίζονται από τις εμπειρικές σχέσεις που χρησιμοποιούνται. Επιπλέον, κατά την αεριοποίηση, καταναλώνεται ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου προκειμένου να παραχθεί αμμωνία και υδρόθειο. Στα δύο παραπάνω διαγράμματα και για ορισμένες θερμοκρασίες αεριοποίησης παρατηρείται σε κάποιες περιπτώσεις, κατάρρευση των ισοζυγίων μάζας των στοιχείων υδρογόνο και άνθρακα, μιας και τα ποσά τους που εισέρχονται με τη βιομάζα δεν επαρκούν για να

καλύψουν τις απαιτήσεις του παραγόμενου αερίου. Στις θερμοκρασίες αεριοποίησης που δεν καταρρέουν τα ισοζύγια μάζας των στοιχείων αυτών, οι διαφορές στις τιμές της απόδοσης του υδρογόνου μεταξύ διαφορετικών τροφοδοσιών βιομάζας, οφείλονται στην παραγωγή διαφορετικών ποσοτήτων αμμωνίας και υδροθείου από κάθε τύπο βιομάζας, λόγω των διαφορετικών περιεκτικότητων τους σε άζωτο και θείο. Οι μικρές διαφορές στην απόδοση υδρογόνου μεταξύ ζαχαροκάλαμου, υβριδίου λεύκας και ενεργειακού χόρτου οφείλονται στις παραπλήσιες περιεκτικότητες τους σε άζωτο και θείο με συνέπεια την κατανάλωση παραπλήσιων ποσοτήτων υδρογόνου για την παραγωγή αμμωνίας και υδροθείου. Ωστόσο, η κατανομή αζώτου για παράδειγμα, μεταξύ οργανικής και ανόργανης φάσης αναμένεται να είναι πολύ διαφορετική μεταξύ ξυλώδους βιομάζας και αποξηραμένων αστικών λυμάτων υπονόμων.

Στο Σχήμα 21 παρουσιάζεται η απόδοση του παραγόμενου υδρογόνου κατά την αεριοποίηση αποξηραμένων αστικών λυμάτων υπονόμων σαν συνάρτηση του ποσοστού του αζώτου και του θείου της βιομάζας που παραμένουν στο κωκ. Στην πρώτη περίπτωση θεωρείται πως το ποσοστό αζώτου και θείου της βιομάζας, το οποίο δεν συμμετέχει στην παραγωγή αμμωνίας και υδροθείου αλλά παραμένει στο κωκ, είναι 6,6% και 8,3% αντίστοιχα. Στη δεύτερη περίπτωση τα αντίστοιχα ποσοστά είναι 80% για το άζωτο και 8,3% για το θείο. Στην τρίτη περίπτωση θεωρείται πως το σύνολο του στοιχειακού αζώτου και θείου της βιομάζας είναι ανόργανο και παραμένει στο κωκ και κατά συνέπεια δεν υπάρχει παραγωγή αμμωνίας και υδροθείου. Παρατηρείται πως όσο αυξάνει το ποσοστό στοιχειακού αζώτου και θείου που παραμένει στο κωκ, η απόδοση του παραγόμενου υδρογόνου αυξάνεται, γίνεται ίση ή ακόμα μεγαλύτερη και από την απόδοση υδρογόνου κατά την αεριοποίηση υβριδίου λεύκας. Η κατανομή λοιπόν σε οργανικό και ανόργανο άζωτο ή θείο της βιομάζας επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση υδρογόνου κατά την αεριοποίηση.



Σχήμα 21. Απόδοση υδρογόνου σαν συνάρτηση του ποσοστού αζώτου και θείου της βιομάζας που παραμένει στο κωκ

8.6 Σύγκριση θεωρητικών αποτελεσμάτων και πειραματικών δεδομένων

Ο Πίνακας 18 παρουσιάζει τις συστάσεις του αερίου σε ξηρή βάση που παράγεται μέσω τεσσάρων τεχνολογιών έμμεσης αεριοποίησης με υδρατμό και με ξυλώδη τροφοδοσία. Οι ξυλώδεις τροφοδοσίες των τεσσάρων αυτών τεχνολογιών αεριοποίησης είναι παραπλήσιες μεταξύ τους σε σύσταση, γεωμετρία και μέγεθος σωματιδίων βιομάζας, όπως και με την τυπική τροφοδοσία της προσομοίωσης της εργασίας αυτής.

Τεχνολογία	SilvaGas [15]	FICFB/TUV [15]	MILENA [15]	BCL/FERCO [6]
Θερμοκρασία αεριοποίησης (K)	1.103 (830°C)	1.123 (850°C)	1.073 (800°C)	1.093 (820°C)
Υδρατμός προς βιομάζα	0,45	0,5	0,25	0,31
H ₂ (% κατ' όγκο)	22	38,2	18	14,9
CO (% κατ' όγκο)	44,4	22,9	44	46,5
CO ₂ (% κατ' όγκο)	12,2	21,9	11	14,6
CH ₄ (% κατ' όγκο)	15,6	9,2	15	17,8
C ₂₊ (% κατ' όγκο)	5,8	2,9	1	6,2

H ₂ :CO	0,5	1,66	0,41	0,32
--------------------	-----	------	------	------

Πίνακας 18. Συστάσεις αερίου σύνθεσης τεσσάρων τεχνολογιών έμμεσης αεριοποίησης ξυλώδους τροφοδοσίας

Οι τέσσερις τεχνολογίες έμμεσης αεριοποίησης που παρουσιάζονται είναι: η SilvaGas, η FICFB/TUV, η MILENA και η BCL/FERCO. Οι τρεις πρώτες παρουσιάζονται αναλυτικά στην παράγραφο 4.5.6. Οι θερμοκρασίες αεριοποίησης καθώς και οι παράμετροι και οι συνθήκες λειτουργίας για τις τρεις πρώτες τεχνολογίες βρίσκονται στην εργασία των Ahrenfeldt et al. [55]. Η τεχνολογία BCL/FERCO περιλαμβάνει έναν αντιδραστήρα αεριοποίησης ρευστοποιημένης κλίνης κυκλοφορίας ο οποίος λαμβάνει το απαραίτητο θερμικό φορτίο μέσω της ανακυκλοφορίας στερεού υλικού μεταφοράς θερμότητας μεταξύ αεριοποιητή και μονάδας καύσης. Οι συστάσεις του παραγόμενου αερίου, οι παράμετροι και οι συνθήκες λειτουργίας της τεχνολογίας αυτής παρουσιάζονται στην εργασία των Ciferno et al. [6]. Οι λόγοι υδρατμού προς βιομάζα για τις τεχνολογίες SilvaGas, FICFB/TUV, MILENA και BCL/FERCO είναι: 0,45 [56], 0,5 [57], 0,25 [58] και 0,31 [6] αντίστοιχα.

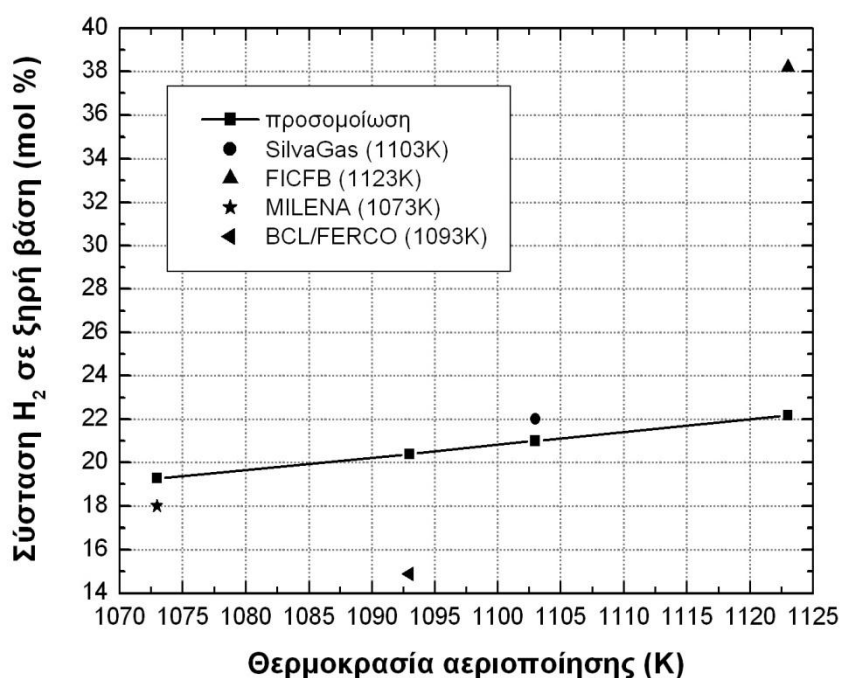
Στον Πίνακα 19 παρουσιάζονται οι συστάσεις, του παραγόμενου αερίου κατά την αεριοποίηση, της προσομοίωσης, και στις θερμοκρασίες αεριοποίησης όπου αντιστοιχούν τα πειραματικά δεδομένα του Πίνακα 18.

Προσομοίωση				
Θερμοκρασία αεριοποίησης (K)	1.073	1.093	1.103	1.123
Υδρατμός προς βιομάζα	0,4			
H ₂ (% κατ' όγκο)	19,27	20,4	21	22,18
CO (% κατ' όγκο)	44,16	43,6	43,3	42,8
H ₂ :CO	0,44	0,47	0,48	0,52

Πίνακας 19. Συστάσεις αερίου σύνθεσης της προσομοίωσης

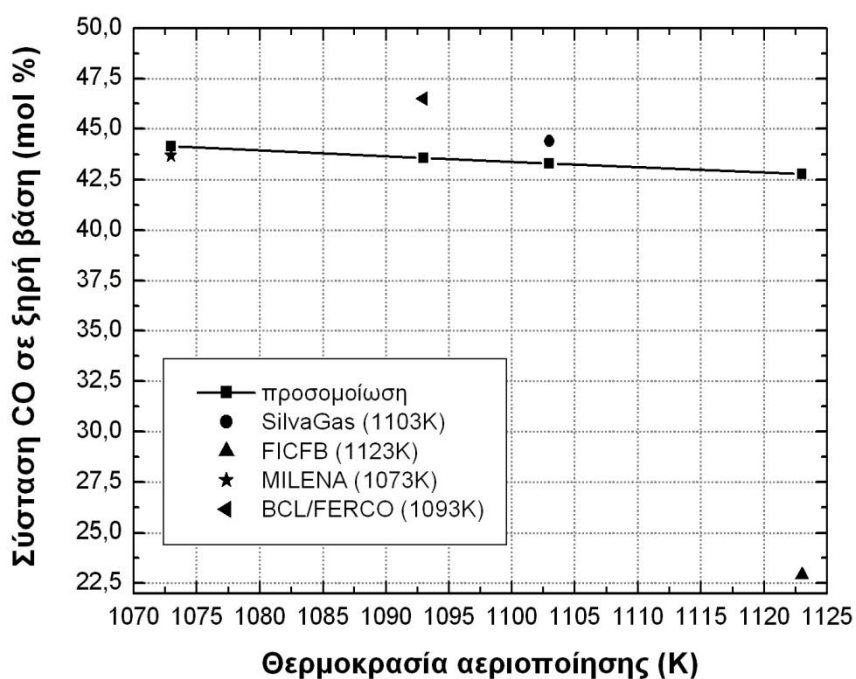
Στο Σχήμα 22 φαίνονται οι συστάσεις του υδρογόνου για τις τέσσερις τεχνολογίες και την προσομοίωση σ' ένα εύρος θερμοκρασιών αεριοποίησης από 1.073 K σε 1.123 K. Σ' αυτό το εύρος θερμοκρασιών η σύσταση του υδρογόνου της προσομοίωσης βρίσκεται πολύ κοντά στις αντίστοιχες συστάσεις των τεχνολογιών SilvaGas, MILENA και BCL/FERCO. Για παράδειγμα στους 1.103 K η σύσταση του υδρογόνου της προσομοίωσης είναι 20,4% και της τεχνολογίας SilvaGas είναι 22%. Η σύσταση του

υδρογόνου για την τεχνολογία FICFB στους 1.123 K είναι 38,2%, ενώ για την προσομοίωση είναι 22,18%. Η πολύ υψηλή σύσταση για το υδρογόνο της τεχνολογίας FICFB οφείλεται πιθανότατα στη συμμετοχή κατά τη διεξαγωγή της αεριοποίησης ενός τεχνητού καταλύτη με βάση το νικέλιο. Εξαιτίας της παρουσίας του καταλύτη εμφανίζεται επίσης μειωμένη σύσταση μεθανίου 9,2%, σε σχέση με τις αντίστοιχες συστάσεις των άλλων τεχνολογιών όπως φαίνεται και στον Πίνακα 18. Ο καταλύτης αυτός ευνοεί το σχηματισμό υδρογόνου έναντι μεθανίου επιδρώντας στην ισορροπία της χημικής αντίδρασης αναμόρφωσης υδρατμού – μεθανίου. Ο καταλύτης αυτός αποτελεί το 10% του υλικού της κλίνης [57].



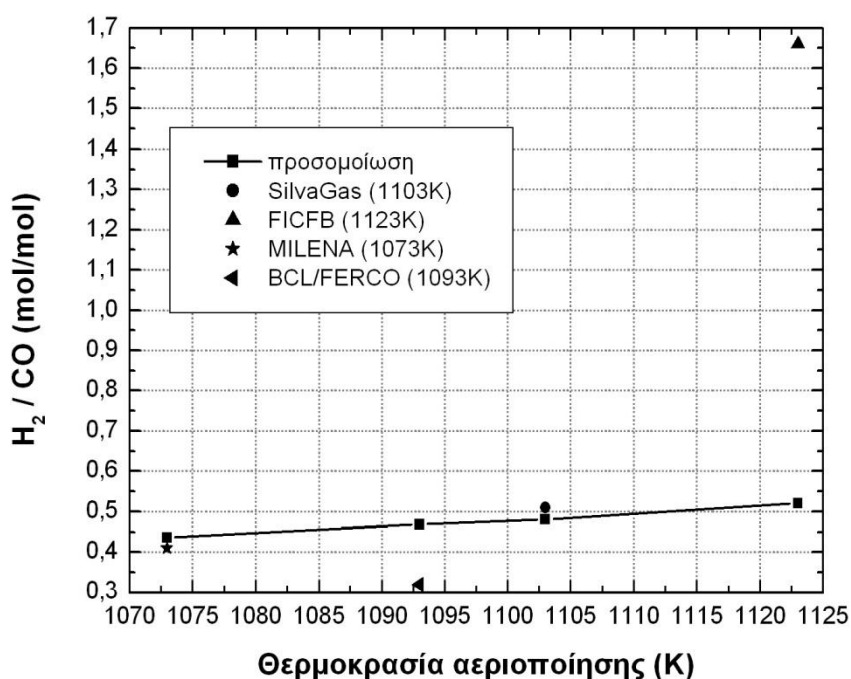
Σχήμα 22. Συστάσεις υδρογόνου για διάφορες τεχνολογίες

Στο Σχήμα 23 παρουσιάζονται οι συστάσεις του μονοξειδίου του άνθρακα για τις τέσσερις τεχνολογίες και την προσομοίωση στο εύρος θερμοκρασιών αεριοποίησης 1.073 K σε 1.123 K. Η σύσταση του μονοξειδίου του άνθρακα της προσομοίωσης βρίσκεται πολύ κοντά στις αντίστοιχες τιμές των τεχνολογιών SilvaGas, MILENA και BCL/FERCO. Στους 1.073 K για παράδειγμα, οι συστάσεις του μονοξειδίου της προσομοίωσης και της τεχνολογίας MILENA σχεδόν ταυτίζονται. Η σύσταση του μονοξειδίου στους 1.123 K για την τεχνολογία FICFB είναι στο 22,9% έναντι 42,8% της προσομοίωσης εξαιτίας της ύπαρξης του καταλύτη νικελίου ο οποίος επιταχύνει το σχηματισμό υδρογόνου με συνέπεια να μειώνεται η σύσταση του μονοξειδίου του άνθρακα.



Σχήμα 23. Συστάσεις μονοξειδίου του άνθρακα για διάφορες τεχνολογίες

Στο Σχήμα 24 παρουσιάζεται ο λόγος υδρογόνου προς μονοξείδιο του άνθρακα για τις τέσσερις τεχνολογίες και την προσομοίωση στο εύρος θερμοκρασιών αεριοποίησης από 1.073 K σε 1.123 K. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα Σχήματα 22 και 23 επιβεβαιώνονται σ' αυτό το γράφημα. Φαίνεται λοιπόν πως η προσομοίωση, όπως υποδηλώνεται από τις συστάσεις του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα καθώς και από το λόγο υδρογόνου προς μονοξείδιο του άνθρακα, βρίσκεται πολύ κοντά στις πραγματικές διεργασίες αεριοποίησης που εφαρμόζονται είτε για ερευνητικούς σκοπούς ή στη βιομηχανία. Στους 1.110 K οι θερμικές απαιτήσεις του αεριοποιητή καλύπτονται από τη μονάδα καύσης. Το σημείο αυτό αποτελεί ένα ενεργειακό βέλτιστο και βρίσκεται μέσα στο εύρος των θερμοκρασιών όπου διαπιστώνεται ότι τα αποτελέσματα της προσομοίωσης συνάδουν με τα πειραματικά δεδομένα.



Σχήμα 24. Λόγος υδρογόνου προς μονοξείδιο του άνθρακα για διάφορες τεχνολογίες

8.7 Σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοίωσης με άλλα μαθηματικά μοντέλα προσομοίωσης

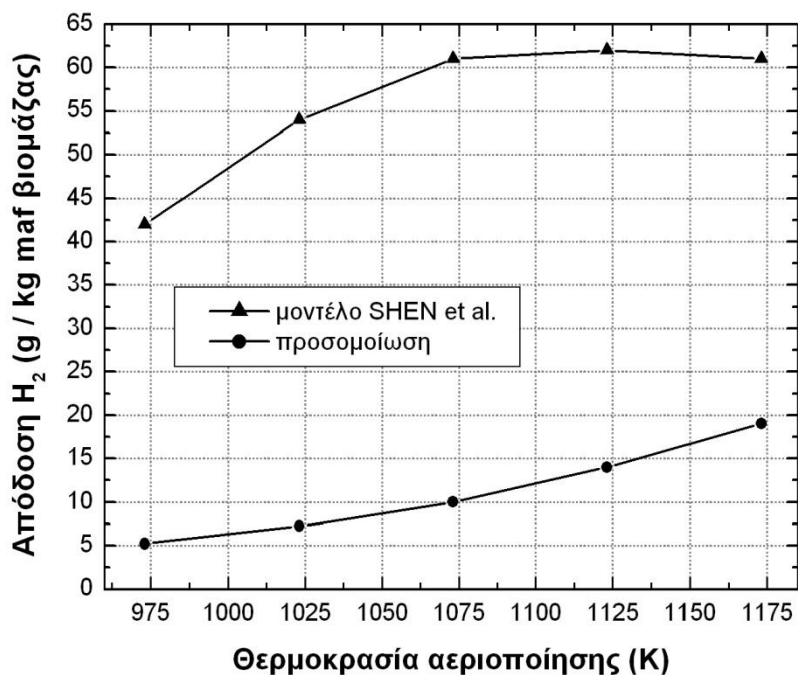
Ο Πίνακας 20 παρουσιάζει τις κατ' όγκο περιεκτικότητες των συστατικών του παραγόμενου αερίου κατά την αεριοποίηση της βιομάζας υβριδίου λεύκας σύμφωνα με την προσομοίωση της εργασίας αυτής και τις αντίστοιχες που προκύπτουν από το μοντέλο της εργασίας NREL [9]. Στην εργασία NREL χρησιμοποιούνται οι ίδιες εμπειρικές σχέσεις με την προσομοίωση της εργασίας αυτής για τον υπολογισμό της απόδοσης του παραγόμενου αερίου και των περιεκτικότητων των συστατικών του κατά την αεριοποίηση της βιομάζας. Δεδομένου ότι οι παράμετροι της διεργασίας και για τις δύο εργασίες είναι ίδιες, οι συστάσεις που προκύπτουν και από τα δύο αυτά μαθηματικά μοντέλα σχεδόν ταυτίζονται.

	Προσομοίωση NREL	Προσομοίωση εργασίας
Θερμοκρασία αεριοποίησης (K)	1.163 K (890°C)	
Πίεση αεριοποίησης (Pa)	0.158 MPa (1,6 bar)	
Σύσταση παραγόμενου αερίου	(mol % σε ξηρή βάση)	
H ₂	25,1	24,7
CO ₂	12,4	12,5
CO	41,9	42,1
CH ₄	15,1	15,2

C_2H_2	0,4	0,42
C_2H_4	4,1	4,2
C_2H_6	0,2	0,23
C_6H_6	0,1	0,11
$C_{10}H_8$ (πίσσα)	0,2	0,21
NH_3	0,3	0,31
H_2S	0,07	0,07
$H_2 : CO$	0,6	0,59

Πίνακας 20. Σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοίωσης με το μαθηματικό μοντέλο NREL

Στο Σχήμα 25 παρουσιάζεται η απόδοση του παραγόμενου υδρογόνου σύμφωνα με το μοντέλο των Shen et al. [17] καθώς και του παραγόμενου υδρογόνου της προσομοίωσης της εργασίας αυτής, χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της εργασίας τους. Στην εργασία των Shen et al. προσομοιώνεται μέσω λογισμικού Aspen Plus, μια διεργασία έμμεσης αεριοποίησης, η τροφοδοσία της οποίας είναι άχυρο και η μοντελοποίηση της διεργασίας τους βασίζεται στην αρχή της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνονται υπόψη από τους Shen et al. είναι η αντίδραση water gas, η αντίδραση Boudouard, η αντίδραση αναμόρφωσης υδρατμού – μεθανίου, η αντίδραση water gas shift και η αντίδραση μεθανίωσης.



Σχήμα 25. Απόδοση υδρογόνου προσομοίωσης και μοντέλου Shen et al.

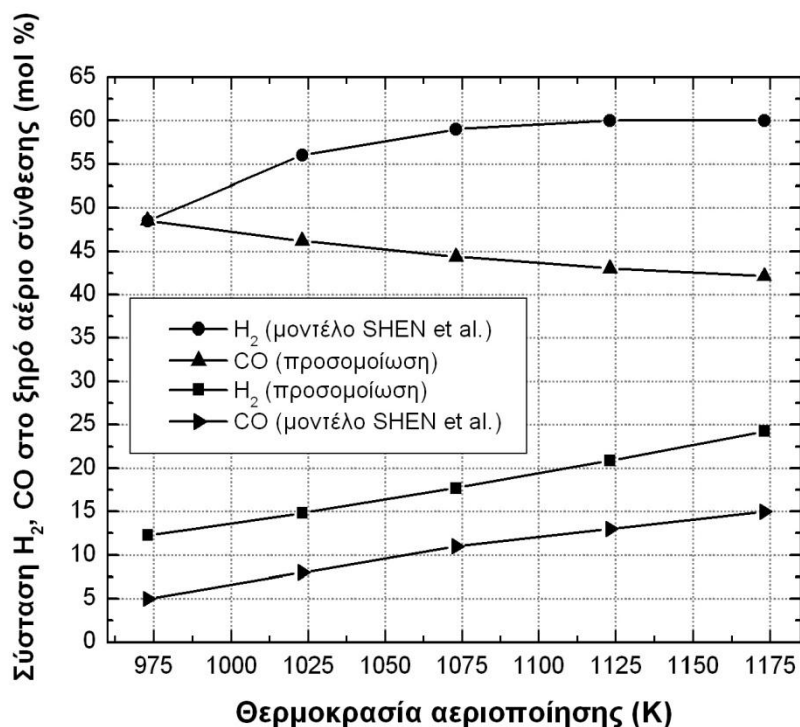
Η απόδοση του υδρογόνου με βάση το μοντέλο των Shen et al. αυξάνει από 42 g kg^{-1} maf βιομάζας σε 62 g kg^{-1} maf βιομάζας όπου πρακτικά σταθεροποιείται. Σύμφωνα με την προσομοίωση της εργασίας αυτής η απόδοση του υδρογόνου αυξάνει από 5 g kg^{-1} maf βιομάζας σε 20 g kg^{-1} maf βιομάζας. Η απόδοση υδρογόνου που προκύπτει με την προσομοίωση της εργασίας αυτής είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του μοντέλου των Shen et al. Η απόδοση υδρογόνου στο μοντέλο των Shen et al. υπολογίζεται σε κατάσταση χημικής ισορροπίας, ενώ στην προσομοίωση της εργασίας αυτής υπολογίζεται με τη χρήση εμπειρικών σχέσεων.

Δεδομένου ότι στη χημική ισορροπία η απόδοση του υδρογόνου είναι η μεγαλύτερη δυνατή και οι εμπειρικές σχέσεις δεν αντικατοπτρίζουν κατάσταση χημικής ισορροπίας και ελαχιστοποιημένης ελεύθερης ενέργειας Gibbs, η απόδοση του υδρογόνου της προσομοίωσης της εργασίας αυτής είναι μικρότερη. Ένας ακόμα λόγος μικρότερης απόδοσης υδρογόνου της προσομοίωσης της εργασίας αυτής είναι και η παραγωγή ανωτέρων υδρογονανθράκων όπως αιθυλενίου, αιθανίου, ακετυλενίου και πίσσας, καθώς επίσης η παραγωγή αμμωνίας, υδροθείου και υδροχλωρίου. Η παραγωγή των ουσιών αυτών κατά την αεριοποίηση δεσμεύει ποσότητα του στοιχειακού υδρογόνου της βιομάζας και κατά συνέπεια ελαττώνεται η απόδοση του παραγόμενου υδρογόνου. Ανάλογη παραγωγή των ουσιών αυτών δεν προβλέπεται στο μοντέλο των Shen et al.

Στο Σχήμα 26 φαίνονται οι συστάσεις, σε ξηρή βάση, υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης που προκύπτουν από την προσομοίωση της εργασίας αυτής και τη χρήση του μοντέλου των Shen et al. Η θερμοκρασία της αεριοποίησης παίρνει τιμές από 973 K έως 1.173 K. Η σύσταση του υδρογόνου σύμφωνα με το μοντέλο Shen et al. αυξάνει από το 48% στο 60% όπου και σταθεροποιείται, ενώ η σύσταση του υδρογόνου σύμφωνα με την προσομοίωση της εργασίας αυτής αυξάνει από το 12,5% στο 25%. Η σύσταση του υδρογόνου αυξάνει και στις δύο περιπτώσεις με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης όπως επιβάλει και η θερμοδυναμική. Οι συστάσεις του υδρογόνου του μοντέλου Shen et al. είναι μεγαλύτερες αυτών της προσομοίωσης της εργασίας αυτής. Τα αποτελέσματα αυτά εξηγούνται με τον ίδιο τρόπο που εξηγείται και η διαφορά στις αποδόσεις του παραγόμενου υδρογόνου μεταξύ των δύο μοντέλων, Σχήμα 25. Το μοντέλο των Shen et al. δίνει λόγους υδρογόνου προς μονοξείδιο του άνθρακα μεγαλύτερους της μονάδας. Τέτοιοι λόγοι υδρογόνου προς μονοξείδιο του άνθρακα προκύπτουν λόγω των επιταγών της θερμοδυναμικής της χημικής ισορροπίας. Παρόμοια συμπεριφορά για το υδρογόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα προκύπτει και για την προσομοίωση της αεριοποίησης άνθρακα με υδρατμό σε κατάσταση χημικής ισορροπίας σ' αυτήν την εργασία όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.

Η περιεκτικότητα του μονοξειδίου του άνθρακα σύμφωνα με το μοντέλο των Shen et al. αυξάνει από το 5% στο 15,5%. Παρόλο που η σχετική αύξηση της περιεκτικότητας δικαιολογείται λόγω της θερμοδυναμικής της χημικής ισορροπίας, οι τιμές της περιεκτικότητας του μονοξειδίου του άνθρακα είναι μικρές συγκρινόμενες μ' αυτές του Σχήματος 3. Η περιεκτικότητα του μονοξειδίου του άνθρακα που προκύπτει από την

προσομοίωση της εργασίας αυτής υπολογίζεται μέσω των εμπειρικών σχέσεων [51] και μειώνεται από το 48 στο 42,5%.



Σχήμα 26. Σύσταση υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα προσομοίωσης και μοντέλου Shen et al.

Στην εργασία των Schuster et al. [59] προσομοιώνεται μια διεργασία έμμεσης αεριοποίησης βιομάζας με υδρατμό. Η τροφοδοσία της διεργασίας αποτελείται από ροκανίδια οξιάς. Ο αεριοποιητής αποτελείται από δύο ξεχωριστά μέρη - ζώνες. Στην πρώτη ζώνη διεξάγεται η αεριοποίηση παρουσία υδρατμού. Το θερμικό φορτίο που απαιτείται για τη διεξαγωγή των ενδόθερων αντιδράσεων της αεριοποίησης παρέχεται από τη μερική οξείδωση μέρους του κωκ και μέρους του παραγόμενου αερίου που διεξάγεται στη δεύτερη ζώνη. Η μεταφορά της θερμότητας μεταξύ της ζώνης αεριοποίησης και της ζώνης καύσης επιτυγχάνεται με την ανακυκλοφορία στερεού υλικού μεταφοράς θερμότητας που αποτελεί μέρος της κλίνης. Η προσομοίωση βασίζεται στην ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, με συνέπεια το σύστημα να βρίσκεται σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Οι αντιδράσεις που λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο των Schuster et al. είναι η αντίδραση water gas, η αντίδραση Boudouard, η αντίδραση αναμόρφωσης υδρατμού – μεθανίου, η αντίδραση water gas shift και η αντίδραση μεθανίωσης. Τα γραμμομοριακά κλάσματα των αερίων συστατικών H₂, CO, CO₂, CH₄ και υδρατμού υπολογίζονται σε κατάσταση χημικής ισορροπίας σε διάφορες θερμοκρασίες αεριοποίησης. Προβλέπεται επίσης η παραγωγή αμμωνίας και υδροθείου, ενώ δεν προβλέπεται η παραγωγή ανωτέρων υδρογονανθράκων όπως αιθυλενίου, πίσσας κα. Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί

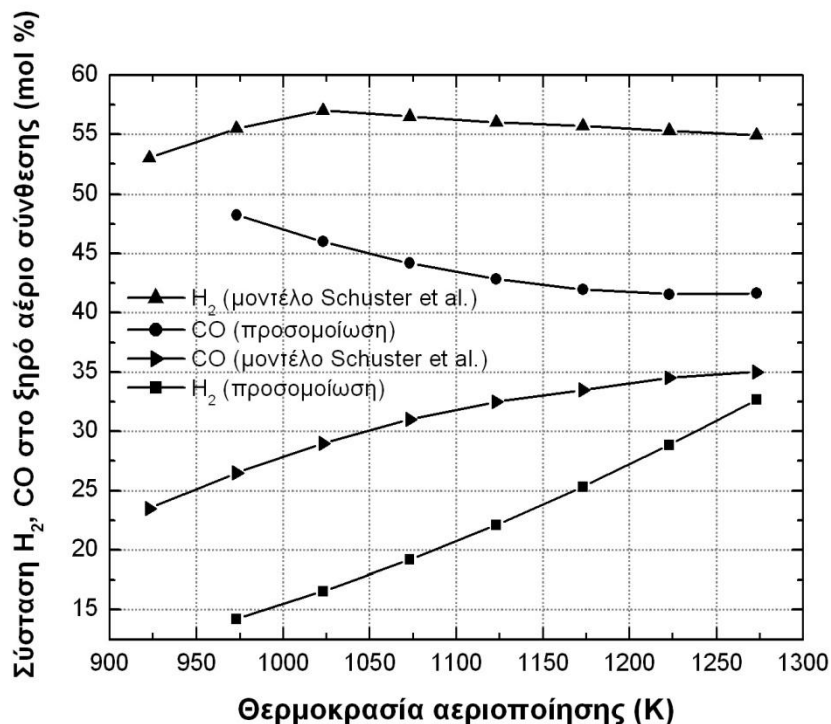
γίνονται με τη χρήση των σταθερών ισορροπίας των παραπάνω αντιδράσεων σε θερμοκρασία 800°C.

Τα δεδομένα του μοντέλου των Schuster et al., όπως οι θερμοκρασίες λειτουργίας του αεριοποιητή, ο λόγος υδρατμού προς βιομάζα, η τελική και προσεγγιστική ανάλυση της τροφοδοσίας οξιάς χρησιμοποιούνται ως δεδομένα για την προσομοίωση της εργασίας αυτής, προκειμένου να συγκριθούν τα αποτελέσματα που προκύπτουν με τα αντίστοιχα που προκύπτουν από το μοντέλο των Schuster et al.

Το Σχήμα 27 παρουσιάζει τις συστάσεις σε ξηρή βάση για το υδρογόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα, που προκύπτουν από την προσομοίωση της εργασίας αυτής και από το μοντέλο των Schuster et al. σε θερμοκρασίες αεριοποίησης από 923 K έως 1.273 K. Η περιεκτικότητα του υδρογόνου στο μοντέλο των Schuster et al. αυξάνει από 53% στους 923 K σε 57% στους 1.023 K και στη συνέχεια ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας έως το 55% στους 1.273 K. Η συμπεριφορά αυτή προκύπτει λόγω της θερμοδυναμικής της χημικής ισορροπίας όπως παράλληλα δείχνει και η προσομοίωση της αεριοποίησης άνθρακα με υδρατμό σε κατάσταση χημικής ισορροπίας, τα αποτελέσματα της οποίας φαίνονται στο Σχήμα 3. Η σύσταση του μονοξειδίου του άνθρακα στο μοντέλο των Schuster et al. αυξάνει από το 23% έως το 35% και η συμπεριφορά αυτή επίσης προκύπτει λόγω της θερμοδυναμικής της χημικής ισορροπίας.

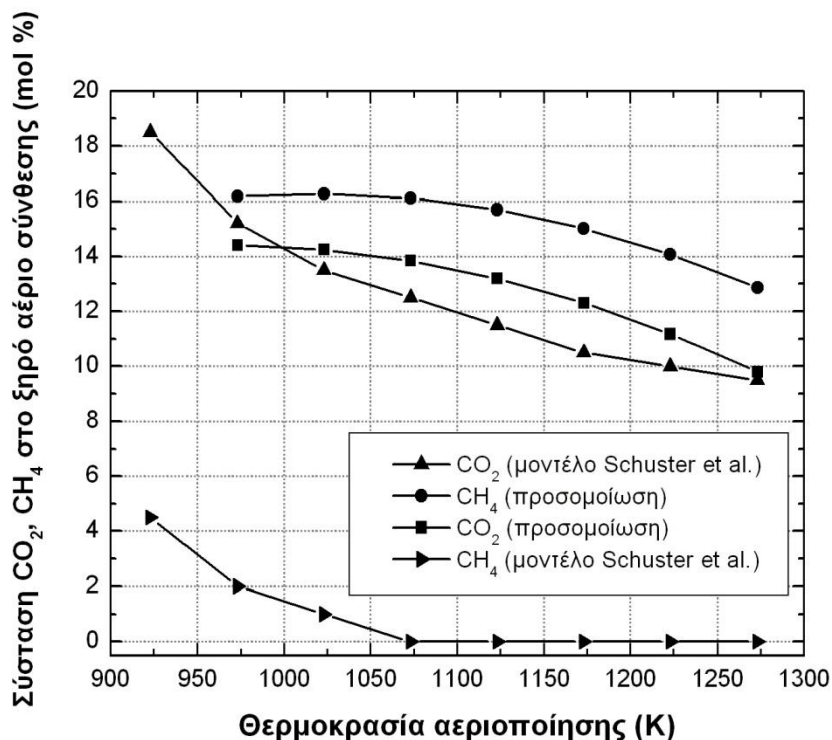
Οι περιεκτικότητες υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα που προκύπτουν από την προσομοίωση της αεριοποίησης της βιομάζας υβριδίου λεύκας υπολογίζονται με τη βοήθεια εμπειρικών σχέσεων για διεργασίες οι οποίες δεν βρίσκονται σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο παρουσιάζονται οι διαφορές αυτές στις συστάσεις μεταξύ της προσομοίωσης και του μοντέλου των Schuster et al.

Αξίζει όμως να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα των μοντέλων των Shen et al. και των Schuster et al. συμφωνούν με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης αεριοποίησης άνθρακα με υδρατμό, όπως αυτά παρουσιάζονται στο Σχήμα 3 της εργασίας αυτής, όταν το χημικώς αντιδρών σύστημα είναι σε κατάσταση χημικής ισορροπίας.



Σχήμα 27. Σύσταση υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα προσομοίωσης και μοντέλου Schuster et al.

Στο Σχήμα 28 παρουσιάζονται οι συστάσεις μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα σε ξηρή βάση σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης, που προκύπτουν από την προσομοίωση της εργασίας αυτής και από το μοντέλο των Schuster et al. Όπως και προηγουμένως, οι συστάσεις των συστατικών αυτών που προβλέπονται από το μοντέλο των Schuster et al. εμφανίζουν συμπεριφορά χημικού συστήματος σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Η ομοιότητα των κατανομών του Σχήματος 28 με τις αντίστοιχες κατανομές του Σχήματος 3 είναι αξιοσημείωτη. Για παράδειγμα, στην προσομοίωση της αεριοποίησης σε κατάσταση χημικής ισορροπίας του Σχήματος 3 και στο μοντέλο των Schuster et al. εμφανίζεται μηδενισμός της περιεκτικότητας του μεθανίου στο αέριο σύνθεσης στους 1.070 K περίπου. Η σύσταση του αερίου σύνθεσης σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα στην προσομοίωση της αεριοποίησης βιομάζας υβριδίου λεύκας της εργασίας αυτής δεν αντιστοιχεί σε κατάσταση χημικής ισορροπίας, αλλά προκύπτει από εμπειρικές σχέσεις μέσω παλινδρόμησης πειραματικών δεδομένων [51].



Σχήμα 28. Σύσταση μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα προσομοίωσης και μοντέλου Schuster et al.

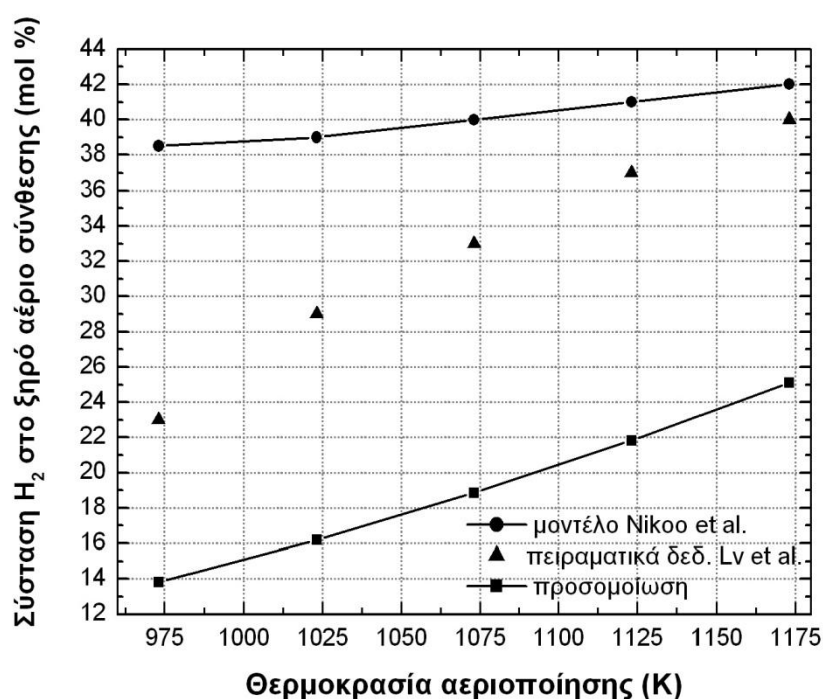
Στην εργασία των Nikoo et al. [60] προσομοιώνεται μια διεργασία άμεσης αεριοποίησης βιομάζας σ' έναν αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης με τη χρήση λογισμικού Aspen Plus και κώδικα Fortran. Η διεργασία της άμεσης αεριοποίησης πριονιδίων πεύκου, ενός επίσης δασικού προϊόντος, προσομοιώνεται σ' έναν αντιδραστήρα αεριοποίησης ατμοσφαιρικής πίεσης, χρησιμοποιώντας ένα μοντέλο ρευστομηχανικής και ένα μοντέλο κινητικής των χημικών αντιδράσεων. Το μοντέλο ρευστομηχανικής χρησιμοποιείται για να περιγράψει τα ρευστομηχανικά χαρακτηριστικά της ρευστοποιημένης κλίνης, ενώ το μοντέλο της κινητικής των ετερογενών χημικών αντιδράσεων χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των προϊόντων της αεριοποίησης-καύσης του κωκ. Τα δε προϊόντα των ομογενών χημικών αντιδράσεων υπολογίζονται σε συνθήκες χημικής ισορροπίας. Τα πειραματικά δεδομένα των Lv et al. [26] αφορούν διεργασία άμεσης αεριοποίησης πριονιδίων πεύκου σ' έναν αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης εργαστηριακής κλίμακας.

Το Σχήμα 29 παρουσιάζει την περιεκτικότητα του υδρογόνου του αερίου σύνθεσης στο μοντέλο των Nikoo et al., στα πειραματικά δεδομένα άμεσης αεριοποίησης των Lv et al. και στο μαθηματικό μοντέλο αυτής της εργασίας. Ας σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα των Nikoo et al. έχουν αναχθεί σε ξηρή βάση χωρίς άζωτο.

Τα αποτελέσματα των Nikoo et al. ομοιάζουν με τα αποτελέσματα της έμμεσης αεριοποίησης των Shen et al. και των Schuster et al. ή της προσομοίωσης της

αεριοποίησης άνθρακα με υδρατμό αυτής της εργασίας και τα οποία φαίνονται στο Σχήμα 3.

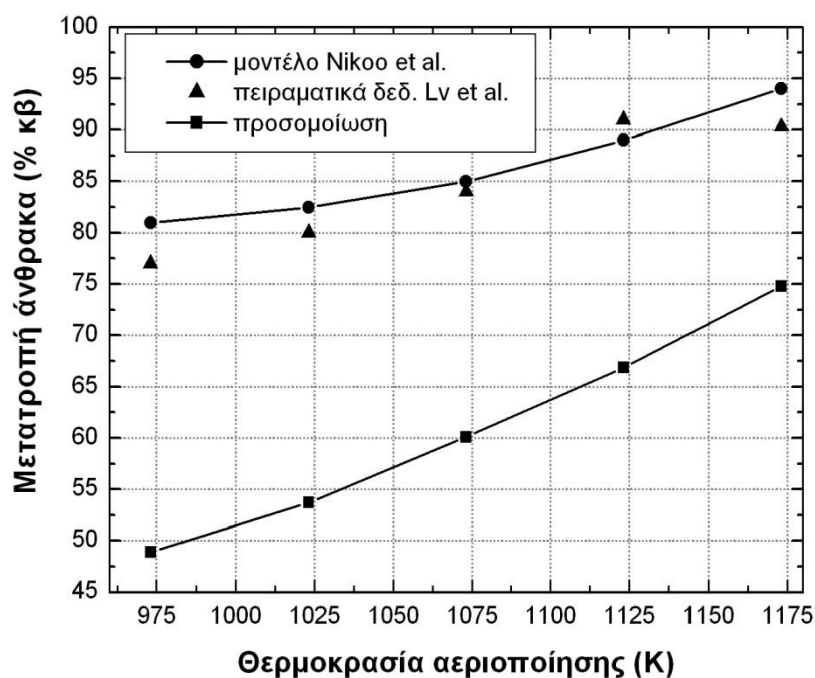
Είναι προφανές ότι οι ρυθμοί των χημικών αντιδράσεων της αεριοποίησης σ' αυτά τα μαθηματικά μοντέλα ελέγχονται από τη χημική ισορροπία, ενώ οι ρυθμοί των αντιδράσεων στα πειραματικά δεδομένα των Lv et al. όπως και στις εμπειρικές σχέσεις που χρησιμοποιούνται σ' αυτήν την προσομοίωση ελέγχονται από μηχανισμούς μεταφοράς (αντιστάσεις) μάζας ή και θερμότητας. Οι τελευταίοι περιορισμοί μεταφοράς μάζας ή και θερμότητας μάλλον ατονούν καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία αεριοποίησης στα πειράματα των Lv et al. Περαιτέρω έρευνα θα διαλευκάνει την εξάρτηση των πραγματικών ρυθμών αντιδράσεων αεριοποίησης των στερεών σωματιδίων βιομάζας με τη θερμοκρασία αεριοποίησης.



Σχήμα 29. Σύσταση υδρογόνου αερίου σύνθεσης προσομοίωσης, μοντέλου Nikoo et al. και πειραματικών δεδομένων Lv et al.

Το Σχήμα 30 παρουσιάζει τη μετατροπή άνθρακα της βιομάζας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης στο μοντέλο των Nikoo et al., των πειραματικών δεδομένων των Lv et al. και της προσομοίωσης αεριοποίησης αυτής της εργασίας χρησιμοποιώντας εμπειρικές σχέσεις. Η άμεση αεριοποίηση προβλέπει μεγαλύτερη μετατροπή του άνθρακα της βιομάζας, παρόλο που η διαφορά πρόβλεψης της έμμεσης αεριοποίησης μικραίνει σε υψηλότερες θερμοκρασίες αεριοποίησης. Η υψηλή μετατροπή άνθρακα στο μοντέλο άμεσης αεριοποίησης των Nikoo et al. οφείλεται πιθανότατα στο μικρό μέγεθος των σωματιδίων (σκόνης) της χρησιμοποιούμενης βιομάζας πεύκου: 0,25–0,75 mm.

Οι εμπειρικές σχέσεις που χρησιμοποιούνται σ' αυτήν την εργασία προκύπτουν από παλινδρόμηση πειραματικών δεδομένων σωματιδίων βιομάζας υβριδίου λεύκας μεγέθους μικρότερου από 2 ίντσες [9].

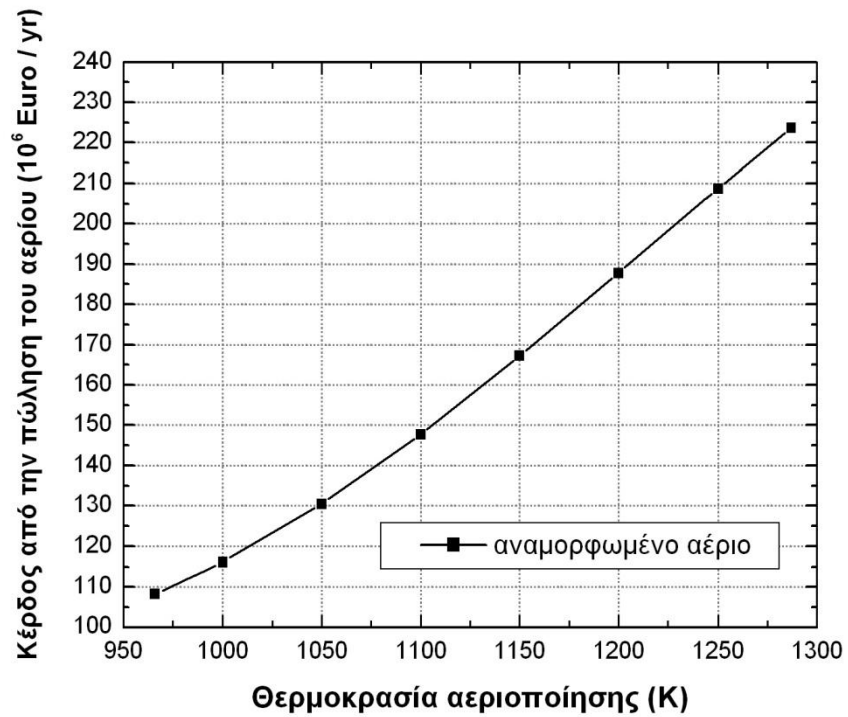


Σχήμα 30. Μετατροπή άνθρακα βιομάζας προσομοίωσης, μοντέλου Νικόου et al. και πειραματικών δεδομένων Lv et al.

8.8 Αξία αερίου – κόστος τροφοδοσίας βιομάζας

Η αξία του αερίου σύνθεσης είναι $381,6 \text{ € t}^{-1}$. Η τιμή αυτή βρέθηκε από επικοινωνία με βιοτεχνία κατά την περίοδο συνεργασίας της με το Ε.Μ.Π (2005). Το κόστος της τροφοδοσίας υβριδίου λεύκας είναι $29,1 \text{ € ξηρό t}^{-1}$ για το 2012, σύμφωνα με την εργασία NREL [9]. Κέρδος από το κωκ που παράγεται κατά την αεριοποίηση δεν μπορεί να προκύψει αφού καίγεται στο σύνολό του στη μονάδα καύσης. Το αέριο του οποίου η αξία υπολογίζεται περιέχει υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο και προκύπτει από τη διεργασία καταλυτικής αναμόρφωσης του παραγόμενου αερίου κατά την αεριοποίηση. Στο Σχήμα 31 φαίνεται το κέρδος που προκύπτει από την πώληση του αναμορφωμένου αερίου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης, εάν από την αξία του αφαιρεθεί το κόστος για την αγορά της βιομάζας της τροφοδοσίας. Το κέρδος που προκύπτει από το αναμορφωμένο αέριο σύνθεσης υπολογίζεται σε εκατομμύρια ευρώ ανά χρόνο. Ο χρόνος λειτουργίας της εγκατάστασης καθορίζεται στις 8.000 hr yr^{-1} . Το κέρδος από την πώληση του αναμορφωμένου αερίου αυξάνει από $108 \cdot 10^6 \text{ € yr}^{-1}$ για θερμοκρασία αεριοποίησης 966 K σε $224 \cdot 10^6 \text{ € yr}^{-1}$ για θερμοκρασία αεριοποίησης 1.287 K. Σε θερμοκρασία αεριοποίησης 1.110 K περίπου, όπου το απαιτούμενο θερμικό

φορτίο του αεριοποιητή ισοσκελίζεται από το προσφερόμενο θερμικό φορτίο της μονάδας καύσης, το κέρδος που προκύπτει από το αναμορφωμένο αέριο είναι $152 \cdot 10^6 \text{ € yr}^{-1}$.



Σχήμα 31. Κέρδος από την πώληση του αναμορφωμένου αερίου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης

9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σε θερμοκρασία αεριοποίησης 1.110 K περίπου και για θερμοκρασία λειτουργίας της μονάδας καύσης του κωκ στους 1.268 K, η απαίτηση θερμικού φορτίου του αεριοποιητή είναι ίση με το προσφερόμενο θερμικό φορτίο από τη μονάδα καύσης. Το σημείο αυτό αποτελεί ένα ενεργειακό βέλτιστο. Στο ενεργειακό βέλτιστο ο λόγος της μαζικής ροής της συνθετικής ολιβίνης προς τη μαζική ροή της ξηρής βιομάζας που εισέρχεται στον αεριοποιητή είναι περίπου 11. Στη θερμοκρασία των 1.110 K ο λόγος υδρογόνου προς μονοξείδιο του άνθρακα που προκύπτει κατά την αεριοποίηση και τη διεργασία καταλυτικής αναμόρφωσης είναι 0,5 και 1,22 αντίστοιχα.

Σε θερμοκρασία αεριοποίησης 1.020 K περίπου και για θερμοκρασία λειτουργίας της μονάδας καύσης στους 1.268 K και του αντιδραστήρα καταλυτικής αναμόρφωσης στους 1.163 K η αθροιστική απαίτηση σε θερμικό φορτίο του αεριοποιητή και του αντιδραστήρα καταλυτικής αναμόρφωσης καλύπτεται από το προσφερόμενο θερμικό φορτίο από τη μονάδα καύσης. Στη θερμοκρασία των 1.020 K ο λόγος υδρογόνου προς μονοξείδιο του άνθρακα που προκύπτει κατά την αεριοποίηση και τη διεργασία καταλυτικής αναμόρφωσης είναι 0,36 και 1,14 αντίστοιχα. Η αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης αυξάνει τις αποδόσεις υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα καθώς και το λόγο υδρογόνου προς μονοξείδιο του άνθρακα, όμως η μονάδα καύσης δεν μπορεί να καλύψει πλέον τα θερμικά φορτία του αεριοποιητή και του αντιδραστήρα αναμόρφωσης. Στην περίπτωση αύξησης της θερμοκρασίας αεριοποίησης, για την επίτευξη υψηλότερων αποδόσεων για το αέριο σύνθεσης, η ενέργεια που υπολείπεται για να καλυφθούν οι ενεργειακές απαιτήσεις του αεριοποιητή και του αντιδραστήρα αναμόρφωσης μπορεί να βρεθεί μέσω της καύσης ενός μέρους του παραγόμενου κατά την αεριοποίηση αερίου.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης αυξάνεται η κατ' όγκο σύσταση του υδρογόνου, από το 14% στο 34%, ενώ οι συστάσεις του διοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου μειώνονται από το 14,5% στο 9% και από το 16% στο 12,5% αντίστοιχα. Οι συμπεριφορές αυτές έρχονται σε συμφωνία με τις επιταγές της θερμοδυναμικής. Η σύσταση του μονοξειδίου του άνθρακα εμφανίζει μείωση από το 48% στο 42%. Η συμπεριφορά αυτή φαινομενικά δε συνάδει με τη θερμοδυναμική που απαιτεί αύξηση της σύστασης του μονοξειδίου του άνθρακα. Η απόδοση όμως του μονοξειδίου του άνθρακα εμφανίζει σημαντική αύξηση με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης, όπως επιβάλλει και η θερμοδυναμική. Η μείωση αυτή στη σύσταση του μονοξειδίου του άνθρακα δικαιολογείται λόγω της πολύ μεγαλύτερης αύξησης της σύστασης του υδρογόνου.

Τα ποσά στοιχειακού οξυγόνου και υδρογόνου στο παραγόμενο κατά την αεριοποίηση αέριο αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας από τα 26 kg στα 53 kg 100^{-1} kg $^{-1}$

maf βιομάζας και από τα 2,6 kg στα 7,1 kg 100^{-1} kg⁻¹ maf βιομάζας αντίστοιχα. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 1.180 K απαιτείται διάσπαση υδρατμού για την κάλυψη των απαιτήσεων σε στοιχειακό οξυγόνο του αερίου σύνθεσης, μιας και το στοιχειακό οξυγόνο της βιομάζας δεν αρκεί από μόνο του για να καλύψει τις απαιτήσεις αυτές. Η αντίστοιχη θερμοκρασία για το στοιχειακό υδρογόνο είναι στους 1.230 K. Διάσπαση υδρατμού συμβαίνει επίσης προκειμένου να καλυφθούν οι απαιτήσεις του κωκ σε στοιχειακό οξυγόνο. Για ποσοστά οξυγόνου της βιομάζας που παραμένει στο κωκ, 8%, 4% και 2% η διάσπαση του υδρατμού ξεκινά στους 1.150 K, 1.167 K και 1.176 K αντίστοιχα.

Η μετατροπή του άνθρακα της βιομάζας αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης από τα 47 kg στα 88 kg άνθρακα στο αέριο ανά 100 kg άνθρακα βιομάζας. Η απόδοση του κωκ μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης από τα 47,5 kg στα 8 kg κωκ 100^{-1} kg⁻¹ ξηρής βιομάζας. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης, αυξάνονται οι ρυθμοί των αντιδράσεων καταπόνησης του άνθρακα, επομένως όλο και μεγαλύτερο ποσό στοιχειακού άνθρακα της βιομάζας περνά στο παραγόμενο αέριο, με αποτέλεσμα να μειώνεται το ποσό στοιχειακού άνθρακα που παραμένει στο στερεό υπόλειμμα της αεριοποίησης, κωκ.

Η απόδοση του παραγόμενου αερίου κατά την αεριοποίηση αυξάνεται από τα 54 kg στα 106 kg αερίου 100^{-1} kg⁻¹ maf βιομάζας με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης. Η απόδοση αυτή ξεπερνά τα 100 kg αερίου 100^{-1} kg⁻¹ maf βιομάζας λόγω της διάσπασης υδρατμού στις υψηλές θερμοκρασίες αεριοποίησης που παρέχει επιπλέον ποσότητες στοιχειακού οξυγόνου και υδρογόνου στο παραγόμενο αέριο.

Η απόδοση του μονοξειδίου του άνθρακα που προκύπτει κατά την αεριοποίηση αυξάνεται από 28 kg σε 64 kg 100^{-1} kg⁻¹ maf βιομάζας με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης, ενώ η απόδοση που προκύπτει κατά τη διεργασία αναμόρφωσης αυξάνεται από 46 kg σε 86 kg 100^{-1} kg⁻¹ maf βιομάζας. Η απόδοση του υδρογόνου που προκύπτει κατά την αεριοποίηση αυξάνεται από 0,6 kg σε 3,75 kg 100^{-1} kg⁻¹ maf βιομάζας, ενώ η απόδοση που προκύπτει κατά τη διεργασία αναμόρφωσης αυξάνεται από 3,6 kg σε 8 kg 100^{-1} kg⁻¹ maf βιομάζας. Οι αυξήσεις στις αποδόσεις υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης συνάδουν με τις επιταγές της θερμοδυναμικής. Η απόδοση της πίσσας που προκύπτει κατά την αεριοποίηση μειώνεται από 1,5 kg σε 0,65 kg 100^{-1} kg⁻¹ maf βιομάζας, ενώ η απόδοση της πίσσας που προκύπτει κατά τη διεργασία της καταλυτικής αναμόρφωσης μειώνεται από 0,0015 kg σε 0,0007 kg 100^{-1} kg⁻¹ maf βιομάζας. Παρατηρείται μια μείωση της τάξης του 10^3 στην απόδοση της πίσσας κατά τη διεργασία της καταλυτικής αναμόρφωσης σε σχέση με την απόδοση της πίσσας που προκύπτει κατά την αεριοποίηση.

Ο λόγος $H_2:CO$ του αερίου σύνθεσης που προκύπτει από τη διεργασία αεριοποίησης αυξάνεται από 0,3 σε 0,8 με την αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης, ενώ ο λόγος που προκύπτει κατά τη διεργασία καταλυτικής αναμόρφωσης αυξάνει από 1,1 σε 1,3. Το παραγόμενο αέριο σύνθεσης από τη διεργασία αεριοποίησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή συνθετικών καυσίμων, όπως βενζίνης και ντίζελ μέσω της διεργασίας Fischer-Tropsch, ενώ το αναμορφωμένο αέριο σύνθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή μίγματος αλκοολών.

Η προσομοίωση αεριοποίησης άλλων τύπων βιομάζας δίνει ενδεικτικά αποτελέσματα και είναι δυνατή εφόσον η στοιχειακή ανάλυση της βιομάζας είναι συγκρίσιμη αυτής του υβριδίου λεύκας, για παράδειγμα, ζαχαροκάλαμου ή ενεργειακού φυτού. Αντίθετα, αν η περιεκτικότητα του άνθρακα και του υδρογόνου της βιομάζας είναι αρκετά χαμηλή, η προσομοίωση «καταρρέει» καθώς δεν «κλείνουν» τα ισοζύγια μάζας άνθρακα και υδρογόνου. Τότε, η απαίτηση σ' αυτά τα στοιχεία του αερίου σύνθεσης είναι μεγαλύτερη από την προσφερόμενη ποσότητα άνθρακα και υδρογόνου της βιομάζας, όπως συμβαίνει για παράδειγμα με τα αποξηραμένα αστικά λύματα υπονόμων. Κατάλληλες εμπειρικές σχέσεις μπορούν να προκύψουν μετά από πειραματική έρευνα μ' αυτού του είδους βιομάζα.

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης κρίνονται ικανοποιητικά συγκρινόμενα με τα πειραματικά αποτελέσματα πιλοτικών ή και βιομηχανικών μονάδων έμμεσης αεριοποίησης, οι οποίες τροφοδοτούνται με παρόμοιες ξυλώδεις τροφοδοσίες σωματιδίων βιομάζας της ίδιας γεωμετρίας (τσιπς) και ίδιου περίπου μεγέθους.

Τα αποτελέσματα του μαθηματικού μοντέλου αυτής της εργασίας δεν συμφωνούν με τα αποτελέσματα άλλων μαθηματικών μοντέλων από τη βιβλιογραφία. Τα βιβλιογραφικά μοντέλα χρησιμοποιούν ένα σύστημα χημικών αντιδράσεων που βρίσκεται σε κατάσταση χημικής ισορροπίας, κατά συνέπεια αγνοούν τυχόν περιορισμούς (αντιστάσεις) στη μεταφορά μάζας και θερμότητας και δίνουν τις συγκεντρώσεις των σωμάτων σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Αντίθετα, οι εμπειρικές σχέσεις που χρησιμοποιούνται σ' αυτή την εργασία έχουν λάβει υπόψη εκ' κατασκευής τέτοιους περιορισμούς κατά την εξαγωγή τους. Παρόλα αυτά η σημαντικότητα αυτών των αντιστάσεων στη μεταφορά μάζας και θερμότητας, δεν έχει κωδικοποιηθεί, είναι δύσκολο να ποσοτικοποιηθεί εκ των υστέρων και να ανιχνευθεί προς τα πίσω η σημαντικότητά τους.

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης αυτής της εργασίας με τα αποτελέσματα μαθηματικού μοντέλου προσομοίωσης άμεσης αεριοποίησης ευνοούν το δεύτερο καθόσον χρησιμοποιεί κινητικό μοντέλο χημικής ισορροπίας για τις ομογενείς αντιδράσεις της αέριας φάσης, ενώ παράλληλα χρησιμοποιεί πάρα πολύ μικρό μέγεθος σωματιδίων (<1 mm) βιομάζας πεύκου.

Το κέρδος που προκύπτει από την πώληση του αναμορφωμένου αερίου αυξάνει από $108 \cdot 10^6 \text{ € yr}^{-1}$ για θερμοκρασία αεριοποίησης 966 K σε $224 \cdot 10^6 \text{ € yr}^{-1}$, για θερμοκρασία αεριοποίησης 1.287 K, εάν από την αξία του αφαιρεθεί το κόστος για την αγορά της βιομάζας της τροφοδοσίας. Στη θερμοκρασία που καλύπτονται οι απαιτήσεις του αεριοποιητή από τη μονάδα καύσης το κέρδος είναι $152 \cdot 10^6 \text{ € yr}^{-1}$ περίπου.

10. ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

Σύγκριση της τεχνολογίας της έμμεσης αεριοποίησης με την άμεση αεριοποίηση σε σχέση με την απόδοση και την ποιότητα του αερίου σύνθεσης για τον ίδιο τύπο τροφοδοσίας βιομάζας.

Τεχνικοοικονομική ανάλυση της διεργασίας έμμεσης αεριοποίησης που παρουσιάζεται στην εργασία αυτή και σύγκρισή της με αντίστοιχη ανάλυση διεργασίας άμεσης αεριοποίησης για την ίδια τροφοδοσία.

Υπάρχει έλλειψη στη βιβλιογραφία εμπειρικών σχέσεων που να καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα τύπων βιομάζας. Οι εμπειρικές σχέσεις που χρησιμοποιούνται στην εργασία αυτή για την επίλυση των ισοζυγίων μάζας κατά την αεριοποίηση, αφορούν τροφοδοσίες βιομάζας δασικής προέλευσης. Πειραματική έρευνα στην έμμεση και άμεση αεριοποίηση διαφορετικών τύπων βιομάζας και κατασκευή εμπειρικών σχέσεων για την προσομοίωση και τον υπολογισμό των αποδόσεων των συστατικών του παραγόμενου αερίου σύνθεσης θα δώσει μια ακριβέστερη απεικόνιση του βεληνεκούς και της ευελιξίας μιας μονάδας αεριοποίησης βιομάζας ή και λιθάνθρακα.

Στην εργασία αυτή οι εμπειρικές σχέσεις απόδοσης και σύστασης του αερίου σύνθεσης είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας αεριοποίησης και όχι άλλων παραμέτρων της διεργασίας. Διεξαγωγή περαιτέρω πειραματικής έρευνας θα δώσει ανάλογες εμπειρικές σχέσεις σαν συνάρτηση και άλλων παραμέτρων της αεριοποίησης όπως της πίεσης, του λόγου μαζικής ροής υδρατμού προς βιομάζα, της επιφανειακής ταχύτητας ή του χρόνου χώρου του αντιδραστήρα αεριοποίησης, του μεγέθους των σωματιδίων της βιομάζας και του λόγου ισοδυναμίας στην περίπτωση της άμεσης αεριοποίησης.

Επειδή βασικό πρόβλημα στην αεριοποίηση της βιομάζας είναι ο σχηματισμός πίσσας αφενός και η διόρθωση του λόγου υδρογόνου προς μονοξείδιο του άνθρακα αφετέρου, η πειραματική έρευνα της καταλυτικής αεριοποίησης, άμεσης ή έμμεσης, θα προσδιορίσει τους καταλύτες εκείνους που συνδυάζουν υψηλές αποδόσεις παραγόμενου αερίου σύνθεσης με υψηλές μετατροπές της πίσσας και με σχετικά χαμηλό κόστος. Η διεργασία της έμμεσης καταλυτικής αεριοποίησης με καταλύτη και ως μέσο μεταφοράς θερμότητας θα αποτελέσει ένα σημαντικό πεδίο έρευνας στο μέλλον.

Στην εργασία αυτή επιλύονται τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας για τις διάφορες μονάδες της διεργασίας, ενώ η επίλυση των ισοζυγίων ορμής απουσιάζει παντελώς απ' αυτήν την προσομοίωση. Επομένως δεν υπάρχει μια ρευστομηχανική προσέγγιση στη διεργασία και κατά συνέπεια μια ανάλυση των επιπτώσεων των ρευστομηχανικών

χαρακτηριστικών του τύπου του αντιδραστήρα στους τοπικούς ρυθμούς αντίδρασης και στη συνολική διεργασία αεριοποίησης. Σε μια μελλοντική προσομοίωση μπορεί να ενσωματωθεί στο λογισμικό Aspen ένα εξωτερικό μοντέλο αντιδραστήρα (USER2) στο οποίο να εντάσσονται και τα ρευστομηχανικά χαρακτηριστικά του αεριοποιητή. Έτσι η προσομοίωση μπορεί να αντικατοπτρίζει ακριβέστερα τη διεργασία αεριοποίησης. Σε μια τέτοια όμως προσομοίωση έμμεσης ή άμεσης αεριοποίησης, απαιτείται και η κινητική των χημικών αντιδράσεων που διεξάγονται για την επίλυση των «διαφορικών» ισοζυγίων μάζας και ενέργειας του αεριοποιητή αντί των «ολοκληρωτικών» εμπειρικών σχέσεων.

Στο λογισμικό Aspen, η βιομάζα δηλώνεται ως μη συμβατική ουσία, μιας και δεν υπάρχει τύπος βιομάζας στις βάσεις δεδομένων του. Προσθήκη στις βάσεις δεδομένων του Aspen διαφόρων τύπων βιομάζας, ώστε να είναι δυνατός ο χειρισμός της ως συμβατικής ουσίας.

Στην προσομοίωση αεριοποίησης υβριδίου λεύκας γίνεται η παραδοχή πως ποσοστό 4% κβ («κατώφλι») τουλάχιστον του οξυγόνου, 6,6% κβ του αζώτου και 8,3% κβ του θείου της βιομάζας παραμένουν στο κωκ. Τα ποσοστά αυτά επιλέγονται ίδια μ' αυτά που χρησιμοποιούνται χωρίς αιτιολόγηση και στην εργασία του NREL [9]. Επειδή η προσομοίωση δείχνει αυξημένη ευαισθησία σ' αυτές τις παραμέτρους αφενός και λόγω έλλειψης σχετικών βιβλιογραφικών δεδομένων αφετέρου, προτείνεται πειραματική έρευνα για τον προσδιορισμό των ποσοστών των στοιχείων αυτών που εξαιτίας της ανόργανης ή οργανικής τους φύσης, παραμένουν στο κωκ.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α – ΚΩΔΙΚΑΣ FORTRAN ΤΗΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

A.1 Κώδικας Fortran GASIFY του αεριοποιητή

```
REAL*8 ALFA(9), BETA(9), GAMMA(9)
REAL*8 XDRSYN,XCO,XCO2,XCH4,XC2H4,XC2H6,XH2,XC2H2,XC10H8
DATA ALFA / 0.140556144, 186.8436921, -30.09555962,
. -37.54379159, -69.31685549, 17.12438239,
. 34.15319507, -7.146389383, 0.05457662 /
DATA BETA / -0.000296932, -0.232865347, 0.092901579,
. 0.106275546, 0.138060805, -0.026070944,
. -0.078931991, 0.012392982, -3.55662E-05 /
DATA GAMMA / 1.79008E-07, 9.32861E-05, -4.83635E-05,
. -5.23811E-05, -6.43723E-05, 9.92736E-06,
. 6.13332E-05, -5.05764E-06, 0.0 /
```

```
REAL*8 TEMP
REAL*8 PRESS
REAL*8 HMOIST
REAL*8 FC
REAL*8 VM
REAL*8 ASH
REAL*8 ASHULT
REAL*8 CARBOI
REAL*8 HYDROI
REAL*8 HNITRI
REAL*8 CHLORI
REAL*8 SULIN
REAL*8 OXYIN
REAL*8 PC
REAL*8 SC
REAL*8 SO
REAL*8 BIOMAS
REAL*8 STEAMR
REAL*8 H2FL
REAL*8 COFL
REAL*8 CO2FL
REAL*8 CH4FL
REAL*8 C2H6FL
REAL*8 C2H4FL
REAL*8 C2H2FL
REAL*8 C6H6FL
REAL*8 C10H8F
REAL*8 H2SFL
REAL*8 HNH3FL
REAL*8 HCLFL
REAL*8 BIOMOI
REAL*8 FOLIOU
REAL*8 CHAR
REAL*8 NCWOOD
REAL*8 FOLIVI
REAL*8 WMOIST
REAL*8 FCA
REAL*8 VMA
REAL*8 ASHP
REAL*8 ASHC
REAL*8 CARBOC
```

```

REAL*8 HYDROC
REAL*8 HNITRC
REAL*8 CHLOC
REAL*8 SULFUC
REAL*8 OXYC
REAL*8 PYRA
REAL*8 SULFA
REAL*8 ORGA
REAL*8 WMH2
REAL*8 WMO2
REAL*8 WMN2
REAL*8 WMCO
REAL*8 WMCO2
REAL*8 WMCH4
REAL*8 WMC2H2
REAL*8 WMC2H4
REAL*8 WMC2H6
REAL*8 WMC6H6
REAL*8 WC10H8
REAL*8 WMC
REAL*8 WMNH3
REAL*8 WMH2S
REAL*8 WMCL2
REAL*8 WMHCL
REAL*8 WMH2O

```

C

C BEGIN EXECUTABLE CODE

C

NUNIT = 92

OPEN (NUNIT, FILE='ALE.TXT', STATUS = 'OLD')

C

11 FORMAT(1X, A55, F12.4, A20)

12 FORMAT(1X, A45, F12.4, A9)

C

WRITE(NUNIT,11) ' '

WRITE(NUNIT,11) '----- BIOMASS GASIFIER RESULTS -----'

WRITE(NUNIT,11) '-----'

WRITE(NUNIT,11) '--- GASIFIER OPERATING PARAMETERS ---'

WRITE(NUNIT,11) 'GASIFIER TEMPERATURE = ', TEMP, ' K'

WRITE(NUNIT,11) 'GASIFIER PRESSURE = ', PRESS, ' PA'

WRITE(NUNIT,11) '-----'

WRITE(NUNIT,11) '----- BIOMASS COMPOSITION -----'

WRITE(NUNIT,11) ' '

WRITE(NUNIT,11) '--- ULTIMATE ANALYSIS ---'

WRITE(NUNIT,11) ' '

WRITE(NUNIT,11) 'BIOMASS ASH CONTENT = ',

. ASHULT, '% WT'

WRITE(NUNIT,11) 'BIOMASS CARBON CONTENT = ',

. CARBOI, '% WT'

WRITE(NUNIT,11) 'BIOMASS HYDROGEN CONTENT = ',

. HYDROI, '% WT'

WRITE(NUNIT,11) 'BIOMASS NITROGEN CONTENT = ',

. HNITRI, '% WT'

WRITE(NUNIT,11) 'BIOMASS SULFUR CONTENT = ',

. SULIN, '% WT'

WRITE(NUNIT,11) 'BIOMASS CHLORINE CONTENT = ',

. CHLORI, '% WT'

WRITE(NUNIT,11) 'BIOMASS OXYGEN CONTENT = ',

```

.         OXYIN, '% WT'
WRITE(NUNIT,11) 'ULTIMATE ANALYSIS ELEMENTS SUM = ',ASH +
.CARBOI + HYDROI + HNITRI + SULIN + CHLORI + OXYIN

WRITE(NUNIT,11) ''
WRITE(NUNIT,11) '--- PROXIMATE ANALYSIS --- '
WRITE(NUNIT,11) ''
WRITE(NUNIT,11) 'BIOMASS MOISTURE CONTENT = ',
.         HMOIST, '% WT'
WRITE(NUNIT,11) 'BIOMASS FIXED CARBON CONTENT = ',
.         FC, '% WT'
WRITE(NUNIT,11) 'BIOMASS VOLATILE MATTER CONTENT = ',
.         VM, '% WT'
WRITE(NUNIT,11) 'BIOMASS ASH CONTENT = ',
.         ASH, '% WT'
WRITE(NUNIT,11) 'PROXIMATE ANALYSIS ELEMENTS SUM = ',
.         FC + VM + ASH

WRITE(NUNIT,11) ''
WRITE(NUNIT,11) '--- SULFUR ANALYSIS --- '
WRITE(NUNIT,11) ''
WRITE(NUNIT,11) 'SULFUR ANALYSIS PYRITIC CONTENT = ',
.         PC, '% '
WRITE(NUNIT,11) 'SULFUR ANALYSIS SULFATE CONTENT = ',
.         SC, '% '
WRITE(NUNIT,11) 'SULFUR ANALYSIS ORGANIC CONTENT = ',
.         SO, '% '
WRITE(NUNIT,11) 'SULFUR ANALYSIS ELEMENTS SUM = ',PC +
.         SC + SO

WRITE(NUNIT,11) '----- '
C MAFWOOD IS WITHOUT ASH AND WATER

BONEDRYWOOD = BIOMAS * ( 1. - HMOIST / 100. )
HMAFWOOD = BONEDRYWOOD * ( 1. - ASH / 100. )

C BIOMOI = MOISTURE IN BIOMASS
BIOMOI = BIOMAS * HMOIST / 100.

WRITE(NUNIT,11) ''
WRITE(NUNIT,11) 'BIOMASS FEED FLOW RATE = ', BIOMAS ,
.         ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) 'MOISTURE IN BIOMASS = ', BIOMOI, ' KG/S'
ASHFL = BONEDRYWOOD * ASH / 100.

C
STEAMF = 0.4
STEAMR = STEAMF * BONEDRYWOOD
WRITE(NUNIT,11)'STEAM TO BONE DRY FEED RATIO = '
.         , STEAMF, ' KG/KG'
WRITE(NUNIT,11)'STEAM FEED RATE = '
.         , STEAMR, ' KG/S'

C
C OLIVIF = 11.
FOLIVI = 0.* OLIVIF * BONEDRYWOOD

C
WRITE(NUNIT,11)'OLIVINE TO BONE DRY FEED RATIO = '
.         , OLIVIF, ' KG/KG'
WRITE(NUNIT,11)'OLIVINE FEED RATE = '
.         , FOLIVI, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11)'TOTAL FEED RATE = '

```

```

.          , BIOMAS + STEAMR + FOLIVI , ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ''
C
XDRSYN = ALFA(1) + BETA(1) * TEMP + GAMMA(1) * TEMP ** 2.
C
GASFL = XDRSYN * HMAFWOOD
C
WRITE(NUNIT,11) 'PRODUCED DRY SYNGAS : ',
. XDRSYN, ' KMOL/KG'
C
WRITE(NUNIT,11) 'DRY SYNGAS FLOW RATE = '
. , GASFL, ' KMOLE/S'
C
XCO = (ALFA(2) + BETA(2) * TEMP + GAMMA(2) * TEMP ** 2.)/100.
XCO2 = (ALFA(3) + BETA(3) * TEMP + GAMMA(3) * TEMP ** 2.)/100.
XCH4 = (ALFA(4) + BETA(4) * TEMP + GAMMA(4) * TEMP ** 2.)/100.
XC2H4 = (ALFA(5) + BETA(5) * TEMP + GAMMA(5) * TEMP ** 2.)/100.
XC2H6 = (ALFA(6) + BETA(6) * TEMP + GAMMA(6) * TEMP ** 2.)/100.
XH2 = (ALFA(7) + BETA(7) * TEMP + GAMMA(7) * TEMP ** 2.)/100.
XC2H2 = (ALFA(8) + BETA(8) * TEMP + GAMMA(8) * TEMP ** 2.)/100.
XC10H8 = ALFA(9) + BETA(9) * TEMP + GAMMA(9) * TEMP ** 2.
C
WRITE(NUNIT,11) ''
WRITE(NUNIT,11) ' COMPONENT MOLAR FRACTIONS IN DRY SYNGAS '
WRITE(NUNIT,12) ' H2 = ', XH2
WRITE(NUNIT,12) ' CO = ', XCO
WRITE(NUNIT,12) ' CO2 = ', XCO2
WRITE(NUNIT,12) ' CH4 = ', XCH4
WRITE(NUNIT,12) ' C2H6 = ', XC2H6
WRITE(NUNIT,12) ' C2H4 = ', XC2H4
WRITE(NUNIT,12) ' C2H2 = ', XC2H2
C WRITE(NUNIT,12) ' C10H8 = ', XC10H8
C
WRITE(NUNIT,11) ' MASS FRACTION SUM = ',
. XCO+XCO2+XCH4+XC2H4+XC2H6+XH2+XC2H2
C
WRITE(NUNIT,11) ''
C
H2FL = XH2 * GASFL
COFL = XCO * GASFL
CO2FL = XCO2 * GASFL
CH4FL = XCH4 * GASFL
C2H4FL = XC2H4 * GASFL
C2H6FL = XC2H6 * GASFL
C2H2FL = XC2H2 * GASFL
C10H8F = XC10H8 * BONEDRYWOOD / WC10H8
C6H6FL = 0.25 * C10H8F * WC10H8 / WMC6H6
C10H8F = ( C10H8F * WC10H8 - C6H6FL * WMC6H6 )
. / WC10H8
C
WRITE(NUNIT,11) ' ----- '
WRITE(NUNIT,11) ' ---- SULFUR MASS BALANCE ----'
C
WMS = WMH2S - WMH2
C
SULFURIN = BONEDRYWOOD * SULIN / 100. / WMS
WRITE(NUNIT,11) ' S CONTENT IN BIOMASS = ', SULIN, ' % WT'
WRITE(NUNIT,11) ' S INLET FLOW RATE = ', SULFURIN * WMS , ' KG/S'
C

```



```

H2SFL = SULFURIN * ( 1. - 8.3/100.)
SUOUT = SULFURIN - H2SFL
C
H2FL = H2FL - H2SFL
C
WRITE (NUNIT,11) ' H2S IN SYN GAS = ',
H2SFL * WMH2S, ' KG/S'
WRITE (NUNIT,11) ' SULFUR CHAR FLOW RATE = ',
SUOUT * WMS, ' KG/S'
C
WRITE(NUNIT,11) ' '
WRITE(NUNIT,11) ' ---- NITROGEN MASS BALANCE ----'
C
WMN = WMN2 / 2.
HNITROGENIN = BONEDRYWOOD * HNITRI / 100. / WMN
WRITE(NUNIT,11) ' N CONTENT IN BIOMASS = ', HNITRI, '% WT'
C
WRITE(NUNIT,11) ' N INLET FLOW RATE = ',
HNITROGENIN * WMN, ' KG/S'
C
HNIOUT = 6.6 / 100. * HNITROGENIN
H3FL = HNITROGENIN - HNIOUT
C
H2FL = H2FL - 3. / 2. * H3FL
C
WRITE (NUNIT,11) ' NH3 IN SYNGAS = ',
H3FL * WMNH3,
' KG/S'
WRITE (NUNIT,11) ' N CHAR FLOW RATE = ',
HNIOUT * WMN, ' KG/S'
C
WRITE(NUNIT,11) ' '
WRITE(NUNIT,11) ' ---- CLORINE MASS BALANCE ----'
C
WMCL = WMCL2 / 2.
CHLORINEIN = BONEDRYWOOD * CHLORI / 100. / WMCL
C
WRITE(NUNIT,11) ' CHLORINE CONTENT IN BIOMASS = ', CHLORI, '% WT'
WRITE(NUNIT,11) ' CHLORINE INLET FLOW RATE = ',
CHLORINEIN * WMCL, ' KG/S'
C
CHLORINEOUT = 10. / 100. * CHLORINEIN
HCLFL = CHLORINEIN - CHLORINEOUT
C
H2FL = H2FL - HCLFL / 2.
C
WRITE (NUNIT,11) ' HCL IN SYNGAS = ', HCLFL * WMHCL,
' KG/S'
WRITE (NUNIT,11) ' CHLORINE CHAR FLOW RATE = ',
CHLORINEOUT * WMCL, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' -----'
WRITE(NUNIT,11) ' '
C
WRITE(NUNIT,11) ' ---- CARBON MASS BALANCE ----'
C
CARBONIN = BONEDRYWOOD * CARBOI / 100. / WMC
C
WRITE(NUNIT,11) ' CARBON CONTENT IN BIOMASS = ', CARBOI, '% WT'
WRITE(NUNIT,11) ' C INLET FLOW RATE = ', CARBONIN * WMC
, ' KG/S'

```

```

C
  CARBON_CHAR = CARBONIN - CH4FL - 2. * C2H4FL - 2. * C2H6FL
.    - 2. * C2H2FL
.    - COFL - CO2FL - 10. * C10H8F - 6. * C6H6FL
C
  WRITE(NUNIT,11) ' C IN SYNGAS = ',
.    (CARBONIN - CARBON_CHAR) * WMC
.    , ' KG/S'
  WRITE(NUNIT,11) ' CARBON CHAR FLOW RATE = ', CARBON_CHAR *
.    WMC, ' KG/S'
C
C-----
C
  WRITE (NUNIT,11) ' '
  WRITE (NUNIT,11) ' ---- OXYGEN MASS BALANCE -----'
C
  WRITE(NUNIT,11) ' O CONTENT IN BIOMASS = ', OXYIN, ' % WT'
C
  WMO = WMO2 / 2.
  OXYGENIN = BONEDRYWOOD * OXYIN / 100. / WMO
C
  WRITE(NUNIT,11) ' O INLET FLOW RATE = ',
.    OXYGENIN * WMO, ' KG/S'
C
  OXY_SYNGAS = ( COFL / 2. + CO2FL ) * WMO2
C
  WRITE (NUNIT,11) ' O IN SYNGAS = ', OXY_SYNGAS, ' KG/S'
C
  OXY_RESIDUAL = OXYGENIN - 2. * OXY_SYNGAS / WMO2
C
  OXY_RATIO = OXY_RESIDUAL / OXYGENIN * 100.
  WRITE(NUNIT,11) ' O RESIDUAL = ', OXY_RATIO, '%'
C
C=====
C
  OXY_LIMIT = 4.0
C=====
C
  WRITE (NUNIT, 11) ' BIOMASS O LIMIT (OXY_LIMIT) IN CHAR = ',
.    OXY_LIMIT, '%'
C
  IF ( OXY_RATIO . GE. OXY_LIMIT ) THEN
    WRITE (NUNIT, 11) ' OXYGEN CHAR CONTENT OK'
    OXYOUT = OXY_RESIDUAL
    WATER_DEC = 0.0
    HYDROGEN_EXTRA = 0.0
C
  WRITE (NUNIT,11) ' O CHAR FLOW RATE = ',
.  OXYOUT * WMO, ' KG/S'
C
  ELSE
    WRITE (NUNIT, 11) ' OXYGEN MODIFICATION SCHEME '
C
    OXYOUT = OXY_LIMIT * OXYGENIN / 100.
    OXYGEN_DEF = ( OXY_LIMIT / 100. - 1. ) * OXYGENIN +
.    2. * OXY_SYNGAS / WMO2
C
    WRITE (NUNIT, 11) ' OXYGEN DEFICIT = ',
.    OXYGEN_DEF * WMO, ' KG/S'
C
  WRITE (NUNIT,11) ' O CHAR FLOW RATE = ', OXYOUT * WMO,
.    ' KG/S'

```

```

C
WATER_DEC = OXYGEN_DEF
HYDROGEN_EXTRA = OXYGEN_DEF
C
WRITE (NUNIT, 11) ' H PRODUCED FLOW RATE = ',
.   HYDROGEN_EXTRA * WMH2, ' KG/S'
WRITE (NUNIT, 11) ' WATER DECOMPOSED = ',
.   WATER_DEC * WMH2O, ' KG/S'

OXY_RATIO = OXYOUT / OXYGENIN * 100.
C
WRITE (NUNIT,11) ' OXYGEN CHAR FLOW RATE = ',
. OXYOUT * WMO, ' KG/S'
C
ENDIF
C
WRITE (NUNIT, 11) ' O RATIO: CHAR / BIOMASS = ',
.   OXY_RATIO, '%'
C
WRITE(NUNIT,11) ' '
WRITE(NUNIT,11) ' ---- HYDROGEN MASS BALANCE ----'
C
WMH = WMH2 / 2.
HYDROGENIN = BONEDRYWOOD * HYDROI / 100. / WMH
C
WRITE(NUNIT,11) ' H CONTENT IN BIOMASS = ', HYDROI, '% WT'
WRITE(NUNIT,11) ' H INLET FLOW RATE = ',
.   HYDROGENIN * WMH, ' KG/S'
C
HYDROGENOUT = ( H2FL * 2. +
.   CH4FL * 4. + C2H4FL * 4. +
.   C2H6FL * 6 + C2H2FL * 2. + C10H8F * 8. + C6H6FL * 6. +
.   H2SFL * 2. + HNH3FL * 3. + HCLFL ) / 2.
C
HYDROT = HYDROGENIN - 2. * HYDROGENOUT + 2. * HYDROGEN_EXTRA
C
WRITE (NUNIT, 11) ' H IN SYNGAS = ',
.   HYDROGENOUT * WMH2, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' H PRODUCED FLOW RATE = ',
.   HYDROGEN_EXTRA * WMH2, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' H IN CHAR FLOW RATE = ',
.   HYDROT * WMH, ' KG/S'
WRITE(NUNIT, 11) ' H RATIO: SYNGAS / FEED = ',
.   HYDROGENOUT / HYDROGENIN * 100., '% KG/KG'
C
WRITE(NUNIT,11) ' '
WRITE(NUNIT,11) ' ---- ASH MASS BALANCE ----'
WRITE(NUNIT,11) ' ASH CONTENT IN BIOMASS = ',ASH, '% WT'
WRITE(NUNIT,11) ' ASH INLET FLOW RATE = ',
. ASH * BONEDRYWOOD / 100., ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' ASH OUTLET FLOW RATE = ', ASHFL, ' KG/S'
C
WRITE(NUNIT,11) ' '
WRITE(NUNIT,11) ' ---- WATER MASS BALANCE ----'
WRITE(NUNIT,11) ' TOTAL WATER IN = ', STEAMR + BIOMOI, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' WATER DECOMPOSED = ', WATER_DEC * WMH2O,
. ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' TOTAL WATER OUT = ',
. STEAMR + BIOMOI - WATER_DEC * WMH2O, ' KG/S'
C

```

```

SYNGAS_FLOW_RATE = COFL * WMCO + CO2FL * WMCO2 +
.   CH4FL * WMCH4 + C2H4FL * WMC2H4 +
.   C2H6FL * WMC2H6 +
.   C2H2FL * WMC2H2 + C10H8F * WC10H8 +
.   C6H6FL * WMC6H6 + H2FL * WMH2 +
.   H2SFL * WMH2S +
.   HNH3FL * WMNH3 + BIOMOI -
.   WATER_DEC * WMH2O +
.   HCLFL * WMHCL
C
WRITE(NUNIT,11) ' '
WRITE(NUNIT,11) ' ----- '
WRITE(NUNIT,11) ' SYN GAS PRODUCED FLOW RATE = ',
.   SYNGAS_FLOW_RATE, ' KG/S'
C
GAS_TO_BIOMASS_RATIO = SYNGAS_FLOW_RATE / BIOMAS * 100.
C
SYNGAS_FLOW_RATE = SYNGAS_FLOW_RATE + STEAMR
C
CHAR = CARBON_CHAR * WMC +
.   SUOUT * WMS + HNIOUT * WMN +
.   OXYOUT * WMO + ASHFL + HYDROT * WMH +
.   CHLORINEOUT * WMCL
C
WRITE(NUNIT,11) ' CHAR FLOW = ', CHAR, ' KG/S'
C
WRITE(NUNIT,11) ' ----- '
WRITE(NUNIT,11) ' GASIFIER OUTLET SYNGAS MASS FLOWS '
WRITE(NUNIT,11) ' ----- '
WRITE(NUNIT,11) ' CO FLOW RATE = ', COFL * WMCO, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' CO2 FLOW RATE = ', CO2FL * WMCO2, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' CH4 FLOW RATE = ', CH4FL * WMCH4, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' C2H4 FLOW RATE = ', C2H4FL * WMC2H4, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' C2H6 FLOW RATE = ', C2H6FL * WMC2H6, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' H2 FLOW RATE = ', H2FL * WMH2, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' C2H2 FLOW RATE = ', C2H2FL * WMC2H2, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' C10H8 FLOW RATE = ',
.   C10H8F * WC10H8, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' C6H6 FLOW RATE = ',
.   C6H6FL * WMC6H6, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' '
WRITE(NUNIT,11) ' H2S FLOW RATE = ', H2SFL * WMH2S, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' NH3 FLOW RATE = ', HNH3FL * WMNH3, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' HCL FLOW RATE = ', HCLFL * WMHCL, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' H2O FLOW RATE = ',
.   BIOMOI + STEAMR - WATER_DEC * WMH2O, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' SYNGAS FLOW RATE = ',
.   COFL * WMCO + CO2FL * WMCO2 + CH4FL * WMCH4 +
.   C2H4FL * WMC2H4 + C2H6FL * WMC2H6 +
.   H2FL * WMH2 +
.   C2H2FL * WMC2H2 + C10H8F * WC10H8 +
.   C6H6FL * WMC6H6 + H2SFL * WMH2S +
.   HNH3FL * WMNH3 + HCLFL * WMHCL +
.   BIOMOI + STEAMR - WATER_DEC * WMH2O +
.   CHAR, ' KG/S'
C
WRITE(NUNIT,11) ' ----- YIELDS, RATIOS ----- '
WRITE(NUNIT,11) ' '
WRITE(NUNIT,11) ' CO / CO2 RATIO = ', COFL / CO2FL, ' MOL/MOL'

```

```

WRITE(NUNIT,11) ''
WRITE(NUNIT,11) ' H2 / CO RATIO = ', H2FL / COFL

SYNGA_FLOW = COFL + CO2FL + CH4FL + C2H4FL + C2H6FL +
.   H2FL + C2H2FL + C10H8F + C6H6FL + H2SFL +
.   HNH3FL + HCLFL

SYNGA_FLOW_MASS = (COFL * WMCO) + (CO2FL * WMCO2) +
. (CH4FL * WMCH4) + (C2H4FL * WMC2H4) + (C2H6FL * WMC2H6) +
. (H2FL * WMH2) + (C2H2FL * WMC2H2) + (C10H8F * WC10H8) +
. (C6H6FL * WMC6H6) + (H2SFL * WMH2S) + (HNH3FL * WMNH3) +
. (HCLFL * WMHCL)

WRITE(NUNIT,11) ''
SYNGAS_YIELD = (SYNGA_FLOW_MASS / HMAFWOOD)
WRITE (NUNIT,11) ' SYNGAS YIELD = ', SYNGAS_YIELD ,
.   ' KG SYNGAS / KG MAF BIOMASS'

WRITE(NUNIT,11) ''
WRITE (NUNIT,11) ' DRY SYNGA_FLOW = ', SYNGA_FLOW, 'KMOL/S'

WRITE (NUNIT,11) ' DRY GAS YIELD = ', SYNGA_FLOW /
.   BONEDRYWOOD, 'KMOL / KG

WRITE(NUNIT,11) ''
H2_COMP = H2FL / SYNGA_FLOW
CO_COMP = COFL / SYNGA_FLOW
CO2_COMP = CO2FL / SYNGA_FLOW
CH4_COMP = CH4FL / SYNGA_FLOW
C2H4_COMP = C2H4FL / SYNGA_FLOW
C2H6_COMP = C2H6FL / SYNGA_FLOW
C2H2_COMP = C2H2FL / SYNGA_FLOW
C10H8_COMP = C10H8F / SYNGA_FLOW
C6H6_COMP = C6H6FL / SYNGA_FLOW
H2S_COMP = H2SFL / SYNGA_FLOW
HNH3_COMP =HNH3FL / SYNGA_FLOW
HCL_COMP = HCLFL / SYNGA_FLOW

```

C ----- % MOL -----

```

WRITE(NUNIT,11) ''
WRITE (NUNIT,11)' H2_COMP = ', H2_COMP * 100. ,'MOL%'
WRITE (NUNIT,11)' CO_COMP = ', CO_COMP * 100. ,'MOL%'
WRITE (NUNIT,11)' CO2_COMP = ', CO2_COMP * 100. ,'MOL%'
WRITE (NUNIT,11)' CH4_COMP = ', CH4_COMP * 100. ,'MOL%'
WRITE (NUNIT,11)' C2H4_COMP = ', C2H4_COMP * 100. ,'MOL%'
WRITE (NUNIT,11)' C2H6_COMP = ', C2H6_COMP * 100. ,'MOL%'
WRITE (NUNIT,11)' C2H2_COMP = ', C2H2_COMP * 100. ,'MOL%'
WRITE (NUNIT,11)' C10H8_COMP = ', C10H8_COMP * 100. ,'MOL%'
WRITE (NUNIT,11)' C6H6_COMP = ', C6H6_COMP * 100. ,'MOL%'
WRITE (NUNIT,11)' H2S_COMP = ', H2S_COMP * 100. ,'MOL%'
WRITE (NUNIT,11)' HNH3_COMP = ', HNH3_COMP * 100. ,'MOL%'
WRITE (NUNIT,11)' HCL_COMP = ', HCL_COMP * 100. ,'MOL%'
WRITE(NUNIT,11) ''

WRITE (NUNIT,11)' SUM_COMP = ',(H2_COMP + CO_COMP + CO2_COMP
. + CH4_COMP + C2H4_COMP + C2H6_COMP + C2H2_COMP + C10H8_COMP
. + C6H6_COMP + H2S_COMP + HNH3_COMP + HCL_COMP) * 100.

WRITE(NUNIT,11) ''

```

```

WRITE (NUNIT,11) 'H2 YIELD = ', ((H2FL * WMH2) * 1000.) /
HMAFWOOD, ' G / KG MAF BIOMASS'

WRITE (NUNIT,11) 'TAR YIELD = ', ((C10H8F * WC10H8) * 1000.) /
HMAFWOOD, ' G / KG MAF BIOMASS'
WRITE(NUNIT,11) ''

WRITE (NUNIT,11) 'CO YIELD = ', (COFL * WMCO) /
HMAFWOOD, ' KG / KG MAF BIOMASS '
WRITE(NUNIT,11) ''

WRITE (NUNIT,11) 'CO2 YIELD = ', (CO2FL * WMCO2) /
HMAFWOOD, ' KG / KG MAF BIOMASS '

GASIFIED_CARBON = (CARBONIN * WMC) - (CARBON_CHAR * WMC)
CARBON_CONVERSION = GASIFIED_CARBON / (CARBONIN * WMC)

WRITE(NUNIT,11) ' CARBON CONVERSION = ', CARBON_CONVERSION
* 100., ' % KG/KG '
C-----
WRITE(NUNIT,11) ''
WRITE (NUNIT, 11) ' WATER DECOMPOSED*** = ',
(WATER_DEC * WMH2O) * 100./ HMAFWOOD,
' KG/100KG MAF BIOMASS'

HYDROGENINAG = (HYDROGENIN * WMH) * 100./ HMAFWOOD
WRITE (NUNIT, 11) ' HYDROGENIN*** = ', HYDROGENINAG,
' KG/100KG MAF BIOMASS'

HYDROGENOUTAG = (HYDROGENOUT * WMH2) * 100. / HMAFWOOD
WRITE (NUNIT, 11) ' HYDROGENSYNGAS*** = ',HYDROGENOUTAG,
' KG/100KG MAF BIOMASS'

OXYGENINAG = (OXYGENIN * WMO) * 100. / HMAFWOOD
WRITE (NUNIT, 11) ' OXYGENIN*** = ',OXYGENINAG ,
' KG/100KG MAF BIOMASS'

OXYGENOUTAG = OXY_SYNGAS * 100. / HMAFWOOD
WRITE (NUNIT, 11) ' OXYGENSYNGAS*** = ',OXYGENOUTAG ,
' KG/100KG MAF BIOMASS'
WRITE(NUNIT,11) ''

C----- MOLAR FLOWS -----
WRITE(NUNIT,11) ''
WRITE (NUNIT,11) ' H2 MOLAR FLOW = ',H2FL,' KMOL/S '
WRITE (NUNIT,11) ' CO MOLAR FLOW = ',COFL,' KMOL/S '
WRITE (NUNIT,11) ' CO2 MOLAR FLOW = ',CO2FL,' KMOL/S '
WRITE (NUNIT,11) ' CH4 MOLAR FLOW = ',CH4FL,' KMOL/S '
WRITE (NUNIT,11) ' C2H4 MOLAR FLOW = ',C2H4FL,' KMOL/S '
WRITE (NUNIT,11) ' C2H6 MOLAR FLOW = ',C2H6FL,' KMOL/S '
WRITE (NUNIT,11) ' C2H2 MOLAR FLOW = ',C2H2FL,' KMOL/S '
WRITE (NUNIT,11) ' C10H8 MOLAR FLOW = ',C10H8F,' KMOL/S '
WRITE (NUNIT,11) ' C6H6 MOLAR FLOW = ',C6H6FL,' KMOL/S '
WRITE (NUNIT,11) ' H2S MOLAR FLOW = ',H2SFL,' KMOL/S '
WRITE (NUNIT,11) ' HNH3 MOLAR FLOW = ',HNH3FL,' KMOL/S '
WRITE (NUNIT,11) ' HCL MOLAR FLOW = ',HCLFL,' KMOL/S '
WRITE(NUNIT,11) ' ----- '

C----- END of YIELDS -----

```

```

WRITE(NUNIT,11) '---- TOTAL MASS BALANCE ---- '
WRITE(NUNIT,11) ' '
C
TOTALMASSIN = BIOMAS + STEAMR + FOLIVI
WRITE (NUNIT,11) ' TOTAL MASS IN = ',
.   TOTALMASSIN, ' KG/S'
C
TOTALMASSOUT = SYNGAS_FLOW_RATE + CHAR + FOLIVI
C
WRITE (NUNIT,11) ' TOTAL MASS OUT = ',
.   TOTALMASSOUT, ' KG/S'

WRITE (NUNIT,11) ' MASS BALANCE CLOSURE =',
. TOTALMASSIN - TOTALMASSOUT,
.   ' KG/S'
C
WRITE(NUNIT,11) ' '
WRITE(NUNIT,11) ' ----- '
WRITE(NUNIT, 11) ' PRODUCED CHAR FLOW RATE = ',
.   CHAR, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' CHAR TO BIOMASS RATIO = ',
.   CHAR / BIOMAS * 100., ' % KG/KG'

WRITE(NUNIT,11) ' '
WRITE(NUNIT,11) ' CHAR TO DRY BIOMASS RATIO = ',
.   CHAR / BONEDRYWOOD * 100., ' % KG/KG'

WRITE(NUNIT,11) ' '
WRITE(NUNIT,11) ' SYN GAS TO BIOMASS RATIO = ',
.   GAS_TO_BIOMASS_RATIO, ' % KG/KG'

WRITE(NUNIT,11) ' SUM OF RATIOS = ',
.   GAS_TO_BIOMASS_RATIO + CHAR / BIOMAS * 100.,
.   ' % KG/KG'
WRITE(NUNIT,11) ' ----- '
WRITE(NUNIT,11) ' '
C
CARBOC = CARBON_CHAR * WMC / CHAR * 100.
HYDROC = HYDROT * WMH / CHAR * 100.
SULFUC = SUOUT * WMS / CHAR * 100.
HNITRC = HNIOUT * WMN / CHAR * 100.
OXYC = OXYOUT * WMO / CHAR * 100.
ASHC = ASHFL / CHAR * 100.
CHLOC = CHLORINEOUT * WMCL / CHAR * 100.
C
WRITE(NUNIT,11) ' ---- CHAR COMPOSITION ----'
WRITE(NUNIT,11) ' CHAR ASH CONTENT = ',
.   ASHC, ' % WT'
WRITE(NUNIT,11) ' CHAR C CONTENT = ',
.   CARBOC, ' % WT'
WRITE(NUNIT,11) ' CHAR H CONTENT = ',
.   HYDROC, ' % WT'
WRITE(NUNIT,11) ' CHAR N CONTENT = ',
.   HNITRC, ' % WT'
WRITE(NUNIT,11) ' CHAR CL CONTENT = ',
.   CHLOC, ' % WT'
WRITE(NUNIT,11) ' CHAR S CONTENT = ',
.   SULFUC, ' % WT'
WRITE(NUNIT,11) ' CHAR O CONTENT = ',
.   OXYC, ' % WT'

```

```

WRITE(NUNIT,11) ' MASS FRACTION SUM = ',
.           ASHC+CARBOC+HYDROC+SULFUC+
.           OXYC+HNITRC + CHLOC
C
NCWOOD = 0.0
BIOMOI = STEAMR + BIOMOI - WATER_DEC * WMH2O
FOLIOU = FOLIVI
C
WMOIST = 0.0
ASHP = ASHC
FCA = CARBOC
VMA = 100. - FCA - ASHP
C
PYRA = 0.0
SULFA = 0.0
ORGA = SULFUC

END

```

A2. Κώδικας Fortran COMBUST της μονάδας καύσης

```

REAL*8 TEMP
REAL*8 PRESS
REAL*8 ASHIO
REAL*8 CARBOI
REAL*8 HYDROI
REAL*8 HNITRI
REAL*8 CHLORI
REAL*8 SULIN
REAL*8 OXYIN
REAL*8 CHARB
REAL*8 CHARC
REAL*8 CHAROU
REAL*8 ASHC
REAL*8 CARC
REAL*8 HYDC
REAL*8 HNIC
REAL*8 CHLOC
REAL*8 SULC
REAL*8 OXYC
REAL*8 ASHP
REAL*8 FCP
REAL*8 VMP
REAL*8 CO2OUT
REAL*8 O2OUT
REAL*8 HN2OUT
REAL*8 H2OOUT
REAL*8 SO2OUT
REAL*8 AROUT
REAL*8 O2IN
REAL*8 HN2IN
REAL*8 H2OIN

```



```

REAL*8 CO2IN
REAL*8 ARIN
REAL*8 O2WT
REAL*8 HN2WT
REAL*8 ARWT
REAL*8 H2OWT
REAL*8 CO2WT
REAL*8 CL2OUT
REAL*8 WMC
REAL*8 WMCO2
REAL*8 WMO2
REAL*8 WMH2
REAL*8 WMH2O
REAL*8 WMSO2
REAL*8 WMCL2
REAL*8 QIN
REAL*8 ORGAC

C
C BEGIN EXECUTABLE CODE

C ----- CHAR COMBUSTOR -----
C
C NUNIT = 50
C OPEN (NUNIT, FILE='ALE.TXT ', STATUS = 'OLD', ACCESS='APPEND')
C

11 FORMAT(1X, A55, E12.4, A15)

WRITE(NUNIT,11) ''
WRITE(NUNIT,11) ' --- COMBUSTOR OPERATING PARAMETERS --- '
WRITE(NUNIT,11) ' COMBUSTOR TEMPERATURE = ', TEMP, ' K'
WRITE(NUNIT,11) ' COMBUSTOR PRESSURE = ', PRESS, ' PA'
C
C WRITE(NUNIT,11) ''
C
C CHARIN = CHARB + CHARC
C
C WRITE(NUNIT,11) ' ---- CHAR ASH MASS BALANCE ----'
C ASHIN = CHARIN * ASHIO / 100.
C ASHOUT = ASHIN
C WRITE (NUNIT,11) ' FLYING ASH ASH MASS FLOW RATE = ',
C ASHOUT, ' KG/S'
C
C WRITE(NUNIT,11) ''
C WRITE(NUNIT,11) ' ---- CHAR S MASS BALANCE ----'
C SULFURIN = CHARIN * SULIN / 100.
C SULFUROUT = 0.0
C WMS = WMSO2 - WMO2
C SO2OUT = ( SULFURIN - SULFUROUT ) / WMS * WMSO2
C
C WRITE (NUNIT,11) ' CHAR S MASS FLOW RATE = ',
C SULFURIN, ' KG/S'
C
C WRITE (NUNIT,11) ' SO2 FORMED FLOW RATE = ',
C SO2OUT, ' KG/S'
C WRITE (NUNIT,11) ' FLYING ASH S MASS FLOW RATE = ',
C SULFUROUT, ' KG/S'
C

```

```

WRITE(NUNIT,11) ' '
C
WRITE(NUNIT,11) ' ---- CHAR CL MASS BALANCE ----'
C
CHLORINEIN = CHARIN * CHLORI / 100.
CHLORINEOUT = 10. / 100. * CHLORINEIN
C
CL2OUT = ( CHLORINEIN - CHLORINEOUT )
C
WRITE (NUNIT,11) ' CHAR CL MASS FLOW RATE = ',
.   CHLORINEIN, ' KG/S'
WRITE (NUNIT,11) ' CL2 FORMED FLOW RATE = ',
.   CL2OUT, ' KG/S'
WRITE (NUNIT,11) ' FLYING ASH CL MASS FLOW RATE = ',
.   CHLORINEOUT, ' KG/S'
C
WRITE(NUNIT,11) ' '
WRITE(NUNIT,11) ' ---- CHAR N MASS BALANCE ----'
C
HNITROGENIN = CHARIN * HNITRI / 100.
HNITROGENOUT = 0.0
C
WRITE (NUNIT,11) ' CHAR N MASS FLOW RATE = ',
.   HNITROGENIN, ' KG/S'
WRITE (NUNIT,11) ' N2 FORMED FLOW RATE = ',
.   HNITROGENIN - HNITROGENOUT, ' KG/S'
WRITE (NUNIT,11) ' FLYING ASH N MASS FLOW RATE = ',
.   HNITROGENOUT, ' KG/S'
C
WRITE(NUNIT,11) ' '
WRITE(NUNIT,11) ' ---- CHAR H MASS BALANCE ----'
C
HYDROGENIN = CHARIN * HYDROI / 100.
HYDROGENOUT = 0.0
C
WRITE (NUNIT,11) ' CHAR H MASS FLOW RATE = ',
.   HYDROGENIN, ' KG/S'
WRITE (NUNIT,11) ' H2O FORMED FLOW RATE = ',
.   ( HYDROGENIN - HYDROGENOUT ) / WMH2 * WMH2O,
.   ' KG/S'
WRITE (NUNIT,11) ' FLYING ASH H FLOW RATE = ',
.   HYDROGENOUT, ' KG/S'
C
WRITE(NUNIT,11) ' '
WRITE(NUNIT,11) ' ---- CHAR O MASS BALANCE ----'
C
OXYGENIN = CHARIN * OXYIN / 100.
OXYGENOUT = 0.0
O2_FORMED = ( OXYGENIN - OXYGENOUT )
C
WRITE(NUNIT,11) ' CHAR O MASS FLOW RATE = ',
.   OXYGENIN, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' O2 FORMED FLOW RATE = ',
.   O2_FORMED, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' FLYING ASH O MASS FLOW RATE = ',
.   OXYGENOUT, ' KG/S'
C
WRITE(NUNIT,11) ' '
WRITE(NUNIT,11) ' ---- CHAR C MASS BALANCE ----'
C

```

```

C =====
  CLIMIT = 0.0
C =====
  CARBONIN = CHARIN * CARBOI / 100.
  CARBONOUT = CARBONIN * CLIMIT / 100.
C
  WRITE(NUNIT,11) ' CHAR C MASS FLOW RATE = ',
.   CARBONIN, ' KG/S'
  WRITE(NUNIT,11) ' CO2 FORMED FLOW RATE = ',
.   ( CARBONIN - CARBONOUT ) / WMC * WMCO2,
.   ' KG/S'
  WRITE(NUNIT,11) ' FLYING ASH C % OF CHAR C = ',
.   CLIMIT, '%'
  WRITE(NUNIT,11) ' FLYING ASH C MASS FLOW RATE = ',
.   CARBONOUT, ' KG/S'
C
  CHAROU = ASHOUT + SULFUROUT + HNITROGENOUT + HYDROGENOUT +
.   OXYGENOUT + CARBONOUT + CHLORINEOUT
C
  WRITE(NUNIT,11) ''
  WRITE(NUNIT,11) ' CHAR MASS FLOW RATE = ',
.   CHARIN, ' KG/S'
C
  WRITE(NUNIT,11) ' FLYING ASH MASS FLOW RATE = ',
.   CHAROU, ' KG/S'
C
  ASHC = ASHOUT / CHAROU * 100.
  CARC = CARBONOUT / CHAROU * 100.
  HYDC = HYDROGENOUT / CHAROU * 100.
  HNIC = HNITROGENOUT / CHAROU * 100.
  SULC = SULFUROUT / CHAROU * 100.
  OXYC = OXYGENOUT / CHAROU * 100.
  CHLOC = CHLORINEOUT / CHAROU * 100.

  ORGAC = SULC
C
  WRITE(NUNIT,11) ' ----- FLYING ASH COMPOSITION -----'
  WRITE(NUNIT,11) ' ASH CONTENT = ',
.   ASHC, '% WT'
  WRITE(NUNIT,11) ' C CONTENT = ',
.   CARC, '% WT'
  WRITE(NUNIT,11) ' H CONTENT = ',
.   HYDC, '% WT'
  WRITE(NUNIT,11) ' N CONTENT = ',
.   HNIC, '% WT'
  WRITE(NUNIT,11) ' CL CONTENT = ',
.   CHLOC, '% WT'
  WRITE(NUNIT,11) ' S CONTENT = ',
.   SULC, '% WT'
  WRITE(NUNIT,11) ' O CONTENT = ',
.   OXYC, '% WT'
  WRITE(NUNIT,11) ' MASS FRACTION SUM = ',
.   ASHC+CARC+HYDC+SULC+OXYC+HNIC+CHLOC
  WRITE(NUNIT,11) ''
C
C ----- STOICHIOMETRIC OXYGEN DEMAND -----
C
  O2STOIC = ( ( CARBONIN - CARBONOUT ) / WMC
.   + ( HYDROGENIN - HYDROGENOUT ) / 2. / WMH2
.   + SO2OUT / WMSO2 ) * WMO2 - O2_FORMED

```

```

C
EXE = 20.0
WRITE(NUNIT,11) ' EXCESS AIR ', EXE, '%'
C
AIRFL = O2STOIC * ( 1. + EXE / 100. ) / O2WT
C
WRITE(NUNIT,11) ' AIR MASS FLOW RATE DEMAND = ',
.   AIRFL, ' KG/S'
C
O2IN = AIRFL * O2WT
HN2IN = AIRFL * HN2WT
H2OIN = AIRFL * H2OWT
CO2IN = AIRFL * CO2WT
ARIN = AIRFL * ARWT
AROUT = ARIN
C
AIR_IN = O2IN + HN2IN + H2OIN + CO2IN + ARIN
C
O2EXCESS = ( O2IN - O2STOIC ) / O2STOIC * 100.
C
WRITE(NUNIT,11) ' O2 FORMED = ', O2_FORMED, ' KG/S'
C
O2E = O2IN - O2STOIC
WRITE(NUNIT,11) ' EXCESS O2 FLOW RATE = ', O2E, ' KG/S'
C
WRITE(NUNIT,11) ' AIR MASS FLOW RATE = ', AIRFL, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' '
WRITE(NUNIT,11) ' ----- AIR INLET COMPOSITION -----'
WRITE(NUNIT, 11) ' O2 WT% IN AIR = ', O2WT * 100., ' % WT'
WRITE(NUNIT, 11) ' N2 WT% IN AIR = ', HN2WT * 100., ' % WT'
WRITE(NUNIT, 11) ' AR WT% IN AIR = ', ARWT * 100., ' % WT'
WRITE(NUNIT, 11) ' H2O WT% IN AIR = ', H2OWT * 100., ' % WT'
WRITE(NUNIT, 11) ' CO2 WT% IN AIR = ', CO2WT * 100., ' % WT'
WRITE(NUNIT, 11) ' MASS FRACTION SUM = ',
. ( O2WT + HN2WT + ARWT + H2OWT + CO2WT ) * 100.
WRITE(NUNIT,11) ' '
WRITE(NUNIT,11) ' O2 AIR INLET FLOW RATE = ', O2IN, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' N2 AIR INLET FLOW RATE = ', HN2IN, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' AR AIR INLET FLOW RATE = ', ARIN, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' H2O AIR INLET FLOW RATE = ', H2OIN, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' CO2 AIR INLET FLOW RATE = ', CO2IN, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' AIR INLET FLOW RATE = ',
. O2IN+HN2IN+ARIN+H2OIN+CO2IN, ' KG/S'
C
C ' ----- H2O MASS BALANCE ----- '
C
H2OOUT = H2OIN +
.   ( HYDROGENIN - HYDROGENOUT ) * WMH2O / WMH2
C
C ' ----- CO2 MASS BALANCE ----- '
C
CO2OUT = CO2IN + WMCO2 / WMC * ( CARBONIN - CARBONOUT )
C
C ' ----- N2 MASS BALANCE ----- '
C
HN2OUT = HN2IN + ( HNITROGENIN - HNITROGENOUT )
C
C ' ----- O2 MASS BALANCE ----- '
C
O2OUT = O2IN - ( WMO2 / WMC * ( CARBONIN - CARBONOUT )

```

```

. + SO2OUT * WMO2 / WMSO2 + ( H2OOUT - H2OIN ) *
. WMO2 / WMH2O / 2. ) + O2_FORMED

O2OUT = O2IN - O2STOIC
C
WRITE(NUNIT,11) ' '
WRITE(NUNIT,11) '-----'
WRITE(NUNIT,11) ' O2 OUTLET FLOW RATE = ', O2OUT, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' N2 OUTLET FLOW RATE = ', HN2OUT, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' AR OUTLET FLOW RATE = ', AROUT, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' H2O OUTLET FLOW RATE = ', H2OOUT, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' CO2 OUTLET FLOW RATE = ', CO2OUT, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' SO2 OUTLET FLOW RATE = ', SO2OUT, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' FLUE GAS FLOW RATE = ',
. O2OUT+HN2OUT+AROUT+H2OOUT+CO2OUT+SO2OUT, ' KG/S'
C
WRITE(NUNIT,11) ' '
WRITE(NUNIT,11) ' EXCESS OXYGEN = ', O2EXCESS, ' %'
WRITE(NUNIT,11) ' O2 STOIC FLOW RATE = ', O2STOIC, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' O2 INLET FLOW RATE = ', O2IN, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' O2 OUTLET FLOW RATE = ', O2OUT, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) '-----'
C
C----- TOTAL MASS BALANCE CLOSURE -----
C
AIR_OUT = O2OUT + HN2OUT + H2OOUT + CO2OUT +
. AROUT + SO2OUT + CL2OUT
C
RES = AIR_OUT + CHAROU - ( AIR_IN + CHARIN )
C
WRITE(NUNIT,11) ' TOTAL INLET MASS RATE = ', AIR_IN + CHARIN,
. ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' AIR INLET MASS RATE = ', AIR_IN, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' CHAR INLET MASS RATE = ', CHARIN, ' KG/S'
C
WRITE(NUNIT,11) ' TOTAL OUTLET MASS RATE = ', AIR_OUT + CHAROU,
. ' KG/S'
C
WRITE(NUNIT,11) ' GAS OUTLET MASS RATE = ', AIR_OUT, ' KG/S'
WRITE(NUNIT,11) ' FLYING ASH MASS RATE = ', CHAROU, ' KG/S'
C
WRITE(NUNIT,11) ' MASS BALANCE CLOSURE = ', RES, ' KG/S'

C ---CHAR PROXANAL---

ASHP = ASHC
FCP = CARC
VMP = 100. - ASHP - FCP
C
C----- HEAT BALANCE CALCULATION -----
C----- HEAT OF REACTION -----
C
QIN = (( CARBONIN - CARBONOUT ) * 393.51 / WMC +
. ( HYDROGENIN - HYDROGENOUT ) * 241.82 / WMH2 +
. ( SULFURIN - SULFUROUT ) * 296.83 / WMS ) * 1.E+06
C
WRITE(NUNIT,11) ' '
C

```

```
CLOSE(NUNIT)  
C  
END
```

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β - Μεταβλητές διασύνδεσης του κώδικα Fortran με το λογισμικό Aspen Plus V7.1

Β.1 Μεταβλητές διασύνδεσης του κώδικα Fortran GASIFY του αεριοποιητή με το λογισμικό Aspen

Variable name	Info. flow	Definition
TEMP	Import	Block-Var Block=GASIFIER Variable=TEMP Sentence=PARAM Units=K
PRESS	Import	Block-Var Block=GASIFIER Variable=PRES Sentence=PARAM Units=N/sqm
HMOIST	Import	Compatr-Var Stream=BIOMASS Substream=NC Component=NCWOOD Attribute=PROXANAL Element=1
FC	Import	Compatr-Var Stream=BIOMASS Substream=NC Component=NCWOOD Attribute=PROXANAL Element=2
VM	Import	Compatr-Var Stream=BIOMASS Substream=NC Component=NCWOOD Attribute=PROXANAL Element=3
ASH	Import	Compatr-Var Stream=BIOMASS Substream=NC Component=NCWOOD Attribute=PROXANAL Element=4
ASHULT	Import	Compatr-Var Stream=BIOMASS Substream=NC Component=NCWOOD Attribute=ULTANAL Element=1
CARBOI	Import	Compatr-Var Stream=BIOMASS Substream=NC Component=NCWOOD Attribute=ULTANAL Element=2
HYDROI	Import	Compatr-Var Stream=BIOMASS Substream=NC Component=NCWOOD Attribute=ULTANAL Element=3
HNITRI	Import	Compatr-Var Stream=BIOMASS Substream=NC Component=NCWOOD Attribute=ULTANAL Element=4
CHLORI	Import	Compatr-Var Stream=BIOMASS Substream=NC Component=NCWOOD Attribute=ULTANAL Element=5

Variable name	Info. flow	Definition
SULIN	Import	Compatr-Var Stream=BIOMASS Substream=NC Component=NCWOOD Attribute=ULTANAL Element=6
OXYIN	Import	Compatr-Var Stream=BIOMASS Substream=NC Component=NCWOOD Attribute=ULTANAL Element=7
PC	Import	Compatr-Var Stream=BIOMASS Substream=NC Component=NCWOOD Attribute=SULFANAL Element=1
SC	Import	Compatr-Var Stream=BIOMASS Substream=NC Component=NCWOOD Attribute=SULFANAL Element=2
SD	Import	Compatr-Var Stream=BIOMASS Substream=NC Component=NCWOOD Attribute=SULFANAL Element=3
BIOMAS	Import	Mass-Flow Stream=BIOMASS Substream=NC Component=NCWOOD Units=kg/sec
STEAMR	Export	Mass-Flow Stream=STEAM Substream=MIXED Component=H2O Units=kg/sec
H2FL	Export	Mole-Flow Stream=GAS-A Substream=MIXED Component=H2 Units=kmol/sec
COFL	Export	Mole-Flow Stream=GAS-A Substream=MIXED Component=CO Units=kmol/sec
CO2FL	Export	Mole-Flow Stream=GAS-A Substream=MIXED Component=CO2 Units=kmol/sec
CH4FL	Export	Mole-Flow Stream=GAS-A Substream=MIXED Component=CH4 Units=kmol/sec

Variable name	Info. flow	Definition
C2H6FL	Export	Mole-Flow Stream=GAS-A Substream=MIXED Component=C2H6 Units=kmol/sec
C2H4FL	Export	Mole-Flow Stream=GAS-A Substream=MIXED Component=C2H4 Units=kmol/sec
C2H2FL	Export	Mole-Flow Stream=GAS-A Substream=MIXED Component=C2H2 Units=kmol/sec
C6H6FL	Export	Mole-Flow Stream=GAS-A Substream=MIXED Component=C6H6 Units=kmol/sec
C10H8F	Export	Mole-Flow Stream=GAS-A Substream=MIXED Component=C10H8 Units=kmol/sec
H2SFL	Export	Mole-Flow Stream=GAS-A Substream=MIXED Component=H2S Units=kmol/sec
HNH3FL	Export	Mole-Flow Stream=GAS-A Substream=MIXED Component=NH3 Units=kmol/sec
HCLFL	Export	Mole-Flow Stream=GAS-A Substream=MIXED Component=HCL Units=kmol/sec
BIOMOI	Export	Mass-Flow Stream=GAS-A Substream=MIXED Component=H2O Units=kg/sec
FOLIQU	Export	Mass-Flow Stream=GAS-A Substream=CISOLID Component=OLIVI-01 Units=kg/sec
CHAR	Export	Mass-Flow Stream=GAS-A Substream=NC Component=CHAR Units=kg/sec

Variable name	Info. flow	Definition
NCWOOD	Export	Mass-Flow Stream=GAS-A Substream=NC Component=NCWOOD Units=kg/sec
FOLIVI	Export	Mass-Flow Stream=OLIVINE Substream=CISOLID Component=OLIVI-01 Units=kg/sec
WMOIST	Export	Compattr-Var Stream=GAS-A Substream=NC Component=CHAR Attribute=PROXANAL Element=1
FCA	Export	Compattr-Var Stream=GAS-A Substream=NC Component=CHAR Attribute=PROXANAL Element=2
VMA	Export	Compattr-Var Stream=GAS-A Substream=NC Component=CHAR Attribute=PROXANAL Element=3
ASHP	Export	Compattr-Var Stream=GAS-A Substream=NC Component=CHAR Attribute=PROXANAL Element=4
ASHC	Export	Compattr-Var Stream=GAS-A Substream=NC Component=CHAR Attribute=ULTANAL Element=1
CARBOC	Export	Compattr-Var Stream=GAS-A Substream=NC Component=CHAR Attribute=ULTANAL Element=2
HYDROC	Export	Compattr-Var Stream=GAS-A Substream=NC Component=CHAR Attribute=ULTANAL Element=3
HNITRC	Export	Compattr-Var Stream=GAS-A Substream=NC Component=CHAR Attribute=ULTANAL Element=4
CHLOC	Export	Compattr-Var Stream=GAS-A Substream=NC Component=CHAR Attribute=ULTANAL Element=5

Variable name	Info. flow	Definition
SULFUC	Export	Compattr-Var Stream=GAS-A Substream=NC Component=CHAR Attribute=ULTANAL Element=6
OXYC	Export	Compattr-Var Stream=GAS-A Substream=NC Component=CHAR Attribute=ULTANAL Element=7
PYRA	Export	Compattr-Var Stream=GAS-A Substream=NC Component=CHAR Attribute=SULFANAL Element=1
SULFA	Export	Compattr-Var Stream=GAS-A Substream=NC Component=CHAR Attribute=SULFANAL Element=2
ORGA	Export	Compattr-Var Stream=GAS-A Substream=NC Component=CHAR Attribute=SULFANAL Element=3
WMH2	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=H2 ID2=1
WMO2	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=O2 ID2=1
WMN2	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=N2 ID2=1
WMC0	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=CO ID2=1
WMC02	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=CO2 ID2=1
WMCH4	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=CH4 ID2=1

Variable name	Info. flow	Definition
WMC2H2	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=C2H2 ID2=1
WMC2H4	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=C2H4 ID2=1
WMC2H6	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=C2H6 ID2=1
WMC6H6	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=C6H6 ID2=1
WC10H8	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=C10H8 ID2=1
WMC	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=C ID2=1
WMNH3	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=NH3 ID2=1
WMH2S	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=H2S ID2=1
WMCL2	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=CL2 ID2=1
WMHCL	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=HCL ID2=1
WMH2O	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=H2O ID2=1

B.2 Μεταβλητές διασύνδεσης του κώδικα Fortran COMBUST της μονάδας καύσης με το λογισμικό Aspen

Variable name	Info. flow	Definition
TEMP	Import	Block-Var Block=CHARCOMB Variable=TEMP Sentence=PARAM Units=K
PRESS	Import	Block-Var Block=CHARCOMB Variable=PRES Sentence=PARAM Units=N/sqm
ASHIO	Import	Compattr-Var Stream=CHAR-B Substream=NC Component=CHAR Attribute=ULTANAL Element=1
CARBOI	Import	Compattr-Var Stream=CHAR-B Substream=NC Component=CHAR Attribute=ULTANAL Element=2
HYDROI	Import	Compattr-Var Stream=CHAR-B Substream=NC Component=CHAR Attribute=ULTANAL Element=3
HNITRI	Import	Compattr-Var Stream=CHAR-B Substream=NC Component=CHAR Attribute=ULTANAL Element=4
CHLORI	Import	Compattr-Var Stream=CHAR-B Substream=NC Component=CHAR Attribute=ULTANAL Element=5
SULIN	Import	Compattr-Var Stream=CHAR-B Substream=NC Component=CHAR Attribute=ULTANAL Element=6
OXYIN	Import	Compattr-Var Stream=CHAR-B Substream=NC Component=CHAR Attribute=ULTANAL Element=7
CHARB	Import	Mass-Flow Stream=CHAR-B Substream=NC Component=CHAR Units=kg/sec
CHARC	Import	Mass-Flow Stream=CHAR-C Substream=NC Component=CHAR Units=kg/sec

<input checked="" type="checkbox"/> Define <input checked="" type="checkbox"/> Calculate <input checked="" type="checkbox"/> Sequence <input type="checkbox"/> Tears <input type="checkbox"/> Stream Flash <input type="checkbox"/> EO Options			
Variable name	Info. flow	Definition	
CHAROU	Export	Mass-Flow Stream=COMBGAS Substream=NC Component=CHAR Units=kg/sec	
ASHC	Export	Compatr-Var Stream=COMBGAS Substream=NC Component=CHAR Attribute=ULTANAL Element=1	
CARC	Export	Compatr-Var Stream=COMBGAS Substream=NC Component=CHAR Attribute=ULTANAL Element=2	
HYDC	Export	Compatr-Var Stream=COMBGAS Substream=NC Component=CHAR Attribute=ULTANAL Element=3	
HNIC	Export	Compatr-Var Stream=COMBGAS Substream=NC Component=CHAR Attribute=ULTANAL Element=4	
CHLOC	Export	Compatr-Var Stream=COMBGAS Substream=NC Component=CHAR Attribute=ULTANAL Element=5	
SULC	Export	Compatr-Var Stream=COMBGAS Substream=NC Component=CHAR Attribute=ULTANAL Element=6	
QXYC	Export	Compatr-Var Stream=COMBGAS Substream=NC Component=CHAR Attribute=ULTANAL Element=7	
ASHP	Export	Compatr-Var Stream=COMBGAS Substream=NC Component=CHAR Attribute=PROXANAL Element=4	
FCP	Export	Compatr-Var Stream=COMBGAS Substream=NC Component=CHAR Attribute=PROXANAL Element=2	
VMP	Export	Compatr-Var Stream=COMBGAS Substream=NC Component=CHAR Attribute=PROXANAL Element=3	

<input checked="" type="checkbox"/> Define <input checked="" type="checkbox"/> Calculate <input checked="" type="checkbox"/> Sequence <input type="checkbox"/> Tears <input type="checkbox"/> Stream Flash <input type="checkbox"/> EO Options			
Variable name	Info. flow	Definition	
CO2OUT	Export	Mass-Flow Stream=COMBGAS Substream=MIXED Component=CO2 Units=kg/sec	
O2OUT	Export	Mass-Flow Stream=COMBGAS Substream=MIXED Component=O2 Units=kg/sec	
HN2OUT	Export	Mass-Flow Stream=COMBGAS Substream=MIXED Component=N2 Units=kg/sec	
H2OOUT	Export	Mass-Flow Stream=COMBGAS Substream=MIXED Component=H2O Units=kg/sec	
SO2OUT	Export	Mass-Flow Stream=COMBGAS Substream=MIXED Component=SO2 Units=kg/sec	
AROUT	Export	Mass-Flow Stream=COMBGAS Substream=MIXED Component=AR Units=kg/sec	
O2IN	Export	Mass-Flow Stream=AIR Substream=MIXED Component=O2 Units=kg/sec	
HN2IN	Export	Mass-Flow Stream=AIR Substream=MIXED Component=N2 Units=kg/sec	
H2OIN	Export	Mass-Flow Stream=AIR Substream=MIXED Component=H2O Units=kg/sec	
CO2IN	Export	Mass-Flow Stream=AIR Substream=MIXED Component=CO2 Units=kg/sec	
ARIN	Export	Mass-Flow Stream=AIR Substream=MIXED Component=AR Units=kg/sec	

<input checked="" type="checkbox"/> Define <input checked="" type="checkbox"/> Calculate <input checked="" type="checkbox"/> Sequence Tears Stream Flash EO Options			
Variable name	Info. flow	Definition	
O2WT	Import	Mass-Frac Stream=AIR Substream=MIXED Component=O2	
HN2WT	Import	Mass-Frac Stream=AIR Substream=MIXED Component=N2	
ARWT	Import	Mass-Frac Stream=AIR Substream=MIXED Component=AR	
H2OWT	Import	Mass-Frac Stream=AIR Substream=MIXED Component=H2O	
CO2WT	Import	Mass-Frac Stream=AIR Substream=MIXED Component=CO2	
CL2OUT	Export	Mass-Flow Stream=COMBGAS Substream=MIXED Component=CL2 Units=kg/sec	
WMC	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=C ID2=1	
WMC02	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=CO2 ID2=1	
WMO2	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=O2 ID2=1	
WMH2	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=H2 ID2=1	
WMH2O	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=H2O ID2=1	

<input checked="" type="checkbox"/> Define <input checked="" type="checkbox"/> Calculate <input checked="" type="checkbox"/> Sequence Tears Stream Flash EO Options			
Variable name	Info. flow	Definition	
WMSO2	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=SO2 ID2=1	
WMCL2	Import	Unary-Param Variable=MW ID1=CL2 ID2=1	
QIN	Export	Heat-Duty Stream=H-IN Units=Watt	

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ – ΑΡΧΕΙΟ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΚΩΔΙΚΑ FORTRAN

Γ.1 Αρχείο εκτύπωσης αποτελεσμάτων του κώδικα Fortran GASIFY του αεριοποιητή

BIOMASS GASIFIER RESULTS

GASIFIER OPERATING PARAMETERS

GASIFIER TEMPERATURE = 1250.0000 K

GASIFIER PRESSURE = 158579.0000 PA

BIOMASS COMPOSITION:

ULTIMATE ANALYSIS

BIOMASS ASH CONTENT = 0.9200 % WT

BIOMASS CARBON CONTENT = 50.8800 % WT

BIOMASS HYDROGEN CONTENT = 6.0400 % WT

BIOMASS NITROGEN CONTENT = 0.1700 % WT

BIOMASS SULFUR CONTENT = 0.0900 % WT

BIOMASS CHLORINE CONTENT = 0.0000 % WT

BIOMASS OXYGEN CONTENT = 41.9000 % WT

ULTIMATE ANALYSIS ELEMENTS SUM = 100.0000

PROXIMATE ANALYSIS

BIOMASS MOISTURE CONTENT = 5.0000 % WT

BIOMASS FIXED CARBON CONTENT = 19.0400 % WT

BIOMASS VOLATILE MATTER CONTENT = 80.0400 % WT

BIOMASS ASH CONTENT = 0.9200 % WT

PROXIMATE ANALYSIS ELEMENTS SUM = 100.0000

SULFUR ANALYSIS

SULFUR ANALYSIS PYRITIC CONTENT = 0.0000 %

SULFUR ANALYSIS SULFATE CONTENT = 0.0000 %

SULFUR ANALYSIS ORGANIC CONTENT = 0.0900 %

SULFUR ANALYSIS ELEMENTS SUM = 0.0900

BIOMASS FEED FLOW RATE = 24.3665 KG/S

MOISTURE IN BIOMASS = 1.2183 KG/S

STEAM TO BONE DRY FEED RATIO = 0.4000 KG/KG

STEAM FEED RATE = 9.2593 KG/S

OLIVINE TO BONE DRY FEED RATIO = 27.0000 KG/KG

OLIVINE FEED RATE = 0.0000 KG/S

TOTAL FEED RATE = 33.6257 KG/S

PRODUCED DRY SYNGAS: 0.0491 KMOL/KG

DRY SYNGAS FLOW RATE = 1.1259 KMOLE/S

COMPONENT MOLAR FRACTIONS IN DRY SYNGAS

H2 = 0.3132

CO = 0.4152

CO2 = 0.1046
CH4 = 0.1346
C2H6 = 0.0005
C2H4 = 0.0268
C2H2 = 0.0044
MASS FRACTION SUM = 0.9993

SULFUR MASS BALANCE

S CONTENT IN BIOMASS = 0.0900 % WT
S INLET FLOW RATE = 0.0208 KG/S
H2S IN SYN GAS = 0.0203 KG/S
SULFUR CHAR FLOW RATE = 0.0017 KG/S

NITROGEN MASS BALANCE

N CONTENT IN BIOMASS = 0.1700 % WT
N INLET FLOW RATE = 0.0394 KG/S
NH3 IN SYNGAS = 0.0447 KG/S
N CHAR FLOW RATE = 0.0026 KG/S

CLORINE MASS BALANCE

CHLORINE CONTENT IN BIOMASS = 0.0000 % WT
CHLORINE INLET FLOW RATE = 0.0000 KG/S
HCL IN SYNGAS = 0.0000 KG/S
CHLORINE CHAR FLOW RATE = 0.0000 KG/S

CARBON MASS BALANCE

CARBON CONTENT IN BIOMASS = 50.8800 % WT
C INLET FLOW RATE = 11.7778 KG/S
C IN SYNGAS = 9.9249 KG/S
CARBON CHAR FLOW RATE = 1.8529 KG/S

OXYGEN MASS BALANCE

O CONTENT IN BIOMASS = 41.9000 % WT
O INLET FLOW RATE = 9.6991 KG/S
O IN SYNGAS = 11.2494 KG/S
O RESIDUAL = -15.9846 %
BIOMASS O LIMIT (OXY_LIMIT) IN CHAR = 4.0000 %
OXYGEN MODIFICATION SCHEME
OXYGEN DEFICIT = 1.9383 KG/S
O CHAR FLOW RATE = 0.3880 KG/S
H PRODUCED FLOW RATE = 0.2442 KG/S
WATER DECOMPOSED = 2.1825 KG/S
OXYGEN CHAR FLOW RATE = 0.3880 KG/S
O RATIO: CHAR / BIOMASS = 4.0000 %

HYDROGEN MASS BALANCE

H CONTENT IN BIOMASS = 6.0400 % WT
H INLET FLOW RATE = 1.3981 KG/S
H IN SYNGAS = 1.4721 KG/S
H PRODUCED FLOW RATE = 0.2442 KG/S
H IN CHAR FLOW RATE = 0.1703 KG/S
H RATIO: SYNGAS / FEED = 52.643 % KG/KG

ASH MASS BALANCE

ASH CONTENT IN BIOMASS = 0.9200 % WT
ASH INLET FLOW RATE = 0.2130 KG/S
ASH OUTLET FLOW RATE = 0.2130 KG/S

WATER MASS BALANCE

TOTAL WATER IN = 10.4776 KG/S
WATER DECOMPOSED = 2.1825 KG/S
TOTAL WATER OUT = 8.2950 KG/S

SYN GAS PRODUCED FLOW RATE = 21.7381 KG/S
CHAR FLOW = 2.6284 KG/S

GASIFIER OUTLET SYNGAS MASS FLOWS

CO FLOW RATE = 13.0948 KG/S
CO2 FLOW RATE = 5.1848 KG/S
CH4 FLOW RATE = 2.4304 KG/S
C2H4 FLOW RATE = 0.8457 KG/S
C2H6 FLOW RATE = 0.0160 KG/S
H2 FLOW RATE = 0.7018 KG/S
C2H2 FLOW RATE = 0.1297 KG/S
C10H8 FLOW RATE = 0.1757 KG/S
C6H6 FLOW RATE = 0.0586 KG/S
H2S FLOW RATE = 0.0203 KG/S
NH3 FLOW RATE = 0.0447 KG/S
HCL FLOW RATE = 0.0000 KG/S
H2O FLOW RATE = 8.2950 KG/S
SYNGAS FLOW RATE = 33.6258 KG/S

----- PARAMETRIC ANALYSIS RESYLTS -----

CO / CO2 RATIO = 3.9682 MOL/MOL
H2 / CO RATIO = 0.7446
H2_WT = 3.0912 WT%
CO_WT = 57.6805 WT%
CO2_WT = 22.8382 WT%
CH4_WT = 10.7054 WT%
CH2H4_WT = 3.7252 WT%

SYNGAS YIELD = 0.9898 KG SYNGAS / KG MAF

DRY SYNGA_FLOW = 1.1259 KMOL/S
DRY GAS YIELD = 0.0486 KMOL / KG

H2_COMP = 30.9188 MOL%
CO_COMP = 41.5215 MOL%
CO2_COMP = 10.4634 MOL%
CH4_COMP = 13.4551 MOL%
C2H4_COMP = 2.6774 MOL%
C2H6_COMP = 0.0472 MOL%
C2H2_COMP = 0.4423 MOL%
C10H8_COMP = 0.1217 MOL%
C6H6_COMP = 0.0666 MOL%

H2S_COMP = 0.0529 MOL%
NH3_COMP = 0.2331 MOL%
HCL_COMP = 0.0000 MOL%
SUM_COMP = 100.0000

H2 YIELD = 30.5978 G / KG MAF BIOMASS
TAR YIELD = 7.6596 G / KG MAF BIOMASS
CO YIELD = 0.5709 KG / KG MAF BIOMASS
CO2 YIELD = 0.2261 KG / KG MAF BIOMASS
CARBON CONVERSION = 84.268 % KG/KG

WATER DECOMPOSED = 9.5161 KG/100KG MAF BIOMAS
HYDROGENIN = 6.0961KG/100KG MAF BIOMASS
HYDROGENSYNGAS = 6.4184KG/100KG MAF BIOMASS
OXYGENIN = 42.2891KG/100KG MAF BIOMASS
OXYGENSYNGAS = 49.0488KG/100KG MAF BIOMASS

H2 MOLAR FLOW = 0.3481 KMOL/S
CO MOLAR FLOW = 0.4675 KMOL/S
CO2 MOLAR FLOW = 0.1178 KMOL/S
CH4 MOLAR FLOW = 0.1515 KMOL/S
C2H4 MOLAR FLOW = 0.0301 KMOL/S
C2H6 MOLAR FLOW = 0.0005 KMOL/S
C2H2 MOLAR FLOW = 0.0050 KMOL/S
C10H8 MOLAR FLOW = 0.0014 KMOL/S
C6H6 MOLAR FLOW = 0.0007 KMOL/S
H2S MOLAR FLOW = 0.0006 KMOL/S
NH3 MOLAR FLOW = 0.0026 KMOL/S
HCL MOLAR FLOW = 0.0000 KMOL/S

TOTAL MASS BALANCE

TOTAL MASS IN = 33.6257 KG/S
TOTAL MASS OUT = 33.6258 KG/S
MASS BALANCE CLOSURE = 0.0000 KG/S

PRODUCED CHAR FLOW RATE = 2.6284 KG/S
CHAR TO BIOMASS RATIO = 10.7871 % KG/KG
CHAR TO DRY BIOMASS RATIO = 11.3549 % KG/KG
SYN GAS TO BIOMASS RATIO = 89.2130 % KG/KG
SUM OF RATIOS = 100.0001 % KG/KG

CHAR COMPOSITION

CHAR ASH CONTENT = 8.1023 % WT
CHAR C CONTENT = 70.4936 % WT
CHAR H CONTENT = 6.4793 % WT
CHAR N CONTENT = 0.0988 % WT
CHAR CL CONTENT = 0.0000 % WT
CHAR S CONTENT = 0.0658 % WT
CHAR O CONTENT = 14.7602 % WT
MASS FRACTION SUM = 100.0000

Γ.2 Αρχείο εκτύπωσης αποτελεσμάτων του κώδικα Fortran COMBUST της μονάδας καύσης

CHAR COMBUSTOR RESULTS

COMBUSTOR OPERATING PARAMETERS

COMBUSTOR TEMPERATURE = 0.1268E+04 K

COMBUSTOR PRESSURE = 0.1475E+06 PA

CHAR ASH MASS BALANCE

FLYING ASH ASH MASS FLOW RATE = 0.2129E+00 KG/S

CHAR S MASS BALANCE

CHAR S MASS FLOW RATE = 0.1729E-02 KG/S

SO2 FORMED FLOW RATE = 0.3454E-02 KG/S

FLYING ASH S MASS FLOW RATE = 0.0000E+00 KG/S

CHAR CL MASS BALANCE

CHAR CL MASS FLOW RATE = 0.0000E+00 KG/S

CL2 FORMED FLOW RATE = 0.0000E+00 KG/S

FLYING ASH CL MASS FLOW RATE = 0.0000E+00 KG/S

CHAR N MASS BALANCE

CHAR N MASS FLOW RATE = 0.2597E-02 KG/S

N2 FORMED FLOW RATE = 0.2597E-02 KG/S

FLYING ASH N MASS FLOW RATE = 0.0000E+00 KG/S

CHAR H MASS BALANCE

CHAR H MASS FLOW RATE = 0.1703E+00 KG/S

H2O FORMED FLOW RATE = 0.1522E+01 KG/S

FLYING ASH H FLOW RATE = 0.0000E+00 KG/S

CHAR O MASS BALANCE

CHAR O MASS FLOW RATE = 0.3879E+00 KG/S

O2 FORMED FLOW RATE = 0.3879E+00 KG/S

FLYING ASH O MASS FLOW RATE = 0.0000E+00 KG/S

CHAR C MASS BALANCE

CHAR C MASS FLOW RATE = 0.1853E+01 KG/S

CO2 FORMED FLOW RATE = 0.6789E+01 KG/S

FLYING ASH C % OF CHAR C = 0.0000E+00 %

FLYING ASH C MASS FLOW RATE = 0.0000E+00 KG/S

CHAR MASS FLOW RATE = 0.2628E+01 KG/S

FLYING ASH MASS FLOW RATE = 0.2129E+00 KG/S

FLYING ASH COMPOSITION

ASH CONTENT = 0.1000E+03 % WT

C CONTENT = 0.0000E+00 % WT

H CONTENT = 0.0000E+00 % WT

N CONTENT = 0.0000E+00 % WT

CL CONTENT = 0.0000E+00 % WT

S CONTENT = 0.0000E+00 % WT
O CONTENT = 0.0000E+00 % WT
MASS FRACTION SUM = 0.1000E+03

EXCESS AIR 0.2000E+02 %

AIR MASS FLOW RATE DEMAND = 0.3121E+02 KG/S
O2 FORMED = 0.3879E+00 KG/S
EXCESS O2 FLOW RATE = 0.1180E+01 KG/S
AIR MASS FLOW RATE = 0.3121E+02 KG/S

AIR INLET COMPOSITION

O2 WT% IN AIR = 0.2269E+02 % WT
N2 WT% IN AIR = 0.7405E+02 % WT
AR WT% IN AIR = 0.1263E+01 % WT
H2O WT% IN AIR = 0.1951E+01 % WT
CO2 WT% IN AIR = 0.4930E-01 % WT
MASS FRACTION SUM = 0.1000E+03

O2 AIR INLET FLOW RATE = 0.7081E+01 KG/S
N2 AIR INLET FLOW RATE = 0.2311E+02 KG/S
AR AIR INLET FLOW RATE = 0.3942E+00 KG/S
H2O AIR INLET FLOW RATE = 0.6090E+00 KG/S
CO2 AIR INLET FLOW RATE = 0.1539E-01 KG/S
AIR INLET FLOW RATE = 0.3121E+02 KG/S

O2 OUTLET FLOW RATE = 0.1180E+01 KG/S
N2 OUTLET FLOW RATE = 0.2311E+02 KG/S
AR OUTLET FLOW RATE = 0.3942E+00 KG/S
H2O OUTLET FLOW RATE = 0.2131E+01 KG/S
CO2 OUTLET FLOW RATE = 0.6804E+01 KG/S
SO2 OUTLET FLOW RATE = 0.3454E-02 KG/S
FLUE GAS FLOW RATE = 0.3363E+02 KG/S

EXCESS OXYGEN = 0.2000E+02 %

O2 STOIC FLOW RATE = 0.5901E+01 KG/S
O2 INLET FLOW RATE = 0.7081E+01 KG/S
O2 OUTLET FLOW RATE = 0.1180E+01 KG/S

TOTAL INLET MASS RATE = 0.3384E+02 KG/S
AIR INLET MASS RATE = 0.3121E+02 KG/S
CHAR INLET MASS RATE = 0.2628E+01 KG/S
TOTAL OUTLET MASS RATE = 0.3384E+02 KG/S
GAS OUTLET MASS RATE = 0.3363E+02 KG/S
FLYING ASH MASS RATE = 0.2129E+00 KG/S
MASS BALANCE CLOSURE = 0.3085E-04 KG/S

TOTAL HEAT DUTY (DUE TO REACTIONS) = 0.81142166E+08 WATTS

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] http://en.wikipedia.org/wiki/Town_gas
- [2] <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/index.html>
- [3] Lesch A. John, *The German Chemical Industry in the Twentieth Century*, Kluwer Academic Publishers, pp 147-158, 2000.
- [4] <http://www.eia.gov/oiaf/servicerpt/erd/fossil.html>
- [5] http://www.mpshq.com/products/igcc/demo_plant.html
- [6] Ciferno P. Jared, Marano J. John, *Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels, Chemicals and Hydrogen Production*, June 2002.
- [7] Huber W. George, Dale E. Bruce, *Grassoline at the pump*, Scientific American, 40-47, July 2009.
- [8] Xiao Maoyun He Bo, Liu Shiming, Hu Zhiquan, Guo Xianjun, Luo Siyi, Yang Fan, *Syngas production from pyrolysis of municipal solid waste (MSW) with dolomite as downstream catalysts*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 181-187, 2010.
- [9] Phillips S., Aden A., Jechura J., Dayton D. and Eggeman T., *Thermochemical Ethanol via Indirect Gasification and Mixed Alcohol Synthesis of Lignocellulosic Biomass*, NREL/TP-510-41168, April 2007.
- [10] Boerrigter H., Rauch R., *Review of applications of gases from biomass gasification*, ECN-RX--06-066, June 2006.
- [11] Bridgwater A.V., Evans G.D., *An Assessment of Thermochemical Conversion Systems for Processing Biomass and Refuse*, Energy Technology Support Unit (ETSU) on behalf of the Department of Trade, ETSU B/T1/00207/REP, 1993.
- [12] Craig K.R., Mann M.K., Bain R.L, *Cost and Performance Analysis of Biomass-Based Integrated Gasification Combined-Cycle (BIGCC) Power Systems*, National Renewable Energy Laboratory, Task No. BP611717, October 1996.
- [13] Drift A., Boerrigter H., Coda B., Cieplik M.K., Hemmes K., *Entrained flow gasification of biomass, ash behaviour, feeding issues, system analyses*, Energy research Centre of the Netherlands, ECN-C--04-039, April 2004.
- [14] Xu Guangwen, Murakami Takahiro, Suda Toshiyuki, Matsuzawa Yoshiaki, Tani Hidehisa, *The superior technical choice for dual fluidized bed gasification*, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 2006.
- [15] Bengtsson K., *Twin-Bed Gasification Concepts for Bio-SNG Production*, Department of Chemical Engineering, Lund University, 2007.

- [16] Puig-Arnavat Maria, Bruno Joan, Coronas Alberto, *Review and analysis of biomass gasification models*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14, 2841–2851, 2010.
- [17] Shen Laihong, Gao Yang, Xiao Jun, *Simulation of hydrogen production from biomass gasification in interconnected fluidized beds*, Biomass and Bioenergy, 32, pp 120-127, 2008.
- [18] Kumar A., Jones D. David, Hanna A. Milford, *Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology*, Energies, ISSN 1996-1073, 2, 556-581, July 2009.
- [19] Gates B.C., Huber G.W., Marshall C.L., Ross P.N., Siirola J., Wang Y., *Catalysts for emerging energy applications*, MRS Bull., 33, pp 429–435, 2008.
- [20] Hanaoka T., Inoue S., Uno S., Ogi T., Minowa T., *Effect of woody biomass components on air-steam gasification*, Biomass Bioenergy, 28, pp 69–76, 2005.
- [21] Barneto A.G., Carmona J.A., Gálvez A., Conesa J., *Effects of the compositing and the heating rate on biomass gasification*, Energy Fuels, 23, pp 951–957, 2009.
- [22] Kumabe K., Hanaoka T., Fujimoto S., Minowa T., Sakanishi K., *Co-gasification of woody biomass and coal with air and steam*, Fuel, 86, pp 684–689, 2007.
- [23] Lapuerta M., Hernández J.J., Pazo A., López J., *Gasification and co-gasification of biomass wastes: Effect of the biomass origin and the gasifier operating conditions*, Fuel Process. Technol., 89, pp 828-837, 2008.
- [24] Yamazaki T., Kozu H., Yamagata S., Murao N., Ohta S., Shiya S., Ohba T., *Effect of superficial velocity on tar from downdraft gasification of biomass*, Energy Fuels, 19, pp 1186-1191, 2005.
- [25] Narváez I., Orío A., Aznar M.P., Corella J., *Biomass gasification with air in an atmospheric bubbling fluidized bed. Effects of six operational variables on the quality of the produced raw gas*, Ind. Eng. Chem. Res., 35, pp 2110-2120, 1996.
- [26] Lv P.M., Xiong Z.H., Chang J., Wu C.Z., Chen Y., Zhu J.X., *An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed*, Bioresour. Technol., 95, pp 95-101, 2004.
- [27] Wang Y., Yoshikawa K., Namioka T., Hashimoto Y., *Performance optimization of two-staged gasification system for woody biomass*, Fuel Process. Technol., 88, pp 243-250, 2007.
- [28] Kumar A., Eskridge K., Jones D.D., Hanna M.A., *Steam-air fluidized bed gasification of distillers grains: Effects of steam to biomass ratio, equivalence ratio and gasification temperature*, Bioresour. Technol, 100, pp 2062-2068, 2009.
- [29] Turn S., Kinoshita C., Zhang Z., Ishimura D., Zhou J., *An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification*, Int. J. Hydrogen Energy, 23, pp 641-648, 1998.

- [30] Lucas C., Szewczyk D., Blasiak W., Mochida S., *High-temperature air and steam gasification of densified biofuels*, Biomass Bioenergy, 27, pp 563-575, 2004.
- [31] Gupta A.K., Cichonski W., *Ultrahigh temperature steam gasification of biomass and solid wastes*, Environ. Eng. Sci., 24, pp 1179-1189, 2007.
- [32] Maschio G., Lucchesi A., Stoppato G., *Production of syngas from biomass*, Bioresour. Technol., 48, pp 119-126, 1994.
- [33] Gonzalez J.F., Roman S., Bragado D., Calderon M., *Investigation on the reactions influencing biomass air and air/steam gasification for hydrogen production*, Fuel Process. Technol., 89, pp 764-772, 2008.
- [34] Hanping C., Bin L., Haiping Y., Guolai Y., Shihong Z., *Experimental investigation of biomass gasification in a fluidized bed reactor*, Energy Fuels, 22, pp 3493-3498, 2008.
- [35] Boateng A.A., Walawender W.P., Fan L.T., Chee C.S., *Fluidized-bed steam gasification of rice hull*, Bioresour. Technol., 40, pp 235-239, 1992.
- [36] Energy: Yearly Statistics, EC, 2004.
- [37] Boerrigter H., Drift A., van der Ree R., *Biosyngas: Markets, production technologies and production concepts for biomass-based syngas*, Energy research Centre of the Netherlands, report CX--04-013, pp 37, 2004.
- [38] Drift A., van der Ree R., Boerrigter H., Hemmes K., *Bio-syngas: Key intermediate for large scale production of green fuels and chemicals*, Proceedings of 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Vol. II, pp 2155-2157, Rome, Italy, 10-14 May, 2004.
- [39] International Energy Agency (IEA): World energy outlook, ISBN 92-64-17140-1, pp 225, 1999.
- [40] Stultz S.C., Kitto J.B., *Steam-it's generation and use*, The Babcock & Wilcox Company, Barberton, Ohio USA, 1992.
- [41] Frances C., *Biomass IGCC at Varnamo, Sweden-Past and Future*, GCEP Energy Workshop, Arrilaga Alumni Center, Stanford University, CA, USA, April 2004.
- [42] Babu S.P., Hofbauer H., *Status of and Prospects for Biomass Gasification*, presented at Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion (STCBC) conference, Victoria, Canada, 30 August - 2 September, 2004.
- [43] Dry M.E., *The Fischer-Tropsch Synthesis*, in Catalysis-Science and Technology, Anderson J.R., Boudart M., eds., Springer-Verlag, Vol. 1, pp 159-255, 1981.
- [44] Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 2002.

[45] Nieminen J., *Biomass CFB Gasifier Connected to a 350 MWth Steam Boiler Fired with Coal and Natural Gas-Thermie Demonstration Project in Lahti, Finland*, Foster Wheeler Development Corporation.

[46] Quarderer G.J., *Mixed Alcohols from Synthesis Gas*, Proceedings from the 78th Spring National AIChE Meeting, New Orleans, LA, April 6-10, 1986.

[47] Nirula S., *Dow / Union Carbide Process for Mixed Alcohols from Syngas*, SRI International, PEP Review, No 85-1-4., Menlo Park, CA, March 1986.

[48] Aspen Plus Version 7.1, Aspen Plus Help, nonconventional property model HCOAL-R8, General Coal Enthalpy Model.

[49] Aspen Plus Version 7.1, Aspen Plus Help, nonconventional property model DCOALIGT, IGT Coal Density Model.

[50] Mann M.K., Spath P.L., *Life Cycle Assessment of a Biomass Gasification Combined-Cycle Power System*, TP-430-23076, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 1997.

[51] Bain R.L., *Material and Energy Balances for Methanol from Biomass Using Biomass Gasifiers*, NREL/TP-510-17098, January 1992.

[52] Μασαβέτας Α. Κ., *Εισαγωγή στη χημική θερμοδυναμική με παραδείγματα, ασκήσεις και προβλήματα*, Πίνακας Ι, Αθήνα, 2001.

[53] El-Rub Abu Z., Bramer E.A., Brem G., *Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes*, Ind. Eng. Chem. Res., 43, 6911-6919, 2004.

[54] Rapagna S., Provendier H., Petit C., Kiennemann A., Foscolo P.U., *Development of catalysts suitable for hydrogen or syn-gas production from biomass gasification*, Biomass and Bioenergy, 22, 377 – 388, 2002.

[55] Ahrenfeldt Jesper, Jørgensen Betina, Thomsen Tobias, *Bio-SNG potential assessment: Denmark 2020*, Risø-R-1754 (EN), November, 2010.

[56] Suresh P. Babu, *Biomass Gasification for Hydrogen Production – Process Description and Research Needs*, Gas Technology Institute, Des Plaines, IL 60018-1804, USA, 2003.

[57] Hofbauer H., Rauch R., Loeffler G., Kaiser S., *Six years experience with the FICFB gasification process*, Institute of Chemical Engineering, Vienna, Austria, 2002.

[58] van der Meijden C.M., van der Drift A., Vreugdenhil B.J., *Experimental Results from the Allothermal Biomass Gasifier Milena*, 15th European Biomass Conference, 7-11, May, Berlin, Germany, 2007.