



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ**

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ**

**ΤΜΗΜΑ  
ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**Π.Μ.Σ.  
«ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ  
ΠΟΡΩΝ»**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΤΙΤΛΟΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

**«ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΥΡΗΝΟΞΥΛΟΥ ΠΡΟΣ ΑΕΡΙΟ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ  
H<sub>2</sub>O ΩΣ ΜΕΣΟΥ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ»**

**ΟΝΟΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΦΟΙΤΗΤΗ**

**ΘΕΟΔΩΡΙΔΗΣ Ι. ΓΕΩΡΓΙΟΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΟΣ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ**

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ**

**ΟΝΟΜΑ ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΑ ΚΑΘΗΓΗΤΗ**

**ΜΑΡΝΕΛΛΟΣ Ε. ΓΕΩΡΓΙΟΣ**

**ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ**

**ΚΑΣΤΟΡΙΑ**

**ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2020**

## Ευχαριστίες

Αρχικά θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας κ. Μαρνέλλο Ε. Γεώργιο Καθηγητή του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας για την υποστήριξη, τη συμβολή και την καθοδήγηση την οποία μου παρείχε κατά την εκπόνηση της εν λόγω μεταπτυχιακής εργασίας. Επίσης τον ευχαριστώ για την εκτίμηση που δείχνει προς το πρόσωπο μου από την αρχή των προπτυχιακών μου σπουδών καθώς και για τη συμβολή του με τη θετική του γνώμη σε σημαντικές αποφάσεις της ζωής μου.

Ευχαριστώ τον μεταδιδάκτορα ερευνητή και φίλο Κακλίδη Νικόλαο, τη διδάκτορα και φίλη Πάπιστα Ελένη και τον υποψήφιο διδάκτορα και φίλο Λαμπρόπουλο Αθανάσιο για την βοήθεια την οποία μου προσέφεραν στην εκτέλεση των πειραμάτων, στη λήψη των αποτελεσμάτων καθώς και στην δημιουργία της εργασίας.

Επίσης, ευχαριστώ τον κ. Νεοφύτου Μιχαήλ Μηχανικό Παραγωγής και Διοίκησης της εταιρείας «Μύλοι Κρήτης Α.Ε.» για τις πληροφορίες που μας έδωσε όσον αφορά τον τρόπο επεξεργασίας των απορριμμάτων της ελιάς με στόχο τη δημιουργία πυρηνόξυλου έτοιμου προς ενεργειακή αξιοποίηση.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω το διδακτικό προσωπικό του Π.Μ.Σ. για τις γνώσεις και την εμπειρία που μου προσέφεραν, τη διοίκηση του Διαδριατικού Αγωγού Φυσικού Αερίου (Τ.Α.Ρ.) για την επιδότηση σε ποσοστό 100% των διδάκτρων, τους συμφοιτητές μου για το ωραίο κλίμα που δημιουργήθηκε μεταξύ μας, καθώς και τους γονείς μου Ιωάννη και Ελένη για τη στήριξη την οποία μου παρείχαν κατά τη διάρκεια της φοίτησής μου στο εν λόγω Π.Μ.Σ.

Θεοδωρίδης Ι. Γεώργιος

Φεβρουάριος 2020

Καστοριά

## Περιεχόμενα

<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	
1.1 Εισαγωγή.....	12
Βιβλιογραφία.....	18
<b>2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	
2.1 Η Βιομάζα.....	20
2.2 Ελαιοκαλλιέργεια, Ελαιοπαραγωγή και Παραγωγή Πυρηνόξυλου στην Ελλάδα.....	34
2.3 Τεχνολογίες Ενεργειακής Αξιοποίησης της Βιομάζας.....	50
2.4 Η Διεργασία της Αεριοποίησης Βιομάζας.....	55
2.5 Αναβάθμιση της Πρωτογενούς Βιομάζας μέσω της Παραγωγής Εξανθρακωμάτων .....	65
Βιβλιογραφία.....	66
<b>3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	
3.1 Εισαγωγή.....	70
3.2 Περιγραφή Πειραματικής Διάταξης .....	71
3.2.1 Σύστημα Τροφοδοσίας Υδρατμών .....	71
3.2.2 Σύστημα Ρύθμισης και Τροφοδοσίας των Αντιδρώντων Αερίων .....	72
3.2.3 Σύστημα Θέρμανσης του Αντιδραστήρα Αεριοποίησης .....	73
3.2.4 Πειραματικός Αντιδραστήρας Αεριοποίησης Σταθερής κλίνης.....	74
3.2.5 Σύστημα Ανάλυσης .....	75
3.2.5.1 Αέριος Χρωματογράφος .....	75
3.3 Τεχνικές Χαρακτηρισμού Καυσίμου .....	76
3.3.1 Τεχνική Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) .....	76
3.3.2 Τεχνική Φασματομετρίας Διασποράς Ενέργειας Ακτίνων Χ (EDX).....	76
3.3.3 Τεχνική Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA) .....	76
3.3.4 Τεχνική Μέτρησης Ολικής Ειδικής Επιφάνειας (BET).....	77
3.3.5 Τεχνική Ποροσιμετρίας Διείσδυσης Υδραργύρου (MIP) .....	77
3.3.6 Τεχνική Κατανομής Μεγέθους Σωματιδίων (PSD) .....	77
3.4 Τεχνικές Παραγωγής του Οξειδίου του Δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) και του Μεικτού Οξειδίου $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ .....	78
3.4.1 Η μέθοδος της Υδροθερμικής Σύνθεσης (HYD).....	78
3.4.2 Η μέθοδος της Καταβύθισης (PRE).....	78

3.4.3 Η μέθοδος της Θερμικής Διάσπασης (DEC) .....	79
3.5 Τεχνική Σύνθεσης της Βιομάζας με το Οξείδιο του Δημητρίου ή με το Μεικτό Οξείδιο $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ .....	79
Βιβλιογραφία.....	80
<b>4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	
4.1 Εισαγωγή.....	81
4.2 Επίδραση της Θερμικής Επεξεργασίας στην Απόδοση προς Παραγωγή Εξανθρακωμάτων .....	82
4.3 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός των Βιοκαυσίμων.....	82
4.4 Χαρακτηρισμός της Βιομάζας .....	86
4.4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης - Φασματομετρία Διασποράς Ενέργειας Ακτίνων Χ (SEM-EDX).....	86
4.4.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA) .....	87
4.4.3 Μέτρηση Ολικής Ειδικής Επιφάνειας (BET) - Ποροσιμετρία Διείσδυσης Υδραργύρου (MIP).....	89
4.5 Πειράματα Αεριοποίησης .....	90
4.6 Συμπεράσματα .....	96

## Αντί Προλόγου

*“Εάν αποσυνδέσεις την Ελλάδα, στο τέλος θα δεις να σου απομένουν μια ελιά, ένα αμπέλι κι ένα καράβι. Που σημαίνει: με άλλα τόσα την ξαναφτιάχνεις.”*

*Οδυσσέας Ελύτης*

*(Μικρός Ναυτίλος, 1985)*

## **Κατάλογος Σχημάτων**

**Σχήμα 1.1:** Παγκόσμια κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας ανά διαθέσιμο ενεργειακό πόρο κατά τα έτη από το 1990 έως το 2015

**Σχήμα 1.2:** Συνολική συμμετοχή των ΑΠΕ και ειδικότερα της βιομάζας στην πρωτογενή εγχώρια παραγωγή α) της ΕΕ-27 και β) της Ελλάδας, τη δεκαετία 2000 - 2010

**Σχήμα 1.3:** Ο ουδέτερος κύκλος του διοξειδίου του άνθρακα

**Σχήμα 2.1:** Ελάττωση της Ανώτερης και της Κατώτερης Θερμογόνου Δύναμης ενός τύπου ξυλώδους βιομάζας σε συνάρτηση με την βαθμιαία αύξηση της τιμής της περιεκτικότητάς του σε υγρασία

**Σχήμα 2.2:** Διάγραμμα ροής του τρόπου επεξεργασίας των απορριμμάτων της ελιάς για τη δημιουργία πυρηνόξυλου έτοιμου προς ενεργειακή αξιοποίηση

**Σχήμα 2.3:** Τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης βιομάζας

**Σχήμα 2.4:** Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας αεριοποίησης βιομάζας

**Σχήμα 3.1:** Πειραματική διάταξη της αεριοποίησης βιομάζας σε αντιδραστήρα αεριοποίησης σταθερής κλίνης

**Σχήμα 3.2:** Σύστημα τροφοδοσίας υδρατμών. (1) Κεφαλή κορεστή, (2) Φρίτα

**Σχήμα 3.3:** Αντιδραστήρας Αεριοποίησης Σταθερής Κλίνης (ΑΑΣΚ). Σχηματική απεικόνιση: (1: θερμοστοιχείο, 2: θερμική μόνωση, 3: θερμικές αντιστάσεις, 4: θάλαμος ελεγχόμενης θερμοκρασίας, 5: ΑΑΣΚ, 6: κλίνη αεριοποίησης 7: φρίτα)

**Σχήμα 4.1:** Εικόνες α) της πρωτογενούς βιομάζας σε κοκκομετρία μεταξύ 1 - 3 mm β) της πρωτογενούς βιομάζας σε κοκκομετρία μεταξύ 100 - 200 μm και γ) του παραγόμενου εξανθρακώματος OK500 σε κοκκομετρία μεταξύ 100 - 200 μm

**Σχήμα 4.2:** Απόδοση % κ.β. προς στερεά (S), υγρά (L) και αέρια (G) προϊόντα μετά από θερμική επεξεργασία του πρωτογενή ελαιοπυρήνα (OK) στους 300, 500 και 800 °C

**Σχήμα 4.3:** Συγκριτική απεικόνιση των κύριων συστατικών των δειγμάτων OK, OK300, OK500, OK800

**Σχήμα 4.4:** Εικόνες SEM των δειγμάτων OK300, OK500, OK800

**Σχήμα 4.5:** Εικόνες SEM των ανόργανων επικαθίσεων στα δείγματα OK300, OK500, OK800 καθώς και ανάλυση EDX αυτών

**Σχήμα 4.6:** Θερμοσταθμική ανάλυση των δειγμάτων OK, OK300, OK500, OK800 σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>

**Σχήμα 4.7:** Θερμοσταθμική ανάλυση των δειγμάτων OK, OK300, OK500, OK800 σε ατμόσφαιρα CO<sub>2</sub>

**Σχήμα 4.8:** Θερμοσταθμική ανάλυση των δειγμάτων OK, OK300, OK500, OK800 σε ατμόσφαιρα αέρα

**Σχήμα 4.9:** Ποσοστιαία παραγωγή CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> των δειγμάτων OK, OK300, OK500, OK800 κατά την αεριοποίησή τους με τον υδρατμό (Τροφοδοσία: 100 mg δείγματος, Ροή H<sub>2</sub>O: 30 cm<sup>3</sup>/min)

**Σχήμα 4.10:** Ποσοστιαία παραγωγή CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> του δείγματος OK για τρεις διαφορετικές τιμές μερικής πίεσης (10 kPa, 20 kPa, 30 kPa) κατά την αεριοποίησή του με τον υδρατμό (Τροφοδοσία: 100 mg δείγματος, Ροή H<sub>2</sub>O: 30 cm<sup>3</sup>/min)

**Σχήμα 4.11:** Ποσοστιαία παραγωγή CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> του δείγματος OK500 για τέσσερις διαφορετικές τιμές μερικής πίεσης (10 kPa, 20 kPa, 30 kPa, 40 kPa) κατά την αεριοποίησή του με τον υδρατμό (Τροφοδοσία: 100 mg δείγματος, Ροή H<sub>2</sub>O: 30 cm<sup>3</sup>/min)

**Σχήμα 4.12:** Ποσοστιαία παραγωγή CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> του δείγματος OK500 αναμεμιγμένο με εμπορικό CeO<sub>2</sub> για τρεις διαφορετικές αναλογίες (0 % CeO<sub>2</sub>, 20 % CeO<sub>2</sub>, 40 % CeO<sub>2</sub>) κατά την αεριοποίησή του με τον υδρατμό (Τροφοδοσία: 100 mg δείγματος, Ροή H<sub>2</sub>O: 30 cm<sup>3</sup>/min)

**Σχήμα 4.13:** Ποσοστιαία παραγωγή CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> του δείγματος OK500 αναμεμιγμένο είτε με CeO<sub>2</sub>, είτε με μεικτό οξειδίο Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> παρασκευασμένα με τη μέθοδο της υδροθερμικής σύνθεσης για συγκεκριμένη αναλογία (20 % CeO<sub>2</sub> ή 20 % Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>) κατά την αεριοποίησή του με τον υδρατμό (Τροφοδοσία: 100 mg δείγματος, Ροή H<sub>2</sub>O: 30 cm<sup>3</sup>/min)

## Κατάλογος Πινάκων

**Πίνακας 2.1:** Κατηγορίες και τύποι αγροτικής βιομάζας

**Πίνακας 2.2:** Κατηγορίες και τύποι δασικής βιομάζας

**Πίνακας 2.3:** Κατηγορίες και τύποι βιομάζας που προέρχονται από απόβλητα

**Πίνακας 2.4:** Περιεκτικότητα κατά βάρος των βιολογικών ουσιών (κυτταρίνη, ημι-κυτταρίνη και λιγνίνη) διαφόρων χαρακτηριστικών τύπων ξυλώδους βιομάζας

**Πίνακας 2.5:** Περιεκτικότητα κατά βάρος των βιολογικών ουσιών (κυτταρίνη, ημι-κυτταρίνη και λιγνίνη) διαφόρων χαρακτηριστικών τύπων αγρωστώδους βιομάζας

**Πίνακας 2.6:** Περιεκτικότητα κατά βάρος των βιολογικών ουσιών (κυτταρίνη, ημι-κυτταρίνη και λιγνίνη) διαφόρων χαρακτηριστικών τύπων βιομάζας προέρχονται από απόβλητα

**Πίνακας 2.7:** Στοιχειακή σύσταση του ξηρού ελεύθερου τέφρας μέρους διαφόρων χαρακτηριστικών τύπων βιομάζας (% κ.β. σε ξηρή και ελεύθερη τέφρας βάση)

**Πίνακας 2.8:** Φυσική υγρασία (% κ.β.) και προσεγγιστική ανάλυση (% κ.β. σε ξηρή βάση) διαφόρων χαρακτηριστικών τύπων βιομάζας

**Πίνακας 2.9:** Πειραματική τιμή της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης διαφόρων χαρακτηριστικών τύπων ξηρής βιομάζας

**Πίνακας 2.10:** Εκτίμηση της Ανώτερης και της Κατώτερης Θερμογόνου Δύναμης διαφόρων χαρακτηριστικών τύπων ξηρής και φυσικής βιομάζας

**Πίνακας 2.11:** Τυπικές τιμές φαινόμενης πυκνότητας διαφόρων πρώτων υλών ξυλώδους και αγρωστώδους βιομάζας

**Πίνακας 2.12:** Τυπικές τιμές ενεργειακού περιεχομένου, φαινόμενης πυκνότητας και ενεργειακής πυκνότητας διαφόρων χαρακτηριστικών καυσίμων και βιοκαυσίμων

**Πίνακας 2.13:** Οι εκτάσεις σε στρέμματα της ελαιοκαλλιέργειας ανά περιφέρεια και ανά περιφερειακή ενότητα για το σύνολο της ελληνικής επικράτειας κατά το χρονικό διάστημα των ετών από 2011 έως 2016

**Πίνακας 2.14:** Ο συνολικός αριθμός των δένδρων ελιάς της ελαιοκαλλιέργειας ανά περιφέρεια και ανά περιφερειακή ενότητα για το σύνολο της ελληνικής επικράτειας κατά το χρονικό διάστημα των ετών από 2011 έως 2016



**Πίνακας 2.15:** Η ελαιοπαραγωγή σε τόνους προς βρώση ανά περιφέρεια και ανά περιφερειακή ενότητα για το σύνολο της ελληνικής επικράτειας κατά το χρονικό διάστημα των ετών από 2011 έως 2016

**Πίνακας 2.16:** Η ελαιοπαραγωγή σε τόνους προς ελαιοποίηση ανά περιφέρεια και ανά περιφερειακή ενότητα για το σύνολο της ελληνικής επικράτειας κατά το χρονικό διάστημα των ετών από 2011 έως 2016

**Πίνακας 2.17:** Κατηγοριοποίηση συστατικών πίσσας

**Πίνακας 2.18:** Οι συνθήκες λειτουργίας και η ποσοστιαία παραγωγή εξανθρακώματος των τεχνολογιών της βραδείας πυρόλυσης, της ξηρής φρύξης και της αεριοποίησης

**Πίνακας 3.1:** Στοιχεία θερμοστοιχείου

**Πίνακας 4.1:** Στοιχειακή, προσεγγιστική ανάλυση και θερμογόνος δύναμη της βιομάζας

**Πίνακας 4.2:** Χημική σύσταση της τέφρας (% κ.β. των οξειδίων) του πρωτογενή ελαιοπυρήνα

**Πίνακας 4.3:** Ανάλυση πορώδους δομής των δειγμάτων OK, OK300, OK500, OK800

**Πίνακας 4.4:** Παραγωγή των αέριων προϊόντων (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) κατά τη μελέτη της αεριοποίησης των δειγμάτων OK, OK300, OK500 και OK800, εκφρασμένη σε mmol

**Πίνακας 4.5:** Παραγωγή των αέριων προϊόντων (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) του δείγματος OK υπό την επίδραση της μερικής πίεσης, εκφρασμένη σε mmol

**Πίνακας 4.6:** Παραγωγή των αέριων προϊόντων (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) του δείγματος OK500 υπό την επίδραση της μερικής πίεσης, εκφρασμένη σε mmol

**Πίνακας 4.7:** Παραγωγή των αέριων προϊόντων (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) κατά την ενίσχυση του δείγματος OK500 με εμπορικό οξείδιο του δημητρίου (CeO<sub>2</sub>), εκφρασμένη σε mmol

**Πίνακας 4.8:** Παραγωγή των αέριων προϊόντων (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) κατά την ενίσχυση του δείγματος OK500 είτε με οξείδιο του δημητρίου (CeO<sub>2</sub>), είτε με μεικτό οξείδιο Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> παρασκευασμένα με τη μέθοδο της υδροθερμικής σύνθεσης σε περιεκτικότητα 20%, εκφρασμένη σε mmol

## Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματεύεται τη μελέτη της διεργασίας αεριοποίησης του πυρηνόξυλου, προερχόμενου από την ελιά, προς αέριο σύνθεσης με χρήση  $H_2O$  ως μέσου αεριοποίησης. Η εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Τεχνολογίες Διαχείρισης και Αξιοποίησης Ενεργειακών Πόρων» του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία διερευνήθηκε η διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας χρησιμοποιώντας ως μέσο αεριοποίησης τον υδρατμό. Η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε προερχόταν από ελαιοπυρηνόξυλο η οποία στη συνέχεια μετατράπηκε, μέσω των τεχνολογιών της βραδείας πυρόλυσης και της ξηρής φρύξης, σε εξανθράκωμα σε θερμοκρασίες  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (OK300),  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (OK500) και  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (OK800). Προς την κατεύθυνση αυτή πραγματοποιήθηκαν πειράματα όπου εξετάσαμε την επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στην απόδοση προς παραγωγή εξανθρακώματος, τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό της πρωτογενούς βιομάζας και των εξανθρακωμάτων, μέσω της Στοιχειακής και Προσεγγιστικής Ανάλυσης και των τεχνικών της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης - Φασματομετρίας Διασποράς Ενέργειας Ακτίνων Χ (SEM-EDX), της Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA), της Μέτρησης Ολικής Ειδικής Επιφάνειας (BET) και της Ποροσιμετρίας Διείσδυσης Υδραργύρου (MIP). Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα αεριοποίησης όπου τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων μας έδειξαν ότι κατά την αναμόρφωση με υδρατμούς, τα κύρια προϊόντα που παρατηρήθηκαν ήταν το  $CO$  και το  $H_2$ , ακολουθούμενο από το  $CO_2$  λόγω της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου. Η παραγωγή του  $CH_4$  κινήθηκε σε σημαντικά χαμηλότερες τιμές και εντοπίστηκε τόσο σε χαμηλές θερμοκρασίες από την υφιστάμενη πτητική ύλη όσο και σε θερμοκρασίες άνω των  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  εξαιτίας της ενίσχυσης της αντίδρασης μεθανίωσης. Η παραγόμενη κατά mole αναλογία  $H_2/CO$  ήταν περίπου ίση με 1 και θεωρείται κατάλληλη για τροφοδοσία σε διεργασία Fischer - Tropsch προς παραγωγή υγρών συνθετικών βιοκαυσίμων. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η μεγαλύτερη απόδοση αεριοποίησης επιτυγχάνετε με τη χρήση του δείγματος OK500. Στη συνέχεια εξετάστηκε η επίδραση της μερικής πίεσης των υδρατμών στην ποσοστιαία παραγωγή των αέριων προϊόντων ( $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  και  $CH_4$ ) τόσο για το δείγμα OK, όσο και για το δείγμα OK500, όπου φάνηκε ότι όσο αυξάνεται η τιμή της μερικής πίεσης του  $H_2O$  κατά τη διενέργεια των πειραμάτων αεριοποίησης, τόσο αυξάνεται και η ποσοστιαία παραγωγή των αέριων προϊόντων ( $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  και  $CH_4$ ). Ακολούθως, εξετάστηκε αν βελτιώνεται η απόδοση προς αεριοποίηση με την προσθήκη καταλύτη  $CeO_2$  στο δείγμα OK500. Κατά την διενέργεια των πειραμάτων αεριοποίησης παρατηρήθηκε ότι η υψηλότερη απόδοση επιτυγχάνεται με χρήση  $CeO_2$  σε κατά βάρος περιεκτικότητα 20% ως προς το μείγμα

καυσίμου / καταλύτη. Τέλος, εξετάσαμε την πιθανότητα για περαιτέρω αύξηση της απόδοσης αεριοποίησης με τη χρήση δειγμάτων OK500 τα οποία περιείχαν είτε  $\text{CeO}_2$ , είτε μεικτό οξείδιο  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  παρασκευασμένα με την μέθοδο της υδροθερμικής σύνθεσης σε περιεκτικότητα 20% κ.β. και αποδείχθηκε ότι η υψηλότερη απόδοση παρουσιάζεται για το δείγμα OK500 αναμεμιγμένο με το μεικτό οξείδιο  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  ακολουθούμενο από το δείγμα OK500 με προσθήκη υδροθερμικού  $\text{CeO}_2$ . Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η διεργασία εξανθράκωσης στους 500 και 800 °C οδηγεί σε περισσότερο δραστικά βιο-εξανθρακώματα λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, των βελτιωμένων χαρακτηριστικών πορώδους δομής και της υψηλότερης ειδικής επιφάνειας. Η επίδραση των συγκεντρώσεων των μέσων αεριοποίησης, τόσο στο πρωτογενές καύσιμο όσο και στο OK500, έδειξε ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του μέσου αεριοποίησης, αυξάνονται και οι ποσότητες των παραγόμενων προϊόντων χωρίς να παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στην κατανομή τους. Τέλος, η προσθήκη τόσο εμπορικού όσο και παρασκευασμένου στο εργαστήριο καταλύτη, οδήγησε στην αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης της αεριοποίησης όλων των εξεταζόμενων καυσίμων.

## Abstract

The present postgraduate thesis deals with the study of olive kernel gasification process toward syngas generation employing H<sub>2</sub>O as a gasification agent. The thesis was prepared in the framework of the Postgraduate Master Program "Energy Resources Technologies and Management" of the Department of Mechanical Engineering of the University of Western Macedonia.

In the current work, the effect of olive kernel thermal treatment on the physicochemical characteristics and the H<sub>2</sub>O gasification reactivity of as-produced biochars is examined. Two different thermal protocols (torrefaction and carbonization) were employed. The different biochar fuels were characterized in terms of physicochemical characterization, Elemental and Proximate Analysis, Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDX), Thermogravimetric Analysis (TGA), Brunauer - Emmett - Teller (BET) and Mercury Intrusion Porosimetry (MIP). A close relationship between the solid state properties and the gasification reactivity of biochars was disclosed. The results showed that during water gasification, the main products observed were CO and H<sub>2</sub>, followed by CO<sub>2</sub> due to the water gas shift (WGS) reaction. Methane was also detected but at substantially lower quantities both at lower temperatures from the existing volatile matter and at temperatures above 700 °C due to the methanation reaction. The produced molar ratio of H<sub>2</sub>/CO was approximately equal to unity, which is considered appropriate for Fischer - Tropsch synthetic liquid fuels production. It has also been observed that the highest gasification efficiency is achieved by using the OK500 sample. In the following, the effect of H<sub>2</sub>O concentration on the gasification effluents was examined. For both the OK and OK500 samples it was found that as the H<sub>2</sub>O partial pressure increases the gasification reactivity increases producing higher amounts of CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. Moreover, we investigated the effect of catalyst (CeO<sub>2</sub> or Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>) addition on the gasification efficiency of OK500 fuel. It was found that the addition of catalyst improved the gasification performance, while the optimum results were obtained in the case of 20 wt.% Catalyst/fuel weight ratio. Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> prepared by hydrothermal synthesis gave better results compared to CeO<sub>2</sub> hydrothermal sample. In summary, the results showed that the carbonization process at 500 and 800 °C results in more active biochars due to their high carbon content, improved textural characteristics and higher specific surface area. The effect of H<sub>2</sub>O concentration on the gasification reactivity of both pristine OK and OK500 samples showed that as the concentration of gasification medium increases, the quantities of gasification products increase without substantial differences in their distribution at the effluent stream. Finally, the addition of both commercial and hydrothermally-synthesized catalysts led to an increase in the gasification reaction efficiency in all tested fuels.

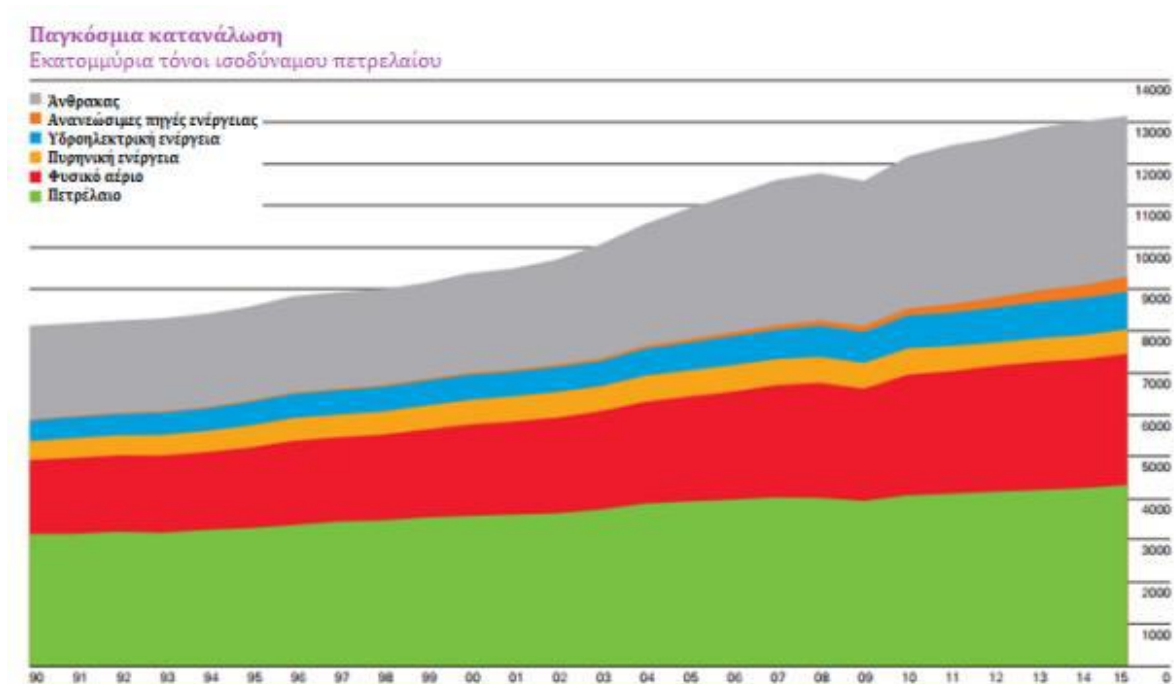
## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 Εισαγωγή

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματεύεται τη μελέτη της διεργασίας αεριοποίησης του πυρηνόξυλου, προερχόμενου από την ελιά, προς αέριο σύνθεσης με χρήση  $H_2O$  ως μέσου αεριοποίησης με στόχο την ενεργειακή του αξιοποίηση και εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Τεχνολογίες Διαχείρισης και Αξιοποίησης Ενεργειακών Πόρων» του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας.

Σήμερα η ανθρωπότητα βιώνει μια πρωτόγνωρη αύξηση του πληθυσμού της και του βιοτικού της επιπέδου με αποτέλεσμα τη γιγάντωση των ενεργειακών της αναγκών, οι οποίες καλύπτονται κατά κύριο λόγο από ορυκτά καύσιμα. Είναι κοινή παραδοχή πλέον ότι η αυξανόμενη χρήση των ορυκτών καυσίμων μας οδηγεί στην επιδείνωση του προβλήματος της κλιματικής αλλαγής, το οποίο ευθύνεται για σωρεία αρνητικών κοινωνικοοικονομικών επιπτώσεων καθώς, και στην σταδιακή μείωση των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων με άμεσες συνέπειες την αύξηση του κόστους των εν λόγω καυσίμων και την ενεργειακή εξάρτηση των ανεπτυγμένων περιοχών του πλανήτη από αυτά. Στο σημείο αυτό ενδεικτικά μπορούμε να αναφέρουμε ότι κατά το έτος 2010 η Ευρωπαϊκή Ένωση των 27 εισήγαγε από τρίτες χώρες το 52 % της συνολικής ενέργειας την οποία κατανάλωσε το συγκεκριμένο έτος δηλαδή 929 από τα 1.759 Mtoe ενώ το αντίστοιχο ποσοστό για τη χώρα μας το ίδιο έτος ανέρχεται στο 69,1%. Επιπροσθέτως, παρατηρείται το φαινόμενο ότι η ενεργειακή εξάρτηση των ανεπτυγμένων περιοχών του πλανήτη παρουσιάζει μια αυξητική τάση χρόνο με το χρόνο, τόσο συνολικά όσο και για κάθε επιμέρους ορυκτό ενεργειακό πόρο. Το πλέον χαρακτηριστικό παράδειγμα περί αυτού αποτελεί η Ευρωπαϊκή Ένωση των 27 όπου οι εισαγωγές των πετρελαιοειδών αυξήθηκαν από 74 % της συνολικής ενεργειακής κατανάλωσης το έτος 2000 σε 84% το έτος 2010. Επίσης, τα αντίστοιχα έτη αυξήθηκαν οι εισαγωγές του άνθρακα από 42 % σε 58 % καθώς και οι εισαγωγές του φυσικού αερίου από 49% σε 62 % της συνολικής ενεργειακής κατανάλωσης [1,2].

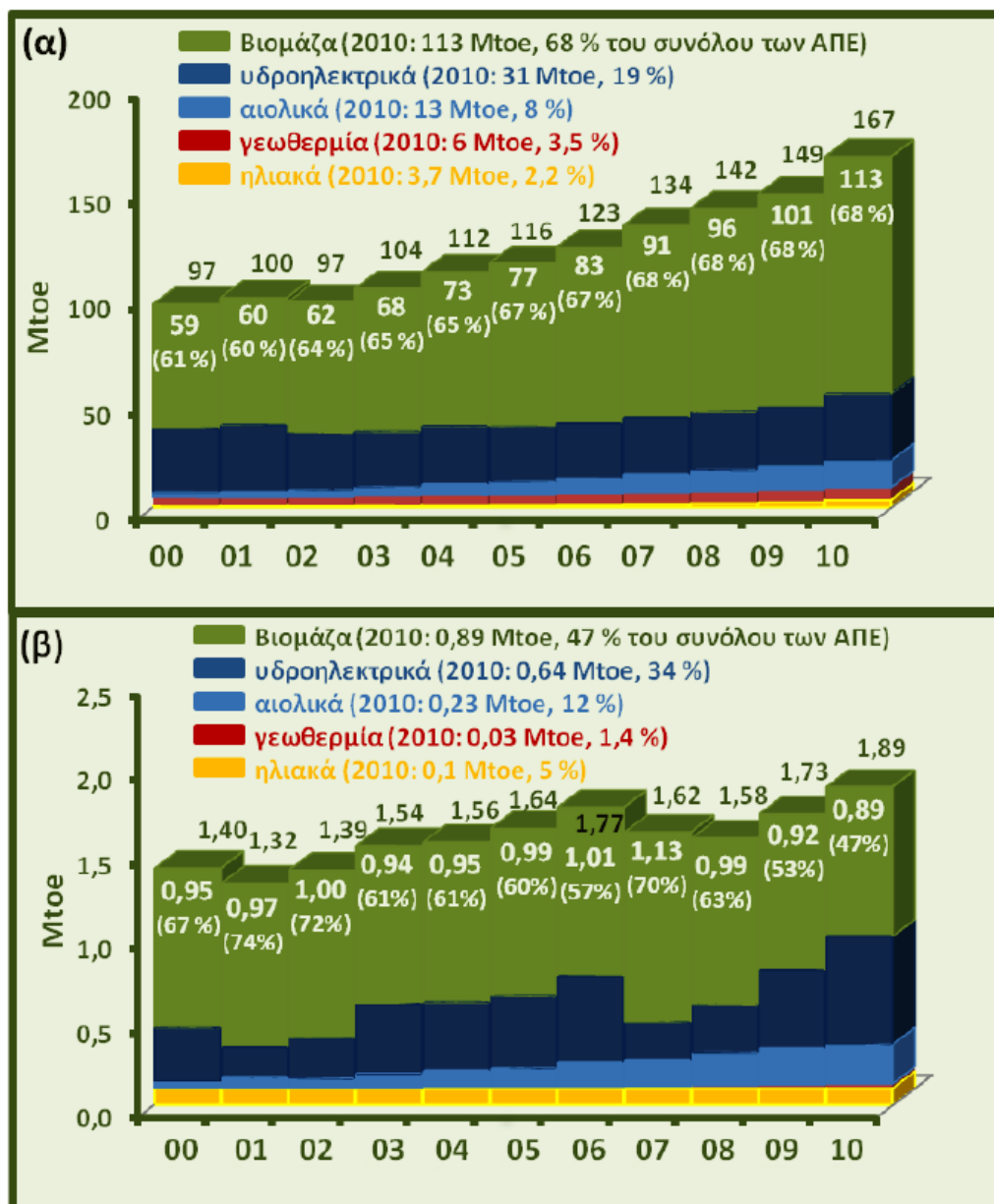
Επιπλέον, η αυξανόμενη χρήση των ορυκτών καυσίμων επιδρά σε δυο ακόμη τομείς οι οποίοι είναι η περιβαλλοντική υποβάθμιση και η ανθρώπινη υγεία μέσω της αστικής και βιομηχανικής ρύπανσης που προέρχεται από αυτά όπως παραδείγματος χάρη η αύξηση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα και των άλλων αερίων του θερμοκηπίου. Ένα πρώτο δείγμα για να γίνει κατανοητή, ποιοτικά και ποσοτικά, η αυξανόμενη χρήση των ορυκτών καυσίμων απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα το οποίο απεικονίζει την παγκόσμια κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας ανά διαθέσιμο ενεργειακό πόρο κατά τα έτη από το 1990 έως το 2015.



**Σχήμα 1.1:** Παγκόσμια κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας ανά διαθέσιμο ενεργειακό πόρο κατά τα έτη από το 1990 έως το 2015 [3]

Η παρατήρηση λοιπόν της συνεχιζόμενης αυξητικής τάσης χρήσης των ορυκτών καυσίμων προέτρεψε την παγκόσμια επιστημονική κοινότητα, ήδη από τις αρχές της δεκαετίας του 1990, στην διαπίστωση της ανάγκης για στροφή προς μη ορυκτούς ενεργειακούς πόρους διαβλέποντας ότι η συνεχιζόμενη αυξητική τάση χρήσης των ορυκτών καυσίμων δεν θα οδηγούσε σε αειφορία. Έτσι από τις αρχές του 2000 παρατηρείται μια συντονισμένη προσπάθεια ανάπτυξης και διείσδυσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) στα ενεργειακά ισοζύγια κυρίως της Βόρειας Αμερικής και της Ευρώπης όπου γίνεται εμφανή χρόνο με το χρόνο μια σταδιακή αύξηση του ποσοστού συμμετοχής των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στη συνολική ενεργειακή κατανάλωση των εν λόγω περιοχών. Συγκεκριμένα, για την Ευρωπαϊκή Ένωση των 27 παρατηρήθηκε μια σταδιακή αύξηση του εν λόγω ποσοστού συμμετοχής από 9 σε 12,4 % για την πενταετία από το 2006 έως το 2010 ενώ το αντίστοιχο ποσοστό συμμετοχής για τη χώρα μας αυξήθηκε από 7 σε 9,2% για το ίδιο χρονικό διάστημα [1,2]. Σήμερα υπάρχουν και χρησιμοποιούνται αρκετοί τύποι ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως είναι η ηλιακή, η αιολική, η γεωθερμική, η υδροηλεκτρική και η ωκεάνια ενέργεια, παρουσιάζοντας όμως όλοι οι παραπάνω τύποι ένα σημαντικό μειονέκτημα το οποίο είναι ότι κατά την χρήση τους θα πρέπει οπωσδήποτε να συνοδεύονται από αποτελεσματικές διατάξεις αποθήκευσης της πλεονάζουσας ενέργειας λόγω του μη αδιάλειπτου χαρακτήρα τους. Αντίθετα, η ενέργεια που προέρχεται από τη βιομάζα είναι η μόνη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας

που λόγω του αδιάλειπτου χαρακτήρα της δεν προϋποθέτει την ύπαρξη διατάξεων αποθήκευσης διότι δεν υφίσταται πλεονάζουσα ενέργεια. Επίσης, η ενέργεια που προέρχεται από τη βιομάζα χαρακτηρίζεται ως η κύρια και η σημαντικότερη πηγή ανανεώσιμης ενέργειας τόσο σε παγκόσμιο όσο και σε ευρωπαϊκό επίπεδο. Συγκεκριμένα, όσον αφορά την Ευρωπαϊκή Ένωση των 27 η συνολική παραγωγή ενέργειας από βιομάζα ανέρχεται στο 68 % της συνολικής παραγωγής ενέργειας που προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας δηλαδή 113 από τα 167 Mtoe για το χρονολογικό έτος 2010, ενώ το εν λόγω ποσοστό αυξάνεται και προσεγγίζει το 80 % όταν αναφερόμαστε στη συνολική παραγωγή ενέργειας που προέρχεται αποκλειστικά από νέες τεχνολογίες ανανεώσιμων πηγών ενέργειας εξαιρώντας την παραδοσιακή υδροηλεκτρική ενέργεια και την παραδοσιακή οικιακή χρήση της βιομάζας για θέρμανση. Στο σημείο αυτό θεωρούμε σκόπιμο να τονίσουμε ότι κατά την δεκαετία από το 2000 έως το 2010 στην Ευρωπαϊκή Ένωση των 27 η συνολική παραγωγή ενέργειας από βιομάζα αυξήθηκε κατά 90 % και παρόλη την τεράστια αύξηση της συνολικής παραγωγής ενέργειας η οποία προήλθε από τα αιολικά και τα φωτοβολταϊκά συστήματα με την ποσοστιαία αύξηση της να ανέρχεται σε 570 και 760 % αντίστοιχα. Εντούτοις το ποσοστό της συνολικής παραγωγής ενέργειας από βιομάζα αυξήθηκε από 61 σε 68 % της συνολικής παραγωγής ενέργειας που προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας για την εν λόγω δεκαετία, ενώ όσον αφορά τη χώρα μας το ποσοστό της συνολικής παραγωγής ενέργειας από βιομάζα κυμάνθηκε από 47 έως 74 % της συνολικής παραγωγής ενέργειας που προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας την συγκεκριμένη δεκαετία, χωρίς ωστόσο να παρατηρείται συνεχόμενη αυξητική τάση όπως συμβαίνει στην περίπτωση της Ευρωπαϊκής Ένωσης των 27. Ακολούθως, στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται σχηματικά τα εν λόγω ποσοστιαία στοιχεία [1,4].

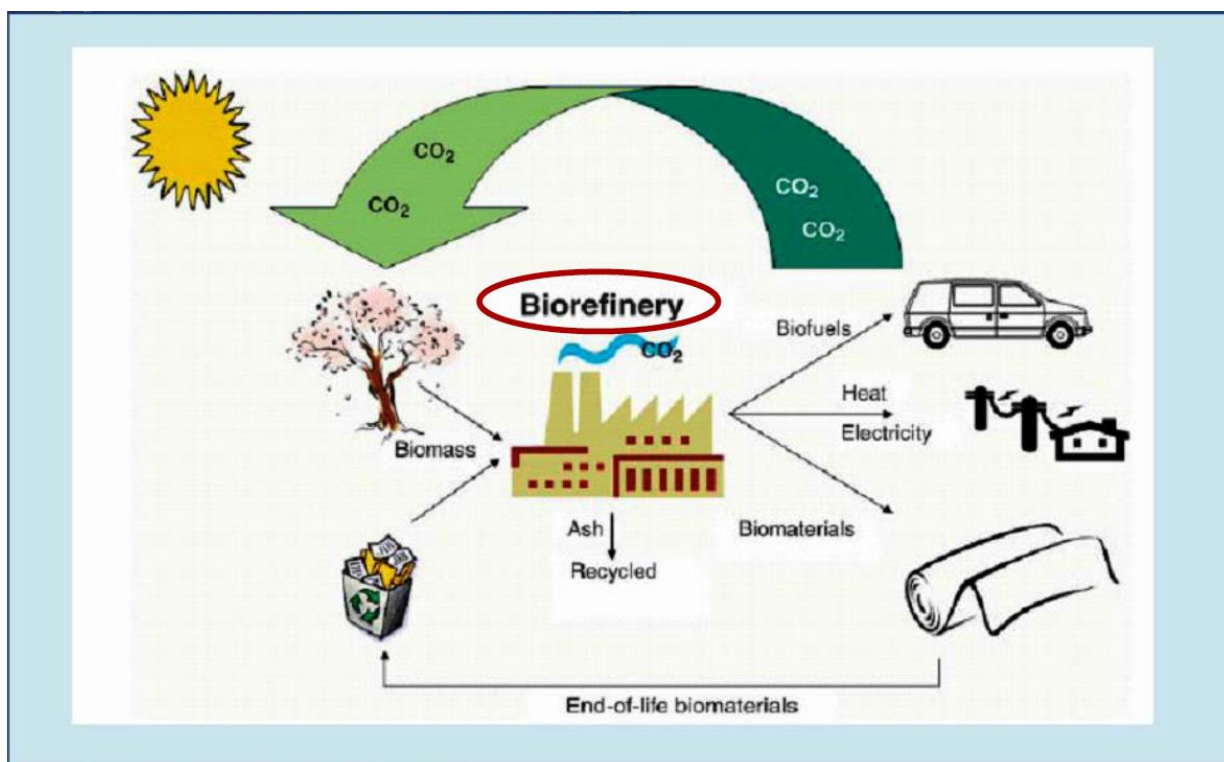


**Σχήμα 1.2:** Συνολική συμμετοχή των ΑΠΕ και ειδικότερα της βιομάζας στην πρωτογενή εγχώρια παραγωγή α) της ΕΕ-27 και β) της Ελλάδας, τη δεκαετία 2000 - 2010 [4]

Στο σημείο αυτό θεωρούμε σκόπιμο να αναφερθούμε σε ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της ενέργειας που προέρχεται από τη βιομάζα, τον επονομαζόμενο ουδέτερο κύκλο του διοξειδίου του άνθρακα. Ουσιαστικά, ο ουδέτερος κύκλος του διοξειδίου του άνθρακα αναφέρεται στην «μη πραγματική» εκπομπή του διοξειδίου του άνθρακα κατά τη διάρκεια της ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας, διότι το διοξείδιο του άνθρακα το οποίο εκπέμπεται από τις διεργασίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας ισούται ποσοτικά με το διοξείδιο του άνθρακα το οποίο είχε προηγουμένως δεσμευθεί από τα φυτά από τα οποία προήλθε η βιομάζα, ενώ ταυτόχρονα η ηλιακή ενέργεια η οποία απορροφήθηκε από τα φυτά μετατρέπεται σε ενέργεια των χημικών δεσμών της βιομάζας, η οποία στη συνέχεια απελευθερώνεται



ελεγχόμενα προς θερμική ενέργεια κατά τη διάρκεια της ενεργειακής της αξιοποίησης και ανανεώνεται εκ νέου μέσω της βιοχημικής δέσμευσης ηλιακής ενέργειας από τα φυτά [1]. Ακολούθως, στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται ο ουδέτερος κύκλος του διοξειδίου του άνθρακα [5].



Σχήμα 1.3: Ο ουδέτερος κύκλος του διοξειδίου του άνθρακα [5]

Στη συνέχεια θα ήταν παράληψη μας να μην αναφερθούμε σε ορισμένα αναπτυξιακά και οικονομικά στοιχεία τα οποία απορρέουν από την χρήση και την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας. Αρχικά, πρέπει να τονίσουμε ότι με την ανάπτυξη των δραστηριοτήτων οι οποίες έχουν στο επίκεντρο τη βιομάζα ταυτοχρόνως θα εμφανιστούν και διαθέσιμες θέσεις εργασίας τόσο στις μονάδες ενεργειακής της αξιοποίησης όσο και στη διαδικασία παραγωγής και συλλογής της και λόγω του γεγονότος ότι η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας ενδείκνυται για διάφορους λόγους να πραγματοποιείται στον τόπο παραγωγής της βιομάζας ως εκ τούτου οι διαθέσιμες θέσεις εργασίας θα απευθύνονται ως επί το πλείστον σε κατοίκους αγροτικών και ορεινών περιοχών. Μέσω λοιπόν, αυτής της αναπτυξιακής προοπτικής θα υπάρξει αρχικά μια αποκέντρωση της λεγόμενης βαριάς βιομηχανίας και έπειτα θα δημιουργηθεί μια οικονομική ευρωστία στον αγροτικό πληθυσμό ο οποίος κατά κύριο λόγο θα ασχοληθεί με την παραγωγή και συλλογή της βιομάζας [1].

Ακολούθως, θεωρούμε σκόπιμο να αναφέρουμε ότι η ενέργεια που προέρχεται από τη βιομάζα σε αντίθεση με άλλες μορφές ανανεώσιμης ενέργειας, καλύπτει και τους τρεις τύπους των ενεργειακών αναγκών της ανθρωπότητας δηλαδή του ηλεκτρισμού, της θέρμανσης και των καυσίμων των μεταφορών, με το ποσοστό της ενέργειας που απαιτείται για τους δυο τελευταίους τύπους να αγγίζει το 80 % των συνολικών ενεργειακών αναγκών των προηγμένων περιοχών του πλανήτη [1].

Για την κάλυψη λοιπόν των παραπάνω τύπων ενεργειακών αναγκών η βιομάζα υπόκειται σε ενεργειακή αξιοποίηση μέσω μιας πληθώρας επιλογών, διεργασιών και τεχνολογιών, οι οποίες πρακτικά διαχωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες τις βιοχημικές διεργασίες και τις θερμοχημικές διεργασίες. Ως βιοχημικές διεργασίες χαρακτηρίζονται οι διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης προς βιοαέριο και της ζύμωσης προς βιοαιθανόλη, ενώ ως θερμοχημικές διεργασίες χαρακτηρίζονται οι διεργασίες της καύσης σε συνθήκες περίσσειας αέρα, της αεριοποίησης σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου ή άλλων μέσων αεριοποίησης όπως ο υδρατμός και το διοξείδιο του άνθρακα και της πυρόλυσης σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου ή άλλων οξειδωτικών μέσων [1].

Από τις παραπάνω λοιπόν διεργασίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας η παγκόσμια επιστημονική κοινότητα τα τελευταία χρόνια έχει στρέψει το ενδιαφέρον της κυρίως στη διεργασία της αεριοποίησης διότι πρόκειται για την πλέον ελπιδοφόρα και υποσχόμενη διεργασία. Ο κύριος λόγος για τον οποίο εμφανίζεται η εν λόγω διεργασία ως η πλέον ελπιδοφόρα και πολλά υποσχόμενη είναι ότι το αέριο σύνθεσης το οποίο παράγεται και είναι πλούσιο σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο είτε σε μηχανές εσωτερικής καύσης, είτε σε συστήματα αεριοστροβίλου - ατμοστροβίλου, είτε σε κυψέλες καυσίμου για την παραγωγή ενέργειας υψηλής απόδοσης με χαμηλές εκπομπές ρύπων και μειωμένο κόστος. Επιπλέον, το αέριο σύνθεσης μπορεί να αποτελέσει κύριο συστατικό για την παραγωγή χημικών και διαφόρων άλλων χρήσιμων προϊόντων καθώς και βιοκαυσίμων  $2^{15}$  γενιάς ακολουθώντας την διεργασία Fischer - Tropesch. Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω η διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας φαίνεται να αναπτύσσει μια τεράστια δυναμική τα επόμενα χρόνια και να εξελίσσεται ως μια από της κύριες εναλλακτικές τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας φιλικής προς το περιβάλλον καθώς και νέων καινοτόμων προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας [6].

Κλείνοντας, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της βιομάζας του πυρηνόξυλου που προέρχεται από την ελιά όπως η υγρασία, η θερμογόνος δύναμη κτλ. τα οποία προήλθαν έπειτα από ποιοτική και στοιχειακή ανάλυση της σύστασής της, μας επιτρέπουν τη χρησιμοποίηση της εν λόγω βιομάζας στην διεργασία της αεριοποίησης με στόχο την ενεργειακή της αξιοποίηση, έχοντας σύμφωνα με την παγκόσμια βιβλιογραφία πάρα πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα

[6]. Ως εκ τούτου τα επόμενα χρόνια, σε μια αναμενόμενη ανάπτυξη της διεργασίας της αεριοποίησης χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη την βιομάζα του πυρηνόξυλου προερχόμενου από την ελιά, η χώρα μας έχοντας από τα υψηλότερα ποσοστά ελαιοπαραγωγής σε παγκόσμιο επίπεδο επιβάλλεται να παίξει πρωταγωνιστικό ρόλο. Ένας ακόμη λόγος για τον οποίο η χώρα μας πρέπει να κερδίσει το «στοίχημα της αεριοποίησης» από ελαιοπυρηνόξυλο είναι ότι σήμερα το μεγαλύτερο δυναμικό του ελαιοπυρηνόξυλου που προέρχεται από την ελαιοπαραγωγή δεν χρησιμοποιείται με αποτέλεσμα μια εν δυνάμει πηγή ενέργειας να μένει αναξιοποίητη η οποία επιπλέον είναι και άφθονη και δωρεάν. Επιπλέον η διεργασία της αεριοποίησης χαρακτηρίζεται ως διεργασία «ουδέτερου κύκλου διοξειδίου του άνθρακα» που σημαίνει ότι η Ελλάδα με την εφαρμογή της εν λόγω διεργασίας, θα εξοικονομήσει αρκετούς οικονομικούς πόρους από το Τέλος Ανθρακικού Αποτυπώματος. Τέλος, η Ελλάδα η οποία είναι μια εξαρτώμενη ενεργειακά χώρα πρέπει να εκμεταλλευτεί τα συγκριτικά της πλεονεκτήματα όπως το απόθεμα του ελαιοπυρηνόξυλου και να στραφεί σε τεχνολογίες οι οποίες θα της επιτρέψουν να ελαττώσει την ενεργειακή της εξάρτηση. Για τους παραπάνω λόγους θα ασχοληθούμε με τη διεργασία αεριοποίησης του πυρηνόξυλου, προερχόμενου από την ελιά, προς αέριο σύνθεσης με χρήση  $H_2O$  ως μέσου αεριοποίησης με στόχο την ενεργειακή του αξιοποίηση στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία.

## Βιβλιογραφία

[1] Κάρναβος, Ν., Λάππας, Α., & Μαρνέλλος, Γ. (2014), Βιοκαύσιμα, Αειφόρος Ενέργεια, Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup> «Η βιομάζα ως πηγή ενέργειας» Αθανασίου, Κ., Εκδόσεις Τζιόλα & Υιοί Ο.Ε. (ISBN: 978-960-418-445-3)

[2] EUROSTAT (2013), ([http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/statistics/search\\_database](http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/statistics/search_database)).

[3] BP Statistical Review of World Energy June 2016  
(<https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf>).

[4] AEBIOM (2012), European Bioenergy Outlook

(available at:

[http://www.jotforme.eu/AEBIOMstatisticalreport/2012\\_European\\_Bioenergy\\_Outlook](http://www.jotforme.eu/AEBIOMstatisticalreport/2012_European_Bioenergy_Outlook)).

[5] Κούκιος Ε. (2015), Διδακτικές σημειώσεις του μαθήματος «Βιομάζα (Βιοενέργεια)» του Δ.Π.Μ.Σ. «Παραγωγή και Διαχείριση Ενέργειας», 4<sup>η</sup> Θεματική Ενότητα «Βιοδωλιστήρια», Κεφάλαιο

«Δημιουργία Αειφόρων Αλυσίδων Τροφοδοσίας Βιοκαυσίμων, Η Περίπτωση του ΒιοΥδρογόνου»,  
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Αθήνα.

[6] Κάρναβος, Ν., Λάππας, Α., & Μαρνέλλος, Γ. (2014), Βιοκαύσιμα, Αειφόρος Ενέργεια, Κεφάλαιο  
10<sup>ο</sup> «Αεριοποίηση βιομάζας» Σκουλού, Β., & Ζαμπανιώτου, Α., Εκδόσεις Τζιόλα & Υιοί Ο.Ε. (ISBN:  
978-960-418-445-3).

## 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Η Βιομάζα

Γενικά με τον όρο βιομάζα εννοούμε το βιο-αποικοδομήσιμο κλάσμα των προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων που προέρχονται από τη γεωργία, (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών ουσιών), τη δασοκομία και τις συναφείς βιομηχανίες, καθώς και το βιο-αποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, όπως ορίζει η Οδηγία 2001/77/ΕΚ [1]. Εάν, όμως επιθυμούμε έναν επιστημονικό, εμπειριστατωμένο και αναλυτικό ορισμό της έννοιας της βιομάζας μπορούμε να ανατρέξουμε είτε στο σύγγραμμα της Δ. Βάμβουκας «Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον», είτε στον ορισμό που δίνει ο Οργανισμός Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (Ο.Ο.Σ.Α.). Η Δ. Βάμβουκα [2,3] λοιπόν, ορίζει την έννοια της βιομάζας ως «οποιοδήποτε προϊόν, υποπροϊόν ή υπόλειμμα προέρχεται από οργανική ύλη και συγκεκριμένα τα υποπροϊόντα της φυτικής, ζωικής και δασικής παραγωγής καθώς και τα υποπροϊόντα από τη βιομηχανική επεξεργασία των παραπάνω υλικών, τα αστικά λύματα και απορρίμματα και τις φυτικές ύλες από φυσικά οικοσυστήματα ή τεχνητές φυτείες αγροτικού ή δασικού τύπου (ενεργειακές καλλιέργειες)» ενώ ο Ο.Ο.Σ.Α. [2,4] ως «κάθε φυτική ύλη, η οποία χρησιμοποιείται ως καύσιμο ή μετατρέπεται σε άλλες μορφές πριν από την καύση της, περιλαμβανομένων του ξύλου, των φυτικών αποβλήτων (και των αποβλήτων ξύλου καθώς και των καλλιεργειών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενέργειας), των ζωικών υλικών και των ζωικών αποβλήτων, των στερεών που περιέχονται στα απόβλητα της βιομηχανίας χαρτιού καθώς και άλλων στερεών».

Αφού δώσαμε τον ορισμό της έννοιας της βιομάζας στη συνέχεια θεωρούμε σκόπιμο να αναφερθούμε στις κατηγορίες και τους τύπους της, καθώς και στα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες της. Αρχικά, τη βιομάζα, σύμφωνα με την επιστημονική κοινότητα, μπορούμε να την κατηγοριοποιήσουμε σε τρεις βασικές κατηγορίες ως προς τις πηγές προέλευσης της, οι οποίες είναι οι εξής:

α) Αγροτική Βιομάζα

β) Δασική Βιομάζα

γ) Απόβλητα

Κάθε βασική κατηγορία επίσης απαρτίζεται από τις αντίστοιχες υποκατηγορίες και τους τύπους της βιομάζας τα οποία παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες [2].

**Πίνακας 2.1:** Κατηγορίες και τύποι αγροτικής βιομάζας

<b>α. Αγροτική Βιομάζα</b>	
<b>1. από ενεργειακές καλλιέργειες</b>	
<b>1.1 ξυλώδης</b>	Δενδρώδεις ενεργειακές καλλιέργειες (ακακία, λεύκα, ιτιά, ευκάλυπτος κ.α.) για την παραγωγή λιγνινοκυτταρινικής βιομάζας - βιομάζα με υψηλή περιεκτικότητα λιγνίνης και χαμηλή υγρασία κατάλληλη για καύση και άλλες θερμοχημικές διεργασίες ή βιοκαύσιμα 2ης γενιάς
<b>1.2 αγρωστώδης</b>	Χορτώδεις ενεργειακές καλλιέργειες (μίσχανθος, καλάμι, αγριαγκινάρα κ.α.) για την παραγωγή λιγνινοκυτταρινικής βιομάζας - βιομάζα με χαμηλή περιεκτικότητα λιγνίνης και χαμηλή υγρασία κατάλληλη για καύση και άλλες θερμοχημικές διεργασίες ή βιοκαύσιμα 2ης γενιάς
<b>1.3 υγρή αγρωστώδης</b>	Χορτώδεις ενεργειακές καλλιέργειες (κυρίως ενεργειακός αραβόσιτος) για την παραγωγή λιγνινοκυτταρινικής βιομάζας - βιομάζα με χαμηλή περιεκτικότητα λιγνίνης και υψηλή υγρασία κατάλληλη συν-χώνευση με ζωικά κ.α. απόβλητα και την παραγωγή βιοαερίου
<b>1.4 σακχάρων/αμύλου</b>	Ενεργειακές καλλιέργειες για την παραγωγή βιομάζας πλούσιας σε σάκχαρα (σακχαρούχο σόργο, ζαχαρότευτλα) ή άμυλο (αραβόσιτος και άλλα δημητριακά) κατάλληλες για την παραγωγή βιο-αιθανόλης
<b>1.5 ελαίων</b>	Ενεργειακές καλλιέργειες σπόρων πλούσιων σε έλαια (ελαιοκράμβη, ηλίανθος κ.α.), για την παραγωγή βιοντίζελ και υδρογονωμένων ελαίων
<b>2. από αγροτικά υπολείμματα</b>	
<b>2.1 αγρωστώδης</b>	Υπολείμματα ετήσιων καλλιεργειών (άχυρα, υπολείμματα αραβόσιτου, βαμβακιού, καπνού κ.α.) για την παραγωγή λιγνινοκυτταρινικής βιομάζας - βιομάζα με χαμηλή περιεκτικότητα λιγνίνης και χαμηλή υγρασία κατάλληλη για καύση και άλλες θερμοχημικές διεργασίες ή βιοκαύσιμα 2ης γενιάς (στην κατηγορία αυτή εμπίπτει και η βιομάζα από μόνιμους βοσκότοπους και χορτολιβαδικές εκτάσεις)
<b>2.2 ξυλώδης</b>	Υπολείμματα δενδρωδών πολυετών καλλιεργειών (κλαδέματα ελιάς, αμπέλων, οπωροφόρων κ.α.) για την παραγωγή λιγνινοκυτταρινικής βιομάζας - βιομάζα με υψηλή περιεκτικότητα λιγνίνης και χαμηλή υγρασία κατάλληλη για καύση και άλλες θερμοχημικές διεργασίες ή βιοκαύσιμα 2ης γενιάς
<b>3. από ζωικά απόβλητα</b>	
<b>3.1 ξηρή</b>	Απόβλητα πτηνοτροφίας και αμνοεριφίων, χαμηλής περιεκτικότητας σε υγρασία, κατάλληλα για χώνευση προς βιοαέριο αλλά και καύση ή άλλες θερμοχημικές διεργασίες
<b>3.2 υγρή</b>	Απόβλητα βοοειδών και χοίρων με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία κατάλληλα για χώνευση προς βιοαέριο

**Πίνακας 2.2:** Κατηγορίες και τύποι δασικής βιομάζας

<b>β. Δασική Βιομάζα</b>	
<b>1. από την άμεση δασική παραγωγή</b>	
<b>1.1 υφιστάμενη</b>	Κορμοί για την παραγωγή οικοδομικής ξυλείας, επίπλων και άλλων αντικειμένων ή χαρτιού - αν και δυνάμει βιομαζικά καύσιμα λιγνινοκυτταρινικής βιομάζας με υψηλή περιεκτικότητα λιγνίνης (κατάλληλη για καύση και άλλες θερμοχημικές διεργασίες ή βιοκαύσιμα 2ης γενιάς) η παραγωγή τους καθορίζεται από τη ζήτηση για μη-ενεργειακές χρήσεις (οικοδομική ξυλεία, έπιπλα κ.α.) και δεν προσμετρούνται στο δυναμικό βιομάζας
<b>1.2 συμπληρωματική</b>	Δυνητική επιπλέον παραγωγή κορμών, η οποία να υπερβαίνει τη ζήτηση μη-ενεργειακών χρήσεων και να προορίζεται για ενεργειακούς σκοπούς, εντός των ορίων ανανεώσιμης εκμετάλλευσης των δασών - λιγνινοκυτταρινική βιομάζα με υψηλή περιεκτικότητα λιγνίνης (κατάλληλη για καύση και άλλες θερμοχημικές διεργασίες ή βιοκαύσιμα 2ης γενιάς)
<b>2. από υπολείμματα υλοτομίας και βιομηχανίας ξύλου</b>	
<b>2.1 πρωτογενή</b>	Υπολείμματα υλοτομίας εντός των δασικών περιοχών, αποτελούμενα από τις βάσεις των δέντρων και το τμήμα της ρίζας που μπορεί να εξαχθεί από το έδαφος, το επάνω λεπτό μέρος του κορμού, τα κλαδιά και τα φύλλα - η απομάκρυνση τους από το δάσος πρέπει να εμπίπτει στους όρους ανανεώσιμης υλοτομίας - λιγνινοκυτταρινική βιομάζα με υψηλή περιεκτικότητα λιγνίνης (κατάλληλη για καύση και άλλες θερμοχημικές διεργασίες ή βιοκαύσιμα 2ης γενιάς)
<b>2.2 δευτερογενή</b>	Υπολείμματα της επεξεργασίας και της βιομηχανίας ξύλου (φλοιοί, ακατάλληλα τεμάχια ξύλου, ροκανίδια, πριονίδια, ξυλόσκονη) - λιγνινοκυτταρινική βιομάζα με υψηλή περιεκτικότητα λιγνίνης (κατάλληλη για καύση και άλλες θερμοχημικές διεργασίες ή βιοκαύσιμα 2ης γενιάς)
<b>2.3 τριτογενή</b>	Ξύλο από κατεδαφίσεις και αστικά απορρίμματα ξύλου - λιγνινοκυτταρινική βιομάζα με υψηλή περιεκτικότητα λιγνίνης (κατάλληλη για καύση και άλλες θερμοχημικές διεργασίες ή βιοκαύσιμα 2ης γενιάς)

**Πίνακας 2.3:** Κατηγορίες και τύποι βιομάζας που προέρχονται από απόβλητα

<b>γ. Απόβλητα</b>	
<b>1. πρωτογενή</b>	Ξυλώδης ή χορτώδης βιομάζα από τη διαχείριση κήπων, πάρκων και νησίδων ή παριών αστικών και εθνικών οδών
<b>2. δευτερογενή</b>	Απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων ποικίλης φύσης (υγρά απόβλητα κατάλληλα για χώνευση προς βιοαέριο, ελαιοπυρήνες, περιβλήματα ξηρών καρπών, απόβλητα εκκοκκιστηρίων κ.α. - ειδικά τα λίπη σφαγείων και το έλαιο από σπόρους βαμβακιού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοντίζελ)
<b>3. τριτογενή</b>	Ιλύς αστικών αποβλήτων (υψηλής υγρασίας κατάλληλη για αναερόβια χώνευση προς βιοαέριο ή χαμηλής υγρασίας για καύση και άλλες θερμοχημικές διεργασίες), οργανικό κλάσμα αστικών απορριμμάτων (ζυμώσιμο προς χώνευση για παραγωγή βιοαερίου ή μη-ζυμώσιμο χαμηλής υγρασίας και ξυλώδες προς καύση ή θερμοχημική αξιοποίηση), χρησιμοποιημένα έλαια προς βιοντίζελ ή υδρογόνωση κ.α.

Αντιθέτως, εάν δεν μας ενδιαφέρουν οι πηγές προέλευσης της βιομάζας, τη βιομάζα μπορούμε να την κατηγοριοποιήσουμε, σύμφωνα με τον Peter McKendry, σε τέσσερις βασικές κατηγορίες οι οποίες είναι οι εξής [5]:

α) Ξυλώδης Βιομάζα

β) Αγρωστώδη ή Ποώδη Βιομάζα

γ) Ζωικά Απόβλητα και Ενεργός Ιλύς

δ) Υδρόβια Φυτά (με δυνητικά πολύ υψηλό δυναμικό, αλλά ακόμη σε ερευνητικό και πειραματικό στάδιο).

Στη συνέχεια, όσον αφορά τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες της βιομάζας θα αναφερθούμε στις έννοιες και στα φυσικά μεγέθη που συναντώνται στη βιομάζα και επηρεάζουν, είτε θετικά, είτε αρνητικά την ενεργειακής της αξιοποίηση με μεθόδους που θα αναλύσουμε σε επόμενη ενότητα.

Το πρώτο φυσικό μέγεθος που θα αναφερθούμε είναι το ποσοστό της υγρασίας και το οποίο θα αναλύσουμε συνοπτικά παρακάτω. Το ποσοστό υγρασίας της φυτικής βιομάζας κυμαίνεται συνήθως μεταξύ των τιμών 5 έως 20 % έπειτα από φυσική ξήρανση σε συνθήκες περιβάλλοντος, αλλά το ποσοστό αυτό μπορεί να εκτοξευθεί μεταξύ των τιμών 60 έως 80 %



όταν μιλάμε για φρέσκα αγροτικά υπολείμματα εξαιρουμένων των αχύρων, που είναι ξηρά, φρέσκα φύλλα, λεπτά κλαδιά και λεπτούς κορμούς δέντρων. Σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση κατά McKendry και το ποσοστό υγρασίας που παρατηρείτε σε αυτές τις κατηγορίες, καταλήγουμε ότι η αγρωστώδης βιομάζα χαρακτηρίζεται είτε ως υψηλής, είτε ως χαμηλής υγρασίας, η ξυλώδης βιομάζα ως χαμηλής υγρασίας, ενώ τα ζωικά απόβλητα, η ενεργός ιλύς και τα υδρόβια φυτά μπορούν να χαρακτηριστούν από τη φύση τους ως βιομάζα υψηλής υγρασίας. Γενικά, αν θέλουμε να κάνουμε μια ιεράρχηση, κατά αύξουσα σειρά, του ποσοστού υγρασίας της φυσικά ξηραμένης φυτικής βιομάζας σε συνάρτηση με τους τύπους της βιομάζας θα ξεκινήσουμε από το άχυρο, εν συνεχεία με τους βλαστούς μονοετών και πολυετών αγρωστωδών καλλιεργειών και το γρασίδι και θα καταλήξουμε στο ξύλο το οποίο και έχει το υψηλότερο ποσοστό υγρασίας. Όσον αφορά την τρίτη κατηγορία κατά McKendry, δηλαδή τα ζωικά απόβλητα και την ενεργό ιλύ, και τη συσχέτιση τους με το ποσοστό υγρασίας, στα μεν ζωικά απόβλητα, συμπεριλαμβανομένων και των υγρών εκροών, μπορεί να αγγίξει το 75 έως 85% και στη συνέχεια μέσω της φυσικής ξήρανσης το ποσοστό ελαττώνεται με τις τιμές του να είναι συγκρίσιμες έως και χαμηλότερες με τις τιμές του ποσοστού υγρασίας στο άχυρο, στη δε ενεργό ιλύ το εν λόγω ποσοστό, μετά την πάχυνσή της, κυμαίνεται μεταξύ 80 - 90 % και η ελάττωση του ποσοστού αυτού μπορεί να προέλθει με τη χρήση μηχανικών μέσων έως το εύρος τιμών 60 - 70 %, ενώ αν επιθυμούμε τιμές της τάξης κάτω του 5 % προχωρούμε στη συνέχεια στη διαδικασία της θερμικής ξήρανσης [2,6].

Στη συνέχεια, ένα δεύτερο χαρακτηριστικό της βιομάζας που πρέπει να αναφερθεί είναι οι βιολογικές ουσίες που αποτελούν τα δομικά συστατικά του ξηρού της μέρους. Οι βιολογικές ουσίες αυτές είναι η κυτταρίνη, η ημι-κυτταρίνη και η λιγνίνη, με την περιεκτικότητα των ουσιών αυτών να εναλλάσσεται ανάλογα με τον τύπο της βιομάζας, το είδος και το τμήμα (κορμός, φλοιός, φύλλα κτλ.) του φυτού που προέρχεται η βιομάζα, με το συνολικό άθροισμα της περιεκτικότητας των τριών αυτών βιολογικών ουσιών να ισούται περίπου με 100%. Η αναλογία αυτών των περιεκτικότητων μας βοηθά στην επιλογή της βέλτιστης μεθόδου ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας. Η κυτταρίνη, η ημι-κυτταρίνη και η λιγνίνη λοιπόν, ανήκουν σε μια ομάδα των υδατανθράκων, τους πολυσακχαρίτες και η συνήθης περιεκτικότητά τους στο ξηρό μέρος της φυτικής βιομάζας αντιστοιχεί σε 40 έως 50 % σε κυτταρίνη, σε 20 έως 40% σε ημι-κυτταρίνη και σε 10 έως 40 % σε λιγνίνη. Αναλυτικότερα, η κυτταρίνη είναι ένα πολυμερές της γλυκόζης, με ευθείες ανθρακικές αλυσίδες και το μοριακό της βάρος κυμαίνεται από  $5 \times 10^4$  έως  $2,5 \times 10^6$  gr/mol. Αντίθετα, η ημι-κυτταρίνη είναι ένα πολυμερές κυρίως ξυλόζης άλλα και άλλων μονοσακχαριτών με πέντε άτομα άνθρακα στην ανθρακική τους αλυσίδα, περιλαμβανομένης της γλυκόζης, το οποίο σχηματίζει διακλαδισμένες ανθρακικές αλυσίδες, που συνδέονται ισχυρά με τα μακρομόρια κυτταρίνης και έχει μοριακό βάρος της τάξης των 30.000 gr/mol και τέλος η λιγνίνη είναι ένα άμορφο

πολυμερές με κύρια δομική της μονάδα τα φαίνυλο-προπάνια. Κλείνοντας αυτή τη σύντομη περιγραφή για τις βιολογικές ουσίες που αποτελούν τα δομικά συστατικά του ξηρού μέρους της βιομάζας παραθέτουμε στους παρακάτω πίνακες την περιεκτικότητα των βιολογικών ουσιών (κυτταρίνη, ημι-κυτταρίνη και λιγνίνη) σε συνάρτηση με την κατηγοριοποίηση κατά McKendry [2,5,7].

**Πίνακας 2.4:** Περιεκτικότητα κατά βάρος των βιολογικών ουσιών (κυτταρίνη, ημι-κυτταρίνη και λιγνίνη) διαφόρων χαρακτηριστικών τύπων ξυλώδους βιομάζας [2,7]

	<b>Κυτταρίνη</b>	<b>Ημι-κυτταρίνη</b>	<b>Λιγνίνη</b>
<b>Ξυλώδης Βιομάζα</b>	<b>39,5 (12,4 – 65,5)</b>	<b>34,5 (6,7 – 65,6)</b>	<b>26 (10,2 – 44,5)</b>
<b>κορμός (μέση τιμή)</b>	51,2	23,4	25,4
<b>φλοιός (μ.τ.)</b>	22,0	47,0	31,0
<b>κλαδιά (μ.τ.)</b>	15,4	62,3	33,3
<b>φύλλα (μ.τ.)</b>	26,5	47,2	26,3

**Πίνακας 2.5:** Περιεκτικότητα κατά βάρος των βιολογικών ουσιών (κυτταρίνη, ημι-κυτταρίνη και λιγνίνη) διαφόρων χαρακτηριστικών τύπων αγρωστώδους βιομάζας [2,7]

	<b>Κυτταρίνη</b>	<b>Ημι-κυτταρίνη</b>	<b>Λιγνίνη</b>
<b>Αγρωστώδης Βιομάζα</b>	<b>46,1 (23,7 – 87,5)</b>	<b>30,2 (12,3 – 54,5)</b>	<b>23,7 (0,0 – 54,3)</b>
<b>γρασίδι (μ.τ.)</b>	42,7	37,9	19,4
<b>άχυρο (μ.τ.)</b>	45,4	31,5	23,1
<b>στελέχη (μ.τ.)</b>	58,8	23,8	17,4
<b>Αγροτικά Απορρίμματα (μ.τ.)</b>	40,0	27,4	32,6
<b>πυρήνες ελιάς</b>	25,0	24,6	50,4

**Πίνακας 2.6:** Περιεκτικότητα κατά βάρος των βιολογικών ουσιών (κυτταρίνη, ημι-κυτταρίνη και λιγνίνη) διαφόρων χαρακτηριστικών τύπων βιομάζας προέρχονται από απόβλητα [2,7]

	<b>Κυτταρίνη</b>	<b>Ημι-κυτταρίνη</b>	<b>Λιγνίνη</b>
<b>Απόβλητα</b>			
<b>απόβλητα βοοειδών (μ.τ.)</b>	32,7	24,5	42,8
<b>χαρτί</b>	92,5	0,0	7,5
<b>RDF</b>	68,1 (45,6 – 92,5)	17,1 (0,0 – 31,3)	14,8 (7,5 – 23,1)

Επίσης είναι γνωστό από την επιστήμη της φυτολογίας ότι οι συμβατικές δενδρώδεις καλλιέργειες και οι πολυετείς δενδρώδεις ενεργειακές καλλιέργειες αποτελούνται από φυτά αργής ανάπτυξης, η βιομάζα τους χαρακτηρίζεται ως υψηλής σκληρότητας, δηλαδή οι ίνες της κυτταρίνης είναι ισχυρά συνδεδεμένες μεταξύ τους και όπως παρατηρείται και από τον παραπάνω πίνακα οι τιμές της περιεκτικότητας σε ημι-κυτταρίνη και λιγνίνη οι οποίες συνδέουν τις κυτταρινικές ίνες είναι υψηλές. Εν αντιθέσει τα φυτά των αγρωστωδών καλλιεργειών, τα οποία είναι συνήθως μονοετής καλλιέργειας, παρέχουν βιομάζα η οποία είναι περισσότερο εύκαμπτη και μαλακή και εμφανίζουν, σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, χαμηλότερες τιμές περιεκτικότητας σε λιγνίνη. Τέλος, τα ζωικά απόβλητα και η ενεργός ιλύς αποτελούνται από αγρωστώδη φυτική βιομάζα η οποία έχει υποστεί χώνευση στο πεπτικό σύστημα των θηλαστικών ή/και των μικροοργανισμών και όπως παρατηρούμε στον παραπάνω πίνακα η τιμή της περιεκτικότητας της λιγνίνης αυξάνεται λόγω του γεγονότος ότι η λιγνίνη σαν άμορφο και σκληρό πολυμερές, διότι έχει ισχυρούς χημικούς δεσμούς, μπορεί να υποστεί μόνο περιορισμένη χώνευση στο πεπτικό σύστημα των διαφόρων οργανισμών [2,7].

Ακολούθως πρέπει να αναφερθεί ότι η βιομάζα πέρα από τις βιολογικές ουσίες δηλαδή την κυτταρίνη, την ημι-κυτταρίνη, την λιγνίνη εμπεριέχει επιπροσθέτως μικρές ποσότητες άλλων οργανικών ενώσεων όπως τα λιπαρά οξέα, τα αμινοξέα, την γλυκερίνη κ.τ.λ. και μικρές ποσότητες ανόργανων ενώσεων όπως το ασβέστιο, το πυρίτιο, το μαγνήσιο κ.τ.λ. [2,7].

Αφού αναλύσαμε διεξοδικά τις βιολογικές ουσίες που αποτελούν τα δομικά συστατικά του ξηρού μέρους της βιομάζας πρέπει να επισημάνουμε ότι ο συνήθης τρόπος εκφοράς της σύστασης της βιομάζας είναι διαμέσου της τιμής της περιεκτικότητας, εκφρασμένη κατά βάρος, των χημικών στοιχείων από τα οποία αποτελείτε το ξηρό της μέρος (στοιχειακή σύσταση). Τα χημικά αυτά στοιχεία λοιπόν, εκφρασμένα κατά φθίνουσα σειρά της τιμής της περιεκτικότητάς τους, είναι ο άνθρακας (C), το οξυγόνο (O), το υδρογόνο (H), το άζωτο (N), το ασβέστιο (Ca), το κάλιο (K) το πυρίτιο (Si), το μαγνήσιο (Mg), το αργίλιο (Al), το θείο (S), ο σίδηρος (Fe), ο φώσφορος (P), το χλώριο (Cl), το νάτριο (Na), τα ίχνη μαγγανίου (Mn), τα ίχνη τιτανίου (Ti) κ.τ.λ. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η στοιχειακή σύσταση του ξηρού και ελευθέρου τέφρας μέρους της βιομάζας σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση κατά McKendry καθώς και του άνθρακα και του λιγνίτη για ενδεχόμενη σύγκριση [2,6].

**Πίνακας 2.7:** Στοιχειακή σύσταση του ξηρού ελεύθερου τέφρας μέρους διαφόρων χαρακτηριστικών τύπων βιομάζας (% κ.β. σε ξηρή και ελεύθερη τέφρας βάση) [2,6]

	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>
<b>Ξυλώδης Βιομάζα (μ.τ.)</b>	<b>52,1</b>	<b>41,2</b>	<b>6,2</b>	<b>0,4</b>	<b>0,08</b>
<b>Αγρωστώδης Βιομάζα (μ.τ.)</b>	<b>49,9</b>	<b>42,6</b>	<b>6,2</b>	<b>1,2</b>	<b>0,15</b>
<b>Αγροτικά Απορρίμματα (μ.τ.)</b>	<b>50,2</b>	<b>41,9</b>	<b>6,3</b>	<b>1,4</b>	<b>0,16</b>
πυρήνες ελιάς	52,8	39,4	6,6	1,1	0,07
<b>Οικοδομική Ξυλεία (μ.τ.)</b>	<b>51,7</b>	<b>40,7</b>	<b>6,4</b>	<b>1,1</b>	<b>0,09</b>
<b>Έπιπλα (μ.τ.)</b>	<b>51,8</b>	<b>41,8</b>	<b>6,1</b>	<b>0,3</b>	<b>0,04</b>
<b>RDF (μ.τ.)</b>	<b>53,8</b>	<b>36,8</b>	<b>7,8</b>	<b>1,1</b>	<b>0,47</b>
<b>Ενεργός Ιλύς (μ.τ.)</b>	<b>50,9</b>	<b>33,4</b>	<b>7,3</b>	<b>6,1</b>	<b>2,33</b>
Άνθρακας	78,2	13,6	5,2	1,3	1,7
Λιγνίτης	64,0	23,7	5,5	1,0	5,8

Στο σημείο αυτό είναι χρήσιμο να οριοθετήσουμε την έννοια της τέφρας. Με τον όρο τέφρα λοιπόν, αναφερόμαστε στο σύνολο των παρακάτω χημικών στοιχείων δηλαδή, των αλκαλίων (K, Na, Ca κ.τ.λ.), των μετάλλων (Mg, Mn κ.τ.λ.), των βαρέων μετάλλων (Al, Fe, Ti κ.τ.λ.), των ανόργανων χημικών στοιχείων (Si, P κ.τ.λ.), με την τιμή της περιεκτικότητάς της να λαμβάνεται έπειτα από την καύση της βιομάζας στους 550 - 600 °C και το εύρος τιμών που λαμβάνουμε να κυμαίνεται από 1 έως 45% ανάλογα με το είδος και τον τύπο της βιομάζας. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές της περιεκτικότητας της τέφρας σε συνάρτηση με το είδος και τον τύπο της βιομάζας σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση κατά McKendry καθώς και του άνθρακα και του λιγνίτη για ενδεχόμενη σύγκριση. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε στον εν λόγω πίνακα η τιμή της περιεκτικότητας της τέφρας είναι αρκετά υψηλή στην ενεργό ιλύ, χαμηλή στις αγρωστώδεις βιομάζες και στα αγροτικά απορρίμματα και ακόμη χαμηλότερη στις ξυλώδεις βιομάζες. Η τιμή της περιεκτικότητας σε τέφρα για τα ζωικά απόβλητα, η οποία δεν αναφέρετε στον πίνακα, είναι συγκρίσιμη με την τιμή της περιεκτικότητας σε τέφρα της ενεργούς ιλύς [2,6].

**Πίνακας 2.8:** Φυσική υγρασία (% κ.β.) και προσεγγιστική ανάλυση (% κ.β. σε ξηρή βάση) διαφόρων χαρακτηριστικών τύπων βιομάζας [2,6]

	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>VM</b>	<b>FC</b>	<b>τέφρα</b>
<b>Ξυλώδης Βιομάζα (μ.τ.)</b>	<b>19,3</b>	<b>78,0</b>	<b>18,5</b>	<b>3,5</b>
<b>Αγρωστώδης Βιομάζα (μ.τ.)</b>	<b>12,0</b>	<b>75,2</b>	<b>19,1</b>	<b>5,7</b>
<b>Αγροτικά Απορρίμματα (μ.τ.)</b>	<b>10,2</b>	<b>74,3</b>	<b>17,1</b>	<b>8,6</b>
πυρήνες ελιάς	6,1	77,0	19,9	3,1
<b>Οικοδομική Ξυλεία (μ.τ.)</b>	<b>16,3</b>	<b>75,8</b>	<b>17,3</b>	<b>6,9</b>
<b>Έπιπλα (μ.τ.)</b>	<b>12,1</b>	<b>83,0</b>	<b>13,4</b>	<b>3,6</b>
<b>RDF (μ.τ.)</b>	<b>4,2</b>	<b>73,4</b>	<b>0,5</b>	<b>26,1</b>
<b>Ενεργός Ιλύς (μ.τ.)</b>	<b>6,4</b>	<b>48,0</b>	<b>5,7</b>	<b>46,3</b>
Άνθρακας	5,5	32,8	46,3	20,9
Λιγνίτης	10,5	36,7	28,7	34,6

Ακολούθως, και αφού οριοθετήσαμε την έννοια της τέφρας, θα προχωρήσουμε σε μια διεξοδικότερη ανάλυση όσον αφορά την στοιχειακή σύσταση του ξηρού και ελευθέρου τέφρας μέρους της βιομάζας. Σύμφωνα με τον Vassilev και την ερευνητική του ομάδα, οι τιμές της περιεκτικότητας των χημικών στοιχείων του άνθρακα (C), του οξυγόνου (O) και του υδρογόνου (H) του ξηρού και ελευθέρου τέφρας μέρους της βιομάζας, σε όλα τα είδη και τους τύπους της βιομάζας κατά την κατηγοριοποίηση McKendry, παρουσιάζουν παρεμφερείς τιμές. Συγκεκριμένα, η τιμή της περιεκτικότητας του άνθρακα κυμαίνεται από 48 έως 57 % με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζεται στην ενεργό ιλύ και στα ζωικά απόβλητα και ακολούθως στη ξυλώδη βιομάζα, στην αγρωστώδη βιομάζα, στα γρασίδια και στα άχυρα, του οξυγόνου από 35 έως 45 % με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζεται στην ξυλώδη βιομάζα και ακολούθως στην αγρωστώδη βιομάζα, στα ζωικά απόβλητα και την ενεργό ιλύ και του υδρογόνου από 5,5 έως 8,5 % όπου για την ξυλώδη και την αγρωστώδη βιομάζα η τιμή της περιεκτικότητάς του κυμαίνεται στο εύρος τιμών από 6,0 έως 6,5 %. Αν θέλουμε έπειτα να συγκρίνουμε την περιεκτικότητα των άνωθεν χημικών στοιχείων του ξηρού και ελευθέρου τέφρας μέρους της βιομάζας σε συνάρτηση με την περιεκτικότητά τους στα ορυκτά στερεά καύσιμα δηλαδή τον άνθρακα και τον λιγνίτη καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η βιομάζα εμφανίζει χαμηλότερη τιμή περιεκτικότητας σε στοιχειακό άνθρακα σε σχέση με τα ορυκτά στερεά καύσιμα ενώ οι τιμές της περιεκτικότητας σε στοιχειακό οξυγόνο και υδρογόνο είναι υψηλότερες. Όσον αφορά τώρα τα άλλα χημικά στοιχεία που αποτελούν το ξηρό και ελεύθερο τέφρας μέρος της βιομάζας η περιεκτικότητα του αζώτου (N) κυμαίνεται από 0,3 έως 1,5 % στην ξυλώδη και αγρωστώδη βιομάζα με την περιεκτικότητά του να εκτοξεύεται στην τιμή του 6 % για την ενεργό ιλύ, του

θείου (S) από 0,01 έως 0,15 % για όλα τα είδη και τους τύπους της βιομάζας, εκτός πάλι από την ενεργό ιλύ όπου η περιεκτικότητά του εμφανίζει τιμή λίγο μεγαλύτερη από 2 % και του χλωρίου (Cl) από 0,01 έως 0,06 % στην ξυλώδη βιομάζα και από 0,05 έως 0,65% στην αγρωστώδη βιομάζα ενώ η τιμή της περιεκτικότητάς του στα ζωικά απόβλητα είναι της τάξης του 0,5 %. Σε αντιδιαστολή λοιπόν με τα ορυκτά στερεά καύσιμα βλέπουμε ότι η περιεκτικότητα του αζώτου και του χλωρίου είναι υψηλότερη στην βιομάζα ενώ του θείου χαμηλότερη [2,6].

Ένας άλλος τρόπος απόδοσης στη βιβλιογραφία της σύστασης της βιομάζας είναι η έκφραση της ως ποσοστό επί τις εκατό των πτητικών στερεών (volatile solids, VS), του σταθερού άνθρακα (fixed carbon, FV), της τέφρας, και της υγρασίας όπως χρησιμοποιείται κατά κόρον στα ορυκτά στερεά καύσιμα. Αναλυτικότερα, με τον όρο πτητικά στερεά εννοούμε το μέρος της βιομάζας που μετατρέπεται σε αέρια μορφή συμπεριλαμβανομένων και των υδρατμών κατά τη θέρμανση της βιομάζας στους 950 °C για χρόνο ίσο με 7 λεπτά σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου και με τον όρο σταθερός άνθρακας υποδηλώνεται το υπόλειμμα της βιομάζας όταν από αυτήν έχουν εξαχθεί τα πτητικά στερεά και τα ανόργανα στοιχεία της. Η εν λόγω απόδοση της σύστασης της βιομάζας ονομάζεται «προσεγγιστική ανάλυση (proximate analysis)» της βιομάζας και παρουσιάζεται στον πίνακα 2.8 για όλα τα είδη και τους τύπους της βιομάζας σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση κατά McKendry [2,3].

Ακολουθώντας, θα ασχοληθούμε με ένα άλλο χαρακτηριστικό της βιομάζας το οποίο είναι η Θερμογόνος Δύναμη (Heating Value, HV) της ή διαφορετικά το ενεργειακό της περιεχόμενο. Η Θερμογόνος Δύναμη είναι ουσιαστικά η θερμότητα η οποία εκλύεται κατά την πλήρη καύση της βιομάζας σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου και εξαρτάται αποκλειστικά από την σύσταση της βιομάζας με μονάδα μέτρησης την θερμική ενέργεια που εκλύεται ανά μονάδα μάζας ή όγκου της βιομάζας και διακρίνεται σε δυο είδη την Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (ΑΘΔ - Higher Heating Value, HHV ή Gross Heating Value, GHV) και την Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (ΚΘΔ - Lower Heating Value, LHV ή Net Heating Value, NHV). Αναλυτικότερα, η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη είναι η συνολική θερμότητα που εκλύεται κατά την πλήρη καύση της βιομάζας συμπεριλαμβανομένης και της λανθάνουσας θερμότητας συμπύκνωσης του ατμού που δημιουργείται από την πλήρη καύση της βιομάζας. Η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη λοιπόν είναι η μέγιστη δυνατή θερμική ενέργεια της βιομάζας που είναι διαθέσιμη προς χρήση, με την πραγματική τελικά θερμική ενέργεια που θα παραχθεί από την αντίδραση καύσης της βιομάζας προς χρήση, να εξαρτάται αποκλειστικά και μόνο από το τι είδος τεχνολογία χρησιμοποιείται και με δεδομένο ότι έχει αποδειχθεί πρακτικά ότι η λανθάνουσα θερμότητα συμπύκνωσης του ατμού που δημιουργείται από την πλήρη καύση της βιομάζας είναι ακατάλληλη προς χρήση, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η βέλτιστη έννοια για να περιγράψουμε την πραγματική θερμική ενέργεια της βιομάζας είναι η Κατώτερη Θερμογόνος

Δύναμη η οποία είναι ουσιαστικά η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη έχοντας αφαιρέσει την λανθάνουσα θερμότητα συμπύκνωσης του ατμού που δημιουργείται είτε από την καύση του στοιχειακού υδρογόνου που εμπεριέχεται στη βιομάζα, είτε από την εξάτμιση της υγρασίας της, κατά την πλήρη καύση της. Όσον αφορά τώρα τον προσδιορισμό της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης της βιομάζας και κατ' επέκταση και της Κατώτερης Θερμογόνου Δύναμής της, αυτός γίνεται με δυο τρόπους είτε με πειραματική μέθοδο με τη βοήθεια ειδικών αυτόκλειστων τα γνωστά σε όλους μας θερμιδόμετρα, είτε με υπολογιστική μέθοδο, η οποία είναι αρκετά ακριβής, χρησιμοποιώντας εξισώσεις που συνδέουν την Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη με την στοιχειακή ή την προσεγγιστική σύσταση της βιομάζας [2,9] με πιο χαρακτηριστική την εξίσωση Dulong η οποία είναι η εξής:

$$A\theta\Delta = 33,823 \times C + 144,250 \times \left(H - \frac{O}{8}\right) + 9,419 \times S \quad kJ/kg \quad (2.1)$$

όπου C, H, O, S είναι οι τιμές των περιεκτικοτήτων κατά βάρος του άνθρακα, του υδρογόνου, του οξυγόνου και του θείου της βιομάζας.

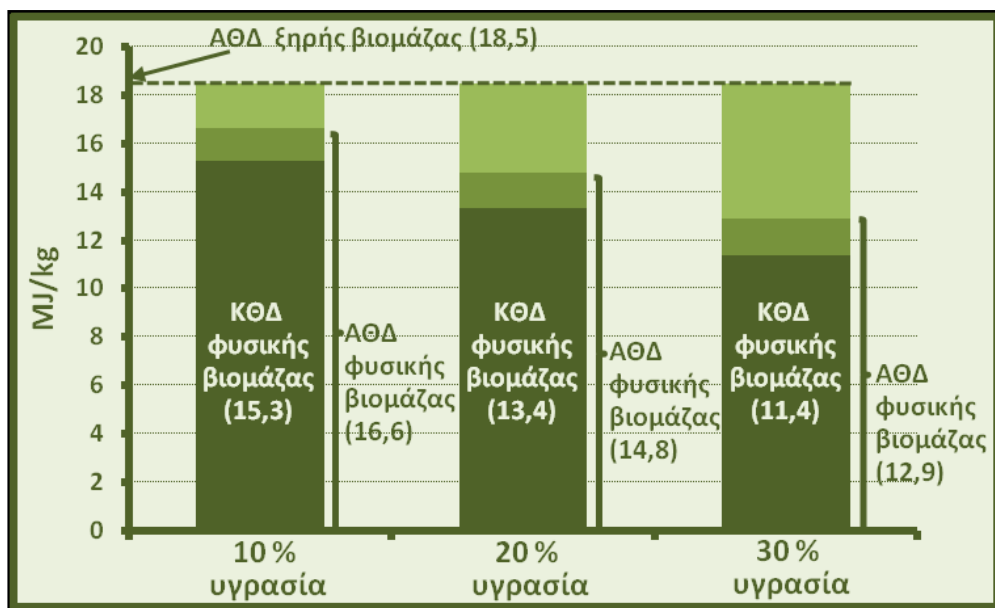
Ακολούθως, στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η πειραματική τιμή της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης του ξηρού μέρους της βιομάζας, συμπεριλαμβανομένης και της τέφρας, για όλα τα είδη και τους τύπους της βιομάζας σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση κατά McKendry [2,9].

**Πίνακας 2.9:** Πειραματική τιμή της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης διαφόρων χαρακτηριστικών τύπων ξηρής βιομάζας [2,9]

<b>Ξυλώδης Βιομάζα</b>	<b>MJ/kg</b>	<b>Αγροτικά Απορρίμματα</b>	<b>MJ/kg</b>
φλοιός δέντρου	20,50	κελύφη αμύγδαλου	17,96 - 19,92
κλαδιά	18,96	κελύφη φιστικιού	18,46 - 19,85
λευκή δρυς	19,42	κελύφη φουντουκιού	19,20 - 19,30
μαύρη δρυς	18,93 - 18,98	κελύφη ηλιόσπορου	17,60
έλατο	16,64 - 20,02	κελύφη καρυδιού	18,91 - 20,18
οξιά	19,20	πυρήνας ροδάκινου	19,42 - 20,82
λεύκα	19,38	πυρήνες βερίκοκου	18,80
σημύδα	19,30	πυρήνες ελιάς	20,23
ιτιά	19,59	φλοιοί βαμβακιού	16,38
ευκάλυπτος	19,10	φλοιός ρυζιού	15,29 - 15,67

<b>Αγρωστώδης Βιομάζα</b>			
άχυρο σιταριού	17,00 - 18,91	στελέχη ηλίανθου	15,87 - 17,86
άχυρο ρυζιού	14,85 - 15,61	στελέχη καπνού	17,70
στελέχη αραβόσιτου	17,65 - 17,93	γλυκό σόργο	13,73
στελέχη βαμβακιού	15,83 - 18,26	μίσχανθος	19,30
στελέχη ελαιοκράμβης	18,34	αλφάλφα	18,67
αγριαγκινάρα [10]	17,90 - 21,50	καλάμι	17,70
<b>Πελλέτες</b>		<b>Ενεργός Ιλύς</b>	<b>10,14 - 20,90</b>
μαλακού ξύλου	20,54		
μίσχανθου	19,00		

Στο σημείο αυτό πρέπει να επισημάνουμε ότι η σημαντικότερη παράμετρος που επηρεάζει την Θερμογόνο Δύναμη της βιομάζας είναι η τιμή της περιεκτικότητάς της σε υγρασία, η οποία από τη μια μειώνει την τιμή της περιεκτικότητας του ξηρού της μέρους και από την άλλη δημιουργείται επιπλέον ποσότητα ατμού κατά την πλήρη καύση της βιομάζας με αποτέλεσμα την ελάττωση της τιμής τόσο της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης, όσο και της Κατώτερης Θερμογόνου Δύναμης της βιομάζας σε σύγκριση με την Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη του ξηρού μέρους της βιομάζας. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται ένα διάγραμμα που μας δείχνει την ελάττωση της Ανώτερης και Κατώτερης Θερμογόνου Δύναμης ενός τύπου ξυλώδους βιομάζας σε συνάρτηση με την βαθμιαία αύξηση της τιμής της περιεκτικότητάς του σε υγρασία [2].



**Σχήμα 2.1:** Ελάττωση της Ανώτερης και της Κατώτερης Θερμογόνου Δύναμης ενός τύπου ξυλώδους βιομάζας σε συνάρτηση με την βαθμιαία αύξηση της τιμής της περιεκτικότητάς του σε υγρασία



Στη συνέχεια στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές της Ανώτερης και της Κατώτερης Θερμογόνου Δύναμης τόσο για το ξηρό μέρος της βιομάζας όσο και για την φυσική βιομάζα σύμφωνα με την εξίσωση Dulong λαμβάνοντας υπ' όψιν τις στοιχειακές συστάσεις και την τιμή της περιεκτικότητας σε υγρασία και τέφρα για όλα τα είδη και τους τύπους της βιομάζας σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση κατά McKendry καθώς και του άνθρακα και του λιγνίτη για ενδεχόμενη σύγκριση [2].

**Πίνακας 2.10:** Εκτίμηση της Ανώτερης και της Κατώτερης Θερμογόνου Δύναμης διαφόρων χαρακτηριστικών τύπων ξηρής και φυσικής βιομάζας [2]

	<b>Ξηρή Βιομάζα</b>		<b>Φυσική Βιομάζα</b>	
	<b>ΑΘΔ (HHV), MJ/dkg</b>	<b>ΚΘΔ (LHV), MJ/dkg</b>	<b>ΑΘΔ (HHV), MJ/kg</b>	<b>ΚΘΔ (LHV), MJ/kg</b>
<b>Ξυλώδης Βιομάζα (μ.τ.)</b>	<b>18,47</b>	<b>17,25</b>	<b>14,90</b>	<b>13,48</b>
<b>Αγρωστώδης Βιομάζα (μ.τ.)</b>	<b>17,11</b>	<b>15,92</b>	<b>15,05</b>	<b>13,73</b>
<b>Αγροτικά Απορρίμματα (μ.τ.)</b>	<b>16,92</b>	<b>15,75</b>	<b>15,19</b>	<b>13,91</b>
πυρήνες ελιάς	19,65	18,34	18,45	17,09
<b>Οικοδομική Ξυλεία (Μ.Τ.)</b>	<b>18,04</b>	<b>16,83</b>	<b>15,10</b>	<b>13,72</b>
<b>Έπιπλα (Μ.Τ.)</b>	<b>18,11</b>	<b>16,91</b>	<b>15,92</b>	<b>14,59</b>
<b>RDF (μ.τ.)</b>	<b>16,86</b>	<b>15,69</b>	<b>16,15</b>	<b>14,93</b>
<b>Ενεργός Ιλύς (μ.τ.)</b>	<b>11,67</b>	<b>10,87</b>	<b>10,92</b>	<b>10,03</b>
Άνθρακας	24,92	24,08	23,54	22,63
Λιγνίτης	16,55	15,82	14,81	13,92

Κλείνοντας λοιπόν τη συγκεκριμένη ενότητα το τελευταίο χαρακτηριστικό της βιομάζας που θα μας απασχολήσει είναι η φαινόμενη πυκνότητα της φυσικής βιομάζας. Με τον όρο φαινόμενη πυκνότητα δεν αναφερόμαστε στην αυτή καθαυτή πυκνότητα της πρώτης ύλης της βιομάζας αλλά στην πυκνότητα που η εν λόγω πρώτη ύλη εμφανίζει μακροσκοπικά εξαιτίας της μορφής κατά την οποία συλλέγεται ή/και αποθηκεύεται όπως π.χ. ως πριονίδι, ως ροκανίδι, ως βλαστός ή ως άχυρο, με αποτέλεσμα τη δημιουργία κενών όγκων και με άμεση συνέπεια την ελάττωση της αρχικής πυκνότητας της πρώτης ύλης της βιομάζας. Η σημαντικότητα της φαινόμενης πυκνότητας έγκριτε στο γεγονός ότι καθορίζει την αξία, τις εφαρμογές και τις δυνατότητες χρήσης της βιομάζας όσο και τα κόστη μεταφοράς και αποθήκευσής της. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές της φαινόμενης πυκνότητας διαφόρων πρώτων υλών ξυλώδους και αγρωστώδους βιομάζας στις συνήθεις μορφές που είτε παράγονται, είτε μεταφέρονται, είτε αποθηκεύονται [2,5].

**Πίνακας 2.11:** Τυπικές τιμές φαινόμενης πυκνότητας διαφόρων πρώτων υλών ξυλώδους και αγρωστώδους βιομάζας [2,5]

	kg/m <sup>3</sup>		kg/m <sup>3</sup>
<b>Ξυλώδης Βιομάζα</b>		<b>Αγρωστώδης Βιομάζα</b>	
πριονίδι κωνοφόρων	180 – 190	φυσικό	20 – 40
πριονίδι πλατύφυλλων	230	σε μπάλες	110 – 200
σκόνη ξύλου	120	σε κύβους	320 – 670
υπολείμματα πλάνης	100	συμπιεσμένο	100 – 1.250
πελλέτες	560 – 630	πελλέτες	560 – 710

Τέλος, ακολουθεί ένας συγκεντρωτικός πίνακας όπου παρουσιάζονται οι τιμές του ενεργειακού περιεχομένου, της φαινόμενης πυκνότητας και της ενεργειακής πυκνότητας δηλαδή του ενεργειακού περιεχομένου ανά μονάδα όγκου, της βιομάζας καθώς και διαφόρων βιοκαυσίμων που παράγονται από αυτήν, με διάφορα συμβατικά καύσιμα ώστε να υπάρχει η δυνατότητα μιας ενδεχόμενης σύγκρισης των τριών αυτών παραμέτρων [2,5].

**Πίνακας 2.12:** Τυπικές τιμές ενεργειακού περιεχομένου, φαινόμενης πυκνότητας και ενεργειακής πυκνότητας διαφόρων χαρακτηριστικών καυσίμων και βιοκαυσίμων [2,5]

	MJ/kg*	kg/m <sup>3</sup>	MJ/lt*
<b>Στερεά καύσιμα</b>			
γαιάνθρακας	22 - 27	670 - 930	15 - 25
λιγνίτης	5 - 14	640 - 860	3 - 12
ξυλώδης βιομάζα	14 - 17	180 - 230	3 - 4
αγρωστώδης βιομάζα	13 - 16	110 - 320	2 - 5
πελλέτες	13 - 17	560 - 710	7 - 12
<b>Υγρά καύσιμα</b>			
αργό πετρέλαιο	41 - 46	800 - 970	29 - 37
ντίζελ	45 - 46	820 - 920	37 - 38
βενζίνη	45	700 - 780	32 - 35
βιο-ντίζελ	38 - 43	880	33 - 36
βιο-αιθανόλη	25	790	20
βιο-μεθανόλη	20	790	16
βιο-έλαιο	10 - 15	1.200	12 - 18

<b>Αέρια καύσιμα</b>			<b>MJ/m<sup>3</sup>*</b>
φυσικό αέριο			37
βιο-αέριο			22
αέριο σύνθεσης			5 - 20

\* ΚΘΔ σε φυσική μορφή (περιλαμβανομένης της υγρασίας)

## 2.2 Ελαιοκαλλιέργεια, Ελαιοπαραγωγή και Παραγωγή Πυρηνόξυλου στην Ελλάδα

Η καλλιέργεια της ελιάς στην Ελλάδα είναι μια δραστηριότητα άρρηκτα συνδεδεμένη με την ιστορία της χώρας μας και η απαρχή της χρονολογείται στην αρχαία Ελλάδα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της ιστορικότητας της ελαιοκαλλιέργειας στη χώρα μας είναι οι ιστορικές αναφορές για τη χρήση του κλαδιού ελιάς ως έπαθλο των νικητών στους Ολυμπιακούς αγώνες της αρχαίας Ελλάδας.

Στη συγκεκριμένη ενότητα θα προσπαθήσουμε σε πρώτο επίπεδο να κάνουμε μια καταγραφή της ελαιοκαλλιέργειας και της ελαιοπαραγωγής στην ελληνική επικράτεια με σκοπό να εκτιμήσουμε το διαθέσιμο δυναμικό σε πυρηνόξυλο σε δεύτερο επίπεδο και τέλος σε τρίτο επίπεδο να αναλύσουμε τον τρόπο επεξεργασίας των απορριμμάτων της ελιάς με στόχο τη δημιουργία πυρηνόξυλου έτοιμου προς ενεργειακή αξιοποίηση.

Αρχικά στον πίνακα 2.13 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι εκτάσεις σε στρέμματα της ελαιοκαλλιέργειας ανά περιφέρεια και ανά περιφερειακή ενότητα για το σύνολο της ελληνικής επικράτειας κατά το χρονικό διάστημα των ετών από 2011 έως 2016. Στον εν λόγω πίνακα παρατηρούμε ότι οι συνολικές εκτάσεις της ελαιοκαλλιέργειας στην Ελλάδα κυμαίνονται περίπου στα 8 εκατομμύρια στρέμματα ανά έτος για το άνωθεν χρονικό διάστημα. Οι Περιφέρειες τώρα που κατέχουν τις πρώτες θέσεις στην ελαιοκαλλιέργεια είναι η Περιφέρεια Πελοποννήσου με περίπου 2,1 εκατομμύρια στρέμματα ανά έτος, η Περιφέρεια Κρήτης με περίπου 1,9 εκατομμύρια στρέμματα ανά έτος, η Περιφέρεια Στερεάς Ελλάδας με περίπου 0,9 εκατομμύρια στρέμματα ανά έτος και η Περιφέρεια Δυτικής Ελλάδας με περίπου 0,7 εκατομμύρια στρέμματα ανά έτος. Όσον αφορά τώρα τις Περιφερειακές Ενότητες στην πρώτη θέση κατέρχεται η Περιφερειακή Ενότητα Ηρακλείου με περίπου 0,9 εκατομμύρια στρέμματα ανά έτος και ακολουθούν η Περιφερειακή Ενότητα Μεσσηνίας με περίπου 0,8 εκατομμύρια στρέμματα ανά έτος, η Περιφερειακή Ενότητα Λακωνίας με περίπου 0,65 εκατομμύρια στρέμματα ανά έτος, η Περιφερειακή Ενότητα Λέσβου με περίπου 0,45 εκατομμύρια στρέμματα ανά έτος και η Περιφερειακή Ενότητα Χανίων με περίπου 0,425 εκατομμύρια στρέμματα ανά έτος [11].

**Πίνακας 2.13:** Οι εκτάσεις σε στρέμματα της ελαιοκαλλιέργειας ανά περιφέρεια και ανά περιφερειακή ενότητα για το σύνολο της ελληνικής επικράτειας κατά το χρονικό διάστημα των ετών από 2011 έως 2016

<b>Εκτάσεις σε στρέμματα</b>						
Περιφέρειες και Περιφερειακές Ενότητες	2011	2012	2013	2014	2015	2016
<b>Σύνολο Ελλάδας</b>	<b>8.075.665</b>	<b>8.076.967</b>	<b>7.964.755</b>	<b>8.235.182</b>	<b>8.212.058</b>	<b>8.262.701</b>
<b>Περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης</b>	<b>168.073</b>	<b>167.868</b>	<b>168.490</b>	<b>160.666</b>	<b>161.636</b>	<b>144.860</b>
Ροδόπης	7.489	8.191	8.867	10.209	10.209	10.285
Δράμας	7.367	7.214	7.108	6.808	6.808	6.810
Έβρου	24.258	23.552	23.552	21.612	22.431	21.446
Θάσου	75.850	75.850	75.850	75.850	75.823	61.097
Καβάλας	47.035	46.987	46.769	37.676	37.344	37.838
Ξάνθης	6.074	6.074	6.344	8.511	9.021	7.384
<b>Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας</b>	<b>423.368</b>	<b>421.299</b>	<b>420.036</b>	<b>404.050</b>	<b>406.541</b>	<b>402.533</b>
Θεσσαλονίκης	34.511	34.800	35.886	32.183	33.032	32.995
Ημαθίας	2.372	2.490	2.420	3.672	3.516	3.140
Κιλκίς	4.501	4.046	4.453	4.218	4.728	5.012
Πέλλας	7.405	7.486	7.701	7.468	8.585	8.798
Πιερίας	35.637	33.754	34.106	31.276	35.244	34.393
Σερρών	50.951	51.034	51.059	51.656	54.006	53.829
Χαλκιδικής	287.991	287.689	284.411	273.577	267.430	264.366
<b>Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας</b>	<b>1.941</b>	<b>1.952</b>	<b>1.982</b>	<b>2.084</b>	<b>2.794</b>	<b>2.826</b>
Κοζάνης	1.928	1.939	1.968	2.080	2.791	2.823
Γρεβενών	13	13	14	4	3	3
Καστοριάς	—	—	—	—	—	—
Φλώρινας	—	—	—	—	—	—
<b>Περιφέρεια Ηπείρου</b>	<b>245.250</b>	<b>245.852</b>	<b>245.945</b>	<b>230.651</b>	<b>255.709</b>	<b>254.265</b>
Ιωαννίνων	873	909	894	377	426	
Άρτας	54.342	54.347	54.359	48.388	46.216	44.285
Θεσπρωτίας	74.398	74.386	74.302	117.430	143.368	144.546
Πρέβεζας	115.637	116.210	116.390	64.456	65.699	65.016

<b>Περιφέρεια Θεσσαλίας</b>	<b>348.294</b>	<b>350.284</b>	<b>350.537</b>	<b>337.242</b>	<b>333.615</b>	<b>330.027</b>
Λάρισα	82.025	82.533	82.690	83.454	83.367	76.619
Καρδίτσα	862	1032	1.053	1.213	1.246	1.300
Μαγνησίας	221.888	223.321	223.553	213.820	209.720	212.803
Σποράδων	28.170	28.080	27.963	23.505	23.505	23.505
Τρικάλων	15.349	15.318	15.278	15.250	15.777	15.800
<b>Περιφέρεια Στερεάς Ελλάδας</b>	<b>929.271</b>	<b>932.021</b>	<b>903.876</b>	<b>926.116</b>	<b>888.101</b>	<b>860.381</b>
Φθιώτιδας	383.195	377.727	377.741	404.478	382.050	357.049
Βοιωτίας	188.582	188.587	186.072	173.981	163.980	161.606
Εύβοιας	276.712	284.925	259.250	271.654	272.464	271.592
Ευρυτανίας	6.759	6.759	6.762	6.786	6.805	6.807
Φωκίδας	74.023	74.023	74.051	69.217	62.802	63.327
<b>Περιφέρεια Ιονίων Νήσων</b>	<b>436.570</b>	<b>436.960</b>	<b>436.868</b>	<b>278.901</b>	<b>327.898</b>	<b>435.138</b>
Κέρκυρας	226.422	226.422	226.417	98.037	153.130	256.700
Ζακύνθου	81.354	81.452	81.405	91.129	85.619	83.097
Ιθάκης	7.995	7.995	7.995	12.206	12.140	14.796
Κεφαλληνίας	39.243	39.525	39.435	40.079	39.470	37.466
Λευκάδας	81.556	81.566	81.616	37.450	37.539	43.079
<b>Περιφέρεια Δυτικής Ελλάδας</b>	<b>604.320</b>	<b>604.532</b>	<b>604.477</b>	<b>719.582</b>	<b>815.723</b>	<b>759.842</b>
Αχαΐας	105.578	105.720	105.730	136.490	190.730	147.417
Αιτωλ/νανίας	223.111	223.215	223.707	230.926	232.560	231.614
Ηλείας	275.631	275.597	275.040	352.166	392.433	380.811
<b>Περιφέρεια Πελοποννήσου</b>	<b>2.038.893</b>	<b>2.038.882</b>	<b>2.039.920</b>	<b>2.114.363</b>	<b>2.106.318</b>	<b>2.169.009</b>
Αρκαδίας	169.102	169.024	169.004	167.917	169.807	171.580
Αργολίδας	275.213	275.331	275.616	281.486	281.197	281.817
Κορινθίας	214.816	214.695	214.795	203.762	204.564	206.332
Λακωνίας	636.998	635.449	636.386	683.095	678.139	660.877
Μεσσηνίας	742.764	744.383	744.119	778.103	772.611	848.403
<b>Περιφέρεια Αττικής</b>	<b>255.269</b>	<b>249.666</b>	<b>179.874</b>	<b>246.089</b>	<b>263.316</b>	<b>218.816</b>
Κεντρικού Τομέα Αθηνών	—	—	—	—	—	—
Βορείου Τομέα Αθηνών	190	190	160	18	120	84
Δυτικού Τομέα Αθηνών	150	150	150	120	125	125
Νοτίου Τομέα Αθηνών	—	—	—	—	—	—

Ανατολικής Αττικής	117.728	112.316	84.567	81.543	105.799	79.431
Δυτικής Αττικής	47.993	47.993	47.235	47.523	51.697	43.729
Πειραιώς	—	—	—	—	—	15
Νήσων	89.208	89.017	47.762	116.885	105.575	95.432
<b>Περιφέρεια Βορείου Αιγαίου</b>	<b>614.361</b>	<b>614.446</b>	<b>614.312</b>	<b>558.218</b>	<b>556.949</b>	<b>554.705</b>
Λέσβου	469.263	469.263	469.287	418.380	416.956	415.089
Ικαρίας	16.285	16.285	16.286	22.370	22.439	22.478
Λήμνου	353	363	363	365	1.608	1.585
Σάμου	90.969	91.004	90.845	78.602	78.603	76.240
Χίου	37.491	37.531	37.531	38.501	37.343	39.313
<b>Περιφέρεια Νοτίου Αιγαίου</b>	<b>210.704</b>	<b>211.058</b>	<b>197.395</b>	<b>182.095</b>	<b>159.173</b>	<b>163.219</b>
Σύρου	405	406	406	406	406	406
Άνδρου	2.765	2.765	2.765	1.150	1.489	1.175
Θήρας	1.441	1.441	1.441	1.009	1.756	1.896
Καλύμνου	5.611	5.266	5.266	6.760	6.760	6.087
Καρπάθου	13.330	13.337	3.430	14.396	14.396	9.720
Κύθνου	458	458	458	1.143	1.137	1.137
Κω	25.135	25.185	21.175	18.948	19.350	19.448
Μήλου	7.061	7.064	7.064	3.705	3.765	3.192
Μυκόνου	59	59	61	61	61	55
Νάξου	9.940	10.040	10.085	10.025	10.844	10.918
Πάρου	6.465	6.484	6.490	6.073	6.073	6.073
Ρόδου	136.080	136.581	136.781	116.394	92.826	102.802
Τήνου	1.954	1.972	1.973	2.025	310	310
<b>Περιφέρεια Κρήτης</b>	<b>1.799.351</b>	<b>1.802.147</b>	<b>1.803.025</b>	<b>2.075.125</b>	<b>1.934.285</b>	<b>1.967.080</b>
Ηρακλείου	838.673	841.143	841.892	935.704	883.974	894.265
Λασιθίου	284.654	284.694	284.744	416.098	317.799	350.095
Ρεθύμνης	262.669	262.725	262.785	285.792	292.825	283.078
Χανίων	413.355	413.585	413.604	437.531	439.687	439.642

Έπειτα στον επόμενο πίνακα 2.14 παρουσιάζεται ο συνολικός αριθμός των δένδρων ελιάς της ελαιοκαλλιέργειας ανά περιφέρεια και ανά περιφερειακή ενότητα για το σύνολο της ελληνικής επικράτειας για το ίδιο χρονικό διάστημα. Βλέπουμε λοιπόν ότι ο συνολικός αριθμός δένδρων ελιάς για το σύνολο της ελληνικής επικράτειας κυμαίνεται περίπου στα 155 εκατομμύρια

δένδρα ανά έτος. Οι Περιφέρειες λοιπόν που κατέχουν τις πρώτες θέσεις σε συνολικό αριθμό δένδρων ελιάς είναι η Περιφέρεια Πελοποννήσου με περίπου 38 εκατομμύρια δένδρα ανά έτος, η Περιφέρεια Κρήτης με περίπου 36,5 εκατομμύρια δένδρα ανά έτος, η Περιφέρεια Δυτικής Ελλάδας με περίπου 15,75 εκατομμύρια δένδρα ανά έτος και η Περιφέρεια Στερεάς Ελλάδας με περίπου 15 εκατομμύρια δένδρα ανά έτος. Όσον αφορά τώρα τις Περιφερειακές Ενότητες στις πέντε πρώτες θέσεις έχουμε την Περιφερειακή Ενότητα Ηρακλείου με περίπου 15,75 εκατομμύρια δένδρα ανά έτος την Περιφερειακή Ενότητα Μεσσηνίας με περίπου 15 εκατομμύρια δένδρα ανά έτος, την Περιφερειακή Ενότητα Λακωνίας με περίπου 12,5 εκατομμύρια δένδρα ανά έτος, την Περιφερειακή Ενότητα Χανίων με περίπου 8,75 εκατομμύρια δένδρα ανά έτος και την Περιφερειακή Ενότητα Λέσβου με περίπου 8,5 εκατομμύρια δένδρα ανά έτος [11].

**Πίνακας 2.14:** Ο συνολικός αριθμός των δένδρων ελιάς της ελαιοκαλλιέργειας ανά περιφέρεια και ανά περιφερειακή ενότητα για το σύνολο της ελληνικής επικράτειας κατά το χρονικό διάστημα των ετών από 2011 έως 2016

<b>Συνολικός αριθμός δένδρων</b>						
Περιφέρειες και Περιφερειακές Ενότητες	2011	2012	2013	2014	2015	2016
<b>Σύνολο Ελλάδας</b>	<b>156.228.972</b>	<b>155.820.441</b>	<b>153.688.994</b>	<b>150.180.299</b>	<b>150.351.619</b>	<b>152.876.197</b>
<b>Περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης</b>	<b>3.245.743</b>	<b>3.259.667</b>	<b>3.259.922</b>	<b>3.062.955</b>	<b>3.009.338</b>	<b>3.135.784</b>
Ροδόπης	165.080	176.686	198.791	233.070	220.280	224.931
Δράμας	213.288	216.147	213.267	168.170	167.899	167.929
Έβρου	417.676	418.321	418.321	406.742	431.138	405.855
Θάσου	1.004.378	1.004.378	1.004.368	1.003.368	1.004.148	1.005.805
Καβάλας	1.306.105	1.304.919	1.280.654	1.089.258	1.007.213	1.172.656
Ξάνθης	139.216	139.216	144.521	162.347	178.660	158.608
<b>Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας</b>	<b>9.490.628</b>	<b>8.784.003</b>	<b>9.167.038</b>	<b>8.968.273</b>	<b>9.166.617</b>	<b>9.295.586</b>
Θεσσαλονίκης	744.017	747.364	777.869	696.917	738.238	741.784
Ημαθίας	74.888	81.685	77.010	99.592	79.337	67.668
Κιλκίς	115.172	102.681	112.672	—	138.023	143.940
Πέλλας	226.380	228.411	234.570	69.086	251.232	284.580
Πιερίας	1.009.519	903.314	909.922	965.158	1.090.037	1.060.793

Σερρών	1.304.287	1.305.883	1.306.283	1.376.116	1.429.330	1.544.275
Χαλκιδικής	6.016.365	5.414.665	5.748.712	5.761.404	5.440.420	5.452.546
<b>Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας</b>	<b>55.527</b>	<b>55.494</b>	<b>57.153</b>	<b>25.527</b>	<b>78.575</b>	<b>80.316</b>
Κοζάνης	55.147	55.264	56.893	25.527	78.512	80.243
Γρεβενών	380	230	260	—	63	73
Καστοριάς	—	—	—	—	—	—
Φλώρινας	—	—	—	—	—	—
<b>Περιφέρεια Ηπείρου</b>	<b>3.539.382</b>	<b>3.573.912</b>	<b>3.580.384</b>	<b>2.857.119</b>	<b>2.785.464</b>	<b>2.941.398</b>
Ιωαννίνων	16.958	17.493	17.238	8.810	10.095	9.869
Άρτας	1.185.261	1.196.461	1.195.461	975.240	890.340	901.885
Θεσπρωτίας	892.445	891.650	896.655	1.096.601	1.079.605	1.204.457
Πρέβεζας	1.444.718	1.468.308	1.471.030	776.468	805.424	825.187
<b>Περιφέρεια Θεσσαλίας</b>	<b>8.124.628</b>	<b>8.190.049</b>	<b>8.171.427</b>	<b>7.446.958</b>	<b>7.626.704</b>	<b>7.552.689</b>
Λάρισας	1.984.692	2.070.334	2.062.517	2.470.831	2.559.721	2.251.069
Καρδίτσας	39.625	42.965	44.120	59.654	43.368	44.673
Μαγνησίας	4.899.620	4.878.890	4.872.960	4.516.287	4.108.914	4.350.390
Σποράδων	771.700	771.500	764.240	—	478.100	478.100
Τρικάλων	428.991	426.360	427.590	400.186	436.601	428.457
<b>Περιφέρεια Στερεάς Ελλάδας</b>	<b>16.175.884</b>	<b>15.540.221</b>	<b>14.951.756</b>	<b>15.512.071</b>	<b>14.692.562</b>	<b>14.436.203</b>
Φθιώτιδας	7.339.711	7.282.524	7.280.214	7.513.597	7.344.370	6.977.280
Βοιωτίας	2.442.055	2.484.305	2.439.115	2.451.008	2.378.946	2.447.730
Εύβοιας	5.140.372	4.519.552	3.980.564	4.427.831	3.902.305	3.882.374
Ευρυτανίας	101.726	101.720	101.788	102.201	107.436	107.586
Φωκίδας	1.152.020	1.152.120	1.150.075	1.017.434	959.505	1.021.233
<b>Περιφέρεια Ιονίων Νήσων</b>	<b>7.523.445</b>	<b>7.879.152</b>	<b>7.568.835</b>	<b>4.656.868</b>	<b>4.996.258</b>	<b>6.868.920</b>
Κέρκυρας	3.819.307	4.175.007	3.857.136	1.641.666	1.999.648	3.902.239
Ζακύνθου	1.568.818	1.569.332	1.566.784	1.590.522	1.505.783	1.465.273
Ιθάκης	117.470	117.470	117.470	149.301	149.201	149.390
Κεφαλληνίας	737.185	737.038	744.440	629.628	622.028	590.668
Λευκάδας	1.280.665	1.280.305	1.283.005	645.751	719.598	761.350
<b>Περιφέρεια Δυτικής Ελλάδας</b>	<b>14.790.360</b>	<b>14.786.734</b>	<b>15.539.323</b>	<b>16.070.143</b>	<b>16.617.729</b>	<b>16.786.540</b>



Αχαΐας	3.257.966	3.215.315	3.213.765	2.953.219	3.261.103	3.396.520
Αιτωλ/νανίας	5.325.874	5.338.431	5.912.816	5.950.123	5.481.949	5.273.281
Ηλείας	6.206.520	6.232.988	6.412.742	7.166.801	7.874.677	8.116.739
<b>Περιφέρεια Πελοποννήσου</b>	<b>37.403.804</b>	<b>37.524.142</b>	<b>36.930.075</b>	<b>38.117.725</b>	<b>38.385.744</b>	<b>40.025.549</b>
Αρκαδίας	2.865.400	2.828.667	2.827.884	2.701.854	2.778.158	2.821.213
Αργολίδας	3.911.766	3.969.712	3.979.681	4.314.395	4.251.060	4.579.470
Κορινθίας	3.340.239	3.237.382	3.325.096	3.290.080	3.310.316	3.412.797
Λακωνίας	12.388.508	12.382.759	12.381.005	13.168.072	13.184.920	12.882.362
Μεσσηνίας	14.897.891	15.105.622	14.416.409	14.643.324	14.861.290	16.329.707
<b>Περιφέρεια Αττικής</b>	<b>3.599.368</b>	<b>3.590.201</b>	<b>2.681.306</b>	<b>3.175.167</b>	<b>3.409.211</b>	<b>3.030.941</b>
Κεντρικού Τομέα Αθηνών	—	—	—	—	—	—
Βορείου Τομέα Αθηνών	7.000	9.800	8.300	226	2.926	2.632
Δυτικού Τομέα Αθηνών	3.030	3.030	3.030	2.875	3.500	3.500
Νοτίου Τομέα Αθηνών	—	—	—	—	—	—
Ανατολικής Αττικής	1.619.290	1.457.761	1.086.816	1.109.047	1.504.901	1.252.170
Δυτικής Αττικής	816.000	816.000	802.250	804.747	809.073	656.515
Πειραιώς	—	—	—	—	—	141
Νήσων	1.154.048	1.303.610	780.910	1.258.272	1.088.811	1.115.983
<b>Περιφέρεια Βορείου Αιγαίου</b>	<b>13.041.610</b>	<b>12.759.292</b>	<b>12.799.446</b>	<b>10.849.648</b>	<b>9.759.794</b>	<b>8.679.663</b>
Λέσβου	9.984.149	9.720.949	9.814.899	8.401.162	7.322.879	6.257.114
Ικαρίας	318.936	318.936	318.936	317.250	288.989	290.143
Λήμνου	8.040	8.052	8.052	7.742	37.425	36.807
Σάμου	1.532.154	1.526.664	1.505.977	1.042.902	1.042.559	1.000.657
Χίου	1.198.331	1.184.691	1.151.582	1.080.592	1.067.942	1.094.942
<b>Περιφέρεια Νοτίου Αιγαίου</b>	<b>3.881.442</b>	<b>3.483.273</b>	<b>3.063.857</b>	<b>2.465.712</b>	<b>2.916.216</b>	<b>3.021.936</b>
Σύρου	18.750	18.920	18.920	18.920	18.920	23.020
Άνδρου	126.790	126.790	126.790	90.941	92.793	95.396
Θήρας	52.129	52.129	52.129	45.605	49.095	48.868
Καλύμνου	107.350	90.750	77.250	98.665	98.665	49.170
Καρπάθου	147.900	148.538	53.000	158.425	158.425	78.821
Κύθνου	15.740	15.740	15.740	28.290	27.470	27.470

Κω	1.119.255	557.275	479.035	371.848	386.343	340.468
Μήλου	184.093	184.117	184.117	81.698	83.384	84.090
Μυκόνου	3.620	3.620	3.630	3.610	3.610	3.690
Νάξου	279.092	274.152	275.672	277.383	238.820	244.272
Πάρου	160.727	341.062	161.172	151.700	151.890	151.890
Ρόδου	1.601.280	1.604.334	1.551.716	1.072.551	1.540.001	1.807.981
Τήνου	64.716	65.846	64.686	66.076	66.800	66.800
<b>Περιφέρεια Κρήτης</b>	<b>35.357.151</b>	<b>36.394.301</b>	<b>35.975.625</b>	<b>36.997.660</b>	<b>36.907.407</b>	<b>37.020.672</b>
Ηρακλείου	16.012.297	16.011.520	15.940.175	15.646.673	15.563.660	15.688.891
Λασιθίου	6.898.148	7.959.618	7.870.714	6.686.746	6.452.438	6.728.750
Ρεθύμνης	4.729.014	4.694.332	4.542.653	4.842.783	5.045.324	4.751.703
Χανίων	7.717.692	7.728.831	7.622.083	9.821.458	9.845.985	9.851.328

Ακολουθώντας, στους δυο επόμενους πίνακες παρουσιάζεται η ελαιοπαραγωγή σε τόνους αρχικά προς βρώση στον πίνακα 2.15 και έπειτα προς ελαιοποίηση στον πίνακα 2.16. Όσον αφορά την ελαιοπαραγωγή προς βρώση για το σύνολο της ελληνικής επικράτειας κατά την εξαετία από το 2011 έως το 2016 αυτή ανέρχεται σε περίπου 2,10 εκατομμύρια τόνους ελιάς. Σε επίπεδο Περιφερειών τώρα στην πρώτη θέση ανέρχεται η Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας με περίπου 0,58 εκατομμύρια τόνους ελιάς και ακολουθούν η Περιφέρεια Στερεάς Ελλάδας με περίπου 0,46 εκατομμύρια τόνους ελιάς, η Περιφέρεια Δυτικής Ελλάδας με περίπου 0,27 εκατομμύρια τόνους ελιάς και η Περιφέρεια Θεσσαλίας με περίπου 0,26 εκατομμύρια τόνους ελιάς, ενώ σε επίπεδο Περιφερειακών Ενοτήτων τις πέντε πρώτες θέσεις σε ελαιοπαραγωγή προς βρώση κατέχουν η Περιφερειακή Ενότητα Χαλκιδικής με περίπου 0,54 εκατομμύρια τόνους ελιάς, η Περιφερειακή Ενότητα Φθιώτιδας με περίπου 0,39 εκατομμύρια τόνους ελιάς, η Περιφερειακή Ενότητα Αιτωλοακαρνανίας με περίπου 0,21 εκατομμύρια τόνους ελιάς, η Περιφερειακή Ενότητα Μαγνησίας με περίπου 0,16 εκατομμύρια τόνους ελιάς και η Περιφερειακή Ενότητα Καβάλας με περίπου 0,11 εκατομμύρια τόνους ελιάς [11].

Αντίστοιχα τώρα η ελαιοπαραγωγή προς ελαιοποίηση για το σύνολο της Ελλάδας κατά την εξαετία από 2011 έως 2016 ανέρχεται σε περίπου 13,36 εκατομμύρια τόνους ελιάς. Οι Περιφέρειες λοιπόν που κατέχουν την μερίδα του λέοντος στην ελαιοπαραγωγή προς ελαιοποίηση είναι η Περιφέρεια Πελοποννήσου με περίπου 4,29 εκατομμύρια τόνους ελιάς και η Περιφέρεια Κρήτης με περίπου 3,56 εκατομμύρια τόνους ελιάς με την Περιφέρεια Δυτικής Ελλάδας και την Περιφέρεια Ιονίων Νήσων να έπονται με περίπου 1,42 και 1,12 εκατομμύρια τόνους ελιάς αντίστοιχα. Όσον αφορά τις Περιφερειακές Ενότητες την πρώτη θέση καταλαμβάνει η Περιφερειακή Ενότητα Μεσσηνίας με περίπου 2,45 εκατομμύρια τόνους ελιάς

και ακολουθούν η Περιφερειακή Ενότητα Ηρακλείου με περίπου 1,55 εκατομμύρια τόνους ελιάς, η Περιφερειακή Ενότητα Χανίων με περίπου 1,20 εκατομμύρια τόνους ελιάς, η Περιφερειακή Ενότητα Λακωνίας με περίπου 0,79 εκατομμύρια τόνους ελιάς και η Περιφερειακή Ενότητα Ηλείας με περίπου 0,74 εκατομμύρια τόνους ελιάς [11].

**Πίνακας 2.15:** Η ελαιοπαραγωγή σε τόνους προς βρώση ανά περιφέρεια και ανά περιφερειακή ενότητα για το σύνολο της ελληνικής επικράτειας κατά το χρονικό διάστημα των ετών από 2011 έως 2016

<b>Παραγωγή προς βρώση σε τόνους</b>						
Περιφέρειες και Περιφερειακές Ενότητες	2011	2012	2013	2014	2015	2016
<b>Σύνολο Ελλάδας</b>	<b>273.494</b>	<b>359.295</b>	<b>204.553</b>	<b>386.605</b>	<b>430.670</b>	<b>453.504</b>
<b>Περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης</b>	<b>22.334</b>	<b>28.586</b>	<b>9.543</b>	<b>20.243</b>	<b>21.240</b>	<b>31.508</b>
Ροδόπης	625	730	819	1.765	835	1.066
Δράμας	190	204	373	335	351	369
Έβρου	342	1.299	131	481	1.588	1.120
Θάσου	497	525	80	34	30	30
Καβάλας	20.383	25.482	7.847	17.466	18.208	28.552
Ξάνθης	297	346	294	162	227	371
<b>Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας</b>	<b>72.500</b>	<b>104.497</b>	<b>48.798</b>	<b>135.066</b>	<b>120.258</b>	<b>107.563</b>
Θεσσαλονίκης	969	3.986	1.195	3.412	3.659	3.569
Ημαθίας	549	623	722	922	278	158
Κιλκίς	148	146	240	374	459	475
Πέλλας	828	1.576	945	634	314	275
Πιερίας	2.548	3.492	2.276	1.426	847	370
Σερρών	1.300	1.009	518	2.289	1.832	2.326
Χαλκιδικής	66.160	93.665	42.901	126.009	112.870	100.391
<b>Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας</b>	<b>91</b>	<b>85</b>	<b>91</b>	<b>817</b>	<b>1.013</b>	<b>1.008</b>
Κοζάνης	91	85	91	817	1.013	1.008
Γρεβενών	—	—	—	—	—	—
Καστοριάς	—	—	—	—	—	—
Φλώρινας	—	—	—	—	—	—

<b>Περιφέρεια Ηπείρου</b>	<b>20.172</b>	<b>30.878</b>	<b>15.937</b>	<b>23.341</b>	<b>31.138</b>	<b>25.785</b>
Ιωαννίνων	205	196	195	26	33	37
Άρτας	15.962	23.310	14.413	17.645	26.700	16.503
Θεσπρωτίας	1.057	1.016	884	2.017	1.533	6.667
Πρέβεζας	2.948	6.357	445	3.653	2.872	2.578
<b>Περιφέρεια Θεσσαλίας</b>	<b>11.645</b>	<b>20.736</b>	<b>12.836</b>	<b>44.423</b>	<b>68.946</b>	<b>104.569</b>
Λάρισας	7.445	11.750	9.199	16.038	23.176	30.527
Καρδίτσας	56	126	105	158	131	112
Μαγνησίας	3.707	8.185	3.101	27.589	45.080	73.422
Σποράδων	93	89	83	11	—	—
Τρικάλων	344	586	347	626	559	508
<b>Περιφέρεια Στερεάς Ελλάδας</b>	<b>74.202</b>	<b>94.413</b>	<b>48.550</b>	<b>78.113</b>	<b>92.693</b>	<b>79.914</b>
Φθιώτιδας	69.101	84.421	45.670	62.091	68.732	62.973
Βοιωτίας	30	48	25	354	89	619
Εύβοιας	2.815	7.661	2.129	15.117	11.037	8.022
Ευρυτανίας	127	117	68	26	65	92
Φωκίδας	2.129	2.166	658	526	12.770	8.209
<b>Περιφέρεια Ιονίων Νήσων</b>	<b>1.864</b>	<b>1.874</b>	<b>1.794</b>	<b>699</b>	<b>644</b>	<b>422</b>
Κέρκυρας	1.160	1.160	1.160	118	84	71
Ζακύνθου	614	630	566	94	1	4
Ιθάκης	1	1	1	18	23	7
Κεφαλληνίας	58	67	47	468	533	338
Λευκάδας	31	17	20	1	2	1
<b>Περιφέρεια Δυτικής Ελλάδας</b>	<b>46.845</b>	<b>51.402</b>	<b>38.009</b>	<b>46.645</b>	<b>47.714</b>	<b>48.856</b>
Αχαΐας	2.651	3.092	1.710	1.160	5.076	6.568
Αιτωλ/νανίας	37.099	42.069	27.037	37.265	34.503	37.986
Ηλείας	7.096	6.240	9.262	8.220	8.135	4.301
<b>Περιφέρεια Πελοποννήσου</b>	<b>21.709</b>	<b>24.042</b>	<b>27.401</b>	<b>31.470</b>	<b>30.663</b>	<b>43.153</b>
Αρκαδίας	6.148	7.639	10.887	12.814	10.887	6.951
Αργολίδας	463	521	429	240	214	428
Κορινθίας	72	87	68	159	83	137
Λακωνίας	9.420	9.466	10.637	13.016	13.658	31.117
Μεσσηνίας	5.606	6.329	5.380	5.240	5.821	4.521
<b>Περιφέρεια Αττικής</b>	<b>157</b>	<b>215</b>	<b>110</b>	<b>2.379</b>	<b>3.561</b>	<b>1.699</b>

Κεντρικού Τομέα Αθηνών	—	—	—	—	—	—
Βορείου Τομέα Αθηνών	—	—	—	—	—	2
Δυτικού Τομέα Αθηνών	—	—	—	—	—	—
Νοτίου Τομέα Αθηνών	—	—	—	—	—	—
Ανατολικής Αττικής	18	61	28	404	284	1.568
Δυτικής Αττικής	71	71	70	70	69	67
Πειραιώς	—	—	—	—	—	—
Νήσων	68	83	12	1.905	3.208	63
<b>Περιφέρεια Βορείου Αιγαίου</b>	<b>342</b>	<b>410</b>	<b>255</b>	<b>350</b>	<b>285</b>	<b>241</b>
Λέσβου	128	109	119	166	158	130
Ικαρίας	20	20	6	20	10	10
Λήμνου	40	44	44	46	3	—
Σάμου	131	214	78	118	113	99
Χίου	24	23	8	2	2	2
<b>Περιφέρεια Νοτίου Αιγαίου</b>	<b>394</b>	<b>575</b>	<b>453</b>	<b>1.701</b>	<b>10.300</b>	<b>5.953</b>
Σύρου	56	56	51	51	51	50
Άνδρου	9	9	9	1	1	1
Θήρας	91	97	103	81	54	41
Καλύμνου	5	4	4	21	35	24
Καρπάθου	—	31	—	16	16	73
Κύθνου	41	70	71	255	197	14
Κω	33	33	33	183	181	168
Μήλου	5	84	11	1	1	1
Μυκόνου	22	21	21	20	19	23
Νάξου	31	37	17	30	25	25
Πάρου	15	16	16	4	2	2
Ρόδου	82	114	115	1.035	9.716	5.529
Τήνου	4	4	2	3	2	2
<b>Περιφέρεια Κρήτης</b>	<b>1.238</b>	<b>1.582</b>	<b>867</b>	<b>2.175</b>	<b>2.217</b>	<b>2.833</b>
Ηρακλείου	451	455	259	1.198	733	870
Λασιθίου	298	301	289	161	162	484
Ρεθύμνης	160	495	50	63	54	672
Χανίων	329	332	269	753	1.268	806

**Πίνακας 2.16:** Η ελαιοπαραγωγή σε τόνους προς ελαιοποίηση ανά περιφέρεια και ανά περιφερειακή ενότητα για το σύνολο της ελληνικής επικράτειας κατά το χρονικό διάστημα των ετών από 2011 έως 2016

<b>Παραγωγή προς ελαιοποίηση σε τόνους</b>						
Περιφέρειες και Περιφερειακές Ενότητες	2011	2012	2013	2014	2015	2016
<b>Σύνολο Ελλάδας</b>	<b>2.217.531</b>	<b>2.466.025</b>	<b>1.547.331</b>	<b>2.204.083</b>	<b>2.477.196</b>	<b>2.426.035</b>
<b>Περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης</b>	<b>38.755</b>	<b>42.799</b>	<b>18.004</b>	<b>36.919</b>	<b>40.717</b>	<b>48.420</b>
Ροδόπης	2.110	2.297	1.669	4.037	2.306	2.287
Δράμας	1.225	1.243	2.791	1.927	1.526	1.482
Έβρου	4.920	4.953	302	3.254	5.221	4.503
Θάσου	10.214	11.839	2.033	4.703	8.882	8.981
Καβάλας	19.425	21.481	10.342	21.535	19.641	27.298
Ξάνθης	862	986	867	1.465	3.141	3.869
<b>Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας</b>	<b>37.106</b>	<b>59.662</b>	<b>32.862</b>	<b>90.334</b>	<b>81.126</b>	<b>90.501</b>
Θεσσαλονίκης	2.845	11.992	2.523	5.688	7.555	6.810
Ημαθίας	543	706	710	1.818	1.144	1.176
Κιλκίς	500	566	694	780	885	1.154
Πέλλας	798	1.566	974	1.323	647	700
Πιερίας	5.980	9.749	7.228	9.893	3.474	6.482
Σερρών	12.882	14.742	7.072	12.086	15.171	17.871
Χαλκιδικής	13.557	20.342	13.662	58.747	52.250	56.308
<b>Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας</b>	<b>81</b>	<b>102</b>	<b>100</b>	<b>870</b>	<b>1.422</b>	<b>1.597</b>
Κοζάνης	81	102	100	870	1.422	1.597
Γρεβενών	—	—	—	—	—	—
Καστοριάς	—	—	—	—	—	—
Φλώρινας	—	—	—	—	—	—
<b>Περιφέρεια Ηπείρου</b>	<b>36.434</b>	<b>51.647</b>	<b>23.801</b>	<b>96.446</b>	<b>149.440</b>	<b>115.514</b>
Ιωαννίνων	39	42	44	127	138	141
Άρτας	1.836	2.102	1.643	2.099	4.251	21.533
Θεσπρωτίας	16.789	17.589	8.367	60.438	96.139	47.188
Πρέβεζας	17.770	31.914	13.746	33.782	48.913	46.653

<b>Περιφέρεια Θεσσαλίας</b>	<b>55.152</b>	<b>95.956</b>	<b>34.432</b>	<b>42.965</b>	<b>53.510</b>	<b>109.459</b>
Λάρισας	15.623	22.053	18.707	18.948	38.052	47.461
Καρδίτσας	93	220	189	367	316	270
Μαγνησίας	34.380	64.809	10.923	16.779	8.029	55.420
Σποράδων	1.175	1.815	910	531	22	22
Τρικάλων	3.880	7.059	3.703	6.340	7.091	6.286
<b>Περιφέρεια Στερεάς Ελλάδας</b>	<b>105.816</b>	<b>185.327</b>	<b>61.610</b>	<b>150.112</b>	<b>89.822</b>	<b>116.014</b>
Φθιώτιδας	43.982	53.657	33.822	27.587	18.548	30.845
Βοιωτίας	18.992	47.215	2.987	21.345	11.386	28.515
Εύβοιας	33.680	76.037	22.220	100.491	57.756	52.749
Ευρυτανίας	489	214	86	19	314	384
Φωκίδας	8.672	8.205	2.494	671	1.819	3.521
<b>Περιφέρεια Ιονίων Νήσων</b>	<b>240.168</b>	<b>255.797</b>	<b>160.183</b>	<b>124.154</b>	<b>163.591</b>	<b>182.875</b>
Κέρκυρας	74.476	73.751	73.455	43.325	59.429	123.848
Ζακύνθου	150.950	163.878	78.678	74.634	89.427	38.056
Ιθάκης	221	225	261	1.107	1.113	140
Κεφαλληνίας	11.756	12.375	7.333	3.234	10.624	19.345
Λευκάδας	2.765	5.568	456	1.854	2.998	1.487
<b>Περιφέρεια Δυτικής Ελλάδας</b>	<b>199.987</b>	<b>203.550</b>	<b>153.919</b>	<b>271.401</b>	<b>392.147</b>	<b>206.166</b>
Αχαΐας	62.166	66.684	43.741	119.984	112.013	80.579
Αιτωλ/νανίας	45.984	43.496	18.793	24.218	30.209	32.006
Ηλείας	91.837	93.370	91.386	127.199	249.925	93.581
<b>Περιφέρεια Πελοποννήσου</b>	<b>669.695</b>	<b>676.761</b>	<b>623.344</b>	<b>708.118</b>	<b>792.913</b>	<b>822.792</b>
Αρκαδίας	39.129	38.743	39.241	47.265	74.276	60.653
Αργολίδας	67.497	69.643	50.241	64.803	143.781	108.501
Κορινθίας	61.302	63.873	30.828	39.738	28.256	19.143
Λακωνίας	121.407	127.750	133.116	124.630	139.439	147.259
Μεσσηνίας	380.360	376.752	369.918	431.682	407.161	487.236
<b>Περιφέρεια Αττικής</b>	<b>31.893</b>	<b>34.860</b>	<b>15.192</b>	<b>28.205</b>	<b>29.062</b>	<b>56.041</b>
Κεντρικού Τομέα Αθηνών	—	—	—	—	—	—
Βορείου Τομέα Αθηνών	55	73	42	6	3	40
Δυτικού Τομέα Αθηνών	17	17	16	16	10	10
Νοτίου Τομέα Αθηνών	—	—	—	—	—	—

Ανατολικής Αττικής	13.043	15.737	7.044	10.936	8.374	38.334
Δυτικής Αττικής	4.758	2.958	5.770	4.459	4.525	8.841
Πειραιώς	—	—	—	—	—	—
Νήσων	14.020	16.076	2.320	12.789	16.149	8.816
<b>Περιφέρεια Βορείου Αιγαίου</b>	<b>38.336</b>	<b>105.126</b>	<b>31.231</b>	<b>53.363</b>	<b>61.663</b>	<b>42.338</b>
Λέσβου	23.829	87.066	25.362	45.934	54.188	35.082
Ικαρίας	1.662	2.627	512	1.784	1.418	1.222
Λήμνου	8	8	8	8	333	384
Σάμου	9.485	11.773	4.284	4.599	4.784	4.469
Χίου	3.353	3.651	1.066	1.037	941	1.180
<b>Περιφέρεια Νοτίου Αιγαίου</b>	<b>44.063</b>	<b>37.549</b>	<b>27.859</b>	<b>28.605</b>	<b>30.111</b>	<b>32.743</b>
Σύρου	349	392	202	202	202	202
Άνδρου	3.797	3.128	3.770	879	654	236
Θήρας	399	406	465	164	352	362
Καλύμνου	5.773	392	484	682	1.382	914
Καρπάθου	241	213	15	249	249	1.212
Κύθνου	225	210	225	120	77	262
Κω	3.357	3.383	2.835	3.771	4.749	3.507
Μήλου	578	807	806	390	643	366
Μυκόνου	30	30	28	32	32	32
Νάξου	4.231	4.070	1.649	3.308	3.661	3.722
Πάρου	2.088	2.091	2.092	455	1.529	969
Ρόδου	22.150	21.992	14.845	18.045	15.928	20.305
Τήνου	845	436	444	308	655	655
<b>Περιφέρεια Κρήτης</b>	<b>720.047</b>	<b>716.889</b>	<b>364.893</b>	<b>573.460</b>	<b>591.671</b>	<b>601.576</b>
Ηρακλείου	422.639	420.317	139.501	175.079	191.779	202.152
Λασιθίου	83.496	76.171	67.363	79.509	104.090	114.332
Ρεθύμνης	54.056	64.362	15.212	69.948	46.194	37.023
Χανίων	159.856	156.039	142.818	248.923	249.608	248.068

Στη συνέχεια, στην προσπάθεια μας να εκτιμήσουμε το διαθέσιμο δυναμικό σε πυρηνόξυλο χρησιμοποιούμε σαν δεδομένο την ποσότητα της ελαιοπαραγωγής και προς βρώση και προς ελαιοποίηση για το σύνολο της ελληνικής επικράτειας κατά τα χρονολογικά έτη από το 2011 έως το 2016. Οπότε η συνολική ελαιοπαραγωγή για τα άνωθεν έτη κυμαίνεται περίπου στα



15,46 εκατομμύρια τόνους ελιάς. Έπειτα υπολογίζουμε πειραματικά την αναλογία του πυρηνόξυλου σε σχέση με το συνολικό βάρος της ελιάς και βρίσκουμε ότι το πυρηνόξυλο ισούται με το 1/7 του συνολικού βάρους της ελιάς. Άρα, σύμφωνα με τη συνολική ελαιοπαραγωγή που αναφέραμε παραπάνω καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το διαθέσιμο δυναμικό σε πυρηνόξυλο εκτιμάται σε περίπου 2,20 εκατομμύρια τόνους για τη εξαετία από το 2011 έως το 2016 ή προσεγγιστικά σε περίπου 0,36 εκατομμύρια τόνους ανά έτος.

Ακολούθως, θεωρώντας ότι το διαθέσιμο δυναμικό σε πυρηνόξυλο το οποίο προέρχεται από την ελαιοπαραγωγή προς βρώση εμφανίζει μεγάλη διασπορά και η ενδεχόμενη συλλογή του για χρήση προς ενεργειακή αξιοποίηση παρουσιάζει αρκετές και μεγάλες δυσκολίες, κρίνουμε ότι δεν μπορεί να αξιοποιηθεί. Επομένως το διαθέσιμο δυναμικό σε πυρηνόξυλο για χρήση προς ενεργειακή αξιοποίηση είναι αυτό που προέρχεται από την ελαιοπαραγωγή προς ελαιοποίηση. Όποτε η ελαιοπαραγωγή προς ελαιοποίηση για το σύνολο της ελληνικής επικράτειας κατά τα χρονολογικά έτη από το 2011 έως το 2016 κυμαίνεται περίπου στα 13,36 εκατομμύρια τόνους ελιάς και το διαθέσιμο δυναμικό σε πυρηνόξυλο εκτιμάται σε περίπου 1,90 εκατομμύρια τόνους για την εν λόγω εξαετία ή προσεγγιστικά σε περίπου 0,31 εκατομμύρια τόνους ανά έτος.

Στο σημείο αυτό, έχοντας εκτιμήσει το διαθέσιμο δυναμικό σε πυρηνόξυλο για χρήση προς ενεργειακή αξιοποίηση θα περάσουμε στο τελευταίο σκέλος της ενότητας αυτής που έχει να κάνει με τον τρόπο επεξεργασίας των απορριμμάτων της ελιάς με στόχο τη δημιουργία πυρηνόξυλου έτοιμου προς ενεργειακή αξιοποίηση. Σύμφωνα με την εταιρεία Μύλοι Κρήτης Α.Ε. [12] η οποία εξειδικεύεται στην παραγωγή βιομάζας προερχόμενη από πυρηνόξυλο η εν λόγω επεξεργασία έχει ως εξής:

Ο ελαιοπυρήνας παράγεται σαν υποπροϊόν στα ελαιοτριβεία κατά την επεξεργασία των ελιών (ελαιόκαρπος) για την παραλαβή του ελαιολάδου. Η παραλαβή του ελαιολάδου, στην συντριπτική πλειοψηφία των ελαιοτριβείων, γίνεται με φυγοκέντριση σε φυγόκεντρους διαχωριστήρες δύο ή τριών φάσεων. Ο διφασικός διαχωριστήρας παράγει ελαιοπυρήνα υγρασίας 64% - 68%, ενώ ο τριφασικός ελαιοπυρήνα υγρασίας 48% - 54%. Και στις δύο περιπτώσεις ο ελαιοπυρήνας περιέχει ακόμη ελαιολάδο της τάξης 8% - 12% (επί ξηρού) που δεν παραλήφθηκε από την φυγοκέντριση. Στην συνέχεια ο ελαιοπυρήνας μεταφέρεται στα πυρηνελαιουργεία για να γίνει η παραλαβή του παραμένοντος ελαιολάδου (ακατέργαστο – μπρούτο πυρηνέλαιο) με την μέθοδο της εκχύλισης. Έπειτα, στα τμήματα ξήρανσης των πυρηνελαιουργείων γίνεται η ξήρανση του ελαιοπυρήνα ώστε η υγρασία του να κατέλθει στο 8% - 10%. Η ξήρανση γίνεται σε ξηραντήρια (περιστρεφόμενοι κλίβανοι) όπου με την βοήθεια μεταλλικών πτερυγίων «λικνίζεται» και έρχεται σε άμεση επαφή με θερμό ρεύμα αέρα που παράγεται από την ανάμιξη των καυσαερίων μίας εστίας καύσης πυρηνόξυλου με αέρα

περιβάλλοντος. Ακολούθως στα τμήματα εκχύλισης των πυρηνελαιουργείων γίνεται η εκχύλιση του ξηρού πια ελαιοπυρήνα για την απολαβή του πυρηνελαίου. Συνήθως χρησιμοποιείται ημισυνεχές σύστημα (στατικοί εκχυλιστήρες και συνεχές σύστημα απόσταξης) και για εκχυλιστικό υγρό (διαλύτης) χρησιμοποιείται καθαρό εξάνιο. Ο διαλύτης διοχετεύεται στους εκχυλιστήρες και το μίγμα πυρηνελαίου - διαλύτη (μισέλα) που προκύπτει οδηγείται σε συνεχές αποστακτικό συγκρότημα όπου αποσταζόμενο το μείγμα αυτό, αποδίδεται ο διαλύτης υπό αέρια μορφή και το πυρηνέλαιο απαλλαγμένο από το διαλύτη. Μετά την απομάκρυνση του εξανίου - διαλύτη, από τον εκχυλιστήρα, παραμένει μέσα σε αυτόν ο ξηρός - εκχυλισμένος ελαιοπυρήνας (πυρηνόξυλο) που απομακρύνεται με την βοήθεια ατμού, υπό μικρή πίεση.

Το πυρηνόξυλο λοιπόν αυτό αποτελείται από τον πυρήνα της ελιάς που είναι ξυλώδης και κατακεραματισμένος, από το σαρκώδες μέρος - ψίχα της ελιάς (αποξηραμένη) υπό μορφή σκόνης και από την φλούδα του καρπού επίσης υπό μορφή σκόνης. Με βάση υπάρχουσες αναλύσεις το ξυλώδες μέρος ανέρχεται περίπου στο 55% του βάρους του, ενώ το υπόλοιπο 45% είναι η σκόνη (ψίχα και φλούδα). Επίσης πρέπει να αναφέρουμε ότι υπάρχει και ένα ποσοστό λαδιού, της τάξης του 0,5% έως 1,2% (επί ξηρού), το οποίο δεν έχει παραληφθεί κατά την παραγωγική διαδικασία εκχύλισης στο πυρηνελαιουργείο και παραμένει σαν υπόλειμμα λαδιού στο πυρηνόξυλο. Το ειδικό βάρος του «χύδην» υλικού κυμαίνεται από 720 - 750 kg / m<sup>3</sup> και η υγρασία του συνήθως από 12% - 15%, ενώ από την εμπειρία έχει προκύψει ότι το άνω όριο υγρασίας για ικανοποιητική καύση είναι το 18%.

Η θερμοδυναμική ισοδυναμία του πυρηνόξυλου (για υγρασία πυρηνόξυλου 14% , με περίσσεια αέρα καύσης 40% και θερμοκρασία καυσαερίων 180° C) σε σύγκριση με διάφορα άλλα καύσιμα είναι:

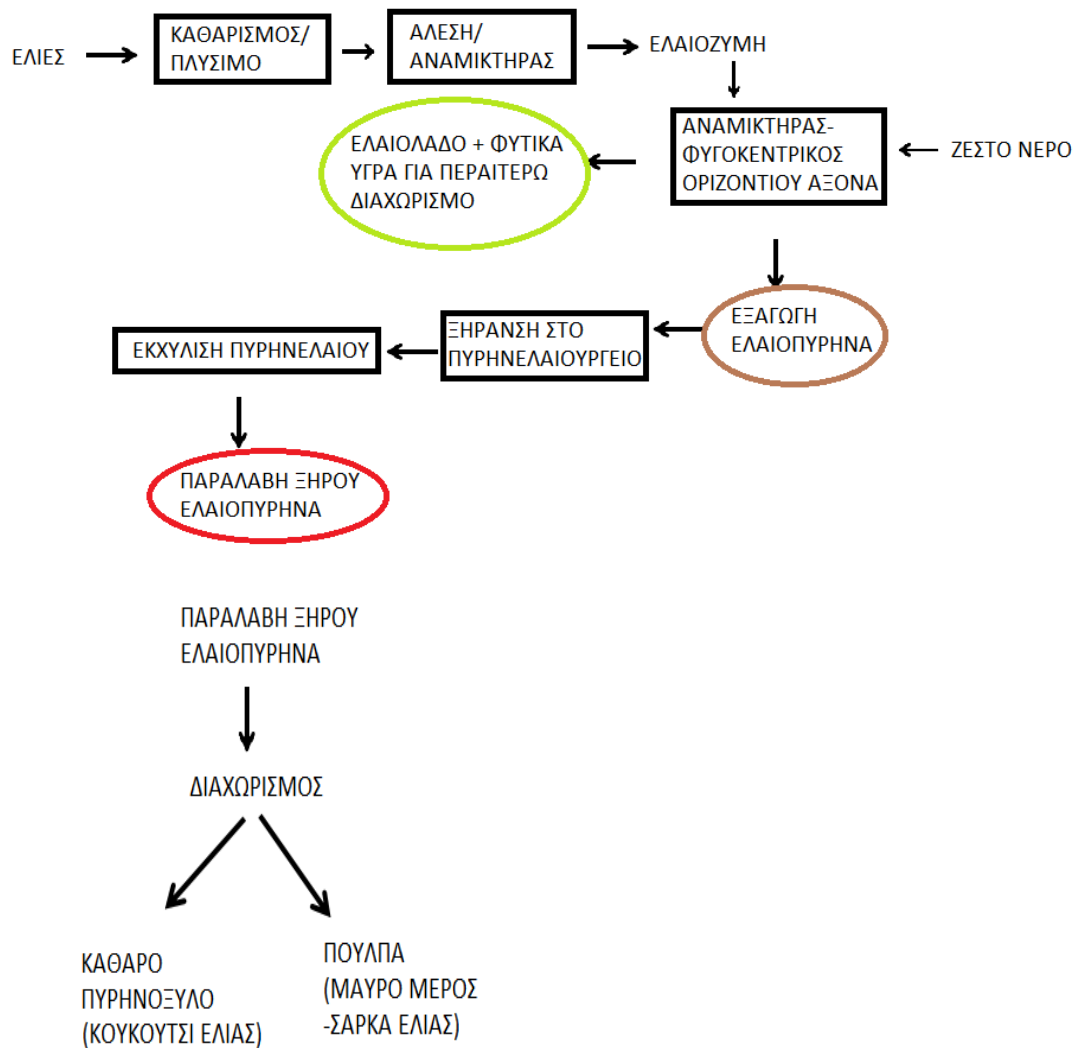
Για το μαζούτ 3500 : 7,230 έναντι 3,150 kcal / kg = 2,296

για το ντίζελ : 9,460 έναντι 3,150 kcal / kg = 3,004

και για το πετρελαϊκού κόκ : 6,830 έναντι 3,150 kcal / kg = 2,167

Τέλος πρέπει να αναφέρουμε ότι εάν γίνει αεροδιαχωρισμός του πυρηνόξυλου σε ξυλώδες και σαρκώδες μέρος, με βάση υπάρχουσες στοιχειακές αναλύσεις, η ωφέλιμη θερμοδυναμική αξία των δύο μερών υπολογίζεται (για υγρασία 14%, αέρας καύσης με περίσσεια 40% και θερμοκρασία καυσαερίων 180° C) για το ξυλώδες μέρος (ξύλο πυρηνόξυλου) σε 3.440 kcal / kg και για το σαρκώδες μέρος (ψίχα πυρηνόξυλου) σε 2.800 kcal / kg.

Ακολούθως στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται ως διάγραμμα ροής ο τρόπος επεξεργασίας των απορριμμάτων της ελιάς με στόχο τη δημιουργία πυρηνόξυλου έτοιμου προς ενεργειακή αξιοποίηση.



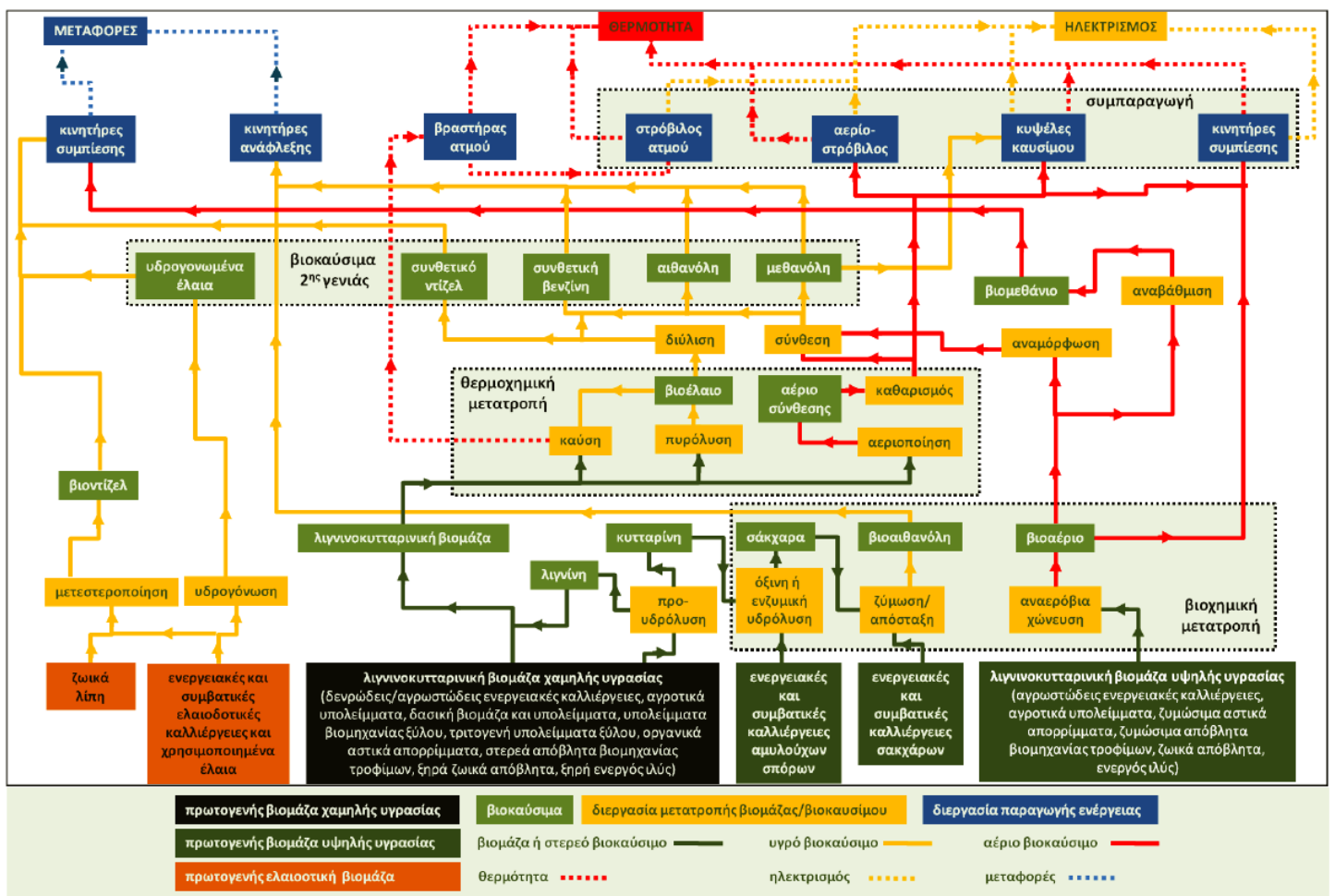
**Σχήμα 2.2:** Διάγραμμα ροής του τρόπου επεξεργασίας των απορριμμάτων της ελιάς για τη δημιουργία πυρηνόξυλου έτοιμου προς ενεργειακή αξιοποίηση

### 2.3 Τεχνολογίες Ενεργειακής Αξιοποίησης της Βιομάζας

Στη συγκεκριμένη ενότητα θα επιχειρήσουμε να κάνουμε μια σύντομη περιγραφή των υπάρχουσών τεχνολογιών ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας. Όπως είδαμε και σε προηγούμενη ενότητα η βιομάζα εμφανίζεται με διαφορετικά είδη και τύπους και απαρτίζεται από ένα ποσοστό οργανικού μέρους, από ένα ποσοστό ανόργανου μέρους και από ένα ποσοστό

υγρασίας. Η στοιχειακή σύσταση του οργανικού μέρους της βιομάζας το οποίο αναφέρεται επίσης και ως ξηρό και ελεύθερο τέφρας μέρος της βιομάζας αποτελείται από στοιχειακό άνθρακα, στοιχειακό οξυγόνο, στοιχειακό υδρογόνο, στοιχειακό άζωτο και στοιχειακό θείο με τις τιμές των περιεκτικότητων τους να εμφανίζουν παρόμοιες τιμές για όλα τα είδη και τους τύπους της βιομάζας σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση κατά McKendry όπως προαναφέρθηκε, ενώ αντίθετα οι τιμές των περιεκτικότητων του ανόργανου μέρους της βιομάζας δηλαδή της τέφρας, και της υγρασίας παρουσιάζουν μεγάλες διαφοροποιήσεις σε όλα τα είδη και τους τύπους της βιομάζας σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση κατά McKendry με αποτέλεσμα η επιλογή του βέλτιστου τρόπου ενεργειακής αξιοποίησης του κάθε είδους και τύπου της βιομάζας να εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις τιμές των περιεκτικότητων αυτών, με μεγαλύτερη συνεισφορά στην επιλογή αυτή να έχει η τιμή της περιεκτικότητας σε υγρασία.

Ακολουθώς στο παρακάτω σχήμα 2.3 παρουσιάζονται όλοι οι δυνατοί τρόποι ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας με τις αντίστοιχες τεχνολογίες τους, καθώς και το παραγόμενο τελικό προϊόν το οποίο μπορεί να είναι είτε θερμότητα, είτε ηλεκτρισμός, είτε καύσιμα μεταφορών, είτε συνδυασμός αυτών [2,13].



Σχήμα 2.3: Τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης βιομάζας [2,13]

Στο σχήμα 2.3 λοιπόν, παρατηρούμε ότι υπάρχει μια πληθώρα επιλογών, διεργασιών, τεχνολογιών και τελικών προϊόντων για τη μετατροπή της βιομάζας σε βιοενέργεια οι οποίες εξαρτώνται από τα είδη και τους τύπους της βιομάζας, από τα χαρακτηριστικά της βιομάζας, από τις απαιτήσεις της τελικής ενεργειακής ζήτησης, από τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις και από τα οικονομικά μεγέθη της κάθε επιλογής [2].

Πρακτικά λοιπόν οι τρόποι ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας χωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες, τις βιοχημικές διεργασίες και τις θερμοχημικές διεργασίες, με κύριο γνώμονα την τιμή της περιεκτικότητάς σε υγρασία της βιομάζας. Ως βιοχημικές διεργασίες χαρακτηρίζονται οι διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης προς βιοαέριο και της ζύμωσης προς βιοαιθανόλη οι οποίες πραγματοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες εφάμιλλες με τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και προτιμώνται για υψηλή τιμή της περιεκτικότητας σε υγρασία της βιομάζας με τα φρέσκα αγροτικά υπολείμματα, τις αγρωστώδεις ενεργειακές καλλιέργειες, τα φρέσκα ζωικά απόβλητα και την ακατέργαστη ενεργό ιλύ να είναι μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα ειδών και τύπων βιομάζας με υψηλή τιμή της περιεκτικότητας σε υγρασία. Αντιθέτως, ως θερμοχημικές διεργασίες χαρακτηρίζονται οι διεργασίες της καύσης σε συνθήκες περίσσειας αέρα, της αεριοποίησης σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου ή άλλων μέσω αεριοποίησης όπως ο υδρατμός και το διοξείδιο του άνθρακα και της πυρόλυσης σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου ή άλλων οξειδωτικών μέσων και προτιμώνται για χαμηλή τιμή της περιεκτικότητας σε υγρασία της βιομάζας έως 20 %. Επίσης, πέρα από την τιμή της περιεκτικότητας σε υγρασία της βιομάζας σημαντικό ρόλο για την επιλογή είτε των βιοχημικών διεργασιών, είτε των θερμοχημικών διεργασιών παίζουν η τιμή της περιεκτικότητας σε λιγνίνη του οργανικού μέρους της βιομάζας, η αναλογία του οργανικού και του ανόργανου μέρους της ξηρής βιομάζας και η τιμή της περιεκτικότητας του ανόργανου μέρους της βιομάζας. Τέλος, στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονίσουμε ότι οι θερμοχημικές διεργασίες παρουσιάζουν μεγαλύτερη απόδοση όσον αφορά την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας σε σχέση με τις βιοχημικές διεργασίες [2].

Στη συνέχεια θα αναλύσουμε διεξοδικότερα τόσο τις θερμοχημικές όσο και τις βιοχημικές διεργασίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας. Αρχικά όσον αφορά τις θερμοχημικές διεργασίες, αυτές περιλαμβάνουν όπως προαναφέρθηκε την καύση σε συνθήκες περίσσειας αέρα, την αεριοποίηση σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου ή άλλων μέσω αεριοποίησης όπως ο υδρατμός και το διοξείδιο του άνθρακα και την πυρόλυση σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου ή άλλων οξειδωτικών μέσων. Στο σημείο αυτό θεωρούμε σκόπιμο να αναφέρουμε ότι υπάρχουν δύο ακόμη θερμοχημικές διεργασίες η υγροποίηση και η υδροθερμική αναβάθμιση για ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας οι οποίες όμως βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο και η χρήση των εν λόγω διεργασιών σε πρακτικές εφαρμογές δεν προβλέπεται να είναι άμεση [2,14].

Η καύση λοιπόν της βιομάζας είναι η πιο διαδεδομένη διεργασία ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας παγκοσμίως και αναφέρεται στο 90% της ενέργειας που προκύπτει από τη βιομάζα σε παγκόσμια κλίμακα και μπορεί να πραγματοποιηθεί όταν η τιμή της περιεκτικότητας σε υγρασία της βιομάζας είναι μικρότερη από 50%. Η θερμότητα που παράγεται από την καύση της βιομάζας χρησιμοποιείται για οικιακή, συνοικιακή, βιομηχανική θέρμανση καθώς και για παραγωγή μηχανικού και ηλεκτρικού έργου μέσω κλειστών κυκλωμάτων ζεστού νερού, λεβήτων ατμού, αμμοστροβίλων και ηλεκτρογεννητριών. Η δυνατότητα χρήσης τώρα της διεργασίας της καύσης της βιομάζας εκτινείται από μικρής κλίμακας εφαρμογές όπως οι οικιακές θερμάστρες έως πολύ μεγάλες εφαρμογές όπως οι ατμοηλεκτρικοί σταθμοί ισχύος αρκετών εκατοντάδων MWe. Τέλος, μια εξειδικευμένη εφαρμογή καύσης της βιομάζας που θεωρούμε ότι πρέπει να αναφερθεί είναι η περίπτωση της σύγκαισης της βιομάζας με ορυκτούς άνθρακες και λιγνίτες σε ήδη εγκατεστημένες μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας [2,14].

Στη συνέχεια, η αεριοποίηση της βιομάζας είναι μια διεργασία η οποία έχει σαν στόχο την μετατροπή της βιομάζας σε καύσιμο αέριο μείγμα υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα, διοξειδίου του άνθρακα και ελαφρών υδρογονανθράκων γνωστό και ως αέριο σύνθεσης, κατά τη θέρμανση της στους 600 - 1300 °C σε συνθήκες μερικής έλλειψης οξυγόνου με την περιεκτικότητα του οξυγόνου να κυμαίνεται από 20 έως 30 % του οξυγόνου που στοιχειομετρικά χρειάζεται για την πλήρη καύση της βιομάζας, χρησιμοποιώντας ως μέσο αεριοποίησης είτε τον αέρα όπου όμως παρατηρούμε σημαντική ποσότητα αζώτου στο αέριο σύνθεσης με αποτέλεσμα να αραιώνονται τα καύσιμα συστατικά του, είτε το καθαρό οξυγόνο, είτε το διοξείδιο του άνθρακα, είτε ο υδρατμός. Με τη χρήση του τελευταίου δηλαδή του υδρατμού ως μέσο αεριοποίησης παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητας του υδρογόνου του αερίου σύνθεσης και αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας του ίδιου του αερίου σύνθεσης. Το αέριο σύνθεσης λοιπόν που παράγεται από την διεργασία της αεριοποίησης πέρα από τα καύσιμα συστατικά του, περιέχει επίσης μικρές ποσότητες οργανικών μακρομορίων τις λεγόμενες πίσσες οι οποίες συμπυκνώνονται κατά την ψύξη τους, διάφορα αιωρούμενα στερεά σωματίδια την λεγόμενη τέφρα και μικρές ποσότητες αιθάλης. Για ενεργειακή αξιοποίηση λοιπόν του αερίου σύνθεσης που προήλθε από τη διεργασία της αεριοποίησης είτε σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, είτε σε αεριοστροβίλους, είτε σε συστήματα αεριοστροβίλων και αμμοστροβίλων, είτε σε χημικές συνθέσεις με σκοπό την παραγωγή συνθετικών βιοκαυσίμων 2<sup>ης</sup> γενιάς, το αέριο σύνθεσης θα πρέπει να υποστεί έναν διεξοδικό και σχολαστικό καθαρισμό, ο οποίος τις περισσότερες φορές εμφανίζει αρκετές τεχνικές δυσκολίες, ανάλογα με την μετέπειτα ενεργειακή του αξιοποίηση. Τέλος, πρέπει να επισημάνουμε ότι η ενεργειακή πυκνότητα του αερίου σύνθεσης κυμαίνεται από 4 έως 6 MJ/Nm<sup>3</sup> όταν χρησιμοποιούμε τον

αέρα ως μέσο αεριοποίησης ενώ μπορεί να αγγίξει και τα 20 MJ/Nm<sup>3</sup> όταν χρησιμοποιούμε το καθαρό οξυγόνο και τον υδρατμό ως μέσα αεριοποίησης [2,14].

Ακολούθως, η τελευταία θερμοχημική διεργασία που θα ασχοληθούμε είναι η πυρόλυση της βιομάζας η οποία είναι ουσιαστικά η θέρμανση της βιομάζας στους 250 - 800 °C απουσία κάποιου οξειδωτικού μέσου όπως ο αέρας, το καθαρό οξυγόνο ή ο υδρατμός πέραν του οξυγόνου και της υγρασίας που περιέχει η βιομάζα, έχοντας ως στόχο τη μετατροπή της σε στερεά, υγρά και αέρια προϊόντα όπως ο ξυλάνθρακας, το βιοέλαιο κτλ. με τα ποσοστά των εν λόγω προϊόντων να εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής της βιομάζας στη θερμοκρασία αυτή. Οπότε, για χαμηλές τιμές της θερμοκρασίας και για μεγάλους χρόνους παραμονής μεγιστοποιείται η παραγωγή στερεών προϊόντων ενώ για υψηλές τιμές της θερμοκρασίας και επαρκείς χρόνους παραμονής μεγιστοποιείται η παραγωγή αερίων προϊόντων. Στο σημείο αυτό θεωρούμε σκόπιμο να αναφέρουμε μια εξειδικευμένη και πολλά υποσχόμενη τεχνική της πυρόλυσης της βιομάζας την επονομαζόμενη «ραγδαία πυρόλυση (flash pyrolysis)». Η «ραγδαία πυρόλυση» είναι ουσιαστικά η θέρμανση της βιομάζας στους 500 - 550 °C με χρόνο παραμονής ίσο με ένα ή μερικά δευτερόλεπτα έχοντας ως στόχο την μετατροπή του 70 - 80 % της βιομάζας σε ένα υγρό μείγμα που αποτελείται από βαρείς υδρογονάνθρακες, αλειφατικές, αρωματικές και πολυκυκλικές οξυγονωμένες ενώσεις (κυρίως κετόνες, φαινόλες και οργανικά οξέα) το οποίο ονομάζεται βιοέλαιο ή βιοαργό και το ενεργειακό του περιεχόμενο είναι παρεμφερές με το ενεργειακό περιεχόμενο της βιομάζας. Το βιοέλαιο λοιπόν αυτό έπειτα μπορεί είτε να αξιοποιηθεί ενεργειακά μέσω κινητήρων εσωτερικής καύσης και στροβίλων, είτε να αναβαθμιστεί μέσω διαφόρων άλλων διεργασιών όπως η διύλιση, η υδρογόνωση κτλ. σε συνθετικό ντίζελ και συνθετική βενζίνη [2,14].

Όσον αφορά τώρα τις βιοχημικές διεργασίες, αυτές περιλαμβάνουν όπως προαναφέρθηκε την αναερόβια χώνευση για παραγωγή βιοαερίου δηλαδή μείγματος μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα και τη ζύμωση για παραγωγή μειγμάτων αιθανόλης και νερού τα οποία μέσω της απόσταξης παράγουν την βιοαιθανόλη.

Αρχικά, η αναερόβια χώνευση είναι μια διεργασία χώνευσης χωρίς την παρουσία οξυγόνου η οποία έχει σαν στόχο τη μετατροπή ενός ποσοστού του οργανικού μέρους της βιομάζας συνήθως του 50 % του βάρους του, σε βιοαέριο με την βοήθεια αναερόβιων μικροοργανισμών στους 35 - 40 °C όταν πραγματοποιείται μεσόφιλη χώνευση ή στους 60 - 70 °C όταν πραγματοποιείται θερμόφιλη χώνευση και με τα επιμέρους συστατικά του βιοαερίου να εμφανίζουν τιμές περιεκτικότητας που κυμαίνονται από 50 έως 75% για το μεθάνιο, από 25 έως 50% για το διοξείδιο του άνθρακα και από 1 έως 2 % για άλλα αέρια όπως οι υδρατμοί, το υδρόθειο και η αμμωνία. Απαραίτητη προϋπόθεση λοιπόν για την πραγματοποίηση της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης είναι η αραίωση της βιομάζας σε νερό με την

περιεκτικότητα της βιομάζας στο εν λόγω μείγμα να κυμαίνεται συνήθως από 2 έως 15% κατά βάρος και σε ορισμένες περιπτώσεις να φτάνει έως και 25 % κατά βάρος και για το λόγο αυτό είναι προτιμητέα τα είδη και οι τύποι της βιομάζας τα οποία εμφανίζουν υψηλή τιμή περιεκτικότητας σε υγρασία όπως τα ζωικά απόβλητα, η ενεργός ιλύς, το οργανικό μέρος αστικών και βιομηχανικών απορριμμάτων πλην του ξύλου, η χλωρή πράσινη ύλη ή συνδυασμός αυτών. Στο σημείο αυτό πρέπει να επισημάνουμε ότι η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης δεν προσφέρεται για χρήση ξυλωδών βιομαζών διότι τα μεγάλα ποσοστά λιγνίνης που περιέχουν δεν μπορούν να μετατραπούν από τους αναερόβιους μικροοργανισμούς. Όσον αφορά τώρα το ενεργειακό περιεχόμενο του βιοαερίου αυτό κυμαίνεται από 20 έως 40 % της Κατώτερης Θερμογόνου Δύναμης του εκάστοτε είδους και τύπου της βιομάζας που συμμετέχει στη διεργασία. Το βιοαέριο λοιπόν έπειτα από ενδεδειγμένη καθαρισμό μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά είτε μέσω κινητήρων συμπίεσης για παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας, είτε ως βιομεθάνιο ώστε να εισαχθεί σε δίκτυο φυσικού αερίου ή να αποτελέσει καύσιμο μεταφορών αφότου βέβαια έχει πραγματοποιηθεί διαχωρισμός του μεθανίου από το διοξείδιο του άνθρακα, είτε μέσω της αναμόρφωσής του με ατμό ώστε να αποτελέσει βασικό συστατικό για την παραγωγή συνθετικών βιοκαυσίμων 2<sup>ης</sup> γενιάς [2,14].

Ακολούθως, η ζύμωση για παραγωγή μειγμάτων αιθανόλης και νερού τα οποία μέσω της απόσταξης παράγουν την βιοαιθανόλη είναι μια διεργασία η οποία εφαρμόζεται σε μεγάλο βαθμό στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, στην Βραζιλία και στην Ευρώπη και βασίζεται στην εκμετάλλευση είτε των σακχάρων συγκεκριμένων ειδών και τύπων βιομάζας όπως του ζαχαροκάλαμου και του ζαχαρότευτλου, είτε του αμύλου που περιέχεται στους σπόρους ορισμένων ειδών και τύπων βιομάζας κυρίως των δημητριακών όπως ο αραβόσιτος, το σιτάρι κτλ. Η διεργασία λοιπόν της ζύμωσης ξεκινά από την μετατροπή του αμύλου μέσω της υδρόλυσης σε σάκχαρα και στην συνέχεια τα σάκχαρα υφίστανται ζύμωση με στόχο την παραγωγή αιθανόλης. Το υπόλειμμα που προκύπτει από την εν λόγω διεργασία είτε το καίμε με στόχο την παραγωγή θερμότητας η οποία μας είναι χρήσιμη στην μετέπειτα απόσταξη των μειγμάτων αιθανόλης και νερού για την παραγωγή βιοαιθανόλης, είτε το τροφοδοτούμε σε οποιαδήποτε θερμοχημική διεργασία, είτε το διαθέτουμε για ζωοτροφή [2,14].

## 2.4 Η Διεργασία της Αεριοποίησης Βιομάζας

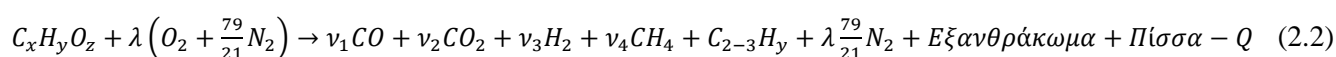
Η αεριοποίηση της βιομάζας όπως αναφέραμε και στην προηγούμενη ενότητα είναι μια θερμοχημική διεργασία ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας με την οποία θα ασχοληθούμε στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας.

Αν ανατρέξουμε λοιπόν στην ιστορικότητα της συγκεκριμένης διεργασίας συμπεραίνουμε ότι σχετίζεται άμεσα με περιόδους παγκοσμίων πολέμων και με περιόδους ενεργειακής κρίσης και



μπορούμε να τη χωρίσουμε χρονολογικά σε τρεις μεγάλες περιόδους οι οποίες είναι α) μέχρι το έτος 1930, β) το διάστημα 1930 - 1950 και γ) από το έτος 1950 έως σήμερα. Στην πρώτη περίοδο δηλαδή μέχρι το έτος 1930 η αεριοποίηση της βιομάζας εφαρμοζόταν εμπειρικά, στη δεύτερη περίοδο δηλαδή στο διάστημα 1930 - 1950 όπου λόγω των παγκοσμίων πολέμων και της ενεργειακής κρίσης η επιστημονική κοινότητα άρχισε να ερμηνεύει τις διάφορες διαδικασίες που συντελούνται κατά τη διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας με αποτέλεσμα να περάσουμε από την εμπειρική εφαρμογή στην πρώιμη επιστημονική τεκμηρίωση και τέλος στην περίοδο από το έτος 1950 έως σήμερα έχουμε πλήρη ανάπτυξη της διεργασίας της αεριοποίησης με κομβικές χρονολογίες τα έτη 1970 όπου η αναθερμάνθηκε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για την διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας λόγω της πετρελαϊκής κρίσης που συνέβη το έτος αυτό και 1990 όπου κίνητρο για την περαιτέρω ανάπτυξη της διεργασίας της αεριοποίησης της βιομάζας αποτέλεσε η παραγωγή ενέργειας και διαφόρων υλικών με γνώμονα την προστασία του περιβάλλοντος και την αειφορία [15,16].

Η αεριοποίηση λοιπόν της βιομάζας διεξάγεται στο θερμοκρασιακό εύρος, το οποίο κυμαίνεται από 600 έως 1300 °C και μπορεί να χαρακτηριστεί στο σύνολο της ως μια σύνθετη και περίπλοκη ενδόθερμη διεργασία. Αυτή πραγματοποιείται σε περιβάλλον υποστοιχειομετρικών οξειδωτικών συνθηκών μέσω των μέσων αεριοποίησης όπως ο αέρας, το καθαρό οξυγόνο, το διοξείδιο του άνθρακα και ο υδρατμός. Ο στόχος της αεριοποίησης είναι η παραγωγή του αερίου σύνθεσης, το οποίο είναι ένα αέριο μείγμα υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα, διοξειδίου του άνθρακα και ελαφρών υδρογονανθράκων με την παράλληλη παραγωγή πίσσας και εξανθρακώματος. Το παραγόμενο αέριο σύνθεσης θα χρησιμοποιηθεί έπειτα για την παραγωγή θερμότητας, ηλεκτρισμού και καυσίμων μεταφορών. Η γενικευμένη αντίδραση της αεριοποίησης είναι η ακόλουθη, αν θεωρήσουμε ως μέσο αεριοποίησης τον αέρα [5,15,17,18,19,20] :



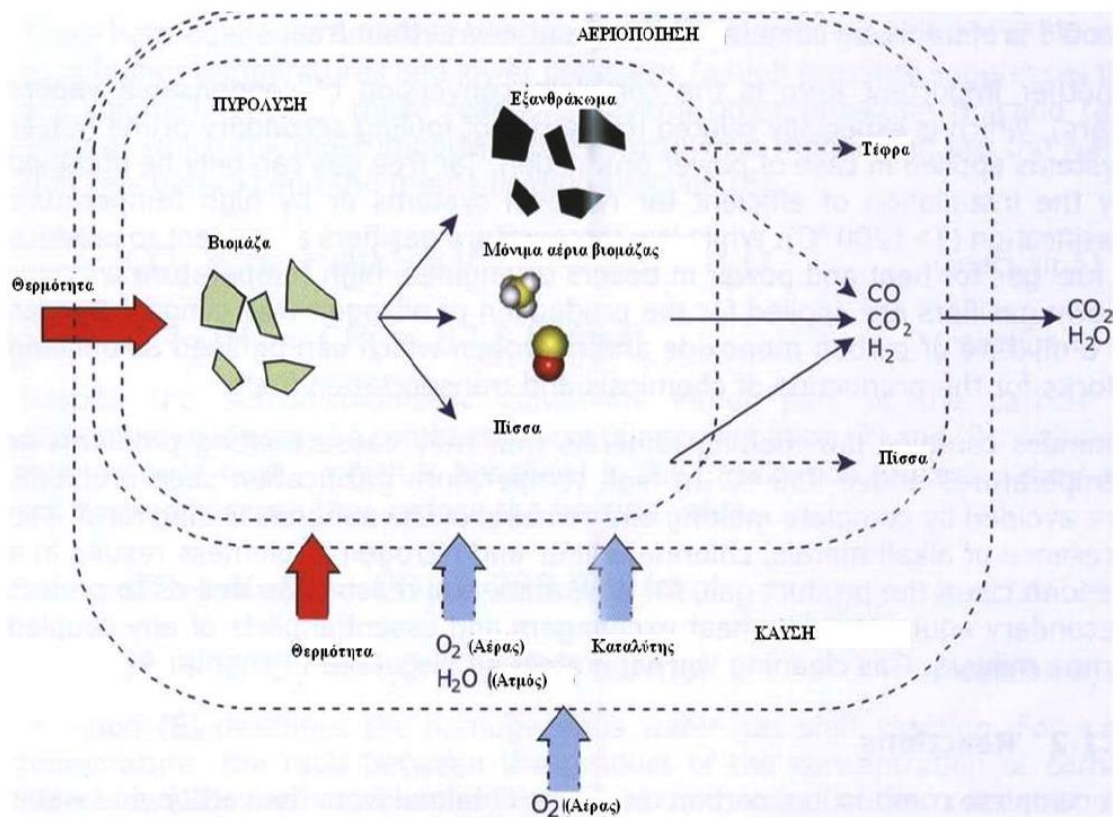
Τα μέσα αεριοποίησης όπως προαναφέρθηκε, τα οποία χρησιμοποιούνται για να επιτευχθεί η διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας είναι ο αέρας, το καθαρό οξυγόνο, το διοξείδιο του άνθρακα και ο υδρατμός. Το πλέον χρησιμοποιούμενο μέσο αεριοποίησης να είναι ο αέρας λόγω του γεγονότος ότι είναι άμεσα διαθέσιμος χωρίς ιδιαίτερο οικονομικό κόστος. Όμως λόγω της παρουσίας του στοιχειακού αζώτου στην χημική δομή του αέρα εμφανίζεται μεγάλη τιμή της περιεκτικότητας σε στοιχειακό άζωτο στο αέριο σύνθεσης, με αποτέλεσμα να

αραιώνεται και η ενεργειακή πυκνότητά του να παρουσιάζει χαμηλές τιμές οι οποίες κυμαίνονται από 4 έως 6 MJ/Nm<sup>3</sup>. Αντιθέτως, όταν ως μέσο αεριοποίησης της βιομάζας χρησιμοποιείται το καθαρό οξυγόνο, το διοξείδιο του άνθρακα ή ο υδρατμός αποφεύγεται η αραιώση με στοιχειακό άζωτο του αερίου σύνθεσης, λόγω της μη ύπαρξής του στα παραπάνω μέσα αεριοποίησης, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μια αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας η οποία κυμαίνεται από 10 έως 20 MJ/Nm<sup>3</sup> [5,15].

Η αεριοποίηση της βιομάζας τώρα χωρίζεται σε δύο επιμέρους στάδια α) το πυρολυτικό στάδιο της αεριοποίησης όπου έχουμε ξήρανση και πυρόλυση της βιομάζας με την απελευθέρωση των πτητικών στοιχείων της και την παραγωγή του εξανθρακώματος πυρόλυσης καθώς και την εμφάνιση των πρωτογενών αντιδράσεων αεριοποίησης και β) το στάδιο της αεριοποίησης αυτής καθεαυτής, όπου έχουμε την πραγματοποίηση της θερμικής διάσπασης και την αναμόρφωση των συμπυκνώσιμων υδρογονανθράκων προς ένα μείγμα ελαφρύτερων αερίων καθώς και την αεριοποίηση του εξανθρακώματος πυρόλυσης [15,19]. Όσον αφορά τώρα τη θερμότητα που απαιτείται για τη διενέργεια της διεργασίας της αεριοποίησης της βιομάζας αυτή μπορεί να αντλείται είτε από την ίδια την διεργασία μέσω των εξώθερμων αντιδράσεων οξείδωσης και ονομάζεται αυτόθερμη διεργασία, είτε από εξωτερικές πηγές και ονομάζεται αλλόθερμη διεργασία.

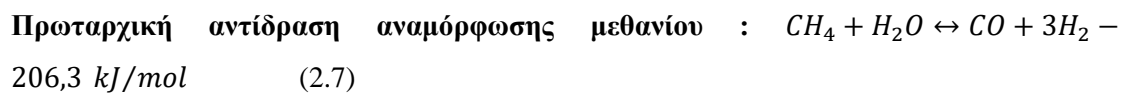
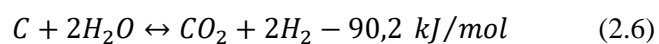
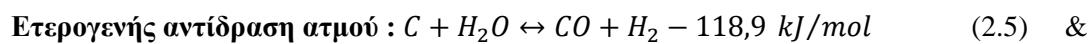
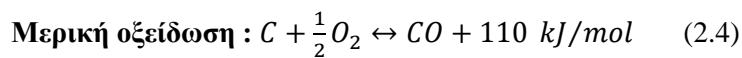
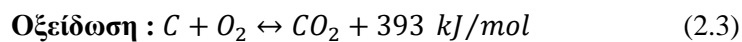
Στο σημείο αυτό θεωρούμε σκόπιμο να αναφέρουμε ότι η απόδοση της διεργασίας της αεριοποίησης της βιομάζας προς αέριο προϊόν κυμαίνεται περίπου σε 80% κατά βάρος και προς εξανθράκωμα περίπου σε 20% κατά βάρος και εξαρτάται κυρίως από τις συνθήκες της διεργασίας [15,21]. Τέλος, η διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας χαρακτηρίζεται ως πλήρης όταν όλη η ποσότητα του άνθρακα που περιέχεται στη βιομάζα μετατραπεί σε αέρια μορφή [5,15].

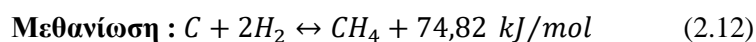
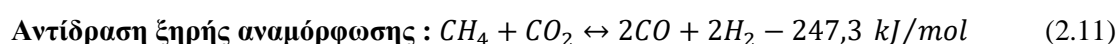
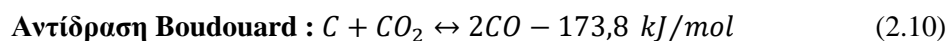
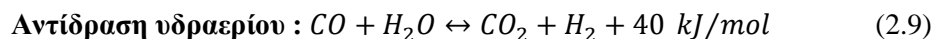
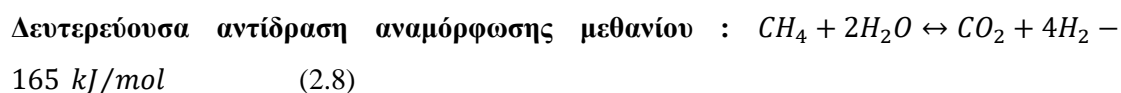
Στο σχήμα 2.4 λοιπόν που ακολουθεί παριστάνεται σχηματικά η διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας [15,19].



Σχήμα 2.4: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας αεριοποίησης βιομάζας [15,19]

Στη συνέχεια, παρατίθεται το σύνολο των κυριότερων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας και οι οποίες είναι οι εξής [15,19] :





Όσον αφορά τώρα την τιμή της περιεκτικότητας των κύριων συστατικών τα οποία εμπεριέχονται στο αέριο σύνθεσης δηλαδή του υδρογόνου, του μονοξειδίου του άνθρακα, του διοξειδίου του άνθρακα και των ελαφρών υδρογονανθράκων αυτή εξαρτάται από την κινητική των χημικών αντιδράσεων, από το χρόνο παραμονής του αερίου και του εξανθρακώματος σε συνθήκες αεριοποίησης, από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της βιομάζας όπως η υγρασία, η τέφρα, η αναλογία C/N κτλ., από τον τύπο του αντιδραστήρα αεριοποίησης δηλαδή σταθερής ή ρευστοστερεάς κλίνης, από τους λειτουργικούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία κτλ., από την ποσότητα του οξειδωτικού μέσου και από τον ρυθμό θέρμανσης  $dT/dt$  [5,15].

Στο σημείο αυτό θεωρούμε αναγκαίο να αναφερθούμε στις τεχνολογίες που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε προκειμένου να πραγματοποιήσουμε τη διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας. Οι τεχνολογίες αυτές λοιπόν είναι πανομοιότυπες με τις ήδη υπάρχουσες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται και για τα συμβατικά καύσιμα όπως είναι παραδείγματος χάρη ο άνθρακας και χαρακτηρίζονται κατά κύριο λόγο από τύπο του αντιδραστήρα αεριοποίησης. Ο πρώτος και βασικός διαχωρισμός λοιπόν των αντιδραστήρων αεριοποίησης στηρίζεται στην ρευστοποίηση ή μη της κλίνης και κατηγοριοποιούνται σε αντιδραστήρες αεριοποίησης ρευστοποιημένης κλίνης και σε αντιδραστήρες αεριοποίησης σταθερής κλίνης. Ο δεύτερος διαχωρισμός των αντιδραστήρων αεριοποίησης στηρίζεται στην κατεύθυνση ροής του μέσου αεριοποίησης και κατηγοριοποιούνται σε ανοδικής ροής, σε καθοδικής ροής και σε συμπαρασυρόμενης ροής. Έπειτα, ο τρίτος διαχωρισμός των αντιδραστήρων αεριοποίησης στηρίζεται στην κατεύθυνση ροής της τροφοδοσίας της βιομάζας σε σχέση με την κατεύθυνση

του μέσου αεριοποίησης και κατηγοριοποιούνται σε ομορροής, σε αντιρροής και σε διασταυρωμένης ροής. Στο σημείο αυτό θεωρούμε σκόπιμο να αναφέρουμε ότι σύμφωνα με την ερευνά της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας, η τεχνολογία των ρευστοποιημένων κλινών είναι πιο αξιόπιστη από την τεχνολογία σταθερής κλίνης διότι μας επιτρέπει να έχουμε μεγαλύτερη ευελιξία στην επιλογή της βιομάζας τροφοδοσίας, να χρησιμοποιούμε υψηλότερους ρυθμούς θέρμανσης λόγω της ανάμειξης του υλικού της ρευστοστερεάς κλίνης με τη βιομάζα και να πετυχαίνουμε υψηλότερη μετατροπή του άνθρακα ο οποίος εμπεριέχεται στη βιομάζα σε μικρότερους χρόνους παραμονής. Τέλος, θα ήταν παράληψή μας να μην αναφέρουμε ότι οι αντιδραστήρες αεριοποίησης ρευστοστερεάς κλίνης διαχωρίζονται σε αντιδραστήρες αεριοποίησης αναβράζουσας κλίνης οι οποίοι χαρακτηρίζονται και ως πρώτης γενιάς και σε αντιδραστήρες αεριοποίησης ανακυκλοφορίας οι οποίοι χαρακτηρίζονται και ως δεύτερης γενιάς [15].

Ακολούθως, θεωρούμε σκόπιμο στο σημείο αυτό να προχωρήσουμε σε μια διεξοδική ανάλυση των χαρακτηριστικών του αερίου σύνθεσης. Το αέριο σύνθεσης λοιπόν πέρα από τα συστατικά που έχουμε αναφέρει ήδη δηλαδή το υδρογόνο, το μονοξειδίου του άνθρακα, το διοξειδίου του άνθρακα και τους ελαφριούς υδρογονάνθρακες περιέχει και διάφορα άλλα συστατικά όπως τα στερεά σωματίδια τα οποία προέρχονται κυρίως από την τέφρα της βιομάζας, τα αλκαλιμέταλλα τα οποία προέρχονται από την εξάτμιση των πτητικών ενώσεων, οι ενώσεις αζώτου, οι ενώσεις χλωρίου, οι ενώσεις θείου και οι συμπυκνώσιμοι υδρογονάνθρακες δηλαδή η λεγόμενη πίσσα, τα οποία είναι ανεπιθύμητα διότι δημιουργούν τεχνικά προβλήματα τόσο στη μετέπειτα χρήση του αερίου σύνθεσης σε συστήματα παραγωγής ενέργειας, όσο και στην ίδια την διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας, καθώς και περιβαλλοντικά προβλήματα [15,19,22]. Μερικά λοιπόν από αυτά τα ανεπιθύμητα συστατικά του αερίου σύνθεσης μπορούν να αξιοποιηθούν είτε για παραγωγή ενέργειας, είτε ως οικοδομικά υλικά, είτε ως εδαφοβελτιωτικά.

Στο σημείο αυτό είναι χρήσιμο να οριοθετήσουμε την έννοια της πίσσας. Με τον όρο πίσσα εννοούμε το σύνθετο μείγμα συμπυκνώσιμων υδρογονανθράκων με μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 78 ( $MB_{\text{βενζολίου}} > 78$ ) το οποίο δημιουργείται κατά το πυρολυτικό στάδιο της αεριοποίησης της βιομάζας και σε δεύτερο επίπεδο από την αντίδραση των προϊόντων του πυρολυτικού σταδίου της αεριοποίησης της βιομάζας με το εκάστοτε μέσο αεριοποίησης. Η πίσσα λοιπόν για τιμές της θερμοκρασίας μεγαλύτερες από 400 °C βρίσκεται σε αέρια φάση ενώ για τιμές της θερμοκρασίας μικρότερες από 400 °C υπόκειται συμπίκνωση με αποτέλεσμα να εμφανίζονται αερολύματα και κολλώδεις αποθέσεις στα ψύχρα σημεία και στις ψυχρές επιφάνειες του αντιδραστήρα. Τέλος, η τιμή της περιεκτικότητας σε πίσσα του αερίου σύνθεσης εξαρτάται από τις συνθήκες της διεργασίας της αεριοποίησης της βιομάζας όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος παραμονής του αερίου σύνθεσης σε υψηλή θερμοκρασία κτλ., τα

φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της βιομάζας όπως η υγρασία, η τέφρα, η αναλογία C/N κτλ., την τεχνολογία αεριοποίησης της βιομάζας [15,19].

Στη συνέχεια στο παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι κατηγορίες των συστατικών της πίσσας έπειτα από την θερμοχημική μετατροπή μέσω της αεριοποίησης της βιομάζας, καθώς και μια σύντομη περιγραφή της κάθε κατηγορίας [15,23,24].

**Πίνακας 2.17:** Κατηγοριοποίηση συστατικών πίσσας [15,23]

<b>Κατηγορίες συστατικών πίσσας</b>	<b>Περιγραφή</b>
Κλάση 1η	Μη ανιχνεύσιμοι υδρογονάνθρακες. Περιλαμβάνει τις βαριές πίσσες που συμπυκνώνονται σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές τιμές περιεκτικότητας.
Κλάση 2η	Ετεροκυκλικά συστατικά (φαινόλη, πυριδίνη, κρεζόλη). Παρουσιάζουν υψηλή υδατική διαλυτότητα, εξαιτίας της πολικότητάς τους.
Κλάση 3η	Αρωματικά συστατικά. Ελαφριοί υδρογονάνθρακες οι οποίοι δεν είναι σημαντικοί στην συμπύκνωση και στα θέματα υδατικής διαλυτότητας.
Κλάση 4η	Ελαφριοί πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (2-3 αρωματικών δακτυλίων). Συμπυκνώνονται σε σχετικά υψηλές τιμές περιεκτικότητας και ενδιάμεσες θερμοκρασίες.
Κλάση 5η	Βαρείς πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (4-7 αρωματικών δακτυλίων). Συμπυκνώνονται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές τιμές περιεκτικότητας.

Ακολούθως, στο σημείο αυτό θεωρούμε σκόπιμο να αναφέρουμε ότι το μεγαλύτερο πρόβλημα που πρέπει να λύσουμε κατά την διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας είναι η συμπεριφορά τόσο της τέφρας, όσο και της πίσσας στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των αντιδραστήρων αεριοποίησης. Η θερμική συμπεριφορά της τέφρας και η αναμόρφωση των συστατικών της πίσσας σε αέρια προϊόντα επιδρούν στην ομαλή λειτουργία των αντιδραστήρων αεριοποίησης, με την μεγαλύτερη επίδραση να λαμβάνει χώρα στους αντιδραστήρες αεριοποίησης ρευστοστερεάς κλίνης. Στους εν λόγω αντιδραστήρες λοιπόν παρουσιάζεται το φαινόμενο της συσσωμάτωσης λόγω της δημιουργίας των ευτηκτικών μειγμάτων και της αλληλεπίδρασης της τέφρας της βιομάζας με το υλικό της κλίνης, με

αποτέλεσμα τη διακοπή της λειτουργίας των εν λόγω αντιδραστήρων και τον τερματισμό της διεργασίας της αεριοποίησης της βιομάζας. Η πρόβλεψη λοιπόν της συμπεριφοράς αυτών των παραπροϊόντων της αεριοποίησης της βιομάζας, δηλαδή της τέφρας και της πίσσας είναι ιδιαίτερα σημαντική τόσο στη διαχείριση της αγρωστώδους βιομάζας η οποία εμφανίζει υψηλή τιμή περιεκτικότητας σε τέφρα, όσο και της «υγείας» των αντιδραστήρων αεριοποίησης της βιομάζας αρχικά λόγω της τήξης της τέφρας με αποτέλεσμα τη δημιουργία επικαθίσεων στους αγωγούς μεταφοράς των αερίων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα αεριοποίησης και έπειτα λόγω της συμπίκνωσης της πίσσας στα ψυχρά σημεία και στις ψυχρές επιφάνειες της κλίνης και των μηχανικών μερών του αντιδραστήρα αεριοποίησης [15,25]. Επίσης, η συμπεριφορά της τέφρας και της πίσσας επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό και την ποιότητα του αερίου σύνθεσης κυρίως όσον αφορά την μετέπειτα ενεργειακή του αξιοποίηση του σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, σε αεριοστρόβιλους, σε συστήματα αεριοστροβίλων και ατμοστροβίλων και σε κυψέλες καυσίμου και για το λόγο αυτό θα πρέπει να υπόκειται σε σχολαστικό και διεξοδικό καθαρισμό, με τις απαιτήσεις του σε καθαρισμό να ποικίλουν ανάλογα με το μέσο ενεργειακής αξιοποίησης του [2]. Τέλος, στο σημείο αυτό πρέπει να επισημάνουμε ότι σύσσωμη η παγκόσμια ερευνητική κοινότητα που δραστηριοποιείται στο θέμα της ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας μέσω της διεργασίας της αεριοποίησης έχει επικεντρώσει το ενδιαφέρον της στην καταλυτική διάσπαση της πίσσας εν θερμό η οποία είναι μια τεχνική που έχει ως στόχο τη διάσπαση και τη μετατροπή της πίσσας σε αέρια προϊόντα για τιμές της θερμοκρασίας μεγαλύτερες από 300 °C όπου δεν υφίσταται συμπίκνωση η πίσσα, με τη βοήθεια διαφόρων εμπορικών ή εργαστηριακών καταλυτών όπως καταλύτες με φορείς το σίδηρο (Fe) ή το νικέλιο (Ni), καταλύτη οξειδίου του νικελίου σε υπόστρωμα ολιβίνη (NiO/(Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), καταλύτη οξειδίου του μαγνησίου (MgO), καταλύτες με υπόστρωμα αλουμίνα, καταλύτη νικελίου σε υπόστρωμα δολομίτη (Ni/MgO-CaO) κ.τ.λ. [15].

Ακολούθως, στο σημείο αυτό θεωρούμε σημαντικό να αναφέρουμε μερικές ερευνητικές προσπάθειες διαφόρων ερευνητικών ομάδων της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας επάνω στο θέμα της καταλυτικής διάσπασης της πίσσας εν θερμό. Αρχικά, ο Coll [15,26] και οι συνεργάτες του το 2001, ερεύνησαν τη δυνατότητα καθαρισμού του αερίου σύνθεσης με τη διαδικασία της αναμόρφωσης της πίσσας με ατμό και παρουσία νικελίου (Ni). Ερεύνησαν ουσιαστικά την καταλυτική διάσπαση των συστατικών μοντέλων της πίσσας δηλαδή το βενζόλιο (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), το τολουόλιο (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) και το ναφθαλένιο (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το ναφθαλένιο διασπάται δύσκολα στο θερμοκρασιακό εύρος που πραγματοποιείται η αεριοποίηση της βιομάζας δηλαδή από 600 έως 1300 °C, ενώ αντίθετα το βενζόλιο διασπάται εύκολα στο θερμοκρασιακό εύρος από 650 έως 900 °C. Ακολούθως, ο Zhang [15,27] και η ερευνητική του ομάδα το 2007, διεξήγαγαν ερευνητικά πειράματα αναμόρφωσης του βενζολίου και του τολουολίου με ατμό και παρουσία καταλύτη NiO/ολιβίνη

σε έναν προεμπορικής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης σε θερμοκρασία που κυμαίνονταν από 700 έως 830 °C και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι με τη χρησιμοποίηση της ολιβίνης ως υπόστρωμα του νικελίου ενισχύεται η διαδικασία αναμόρφωσης των εν λόγω συστατικών μοντέλων της πίσσας. Έπειτα, η ερευνητική ομάδα του Kuhn [15,28] το 2007, απέδειξε ότι το φυσικό ορυκτό ολιβίνης δρα αποτελεσματικά στη διάσπαση του ναφθαλενίου, του τολουολίου αλλά και του μεθανίου του αερίου σύνθεσης, είτε στην ακατέργαστη μορφή του, είτε στην κατεργασμένη μορφή του έπειτα από πύρωση. Ειδικότερα, συμπέραναν ότι ο σίδηρος που εμπεριέχεται στην χημική μορφή του ορυκτού ολιβίνης επενεργεί καταλυτικά και ενισχύει τις αντιδράσεις αναμόρφωσης με ατμό. Επιπλέον, η συγκεκριμένη ερευνητική ομάδα εξήγαγε το συμπέρασμα ότι πραγματοποιείται φτωχή αναμόρφωση του μεθανίου λόγω των επικαθίσεων του άνθρακα και λόγω της μη ομοιόμορφης διασποράς του σιδήρου και τέλος υποστήριξε ότι η αναμόρφωση του ναφθαλενίου προϋποθέτει θερμοκρασιακές τιμές μεγαλύτερες από 800 °C. Στη συνέχεια ο Bona [15,29] και οι συνεργάτες του το 2008, διενέργησαν ερευνητικά καταλυτικά πειράματα αναμόρφωσης του τολουολίου σε θερμοκρασία 650 °C χρησιμοποιώντας ως καταλύτες το Ni/Al/La και το Ni/Co/Al σε έναν αντιδραστήρα αεριοποίησης τύπου σταθερής κλίνης με παρουσία ατμού και απέδειξαν ότι και τα δύο είδη των εν λόγω καταλυτών βοήθησαν σημαντικά στην αναμόρφωση του τολουολίου σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ με τη μη χρησιμοποίηση των εν λόγω καταλυτών παρατηρήθηκε ότι δεν ευνοείται η εν λόγω διαδικασία της αναμόρφωσης. Οι ερευνητές τώρα, Sato και Fujimoto [15,30] το 2007, ασχολήθηκαν με την αναμόρφωση του ναφθαλενίου με ατμό χρησιμοποιώντας καταλύτη Ni/δολομίτη και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης παρουσιάζει ισχυρή επίδραση στη διαδικασία της αναμόρφωσης του ναφθαλενίου και επιπλέον ότι ο εν λόγω καταλύτης εμφανίζει ισχυρή αντίσταση και στη δημιουργία επικαθίσεων άνθρακα και στον δηλητηριασμό του από το θείο σε σχέση με άλλους εμπορικούς καταλύτες. Ακολούθως, ο Srinakruang [15,31] και η ερευνητική του ομάδα το 2006, ασχολήθηκαν με καταλύτες οι οποίοι είχαν ως βάση το Ni, τοποθετημένους σε έναν αντιδραστήρα αεριοποίησης σταθερής κλίνης σε θερμοκρασίες οι οποίες κυμαίνονταν από 730 έως 850 °C και συμπέραναν ότι οι εν λόγω καταλύτες είναι αρκετά αποτελεσματικοί στην ελαχιστοποίηση των επικαθίσεων άνθρακα και αρκετά ανθεκτικοί στην παρουσία του θείου. Επίσης, μια καινοτόμα διαδικασία που παρατηρείται στην εν λόγω ερευνητική προσπάθεια είναι η προσομοίωση της πίσσας της βιομάζας ως τολουόλιο και ναφθαλένιο με τα αποτελέσματα της εν λόγω προσομοίωσης να μας δείχνουν ότι ένας καταλύτης παρασκευασμένος από Ni σε ποσοστό 15% κατά βάρος και τοποθετημένος σε υπόστρωμα δολομίτη μπορεί να επιτύχει την σχεδόν πλήρη αεριοποίηση των εν λόγω συστατικών δηλαδή του τολουολίου και του ναφθαλενίου για τη θερμοκρασία των 770 °C. Επιπλέον, απεδέχθη μέσω της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) των χρησιμοποιούμενων καταλυτών, ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης είναι και ανθεκτικός στην απόθεση άνθρακα. Στη συνέχεια, ο



Loramudra [15,32] και οι συνεργάτες του το 2005, ερεύνησαν το φυσικό ορυκτό ολιβίνης ως καταλυτικό υλικό των αντιδραστήρων αεριοποίησης ρευστοστερεάς κλίνης έπειτα από την επεξεργασία του με την κατεργασία της πύρωσης έχοντας ως στόχο τη βελτίωση της ενεργότητάς του. Συγκεκριμένα, ο Loramudra και η ομάδα του εστίασαν στην μετατροπή του ναφθαλενίου και απέδειξαν ότι ύστερα από την κατεργασία πύρωσης κατά μία ώρα που υπέστη ο ολιβίνης παρατηρήθηκε ότι υπήρξε αύξηση της μετατροπής του ναφθαλενίου κατά 30%, ενώ για χρόνο πύρωσης ίσο με δέκα ώρες η μετατροπή του ναφθαλενίου εκτινάχτηκε σε ποσοστά μεγαλύτερα από 80%. Έπειτα, η ερευνητική ομάδα του Hu [15,33] το 2006, πραγματοποίησε ερευνητικά πειράματα αεριοποίησης πυρήνων ροδακίνου έχοντας ως μέσο αεριοποίησης τον ατμό σε έναν αντιδραστήρα αεριοποίησης εργαστηριακής κλίμακας τύπου σταθερής κλίνης και χρησιμοποίησαν τον δολομίτη και τον ολιβίνη έχοντας ως στόχο τη μεγιστοποίηση της περιεκτικότητας του υδρογόνου στο αέριο σύνθεσης. Τα ερευνητικά λοιπόν προγράμματα της εν λόγω ερευνητικής ομάδας κατέδειξαν ότι με τη χρήση του δολομίτη πραγματοποιήθηκε μεγαλύτερη μετατροπή προς υδρογόνο σε σχέση με τον ολιβίνη λόγω του γεγονότος ότι ο δολομίτης (CaO-MgO) δέσμευε περισσότερο παραγόμενο CO<sub>2</sub> σε σχέση με το Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> το οποίο αποτελεί συστατικό του ολιβίνης. Ακολούθως, ο Rui Neto [15,34] και οι συνεργάτες του το 2005, ερεύνησαν την αεριοποίηση ενός μείγματος το οποίο αποτελούνταν από απόβλητα ελαιουργείου και άνθρακα, και σε αδρανή με τη χρήση χαλαζιακής άμμου και σε καταλυτική με τη χρήση δολομίτη, ρευστοστερεά κλίνη και παρατήρησαν ότι αυξάνοντας την τιμή της περιεκτικότητας των αποβλήτων ελαιουργείου στο μείγμα, αυξάνονταν παράλληλα και η τιμή της περιεκτικότητας της πίσσας στο αέριο σύνθεσης. Επιπλέον, η εν λόγω ερευνητική ομάδα διαπίστωσε μια αύξηση της τάξης του 45% της περιεκτικότητας του υδρογόνου στο αέριο σύνθεσης στη θερμοκρασία των 900 °C και εν τέλει εξήγαγαν το συμπέρασμα ότι η χρήση του δολομίτη ενισχύει τη διαδικασία διάσπασης της πίσσας και αυξάνει την απόδοση του αερίου σύνθεσης παρατηρώντας μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε υδρογόνο στο αέριο σύνθεσης σε σχέση με τη χρήση χαλαζιακής άμμου. Τέλος, ο Corella [15,35] και η ερευνητική του ομάδα το 2008, ερεύνησαν ένα μεγάλο πλήθος ορυκτών και μετάλλων για τη δυνατότητα χρησιμοποίησής τους ως καταλύτες στη διεργασία της αεριοποίησης έχοντας ως στόχο την ενεργοποίηση των αντιδράσεων αναμόρφωσης της πίσσας και εν τέλει την ελάττωση της περιεκτικότητάς της. Τα εν λόγω υλικά λοιπόν που ερεύνησαν κατάφεραν να τροποποιήσουν τις κινητικές σταθερές των αντιδράσεων οι οποίες εμπεριέχονται στη σύνθετη και περίπλοκη διεργασία της αεριοποίησης και κατόρθωσαν να κατηγοριοποιήσουν τα καταλυτικά αυτά υλικά σε δυο μεγάλες κατηγορίες: α) στους εργαστηριακούς καταλύτες οι οποίοι εμφανίζουν υψηλή ενεργότητα αλλά έχουν υψηλό κόστος κατασκευής και παρατηρείται το φαινόμενο της απενεργοποίησής τους λόγω της απόθεσης άνθρακα όταν έχουμε υψηλές παροχές βιομάζας της τάξης των 1000 kg/hm<sup>2</sup> και άνω οι οποίες όμως είναι συνήθης σε εμπορικές εφαρμογές και β) στα φυσικά στερεά συστατικά όπως οι δολομίτες, οι ολιβίνες και διάφορα άλλα στερεά τα

οποία εμπεριέχουν υψηλό ποσοστό σιδήρου, τα οποία όμως συγκρινόμενα με τους εργαστηριακούς καταλύτες εμφανίζουν μειωμένη δραστικότητα στη διάσπαση της πίσσας αλλά παρουσιάζουν χαμηλό κόστος κατασκευής και δεν χρειάζεται να τα ανακτήσουμε όταν απενεργοποιηθούν.

## 2.5 Αναβάθμιση της Πρωτογενούς Βιομάζας μέσω της Παραγωγής Εξανθρακωμάτων

Στην τελευταία ενότητα του παρόντος κεφαλαίου θα ασχοληθούμε με τις τεχνολογίες παραγωγής του εξανθρακώματος το οποίο είναι ένα στερεό προϊόν με μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα και προέρχεται από την βιομάζα. Ουσιαστικά, η παραγωγή του εξανθρακώματος μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένας τρόπος αναβάθμισης της πρωτογενούς βιομάζας. Οι τεχνολογίες λοιπόν παραγωγής του εξανθρακώματος περιορίζονται στην διεργασία της βραδείας πυρόλυσης ή ανθρακοποίησης, στην διεργασία της ξηρής φρύξης και στην διεργασία της αεριοποίησης. Αρχικά, την διεργασία της βραδείας πυρόλυσης ή ανθρακοποίησης μπορούμε να τη χαρακτηρίσουμε ως μια υποκατηγορία της πυρόλυσης η οποία σε σχέση με τις άλλες υποκατηγορίες της πυρόλυσης (ταχεία, στιγμιαία και ενδιάμεση) παρουσιάζει μεγαλύτερη παραγωγή εξανθρακώματος σε ποσοστό το οποίο κυμαίνεται από 25 έως 35% των συνολικών προϊόντων της. Η βιομάζα λοιπόν κατά τη διεργασία της βραδείας πυρόλυσης θερμαίνεται σε ένα θερμοκρασιακό εύρος από 300 έως 650 °C χωρίς τη παρουσία οξυγόνου για μεγάλους χρόνους παραμονής που κυμαίνονται από λίγα λεπτά της ώρας έως και αρκετές ώρες με χαμηλούς όμως ρυθμούς θέρμανσης της τάξης των 10 έως 30 °C/min. Έπειτα, την διεργασία της ξηρής φρύξης μπορούμε να τη χαρακτηρίσουμε ως μια μορφή ήπιας πυρόλυσης στην οποία η βιομάζα θερμαίνεται σε ένα θερμοκρασιακό εύρος από 200 έως 300 °C χωρίς την παρουσία οξυγόνου για μεγάλους χρόνους παραμονής που κυμαίνονται από 30 λεπτά της ώρας έως και μερικές ώρες με αποτέλεσμα τη μείωση κατά 30 % της μάζας της βιομάζας και απώλεια 10 % της εμπεριεχόμενης ενέργειάς της και κατά συνέπεια την αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας του τελικού προϊόντος δηλαδή του εξανθρακώματος. Τέλος, την διεργασία της αεριοποίησης την έχουμε αναλύσει διεξοδικά στην προηγούμενη ενότητα του παρόντος κεφαλαίου. Ακολούθως, στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά οι συνθήκες λειτουργίας και η ποσοστιαία παραγωγή εξανθρακώματος των παραπάνω τεχνολογιών [36].

**Πίνακας 2.18:** Οι συνθήκες λειτουργίας και η ποσοστιαία παραγωγή εξανθρακώματος των τεχνολογιών της βραδείας πυρόλυσης, της ξηρής φρύξης και της αεριοποίησης

Τεχνολογίες παραγωγής εξανθρακώματος	Θερμοκρασίες λειτουργίας (°C)	Χρόνος παραμονής	Ρυθμός θέρμανσης	Ποσοστιαία παραγωγή (%)		
				Εξανθράκωμα	Υγρά προϊόντα	Αέρια προϊόντα
Βραδεία πυρόλυση	300 - 650	5 min - 12 hour	10 - 30 °C/min	25 - 35	20 - 30	25 - 35
Ξηρή φρύξη	200 - 300	30 min - 4 hour	10 - 15 °C/min	60 - 80	-	20 - 40
Αεριοποίηση	600 - 1200	10 - 20 sec	50 - 100 °C/sec	<10	<5	>85

Στο σημείο αυτό θεωρούμε σκόπιμο να αναφέρουμε ότι στα πλαίσια της παρούσης εργασίας χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνολογίες της βραδείας πυρόλυσης και της ξηρής φρύξης για την παραγωγή εξανθρακώματος το οποίο προήλθε από βιομάζα ελαιοπυρηνόξυλου για θερμοκρασίες έως 300 °C (OK300), έως 500 °C (OK500) και έως 800 °C (OK800) με τις καλύτερες φυσικοχημικές ιδιότητες να εμφανίζονται στο εξανθράκωμα που παράχθηκε σε θερμοκρασία έως 500 °C (OK500).

## Βιβλιογραφία

- [1] Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας (<http://www.ypeka.gr>).
- [2] Κάρναβος, Ν., Λάππας, Α., & Μαρνέλλος, Γ. (2014), Βιοκαύσιμα, Αειφόρος Ενέργεια, Κεφάλαιο 1° «Η βιομάζα ως πηγή ενέργειας» Αθανασίου, Κ., Εκδόσεις Τζιόλα & Υιοί Ο.Ε. (ISBN: 978-960-418-445-3).
- [3] Βάμβουκα, Δ. (2009), Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιόλα & Υιοί Ο.Ε. (ISBN: 978-960-418-167-4).
- [4] Οργανισμός Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (Ο.Ο.Σ.Α.) (<http://stats.oecd.org/glossary/detail.asp?ID=4603>, <http://stats.oecd.org/glossary/detail.asp?ID=4807>).
- [5] McKendry, P. (2002), Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83, 37 - 46.
- [6] Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G. (2010), An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89, 913 - 933.

- [7] Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G., Morgan, T. J. (2012), An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, 94, 1 - 33.
- [8] Karampinis, E., Nikolopoulos, N., Nikolopoulos, A., Grammelis, P., Kakaras, E. (2012), Numerical investigation Greek lignite/cardoon co-firing in a tangentially fired furnace. *Applied Energy*, 97, 514 - 524.
- [9] Nhuchhen, D. R., Abdul Salam, P. A. (2012), Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach. *Fuel*, 99, 55 - 63.
- [10] Damartzis, T., Vamvuka, D., Sfakiotakis, S., Zabaniotou, A. (2011), Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynaracardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresource Technology*, 102, 6230 - 6238.
- [11] Ελληνική Στατιστική Αρχή (ΕΛ.ΣΤΑΤ.) (<http://www.statistics.gr/el/statistics/-/publication/SPG06/>).
- [12] Νεοφύτου Μ. (2018), «Το πυρηνόξυλο της ελιάς», Εταιρική ενημερωτική παρουσίαση, Μύλοι Κρήτης Α.Ε., Χανιά.
- [13] AEBIOM (2012), European Bioenergy Outlook  
(available at:  
[http://www.jotforme.eu/AEBIOMstatisticalreport/2012\\_European\\_Bioenergy\\_Outlook](http://www.jotforme.eu/AEBIOMstatisticalreport/2012_European_Bioenergy_Outlook)).
- [14] McKendry, P. (2002), Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology*, 83, 47 - 54.
- [15] Κάρναβος, Ν., Λάππας, Α., & Μαρνέλλος, Γ. (2014), Βιοκαύσιμα, Αειφόρος Ενέργεια, Κεφάλαιο 10<sup>ο</sup> «Αεριοποίηση βιομάζας» Σκουλού, Β., & Ζαμπανιώτου, Α., Εκδόσεις Τζιόλα & Υιοί Ο.Ε. (ISBN: 978-960-418-445-3).
- [16] Reed, T., Gaus, S., (2001), “A survey of Biomass Gasification”.
- [17] Bridgwater, A. V. (2003), “Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass”, *Chemical Engineering Journal*, 91, 87 - 102.
- [18] Demirbas, A. (2005), “Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 31, 171 - 192.
- [19] Knoef, H. A. M. (2005), *Handbook of Biomass Gasification*. BTG.
- [20] Orrecchini, F., Bocci, E. (2005), “Biomass to hydrogen for realization of closed cycles of energy resources”, 3rd Dubrovnic Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment, Dubrovnic Croatia.

- [21] Αποστολάκης, Μ., Κυρίτσης, Σ., Σούτερ, Χ. (1987), “Το ενεργειακό δυναμικό της βιομάζας-Γεωργικών και δασικών υποπροϊόντων (έρευνα στον ελληνικό χώρο)”, ΕΛ.ΚΕ.ΠΑ, Ινστιτούτο Τεχνολογικών Εφαρμογών, Αθήνα.
- [22] Arvelakis, S., Gehrman, H., Beckmann, M., Koukios, E. G. (2003), “Agglomeration problems during fluidized bed gasification of olive-oil residue: evaluation of fractionation and leaching as pre-treatments”. *Fuel*, 82, 1261 - 1270.
- [23] Hasler, P., Nussbaumer, T. (1999), “Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification”, *Biomass and Bioenergy*, 16, 385 - 395.
- [24] Milne, T. A., Abatzoglou, N., Evans, R. J. (1998), “Biomass gasifier tars: Their nature, formation and conversion”, NREL / TP -570-25357. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado.
- [25] Van Paasen, S. V. D., Kiel, J. H. A. (2004), “Tar formation in a fluidized bed reactor: Impact of fuel properties and operation conditions”, Report No. ECN-C-04-013.
- [26] Coll, R., Salvadó, J., Farriol, X., Montané, D. (2001), “Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation”, *Fuel Processing Technology*, 74, no. 1, 19 - 31.
- [27] Zhang, R., Wang, Y., Robert, C. (2007), “Brown Steam reforming of tar compounds over Ni/olivine catalysts doped with CeO<sub>2</sub>”, *Energy Conversion and Management*, 48, 68 - 77.
- [28] Kuhn, J. N., Zhao, Z., Felix, L. G., Slimane, R. B., Choi, C. W., Ozkan, U. S. (2007), “Olivine catalysts for methane- and tar-steam reforming”, *Applied Catalysis B: Environmental*, In Press, Corrected Proof.
- [29] Bona, S., Guillén, P., Germán Alcalde, J., García, L., Bilbao, R. (2008), “Toluene steam reforming using coprecipitated Ni/Al catalysts modified with lanthanum or cobalt”, *Chemical Engineering Journal*, 137, no. 3, 587 - 597.
- [30] Sato, K., Fujimoto, K. (2007), “Development of new nickel based catalyst for tar reforming with superior resistance to sulfur poisoning and coking in biomass gasification”, *Catalysis Communications*, 8, no. 11, 1697 - 1701.
- [31] Srinakruang, J., Sato, K., Vitidsant, T., Fujimoto, K. (2006), “Highly efficient sulphur and coking resistance catalysts for tar gasification with steam”, *Fuel*, 85, no. 17 - 18, 2419 - 2426.
- [32] Lopamudra, D., Ptasinski, K. J., Frans, J. J., Janssen, G. (2005), “Pretreated olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: investigation using naphthalene as model biomass tar”, *Fuel Processing Technology*, 86, no. 6, 707 - 730.
- [33] Hu, G., Xu, S., Li, S., Xiao, C., Liu, S., (2006), “Steam gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts”, *Fuel Processing Technology*, 87, 375 - 382.

[34] Rui Neto, A., Pinto, F., Franco, C., Dias, M., Gulyurtlu, I., Matos, M. A. A. (2005), "Fluidized bed co-gasification of coal and olive oil industry wastes", *Fuel*, 84, no. 12 - 13, 1635 - 1644.

[35] Corella, J., Toledo, J. M., Molina, G. (2008), "Performance of CaO and MgO for the hot gas clean up in gasification of a chlorine-containing (RDF) feedstock", *Bioresource Technology*, 99, no. 16, 7539 - 7544.

[36] Τζαγκαράκης Δ. (2017), «Ενεργειακή αξιοποίηση αγροτικών υπολειμμάτων σε μορφή βιοξυλάνθρακα σε υβριδικές κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας στέρεων καυσίμων», Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Κοζάνη.

### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

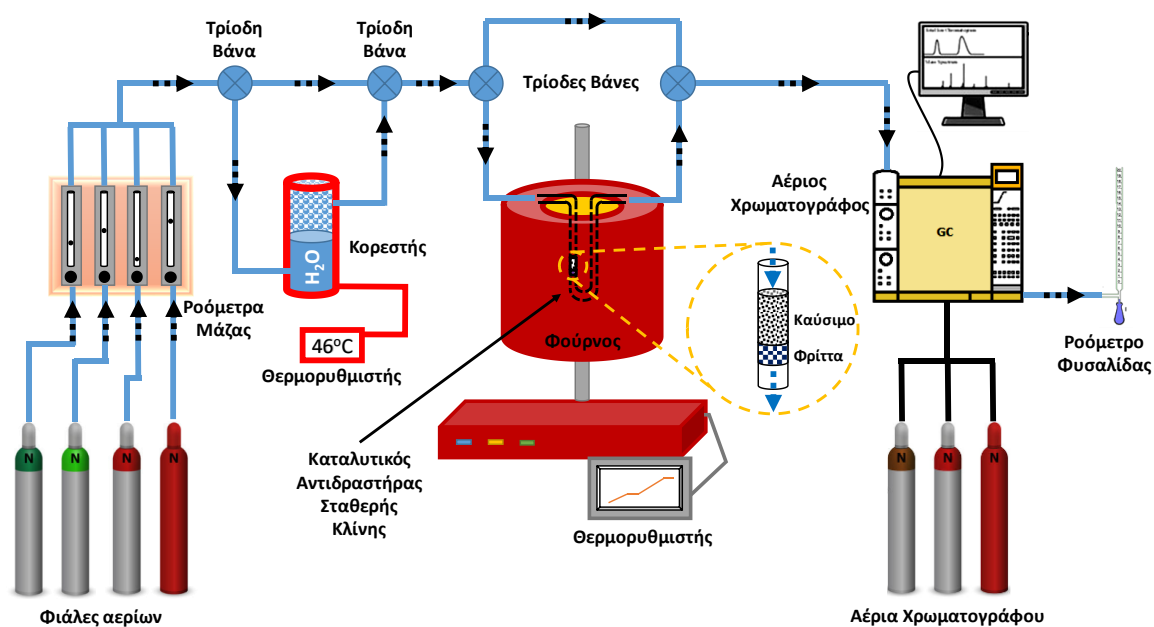
#### 3.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο πραγματοποιείται η περιγραφή των πειραματικών διατάξεων και τεχνικών που χρησιμοποιούνται στα πλαίσια υλοποίησης της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας. Αναφέρονται και αναλύονται επίσης οι τεχνικές των φυσικοχημικών χαρακτηρισμών της βιομάζας, καθώς και οι μέθοδοι παραγωγής ορισμένων καταλυτικών υλικών. Τέλος, παρουσιάζονται οι αρχές λειτουργίας των αναλυτικών οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις τα οποία περιλαμβάνονται στο σύστημα ανάλυσης των αντιδρώντων - προϊόντων.

Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει τα εξής τμήματα:

- Το σύστημα τροφοδοσίας υδρατμών
- Το σύστημα ρύθμισης και τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων
- Το σύστημα θέρμανσης του αντιδραστήρα
- Τον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης
- Το σύστημα ανάλυσης αντιδρώντων - προϊόντων.

Στο Σχήμα 3.1 απεικονίζεται το βασικό διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης [1].

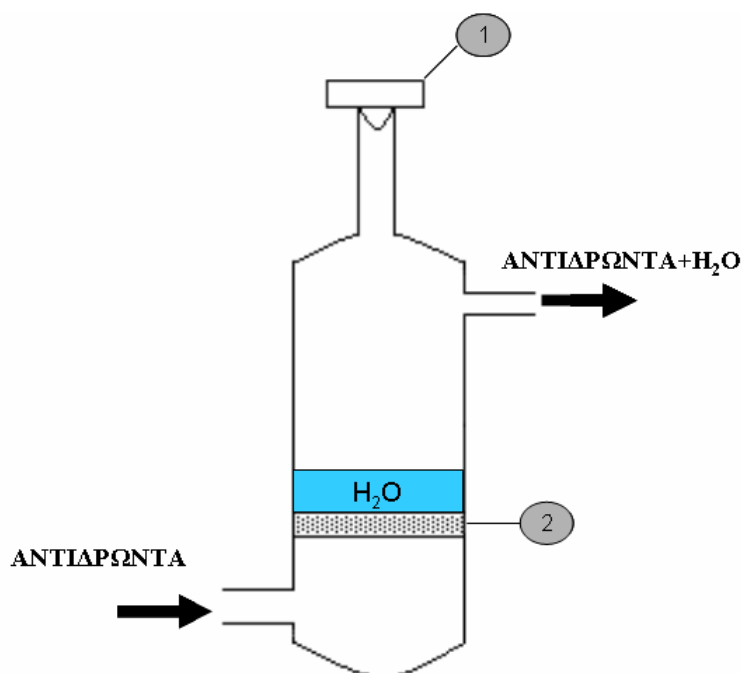


**Σχήμα 3.1:** Πειραματική διάταξη της αεριοποίησης βιομάζας σε αντιδραστήρα αεριοποίησης σταθερής κλίνης

## 3.2 Περιγραφή Πειραματικής Διάταξης

### 3.2.1 Σύστημα Τροφοδοσίας Υδρατμών

Για την τροφοδοσία υδρατμών στον αντιδραστήρα, χρησιμοποιείται μια πρόσθετη διάταξη που ονομάζεται κορεστής, ο οποίος απεικονίζεται στο Σχήμα 3.2.



**Σχήμα 3.2:** Σύστημα τροφοδοσίας υδρατμών. (1) Κεφαλή κορεστή, (2) Φρίτα

Ο κορεστής είναι κατασκευασμένος από γυαλί και η χωρητικότητά του ισούται περίπου με 50 cm<sup>3</sup>. Τα αέρια τροφοδοσίας, εισερχόμενα από τον πυθμένα του κορεστή, διαπερνούν την πορώδη φρίτα (2)<sup>1</sup> και διαχέονται στην κύρια μάζα του νερού που βρίσκεται πάνω από αυτή. Τα αέρια συμπαρασύρουν τους υδρατμούς που βρίσκονται σε ισορροπία με το υγρό (σύμφωνα με την τάση ατμών του νερού) και καταλήγουν μαζί με το υπόλοιπο μείγμα τροφοδοσίας μέσα στον αντιδραστήρα. Το νερό εισάγεται από την κεφαλή (1), η οποία στεγανοποιείται για να αποφεύγονται απώλειες. Η ένωση του κορεστή με τα υπόλοιπα συστήματα που απεικονίζονται στο διάγραμμα ροής πραγματοποιείται με ελαστικούς σωλήνες και για την επίτευξη μεγαλύτερης στεγανοποίησης χρησιμοποιούνται σφικτήρες. Τέλος, ο έλεγχος της θερμοκρασίας του νερού πραγματοποιείται με τη χρήση κατάλληλου θερμοστοιχείου το οποίο τοποθετείται στην κεφαλή (1) και συνδέεται με ψηφιακό θερμορυθμιστή [1,2].

<sup>1</sup> Οι αριθμοί με πράσινο χρώμα αναφέρονται στο Σχήμα 3.2



### 3.2.2 Σύστημα Ρύθμισης και Τροφοδοσίας των Αντιδρώντων Αερίων

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν αέρια, τα οποία ήταν καθαρά συστατικά ή μείγματα αερίων αραιωμένα σε ήλιο, υψηλής καθαρότητας (99.999%). Η προμήθεια τους έγινε από την εταιρεία Air Liquide Hellas. Το σύστημα τροφοδοσίας και ρύθμισης των αντιδρώντων περιελάμβανε:

- Φιάλες υψηλής πίεσης (200 bar) των αντιδρώντων αερίων, εφοδιασμένες με μανοεκτονωτές μεταβλητής πίεσης.
- Βαλβίδες αντεπιστροφής, για να ασφαλίζουν το περιεχόμενο των φιαλών υψηλής πίεσης. Οι βαλβίδες αντεπιστροφής ήταν χάλκινες (1/8in) και η πίεση εξόδου τους ήταν ατμοσφαιρική.
- Ροόμετρα μεταβλητής παροχής (Fischer & Porter) για τον καθορισμό της επιθυμητής ροής των προτύπων αερίων μιγμάτων από τις φιάλες υψηλής πίεσης του κάθε αντιδρώντος
- Δύο τριόδες βαλβίδες συνδεδεμένες στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα αεριοποίησης, οι οποίες παρείχαν την δυνατότητα στο αντιδρών μείγμα είτε να κατευθύνεται προς τον αντιδραστήρα αεριοποίησης είτε να τον παρακάμπτει και να οδηγείται στο σύστημα ανάλυσης.
- Ένα ροόμετρο φυσαλίδας στην έξοδο της διεργασίας προς τον απαγωγό για την μέτρηση της ροής από το αντίστοιχο ροόμετρο μεταβλητής παροχής ή για τη μέτρηση της συνολικής παροχής αντιδρώντων (όταν η ροή παρέκαμπε τον αντιδραστήρα αεριοποίησης) ή των προϊόντων (όταν η ροή κατευθύνονταν στον αντιδραστήρα αεριοποίησης).
- Για το σύστημα ροής χρησιμοποιήθηκαν χάλκινοι και πλαστικοί σωλήνες πολυαιθυλενίου (HDPE), διαμέτρου 1/8 in.

Αρχικά ρυθμιζόταν η ογκομετρική παροχή κάθε συστατικού του αντιδρώντος μείγματος, με την χρήση του αντίστοιχου ροομέτρου μεταβλητής παροχής και τη μέτρησή της στο ροόμετρο φυσαλίδας για να επιτευχθεί η επιθυμητή σύσταση και ογκομετρική παροχή εισόδου στον αντιδραστήρα αεριοποίησης. Η συνολική ογκομετρική παροχή του αντιδρώντος μείγματος καθοριζόταν στην επιθυμητή τιμή με την αραιώση του αντιδρώντος μείγματος με καθαρό He. Αφού ρυθμίστηκε το αντιδρών μείγμα, το συνολικό ρεύμα κατευθύνονταν με τη βοήθεια του συστήματος τριόδων βαλβίδων στο σύστημα ανάλυσης για το έλεγχο της σύστασης. Αν υπήρχε απόκλιση μεταξύ της σύστασης των αντιδρώντων και τις επιθυμητές τιμές διορθώνονταν οι παροχές στα ροόμετρα μεταβλητής παροχής και τα αντιδρώντα κατευθύνονταν εκ νέου στο σύστημα ανάλυσης για τον έλεγχο της σύστασής τους. Η συνολική παροχή των αντιδρώντων διατηρήθηκε ίση με  $120 \text{ cm}^3/\text{min}$  και οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε συνολική πίεση 1 atm. Με τη χρήση σαπουνοδιαλύματος στις συνδέσεις των συσκευών, των σωληνώσεων και

συγκρίνοντας την ογκομετρική παροχή κατά τη διέλευση ή την παράκαμψη του αντιδραστήρα αεριοποίησης γινόταν έλεγχος για τυχόν διαρροές στο σύστημα [1].

### 3.2.3 Σύστημα Θέρμανσης του Αντιδραστήρα Αεριοποίησης

Ο έλεγχος της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα αεριοποίησης πραγματοποιούνταν με θερμορρυθμιστή ο οποίος ήταν συνδεδεμένος με θερμοστοιχείο που βρίσκονταν στο ύψος της κλίνης αεριοποίησης, το οποίο τοποθετούνταν στο εσωτερικό του φούρνου. Η θερμοκρασία μετριόταν συνεχώς από το θερμοστοιχείο και την ένδειξη την εμφάνιζε στην οθόνη του θερμορρυθμιστή. Συνεπώς, ο θερμορρυθμιστής ρυθμιζόταν ανάλογα με την επιθυμητή θερμοκρασία [1].

Το θερμοστοιχείο τύπου K αποτελείται από δυο διαφορετικούς αγωγούς, των οποίων η επιλογή καθορίζει το είδος και τα χαρακτηριστικά του. Η λειτουργία του θερμοστοιχείου βασίζεται στο φαινόμενο Peltier, κατά το οποίο μεταξύ δυο σημείων σύνδεσης δυο διαφορετικών μετάλλων ή ημιαγωγών που βρίσκονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες αναπτύσσεται ένα ηλεκτρικό δυναμικό. Έτσι, το θερμοστοιχείο αποτελεί ουσιαστικά ένα μέσο που μετατρέπει τη διαφορά θερμοκρασίας σε διαφορά δυναμικού. Έτσι επιτυγχάνεται η μετατροπή ενός φυσικού μεγέθους (θερμοκρασία) στην αναλογική περιοχή ηλεκτρικών σημάτων. Η μαθηματική σχέση που συνδέει τη διαφορά θερμοκρασίας ( $\Delta T$ ) με την εμφανιζόμενη διαφορά δυναμικού ( $\Delta V$ ) απεικονίζεται παρακάτω [1]:

$$\Delta T = A(\Delta V) + B(\Delta V)^2 + C(\Delta V)^3 \quad (3.1)$$

Τα χαρακτηριστικά του θερμοστοιχείου K για την παρούσα πειραματική διάταξη ήταν [1]:

**Πίνακας 3.1:** Στοιχεία θερμοστοιχείου

<b>Θερμοστοιχείο K (Ni-Cr/Ni-Al)</b>	
<b>Εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας</b>	<i>Από – 260 έως 1250 °C</i>
<b>Σφάλμα μέτρησης</b>	<i>± 3 °C από 0 έως 400 °C ± 0.75 °C από 400 έως 1250 °C</i>
<b>Θερμοηλεκτρική ικανότητα</b>	<i>41μV/K</i>

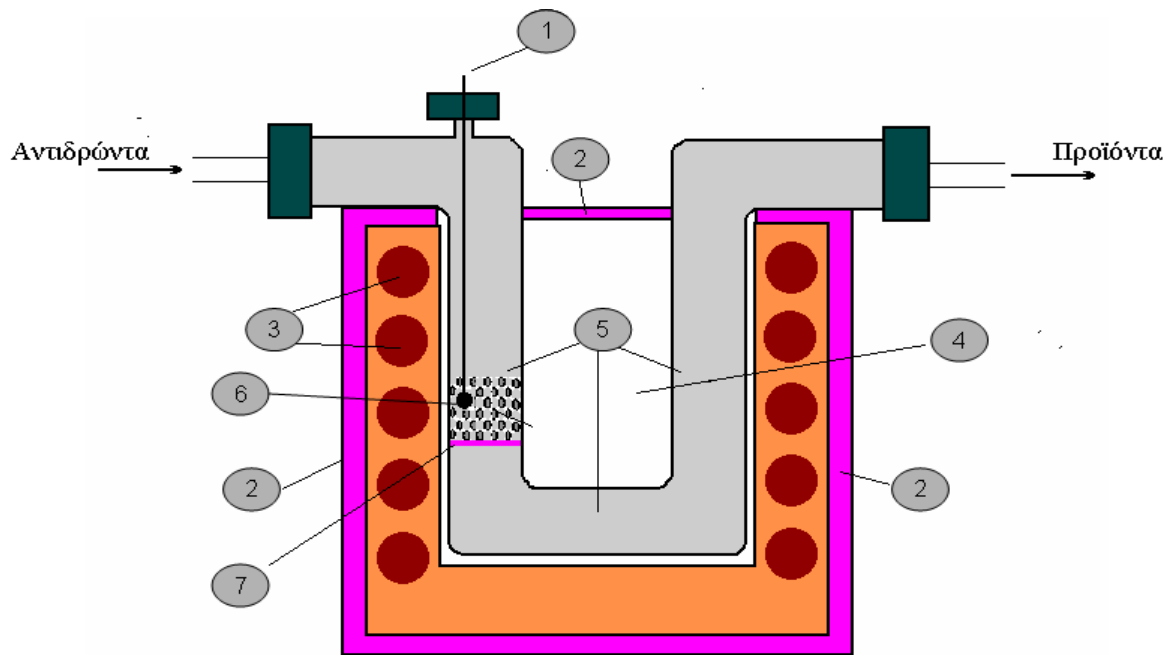
### 3.2.4 Πειραματικός Αντιδραστήρας Αεριοποίησης Σταθερής κλίνης

Ο Αντιδραστήρας Αεριοποίησης Σταθερής Κλίνης (Σχήμα 3.3) κατασκευάστηκε από γυάλινο σωλήνα χαλαζία (quartz) σε σχήμα αναστροφου Π, με μήκος 20 cm (5)<sup>2</sup> και διάμετρο 1 cm. Σε βάθος 18 cm τοποθετήθηκε μια πορώδης φρίτα (7), που βοηθούσε στο να συγκρατεί τη βιομάζα. Για να μη ξεπερνιούνται τα 5-7 mm συνολικού ύψους της κλίνης αεριοποίησης (6) χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη ποσότητα βιομάζας, με αποτέλεσμα οι κλίσεις συγκέντρωσης και θερμοκρασίας στο εσωτερικό της να θεωρούνται αμελητέες. Ο ακροδέκτης του θερμοστοιχείου (1) ήταν τοποθετημένος στο ύψος της κλίνης, όπως διακρίνεται και στο Σχήμα 3.3 έτσι ώστε υποβοηθούμενος από το φούρνο μέσω των θερμικών αντιστάσεων (3) και της μόνωσης (2) να υπάρχει ταύτιση μεταξύ των ενδείξεων του θερμοστάτη και της πραγματικής θερμοκρασίας, που επικρατούσε στο εσωτερικό της κλίνης.

Στις άκρες του Αντιδραστήρα Αεριοποίησης Σταθερής Κλίνης (οι οποίες βρίσκονταν εκτός της περιοχής αντίδρασης) εφαρμόζονταν ειδικά λάστιχα και με τις κατάλληλες ενώσεις (unions 1/8in) συνδέονταν με το σύστημα τροφοδοσίας και ρύθμισης των αντιδρώντων. Η περαιτέρω στεγανοποίηση γινόταν με χρήση σφικτήρων κατά τη σύνδεση των λάστιχων στο υπόλοιπο σύστημα. Εξαιτίας της κοκκοειδής δομής της βιομάζας (100-200 μm) υπήρχε κίνδυνος κάποιοι κόκκοι να εισχωρήσουν στους πόρους της φρίτας με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πτώση πίεσης στην κλίνη αεριοποίησης έχοντας ως συνέπεια την αλλοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Για να αποφευχθεί τέτοιο πρόβλημα πριν την εισαγωγή της βιομάζας πάνω από την φρίτα εναποτίθενταν ένα λεπτό στρώμα από κόκκους χαλαζία [1].

---

<sup>2</sup> Οι αριθμοί με το κόκκινο χρώμα αντιστοιχούν στο Σχήμα 3.3



**Σχήμα 3.3:** Αντιδραστήρας Αεριοποίησης Σταθερής Κλίνης (ΑΑΣΚ). Σχηματική απεικόνιση: (1: θερμοστοιχείο, 2: θερμική μόνωση, 3: θερμικές αντιστάσεις, 4: θάλαμος ελεγχόμενης θερμοκρασίας, 5: ΑΑΣΚ, 6: κλίνη αεριοποίησης 7: φρίτα)

### 3.2.5 Σύστημα Ανάλυσης

Το σύστημα ανάλυσης των αντιδρώντων και των προϊόντων αποτελείται από τον Αέριο χρωματογράφο (Gas Chromatographer) [1].

#### 3.2.5.1 Αέριος Χρωματογράφος

Το σύστημα ανάλυσης περιελάμβανε έναν αέριο χρωματογράφο Shimadzu (GC-14B) εξοπλισμένο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD), ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας (FID) και δύο χρωματογραφικές στήλες πλήρωσης, μία στήλη Porapak QS (10ft×1/8in.) και μία στήλη Molecular Sieve 13X (10ft×1/8in.). Ο διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα, του νερού και των ανώτερων υδρογονανθράκων ( $C \geq 2$ ) λάμβανε χώρα στη χρωματογραφική στήλη Porapak QS. Το υδρογόνο, το μονοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο και το οξυγόνο διαχωρίζονταν στη χρωματογραφική στήλη Molecular Sieve 13X. Οι δύο στήλες ήταν συνδεδεμένες σε σειρά με δύο πνευματικές βαλβίδες αυτόματης δειγματοληψίας και βρίσκονταν τοποθετημένες σε θάλαμο ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας [1].

### 3.3 Τεχνικές Χαρακτηρισμού Καυσίμου

#### 3.3.1 Τεχνική Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM)

Η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) αποτελεί μια μέθοδο χαρακτηρισμού των υλικών κατά την οποία μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες για την τοπογραφία της επιφάνειας, τη μορφολογία, τη σύσταση και τη δομή ενός υλικού. Τα επιστημονικά όργανα για την διενέργεια της εν λόγω τεχνική είναι τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης τα οποία χρησιμοποιούν υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια για την παρατήρηση σε πολύ μικρή κλίμακα των εν λόγω υλικών. [4].

Στην παρούσα εργασία, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) των στερεών υλικών πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Quanta FEG 650.

#### 3.3.2 Τεχνική Φασματομετρίας Διασποράς Ενέργειας Ακτίνων Χ (EDX)

Η τεχνική της φασματομετρίας διασποράς ενέργειας ακτίνων Χ (EDX) είναι μια αναλυτική τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για την στοιχειακή ανάλυση ή το χημικό χαρακτηρισμό των υλικών. Η τεχνική αυτή συνήθως συνδυάζεται με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και αποτελούν και οι δυο τεχνικές μαζί ένα ολοκληρωμένο σύστημα για την ανάλυση των υλικών. [5].

Στην παρούσα εργασία, η φασματομετρίας διασποράς ενέργειας ακτίνων Χ (EDX) των στερεών υλικών πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ένα σύστημα ανάλυσης EDX προσαρμοσμένο σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Quanta FEG 650.

#### 3.3.3 Τεχνική Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA)

Η τεχνική της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) είναι μια θερμοαναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιούμε για την εκτίμηση της θερμικής αντοχής δηλαδή της θερμοσταθερότητας των υλικών. Συγκεκριμένα, η εν λόγω τεχνική στηρίζεται σε μια δυναμική μέθοδο κατά την οποία η μείωση του βάρους του δείγματος παρακολουθείται συνεχώς και καταγράφεται αυτόματα κατά την αύξηση της θερμοκρασία υπό σταθερή ταχύτητα. Η κύρια συσκευή που χρησιμοποιούμε για τη διενέργεια της τεχνικής της θερμοσταθμικής ανάλυσης είναι ένας θερμοζυγός ο οποίος αποτελείται από έναν ηλεκτρονικό αναλυτικό ζυγό ακριβείας εφοδιασμένος με φούρνο ο οποίος περιβάλλει το χώρο στον οποίο αιωρείται το δείγμα [6].

Στην παρούσα εργασία, η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) πραγματοποιήθηκε σε έναν θερμικό αναλυτή DSC Q600 και χρησιμοποιήθηκαν δείγματα των οποίων η μάζα ήταν περίπου ίση με 10 mg. Το εύρος θέρμανσης των δειγμάτων κυμάνθηκε από 25 έως 1000 °C υπό τη ροή αζώτου, διοξειδίου του άνθρακα και αέρα.

#### 3.3.4 Τεχνική Μέτρησης Ολικής Ειδικής Επιφάνειας (BET)

Η μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας των στερεών υλικών πραγματοποιείται συνήθως με τη χρήση της τεχνικής της ανάλυσης των πολλαπλών σημείων Brunauer - Emmett - Teller (BET) με τη μέθοδο των ισόθερμων προσρόφησης / εκρόφησης του αζώτου (N<sub>2</sub>) σε θερμοκρασία 77 K [2].

Στην παρούσα εργασία, η μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας (BET) των στερεών υλικών πραγματοποιήθηκε για τιμές της σχετικής πίεσης οι οποίες κυμαίνονταν από 0,005 έως 0,99 χρησιμοποιώντας μια συσκευή φυσικής προσρόφησης αζώτου Micromeritics Tristar 3020.

#### 3.3.5 Τεχνική Ποροσιμετρίας Διείσδυσης Υδραργύρου (MIP)

Η τεχνική της ποροσιμετρίας διείσδυσης υδραργύρου αποτελεί μια από τις κύριες και σημαντικότερες μεθόδους εκτίμησης και ανάλυσης της μικροδομής των πορώδων υλικών και του προσδιορισμού του πορώδους τους [7].

Στην παρούσα εργασία, η ποροσιμετρία διείσδυσης υδραργύρου (MIP) των στερεών υλικών πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας μια συσκευή ποροσιμετρίας διείσδυσης υδραργύρου Micromeritics AutoPore IV σε θερμοκρασία 77 K και με την πίεση του αέρα να κυμαίνεται από 1 atm έως 228 MPa. Επίσης, η επιφανειακή τάση του υδραργύρου και η γωνία επαφής του υδραργύρου σταθεροποιήθηκαν σε 0.485 N/m και 130° αντίστοιχα μετά το πέρας των μετρήσεων της εν λόγω τεχνικής.

#### 3.3.6 Τεχνική Κατανομής Μεγέθους Σωματιδίων (PSD)

Ως γνωστόν τα σωματίδια τα οποία υπάρχουν σε ένα κονιορτοποιημένο υλικό χαρακτηρίζονται από την διαφοροποίηση των μεγεθών τους και θα ήταν άτοπο αν περιγράφονταν μόνο από την μέση τιμή τους. Αντ' αυτού η διαφοροποίηση των μεγεθών αυτών πρέπει να συνοδεύεται και από ένα ποσοστό το οποίο να μας δείχνει τη συμμετοχή του εκάστοτε μεγέθους στο κονιορτοποιημένο υλικό και ως εκ τούτου οδηγούμαστε στην εύρεση μιας κατανομής μεγεθών [8].

Στην παρούσα εργασία η κατανομή μεγέθους σωματιδίων (PSD) πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας την μέθοδο διασκορπισμού ακτίνας Laser χαμηλής γωνίας (Low Angle Light Laser Scattering, LALLS).

### 3.4 Τεχνικές Παραγωγής του Οξειδίου του Δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) και του Μεικτού Οξειδίου $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$

#### 3.4.1 Η μέθοδος της Υδροθερμικής Σύνθεσης (HYD)

Για την παραγωγή οξειδίου του δημητρίου και μεικτού οξειδίου  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  χρησιμοποιώντας την μέθοδο της υδροθερμικής σύνθεσης αρχικά διαλύουμε μια υπολογισμένη ποσότητα της πρόδρομης ένωσης  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ή των πρόδρομων ενώσεων  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  σε μια υπολογισμένη ποσότητα διπλά αποσταγμένου νερού και εν συνέχεια διαλύουμε μια υπολογισμένη ποσότητα της πρόδρομης ένωσης  $\text{NaOH}$  σε μια υπολογισμένη ποσότητα διπλά αποσταγμένου νερού. Έπειτα, πραγματοποιείται με τη βοήθεια ενός μαγνητικού αναδευτήρα η ανάμειξη και η ανάδευση των δύο παραχθέντων διαλυμάτων έως ότου δημιουργηθεί ένας υδαρής γαλακτώδης πολτός. Στη συνέχεια, ο εν λόγω πολτός αναδεύεται περαιτέρω για χρονικό διάστημα μιας ώρας και μεταφέρεται σε ένα ποτήρι ζέσεως το οποίο είναι κατασκευαζόμενο από πολυτετραφθοροαιθυλένιο (teflon). Ακολούθως, ο πολτός υπόκειται ζύμωση σε θερμοκρασία  $90\text{ }^\circ\text{C}$  για εικοσιτέσσερις ώρες και εν συνεχεία ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα, πραγματοποιείται η ανάκτηση του στερεού προϊόντος είτε μέσω της διαδικασίας της διήθησης, είτε μέσω της διαδικασίας της φυγοκέντρωσης και εν συνεχεία πραγματοποιείται πλύση του στερεού προϊόντος αρχικά με διπλά αποσταγμένο νερό με στόχο την απομάκρυνση των ιζηματοποιημένων αλάτων και έπειτα με αιθανόλη με στόχο την αποφυγή δημιουργίας συμπαγούς συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων. Τέλος, το ίζημα το οποίο προκύπτει ξηραίνεται σε θερμοκρασία από  $90$  έως  $110\text{ }^\circ\text{C}$  για δώδεκα ώρες και εν συνεχεία φρύγεται σε θερμοκρασία από  $600$  έως  $800\text{ }^\circ\text{C}$  για δύο ώρες.

#### 3.4.2 Η μέθοδος της Καταβύθισης (PRE)

Για την παραγωγή οξειδίου του δημητρίου και μεικτού οξειδίου  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  χρησιμοποιώντας την μέθοδο της καταβύθισης διαλύουμε μια υπολογισμένη ποσότητα της πρόδρομης ένωσης  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ή των πρόδρομων ενώσεων  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  σε μια υπολογισμένη ποσότητα διπλά αποσταγμένου νερού με στόχο να προκύψει ένα διάλυμα του οποίου η τιμή της συγκέντρωσής του να ισούται περίπου με  $0,5\text{ M}$ . Η διάλυση του εν λόγω διαλύματος πραγματοποιείται με τη βοήθεια ενός μαγνητικού

αναδευτήρα έως ότου έχουμε πλήρη διάλυση της πρόδρομης ένωσης  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και τη δημιουργία ενός διαυγούς διαλύματος. Στη συνέχεια πραγματοποιείται η μέτρηση του pH του διαυγούς διαλύματος είτε με pH-μετρο, είτε με pH-μετρικό χαρτί με την τιμή του pH που λαμβάνουμε να ισούται περίπου με 4. Έπειτα, στο υπό ανάδευση διαυγές διάλυμα προσθέτω με σχετικά γρήγορο ρυθμό μια ποσότητα είτε διαλύματος  $\text{NH}_3$  με περιεκτικότητα 25% κατά όγκο, είτε διαλύματος  $\text{NH}_4\text{OH}$  με συγκέντρωση 13,4 M έχοντας ως στόχο η τιμή του pH του νέου διαλύματος να φτάσει γρήγορα κοντά στο 9 ή στο 10. Ακολούθως, αφού σταθεροποιηθεί η τιμή του pH του νέου διαλύματος κοντά στις προαναφερθείσες τιμές, το εν λόγω διάλυμα παραμένει υπό ανάδευση για τρεις ώρες όπου παράλληλα παρακολουθείται και η τιμή του pH. Μετά το πέρας των τριών ωρών πραγματοποιείται το φιλτράρισμα του πηκτώματος με την βοήθεια ενός φίλτρου διήθησης. Τέλος, το ίζημα το οποίο προκύπτει ξηραίνεται σε θερμοκρασία από 90 έως 110 °C για δώδεκα ώρες και εν συνεχεία φρύγεται σε θερμοκρασία από 600 έως 800 °C για δύο ώρες.

#### 3.4.3 Η μέθοδος της Θερμικής Διάσπασης (DEC)

Για την παραγωγή οξειδίου του δημητρίου και μεικτού οξειδίου  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  χρησιμοποιώντας την μέθοδο της θερμικής διάσπασης διαλύουμε μια υπολογισμένη ποσότητα της πρόδρομης ένωσης  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ή των πρόδρομων ενώσεων  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  σε μια υπολογισμένη ποσότητα διπλά αποσταγμένου νερού με στόχο να προκύψει ένα διάλυμα του οποίου η τιμή της συγκέντρωσής του να ισούται περίπου με 0,5 M. Η διάλυση του εν λόγω διαλύματος πραγματοποιείται με τη βοήθεια ενός θερμαινόμενου μαγνητικού αναδευτήρα έως ότου επέλθει πλήρης εξάτμιση του νερού. Τέλος, το ίζημα το οποίο προκύπτει ξηραίνεται σε θερμοκρασία από 90 έως 110 °C για δώδεκα ώρες και εν συνεχεία φρύγεται σε θερμοκρασία από 600 έως 800 °C για δύο ώρες.

### 3.5 Τεχνική Σύνθεσης της Βιομάζας με το Οξείδιο του Δημητρίου ή με το Μεικτό Οξείδιο $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$

Για την σύνθεση της βιομάζας με το οξείδιο του δημητρίου ή με το μεικτό οξείδιο  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  αρχικά αναμειγνύουμε μια ποσότητα βιομάζας και μια ποσότητα εξανίου σε αναλογία 1/5 σε ένα ποτήρι ζέσεως και το τοποθετούμε σε μια συσκευή υπερήχων για χρονικό διάστημα είκοσι λεπτών. Έπειτα, πραγματοποιείται η θέρμανση του διαλύματος σε θερμοκρασία 65 °C με τη βοήθεια ενός θερμαινόμενου μαγνητικού αναδευτήρα με στόχο την εξάτμιση του και την παραγωγή ιζήματος. Τέλος, για να ολοκληρωθεί η σύνθεση της βιομάζας με το οξείδιο του δημητρίου ή με το μεικτό οξείδιο  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  προστίθεται στο παραχθέν ίζημα μια ποσότητα είτε οξειδίου του δημητρίου, είτε μεικτού οξειδίου  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  αντίστοιχα.



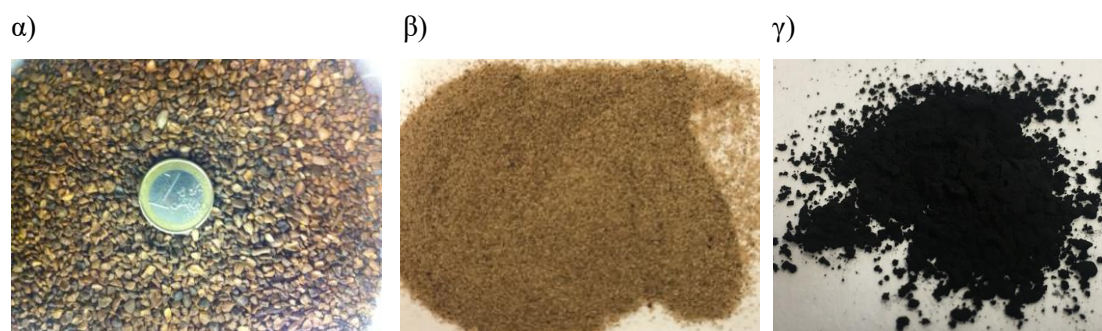
## Βιβλιογραφία

- [1] Θεοδωρίδης Γ. (2012), «Μελέτη του μηχανισμού αντίδρασης και των επιφανειακών δράσεων σε καταλύτες Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για την αναγωγή του N<sub>2</sub>O με CH<sub>4</sub> παρουσία περίσσειας O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O», Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Κοζάνη.
- [2] Ιωακειμίδης Ζ. (2015), «Ανάπτυξη κυψελών καυσίμου αγωγών πρωτονίων υψηλής θερμοκρασίας για τη συμπαράγωγή ηλεκτρικής/θερμικής ισχύος και χημικών προϊόντων», Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Κοζάνη.
- [3] Κατσαούνης Α. (2013), Διδακτικές σημειώσεις του μαθήματος του 6<sup>ου</sup> εξαμήνου «Ενόργανη Χημική Ανάλυση», 3<sup>ο</sup> Κεφάλαιο «Αέρια Χρωματογραφία», Πανεπιστήμιο Πατρών, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πάτρα.
- [4] Κακλίδης Ν. (2011), «Μελέτη καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτικών συστημάτων σε κυψέλες καυσίμου», Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Κοζάνη.
- [5] Βασιλακοπούλου Α. (2013), «Μεσοπορώδη Βιοενεργά Υλικά», Μεταπτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πάτρα.
- [6] Αντωνάκου Ε. (2014), «Ανάπτυξη προηγμένων τεχνικών θερμοχημικής ανακύκλωσης πολυμερών», Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Θεσσαλονίκη.
- [7] Ομάδα Συγγραφέων (2017), Εργαστηριακός Οδηγός του μαθήματος του 7<sup>ου</sup> εξαμήνου «Επιστήμη και Τεχνική Υλικών», 1<sup>η</sup> Εργαστηριακή Άσκηση «Ποροσιμετρία υδραργύρου» Μοροπούλου, Α., & Μπακόλας, Α., Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Αθήνα.
- [8] Κουφού Δ. (2018), «Δημιουργία υποστρωμάτων ελεγχόμενου πορώδους και μεγέθους πόρων», Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Θεσσαλονίκη.

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### 4.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας. Στην εν λόγω εργασία μελετήθηκε η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας η οποία προερχόταν από το πυρηνόξυλο της ελιάς μέσω της διεργασίας της αεριοποίησής της, έχοντας ως μέσο αεριοποίησης τον υδρατμό. Ουσιαστικά, ο κύριος στόχος της εργασίας ήταν η αύξηση της ποσοστιαίας παραγωγής των επιμέρους συστατικών του αερίου σύνθεσης, έτσι ώστε να δημιουργήσουμε όσο το δυνατόν ποιοτικότερο και αποδοτικότερο αέριο σύνθεσης. Αρχικά, η ακατέργαστη βιομάζα συνθλίφτηκε σε σωματίδια μεγέθους κοκκομετρίας μεταξύ 1 - 3 mm και εν συνεχεία υπέστη ξηρή φρύξη για θερμοκρασίες 300 °C (OK300) και βραδεία πυρόλυση για θερμοκρασίες 500 °C (OK500) και 800 °C (OK800) με σκοπό την παραγωγή εξανθρακωμάτων. Ενδεικτικά, στο Σχήμα 4.1 παρατίθεται το παραγόμενο εξανθράκωμα OK500 σε κοκκομετρία μεταξύ 100 - 200 μm, καθώς και η πρωτογενής βιομάζα τόσο σε κοκκομετρία μεταξύ 1 - 3 mm, όσο και σε κοκκομετρία μεταξύ 100 - 200 μm.

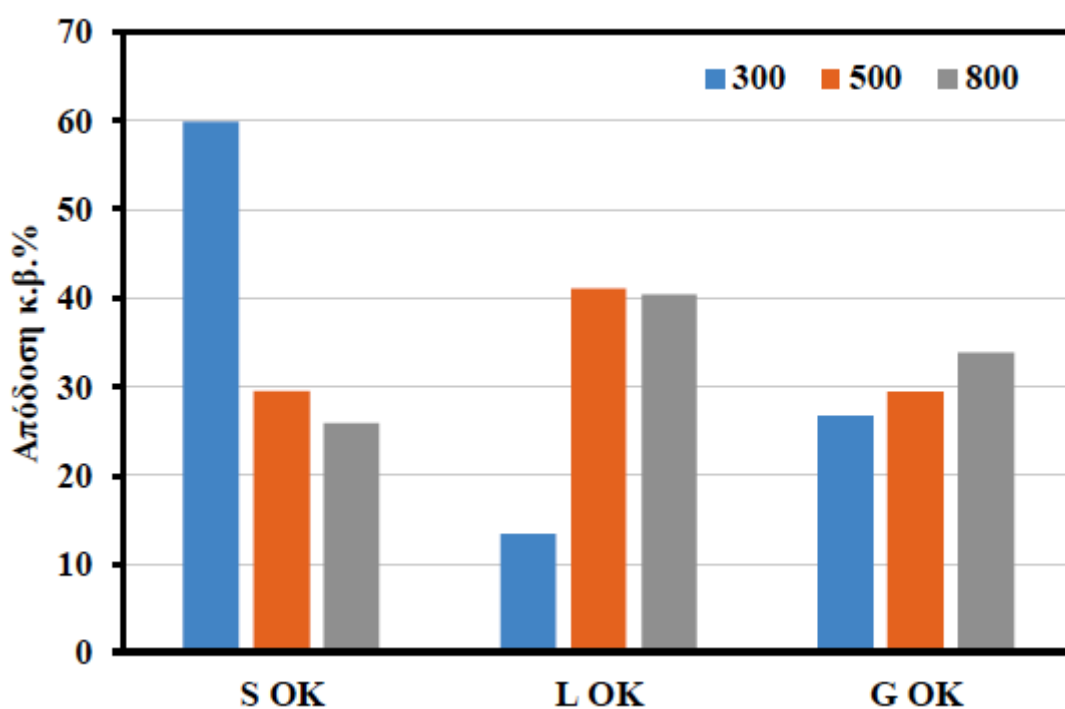


**Σχήμα 4.1:** Εικόνες α) της πρωτογενούς βιομάζας σε κοκκομετρία μεταξύ 1 - 3 mm β) της πρωτογενούς βιομάζας σε κοκκομετρία μεταξύ 100 - 200 μm και γ) του παραγόμενου εξανθρακώματος OK500 σε κοκκομετρία μεταξύ 100 - 200 μm

Ακολούθως, εξετάστηκε η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στην απόδοση παραγωγής εξανθρακωμάτων. Έπειτα πραγματοποιήθηκε ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός της πρωτογενούς βιομάζας και των εξανθρακωμάτων με τις παρακάτω τεχνικές: Στοιχειακή και Προσεγγιστική Ανάλυση, Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης - Φασματομετρία Διασποράς Ενέργειας Ακτίνων X (SEM-EDX), Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA), Μέτρηση Ολικής Ειδικής Επιφάνειας (BET), Ποροσιμετρία Διείσδυσης Υδραργύρου (MIP). Τέλος πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα αεριοποίησης.

#### 4.2 Επίδραση της Θερμικής Επεξεργασίας στην Απόδοση προς Παραγωγή Εξανθρακωμάτων

Στο Σχήμα 4.2 απεικονίζεται η % κ.β. απόδοση προς στερεά (S), υγρά (L) και αέρια (G) προϊόντα της πυρόλυσης του OK στους 300, 500 και 800 °C. Η αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας ελαττώνει την απόδοση του στερεού κλάσματος κατά 51 και 56 % από τους 300 στους 500 και 800 °C, αντίστοιχα, ενώ αυξάνει την % κ.β. απόδοση κλιμακωτά προς αέρια από 27 % στους 300 °C, σε 29 και 33 % στους 500 και 800 °C, αντίστοιχα. Στην περίπτωση των υγρών προϊόντων η απόδοση μεγιστοποιείται στην ενδιάμεση θερμοκρασία επεξεργασίας των 500 °C με την εν λόγω απόδοση να ισούται με 41 % κ.β. Τα αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία με την συμπεριφορά που ακολουθείται στη θερμική επεξεργασία στερεών καυσίμων, όπου καθώς εντείνεται η επεξεργασία αυξάνεται το κλάσμα προς αέρια προϊόντα και μειώνεται το κλάσμα των στερεών, ενώ η % κ.β. απόδοση προς υγρά μεγιστοποιείται σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες.



Σχήμα 4.2: Απόδοση % κ.β. προς στερεά (S), υγρά (L) και αέρια (G) προϊόντα μετά από θερμική επεξεργασία του πρωτογενή ελαιοπυρήνα (OK) στους 300, 500 και 800 °C

#### 4.3 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός των Βιοκαυσίμων

Η Στοιχειακή και Προσεγγιστική Ανάλυση της πρωτογενούς βιομάζας και των παραγόμενων εξανθρακωμάτων έδειξε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας ενισχύεται η

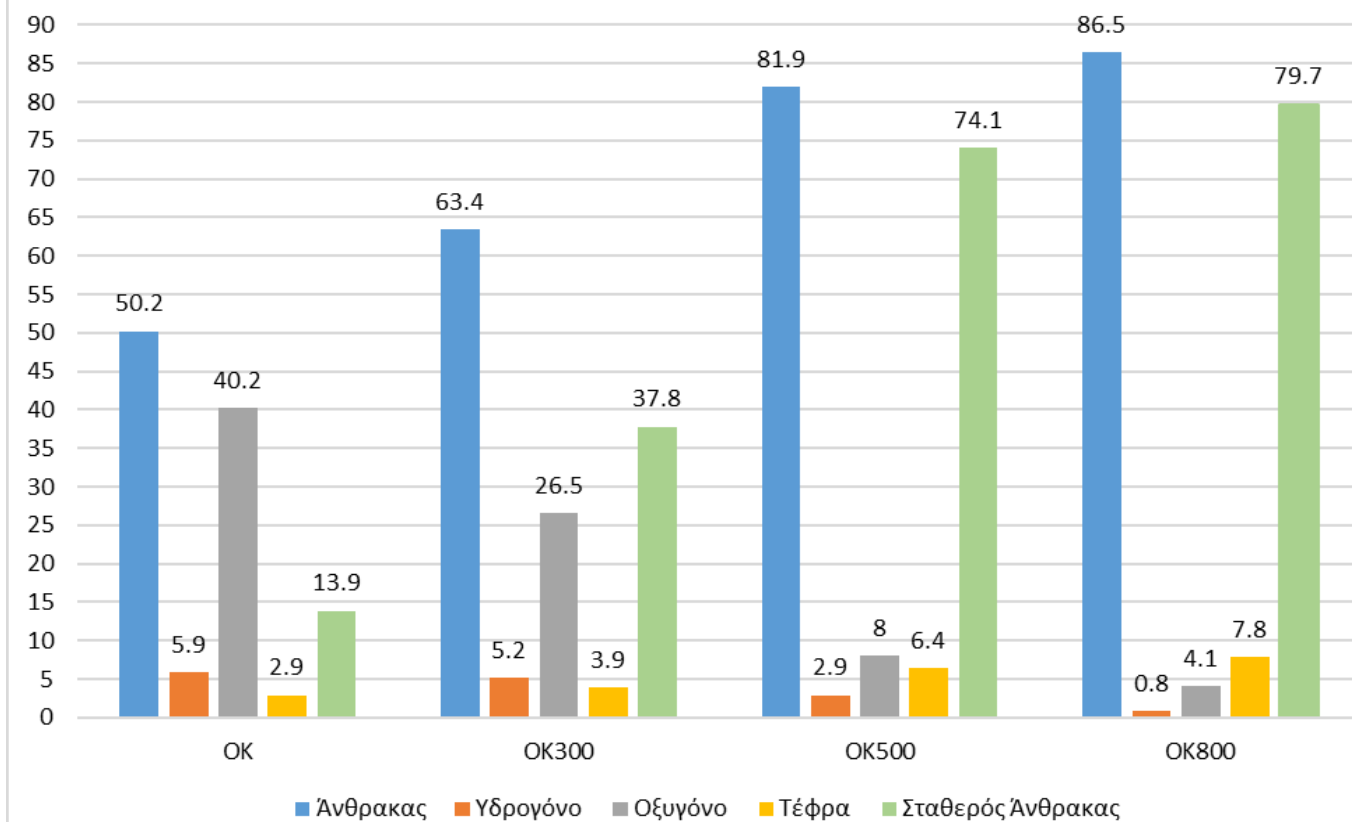
έκλυση πτητικής ύλης μειώνοντας την αντίστοιχη συγκέντρωση στα βιο-εξανθρακώματα και αυξάνοντας την περιεκτικότητά τους σε ανόργανη ύλη όπως φαίνεται στον πίνακα 4.1. Παράλληλα η αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας οδηγεί σε αύξηση της %κ.β. σύστασης σε άνθρακα συνοδευόμενη από σημαντική πτώση της περιεκτικότητας σε Ο και Η.

**Πίνακας 4.1:** Στοιχειακή, Προσεγγιστική Ανάλυση και Θερμογόνος Δύναμη της πρωτογενούς βιομάζας και των παραγόμενων εξανθρακωμάτων

	<b>OK</b>	<b>OK300</b>	<b>OK500</b>	<b>OK800</b>
<b>Στοιχειακή Ανάλυση (κ.β.%)</b>				
Άνθρακας (C)	50.2	63.4	81.9	86.5
Υδρογόνο (H)	5.9	5.2	2.9	0.8
Αζωτο (N)	0.7	1.0	0.8	0.8
Οξυγόνο (O)	40.2	26.5	8.0	4.1
Θείο (S)	0.02	0.1	0.0	0.1
Γραμμομοριακή αναλογία				
H/C	1.41	0.98	0.42	0.11
O/C	0.60	0.31	0.07	0.04
<b>Προσεγγιστική Ανάλυση (κ.β.%)</b>				
Υγρασία	7.4	4.0	4.5	6.4
Τέφρα	2.9	3.9	6.4	7.8
Πτητικά Στερεά (d.b.)	75.8	54.3	15.0	6.1
Σταθερός άνθρακας	13.9	37.8	74.1	79.7
<b>Σημείο μηδενικού φορτίου (pH<sub>pzc</sub>)</b>	—	8.2	10.8	12.2
<b>Θερμογόνος Δύναμη (Kcal/kg) d.b. SF</b>				
AΘΔ (HHV)	4785	6094	7437	7179
KΘΔ (LHV)	4497	5838	7294	7141

Στη συνέχεια τα κύρια συστατικά των δειγμάτων OK, OK300, OK500, OK800 που προκύπτουν από τη Στοιχειακή και Προσεγγιστική Ανάλυση απεικονίζονται συγκριτικά στο παρακάτω σχήμα 4.3.

### Συγκριτική απεικόνιση των κύριων συστατικών των δειγμάτων OK, OK300, OK500 και OK800



**Σχήμα 4.3:** Συγκριτική απεικόνιση των κύριων συστατικών των δειγμάτων OK, OK300, OK500, OK800

Η χημική σύσταση της τέφρας του πρωτογενή ελαιοπυρήνα (OK) παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.2. Ανάλογα αποτελέσματα επίσης ελήφθησαν και στα παραγόμενα βιο-εξανθρακώματα διότι το σημείο βρασμού των χημικών ενώσεων της τέφρας είναι υψηλότερο από 800 °C και κατά συνέπεια οι εν λόγω ενώσεις δεν απομακρύνονται κατά τη διαδικασία των θερμικών επεξεργασιών. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί ο φώσφορος ο οποίος εξατμίζεται στους 277 °C οπότε απομακρύνεται από την τέφρα κατά τη διεργασία της φρύξης (300°C). Τέλος, από την ανάλυση SEM/EDX προκύπτει ότι τα μεταλλικά στοιχεία είναι ομοιογενώς κατανομημένα με τη μορφή συσσωματωμάτων και αποτελούνται κυρίως από ενώσεις Ca και K.

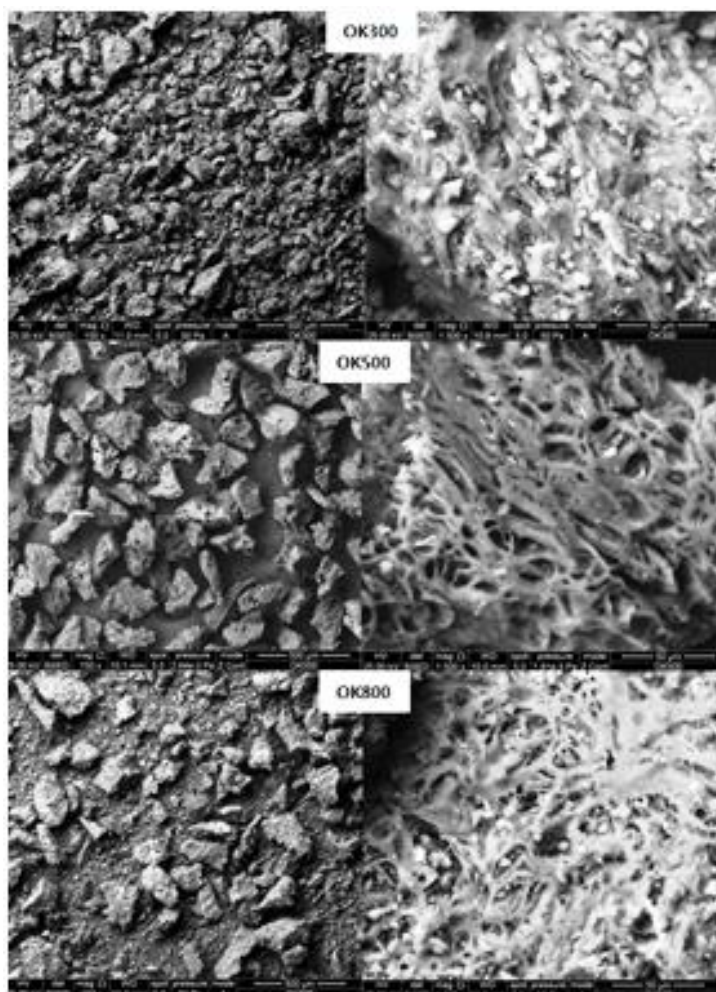
**Πίνακας 4.2:** Χημική σύσταση της τέφρας (% κ.β. των οξειδίων) του πρωτογενή ελαιοπυρήνα

<b>Χημική Σύσταση Τέφρας (%)</b>	<b>ΟΚ</b>
CaO	49.85
K <sub>2</sub> O	39.08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.73
MgO	1.46
SO <sub>3</sub>	1.39
SiO <sub>2</sub>	1.34
Na <sub>2</sub> O	1.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35
MnO	< 0.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47
ZnO	0.05
SrO	0.05
TiO <sub>2</sub>	< 0.01
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0.01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.01
NiO	< 0.01
ZrO <sub>2</sub>	< 0.01

## 4.4 Χαρακτηρισμός της Βιομάζας

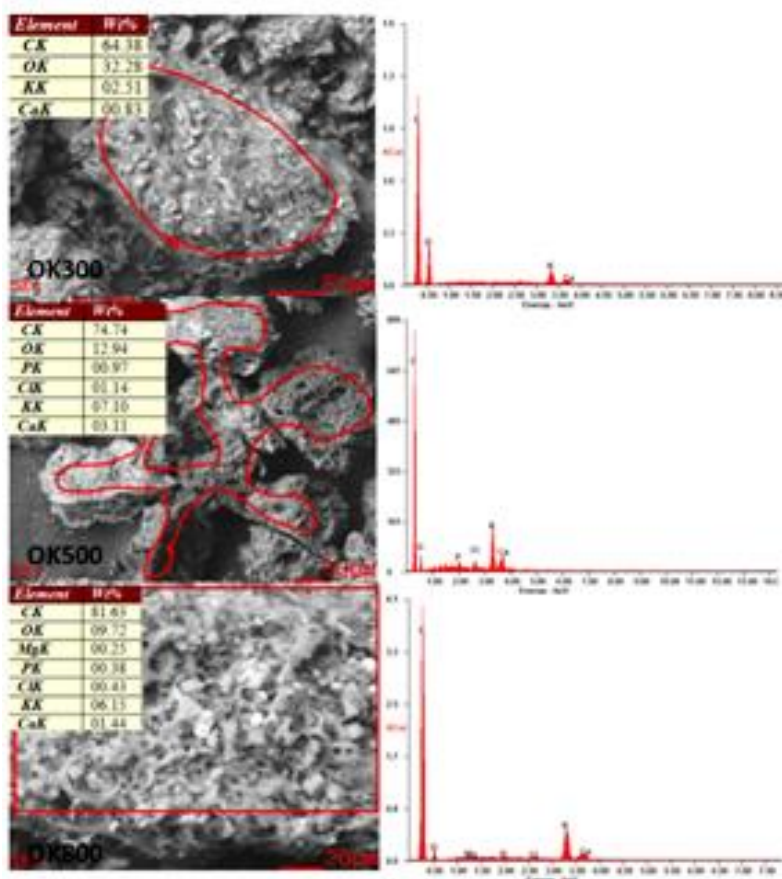
### 4.4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης - Φασματομετρία Διασποράς Ενέργειας Ακτίνων Χ (SEM-EDX)

Το Σχήμα 4.3 απεικονίζει εικόνες SEM των δειγμάτων OK300, OK500, OK800 σε διαφορετική μεγέθυνση, όπου φαίνονται ότι τα σωματίδια έχουν ακανόνιστο σχήμα με στρογγυλεμένες άκρες. Παρατηρείται επίσης μια ανοιχτή δομή πόρων, με πόρους σχήματος οβάλ και με πυκνά τοιχώματα.



**Σχήμα 4.4:** Εικόνες SEM των δειγμάτων OK300, OK500, OK800

Ακολούθως, από την ανάλυση SEM/EDX των εν λόγω δειγμάτων προκύπτει ότι τα μεταλλικά στοιχεία είναι ομοιογενώς καταναμημένα με τη μορφή συσσωματωμάτων και αποτελούνται κυρίως από ενώσεις Ca και K, η οποία έρχεται σε συμφωνία με την ανάλυση της τέφρας του δείγματος OK. Η ανάλυση των εν λόγω δειγμάτων απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.

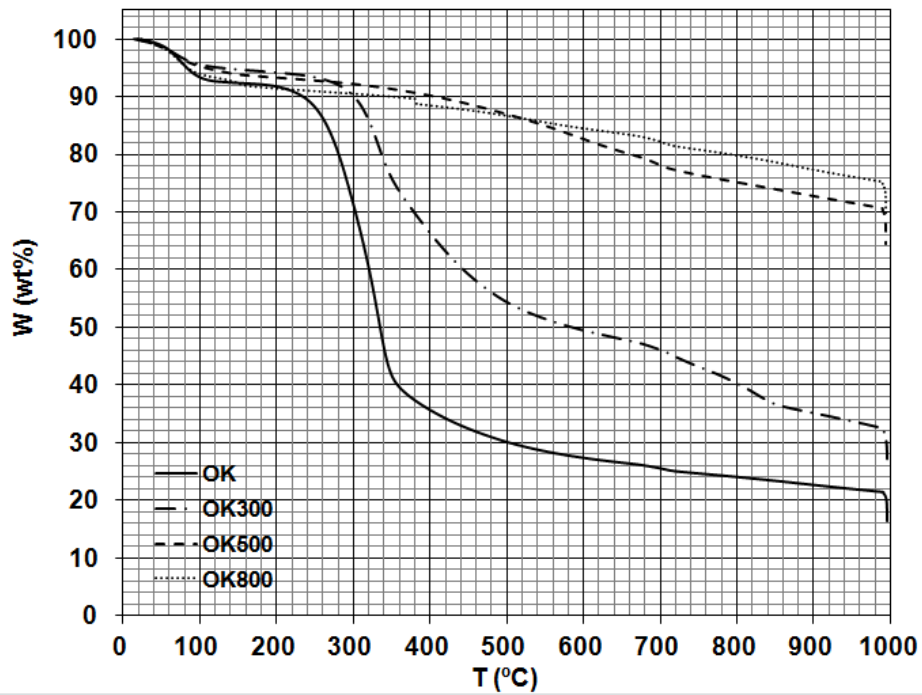


**Σχήμα 4.5:** Εικόνες SEM των ανόργανων επικαθίσεων στα δείγματα OK300, OK500, OK800 καθώς και ανάλυση EDX αυτών

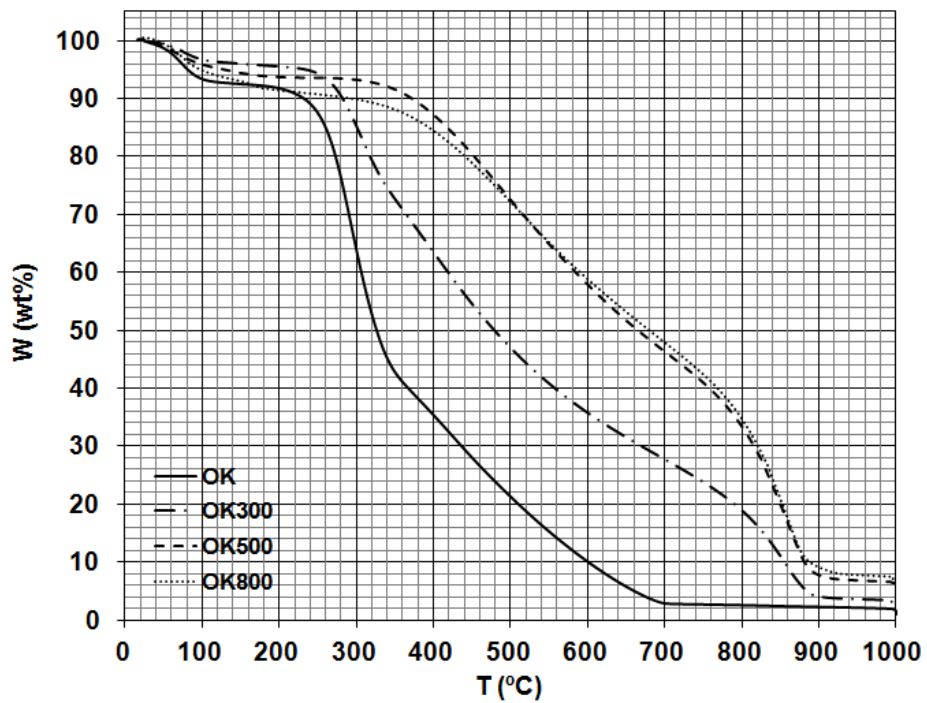
#### 4.4.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)

Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται οι μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) παρουσία ατμόσφαιρας  $N_2$ ,  $CO_2$  και αέρα. Παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη απώλεια βάρους σημειώνεται στο πρωτογενές δείγμα λόγω του υψηλότερου ποσοστού των πτητικών σε αυτό. Επίσης, παρατηρείται ότι στην περίπτωση αντιδρώντος ατμόσφαιρας δηλαδή ατμόσφαιρας  $CO_2$  και αέρα, η απώλεια βάρους των δειγμάτων προσεγγίζει σχεδόν το 100% όπου για την περίπτωση της ατμόσφαιρας αέρα το ποσοστό αυτό επιτυγχάνεται ήδη από τους 550 °C. Ακολούθως, πρέπει να επισημάνουμε ότι τόσο στην περίπτωση της ατμόσφαιρας  $N_2$  όσο και της ατμόσφαιρας  $CO_2$  παρατηρείται ότι η μικρότερη απώλεια βάρους σημειώνεται στο OK800 και αποδίδεται στη μειωμένη περιεκτικότητά του σε πτητική ύλη. Τέλος, στην περίπτωση αντιδρώντος ατμόσφαιρας η απώλεια βάρους για το δείγμα OK800 προσεγγίζει σχεδόν το 100% στη θερμοκρασία των 900 °C για την περίπτωση της ατμόσφαιρας  $CO_2$  και στη θερμοκρασία των 610 °C για την περίπτωση της ατμόσφαιρας αέρα.

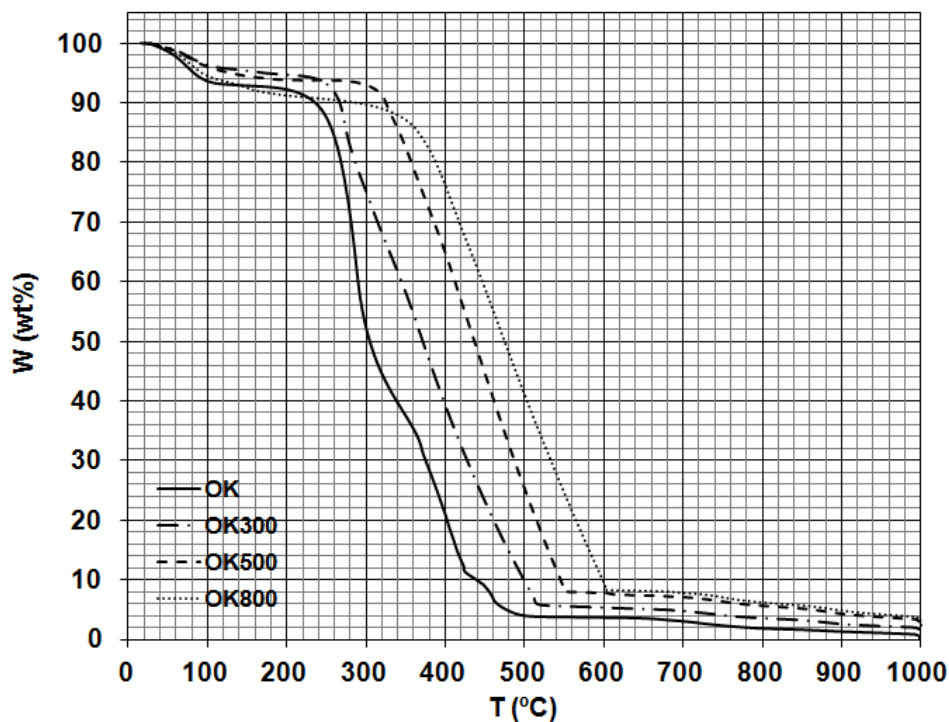




Σχήμα 4.6: Θερμοσταθμική ανάλυση των δειγμάτων OK, OK300, OK500, OK800 σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>



Σχήμα 4.7: Θερμοσταθμική ανάλυση των δειγμάτων OK, OK300, OK500, OK800 σε ατμόσφαιρα CO<sub>2</sub>



Σχήμα 4.8: Θερμοσταθμική ανάλυση των δειγμάτων OK, OK300, OK500, OK800 σε ατμόσφαιρα αέρα

#### 4.4.3 Μέτρηση Ολικής Ειδικής Επιφάνειας (BET) - Ποροσιμετρία Διείσδυσης Υδραργύρου (MIP)

Η ανάλυση της πορώδους δομής των δειγμάτων η οποία παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα, μας έδειξε ότι η θερμική επεξεργασία του πρωτογενούς ελαιοπυρήνα (OK) οδηγεί σε εξανθρακώματα με μεγαλύτερα πορώδη (56% για το δείγμα OK800, 52% για το δείγμα OK500 και 14% για το δείγμα OK300 έναντι 11% για το δείγμα OK). Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από την διαφορά που καταγράφεται στον όγκο των πόρων όπου το δείγμα OK διαθέτει όγκο πόρων ίσο με  $0,09 \text{ cm}^3/\text{g}$  ενώ στα δείγματα OK800, OK500, OK300 ο αντίστοιχος όγκος πόρων ανέρχεται σε  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $0,14 \text{ cm}^3/\text{g}$  λόγω της σημαντικής αύξησης του όγκου των μακροπόρων. Ωστόσο, σε όλες τις περιπτώσεις η ειδική επιφάνεια που μετρήθηκε με την μέθοδο BET ήταν  $< 10 \text{ m}^2/\text{g}$ .

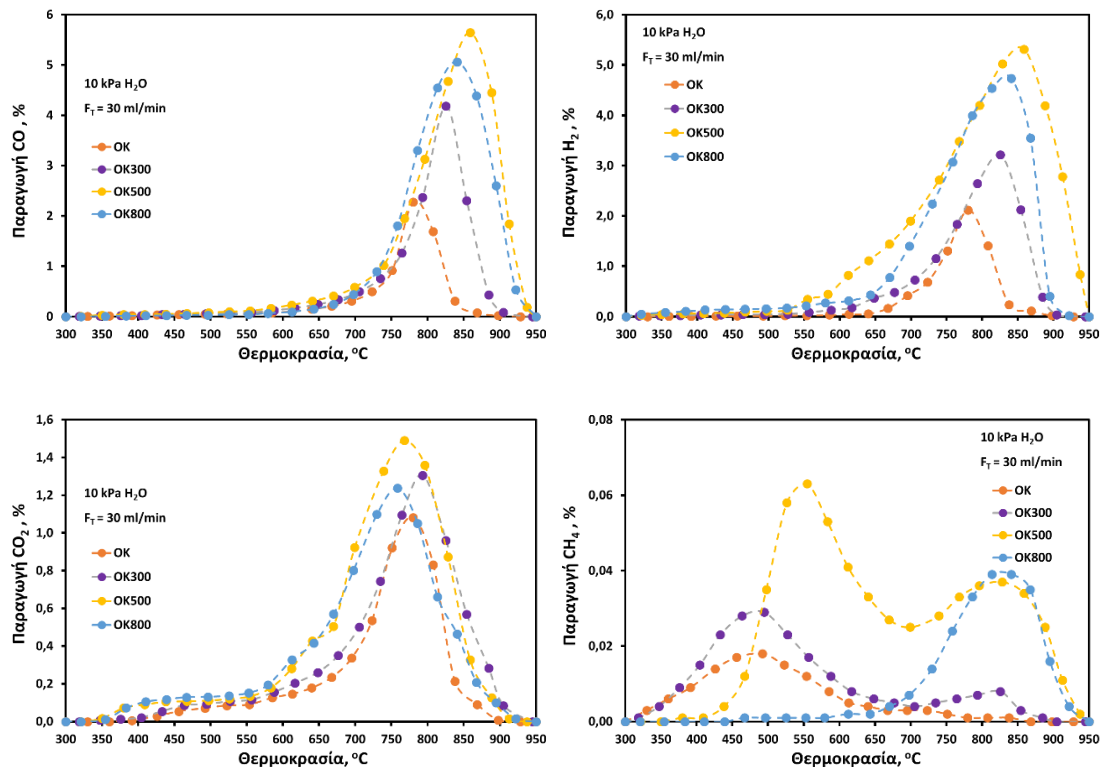
**Πίνακας 4.3:** Ανάλυση πορώδους δομής των δειγμάτων OK, OK300, OK500, OK800

	$d_{He}$ (g/cc)	$d_{Hg}$ (g/cc)	Porosity (%)	$V_p$ (cc/g)	$V_{meso}$ (cc/g)	$V_{macro}$ (cc/g)	$V_{micro}$ (cc/g)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
OK	1.45	1.29	11	0.09	0.03	0.06	0.00	<10
OK300	1.35	1.16	14	0.14	0.04	0.10	0.00	<10
OK500	1.42	0.68	52	0.70	0.16	0.54	0.00	<10
OK800	1.81	0.80	56	1.00	0.00	1.00	0.00	<10

#### 4.5 Πειράματα Αεριοποίησης

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων αεριοποίησης των δειγμάτων έχοντας ως μέσο αεριοποίησης τον υδρατμό.

Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται τα ποσοστά επί τοις εκατό της συγκέντρωσης του εκάστοτε παραγόμενου αέριου προϊόντος (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) ως προς τη θερμοκρασία κατά τη μελέτη της αεριοποίησης των δειγμάτων, χρησιμοποιώντας ως μέσο αεριοποίησης τον υδρατμό (10% κ.ο. H<sub>2</sub>O/He).



**Σχήμα 4.9:** Ποσοστιαία παραγωγή CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> των δειγμάτων OK, OK300, OK500, OK800 κατά την αεριοποίησή τους με τον υδρατμό (Τροφοδοσία: 100 mg δείγματος, Ροή H<sub>2</sub>O: 30 cm<sup>3</sup>/min)

Κατά τη μελέτη της αναμόρφωσης με υδρατμό, τα κύρια προϊόντα που παρατηρήθηκαν ήταν το CO και το H<sub>2</sub>, ακολουθούμενο από το CO<sub>2</sub> λόγω της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου. Η παραγωγή του CH<sub>4</sub> κινήθηκε σε σημαντικά χαμηλότερες τιμές και εντοπίστηκε όπως για την περίπτωση του OK500 τόσο σε χαμηλές θερμοκρασίες από την υφιστάμενη πτητική ύλη όσο και σε θερμοκρασίες άνω των 700 °C εξαιτίας της ενίσχυσης της αντίδρασης μεθανίωσης. Η παραγόμενη κατά mole αναλογία H<sub>2</sub>/CO ήταν περίπου ίση με 1 και θεωρείται κατάλληλη για τροφοδοσία σε διεργασία Fischer - Tropsch προς παραγωγή υγρών συνθετικών βιοκαυσίμων.

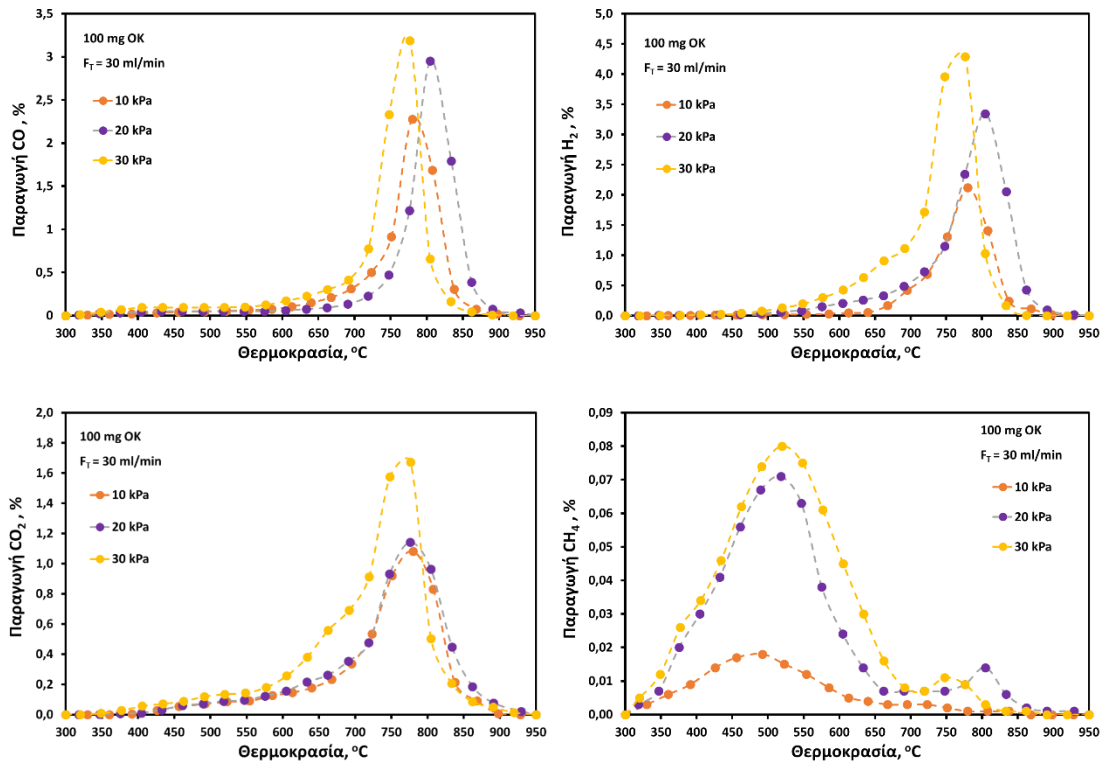
Έπειτα, στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζεται η παραγωγή των αέριων προϊόντων (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) κατά τη μελέτη της αεριοποίησης των δειγμάτων OK, OK300, OK500 και OK800 εκφρασμένη σε mmol, η οποία υπολογίστηκε από την ολοκλήρωση των αντίστοιχων καμπυλών.

**Πίνακας 4.4:** Παραγωγή των αέριων προϊόντων (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) κατά τη μελέτη της αεριοποίησης των δειγμάτων OK, OK300, OK500 και OK800, εκφρασμένη σε mmol

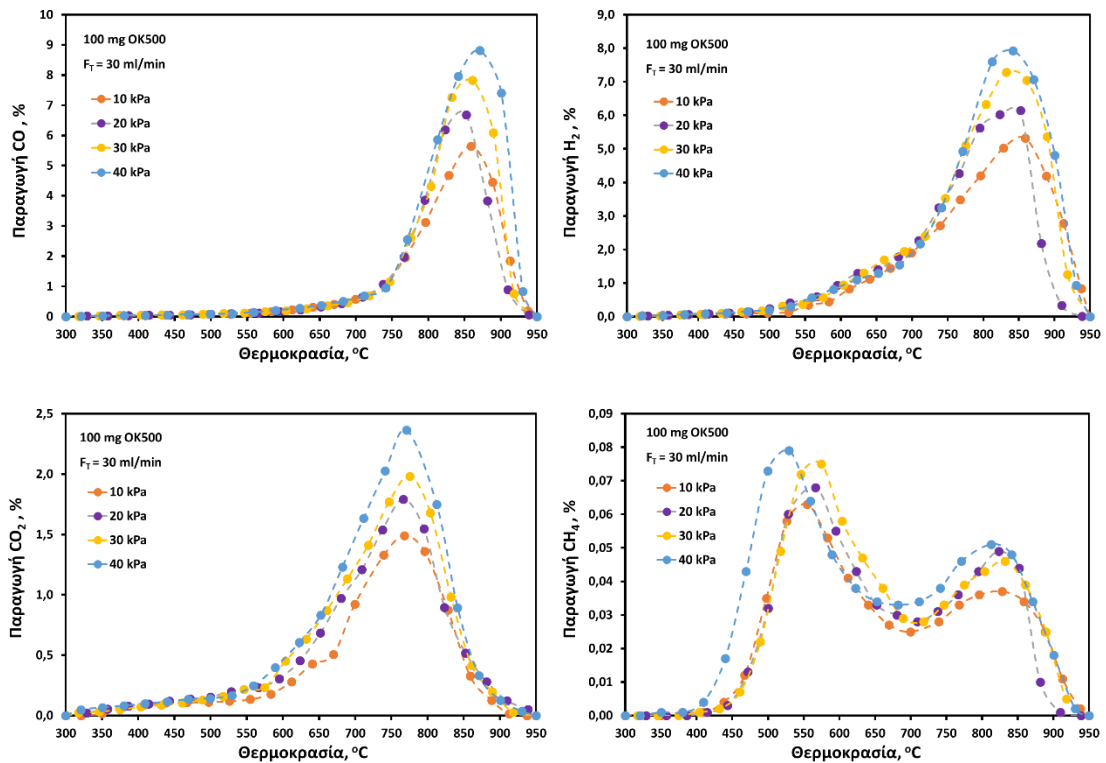
	<b>Παραγωγή CO</b> (mmol)	<b>Παραγωγή H<sub>2</sub></b> (mmol)	<b>Παραγωγή CO<sub>2</sub></b> (mmol)	<b>Παραγωγή CH<sub>4</sub></b> (mmol)
<b>OK</b>	1.22	1.17	0.89	0.02
<b>OK300</b>	2.40	2.49	1.28	0.04
<b>OK500</b>	4.53	6.36	1.62	0.10
<b>OK800</b>	4.10	4.62	1.40	0.04

Τέλος, από τα άνωθεν διαγράμματα και τον πίνακα 4.4, εύκολα βγαίνει το συμπέρασμα ότι η μεγαλύτερη ποσοστιαία παραγωγή όλων των αέριων προϊόντων (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>), επιτυγχάνετε με τη χρήση του δείγματος OK500.

Στη συνέχεια, εξετάστηκε η επίδραση της μερικής πίεσης στην ποσοστιαία παραγωγή των αέριων προϊόντων (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) τόσο για το δείγμα OK, όσο και για το δείγμα OK500 με τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων να απεικονίζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



**Σχήμα 4.10:** Ποσοστιαία παραγωγή CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> του δείγματος OK για τρεις διαφορετικές τιμές μερικής πίεσης (10 kPa, 20 kPa, 30 kPa) κατά την αεριοποίησή του με τον υδρατμό (Τροφοδοσία: 100 mg δείγματος, Ροή H<sub>2</sub>O: 30 cm<sup>3</sup>/min)



**Σχήμα 4.11:** Ποσοστιαία παραγωγή CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> του δείγματος OK500 για τέσσερις διαφορετικές τιμές μερικής πίεσης (10 kPa, 20 kPa, 30 kPa, 40 kPa) κατά την αεριοποίησή του με τον υδρατμό (Τροφοδοσία: 100 mg δείγματος, Ροή H<sub>2</sub>O: 30 cm<sup>3</sup>/min)

Συμπερασματικά, από την παρατήρηση των παραπάνω διαγραμμάτων φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η μερική πίεση του υδρατμού που χρησιμοποιείται ως μέσο αεριοποίησης, τόσο αυξάνεται και η ποσοστιαία παραγωγή των αέριων προϊόντων (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>).

Ακολούθως, στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζεται η επίδραση της μερικής πίεσης στην παραγωγή των αέριων προϊόντων (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) τόσο για το δείγμα OK, όσο και για το δείγμα OK500 εκφρασμένη σε mmol, η οποία υπολογίστηκε από την ολοκλήρωση των αντίστοιχων καμπυλών.

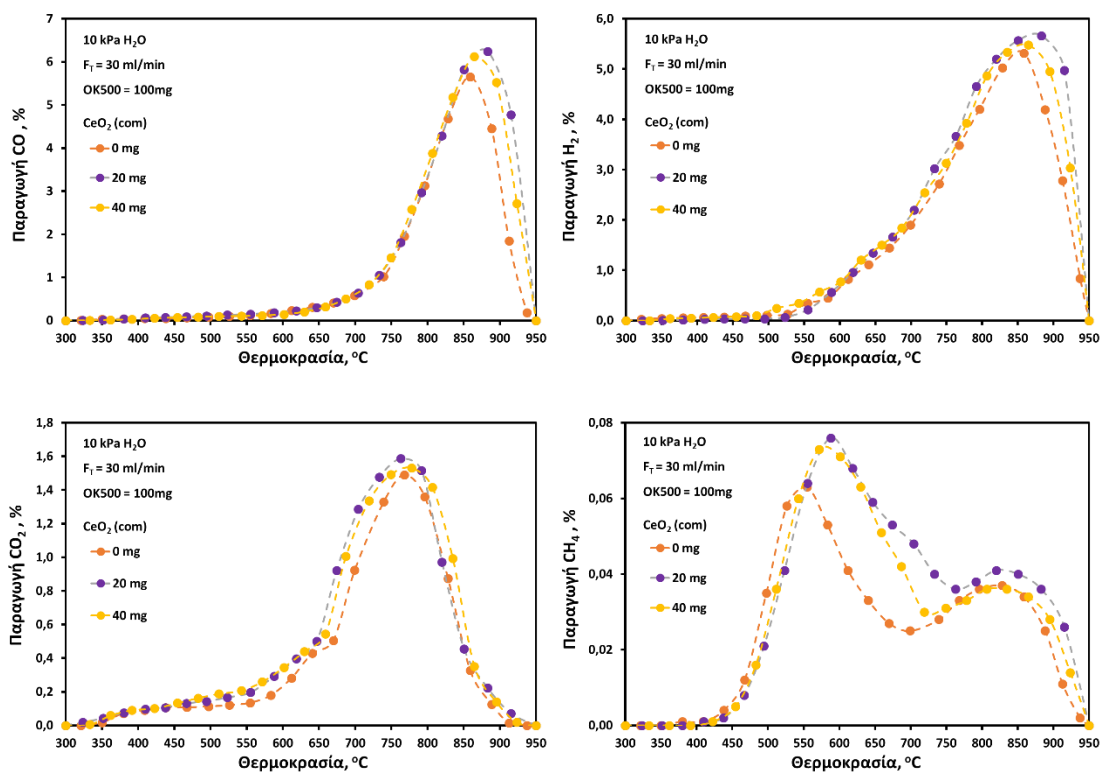
**Πίνακας 4.5:** Παραγωγή των αέριων προϊόντων (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) του δείγματος OK υπό την επίδραση της μερικής πίεσης, εκφρασμένη σε mmol

	<b>Παραγωγή CO</b> (mmol)	<b>Παραγωγή H<sub>2</sub></b> (mmol)	<b>Παραγωγή CO<sub>2</sub></b> (mmol)	<b>Παραγωγή CH<sub>4</sub></b> (mmol)
<b>10 kPa</b>	1.22	1.17	0.89	0.02
<b>20 kPa</b>	1.39	2.08	1	0.08
<b>30 kPa</b>	1.58	2.62	1.35	0.1

**Πίνακας 4.6:** Παραγωγή των αέριων προϊόντων (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) του δείγματος OK500 υπό την επίδραση της μερικής πίεσης, εκφρασμένη σε mmol

	<b>Παραγωγή CO</b> (mmol)	<b>Παραγωγή H<sub>2</sub></b> (mmol)	<b>Παραγωγή CO<sub>2</sub></b> (mmol)	<b>Παραγωγή CH<sub>4</sub></b> (mmol)
<b>10 kPa</b>	4.53	6.36	1.62	0.10
<b>20 kPa</b>	4.75	6.57	2.02	0.11
<b>30 kPa</b>	5.75	8.09	2.22	0.12
<b>40 kPa</b>	6.98	8.59	2.58	0.13

Ακολούθως, εξετάστηκε η ενίσχυση της αεριοποίησης με τη χρήση καταλύτη δημητρίας αναμεμιγμένο με δείγμα. Τα αποτελέσματα των εν λόγω πειραμάτων παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα όπου παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη ποσοστιαία παραγωγή των αέριων προϊόντων (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) εμφανίζεται με τη χρήση του δείγματος το οποίο περιέχει CeO<sub>2</sub> σε περιεκτικότητα 20% κ.β. και η οποία παρουσιάζεται αυξημένη συγκρινόμενη με την ποσοστιαία παραγωγή του δείγματος OK500 απουσία καταλύτη.



**Σχήμα 4.12:** Ποσοστιαία παραγωγή CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> του δείγματος OK500 αναμεμιγμένο με εμπορικό CeO<sub>2</sub> για τρεις διαφορετικές αναλογίες (0 % CeO<sub>2</sub>, 20 % CeO<sub>2</sub>, 40 % CeO<sub>2</sub>) κατά την αεριοποίησή του με τον υδρατμό (Τροφοδοσία: 100 mg δείγματος, Ροή H<sub>2</sub>O: 30 cm<sup>3</sup>/min)

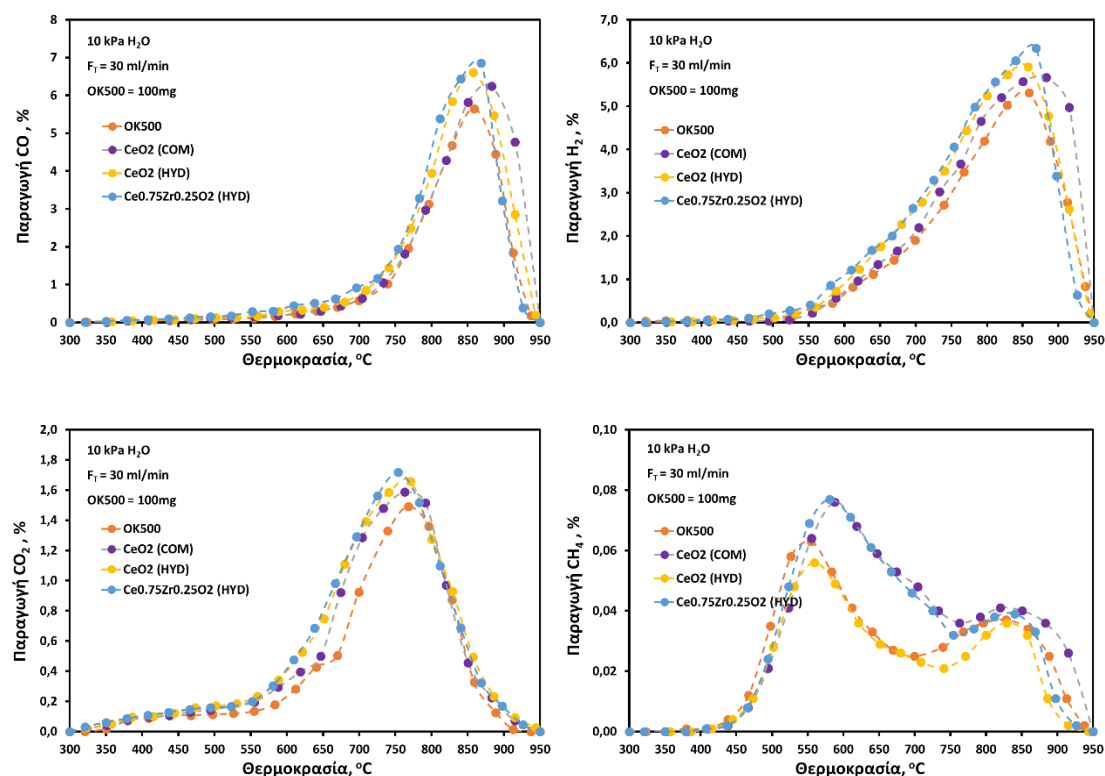
Έπειτα, στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζεται η παραγωγή των αέριων προϊόντων (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) κατά την ενίσχυση του δείγματος OK500 με εμπορικό οξείδιο του δημητρίου (CeO<sub>2</sub>) εκφρασμένη σε mmol, η οποία υπολογίστηκε από την ολοκλήρωση των αντίστοιχων καμπυλών.

**Πίνακας 4.7:** Παραγωγή των αέριων προϊόντων (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) κατά την ενίσχυση του δείγματος OK500 με εμπορικό οξείδιο του δημητρίου (CeO<sub>2</sub>), εκφρασμένη σε mmol

	Παραγωγή CO (mmol)	Παραγωγή H <sub>2</sub> (mmol)	Παραγωγή CO <sub>2</sub> (mmol)	Παραγωγή CH <sub>4</sub> (mmol)
<b>0 mg CeO<sub>2</sub></b>	4.53	6.36	1.62	0.10
<b>20 mg CeO<sub>2</sub></b>	5.60	7.47	1.92	0.13
<b>40 mg CeO<sub>2</sub></b>	5.38	7.19	1.95	0.12

Τέλος, μελετήθηκε η πιθανότητα για περαιτέρω αύξηση της ποσοστιαίας παραγωγής των αέριων προϊόντων (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) με τη χρήση δειγμάτων OK500 τα οποία περιείχαν

είτε  $\text{CeO}_2$ , είτε μεικτό οξείδιο  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  παρασκευασμένα με τη μέθοδο της υδροθερμικής σύνθεσης σε περιεκτικότητα 20% κ.β.



**Σχήμα 4.13:** Ποσοστιαία παραγωγή  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  και  $\text{CH}_4$  του δείγματος OK500 αναμεμιγμένο είτε με  $\text{CeO}_2$ , είτε με μεικτό οξείδιο  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  παρασκευασμένα με τη μέθοδο της υδροθερμικής σύνθεσης για συγκεκριμένη αναλογία (20 %  $\text{CeO}_2$  ή 20 %  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ ) κατά την αεριοποίησή του με τον υδρατμό (Τροφοδοσία: 100 mg δείγματος, Ροή  $\text{H}_2\text{O}$ : 30  $\text{cm}^3/\text{min}$ )

Από την ανάλυση των παραπάνω διαγραμμάτων προκύπτει ότι η καλύτερη απόδοση επιτυγχάνεται με τον καταλύτη  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ .

Ακολούθως, στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η παραγωγή των αέριων προϊόντων ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  και  $\text{CH}_4$ ) κατά την ενίσχυση του δείγματος OK500 είτε με οξείδιο του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ), είτε με μεικτό οξείδιο  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  παρασκευασμένα με τη μέθοδο της υδροθερμικής σύνθεσης σε περιεκτικότητα 20% κ.β. εκφρασμένη σε mmol, η οποία υπολογίστηκε από την ολοκλήρωση των αντίστοιχων καμπυλών.



**Πίνακας 4.8:** Παραγωγή των αέριων προϊόντων (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) κατά την ενίσχυση του δείγματος OK500 είτε με οξείδιο του δημητρίου (CeO<sub>2</sub>), είτε με μεικτό οξείδιο Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> παρασκευασμένα με τη μέθοδο της υδροθερμικής σύνθεσης σε περιεκτικότητα 20%, εκφρασμένη σε mmol

	Παραγωγή CO (mmol)	Παραγωγή H <sub>2</sub> (mmol)	Παραγωγή CO <sub>2</sub> (mmol)	Παραγωγή CH <sub>4</sub> (mmol)
<b>OK500</b>	4.53	5.60	1.62	0.10
<b>OK500 + 20 mg CeO<sub>2</sub> (COM)</b>	5.60	7.47	1.92	0.13
<b>OK500 + 20 mg CeO<sub>2</sub> (HYD)</b>	5.69	7.56	2.10	0.09
<b>OK500 + 20 mg Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> (HYD)</b>	5.71	7.74	2.11	0.12

#### 4.6 Συμπεράσματα

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία διερευνήθηκε η διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας χρησιμοποιώντας ως μέσο αεριοποίησης τον υδρατμό. Η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε προερχόταν από ελαιοπυρηνόξυλο η οποία στη συνέχεια μετατράπηκε, μέσω των τεχνολογιών της βραδείας πυρόλυσης και της ξηρής φρύξης, σε εξανθράκωμα για θερμοκρασίες 300 °C (OK300), 500 °C (OK500) και 800 °C (OK800). Προς την κατεύθυνση αυτή πραγματοποιήθηκαν πειράματα όπου εξετάσαμε την επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στην απόδοση προς παραγωγή εξανθρακώματος, τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό της πρωτογενούς βιομάζας και των εξανθρακωμάτων, μέσω της Στοιχειακής και Προσεγγιστικής Ανάλυσης και των τεχνικών της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης - Φασματομετρίας Διασποράς Ενέργειας Ακτίνων Χ (SEM-EDX), της Θερμοσταθμικής Ανάλυση (TGA), της Μέτρησης Ολικής Ειδικής Επιφάνειας (BET) και της Ποροσιμετρίας Διείσδυσης Υδραργύρου (MIP). Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα αεριοποίησης όπου τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων μας έδειξαν ότι κατά την αναμόρφωση με υδρατμούς, τα κύρια προϊόντα που παρατηρήθηκαν ήταν το CO και το H<sub>2</sub>, ακολουθούμενο από το CO<sub>2</sub> λόγω της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου. Η παραγωγή του CH<sub>4</sub> κινήθηκε σε σημαντικά χαμηλότερες τιμές και εντοπίστηκε τόσο σε χαμηλές θερμοκρασίες από την υφιστάμενη πτητική ύλη όσο και σε θερμοκρασίες άνω των 700 °C εξαιτίας της ενίσχυσης της αντίδρασης μεθανίωσης. Η παραγόμενη κατά mole αναλογία H<sub>2</sub>/CO ήταν περίπου ίση με 1 και θεωρείται κατάλληλη για τροφοδοσία σε διεργασία Fischer - Tropsch προς παραγωγή υγρών συνθετικών βιοκαυσίμων. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η μεγαλύτερη απόδοση αεριοποίησης επιτυγχάνετε με τη χρήση του δείγματος OK500. Στη συνέχεια εξετάστηκε η επίδραση της μερικής πίεσης των υδρατμών στην ποσοστιαία παραγωγή των αέριων προϊόντων (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) τόσο για το δείγμα

OK, όσο και για το δείγμα OK500, όπου φάνηκε ότι όσο αυξάνεται η τιμή της μερικής πίεσης του  $H_2O$  κατά τη διενέργεια των πειραμάτων αεριοποίησης, τόσο αυξάνεται και η ποσοστιαία παραγωγή των αέριων προϊόντων ( $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  και  $CH_4$ ). Ακολούθως, εξετάστηκε αν βελτιώνεται η απόδοση προς αεριοποίηση με την προσθήκη καταλύτη  $CeO_2$  στο δείγμα OK500. Κατά την διενέργεια των πειραμάτων αεριοποίησης παρατηρήθηκε ότι η υψηλότερη απόδοση επιτυγχάνεται με χρήση  $CeO_2$  σε κατά βάρος περιεκτικότητα 20% ως προς το μείγμα καυσίμου / καταλύτη. Τέλος, εξετάσαμε την πιθανότητα για περαιτέρω αύξηση της απόδοσης αεριοποίησης με τη χρήση δειγμάτων OK500 τα οποία περιείχαν είτε  $CeO_2$ , είτε μεικτό οξείδιο  $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$  παρασκευασμένα με την μέθοδο της υδροθερμικής σύνθεσης σε περιεκτικότητα 20% κ.β. και αποδείχθηκε ότι η υψηλότερη απόδοση παρουσιάζεται για το δείγμα OK500 αναμεμιγμένο με το μεικτό οξείδιο  $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$  ακολουθούμενο από το δείγμα OK500 με προσθήκη υδροθερμικού  $CeO_2$ . Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η διεργασία εξανθράκωσης στους 500 και 800 °C οδηγεί σε περισσότερο δραστικά βιο-εξανθρακώματα λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, των βελτιωμένων χαρακτηριστικών πορώδους δομής και της υψηλότερης ειδικής επιφάνειας. Η επίδραση των συγκεντρώσεων των μέσων αεριοποίησης, τόσο στο πρωτογενές καύσιμο όσο και στο OK500, έδειξε ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του μέσου αεριοποίησης, αυξάνονται και οι ποσότητες των παραγόμενων προϊόντων χωρίς να παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στην κατανομή τους. Τέλος, η προσθήκη τόσο εμπορικού όσο και παρασκευασμένου στο εργαστήριο καταλύτη, οδήγησε στην αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης της αεριοποίησης όλων των εξεταζόμενων καυσίμων.